

## هدرجة الزيوت

إعداد

خالد السماعيل  
محمد جمال اللحام

بكري القربي  
عصام صهيون

بإشراف

### الأستاذ الدكتور أحمد الشلاح

مشروع تخرج لنيل شهادة الإجازة في الكيمياء التطبيقية  
كلية العلوم بجامعة دمشق، للعام الدراسي 1981-80م

## بين يدي الرسالة

تشمل رسالتنا هذه بحث هدرجة الزيوت النباتية بواسطة الهيدروجين، وذلك بعدة فصول حيث بدأنا أولاً بلمحة تاريخية تحتوي على الأعمال التي سبقت البحث لأن في ذلك أهمية، حيث يتم بهذه التعرف على الأعمال وعلى المشكلات التي واجهتها ومن ثم إيجاد الحلول للمشكلات ومقارنة الحاضر بالماضي. بعد ذلك أتينا لإيراد فكرة موجزة عن مصادر الزيوت والدهم النباتية والحيوانية، وذكرنا أنواع الزيوت الجفوفة وغير الجفوفة ونصف الجفوفة.

ثم تحدثنا عن الصفات الطبيعية للزيوت والدهم من صفات زيتية ولزوجة وتوتر سطحي وكثافة، ودرجة انصهار وصفات حرارية، وبعد ذلك تم التحدث عن الصفات الفيزيائية للزيوت وعن بنية الزيوت الكيميائية، ثم تطرقنا إلى الصفات الكيميائية للزيوت، ونوهنا إلى فوائد هدرجة الزيوت، وتحليل الزيوت من قرائن انكسار ويود وغيرها من القرائن.

أما في الفصل الثاني فكان البحث في مفهوم الهدرجة، والأسس الكيميائية والفيزيائية لعملية الهدرجة، وتطرقنا لتأثير العوامل الترموديناميكية على عملية الهدرجة، ومن ثم بحثنا في آلية تفاعل الهدرجة وحركية هذا التفاعل، ودرسنا بالتفصيل الوسطاء المستخدمة في تفاعلات الهدرجة، فبدأنا الدراسة بالتحدث عن تركيب الوسيط وذلك بشكل مفصل، ومن ثم عن بعض تقنيات تحضير وسطاء الهدرجة.

أما في الفصل الثالث فكان البحث فيه عن الهيدروجين المستخدم في عملية الهدرجة وكيفية تحضيره، وقد ذكرنا عدة طرق لتحضيره، وذلك لأهمية الهيدروجين الكبيرة، وتكلمنا أيضاً في هذا الفصل عن تنقية الهيدروجين. كما تم التحدث عن الصفات العامة لتفاعل الهدرجة وذلك من تأثير العوامل المختلفة على سير عملية الهدرجة، فتم البحث في تأثير تركيب الغليسريد، وتأثير متماكبات حمض الزيت وتأثير الملونات العضوية، وتأثير الحرارة والضغط والتحريك. أما في الفصل الرابع فقد تم التحدث عن الأجهزة المستخدمة في الهدرجة، وكيفية سير العمل فيها وطريقة مراقبة تفاعلات الهدرجة، وبعد ذلك أوردنا فكرة عن تأثير الهدرجة على خواص الزيوت، وأتينا على مقارنة بين هدرجة الحموض الدسمة والزيوت المعتدلة، ثم أوردنا الأهمية الاقتصادية لهدرجة الزيوت.

أما في الفصل الخامس فتم التحدث عن القسم العملي الذي أجريناه، فبدأنا بوصف للجهاز، ورافقنا ذلك برسم توضيحي لجهاز الهدرجة الذي قمنا بتصميمه وتنفيذه، وبعد ذلك ذكرنا العمل المخبري الذي قمنا به، وفي النهاية تحدثنا عن الزيارة التي قمنا بها لمصنع هدرجة الزيوت في حمص. وفي الختام نرجو أن نكون قد وفقنا في عملنا هذا.

الأصدقاء الأربعة

المحتوى  
الفصل الأول  
الزيوت والهدرجة

4	لمحة تاريخية
4	مصادر الزيوت والدسم
5	أنواع الزيوت
5	منشأ وتركيب الزيوت
5	الزيوت الحيوانية
5	الزيوت النباتية
6	الصفات الطبيعية للدسم والأحماض الدسمة
6	الصفات الزيتية واللزوجة
6	التوتر السطحي
6	الكثافة والتمدد
7	درجة الانصهار
7	الصفات الحرارية
7	الصفات الفيزيائية للزيوت والدسم
7	البنية الكيميائية للزيوت والدسم
7	الصفات الكيميائية للزيوت والدسم
8	فوائد هدرجة الزيوت
8	مقارنة بين الزيوت والزيوت المهدرجة
8	تحليل الزيوت والدسم
8	رقم التصبن
8	قرينة <i>Reichert-Meisselvol</i>
8	رقم اليود
9	قرينة <i>Kehner</i>

الفصل الثاني  
مفهوم الهدرجة

10	مقدمة
10	الأسس الكيمياءفيزيائية لعملية الهدرجة
10	الأسس الكيمياءفيزيائية الحرارية
10	توازن تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين
10	تأثير العوامل الترموديناميكية على اختيار شروط العملية
11	آلية تفاعل الهدرجة
12	حركية تفاعل الهدرجة
12	الوسطاء المستخدمة في الهدرجة
14	بعض طرق تحضير وسطاء الهدرجة
14	الطريقة الرطبة لتحضير وسيط النيكل
14	الطريقة الجافة لتحضير وسيط النيكل
15	الطريقة الكهربائية لتحضير وسيط النيكل
16	تحضير وسيط خليط النيكل
16	تسمم الوسيط

الفصل الثالث  
الهيدروجين

18	مقدمة
18	تقنيات تحضير الهيدروجين
18	تحليل الماء كهربائياً
18	تحضير الهيدروجين من غاز الماء
18	تحضير الهيدروجين من غاز أفران التوكويك
18	تحضير الهيدروجين من الغاز الطبيعي
19	تحضير الهيدروجين بتكسير الغاز الطبيعي
19	تحضير الهيدروجين بطريقة الحديد وبخار الماء
19	تنقية الهيدروجين

الفصل الرابع  
الصفات العامة لتفاعل الهدرجة

21	مقدمة
22	تأثير مختلف العوامل على عملية الهدرجة
22	تأثير التركيب الغليسريدي
24	تأثير متمككب حمض الزيت
24	تأثير الأصبغة العضوية عند الضغوط العادية
24	تأثير درجات الحرارة
24	تأثير الضغط والتحرك
	<b>الفصل الخامس</b>
	<b>تقنية الهدرجة في الطور السائل</b>
26	مقدمة
26	أجهزة الهدرجة
26	تجهيزات الطريقة المتقطعة
27	سير العمل ومراقبة الهدرجة في الطريقة المتقطعة
27	تجهيزات الطريقة المستمرة
	<b>الفصل السادس</b>
	<b>تأثير الهدرجة على خواص الزيوت</b>
29	مقدمة
30	مقارنة بين هدرجة الحموض الدسمة والزيوت المعدلة
30	الأهمية الاقتصادية لهدرجة الزيوت
	<b>القسم العملي</b>
32	وصف الجهاز
32	طريقة العمل
32	العمل المخبري
32	وحدة الهدرجة في حمص
33	ملاحظات

## الفصل الأول الزيوت والهدرجة

**1- لمحة تاريخية:** عرف العلماء في نهاية القرن التاسع عشر ماهية الأجسام الدسمة، وعرفوا تركيبها، ووجدوا بأن الشحوم الصلبة الكثيرة الاستعمال والمقاومة نسبياً للعوامل الخارجية والغالية الثمن ميزة عن الزيوت السائلة القليلة الاستعمال والكريهة الرائحة أحياناً والكثيرة التعرض للفساد والرخيصة الثمن نسبياً، كما وجدوا بأن الشحوم تحوي زيادة تكاد لا تذكر من الهيدروجين عن الزيوت حتى بدأوا البحث عن الطريقة والشروط الفضلى، وعن الوسيط الذي يمكننا بواسطته هدرجة الزيوت وتقسيتها وتحويلها إلى شحوم.

قام بالبحوث الأولى في هذا الموضوع *Petevseh* ثم *Tissier* حوالي عام 1900م، وأتى بعدهم كل من *Sabotier* و *Sendersen*، ونجحا بعد دراساتٍ دامت سبع سنين من عام 1897 حتى 1902م لاكتشاف وسيط فعال في عمليات الهدرجة ألا وهو النيكل المرجع الذي يمكنه بدرجة حرارة دون 250°م أن يلعب دور الوسيط في هدرجة الأيتيلينات فيجعل الهيدروجين يشبعها بسهولة، وقد فكرا بتطبيق هذه الطريقة في هدرجة الحموض الدسمة السائلة أو الزيوت نفسها، وقد تمكنا من تحويل كمية من حمض الزيت  $C_{17}H_{33}COOH$  بكاملها إلى حمض الشمع  $C_{17}H_{35}COOH$  بهذه الطريقة وذلك بجرف تيار شديد من الهيدروجين مع أبخرة حمض الزيت، وإمراره على أسطوانة من النيكل المسخن حتى الدرجة 280°م، كما تبين لهما أيضاً أن أسطوانة من النحاس المرجع المسخنة حتى الدرجة 200°م أن تلعب أيضاً دور أسطوانة النيكل، ويمكننا في حال استخدام أسطوانة النحاس استبدال الهيدروجين بغاز الماء دون محذور كما بين سابقيه.

ونظراً لتعذر تبخير الأجسام الدسمة تحت الضغط العادي دون أن تتخرب فقد اقترح *Bedfont* هدرجة المواد الدسمة بعد تبخيرها تحت ضغط منخفض في جو من الهيدروجين، وذلك بإمرارها في أسطوانة شاقولية مسخنة إلى الدرجة 200°م، ومملوءة بأحجار خفانية تستخدم لحمل النيكل، ولكن فاتته هنا أن انخفاض ضغط الغاز غير مناسب لعملية الهدرجة.

ودعت صعوبة تبخر الحموض الدسمة وعدم إمكانية تبخير الزيوت نفسها لنبذ فكرة هدرجة الزيوت بحالة بخار، وأدى لإيجاد طريقة لهدرجتها بحالتها السائلة، وتوصل كل من *Siveke & Leprince* في ألمانية، و *Normann* في أنكلترا عامي 1903-2 إلى ذلك باكتشافهم طرقاً سجلها كل منهما في بلده ببراءة اختراع، وتقوم طريقة نورمان *Normann* على قرقرة غاز الهيدروجين داخل الزيت الحاوي على ذرات الوسيط بشكل معلق.

ثم ظهرت بعد ذلك طريقة كل من *Paat & Erdmann & Reofort & Testrup & E. Luis* وفي كل منها نوع من التحسين.

وأخيراً ظهرت طريقة *Wilbuschewitch* التي رفعت إلى مستوى التطبيق الصناعي الواسع، وتقوم هذه الطريقة على رذ الزيت المشحون بالوسيط داخل غرفة تحوي الهيدروجين المضغوط إلى 12 جو. وفي عام 1917 منح *Inter* براءة اختراع أمكنه بموجبها استخدام وعاء ذي قعر مستدير يوضع فيه الزيت، ويحرك بمحرك خاص يقوم بدوره كموزع للهيدروجين.

**2- مصادر الزيوت والدسم:** توجد الزيوت والدسم بكثرة وبانتشار واسع في الطبيعة نظراً لضرورتها في تركيب جميع النباتات والحيوانات، وينتج كل من النبات والحيوان كميات من الزيت أو الدسم خلال فترة حياته. ومن أهم مصادر الزيوت حالياً بعض النباتات مثل بذرة القطن وفول الصويا والفول السوداني وبذر الكتان والسهم وعباد الشمس والذرة وبذور الخروع:

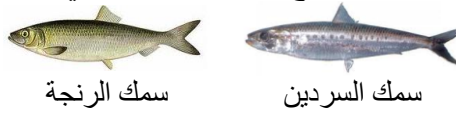


بذور القطن فول الصويا الفول السوداني بذر الكتان السهم عباد الشمس الذرة بذور الخروع

ونجد أن بعض النباتات مثل الخروع والكتان التي تنتج نسباً عالية من الزيت تزرع من أجل الحصول على زيتها فقط، بينما يزرع البعض الآخر مثل فول الصويا والفول السوداني للحصول على بذورها التي تستعمل كغذاء للإنسان، بالإضافة لاحتوائها على نسب مرتفعة من الزيوت، والقسم الآخر من النباتات التي تنتج بذوراً زيتية مثل القطن والذرة فإننا نحصل على زيتها كمنتج ثانوي فقط.

أما الأشجار والنباتات المعمرة فتعد المصدر الثاني للزيوت النباتية، وهي تحمل ثماراً زيتية مثل جوز الهند ونخيل الزيت والزيتون، والزيت المستخرج من ثمرة الزيتون ونسبة من الزيت المستخرج من ثمرة النخيل يكون في اللب وليس في البذرة، ومن مصادر الدسم الحيوانية التي نحصل عليها بصورة تجارية ثلاث حيوانات هي: البقر والغنم والخنزير، وبالرغم من أن الدواجن تحتوي على دهون، إلا أننا لا نستخدم طرقاً تجارية لاستخلاصها وتنقيتها.

وتكاد توازي كميات الدسم الناتجة عن اللبن الدسم الحيوانية، ويكون مصدر دسم اللبن في بعض المناطق الماعز والجاموس وغزال الرنة، إلا أن معظم إنتاج دسم اللبن في العالم مصدره الزبدة المستخرجة من لبن البقر. كما تأتينا كميات لا بأس بها من الدسم من الزيوت البحرية، فمعظم زيوت الأسماك تنتج عن الأسماك الصغيرة مثل السردين وسماك الرنجة، وتتواجد أغلب الأسماك التي تعطي المواد الدسمة في شمال المحيط الأطلسي والمحيط الهادي، ولا تعتبر زيوت الأسماك منتجات ثانوية، كما تستخرج زيوت الحيتان التي كان يتم اصطيادها لزيوتها فقط.



### 3- أنواع الزيوت:

3-1- منشأ وتركيب الزيوت: تتألف الزيوت ككل المواد الدسمة من الكربون والهيدروجين والأكسجين C & H & O، وهي أغنى من الفحوم الهيدروجينية بالفحم والهيدروجين، وأفقر منها بالأكسجين، وهي كما سبق وذكرنا إما أن تكون من أصل حيواني أو من أصل نباتي.

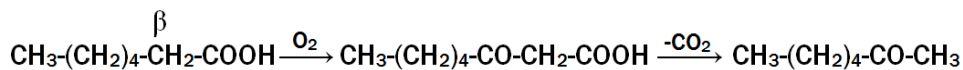
3-1-1- الزيوت الحيوانية: تنشأ عن أحد الأسباب التالية: تمثل المواد الدسمة الممتصة، تحول الفحوم الهيدروجينية، تحول المواد الزلالية لنفس الجنس، وتقسّم إلى قسمين:

أ- زيوت الحيوانات البرية: كزيوت أظلاف البقر والغنم، وهي زيوت غير جافة تستعمل لتزييت الأجهزة الميكانيكية.  
ب- زيوت الحيوانات البحرية: وقد كثر استعمالها بسبب ارتفاع أسعار الزيوت النباتية والدهون والشحوم الحيوانية، وللهدرجة الفضل الكبير في تخليص هذه الزيوت لرائحتها الكريهة واستعمالها بالتالي في صناعة الشموع والصابون، وحتى كدهون غذائية، وتتميز زيوت الأسماك برقمها اليودي المرتفع، وهي زيوت غير جفوفة، ولها تطبيقات هامة في دباغة الجلود.

3-1-2- الزيوت النباتية: وتنشأ من تحول السكريات، حيث تكون الزيوت النباتية سائلة بصورة عامة، وتميل إلى الصلابة كزيت النخيل وزيت جوز الهند لاحتوائها على كميات كبيرة من ثلاثي الشمعين والنخلين، وتتألف الزيوت السائلة بصورة رئيسة من غليسيريدات الحموض غير المشبعة (حموض الزيت والكتان والقنب)، وتصنف هذه الزيوت بحسب سلوكها عند تعرضها للهواء في ثلاثة أصناف:

أ- زيوت غير جفوفة: تتألف الزيوت غير الجفوفة كزيت الزيتون وزيت اللوز من كميات كبيرة من ثلاثي الزيتين، وترنخ بخرنها، وخاصة بتعرضها للضوء، ويعود ذلك لتفككها بتأثير العضويات المجهرية (البكتريا) إلى غليسرين وحموض مشبعة وغير مشبعة.

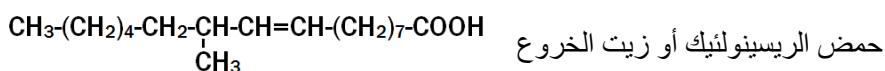
وتتقسم الحموض غير المشبعة الناتجة من أكسدة إلى ألدهيدات وحموض أفقر عدداً بذرات الكربون، وتتفكك الحموض المشبعة بتأثير العضويات المجهرية من أكسدة في الموقع β لتعطي سيتونات لبعضها مثل ميتيل هبتيل سيتون ذو الرائحة الزنخة غير المقبولة:



ب- الزيوت الجفوفة: تتألف الزيوت الجفوفة كزيت الكتان وزيت القنب من غليسيريدات حمضي الكتان والقنب، وتتميز بقابليتها للجفاف عند تعرضها للضوء والهواء، وخاصة عندما تكون على شكل طبقات رقيقة، إذ تتحد بالأكسجين فنتضاعف ويزيد وزنها بحدود 11-18%، ويطلق على زيت الكتان المؤكسد والمضاعف اسم اللينكوسين *Linocin*، وهو مادة غليظة القوام، ومرنة وذات لمعان بني، وتستعمل في صناعة الدهانات الزيتية.

يجف زيت الكتان ببطء، ويمكننا تسريع جفافه بغليه مع أملاح الكوبالت أو المنغنيز أو الرصاص المنحلة، وما الدهانات إلا زيوت جفوفة علقّت فيها ملونات لا عضوية متناهية في النعومة، أما اللينوليوم فيصنع من خليط مطحون الفلين ومغلي زيت الكتان ليضغط ويترك للجفاف، ولما كانت لأغلب الزيوت الجفوفة أهمية صناعية خاصة فقد بدأت البلدان التي لا تنتج زيوتاً جفوفة بمحاولة معالجة زيوتها لزيادة قدرتها على الجفاف.

ويحتوي زيت الخروع على 85% تقريباً من غليسيريد حمض الخروع، ويتم رفع هذه النسبة بتفاعل بلمهة لنزع جزيء ماء منه.



ج- الزيوت نصف الجفوفة: تختلف الزيوت نصف الجفوفة كزيت عباد الشمس وزيت القطن عن الزيوت الجفوفة بفقرها بحمض القنب، وتختلف عن الزيوت غير الجفوفة بغناها النسبي بحمض الكتان.

ولا تصلح الزيوت نصف الجفوفة لصناعة الدهانات، بل تستخدم لتزييت الآلات، ومن أهمها زيت القطن الذي تستهلك أنواع الفاخرة كمواد غذائية، أما الدنيا فلصناعة الصابون.

تركيب بعض المواد الدسمة				
المحتوى المئوي				المادة الدسمة
غليسيريدات أخرى	ثلاثي الكتانين	ثلاثي الزيتين	ثلاثي الشمعين - ثلاثي النخلين	
-	-	25	75	دهن البقر
8	-	39	53	الزبدة
-	5	70	25	زيت الزيتون
3	47	25	25	زيت القطن
2.5	58	33	6.5	زيت عباد الشمس
44	30	18	8	زيت الكتان
15	70	15	-	زيت القنب

**4- الصفات الطبيعية للدهن والأحماض الدسمة:** للصفات الطبيعية للدهن أهمية بالغة في طريقة استخدامها للأغراض الغذائية، وتتوقف على القوام الزيتي *Oiliness* ونشاطها السطحي، وصفات أخرى ترجع إلى طول سلاسلها، وتعتمد طرق تصنيع الدهن على العوامل الحرارية أو عوامل طبيعية أخرى إلى جانب عوامل كيميائية، وتستخدم في السنين الأخيرة طرق طبيعية في تحليل الدهن بدلاً من الطرق الكيميائية غير الدقيقة، وتفيد في الحصول على معلومات يتعدى الحصول عليها باستخدام الطرق الكيميائية.

تعتبر مجموعة الصفات الطبيعية التي تتعلق بتغيير النظام (صلب - سائل)، والنظام (سائل - صلب) أو عملية الانصهار *Melting* أو التصلب *Solidification* من أهم التغييرات الطبيعية.

ويجوز عن الاصطلاحات السابقة باستخدام كلمة زيت أو دسم، فالأولى تطلق على المواد الدهنية السائلة بدرجة حرارة الغرفة، وفي الحقيقة لا يكون الدهن صلباً تماماً، بل إن معظمه لا يتصلب، وتعتبر دهون وشحوم البقر والزبدة والمرغريت أطوار *Phase* سائلة مع أطوار صلبة، مع تكون بلورات من الدهن الميكروسكوبية الحجم (أي صغيرة الحجم جداً)، وتعتمد صفات مثل هذه المنتجات المرنة التي تميزها عن الزيوت على الاختلاف النسبي بين الطورين مع تغييرات درجة الحرارة.

**1-4- الصفات الزيتية واللزوجة *Oiliness & Viscosity*:** تعتبر مقدرة الزيوت والدهن على تكوين طبقات رقيقة للترتيب من أهم صفاتها، وهي تشبه في ذلك السلاسل البرافينية الطويلة، وبالرغم من استخدام منتجات البترول في تشحيم الآلات بدلاً من الزيوت، إلا أن أهمية بعض الزيوت الغذائية في عملية الترتيب لا تزال تحتل مكاناً جيداً، وتتراجع عموماً لزوجة الزيوت قليلاً بزيادة درجة عدم الإشباع، والزيوت التي تحتوي على أحماض دهنية منخفضة الوزن الجزيئي تكون أقل لزوجة من مثيلاتها غير المشبعة والحاوية على أحماض دسمة عالية الوزن الجزيئي. ونظراً لأن اللزوجة تتوقف إلى حد ما على درجة عدم الإشباع، فإن لزوجة الزيت تزداد قليلاً بإجراء عملية الهدرجة.

**2-4- التوتر السطحي *Surface tension*:** يزداد التوتر السطحي للأحماض الدهنية بزيادة طول سلسلة الحمض الدهني، ويبلغ التوتر السطحي في الدرجة 70 م للحموض ذات عدد ذرات الكربون التالية:

عدد ذرات الكربون $C_7$	$C_4$	$C_6$	$C_8$	$C_{10}$	$C_{12}$	$C_{14}$	$C_{16}$	$C_{18}$
قيمة التوتر السطحي	22.3	23.46	23.76	25.26	26.6	27.66	28.2	28.9

كما يتعلق التوتر السطحي بارتفاع درجة الحرارة. والجليسيريدات المعتدلة منخفضة التوتر السطحي نسبياً، ولا تميل إلى الالتصاق بأسطح الإدمصاص أكثر من المكونات غير الجليسيريدية المختلفة الموجودة في الزيوت والدهن الطبيعية، وتستغل هذه الظاهرة للتبييض العادي للزيوت والدهن وفي الطرق المختلفة للإدمصاص المستخدمة في تركيز المواد الشبيهة بالفوسفيدات والسيترولولات من الزيت.

**3-4- الكثافة والتمدد *Density & Extensibility*:** تزداد كثافة كل من الحموض الدسمة والدهن كلما قل وزنها الجزيئي، وكلما زادت درجة عدم الإشباع.

وتكون الجليسيريدات والحموض الدسمة أكثر كثافة في الحالة الصلبة منها في الحالة السائلة، ونظراً لأن الدهن المتصلب تتكون من مزيج من الدهن الصلب والسائل، فإن كثافة مثل هذه الدهن ليست صفة يمكننا بمقارنتها بكثافة الزيت السائل أو الدهن، ولكنها تتوقف إلى درجة عالية على نسب أعلى من الطور السائل أو الصلب، والتي تتغير بسرعة بتغيير درجة الحرارة، وينتج تغيير الحجم النوعي *Specific volume* للدهن مع ازدياد درجة الحرارة ما يسمى بمنحني

*Dilatometric curve* الذي يبين نسبة المواد الصلبة بدلالة درجة الحرارة، وتعتبر نسبة المواد الصلبة في الدسم قياساً للقوام *Consistency*، ويستخدم منحني *duetmetric* في التحكم بقوام الزيت والسمن الصناعي.

4-4- درجة الانصهار *Melting point*: تزداد درجة انصهار الحموض الدسمة بازدياد طول سلسلة الحمض الدسم، وتقل كلما زادت درجة عدم الإشباع، وتؤثر درجة انصهار الحموض الدسمة على درجة انصهار الغليسريدات الأحادية والثنائية والثلاثية، وللحموض الدسمة النقية وللغليسريدات الثلاثية صفة تكوين بلورات ذات أشكال مختلفة، لها درجات انصهار وكثافة وحرارة احتراق مميزة.

4-5- الصفات الحرارية *Thermal properties*: تزداد حرارة احتراق الحموض المشبعة بزيادة طول سلسلتها، وتختلف من 5.900 حريرة/غ كحمض البيوتيريك " الزبدة " إلى 8.9000 حريرة/غ عند حمض اللوريك " الغار"، وتقل حرارة احتراق الحموض غير المشبعة لنفس أطوال السلاسل، وتبلغ حرارة احتراق الغليسريدات الثلاثية نفس حرارة احتراق الحموض الدهنية المكونة لها، وتبلغ حرارة احتراق دهن البقر حوالي 5.900 حريرة/غ، ويمكننا تلخيص الصفات الحرارية للدسم والحموض الدسمة بما يلي:

أ- يحدث في الحالة الصلبة تغير بسيط في الحرارة النوعية للحموض الدسمة المشبعة أو غليسريداتها البسيطة كلما يحدث تغير في طول السلسلة، وتزداد الحرارة النوعية بازدياد درجة عدم الإشباع، وللغليسريدات التي تتبلر حرارة نوعية أعلى من مثيلاتها ذات الشكل الثابت، وتتنخفض عموماً الحرارة النوعية للدسم الصلبة عدا الدسم السائلة عند نفس درجة الحرارة.

ب- تزداد الحرارة النوعية للحموض الدهنية والغليسريدات بزيادة طول السلسلة، وتتنخفض بزيادة عدم الإشباع، وتزداد في كلتا الحالتين الصلبة والسائلة بارتفاع درجة الحرارة.

ج- تزداد حرارة احتراق الدهون والحموض الدهنية كلما زاد طول السلسلة، وتراجعت درجة عدم الإشباع، وعموماً فإن للغليسريدات المختلطة درجات حرارة احتراق أقل من الغليسريدات البسيطة.

5- الصفات الفيزيائية للزيوت والدسم: تشتعل الزيوت ككل الأجسام الصلبة بلهبٍ دخاني، ويختلف انحلالها باختلاف المذيبات، وهي ذات صفة خاصة فلها ملمس دهني، وتترك على الورق بقعاً دامغة فتجعله شفافاً، والزيوت سائلة في الدرجات العادية من الحرارة.

6- البنية الكيميائية للزيوت والدسم: الزيوت ككل الدسم عبارة عن مزيج من الغليسريدات، أي أنها ايترات ملحية ناتجة عن اتحاد الغليسرين مع مختلف الحموض الدسمة، وتختلف الزيوت عن الدهون والشحوم بأن معظم الحموض التي تؤلفها حموض غير مشبعة يتراوح عدم إشباعها هذا بين رابطة مضاعفة واحدة كما في زيت الزيتون والايروسيك، وخمسة روابط مضاعفة كما في حمض الكلوبارونيك، ووجود الحموض الدسمة غير المشبعة في الزيوت بكميات كبيرة هو السبب الرئيس في ظهور الزيوت بالمظهر السائل في الدرجة العادية من الحرارة، ذلك لأن الحموض غير المشبعة وغليسريداتها تملك نقاط انصهار أقل بكثير من نظيراتها المشبعة.

درجات انصهار بعض الحموض الدسمة		
الحمض	الصيغة	درجة حرارة الانصهار
حمض الشمع	$C_{17}H_{35}COOH$	71°م
حمض الزيت	$C_{17}H_{33}COOH$	14°م
حمض الخروع	$C_{17}H_{33}COOH$	26°م
حمض الكتان	$C_{17}H_{31}COOH$	80°م

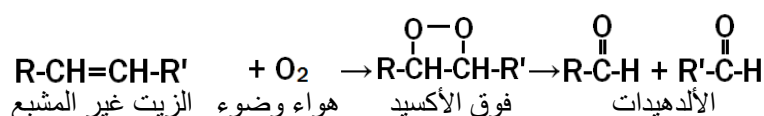
ويكون الزيتين سائلاً في الدرجة العادية من الحرارة، وتحتوي الزيوت بالإضافة إلى مزيج الغليسريدات بحدود 0.2% من المواد العديمة التصبن، والمقصود بذلك المواد العديمة الانحلال في الماء كالكستيرولات والليسيثيات والشموع والراتنجات وبعض الفحوم الهيدروجينية والليوكروم والفيتامينات (الزيوت والدهون هي المنبع الهام لفيتامينات A, E, D) والايترات الأوكسيدية التي تنشأ عن تفكك الغليسرين، وأخيراً بعض المنتجات القليلة التطاير التي تمنح الزيوت رائحتها وطعمها الخاص، ولم يعين نوعها بعد، كما تحتوي أيضاً على كميات قليلة جداً من الحموض الدسمة الحرة. والزيوت الطبيعية على ما يظهر مزيج من الغليسريدات المشتركة غير الفعالة والغليسريد المشترك هو الغليسريد الناتج عن اتحاد ذرة واحدة من الغليسرين مع ثلاث ذرات من حموض دسمة مختلفة.

7- الصفات الكيميائية للزيوت والدسم: تتصف الزيوت لعدم إشباعها بمجموعة الخواص:

أ- إمكانية تثبيت الهيدروجين على الروابط المضاعفة لإشباعها بوجود وسطاء معينة، فتتحول الزيوت إلى غليسريدات مشبعة وهو موضوع بحثنا.

ب- تتبلر (تتأثر) الزيوت الجافة بتأثير الحرارة، ويرافق ذلك ازدياد اللزوجة، وتستعمل هذه الخاصة في صناعة الدهانات والورانيش، ويمكننا تمييز الزيوت من الوجهة الفنية بتعيين:

- نقطة التدخين: وهي درجة الحرارة التي يلاحظ بعدها تفكك المادة أو الزيت.
  - نقطة الوميض: وهي درجة الحرارة التي تشتعل بها المنتجات الطيارة دون أن تستمر في الاشتعال.
  - نقطة الاشتعال: وهي درجة الحرارة التي يحترق فيها الزيت بصورة متواصلة.
- ج- تضم الزيوت الهالوجينات وخاصة الكلور واليود، ما يمكننا من تقدير درجة عدم إشباع الزيت.
- د- تثبت الزيوت الجفوفة ونصف الجفوفة الكبريت وكلور الكبريت، وتعطي المواد المسماة فاكنتيس والتي تستعمل بدلاً عن الكاوتشوك.
- هـ- تتسلفن بتثبيتها حمض الكبريت على الروابط المضاعفة لتعطي منتجات كثيرة الاستعمال.
- و- ترزخ بتعريضها للهواء والضوء بسبب تفاعلات الأكسدة، وتشتد هذه الظاهرة مع ازدياد عدد الروابط المضاعفة شريطة ترافقها، لتشكل فوق أكسيد فالألدهيدات التي تسبب الترذخ وطعماً غير مستحسن:



## 7- فوائد هدرجة الزيوت:

- أ- عدم التخوف من فساد منتجات الهدرجة فيما لو بقيت مدة طويلة، ذلك لأن معظم الروابط المضاعفة التي كان ينشأ عن وجودها الفساد قد أشبعت بعملية الهدرجة.
- ب- إمكانية استهلاك كثير من الزيوت التي لم يكن يعر إليها أي اهتمام لولا الهدرجة، فأصبحت لها استخدامات كثيرة بعد أن كانت لا تستخدم أبداً لرائحتها الكريهة كزيوت السمك.
- ج- سهولة نقلها بعد الهدرجة إذ تصبح مواد صلبة بعد أن كانت سائلة.

د- إمكانية الحصول بدءاً من منتجات الهدرجة على الصابون القاسي بدلاً من الصابون الطري الذي يتم الحصول عليه فيما لو استخدمت الزيوت، وللصابون الصلب كما هو معلوم قيمة تجارية أكبر بكثير.

## 8- مقارنة بين الزيوت والزيوت المهدرجة: نجد فرقاً فيزيائياً وآخر كيميائياً:

الفرق الفيزيائي: تكون الزيوت سائلة بالدرجة العادية من الحرارة فتصبح أكثر صلابة بالهدرجة.

الفرق الكيميائي: وهو أن المكون الأعظم للزيوت الغليسريدات المختلطة للحموض المشبعة، في حين نجد أن منتجات

الهدرجة غليسريدات الحموض المشبعة، وبعبارة أخرى رقم اليود للزيوت أكبر بكثير منها في منتجات الهدرجة.

**9- تحليل الزيوت والدمس:** تحدد أطوال السلاسل الفحمية للأجزاء الحمضية الدسمة ودرجات عدم الإشباع في تلك السلاسل العديد من خواص المواد الدسمة، ولما كانت مصادر هذه المواد الدسمة مصادر مختلفة، لذلك تتمتع بتركيبة مختلفة. هذا وكفي تجري الرقابة على المواد الدسمة الخام المستعملة في صناعة الصابون وبديلات الصابون والزيوت الجفوفة والمنتجات الأخرى المشتقة منها فقد اعتمدت قرائن تحليلية عديدة، ومن أهمها:

رقم التصبن، قرينة *Reichert-Meisselvol*، الرقم اليودي، قرينة *Kehner*، قرينة الانكسار.

رقم التصبن: يعتمد هذا الرقم على إمكانية تصبين المواد الدسمة كميّاً، وتعرف بعدد الميلي غرامات من البوتاس *KOH* اللازمة لتصبين غرام واحد من المادة الدسمة.

تعطي قرينة التصبن فكرة عن الوزن الجزئي الوسطي للمادة الدسمة، وعن طول السلسلة الفحمية للأجزاء الحمضية الدسمة، ويزداد رقم تصبن مادة دسمة بازدياد النسبة المئوية للغليسريدات ذات السلاسل القصيرة والأوزان الجزيئية المنخفضة التي تحويها:

المادة الدسمة	دهن الزبدة	دهن البقر	زيت الزيتون	زيت القطن	زيت الكتان
قرينة التصبن	240-120	195-190	195-190	195-190	195-190

قرينة *Reichert-Meisselvol*: وتقدر بعدد المليمترات اللازمة من محلول حمض كلور الماء (0.1 ن) لتحليل الحموض الدسمة الطيارة الحلولة في الماء من 5 غرامات من الزيت المعالج في شروط محددة.

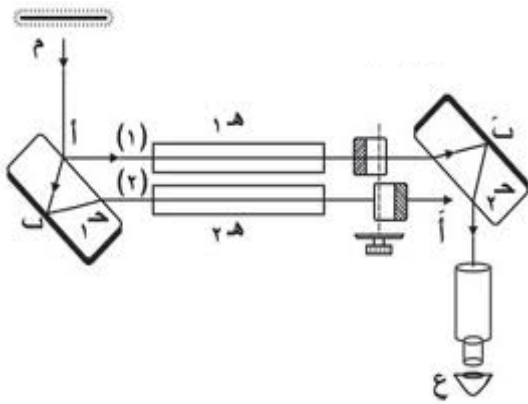
الرقم اليودي: تحدد درجة عدم إشباع المادة الدسمة بكمية البروم أو اليود التي تمتصها كمية معروفة منها، ويفضل عملياً استعمال اليود في هذا التقدير، غير أنه نادراً ما ينضم اليود مباشرة إلى الرابطة المضاعفة، ويتم ذلك بشروط خاصة في محلول غولي لكلور الزئبق، ويعبر عن درجة عدم الإشباع بما يسمى الرقم اليودي، أي عدد غرامات اليود التي يمتصها 100 غ من المادة الدسمة، وتتمتع الغليسريدات غير المشبعة بأرقام يود عظمى، ويبين الجدول التالي قيم بعضها:



المادة الدسمة	قرينة اليود
دهن الزبدة	35-22
دهن البقر	40-35
زيت الزيتون	91-77
زيت القطن	116-104
زيت عباد الشمس	136-129
زيت الكتان	162-145
زيت القنب	201-175

**قرينة Kehner:** تدل على كمية الحموض الدسمة غير الحلولة بالماء، والمواد غير المتصنبة وغير الطيارة الموجودة في 100 غ من الزيت المعالج.

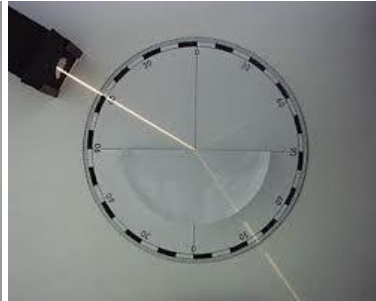
**قرينة الانكسار:** يمكننا استخدام الانحراف الذي تعانیه الأشعة الضوئية عند اجتيازها زيتاً سائلاً لمعرفة طبيعة ذلك الزيت، ولتحديد مقاومته، وجهاز قياس الانحراف لجامان سهل الاستعمال، دون أن يعطي قرينة الانكسار الحقيقية بل فرق الانحراف بالنسبة للزيت، ولهذا الجهاز الميزة التالية: وهو أنه يسخن الزيت المعالج ويعين درجة حرارته بنفس الوقت، وبصورة دقيقة.



**مقياس جامان:** يتكون المقياس كما يدل الشكل، من لوحين ثخينين من الزجاج ج<sub>1</sub>، ج<sub>2</sub> متماثلين مادة وثخناً والوجه الخلفي في كلٍ منهما عاكس عكساً شديداً. وبهياً اللوحان بحيث يكونان رأسيين متوازيين وسطحاهما غير العاكسين متقابلين. فإذا سقط على اللوح ج<sub>1</sub> شعاع من المنبع المنبسط الوحيد اللون م بزواوية ورود 45° فإنه ينقسم بالانعكاس عن وجهي اللوح عند أ و ب إلى شعاعين متوازيين 1 و 2، وبعد أن يخترق هذان الشعاعان الأنبوبيين المتماثلين هـ- هـ ويسقطان على اللوح الآخر ج<sub>2</sub> ويجتمعان بعد انعكاسهما عن وجهي هذا اللوح عند ب' و أ'، فيكون الفرق بين المسارين منعدماً إذا كان اللوحان متوازيين تمام التوازي. ولا تتكون الأهداب إلا إذا عُدّل توازي اللوحين بأن يُدار أحدهما بزواوية صغيرة حول محور أفقي فتتكون حينئذٍ أهداب مستقيمة موازية لمحور دوران اللوح، وتكون مستقرة في اللانهاية وتُرصد من خلال منظار مناسب.



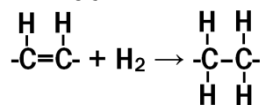
جهاز قياس قرينة الانكسار



انكسار الضوء من خلال عينة سائلة

## الفصل الثاني مفهوم الهدرجة

**1- مقدمة:** يمكننا بهدرجة الزيوت، وبوجود وسيط إشباع جزء من الحموض الدسمة غير المشبعة التي تحتويها، وفي حالة خاصة كل هذه الحموض غير المشبعة وذلك بنتيبتها الهيدروجين على روابطها المضاعفة:



وتصنف تفاعلات الهدرجة في ثلاثة صنوف:

- انضمام الهيدروجين إلى الروابط غير المشبعة.
  - تأثير الهيدروجين الذي يرافقه انفصال الماء أو مواد أخرى لا تحوي الكربون.
  - التفاعلات مع الهيدروجين التي يصحبها تفكك الروابط الكربونية (الهدرجة الإتلافية).
- ويهمنا هنا انضمام الهيدروجين إلى الروابط  $-\text{CH}=\text{CH}-$  الموجودة في الزيت، ومن الجدير بالذكر أن تفاعلات الهدرجة تفاعلات عكوسة.

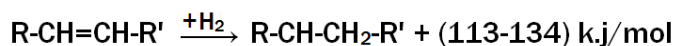
وإن طريقة الهدرجة هي الطريقة الصناعية الوحيدة المطبقة لتحويل الزيوت والدسم السائلة لشحوم صلبة بتأثير وسيط، فيتم إشباع جزء أو جميع الروابط المضاعفة الموجودة.

تتوقف درجة هدرجة زيت ما على رقمه اليودي، وبعبارة أخرى يتوقف حجم الهيدروجين الضروري لتفاعلات الهدرجة على نسبة وطبيعة الحموض الدسمة التي تدخل في تركيب الزيوت.

فيلزمنا مثلاً لهدرجة حمض الزيت النقي حوالي 79 م<sup>3</sup> من الهيدروجين لكل طن من الحمض، بينما يتطلب حمض الكتان ضعفي هذه الكمية، ويستخدم لإجراء تفاعل الهدرجة وسيط مناسب كالنيكل مع كميات بسيطة من النحاس والألمنيوم وغيرها من المعادن، إذ يجمع غاز الهيدروجين من الزيت السائل على الوسيط الصلب عند درجة حرارة مناسبة، ويُعتمد في العمليات العادية لحل الهيدروجين في الزيت ليحدث بعد ذلك التماس مع الوسيط بوسائل آلية حيث يبقى الوسيط بحالته المعلقة، ما يعني ضرورة التحريك لرفع معدلات انحلال الهيدروجين في الزيت، ولتعريض الزيت من جديد لسطح الوسيط، وتزداد درجة انحلال غاز الهيدروجين بازدياد درجة الحرارة والضغط خلافاً لقابلية الانحلال بالماء، كما تتوقف سرعة الهدرجة إذا أجريت بالشروط السابقة على درجة الحرارة وطبيعة الزيت وفعالية الوسيط ودرجة تركيزه، وعلى السرعة التي يعرض بها الهيدروجين وجزيئات الزيت غير المشبع على سطح الوسيط الفعال، ويختلف تركيب ومواصفات المنتج المهدرج بحسب وضع الروابط المضاعفة التي هدرجت، كما تعتمد على شروط عملية الهدرجة.

### 2- الأسس الكيميائية لهدرجة الزيوت:

2-1- الأسس الكيميائية الحرارية: اتضح من المعطيات التجريبية لتفاعلات الهدرجة بأنها تفاعلات ناشرة للحرارة:

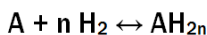


2-2- توازن تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين: إن الصفة الهامة جداً عند غالبية تفاعلات الهدرجة هي عكوسيتها، فمن الواضح أن التوازن سينزاح باتجاهها عند درجات الحرارة المنخفضة، إذ تدل قيم الطاقة الحرة  $\Delta G^\circ$  السالبة أو القريبة من الصفر على إمكانية تحقيق التفاعل عملياً، وعلى انزياح التوازن بحسب المعادلة  $\Delta G^\circ = -RT \ln k$ ، ويجب أن نذكر هنا بناءً على القيم المعطاة تجريبياً بأنه كلما ازداد الوزن الجزيئي للزيت غير المشبع زادت صعوبة عملية الهدرجة، وكذلك تفرع السلسلة الفحمية، فلقد لاحظ هلدنش وبول على سبيل المثال أن حمض الأيروسينيك أصعب هدرجة من حمض الزيت.

2-3- تأثير العوامل الترموديناميكية على اختيار شروط العملية: ينبغي اختيار شروط يتحقق فيها أفضل وضع للتوازن، وذلك للحصول على نسبة تحول عالية للمواد الداخلة في عملية الهدرجة، فمن الوجهة الترموديناميكية يجب إجراء عملية الهدرجة عند أقل درجة حرارة ممكنة، ولكن بشرط أن تكون سرعة التفاعل فيها مقبولة، مع الأخذ بعين الاعتبار فعالية الوسيط والقدرة التفاعلية للزيت.

ومن التجارب التي أجريت في هذا المجال لوحظ أن التوازن في مجال درجات الحرارة المنخفضة نسبياً ينزاح عملياً بشكل كامل تقريباً نحو الهدرجة، ولهذا فإنه يمكننا إجراء التفاعل مع بلوغ حصيلة كاملة تقريباً تحت الضغط الجوي العادي، وبما أن الحجم يتناقص دائماً أثناء الهدرجة نظراً لامتصاص الهيدروجين، لذا فإنه غالباً ما يستخدم من أجل زيادة نسبة التحول التوازنية ضغط مرتفع، وخاصة عند درجات الحرارة العالية، ففي هذه الشروط البعيدة عن الشروط

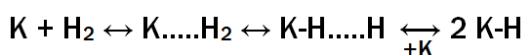
المثالية يتعلق ثابت التوازن بالكسر الجزيئي للمواد المتفاعلة وبمعامل فعاليتها، فنرى مثلاً بالنسبة للتفاعل الذي ينضم فيه  $n$  مول من الهيدروجين:



$$K = \frac{P_{AH_{2n}}}{P_A P_{H_2}^n} = \frac{1}{P^n} \cdot \frac{X_{AH_{2n}}}{X_A X_{H_2}^n} = \frac{1}{P^n} K_x K$$

يزداد الكسر الجزيئي لنواتج الهدرجة كلما ارتفع الضغط، أي يزداد الكسر الجزيئي كلما انضم عدد أكبر من جزيئات الهيدروجين، وتتلخص الطريقة الأخرى لرفع نسبة التحول التوازنية باستعمال كمية من الهيدروجين تفيض عن الكمية القياسية.

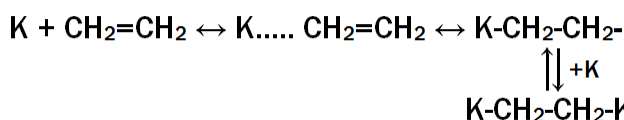
**4-2- آلية تفاعل الهدرجة:** يلعب الامتزاز الكيميائي للمواد الفعالة على المراكز الفعالة  $K$  دوراً هاماً، حيث تضعف أو تتفكك كامل الروابط الكيميائية في الجزيء المتميز بسبب الانتقالات الالكترونية التي تشترك فيها المادة الوسيطة، وهكذا تبين بطرق مختلفة أنه عندما تمتز الفلزات الهيدروجين تضعف الروابط جزئياً بعد عملية الامتزاز الفيزيائية، ثم يتفكك الجزيء في النهاية.



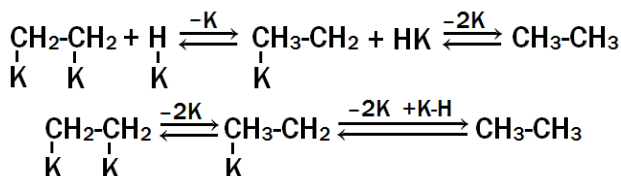
تتحد الفحوم الهيدروجينية المشبعة بدرجة أقل، لكن من المحتمل أن يحدث فيها أيضاً تفكك الرابطة:



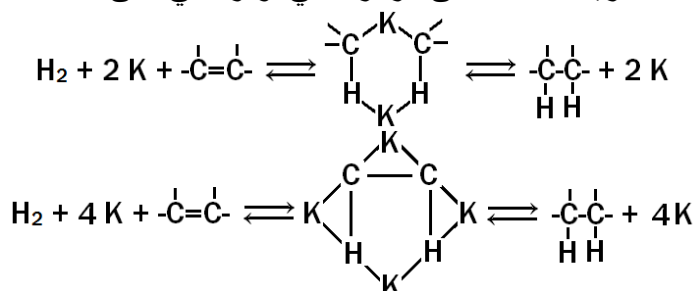
تتمتع المركبات ذوات الروابط المضاعفة بقدره جيدة على الامتزاز الذي يحدث أساساً من جراء الانفتاح الجزيئي أو الكلي للرابطة غير مضاعفة، مثال:



يجري التفاعل بين مركبين متحدين كيميائياً، وقد يتواجد في المراكز الفعالة المتجاورة على السطح أو بين مركبين ممترزين كيميائياً مع جزيء منفصل أو ممترز فيزيائياً، وتكون عندئذ جميع المراحل الأساسية في عملية الهدرجة نزع الهيدروجين المتوازنة عبارة عن عملية عكوسة، مثال:



وبناءً على نظرية التضاعف التي وضعها العالم بالندين والتي تطورت بصفة خاصة على تفاعلات الهدرجة ونزع الهيدروجين فإن الامتزاز الكيميائي للمواد المتفاعلة يجري على عدة مراكز فعالة على السطح، وتتألف هذه المراكز من ذرتين (ثنائي) أو أربعة (رباعي) أو أكثر موضوعة بالقرب من بعضها البعض في شبكة المركز البلورية، وواضح أن المراكز الفعالة يجب أن توضع على مسافة معينة من بعضها البعض، وأن تكون هذه المسافة قريبة من طول الرابطة في جزيء المادة المتفاعلة (التطابق الهندسي البنوي)، ويؤكد ذلك كون المواد الوسيطة في الهدرجة ونزع الهيدروجين هي الفلزات التي تساوي المسافة بين ذراتها في الشبكة البلورية (2.8-2.47 أنغستروم)، وتتلخص الخاصة الأخرى لنظرية التضاعف في أننا نستطيع التنبؤ بواسطتها ليس عن التفكك المسبق للروابط فقط، بل وعن إمكانية حدوث تفكك تدريجي للروابط القديمة، حيث يكون التفكك هنا أكثر ملائمة من الناحية الطاقية كما يحدث على تكون روابط جديدة. وتمثل آلية تفاعل الهدرجة حسب نظرية التفاعل على مركز ثنائي أو رباعي على الشكل:



إن اختيار آلية من بين هذه الآليات عملية صعبة حتى الآن، إذ يبدو أنها تتغير تبعاً لنوع المواد الوسيطة والمواد المتفاعلة ولشروط إجراء التفاعل وغيرها.

5-2- حركية تفاعل الهدرجة: قد تتوقف سرعة التفاعلات الواسطة اللا متجانسة بشكل عام على معدلات الانتشار والحركية، وتلعب العوامل الأخرى دوراً أقل كلما ازداد التحريك واضطراب التيارات، وكلما انخفضت درجة الحرارة، ويعبر في أغلب الحالات عن حركية الهدرجة، وكذلك نزع الهيدروجين بمعادلة لنغومر هينشل وود العامة المستخرجة للحالة التي يكون فيها التفاعل الكيميائي على سطح المواد الواسطة هو المرحلة المقررة للعملية، فإذا رمزنا بـ  $K$  للمعاملات الامتزازية، وبـ  $P$  للضغوط الجزئية للمواد المتفاعلة لحصلنا من أجل التفاعل العكوس لنزع الهيدروجين، وعندما يجري امتزاز المادة العضوية في مركز واحد على المعادلة التالية:

$$W = K \frac{P_{AH_2} - \frac{P_A \cdot P_{H_2}}{K}}{1 + b_{AH_2} \cdot P_{AH_2} + b_A \cdot P_A + b_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

وعندما تتفاعل المادة الممتزة كيميائياً مع مركز فعال آخر على السطح، نحصل على المعادلة التالية:

$$W' = \frac{K' (P_{AH_2} - \frac{P_A \cdot P_{H_2}}{K})}{1 + b_{AH_2} \cdot P_{AH_2} + b_A \cdot P_A + b_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

يمكن تبسيط هاتين المعادلتين تبعاً لقيم معاملات الامتزاز، ومن المهم أن نشير هنا إلى أن الامتزاز الكيميائي للناتج  $A$  المنزوع من الهيدروجين أكبر بكثير منه عند كل المركب المشبع  $AH$  والهيدروجين، كما يمكننا في كثير من الأحيان إهمال مخرجي المعادلتين ليس فقط العدد واحد، بل وحدوداً أخرى ما عدا  $b_A P_A$ .

تتم عمليات الهدرجة عادة في ظروف يكون فيها التوازن منزاحاً جداً نحو اليمين، حيث يمكننا عندئذٍ إهمال تفاعل نزع الهيدروجين العكسي، وعلاوة على ذلك فإن ناتج الهدرجة المشبع ذو معامل امتزاز صغير، لذا فإنه لا يدخل عادةً في المعادلة الحركية، وعلى العكس من ذلك يصبح انتشار المادة الأصلية والهيدروجين عند ضغط مرتفع أمراً هاماً مما يعطي المعادلة التالية:

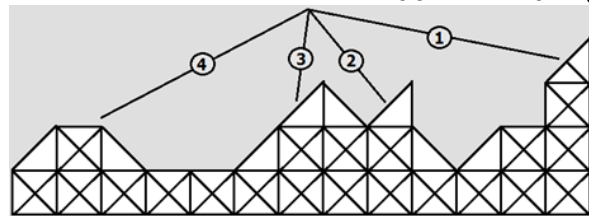
$$W = K \frac{P_A \cdot P_{H_2}}{1 + b_A \cdot P_A + b_{H_2} \cdot P_{H_2}}$$

لا تتوقف سرعة التفاعل عند درجات حرارة معتدلة دون (100 م°) وبحضور وسطاء كالتنكيل التي تمتاز الهيدروجين جيداً على الضغط الجزئي لهذا الأخير، ويبدأ الضغط بالتأثير على السرعة عند ارتفاع درجة الحرارة حيث يكون هذا التأثير بنسبة كسرية في أول الأمر ثم يصبح خطياً.

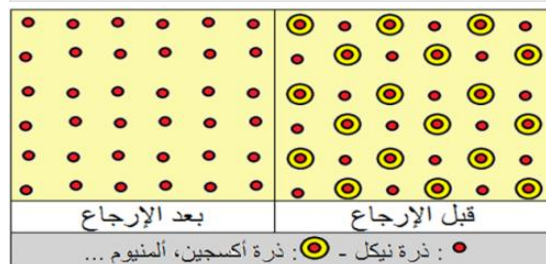
ويلاحظ إيقاف ذاتي للتفاعل من قبل المادة الأصلية غير المشبعة، علماً بأن درجة حرارة التفاعل الظاهرية بالنسبة لهذه المادة يمكن أن تكون كسرية أو صفراً.

6-2- الوسطاء المستخدمة في الهدرجة: الواسطة غير المتجانسة هي المستعملة في عملية الهدرجة، وتعتمد على سطح الوسيط، لذلك من الضروري حتى يكون الوسيط فعال هو أن يكون واسع السطح إذا أبقينا العوامل الأخرى ثابتة، فكلما ازدادت نعومة حبيبات الوسيط كان أكثر فاعلية، وهناك احتمالات كبيرة فيها سطح الوسيط دون أن يكون للوسيط فعالية كبيرة، بشكل خاص فعالية وسيط الهدرجة الناجم عن كون الوسيط غير متجانس، وعدم التجانس المذكور من نوع خاص، ولا يتم الحصول عليه إلا بطرق خاصة بالتجهيز.

وأفضل أساس نعتمد عليه في تفسير الظواهر المرافقة للوساطة غير المتجانسة هو نظرية النقاط النشيطة، والتي وضعها تايلور، وتعتمد على أساس أن للذرات على سطح الوسيط درجات مختلفة من عدم الإشباع، وينتج عن اختلافها في مقدار ارتفاعها عن السطح العام للوسيط، وإلى مقدار ارتباطها مع الذرات المجاورة لها.



فذرات المعدن ذات درجات عدم الإشباع هي التي تتحد مؤقتاً مع الهيدروجين والزيت غير المشبع، وبذلك تؤدي لتقدم تفاعل الهدرجة، وتتألف الذرة غير المشبعة بجمعها للذرات المجاورة لها مركزاً نشيطاً، وتتوقف الفعالية الواسطة لكل ذرة غير مشبعة على مقدار عدم الإشباع كما في الشكل الجانبي.



لا تحضر وسطاء الهدرجة من النيكل مباشرة، وإنما يتم تحضيرها من الاتحاد غير المباشر مع عناصر أخرى كما في أكسيد النيكل، ويمكننا تمثيل العملية كما الشكل الجانبي، إذ نلاحظ بأن الذرات ذات النشاط الكبير للنيكل هي الذرات المتصلبة بالسطح برابطة جاذبة وحيدة لا تبعد إلا خطوة واحدة عن المظهر الغازي، ويرى العلماء أرمسترونغ وهلدتس احتمال انفصال هذه الذرات عن الوسيط بصورة مؤقتة، وذلك عند حدوث الاتحاد الواسطي وعندها يعمل النيكل وهو في الحالة الغازية.

من المعروف أو وسطاء الهدرجة ذات قابلية عظيمة للادمصاص، ولم يلاق الادمصاص والفعالية الوسيطة نجاحاً رغم أن الظاهرتين مرتبطتين إلى حد ما، بسبب التناثر بين النشاط الوسيطي، وبين قابلية الادمصاص. الوسطاء حساسة جداً للحرارة، ويمكننا تعطيل فعاليتها عند درجات حرارة تحت درجة انصهار النيكل المتكثف، وينجم التعطيل عن عملية ترسيب تجعل ذرات النيكل الناتجة النشيطة تتخذ لنفسها أوضاعاً أكثر تماسكاً على سطح الوسيط، وهناك درجة حرارة حرجة يتم فيها إرجاع النيكل إلى الشكل المعدني لأنه ليست هناك فترة طويلة بين درجة الحرارة التي يصبح عندها الإرجاع سريعاً، وبين درجة الحرارة التي يبدأ عندها الترسيب.

ترسب الوسطاء بشكل ماءات النيكل أو كربوناته على الكيسيليوهير *Kieselyuher* (وهو نوع من التراب) يتم إرجاعها في مجال درجات الحرارة (427-538°م)، أما الوسطاء المرجعة حديثاً والتي تختلط بالزيت تكون سريعة الالتهاب بسبب الطبيعة التفاعلية لذرات النيكل غير المشبعة، ولأنها تحتفظ بكثير من الهيدروجين العالق بها من نهاية فترة الإرجاع إذا عرضت للهواء في هذه المرحلة من مراحل تحضيرها، وإذا سمح لها بالتأكسد فإنها تفقد فعاليتها تماماً، لهذا يغطي الوسيط بطبقة من الزيت، وهو ما يفسر السلوك الذي تسلكه الوسطاء على أساس نظرية النقط النشيطة أو نظرية ذرات النيكل غير المشبعة.

يُلبأ لترسيب وسطاء الهدرجة على نوع من التراب المسمى *Dialamaceons* أو مواد أخرى، بشرط أن تكون مساميةً لضمان سهولة ترسيبها.

هناك وسطاء من أنواع أخرى تحضر بمزج خلائط النيكل مع *Dialamaceons* قبل الاستعمال، ويدعم الوسيط بهذه الطريقة لزيادة فعاليتها زيادة كبيرة كما يعدل سلوكه بحيث لا يمكننا الشك في أن هذه المادة الداعمة يجب أن تدخل في تركيب الوسيط، وتحمي المادة الداعمة الوسيط من الترسيب، كما يمكننا إرجاع الوسطاء المدعومة عند درجات حرارة أعلى من درجة الحرارة التي يتم فيها إرجاع الوسطاء غير المدعومة التي من نفس النوع، كما يؤثر وجود الداعمة على تثبيت جزيئات الوسيط وإنتاج جواهر نشيطة من النيكل، ويتمركز النشاط عند المنطقة الواقعة على حدود التماس بين النيكل والمادة الداعمة، أي أنه من الممكن زيادة نشاط وسيط معدني بحضور معدن آخر أو أكسيد معدني لا يقوم بالوساطة إلا إن كان وحيداً.

فضل بعض العلماء أمثال كارل وفوكين وتريستوب محلولاً غروبياً لأسود البلاتين، واستخدم آخرون كلور البالاديوم بنسبة 100.000/1 وبالدرجة 90°م، وبضغط 2 جو فتيين أنه يعطي مردود جيد، وهناك من استخدم النيكل المستحصل عليه بطريقتين:

- من إرجاع أحد أملاحه داخل كتلة الزيت.  
- من إرجاع أحد أملاحه خارج كتلة الزيت ليمزج فيما بعد مع الزيت للحصول على مستحلب، وتبين بالإضافة إلى ذلك أن لكل المعادن فعلاً وساطياً ضعيفاً أو قوياً، ووجد أن النيكل والمعادن الثمينة تملك فعلاً وساطياً أقوى بكثير مما تملكه بقية المعادن.

درس بعض العلماء أمثال أوثينو وأوتامورا والفعالية الوساطية للوسيط الخليط (نيكل - نحاس) في هدرجة الزيوت عندما يحتوي كمية قليلة من الكوبالت أو الحديد أو المنغنيز، واستخدم هذا الوسيط المعقد في هدرجة زيت الصويا النقي (رقم البيود: 127.1، رقم الحموضة: 0.2، رقم التصين: 191.5):

رقم الوسيط	نيكل %	نحاس %	معادن أخرى %
1	75	20	5 % كوبالت
2	20	75	5 % كوبالت
3	75	20	5 % حديد
4	20	75	5 % حديد
5	75	20	5 % منغنيز
6	20	75	5 % منغنيز

ووجدوا أن:

أ- أن أشد الوسطاء فعالية هو:

- الوسيط الحاوي على 75% نيكل عندما يرجع بين 245-275°م.

- الوسيط الحاوي على 75% نحاس عندما يرجع بين 175-195°م.

ب- يسبب وجود النحاس في الوسيط الخليط بصورة عامة خفض درجة الحرارة التي يتم عندها إرجاع الوسيط، لكنه يستنتج من التجارب أن وجود 20% نحاس من الخليط لا يجدي في خفض درجة الإرجاع.

ج- يكون الوسيط الحاوي على 75% نحاس و 20% نيكل شديد الفعالية جداً إذا احتوى على المنغنيز أو الحديد، أما إذا احتوى الكوبالت فإنه يكون خاملاً.

د- تجعل إضافة الكوبالت إلى الوسيط الحاوي 75% نحاس و 20% فعالاً جداً، وتأتي من بعدها إضافة الحديد والمنغنيز.

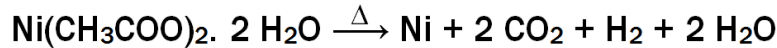
ويتم تحضير الوسيط الخليط بخل كبريتات المعادن في الماء بعد الأخذ بالنسب التي تحقق تركيب الوسيط بحسب الجدول، ثم ترسب بشكل كامل بإضافة كربونات الصوديوم، وتنتهي عملية الترسيب بإضافة كمية زائدة من ماء الصوديوم، نأخذ الراسب بعدها ليغسل ويمزج مع أربعة أمثاله من الكيسيلكو ثم يرشح ويجفف ويطحن وينخل، ويرجع المسحوق الناتج بحذر بتيار من الهيدروجين.

وتبين لأوتينو يوكيموري أن فعل النيكل الوسيط في الهدرجة تحت الضغط المرتفع يشبه فعل وسيط البلاتين بالضغط العادية، ووجد العالم ريتشاردسون أن هدرجة زيت القطن النقي بين الدرجات 40-24 م بواسطة البلاتين ليست تامة كما هي الحال مع النيكل.

ووجد أيضاً أن الهدرجة لدرجة محدودة بالبلاتين تعطي نتاجاً أسهل تأكسداً من ذلك الذي نحصل عليه من النيكل، واستخدم العالم أسكورو لهدرجة زيت فستق العبيد النيكل المحمول على أحجار الخفان، وتمكن بذلك من تحويل كامل حمض الكتان الموجود في ذلك الزيت لحمض الزيت.

### 2-7- بعض طرق تحضير وسطاء الهدرجة:

2-7-1- الطريقة الرطبة لتحضير وسيط النيكل: يحول النيكل إلى ملح عضوي سهل التحلل، ثم يحلل الملح بالحرارة، لتطبق المرحلة الأخيرة عندما يكون الوسيط مغموراً في الزيت، لذلك دعيت بالطريقة الرطبة، ويشترط في هذه الطريقة أن يكون ملح النيكل قابلاً للإرجاع عند درجات حرارة منخفضة دون درجة تحلل الزي، واستخدمت عدة أملاح عضوية للنيكل، ولكن أكثرها استخداماً نملات النيكل الذي يتم تحضيره بمعالجة ماءات النيكل المرسبة أو كربوناته بحمض النمل، وتبدأ نملات النيكل بالتفكك عند حرارة 149 م بحسب التفاعل التالي:



ويتسارع التفكك كثيراً بارتفاع الحرارة لأعلى من 149 م، ويعطي 100 كغ من نملات النيكل 31.8 كغ من النيكل المعدني، وتتم عملية إرجاع نملات النيكل عملياً في أوعية مغلقة خاصة يمكننا التحكم بدرجة حرارتها، ويمكننا العمل مع أي زيت، ولكن أفضلها زيت جوز الهند أو أي زيت آخر عالي درجة الإشباع.

نسبة الزيت إلى النملات غير محددة، ولكن وجد أنه يفضل أن تكون بين 2-4 أجزاء من الزيت إلى جزء واحد من النملات، وبدرجة حرارة 240 م، ويصل زمن الإرجاع لحوالي الساعة أو حتى يبلغ الناتج الحد الأعلى من النشاط، ويتم الإرجاع بإمرار تيار من الهيدروجين على شكل فقاعات خلال مرحلتي الإرجاع والتبريد، وعندما يصبح الزيت فعالاً تبدأ هدرجة الزيت، وفي نهاية فترة الإرجاع يصبح تام الصلابة، وفي حال استعماله كله دفعة واحدة تبرد الكمية المراد استعمالها دفعة واحدة حتى الدرجة 94 م، ثم يضاف الكيسيليكو بنسبة أربعة أجزاء منه إلى جزء من النيكل وزناً، ومن ثم يزاح التراب المتصلب عن الوسيط ليحل محله زيت جديد من ذات نوع الزيت المراد هدرجته، ويمكننا في بعض الأحيان إضافة مزيج الوسيط والزيت المتصلب مباشرة لمفاعل الهدرجة دون تبديل الزيت المتصلب، ولكن نادراً ما تتبع هذه الطريقة في صناعة المنتجات الغذائية لاحتواء الزيت المتصلب على كمية من الحموض الشحمية الحرة، ولأنه يتحلل بواسطة حرارة وسطاء نملات النيكل معطياً بصور انتقائية مأكبات حمض الزيت.

وبما أن فعالية الوسيط تبدأ عند ملامسة الزيت فإننا نتخلص من عملية مزعجة وهي نقل الوسيط المرجع إلى الزيت بمعزل عن الهواء، أما العيوب التي تظهر في الوسطاء النيكلية المرجعة بالطريقة الرطبة فهي احتوائها على جزيئات نيكلية ذات أبعاد غروية صعبة الترشيح بعد انتهاء عملية الهدرجة، ويتم خفض كمية النيكل الغروي بالاعتناء بدرجة حرارة الإرجاع، لذلك يجب أن تعالج الزيوت المهدرجة بواسطة وسطاء مرجعة بالطريقة الرطبة بتراب قاصر، أو تصفيتها لضمان إزالة الوسيط، ويمكننا التخلص من الوسطاء المحضرة بالطريقة الجافة بشكل كامل.

2-7-2- الطريقة الجافة لتحضير وسيط النيكل: تقوم على ترسيب ماءات النيكل وكربوناته على تراب أو مادة يمكننا ترسيحها ومن ثم تحفيها وطحنها، ومن ثم إرجاع المسحوق الناتج بتيار من الهيدروجين عند درجات حرارة عالية من الحرارة، وتختلف طريقة التحضير الجافة عن الرطبة في أن فعالية الناتج الأولية يعتمد على درجة الترسيب والثاني على شروط عملية الإرجاع، وتصبح الوسطاء المرجعة بالحالة الجافة فعالة بعد الإرجاع، وهي بسيطة بالنسبة لعملية الترسيب المتناهية في الدقة.

تعتبر كبريتات النيكل من أرخص أملاح النيكل وأكثرها سهولة في التحضير، لذلك تعتبر مادة خام للوسطاء المرجعة بالطريقة الجافة، لكن تمتاز وسطاء النيكل المرسبة مباشرة من الكبريتات بإنتاج كميات كبيرة من مأكبات حموض الزيت، ولذلك تفضل نترات النيكل على غيرها.



تحضر نترات النيكل بتأثير حمض الأزوت مباشرة، أو بترسيب محلول كبريتات النيكل بقلوي، وحل الراسب بحمض الأزوت، ومن القلويات المستعملة لترسيب الوسيط ماءات الصوديوم، ماءات الأمونيوم، كربونات وثاني كربونات الصوديوم، وتعتبر ثاني الكربونات الأصلح من غيرها. وهناك طريقتا ترسيب للحصول على وسطاء فعالة، وهما:

- الطريقة الأولى: يحل 108.96 كغ من كبريتات النيكل  $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$  في 1.100 غالون من الماء المقطر، ويغلى المحلول، ثم يضاف 27.24 كغ من الكيسيلكوهر، ويحضر في ذات الوقت محلول بإذابة 65.83 كغ من ثاني كربونات الصوديوم في 300 غالون ماء مقطر البارد، ونضيف بعدها المحلول الأخير بانتظام على مدى ساعة أو ساعة ونصف إلى محلول الكبريتات السابق وهو بحالة الغليان الشديد والمستمر، وتضاف بعدها 27.24 كغ أخرى من الكيسيلكوهر، ونواصل الغليان لمدة نصف ساعة أو ساعة أخرى، ويجب أن يكون المحلول في النهاية خفيف القلوية بالنسبة للفينول فتالين، ومن ثم يرشح الراسب ويغمر ثانية في 1000 غالون من الماء المقطر، ويغلى لمدة قصيرة ثم يعاد ترشيحه، وتعاد هذه العملية مرة أو مرتين، ثم يرشح الوسيط ويجفف ويسحق وتراعى في تجفيفه أن يأخذ شكل كعكة هشّة يسهل سحقها بالأصابع بحيث تصبح مسحوقاً ناعماً ذا حجم نوعي كبير، ويتطلب هذا الوسيط إرجاعاً مدته 8 ساعات بدرجة حرارة تتراوح بين 482-510 م، ويحتوي على 24% من النيكل غير المرجع.

- الطريقة الثانية: نحل 12.258 كغ من إيتيرات النيكل في 500 غالون من الماء المقطر، ونضيف إليها 11.35 كغ من الكيسيلكوهر، ونمزج على انفراد 22.7 كغ من ماءات الصوديوم 16 بومييه مع 9.08 كغ من مسحوق الألمنيوم، وبعد أن تهمد الرغوة نضيف 27.24 كغ ثاني كربونات الصوديوم ونتم حجم المحلول بالماء المقطر حتى 300 غالون، ثم نضيف المحلول الأخير لمحلول النيكل على مدى ساعة واحدة، بينما ترفع درجة حرارة المحلول الأخير من 65.5 م إلى درجة الغليان، وليس من الضروري أن ينحل الألمنيوم انحلالاً تاماً خلال هذه العملية، وبعد أن يتم الترسيب يرشح الوسيط الراسب، ويغمر ثانية في الماء ويرشح وغمره ويرشح ويجفف ويسحق، ويحتوي هذا الوسيط الذي يتطلب لإرجاعه حرارة تقارب 540 م يحتوي على 22% من النيكل قبل إرجاعه.

2-7-3- الطريقة الكهربائية لتحضير وسيط النيكل: تُنتج الطريقة الكهربائية للحصول على وسيط ذو فعالية كبيرة وصفات جيدة وانتظام ملحوظ، وتقوم على ترسيب طبقة رقيقة من النيكل على كتلة من الكيسيلكوهر المغمورة في خلية تحليل كهربائي، ويتم الترسيب بإمرار تيار مستمر، والسبب في تقدم هذه الطريقة عن غيرها من طرق الترسيب يمكننا من التحكم بـ  $pH$  وتثبيتها طوال فترة الترسيب، بينما تتغير  $pH$  في الطرق العادية للترسيب التي يضاف فيها محلولاً آخر، وأول من أوجد الطريقة الكهربائية مصنع أمريكي يملكه *Druck & Sieck* باستخدامها خلية لتحليل كلور الأمونيوم وخلات الصوديوم، حيث اعتمدا على مقدره الخلية الكهربائية بالتحكم بدرجة الحموضة بإضافة مادة حمضية باستمرار للتفاعل، كما وجد أن محلول كلور الصوديوم ذو التركيز 2% محلول مناسب للتحليل الكهربائي التفاعلات التي تحدث هي:

- 1)  $2 NaCl \rightarrow 2 Na + Cl_2$
- 2)  $2 Na + 2 H_2O \rightarrow 2 NaOH + H_2$
- 3)  $Cl_2 + Ni \rightarrow NiCl_2$
- 4)  $2 NaOH + NiCl_2 \rightarrow Ni(OH)_2 + 2 NaCl$

أما المغطس فيعاد تكوينه نظرياً، ولكن يتلون النيكل تلوناً طفيفاً ما يؤدي لانفصال شوارد الكلور عن المحلول تاركاً كمية زائدة من شوارد الصوديوم، وهو ما يجعل المحلول تاركاً كمية زائدة من شوارد الصوديوم، ليصير المحلول قلويّاً بالتدريج، ويقاوم ميل المحلول إلى القلوية بإضافة بعض الحموض باستمرار، وتبين بأن غاز الكربون مادة حمضية مناسبة للتحكم في درجة الحموضة، وذلك بانطلاقه على شكل فقاعات من أسطوانة توضع في أسفل الحوض طوال العملية وبمعدلات ضخ محددة.

ويستخدم كمصعد لوح من النيكل المرسب كهربائياً، أما المهبط فعبارة عن ألواح لها ذات حجم لوح النيكل (أو أي مادة غير قابلة للصدأ)، ويمرر تيار مستمر فتخضع فرق الطاقة وبشدة مرتفعة من خلال الحوض بسرعة كافية بحفظ الشدة بحيث تقارب 0.06 أمبير/سم<sup>2</sup> على وجهي لوح النيكل، ويسخن المغطس أثناء العملية حتى الدرجة 50 م، ويحرك كي يبقى الكيسيلكوهر هو المضاف إلى المغطس بنفس كمية النيكل المراد ترسيبه معلقاً في المحلول. ويرشح الوسيط عند انتهاء عملية الترسيب ويغسل بالماء لإزالة كلور الصوديوم ويجفف ويسخن ويرجع بالطريقة الجافة لمدة 4 ساعات تقريباً.

2-7-4- تحضير وسيط خليط النيكل: ابتكر العالم راني وسيطاً أصبح استعماله واسع الانتشار في جميع عمليات الهدرجة التجارية المختلفة لهدرجة الزيوت، ويتم تحضير الوسيط بمزج النيكل والألمنيوم بنسبة 1:1 وزناً، ليسحق ناعماً بعد تبريده وليحضر للاستعمال بالطريقة التالية:

نضع في وعاء مفتوح كمية زائدة من ماءات الصوديوم ذات التركيز 20%، ثم نضيف إلى هذا المحلول وبيبط كمية من الخليطة المسحوقة، ونتابع الإضافة حتى الوصول لدرجة حرارة الغليان والפורان خارج الوعاء، وينتج عن التفاعل بين ماءات الصوديوم والألمنيوم حرارة عالية بحيث تتمكن من الاستغناء عن التسخين أثناء إضافة المسحوق، ويجب التخلص من الهيدروجين المنطلق أثناء التفاعل بطريقة صحيحة.

تسخن محتويات الوعاء بعد انتهاء التفاعل إلى الدرجة 120 م° لمدة 2-3 ساعات، ونحصل بنهاية العملية على الوسيط على شكل عجينة تكاد تكون من النيكل الخالص لكون الألمنيوم على شكل ألومينات الصوديوم، وتزال بالغسل المتكرر بالماء البارد، ويجب أن يكون الغسل تاماً لأن أدنى تركيز يتركه القلوي في الوسيط يشكل كمية من الصابون عند وضعه بالزيت تكفي لإحداث التسمم.

وبعد انتهاء الغسيل تزال آخر كمية من الماء الغاسل باعتناء، وتغطي العجينة المتخلفة وتسخن تحت الفراغ لتجفيفها واستبدال الماء الواقى بالزيت، والوسيط سريع الالتهاب جداً، ولذلك يفقد فعاليته إذا جفف دون أن يحفظ بالهواء، ويشكل الوسيط الناتج جزيئات كبيرة سهلة الترشيح، ويضاف الكيسيلكوهر إلى العجينة الزيتية النيكلية بعد تجفيفها، ويعطينا وسيط راني زيوتاً مهدرجة تشبه التي نحصل عليها باستعمال الوسطاء الجيدة المرجعة بالطريقتين الجافة والرطبة، وهو قليل الفعالية بالمقارنة مع أجود الوسطاء المرجعة، لكنه كثير الاستعمال لبساطة الطريقة التي يكتسب بها فعاليته، ولا يتطلب استعمال أفران إرجاع معقدة بل لا يحتاج إلى الماء المقطر لتحضيره.

**2-8- تسمم الوسيط:** تعتمد فعالية الوسيط على وجود عدد قليل نسبياً من الذرات النشيطة، أي المراكز الفعالة، ولذلك يحرص على أن يأتي إلى هذه المراكز الفعالة الهيدروجين والغليسريدات دون أن تأتي إليها الشوائب التي قد تكون موجودة، وإن لم يستطع الوسيط أن يزيل هذه الشوائب في الحال، وبقيت لاصقة بالمراكز الفعالة فإنها تتكاثف تدريجياً على سطح الوسيط مشبعة ذراته بالسموم، وقد يسبب وجودها في المواد التي تستطيع أن توقف نشاط الوسيط بهذه الطريقة بتسمم الوسيط، وقد يسبب وجودها في المواد المتفاعلة إزعاجاً حتى ولو كانت على شكل آثار طفيفة، وذلك لأن كمية الوسيط تكون دائماً صغيرة بالنسبة إلى المواد المتفاعلة، والجزء الفعال من الوسيط هو بدوره صغير بالنسبة للوسيط بأجمعه.

وقد يكون تفاعل التسمم غير قابل للعكس ما يسبب دوام تعطل الوسيط، وقد يكون قابل للعكس عندما تتمكن من إزالة المواد السامة تحت شروط خاصة ليستعيد فعاليته الأصلية، ويحدث هذان النوعان من التسمم في هدرجة الزيوت، وتعتبر مركبات الكبريت الغازية  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$ ,  $SO_3$  من بين السموم الشديدة للوسطاء النيكلية، وهذه المركبات ذات تأثير كبير على تفاعل الهدرجة، فقد نجدها كشوائب مع الهيدروجين الخام المحضر بطريقة الحديد وبخار الماء، ولأن الوسطاء النيكلية تمتصها بسرعة وتتسمم تسمماً غير قابل للعكس.

وتتفق التجارب التي أجريت على تسمم الوسطاء النيكلية مع نظرية النقطة النشيطة التي تتعلق بتركيب الوسيط وكمية الكبريت اللازمة لتسمم الوسيط تتناسب طردياً مع درجة فعاليته وكمية الكبريت اللازمة لإحداث تسمم عام في حالة الوسطاء الجديدة، وأعظم مما ينتظر بالرغم من أن النيكل الفعال ليس إلا جزءاً ضئيلاً بالنسبة للسطح الكلي، فلا يمكننا تعطيل الوسطاء الشديدة الفعالية إلا إذا أعطيت 3 أو 5 غ من الكبريت لكل 100 غ من النيكل، وقد بينت التجارب التي أجراها *Altone Bacley* على المركبات  $CS_2$ ,  $H_2S$ ,  $SO_2$  وكمية الكبريت اللازمة لتعطيل وسيط ما هي ثابتة بغض النظر عن نوع المركب الذي اشتقت منه، غير أن حرص الوسيط على تنوع شكل الكبريت يتزايد في هذه المركبات بحسب الترتيب الذي رتبته به.

ويلاحظ أنه يمكن أن ينتج التسمم بالكبريت من المركبات الكبريتية الموجودة في الزيت وإن كان ذلك نادراً، أو من المركبات الكبريتية المرافقة للهيدروجين المستعمل لإرجاع الوسيط إن كان الوسيط من النوع الذي يحتاج إلى الإرجاع بالهيدروجين، وكذلك يمكن أن يكون الوسيط نفسه مصدراً للكبريت في شروط خاصة تكفي لإحداث التسمم، إذ أنه في حالة ترسيب الوسيط من كبريتات النيكل على شكل ماءات أو كربونات النيكل لا بد من أن يترسب بعض النيكل على شكل كبريتات النيكل الأساسية العديمة الانحلال نسبياً، ولذلك من الصعب تنظيف الوسيط منها، ويتم إرجاع الكبريتات إلى الكباريت أثناء إرجاع هذه الوسطاء التي تتحد بالنيكل الفعال مسممة الوسيط.

إلى جانب ذلك نجد غاز أول أكسيد الكربون  $CO$  كمسمم يتفاعل عكوس، ونجده عادة كشائبة بكميات قليلة للهيدروجين المحضر بطريقة الحديد وبخار الماء، ويكون امتصاص  $CO$  أبطأ من امتصاص المركبات الكبريتية عادةً، ويمكننا التخلص من التسمم واستعادة فعالية الوسيط بإيقاف عملية الهدرجة وتحريك الوسيط والزيت تحت الفراغ لفترة بسيطة. ويرتبط التأثير السام لأول أكسيد الكربون بشكل كبير على شروط العمل، وبخاصة درجة حرارة عملية الهدرجة، فإن جرت الهدرجة بحرارة تقارب 205 م° فإنه لن يسبب إبطاء العملية إن كان تركيزه بحدود 0.5% من غاز الهيدروجين، ويزداد تأثيره بشكل ملحوظ مع انخفاض درجة الحرارة حتى إذا ما بلغت 150 م° فإنه يصبح من المتعذر



الهدرجة بهيدروجين يحتوي على 0.1% من أول أكسيد الكربون بدون تفريغ مفاعل الهدرجة، كما أن التأثير السام لـ CO يزداد بانخفاض ضغط الهيدروجين.

ومعظم الغازات الأخرى التي قد تشوب الهيدروجين مثل  $O_2$ ,  $CO_2$ ,  $N_2$  ليست سامة بالنسبة للوسيط، لكنها قد تتسبب ببطء العملية، وكذلك فليس لكميات غاز الماء الصغيرة الموجودة في الهيدروجين تأثير سام، ولا يعرف إلا القليل عن شوائب الزيوت الطبيعية التي قد تسمم الوسيط، ويظهر أن للحموض الدسمة الحرة تأثير ضئيل أو معدوم على نشاط الوسيط، كما أنه لا تأثير سام للجزيئات الملونة لأنه لا توجد علاقة بين لون الزيت واستعداده للهدرجة، ومما لا شك فيه أنه توجد في معظم الزيوت الخام بعض سموم الوسيط بكميات تقل أو تكثر من مصدرٍ لآخر.

ويعتبر الصابون القلوي من أشد سموم الوسيط، ومن أهم المواد التي اختبرها أوبينو صابون كلٍ من:  $K$ ,  $Na$ ,  $Li$ ,  $Mg$ ,  $Ba$ ,  $Fe$ ,  $Cr$ ,  $Zn$ ,  $Cd$ ,  $Pb$ ,  $Hg$ ,  $Bi$ ,  $Sn$ ,  $Au$ ، ماءات النحاس، موليبيدات الأمونيوم، حمض البور، حمض الزرنيخ، حمض كلور الماء، حمض الغليكول، حمض الحماض، حمض السكسينيك، حمض النمل، حمض الليمون، أملاح الطرطرات للمعادن  $Fe$ ,  $Zn$ ,  $Pb$ ,  $Au$ ، وأشباه المعادن  $S$ ,  $P$ ، المواد الزلالية، النشاء، المورفين، سيانيد البوتاسيوم، سيليكات الألمنيوم.

كما أنه وجد أنه ما من تأثير سام للمواد: صابون كل من  $Ni$ ,  $Al$ ,  $Sy$ ,  $Ca$ ,  $Mn$ ,  $Cu$ ,  $Ag$ ,  $Pt$ ، خلات النيكل وزبداته ولبناته وحماضاته وسوكسيناته، حمض التنغستين، الحموض الدسمة لـ  $Cu$ ,  $Al$ ,  $Zn$ ,  $Sn$ ,  $Ni$ ، الهيموغلوبين، الغليكوجين، ومن المحتمل أن تعتمد الحياة الفعالة للوسيط على مقدرته على امتصاص السموم من الزيت، ويظهر أنه لا بد من وجود آثار بسيطة من المواد السامة مهما اتخذ من إجراءات لتصفية لزيت، حتى لو كان الزيت مؤلفاً من غليسريدات خالصة فمن الممكن أن يحدث شيئاً من التسمم بسبب تشكل مواد ناتجة عن بعض تفاعلات الأكسدة، ومن ثم ادمصاصها، أو بسبب تكون بعض منتجات تحلل الزيت.

وقد يكون للتسمم الجزئي للوسيط تأثير آخر في خواص الوسيط الأخرى، إلى جانب تأثيره في نشاطه، فتميل الوسطاء المتسممة بالكبريت مثلاً أن تكون أكثر انتقاءً من الوسطاء غير المتسممة، فهي تحول حمض الكتان إلى حمض الزيت بسرعة، ولكنها تعجز أحياناً عن تحويل حمض الزيت إلى حمض الشمع، وتميل الوسطاء المستعملة لتشكيل كميات كبيرة من الحموض المشبعة أو للهدرجة غير الانتقائية.

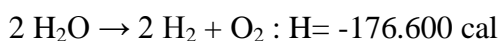
## الفصل الثالث

### الهيدروجين

**1- مقدمة:** يعتبر استحضار غاز الهيدروجين هام جداً في الصناعة الكيميائية، إذ يستعمل بالإضافة لهدرجة الزيوت النباتية في اصطناع النشادر وهدرجة النفط والفحم.

**2- تقنيات تحضير الهيدروجين:** من أهم المواد المستعملة لاستحضار الهيدروجين، نجد:

1. من تحليل الماء كهربائياً.
  2. من الفحم بتفاعل غاز الماء.
  3. من الفحم بفصله عن غازات أفران التوكويك.
  4. من تكسير الغازات الطبيعية مع أو بدون بخار الماء.
  5. بطريقة الحديد وبخار الماء.
  6. مواد أخرى كمنتجات ثانوية أثناء استحضار غاز الكلور مثلاً.
- 1-2- تحليل الماء كهربائياً:** يقود تفكك الماء كهربائياً للحصول على غاز الهيدروجين النقي:



ويستوجب الحصول على الهيدروجين النقي بهذه الطريقة أن تكون الطاقة الكهربائية رخيصة، ويمكننا تصنيف الخلايا المستعملة لهذا الغرض إلى نوعين: الخلايا ذات الحاجر والخلايا ذات الجرس.

يوجد في الخلايا ذات الحاجر يفصل المسريين السالب عن الموجب، ويستعمل ككهرليت في هذه الخلايا محلول ماء الصوديوم 20% أو محلول ماء البوتاسيوم 25%، وينتج عن هذه الطريقة الأكسجين كمنتج ثانوي يجب تعلقه وحفظه.

**2-2- تحضير الهيدروجين من غاز الماء:** يستخدم الفحم وبخار الماء في هذه الطريقة كمواد خام، ولذلك يتم بناء وحدة الاستحضار بمكان تواجد الفحم، وتقود المرحلة الأولى من هذه العملية للحصول على الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون من فحم الكوك بحسب المعادلات التالية:

- 1)  $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 96.630 \text{ cal}$
- 2)  $\text{C} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 67.410 \text{ cal}$
- 3)  $\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 - 31.180 \text{ cal}$

ينفخ الهواء في طبقات الفحم أولاً فترتفع درجة حرارته حتى 1000-1100 م° ويتوهج، ثم يوقف ضخ تيار الهواء ويمرر بخار الماء بدلاً عنه فتحصل المعادلة رقم 3، وبما أن التفاعل ماص للحرارة تنخفض درجة حرارة الفحم حتى الدرجة 900 م°.

يوقف تيار بخار الماء عند هذا الحد وتعاد الدورة من جديد بإمرار الهواء مدة دقيقتين ومن ثم إتباعه ببخار الماء لمدة 5-6 دقائق، وتؤخذ الغازات الساخنة من أفران التفاعل إلى المراجل للاستفادة من حرارتها في الحصول على بخار الماء. وأخيراً يترك الغاز الناتج عن المعادلة 1 ليتقلت في الجو، بينما يمرر مزيج الغاز الناتج من المعادلة بحرارة 65 م° تقريباً، ويمكننا تخلص الغاز الناتج من الكبريت المرافق بإمراره في محلول كربونات الصوديوم، ثم أخذ الغاز للخرن قبل تحويله. ويرتكز التحويل على عملية تعرف بتفاعل غاز الماء:



**2-3- تحضير الهيدروجين من غاز أفران التوكويك:** تستعمل هذه الطريقة بكثرة في أوروبا، ويحتوي الغاز الناتج من تحويل الفحم إلى كوك حوالي 50% من الهيدروجين، ويمكننا تخلص الغاز من مركبات الكبريت والنشادر وثنائي أكسيد الكربون بواسطة الماء تحت الضغط، ويمرر الغاز النقي والجاف خلال وحدة تمييع حيث تتميع جميع الغازات عدا الهيدروجين، وينتج في النهاية هيدروجين مشوب بقليل من الأزوت.

**2-4- تحضير الهيدروجين من الغاز الطبيعي:** ويتم بتفاعل الغاز الطبيعي مع بخار الماء:

- 5)  $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3 \text{H}_2 - 940.500 \text{ cal}$
- 6)  $\text{CH}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4 \text{H}_2 - 394.440 \text{ cal}$

يحصل التفاعلان سوياً وهما تفاعلان متوازنان، ويبين مبدأ لوشاتولييه بأن ارتفاع درجة الحرارة أو زيادة بخار الماء يزيج التوازن نحو اليمين، ويرجع  $\text{CO}_2$  إلى  $\text{CO}$ ، وبالتالي ينبغي تأمين الحرارة اللازمة لهذا التفاعل، ويمكننا تحقيق ذلك بتسخين الأنابيب التي يحصل فيها التفاعل من الخارج أو بمزج الهواء مع الغاز بحيث يؤدي احتراق قسم من الغاز

لتأمين الحرارة اللازمة أو بتسخين الوسيط بمنتجات الاحتراق قبل إمرار مزيج غاز الميثان وبخار الماء عليه، وما يجري إنجازه عملياً جعل التفاعل 5 يتم بسرعة ثم تحويل  $CO$  إلى  $CO_2$  بتفاعل غاز الماء. تؤمن الحرارة اللازمة للتفاعل الأول بينما يؤمن تفاعل غاز الماء حرارته بنفسه باعتباره تفاعل ناشر للحرارة، وتقوم شركة ستاندرد للزيوت *Standard Oil Company* بالحصول على الهيدروجين الذي يلزمها للهدرجة بإمرار الغاز الطبيعي أو غاز التكسير ممزوجاً مع 50% من بخار الماء من خلال طبقة وسيط من النيكل أو الكوبالت النشط والموجود في الأنابيب الفولاذية المسخنة من الخارج حتى الدرجة 900°م، وتضاف للمزيج الغازي كمية إضافية من بخار الماء حتى تنخفض درجة الحرارة حتى 300°م، ثم يمرر الغاز فوق وسيط عند الدرجة 450°م لتحويل أول أكسيد الكربون لثاني أكسيد الكربون.

يحتوي الغاز الناتج حوالي 2% من الميثان غير المتحول، ويمكن أن تكون عملية التحويل أكمل برفع درجة الحرارة وخفض معدلات تدفق الغاز من خلال طبقة الوسيط.

يزاح غاز  $CO_2$  بواسطة أساس عضوي مثل الايتانول أمين أو ثلاثي الايتيلين رباعي الأمين، ويعتبر غاز الهيدروجين المحضر بهذه الطريقة صالحاً لهدرجة البترول أو الفحم فقط، ولذلك تجري له عملية تنقية إضافية.

2-5- تحضير الهيدروجين بتكسير الغاز الطبيعي: ويتم وفق التفاعل على الشكل:



يبنى مفاعل التكسير من الفولاذ الميطن بالأجر الحراري، ويسخن المفاعل حتى الدرجة 1100°م، ثم يمرر فيه الغاز الطبيعي فقط، وتتابع عملية التكسير حتى تنخفض درجة الحرارة حتى 900°م تقريباً لتتخفض سرعة التفاعل في هذه الدرجة بشكل كبير جداً.

يترسب قسم من الكربون الناتج عن عملية التكسير على الأجر، ولذلك يتم حرقه بالهواء، وبذلك ترتفع حرارة الأجر ثانية إلى الدرجة 1100°م، يمرر الغاز الذي يحتوي 70% هيدروجين خلال الماء حيث يمكن التخلص من الكربون والقطران وبعض الشوائب الأخرى.

ويمرر الغاز بعد تخليصه من الأبخرة المرافقة له وثاني أكسيد الكربون في وحدة التميع حيث تتميع جميع الغازات عدا الهيدروجين.

2-6- تحضير الهيدروجين بطريقة الحديد وبخار الماء: تحضر الولايات المتحدة الأمريكية معظم الهيدروجين الذي تستهلكه في هدرجة الزيوت بطريقة الحديد وبخار الماء، وهذه الطريقة أقل كلفة من طريقة التحليل الكهربائي للماء، سواءً من حيث التكاليف البدائية للمصنع أم من حيث تكاليف العمل الصناعي اللاحق، والمعامل المنتجة بهذه الطريقة أكثر اقتصادية إن كان إنتاجها لا يقل عن 2500 قدم مكعب/ ساعة.

وكان العائق الرئيس في انتشار هذه الطريقة كثرة شوائب الهيدروجين نسبياً، غير أنه بالإمكان تطبيق عمليات تنقية لاحقة.

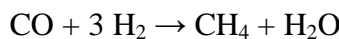
وتقوم هذه الطريقة على أكسدة كتلة من الحديد الخام، ومن ثم إرجاعها بالتناوب بواسطة الهيدروجين وأول أكسيد الكربون الناتج عن إرسال البخار على فحم الكوك المسخن، أما الأكسدة فتتم بإرسال تيار بخار ماء شديد الحرارة على كتلة الحديد فيتحد البخار بالحديد المرجع سابقاً وينطلق الهيدروجين، لتتبعها بعمليات تنقية للهيدروجين المنطلق.

3- تنقية الهيدروجين: تعتبر عملية تنقية الهيدروجين عملية مستقلة عن تقنيات إنتاجه، لأن عمليات التنقية مستقلة عن طرق استحضاره.

ويزال غاز الفحم بامتصاصه بمحاليل قلوية أو أمينات بأبراج خاصة لهذه الغاية، وطريقة الأمينات أقل كلفة من طريقة القلويات، على الرغم من أن كميات محدودة من الصود الكاوي لا تعتبر إسرافاً في المصانع الصغيرة حتى لو لم يستفاد المصنع من منتجات التعديل. وتزِيل التنقية بالقلويات جميع الشوائب باستثناء بعض آثار كبريت الهيدروجين، كما لا يُشكّل وجود آثار لغاز الفحم على عملية الهدرجة، لأن هذا الغاز لا يعتبر سماً للوسيط، لكنه يضعف فعالية الهيدروجين.

أما لإزالة غاز أول أكسيد الكربون  $CO$  فنجد ثلاث تقنيات، أكثرها تطبيقاً تقنية أكسدة أكسيد الكربون الموجود ببخار الماء عند درجات حرارة مرتفعة بوجود وسيط، ليصار لامتصاص غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج بالقلويات، ويجب أن تكون إزالة أول أكسيد الكربون تامة، وذلك لأن الهيدروجين الحاوي على بضع أجزاء من الألف بالمئة يسمم الوسيط المستخدم للهدرجة بشكل ملحوظ إن جرت عمليات الهدرجة عند درجات حرارة منخفضة، لذا فإننا غالباً ما نلجأ لتطبيق عملية الأكسدة ببخار الماء على مرحلتين للتأكد من تمام إزالة أية آثار من  $CO$ .

أما الطريقة الثانية للتخلص من أول أكسيد الكربون فنقوم على هدرجته وتحويله لغاز الميثان العديم التأثير على وسطاء الهدرجة، وباستخدام غاز النيكل كوسيط:

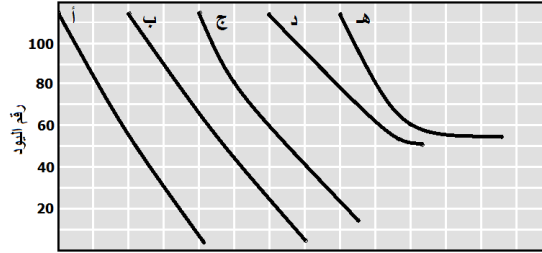


وهذه العملية سهلة التطبيق، ومن سيئاتها أنها تنتج غازاً آخر تصعب إزالته من مزيج الهيدروجين مع الميثان، وإن كان لا يسمم الوسيط، لكن قد يسبب تراكمه في المفاعلات المغلقة إزعاجاً، ومن سيئاتها أيضاً استهلاكها هيدروجيناً يبلغ ثلاثة أضعاف حجم أكسيد الكربون المتفاعل معه، ومن حسناتها إزالة أكسيد الفحم بصورة تامة. ويجب أن نلاحظ مدى أهمية الإزالة التامة لكبريت الهيدروجين والمركبات الكبريتية العضوية لنجاح هدرجة أكسيد الكربون منعاً لتسمم وسيط النيكل وفقدانه فعاليته.

وتتلخص الطريقة الثالثة بمزج الهيدروجين الخام مع ضعفي الأكسجين اللازم لأكسدة أكسيد الكربون، ومن ثم إمرار المزيج فوق وسيط من أكاسيد الحديد والكروم والسيزيوم المسخن حتى حرارة 235°م، ليتحد أكسيد الكربون مع الأكسجين ويتحول بأكمله لثاني أكسيد الكربون، ويساعد بخار الماء الموجود في الغاز على إنجاز هذه العملية، وهذه الطريقة لا تبق في الهيدروجين غازاً خاملاً، لكنها قد تسبب خسارة ضئيلة من الهيدروجين، وصعوبة التطبيق لصعوبة ضبط الكمية المضافة من الأكسجين وضبط احتراقها، ولما كان غاز كبريت الهيدروجين بالغ السمية على وسيط الهدرجة توجب إزالته تامة من الهيدروجين المستخدم لهدرجة الزيوت.

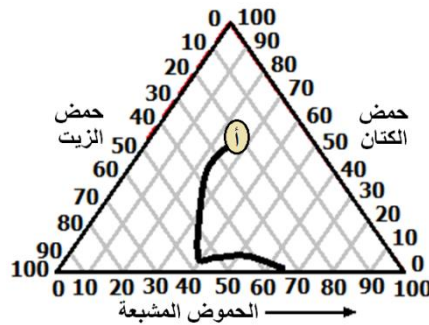
## الفصل الرابع الصفات العامة لتفاعل الهدرجة

**1- مقدمة:** بما أن هدرجة الزيت تتم بسلسلة من التفاعلات، فلا يمكننا ترتيب محدد للتفاعل بصورته العامة، ومن الجدير بالذكر هنا أن هناك علاقة بين سرعة الهدرجة ومقدار عدم إشباع الزيت، والواقع أننا نرى تناسباً بين سرعة الهدرجة ودرجة عدم إشباع الزيت بمختلف الشروط، كما نرى تأثير تفاعلات الهدرجة بشروط الهدرجة المختلفة:



ونحصل بجعل لوغاريتم الرقم اليودي كتابع لزمن الهدرجة على مستقيم للتفاعل وحيد الجزئية كما في المنحني (ب)، ونحصل على منحنيات مشابهة للمنحني (ب) تحت الشروط العادية من الضغط والتحرك وتركيز الوسيط، وبدرجة حرارة منخفضة أو معتدلة أي دون 150 م°، أما عند درجات الحرارة العالية فنحصل على منحني مشابه للمنحني (ج) لأن ارتفاع درجة الحرارة يجعل من الهدرجة أسرع في المراحل الأولى منها عنها في المراحل الأخيرة. وبمعنى أن تحول حمض الكتان لحمض الزيت أسرع بكثير من تحول حمض الزيت لحمض الشمع، أما المنحني (د) فيكاد يكون مستقيماً، أي أن له سرعة خطية، وغالباً ما نحصل على هذا النوع من المنحنيات عند هدرجة زيوت مشبعة نسبياً كشحوم الحيوانات، ونجد هذا النوع من المنحنيات أيضاً في الهدرجة السريعة جداً، والتي تتم بوجود وسيط عالي التركيز حيث تعتمد سرعة الهدرجة على سرعة انحلال الهيدروجين في الزيت. ونرى المنحني (د) إما عند الهدرجة التي تتم بدرجات حرارة عالية أو بوجود وسيط منخفض التركيز، أو بالهدرجة ضمن شروط تؤدي لإنتاج جزء مستمر بطيء أثناء التفاعل.

أما المنحني (هـ) فيمثل الهدرجة بوجود وسيط من كبريتات النيكل الذي يتسم ذاتياً، ويمكننا إيضاح سير عملية الهدرجة بواسطة الأشكال المثلثية من حيث تركيز الحموض الدسمة للزيت المهدرج، وأول من اقترح ذلك مورد ايغرتوفا اروسيل، كما في الشكل التالي لزيت بذرة القطن، ويمثل هذا المثلث ثلاثة أصناف: حموض مشبعة وحمض الكتان وحمض الزيت، ويمثل كل تركيب بنقطة واحدة، ويكون معنا في هذه الحالة تركيب الحمض غير المهدرج من زيت بذرة القطن 25% و 25% حمض الزيت و 50% حمض كتان، حيث يمثل التركيب النقطة أ على الشكل:



ويبين الجدول التالي تركيب منحنيات القربنتين:

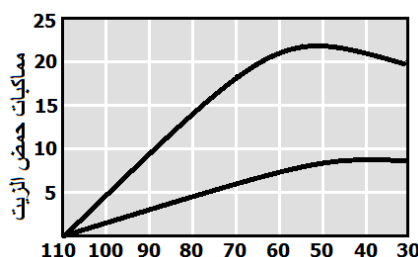
التركيب المئوي للحموض الدسمة				شروط الهدرجة
الكتان	الزيت	المشبعة	رقم اليود	
8.0	56.0	27.0	70	انتقائية
12.5	52.5	33.5	70	غير انتقائية
1.5	67.0	31.5	60	انتقائية
8.5	52.5	38.5	60	غير انتقائية

أما الهدرجة في حالة الزيوت الأخرى التي يدخل في تركيبها حمض الزيت والكتان، ومن هذه الزيوت زيت عباد الشمس والصويا والفول السوداني...، تكون كمية الحموض المشبعة أقل من الكمية الموجودة في زيت بذرة القطن لهذا فهي تحتوي بعد الهدرجة كمية أكبر، وكمية أقل من حمض الكتان وكمية من الحموض القليلة الإشباع إلى أقل قيمة يودية.

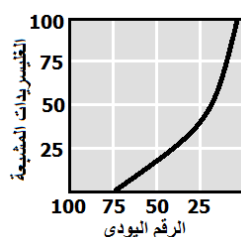
ويبين الجدول التالي فرق التركيب في بذرة القطن وزيت الفول السوداني المهدرجين تحت نفس الظروف وإلى قيمة يودية مشتركة:

التركيب المئوي للحموض الدسمة			شروط الهدرجة	الزيت
الكتان	الزيت	المشبعة		
4.0	46.5	31.5	انتقائية قليلاً	قطن
/	72.5	27.5	انتقائية قليلاً	فول سوداني
8.0	56.0	36.0	غير انتقائية	قطن
3.0	67.0	30.0	غير انتقائية	فول سوداني
12.0	48.5	39.0	غير انتقائية نهائياً	قطن
6.0	61.0	33.0	غير انتقائية نهائياً	فول سوداني

لم نفرق في البحث السابق بين حمض الزيت العادي ومتماكبات حمض الزيت المتكونة خلال عملية الهدرجة، إذ تصل كمية متماكبات حمض الزيت حدها الأعظمي بسرعة خطية كبيرة أو صغيرة لتتناقص بعدها، ويمثل الشكل التالي الخطوط البيانية لكمية حمض الزيت المتشكلة أثناء هدرجة زيت القطن كتابع للرقم اليودي:

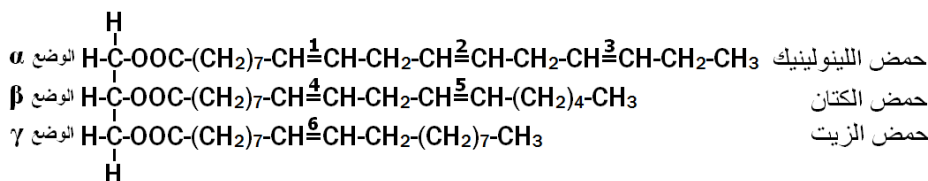


تتأثر متماكبات حمض الزيت بالشروط المتغيرة لعملية الهدرجة، ومن بين الدراسات التي تبحث في تغيير الشروط على هدرجة الزيوت دراسات موروريغنتروفان ارسول ويتشارسون وغيرهم. نجد أنه من الصعوبة تتبع سير الهدرجة حسب طريقة تقدير الغليسريدات البسيطة لنقص الأساليب المتبعة، ولكن يمكن تتبع سير الهدرجة بتتبع الحموض الشحمية. إلا أن طريقة هالدتس لتقدير الغليسريدات المشبعة إشباعاً تاماً هي وسيلة مرضية لتعليل الزيادة الحادثة في هذه الطبقة الخاصة من الغليسريدات عندما تبدأ الهدرجة. وتمكن هلدتس من اختبار عدد من الشحوم أثناء سير الهدرجة إذ قام باختبار كمية الغليسريد المشبع بصورة تامة، ونرى في الشكل التالي المعلومات التي أوردها العالمين السابقين:



## 2- تأثير مختلف العوامل على عملية الهدرجة:

2-1- تأثير التركيب الغليسيدي: نظراً لاختلاف خواص الغليسيريد، ولاحتماء كثير من الحموض الدسمة على عدة روابط مضاعفة، لذا يتم تفاعل الهدرجة على أكثر من موقع على السلسلة الدسمة، ويمكننا تبيان ذلك من الطرق التي تمت بها عملية الهدرجة من جزيئة غليسيريد عدلت وظائفها الثلاث بحمض الزيت واللينولينيك:



وبما أن الهيدروجين ينضم أولاً على السلسلة الأقل إشباعاً، لذا سينضم أولاً لحمض اللينولينيك ما يجعل من الهدرجة عملية انتقائية، لينضم بعدها لحمض الكتان فحمض الزيت، ومن هنا نجد تنوعاً في منتجات الهدرجة بسبب الانتقائية الناتجة عن تنوع درجات الإشباع.

كما نجد أن التعقيد في عملية الهدرجة بسبب انتقائية عملية الهدرجة ما بين المواقع ألفا وغاما الخارجيين وبيتا الداخلي.

وقد ينتج التعقيد الثالث من ميل الهدرجة لتشكيل متماكنات الحموض بخواص تختلف عن خواص الحموض الأصلية، والتي قد تماثلها في درجة عدم الإشباع، إذ نجد تناسباً عكسياً بين ميل الرابطة المضاعفة للهدرجة بين بعدها عن الطرف السائب لسلسلة الحمض الدسم، لذا نجد أن روابط حمض اللينولينيك تميل للهدرجة وفق الترتيب 3-2-1، أما في حمض الكتان فيتم وفق الترتيب 5-4، وهدرجة الروابط على النحو الذي يعطي حمض كتان نوعي بعيار 9-10-13 من حمض اللينولينيك وحمض الزيت ذي العيار 9-10 من حمض الكتان، إلا أن بعض الهدرجة تحدث بطريقة معاكسة، ومثال ذلك أن هدرجة الرابطة 12:13، مع العلم بوجود حموض مماكبة بالوضع التي تهرج أكثر من رابطتين، إلا أن المعلومات عنها قليلة.

ومن الواضح أن تشكل مواد صلبة من حمض الزيت قد يكون لأحد السببين:

1. هدرجة الروابط المضاعفة البعيدة عن الطرف السائب لسلاسل الحمض الدسم.
2. وضعية وهندسة حمض الزيت المتشكل سابقاً.

ولمتماكنات حمض الزيت أهمية كبيرة بالنسبة للعامل في عمليات الهدرجة تأثير الأنواع ذات درجات الانصهار العالية على قوام الشحوم المهدرجة ومتماكنات حمض الزيت تنتج صابوناً رصاصياً لا ينحل في الايتر والغول البارد، وإذا ما ذكر احتواء شحم على مماكب حمض الزيت فذلك يعني ببساطة الحموض غير المشبعة التي توجد في الصابون الرصاصي غير الحلول.

تختلف خواص متماكنات حمض الزيت السائلة أو المنخفضة درجة الانصهار عن خواص حمض الزيت الأصلي، ومنها خواص الأكسدة، أي استعدادها الأكبر للأكسدة، ومن الصعب تمييز هذه المتماكنات ما بين مقرونة ومفروقة. ولا تعتبر الهدرجة سبباً في إعادة ترتيب جذور الحمض الدسم الموجودة في الغليسيريدات، ومن الأمور التي تثبتتها التجربة أن تغير شروط الهدرجة بما في ذلك درجة الحرارة والضغط... لها تأثير على انتقائية الهدرجة وعلى كمية مماكب حمض الزيت المتشكل، وبالتالي يعين المماكب صفات المادة المهدرجة الناتجة إلى حد كبير.

بما أن الهدرجة تحدث أولاً في الحموض الأقل إشباعاً، أي أن الحموض ذات ثلاث روابط مضاعفة أكثر استعداداً للهدرجة من الثنائية الرابطة، والتي بدورها أكثر استعداداً من الأحادية، وهذا ما أثبتته هلدنتش، إلا أن هناك ميل كبير ليحدث الهدرجة للثنتين في آن واحد، وقد أثبتت التجربة ذلك بهدرجة ثالث انديتين، وإذا قمنا بهدرجة زيت يتشكل التريولئين مادة أصلية والهدرجة كاملة الانتقاء، ولقيمة يودية مقدارها 32 يكون بعد الهدرجة خالياً من الغليسيريدات الثلاثية الرابطة والثنائية عدم الإشباع محتواه بنسبة 11.5%، أما الأحادية عدم الإشباع فكانت النسبة 88.5%، وبالعكس آراء هلدنتش وجونز الذي وجد أن ثاني نخل الزيتين وثاني شمع الزيتين قد تهرج عملياً بدرجتين متساويتين، وأن الحمض ألفا لم يكن أسرع من هدرجة الحمض بيتا. وتعود صعوبة إنتاج شحوم زيوت مضاهية للشحوم الطبيعية بسبب:

1. ضعف عملية الانتقاء بالنسبة لهدرجة الغليسيريدات.
2. تشكل متماكنات حمض الزيت.

وكما يتبين من أبحاث هلدنتش أن الحموض الدسمة المشبعة في الزيتون يغلب أن يرافقها في جزيئة الغليسيريد نسبة كبيرة من الحموض الدسمة غير المشبعة بحيث توجد نسبة صغيرة من الغليسيريدات العالية الإشباع، وبالتالي تميل هذه الزيوت إلى أن تكون أمتع في قوامها وأدنى في درجة انصهارها من الزيوت ذات نفس القيم اليودية التي أمكن إنتاجها بالهدرجة.

أما الشحوم الحيوانية فحموضها الشحمية المشبعة موزعة بصورة أقل استواءً، لهذا يمكن للزيوت المهدرجة ذات نفس الرقم اليودي أن تكون ذات قوام مقارب لقوامها، يمكننا إنتاج شحوم تضاهي شحم الخنزير بهدرجة زيوت نباتية ذات رقم يودي كقيم شحم الخنزير تتراوح بين 60-70.

وإذا هدرج زيتان مختلفا الأرقام اليودية فأنتجا منتجات من نفس القوام، فإنه لا يمكن هدرجة الزيت الأقل إشباعاً إلى رقم يودي منخفض كرقم الزيت الأقل إشباعاً.

أي أنه كلما كانت مقدرة الزيت للهدرجة أكبر كلما كانت خواصه أبعد عن خواص الزيوت الطبيعية، أما الزيوت البحرية التي تتمتع بصفة عدم الإشباع الطبيعية فيها وبالباغة حداً عالياً، فإن هدرجتها عملية لا تصل حد الانتقائية كما في الزيوت النباتية.

فقد بين رتشاردش وكنوت وغيرهم أن الحموض البحرية  $C_{20}-C_{22}$  لا تتهدرج بنفس الانتقائية التي تتهدرج بها الحموض  $C_{16}-C_{18}$  (حموض نباتية وحيوانية برية) حيث نجد أن الحموض البحرية أقل استعداداً لضم الهيدروجين من الحمضين  $C_{16}-C_{18}$  حيث يميل الأخير إلى أن يصبح تام الإشباع قبل الحمضين  $C_{20}-C_{22}$  إلى الرابطة المضاعفة الواحدة.

2-2- تأثير متماكنات حمض الزيت: أثبت العالم *W. Koezy* عندما هدرج مزيج من 40.5% من حمض الزيت مع 59.5% من حمض الكتان ما يلي:

1. إن لتشكل مماكب حمض الزيت الذي ليس له تأثير في البدء تأثير قوي في زيادة الانصهار إذا ازدادت نسبته عن 70%.
2. إن وجود كمية ثابتة من حمض الشمع تعادل 1.8% تقضي بشكل واضح على الفعل المقسي لمماكب حمض الزيت.
3. إن الزيادة لنسبة حمض الشمع عن 6.6% وذلك بنتيجة أثراً بالغاً في التقسية أبلغ منه في حالة وجود مماكب حمض الزيت لوحده.
4. إن وجود كمية ثابتة من حمض النخل تعادل 20.9% تعيق كل ارتفاع لدرجة الانصهار كنتيجة للهدرجة، ولوحظت هذه الحقيقة أيضاً في الجملة المؤلفة من حمض الكتان وحمض الزيتون مع 1.8% من حمض الشمع 20.9 من حمض الخل.

### 2-3- تأثير الأصبغة العضوية عند الضغوط العادية: أبدى *Suenoefoo Kanuva* أن:

1. تضر الأصبغة المباشرة *Direct dyes* سرعة الهدرجة.
2. القدر الذي تسببه الأصبغة الحمضية *Acid dyes* بسرعة الهدرجة بسيط نسبياً.
3. يضر وجود الجذور  $Cl^-$ ,  $NH_4^+$ ,  $N(CH_3)_2^-$  في الملونات القاعدية *Basic dyes* بسرعة الهدرجة ضرراً بالغاً.
4. يعزى الضرر الذي يلحق بسرعة الهدرجة من الأصبغة الكبريتية لاحتوائها على الكبريت.
5. تسبب الجذور  $-COONa$ ,  $-SO_3Na$ ,  $-CH_3$ ,  $-OH$  ضرراً بسيطاً جداً.
6. يتضاءل الضرر الذي يسببه الجذر  $-NH$  فيما إذا وجد الجذر  $-OH$  إلى حدٍ ينعدم فيه تقريباً.
7. يتضاءل الضرر الناجم عن الجذر  $-NO_2$  فيما إذا اتحد مع الجذر الأساسي  $-NH$  إلى أن ينعدم تقريباً.
8. تلعب الأصبغة المنحلة في الزيوت الدسمة دور وسطاء سالبة بشكلٍ عام.

2-4- تأثير درجات الحرارة: تزداد سرعة تفاعلات الهدرجة الواسطية كغيرها من التفاعلات مع ارتفاع درجات الحرارة، غير أن هذا التأثير لدرجة الحرارة أقل مما هو في التفاعلات العادية في مجموعة متجانسة كما أنه متغير أيضاً، وفي معظم الشروط وفي المجال من درجات الحرارة بين 85-150 م° يكون زمن الهدرجة للوصول إلى رقم يودي مفروض ينخفض إلى النصف برفع درجة الحرارة حوالي 20-25 م°، إلا أن هذه الأرقام تقريبية لأن تأثير درجة الحرارة يختلف باختلاف الشروط للهدرجة ونوع الزيت.

ويبين الجدول التالي تأثير درجة الحرارة على تركيب زيت بذر القطن المهدرج إلى رقم يودي يساوي 63.9 تحت شروط ثابتة من الضغط والتحرك وتركيز الوسيط:

الرقم	الدرجة المئوية	تركيز وسيط النيكل %	التركيب المئوي للحموض الدسمة			
			زمن الهدرجة بالدقائق	مشبعة	زيت	مماكب الزيت
20	121	0.05	72	39.6	8.5	39.3
12	150	0.05	31	34.1	11.2	47.5
18	180	0.05	19	32.5	14.3	47.6
			تركيب الزيت قبل الهدرجة			
				26.9	-	27.1

2-5- تأثير الضغط والتحرك: حتى ينحل الهيدروجين في الزيت قبل تلامس الزيت والوسيط لحدوث الهدرجة لا بد من التأثير على الوسط باستخدام الضغط، أما عن تأثير الضغط في مجال الهدرجة التجارية (1-6 ضغط جوي) نجد أنه من الصعب تقدير فعالية عامل التحريك بصورة كبيرة، ويفيد التحريك للزيت في الهدرجة المتقطعة أولاً تحدث حركة نسبية بين جزيئات الزيت والوسيط مما يؤدي لاتساع سطح التماس بين الوسيط والزيت وبين الزيت والهيدروجين مما يسهل انحلال الغاز في الزيت.

نجد أن سرعة التفاعل تتوقف على سعة سطح الزيت المعرض للهيدروجين أكثر بالبلاطين مثلاً أقل انتقاء من الهدرجة بالنيكل، كما أنها تنتج كميات من مماكب حمض الزيت أقل من الكميات بحالة استخدام وسطاء من النيكل، وهناك وسطاء من النيكل التي تم تحضيرها بترسيب كبريتات النيكل، ومنتجات الهدرجة التي تستخدم هذا النوع من الوسطاء تنتج شحوماً قاسية في درجات يودية عالية بجعل الوسطاء من هذا النوع غير صالحة لتنتج مواد دهنية ذات قيمة غذائية عالية.

إن الخاصة المهمة في الوسيط هي كمية النيكل الفعال وليس كامل كمية النيكل، ولا يمكننا تحديد هذه الخاصة إلا على أساس فعالية الوسيط، ويعتبر تركيزه أحد الشروط التي تتحكم بتركيب الزيت المهدرج. ويبين الجدول التالي تأثير تغير تركيز الوسيط على هدرجة زيت القطن المراد هدرجه حتى رقم يودي يعادل 62.9:



الرقم	تركيز وسيط النيكل %	زمن الهدرجة بالدقائق		التركيب المئوي للحموض الدسمة		
		بالدقائق	بالدقائق	مشبعة	مماكب زيت	زيت
16	0.025	98	35.1	11.0	45.7	8.2
12	0.050	31	34.1	11.2	47.5	7.2
15	0.100	24	32.8	12.4	48.9	5.9

ويؤدي ازدياد تركيز الوسيط إلى:

1. جعل الهدرجة أكثر انتقائية.

2. ازدياد إنتاج ممتاكبات حمض الزيت.

يؤدي إبطاء عملية الهدرجة بخفض الضغط أو التحريك لازدياد الانتقائية، بينما يؤدي إبطاء الهدرجة بخفض تركيز الوسيط لانخفاض الانتقائية، وهذه ليست عملية متناقضة إنما عملية منسجمة تماماً إذا أهملنا السرعة العامة للتحويل، واتخذنا فعالية الوسيط أساساً للبحث، ومن الناحية العملية نجد أن للانتقائية وتشكل حمض مماكب الزيت علاقة بالسرعة التي يعمل بها الوسيط بعلاقة عكسية، إذ تؤدي السرعة الشديدة للوسيط لخفض الانتقائية وتكون مماكب حمض الزيت.

ونجد أن لا علاقة للفعالية الاتحادية للوسيط بسرعة الهدرجة، لأن كل ذرة نشطة وساطياً قد تسرع في القيام بنشاطها الاتحادي إن تم ذلك عند تركيز منخفض للوسيط.

ولكن إذا كان تركيز الوسيط عالٍ فقد تحدث فترات طويلة نسبياً بين زمن قيام كل ذرة نشطة بالاشتراك في التفاعل وزمن قيام ذرة أخرى بذلك، ويبين الجدول التالي العلاقة بين سرعة اتحاد الوسيط وتركيب ذرة زيت القطن المهدرج لرقم يؤدي يعادل 12.9:

الرقم	تركيز وسيط النيكل %	زمن الهدرجة بالدقائق		التركيب المئوي للحموض الدسمة		
		بالدقائق	بالدقائق	مشبعة	مماكب زيت	زيت
23	0.285	190	0.7	31.0	20.4	44.6
11	0.085	101	4.4	31.7	15.8	47.7
19	0.035	67	15.9	32.8	13.2	48.1
15	0.085	24	18.3	32.8	12.4	48.9
12	0.030	31	34.4	34.1	11.2	47.5
9	0.085	12	36.5	34.2	10.7	47.8
16	0.010	98	38.1	35.1	11.0	45.7
17	0.035	21	50.8	35.2	10.2	46.2

جمعت في هذا الجدول جميع المعلومات الواردة في الجداول السابقة والتي تنطبق على الهدرجة بنفس الوسيط وعند درجة حرارة (150 م°)، وحسبت سرعة اتحاد الوسيط بدلالة الوحدات اليودية المرجعة في الثانية لكل جزء بالمئة من الوسيط، وزيدت الكمية بنسبة 0.015 من النيكل للتعويض عن القسم الذي يتوقف نشاطه بسبب السموم الموجودة في الزيت، وقدرت النسبة ثم صححت النسبة 0.1% من النيكل وأصبحت 0.85 مع بعض التعديلات الأخرى.

ومع أن الميل لتشكيل حمض مشبع أو مماكب حمض الزيت يقاس في عملية الهدرجة المتقطعة بسرعة اتحاد الوسيط، إلا أن هناك أدلة على أن الذي يتحكم في هذا الميل هو نسبة الزيت للهيدروجين العالق بالوسيط، وإذا كانت نسب الهيدروجين العالقة بالزيت والوسيط متغيرة فإن التحريك أو الضغط المتزايدان يضاعفان سرعة انتقال الهيدروجين من مرحلته الغازية لسطح الوسيط، وبذلك يزداد ادمصاص الهيدروجين، وهو ادمصاص متعلق بادمصاص الزيت.

وتتناسب تحت معظم شروط الهدرجة مع تركيز الوسيط، ويمكننا استعمال كمية كبيرة من الهيدروجين في الزيت بحيث تجعل كثرة الوسيط سرعة الهدرجة معتمدة على سرعة انحلال الهيدروجين بالزيت، لذا نجد تحت هذه الشروط أن مدة الزمن اللازم لخفض الزيت لقيم يودية معينة قد لا يتأثر بتغير تركيز الوسيط تغيراً كبيراً.

ومن خواص وسطاء الهدرجة أن لها ميلاً قوياً للاتحاد بآثار الصابون والشوائب الأخرى الموجودة في الزيت، ولامتصاص هذه الشوائب تأثير سام على الوسيط، لذا لا بد من تهيئة كمية معينة من الوسيط الفعال لكي تمتص هذه الكمية من السموم، ولا تزيد نسبة الوسيط المتسمم عن 0.01% في حال استخدام زيوت مصفاة.

## الفصل الخامس تقنية الهدرجة في الطور السائل

**1- مقدمة:** تتم الهدرجة السائلة بإمرار فقاعات الهيدروجين عبر المزيج المتفاعل السائل، وهي تقنية هدرجة الزيوت المرتفعة درجة الغليان (كالدهون والحموض الدسمة)، وذلك لأن انتقالها لحالة البخار المشبع يتطلب فائضاً كبيراً جداً من الهيدروجين وكلف اقتصادية عالية.

ومن الممكن تصنيف عمليات الهدرجة السائلة استناداً لعدة دلائل أساسية، إذ يمكننا تقسيمها حسب تركيب الطور السائل إلى المجموعات:

أ- الهدرجة في وسط المركب المهدرج وبدون إضافات غريبة، ففي هذه الحالة تتألف الكتلة المتفاعلة السائلة من المادة العضوية الأصلية، والتي تتجمع فيها تدريجياً المنتجات المتكونة، وهي أكثر الطرق شيوعاً.

ب- الهدرجة في محلول مواد غير فعالة في ظروف التفاعل.

ج- الهدرجة في المستحلبات.

ويمكننا أيضاً تصنيف عمليات الهدرجة السائلة تبعاً للشكل الذي يستعمل فيه الوسيط على الشكل:

أ- الهدرجة بوجود وسيط دقيق التشتت، إذ أنه غالباً ما يتم الحصول عليها مباشرة في كتلة المواد المهدرجة، إلا أنه من الصعب فصل الوسيط عن منتجات الهدرجة أثناء المعالجات اللاحقة.

ب- الهدرجة بوجود وسيط معلق في الكتلة المتفاعلة ومسحوقة إلى قطع ذوات حجم معين، وتتفصل هذه المادة بسهولة أكبر عن ناتج الهدرجة أثناء عمليات الترشيح اللاحقة.

ج- الهدرجة بوجود وسيط ساكن (غير متحرك) على شكل حبيبات مختلفة الأشكال وكبيرة بحيث لا تتمكن تيارات السائل والغاز من حملها أو جرّها، وهذه التقنية أفضل من غيرها لأننا نستغني معها عن مرحلة الترشيح اللاحقة لمنتجات الهدرجة.

**2- أجهزة الهدرجة:** تصنف أجهزة الهدرجة في نوعين، أحدهما يعمل بصورة متقطعة، والثاني بصورة مستمرة، وأجهزة النوع الأول أكثر أهمية بكثير من الناحية الفنية، ومع أن هناك ميلاً دائماً للعمل بالطرق المستمرة، إلا أننا في حالة الهدرجة نرى العكس، وبالرغم من تأسيس ونجاح مصانع عملت بالطريقة المستمرة فإنها ما زالت طريقة محدودة، وتنتج الطريقة المستمرة مواد مهدرجة تختلف في تركيبها وخواصها عما تنتجه الطريقة المتقطعة، فالهدرجة المستمرة تتصف بقلّة انتقائيتها إذا ما قورنت بالهدرجة المتقطعة، وتستعمل الهدرجة المتقطعة وسيطاً على شكل مسحوق بعد انتهاء عملية الهدرجة، أما في الهدرجة المستمرة فيستعمل وسيط ثابت على شكل كتلة يجري عليها الزيت، وقد اقترح صنع مفاعلات مستمرة تستعمل وسيطاً مسحوقاً واستخدام القوة النابذة لفصله عن الزيت.



**1-2- تجهيزات الطريقة المتقطعة:** إن الغرض الرئيس من تصميم مفاعل الهدرجة هو المزج الفعال للزيت مع الهيدروجين، إذ أن للتحريك أهميته البالغة على سير العملية، في حين أن اختلاط الوسيط بالزيت قليل الأهمية.

وقد برزت في أوائل مراحل تطور عملية الهدرجة تصاميم متنوعة للمزج، وقد يكون بعضها ما يزال مستعملاً إلى الآن، غير أن المفاعلات الحديثة تهدف لاستخدام أبسط طرق المزج.

وتتألف المهدرجات عادةً من أوعية فولاذية أسطوانية مغلقة يمكنها أن تتحمل الفراغ التام وضغوطاً معتدلة، بسعة 3.500 كغ من الزيت، ويخترقها من أعلاها محرك عمودي يتحرك من خلال ثقب في أعلى المفاعل بدون أن يسمح للهواء بالدخول، وعند دخول الهيدروجين تبدأ عملية المزج الفعال بانطلاق الهيدروجين على شكل فقاعات لتشكل سطحاً مشتركاً واسعاً مع الزيت، وإن كان مفاعل الهدرجة من المفاعلات التي يتجمع فيها الغاز غير الممتص في فراغها العلوي فلا يمكننا زيادة سطح التماس بين الغاز والزيت إلا بالإسراع في الهدرجة، وذلك لأن الهيدروجين الداخل يعادل الهيدروجين الممتص، لذلك يتحسن أداء المفاعل كثيراً إذا هيئت تقنيات لسحب الهيدروجين باستمرار من الفراغ العلوي، وإدخاله ثانية لأنبوب إدخال الهيدروجين، ويمكننا استعادة الهيدروجين من الفراغ العلوي لخزان الهيدروجين لضغطه من جديد، ويمكننا مع بعض أنواع المحارك زيادة جريان الهيدروجين في الوعاء بتهيئة مخلية الهواء تتصل بالفراغ العلوي لسحب الهيدروجين.

وتستخدم بعض المهدرجات الحالية محارك من النوع الاندفاعي، وتعتمد في عملها على شدة الدوران والانتشار في الفراغ العلوي لزيادة انحلال الهيدروجين في الزيت، غير أن هذه المهدرجات تحتاج لقدرة كبيرة من الطاقة ما يجعلها أقل قبولاً صناعياً.

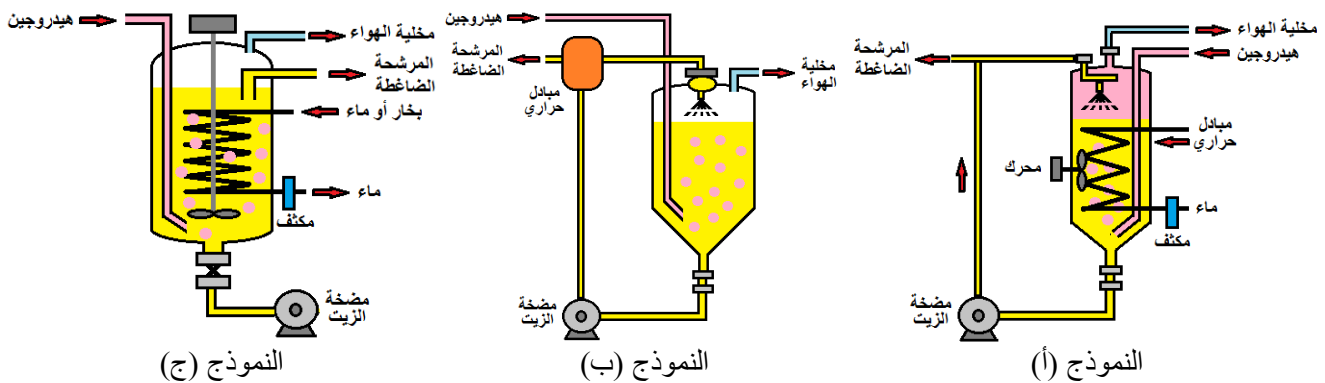
وتصنع مفاعلات للهدرجة بحيث تتحمل ضغوطاً لا تتجاوز 34 كغ، ويتم تسخينها بالبخار تحت الضغط 45-95 كغ، وتستعمل الأنابيب الحلزونية للتسخين بالبخار والتبريد بالماء، ويجب تبريد الزيت المهدرج قبل ترشيحه لذلك يجب إيجاد تقنيات للتحكم بدرجة حرارة الزيت خلال عملية الهدرجة بأن يستمد الحرارة من مصدر خارجي، إضافة

لضرورة وجود مخلية هواء أثناء تبريد منتجات الهدرجة، وبالطبع يمكننا ترك جو من الهيدروجين فوق الزيت أثناء مرحلة التبريد، ولكن السيطرة على الهدرجة تكون أكمل إذا تم إيقاف التفاعل في اللحظة المناسبة بتفريغ الهيدروجين من الفراغ العلوي ووضع منتجات الهدرجة تحت الفراغ فوراً. وتعددت أشكال أجهزة الهدرجة، لذا سنلق بنظرة على ثلاثة أنواع منها:

أ- أسطوانة ينتهي طرفها السفلي بمخروط، وقد جهاز قسمه العلوي بثلاث فوهات محكمة، تستعمل اليسرى منها لرد الزيت والوسيط الممزوجين الأتيين من المضخة الموجودة في أقصى اليسار، أما الفوهة الوسطى فتستعمل لسحب الغازات غير الفعالة، وأخيراً تستعمل اليمنى لإدخال الهيدروجين عن طريق أنبوب مغموس في الزيت، ويلاحظ في هذا الشكل أن مضخة واحدة موجودة في اليمين مهمتها إخراج الغازات، وإدخال الهيدروجين، وهناك أنبوب حلزوني داخلي يستخدم لنقل البخار اللازم للتسخين والماء اللازم للتبريد، إضافة لوجود جهاز خاص للتحرريك.

ب- يقوم الهيدروجين وحده بالتحريك في هذا النمط من المفاعلات دون الحاجة لمحرك، وهناك مبادل حراري خارجي يتلقف الزيت من المضخة فيشحنه قبل دخوله للأسطوانة من الأعلى، ولا أثر في هذا الجهاز لمضخة غازات.

ج- وهو الأكثر استخداماً حالياً لجمعه ميزات الجهازين السابقين، فهو عبارة عن أسطوانة يُضخ الزيت من أسفلها إلى أعلاها بواسطة مضخة وبداخلها الهيدروجين من الأسفل، ويتم التسخين والتبريد عبر أنبوب حلزوني داخلي، وتتصل الأسطوانة بمحرك كهربائي لعمليات المزج.



**سير العمل ومراقبة الهدرجة في الطريقة المنقطعة:** يسكب مزيج الوسيط مع الزيت داخل جهاز الوساطة حتى يبلغ أكثر من ثلثيه بقليل، ثم يبدأ إدخال البخار لتسخين المزيج مع تدوير المضخة التي ترفع المزيج من الأسفل للأعلى، تبدأ بعدها مرحلة التخلية للتخلص من آثار الماء ولطرد الهواء قبل البدء بإدخال الهيدروجين، ونستمر بالتخلية حتى تصل حتى 66 مم ودرجة الحرارة حتى 100 م° فنوقف التخلية، ويبدأ إدخال الهيدروجين وتنظم سرعة ضخه بحيث يثبت الضغط واحداً مع استمرار الهيدروجين.

وتؤخذ بين الحين والآخر عينة من الزيت المهدرج ليقاس رقم اليود، ولكن ولما كانت تستغرق عملية احتساب الرقم اليودي عدة دقائق قد نكون تجاوزنا خلالها درجة الإشباع المطلوبة، فقد اعتمد قياس قرينة الانكسار باعتبار أن كل قرينة انكسار تعادل رقم يودي معين بحسب جداول محضرة مسبقاً ودون إضاعة الوقت بالحسابات اللازمة. كما يسجل تغير درجات الحرارة خلال عملية الهدرجة للأهمية الكبيرة لتنظيم وضبط درجة الحرارة خلال كامل عملية الهدرجة.

**1-2- تجهيزات الطريقة المستمرة:** تستخدم الطريقة المستمرة التي أوجدها *Lush, Bloton*، والتي يتم بناء الوسيط فيها على شكل أسلاك من النيكل ضمن قفص أسطواني بحاجز معدني، وتوضع الأقفاص ضمن أسطوانات يتدفق الزيت من خلالها باستمرار في جو من الهيدروجين، ويتم تفعيل الوسيط بتشكيل طبقة من الأكسيد على سطحه عبر الأكسدة المصعدية، ومن ثم بإرجاع الأكسيد للمعدن عند درجات حرارة منخفضة نسبياً، ويجعل القفص ومحتوياته مصعداً في حوض للتخليل الكهربائي، وتستخدم كربونات الصوديوم كمغسط للتخليل، ويمرر التيار الكهربائي المستمر لمدة من الزمن، نتبعه بغسل الوسيط بشكل كامل تمكنه من استعادة كامل نشاطه عبر عملية إرجاع، وتجدد فعالية الوسيط بحد بأحد المذيبات كلما تراجمت فعاليته من كثرة الاستعمال، ثم بتكرار أكسدته المصعدية وإرجاعه، وهناك طريقتان لتشغيل جهاز بولتن ولاش، فمن الممكن تشغيله بطريقة القطرات التي يسمح للزيت فيها بأن يتساقط على هيئة قطرات على الكتلة الوسيطة بطريقة التدفق التي تملأ بها غرفة الوسيط بالزيت في جميع الأوقات، وطريقة القطرات تنتج مادة فقيرة من مماكب حمض الزيت، لكنها ذات هدرجة غير انتقائية، وعند استخدام طريقة التدفق يكون الانتقاء أكثر من طريقة القطرات، لكن ما ينتج يكون غنياً بمماكب حمض الزيت، ويقال أنه بالإمكان كتلة وسطية فعالة تحتوي

10% من المعدن أن تهدرج زيت القطن لرقم يودي يبلغ 50 بسرعة تعادل وزن الوسيط نفسه كل ساعة، ويجب أن لا نهضم الطريقة المستمرة ميزات وأهمها:

1. الاستمرار.
2. الاستغناء عن مرحلة الترشيح لصفاء الزيت المهدرج.
3. إمكانية استعادة الوسيط بالأكسدة المصعدية والإرجاع دون خسارة ذات بال.
4. التخلص من تفكك الزيوت التي تؤدي لحموض دسمة.
5. الاقتصار على تسخين الزيت مدة 10-15 دقيقة خلال العملية.
6. الاقتصادية.

## الفصل السادس

### تأثير الهدرجة على خواص الزيوت

**1- مقدمة:** إن أكثر الخواص تأثراً بالهدرجة بصورة مباشرة هي خاصية الرقم اليودي التي تتناقص مع تزايد كمية الهيدروجين المنضمة، أما الخواص التي لا علاقة لها بعدم الإشباع كأرقام التصبن أو الحموضة الحرة أو ريتشر-ميشيل وكمية المادة غير القابلة للتصبن فإنها لم تتأثر بالهدرجة تأثيراً محسوساً، ولا تتغير كمية الحموض الدسمة في الزيت أثناء الهدرجة عادةً، غير أن بعض الوسطاء المحضرة بدءاً من كبريتات النيكل وثاني كربونات الصوديوم تميل قليلاً لإماهة الزيت ما يرفع من كمية الحموض الدسمة بنسبة 0.1-0.3% إذا طالت مدة الهدرجة، وتمت بدرجات الحرارة العالية.

ويتم إرجاع بعض المواد غير الدسمة الموجودة في الزيوت النباتية لإزالة المواد الملونة بصورة ملحوظة، فإذا ما هدرج زيت النخيل غير المبيض ذو اللون الأحمر البرتقالي الغامق جداً فإنه يصبح بلون فاتح كلون زيت البذور النباتية العادية، وتتنخفض شدة ألوان الزيوت المبيضة كزيت القطن وزيت الفستق وزيت الصويا وغيرها بمقدار 50%، وهناك ما يدل على ازدياد تصلب الزيوت بعد هدرجتها قد ينشأ عن انخفاض درجة عدم إشباع الزيوت.

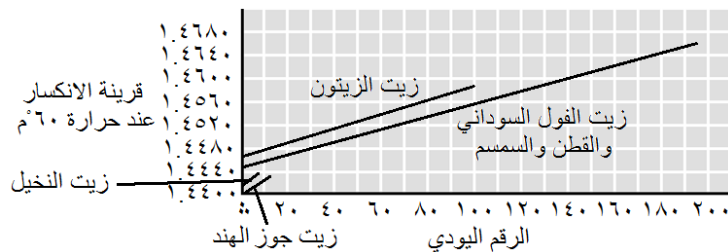
وتعمل الهدرجة على إزالة روائح وطعوم الزيوت، وتعوض عنها فتكسب الزيت المهدرج رائحة هيدروجينية خاصة، يمكننا إزالتها من الشحوم الغذائية بطرق خاصة، ولن نحدد إلى الآن المواد المسببة لهذه الرائحة، إن من الواضح أنها تنشأ عن الغليسيريدات أو عن شوائب الزيت لأن لجميع الزيوت روائح متشابهة تقريباً، وتزداد صلابة الزيوت باستمرار مع تقدم عملية الهدرجة بناءً على قياسات *Swift* وغيرها من التجارب السريعة.

ويتناسب تأثير الهدرجة نوعاً ما مع طبيعة الزيت وشروط الهدرجة، ولكننا نرى علاقة خطية في حالة زيت القطن أو زيت فستق العبيد أو زيت الصويا المهدرجة بدرجة عالية من الانتقائية مع لوغاريتم زمن الحفظ، وتبقى هذه العلاقة صحيحة إلى حد أدنى للرقم اليودي قدره 50، وذلك مع تضاعف درجة تصلب الزيت في كل مرة بحيث ينخفض الرقم اليودي من 7-15 وحدة.

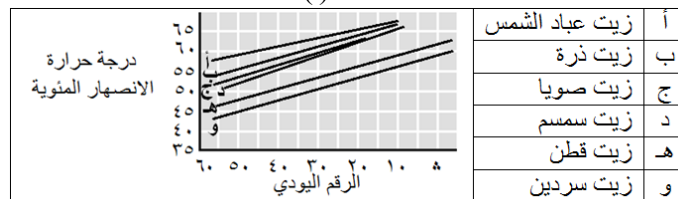
وتسبب الهدرجة انخفاضاً في قرينة انكسار الزيوت، ولكل زيت منحني يمثل تغير رقمه اليودي وقرينة انكساره مع تغير درجة إشباعه، ويرتبط هذا المنحني بالوزن الجزيئي للحموض الدسمة للزيت، وتكاد تكون العلاقة بين قرينة الانكسار والرقم اليودي ثابتة بالنسبة للكثير من الزيوت النباتية كما في الشكل (أ)، رغم أن هناك زيتين يشدان عن المعدل العام بصورة ملحوظة، وهما زيت *Rapeseed* ذي الوزن الجزيئي المرتفع، وزيت جوز الهند المعروفة بضآلة أوزانها الجزيئية، والعلاقة بين قرينة الانكسار والرقم اليودي غير دقيقة من أجل أنواع الزيت. فتفيدنا قرينة الانكسار في تعيين الرقم اليودي للزيت المهدرج ضمن حدود وحدة أو وحدتين.

ولما كان من السهل قياس قرينة الانكسار بسرعة فهي كثيراً ما تستخدم كوسيلة للتحكم في الهدرجة، غير أنه من الممكن قياس الرقم اليودي بنفس السرعة بطريقة هوفمان وغريف السريعة، والرقم اليودي أكثر دلالة على سير عملية الهدرجة من قرينة الانكسار.

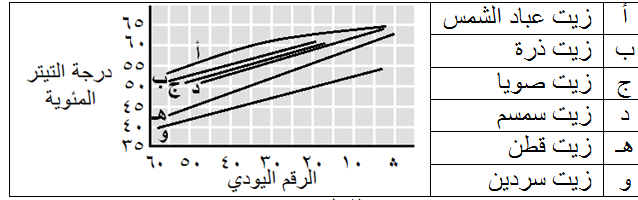
وكثيراً ما نجد في المراحل الأولى لعملية الهدرجة نتائج تفاعلات الهدرجة كقوام الزيت ودرجة انصهاره، وتصبح في المراحل النهائية نسبة الحموض المشبعة في الزيت تابع للرقم اليودي، ولا تختلف نسبة مأكب حمض الزيت اختلافاً كبيراً باختلاف شروط الهدرجة، حتى أنه من الممكن التنبؤ بدرجات الانصهار وغيرها بمجرد تحديد الرقم اليودي، ونرى في الشكلين (ب، ج) منحنيات نموذجية للرقم اليودي ودرجة الانصهار والـ *Tites* لزيوت متنوعة بلغت درجة عالية من الهدرجة:



الشكل (أ)

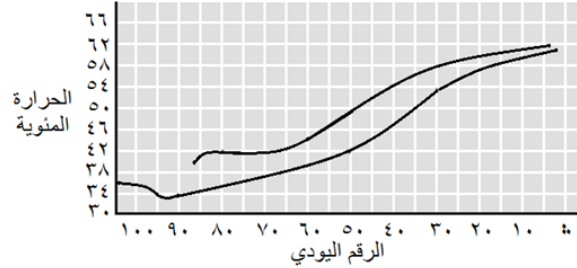


الشكل (ب)



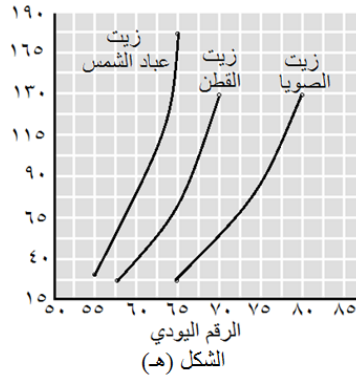
الشكل (ج)

يظهر لنا في الـ *Tites* الذي في زيت القطن المهدرج ظاهرة غريبة، وهي مروره بنهاية صغرى للأرقام اليودية الواقعة بين (80-85) وهو ما يوضحه الشكل (د):



الشكل (د)

ويوضح الشكل (هـ) تغير القوام بتحول الهدرجة لزيت مختلفة:



الشكل (هـ)

2- مقارنة بين هدرجة الحموض الدسمة والزيوت المعتدلة: تبين لـ *R. G. Pelly* بعد الهدرجة في شروط متماثلة في كمية الوسيط ودرجة حرارة الحموض الدسمة ثم مزيجهما مع الزيوت المعتدلة ما يلي:

1- سرعة هدرجة الحموض الدسمة لوحدها أقل من سرعة هدرجة الزيوت المعتدلة لوحدها.  
2- وجد بأنه عند إرجاع مزيج الحموض الدسمة والزيوت المعتدلة فإن سرعة هدرجة الحموض الدسمة تكون بصورة مرموقة أكبر من سرعة هدرجة الزيوت المعتدلة، بينما وعلى العكس من ذلك تبطئ سرعة هدرجة الزيوت المعتدلة في المزيج.

3- سرعة هدرجة الغليسريدات غير المشبعة تقل بشكل محسوس حتى بوجود الحموض الدسمة المشبعة، ويظن أنه من المحتمل أن تكون العلاقة الكيميائية الشديدة بين النيكل وجزيئات الحموض الدسمة الناشئة عن زمرة الكربوكسيل، والتي هي أكبر بكثير منها بين الغليسريد المعتدلة أن تكون عاملاً هاماً في ذلك، ويمكن أن يعطل ما تقدم بأن الحموض الدسمة ذات العلاقة الشديدة بالنيكل تغطيه بغشاء رقيق فتعيق بذلك وصول الهيدروجين إلى الوسيط، وبذلك يبطل التفاعل، بينما إذا وجدت الزيوت المعتدلة والحموض الدسمة بنفس الوقت، فإن الأولى تغير الارتباط الكائن بين الحموض الدسمة والنيكل، ويمكن أن يكون ذلك أي تغيير الارتباط ناتجاً عن رفع الحموض الدسمة من سطح الوسيط، وهذا الرفع والألفة الكبيرة جداً بين الحموض الدسمة الحرة والنيكل يحققان تماساً عميقاً بين النيكل والحموض الدسمة والهيدروجين، ومن هنا يظهر دور الغليسريدات المعتدلة في تسريع هدرجة الحموض الدسمة.

وهناك إمكانية أخرى تطرأ على الدهن، وهي أنه قد ينشأ عن الفعل الكيميائي للحموض الدسمة على الوسيط تشكل صابون نيكلي أو تغيير للسطح الحقيقي للوسيط أو حذف لبعض مركباته الذاتية، وقد تأكد بعض العلماء من أن وجود آثار النيكل ضروري لتنشيط الوسيط، وذلك لتفاعل هذا الأكسيد مع الحموض الدسمة.

3- الأهمية الاقتصادية لهدرجة الزيوت: لهدرجة الزيوت أهمية كبيرة جداً من وجهة النظر الاقتصادية، فقد استفيد من عملية الهدرجة بتحويل العديد من الزيوت نصف الجافة والقابلة للتحويل إلى منتجات ثابتة تستخدم في التشحيم، كما أن لها فعلاً أكبر وخاصة في صناعة الصابون، إذ أن تحول بعض الزيوت السائلة وكريهة الرائحة كزيوت الأسماك وذلك لغناها بالحموض الدسمة غير المشبعة من الطائفتين الزيتونية والكلوبادونية (أول من عزل حمض الكلوبادونيك

$C_{21}H_{33}COOH$  هو العالم الياباني *Mitsumuro Tsnyimoto* إلى منتجات جامدة يمكننا استخراجها بدل الشحم الغالي الثمن، وأمكن بفعل المهدرجة تحويل زيت الحوت السائل في الدرجة العادية من الحرارة إلى مادة صلبة درجة انصهارها  $47.5^{\circ}C$ ، وتقرب خواصه من رقم يودي ورقم تصبن بشكلٍ غريب من شحم البقر، كما أن زيت بذر القطن يتحول إلى كتلة لينة تنصهر عند  $38^{\circ}C$ .

واستعملت المصابين الألمانية بعض المواد المهدرجة تحت اسم تابكال وكوديليت، والتي تذوب عند 35-37-42-45-48، وأهم المعامل الموجودة في العالم العربي فهي:

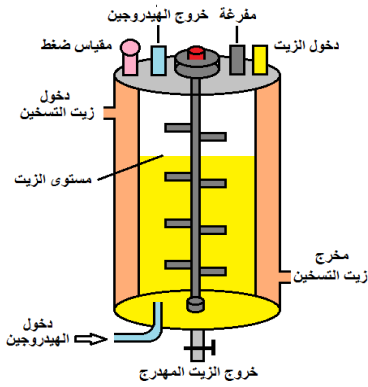
1. معامل الشركة الخماسية بدمشق، ومعامل السكر والمنتجات الزراعية في حمص والتي تعد من أحدث المعامل.

2. شركة أقطان كفر الزيات بالاسكندرية في مصر.

ولم يلاق استعمال الزيوت المهدرجة كغذاء رواجاً له أهمية تذكر فيما عدا ألمانية وأمريكة اللتان استطاعتا أن تعتبرتا بأنه ليس لكمية الوسيط القليلة جدا (6 ملغ/كغ) الني يبقى في المواد المهدرجة فعل سام.



## القسم العملي



**1- وصف الجهاز:** يتألف الجهاز من أسطوانتين متحدتين بالمركز، الداخلية مصنوعة من الكروم، والخارجية من الحديد الصلب، ويفصل بينهما مسافة 1 سم مرور الزيت القادم من المنظم الحراري (الترموستات)، ويحتوي الجهاز على جانبيه فتحتان لدخول وخروج زيت التسخين، ويحتوي في أسفله فتحة لدخول الهيدروجين، وفي قمته جهاز ضبط الضغط وفتحة لدخول الزيت المراد هدرجه للجهاز، وفتحة لخروج الغازات عند ارتفاع الضغط عن الحد المطلوب، ويحتوي الجهاز على محرك ومخرج للزيت المهدرج لخارج الجهاز.

يتسع الجهاز لخمس كيلوغرامات من الزيت، ومع ذلك سنستخدم ثلاثة كيلوغرامات فقط لتترك المجال للغازات كما في الشكل الجانبي

**2- طريقة العمل:** ندخل الزيت المراد هدرجه للجهاز، ونرفع درجة الحرارة بحسب الترموستات للحرارة المطلوبة، ونضع الوسيط المعلق بين الأسطوانتين ونمرر الهيدروجين من أسفل الجهاز، وبالتحريك المستمر وبعد فترة زمنية تحصل عملية الهدرجة، وقد وجدنا أن أفضل الشروط لعمل الجهاز كانت على الشكل:

الوسيط	الزمن	درجة الحرارة	الضغط
فورميات النيكل	3 ساعات	175-185 م°	4-6 جو

**3- العمل المخبري:** نأخذ عينة من الزيت المهدرج بين الفينة والأخرى ونحدد درجة حرارة انصهاره، بأخذ أنبوب شعري وغمسه في الزيت المهدرج وتعريضه لتيار مائي بارد، ومن ثم ربطه بميزان حرارة في حمام مائي والانتظار حتى سيلان المادة الصلبة في الأنبوب الشعري والبدء بالصعود إلى الأعلى، فتكون عندها درجة حرارة انصهارها، ونستمر على هذا الشكل للوصول لدرجة حرارة انصهار ثابتة، وبلغت درجة حرارة الانصهار من خلال تجاربنا على زيت الكتان بين 45-48 م°.

## وحدة الهدرجة في حمص

يعتمد معمل هدرجة الزيوت بحمص على هدرجة زيت وحيد هو زيت القطن، ويتبع المعمل قسم لعصر بذر القطن وفول الصويا وبذور دوار القمر، وتجري بعدها عملية استخلاص للبقايا بمذيب السيكلو هكسان، حيث يؤخذ لبرج التقطير لفصل المذيب عن الزيت، ونستفيد من حرارة المذيب في المبادلات الحرارية، ويؤخذ الزيت الناتج لقسم التكرير، أما ما تبقى من جراء عصر البذور يستفاد منها كعلف ذو محتوى عالي من البروتين.

**هدرجة زيت القطن:** الزيت الذي تتم هدرجه هو زيت القطن الذي تطبق عليه عملية إزالة الرائحة، وتشمل عمليات الهدرجة مجموعة المراحل:

- 1- قسم معالجة وسيط فورميات النيكل، إذ تطبق عليه عملية هدرجة بعد أخذه وطحنه مع كمية من الزيت.
  - 2- قسم تحضير الهيدروجين اللازم: ويتم بتحليل الماء كهربائياً بخلية مؤلفة من قطبين موجب وسالب، وبوجود كهربائيت ماءات البوتاسيوم، ويطبق عليها تيار مستمر، ويوجد في الخلية أجهزة لتحديد وضبط مستوى الماء، وينتج بتحلل الماء الهيدروجين الذي يتم تجميعه في وحدة تشابه أنبوب الاختبار المنكس، والهيدروجين الناتج عن الوحدة يفيض عن احتياج المعمل، أما الأكسجين فيترك لينطلق في الجو.
  - 3- هدرجة الزيت في مفاعل الهدرجة، وهو عبارة عن أسطوانة تتسع لكمية زيت تعادل (3 طن)، وتحتوي على عدة فتحات: فتحة لإدخال الزيت، وفتحة لإدخال الهيدروجين، ومقياس للضغط، وهناك جهاز لإعادة كمية الهيدروجين غير المستهلكة بعد تنقيتها ليصار لإدخالها للمفاعل من جديد.
- ويتم تبريد داخل المفاعل بالماء من خلال مبادل حراري حلزوني، كما تتم عملية التسخين بتدفق البخار من ذات المبادل الحراري.
- 4- تتم عملية الهدرجة ضمن مجموعة الشروط:

الضغط	درجة الحرارة	الزمن	الوسيط	عدد دورات المحرك	كمية الوسيط
15-20 جو	175-185 م°	3 ساعات	فورميات النيكل	60 دورة / دقيقة	1 كغ/ 3 طن زيت للطريقة المستمرة 3-4 كغ / 3 طن زيت للطريقة المتقطعة

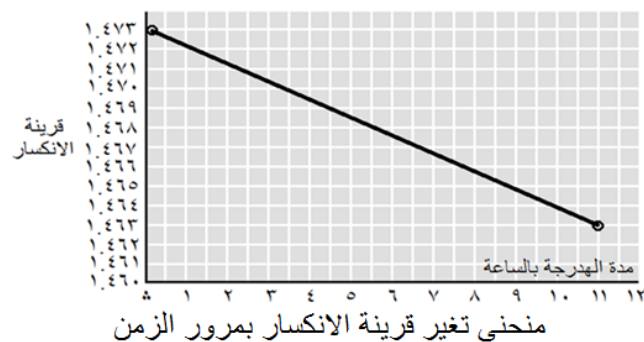
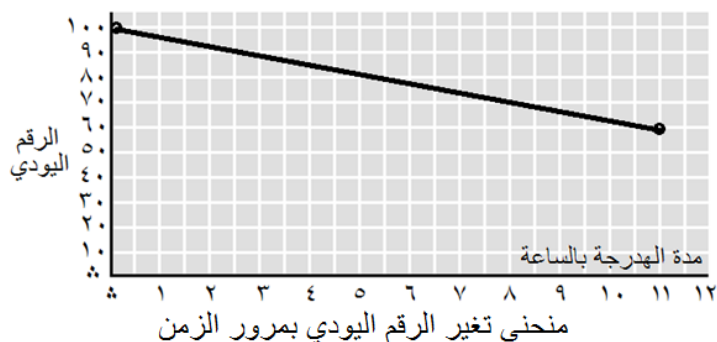


يفصل الوسيط عن الزيت المهدرج بعد انتهاء عملية الهدرجة بواسطة مرشح ضاغط قماشى، يعلق عليه الوسيط لاستخدامه من جديد بعد معالجته معالجة بسيطة. أما الزيت المهدرج فيعالج لتخليصه من الرائحة بالبخار ليصبح بعدها جاهزاً للاستخدام.

5- العمليات المخبرية: يتبع المخبر وحدة الهدرجة، ويتم في المخبر قياس درجة الانصهار التي يجب أن تتراوح بين 48-50°م. وتتم بأخذ أنبوب شعري وغمسه في الزيت المهدرج وتعريضه لتيار مائي بارد، ومن ثم ربطه بميزان حرارة في حمام مائي والانتظار حتى سيلان المادة الصلبة في الأنبوب الشعري والبدء بالصعود إلى الأعلى، فتكون عندها درجة حرارة انصهارها، ونستمر على هذا الشكل للوصول لدرجة حرارة انصهار ثابتة.

6- قسم التصيبين: يلحق بوحدة الهدرجة وحدة لتصنيع الصابون كمنتج ثانوي من منتجات الهدرجة.

جدول نتائج التجارب على زيت الصويا المهدرج						
رقم التجربة	مدة الهدرجة "ساعة"	درجة الحرارة المئوية	الضغط كغ/سم <sup>2</sup>	درجة حرارة الغليان أو درجة التصلب	قرينة الانكسار "60°م"	الرقم اليودي
1	-	العادية	-	232°م	1.4726	95.25
2	7	170°م	4	40°م	1.4670	76.20
3	9	170°م	4	45°م	1.4657	71.12
4	11	170°م	4	49°م	1.4637	63.50



#### ملاحظات:

- 1- لم تكن عملية التحريك منتظمة ما أثر سلباً على عملية الهدرجة.
- 2- أجري تفاعل الهدرجة بحرارة 170°م بسبب الترموستات المتوفر في المخبر، وكان من المفضل إجراؤها بحرارة 175-180°م.
- 3- استخدم الوسيط بذات التركيز المستخدم بمعمل حمص الذي يعتمد زيت القطن للهدرجة، ومن الممكن تغيير نسبته للوصول لنتائج أفضل.
- 4- تم الاستغناء عن بعض القطع في الجهاز المخبري مثل:
  - أ- ميزان الحرارة المثبت على الجهاز، واستعيض عنه بميزان حرارة الترموستات الذي يضبط حرارة زيت التسخين، ما استوجب الأخذ بفرق يعادل 5-10°م بالتقريب بسبب التبريد الذي يحصل نتيجة مرور زيت التسخين من الترموستات لأسطوانة التسخين.
  - ب- لم توصل مضخة تفريغ الهواء مع الجهاز ما أدى لارتفاع تركيز الحموض الكربوكسيلية الحرة، وكذلك الأمر لمضخة تفريغ الهيدروجين.
  - ج- يمكننا تركيب عداد بين أسطوانة الهيدروجين والمفاعل لقياس كمية الهيدروجين الداخلة.
- 5- من الممكن تطوير الجهاز بإضافة وحدة لمعالجة الحموض الحرة بالفلوي حيث ينتج الصابون، وكذلك إضافة وحدة أخرى لمعالجة المادة الدسمة الناتجة بالبخار لتصبح بعد ذلك صالحة للتغذية.
- 6- يمكننا استعمال مفاعل الهدرجة هذا لهدرجة زيوت أخرى.