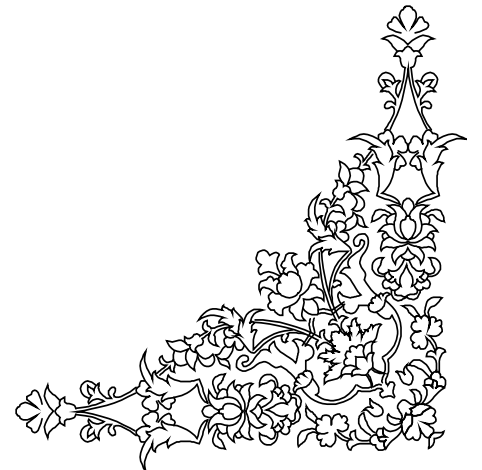
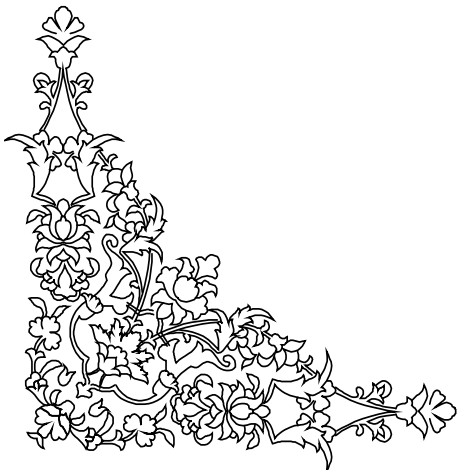


بنا مهنداودجان آفرین کیم سخن در زبان آیین

# تکنولوژی روغن



## تکنولوژی روغن

تعداد واحد: ۳

کد درس: ۹۲

نوع واحد: ۲ واحد نظری - ۱ واحد عملی

پیش نیاز: شیمی مواد غذایی (۱) و (۲)

هدف: آشنایی با روشهای استخراج و تصفیه و تکنولوژی فرآوری روغنهای خوراکی

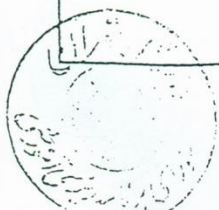
سرفصل درس:

نظری:

مقدمه و اهمیت خوراکی و اقتصادی روغن؛ صنایع روغن در ایران و مسائل آن، مروری بر ترکیب روغنها و چربیها، منابع گیاهی و حیوانی (دانه‌های روغنی و بافتهای چربی حیوانی) و نگهداری و شرایط انبار هر گروه - استخراج روغن از منابع مختلف بطریقه صنعتی، استخراج روغن از بافتهای حیوانی - پرسهای هیدرولیک - پرسهای حلزونی - استفاده از حلال - تصفیه روغن خام: صمغ‌گیری، تصفیه فلیانی، رنگبری، بوگیری، هیدروژنه کردن (تهیه گاز هیدروژن و خالص سازی آن) آماده سازی روغن برای بسته‌بندی (استری کردن داخلی، زمستانه کردن...) - بسته‌بندی - ولات جانبی روغن.

عملی:

روش نمونه برداری، اندازه‌گیری رطوبت و چربی در دانه روغنی - اندیسهای فیزیکی: وزن مخصوص، نقطه ذوب، بروش وایلی و موئین، ضریب شکست، نقطه دود و اشتعال - رنگ سنجی - SFI و SFC، آشنایی با کارخانه‌های روغن کشتی و فرآوری روغن باقیمانده غیرقابل صابونی در روغنها - فساد شیمیایی روغن: عدد پراکسید، آزمایش کرایس، آزمایش TBA (اسید تیوباربتوریک)



## References:

- 1- Shahidi, F. (2005). Bailey's industrial oil and fat Products. 6<sup>th</sup> ed. John Wiley & Sons Inc. Publication. New Jersey, USA.
- 2- Gunstone, F. D., Harwood, J. L. and Dijkstra, A. J. (2007). The Lipid Handbook. 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press. New York, USA.
- 3- O'Brien, R. D. (2009). Fats and oils, formulating and processing for applications. 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press. New York, USA.
- 4- Bockisch, M. (1998). Fats and Oils Handbook. AOCS Press. Illinois, USA.
- 5- Chow, C. K. (2008). Fatty acid in foods and their health implication. 3<sup>rd</sup> ed. CRC Press. New York, USA.
- 6- Brennan, J. G. (2006). Food processing handbook. John Wiley & Sons Inc. Publication. Weinheim, Germany.
- 7- Belitz, H. D., Grosch, W. and Schieberle, P. (2009). Food Chemistry. 4<sup>th</sup> ed. Springer. Heidelberg, Germany.



در سطح جهانی، بالاترین رقم تولید دانه های روغنی (Oil seeds) مربوط به پالم بوده و بعد از آن سویا، آفتابگردان و کلزا قرار دارند.

کارخانه های روغن موجود در ایران در دو زمینه فعالیت می کنند:

۱- روغن خام (Crude oil) را تصفیه (Refining) و استفاده می کنند.

۲- مراحل استخراج (Extraction) روغن خام از دانه های روغنی را نیز انجام می دهند.

اکثر کارخانه ها از روغن خام وارداتی استفاده می کنند. البته اکثر دانه های روغنی نیز وارداتی می باشند. صنعت روغن در ایران، یک صنعت وابسته است. ظرفیت کارخانه ها به گونه ای است که می توانند استخراج را انجام دهند اما کشت دانه های روغنی در کشور محدود می باشد. روغن خام معمولاً از کشورهای برزیل و آرژانتین وارد می شود.

**Table 1.4** Four major vegetable oils as % of total oil and fat production

	1976/80	1986/90	1999/00	2000/10	2016/20
Soybean oil	21.3	20.2	22.0	22.9	20.2
Palm and pko*	7.9	13.8	20.0	24.0	26.3
Rapeseed oil	5.7	9.9	12.0	12.1	12.3
Sunflowerseed oil	8.0	9.6	8.7	8.5	9.2

**TABLE 1. Average Yield of Oil from Commercial Processing of Common Oilseeds (Percent Oil from Seed of Normal Moisture Content).<sup>a</sup>**

Oilseed	Yield (%)	Oilseed	Yield (%)
Babassu (kernels)	63	Perilla seed	37
Castor beans	45	Poppyseed	40
Coconut (copra)	63	Rapeseed	35
Corn (germs)	45	Rice bran	14
Cottonseed	18	Safflower seed	28
Flaxseed	34	Sesame seed	47
Hempseed	24	Soybeans	18
Kapok seed	20	Sunflower seed	25
Oiticica (kernels)	60	Tea seed	48
Palm, African (kernels)	45	Tung	35
Palm	40		
Peanuts	35		

<sup>a</sup>Yields are by mechanical expression for all except soybeans, cottonseed, and rice bran, which are by solvent extraction, and refer to whole or undecorticated seeds, unless otherwise stated.



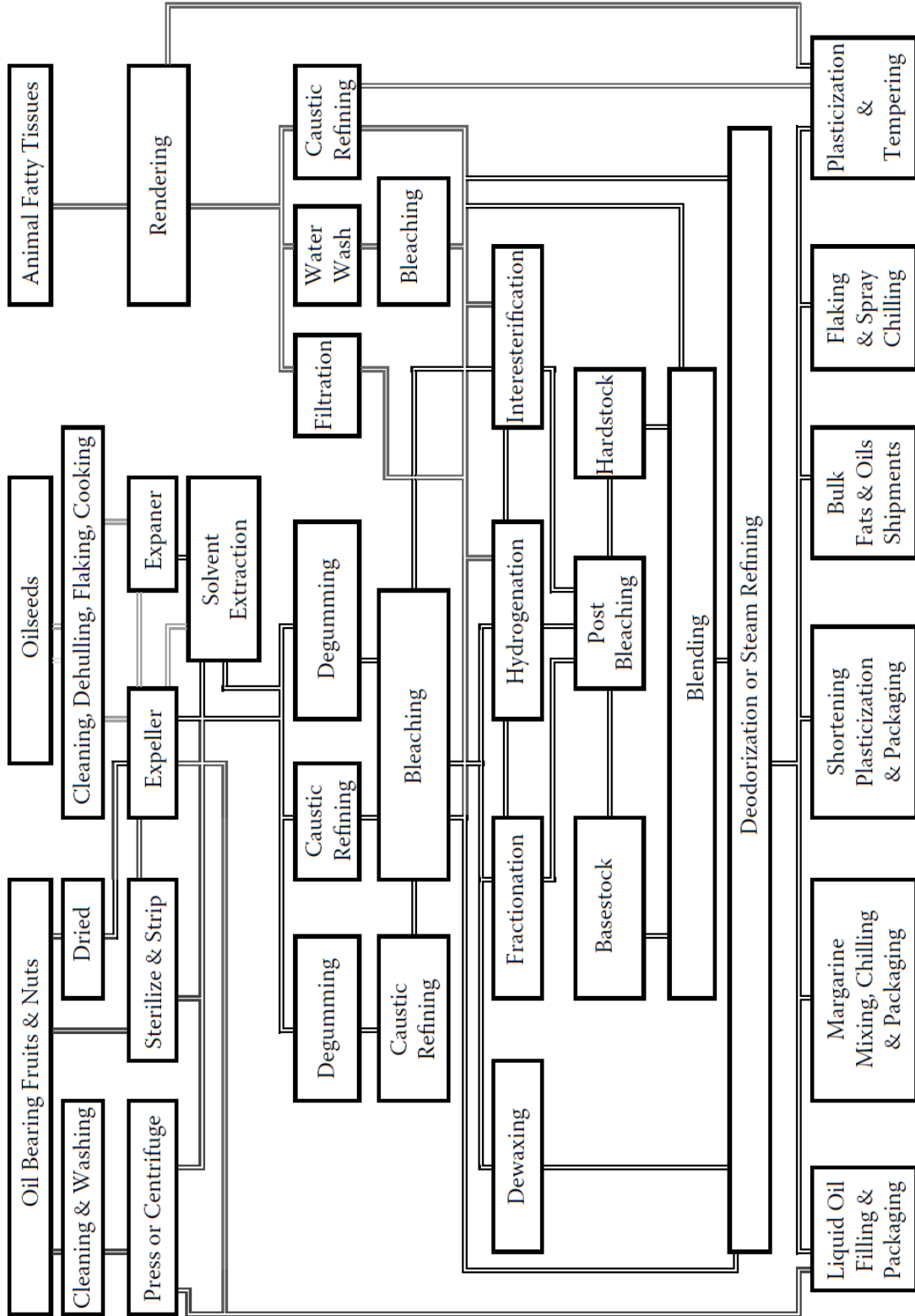


Figure 2.1 Typical fats and oils processing sequence.

## فصل اول

## ساختار و ترکیب روغن ها و چربی ها (Structure and composition of fats and oils)

چربی ها در آب نامحلول و در حلال های آلی محلول می باشند. چربی ها به ۳ دسته چربی های ساده، چربی های مرکب و چربی های مشتق شده تقسیم می شوند. روغن ها و چربی ها جزء دسته چربی های ساده بوده و در واقع استری از اسیدهای چرب و گلیسرول می باشند.

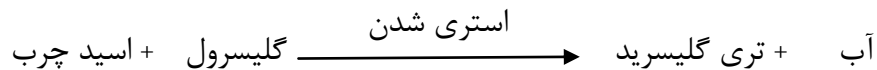


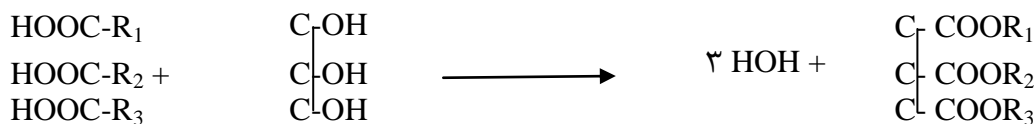
TABLE 3 Classification of Lipids

Major class	Subclass	Description
Simple lipids	Acylglycerols	Glycerol + fatty acids
	Waxes	Long-chain alcohol + long-chain fatty acid
Compound lipids	Phosphoacylglycerols (or glycerophospholipids)	Glycerol + fatty acids + phosphate + another group usually containing nitrogen
	Sphingomyelins	Sphingosine + fatty acid + phosphate + choline
	Cerebrosides	Sphingosine + fatty acid + simple sugar
	Gangliosides	Sphingosine + fatty acid + complex carbohydrate moiety that includes sialic acid
Derived lipids	Materials that meet the definition of a lipid but are not simple or compound lipids	Examples: carotenoids, steroids, fat-soluble vitamins

ترکیبات چربی ها:

۱- تری گلیسریدها:

تری گلیسریدها، اولین ترکیباتی هستند که در ساختار چربی ها وجود داشته و قسمت عمده چربی ها (۹۸/۹۹٪) را تشکیل می دهند.

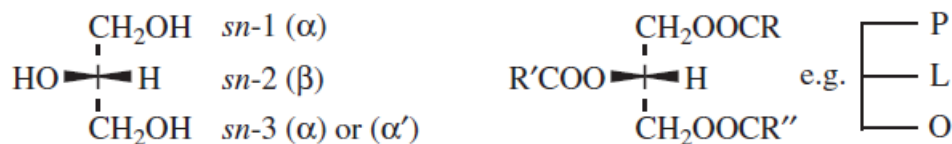


تری گلیسریدها به دو صورت ساده و مرکب وجود دارند. تری گلیسریدهای ساده در ساختمان خود تنها یک نوع اسید چرب دارند در حالی که در ساختمان تری گلیسریدهای مرکب بیش از یک نوع اسید چرب یافت می شود. کربن شماره یک را آلفا، کربن شماره ۲ را بتا و کربن شماره ۳ را آلفا پریم گویند.

۲- مونو و دی گلیسریدها: مونوگلیسریدها و دی گلیسریدها به ترتیب دارای یک و دو اسید چرب می باشند. به شکل طبیعی، مونو و دی گلیسریدها نباید وجود داشته باشند. مقدار مونو و دی گلیسریدها در چربی ها ناچیز بوده و اگر هم وجود داشته باشند، ناشی از هیدرولیز آن ها می باشند. بعضی از مونو و دی گلیسریدها نقش امولسیفایری داشته و از این رو در برخی صنایع تولید می شوند.

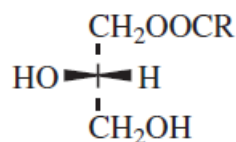
۳- اسیدهای چرب: قسمت اعظم ساختمان تری گلیسریدها را اسیدهای چرب تشکیل می دهند. البته اسیدهای چرب نباید به شکل آزاد وجود داشته باشند و بالا بودن میزان اسیدهای چرب آزاد در روغن، نشان دهنده هیدرولیز روغن است. بنابراین اسیدهای چرب بیشتر به شکل استری شده در ساختمان تری گلیسریدها وجود دارند و روی خواص آن ها مؤثر می باشند. اسیدهای چرب موجود در روغن ها از اسیدهای ۴ کربنی شروع می شوند (یعنی اسیدهای چرب روغن ها ۴ کربنی به بالا هستند). اسید چرب ۴ کربنی، اسید بوتیریک بوده که در منابع لبنی (چربی های شیر و کره) یافت می شود. اسید بوتیریک با ۴ کربن، خاصیت چربی دوستی (هیدروفوب) از خود نشان می دهد و اسیدهای چرب با تعداد کربن کمتر (۱، ۲ و ۳ کربن)، این خاصیت چربی دوستی را نداشته و آب دوست (هیدروفیل) می باشند.

اسیدهای چرب موجود در روغن ها اکثراً به شکل اسید کربوکسیلیک بوده و یک عامل COOH دارند. این مونو کربوکسیلیک اسیدها عمدتاً به شکل خطی می باشند اما بعضی هم به شکل شاخه ای وجود دارند. اسیدهای چرب موجود در روغن به دو شکل اشباع و غیر اشباع می باشند. در ساختمان اسیدهای چرب اشباع، پیوند دوگانه یافت نمی شود. اسیدهای چرب موجود در روغن ها عمدتاً دارای تعداد کربن زوج می باشند.

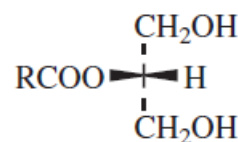


stereospecific numbering  
of glycerol backbone

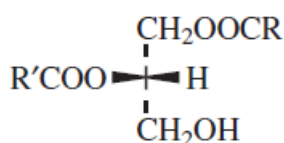
triacylglycerol



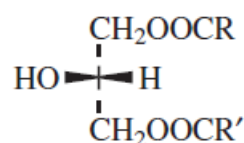
1-monoacyl-*sn*-glycerol  
(1-MAG)



2-monoacyl-*sn*-glycerol  
(2-MAG)



1,2-diacyl-*sn*-glycerol  
(1,2-DAG)



1,3-diacyl-*sn*-glycerol  
(1,3-DAG)

نام گذاری سیستماتیک:

در این نوع نام گذاری بر اساس تعداد کربن، پیشوندی داده می شود. سپس بسته به اشباع یا غیر اشباع بودن اسید چرب، پسوندی (برای اشباع پسوند آنوئیک و برای غیر اشباع پسوند انوئیک) به کار برده می شود.

TABLE 1.2 Systematic, trivial, and shorthand names and melting points of saturated fatty acids

Systematic Name	Trivial Name	Shorthand Name	Melting Point* (°C)
methanoic	formic	1:0	8.4
ethanoic	acetic	2:0	16.6
propanoic	propionic	3:0	-20.8
butanoic	butyric	4:0	-5.3
pentanoic	valeric	5:0	-34.5
hexanoic	caproic	6:0	-3.2
heptanoic	enanthic	7:0	-7.5
octanoic	caprylic	8:0	16.5
nonanoic	pelargonic	9:0	12.5
decanoic	capric	10:0	31.6
undecanoic		11:0	29.3
dodecanoic	lauric	12:0	44.8
tridecanoic		13:0	41.8
tetradecanoic	myristic	14:0	54.4
pentadecanoic		15:0	52.5
hexadecanoic	palmitic	16:0	62.9
heptadecanoic	margaric	17:0	61.3
octadecanoic	stearic	18:0	70.1
nonadecanoic		19:0	69.4
eicosanoic	arachidic	20:0	76.1
heneicosanoic		21:0	75.2
docosanoic	behenic	22:0	80.0
tricosanoic		23:0	79.6
tetracosanoic	lignoceric	24:0	84.2
pentacosanoic		25:0	83.5
hexacosanoic	cerotic	26:0	87.8
heptacosanoic	carboceric	27:0	87.6
octacosanoic	montanic	28:0	90.9
nonacosanoic		29:0	90.4
triacontanoic	melissic	30:0	93.6
hentriacontanoic		31:0	93.2
dotriacontanoic	lacceric	32:0	96.0

اسیدهای چرب غیر اشباع:

در برخی روغن ها حتی تا ۶-۵ پیوند دوگانه نیز یافت می شود. هر چه تعداد پیوند دوگانه افزایش یابد، احتمال دریایی بودن منابع روغنی بیشتر می گردد. برای نام گذاری اسیدهای چرب غیر اشباع ابتدا از پیشوند یونانی و سپس از پسوندها بر حسب تعداد پیوند دوگانه استفاده می شود. برای تمام اسیدهای چربی که یک پیوند دوگانه دارند، پسوند انوئیک به کار می رود.



Oleic acid

(1)

از روی نام سیستماتیک اسید چرب می توان تعداد کربن، اشباع یا غیر اشباع بودن و در صورت غیر اشباع بودن، تعداد پیوند دوگانه آن را تشخیص داد.

در نام گذاری اسیدهای چرب غیر اشباع، محل قرار گیری پیوندهای دوگانه نیز اهمیت دارد. شماره گذاری از سمت گروه کربوکسیل صورت می گیرد. اسیدهای چربی که به طور عمده در روغن های گیاهی وجود دارند، در کربن شماره ۹ دارای پیوند دوگانه می باشند. به عنوان مثال کامل ترین نام گذاری سیستماتیک برای اسید لینولئیک به شکل زیر می باشد:

Cis, cis- 9, 12- octadecadienoic

**Table 3.7.** Unsaturated fatty acids

Abbreviated designation	Structure	Common name	Melting point (°C)
<i>A. Fatty acids with nonconjugated cis double bonds</i>			
<i>ω9-Family</i>			
18:1 (9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Oleic acid	13.4
22:1 (13)	$-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	Erucic acid	34.7
24:1 (15)	$-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	Nervonic acid	42.5
<i>ω6-Family</i>			
18:2 (9, 12)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Linoleic acid	-5.0
18:3 (6,9,12)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	$\gamma$ -Linolenic acid	
20:4 (5,8,11,14)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Arachidonic acid	-49.5
<i>ω3-Family</i>			
18:3 (9, 12, 15)	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	$\alpha$ -Linolenic acid	-11.0
20:5 (5,8,11,14,17)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_5-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	EPA <sup>a</sup>	
22:6 (4,7,10,13,16,19)	$-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_6-\text{CH}_2-\text{COOH}$	DHA <sup>a</sup>	
<i>Δ9-Family</i>			
18:1 (9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Oleic acid	13.4
16:1 (9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-$	Palmitoleic acid	0.5
14:1 (9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-$	Myristoleic acid	
<i>B. Fatty acids with nonconjugated trans-double bonds</i>			
18:1 (tr9)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Elaidic acid	46
18:2 (tr9, tr12)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Linolelaidic acid	28
<i>C. Fatty acids with conjugated double bonds</i>			
18:2 (9, tr11)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$		
18:3 (9, tr11, tr13)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\alpha$ -Eleostearic acid	48
18:3 (tr9, tr11, tr13)	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	$\beta$ -Eleostearic acid	71.5
18:4 (9, 11, 13, 15) <sup>b</sup>	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH})_4-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Parinaric acid	85

<sup>a</sup> EPA: Eicosapentanoic acid, DHA: Docosahexanoic acid.

<sup>b</sup> Geometry of the double bond was not determined.

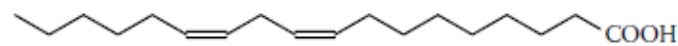
نام گذاری  $\omega$  (امگا) یا تغذیه ای

در این روش نام گذاری از اصطلاح n یا  $\omega$  (امگا) استفاده می شود. این روش اطلاعات کلی در مورد پیوندها نمی دهد بلکه آخرین پیوند دوگانه ای که به گروه متیل نزدیک است را نشان می دهد. در این نوع نام گذاری اسید لینولئیک به شکل  $\omega_6$  (آخرین پیوند دوگانه از سمت گروه متیل، کربن شماره ۶ است) و اسید آلفا لینولئیک به شکل  $\omega_3$  نام گذاری می شوند. این نام گذاری بیشتر از نظر تغذیه ای حائز اهمیت می باشد زیرا بهتر است روغن های حاوی اسیدهای چرب  $\omega_6$  و  $\omega_3$  در منابع غذایی مصرفی وجود داشته باشند.

اسیدهای چرب چند غیر اشباعی (Polyunsaturated fatty acids)

از نظر قرار گرفتن وضعیت پیوند دوگانه در اسیدهای چرب چند غیر اشباعی (بیش از یک پیوند دوگانه دارند)، دو شکل مزدوج و غیر مزدوج مطرح می گردند. در اسیدهای چرب غیر مزدوج، یک گروه متیل بین دو پیوند دوگانه قرار می گیرد و دارای سیستم ۱ و ۴ می باشند (اگر کربن اول پیوند دوگانه را یک در نظر بگیریم، کربن دوگانه بعدی ۴ است). اسیدهای چرب مزدوج دارای سیستم ۱ و ۳ بوده و در آن ها گروه متیل در فاصله بین دو کربن غیر اشباع وجود ندارد. به عنوان مثال اسید لینولئیک (۹،۱۲،۱۵) یک اسید چرب غیر مزدوج می باشد.

اکثر روغن های خوراکی دارای اسیدهای چرب به شکل غیر مزدوج هستند. اسیدهای چرب مزدوج نسبت به اسیدهای چرب غیر مزدوج اکسیداسیون بیشتری دارند. محل قرارگیری پیوندهای دوگانه در مورد اسیدهای چرب غیر مزدوج، موقعیتی (Positional) می باشد.



Linoleic acid

(2)



$\gamma$ -linolenic acid

(3)



$\alpha$ -linolenic acid

(4)



Stearidonic acid

(5)



EPA

(6)



DHA

(7)

TABLE 1.1 Structure, systematic, trivial, and shorthand names of some common fatty acids

Structure	Systematic Name	Trivial Name/ Abbreviation	Shorthand Name	n- or Ω
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>10</sub> COOH	Dodecanoic	lauric	12:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>12</sub> COOH	Tetradecanoic	myristic	14:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> COOH	Hexadecanoic	palmitic	16:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Z-9-hexadecenoic	palmitoleic	16:1 9c	7
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> COOH	Octadecanoic	stearic	18:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Z-9-octadecenoic	oleic	18:1 9c	9
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	Z-11-octadecenoic	cis-vaccenic	18:1 11c	7
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>9</sub> COOH	E-11-octadecenoic	vaccenic	18:1 11t	7
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>2</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> COOH	Z,Z-9,12-octadecadienoic	linoleic (LA)	18:2 9c,12c	6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	Z,Z,Z-9,12,15-octadecatrienoic	α-linolenic (ALA)	18:3 9c,12c,15c	3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	Z,Z,Z-6,9,12-octadecatrienoic	γ-linolenic (GLA)	18:3 6c,9c,12c	6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>18</sub> COOH	eicosanoic <sup>a</sup>	arachidic	20:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>4</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Z,Z,Z,Z-5,8,11,14-eicosatetraenoic <sup>a</sup>	arachidonic (ARA)	20:4 5c,8c,11c,14c	6
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	Z,Z,Z,Z,Z-5,8,11,14,17-eicosapentaenoic <sup>a</sup>	EPA	20:5 5c,8c,11c,14c,17c	3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>20</sub> COOH	docosanoic	behenic	22:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> COOH	Z-13-docosenoic	erucic	22:1 13c	9
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH=CH) <sub>6</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	Z,Z,Z,Z,Z,Z-4,7,10,13,16,19-docosahexaenoic	DHA	22:6 4c,7c,10c,13c,16c,19c	3
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>22</sub> COOH	tetracosanoic	lignoceric	24:0	
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>7</sub> CH=CH(CH <sub>2</sub> ) <sub>13</sub> COOH	Z-15-tetracosenoic	nervonic	24:1 15c	9

<sup>a</sup> Icosa- replaced eicosa- in systematic nomenclature in 1975, but the latter is still widely used in the current literature.

### ایزومریزاسیون هندسی

منظور ایزومریزاسیون هندسی، ایزومرهای سیس و ترانس هستند. در ایزومر سیس، گروه های مشابه در یک سمت قرار دارند و در ایزومر ترانس این گروه ها در دو سمت مقابل هم قرار می گیرند و این باعث می شود ویژگی هایی مانند نقطه ذوب در این ایزومرها متفاوت باشد؛ نقطه ذوب در ایزومر ترانس بیشتر از ایزومر سیس می باشد. اسیدهای چرب موجود در روغن ها عمدتاً سیس بوده و در اثر فرایند هیدروژناسیون، ایزومرهای سیس به ترانس تبدیل می شوند؛ به عنوان مثال اسید اولئیک به شکل سیس بوده و شکل ترانس آن، اسید الئیدیک می باشد.

نقطه ذوب با افزایش تعداد کربن افزایش می یابد. اگر افزایش تعداد کربن به شکل زوج باشد (مثلاً از ۴ کربن به ۶ کربن)، نقطه ذوب افزایش می یابد. اگر افزایش تعداد کربن به شکل فرد باشد (مثلاً از ۵ کربن به ۷ کربن) نیز نقطه ذوب افزایش می یابد اما اگر افزایش تعداد کربن به شکل زوج به فرد (مثلاً از ۴ کربن به ۵ کربن) باشد، نقطه ذوب کاهش می یابد. نمودار کلی آن به شکل پلکانی می باشد.

خصوصیات عمده و کلی اسیدهای چرب به صورت زیر می باشند:

- ۱- اکثراً دارای تعداد کربن زوج می باشند. ۲- عمدتاً به شکل سیس هستند. ۳- غیر مزدوج می باشند. ۴- اولین پیوند دوگانه روی کربن شماره ۹ قرار دارد.

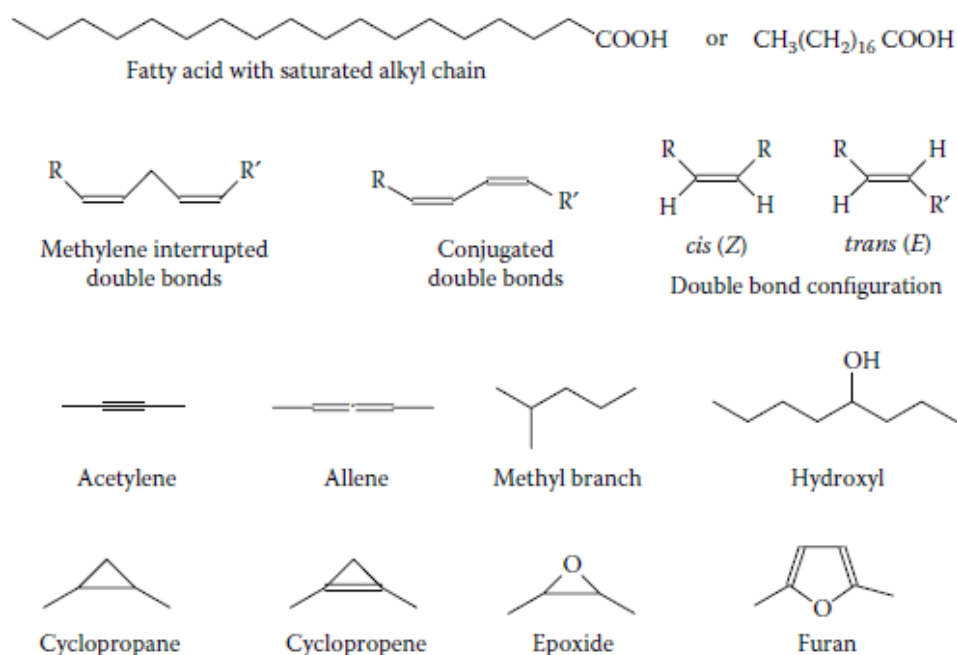


FIGURE 1.1 Fatty acid structure and some functional groups found in fatty acids.

Table 3.11. The effect of number, configuration and double bond position on melting points of fatty acids

Fatty acid		Melting point (°C)
18:0	Stearic acid	69
18:1 (tr9)	Elaidic acid	46
18:1 (2)	<i>cis</i> -2-Octadecenoic acid	51
18:1 (9)	Oleic acid	13.4
18:2 (9, 12)	Linoleic acid	-5
18:2 (tr9, tr12)	Linolelaidic acid	28
18:3 (9, 12, 15)	$\alpha$ -Linolenic acid	-11
20:0	Arachidic acid	75.4
20:4 (5,8,11,14)	Arachidonic acid	-49.5

TABLE 1.3 Trivial names and melting points of some monoene fatty acids

Fatty Acid	Trivial Name	Melting Point <sup>a</sup> (°C)
16:1 9 <i>c</i> (n-7)	palmitoleic	0.5
16:1 9 <i>t</i> (n-7)	palmitelaidic	32
18:1 9 <i>c</i> (n-9)	oleic	16.2, (13.3)
18:1 9 <i>t</i> (n-9)	elaidic	45.5
18:1 6 <i>c</i>	petroselinic	31, (29)
18:1 11 <i>c</i> (n-7)	<i>cis</i> -vaccenic	15.5
18:1 11 <i>t</i> (n-7)	vaccenic	44.1
20:1 5 <i>c</i> (n-16)		27
20:1 11 <i>c</i> (n-9)	gondoic	25
22:1 13 <i>c</i> (n-9)	erucic	33.5 (-52, -7, 2, 14)
24:1 15 <i>c</i> (n-9)	nervonic	45, 41



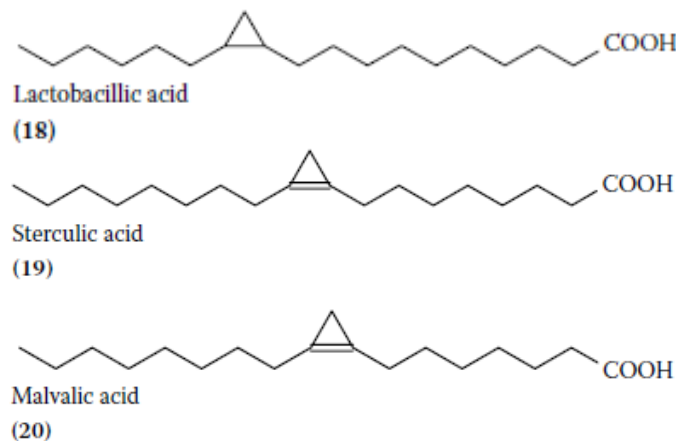
سایر اسیدهای چرب:

۱- اسیدهای چرب شاخه ای: اکثر اسیدهای چرب به شکل خطی بوده اما تعداد کمی از آن ها نیز به شکل شاخه ای می باشند. اسیدهای چرب شاخه ای (حدود ۱- ۵٪ درصد) در روغن کره و چربی های حیوانی و منابع دریایی یافت می شوند.

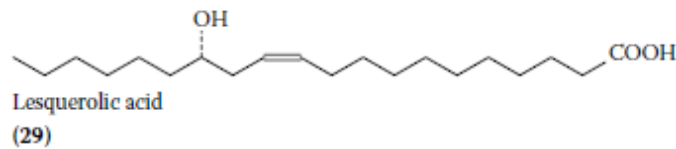
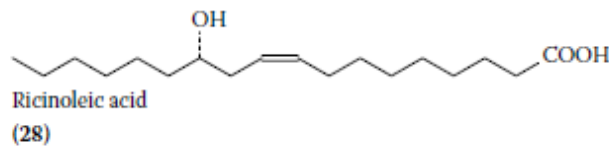
در Anteiso acids یک گروه متیل به کربن دو تا مانده به آخر از سمت گروه متیل، شاخه ای شده است و در Iso acids (Penultimate)، یک گروه متیل به کربن یکی مانده به آخر از سمت گروه متیل، شاخه ای شده است. از اسیدهای چرب شاخه ای می توان اسید ایزو والریک را نام برد.

۲- اسیدهای چرب با تعداد کربن فرد: اسیدهای چرب عمدتاً دارای تعداد کربن زوج می باشند اما تعداد کمی اسیدهای چرب با تعداد کربن فرد نیز در روغن کره و چربی های حیوانی یافت می شوند. مهمترین آن ها اسید مارگاریک (۱۷:۰) بوده که ملاک تشخیص افزودن چربی حیوانی به روغن گیاهی می باشد.

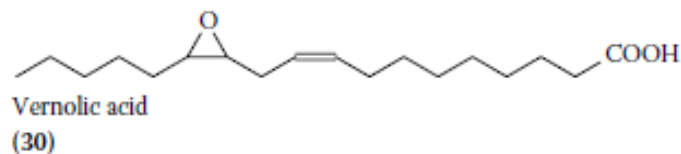
۳- اسیدهای چرب حلقوی (Cyclic fatty acids): این اسیدهای چرب دارای ساختمان حلقوی هستند. اسید لاکتوباسیلیک از جمله این اسیدها بوده که در میکروارگانیسم ها یافت می شود. در قسمت حلقوی اسید لاکتوباسیلیک یک پروپان اشباع قرار دارد. اسید استرکولیک یک اسید چرب با ساختار حلقوی (حلقه سیکلوپروپن) بوده که منشأ آن پنبه دانه (به خصوص کنجاله پنبه دانه) می باشد. اگر این اسید چرب به جیره مرغ های تخم گذار اضافه گردد، باعث ایجاد رنگ صورتی در سفیده تخم مرغ می شود. اسید مالوالیک نیز از دیگر اسیدهای چرب حلقوی بوده که در روغن پنبه دانه یافت می شود.



۴- اسیدهای هیدروکسی: در ساختمان این اسیدهای چرب یک گروه هیدروکسی (OH) وجود داشته که با تشکیل پیوند هیدروژنی باعث افزایش ویسکوزیته می شود. اسید چرب ریسینولئیک، اسید اولئیکی است که روی کربن شماره ۱۲ آن یک گروه هیدروکسی قرار دارد. در روغن کرچک (Castor oil) مقدار قابل توجهی از این اسید چرب وجود دارد.



۵- اسیدهای اپوکسی: این اسیدهای چرب در روغن های گیاهی یافت می شوند. از جمله این اسیدها می توان به اسید ورنولیک (12, 13- epoxy oleic acid) اشاره نمود.



۶- اسیدهای فورانوئیدی: این اسیدهای چرب در ساختمان خود حلقه فورانی دارند و در روغن ماهی یافت می شوند.

۷- اسیدهای چرب مصنوعی (Artificially produced fatty acids): این اسیدهای چرب به شکل طبیعی وجود ندارند و در اثر فرایندهایی نظیر تصفیه، رنگبری و هیدروژناسیون که در واقع یک سری واکنش های ایزومریزاسیون (مانند ایزومریزاسیون سیس-ترانس) می باشند، ایجاد می شوند. در اثر فرایند هیدروژناسیون، ایزومر سیس به ترانس تبدیل می گردد اما لزوماً همه پیوندها، اشباع نشده بلکه ممکن است جابجایی پیوند دوگانه (Conjugation) صورت گیرد. در فرایند رنگبری در دمای بالا که تحت خلأ نباشد، واکنش پلیمریزاسیون صورت می گیرد. همچنین بر اثر اکسیداسیون روغن و یا در روغن هایی که برای سرخ کردن به کار می روند (در زمان حرارت دادن و سرخ کردن غذا) نیز واکنش های پلیمریزاسیون رخ می دهند.

ترکیبات غیر گلیسریدی روغن ها و چربی ها (Non-glyceride components of fats and oils)

ترکیبات غیر گلیسریدی در روغن های تصفیه نشده کمتر از ۵ درصد و در روغن های تصفیه شده به کمتر از ۲ درصد می رسند. روغن های سویا، ذرت و پنبه دانه ترکیبات غیر گلیسریدی بالا و روغن هایی مانند زیتون و نارگیل ترکیبات غیر گلیسریدی پایینی دارند. این ترکیبات غیر گلیسریدی شامل سه گروه زیر می باشند:

**Table 1.4 Fats and Oils Nonglyceride Components**

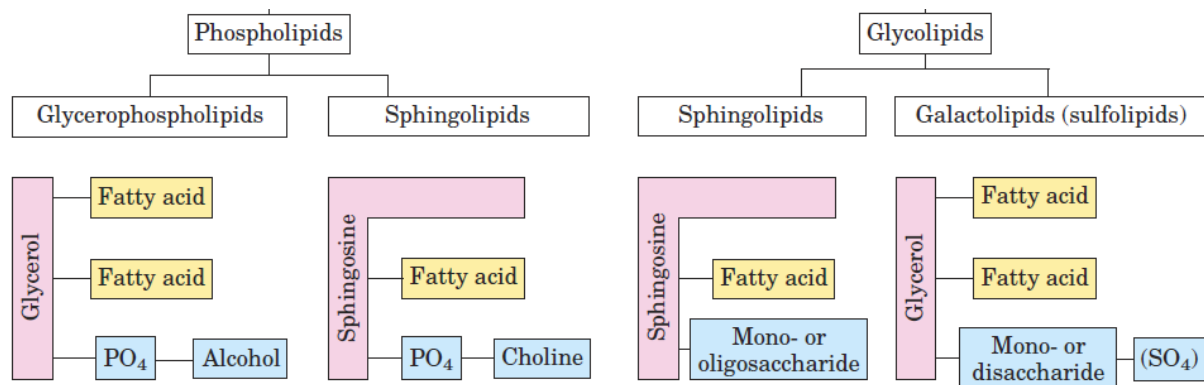
Fat or Oil	Phosphatides %	Sterols ppm	Cholesterol ppm	Tocopherols ppm	Tocotrienols ppm
Soybean	2.2 ± 1.0	2965 ± 1125	28 ± 7	1293 ± 300	86 ± 86
Canola	2.0 ± 1.0	8050 ± 3230	53 ± 27	692 ± 85	—
Corn	1.25 ± 0.25	15050 ± 7100	57 ± 38	1477 ± 183	355 ± 355
Cottonseed	0.8 ± 0.1	4560 ± 1870	68 ± 40	865 ± 35	30 ± 30
Sunflower	0.7 ± 0.2	3495 ± 1055	26 ± 18	738 ± 82	270 ± 270
Safflower	0.5 ± 0.1	2373 ± 278	7 ± 7	460 ± 230	15 ± 15
Peanut	0.35 ± 0.05	1878 ± 978	54 ± 54	482 ± 345	256 ± 218
Olive	< 0.1	100	< 0.5	110 ± 40	89 ± 89
Palm	0.075 ± 0.025	2250 ± 250	16 ± 3	240 ± 60	560 ± 140
Tallow	< 0.07	1100 ± 300	1100 ± 300	—	—
Lard	< 0.05	1150 ± 50	3500 ± 500	—	—
Coconut	< 0.07	805 ± 335	15 ± 9	6 ± 3	49 ± 22
Palm kernel	< 0.07	1100 ± 310	25 ± 15	3 ± 3	30 ± 30

الف- ترکیباتی که عمدتاً در روغن خام وجود داشته و در مراحل تصفیه جداسازی می شوند:

۱- فسفاتیدها: گلیسرول هایی هستند که با اسید فسفریک پیوند استری ایجاد کرده اند. این ترکیبات دارای عامل الکلی (عمدتاً گلیسرول) بوده و اسیدهای چرب روی کربن های شماره ۱ و ۲ قرار دارند. کربن شماره ۳ نیز با اسید فسفریک پیوند استری دارد. خود اسید فسفریک هم با ترکیبات ازتی یا ترکیبات دارای عامل بازی پیوند داده است. از جمله فسفاتیدها می توان به لسیتین (فسفاتیدیل کولین)، سفالین (فسفاتیدیل اتانول آمین) و فسفاتیدیل اینوسیتول (که قند آن گالاکتوز است) اشاره کرد.

فسفاتیدها عمدتاً به میزان ۱-۳ درصد در روغن سویا و ۱-۲ درصد در روغن ذرت وجود دارند. این ترکیبات طی مراحل تصفیه قلیایی جداسازی می شوند. در مرحله صمغ گیری مخلوطی از لسیتین و سفالین و غیره، از روغن جدا می شود.

اسفنگولیپیدها: در این ترکیبات به جای گلیسرول، اسفنگوزین وجود دارد. اسفنگوزین یک الکل آمینی بلند زنجیر غیر اشباع است. این ترکیبات شامل سه نوع اسفنگومیلین، سربروساید و سرآماید می باشند. اسفنگولیپیدها در منابع گیاهی، بافت حیوانی و رشته های عصبی یافت می شوند.

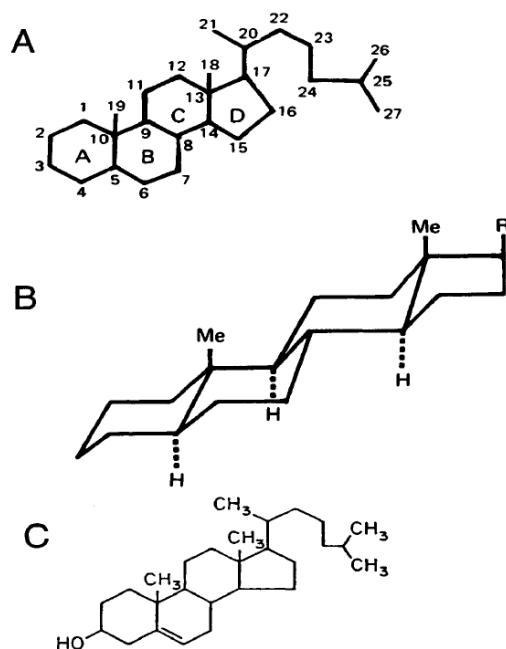


۲- کربوهیدرات ها: به شکل آزاد و یا ترکیبی یافت می شوند. به عنوان مثال قند رافینوز و پنتوزان ها در روغن پنبه دانه یافت می شوند. Glucose-phytosterol complex که در روغن پنبه دانه یافت می شود، نمونه ای از قندهایی است که به شکل متصل با قندهای دیگر وجود دارند.

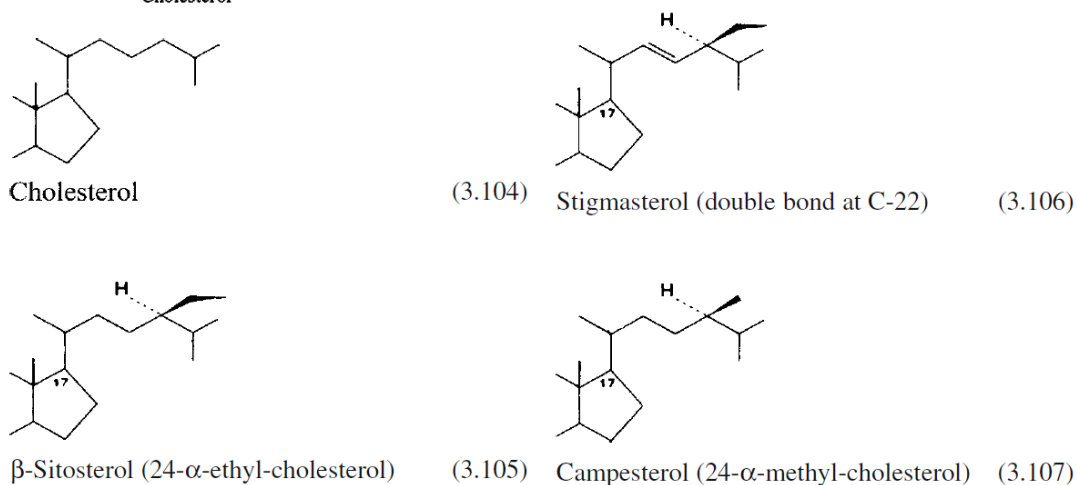
۳- پروتئوزها و پپتون ها: در اثر شکسته شدن پروتئین ها ایجاد می شوند. این ترکیبات در اثر انبارداری نامناسب و انجام واکنش هایی در روغن های خام تولید می شوند.

ب- روغن تصفیه شده: ترکیباتی که در روغن های تصفیه شده به مقدار کم و با اهمیت کم یافت می شوند عبارتند از:

۱- استرول ها: از مواد غیر صابونی (خنثی) در روغن محسوب می شوند. استرول ها هم به شکل آزاد و هم استری شده با اسیدهای چرب وجود دارند. در اثر فرایندهای بوگیری و تصفیه قلیایی خارج می شوند ولی به شکل جزئی در روغن های تصفیه شده نیز یافت می شوند. از استرول های موجود در منابع حیوانی، کلسترول می باشد. استرول هایی که عمدتاً در روغن های گیاهی می باشند، فیتوسترول نامیده می شوند. نقطه ذوب استات کلسترول کمتر از نقطه ذوب استات فیتوسترول می باشد. از این تفاوت برای تشخیص کلسترول از فیتوسترول ها استفاده می شود. از انواع فیتوسترول ها می توان به بتا سیتوسترول (در روغن پنبه دانه و زیتون)، استیگماسترول (در روغن سویا، گلرنگ و کره کاکائو)، کمپسترول (در روغن منداب و سویا) و آونسترول (در روغن نارگیل) اشاره کرد.



**Figure 2-12** Sterols. (A) Structure of the Steroid Nucleus, (B) Stereochemical Representation, and (C) Cholesterol



**Table 2-19** Composition of the Unsaponifiable Fraction of Some Fats and Oils

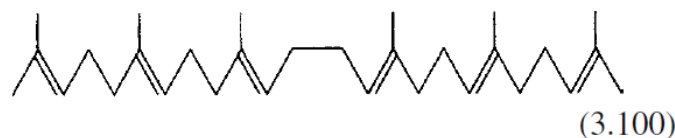
Oils	Hydrocarbons	Squalene	Aliphatic Alcohols	Terpenic Alcohols	Sterols
Olive	2.8-3.5	32-50	0.5	20-26	20-30
Linseed	3.7-14.0	1.0-3.9	2.5-5.9	29-30	34.5-52
Teaseed	3.4	2.6	—	—	22.7
Soybean	3.8	2.5	4.9	23.2	58.4
Rapeseed	8.7	4.3	7.2	9.2	63.6
Corn	1.4	2.2	5.0	6.7	81.3
Lard	23.8	4.6	2.1	7.1	47.0
Tallow	11.8	1.2	2.4	5.5	64.0

۲- الکل های تری ترپنی: این ترکیبات دارای ساختار حلقوی هستند. از معروف ترین ترکیبات این دسته می توان Cyclo artenol و 2,4 methylene cycloartinol را نام برد که در اکثر روغن ها یافت می شوند.

۳- الکل های چرب: این ترکیبات هم به شکل آزاد و هم در ساختمان واکس ها وجود دارند. ترکیبات واکسی در بعضی روغن ها یافت می شوند. واکس ها، استری از اسیدهای چرب بلند زنجیر و الکل های چرب بلند زنجیر هستند و در پوشش بعضی دانه ها وجود داشته که با انجام عملیات استخراج وارد روغن می شوند. از آن جایی که نقطه ذوب واکس ها بالا می باشد، در درجه حرارت های پایین، ابری (Cloudy) شده و شفافیت روغن را از بین می برند. این ترکیبات در روغن هایی مانند آفتابگردان زیاد بوده و می بایستی طی مراحل موم زدایی جداسازی شوند.

۴- هیدروکربن های بی رنگ (Colorless hydrocarbons): این ترکیبات به شکل اشباع یا غیر اشباع می باشند. مهمترین آن ها اسکوالن نام دارد که مقدار آن در روغن های مختلف متفاوت است و بیشترین مقدار آن در روغن زیتون (۳۸۳ میلی گرم به ازای ۱۰۰ گرم چربی) یافت می شود.

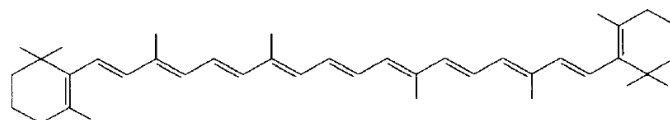
a linear triterpene (C<sub>30</sub>), squalene:



This compound is used as an analytical indicator for olive oil (cf. Table 14.24).

ج- ترکیباتی که روی ظاهر روغن مؤثر هستند:

۱- ترکیبات کاروتنوئیدی: که مهمترین آن ها بتاکاروتن است که رنگ زرد متمایل به قرمز ایجاد می کند. بیشترین میزان این ترکیب در روغن پالم تصفیه نشده یافت می شود. میزان آن در روغن خام رنگبری شده پالم به ۰/۲-۰/۵ درصد می رسد. در فرایند رنگبری، مقداری از آن جذب خاک رنگبری می گردد و مقداری نیز در فرایند هیدروژناسیون جداسازی می شود؛ البته به عنوان یک افزودنی نیز به روغن اضافه می شود.



$\beta$ -Carotene ( $\beta$ ,  $\beta$ -carotene) (VII)

The importance of  $\beta$ -carotene as provitamin A is

۲- گوسیپول: در روغن پنبه دانه یافت می شود. رنگ قرمز مایل به قهوه ای ایجاد می کند (نسبت به رنگدانه های دیگر رنگ تیره تری تولید می کند). این ترکیب در اثر تصفیه از روغن پنبه دانه خارج می شود.

۳- کلروفیل: باعث ایجاد رنگ سبز در روغن ها می شود. در مورد بعضی از روغن ها مانند روغن زیتون مطلوب بوده اما در بقیه روغن ها مطلوب نمی باشد. کلروفیل در روغن سویا در اثر وجود دانه های نارس وارد روغن می گردد که مطلوب نمی باشد. در مرحله هیدروژناسیون با استفاده از کاتالیزورهای مناسب، می

توان رنگدانه ها را خارج کرده یا آن ها را اکسید نمود. البته در مرحله هیدروژناسیون، کاروتنوئیدها بیشتر از بین رفته و روغن سویا هیدروژنه، سبزتر می گردد. اگر رنگدانه از بین نرود، در فرایند مشکل ایجاد می کند.

۴- رنگ صورتی: در کره، مارگارین و منابع چربی بر اثر فعالیت میکروارگانیسم های سرمادوست این رنگدانه تولید می شود. این رنگدانه در روغن های استخراج شده میکروبی یافت نمی شود.

۵- رنگ قهوه ای: اگر شرایط نگهداری دانه نامطلوب باشد، واکنش های هیدرولیز انجام می شود و رنگ روغن حاصل از این دانه ها قهوه ای می شود. در روغن پنبه دانه بالاخص این رنگدانه مشهود است.

د- ترکیباتی که روی پایداری روغن مؤثرند:

ترکیباتی که نقش آنتی اکسیدانی و پایدار کنندگی در برابر اکسیداسیون دارند، در این دسته قرار می گیرند.

۱- توکوفرول ها یا ویتامین E: این ترکیبات از اکسیداسیون جلوگیری می کنند. توکوفرول ها به شکل های آلفا، بتا، دلتا و گاما یافت می شود. اگر این ترکیبات اکسید شوند به ترکیبات با خاصیت آنتی اکسیدانی کمتری تبدیل می شوند. آلفا و گاما توکوفرول بر اثر اکسیداسیون به ترتیب به آلفاتوکوکوئینون و کرومان-۵ و ۶- کوئینون تبدیل می شوند. کوئینون باعث ایجاد رنگ قرمز تیره در روغن می شود. به عنوان مثال در روغن پنبه دانه، کوئینون ها ترکیبات نامطلوبی بوده و بایستی فرایند تصفیه بیشتری اعمال شود تا این ترکیبات خارج شده و رنگ روغن مطلوب تر شود.

**Table 3.39.** Rate constants of tocopherols and BHT for reaction 2 in Fig. 3.35 at 30°C

Antioxidant	$k(1 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}) \cdot 10^{-5}$
$\alpha$ -Tocopherol	23.5
$\beta$ -Tocopherol	16.6
$\gamma$ -Tocopherol	15.9
$\delta$ -Tocopherol	6.5
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-4-hydroxyanisole (DBHA)	1.1
2,6-Di- <i>tert</i> -butyl-p-cresol (BHT)	0.1

توکوفرول ها به مقادیر مختلف در روغن ها یافت می شوند که در اثر تصفیه قلیایی مقداری از آن ها خارج می شود. توکوفرول ها در مراحل پایانی به عنوان آنتی اکسیدان و افزودنی به روغن اضافه می شوند. توکوفرول ها هم به شکل طبیعی در روغن ها وجود دارند و هم به عنوان افزودنی به روغن اضافه می شوند.

۲- آنتی اکسیدان های دیگر:

۱- روغن کنجد: در روغن کنجد، سزامولین به میزان ۰/۵-۰/۲ درصد وجود دارد. سزامولین در اثر هیدرولیز به سزامول تبدیل می شود که نقش آنتی اکسیدانی دارد.

TABLE 2. Primary Antioxidants that are Commonly Used in Foods.

Natural	Synthetic
Carotenoids	Butylated hydroxyanisole (BHA)
Flavonoids	Butylated hydroxytoluene (BHT)
Phenolic acids	Ethoxyquin
Tocopherols and tocotrienols	Propyl gallate (PG)
	Tertiary-butylhydroquinone (TBHQ)

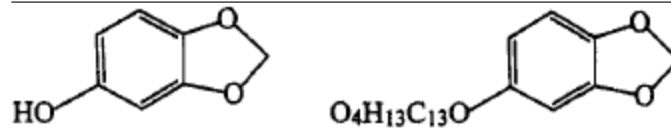


Fig. 2.40. Chemical structure of sesamol (left) and sesamolyl (right).

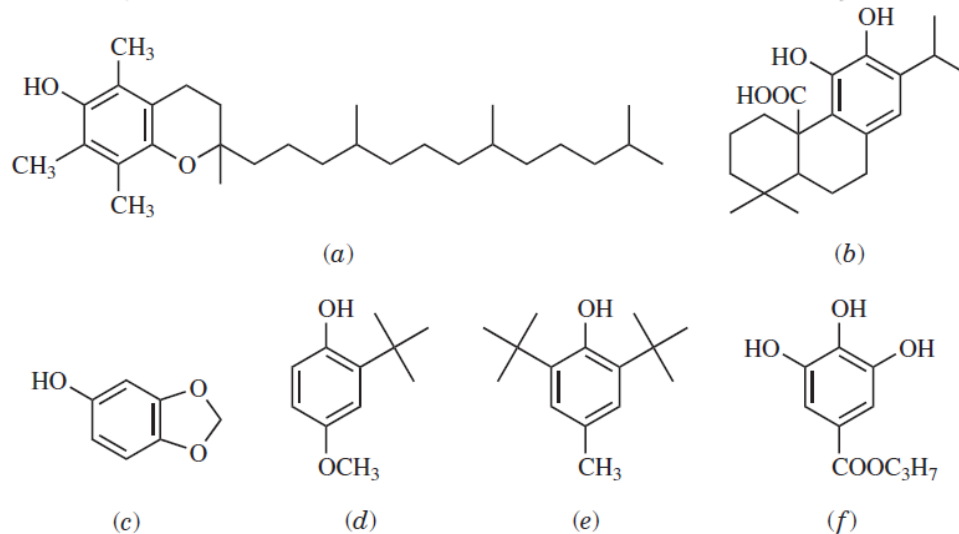


Figure 8. Natural antioxidants (a)  $\alpha$ -tocopherol, (b) camosic acid, and (c) sesamol. Synthetic antioxidants (d) butylated hydroxyanisole (BHA), (e) butylated hydroxytoluene (BHT), and (f) propyl gallate.

۲- روغن سبوس برنج: ترکیبی به نام اسید فرولیک در آن وجود دارد که جزء ترکیبات فنولی می باشد.

۳- گوسیپول: در پنبه دانه یافت می شود و نقش آنتی اکسیدانی دارد.

۴- اسکوالن: که به مقدار زیاد در روغن زیتون وجود دارد.

۵- عوامل کلاته کننده: این ترکیبات مستقیماً نقش آنتی اکسیدانی ندارند اما چون به فلزات متصل می شوند، خاصیت آنتی اکسیدانی از خود نشان می دهند مانند اسید سیتریک و اسید فسفریک. فلزات در واکنش های اکسیداسیونی نقش کاتالیزوری دارند.

۵- از ترکیبات دیگر می توان به ترکیباتی که نقش تغذیه ای دارند، اشاره کرد. مهمترین این ترکیبات، ویتامین های محلول در چربی بوده که در روغن ها یافت می شوند.



## فصل دوم

### واکنش های شیمیایی روغن ها و چربی ها

در این فصل در مورد واکنش های شیمیایی انجام شده در روغن ها و چربی ها مانند هیدرولیز، استریفیکاسیون و اینتراستریفیکاسیون، صابونی شدن، هیدروژناسیون، اندیس یدی (هالوژناسیون)، فتواکسیداسیون، پلیمریزاسیون (حرارتی و اکسیداتیو)، برگشت طعم و ایزومریزاسیون بحث می شود.

#### هیدرولیز

در اثر هیدرولیز روغن ها، گلیسرول و اسیدهای چرب حاصل شده که به عنوان فساد روغن محسوب می شود. حتی الامکان باید از انجام این واکنش جلوگیری گردد. زمانی که از شکستن چربی ها (Fat splitting) صحبت می شود، منظور واکنش های هیدرولیزی صنعتی می باشد که گلیسرول و اسیدهای چرب تولید شده از آن به لحاظ صنعتی مورد استفاده قرار می گیرند. این واکنش ها به شکل رفت و برگشتی بوده و باید در حضور آب انجام شوند. بنابراین با خارج کردن گلیسرول (محصول)، واکنش در جهت هیدرولیز پیش می رود و از حالت تعادلی خارج می شود.

روش های مورد استفاده در هیدرولیز صنعتی عبارتند از:

#### ۱- روش فشار پایین (Low pressure)

در این روش چربی حیوانی در دمای ۲۸۰-۲۰۰ درجه سلسیوس در حضور کاتالیزورهایی مثل اکسید روی قرار داده می شود تا در حضور آب واکنش هیدرولیز صورت پذیرد.

#### ۲- روش فشار متوسط (Medium pressure)

در این روش از کاتالیزور اکسید روی و اتوکلاو برای ایجاد فشار ۵۰۰-۱۵۰ psi استفاده می شود. نارگیل و هسته پالم به این شکل هیدرولیز می شوند. درجه حرارت اعمال شده ۱۹۰ درجه سلسیوس می باشد.

#### ۳- روش فشار بالا (High pressure)

در این روش از فشار بالا (حدود ۷۰۰ psi) بدون افزودن کاتالیزور استفاده می شود. از آن جایی که از دما و فشار بالا در این روش استفاده می شود، از آن برای چربی هایی که مصرف خوراکی نداشته باشند استفاده می شود و بیشتر مصرف صنعتی دارد.

#### استریفیکاسیون

واکنش استریفیکاسیون عکس هیدرولیز می باشد. در این واکنش گلیسرول و اسید چرب ترکیب شده و با خارج کردن آب، تری گلیسرید تولید می گردد. استری شدن به سه شکل انجام می شود:

۱- استری شدن اسید چرب با گلیسرول:

در این روش اسید چرب با گلیسرول تحت فشار پایین در حضور کاتالیزور (معمولاً اسیدی) واکنش می دهد و تری گلیسرید تولید می شود.

۲- استری شدن با دیگر الکل های پلی هیدروکسی:

در این روش به جای گلیسرول، الکل های دیگری به کار برده می شوند. از این واکنش ها برای تولید مونو و دی گلیسریدها استفاده می شود. از جمله الکل های مورد استفاده می توان به سوربیتول، اتیلن گلیکول و پروپیلن گلیکول اشاره کرد که از طریق استری شدن این الکل ها، امولسیفایرهای غذایی تولید می شوند.

۳- استری شدن با الکل هایی که یک عامل OH دارند:

تفاوت این روش با روش استری شدن با دیگر الکل های پلی هیدروکسی در این است که الکل مورد استفاده در این روش دارای یک عامل OH می باشد (مانند متانول و اتانول) که در اثر این واکنش، شکل استری شده آن ها تولید می شود. به عنوان مثال اسید اولئیک با متانول استری شده و متیل اولئات تولید می شود. از این واکنش برای تهیه شکل استر متیل یا اتیل اسید چرب استفاده می شود. واکنش های بالا در فشار پایین انجام شده و بر خلاف واکنش هیدرولیز، آب تولید می شود.



**Figure 4.** Exchange reactions at the carboxyl group (1) hydrolysis (Chapter xx), (2) esterification (Chapter xx), (3) acidolysis (Chapter xx), (4) alcoholysis (Chapter xx), and (5) glycerolysis (Chapter xx). The starting ester  $\text{RCOOR}'$  will often be a triacylglycerol. MAG—monoacylglycerol; DAG—diacylglycerol; TAG—triacylglycerol.

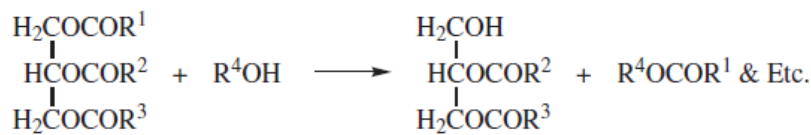
اینتراستریفیکاسیون:

در اینتراستریفیکاسیون، خود چربی وارد واکنش می شود که شامل واکنش تری گلیسرید با ترکیبات مختلف می باشد که در زیر به آن ها اشاره شده است:

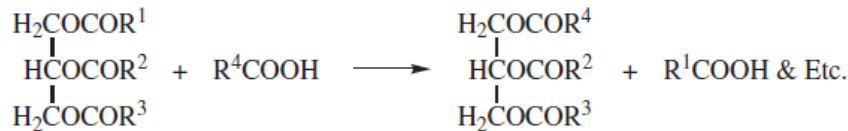
**Table 8.1** Routes for the preparation of esters<sup>a</sup>

Reactants	Reaction type
carboxylic acid <sup>b</sup> and alcohol	esterification
ester <sup>c</sup> and alcohol	alcoholysis <sup>d</sup>
ester <sup>c</sup> and acid	acidolysis
ester <sup>c</sup> and ester	interesterification <sup>e</sup>

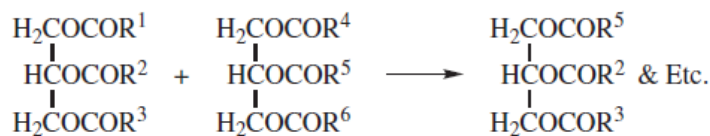
## a. Alcoholysis



## b. Acidolysis



## c. Transesterification (ester interchange, ester rearrangement, interesterification)



**Figure 2.** Types of interesterification reactions of acylglycerols.

Acidolysis: تبادل بین یک چربی و یک اسید چرب می باشد. در اثر این واکنش، اسیدهای چرب موجود در ساختمان تری گلیسرید جابجا شده و بدین طریق می توان یک اسید چرب خاص را وارد ساختار چربی نمود. به عنوان مثال می توان اسید اولئیک که مطلوب است را وارد ساختمان تری گلیسرید چربی کرد؛ روغن آفتابگردان را با اسید اولئیک وارد واکنش اینتراستریفیکاسیون می کنند که طی آن اسید اولئیک در ساختار تری گلیسرید آفتابگردان جایگزین شده و آفتابگردان High oleic تولید می شود.

این واکنش در حضور کاتالیزور اسیدی مانند اسید سولفوریک (بهترین) یا اکسید روی انجام می شود. در این واکنش با اعمال درجه حرارت مناسب، چربی با اسید چرب واکنش می دهد.

Alcoholysis: تبادل بین یک چربی و یک الکل انجام می شود. این واکنش به دو شکل زیر صورت می گیرد:

۱- Alcoholysis برای تولید مونو استر: که دی گلیسرید و استر اسید چرب تولید می کند. اگر در این واکنش از سه مول عامل الکلی استفاده شود، واکنش در جهت تولید گلیسرول پیش می رود.

از دمای مناسب و کاتالیزورهای قلیایی مانند هیدروکسید سدیم یا هیدروکسید پتاسیم در انجام این واکنش استفاده می شود. در اثر واکنش ها بسته به میزان الکل، استر اسید چرب و گلیسرول یا دی گلیسرید تولید می شود.

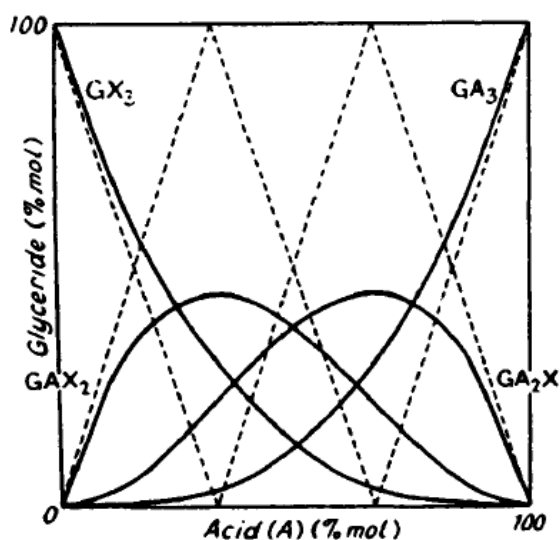
## ۲- Glycerolysis:

از این واکنش برای تولید چربی ها (مونو و دی گلیسریدها) استفاده می شود. واکنش چربی با گلیسرول است؛ چربی ها تحت فشار پایین و در حضور کاتالیزور قلیایی با گلیسرول واکنش می دهند و مونو و دی

گلیسرید تولید می گردند. مثلاً از واکنش تری گلیسرید با دو مول گلیسرول، مونو گلیسرید تولید می شود (یک جنبه تولید امولسیفایر).

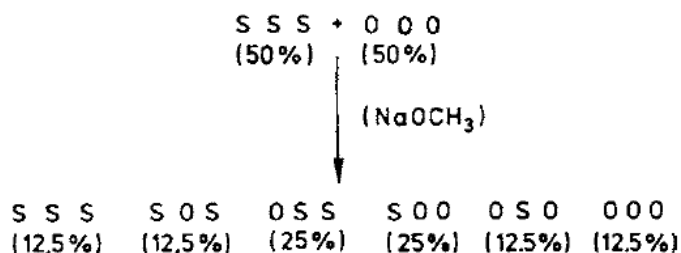
ترانس استریفیکاسیون (Transesterification)

ترانس استریفیکاسیون یا تبادل بین دو چربی یا دو تری گلیسرید که طی آن اسیدهای چرب آن ها با یکدیگر جابجا می شوند. این واکنش می تواند در حضور و یا عدم حضور کاتالیزور انجام شود. از جمله کاتالیزورهای مورد استفاده، فلزات قلیایی سدیم و پتاسیم (Alkaline metal alkoxide) می باشند که باعث انجام واکنش در دمای پایین می گردند. جابجایی اسید چرب باعث تولید تری گلیسریدهایی می شود که خواص روغن را تغییر می دهند. این تبادل می تواند به شکل تصادفی بوده که اسیدهای چرب تغییر می کنند و یا به شکل جهت یافته یا Directed rearrangement باشد. در مورد اخیر، تری گلیسریدهای با سه اسید چرب اشباع را به وسیله کریستالیزاسیون خارج می کنند. واکنش به سمت تولید این تری گلیسریدها پیش می رود. از این رو اجزایی از چربی با خواص متفاوت حاصل شده و می توان چربی هایی با نقطه ذوب متفاوت تولید کرد.



**Figure 2-9** Calculated Values for Glyceride Types in Random Distribution (Solid Lines) and Even Distribution (Dotted Lines). *Source:* From

- a) A single-phase interesterification where the acyl residues are randomly distributed:

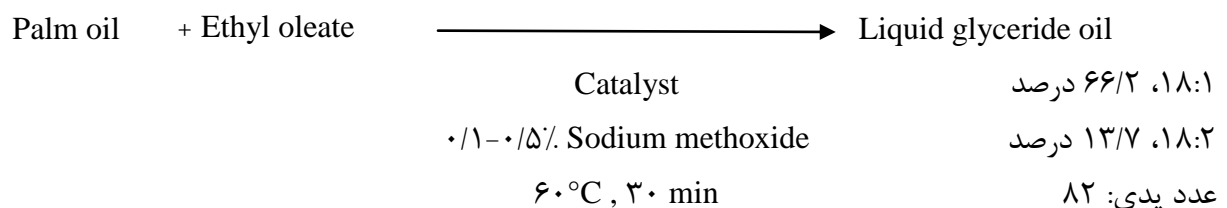


کاربرد واکنش ترانس استریفیکاسیون:

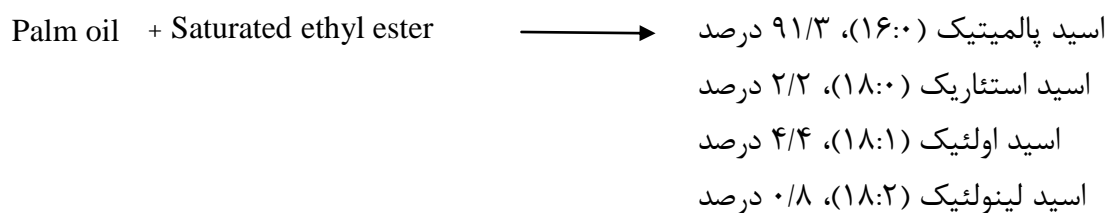
Interesterification Affects	Interesterification Does Not Affect
Melting point	Iodine value
Solid fat index	Fatty acid composition
Solid fat content	<i>Trans</i> development
Crystal habit	Nutritional aspects

۱- Fat modification with alkyl esters

این واکنش، خواص چربی را تغییر می دهد. مثلاً روغن پالم با استر اسید چرب اولئیک وارد واکنش شود.



اگر به جای اولئات از شکل اشباع شده استفاده شود، چربی دیگری تولید می شود.



۲- تولید روغن های قنادی (Confectionary fats):

در تهیه کیک و کلوچه از این روغن ها استفاده می شود. در روغن های قنادی یکی از ویژگی های مهم، رفتار ذوبی می باشد؛ یعنی با حرارت دادن روغن ها بسته به ماده جامد، دمای ذوب آن ها به دمای بدن نزدیک می شود. روغنی برای قنادی مناسب است که اگر محصولات آن در دهان (دمای ۳۷ درجه سلسیوس) گذاشته شوند، چربی بلافاصله در دهان ذوب شود (مانند کره کاکائو). چربی هایی که این ویژگی را ندارند، مانند چربی های حیوانی که رفتار ذوبی متفاوتی دارند، برای مصارف قنادی مطلوب نیستند. در دمای بدن مقداری از این چربی ها ذوب نشده و به شکل جامد باقی می ماند. در تولید محصولات قنادی با

استفاده از این چربی ها، مقداری از چربی های حاوی سه اسید چرب اشباع باقی مانده و یک احساس نامطلوب واکسی در سقف دهان ایجاد می کنند.

رفتار ذوبی را می توان با ترانس استریفیکاسیون و اینتراستریفیکاسیون در جهتی تغییر داد تا بتوان از آن ها روغن قنادی تهیه کرد. چربی حیوانی سریع و یک دفعه ای (Sharp) ذوب نشده و تدریجی ذوب می شود. هرچه تری گلیسریدها در محدوده وسیع تری باشند، ذوب شدن آن ها تدریجی می باشد.

نقطه ذوب تحت تأثیر هیدروژناسیون و اینتراستریفیکاسیون می باشد. از ترکیب هیدروژناسیون و اینتراستریفیکاسیون برای تغییر خواص فیزیکی روغن ها مانند نقطه ذوب استفاده می شود.

اندیس (SCI (Solid Content Index):

این اندیس معیاری از میزان مواد جامد روغن ها می باشد. روغن ها را در درجه حرارت های مختلف (۱۰، ۲۰، ۳۵ و ۳۸ درجه سلسیوس) حرارت داده و میزان SCI را اندازه گیری می کنند. با حرارت دادن، میزان ماده جامد کاهش می یابد. با اینتراستریفیکاسیون روغن، دو فاکتور نقطه ذوب و SCI تغییر می کنند. همچنین رفتار ذوبی روغن تغییر می یابد و برای مصارف قنادی مناسب می شود. مثلاً در مورد روغن پالم هیدروژنه اینتراستری شده، نقطه ذوب از ۴۶/۸ به ۳۵/۰ درجه سلسیوس می رسد.

عدد صابونی (Saponification value):

عدد صابونی به میلی گرم پتاس (KOH) لازم برای صابونی کردن یک گرم چربی گفته می شود. روغن هایی که حاوی اسیدهای چرب با وزن مولکولی پایین هستند، در یک گرم، تعداد مول تری گلیسرید بالاتری داشته و در نتیجه عدد صابونی بیشتری دارند. چون هر مول تری گلیسرید، سه مول KOH مصرف می کند، هر چه تعداد مول تری گلیسرید بیشتر باشد، مصرف KOH بیشتر شده و در نتیجه عدد صابونی آن بالاتر می باشد. در مورد چربی های دارای اسیدهای چرب با وزن مولکولی بالاتر، برعکس بوده و عدد صابونی پایین تر می باشد.

$$\text{Saponification equivalent (SE)} = \frac{\text{نسبت وزن مولی از KOH لازم برای صابونی شدن}}{\text{عدد صابونی} \times 0.001}$$

Saponification equivalent با عدد صابونی ارتباط دارد و معیاری از وزن مولکولی چربی می باشد. Saponification equivalent مستقیماً وزن مولکولی چربی را می دهد.

مثال: در مورد تری گلیسرید  $\alpha$ ،  $\alpha$  dicaproyl-  $\beta$ - butyrin، با عدد صابونی ۴۶۹/۵، SE را محاسبه نمایید.

هر تری گلیسرید ۳ مول KOH مصرف می کند و وزن مولکولی KOH، ۵۶/۱ گرم می باشد.

$$\text{Saponification equivalent (SE)} = \frac{3 \times 56.1}{0.001 \times 469.5} = 358.3$$

وزن مولکولی تری گلیسرید ۳۵۸/۳

## هیدروژناسیون

در اثر اضافه شدن هیدروژن به پیوندهای دوگانه در روغن ها در حضور کاتالیزور تحت دما و فشار مناسب، پیوند اشباع تولید می شود. همچنین با استفاده از این واکنش، خواص فیزیکی روغن ها مانند نقطه ذوب بهبود می یابند. برای پایداری در برابر اکسیداسیون نیز از این واکنش استفاده می شود.

اندیس یدی (هالوژناسیون)

ید، کلر و برم می توانند به پیوند دوگانه اضافه شوند. هدف از انجام این واکنش، تشخیص عدد یدی (Iodine value) است که به عنوان یک معیار اندازه گیری مطرح می باشد.

عدد یدی: به وزن یدی گفته می شود که جذب ۱۰۰ گرم چربی می شود. متداول ترین روش برای اندازه گیری عدد یدی، واکنش Wijs است که در آن از مونوکلرید ید (Iodine monochloride) در اسید استیک استفاده می شود. طی این واکنش ها ید به پیوند دوگانه اضافه می شود. روش دیگر برای اندازه گیری عدد یدی، تکنیک Hanus می باشد که در آن از مونوبرمید ید (Iodine monobromide) در اسید استیک استفاده می شود. هرچه پیوند دوگانه غیر اشباع بیشتر باشد، عدد یدی بیشتر و نقطه ذوب کمتر می باشد.

## اکسیداسیون

اکسیداسیون از جمله واکنش هایی است که منجر به فساد روغن ها می شود و تحت دو عنوان اتواکسیداسیون و فتواکسیداسیون مورد بررسی قرار می گیرد.

اتواکسیداسیون شامل سه مرحله می شود:

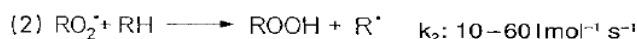
مرحله اول، شروع یا Initiation: واکنش های شروع که روغن ها تحت تاثیر فاکتورها و عوامل موجود که تسریع کننده اکسیداسیون می باشند، رادیکال هایی مانند  $R^\bullet$  تولید می کنند. در این واکنش ماده ای مورد نظر است که با از دست دادن هیدروژن، رادیکال حاصل کند. این واکنش انرژی خواه بوده و به کندی انجام می شود.

مرحله دوم، پیشرفت یا Propagation: که اکسیژن ( $O_2$ ) به رادیکال ها اضافه شده و پراکسی رادیکال تولید می شود. در مرحله بعد رادیکال با یک مولکول دیگر از ماده ای که وارد اکسیداسیون شده، واکنش داده، یک هیدروژن گرفته و هیدروپراکسید تولید می کند. هیدروپراکسیدها خود طعم و مزه نامطلوبی ندارند اما زمانی که تجزیه می شوند، آلدئیدها، کتون ها و ترکیبات دیگری تولید می کنند که باعث ایجاد طعم و مزه نامطلوبی می شوند که به تند شدن (Rancidity) معروف است.

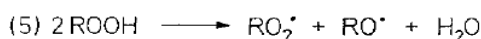
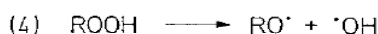
مرحله سوم، خاتمه واکنش ها یا Termination: در این مرحله رادیکال های ایجاد شده با هم واکنش می دهند.

Start: Formation of peroxy ( $RO_2^*$ ),  
alkoxy ( $RO^*$ ) or alkyl ( $R^*$ ) radicals

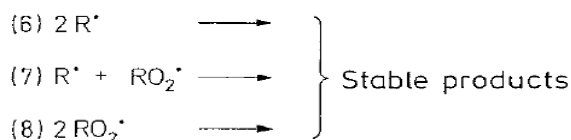
Chain propagation:



Chain branching:



Chain termination:



**Fig. 3.19.** Basic steps in the autoxidation of olefins

(Reaction with singlet oxygen) فتواکسیداسیون

اکسیژن می تواند در یک مکانیسم غیر رادیکالی مستقیماً به کربنی که حاوی پیوند دوگانه است متصل شود. در اتواکسیداسیون واکنش رادیکالی بوده و حتماً باید رادیکال تولید شده و سپس اکسیژن اضافه شود.

ویژگی های فتواکسیداسیون نسبت به اتواکسیداسیون:

۱- فتواکسیداسیون سریعتر از اتواکسیداسیون است.

۲- نسبت واکنش پذیری (Reactivity) در مورد اولئات، لینولئات و لینولنات، ۱، ۱/۳ و ۲/۳ است که نزدیک به تعداد پیوند دوگانه است یعنی فتواکسیداسیون در مورد لینولئات، ۱/۳ برابر اولئات می باشد.

۳- مکانیسم فتواکسیداسیون غیر رادیکالی (Non-radical) می باشد.

۴- محصولات هیدروپراکسید در اتواکسیداسیون متفاوت از فتواکسیداسیون می باشند.

**Table 7.1** Relative rates of autoxidation and photo-oxidation of oleate, linoleate and linolenate

Reaction	Oxygen	18:1	18:2	18:3
Autoxidation	triplet	1	27	77
Photo-oxidation	singlet	$3 \times 10^4$	$4 \times 10^4$	$7 \times 10^4$
Ratio		30 000	1500	900



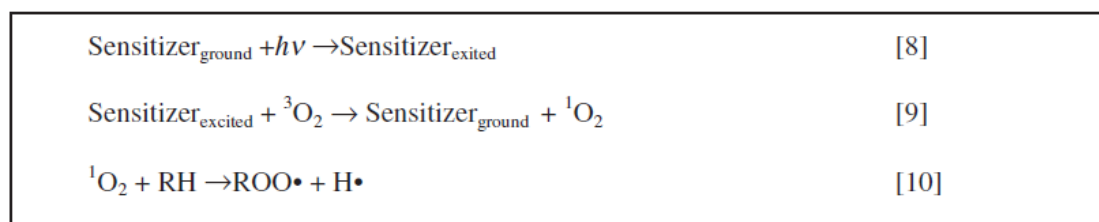
عوامل کمکی در واکنش های فتواکسیداسیون:

نور به انجام واکنش فتواکسیداسیون کمک کرده و نقشی مانند رادیکال آزاد بازی می کند. از طرفی اکسیژن به شکل اکسیژن برانگیخته (Singlet oxygen) می باشد. وجود اکسیژن برانگیخته باعث انجام واکنش فتواکسیداسیون می شود. همچنین یک سری مواد حساس کننده (Sensitizer) از جمله رنگدانه هایی مانند کلروفیل یا فتوفیتین، ریوفلاوین و میوگلوبین نیز به انجام این واکنش ها کمک می کنند؛ این ترکیبات جذب نور در محدوده مرئی را افزایش می دهند.

مواد حساس کننده به چند طریق عمل کرده و وارد واکنش های فتواکسیداسیون می شوند که عبارتند از:

۱- بعضی از این مواد با اکسیژن واکنش می دهند و اکسیژن را به حالت برانگیخته در می آورند. در اینجا اکسیژن برانگیخته در یک مکانیسم غیر رادیکالی با سوبسترا واکنش داده و دیگر نیازی به ایجاد رادیکال نمی باشد. کلروفیل از جمله ترکیباتی است که بدین شکل عمل می کند.

۲- مواد حساس کننده مانند ریوفلاوین، نور را جذب کرده و برانگیخته می شوند. این ترکیب برانگیخته می تواند با سوبسترای ماکرومولکول های چربی واکنش داده و رادیکال تولید کند. هنگامی که اکسیژن به این رادیکال اضافه شود، محصولات پراکسید تولید می گردند



**Scheme 3.** Formation of hydroperoxides by photooxidation of a lipid with a sensitizer ( $h\nu$  is energy in the form of UV light, sensitizers that are naturally present in photosensitive pigments, their degradation products, or polycyclic aromatic hydrocarbons capable of transferring energy from light to chemical molecules).

عواملی که روی فتواکسیداسیون چربی ها اثر دارند عبارتند از:

۱- وجود پیوند دوگانه:

الف- درجه غیر اشباعیت مؤثر است. مثلاً وجود دو پیوند دوگانه مؤثرتر از یک پیوند دوگانه است؛ اسید لینولئیک در مقایسه با اسید اولئیک بسیار فعالتر می باشد.

ب- وجود گروه متیلن بین باندهای دوگانه نیز مؤثر است. مثلاً اسید لینولئیک را با ایزومر آن یعنی ۹ و ۱۵ اسید لینولئیک مقایسه کنیم، سرعت واکنش در مورد اسید لینولئیک با ۹ و ۱۲ بیشتر است چون حاوی یک گروه متیلن بین دو پیوند دوگانه می باشد. واکنش پذیری ۹ و ۱۵ لینولئیک، شبیه اسید اولئیک بوده و غیر فعالتر می باشد.

ج- اسیدهای چرب مزدوج نسبت به اسیدهای چرب غیر مزدوج سرعت اکسیداسیون بالاتری دارند (روغن های با اسیدهای مزدوج بالا، سرعت اکسیداسیون بالایی داشته و خوراکی نمی باشند).

د- اسیدهای چرب سیس سرعت واکنش بالاتری نسبت به اسیدهای چرب ترانس دارند.

ه- اسیدهای چرب آزاد (نسبت به زمانی که در ساختار گلیسریدها قرار داشته باشند) سرعت اکسیداسیون بیشتری دارند.

## ۲- اکسیژن:

اکسیژن یک فاکتور محیطی بسیار مهم است. در حضور اکسیژن، سرعت اکسیداسیون افزایش می یابد. برای کاهش اکسیداسیون باید سرفضای روغن ها را با گازهای خنثی مانند نیتروژن پر کرده یا آن ها را تحت خلأ بسته بندی نمود. همچنین می توان از بسته بندی هایی که میزان عبور اکسیژن پایینی داشته باشند، استفاده کرد. بهترین ظرف بسته بندی در مورد روغن ها ظروف فلزی است. قسمت عمده فرایند روغن ها، تحت خلأ بوده و یک مرحله هواگیری نیز در نظر گرفته می شود.

## ۳- نور:

نور از جمله عوامل مؤثر در فتواکسیداسیون می باشد. از محدوده نوری UV تا IR، بیشترین اثر نور در فتواکسیداسیون چربی ها در محدوده UV می باشد چون انرژی بالاتری دارد. برای کنترل واکنش اکسیداسیون باید از بسته بندی هایی استفاده کرد که روغن را در معرض نور قرار ندهند (مثل ظروف فلزی یا مواد رنگی که در ظروف پلاستیکی استفاده می شوند). از طرف دیگر باید روغن را دور از نور نگه داشت.

## ۴- درجه حرارت:

دما باعث افزایش سرعت واکنش اکسیداسیون می شود. هر چه دما بالاتر باشد، سرعت اکسیداسیون افزایش می یابد. استفاده از دمای پایین در کاهش سرعت اکسیداسیون مؤثر است.

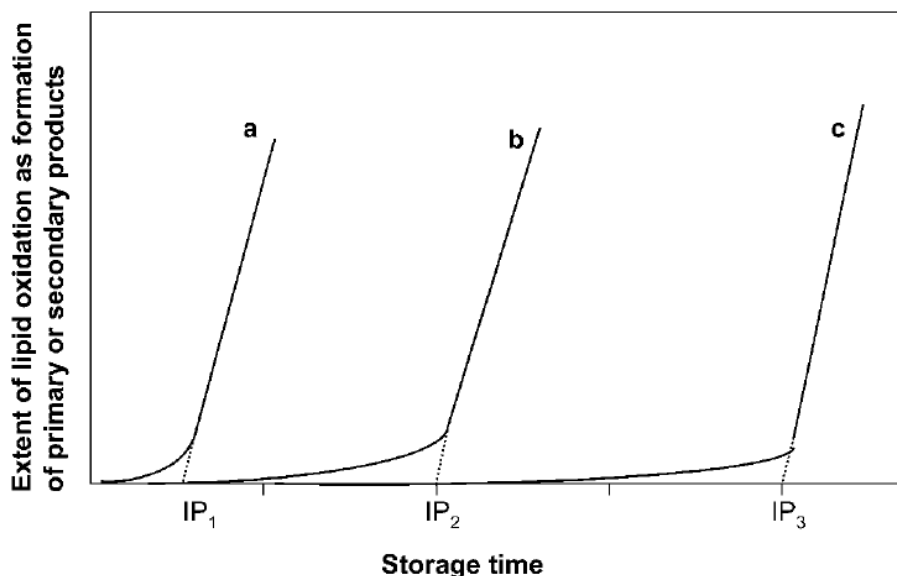
## فلزات:

خصوصاً آهن و مس که کاتالیزور واکنش های اکسیداسیون هستند، مطرح می باشند. در آزمایشگاه روغن یکی از موارد مورد بررسی، اندازه گیری میزان این فلزات است. راه دیگر باند کردن فلزات با استفاده از عوامل کلاته کننده مانند اسید سیتریک بوده که این فلزات را خارج کند.

## آنتی اکسیدان ها:

این ترکیبات یا به شکل طبیعی وجود دارند یا به روغن ها اضافه می شوند (سنتزی) تا از واکنش های اکسیداسیون جلوگیری کنند. آنتی اکسیدان ها به رادیکال هیدروژن می دهند و آن را غیر فعال می کنند و

مولکولی که هیدروژن از دست داده به شکل رادیکال در آمده، با یک مولکول دیگر واکنش داده و از حالت رادیکالی خارج می شود.



**Figure 1.** Typical curves for oxidation of lipids (a) No antioxidant added; (b) and (c) represent added or endogenous antioxidants. Antioxidant activity of (c) is higher than (b).  $IP_1$ ,  $IP_2$ , and  $IP_3$  are induction period in hours or days.

یک سری ترکیبات گیرنده رادیکال های آزاد هستند که به شکل سنتزی تولید و به روغن اضافه می شوند. این ترکیبات شامل (Butylated hydroxyanisole) BHT، (Butylated hydroxyanisole) BHA، PG، (Propyl gallate) و (Tertiary butylhydroquinone) TBHQ بوده که دارای ساختمان فنولی می باشند و به عنوان گیرنده رادیکال آزاد عمل می کنند. بعضی از ترکیبات فنولی به عنوان Peroxide decomposer هستند که نقش آنتی اکسیدانی خود را با شکستن ترکیبات پراکسید انجام می دهند. بعضی دیگر مانند بتا کاروتن و توکوفرول، اکسیژن یگانه را خارج (غیر فعال) می کنند (Quenchers of singlet oxygen). یک سری نیز مانند اسید سیتریک به عنوان گیرنده فلزات (Metal chelators) می باشند. برخی ترکیباتی که نقش آنتی اکسیدانی دارند، عوامل کاهنده می باشند مانند اسید اسکوربیک. اگر ترکیبی از فتواکسیداسیون جلوگیری کند، اغلب می تواند از واکنش اتواکسیداسیون نیز جلوگیری نماید.

**TABLE 3. Compounds that Exhibit Secondary Antioxidant Activity.**

Mode of Activity	Compounds in use
Metal chelation	Cirtic, Malic, Succinic and Tartaric acids Ethylenediaminetetraacetic acid, Phosphates
Oxygen scavenging and reducing agents	Ascorbic acid, Ascorbyl palmitate, Erythorbic acid, Sodium erythorbate, Sulfites
Singlet oxygen quenching	Carotenoids ( $\beta$ -Carotene, Lycopene and Lutein)

**TABLE 7. Effect of Different Antioxidants on Oxidation of Soybean Oil [Adapted from (90)].**

Antioxidant (at 0.02% level)	Antioxidant Activity (as time in hours taken to reach peroxide value of 70)	
	45°C <sup>a</sup>	98°C <sup>b</sup>
Control (no added antioxidant)	168	5
Ascorbyl acid	288	43
Ascorbyl palmitate	456	13
BHA	216	9
BHT	240	11
PG	360	14
TBHQ	544	28

**TABLE 8. Effect of Antioxidants and Metal Inactivators on the Oxidation of Soybean Oil [Adapted from (87)].**

Antioxidant or Combination	Antioxidant Activity (hours based on peroxide value of soy bean oil)	
	Control <sup>a</sup> (contain 1500 ppm tocopherol)	26
C-treated <sup>b</sup> (contain 45 ppm tocopherol)	17	
C-treated + ascorbic acid <sup>c</sup>	43	
C-treated + BHA <sup>c</sup>	18	
C-treated + BHA + 0.01% citric acid <sup>c</sup>	56	
C-treated + BHT <sup>c</sup>	23	
C-treated + BHT + 0.01% citric acid <sup>c</sup>	53	
C-treated + citric acid <sup>c</sup>	50	
C-treated + propyl gallate <sup>c</sup>	26	
C-treated + $\alpha$ -tocopherol <sup>c</sup>	21	
C-treated + $\alpha$ -tocopherol + 0.01% citric acid <sup>c</sup>	53	

<sup>a</sup>Naturally present mixed tocopherol.

<sup>b</sup>Carbon black treated oil to remove natural tocopherol partially.

<sup>c</sup>Antioxidant concentration is 0.57 mmol/kg.

خصوصیات آنتی اکسیدان های مناسب:

در روغن ها حل شوند، سمیت نداشته باشند، در اثر نگهداری، طعم نامطلوبی ایجاد نکنند، اقتصادی بوده و در مقدار کم مؤثر باشند.

تشخیص تند شدن (Rancidity detection)

۱- یکی از راه های اندازه گیری واکنش های فساد، اندازه گیری پراکسید روغن ها می باشد. براساس این که پراکسیدها بتوانند چه مقدار ید را در محیط اسید استیک آزاد کنند، عدد پراکسید را به شکل میلی اکی والان اکسیژن در ۱۰۰ گرم روغن گزارش می کنند و به عنوان زمان نگهداری مطرح می باشد. زمانی که عدد پراکسید به ۱۰ برسد دیگر نمی توان آن روغن را مصرف کرد. در ایران در مورد روغن آفتابگردان پراکسید ۷ را به عنوان آخرین حد مصرف آن در نظر می گیرند. در اثر فرایندهای تصفیه عدد پراکسید کاهش می یابد. عدد پراکسید معیاری از انجام واکنش های اکسیداسیون در روغن می باشد.

۲- Kreis test: ترکیبی که با این آزمون شناخته می شود، یک ترکیب آلدئیدی به نام اپی هیدرین آلدئید می باشد که با اضافه کردن معرف و ایجاد رنگ خاص (کالریمتریک) می توان به شکل کمی و کیفی وجود اکسیداسیون ثانویه را تشخیص داد.

۳- Thiobarbituric acid (TBA): در این روش مالون آلدئید، اندازه گیری می شود که بیانگر اکسیداسیون ثانویه می باشد.

پلیمریزاسیون:

اهمیت واکنش های پلیمریزاسیون، در فرایند سرخ کردن غذاها می باشد. در اثر استفاده مکرر روغن در غذاهایی که با سرخ کردن تولید می شوند، واکنش های پلیمریزاسیون رخ می دهند که در آن ها مولکول ها با هم ترکیب شده و مولکول های بزرگتر تولید می کنند. این واکنش ها باعث افزایش ویسکوزیته، تیرگی رنگ روغن و ایجاد کف زیاد در روغن می شوند. واکنش های پلیمریزاسیون در دو قسمت پلیمریزاسیون حرارتی (Thermal polymerization) و پلیمریزاسیون اکسیداتیو (Oxidative polymerization) مورد بررسی قرار می گیرند:

۱- پلیمریزاسیون حرارتی (Diels-Alder reaction): واکنش تشکیل دایمر است. در این واکنش حضور حداقل یک اسید چرب مزدوج لازم می باشد.

۲- پلیمریزاسیون اکسیداتیو: اکسیداسیون انجام شده و از واکنش رادیکال ها، پلیمر تولید می شود.

در خصوص پلیمریزاسیون بحث مفهوم فعالیت (Functionality concept) مطرح می باشد. برای انجام واکنش های پلیمریزاسیون، یک سری گروه های فعال (Functional group) نیاز می باشند. اگر مولکول یک گروه فعال (یک اسید چرب غیر اشباع داشته باشد) برای واکنش های پلیمریزاسیون داشته باشد، Mono functional و اگر مولکول دو گروه فعال برای واکنش های پلیمریزاسیون داشته باشد Bifunctional نامیده می شود. هر چه سرعت پلیمریزاسیون در روغنی بیشتر باشد، آن روغن برای روغن های خشک شونده که مصرف خوراکی ندارند مناسب است.

عوامل مؤثر بر سرعت پلیمریزاسیون:

۱- پیوند دوگانه: سرعت پلیمریزاسیون با افزایش پیوند دوگانه افزایش می یابد. سرعت پلیمریزاسیون اسید اولئیک نسبت به اسید لینولئیک کمتر است.

۲- مزدوج بودن: سرعت پلیمریزاسیون اسید چرب مزدوج، بیشتر می باشد.

۳- ایزومرهای سیس و ترانس در این مورد تفاوتی ندارند.

۴- فاکتورهای محیطی و حرارتی (مانند اکسیژن و دما) نیز مؤثرند.

برگشت طعم (Flavor reversion):

در بعضی روغن ها مانند منداب، بذرک، سویا و روغن های منابع دریایی حتی اگر فرایندهای تصفیه و بوگیری انجام شوند نیز، علیرغم پراکسید پایین، طعم نامطلوبی ایجاد می شود. این طعم نامطلوب به دلیل ایجاد ترکیبات خاصی است که در اثر اکسیداسیون اسیده‌های چرب لینولئیک و لینولنیک حاصل می شوند. این خصوصیت طعمی مثلاً در مورد روغن سویا، به شکل طعم لوبیایی (Beany)، علفی (Grassy) و یونجه می باشد که تحت عنوان برگشت طعم مطرح می شود.

میزان پراکسید در روغن سویا پایین می باشد و در اثر اکسیداسیون اسیده‌های چرب آن، ترکیبات خاصی تولید می شود. از جمله این ترکیبات، 2-pentyl Furan بوده که در اثر اکسیداسیون اسید لینولئیک تولید می شود و طعم لوبیایی و علفی دارد. Cis-3-hexanal (ترکیب آلدئیدی) در اثر اکسیداسیون اسید لینولنیک تولید می شود و طعم لوبیایی سبز (Green bean) دارد. 1-octan-3-ol در اثر اکسیداسیون اسید لینولئیک تولید شده و طعم قارچ (Mushroom alcohol) ایجاد می کند. اکثر ترکیبات بالا، آستانه چشایی پایینی داشته و در مقدار کم هم قابل تشخیص هستند. در بعضی روغن ها با وجود میزان بالایی از اسید لینولنیک، برگشت طعم مشاهده نمی شود.

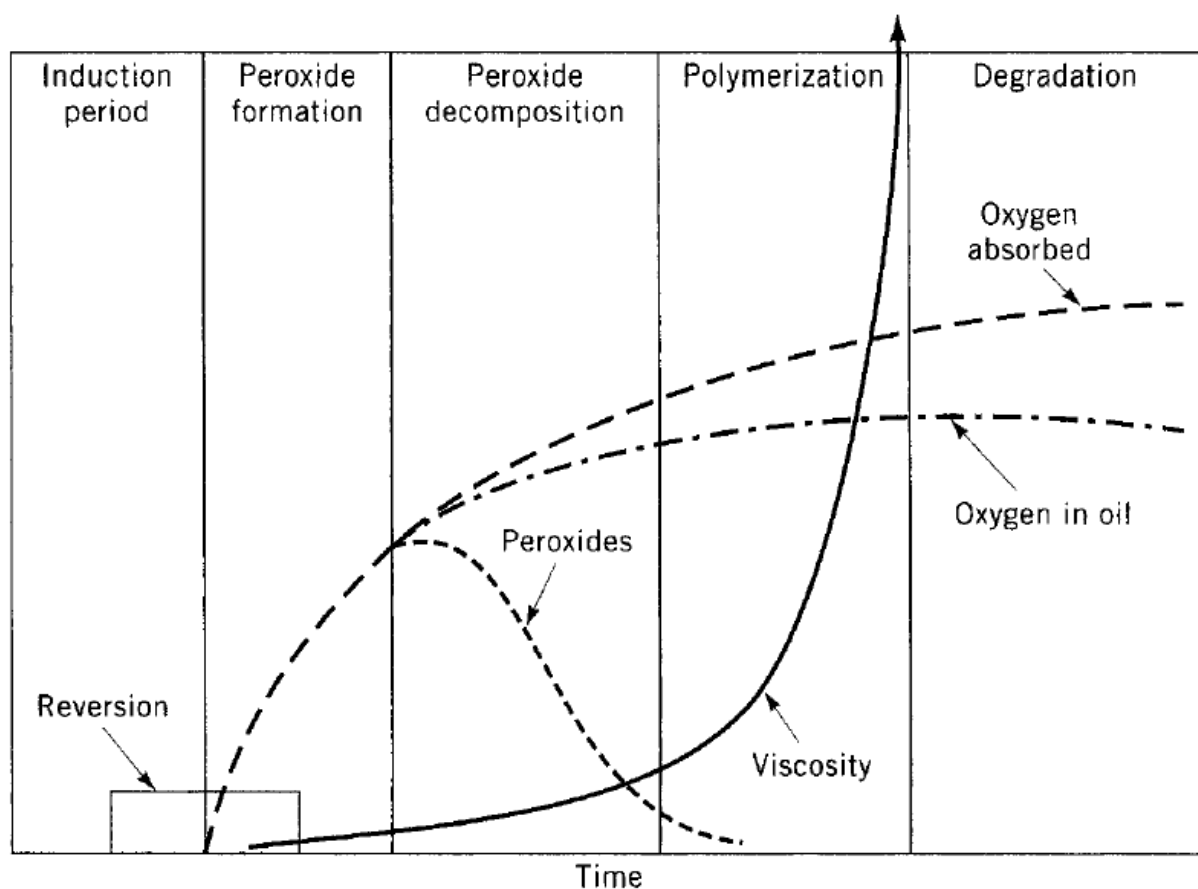


Figure 3. Stages of progressive deterioration of fats through oxidation (5).

Table 4.2 Fats and Oils Oxidative Stability Ratings

Rating	Fat and Oil Source	Inherent	PUFA	Calculated
		Oxidative Stability	Oxidizability	Iodine Value
Worst	Menhaden oil	32.9	148.5	176.2
	Safflower oil	8.0	78.5	146.1
	Sunflower oil	7.1	69.1	135.3
	Soybean oil	7.1	68.9	133.0
	Corn oil	6.5	62.0	128.4
	Cottonseed oil	5.8	55.8	112.6
	Canola oil	4.5	38.6	113.0
	Peanut oil	3.7	32.0	97.1
	NuSun oil	3.7	30.6	104.9
	High-oleic sunflower oil	1.7	9.0	85.6
	Olive oil	1.6	7.7	82.4
	High-oleic safflower oil	1.6	7.4	83.3
	Palm oil	1.5	10.9	52.4
	Lard	1.5	10.3	59.3
	Tallow	0.8	3.7	48.4
	Milk fat	0.7	4.0	34.0
Best	Palm kernel oil	0.4	2.3	17.2
	Coconut oil	0.2	1.6	8.1

## ایزومریزاسیون

اسیدهای چرب غیر اشباع دارای دو نوع ایزومر هندسی و فضایی می باشند:

۱- ایزومر هندسی (تبدیل اسید چرب سیس به ترانس): اکثر اسیدهای چرب به شکل سیس بوده و تحت شرایطی تبدیل به ترانس می شوند. وجود کاتالیزورهایی مانند اکسیدهای سولفور یا نیتروژن و کاتالیست نیکل به تولید این ایزومر کمک می کند.

۲- ایزومر فضایی (تبدیل اسید چرب غیر مزدوج به مزدوج): طی فرایند هیدروژناسیون این تبدیل صورت می پذیرد. البته در اثر وجود کاتالیزورهای قلیایی و درجه حرارت بالا نیز این تبدیل ایزومری صورت می گیرد. واکنش های پلیمریزاسیون و اکسیداسیون نیز می توانند منجر به انجام واکنش بالا شوند.

۳- توزیع تصادفی (Random distribution): که در واکنش های ترانس استریفیکاسیون مطرح می شود. در حضور کاتالیزورهایی مانند متوکسید سدیم، جابجایی اسیدهای چرب منجر به تولید ایزومرهای مونو و دی گلیسرید می شود.

خواص فیزیکی چربی ها و روغن ها (Physical properties of fats and oils):

خواص فیزیکی چربی ها و روغن ها، جنبه کاربردی آن ها را در بر می گیرد. فرایندهایی که باعث تغییر خواص فیزیکی چربی ها (به خصوص تغییر رفتار ذوبی آن ها) می شوند، می توانند خواص آن ها را مطلوب سازند.

TABLE 2.49 Some physical and chemical properties of major vegetable oils

	Specific gravity	Temp °C	Refractive index 40°C	Iodine value	Sapon. value	Nonsap (%)
Canola	0.914-0.920	20/20	1.465-1.467	110-126	182-193	<2.1
Castor	0.956-0.970	15.5/15.5	1.466-1.473	81-91	176-187	
Cocoa butter	0.973-0.980	25/25	1.456-1.458	32-40	192-200	0.2-1.0
Coconut	0.908-0.921	15.5/15.5	1.448-1.450	6-11	248-265	<1.5
Corn	0.917-0.925	15.5/15.5	1.465-1.468	107-128	187-195	1-3
Cottonseed	0.918-0.926	20/20	1.458-1.466	100-115	189-198	<2
Groundnut	0.914-0.917	20/20	1.460-1.465	86-107	187-196	<1.1
Linseed	0.924-0.930	25/25	1.472-1.475	170-203	188-196	0.1-2.0
Olive	0.910-0.916	20/20	1.468-1.470(20)	75-94	184-196	1.5
Palm	0.891-0.899	50/20	1.449-1.455(50)	50-55	190-209	<1.4
Palm kernel	0.899-0.914	40/20	1.452-1.488	14-21	230-254	<1.1
Palm olein	0.899-0.920	40/20	1.458-1.459	>55	194-202	<1.4
Palm stearin	0.881-0.891	60/20	1.447-1.451	<49	193-205	<1.0
Rice bran oil	0.916-0.921	25/25	1.465-1.468	99-108	181-189	3-5
Sesame	0.915-0.923	20/20	1.465-1.469	104-120	187-195	<2.1
Soybean	0.919-0.925	20/20	1.466-1.470	124-139	189-195	<1.6
Sunflower	0.918-0.923	20/20	1.467-1.469	118-145	188-194	<1.6

۱- دانسیته: که بیشتر وزن مخصوص مطرح بوده و اندازه گیری می شود. دانسیته نسبت جرم به حجم است. یکی از فاکتورهای مهم در دانسیته، درجه حرارت می باشد.

چربی ها در سه حالت ۱- مایع ۲- جامد و ۳- مخلوط جامد و مایع بررسی می شوند.

(الف) در حالت مایع (In liquid state)

یکی از فاکتورهای مهم و موثر بر دانسیته، درجه حرارت می باشد. با افزایش دما دانسیته اسیدهای چرب مایع کم می شود (هر یک درجه افزایش دما برابر با  $0.00064$  کاهش دانسیته می باشد). عامل موثر دیگر، طول زنجیره کربنی می باشد. اگر در دمای ثابت طول زنجیره کربنی افزایش یابد، دانسیته کاهش می یابد. عامل سوم تعداد پیوند دوگانه است. به عنوان مثال اسیدهای چرب اولئیک و استئاریک که تعداد کربن مساوی دارند؛ در یک دمای ثابت، دانسیته اسید استئاریک که اشباع است کمتر از دانسیته اسید اولئیک غیر اشباع می باشد. هر چه تعداد پیوند غیر اشباع بیشتر باشد، دانسیته بیشتر است.

(ب) در حالت جامد (In solid state)

در این حالت، شکل کریستال های چربی مهم می باشد. بر حسب نوع کریستال نقطه ذوب و دانسیته تغییر کرده ولی به شکل کلی، دانسیته در حالت جامد نسبت به دانسیته در حالت مایع بیشتر است.

(ج) بررسی دانسیته و حجم در چربی های پلاستیک (Density and volume for plastic fats)



چربی های پلاستیک، مخلوطی از روغن های جامد و مایع هستند. مقایسه زمانی صحیح تر است که حالت مخلوط چربی ها (جامد و مایع) در نظر گرفته شود.

Dilatometry: به تغییرات دانسیته و حجم با توجه به تغییرات زمان و درجه حرارت اطلاق می شود. وسیله ای که برای اندازه گیری آن استفاده می شود، دیلاتومتر می باشد. در این خصوص پارامتر Solid Fat Index (SFI) که نسبت جامد به مایع را نشان می دهد، مطرح است. اگر چربی به شکل جامد باشد، نسبت جامد به مایع آن بیشتر بوده اما در حالتی که چربی به شکل سیال (Fluid) باشد، این نسبت کمتر می باشد.

برای تعیین پارامتر SFI از یک منحنی استفاده می شود. در روش دیلاتومتری، حجم مخصوص در درجه حرارت های مختلف اندازه گیری می شود. در این منحنی در درجه حرارت های کم، وزن مخصوص زیاد می باشد. از Solid line به Liquid line در چربی های مختلف متفاوت است. در بعضی چربی ها تدریجی و در بعضی دیگر سریع می باشد. هرچه درجه حرارت افزایش یابد، بیشتر به سمت خط مایع می رود. از همین محدوده مخلوط جامد و مایع، می توان رفتار ذوبی و SFI را بدست آورد. این منحنی، SFI را نشان داده و بیان می کند که برای تولید هر روغن (مثلاً روغن قنادی)، چربی باید چه خصوصیتی داشته باشد (با افزایش دما شروع به مایع شدن می کند).

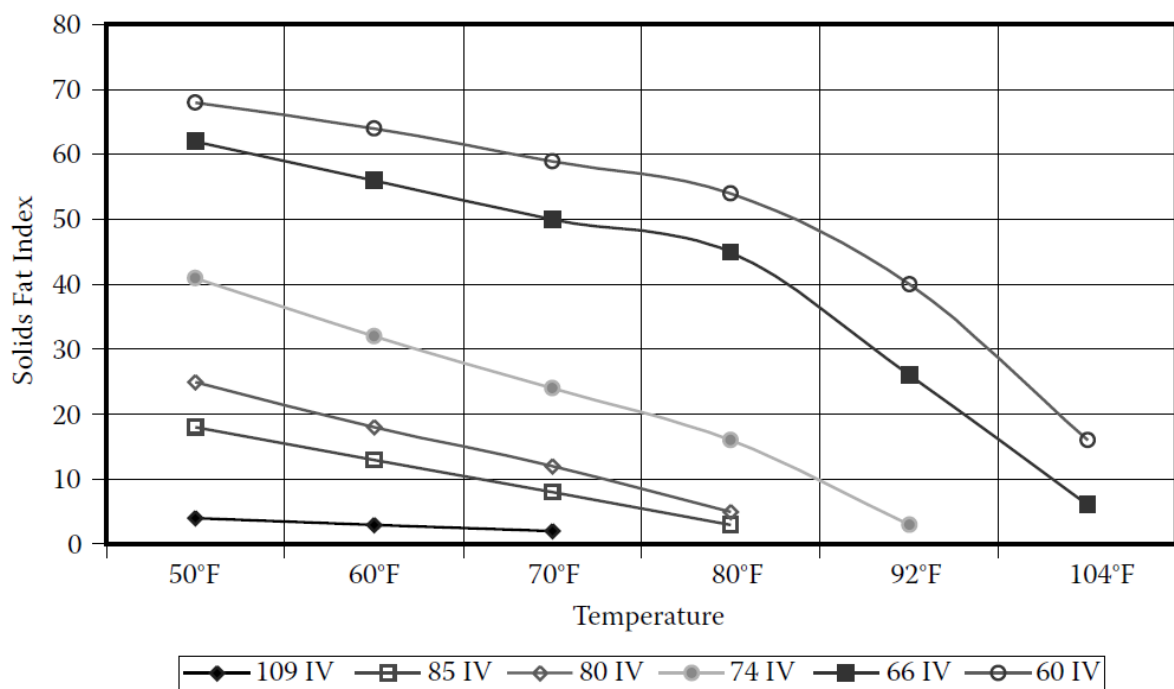


Figure 2.7 Soybean oil basestocks.

Oiliness: روغن ها دارای ویژگی روغنی بودن هستند؛ آن ها می توانند فیلم و یا لایه های نازک لغزنده (Lubricant film) تولید کنند. یکی از دلایل استفاده از روغن ها در مواد غذایی خاصیت روغنی بودن (Oiliness) آن ها می باشد. اگر حالت روغنی وجود داشته باشد، طعم غذا مطلوب تر شده و راحت تر خورده می شود.

ویسکوزیته (viscosity) اصطکاک داخل مولکولی است. پارامترهای مؤثر بر ویسکوزیته روغن ها عبارتند از:

۱- پلیمریزاسیون روغن: با حرارت دادن و سرخ کردن روغن، واکنش های پلیمریزاسیون صورت پذیرفته و ویسکوزیته روغن افزایش می یابد. یکی از شاخص های تعیین کننده برای مناسب بودن روغن برای سرخ کردن، اندازه گیری ویسکوزیته آن می باشد.

۲- اسیدهای چرب غیر اشباع: هر چه اسید چرب غیر اشباع روغن بیشتر باشد، ویسکوزیته آن کمتر می شود.

۳- هیدروژناسیون: موجب افزایش ویسکوزیته می شود.

۴- ویسکوزیته روغن های حاوی اسیدهای چرب با وزن مولکولی پایین (مانند روغن نارگیل)، نسبت به ویسکوزیته روغن هایی که درجه غیر اشباعیت آن ها یکسان بوده اما وزن مولکولی بالاتری دارند، کمتر می باشد.

۵- بعضی از روغن ها به شکل طبیعی ویسکوزیته بالایی دارند مانند روغن کرچک یا منداب. اگر آن ها را با روغن هایی با درجه اشباعیت یکسان مقایسه کنیم، ویسکوزیته بالاتری دارند.

۶- افزایش درجه حرارت باعث کاهش ویسکوزیته می شود.

ویسکوزیته ترکیبات زیر به ترتیب نشان داده شده است:

اسید استئاریک < اسید اولئیک < اسید لوریک < متیل اولئات < متیل لورئات < آب < هگزان

هر چه تعداد کربن در زنجیره اسید چرب بیشتر باشد، ویسکوزیته افزایش می یابد.

نقطه ذوب (Melting point): از آن جایی که چربی ها از اسیدهای چرب مختلف تشکیل شده اند، محدوده ای از نقطه ذوب گزارش می شود. زمانی که از نقطه ذوب صحبت می شود، منظور دمایی است که در آن چربی به شکل کامل ذوب شده باشد (Complete melting point).

فاکتورهای مؤثر در نقطه ذوب:

۱- تعداد کربن: هر چه تعداد کربن افزایش یابد، نقطه ذوب نیز افزایش می یابد. البته این افزایش به شکل پله ای است. بین فرد کربن ها، افزایش تعداد کربن باعث افزایش نقطه ذوب می شود. بین زوج کربن ها نیز با افزایش تعداد کربن، نقطه ذوب افزایش می یابد. اما با افزایش کربن از یک کربن زوج به یک کربن فرد، نقطه ذوب کاهش می یابد؛ یعنی کربن فرد نسبت به کربن زوج حتی اگر تعداد کربن فرد بیشتر باشد، نقطه ذوب پایین تر می باشد.

۲- هرچه تعداد پیوند دوگانه بیشتر باشد، نقطه ذوب کمتر می شود (تاثیر پیوند دوگانه در اسید چرب غیر اشباع). نقطه ذوب اسیدهای چرب ترانس بیشتر از اسیدهای چرب سیس و اسیدهای چرب مزدوج بیشتر از اسیدهای چرب غیر مزدوج می باشد.

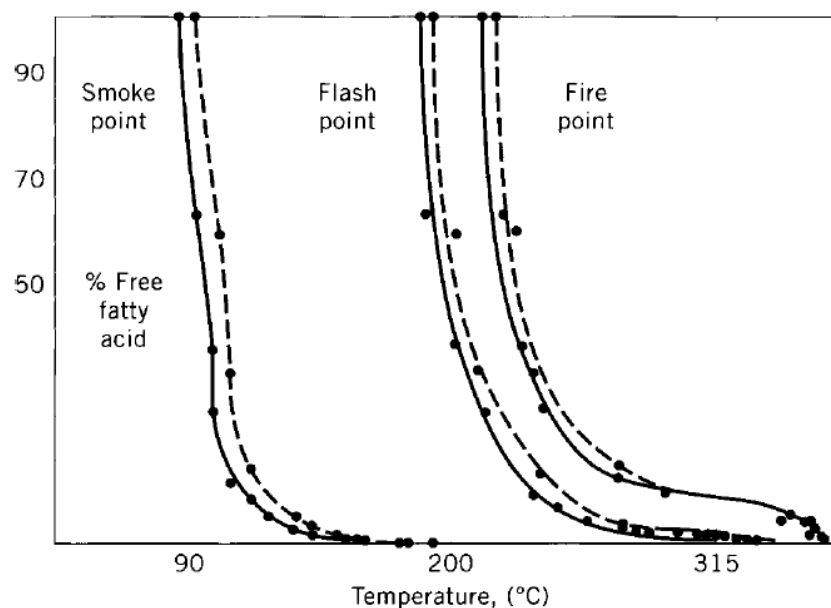
۳- اسیدهای چرب: اسیدهای چرب نسبت به تری گلیسرید خود، نقطه ذوب بالاتری دارند.

۴- فرایندهایی مانند هیدروژناسیون، موم زدایی و زمستانه کردن (Winterization): در زمستانه کردن و موم زدایی با کاهش دما، کریستال تولید شده و جدا می گردد. در فرایند موم زدایی، مواد واکسی به شکل کریستال در می آیند. اما در پنبه دانه واکس مطرح نبوده و اسیدهای چرب اشباع مدنظر می باشند. با فرایند زمستانه کردن این اسیدهای چرب به شکل کریستال جدا می شوند (این فرایند در زمستان به شکل خود بخود انجام می شود).

نقاط دود، جرقه و آتش (Smoke, flash and fire point)

درجه حرارتی که در آن دما، روغن تولید دود می کند را نقطه دود گویند. اگر حرارت دادن ادامه یابد به نقطه جرقه می رسد یعنی درجه حرارتی که در آن از روغن جرقه خارج می شود. با ادامه حرارت دادن به درجه حرارتی می رسد که روی روغن شعله دیده می شود و آن را نقطه آتش می نامند.

افزایش اسید چرب آزاد منجر به کاهش نقاط دود، جرقه و آتش می شود. یکی از مواردی که نقطه دود را اندازه گیری می کنند، در روغن های سرخ کردنی می باشد. از ویژگی های روغن سرخ کردنی این است که نقطه دود باید بالاتر از ۱۷۰ درجه سلسیوس باشد. اگر نقطه دود روغن پایین تر از ۱۷۰ درجه سلسیوس باشد، این روغن قابل مصرف نیست.



**Figure 1.** Relationship between free fatty acid content and smoke, flash, and fire points of cottonseed and peanut oils. ———, Refined cottonseed oil; - - - -, peanut oil.

در اثر حرارت سرخ کردن و رطوبت موجود در غذا، هیدرولیز اتفاق می افتد. هیدرولیز منجر به افزایش اسید چرب آزاد می شود. در اثر استفاده چند باره از روغن ها برای سرخ کردن، نقطه دود آن ها پایین آمده و به حدی می رسد که دیگر قابل استفاده نمی باشند.

هر چه درجه حرارت کمتر شود، میزان اسیدهای چرب آزاد در روغن بیشتر می شوند. منحنی نقطه دود از نقاط جرقه و آتش پایین تر است یعنی ابتدا روغن به نقطه دود، سپس به نقطه جرقه و پس از آن به نقطه آتش می رسد.

ضریب شکست:

یکی از پارامترهای فیزیکی بوده که به راحتی قابل اندازه گیری می باشد. در صنعت روغن از ضریب شکست بیشتر برای کنترل واکنش هیدروژناسیون استفاده می شود. عوامل مؤثر بر ضریب شکست عبارتند از:

الف- یکی از پارامترهای مؤثر بر ضریب شکست، درجه حرارت است. هرچه درجه حرارت افزایش یابد، ضریب شکست کاهش می یابد.

ب- طول زنجیره کربنی: در یک دمای ثابت با افزایش طول زنجیره کربنی، ضریب شکست افزایش می یابد (اسید بوتیریک و اسید لوریک).

ج- تعداد پیوندهای دوگانه: از این فاکتور نیز برای کنترل واکنش های هیدروژناسیون استفاده می شود. اضافه شدن پیوند دوگانه در یک دمای ثابت منجر به افزایش ضریب شکست می شود. در طی فرایند هیدروژناسیون انتظار می رود که ضریب شکست کاهش یابد. ضریب شکست در مونوگلیسرید بیشتر از گلیسرید ساده و در گلیسرید ساده بیشتر از اسید چرب آزاد می باشد. همچنین ضریب شکست در گلیسرید مرکب تقریباً نزدیک به گلیسرید ساده می باشد.

پلی مورفیسم و ساختار کریستال:

تری گلیسریدها دارای چندین نقطه ذوب می باشند که این ویژگی مربوط به ساختار کریستالی آن ها می باشد. ساختار کریستالی متفاوت باعث می شود تری گلیسریدها رفتار ذوبی متفاوت و چندین نقطه ذوب داشته باشند که به این پدیده، پلی مورفیسم گفته می شود. سه نوع کریستال به نام های آلفا، بتا پریم و بتا وجود دارند.

شکل آلفا نسبت به بقیه شکل ها، کمترین پایداری و نقطه ذوب را دارد (شکل بتا بیشترین پایداری و نقطه ذوب را داراست). در مورد تری استئارین سه نقطه ذوب ۵۲، ۶۴ و ۷۰ درجه سلسیوس گزارش شده است که به نوع کریستال بستگی دارد. شکل های کریستال ها می توانند به یکدیگر تبدیل شوند. اگر تری گلیسرید ذوب شده را سریعاً سرد کنیم، در اثر سرد شدن سریع، کریستال های آلفا حاصل خواهند شد. اما اگر سرد کردن و جامد شدن به آرامی انجام شود، شکل بتا یا بتا پریم تولید خواهد شد.

آلفا → بتا پریم → بتا

### بررسی خصوصیات کریستال ها

شکل پلی مورفیسم	اندازه (میکرومتر)	ظاهر
آلفا	۵	شکننده و به شکل صفحات شفاف
بتا پریم	۱	به شکل سوزن های ظریف و ریز هستند
بتا	۲۵-۵۰	به شکل درشت و تجمعی هستند

نوع کریستال روی بافت چربی مؤثر می باشد. به عنوان مثال روغن های قنادی نیاز به بافت نرم دارند تا هوا به راحتی در بافت نرم نفوذ کند. از این رو کریستال نوع بتا پریم در آن ها مناسب تر می باشد. کریستال های بتا به علت درشت بودن، حالت دانه ای داشته، خاصیت هوا پذیری خوبی ندارند و برای مصرف قنادی مناسب نمی باشند. بسته به نوع چربی نیز، کریستال های بتا پریم و بتا تشکیل می شوند. اکثر روغن ها ماهیتاً کریستال های نوع بتا تشکیل می دهند. روغن های نارگیل، ذرت، زیتون، لارد، بادام زمینی، هسته پالم، آفتابگردان، کنجد، گلرنگ و سویا کریستال نوع بتا تشکیل می دهند. روغن های پنبه دانه، ماهی، منداب، پالم، Tallow، Whale oil و چربی شیر کریستال نوع بتا پریم ایجاد می کنند.

کریستال در نوع بتا به شکل صندلی می باشد و از آن جایی که کریستال های بتا، فشرده و متراکم تر (packed) می شوند، پایداری آن ها بیشتر می باشد. در نوع بتا پریم شکل کریستال، چنگالی می باشد. بر حسب شکل کریستال، نقطه ذوب تری گلیسرید متفاوت می باشد.

**TABLE 12. Crystal Habit of Hydrogenated Oils and Fats.**

Beta Type	Beta-Prime Type
Canola	Butter Fat
Cocoa Butter	Cottonseed
Coconut	Menhaden
Corn	Palm
Lard	Rapeseed (High Erucic)
Olive	Rice Bran
Palm Kernel	Tallow
Peanut	
Safflower	
Sesame	
Soybean	
Sunflower	

## فصل سوم

## جابجایی، انبار کردن و درجه بندی روغن ها و مواد روغن کشی

## Handling, storage and grading of oils and oil-bearing materials

فساد در روغن های خام و مواد تشکیل دهنده روغن:

منظور از فساد روغن، بیشتر واکنش های تجزیه ای است که روی طعم و رنگ روغن مؤثر می باشند. در ادامه، فساد در برخی از چربی ها و روغن ها مورد بررسی قرار گرفته است:

## ۱- بافت های حیوانی چرب (Fatty animal tissues):

بیشترین مشکل در چربی هایی که از منابع حیوانی به دست می آیند، فعالیت آنزیمی است که می تواند منجر به هیدرولیز چربی ها شود. در مورد منابع دریایی فعالیت آنزیم های پروتئولیتیک مورد توجه می باشد. آنزیم های پروتئولیتیک، پروتئین های منابع دریایی را هیدرولیز کرده و یک سری ترکیبات آمینی تولید می کنند که باعث ایجاد بوی نامطلوب در این منابع می گردند.

در مورد مصرف چربی های حیوانی باید بلافاصله پس از ذبح دام، چربی ها را از بقیه قسمت ها جدا کرد و پس از آن فرایند گداختن (Rendering) انجام شود؛ گداختن، حرارت دادن و ذوب کردن چربی ها می باشد. بایستی به این نکته توجه نمود که عمل حرارت دهی باید بلافاصله پس از ذبح دام انجام شود (چون پس از ذبح دام، فعالیت آنزیم ها به سرعت آغاز می شود). آنزیم ها تا حدی با این فرایند از بین می روند.

## ۲- میوه های حاوی روغن (Oil-bearing fruits):

زیتون، پالم و نارگیل از جمله میوه هایی هستند که روغن از آن ها استخراج می شود. مهمترین مسئله در مورد میوه، رطوبت آن می باشد. از این رو بلافاصله پس از برداشت میوه ها باید آن ها را به شکل صحیحی انبارداری کرده و حتی الامکان به سرعت روغن کشی نمود. به خصوص در مورد زیتون بایستی سعی شود که کارخانجات استخراج روغن، نزدیک باغ های زیتون باشند تا مشکلات جابجایی، انبارداری و غیره حداقل گردد.

رطوبت بالای میوه باعث می شود تا اکثر روغن های استخراج شده، اسیدهای چرب آزاد زیادی داشته باشند. در مورد پالم، آنزیم های لیپولیتیک (لیپاز) فعالیت زیادی دارند. روغن پالم اسیدهای چرب آزاد زیادی دارد که با استریل کردن آن، فعالیت آنزیمی را متوقف می کنند.

## ۳- دانه های روغنی (Oil-seeds):

مشکلات این گروه نسبت به گروه های قبلی کمتر بوده و انبارداری آن ها نیز راحت تر می باشد و می توان آن ها را به تدریج روغن کشی نمود مانند سویا، آفتابگردان و غیره.

عوامل مؤثر در فساد دانه های روغنی عبارتند از:

۱- تنفس (Respiration): که طی انبارداری صورت می پذیرد. در اثر تنفس، دی اکسیدکربن و گرما تولید می شود. البته ماهیت دانه نیز موثر است؛ اگر دانه سالم و با رطوبت پایین باشد، سرعت تنفس آن کمتر می باشد اما اگر دانه صدمه دیده و رطوبت بالایی داشته باشد، سرعت تنفس که منجر به فساد دانه می شود نیز بیشتر است.

۲- آنزیم ها و میکروارگانیسم ها: فعالیت سیستم های بیولوژیکی به رطوبت بستگی دارد. برای دانه ها یک سطح بحرانی رطوبت (Critical moisture level) در نظر گرفته می شود. سطح بحرانی رطوبت، سطحی از رطوبت است که اگر رطوبت از آن سطح بالاتر رود، میزان فساد افزایش می یابد. به عنوان مثال حداکثر رطوبت قابل قبول برای بذرک ۱۰-۱۲ درصد، سویا ۱۳ درصد و پنبه دانه ۱۰ درصد می باشد.

۳- ترکیبات دانه: اگر شرایط انبارداری مناسب نباشد، فساد رخ می دهد.

۴- رطوبت: یک فاکتور بسیار مهم در انبارداری می باشد. از این رو، ابتدا دانه ها را خشک کرده و سپس انبارداری می کنند. کاهش رطوبت به منظور کاهش فعالیت میکروارگانیسم ها و آنزیم ها صورت می پذیرد. ضمن این که تنفس نیز کاهش یافته و انبارداری مناسب اعمال می شود.

۵- آفلاتوکسین: ذرت و پنبه دانه و به خصوص ذرت می توانند منبع مناسبی برای این سم باشند.

۶- دما: در انبارداری بسیار مهم بوده و معمولاً پایین در نظر گرفته می شود. از این رو باید سیستم تهویه در انبار موجود باشد تا دما پایین نگهداشته شود. در اثر تنفس مقداری حرارت ایجاد می شود که باید در نظر گرفته شده و با سیستم تهویه و خنک کننده، دما کاهش یابد.

افزایش دما منجر به بروز یک سری مشکلات از جمله آتش سوزی می گردد. به خصوص در مورد پنبه دانه ممکن است پس از مدتی انبارداری اگر تهویه انجام نشود، در اثر حرارت حاصل از تنفس، آتش سوزی رخ دهد.

۷- دیگر عوامل مؤثر بر کاهش فساد: باید سعی شود که در هنگام برداشت، ضربه مکانیکی به دانه وارد نشود تا دانه مستعد فساد نگردد. دانه ها با پوست انبارداری شده و پوست گیری انجام نشود. در صورت پوست گیری و سپس انبارداری، احتمال فساد در دانه ها افزایش می یابد. پوست گیری باید بلافاصله قبل از روغن کشی انجام شود.

۸- تاریخچه دانه در زمان برداشت: روی کیفیت روغن مؤثر است. اگر دانه هنگام بارندگی برداشت شده باشد، رطوبت دانه افزایش می یابد و فساد و کپک زدگی در دانه افزایش می یابد.

۹- اثرات مفید انبارداری (Storage): انبارداری مفید می باشد و باید قبل از مرحله روغن کشی دوره انبارداری طی شود. مثلاً اگر دانه های سویا سبز بوده، کلروفیل داشته باشند و برای روغن کشی مناسب نمی

باشند. در اثر انبارداری میزان کلروفیل، کاهش می یابد که این امر یکی از جنبه های مثبت انبارداری می باشد.

فساد روغن های انبارداری شده:

گاهی اوقات روغن هایی که خریداری و انبارداری می شوند، نیز در معرض فساد قرار می گیرند. این فساد می تواند اکسیداسیون و تغییراتی که در اثر اکسیداسیون در روغن اتفاق می افتند (مانند رنگ روغن) باشد. روغن های با رنگ تیره تر به تصفیه بیشتری نیاز دارند.

قوانین تجاری برای خرید و ارزیابی (Grading and evaluation, trading rules):

۱- ارزیابی دانه های روغنی (Evaluation of oil seeds): از نظر قانون تجارت برای خرید و ارزیابی دانه های روغنی همان قوانین خرید و ارزیابی دانه های غله ای را در نظر می گیرند؛ مثلاً فاکتورهای رطوبت، میزان روغن، ناخالصی و غیره. سپس با یافتن یک سری روابط کیفی، قیمت دانه های روغنی مشخص می شود. اگر درصد ناخالصی از حدی کمتر باشد، بر فاکتور کیفی و در نتیجه قیمت موثر می باشد.

۲- کیک و کنجاله (Oil cake and meal): از دیگر فاکتورهای مورد بررسی، کنجاله هایی هستند که باقیمانده منابع روغنی بوده و بیشتر برای خوراک دام مورد استفاده می باشند. در قوانین تجاری از میزان پروتئین و ازت برای ارزیابی آن ها استفاده می شود.

۳- ارزیابی روغن های خام و تصفیه شده (Evaluation of crude and refined oils): از منابعی که به شکل تجاری خرید و فروش می شوند، روغن های خام و تصفیه شده می باشند. از فاکتورهای زیر جهت ارزیابی آن ها استفاده می شود.

الف- (Identity and type): روغن بسته به نوع و منطقه شناسایی می شود. موقعیت جغرافیایی به عنوان یکی از فاکتورهای ارزیابی محسوب می شود مثلاً روغن پالم مربوط به مالزی و اندونزی می باشد.

ب- اسیدهای چرب آزاد: بیشتر در مورد روغن های تصفیه شده در نظر گرفته می شود.

ج- افت تصفیه (Refining loss): افت تصفیه بیشتر در مورد روغن خام مدنظر بوده و به عنوان یک فاکتور مهم ارزیابی روغن خام مطرح می باشد. بسته به کیفیت روغن، مقداری از آن در حین تصفیه از دست می رود؛ به مقدار ترکیباتی که ضمن تصفیه از دست می روند، افت تصفیه گفته می شود. هر چه کیفیت روغن بالاتر باشد، افت تصفیه کمتر بوده و هرچه میزان ناخالصی و خصوصاً اسیدهای چرب آزاد بیشتر باشد، افت تصفیه بیشتر می شود. افت تصفیه در روغن پنبه دانه به شکل طبیعی بالا (حدود ۹ درصد) می باشد. اگر افت تصفیه از حدی بالاتر باشد، روی قیمت روغن مؤثر است.

د- رنگ: هرچه رنگ روغن تیره تر باشد، کیفیت آن نامطلوب تر بوده و به تصفیه بیشتری نیاز دارد. معیار ارزیابی رنگ، رنگ روغن پس از انجام عملیات تصفیه و رنگبری بوده که فاکتور بسیار مهمی می باشد. در اثر



عملیات تصفیه و رنگبری، رنگ روغن کاهش می یابد. از روی رنگ روغن تصفیه و رنگبری شده (Refining Bleaching Color: RBC) میزان رنگ را بررسی می کنند که برای هر نوع روغن حد ثابت و معینی دارد.

ه- رطوبت و مواد غیر صابونی و غیر محلول

و- عدد یدی: برای روغن های خشک شونده معیار مناسبی می باشد. برای روغن های خوراکی و خرید و فروش آن ها در نظر گرفته نمی شود.

منابع، کاربرد و دسته بندی چربی ها و روغن ها

#### Sources, utilization and classification of fats and oils

بسیست و دو منبع گیاهی وجود دارند که از روغن آن ها به شکل تجاری استفاده می شود. در این میان، ۱۲ منبع گیاهی بیش از ۹۵ درصد تولید روغن دنیا را تشکیل می دهند.

منابع روغنی: منابع اصلی روغن را گیاهان یک ساله مانند بذرک (Flax seed)، پنبه دانه، بادام زمینی و سویا تشکیل می دهند. بعضی از منابع روغنی تنها به منظور تولید روغن کشت شده و خود گیاه مصرف خوراکی ندارد مانند کرچک (Castor plant). اما بعضی منابع روغنی دیگر علاوه بر تولید روغن، مصارف دیگری (مانند منبع پروتئین) نیز دارند که از جمله این گیاهان می توان به سویا، بادام زمینی و پنبه دانه اشاره کرد.

بعضی از این منابع روغنی، دانه های روغنی بوده که یک ساله می باشند. بعضی نیز ممکن است درخت بوده و میوه های آن منبع روغنی باشند مانند زیتون، پالم، نارگیل و Tung (بیشتر برای جلا و نقاشی به کار می رود). این درختان بیشتر در مناطق گرمسیر یافت شده و برای رشد نیاز به آب و هوای گرم دارند. در ایران، اکثر فعالیت ها در زمینه استخراج روغن روی زیتون صورت گرفته و بررسی سایر منابع به شکل میوه کمتر مورد مطالعه قرار گرفته اند.

بهره وری و کاربرد تجاری روغن ها:

در دنیا بعضی از کشورها به عنوان تولید کننده اصلی برخی روغن ها محسوب می شوند؛ به عنوان مثال روغن کره در استرالیا، روغن آفتابگردان در آرژانتین، روغن جلا در چین و روغن پالم در مالزی. از روغن ها می توان به شکل تجاری برای پخت و پز، سرخ کردن و مصارف خوراکی (تهیه محصولات سس مایونز، سس سالاد و غیره) استفاده نمود. از دیگر مصارف روغن ها می توان به تهیه صابون از (By product) محصولات جانبی و مصارف صنعتی (تهیه لعاب، پوشش و غیره) اشاره کرد.

TABLE 3. Vegetable Oils by Fatty Acid Type.

Acid(s)	Vegetable Oil
Lauric	coconut, palm kernel
Palmitic	palm, cottonseed
Oleic/linoleic	groundnut, safflower, sesame, sunflower, cottonseed, canola, soybean
High oleic	olive, safflower, sunflower, canola, groundnut, soybean
Linolenic	linseed, canola, soybean
Vegetable butters	cocoa butter
Erucic acid	HEAR*, crambe
Conjugated acid	tung, calendula
Oxygenated acids	castor, vernolic

\*HEAR high erucic acid rapeseed oil.

TABLE 1. (b) Occurrence.

Fatty Acid	Significant Sources
4:0	butter, dairy fats
6:0	(coconut, palm kernel)
8:0	(coconut, palm kernel)
10:0	(coconut, palm kernel)
12:0	coconut, palm kernel
14:0	coconut, palm kernel
16:0	cottonseed, palm
18:0	cocoa butter, tallow
18:1 9c	cottonseed, olive, palm, rape
18:2 9c12c	corn, sesame, soybean, sunflower
18:3 9c12c15c	linseed
20:1 13c	high erucic rape
20:5 5c8c11c14c17c	fish and animal fats
22:6 4c7c10c13c16c19c	fish and animal fats

طبقه بندی چربی ها و روغن ها:

۱- گروه چربی شیر (Milk fat group):

بیشتر منظور چربی حیواناتی است که در خشکی زندگی می کنند. چربی تولید شده از شیر گاو، مهمترین چربی این گروه می باشد. ویژگی اصلی این دسته، وجود اسیدهای چرب با وزن مولکولی پایین (مانند اسید بوتیریک) می باشد. همچنین این چربی ها حاوی اسید چرب با تعداد کربن فرد (۱۷:۰؛ اسید مارگاریک) و اسیدهای چرب شاخه ای هستند. شاخص این گروه، چربی های مربوط به شیر گاو و شیر گوسفند بوده که معروفترین آن ها، کره و روغن کره می باشد. کره امولسیون آب در روغن است که حاوی ۸۵ درصد چربی بوده و مابقی آن را آب تشکیل می دهد. ابتدا کره را ذوب نموده و با سانتریفیوژ چربی آن را جدا می کنند. سپس آب کره را خارج کرده تا روغن کره تولید شود. روغن کره حاوی ۹۸-۹۹ درصد چربی بوده و دیگر خاصیت امولسیون ندارد.

## ۲- گروه اسید لوریک (Lauric acid group):

این گروه شامل روغن های نارگیل، هسته پالم و باباسو می باشد. ویژگی این روغن ها این است که قسمت قابل توجهی اسید لوریک (۴۰-۵۰ درصد) در آن ها وجود دارد. روغن های این گروه نسبت به گروه های دیگر، اسیدهای چرب غیر اشباع کمتری داشته و بیشتر دارای اسیدهای چرب اشباع با وزن مولکولی پایین می باشند. روغن های این گروه همچنین دارای اسید میریستیک (۴:۰) بالایی می باشند. معروفترین روغن و شاخص این گروه، روغن نارگیل است.

Table 1.2 Typical fatty acid composition (%wt) of the two major lauric oils

	8:0	10:0	12:0	14:0	16:0	18:0	18:1	18:2
Coconut	8	7	48	16	9	2	7	2
Palmkernel	3	4	45	18	9	3	15	2

## ۳- گروه کره گیاهی (Vegetable butter group):

چربی های این گروه از گیاهان مناطق گرمسیری استخراج می شوند. در چربی های این گروه مقدار تری گلیسریدهایی که دارای سه اسید چرب اشباع هستند، کم بوده ولی مقدار اسیدهای چرب اشباع در آن ها زیاد می باشد. اسیدهای چرب اشباع موجود در آن ها اکثراً به شکل پالمیتوئولئواستارین بوده و دارای نقطه ذوبی برابر با دمای بدن می باشند. شاخص این گروه، کره کاکائو (Cocoa butter) است که از گران قیمت ترین چربی ها بوده و در شکلات سازی و قنادی از آن استفاده می شود.

Table 1.1 Typical fatty acid composition (wt%) of selected vegetable oils and fats

	16:0	18:0	18:1	18:2	18:3
Cocoa butter	26	34	35	–	–
Corn	13	3	31	52	1
Cottonseed	23	2	17	56	–
Groundnut <sup>a</sup>	7–12	3	46–71	14–35	–
Linseed	6	3	17	14	60
Linola <sup>b</sup>			16	72	2
Olive	10	2	78	7	1
Palm	44	4	39	11	–
Palm olein	41	4	31	12	–
Palm stearin	47–74	4–6	16–37	3–10	–
Palm mid-fraction	41–55	5–7	32–41	4–11	–
Rape (high erucic) <sup>c</sup>	3	1	16	14	10
Rape (low erucic)	4	2	62	22	10
Rice bran oil	20	2	42	32	–
Safflower (regular)	7	3	14	75	–
Safflower (high oleic)	6	2	74	16	–
Sesame	9	6	41	43	–
Soybean	11	4	23	53	8
Sunflower (regular)	6	5	20	60	–
Sunflower (Sunola)	4	5	81	8	–
Sunflower (NuSun)	4	5	65	26	–

## ۴- گروه چربی حیوانی (Animal fat group):

چربی جدا شده از گوشت حیواناتی مانند گاو و گوسفند و غیره در این گروه قرار می‌گیرد. چربی جدا شده را طی فرایندی ذوب و ناخالصی آن را جدا کرده و سپس چربی را استخراج می‌کنند. اسیدهای چرب اشباع عمده این گروه، اسید استئاریک و اسید پالمیتیک و اسیدهای چرب غیر اشباع آن، اسید اولئیک و اسید لینولئیک می‌باشند. همچنین، چربی‌های این گروه حاوی اسید چرب با تعداد کربن فرد (۱۷:۰)؛ اسید مارگاریک) و تری‌گلیسریدهای دارای سه اسید چرب اشباع، می‌باشند. رفتار ذوبی در این گروه با گروه قبلی متفاوت است؛ چربی‌های این گروه دامنه وسیعی برای رفتار ذوبی نشان داده و با اعمال حرارت تدریجاً ذوب شده و طیف دمای ذوب آن‌ها زیاد می‌باشد. شاخص این گروه، چربی گاو، گوسفند و خوک بوده که از نظر اقتصادی ارزان‌ترین چربی‌ها می‌باشند.

Table 1.6 Typical fatty acid composition (%wt) of the major animal fats

	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1 <sup>a</sup>	18:2
Butter <sup>b</sup>	12	26	3	11	28	2
Lard	2	26	5	11	44	11
Beef tallow	3	27	11	7	48	2
Mutton tallow	6	27	2	32	31	2

<sup>a</sup> including *trans* isomers.

<sup>b</sup> also 4:0 (3%), 6:0 (2%), 8:0 (1%), 10:0 (3%), 12:0 (4%).

## ۵- گروه اسید اولئیک-لینولئیک (Oleic-linoleic acid group):

بیشتر روغن‌های گیاهی در این گروه قرار داشته و بزرگترین گروه را شامل می‌شوند. عمدتاً حاوی اسیدهای چرب غیر اشباع اولئیک و لینولئیک بوده و میزان اسیدهای چرب اشباع آن‌ها کمتر از ۲۰ درصد می‌باشد. در این گروه اسیدهای چرب اولئیک و لینولئیک طوری توزیع شده‌اند که مقدار تری‌گلیسریدهای با ۳ اسید چرب اشباع در آن‌ها کم است. روغن‌های این گروه عمدتاً مصرف خوراکی دارند. روغن‌هایی که در این گروه قرار می‌گیرند هم از دانه‌های روغنی (آفتابگردان، پنبه دانه، ذرت و گلرنگ) و هم از میوه‌های روغنی مانند زیتون، پالم و بادام زمینی به دست می‌آیند. روغن گلرنگ دارای بیشترین میزان اسید لینولئیک بوده و روغن‌های زیتون و بادام زمینی اسید اولئیک بالایی دارند.

## ۶- گروه اسید اروسیک (Erucic acid group):

اسید چرب اروسیک، اسید چرب ۲۲ کربنه با یک پیوند دوگانه در موقعیت ۱۳ می‌باشد. منبع عمده آن، روغن منداب بوده اما در روغن خردل نیز یافت می‌شود. اسید اروسیک از نظر فیزیولوژیکی اثر نامطلوبی داشته و مصرف خوراکی آن ممنوع می‌باشد. در اکثر کشورها مصرف روغن منداب به علت دارا بودن این اسید چرب ممنوع شده ولی در بعضی کشورهای آسیایی مصرف می‌شود. البته با اصلاحات ژنتیکی روی آن، روغنی با میزان اسید اروسیک بین ۵-۰ درصد و میزان گلوکز اینولات کم تولید شده است که کانولا نامیده می‌شود.

## ۷- گروه اسید لینولنیک (Linolenic acid group):

روغن های این گروه حاوی مقدار زیادی اسید چرب لینولنیک می باشند. اسید لینولنیک باعث شده است که روغن های حاوی این اسید چرب، مصرف خوراکی نداشته باشند. روغن سویا دارای ۵ تا ۸ درصد اسید لینولنیک می باشد و در این گروه قرار دارد. سایر اعضای این گروه مانند بذرك و شاهدانه مقدار اسید لینولنیک بالاتری داشته و به دلیل مستعد بودن برای واکنش های اکسیداسیون و پلیمریزاسیون، مصرف خوراکی نداشته و بیشتر مصارف صنعتی دارند.

## ۸- گروه اسیدهای مزدوج شده (Conjugated acid group):

روغن های این گروه حاوی مقدار قابل توجهی اسیدهای چرب مزدوج می باشند. روغن های این گروه مانند روغن چوب (Tung oil)، مصارف خوراکی نداشته و برای مصارف صنعتی به کار می روند. روغن چوب از گیاه Tung استخراج می شود که مقدار قابل توجهی اسید الئوستئاریک (Eleostearic acid) دارد. از این روغن برای تهیه لعاب و پوشش مواد و در صنایع رنگ سازی و جلا استفاده می شود.

## ۹- گروه روغن حیوانات منابع دریایی (Marine animal oil group):

دارای مقدار قابل توجهی اسیدهای چرب غیر اشباع با تعداد کربن ۲۰، ۲۲ و بیشتر بوده و تعداد پیوند دوگانه در آن ها حتی به ۶ هم می رسد. روغن های این گروه بسیار مستعد پدیده برگشت طعم بوده و همین مسئله باعث ایجاد محدودیت در مصرف آن ها می شود. از جمله روغن های این گروه می توان به روغن ماهی و نهنگ اشاره کرد که از نظر مصرف خوراکی محدودیت داشته و برای تهیه صابون از آن ها استفاده می شود.

Table 1.8 Typical fatty acid composition of some commercial fish oils

	Anchovy	Capelin	Cod liver	Menhaden	Sardine	Salmon (farmed)	Tuna
<b>Saturated</b>							
14:0	9	7	4	9	8	5	3
16:0	17	10	10	19	18	12	22
<b>Monounsaturated</b>							
16:1	13	10	8	12	10	6	3
18:1	10	14	25	11	13	20	21
20:1	1	17	10	1	4	10	1
22:1	1	15	7	—	3	9	3
<b>Polyunsaturated (n-3)</b>							
20:5	22	8	10	14	16	7	6
22:5	2	—	1	2	2	3	2
22:6	9	6	10	8	9	11	22

## ۱۰- گروه اسید هیدروکسیل (Hydroxyl acid group):

روغن های این گروه حاوی اسید چرب ریسینولئیک (اسید اولئیک با گروه OH در کربن شماره ۱۲) می باشند. روغن کرچک از روغن های این گروه بوده که حاوی مقدار قابل توجهی (بیش از ۹۰ درصد) از این اسید چرب است. این روغن مصرف خوراکی نداشته و برای تهیه صابون نیز مناسب نمی باشد. در صنعت از این روغن و طی فرایند Dehydration، برای تهیه پوشش های صنعتی و روان سازی (Lubricant) استفاده می شود.

از گروه های ذکر شده، شش گروه چربی شیر، اسید لوریک، کره گیاهی، چربی حیوانی، اسید اولئیک-لینولئیک و روغن های با منابع دریایی دارای مصارف خوراکی می باشند.

ترکیب و خصوصیت هر یک از چربی ها و روغن ها

## Composition and characteristic of individual fats and oils

## ۱- روغن های حاوی اسید لوریک (Lauric acid oils):

از روغن های این گروه، روغن نارگیل مورد بررسی قرار می گیرد.

روغن نارگیل (Coconut oil): بیشتر از Copra تهیه می شود. قسمت گوشتی (پالپ) میوه ۶-۵ درصد رطوبت و بالاترین میزان روغن (۶۵-۶۸ درصد) را دارد. برای استخراج روغن نارگیل از دو روش خشک و مرطوب استفاده می شود:

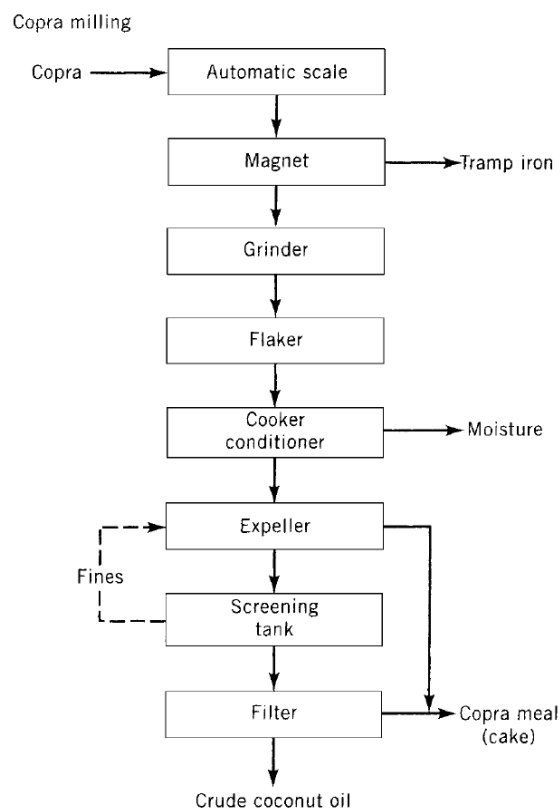


Figure 3. Mechanical extraction flow chart (16).

الف- روش خشک (Dry process): این روش متداول ترین روش در صنعت می باشد که در آن، قسمت خشک شده میوه خرد شده و سپس به وسیله دستگاه های پرس (Expeller)، روغن استخراج می شود. کنجاله ها نیز به کمک حلال، روغن کشی شده و روغن باقی مانده استخراج می گردد.

ب- روش مرطوب (Wet process): در این روش، قبل از خشک کردن، قسمت گوشتی به وسیله آسیاب صفحه ای یا غلتکی خرد شده و به وسیله پرس های حلزونی تحت فشار قرار می گیرد. از آن جایی که میوه رطوبت دارد، مایع استخراج شده Coconut milk نامیده می شود که حاوی هم روغن و هم رطوبت می باشد. پس از فیلتر کردن، فاز روغنی به وسیله سانتریفوژ از آب جدا شده و سپس تحت خلأ حرارت داده می شود و رطوبت باقی مانده آن خارج می گردد. قسمت های دیگر (فاز آبی یا روغنی) به وسیله سانتریفوژ جدا می شوند. بدین طریق فاز روغنی به شکل کامل استخراج شده و رطوبت آن به ۰/۱-۰/۲ درصد می رسد.

ترکیبات روغن نارگیل:

۹۰ درصد روغن نارگیل را اسیدهای چرب اشباع تشکیل می دهند و حاوی مقدار قابل توجهی اسیدهای چرب زنجیره کوتاه و متوسط بوده که عمده ترین آن ها اسید لوریک می باشد. از آن جایی که نقطه ذوب این روغن ۲۴-۲۷ درجه سلسیوس است، در دمای معمولی جامد می باشد اما بر اساس منحنی دیلاتومتری از نظر ویژگی جزء گروه های محدوده ذوبی (Narrow temperature) قرار دارد. این روغن بیشتر شبیه روغن های قنادی مانند کره کاکائو بوده و یکی از مصارف آن در تهیه روغن قنادی می باشد.

ترکیب اسیدهای چرب روغن نارگیل:

اسیدهای چرب با وزن مولکولی پایین و متوسط آن، اسید کاپروئیک (۶:۰)، اسید کاپریلیک (۸:۰)، اسید لوریک (۱۲:۰؛ با ۴۴-۵۲ درصد بیشترین مقدار)، اسید میریستیک (۱۴:۰)، اسید پالمیتیک (۱۶:۰)، اسید استئاریک (۱۸:۰) و اسید آراکیدیک (۲۰:۰) می باشند. کل اسیدهای چرب اشباع آن حدود ۸۸/۵-۹۳/۲ درصد می باشند.

اسیدهای چرب غیر اشباع آن شامل اسید اولئیک، اسید پالمیتوئیک و اسید لینولئیک می باشند. کل اسیدهای چرب غیر اشباع آن ۶/۸-۱۳/۷ درصد می باشد. با وجود بالا بودن میزان اسیدهای چرب اشباع، از نظر نقطه ذوب رفتار متفاوتی داشته و منحنی رفتار ذوبی متفاوتی دارد.

عمده ترین اسیدهای چرب اشباع موجود در روغن نارگیل، اسید لوریک، اسید میریستیک و اسید پالمیتیک می باشند. نقاط ذوب این اسیدهای چرب به ترتیب ۴۴، ۵۴ و ۶۳ درجه سلسیوس بوده که اختلاف کمترین و بیشترین نقطه ذوب، ۱۹ درجه سلسیوس می باشد. این اسیدهای چرب رفتار ذوبی مشابهی داشته و به همین علت نقطه ذوب روغن نارگیل ثابت بوده و با اندکی حرارت ذوب می شود.

از ویژگی های این روغن این است که فرایند هیدروژناسیون روی آن تأثیر چندانی ندارد؛ این روغن اشباع بوده و در اثر هیدروژناسیون، نقطه ذوب آن ۴۵/۱ درجه سلسیوس می شود. همچنین چون میزان اسیدهای

چرب اشباع بالایی دارد، نسبت به تند شدن (Rancidity) مقاوم می باشد. اما به دلیل دارا بودن اسیدهای چرب با وزن مولکولی پایین و متوسط، به علت تولید اسید چرب آزاد در این روغن امکان ایجاد طعم نامطلوب وجود دارد. عدد صابونی بالا و ضریب شکست پایین از ویژگی های دیگر این روغن هستند. از نظر کاربردی علاوه بر جنبه خوراکی برای تهیه صابون نیز مورد استفاده قرار می گیرد.

۲- روغن های حاوی اسیدهای اولئیک و لینولئیک (Oleic- Linoleic acid oils):

روغن پنبه دانه (Cotton seed) از روغن های این گروه بوده که هم مصرف خوراکی و هم غیر خوراکی دارد. روش مورد استفاده برای استخراج این روغن معمولاً روش پرس می باشد. البته باقیمانده روغن به روش حلال (Solvent extraction) جدا می شود. از ویژگی های این روغن، رنگ زرد تیره متمایل به قرمز یا قهوه ای آن می باشد که طی عملیات تصفیه و رنگبری روشن می گردد. اسید پالمیتیک بیشترین اسید چرب اشباع (۲۶-۱۷ درصد) و اسید اولئیک و اسید لینولئیک بیشترین اسیدهای چرب غیر اشباع این روغن می باشند.

روغن خام پنبه دانه حدود ۲ درصد ترکیبات غیر گلیسریدی دارد که این ترکیبات شامل گوسیپول، فسفولیپید، استرول ها، رزین ها، کربوهیدرات ها و دیگر رنگدانه ها می باشند.

گوسیپول ترکیب نامطلوبی بوده که هم به شکل آزاد در دانه و هم در ترکیب با پروتئین ها وجود دارد. معمولاً در اثر حرارت های اعمال شده قبل از استخراج مانند پختن (Cooking)، می تواند با پروتئین باند شود اما در مرحله تصفیه قسمت عمده آن حذف می گردد.

فسفولیپید: کمتر از یک درصد (۰/۹ درصد) را تشکیل می دهد (۰/۷-۰/۹ درصد فسفاتید).

توکوفرول: قسمت عمده ترکیبات غیر گلیسریدی را شامل می شود. عمدتاً به شکل گاما توکوفرول بوده و میزان آن در مرحله تصفیه کاهش می یابد. در روغن خام به میزان ۱۰۰۰ ppm وجود داشته و در حین تصفیه به یک سوم این میزان کاهش می یابد.

استرول ها: از استرول های گیاهی به طور عمده می توان بتاسیتوسترول را نام برد. میزان فیتوسترول آن ۳۰۰ ppm می باشد. کلسترول بیشتر منشأ حیوانی دارد. از روغن های فاقد کلسترول می توان به روغن زیتون (۰/۵ ppm) اشاره کرد. میزان کلسترول در روغن های پنبه دانه، سویا، ذرت، بادام زمینی، آفتابگردان، هسته پالم، پالم، نارگیل و کنجد کم می باشد (مثلاً به ازای هر یک کیلوگرم روغن، ۶۰ میلی گرم کلسترول دارند که در مقایسه با منابع حیوانی خیلی کم است). در مجموع در روغن های گیاهی میزان کلسترول یا ناچیز بوده و یا اصلاً وجود ندارد. میزان کلسترول در چربی گوشت گاو بسیار بالا بوده و حدود ۱۰۷۷ میلی گرم به ازای هر کیلوگرم پیه گاو (Beef tallow) می باشد.



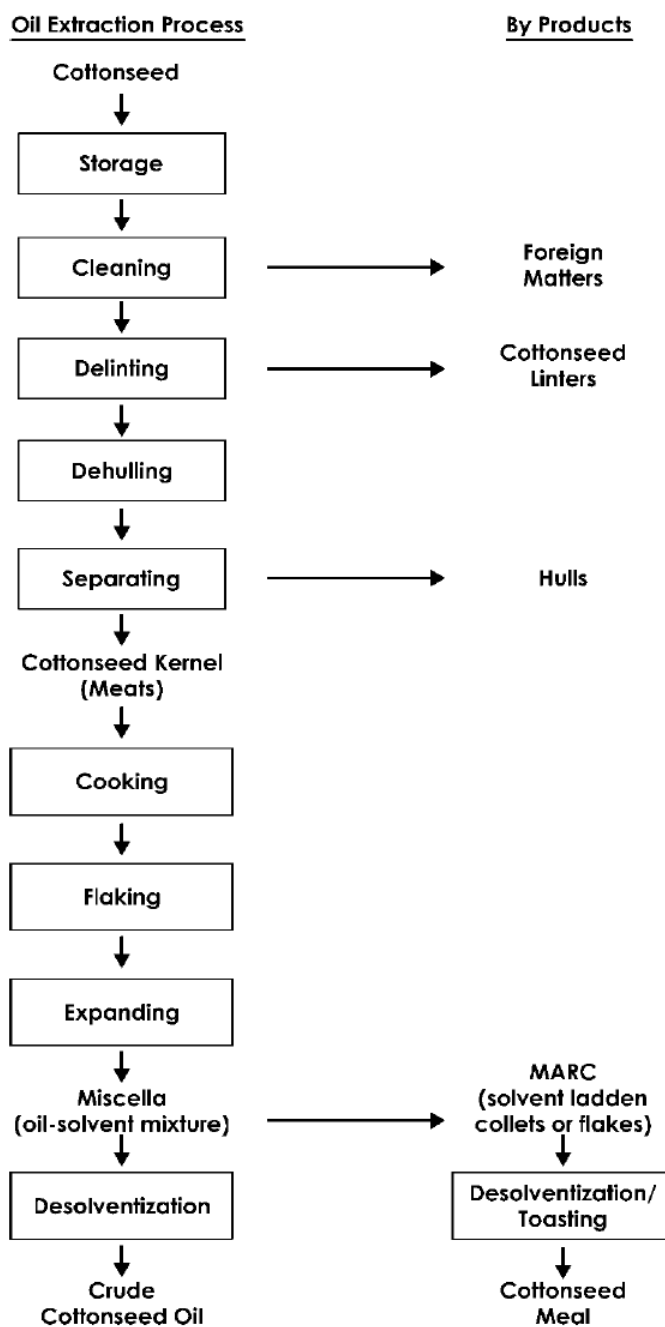


Figure 2. Cottonseed oil extraction flow sequence.

TABLE 16. Comparative Yield of Cottonseed Oil from Different Extraction Processes.

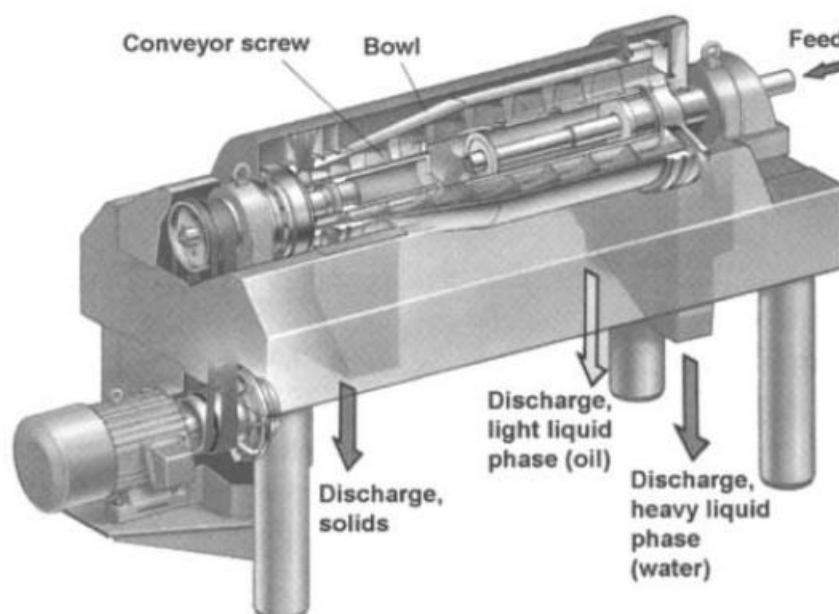
Method	Kg of Oil per MetricTon of Cottonseed
Hydraulic Press	154
Continuous Screw Press	163.5
Solvent Extraction Including Prepress Solvent Extraction	180.5–188

## روغن زیتون (Olive oil):

از دیگر روغن های این گروه، روغن زیتون می باشد. روغن زیتون یکی از بهترین روغن های موجود در دنیا بوده که به مقدار زیاد در اسپانیا و ایتالیا تولید می شود. تولید این روغن در ایران نیز در سال های اخیر رواج یافته است. میوه کامل زیتون دارای ۷۰-۳۵ درصد روغن می باشد که بخش اعظم این روغن در پالپ میوه قرار دارد. رنگ این روغن زرد مایل به سبز بوده و تنها روغنی است که رنگ سبز در آن مطلوب می باشد. این روغن طعم و بوی خاصی دارد که ناشی از طعم خاص میوه می باشد.

برای استخراج روغن زیتون از روش پرس یا سانتریفوژ استفاده می شود. از آن جایی که میوه زیتون حاوی رطوبت است، از روش سانتریفوژ برای جداسازی فاز آبی از فاز روغنی استفاده می شود. این روغن درجه بندی داشته و بهترین نوع آن، روغن زیتون بکر (Virgin olive oil) می باشد. روغن زیتون بکر نیاز به تصفیه نداشته و بدون تصفیه قابل مصرف می باشد. این درجه بندی بر اساس میزان اسیدهای چرب آزاد است. هر چه میزان اسید چرب آزاد بیشتر باشد، درجه و کیفیت روغن کاهش می یابد. اگر میزان اسید چرب آزاد کمتر از یک درصد باشد، آن را روغن زیتون فوق بکر (Extra virgin olive oil) و اگر این میزان بیشتر از یک درصد و کمتر از ۳ درصد باشد، آن را روغن زیتون بکر می نامند.

میزان اسیدهای چرب آزاد، بیشتر به شرایط استخراج بستگی دارد و اگر این شرایط مناسب نباشند، میزان آن ها افزایش می یابد. در ضمن صدمه مکانیکی و انبارداری نامناسب نیز باعث افزایش میزان اسیدهای چرب آزاد می شوند. در صورتی که میزان اسیدهای چرب آزاد در روغن زیتون بالا رود، فرایند تصفیه باید انجام شود.



Three-phase decanter for olive oil recovery (Source: Westfalia Separator)

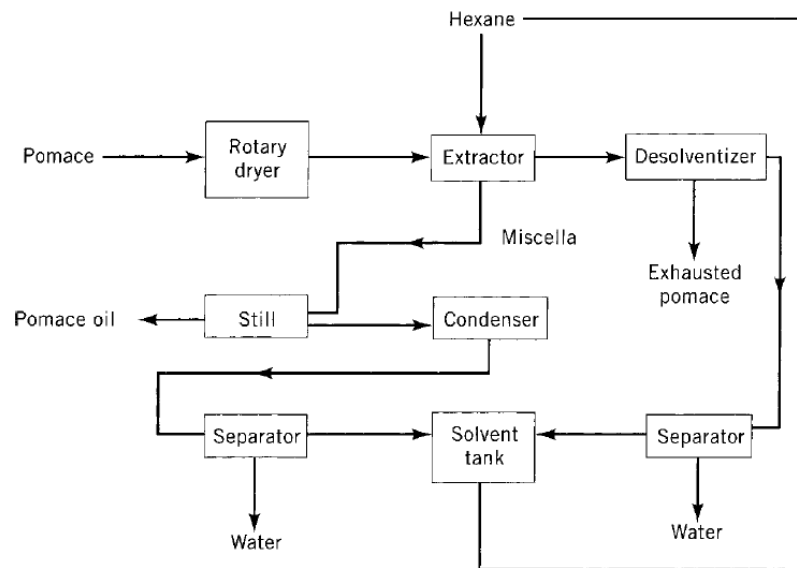


Figure 7. Flow diagram of solvent extraction of pomace.

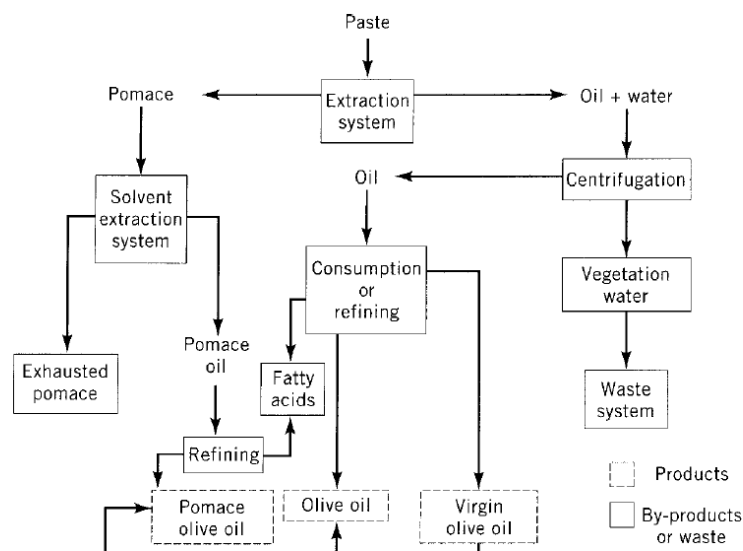


Figure 6. Flow diagram of olive oil extraction and processing to yield olive oil products and byproducts.

روغن پالم (Palm oil):

روغن از دو قسمت هسته (kernel) و پالپ میوه پالم استخراج می شود. روغن هسته پالم از هسته به دست می آید. این روغن در گروه اسید لوریک قرار گرفته و مشابه روغن نارگیل می باشد. روغن حاصل از پالپ پالم در گروه اسید اولئیک-لینولئیک قرار می گیرد. روغن پالم دارای میزان زیادی اسید پالمیتیک (۳۲-۴۷ درصد) بوده و نام گذاری آن نیز به همین علت می باشد. این روغن دارای ۴۰-۵۲ درصد اسید چرب غیر اشباع اولئیک می باشد. روش استخراج روغن پالم، روش پرس یا سانتریفوژ است. برخلاف روغن های آفتابگردان و ذرت که زرد رنگ می باشند، روغن خام پالم به علت بالا بودن ترکیبات کاروتنوئیدی، رنگ قرمز مایل به نارنجی دارد که آن را از سایر روغن ها متمایز می کند. از طرف دیگر به علت بالا بودن آنزیم های لیپولیتیک (لیپاز)، میزان اسیدهای چرب آزاد آن بالا بوده و ترجیحاً بهتر است به شکل تصفیه شده انبارداری گردد.

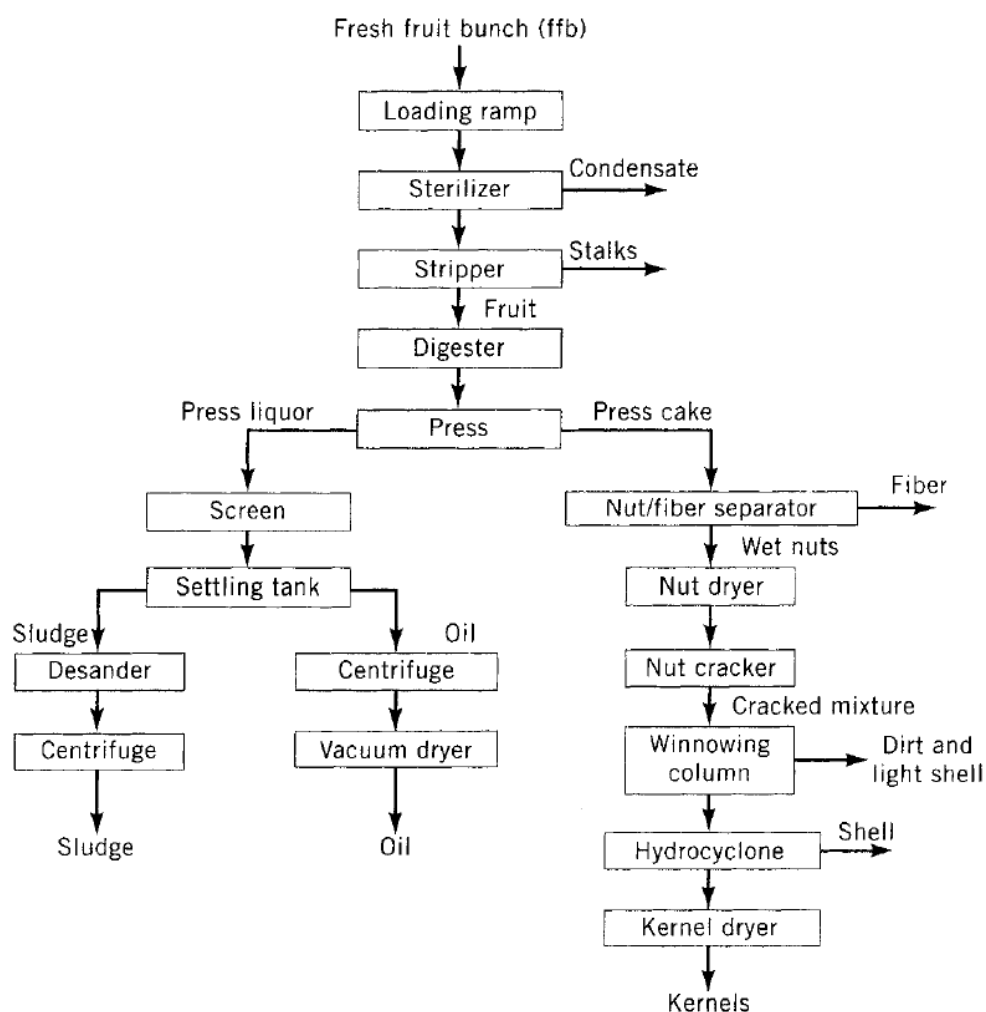


Figure 6. Process flow diagram of a conventional palm oil mill.

روغن آفتابگردان:

این روغن مصارف خوراکی داشته و در دنیا به مقدار زیادی تولید می شود. روغن آفتابگردان به رنگ زرد روشن کهربایی می باشد. استخراج این روغن به روش پرس هیدرولیک یا پرس حلزونی (Screw press) می باشد. البته استخراج روغن می تواند در دو مرحله شامل پرس مقدماتی و استخراج به کمک حلال انجام شود. عمده ترین اسید چرب اشباع این روغن، اسید پالمیتیک (۱۰-۳ درصد) و عمده ترین اسیدهای چرب غیر اشباع آن اسید لینولئیک (۷۵-۲۰ درصد) و اسید اولئیک (۶۵-۱۴ درصد) می باشند. بالا بودن میزان اسید لینولئیک باعث پایداری پایین این روغن نسبت به اکسیداسیون می گردد. البته اخیراً گونه های اصلاح شده ای از آن تولید شده اند که اسید اولئیک بالایی (High oleic) دارند.

هیدروکربن ها، استرول ها و موم ها از ترکیبات غیر گلیسریدی موجود در این روغن می باشند. یکی از فرایندهایی که روی این روغن انجام می شود، فرایند موم زدایی است که همراه با فرایند تصفیه انجام می شود. در این فرایند، درجه حرارت را کاهش داده و سپس کریستال ها را به کمک سانتریفوژ جدا می کنند. ضمناً از روش حلال نیز استفاده می شود.

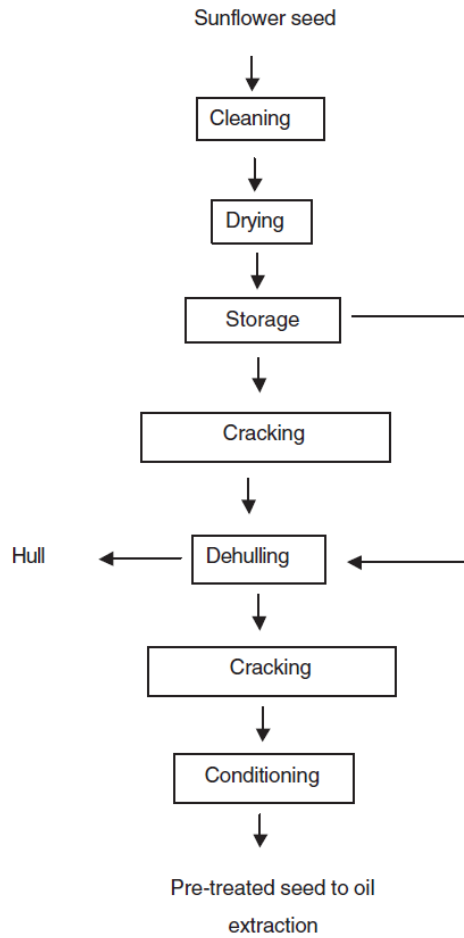


Figure 14. Preparatory treatment of sunflower seed for extraction.

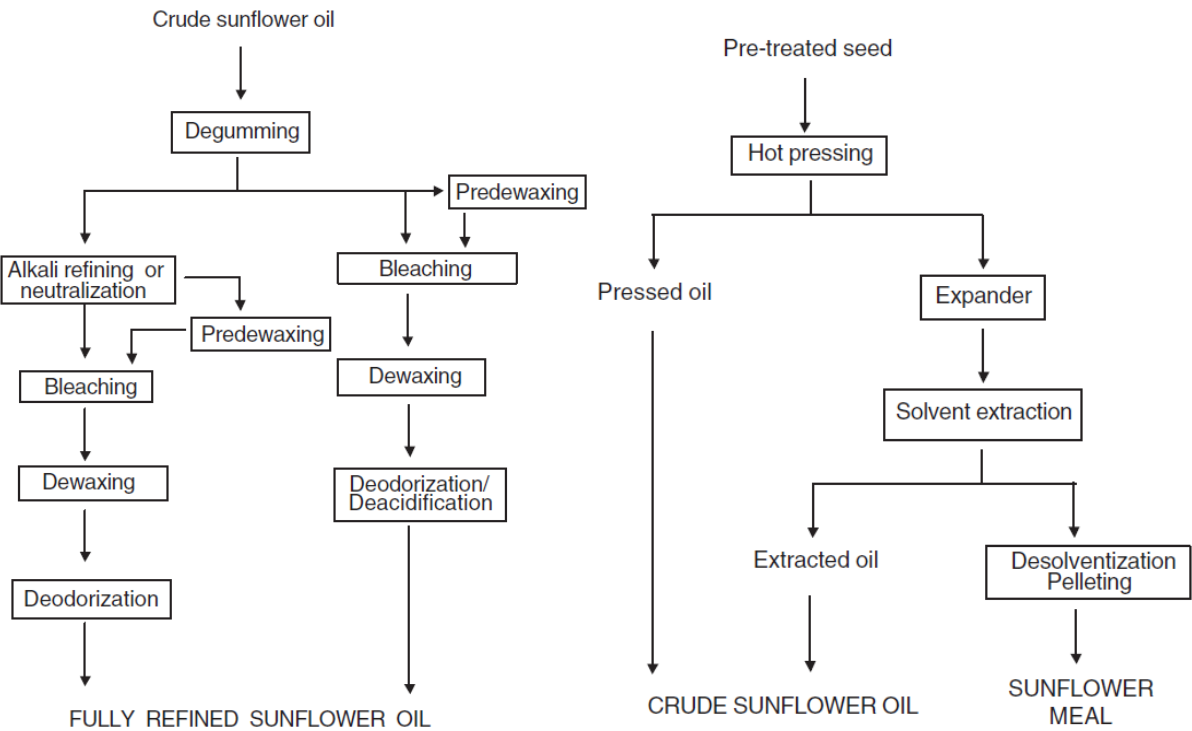


Figure 18. Refining of crude sunflower oil.

Figure 17. Production of crude sunflower oil.

روغن ذرت:

برای مصارف خوراکی و سرخ کردنی مناسب می باشد. کاربردهای اصلی ذرت به عنوان منبع تولید نشاسته و پروتئین بوده و روغن محصول جانبی آن محسوب می شود. قسمت اعظم روغن در جوانه (Germ) دانه قرار دارد. بنا به دلایل زیر، روغن ذرت پایداری مناسبی برای سرخ کردن دارد:

۱- توزیع اسیدهای چرب در تری گلیسرید به گونه ای است که ۹۸ درصد اسیدهای چرب موجود در موقعیت ۲ تری گلیسرید، غیر اشباع هستند.

۲- بالا بودن میزان آنتی اکسیدان های طبیعی مانند توکوفرول و اسید فرولیک که این روغن را برای سرخ کردن مناسب می کنند.

مقدار مواد غیر صابونی در این روغن بالا و حدود  $1/3-2/3$  درصد بوده که این مقدار نسبت به سایر روغن ها بالا می باشد. حدود ۶۰ درصد این مواد را ترکیبات استرولی (بتاسیتوسترول، استیگماسترول و کمپسترول) تشکیل می دهند.

برای استخراج روغن ذرت از روش پرس یا استخراج به کمک حلال استفاده می شود. فرایند اعمال شده به دو صورت است:

الف- Wet milled germ: که این فرایند بیشتر به کار می رود. برای استخراج نشاسته از این فرایند استفاده می شود. پس از استخراج نشاسته، جوانه جدا شده و خشک می شود تا رطوبت آن به ۲-۴ درصد و میزان روغن در جوانه به ۴۴-۵۰ درصد برسد. سپس با روش پرس، روغن استخراج می شود. استخراج می تواند در دو مرحله انجام شده و پس از روش پرس، به کمک حلال مابقی روغن استخراج گردد.

ب- Dry milled germ: قسمت جوانه جدا شده و روغن به کمک حلال استخراج می شود.

ویژگی دیگر روغن ذرت، رنگ آن (زرد متمایل به قرمز) بوده که در مقایسه با روغن آفتابگردان، رنگ تیره ای دارد. ۰/۰۵ درصد مواد مومی در روغن ذرت وجود داشته که باید طی فرایندهایی جداسازی گردد.

**TABLE 1. Fractions Obtained by Bench-Scale Dry Milling and Wet Milling of Corn. Note: Commercial Wet Milled Fiber is a Mixture of Course and Fine Fiber.**

Fraction	Grams of Bench Scale Fraction/100 g of Kernel <sup>a</sup>	Wt % Oil in Bench Scale Fraction <sup>a</sup>	Wt % Oil in Commercial Fraction <sup>b,c</sup>
<b>Dry Milling</b>			
Grits	82.63	0.63 ± 0.03	
Germ	11.24	15.00 ± 0.37	20-25 <sup>b</sup>
Bran	6.13	2.11 ± 0.03	1-2 <sup>c</sup>
<b>Wet Milling</b>			
Starch	68.48	0.02 ± 0.01	
Gluten	8.34	0.89 ± 0.00	
Fine Fiber	8.58	1.36 ± 0.05	1-2 <sup>c</sup>
Course Fiber	5.48	2.19 ± 0.05	1-2 <sup>c</sup>
Germ	4.90	35.56 ± 0.41	44-50 <sup>b</sup>
Steepwater	3.33	0.06 ± 0.008	

TABLE 4. Steps in the Commercial Processing of Corn Oil.

Steps	Purpose	Byproduct Produced
<b>Alkali Refining</b>		
Degumming	Remove gums	Lecithin
Alkali Treatment	Remove free fatty acids	Soapstock – a source of fatty acids
Bleaching	Remove pigments and oxidation products	Spent Clay
Dewaxing (winterizing)	Improves stability, especially at lower temperatures	Waxes and saturated triacylglycerols
Deodorization	Remove volatiles and off-flavors	Deodorizer distillate—a source of phytosterols and tocopherols
<b>Physical Refining</b>		
Degumming	Prevent precipitates at low temperature	Lecithin
Bleaching	Remove pigments and oxidation products	Spent clay
Dewaxing (winterizing)	Improves stability, especially at lower temperatures	Waxes and saturated triacylglycerols
Steam refining/ deodorization	Removes free fatty acids and other volatiles	Distillate—a source of free fatty acids, and a potential source of phytosterols and tocopherols

TABLE 2. Processes for Conventional Extraction of Corn Germ.

Process	Equipment Used	Germ Pretreatment	Oil Remaining (%) <sup>a</sup>
Untreated Germ			44–50 (germ from wet mill) 20–25 (germ from a dry mil)
Full (Hard) Press	Expeller	Heat	6–11
Partial Press & Hexane Extraction	Expeller & Extractor	Heat	1–3
Extrusion & Hexane Extraction	Extruder (Expander) to produce collets and extractor	Heat and additional moisture	1–2

روغن گلرنگ (Safflower oil):

تولید این روغن در دنیا کم بوده و برای مصارف خوراکی و صنعتی از آن استفاده می شود. روش های استخراج مورد استفاده، روش پرس یا استخراج با حلال می باشد. از آن جایی که این روغن میزان اسید لینولئیک بالایی دارد، در مقابل اکسیداسیون پایداری کمی دارد؛ در نتیجه با اصلاح ژنتیکی بذر، گونه های اصلاح شده ای تولید شده اند که دارای اسید اولئیک بالایی بوده و در نتیجه در مقابل اکسیداسیون پایداری می باشند.

## ۳- روغن حاوی اسید لینولنیک (Linolenic acid oil):

## روغن سویا

این روغن بیشترین تولید را در دنیا دارد. روش های استخراج مورد استفاده برای این روغن، روش پرس یا استخراج با حلال می باشند. مواد فسفاتیدی این روغن بالا بوده که طی فرایند صمغ گیری، این مواد فسفاتیدی خارج می شوند. از محصولات جانبی که از صمغ سویا تهیه می شود، لسیتین است که به عنوان امولسیفایر به کار می رود. دانه های سویا از دو نظر اصلاح ژنتیکی شده و دو نوع دانه سویای اصلاح شده ایجاد شده است:

الف) Low Linolenic acid: معمولا اسید لینولنیک سویا ۵-۸ درصد می باشد. به دلیل بالا بودن این اسید، روغن در معرض واکنش های اکسیداسیون می باشد. میزان اسید لینولنیک این روغن را می توان به کمک فرایند هیدروژناسیون و با استفاده از بذرهایی اصلاح شده و یا ترکیب با روغن های دیگر پایین آورد.

ب) Low lipoxigenase: در اثر فعالیت آنزیم لیپوکسیژناز، طعم نامطلوبی در روغن ایجاد می شود. این آنزیم باعث اکسیداسیون اسیدهای چرب غیر اشباع می گردد.

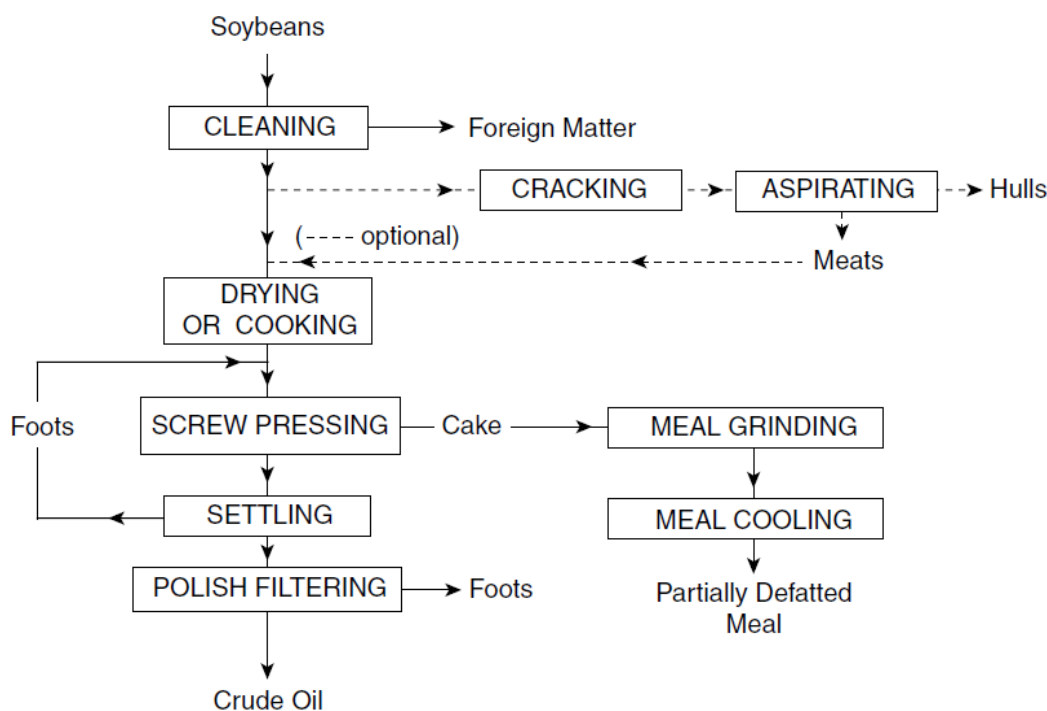


Figure 1. Process flow diagram for screw pressing soybeans.



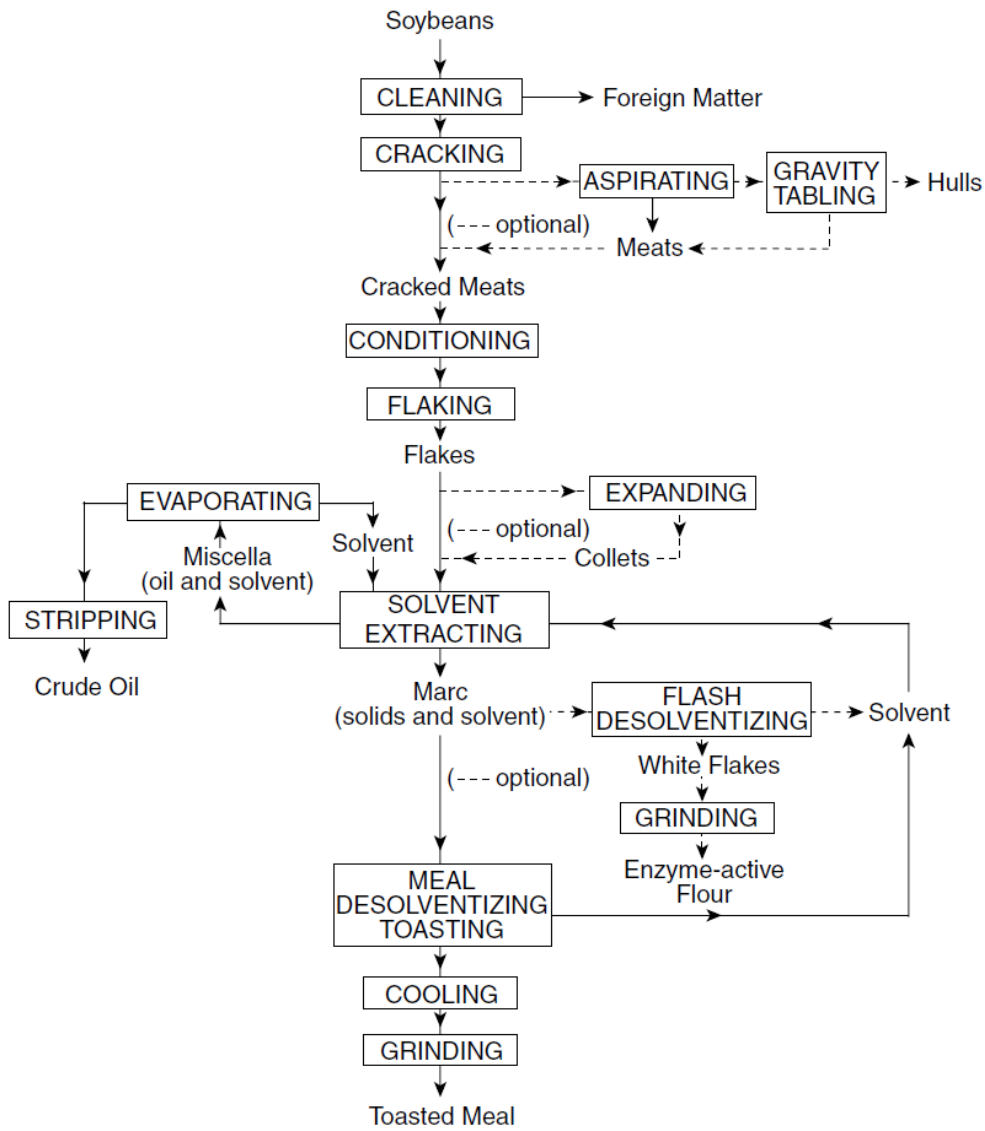


Figure 3. Process flow diagram for direct solvent-extracting soybeans.

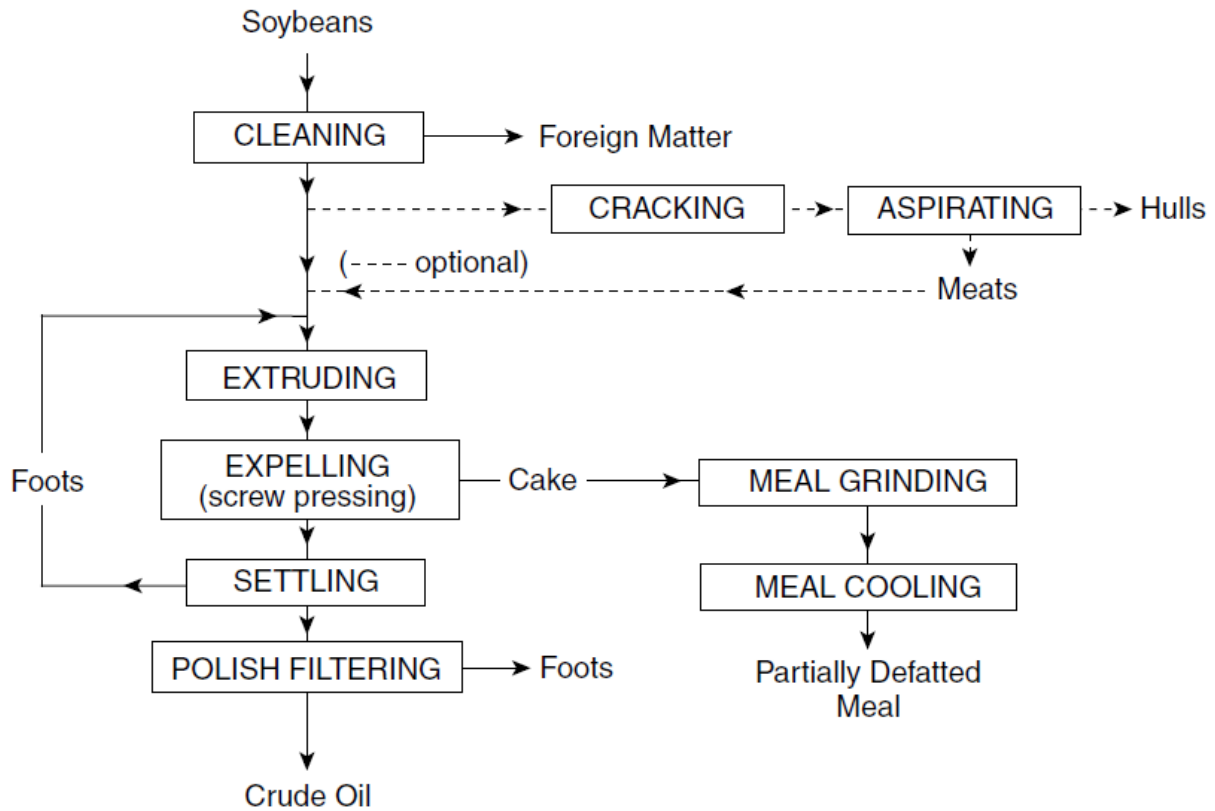


Figure 7. Process flow diagram for extruding-expelling soybeans.

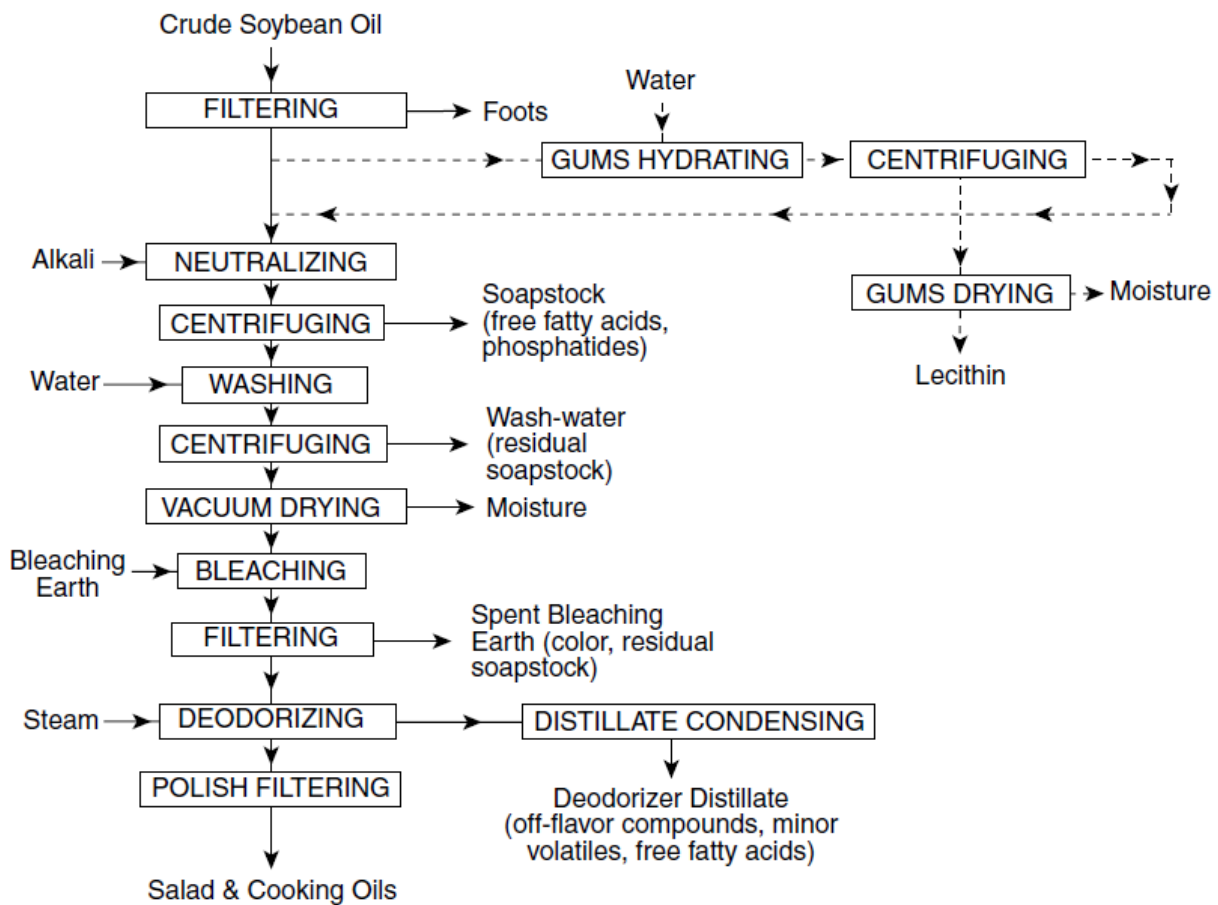


Figure 9. Diagram of conventional soybean oil refining.

۴- روغن های حاوی اسید اروسیک (Erucic acid oils):

Colza oil, Rapeseed oil و Canbra oil حدود ۲۵-۲۰ درصد اسید اروسیک دارند. این گروه شامل سه دسته بندی می شود:

الف- High erucic acid (۲۰-۵۵ درصد)

ب- Low erucic acid (۰-۵ درصد)

ج- Zero erucic acid (صفر درصد)

روغن کانولا، روغن اصلاح شده ای است که میزان اسید اروسیک و گلوکز اینولات آن پایین آورده شده است. گلوکز اینولات ها، Food toxicant بوده و مواد سمی و مضر هستند که باعث ایجاد بیماری گواتر می شوند. روغن های دارای اسید اروسیک بالا، عدد صابونی پایینی داشته و میزان گلوکز اینولات آن ها بیشتر می باشد. در اصلاح بذر، علاوه بر کاهش اسید اروسیک، میزان گلوکز اینولات را نیز پایین آورده اند.

تغییراتی که روی روغن ها انجام شده و آن ها را از نظر سلامتی و پایداری بهبود بخشیده اند:

برای پایدار کردن روغن، فرایند هیدروژناسیون انجام می شود که این فرایند مشکل زا می باشد. هدف حصول همزمان سلامتی و پایداری روغن هاست. در مورد سویا، کانولا و آفتابگردان از نظر ژنتیکی اصلاح بذر انجام شده است.

برای افزایش پایداری بایستی:

الف- میزان اسید لینولنیک کاهش یابد.

ب- میزان اسید اولئیک افزایش یابد.

با اعمال این تغییرات روغن سویا با اسید لینولنیک پایین (Low Linolenic acid soybean oil) و روغن کانولا با اسید اولئیک بالا و اسید لینولنیک پایین (High oleic / low Linolenic canola oil) تولید شده اند که پایداری بالایی دارند.

از نظر پایداری، کمترین پایداری مربوط به روغن گلرنگ و بعد از آن به ترتیب سویا، آفتابگردان، ذرت و غیره می باشد. با اصلاح روغن سویا پایداری آن افزایش یافته و از جایگاه دوم ناپایدارترین به جایگاه پنجم پایداری رسیده است. روغن آفتابگردان اصلاح شده دارای اسید اولئیک بالاتری می باشد. زیتون به شکل طبیعی اسید اولئیک بالایی داشته و در نتیجه پایداری بالایی دارد. روغن پالم به علت وجود اسید چرب اشباع (اسید پالمیتیک)، پایداری خوبی دارد. پیه نیز پایداری خوبی دارد. روغن هسته پالم و نارگیل نیز به علت بالا بودن اسیدهای چرب اشباع، پایداری بالایی دارند. از نظر تغذیه ای بیشتر توصیه می شود روغن هایی که میزان اسید اولئیک آن ها بالا می باشد، مصرف گردند.

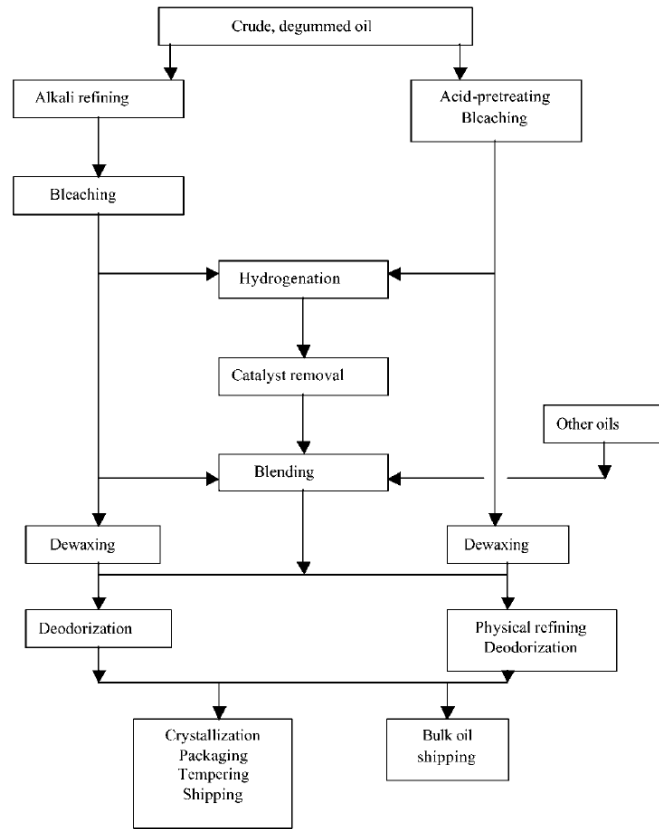


Figure 2. Canola oil processing.

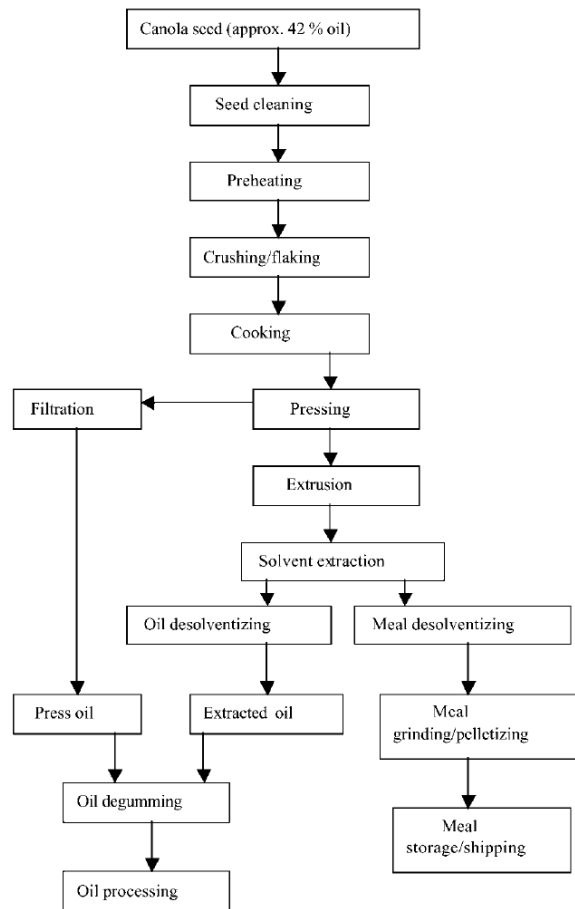


Figure 1. Canola seed extraction.

## ۵- چربی کره گیاهی:

کره کاکائو به شکل جامد و به رنگ زرد روشن با عطر و طعم مطلوب می باشد که کاربرد وسیعی در قنادی و شکلات سازی دارد. کره کاکائو از گیاه Cocoa bean در مناطق گرمسیری تولید و به روش پرس استخراج می شود. در دمای پایین تر از ۲۷ درجه سلسیوس ذوب شده و در این دما شکننده می باشد.

محدوده ذوب تری گلیسریدهای آن نزدیک بهم بوده (Short plastic range) و به سریع ذوب می شوند. در کره کاکائو، تری گلیسریدهای با سه اسید چرب اشباع یافت نمی شود و عمدتاً به شکل ۲- اولئوپالمیتواستئارین می باشند. درصد اسیدهای چرب عمده تشکیل دهنده آن به قرار زیر می باشد:

اسید پالمیتیک (۲۵/۵ درصد)، اسید استئاریک (۳۴ درصد)، اسید اولئیک (۳۵/۱ درصد) و اسید لینولئیک (۳/۴ درصد). بیش از نیمی از اسیدهای چرب آن را اسیدهای چرب اشباع در بر می گیرند.

## ۶- چربی حیوانی (Animal fat (Meat fat):

این چربی ها محصول جانبی بسته بندی گوشت می باشند. عمده ترین آن ها چربی خوک (لارد) می باشد. این چربی ها داری اسیدهای چرب آزاد بالایی می باشند. پیه خوراکی گاو و گوسفند (Edible tallow) و همچنین پیه غیر خوراکی (Inedible tallow fat (Tallow & Greases نیز در این گروه قرار می گیرند.

فرایندهای استخراج و تصفیه روغن

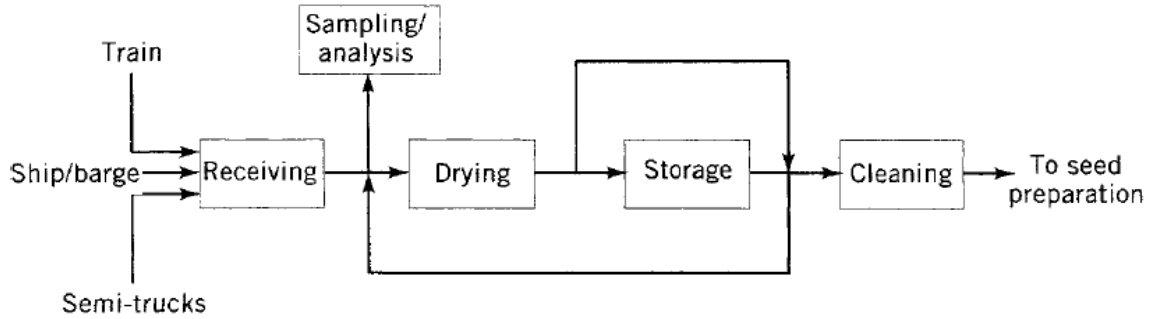


Figure 2. Receiving and storage.

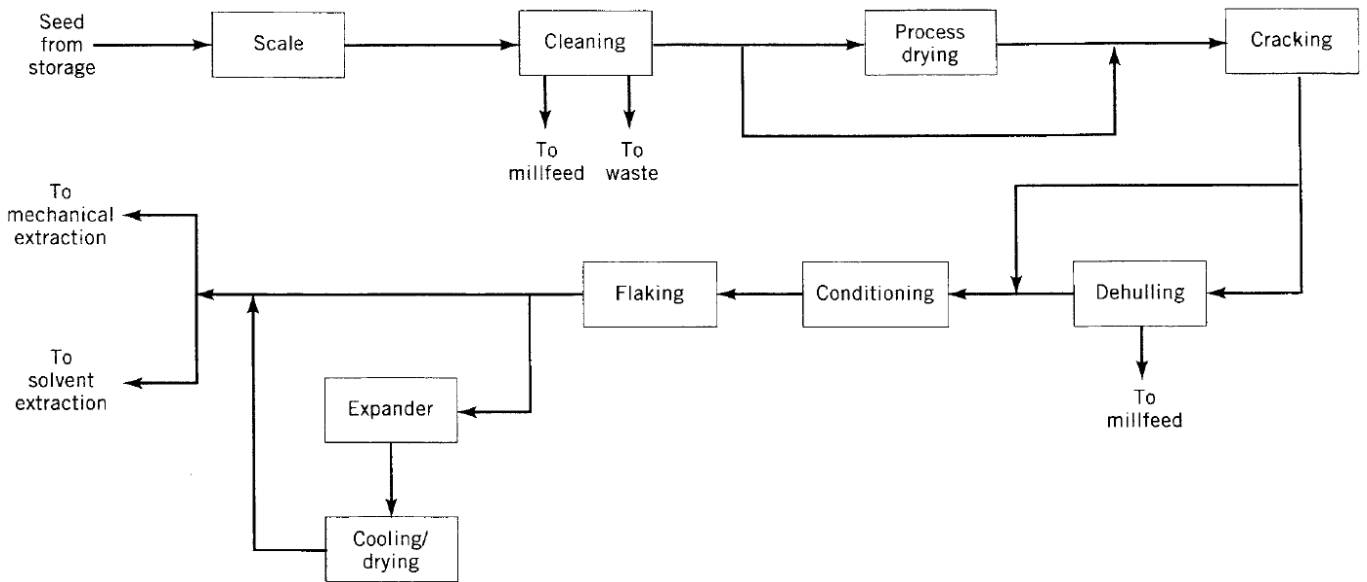
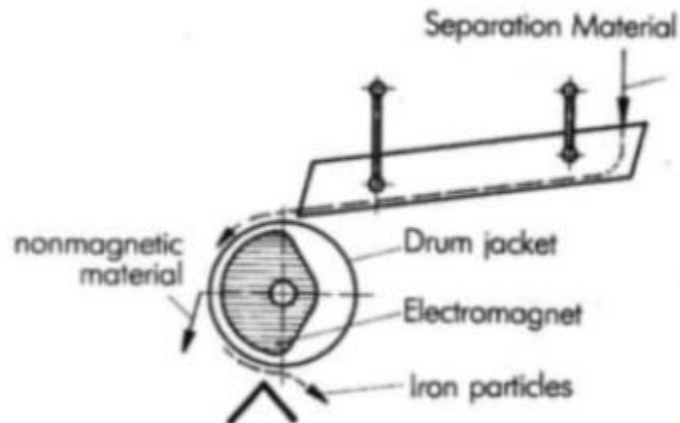


Figure 3. Preparation for extraction of oil.



۱- روش های پوست گیری و دستگاه های پوست گیر:

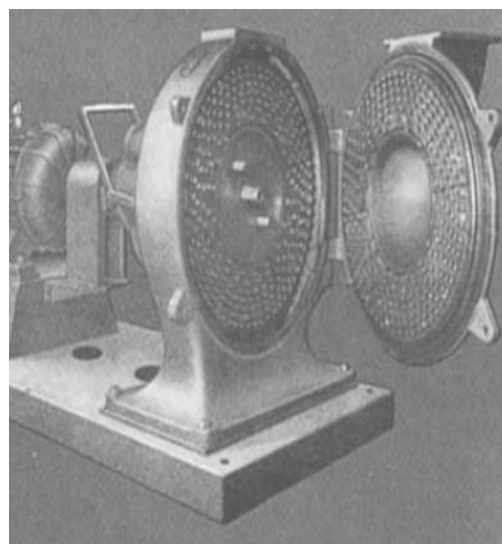
**TABLE 5.6**  
Average Hull Contents of Oilseeds

Oilseed	(%)
Soybeans	7
Cottonseed	31
Sunflower seed	30
Peanuts	47
Rapeseed	15
Sesame seed	8
Copra	1
Palm nuts	55
Safflower seed	48
Babassu nuts	68

الف- پوست گیر میله ای (Bar huller): در این پوست گیر از یک سری استوانه های چرخان استفاده می شود که در جداره آن ها، میله های نوک تیزی وجود دارند و در مقابل میله ها، استوانه دیگری بوده که دارای نقاط فرو رفته می باشد. دانه ها بین جداره ها قرار گرفته و در اثر ضربه میله ها، پوست جدا می شود.

ب- پوست گیر دیسکی (Disk huller): دانه ها بین دو دیسک که یکی ثابت و دیگری چرخان است قرار می گیرند. شیارهای روی دیسک ها باعث می شوند به پوست دانه ضربه وارد شده و پوست جدا گردد. برای پوست گیری دانه آفتابگردان از این روش استفاده می شود اما این سیستم ها برای سویا به کار نمی روند.

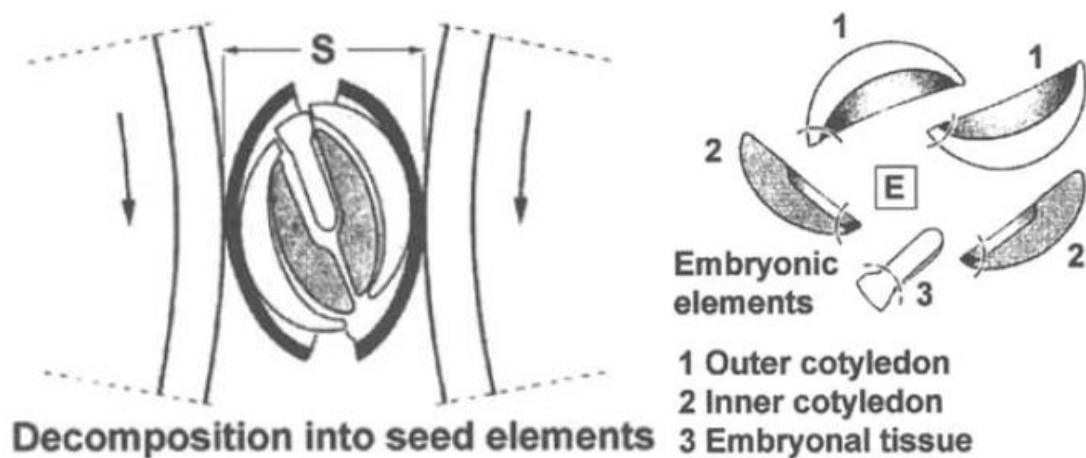
پس از پوست گیری باید پوست از مغز دانه جدا گردد که برای جدا کردن پوست از سیستم های غربالی و بادی (نئوماتیکی) استفاده می شود. بهتر است در این سیستم ها دانه هایی که پوست گیری نشده اند نیز جدا شوند.



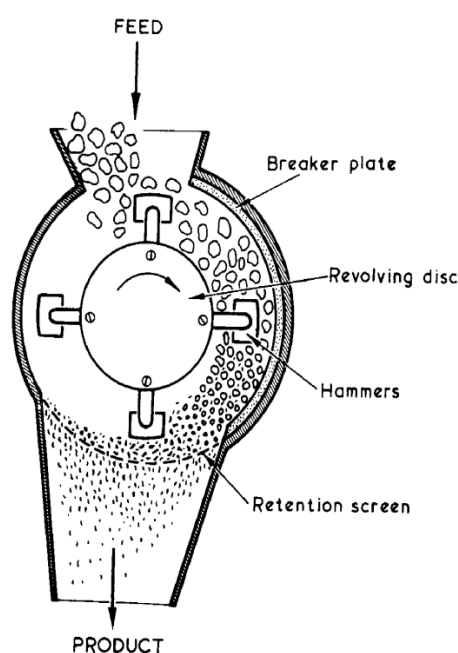
**Fig. 5.20.** Dehulling machine (courtesy of SKET, Magdeburg).

در مورد بعضی دانه ها مانند پنبه دانه، یک سری رشته های فیبری به نام Lint اطراف دانه را گرفته که باید پس از ورود به کارخانه این رشته ها به وسیله Linter جداسازی گردند. جداسازی این رشته های فیبری معمولاً در چند مرحله و با استفاده از برس هایی انجام می شود و سپس پوسته و غلاف آن شکسته و جداسازی می شوند.

در مورد دانه سویا در گذشته پوست گیری انجام نمی شد اما امروزه برای پوست گیری از غلتک های شکننده (Cracking rolls) که کار شکستن را انجام می دهند، استفاده می شود. در غلتک های شکننده، دانه ها بین غلتک های شیاردار فرستاده می شوند که در نتیجه آن دانه ها شکسته شده و پوست جدا می گردد.

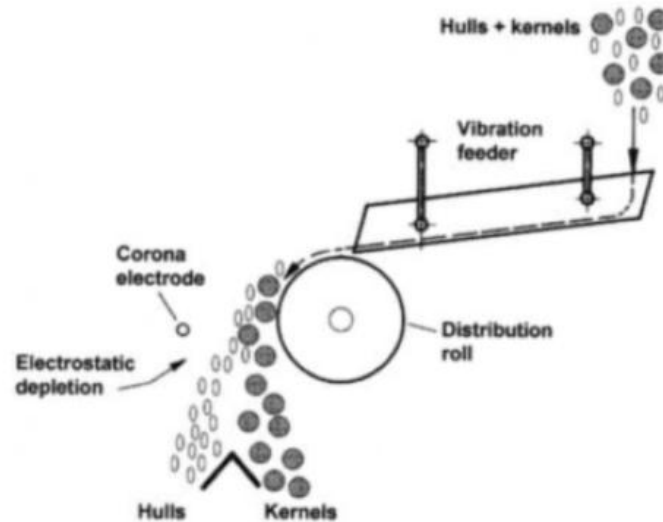


در مورد کنجد و کلزا پوست گیری انجام نمی شود. بعضی از دانه ها مانند پالم که پوسته سخت و محکمی دارند، از سیستم های بالا استفاده نشده، بلکه از آسیاب های چکشی (Hammer rolls) استفاده می گردد. در اثر حرکت چکش ها، پوسته ها آسیب دیده و شکسته می شوند.





از آن جایی که پوست دانه ها سنگین است، برای جدا کردن آن ها از سیستم نئوماتیکی استفاده نمی شود. برای جدا کردن پوست، دانه ها را از یک سطح شیبدار عبور می دهند. زائده هایی روی سطح شیبدار قرار دارند که پوسته ها در زائده ها گیر کرده و مغز دانه در پایین سطح شیبدار جدا می شود.



۲- کاهش اندازه دانه های روغنی (Reduction size of oil seeds):

در اینجا دو اصطلاح Grinding و Rolling مطرح می شوند. به وسیله Grinding دانه ها به اجزای نامنظم تبدیل می شوند اما در Rolling، دانه ها به وسیله غلتک هایی به شکل پرک و ورقه نازک در می آیند. برای پنبه دانه از Crushing rolls استفاده می شود که در این حالت غلتک ها روی سر هم قرار می گیرند.

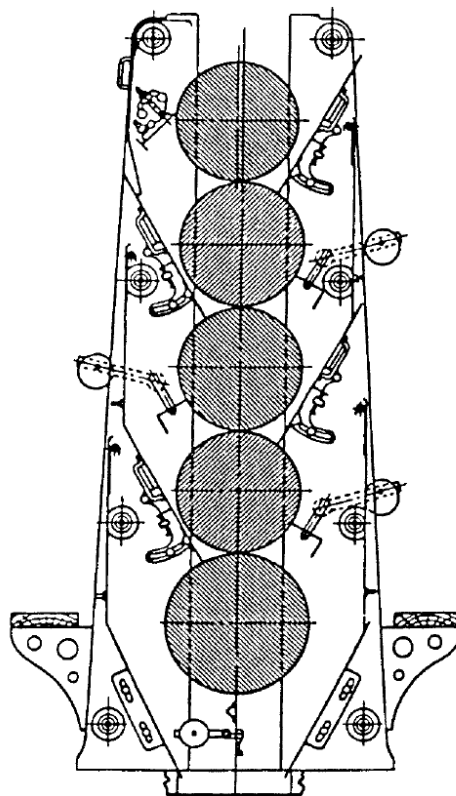


Figure 1. Five-high crushing rolls (Courtesy of The French Oil Mill Machinery Co., Pigua, Ohio).

اهمیت خرد کردن: زمانی که دانه ها خرد شوند، نفوذ حلال در آن ها بهتر و سطح تماس نیز بیشتر می شود. در استخراج به روش پرس نیز روغن بهتر استخراج می گردد. در مورد سویا از غلتک های پرک کننده (Flaking rolls) استفاده می شود. غلتک های پرک کننده به شکل یک جفت غلتک بوده که به شکل پهلوی به پهلوی کنار هم قرار گرفته اند. دانه ها به فضای بین غلتک ها فرستاده می شوند و به شکل پرک های نازکی با چند دهم میلی متر ضخامت در می آیند. پارامتر مهم در زمان پرک کردن دانه ها، رطوبت دانه می باشد. اگر دانه ها خیلی خشک باشند خرد شده و ورقه پرک ایجاد نمی شود. اگر رطوبت از یک حد بالاتر باشد نیز، دانه ها به هم چسبیده و خمیر تولید می شود؛ در نتیجه یک رطوبت بهینه لازم است. معمولاً یک مرحله مشروطه کردن (Conditioning) انجام می شود تا رطوبت دانه به حد مطلوب رسانده شود.

مشروطه کردن سویا: پس از خرد کردن، در درجه حرارت ۷۵-۷۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰-۳۰ دقیقه به وسیله بخار، رطوبت دانه به ۱۱ درصد می رسد. سپس دانه ها به وسیله غلتک های پرک کننده به شکل پرک هایی با ضخامت ۰/۲۵ میلی متر در می آیند.

مشروطه کردن پنبه دانه: در دمای ۶۵ درجه سلسیوس به مدت ۱۲-۱۰ دقیقه (درجه حرارت و زمان نسبت به سویا کمتر است) به وسیله بخار رطوبت را به ۸-۱۱ درصد می رسانند. به وسیله Crushing rolls آن را به ضخامت ۰/۲ میلی متر در می آورند.

تیمار حرارتی مواد روغن کشی (Heat treatment of oil-bearing materials)

دو اصطلاح گداختن (Rendering) و پختن (Cooking) در این جا مطرح می شوند:

گداختن (Rendering): فرایند حرارتی که روی بافت های حیوانی اعمال می شود و چربی را از قسمت های دیگر جدا می کند، می باشد. این فرایند برای چربی های بافت حیوانی استفاده می شود. قسمت اعظم ترکیبات به دست آمده از بافت حیوانی، چربی (۷۰-۹۰ درصد) می باشد. ترکیبات دیگر مانند آب و ترکیبات پروتئینی مانند بافت پیوندی هم وجود دارند که باید چربی را از این قسمت ها جدا نمود. در فرایند گداختن از دو روش خشک و مرطوب استفاده می شود:

روش خشک: در این روش، چربی بافت حیوانی را در تانک هایی با کف مشبک قرار می دهند. چربی در اثر حرارت دادن جداره ها، ذوب و از قسمت مشبک خارج می شود و جدا کردن ناخالصی ها از چربی به وسیله سانتریفوژ انجام می شود.

روش مرطوب: معمولاً در مورد چربی هایی که مصرف خوراکی دارند، به کار می رود. در این روش از بخار استفاده می شود که در سیستم های بسته و درجه حرارت های بالا، تحت فشار بخار فرستاده شده و چربی ذوب می گردد. پس از ذوب شدن چربی مدتی صبر کرده و سپس به وسیله سانتریفوژ یا فیلتر کردن، ناخالصی ها از چربی جدا می شوند.

Cooking: به فرایند حرارتی و پختی که قبل از استخراج روغن بر دانه های روغنی اعمال می شود، اطلاق می گردد. عملیات پخت به شکل Wet cooking می باشد که طی آن بخار فرستاده شده و درجه حرارت و رطوبت دانه افزایش می یابد. در انتهای Wet cooking، عمل خشک کردن انجام شده و رطوبت کاهش می یابد؛ بسته به این که استخراج در چه سیستمی انجام می شود، میزان رطوبت متفاوت (در پرس حلزونی، ۳ درصد و در پرس هیدرولیکی، ۶-۵ درصد) می باشد.

اهداف عملیات پخت:

۱- اگر دانه های روغنی قبل از استخراج حرارت ببینند، استخراج بهتر انجام می شود. روغن به شکل قطرات پراکنده و امولسیون در بافت دانه ها وجود دارد که در اثر حرارت دادن امولسیون شکسته و پروتئین ها منعقد شده و قطرات روغن به هم متصل می شوند و در مجموع استخراج روغن بهبود می یابد.

۲- به علت حرارت اعمال شده در عملیات پخت، کپک ها و باکتری ها از بین می روند.

۳- حرارت دادن باعث سم زدایی (Detoxification) شده و ترکیبات سمی را غیر فعال می کند. مثلاً گوسیپول موجود در پنبه دانه در اثر حرارت عملیات پخت، غیر فعال می شود. این ترکیب سمی با مواد دیگر باند شده و سمیت خود را از دست می دهد.

۴- بعضی از ناخالصی ها مانند مواد فسفاتیدی در اثر حرارت به شکل غیر محلول در آمده و وارد فاز روغنی نمی شوند.

۵- خاصیت پلاستیکی دانه در دستگاه پرس بهبود می یابد (چون دانه در نهایت در این مرحله خشک می شود).

۶- ویسکوزیته روغن در اثر حرارت به کار رفته کاهش می یابد و به شکل سیال در آمده و به راحتی از بافت خارج می شود.

دستگاه های مورد استفاده در پخت:

دستگاه Cooker که چند طبقه می باشد و دانه ها از بالا وارد دستگاه شده و از طبقه ای به طبقه دیگر هدایت می شوند. این دستگاه دارای سیستم همزن بوده و از طریق تیغه های موجود در کف طبقات، حرارت به شکل یکنواخت توزیع می شود. از بخار در طبقات بالایی آن استفاده می شود و رطوبت در طبقات بالایی افزایش می یابد (Wet cooker). سیستم گرم کننده کف طبقات از طریق فرستادن بخار عمل می کند. از طرفی دریچه ای بین طبقات وجود دارد که دانه ها را از طبقه ای به طبقه پایین تر می فرستد. در تمام طبقات کویل حرارتی وجود دارد اما از بخار مستقیم تنها در طبقات بالایی استفاده شده و به سمت طبقات پایین تر بخار قطع می شود. در پایین ترین طبقه بخار وارد نشده و دانه با استفاده از هوای داغ خشک می شود.

به عنوان مثال در مورد پنبه دانه، در ابتدای دستگاه، در درجه حرارت ۸۰ درجه سلسیوس به مدت ۲۰ دقیقه، رطوبت به ۱۵-۱۲ درصد افزایش می یابد. در نهایت، دمای دانه خروجی به ۱۱۵ درجه سلسیوس و رطوبت بسته به نوع سیستم استخراج، در نوع پرس حلزونی به ۳ درصد و در نوع پرس هیدرولیکی به ۵-۶ درصد می رسد.

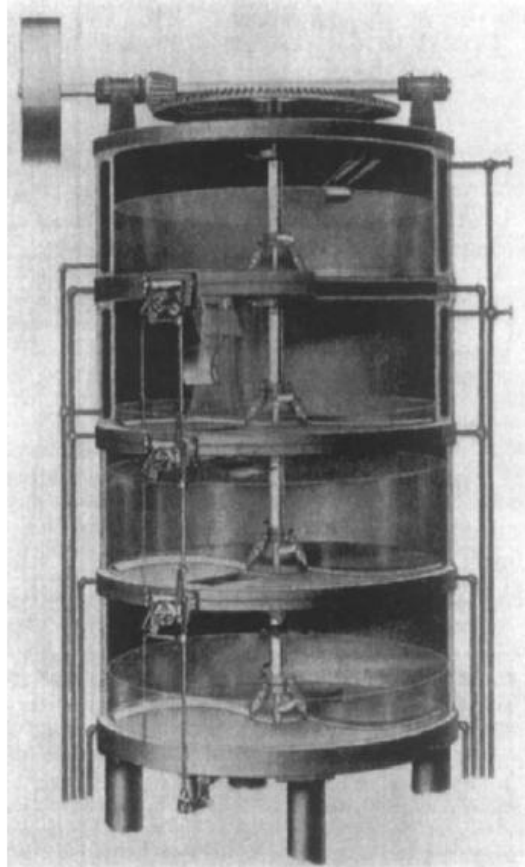


Figure 3. Interior view of four-high stack cooler (Courtesy of The French Oil Mill)

روش های استخراج روغن:

الف- استخراج مکانیکی روغن (Mechanical Extraction of Oil) که شامل ۴ روش می باشد:

۱- Batch pressing

۲- Continuous pressing

۳- Low pressure pressing

۴- Centrifugal Expression

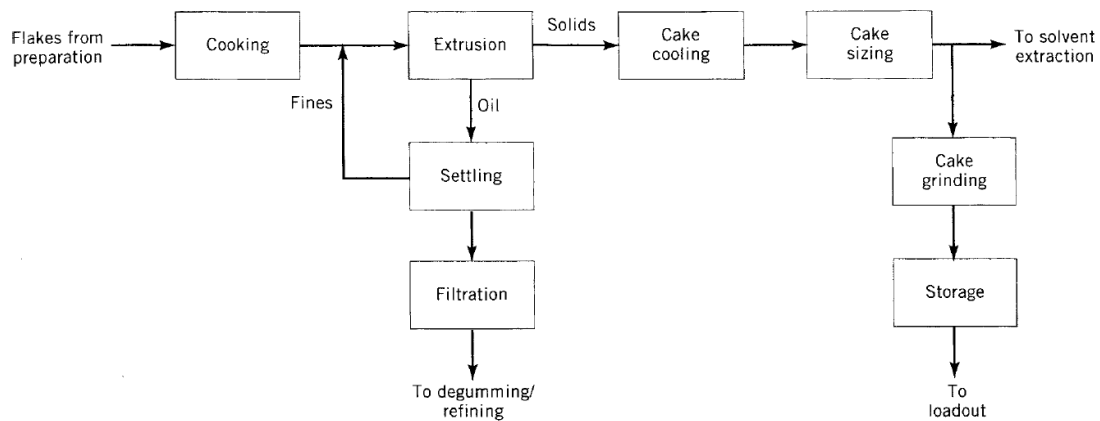


Figure 4. Mechanical extraction/meal finishing.

پرس هیدرولیکی (از انواع Batch press) :

این سیستم، مقدماتی و به شکل غیر مداوم می باشد. استخراج به وسیله پرس هیدرولیکی انجام می شود و فشار اعمال شده ۵۰۰۰-۶۰۰۰ psi می باشد. میزان روغن باقی مانده در کنجاله در این روش نسبت به روش های دیگر بالاتر (۱۰-۵ درصد) است.

دستگاه های مورد استفاده شامل پرس های باز (Open type) و پرس های بسته (Closed type) هستند. پرس های باز دارای انواع Plate و Box بوده و انواع پرس های بسته شامل انواع Pot و Cage می باشند. در نوع باز برای استخراج روغن از پارچه های پرس استفاده می شود در حالی که در نوع بسته از پارچه پرس استفاده نمی شود.

پرس صفحه ای (Plate press): در این روش از یک سری صفحات استفاده می شود. معمولاً برای روغن کشی، دانه های روغنی را در پارچه های پرس و بین صفحات قرار داده و بعد صفحات به وسیله نیروی هیدرولیکی پیستون حرکت کرده به هم نزدیک شده و تحت نیروی پرس، روغن استخراج می شود.

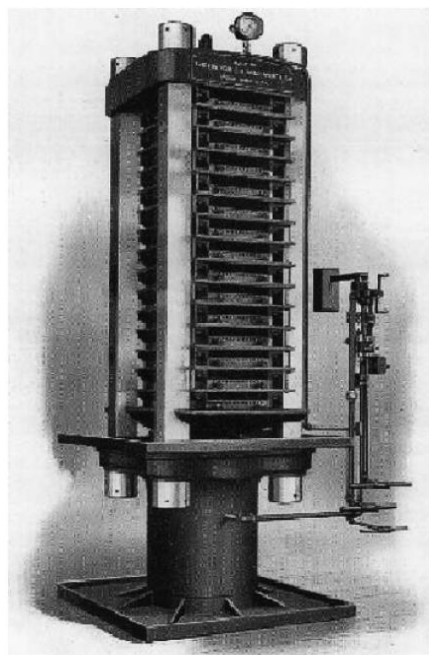


Figure 1. Hydraulic press. Courtesy of French Oil Mill Machinery Company.

پرس جعبه ای (Box press): به شکل جعبه هایی هستند که اندازه آن ها استاندارد می باشد (مثلاً طول ۲۵ اینچ عرض قسمت عقب ۱۴ اینچ و عرض قسمت جلو ۱۴/۳۷۵ اینچ و عمق یا ارتفاع ۲ اینچ). مواد روغن کشی را در پارچه قرار داده و داخل جعبه می گذارند. ظرفیت پرس جعبه ای کمتر از پرس صفحه ای بوده و تعداد آن ۱۶-۱۵ عدد می باشد. فشار اعمال شده ۴۵۰۰-۴۰۰۰ psi می باشد.

در نوع پرس باز (Open press) از تجهیزات زیر استفاده می شود:

۱- Cake former: وسیله ای که دانه های روغنی را بر اساس شکل فشرده می کند البته این فشردگی در حدی است که روغن خارج نشود و تنها شکل قالب را به خود گرفته تا در دستگاه به خوبی قرار گیرند.

۲- Cake stripper: وسیله ای است که پس از روغن کشی کنگاله ها را از پارچه پرس جدا می کند.

نوع بسته (Closed type):

۱- Cage press: در این روش از محفظه های محکمی از جنس استیل استفاده می شود. دانه های روغنی وارد محفظه های استوانه ای شکل (می تواند به شکل مربع یا دایره باشد) شده و سپس به وسیله پرس هیدرولیکی فشرده می شوند. نیروی پرس تا ۶۰۰۰ psi اعمال می شود و استخراج صورت می گیرد. از سیستم هایی که به شکل تجاری وجود دارند می توان Angle-American press را نام برد که محفظه افقی داشته و نیازی به پارچه پرس ندارد.

۲- Pot press: برای استخراج چربی از کره کائو به کار می رود. محفظه به شکل مخزنی است که در جداره دیواره های آن از مواد گرمازا استفاده می شود. چون ممکن است چربی جامد باشد، محفظه را حرارت می دهند تا روغن مایع شود؛ همزمان با استخراج، حرارت دادن انجام می شود تا روغن به شکل مایع باشد. کف مخزن را مشبک در نظر می گیرند.

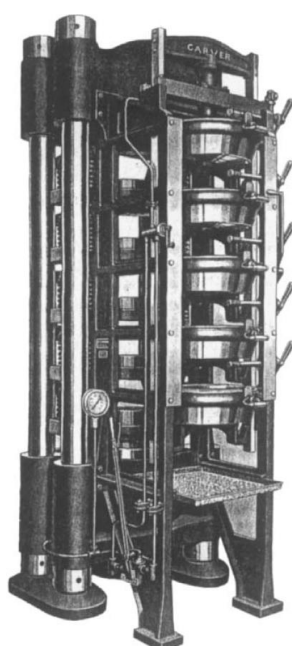


Figure 8. Carver Model 5-34 cocoa butter press (Courtesy of Fred S. Carver Co., Wabash.

پرس مداوم (Continuous pressing):

فشار اعمال شده در این سیستم ۱۵۰۰۰-۲۰۰۰۰ psi می باشد. در این روش از پرس حلزونی استفاده می شود. Expeller (پرس مداوم) اصطلاحی است که در این سیستم به کار می رود. Expeller نوع Anderson دارای دو قسمت بوده که مواد از بالا و به وسیله نقاله حلزونی وارد می شوند. استخراج در طی دو مرحله صورت می گیرد؛ ابتدا وارد قسمت عمودی دستگاه و سپس قسمت افقی آن می شود. در انتهای قسمت افقی دستگاه، استخراج تکمیل می شود.

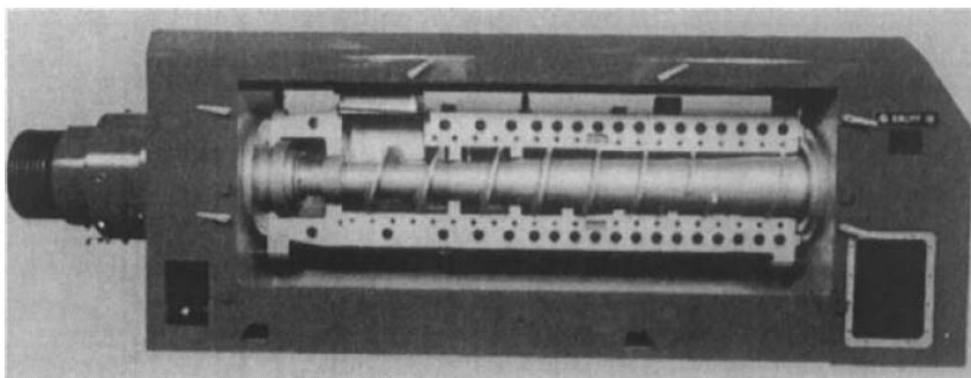


Figure 11. Interior view of Krupp screw-press (Courtesy of Krupp Maschinentechnik., Hamburg,

Prepress Expeller: هم به عنوان پیش پرس و هم پرس اصلی می باشد. محفظه ای افقی است که فشار به وسیله دو عامل در آن اعمال می شود: ۱- شافت مرکزی چرخان (Rotating worm shaft). ماده بین شافت و بدنه قرار گرفته و با اعمال نیروی ۵-۸ تن در هر اینچ مربع، نیروی پرس وارد می شود. ۲- Choke mechanisms روزنه خروجی کنجاله (ضخامت کنجاله هایی که از دستگاه خارج می شوند) را می توان تنظیم کرد که با تنظیم خروجی کنجاله می توان فشار را تنظیم نمود. هر چه روزنه بازتر باشد، کنجاله با ضخامت بیشتری عبور کرده و فشار اعمال شده کمتر می باشد. برعکس هر چه روزنه بسته تر باشد، ضخامت کنجاله عبوری کمتر شده و در نتیجه فشار بیشتری اعمال می شود. البته در ابتدای محفظه، فشار کمتر بوده و هر چه به انتها نزدیک شود، فشار افزایش می یابد.

روی شافت مرکزی زائده هایی به نام Feed worm هستند که عمل جلو بردن را انجام می دهند. همچنین بلاک های بدون زائده ای به نام Knife bar وجود دارند که نیروی پرس را اعمال می کنند. کف محفظه دستگاه میله هایی وجود دارند که تیغه (Bar) نامیده می شوند. شیارهایی بین تیغه ها (Bar) بوده که فضای بین تیغه ها (Spacing of bar) قابل تنظیم می باشند. فضای بین تیغه ها در قسمت ورودی (Feed section) ۰/۰۱ اینچ، در قسمت مرکزی (Central section) ۰/۰۰۷۵ اینچ و در قسمت خروجی (Discharge section) ۰/۰۱ اینچ می باشد.

علت وجود فضای بین تیغه ها (Spacing of bar):

۱- کف دستگاه بوده و مسیر خروج روغن می باشد (مجرا یا شیار خروجی روغن).

۲- به عنوان فیلتر عمل می کند. کنجاله عبور نکرده ولی روغن از فضای بین بارها خارج می شود. روغن خروجی از یک فیلتر دیگر نیز عبور می کند.

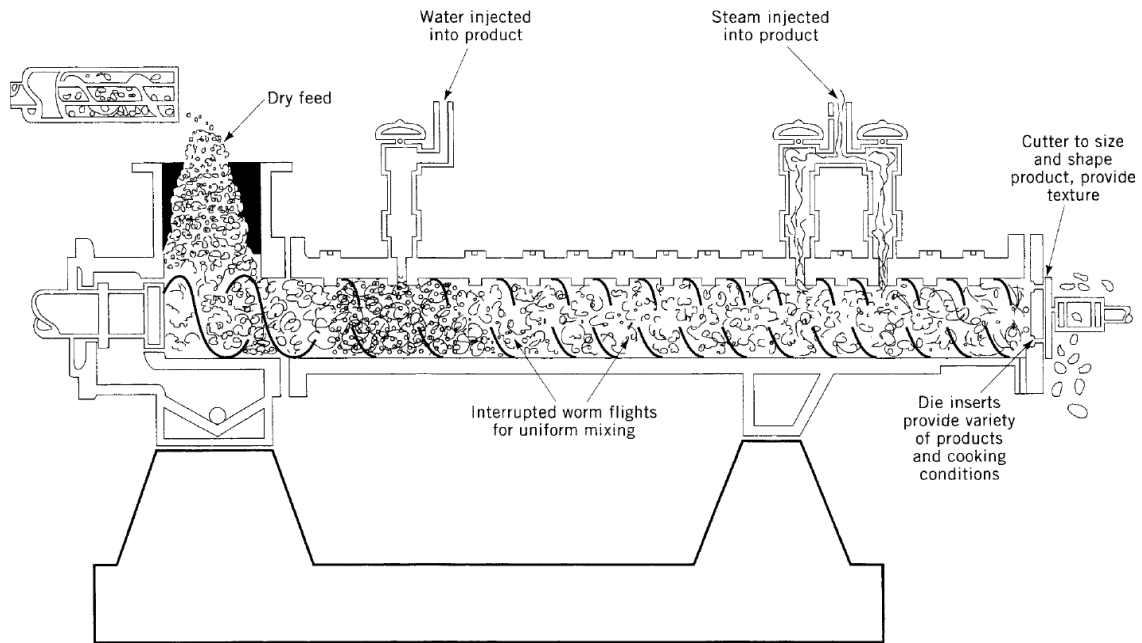


Figure 5. Sectional view of closed-wall expander (Courtesy of Anderson International Corp., Cleveland, Ohio).

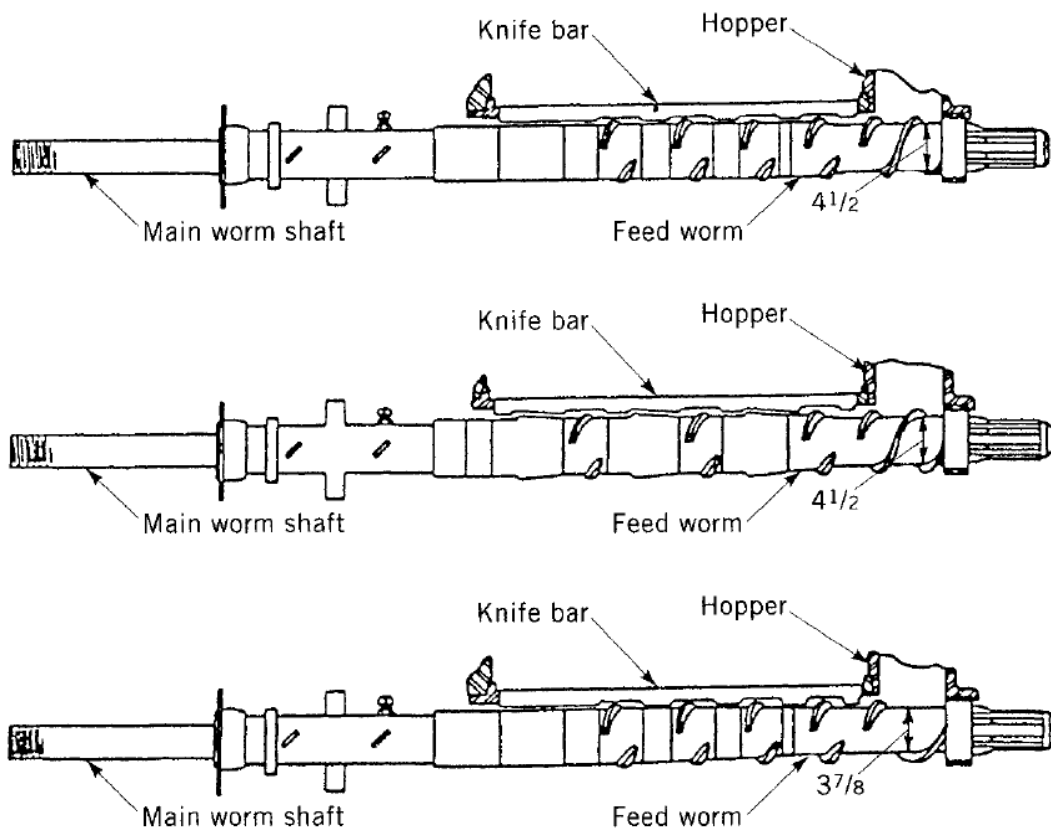


Figure 14. Examples of three different worm arrangements of the Anderson main wormshaft



روش استخراج Low pressure:

پرس کردن به دو شکل پرس کامل و Prepress (Low pressure) صورت می گیرد. در واقع پرس در فشار پایین یا همان پرس مقدماتی می باشد. برای دانه هایی که روغن بالایی دارند ابتدا (ترجیحاً) یک پرس مقدماتی انجام شده و سپس استخراج با حلال انجام می شود. پرس مقدماتی در فشار کمتری اعمال می شود.

روش های سانتریفوژی:

در این روش بالاخص در مورد زیتون و پالم که همراه با استخراج روغن، رطوبت نیز خارج می شود، انجام می گردد. سانتریفوژ، فاز روغنی را از فاز آبی جدا می کند.

استخراج با حلال (Solvent extraction):

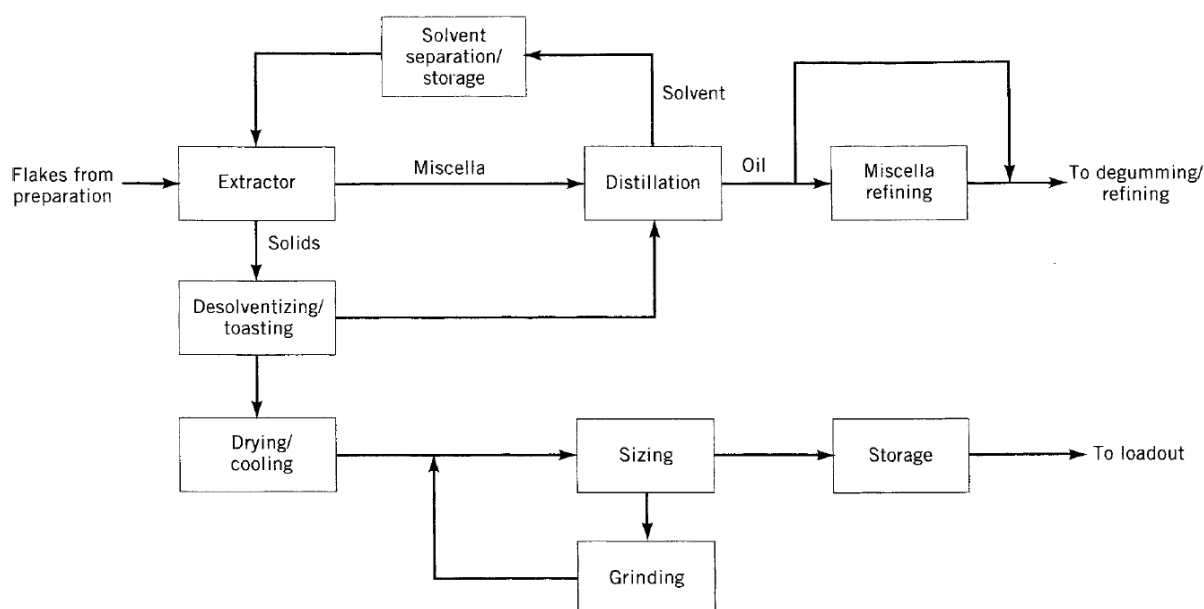


Figure 5. Solvent extracting/meal finishing.

مهمترین روش استخراج چربی می باشد. مزیت های مهم آن عبارتند از:

۱- برای دانه هایی با روغن پایین از این روش استفاده می شود. روغن باقیمانده در کنجاله نیز پایین می بوده و کارایی استخراج بالا می باشد.

۲- به دلیل انجام عملیات استخراج با استفاده از حلال در دمای پایین، معمولاً برای دانه هایی که کیفیت بالای کنجاله مدنظر باشد، استفاده می شود.

۳- برای مواردی که دانه های روغنی کمیاب و نادر هستند از روش استخراج با حلال استفاده می شود.

از جمله معایب این روش می توان به موارد زیر اشاره کرد:

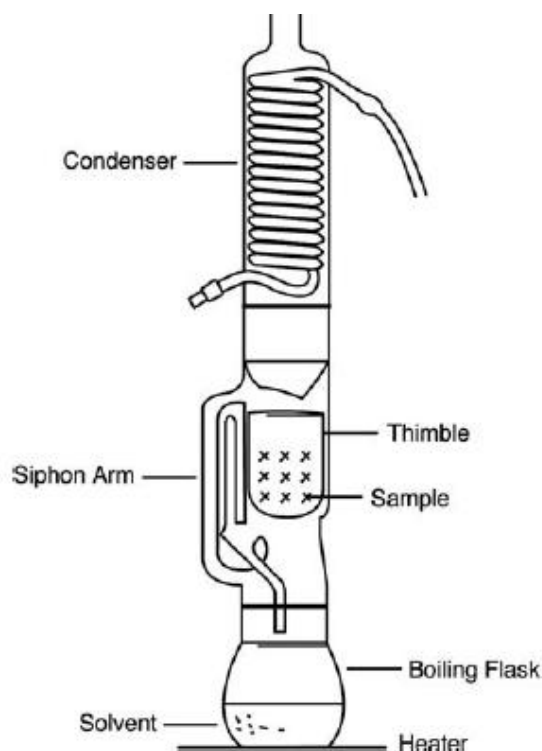
۱- حلال، خطر انفجار و آتش زایی دارد.

۲- روش استخراج با حلال از نظر اقتصادی گرانتر است.

روش های افزایش سطح تماس با حلال (Methods of achieving contact with solvent)

روش هایی که اعمال می شوند تا حلال با بار مورد نظر برای روغن کشی تماس داشته باشد:

در آزمایشگاه در روش سوکسله همواره حلال تازه در تماس با محموله قرار دارد. در صنعت از روش Multiple extraction استفاده می شود که می تواند به شکل غیر هم جهت (Counter current system) باشد یعنی حلال روی روغن فرستاده می شود تا روغن استخراج شود سپس از حلالی که حاوی روغن است و اصطلاحاً میسلا گفته می شود برای ادامه روغن کشی استفاده می شود تا استخراج به تعادل رسیده و دیگر نتوان روغنی استخراج کرد (حلال تازه روی محموله ای ریخته می شود که تا حد امکان روغن آن گرفته شده تا نهایتاً به شکل Full miscella خارج شود).



**2** Soxhlet extraction apparatus.

سرعت استخراج (Extraction rate)

سرعتی که به حالت تعادلی بین ذرات میسلا (حاوی چربی) در قسمت بیرونی و آنچه درون دانه یا Seed particle flake است، مربوط می شود. یعنی حلال نفوذ کرده، روغن را استخراج می کند و خارج می شود. مقداری حلال درون و مقداری حلال بیرون دانه است و منظور سرعت به تعادل رسیدن این دو قسمت است.

عوامل مؤثر بر سرعت استخراج:

- ۱- ضخامت پرک: هرچه کمتر باشد سرعت استخراج بیشتر می شود. نسبت بین ضخامت و سرعت استخراج، به شکل توان دوم و معکوس است؛ توان دوم ضخامت پرک با سرعت استخراج رابطه معکوس دارد.
- ۲- میزان رطوبت (Moisture content): هرچه رطوبت بیشتر باشد، سرعت استخراج کمتر می شود چون ضریب انتشار کمتر می گردد.
- ۳- زمان: در ابتدا عمل استخراج سریع است اما با گذشت زمان هرچه به انتهای استخراج نزدیک تر می شویم، به علت کاهش حلالیت روغن باقی مانده، سرعت استخراج کاهش می یابد.
- ۴- دمای استخراج: هرچه درجه حرارت مورد استفاده برای استخراج بالاتر باشد، سرعت استخراج نیز افزایش می یابد.
- ۵- دانه های روغنی مختلف (Different oil seeds): دانه های روغنی از نظر ماهیت و خصوصیت دانه، سرعت استخراج متفاوتی دارند. یعنی اگر فاکتورهای بالا را برای دانه های مختلف یکسان در نظر بگیریم باز هم سرعت استخراج متفاوت بوده که نشان دهنده اثر خصوصیت و ماهیت دانه روی سرعت استخراج می باشد. روغن سویا راحت تر از روغن پنبه دانه استخراج می شود.

#### Solvents for oil extraction

حلال های مورد استفاده در استخراج روغن:

الف- حلال های هیدروکربنی: عمده ترین عیب آن ها خطر آتش زایی و انفجار می باشد. متداولترین آن ها هگزان (n-Hexane) بوده که می تواند به شکل خالص با نقطه جوش ۶۹ درجه سلسیوس و یا به شکل تجاری با خلوص معادل ۴۸-۹۸ درصد باشد. البته بیشتر شکل تجاری هگزان که خلوص کمتری دارد، مورد استفاده قرار می گیرد. از دیگر حلال های این گروه می توان Heptane با نقطه جوش ۹۴-۸۸ درجه سلسیوس (هرچه تعداد کربن بیشتر باشد، نقطه جوش بالاتر می رود) و Pentane را نام برد. برای موادی که حساس به دما هستند می توان از حلال هایی که نقطه جوش پایین تری دارند، استفاده کرد.

ب- Halogenated solvents: این ترکیبات آتش زا نیستند. از جمله این ترکیبات می توان به تری کلرواتیلن اشاره کرد. تری کلرواتیلن با سیستمین در سویا واکنش داده و ترکیبات سمی تولید می کند. در نتیجه چون باعث ایجاد یک سری ترکیبات ضد تغذیه ای نامطلوب و بیماری کم خونی و غیره می شود، از نظر تغذیه ای و به عنوان کنجاله دام مطلوب نمی باشد.

ج- استون الکل: برای استخراج روغن پنبه دانه مورد استفاده قرار می گیرد اما جنبه تجاری ندارد.

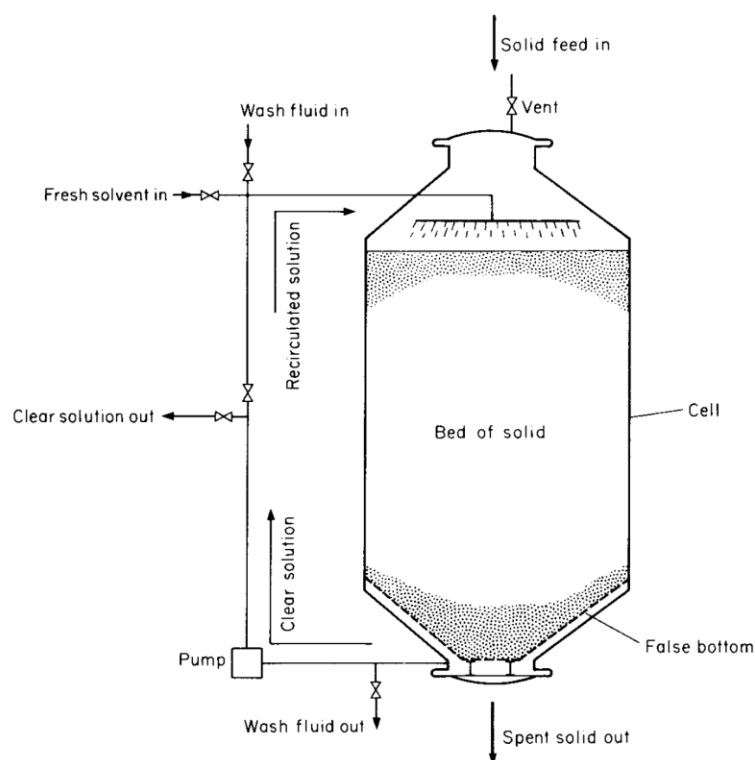
د- سیال فوق بحرانی (Supercritical solvent): عمده ترین حلال آن، دی اکسید کربن است. این حلال ها یک دما و فشار بحرانی دارند. دمای بحرانی بالاترین دمایی است که فاز مایع و بخار یک ماده در آن می

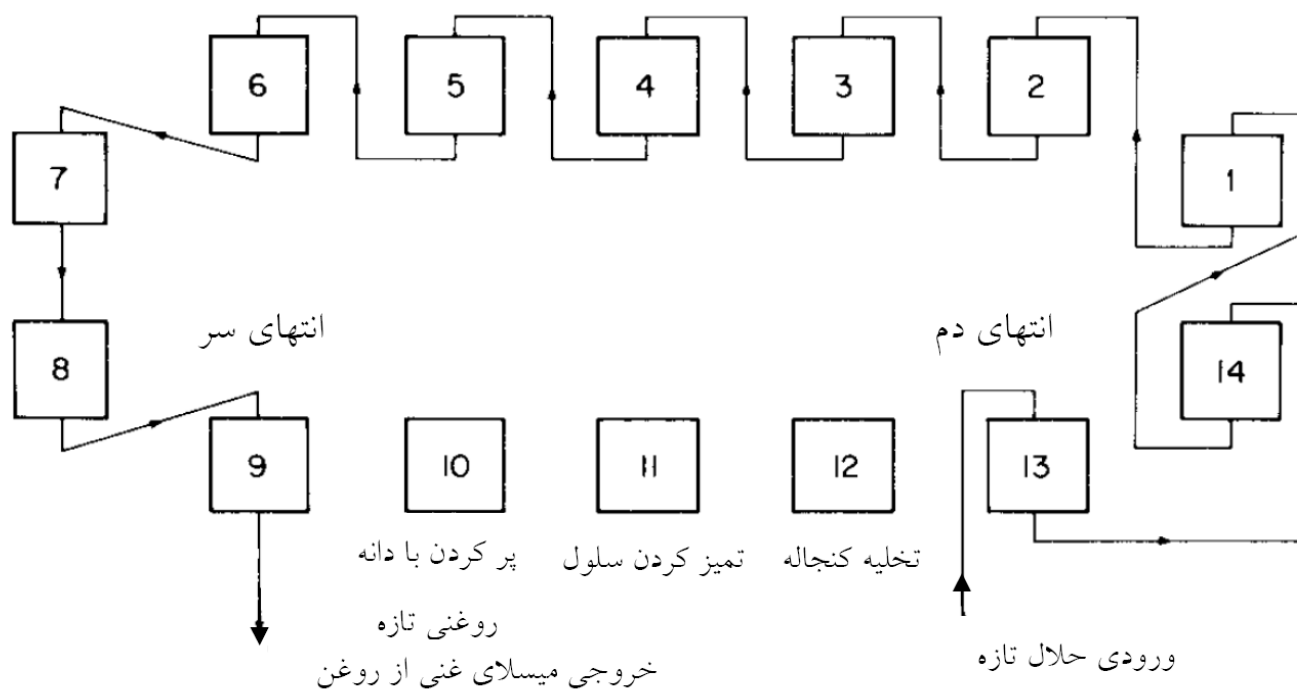
توانند به حالت تعادل در آیند. فشار ماده در این شرایط، فشار بحرانی بوده و بالاتر از آن درجه حرارت، بخار کندانس نمی شود. مثلاً برای دی اکسید کربن دمای بحرانی ۳۱ درجه سلسیوس معادل ۸۸ درجه فارنهایت و فشار بحرانی ۷۳۸۷ کیلو پاسکال معادل ۱۰۷۰ psi است. فوق بحرانی یعنی در سیستم های استخراج از دما و فشاری بالاتر از نقطه بحرانی استفاده شود. در این سیستم های استخراج معمولاً از فشارهای خیلی بالا استفاده می شود. یکی از شرایط این سیستم دمای ۵۰-۸۰ درجه سلسیوس و فشار ۱۰۳۳۵۲-۲۰۶۷۰ کیلو پاسکال (۱۵۰۰۰-۳۰۰۰۰ psi<sub>g</sub>) می باشد. این سیستم برای استخراج اسانس ها کاربرد زیادی دارد اما در کارخانه های روغن به شکل تجارتي و متداول در نیامده است.

دستگاه هایی که برای استخراج مورد استفاده قرار می گیرند:

۱- Batch extractor: معمولاً کمتر مورد استفاده قرار می گیرد مگر در مواردی که ظرفیت استخراج کم باشد. در مورد چربی های حیوانی پس از فرایند گداختن می توان باقی مانده چربی را با این روش استخراج کرد. در این دستگاه از تانک هایی با کف مشبک استفاده شده و تمام مراحل استخراج در همان تانک Batch انجام می شود. محموله و حلال را وارد تانک می کنند.

البته می توان به شکل Multiple extraction هم باشد؛ چند تانک Batch را گذاشته و به شکل Multiple استخراج انجام شود و حلال تازه روی بچی که عمل استخراج آن انجام شده ریخته می شود و روی تازه ترین بچ (بچ ورودی)، میسلای خروجی ریخته می شود. شش تا هفت ساعت (مدت زمان زیاد) طول می کشد تا در تانک Batch استخراج انجام شود. پس از انجام روغن کشی، حلال باقی مانده در کنجاله را درون تانک Batch بازیافت می شود و سپس محموله بعدی جای آن را می گیرد.





۲- استخراج مداوم (Continuous extraction): شامل دو روش عمده است:

الف- استخراج کننده های تراوشی (Percolation type extractors): بستری از پرک وجود داشته که حلال یا میسلا روی آن پمپ می شود. حلال یا میسلا روغن را استخراج می کنند و سپس از کف سبدهای مشبک خارج می شوند. در طراحی این سیستم ها از زنجیر و سبد (Chain and basket) یا تسمه (Perforated belt) استفاده شوند و یا به شکل چرخشی (Rotary) هستند.

استخراج کننده های سبدي (Basket-type extractor):

طراحی سبدها می تواند افقی یا عمودی باشد. در سیستم عمودی، احتمال پارگی زنجیره وجود دارد. طراحی بیشتر به شکل افقی می باشد اما فضای بیشتری را اشغال می کند. سیستم عمودی فضای کمتری را اشغال می کند اما زنجیره ها باید همزمان وزن تعداد زیادی سبد را تحمل کنند.

اگر ورودی ماده اولیه متحرک باشد، سیستم سبدي ساکن و ثابت است اما اگر سبدها را چرخان و ورودی ماده اولیه ثابت در نظر گرفته شوند، بایستی سبدها با چرخش زیر محل ورودی قرار گیرند.

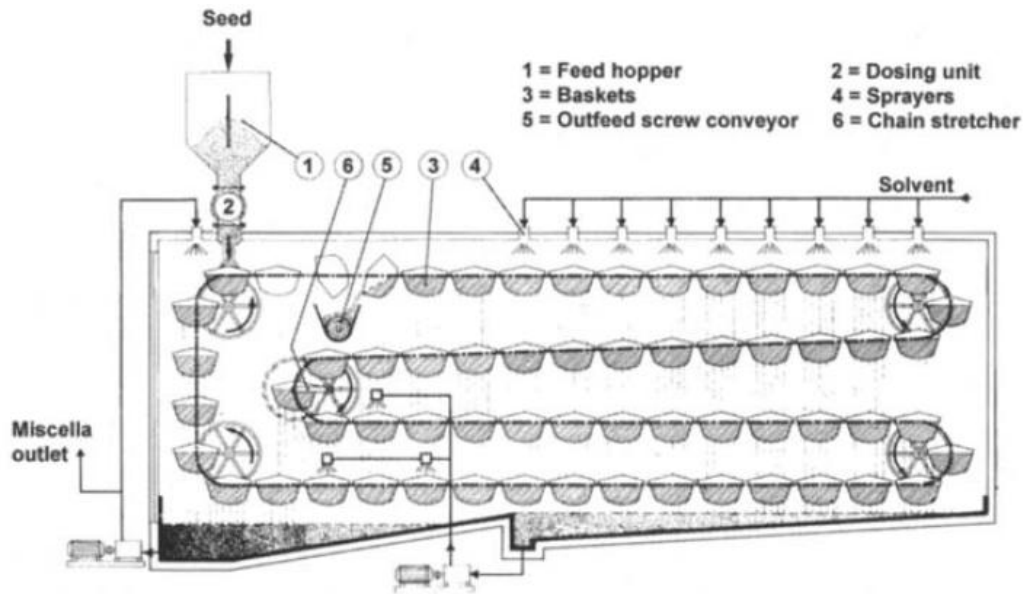


Fig. 5.63. Basket extractor (Type C.M.B. Simplex-40; courtesy of C.M.B. Pomezia).

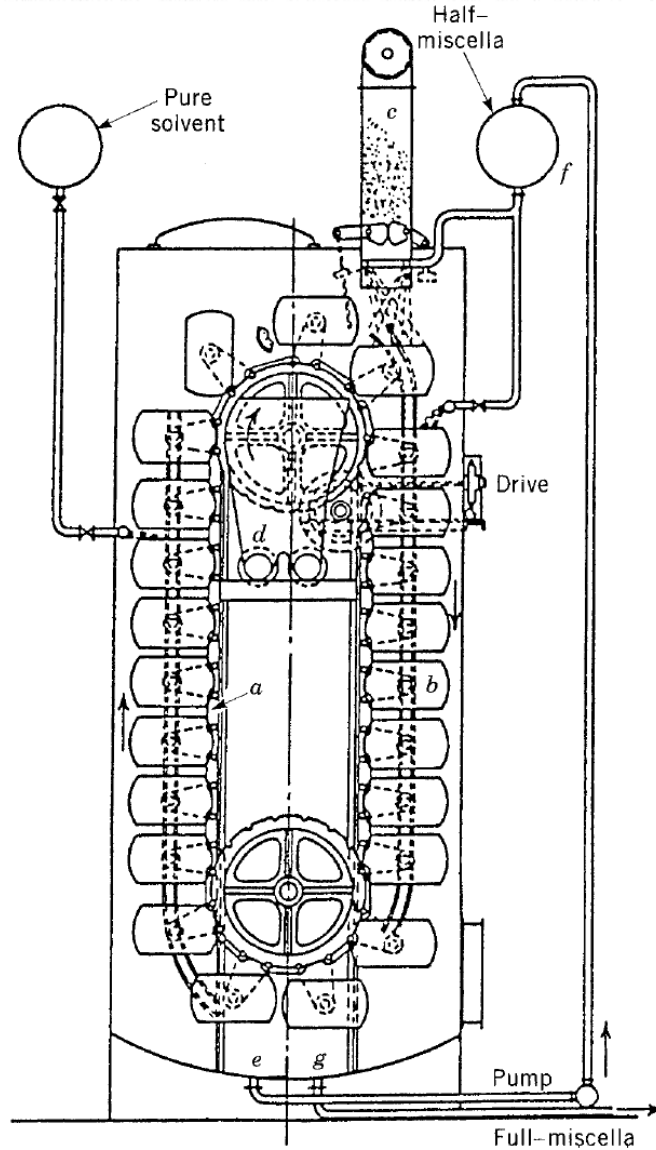


Figure 21. Early vertical basket extractor.

استخراج کننده های چرخشی (Rotary type extractor):

از این نمونه استخراج کننده ها می توان روتوسل را نام برد که دارای سبدهایی است که به شکل دایره ای دارای چرخش می باشند. معمولاً یا سبدها را چرخان در نظر می گیرند یا در بعضی انواع، از سبدهای ثابت استفاده می کنند. در یکی از سبدها نمونه وارد می شود و حلال با نمونه به شکل غیر هم جهت تماس می یابد. پس از استخراج روغن از دانه ها، روغن و حلال از کف صفحات مشبک به مخازن پایین هدایت شده و در ادامه به وسیله پمپ روی سبدهای ورودی ریخته می شوند. همیشه حلال تازه روی محموله ای که در مراحل آخر روغن کشی قرار دارد، ریخته می شود. در کف سبدها، توری های متحرکی قرار گرفته است. قسمت کف سبدی که آخرین مرحله استخراج را گذرانده است باز شده، کنجاله ها تخلیه و به وسیله سیستم انتقال، خارج می شوند. سپس سبدها در ادامه حرکت چرخشی خود، زیر کانال ورودی پرک های تازه قرار می گیرند تا مجدداً عمل استخراج آغاز شود سبد را چرخان یا ساکن در نظر می گیرند. در مورد اخیر کانالی که مواد اولیه را وارد می کند چرخان در نظر می گیرند.

از دیگر استخراج کننده های چرخشی می توان به Perforated Belt, Rectangular Loop, Sliding Cell و IV اشاره کرد.

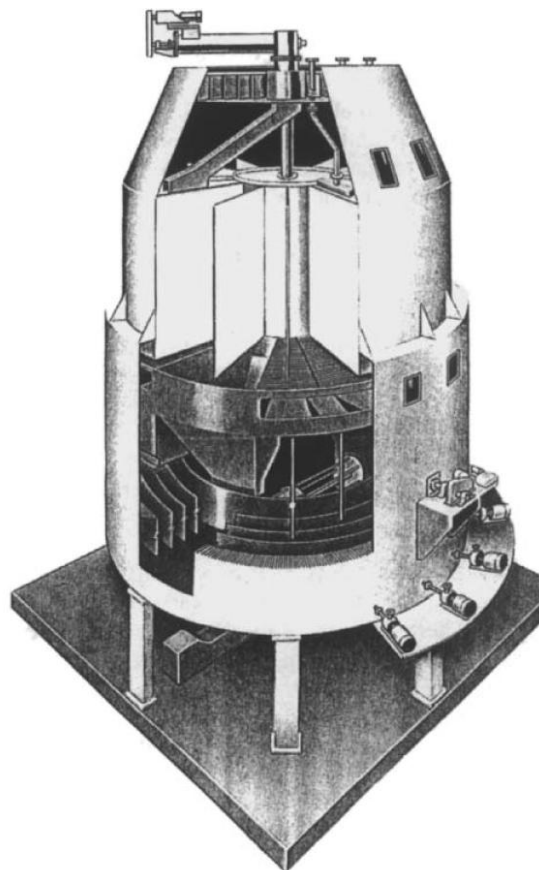


Figure 22. Stationary deep-bed extractor (Courtesy of The French Oil Mill)

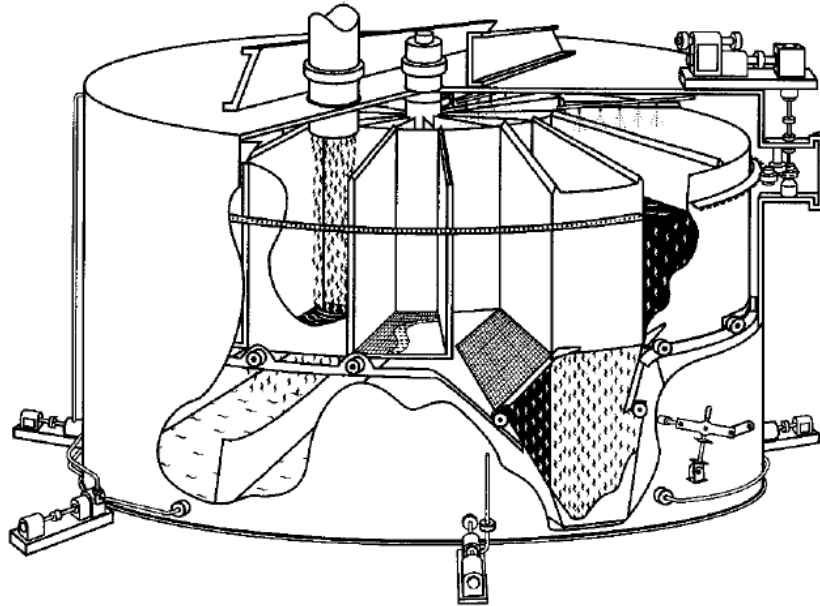


Figure 3. Rotocel extractor. Courtesy of Kveamer Davy.

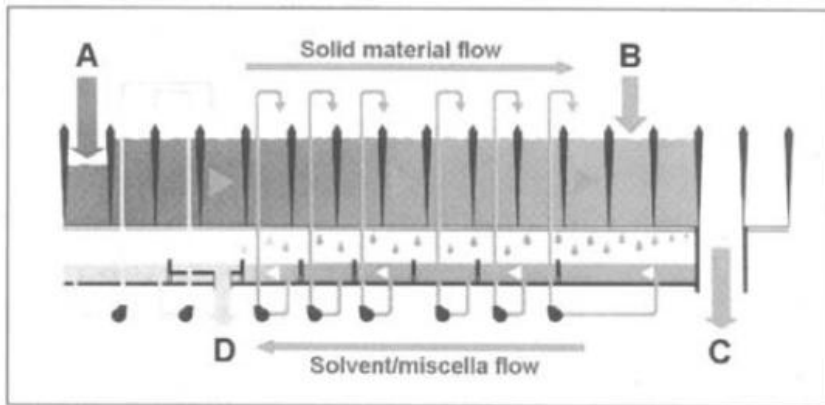
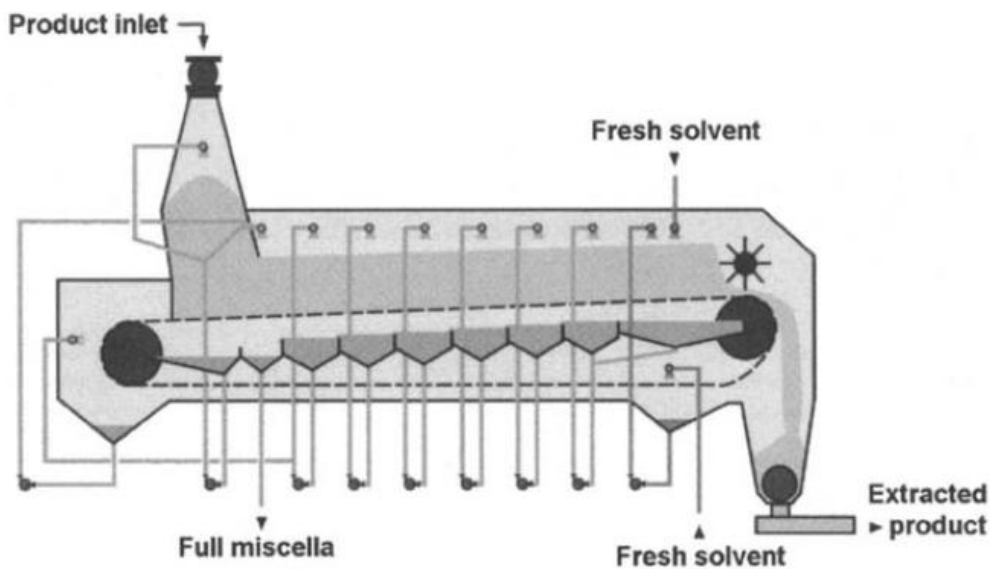


Fig. 5.55. Carousel extractor; sectional operating diagram of one-stage extractor and material flow (courtesy of Krupp Maschinentechnik GmbH, Hamburg).





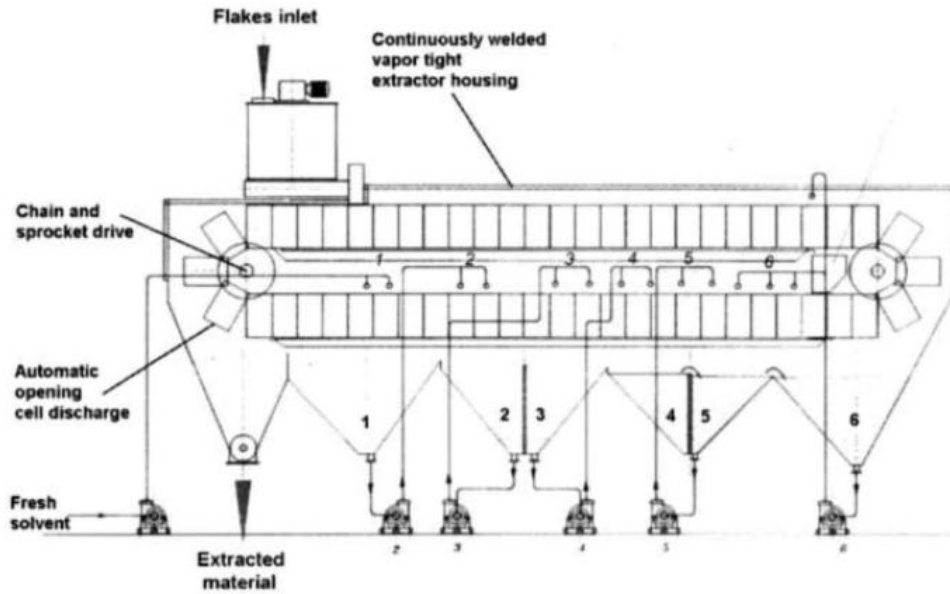


Fig. 5.59a. Sliding cell extractor type Lurgi (courtesy of Lurgi GmbH, Frankfurt).

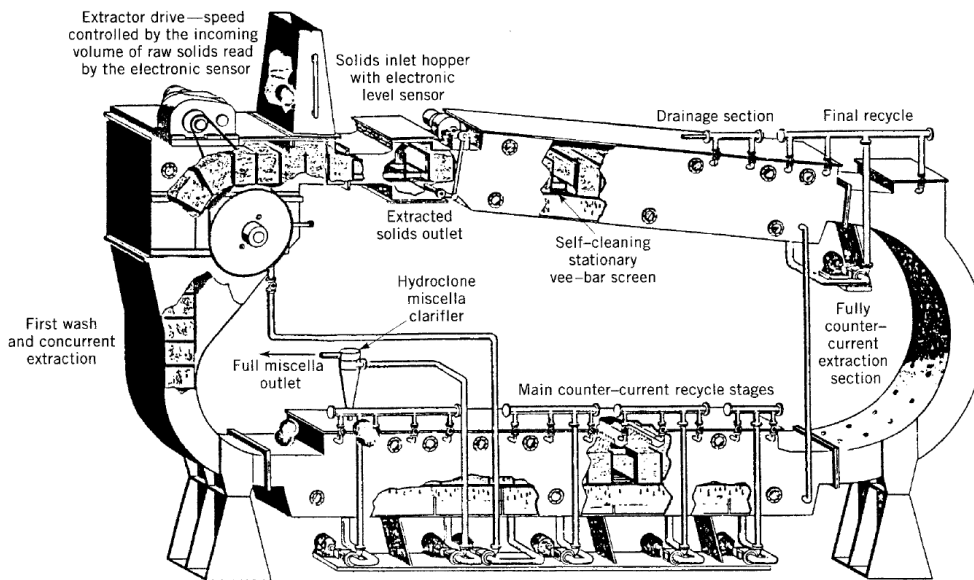


Figure 27. Internal view of rectangular loop extractor (Courtesy of Crown Iron Works., Minneapolis, Minnesota).

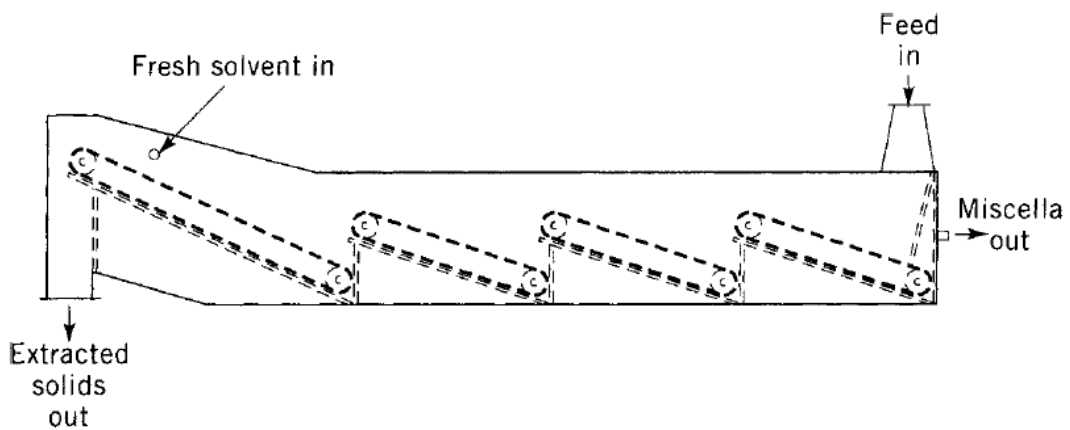


Figure 28. Model IV extractor (Courtesy of Crown Iron Works., Minneapolis, Minnesota).

ب- استخراج کننده های غوطه وری (Immersion type extractors):

اصل فرایند در این سیستم، انتشار است. در این سیستم حرکت ماده و جریان حلال خلاف جهت هم می باشد. متداول ترین آن Hildebrand extractor است که شامل یک سری لوله های U شکل بوده و عامل انتقال در آن، نقاله حلزونی می باشد. مواد ورودی وارد سیستم نقاله حلزونی شده، حلال از قسمت مقابل وارد شده و در نتیجه مواد به شکل غوطه ور درون حلال قرار می گیرند. روغن موجود در مواد، در تماس با حلال استخراج می شود. خروجی حلال در سمت مقابل خروجی، بار استخراج شده می باشد. در قسمت خروجی حلال، فیلترهایی قرار دارند تا ذرات خروجی از حلال جداسازی گردد. از آن جایی که سیستم انتقال حلزونی است، به پرک ها نیرو وارد می شود که باعث ایجاد یک سری ذرات ریز می گردد. ایجاد ذرات بسیار ریز از مواد که عمل فیلتراسیون را با مشکل مواجه می سازند از جمله معایب این روش می باشد.

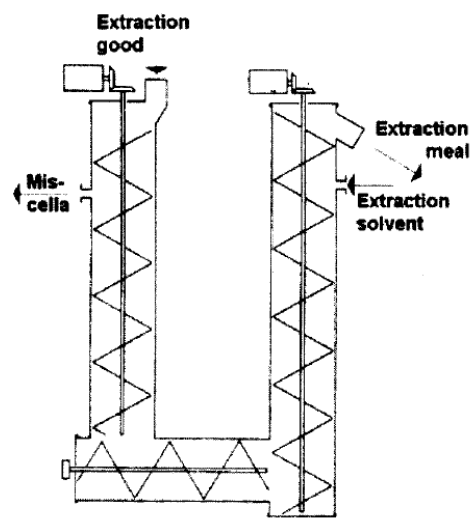
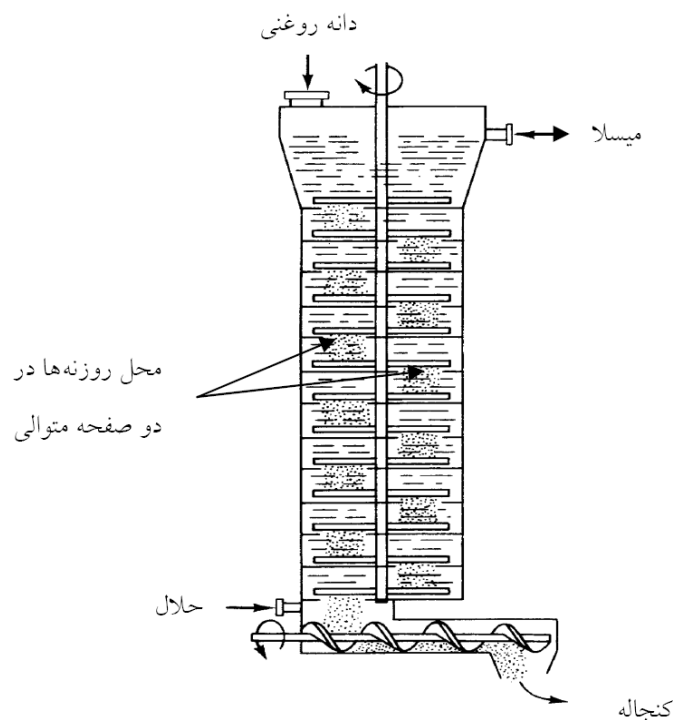


Fig. 5.61. Extractor, Hildebrandt type.



از ترکیب دو روش غوطه وری و تراوش نیز استفاده می شود اما روش تراوش، روشی است که کارایی بیشتری داشته و امروزه بیشتر مورد استفاده قرار می گیرد. دلایل بهتر بودن سیستم تراوشی عبارتند از:

۱- بستری که در استخراج تراوشی در نظر گرفته می شود فشرده تر و متراکم تر است.

۲- انتقال مواد جامد بهتر انجام می شود (موادی که در یک سبد ریخته می شوند دیگر جابجا نمی شوند).

۳- خروج مخلوط حلال و روغن راحت تر می باشد.

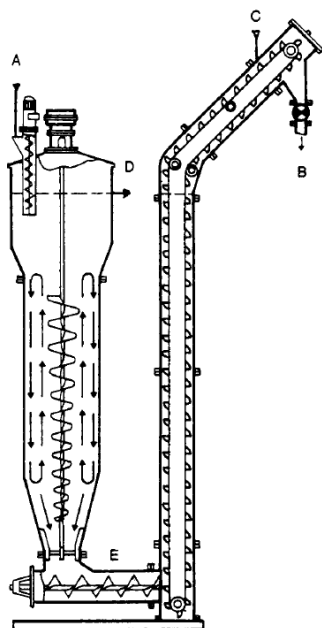


Fig. 5.62. Immersion extractor (type IMMEX, courtesy of Bernardini 1985).

بازیافت حلال (Recovery of solvent):

الف- بازیافت حلال از میسلا (Recovery from miscella): روغن باید از میسلایی که حاوی روغن و حلال است، استخراج گردد. میسلا حاوی ۲۰-۲۵ درصد روغن می باشد. مراحل انجام شده بر روی میسلا برای بازیابی حلال عبارتند از:

۱- Clarification, Filtration: هدف از این مرحله جداسازی ناخالصی ها و ذرات ریز معلق می باشد. ذرات معلق مربوط به اجزای کنجاله بوده و باید با فیلتر کردن جدا شوند. Clarifier، سیستم های سانتریفوژی هستند که جداسازی را بر اساس سانتریفوژ کردن (گریز از مرکز) و بر اساس اختلاف دانسیته انجام می دهند.

۲- Steam heated pot still: محفظه هایی هستند که به شکل غیر مستقیم مخلوط را حرارت می دهند. در این حالت میزان حلال تا ۵۰ درصد کاهش می یابد.

۳- تبخیر کننده لایه نزولی (Falling film evaporator): قسمت اعظم حلال در این قسمت جدا می شود و میزان آن به ۵-۱۰ درصد می رسد. هرچه خروج حلال بیشتر شود، میزان روغن بیشتر می شود. خروج

حلال باقی مانده در مراحل انتهایی بسیار مشکل می باشد. هرچه مخلوط روغن و حلال بیشتر باشد، نقطه جوش بالاتر می رود. در مراحل انتهایی استخراج، میزان روغن و نقطه جوش افزایش یافته و در نتیجه جداسازی حلال باقی مانده در مراحل انتهایی استخراج به وسیله سیستم اواپراتور مشکل می باشد. از این رو در این مرحله برای جدا کردن حلال از بخار زنده استفاده می شود.

۴- Steam stripping column: از بخار زنده استفاده می شود. در درون ستون هایی از بخار مستقیم استفاده می شود تا کارایی استخراج افزایش یابد. حلال استخراج شده در این مرحله وارد کندانسور شده و سرد می شود. از آن جایی که ممکن است مقداری آب همراه حلال باشد، پس از سرد کردن، مخلوط آب و هگزان را در درون مخازنی قرار می دهند؛ آب که سنگین تر است در پایین و حلال هگزان در بالا قرار می گیرند.

ب- بازیافت حلال از کنجاله (Recovery from extracted flake):

پرک ها یا کنجاله خروجی ۲۵-۴۰ درصد حلال دارند که باید جداسازی شود. عمل جداسازی به وسیله سیستم Desolventizer انجام می شود.

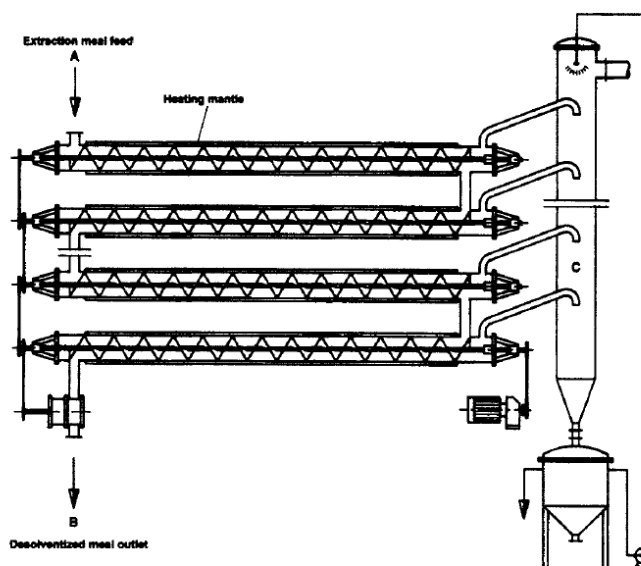


Fig. 5.70. Drawing of a horizontal desolventizer (redrawn after Bernardini 1985).

Desolventizer دو کار مهم انجام می دهد:

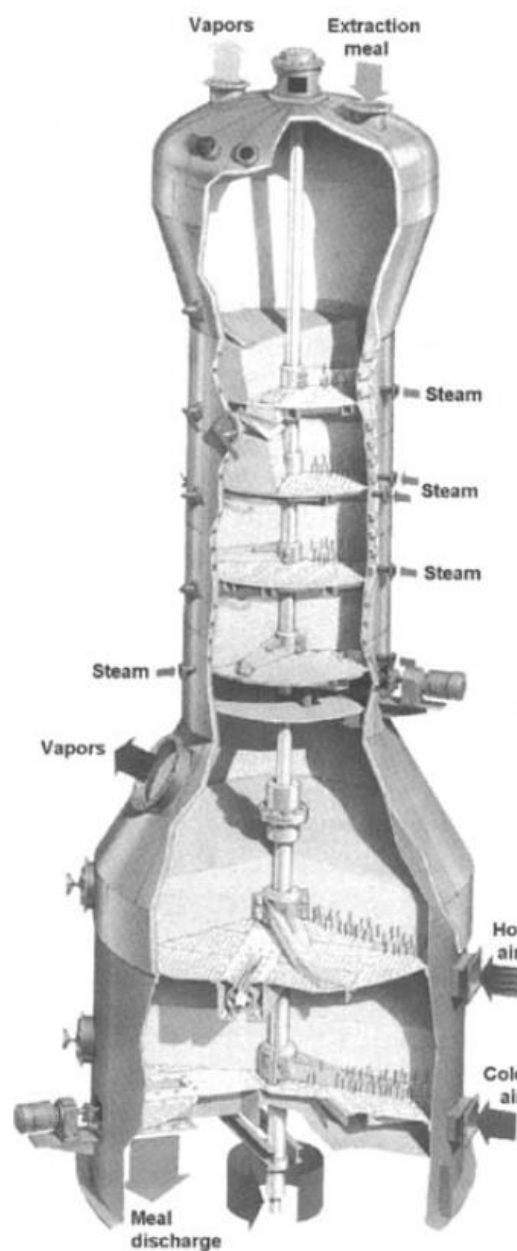
۱- Cooking: ترکیباتی در کنجاله هستند که اثرات ضد تغذیه ای دارند. با انجام این مرحله ترکیبات ضد تغذیه ای از بین می روند.

۲- Desolventizer: این دستگاه دارای ۵ یا ۶ طبقه می باشد مواد مورد نظر از بالا وارد طبقات می شوند. از بخار مستقیم و غیر مستقیم در آن (در تمام طبقات کویل حرارتی وجود دارد) استفاده می شود. از بخار مستقیم در طبقات بالا که ورودی پرک است استفاده می شود. پاروهای عمل همزدن را انجام می دهند. حلال به وسیله بخار مستقیم جداسازی شده و از قسمت بالا خارج می گردد.

Gate: درجه ای است که کار انتقال مواد از یک طبقه به طبقه دیگر را انجام می دهد. در طبقات پایینی، عمل خشک کردن کنجاله و کاهش رطوبت به وسیله بخار غیر مستقیم انجام می شود. در مرحله آخر کنجاله هایی که حلال و رطوبت آن ها خارج شده است، سرد می شوند.

مثال: در مراحل اولیه، کنجاله ها با رطوبت ۲۰ درصد، تحت دمای ۱۱۰-۱۰۰ درجه سلسیوس به مدت ۱۲-۱۰ دقیقه قرار می گیرند. در مراحل انتهایی رطوبت کاهش یافته و به حدود ۳-۴ درصد و روغن به کمتر از یک درصد می رسد.

مراحل انجام گرفته: Desolventizer (خروج حلال)، Toaster (خروج حلال با بخار زنده)، Dryer (خروج رطوبت به وسیله هوای داغ (بخار غیر مستقیم)) و Cooler (سرد کردن با هوای سرد).



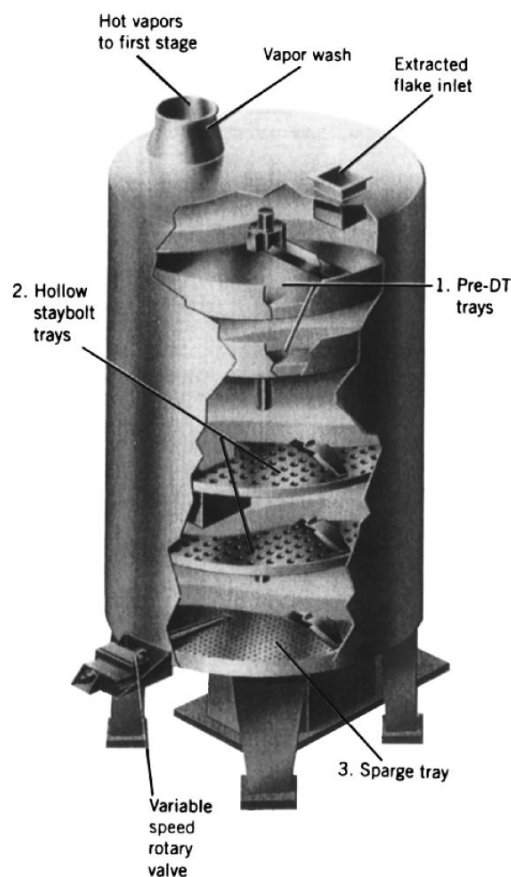


Figure 33. Crown/Schumacher desolventizer-toaster (Courtesy of Crown Iron Works.,

### :Flash desolventizing

هنگامی که بخواهیم عمل *Cooking* روی کنجاله انجام نشود و حرارت اعمال شده ملایم تر باشد از دستگاه *Flash desolventizing* استفاده می شود. در مورد خروج حلال از پرک ها، از بخار فوق اشباع همان حلال استفاده می شود. در نتیجه درجه حرارت مورد استفاده برای خروج حلال باقی مانده، پایین تر می باشد. زمانی که حفظ ارزش تغذیه ای و پروتئینی کنجاله ها مدنظر باشد، این روش به کار می رود.

### :Vent solvent recovery - ج

خروجی قسمت های دیگر (مانند بخارهای خروجی از استخراج کننده، تانک و کندانسور) دارای مقدار قابل ملاحظه ای حلال هستند که باید بازیابی شوند. بخارهای خروجی وارد کندانسور شده و آب و حلال کندانس می شوند سپس وارد دکانتور می شوند تا حلال جدا گردد. آن چه که در کندانسور، کندانس نشده وارد ستون روغن معدنی شده و جذب روغن معدنی می گردد و مجدداً توسط بخار زنده جدا شده و به کندانسور فرستاده می شود.

تصفیه (Refining):

TABLE 4. Storage and Handling of Soybean Oil within the Unit-Processing Operations (23, 24, 26, 29, 30).

Unit Processing Operation	Substance(s) Removed	Handling Operation(s)	Process Reaction Temperature °C (°F)	Oil Storage Temperature °C (°F)	Atmosphere
Crude oil storage	Oil insolubles	Pumping: tank cars, trucks, or barges to storage tanks	Ambient to 54 (130)	Ambient	Air
Degumming	Phosphatides Trace metals	Pumping: Storage tank to mix tank to centrifuge to storage or refining	70 (158)	Ambient	Air
Caustic refining	Free fatty acids Phospholipids Trace metals Pigments—color bodies	Pumping: Storage tank to inline mixer to centrifuge	74 (165)	Ambient to 50 (122)	Nitrogen or air
Water washing	Soaps	Pumping: From primary centrifuge to water wash centrifuge	88 (190)	Ambient to 50 (122)	Nitrogen or air
Drying	Moisture	Pumping: From water wash centrifuge to vacuum dryer to storage tank	82 (180)	Ambient to 50 (122)	Nitrogen or air
Bleaching	Pigments, soaps	Pumping: Storage tank to bleaching unit to filter to storage tank	105 (224)	Ambient to 60 (140)	Nitrogen or air
Hydrogenation	Olefinic bonds	Pumping from storage tank to hydrogenation converter	140–225 (284–437)	Approx. 10°C (180°F) above melting point	Nitrogen or air
Winterization	High melting triacylglycerols and waxes	Pumping from converter to chill tank through filter	4–5 (30–35)	60–66 (140–151)	Nitrogen or air
Filtration	Spent bleaching clay	Pumping from converter to filter to storage tank		Ambient to 60 (140)	Nitrogen or air
Deodorization	Pigments Unsaponifiables Free fatty acids Odor and flavor compounds	Pumping from storage tank to deodorizer	204–274 (400–525)	60–66 (140–151)	Nitrogen or air
Polishing filtration	Bleaching earth Citric acid Carbonaceous material	Pumping from deodorizer to polish filter to oil cooler to storage tank	50–70 (122–158)	60–66 (140–151) 60–66 (140–151)	Nitrogen or air Nitrogen or air
Finished oil storage	Oil insolubles	Pumping from storage tank to polish filter to packaging line or to tank cars or tank trucks			

Table 2.2 Refining processes

Process	Procedure	Impurities removed or reduced
Degumming	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O, 70–80°C	Phospholipids, trace metals, carbohydrates, proteins
Neutralisation	NaOH or other alkali	Fatty acids, phospholipids, pigments, trace metals, sulfur compounds
Washing	Water	Soap
Drying	–	Water
Bleaching	bentonite, etc.	Pigments, oxidation products, trace metals, sulfur compounds, phospholipids, traces of soap
Filtration	–	Spent bleaching earth
Deodorisation or physical refining	Steam at reduced pressure	Fatty acids, mono- and diacylglycerols, oxidation products, pigment decomposition products, pesticides
Polishing	–	Traces of oil insolubles

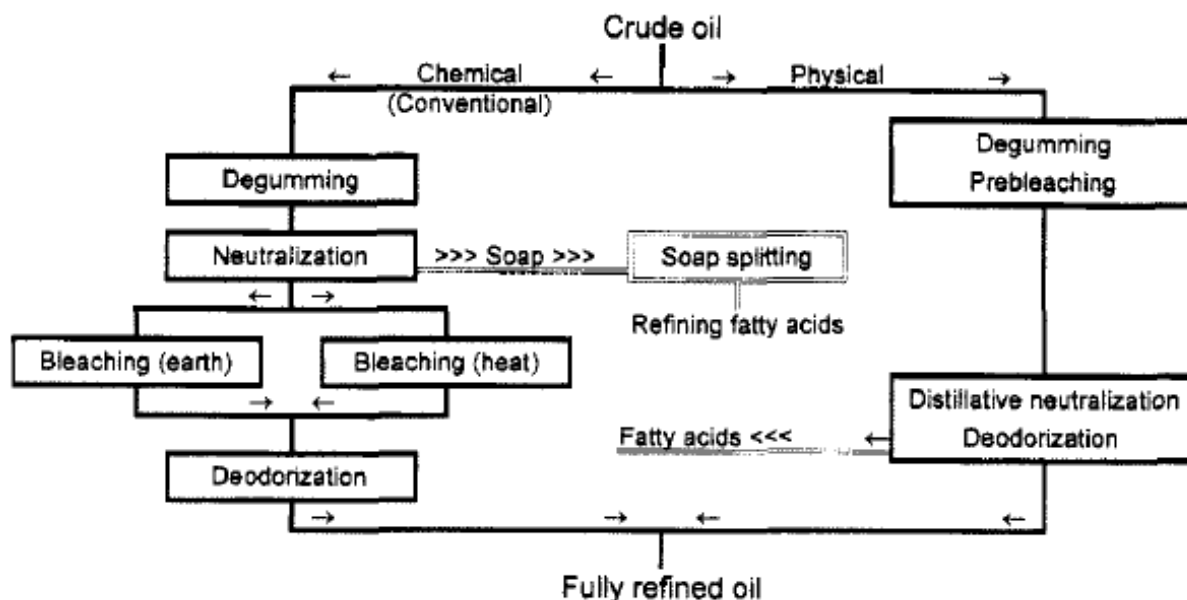


Fig. 7.2. Process steps of chemical and physical refining.

هدف از تصفیه، خارج کردن ناخالصی‌ها از روغن می‌باشد به طوری که حداقل صدمه به روغن وارد شود و ضایعات و از دست رفتن روغن حداقل باشد. منظور از تصفیه انجام فرایندهای مختلفی نظیر صمغ‌گیری، تصفیه قلیایی، رنگبری و بوگیری بوده اما در بیشتر مواقع منظور تصفیه قلیایی می‌باشد.

اثر تصفیه روی ناخالصی‌های موجود در روغن:

۱- کاهش اسیدهای چرب آزاد که هدف اصلی عمل تصفیه می‌باشد. به کمک فرایند تصفیه قلیایی می‌توان میزان اسیدهای چرب آزاد را به ۰/۰۳-۰/۰۱ درصد کاهش داد.



۲- فسفاتیدها: این مواد به خصوص در تصفیه قلیایی به مقدار قابل توجهی از روغن جدا می شوند به طوری که میزان آن ها در روغن تصفیه شده به ۰/۰۰۱۵ درصد و میزان فسفر به ۰/۰۰۰۰۵ درصد می رسد.

۳- کربوهیدرات ها و اجزای پروتئینی: این ترکیبات که در روغن خام وجود دارند (اجزای پروتئینی در اثر شکستن پروتئین ها ایجاد می شوند)، در اثر تصفیه جدا می شوند.

۴- رنگدانه ها: معمولاً رنگ روغن بعد از تصفیه قلیایی روشن تر می شود چون رنگدانه ها جذب فاز صابونی شده و همراه آن خارج می گردند.

۵- توکوفرول و استرول ها: ترکیبات توکوفرول مطلوب می باشند اما در اثر تصفیه، مقداری از آن ها از روغن جدا می شوند. مقداری از استرول ها نیز همراه با قسمت صابونی خارج می شوند.

۶- فلزات: عناصری مانند آهن، مس که در روغن به علت ایجاد واکنش های اکسیداسیون، نامطلوب هستند، در این مرحله خارج شده و میزان آن ها کاهش می یابد.

۷- صابون ها: در اثر تصفیه قلیایی مقداری صابون به روغن اضافه می شود اما در اثر شستشو و سانتریفوژ جدا می شود. البته در مراحل رنگبری به وسیله خاک رنگبر نیز مقداری صابون جدا شده و میزان آن کاهش می یابد؛ این عمل باید قبل از فرایند هیدروژناسیون صورت گیرد چون این مواد به عنوان سم کاتالیست هیدروژناسیون مطرح بوده و کاتالیزور را غیر فعال می کنند.

افت تصفیه (Refining loss):

در اثر تصفیه مقداری از روغن های خنثی همراه صابون جدا شده که به عنوان ضایعات عمل تصفیه محسوب می شوند. پارامترهای مؤثر در افت تصفیه به ماهیت روغن بر می گردند.

۱- بعضی از روغن ها دارای اسیدهای چرب آزاد بالایی بوده و در نتیجه ضایعات تصفیه بالایی دارند. هرچه کیفیت روغن پایین تر باشد، ضایعات تصفیه آن بالاتر می باشد.

۲- وجود ترکیبات صمغی، فسفاتیدی و ترکیبات فعال سطحی در روغن باعث می شود تا مقداری از روغن به شکل صابونی شده از دست برود.

در نتیجه، باید شرایط روغن به گونه ای باشد که ضایعات تصفیه کم بوده و تری گلیسرید کمتری از دست برود. ضایعات تصفیه در روغن پنبه دانه، بالا و در روغن نارگیل، پایین می باشند.

صمغ گیری (Degumming):

از جمله ترکیباتی که در روغن ها یافت می شوند، مواد صمغی می باشند. این ترکیبات باعث ایجاد حالت چسبندگی در روغن می گردند که ترجیحاً بهتر است قبل از تصفیه قلیایی از روغن جدا شوند. چهار روش کلی صمغ گیری وجود دارد که عبارتند از:

الف- صمغ گیری با آب (Hydration)

ب- تصفیه اسیدی (Acid refining)

ج- صمغ گیری با استفاده از تیمار حرارتی (Removal of break material by heat treatment)

د- تصفیه با بخار (Steam refining)

در مورد بعضی از روغن های خام (نظیر روغن سویا) ابتدا عمل صمغ گیری انجام می شود و این روغن ها به شکل صمغ گیری شده انبارداری می گردند. اگر روغن پس از تصفیه، صمغ گیری شود، ضایعات تصفیه آن افزایش می یابد از این رو باید قبل از انبارداری و تصفیه، عمل صمغ گیری انجام شود. در مورد روغن سویای خام (مواد فسفاتیدی و صمغی زیادی دارد) اگر به شکل صمغ گیری نشده انبارداری شود، معمولاً پس از مدتی ترکیبات صمغی که حالت چسبنده دارند در کف تانک نگهداری رسوب کرده و از نظر جابجایی و انتقال مشکل ایجاد می کنند؛ از این رو بهتر است روغن سویای خام پس از صمغ گیری انبارداری شود. در ضمن، پس از صمغ گیری از روغن سویا، محصول جانبی لسیتین تجارتنی نیز تولید می شود.

صمغ گیری با آب (Degumming by hydration):

از آن جایی که مواد صمغی محلول می باشند، با هیدراته شدن به شکل نامحلول در آمده و جداسازی می شوند. در صمغ گیری با آب، حدود یک درصد آب به روغن خام اضافه شده و هم زده می شود. ترکیبات صمغی هیدراته شده و با سانتریفوژ جداسازی می شوند. اگر قرار باشد پس از این مرحله روغن انبارداری شود، روغن تحت خلأ خشک شده و میزان رطوبت آن کاهش می یابد و اگر پس از این مرحله، فرایند تصفیه صورت پذیرد نیاز به خشک کردن نمی باشد.

دمای مناسب برای صمغ گیری ۷۰-۵۰ درجه سلسیوس می باشد؛ اگر دما بالاتر از این حد در نظر گرفته شود، مقداری از مواد فسفاتیدی در روغن حل شده و جداسازی آن ها مشکل می شود. اگر دما پایین تر از این حد در نظر گرفته شود نیز ویسکوزیته روغن افزایش یافته و جداسازی مشکل می گردد.

زمانی که جداسازی لسیتین از روغن مدنظر باشد، از روش صمغ گیری با آب استفاده می شود. صمغ حاصل از این روش برای تولید لسیتین تجارتنی، کیفیت بهتری نسبت به سایر روش ها دارد.

تصفیه اسیدی (Acid Refining):

در این روش به ندرت از اسیدهای معدنی و قوی استفاده می شود. اسید متداول، اسید فسفریک بوده که به میزان ۰/۱-۰/۴ درصد به روغن اضافه می شود. بعضی از مواد فسفاتیدی به شکل Non-hydratable phosphate بوده و به وسیله هیدراته کردن جدا نمی شوند. برای جدا کردن این ترکیبات (نمک های کلسیم و منیزیم) از این روش استفاده می شود. قبل از اضافه کردن اسید فسفریک اضافه شده و مخلوط می گردد و در نهایت ترکیبات جداسازی می شوند.

خارج کردن ترکیبات شکسته شده به وسیله تیمار حرارتی ( Removal of break material by heat )  
:(treatment)

این روش به تنهایی کمتر استفاده می شود ولی به علت این که عمل حرارت دهی در بیشتر فرایندها استفاده می شود، این حرارت کمک کننده می باشد. بعضی از مواد در اثر این حرارت، شکسته شده و از حالت محلول خارج شده و از بقیه مواد جدا می شوند.

تصفیه با بخار (Steam refining):

تصفیه با بخار می تواند به خروج مواد صمغی از روغن کمک کند.

تصفیه قلیایی (Alkali Refining):

تصفیه قلیایی با سود کاستیک (NaOH) انجام می شود. انتخاب یک ماده قلیایی مناسب، غلظت ماده قلیایی و روش تصفیه روی کارایی این مرحله کاملاً مؤثر می باشند. سود سوزآور به عنوان بهترین ماده قلیایی برای انجام فرایند تصفیه قلیایی شناخته شده است. مقدار سودی که به روغن زده می شود به میزان اسیدهای چرب آزاد و کیفیت روغن بستگی دارد؛ هرچه کیفیت روغن پایین تر باشد، از سود قوی تری استفاده می شود. وجود ناخالصی هایی مانند مواد فعال سطحی و رنگدانه ها باعث افزایش میزان سود مصرفی می شوند.

**TABLE 7.1**

**Factors Influencing the Amount of Lye Needed for Neutralization**

Influencing factor	Influence
Proportion of free fatty acids before neutralization	+
Specific density of the oil	+
Average molecular weight of the oil's fatty acids	-
Lye strength	-

+ = proportional; - = inversely proportional

غلظت سود را با درجه بومه می سنجند. به این ترتیب که غلظت هایی از این مواد تهیه می شود و به وسیله روش های هیدرومتری (هیدرومترهای بومه)، غلظت سود بر حسب درجه بومه مشخص می شود. هیدرومتر بر حسب وزن مخصوص عمل می کند. هیدرومتر درون محلول به شکل شناور قرار داده می شود و با استفاده از جداول مخصوص، غلظت سود محاسبه می شود.

$$\text{Factor} = \frac{\text{NaOH Molecular Weight}}{\text{Oleic Fatty Acid Molecular Weight}} = \frac{40}{282} = 0.142.$$

Thus, the formula for caustic treatment is:

$$\% \text{ Treat} = \frac{\% \text{FFA} \times 0.142 + \% \text{Excess} + \text{Acid Addition}}{\% \text{NaOH in caustic}} \times 100.$$

درصد سود اضافی (% Excess) که در روش تصفیه غیر مداوم نیاز است:

نوع روغن	درجه بومه	درصد سود اضافی
روغن با کیفیت خوب (روغن های منابع دریایی و حیوانی)	۱۲-۱۶	۰/۱-۰/۲
روغن گیاهی با میزان مواد صمغی پایین	۱۲-۱۶	۰/۱-۰/۲
روغن پنبه دانه با کیفیت خوب	۱۴-۱۸	۰/۲۵-۰/۶
روغن پنبه دانه با کیفیت پایین (اسید چرب آزاد = ۴ درصد)	۱۸	۰/۷۵
روغن پنبه دانه با کیفیت پایین (اسید چرب آزاد = ۱۵ درصد)	۲۶	۱/۳
روغن منابع دریایی (اسید چرب آزاد = ۵ درصد)	۲۰	۰/۱
روغن سویا با کیفیت خوب	۱۲-۱۴	۰/۱-۰/۲
روغن بادام زمینی (اسید چرب آزاد = ۳ درصد)	۱۴	۰/۲۵-۰/۴۷
روغن بادام زمینی (اسید چرب آزاد = ۱۰ درصد)	۲۰	۰/۵۵
روغن ذرت	۱۶-۲۰	۰/۲۵-۰/۳۶
روغن نارگیل	۱۶	۰/۱

درصد سود اضافی برای روش Continuous long mix alkali refining:

نوع روغن	درصد سود اضافی
روغن های با کیفیت خوب و روغن های با میزان صمغ پایین	۰/۰۲-۰/۱
روغن خام سویا	۰/۰۲-۰/۲۲
روغن سویای صمغ گیری شده	۰/۰۱-۰/۱
روغن بادام زمینی	۰/۰۱-۰/۲
روغن کانولا	۰/۰۳-۰/۱۵
روغن منابع دریایی	۰/۱-۰/۵

روش های تصفیه:

۱- تصفیه غیر مداوم (Batch refining): که می تواند به دو شکل خشک یا مرطوب انجام شود. در مواقعی که ظرفیت کم باشد و یا در مواقعی که تصفیه روغن های خاصی مدنظر باشد، از سیستم تصفیه به شکل غیر مداوم استفاده می شود.

روش خشک:

در این روش از یک سری تانک های مجهز به سیستم گرم کننده، همزن و کنترل درجه حرارت استفاده می شود. ابتدا روغن وارد تانک می شود، سود به آن اضافه شده و همزده می شود. سپس به مدت ۱۵-۱۰ دقیقه

در این وضعیت مانده و پس از آن محتویات تانک حرارت داده می شوند تا امولسیون شکسته شده و ترکیبات صابونی جدا شوند. سپس روغن به مدت ۱۲-۱۰ ساعت بدون حرکت می ماند تا ترکیبات صابونی از آن جدا شوند. روغن در سطح و ترکیبات صابونی در کف تانک قرار می گیرند. قسمت پایینی تانک ها مجهز به شیرهایی می باشند که به وسیله آن ها ترکیبات صابونی جدا شده و روغن که در قسمت بالا قرار دارد، به وسیله پمپ خارج می گردد. در روش خشک برای جدا کردن صابون، از آب استفاده نمی شود.

روش مرطوب:

در مواقعی که میزان اسیدهای چرب آزاد بالا باشد، از این روش استفاده می شود. تجهیزات این روش همانند روش خشک می باشد. در این روش روغن و سود وارد تانک می شوند. اما در این روش پس از ایجاد صابون، به این روغن، آب داغ اضافه می شود. گاهی از ترکیبات الکترولیت مانند کربنات سدیم استفاده می شود. این ترکیبات به شکسته شدن امولسیون کمک می کنند تا جداسازی راحت تر شود. برای جداسازی صابون از روغن، آب اضافه شده و مدتی زمان می دهند تا مواد دو فاز گردند.

۲- روش های مداوم (Continuous refining): در تصفیه روغن ها بیشتر از این روش ها استفاده می شود.

مزیت های این روش ها عبارتند از: الف) سطح تماس بین روغن و سود کم است، ب) جداسازی صابون با سانتریفوژ انجام شده و در نتیجه جداسازی بهتر و ضایعات تصفیه کمتر می باشد و ج) میزان ضایعات تصفیه (روغنی که با صابون جدا می شود) از روش های غیر مداوم کمتر می باشد.

سانتریفوژهای متداول از نوع دیسکی بوده و بر اساس اختلاف دانسیته ترکیبات را جداسازی می کنند. این دستگاه ها از تعداد زیادی دیسک تشکیل شده اند و فضایی بین دیسک ها وجود دارد که روغن وارد آن ها می شود. ترکیبات سبکتر در اثر نیروی گریز از مرکز به سمت محور مرکزی حرکت کرده و از طریق یک مسیر کانالی خارج می شوند. مواد سنگین تر و با دانسیته بیشتر (صابون و آب و غیره) به جداره ها هدایت شده و جداسازی می شوند.

Self cleaning: دریچه هایی دو جداره در جداره سانتریفوژ وجود دارند که Sludge discharge نام دارند. ترکیباتی که دانسیته خیلی بالاتری دارند در جداره ها قرار گرفته و از طریق این دریچه ها خارج می شوند. این دریچه ها به شکل اتوماتیک باز می شوند، مواد از آن ها خارج شده و مجدداً بسته می شوند (Self cleaning).

در روش مداوم، روغن با سود گرم مخلوط می شود، مجدداً تا دمای ۷۴ درجه سلسیوس گرم شده و سانتریفوژ می شود. قسمت روغنی با ۲۰-۱۰ درصد آب نرم شسته شده، مجدداً سانتریفوژ شده و سپس تحت خلأ ۲۷ اینچ جیوه خشک می گردد. میزان رطوبت نهایی و صابون در روغن به ترتیب ۰/۱ و ۰/۰۵ درصد می باشد.

روش های مداوم تصفیه به دو صورت Long mix و Short mix می باشند. در روش Long mix، زمان مخلوط کردن بیشتر (۱۵-۱۰ دقیقه) بوده و پس از افزودن سود، مخلوط کردن و حرارت دهی انجام می شود. در این روش درجه حرارت ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس اعمال می شود. در روش Short mix، درجه حرارت به ۹۰-۸۰ درجه سلسیوس می رسد و زمان مخلوط کردن کمتر (۱-۱۵ ثانیه) می باشد.

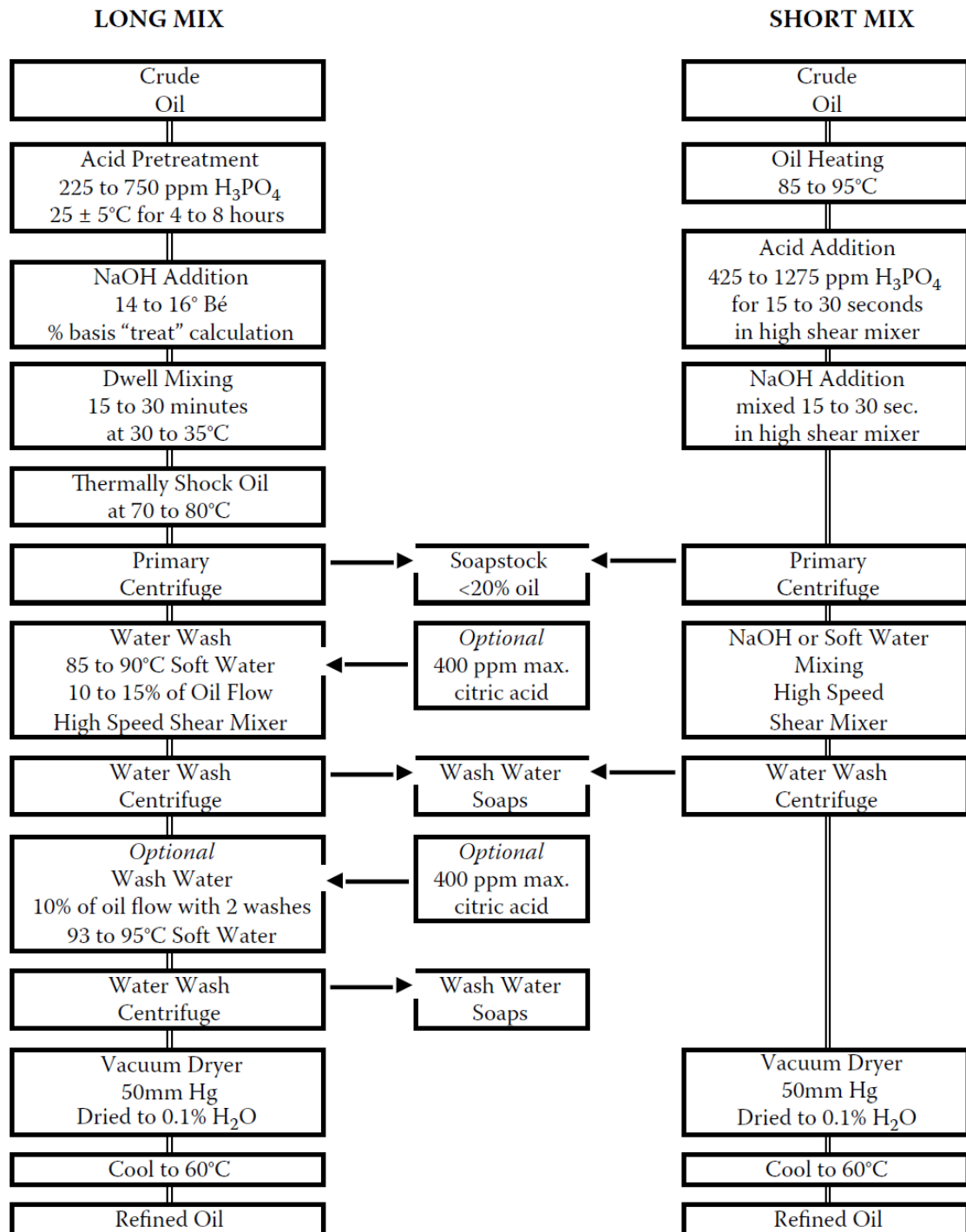


Figure 2.4 Comparison of long- and short-mix chemical refining systems.

روش های دیگری که برای تصفیه مورد استفاده قرار می گیرند عبارتند از:

۱- Miscella refining: تصفیه در مرحله ای که حلال عمل استخراج را انجام می دهد صورت می پذیرد. قبل از حذف حلال از میسلا، حلال (به شکل میسلا) با سود مخلوط شده و سپس حلال جداسازی می شود. افت تصفیه در این روش کمتر می باشد. معایب این روش عبارتند از:

الف- احتمال انفجار و آتش سوزی وجود دارد.

ب- مخلوط کردن میسلا و سود مشکل بوده و نیازمند هموژنایزر می باشد.

ج- برای حصول نتایج مطلوب در این نوع تصفیه، میزان حلال باید کمتر از ۵۰ درصد باشد. از این رو ابتدا باید مقداری حلال خارج شده و سپس از این روش استفاده شود.

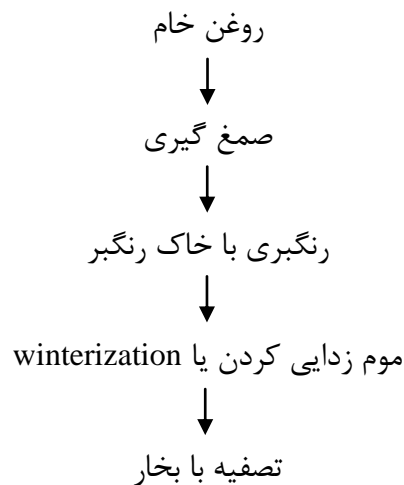
۲- Short mix: در این روش زمان مخلوط کردن کوتاه می باشد. در مرحله اول از اسید فسفریک استفاده می شود، سپس سود اضافه شده و در ادامه جداسازی انجام می شود.

۳- Zenith process: در این روش ابتدا صمغ گیری روغن با اسید فسفریک انجام می شود، سپس از ستون هایی که حاوی مقدار کمی سود هستند (در حدی که سود بتواند عمل خنثی سازی را انجام دهد) عبور می کند. از آن جایی که سود به کار رفته در این فرایند در حد خنثی سازی می باشد، صابونی ایجاد نمی شود.

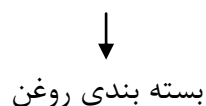
۴- استفاده از کربنات سدیم: عمل خنثی سازی با استفاده از کربنات سدیم انجام می شود. با توجه به ایجاد کف زیاد، معمولاً از این روش استفاده نمی شود.

۵- تصفیه مجدد (Rerefining): عمل تصفیه دو بار انجام می شود. در مورد بعضی از روغن ها (که به تصفیه بیشتری نیاز دارند یا باید از سود بیشتری استفاده شود) اگر عمل تصفیه در یک مرحله انجام شود، افت تصفیه افزایش می یابد، از این رو در این موارد از روش تصفیه مجدد استفاده می شود. در این روش دو مرحله سود زنی اعمال می شود تا هم تصفیه بهتر انجام شود و هم افت تصفیه کمتر شود. این روش بالاخص در مورد روغن پنبه دانه به کار برده می شود.

۶- تصفیه با بخار (Steam refining): این روش برای روغن هایی که اسیدهای چرب آزاد بالایی دارند اما میزان مواد صمغی در آن ها پایین می باشد یا صمغ گیری شده اند، استفاده می شود. چون این روغن ها اسیدهای چرب آزاد بالایی دارند، اگر از تصفیه قلیایی به تنهایی استفاده شود، افت تصفیه زیاد می شود؛ از این رو از فرایند تصفیه با بخار استفاده می شود (مرحله تصفیه قلیایی به کار برده نمی شود). در این فرایند مانند فرایند بوگیری، اسیدهای چرب آزاد به وسیله بخار خارج می شوند.

تصفیه با بخار (Steam refining)

ترکیبات فرار از روغن جدا شده و روغنی با میزان اسیدهای چرب آزاد پایین تولید می شود. البته پس از این فرایند می توان تصفیه قلیایی را انجام داد تا میزان اسیدهای چرب آزاد کاهش یابد (فرایند بوگیری نیز می شود). محصول جانبی تصفیه قلیایی، ترکیبات صابونی هستند که به مصرف تولید صابون و تولید اسید چرب می رسند.



## رنگبری:

روغن تصفیه شده شامل ناخالصی هایی می باشد که باید جداسازی شوند. هدف اصلی در این مرحله، کاهش رنگ روغن می باشد که جذب خاک های رنگبر می شود. ناخالصی های دیگری که در مرحله رنگبری کاهش می یابند عبارتند از:

۱- باقی مانده ترکیبات صابونی تصفیه: صابون باقی مانده باید از روغن جدا شود. در مورد روغن هایی که باید هیدروژنه شوند، رنگبری باید قبل از هیدروژناسیون انجام شود؛ صابون سم کاتالیست می باشد و روغنی که هیدروژنه می شود باید میزان صابون پایینی داشته باشد.

۲- فلزات که جذب خاک رنگبر می شوند.

۳- روغن رنگبری شده طعم بهتری دارد چون مواد سولفوری، پراکسید و آلدئیدها و کتون ها به وسیله خاک رنگبر جذب و خارج می شوند.

هدف اصلی از رنگبری، کاهش رنگ روغن می باشد. استانداردهای کاهش رنگ و سنجش آن شامل موارد زیر می باشند:



## ۱- (Loviband glass) Wesson methods:

در این روش ها به وسیله فیلترهایی که به رنگ زرد و قرمز هستند، رنگ سنجیده می شود. روغن در ظرف های پنج و یک چهارم اینچی ریخته شده و رنگ آن با استانداردهای زرد و قرمز تنظیم می شود. بر اساس تنظیمات رنگ ها، عددهای به دست آمده قرائت می شوند. رنگ زرد ۱۰ برابر رنگ قرمز است. پس از رنگبری، عدد رنگ قرمز روغن رنگبری نشده از ۹-۴ به ۲-۱ کاهش می یابد.

## ۲- Photometric color:

از روش های طیف سنجی می باشد. روغن در طول موج های ۴۶۰، ۵۵۰، ۶۲۰ و ۶۷۰ نانومتر اندازه گیری شده و بر اساس رابطه  $۶۷.۵۶/۴A - ۶۲.۴۱/۲A + ۵۵.۶۹/۷A + ۴۶.۱/۲۹A$  عدد رنگ به دست می آید. عدد حاصل بر اساس لایوباند قرمز می باشد (شبیه به عدد رنگ قرمز لایوباند است).

## ۳- FAC color:

برای روغن های غیر خوراکی مانند Tallow و Grease به کار می رود که در آن از یک سری ترکیبات رنگی استفاده می شود. مقیاس سنجش ۲۶ شماره دارد که این اعداد فرد هستند. هر چه عدد بیشتر شود، رنگ تیره تر می باشد. با مقایسه رنگ، عدد داده می شود. زمانی که روغن با مقیاس رنگ سنجش شد، از جدول زیر استفاده می شود.

رنگ	مقیاس رنگ
رنگ روشن	۱-۹
رنگ زرد	۱۱, ۱۱ A, ۱۱ B, ۱۱ C
Reddish fat و تیره	۱۳-۱۹
Greenish	۲۱-۲۹
خیلی تیره	۳۱-۴۵

## روش های رنگبری:

۱- رنگبری حرارتی (Heat bleach): در اثر حرارت دادن، ترکیبات رنگی شکسته می شوند، رنگ روغن کاهش یافته و روشن تر می شود.

۲- اکسیداسیون شیمیایی: از ترکیباتی که رنگدانه ها را شکسته و اکسید می کنند، استفاده می شود. معمولاً از این روش استفاده نمی شود چون باقی ماندن ترکیبات شکسته شده در روغن مطلوب نیست.

۳- رنگبری با استفاده از جذب (Bleaching by adsorption): متداول ترین روش رنگبری است. ترکیبات رنگی جذب خاک رنگبر شده و خارج می شوند. خاک های رنگبر شامل سه دسته زیر می باشند:

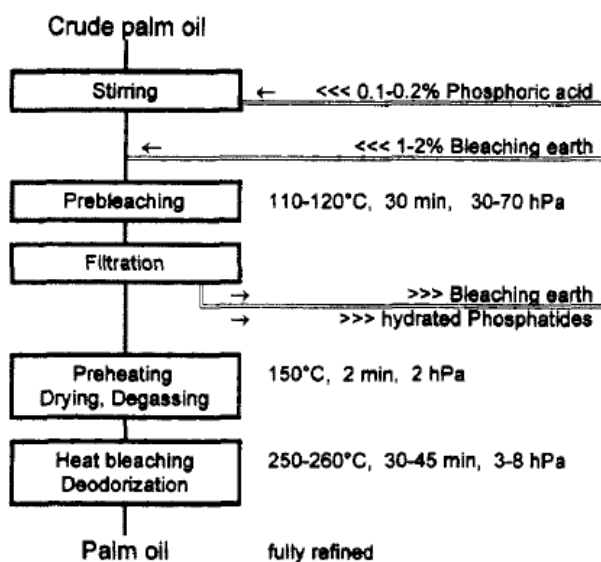


Fig. 7.42. Palm oil heat bleaching processing flow chart.

۱- خاک های رنگبر طبیعی (Natural earth): ترکیبات سیلیکات آلومینیوم هیدراته شده یا Fuller's earth هستند که حاوی سیلیکات آلومینیوم هیدراته شده می باشند. میزان نگهداری (Retention) روغن این خاک ها، ۲۰-۳۰ درصد می باشد.

۲- Acid activated: یک سری ترکیبات بنتونیت هستند که به شکل طبیعی فعال نمی باشند و به وسیله اسید فعال می شوند. خاصیت رنگبری این گروه از گروه اول بیشتر بوده و زمانی که نیاز به رنگبری قوی باشد از این روش استفاده می شود. میزان نگهداری روغن در این نوع خاک ها، ۳۰-۵۰ درصد است.

۳- کربن فعال (Activated carbon): خاصیت جذب و رنگبری آن از گروه های دیگر بیشتر است. از کربن فعال به تنهایی استفاده نمی شود بلکه همراه با خاک رنگبر (به نسبت یک قسمت کربن فعال به ۱۰-۲۰ قسمت خاک رنگبر) استفاده می شود. در مواقعی که رنگبری قوی لازم باشد و روغن Off grade بوده و بخواهیم کیفیت روغن بالا باشد، از انواع فعال شده با اسید و کربن فعال استفاده می شود. علاوه بر فعالیت (Activity)، میزان نگهداری روغن (Oil retention) نیز از فاکتورهای مهم خاک های رنگبر می باشد؛ خاک های رنگبر مقداری روغن را نگه می دارند. میزان نگهداری روغن کربن فعال، ۱۵۰ درصد می باشد. در فرایند رنگبری، خاک های رنگبر پس از چند بار رنگبری، بازیافت نشده و دور ریخته می شوند. مقداری روغن در خاک رنگبر باقی می ماند که هرچه کمتر باشد، بهتر است.

انتخاب خاک رنگبر به سه فاکتور قیمت، فعالیت و میزان نگهداری روغن بستگی دارد. مقدار استفاده از خاک رنگبر به فعالیت خاک رنگبر و ماهیت آن (Nature of bleaching earth) بستگی دارد. نوع روغن و رنگ روغن (در مورد یک روغن خاص) نیز بر مقدار استفاده از خاک رنگبر مؤثر می باشند. از خاک رنگبر در محدوده ۳-۱۵٪ درصد استفاده می شود.

Physical adsorption: از نظر تئوری، جذب مواد به وسیله خاک رنگبر، پدیده ای فیزیکی است. به وسیله بعضی حلال ها می توان ترکیبات رنگی را از خاک رنگبر جداسازی کرد. این پدیده یک پدیده سطحی می باشد یعنی مواد رنگی به شکل فیزیکی جذب خاک رنگبر می شوند اما معمولاً خاک رنگبر بازیافت نمی شود.

شرایط رنگبری:

- ۱- مقدار خاک رنگبر: حداقل ۰/۴-۰/۲ درصد و معمولاً بین ۲- ۱/۵ درصد.
- ۲- درجه حرارت: بستگی به سیستم خلأ یا اتمسفری دارد. رنگبری معمولاً تحت خلأ انجام می شود. دمایی که روغن و خاک رنگبر برای رنگبری باید به آن دما رسانده شوند در فشار اتمسفری و تحت خلأ به ترتیب ۱۰۴ و ۸۲ درجه سلسیوس می باشد.
- ۳- مدت زمان تماس: به مدت زمانی که روغن و خاک رنگبر در دمای رنگبری باقی می مانند گفته می شود. این زمان حدود ۱۵-۱۰ دقیقه می باشد.
- ۴- رطوبت: برای این که خاک های رنگبر به بهترین شکل ممکن فعالیت نمایند، باید رطوبت آن ها بهینه باشد. شرکت های تولید کننده خاک های رنگبر، رطوبت بهینه را مشخص و اعمال می کنند.
- ۵- همزدن
- ۶- خلأ: از آن جایی که روغن در درجه حرارت بالا تحت تأثیر واکنش های اکسیداسیون و ایزومریزاسیون قرار می گیرد، با به کار بردن خلأ و کاهش اکسیژن، فرایند مطلوبتر می شود.

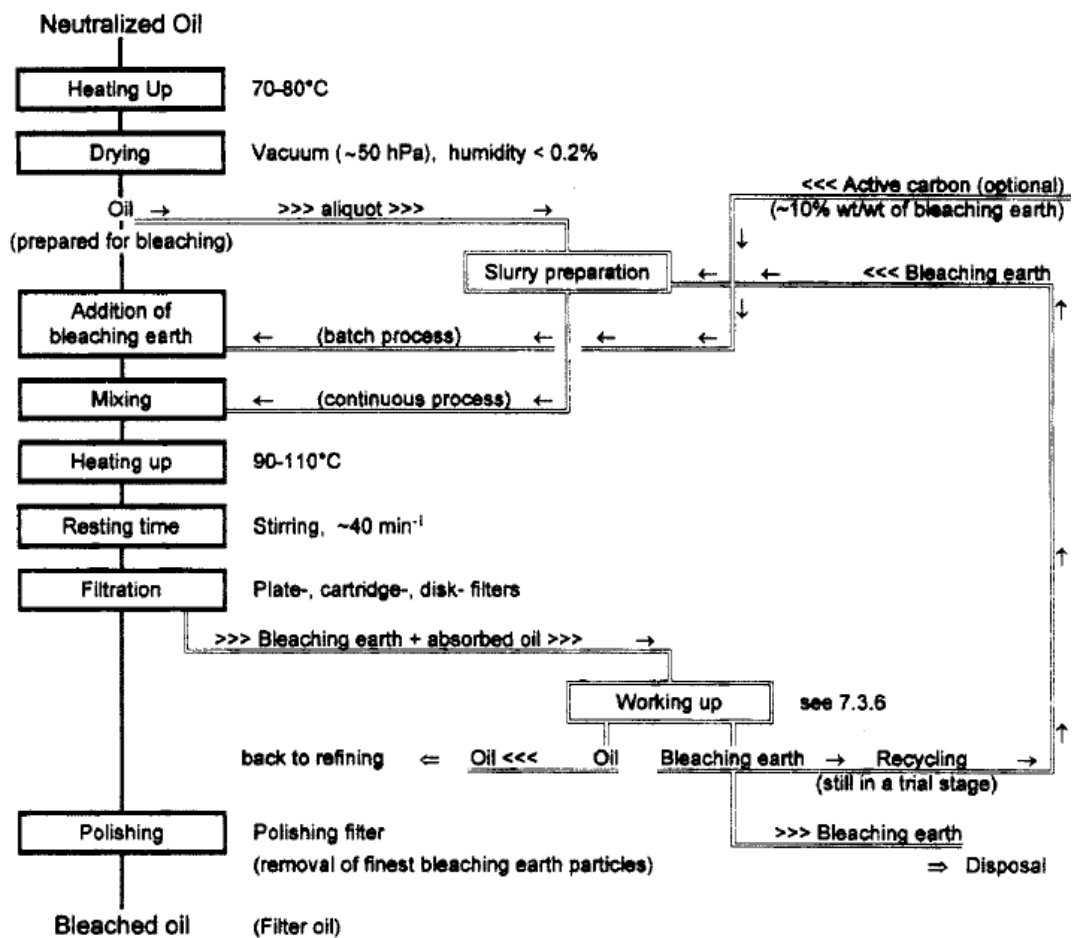


Fig. 7.29. Processing flow chart of bleaching.

روش های رنگبری:

رنگبری در دو سیستم مداوم و غیر مداوم صورت می پذیرد که اکثراً تحت خلأ انجام می شوند. در روش غیر مداوم، رنگبری بدون خلأ یا اتمسفری نیز انجام می شود.

سیستم غیر مداوم:

در کارخانه ها اغلب از سیستم غیر مداوم استفاده نمی شود. این سیستم در ظرفیت های کم یا رنگبری موارد خاص به کار می رود. در این سیستم از یک سری تانک های استوانه ای که پایین آن ها مخروطی شکل و مجهز به سیستم گرم کننده و همزن می باشند، استفاده می شود. اگر فرایند تحت خلأ باشد، باید تجهیزات تأمین خلأ (۲۷-۲۸ اینچ جیوه) وجود داشته باشند. روغن وارد این تانک ها می شود. برای ورود خاک های رنگبر، ابتدا خاک های رنگبر در تانک های دیگری با مقداری روغن مخلوط شده و سپس درجه حرارت افزایش می یابد. اگر سیستم تحت خلأ نباشد، ابتدا درجه حرارت روغن به ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس می رسد و سپس خاک رنگبر که با کمی روغن مخلوط شده است، به آن اضافه می شود و دمای مخلوط حاصل به ۱۰۴-۱۰۰ درجه سلسیوس می رسد. مخلوط حاصل به مدت ۲۰-۱۵ دقیقه همزده می شود تا روغن با خاک رنگبر در تماس باشد. سپس روغن به فیلتر پرس ها فرستاده می شود تا خاک رنگبر از آن جدا گردد. اگر فیلتر پرس ها برای بار اول استفاده می شوند، ابتدا مخلوط روغن و خاک رنگبر یکی دو بار از فیلترها سیرکوله می شوند تا خاک های رنگبر در پشت فیلترها قرار گیرند. وجود خاک های رنگبر در پشت فیلترها، اثر رنگبری دارد؛ زمانی که روغن از فیلتر عبور می کند اثر رنگبری خود را نشان می دهد. پس از مدتی کار با این فیلترها، باید آن ها را تمیز نمود. چندین مجموعه فیلتر پرس وجود دارند که در زمان تمیز کردن یکی، از مابقی استفاده می شود. برای تمیز کردن فیلترها، ابتدا هوا فرستاده می شود تا روغن های باقیمانده در فیلتر با وزیدن هوا خارج شوند (Blowing process). سپس بخار فرستاده می شود و در نهایت فیلترها باز شده و خاک های رنگبر از پارچه های پرس جدا شده و در تانک هایی جمع آوری می شوند و سپس دور ریخته می شوند.

اگر سیستم تحت خلأ باشد، ابتدا روغن تحت خلأ هواگیری شده و سپس خاک رنگبر اضافه می شود. درجه حرارت به دمای رنگبری می رسد که در سیستم تحت خلأ ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس می باشد. پس از آن ۲۰-۱۵ دقیقه در این درجه حرارت باقی می ماند تا رنگبری تکمیل شده و سپس روغن فیلتر می شود.

سیستم مداوم:

در سیستم مداوم از دو روش King و Votator استفاده می شود. در روش King روغن با خاک رنگبر مخلوط شده و وارد تانک رنگبری با درجه حرارت ۲۲۰ درجه فارنهایت می شود. پس از آن به وسیله اعمال خلأ ۱۵ اینچ جیوه، عمل هواگیری انجام می شود. مخلوط پس از تانک رنگبری وارد فیلتر پرس شده و در آن جا روغن از خاک رنگبر جدا می شود. در نهایت روغن تا دمای ۱۳۰ درجه فارنهایت سرد شده و در تانک های مخصوص نگهداری می شود.

در روش Votator، روغن با خاک رنگبر مخلوط شده و وارد تانک رنگبری می شود. عمل هواگیری به وسیله اعمال خلأ ۲۸-۲۷ اینچ جیوه صورت می پذیرد. در تانک رنگبری مخلوط روغن و خاک رنگبر در حین همزدن گرم شده تا به دمای رنگبری برسند. سپس این مخلوط وارد فیلتر پرس شده و در آن جا روغن از خاک رنگبر جدا می شود. در نهایت روغن تا دمای ۱۳۰ درجه فارنهایت سرد شده و در تانک های مخصوص نگهداری می شود.

در این دو روش تفاوت هایی وجود دارند که عبارتند از:

۱- در روش King سیستم گرم کننده که درجه حرارت رنگبری را تأمین می کند، به شکل بیرونی (External) بوده و دما بالاتر است اما در روش Votator سیستم گرم کننده درونی (Internal) بوده و دما پایین تر می باشد.

۲- تماس روغن با خاک رنگبر در روش King به شکل سیرکولاسیون و در روش Votator به شکل همزنی می باشد.

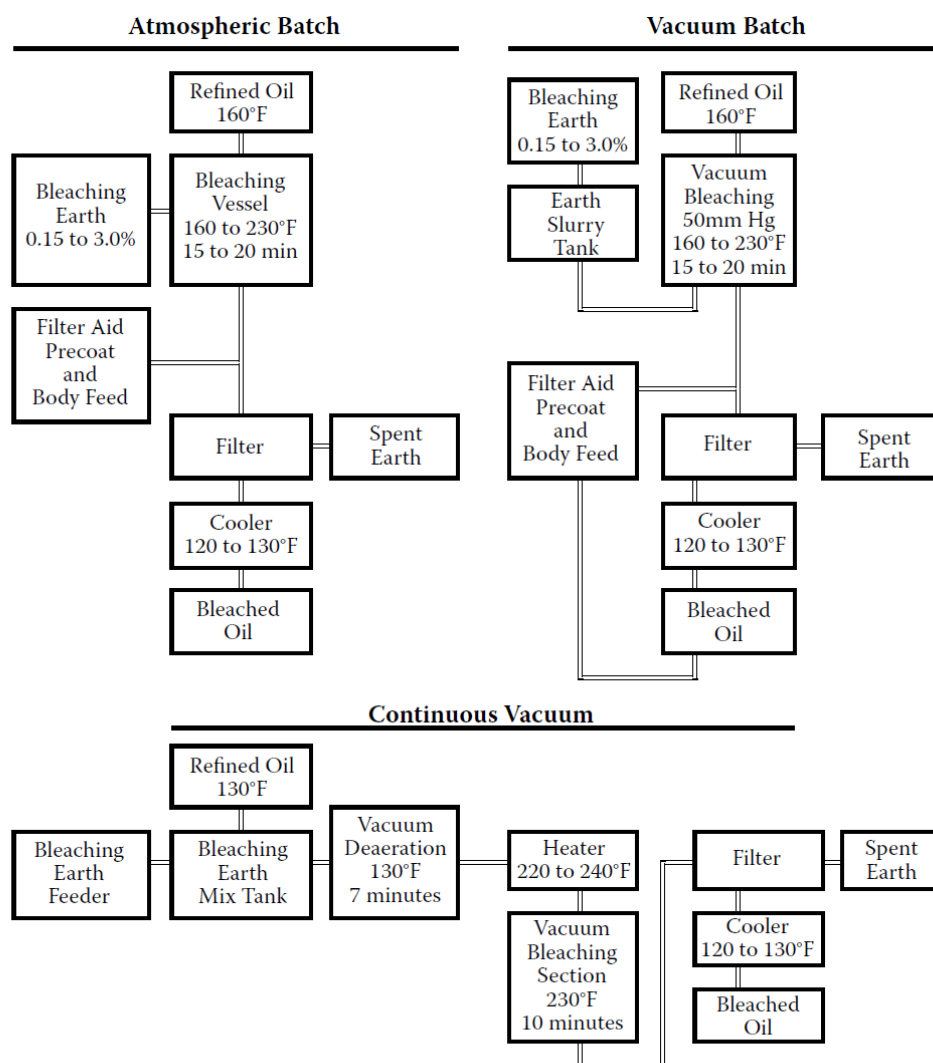
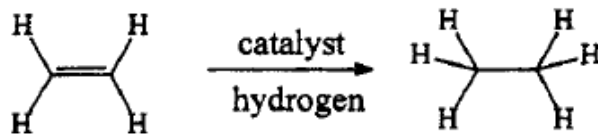


Figure 2.5 Typical bleaching process flow sequence.

## هیدروژناسیون

هدف از هیدروژناسیون، تغییر خواص فیزیکی روغن و افزایش پایداری آن در برابر اکسیداسیون می باشد.



Scheme 6.11.

تولید هیدروژن و خالص سازی آن:

معیارهایی که برای سنجش و اندازه گیری هیدروژن به کار برده می شوند:

۱- واحد حجم بر حسب فوت مکعب به شکل (SCF) Standard Cubic Feet می باشد. فوت مکعب در فشار ۷۶۰ میلی متر جیوه و دمای ۶۰ درجه فارنهایت می باشد. اگر دما صفر درجه سلسیوس و فشار ۷۶۰ میلی متر جیوه باشد، این واحد به شکل (Standard-laboratory Temperature and Pressure) STP نشان داده می شود که همان فوت مکعب هیدروژن است اما در دمای صفر درجه سلسیوس و فشار ۷۶۰ میلی متر جیوه. STP و SCF قابل تبدیل به هم می باشند:

$$1 \text{ STP} = 1.057 \text{ SCF}$$

$$1 \text{ SCF} = 0.00532 \text{ lb (H}_2\text{)}$$

۲- اگر حجم بر اساس وزن بیان شود:

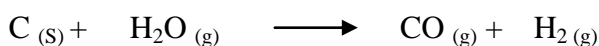
روش های تولید هیدروژن

۱- Electrolyte production of H<sub>2</sub>: در این روش از الکترولیت ها استفاده می شود که به وسیله جریان الکتریکی که در آن ها برقرار می کنند، الکترولیت ها شکسته شده و هیدروژن تولید می کنند. در این روش جریان مستقیم را از الکترولیت ها عبور می دهند. الکترولیت ها شامل هیدروکسید سدیم و یا هیدروکسید پتاسیم می باشند که همراه هیدروژن، اکسیژن نیز تولید می شود. در این روش میزان خلوص بالا بوده اما به عنوان یک روش تولید هیدروژن در کارخانه محسوب نمی شود.

Hydrogen is produced from water, which is alkalized for better conductivity, following the reaction equation with hydrogen formed on the cathode and oxygen on the node:



۲- Steam-iron process: در این روش از سنگ آهن استفاده می شود و به وسیله سیکل های اکسیداسیون و احیایی که انجام می شود، گاز هیدروژن تولید می گردد. سنگ آهن به وسیله هیدروژن و مونوکسیدکربن احیا می شود. برای فرایند احیا از گازآب (Water gas) استفاده می شود. زغال سنگ داغ را در معرض بخار قرار داده تا گازآب تولید شود.



در مرحله اکسیداسیون از بخار فوق گرم (Super heat) استفاده شده که تحت عنوان Steaming شناخته می شود که به وسیله فرستادن بخار، گاز هیدروژن تولید می شود؛ مونوکسیدکربن و بخار واکنش می دهند و دی اکسیدکربن و هیدروژن تولید می کنند.

واکنش هایی انجام می شود که تحت عنوان Impurities reaction می باشند؛ یک سری ترکیباتی در اثر این واکنش ها حاصل می شوند که به عنوان ناخالصی همراه هیدروژن محسوب می گردند. در درجه حرارت بالا، مونوکسیدکربن در اثر کاتالیزوری آهن، کربن تولید کرده و مقداری کربن روی سنگ آهن رسوب می کند. برای جداسازی رسوبات کربن، مقداری بخار فرستاده می شود. با فرستادن بخار، کربن خارج شده و مونو و دی اکسیدکربن تولید می شوند. مونو و دی اکسیدکربن به عنوان ناخالصی به همراه هیدروژن تولید می شوند. از جمله منابع دیگر ناخالصی، گازآب می باشد که حدود ۰/۲ درصد سولفید هیدروژن دارد. گازآب همراه با بخار،  $H_2S$  تولید می کند که  $H_2S$  به عنوان ناخالصی دیگری همراه با گاز هیدروژن می باشد. میزان هیدروژن ۹۸-۹۹ درصد می باشد و کمتر از ۲ درصد ناخالصی (بیشترین دی اکسیدکربن و کمترین اکسیژن) دارد.

بعضی از ناخالصی ها برای کاتالیست هیدروژن، سم می باشند و آن را غیر فعال می کنند. از جمله این ناخالصی ها می توان به مونوکسیدکربن و سولفور اشاره نمود. از این رو باید یک مرحله خالص سازی روی هیدروژن انجام شود.

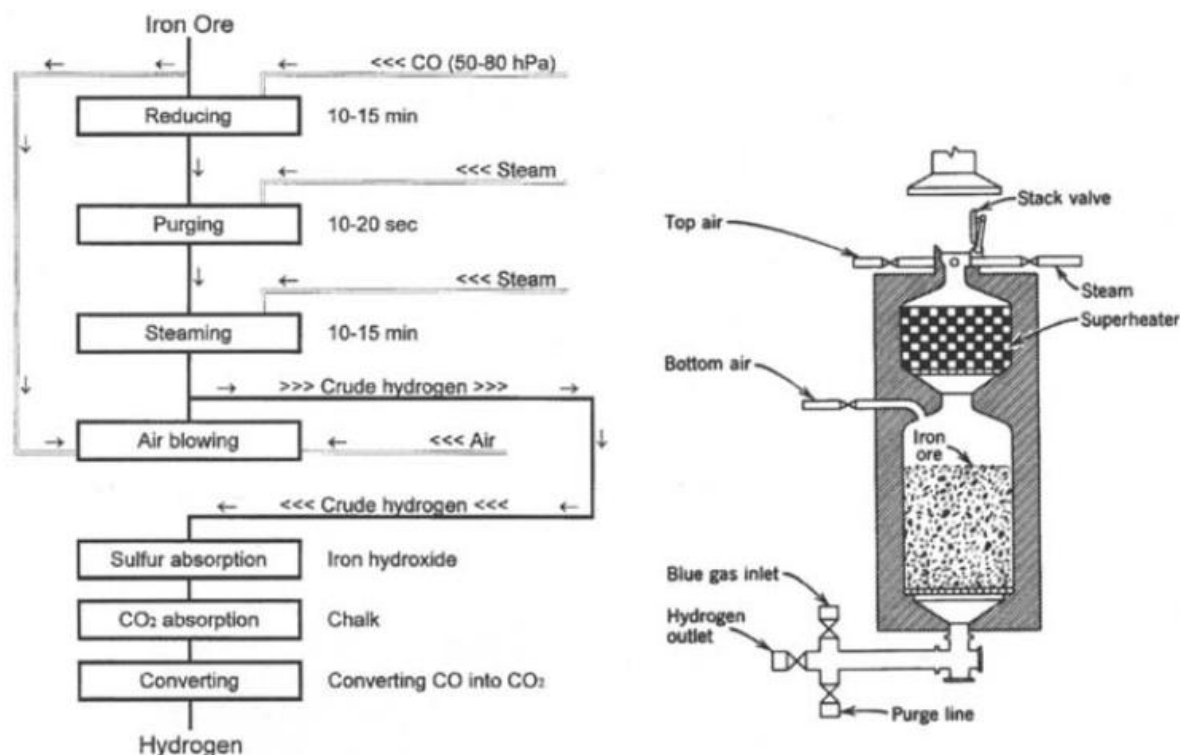
وسیله ای که برای فرایند Steam-Iron استفاده می شود شامل ژنراتوری است که Bamag type نام دارد. در قسمت بالایی آن از آجرهای نسوز استفاده شده است. درجه حرارت فرایند خیلی بالا و حدود ۱۵۰۰ درجه فارنهایت (معادل ۸۱۵ درجه سلسیوس) می باشد. سیکل انجام واکنش ها (Operation cycle) شامل ۴ مرحله می باشد:

۱- Reducing: گازهای احیا کننده (گازآب) از قسمت Blue gas inlet وارد می شوند. گازآب از سنگ آهن عبور می کند. حرارت لازم برای انجام مرحله احیا باید فراهم شود. مدت زمان این فرایند ۱۵-۱۰ دقیقه است که طی آن گازآب با سنگ آهن در تماس بوده و عمل احیا انجام می شود.

۲- مرحله پاک سازی (Purging): در این مرحله ۲۰-۱۰ ثانیه شیر گازهای احیا کننده بسته شده، مقداری بخار فرستاده شده تا کمی هیدروژن تولید شود. سپس دریچه Purge line به مدت چند ثانیه باز شده تا گازهای تولیدی مرحله احیا خارج شوند.

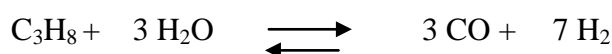
۳- Steaming: در این مرحله شیر Purge line بسته شده و از قسمت بالای ژنراتور، بخار فرستاده می شود تا تولید گاز هیدروژن شروع گردد. بخار از سنگ آهن عبور می کند و گاز هیدروژن تولید می شود. سپس شیر خروجی هیدروژن باز شده تا گاز هیدروژن تولیدی وارد مخازن نگهداری شود. زمان این مرحله ۱۵-۱۰ دقیقه می باشد. سیستم حرارتی باید حرارت ۱۵۰۰ درجه فارنهایت را فراهم کند که با احتراق گازهای فرستاده شده درون محفظه عایق بندی شده، این درجه حرارت تأمین می شود.

۴- Air blowing: از طریق فرستادن هوا پس از تولید هیدروژن، عملیات پاک سازی انجام می شود. از قسمت Top air هوا فرستاده شده تا از سنگ آهن عبور کند و باقیمانده کربن و سولفور خارج شوند. زمان این مرحله ۲۰-۱۰ ثانیه می باشد. در نهایت گازی با خلوص ۹۹/۵ درصد هیدروژن تولید می شود. در این روش تنها ماده گران قیمت، گاز آب بوده که از کک تهیه می شود.



**Fig. 6.112.** Steam-iron process for hydrogen production and steam iron hydrogen generator (after Allen 1982).

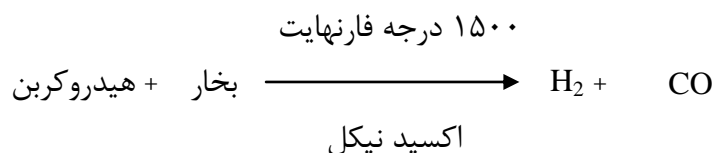
۳- Steam-hydrocarbon process: در این فرایند برای تولید هیدروژن از گاز طبیعی (پروپان) استفاده می شود. گاز پروپان (که برای سوخت به کار می رود) با بخار واکنش می دهد و هیدروژن تولید می کند. گاز پروپان باید عاری از ترکیبات سولفوری باشد. اگر ترکیبات سولفوری (ترکیبات مرکاپتان) در گاز طبیعی وجود داشته باشند، به وسیله هیدروکسید سدیم خارج می شوند.



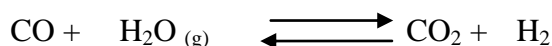
سولفور آلی (Organic sulfure):

اگر سولفور به شکل ترکیبات آلی (Carbon oxysulfide) در گاز طبیعی باشد، آن را از کاتالیزورهای اکسید روی عبور می دهند و در درجه حرارت ۷۰۰ درجه فارنهایت (۳۷۱ درجه سلسیوس) به سولفید هیدروژن تبدیل می کنند و از این طریق میزان سولفور را کاهش می دهند؛ از این رو ترکیب گاز باید فاقد سولفور آلی باشد. بدترین سم کاتالیست هیدروژن، سولفور بوده که به شکل غیر قابل برگشتی کاتالیست را غیر فعال می کند و حتی برای Reformer نیز سمی می باشد. سپس بخار را اضافه کرده و در درجه حرارت ۱۵۰۰ درجه فارنهایت (۸۱۵ درجه سلسیوس) هیدروکربن در حضور اکسید نیکل هیدروژن تولید می کند.





Water gas shift reaction: مونوکسید کربن با بخار واکنش می دهد و دی اکسید کربن و هیدروژن تولید می کند.

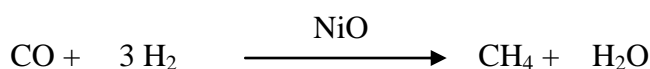


انجام این واکنش مطلوب می باشد زیرا مونوکسید کربن نسبت به دی اکسید کربن سمیت بیشتری داشته و نباید به شکل خالص وجود داشته باشد. در اثر این واکنش ۹۵-۹۰ درصد مونوکسید کربن به دی اکسید کربن تبدیل می شود. در مورد ناخالصی ها:

الف- تبدیل مونوکسید کربن به دی اکسید کربن به وسیله بخار انجام می شود.

ب- برای کاهش دی اکسید کربن، آن را از مونو اتانول آمین (MEA) عبور می دهند تا جذب این ترکیب شده و خارج گردد.

ج- برای کاهش مونوکسید کربن از واکنش Methanation همراه با اکسید نیکل استفاده می شود.



متان ایجاد شده اثر سمیت نداشته و همراه با گازهای ناخالص دیگر از بالای محفظه خارج می شود.

۴- Hydrogen production with selective adsorption purification (SAS) (خالص سازی با جذب انتخابی):

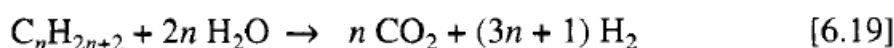
این فرایند شامل ۸ مرحله می باشد.

۱- Feed stock hydrogenation: معمولاً از گاز طبیعی به عنوان ماده اولیه برای تولید گاز هیدروژن استفاده می شود. ابتدا گاز ورودی (گاز طبیعی) از قسمت Fuel gas وارد شده و با مقداری هیدروژن مخلوط می گردد. سپس از تبادل کننده حرارتی عبور می کند و دمای آن به ۷۵۰ درجه فارنهایت (معادل ۳۹۸/۸ درجه سلسیوس) می رسد و سپس طی دو مرحله سولفورگیری می شود. در قسمت Hydrotreater، ترکیبات سولفوری به سولفید هیدروژن تبدیل می شوند. کاتالیزور این مرحله، کاتالیزور کبالت-مولیبدن می باشد.

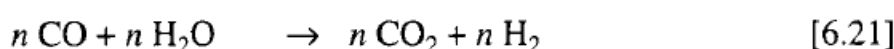
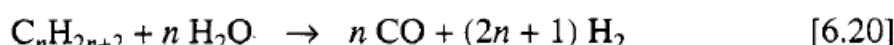
۲- Feed stock desulfurization: باید ترکیبات سولفوری کاهش یابند. در این مرحله، گاز از بستری از کاتالیزور اکسید روی عبور داده می شود تا سولفور جذب کاتالیزور گردد. در این مرحله میزان سولفور به کمتر از ۰/۲ ppm می رسد.

سولفور، سم کاتالیست Reformer بوده و اگر همراه با هیدروژن وارد فرایند هیدروژناسیون گردد، کاتالیست آن را غیر فعال می کند؛ از این رو گاز هیدروژن تولیدی نباید سولفور داشته باشد.

۳- Steam-hydrocarbon reforming: تولید گاز هیدروژن در این واحد انجام می شود. به گازی که سولفور آن گرفته شده، بخار به نسبت ۴ به ۱ (بخار به هیدروکربن) اضافه می شود و درجه حرارت به ۹۵۰ درجه فارنهایت می رسد و وارد Reformer می شوند. کاتالیست Reformer، اکسید نیکل می باشد.



It consists of two steps and includes large-scale purification. These steps are as follows:



واکنش شماره یک گرماگیر و واکنش شماره دو گرمازا می باشند ولی واکنش به شکل کلی گرماگیر است. خروجی گازهای Reformer، دارای دمای ۱۵۵۰ درجه فارنهایت (معادل ۸۴۳/۳ درجه سلسیوس) و فشار ۲۵۰ psi می باشد.

سیستم موجود یک سیستم اقتصادی بوده که هدف آن جلوگیری از هدر رفت انرژی می باشد. از گاز خروجی Reformer در سه قسمت استفاده می شود:

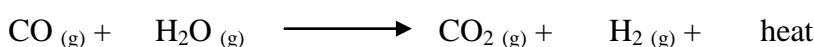
الف- برای گرم کردن گاز ورودی

ب- برای تولید بخار فوق گرم: از حرارت گاز خروجی Reformer برای تولید بخار فوق گرم از آب دیگ بخار (BFW) استفاده می شود.

ج- پیش گرم کردن هوا: برای احتراق سوخت Reformer به هوا نیاز می باشد. هوای مورد نیاز در بالای دستگاه ابتدا گرم شده و به قسمت پایینی که شعله قرار دارد، فرستاده می شود. گرم کردن این هوا نیز با حرارت گاز خروجی انجام می شود.

۴- Carbon monoxide shift conversion:

طی چند مرحله، درجه حرارت گاز خروجی Reformer کاهش می یابد و به دمای ۷۰۰ درجه فارنهایت می رسد و به درون محفظه High temperature shift converter فرستاده می شود. در این مرحله از کاتالیست آهن- کروم استفاده می شود. واکنشی که انجام می شود:



۶۰ درصد واکنش انجام شده و از مونوکسیدکربن، گاز هیدروژن تولید می شود که این واکنش گرمازا می باشد. درجه حرارت ورودی که ۷۰۰ درجه فارنهایت است به ۸۳۰ درجه فارنهایت می رسد و از این درجه حرارت در ژنراتورهای تولید بخار استفاده شده و آب دیگ بخار به بخار تبدیل می شود.

پس از آن به وسیله Condenser quench، آب کندانس اضافه می شود تا درجه حرارت به ۴۴۰ درجه فارنهایت کاهش یابد. بنابراین از High temperature shift converter به سمت Low temperature shift converter، دو کاهش دهنده دما وجود دارد:

الف- بویلرها و تبدیل آب دیگ بخار به بخار

ب- استفاده از آب کندانس که به درون آن اضافه می شود و عمل سرد کردن را انجام می دهد.

در مرحله بعد وارد Low temperature shift converter شده که همان واکنش قسمت High temperature انجام می شود و ۹۳ درصد از مونوکسیدکربن به دی اکسیدکربن تبدیل شده و گاز هیدروژن تولید می شود. این واکنش گرمازا می باشد. درجه حرارت ۴۴۰ درجه فارنهایت ورودی به ۵۰۰ درجه فارنهایت خروجی می رسد. در این مرحله از کاتالیزور روی- مس استفاده می شود.

۵- سرد کردن گاز: طی مراحل دمای ۵۰۰ درجه فارنهایت به ۱۰۰ درجه فارنهایت کاهش می یابد. از آن جایی که درجه حرارت ۵۰۰ درجه فارنهایت در حدی نیست که بتوان از آن برای تولید بخار استفاده نمود، از آن برای گرم کردن آب بویلرها استفاده می شود. در مرحله بعد به وسیله آب سرد، درجه حرارت کاهش می یابد و به ۱۰۰ درجه فارنهایت می رسد. سپس وارد Condensate drum می شود که اگر بخاری از مراحل قبل وجود داشته باشد، کندانس شده و در این مرحله جدا شود.

#### ۶- Hydrogen purification by fixed-bed adsorption

الف- Adsorption: در این مرحله از ستون های مواد جاذب حاوی کربن فعال و آلومینیوم فعال استفاده می شود. این ترکیبات، کار جذب ناخالصی ها را انجام می دهند. در نهایت گاز با فشار ۲۰۰ psi و دمای ۱۰۰ درجه فارنهایت از ستون مواد جاذب عبور می کند (دما تغییر نمی کند) تا ناخالصی های آن جذب ترکیبات فعال ستون گردند.

در مرحله بعد وارد مخزن Fuel gas surge drum می شود. اندکی از هیدروژن تولیدی در Hydrotreater و اندکی از آن به عنوان سوخت Reformer استفاده می شوند. قسمت اعظم گاز خالص هیدروژن به سمت واحد هیدروژناسیون می رود.

ب- Regeneration: هر چند وقت یک بار باید مواد جاذب بازیافت شوند تا فعالیت خود را به دست آورند. قسمت Purification شامل چندین واحد بوده که به شکل مداوم فعالیت می کنند. به شکل سیکلی هر چند وقت یک بار یکی از واحدها کار Adsorption و دیگری کار Regeneration را انجام می دهند. برای

Regeneration در قسمت اول، فشار برداشته می شود (Depressurized). در اثر برداشتن فشار، مقداری گاز همراه با ناخالصی وارد مخزنی می شوند. از این گازهای ناخالص برای سوخت Reformer استفاده می شود.

در قسمت دوم، مرحله Purge یا پاک سازی انجام می شود. مقداری هیدروژن فرستاده می شود تا مواد باقی مانده را خارج کند (مواد ناخالص از جاذب جدا می شوند). در قسمت سوم با فرستادن هیدروژن، محفظه تحت فشار قرار می گیرد (Repressurized). با ایجاد فشار لازم، سیستم آماده شده و وارد سیکل مراحل قبلی می شود.

Off-gas recovery -Y

از گازهایی که در قسمت Regeneration (Depressurized) به شکل ناخالص تولید شده اند، برای سوخت Reformer استفاده می شود. در قسمت Depressurized که تخلیه انجام می شود گازهای ناخالص به سمت واحد Fuel gas surge drum فرستاده می شوند که از این گازهای ناخالص برای سوخت Reformer استفاده می شود.

Steam generation -A: کل محفظه دارای چندین واحد تولید بخار می باشد.

TABLE 6.32

Composition of Crude Hydrogen from the Iron Carbon and from the Hydrocarbon Reforming Process

Iron carbon process	
Hydrogen	98-99%
Carbon dioxide	0.5-1.0%
Carbon monoxide	0.2-0.4%
Oxygen	0.0-0.1%
Hydrogen sulfide	0.05-0.2%
Nitrogen	0.25-1.0%
Hydrocarbon reforming process	
Hydrogen	99.968%
Carbon dioxide	0.001%
Carbon monoxide	0.001%
Oxygen	0.005%
Methane	0.018%
Nitrogen	0.007%

هیدروژناسیون (Hydrogenation)

در فرایند هیدروژناسیون، در فشار و دمای مناسب و در حضور کاتالیست، هیدروژن به پیوند دوگانه افزوده می شود. در حین این فرایند، یک سری واکنش های ایزومریزاسیون نیز انجام می شوند. در اثر این فرایند چربی ای تولید می شود که نقطه ذوب و خواص فیزیکی آن تغییر کرده و جنبه کاربردی آن بهتر می شود؛ در بعضی موارد مانند تهیه چربی های قنادی، مارگارین و غیره که نیاز به بافت پلاستیکی دارند، فرایند هیدروژناسیون مقاومت به اکسیداسیون آن ها را افزایش می دهد و موجب بهبود طعم و پایداری آن ها می شود.

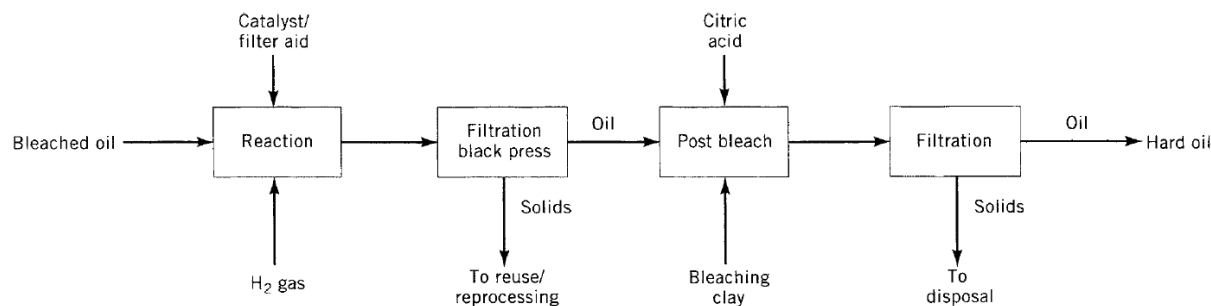


Figure 10. Hydrogenation.

### شیمی هیدروژناسیون (Chemistry of hydrogenation)

در این فرایند سه فاز جامد، مایع و گاز وجود دارند. مواد اولیه انجام این واکنش عبارتند از: روغن غیر اشباع به شکل مایع، کاتالیست به شکل ذرات جامد و هیدروژن به شکل گاز.

این فرایند شامل ۵ مرحله زیر می باشد:

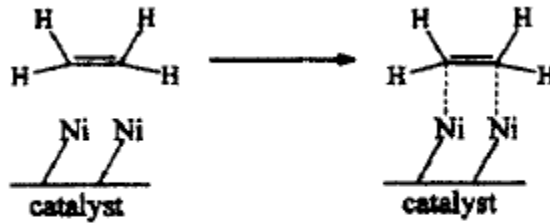
۱- Diffusion of reactant to catalyst surface: کاتالیست به شکل ذرات جامدی در مجموعه بوده و مواد واکنش دهنده باید در سطح کاتالیست منتشر شوند.

۲- Adsorption: مواد انتشار یافته (گاز هیدروژن و روغن) جذب سطح کاتالیست می شوند.

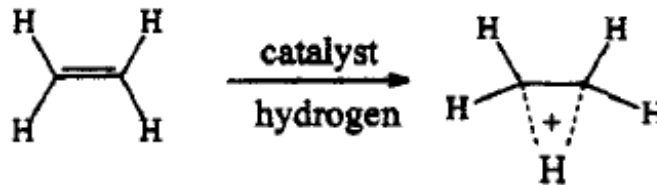
۳- Surface reaction: واکنش در سطح کاتالیست رخ می دهد. در اثر این واکنش، هیدروژن به پیوندهای دوگانه اضافه شده و یا پیوند دوگانه جابجا می شود (ایزومریزاسیون). لزوماً هیدروژن به همه باندهای دوگانه اضافه نمی شود و ممکن است ایزومرهای دیگری تولید کند (پیوندهای دیگر جابجا شده و ایزومرهای دیگری تولید می شوند). همچنین ممکن است اسیدهای چرب غیر مزدوج به مزدوج و اسیدهای چرب سیس به ترانس تبدیل شوند.

۴- Desorption: محصول ایجاد شده باید از سطح کاتالیست جدا گردد.

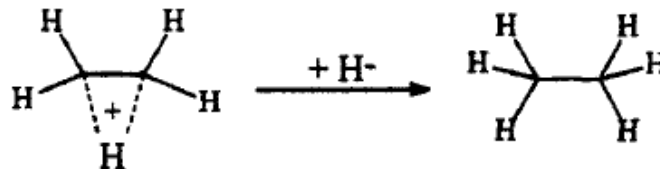
۵- Diffusion of product(s) from catalyst surface: محصول از سطح کاتالیست منتشر می شود. کاتالیزور نقش تسریع کننده دارد و به همان شکل خارج می شود.



Scheme 6.12.



Scheme 6.13.



Scheme 6.14.

انتخابی بودن (Selectivity):

طی هیدروژناسیون و در اثر اضافه شدن هیدروژن، اسید لینولنیک به اسید لینولئیک و سپس به ترتیب به اسید اولئیک و اسید استئاریک تبدیل می شود.

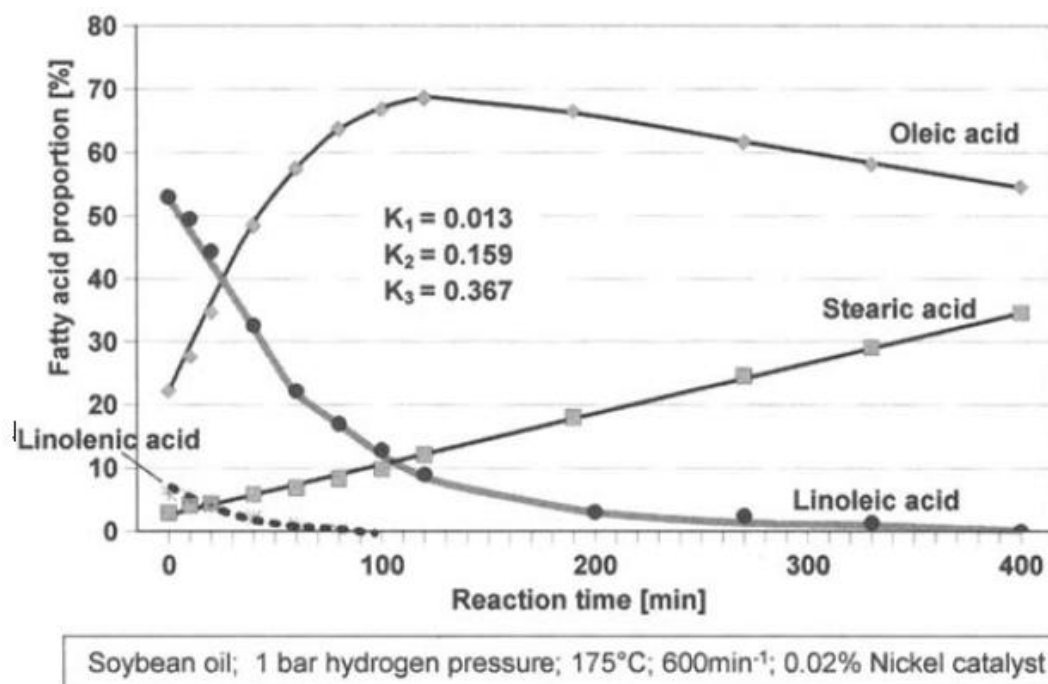
اسید لینولنیک  $\xrightarrow{K_1}$  اسید لینولئیک  $\xrightarrow{K_2}$  اسید اولئیک  $\xrightarrow{K_3}$  اسید استئاریک  
 $K_1$  و  $K_2$  و  $K_3$  ثابت های واکنش می باشند. البته بین این مراحل، ایزومرهای نیز ایجاد می شوند و مسیر نشان داده شده ساده ترین شکل می باشد.

SR (Selectivity ratio):

$$K_1 / K_2 = SR$$

$$K_1 / K_2 = \text{Linolenic SR}$$

در مورد روغن سویا که حاوی اسید لینولنیک می باشد، از قسمت اول واکنش بحث می شود اما در مورد سایر روغن ها از مرحله اسید لینولئیک بحث شده و بیشتر  $K_2$  و  $K_3$  مطرح می باشند.



**Fig. 6.103.** Change of  $C_{18}$  fatty acids during hydrogenation of soybean oil (after

مفهوم انتخابی بودن: اگر در یک واکنش  $SR = 50$  باشد بدین معنی می باشد که طی هیدروژناسیون صورت گرفته، تبدیل اسید لینولئیک به اسید اولئیک 50 برابر تبدیل اسید اولئیک به اسید استئاریک می باشد. اگر این نسبت صفر باشد یعنی انتخابی بودن صورت گرفته است و تمامی اسیدها به اسید استئاریک تبدیل شده اند. اگر نسبت یک باشد یعنی هر دو نسبت تبدیل برابر می باشند.

در هیدروژناسیون هدف این است که به شکل انتخابی عمل شود؛ یعنی تبدیل اسید لینولئیک به اسید اولئیک در حالی افزایش یابد که اسید اولئیک به اسید استئاریک تبدیل نشود. در شرایط هیدروژناسیون تجاری (فشار 50-100 psi و دمای 150-225 درجه سلسیوس)، انتخابی بودن (SR) بین 90-30 می باشد.

اگر هیدروژناسیون به شکل انتخابی عمل کند، اسید اولئیک بیشتری تولید شده که مطلوب تر می باشد. در مورد روغن سویا تبدیل اسید لینولئیک به اسید لینولئیک مهم بوده که توسط یک سری کاتالیزورهای خاص انجام می شود.

پارامترهای مؤثر در هیدروژناسیون:

دما، فشار، همزدن (Agitation) و غلظت کاتالیست از جمله پارامترهای مؤثر در هیدروژناسیون می باشند. شرایط هیدروژناسیون روی سه پارامتر سرعت هیدروژناسیون، ایزومریزاسیون (تشکیل ایزومر ترانس) و انتخابی بودن بررسی می شود.

- ۱- درجه حرارت: افزایش درجه حرارت در هیدروژناسیون منجر به افزایش سرعت هیدروژناسیون می شود. اثر درجه حرارت در تشکیل ایزومرها: هر چه درجه حرارت بالاتر رود، تشکیل ایزومر ترانس بیشتر می شود. اثر درجه حرارت بر انتخابگری: هرچه درجه حرارت بیشتر شود، انتخابگری هیدروژناسیون نیز بیشتر می شود. افزایش دما روی پارامترهای دیگری نیز مؤثر می باشد که از آن جمله می توان به افزایش حلالیت هیدروژن در روغن و کاهش ویسکوزیته روغن اشاره نمود. از آن جایی که واکنش ها در سطح کاتالیست انجام می شوند، با افزایش دما سرعت واکنش هایی که روی سطح کاتالیست رخ می دهند، افزایش می یابد.
- ۲- فشار: افزایش فشار در فرایند هیدروژناسیون منجر به افزایش مقدار هیدروژن در روغن می گردد. هیدروژن به درون کنورتور فرستاده شده و با افزایش هیدروژن، فشار افزایش می یابد. فشار بالا یعنی هیدروژن بیشتری به سیستم فرستاده می شود. اثرات فشار بالا عبارتند از: افزایش سرعت واکنش، افزایش مقدار هیدروژن در روغن، کاهش انتخابگری و کاهش ایزومر ترانس.
- ۳- Agitation: در حین انجام واکنش، عمل همزدن روغن و عوامل واکنش دهنده صورت می پذیرد. اثرات همزدن عبارتند از:
- الف- Agitate reaction mass: هیدروژناسیون علاوه بر این که یک واکنش شیمیایی می باشد، یک مرحله فیزیکی نیز دارد. این مرحله فیزیکی شامل انتقال جرم می باشد که واکنشگر باید روی سطح کاتالیست حرکت کند؛ از این رو برای انتشار گاز و روغن روی سطح کاتالیست، Agitation لازم می باشد.
- ب- کنترل درجه حرارت: همزدن باعث یکنواختی دما می شود.
- ج- همزدن، کاتالیست جامد را برای یکنواختی واکنش، به شکل معلق در می آورد. افزایش همزدن باعث افزایش سرعت واکنش، کاهش انتخابگری و کاهش ایزومریزاسیون (کاهش تشکیل ایزومر ترانس) می گردد.
- ۴- کاتالیست: در مورد کاتالیزور دو بحث مطرح می شود: الف- غلظت کاتالیست ب- نوع کاتالیست که در این جا بحث غلظت کاتالیست مطرح است. افزایش غلظت کاتالیست منجر به:
- الف- افزایش سرعت واکنش می شود اما این اثر تا حدی وجود دارد.
- ب- افزایش انتخابگری
- ج- افزایش ایزومریزاسیون

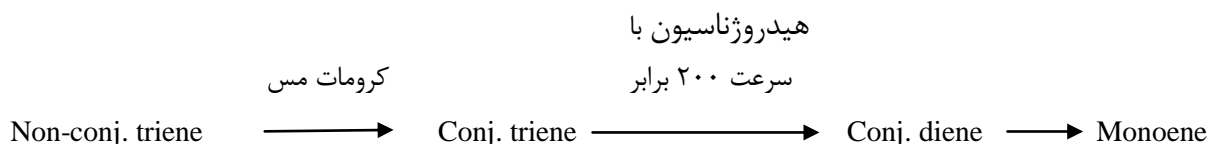


**TABLE 8** Effects of Processing Parameters on Selectivity and Rate of Hydrogenation

Processing parameter	SR	<i>Trans</i> acids	Rate
High temperature	High	High	High
High pressure	Low	Low	High
High catalyst concentration	High	High	High
High-intensity agitation	Low	Low	High

اثر نوع کاتالیست روی انتخابگری لینولنیک (Linolenic SR):

نوع کاتالیست روی انتخابگری لینولنیک (LnSR) مؤثر می باشد. در خصوص کاتالیزور نیکل، میزان انتخابگری لینولنیک بین ۲-۲/۳ است. زمانی که از کاتالیزور کرومات مس برای روغن سویا استفاده می شود، عدد LnSR به ۸-۱۲ افزایش می یابد. این کاتالیزور ابتدا اسید لینولنیک را به شکل مزدوج تبدیل می کند (Conjugate triene تولید می کند). سرعت هیدروژناسیون شکل مزدوج آن از مولکول غیر مزدوج، ۲۰۰ برابر بیشتر می باشد. البته کاتالیزور کرومات مس تشکیل ایزومرهای ترانس را نیز افزایش می دهد.



در مورد اسید اولئیک، مزدوج و غیر مزدوج مطرح نمی باشد.

Effect of substrate: ماده اولیه نیز مؤثر می باشد.

الف- Monoene isomers (یک پیوند دوگانه دارند): هر چه پیوند دوگانه به گروه کربوکسیل نزدیک تر باشد، سرعت هیدروژناسیون اندکی افزایش می یابد. به عنوان مثال، سرعت هیدروژناسیون در مورد اسید چرب ۱۸:۱ به شکل Cis ۱۵ بیشتر از اسید چرب ۱۸:۱ به شکل Cis ۹ می باشد. اسیدهای چرب ترانس نیز نسبت به اسیدهای چرب سیس، هیدروژناسیون کندتری دارند. در اثر هیدروژناسیون، ایزومر ترانس تولید می شود و از آن جایی که سرعت هیدروژناسیون اسید چرب ترانس کم تر است، در روغن باقی می ماند.

ب- Methyl octadecadienoates (دو پیوند دوگانه دارند): آزمایشات نشان داده اند که ایزومر cis ۹ و ۱۲ به علت گروه متیلی که بین دو پیوند دوگانه آن ها قرار گرفته است، نسبت به بقیه پیوندهای دوگانه

سرعت هیدروژناسیون بیشتری دارند. هرچه گروه متیل بین دو پیوند دوگانه بیشتر بوده و دو پیوند دوگانه از هم دورتر باشند، سرعت هیدروژناسیون کمتر می شود.

Trans-trans-diene: سرعت هیدروژناسیون آن ها نسبت به سیس و سیس کمتر می باشد.

ج- Conjugated double band: سرعت هیدروژناسیون در مورد پیوندهای دوگانه مزدوج، بیشتر می باشد. معمولاً در فرایند هیدروژناسیون، ۵۰-۹۰ درصد اسیدهای چربی که سه پیوند دوگانه مزدوج دارند، معمولاً به دلیل بالا بودن سرعت هیدروژناسیون به ترکیباتی با یک پیوند دوگانه (Monoene) تبدیل می شوند.

استثنائی در مورد کرومات مس وجود دارد. کرومات مس، Conjugated triene را به Conjugated diene و در نهایت Monoene تبدیل می کند اما در مورد بقیه ترکیبات سرعت واکنش به قدری بالا است که مستقیماً به Monoene تبدیل می شوند. به همین نسبت تری گلیسریدهایی که دارای اسیدهای چرب مزدوج هستند، سرعت واکنش بالاتری دارند.

#### Suggested hydrogenation conditions with nickel catalyst

شرایط پیشنهادی هیدروژناسیون با کاتالیست نیکل:

Hydrogenation	فشار (psi <sub>g</sub> )	کاتالیست	دما (درجه سلسیوس)
Selective	۵-۱۴	۰/۰۵ درصد	۱۷۷
Non selective	۵۰	۰/۰۵ درصد	۱۲۱

هیدروژناسیون عملی

تجهیزات هیدروژناسیون:

سیستم های مورد استفاده به شکل غیر مداوم و مداوم می باشند. برخلاف فرایندهای دیگر که سیستم مداوم متداول می باشد، در مورد هیدروژناسیون، معمولاً از سیستم های غیر مداوم استفاده می شود. در سیستم های غیر مداوم، کنترل بیشتر بوده و می توان برای روغن های مختلف از آن ها استفاده کرد.

در روش غیر مداوم، روغن در اتمسفری از هیدروژن فرستاده می شود که خیلی متداول نیست؛ سیستم این فرایند را اصطلاحاً Wibuschewitsch می نامند. در روش غیر مداوم بیشتر از سیستم Norman استفاده می شود. در این سیستم، هیدروژن به شکل حباب هایی به درون روغن فرستاده می شود. سیستم Norman به دو شکل Recirculation system و Dead-end system انجام می شود.

الف- Recirculation system: معمولاً از این روش کمتر استفاده می شود. روغن و کاتالیست مخلوط شده و وارد محفظه مرتفع هیدروژناسیون می شوند. هیدروژن از بالای این محفظه در قسمت جانبی خارج شده و مجدداً در سیستم سیرکوله می شود. البته قبل از استفاده، هیدروژنی که مجدداً سیرکوله شده با عبور از

محفظه هایی خالص می گردد. به علت سیرکوله مجدد هیدروژن، برج هیدروژناسیون را طویل (برای افزایش زمان تماس) در نظر می گیرند. عمل سیرکولاسیون تا رسیدن به حد مطلوب ادامه می یابد.

ب- Dead-end system: محفظه ای که هیدروژناسیون در آن صورت می گیرد را کنورتور (Convertor) یا Reactor) می گویند. نسبت به سیستم قبلی ارتفاع کمتری داشته و دارای کویل هایی جهت گرم و سرد کردن و پره هایی برای همزدن می باشد. در این سیستم مقدار معینی هیدروژن به درون کنورتور فرستاده شده تا فرایند هیدروژناسیون صورت پذیرد. در این روش سیرکولاسیون انجام نمی شود. روغن و کاتالیست در مخزنی مخلوط شده و سپس وارد کنورتور می شوند. قبل از فرستادن هیدروژن، مخلوط تحت خلأ ۲۸ اینچ جیوه هواگیری می شود. در همین حین درجه حرارت به ۱۳۰ درجه سلسیوس رسیده و عمل گرم کردن صورت می گیرد. در مرحله بعد خلأ قطع شده و گاز هیدروژن وارد می شود تا به فشار مورد نظر برسد. شرایط این سیستم، فشار ۵۰-۱۰ psi<sub>g</sub> و درجه حرارت ۲۲۵-۱۵۰ درجه سلسیوس می باشد. سپس ۲-۳ ساعت فرصت داده می شود تا هیدروژناسیون تکمیل شود.

از آن جایی که هیدروژناسیون فرایندی گرمازاست، برای کنترل درجه حرارت، کویل های درون کنورتور عمل سرد کردن را انجام می دهند. پس از ۳-۴ ساعت با انجام آزمایشاتی مانند اندازه گیری ضریب شکست، فرایند خاتمه یافته و خلأ برقرار می شود. روغن تا دمای ۸۰-۷۰ درجه سلسیوس سرد می شود و سپس به فیلتر پرس فرستاده شده تا کاتالیزور از آن جدا گردد.

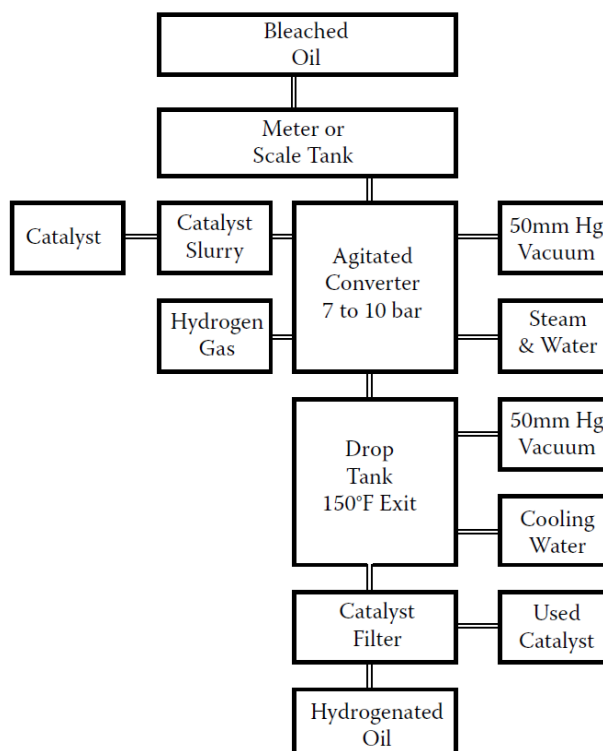


Figure 2.6 Dead-end batch hydrogenation process flow.

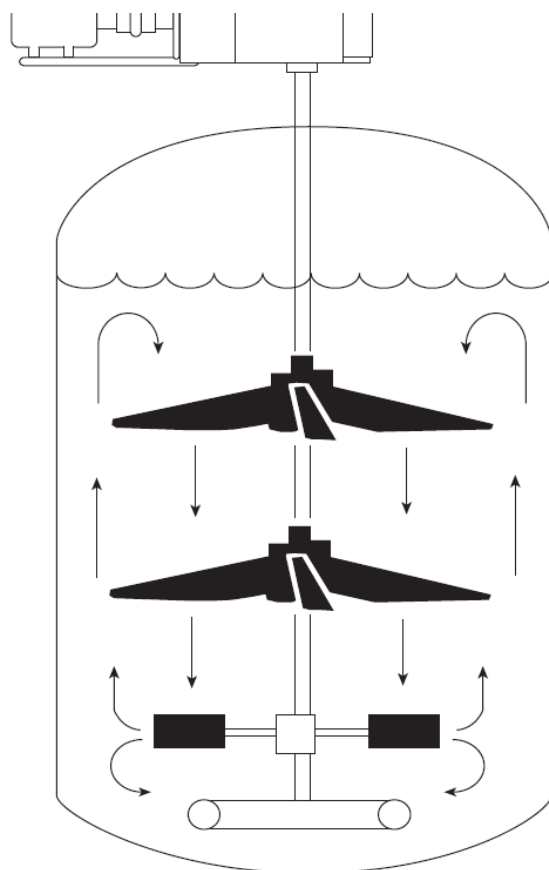


Figure 2. Improved hydrogenation design.

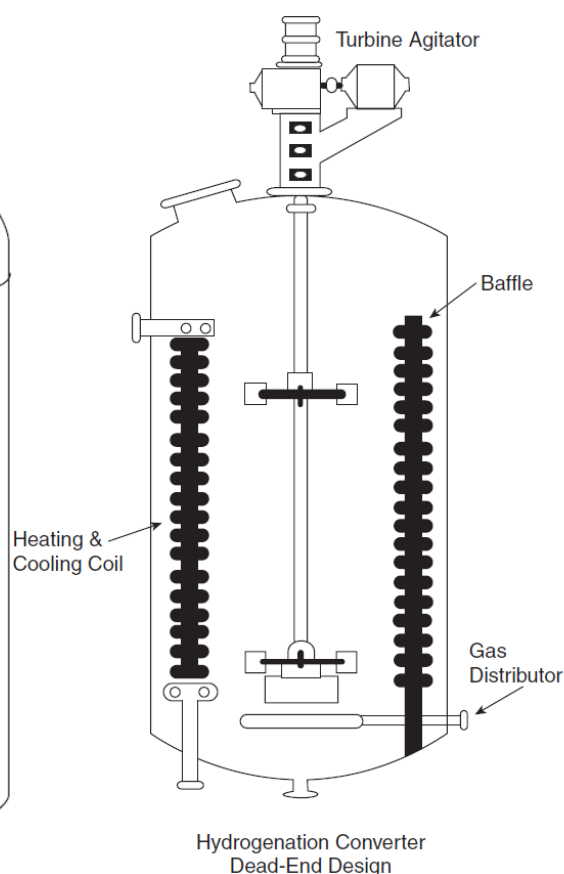


Figure 1. Hydrogenation converter.

مزایای روش مداوم عبارتند از:

۱- از نظر فاکتور اقتصادی: چون در روش مداوم از تبادل کننده های حرارتی استفاده می شود، در مصرف انرژی صرفه جویی می شود. در تبادل کننده های حرارتی می توان از روغن های ورودی و خروجی برای سرد و گرم کردن استفاده نمود.

۲- میزان انرژی مصرف شده ثابت و معین می باشد.

۳- میزان ماده اولیه ورودی به سیستم ثابت و معین است.

۴- میزان خروجی چربی هیدروژنه شده ثابت می باشد.

۵- کیفیت ثابتی در محصول وجود دارد اما در سیستم غیر مداوم، از بچی به بچ دیگر کیفیت تغییر می کند.

۶- هزینه کارگری کمتر بوده و سیستم تقریباً به شکل اتوماتیک انجام می شود.

از جمله معایب سیستم مداوم می توان به موارد زیر اشاره نمود:

الف- انعطاف پذیری سیستم کم بوده و برای روغن های مختلف نمی توان از آن استفاده کرد.

ب- میزان انتخابگری روش مداوم پایین تر است.

سه روشی که در آن‌ها از سیستم مداوم استفاده می‌شود عبارتند از: Lurgi، Buss و Dravo-king. Lurgi process: این سیستم برای هیدروژناسیون اسیدهای چرب به کار می‌رود. ماده اولیه (روغن و هیدروژن) و کاتالیست با هم مخلوط شده و به وسیله مبدل حرارتی گرم می‌شوند. سپس مخلوط وارد برج هیدروژناسیون شده و در نهایت روغن هیدروژنه شده خارج می‌شود. در صورت لزوم، مجدداً هیدروژن به سیستم برگردانده می‌شود.

Buss process (Loop reactor): در این سیستم، محفظه هیدروژناسیون به شکل Loop می‌باشد. روغن و کاتالیست مخلوط می‌شوند، وارد محفظه لوله ای شکل هیدروژناسیون شده و سپس هیدروژن به آن‌ها اضافه می‌شود. این محفظه به شکل حلقه بوده و حالت Loop دارد؛ مواد در این حلقه جریان می‌یابند تا فرایند کامل شود. البته در این سیستم‌ها می‌توان از چند Loop reactor نیز استفاده نمود. برای این که سیستم به شکل مداوم باشد، ابتدا مواد وارد راکتور ۱ و سپس وارد راکتور ۲ شده تا فرایند کامل شود.

Dravo-king process: در این سیستم، روغن و کاتالیست قبل از ورود به محفظه راکتور، یک مرحله هواگیری تحت خلأ (Vacuum deaerator) را گذرانده و بعد به وسیله مبدل حرارتی به درجه حرارت مورد نظر جهت هیدروژناسیون می‌رسند. سپس مخلوط وارد مسیر لوله ای شده و هیدروژن هم اضافه می‌شود. هیدروژنه شدن در راکتورهای لوله ای که به شکل مارپیچ می‌باشند، صورت می‌گیرد. سپس روغن سرد شده و فیلتر می‌گردد.

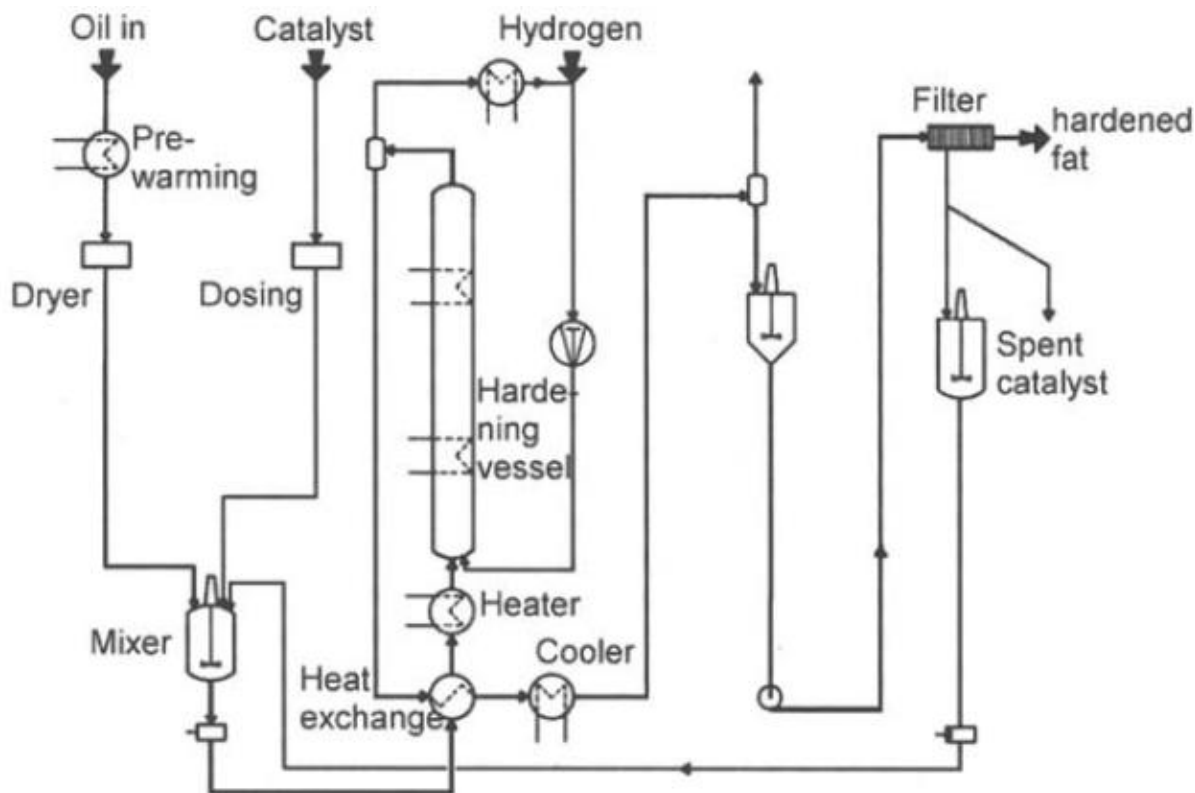


Fig. 6.142. Continuous hardening plant (courtesy of Lurgi, Frankfurt)

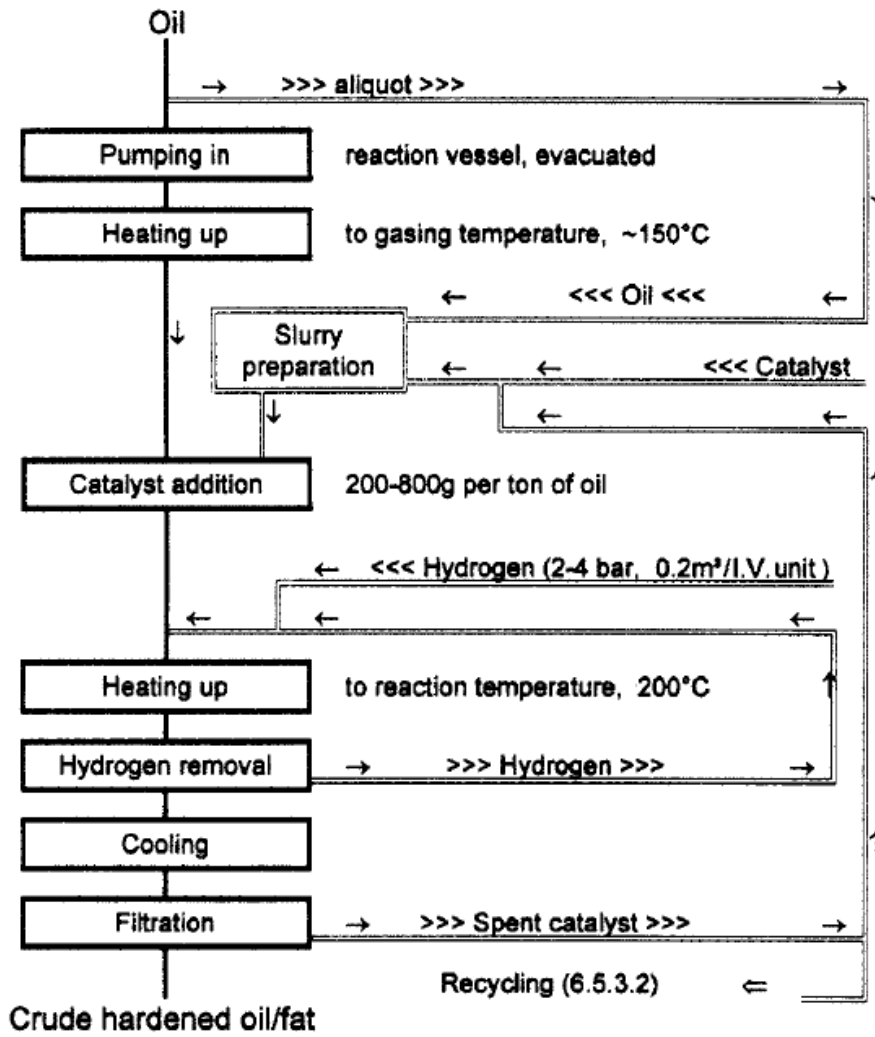


Fig. 6.139. Processing flow chart of hardening.

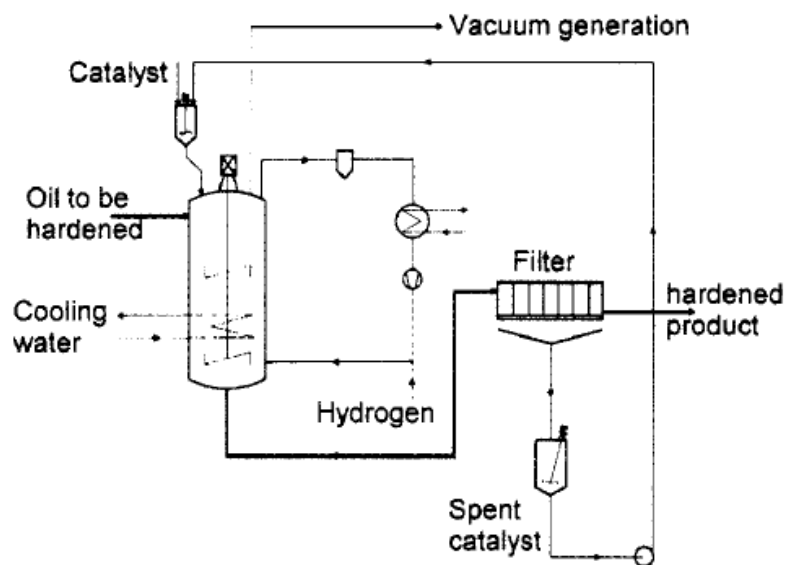


Fig. 6.140. Schematic plant for the dead end process with external hydrogen circulation (after DGF 1977).

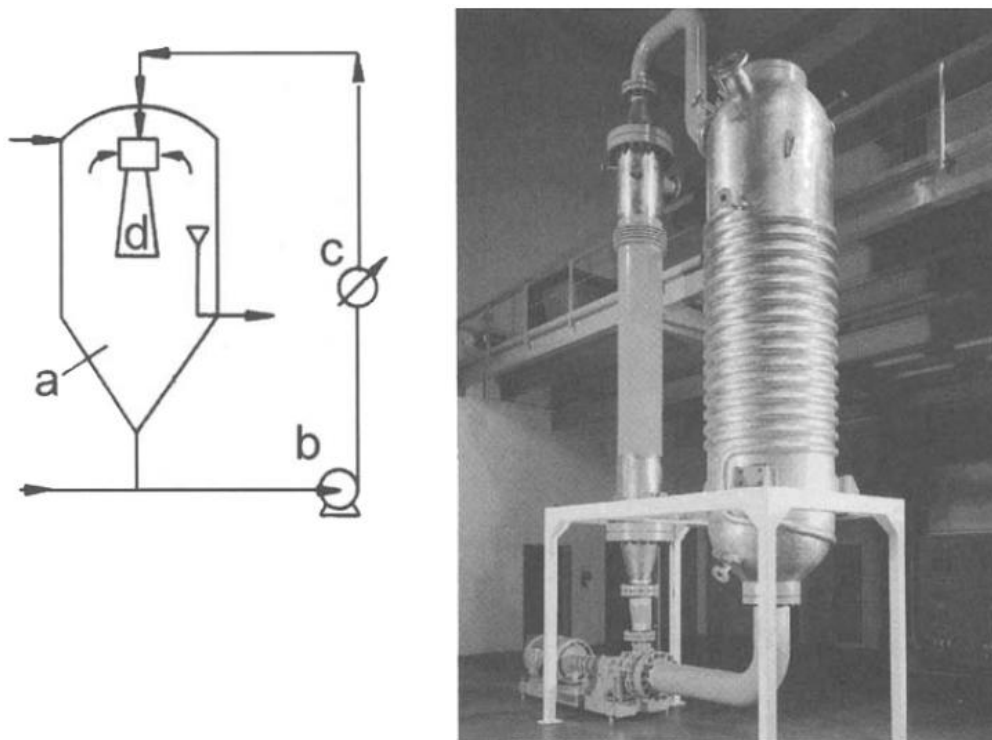


Fig. 6.141. Loop reactor (courtesy of Buss AG, Basel).

حذف فلزات از روغن هیدروژنه شده:

پس از هیدروژناسیون، مرحله دیگری برای خروج فلزات از روغن هیدروژنه شده انجام می شود که Post bleach یا رنگبری ملایم یا ثانویه نامیده می شود. اساس این مرحله مانند رنگبری است. خاک رنگبر به میزان ۰/۱-۰/۲ درصد در درجه حرارت ۱۸۰ درجه فارنهایت به روغن اضافه می شود. هدف اصلی از اضافه کردن خاک رنگبر در این مرحله، حذف باقیمانده فلزات از روغن می باشد. البته می توان از Metal scavenger نظیر اسید سیتریک که باقیمانده ذرات نیکل ورودی به روغن هیدروژنه شده را خارج می کند نیز استفاده نمود. همچنین، اسید سیتریک را می توان به عنوان آنتی اکسیدان بعد از مرحله بوگیری به روغن اضافه نمود.

اثرات هیدروژن دهی بر روغن (خصوصیات چربی هیدروژنه شده):

۱- عدد یدی را کاهش می دهد.

روغن های مختلف با یک عدد یدی ثابت، Solid Fat Index (نسبت جامد به مایع: SFI) مختلفی دارند. همچنین یک روغن با اعداد یدی متفاوت نیز SFI متفاوتی دارد.

۲- ضریب شکست را کاهش می دهد. ضریب شکست با عدد یدی متناسب می باشد. هرچه عدد یدی بیشتر باشد، ضریب شکست نیز بیشتر می شود. بسته به این که چه عدد یدی و نقطه ذوبی مدنظر باشد، ضریب شکست کنترل می شود.

۳- پایداری در برابر اکسیداسیون افزایش می یابد.

البته هیدروژناسیون روی پارامترهای دیگری مانند نقطه ذوب، قوام (قوام روغن مایع تغییر کرده و شبیه به روغن جامد می شود) و SFI نیز موثر است. به شکل کلی، هیدروژناسیون باعث کاهش عدد یدی و ضریب شکست و افزایش نقطه ذوب و SFI می شود. روغن را در محدوده خاصی حرارت داده و بسته به منحنی هایی که بر اساس رفتار ذوبی نشان می دهد، از آن در مصارف مختلف استفاده می شود. برای کیک و کلوچه، روغن جامد بهتر بوده چون هواپذیری بیشتری دارد. البته از مخلوط روغن مایع و جامد نیز می توان استفاده کرد.

تئوری کاتالیست:

کاتالیست ها سرعت واکنش را تغییر می دهند اما خود وارد واکنش نمی شوند. کاتالیست ها به شکل خود احیا (Self regenerative) بوده و پس از انجام واکنش بازیافت می شوند. البته در هیدروژناسیون از کاتالیست های نامتجانس (Heterogeneous) استفاده می شود؛ این بدان معناست که کاتالیزور و واکنشگرها در فازهای فیزیکی متفاوتی قرار دارند (کاتالیست جامد، روغن مایع و هیدروژن گازی شکل).

واکنش ها به شکل سطحی هستند؛ چون کاتالیست جامد است، واکنش در سطح انجام می شود. فعال بودن سطح کاتالیست مهم می باشد. یکی از تئوری های مطرح در این زمینه، تئوری Active spots است؛ بایستی نقاط فعال در سطح کاتالیست وجود داشته باشند. وجود این نقاط فعال به موارد زیر بستگی دارد:

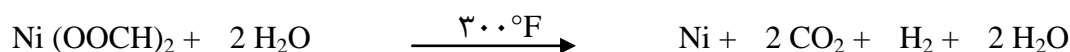
الف- درجه غیر اشباعیت (Degree of unsaturation): اتم هایی که روی سطح کاتالیست هستند نسبت به اتم های مجاور، اتصالی نداشته باشند.

ب- درجه آزادی (Released from their neighboring atom): اتم ها روی سطح کاتالیست آزاد بوده و اتصالی نداشته باشند.

اگر Order of activity از ۱ تا ۴ شماره گذاری گردد. ۱، یک اتصال و ۲، دو اتصال با همسایه داشته و ۳ و ۴ اتصال بیشتری دارند. درجه فعالیت به آزادی اتم ها بستگی دارد. حالتی که یک اتصال با همسایه دارد (کمترین اتصال)، بیشترین فعالیت را دارا می باشد. البته کاتالیست از ابتدا فعال نبوده بلکه باید اتم ها را آزاد نمود تا کاتالیست فعال شود. کرومات نیکل، فرمات نیکل، هیدروکسید نیکل و آلیاژ آلومینیومی نیکل شکل های مختلف نیکل می باشند که باید احیا شده و به شکل فلز فعال در آیند تا بتوان از آن ها در هیدروژناسیون استفاده کرد. نیکل پس از احیا شدن خیلی فعال بوده و باید در پوششی از روغن قرار گیرد تا در معرض هوا نباشد. روش های احیا کردن به دو شکل مرطوب و خشک می باشند.

۱- Wet reduced catalyst:

هیدروکسید نیکل و یا کربنات نیکل با اسید فرمیک به شکل فرمات نیکل در می آیند. در مرحله احیا، فرمات نیکل حرارت داده می شود. اساس واکنش به شکل زیر می باشد:





در روش مرطوب از یک سری مخزن های مجهز به همزن و سیستم گرم کننده استفاده می شود. در مرحله احیا و در حضور روغن، فرمات نیکل را حرارت داده تا احیا گردد. طی این مرحله از جریان گاز هیدروژن استفاده می شود تا ترکیباتی که در اثر تجزیه حرارتی ایجاد شده، خارج شوند. بنابراین در اثر این واکنش و حرارت اعمال شده، نیکل فلزی تولید می شود و به شکل فعال در می آید. پس از مرحله احیا به آن ها خاک های سیلیسی به عنوان کمک فیلتر اضافه می شود، سپس محتویات فیلتر شده و روغن تعویض می گردد. پس از مرحله احیا، بایستی کاتالیست همواره درون روغن قرار داشته باشد تا در مجاورت هوا قرار نگیرد. میزان فرمات نیکل مصرفی یک قسمت در مقابل ۴-۲ قسمت روغن می باشد.

اندازه ذرات نیکل بسیار ریز (کلوئیدی) می باشد. مهمترین مشکل روغن پس از هیدروژناسیون، باقی ماندن کاتالیست در روغن بوده که باعث ایجاد مشکلاتی در فیلتر کردن روغن می شود. البته با انجام مرحله Post bleach می توان کاتالیست باقی مانده را از روغن خارج نمود.

## ۲- Dry-reduced catalyst:

از روش های رسوبی (Precipitation) استفاده می شود. در این روش از سولفات نیکل و نیترات نیکل استفاده می شود. این ترکیبات را با مواد قلیایی مانند سود، آمونیاک، کربونیت سدیم و بی کربنات سدیم مخلوط کرده و رسوب می دهند. رسوبات حاصل در صورت استفاده از سود، هیدروکسید نیکل و در صورت استفاده از کربنات، کربنات نیکل می باشد. رسوب گذاری روی خاک های رنگبر انجام می شود. در این جا فعالیت به روش رسوب گذاری بستگی دارد؛ مرحله رسوب گذاری روی فعالیت کاتالیزور، از نظر درجه حرارت و میزان مواد قلیایی استفاده شده مؤثر می باشد. مرحله احیا در روش خشک در حضور روغن انجام نمی شود بلکه رسوبات، خشک شده و آسیاب می شوند. سپس در تانک هایی به آن ها حرارت داده می شود و جریانی از گاز هیدروژن در مرحله احیا برقرار شده تا گازهای احتمالی خارج شوند. پس از مرحله احیا، کاتالیست خیلی فعال بوده و در نتیجه پس از آن، کاتالیست را در پوشش روغن قرار می دهند؛ یعنی روغن اضافه می شود تا کاتالیست در حضور هوا قرار نگیرد و غیر فعال نشود. احیا، کاتالیست را فعال می کند.

مواد غیر فعال کننده کاتالیست (Catalyst poisoning):

ناخالصی هایی وجود دارند که روی کاتالیست ها مؤثر می باشند. منشأ این ناخالصی ها عبارتند از:

۱- ناخالصی های موجود در گاز هیدروژن (Gaseous poisons): مهمترین آن ها شامل ترکیبات سولفوری (سولفید هیدروژن)، دی سولفید کربن، دی اکسید سولفور و اکسی سولفید کربن می باشند. ترکیبات سولفوری مهمترین غیر فعال کننده ها هستند زیرا اثر آن ها به شکل Irreversible poisoning می باشد؛ وجود آن ها باعث می شود که کاتالیست به شکل غیر قابل برگشتی، غیر فعال گردد. البته فرایند سولفورگیری در مراحل اولیه تولید هیدروژن انجام می شود.

مونوکسید کربن، ناخالصی دیگر موجود در گاز هیدروژن بوده که به شکل Reversible poisoning (برگشت پذیر) می باشد. اگر در سیستم، خلأ و هواگیری به درستی اعمال شده باشد، این ترکیب خارج می شود.

مونوکسیدکربن اثر سمیت دارد اما تا حدودی با اعمال خلأ می توان آن را خارج کرد. البته اثر دمایی هیدروژناسیون نیز مهم بوده و هرچه دما بالاتر رود، اثر سمیت این ترکیب کمتر می شود. دی اکسیدکربن، نیتروژن و متان اثر سمیت ندارند اما ناخالصی هایی هستند که گاز را رقیق کرده و می توانند به شکل جزئی روی واکنش هیدروژناسیون مؤثر باشند. این ترکیبات اغلب در سر فضای راکتورها جمع شده که پس از مدتی آن ها را Vent می کنند. این ترکیبات روی کاتالیست اثر ندارند و تنها گاز را رقیق می کنند.

۲- ترکیباتی که در روغن ها وجود دارند (Poisons in the oil):

مهمترین آن ها، ترکیبات فسفاتیدی می باشند که برای جداسازی آن ها یک مرحله صمغ گیری انجام می شود. اگر این ترکیبات حذف نشوند روی هیدروژناسیون مؤثر می باشند. البته ترکیبات دیگری نیز در روغن وجود دارند که روی هیدروژناسیون مؤثر می باشند، مانند:

Poison	Common source
سولفور	منداب و روغن دریایی
فسفر	Rapeseed و سویا
برومین	منابع دریایی
نیتروژن	گوشت و منابع دریایی

بعضی از ترکیبات (ناخالصی ها) موجود در روغن ها در حین فرایند به وجود می آیند مانند ترکیبات صابونی که در فرایند تصفیه قلیایی ایجاد می شوند. مقداری صابون طی فرایند تصفیه قلیایی در روغن ایجاد می شود که به طور عمده به وسیله خاک رنگبر از روغن جدا می شود اما اگر صابون در روغن باقی بماند می تواند کاتالیست را غیر فعال کند. از این رو باید میزان صابون کاملاً پایین آورده شود. یکی از آزمایشات انجام شده، آزمایش اندازه گیری صابون بوده که باید از نظر کمی پایین باشد.

از دیگر کاتالیست ها می توان به موارد زیر اشاره نمود:

۱- آلیاژ نیکل-آلومینیوم (Nickel alloy catalyst):

این کاتالیست با سود در دمای ۱۲۱-۱۱۸ درجه سلسیوس حرارت داده می شود تا نیکل، آزاد شود و به شکل فلزی در می آید (مرحله احیا انجام می شود). ترکیبات دیگر با شستشوی متوالی خارج شده و سپس نیکل به همراه روغن فیلتر می گردد. برای فیلتر کردن از خاک های کمک فیلتر (خاک کیزلگور (Kieselguhr)، فسیل یا دیاتومه) استفاده می شود و سپس عمل خشک کردن صورت می گیرد. بنابراین بدین شکل کاتالیست احیا شده و از آن استفاده می شود. البته کاربرد این کاتالیزور برای هیدروژناسیون روغن های خوراکی کم بوده و بیشتر برای هیدروژناسیون اسیدهای چرب به کار می رود. میزان انتخابگری آن کم می باشد.

## ۲- Metals other than nickel as catalyst

الف- Nickel-silver: انتخابگری لینولنیک آن ۱۰-۵ بوده اما به اندازه کاتالیست های قبلی متداول نیست.

ب- کرومات مس: این کاتالیست برای سویا استفاده می شود و انتخابگری لینولنیک آن ۱۳-۸ می باشد.

ج- پالادیوم: این کاتالیست خیلی قوی بوده و از نیکل فعال تر می باشد. برای هیدروژناسیون روغن ها و چربی ها از این کاتالیست استفاده نمی شود چون گران قیمت است.

بوگیری (Deodorization):

در این فرایند با استفاده از خلأ بالا و دمای بالا، یک سری ترکیبات خارج می شوند. بیشترین خلأ در سیستم های بوگیری اعمال می شود. فشار خلأ در حد چند میلی متر جیوه می باشد. درجه حرارت در این فرایند بالا (۲۷۴-۲۰۰ درجه سلسیوس) می باشد اما به کارگیری خلأ بالا (فشار پایین) باعث محافظت روغن در برابر اکسیداسیون می شود. از آن جا که در این سیستم مقداری بخار زنده فرستاده می شود، روغن در معرض بخار می باشد اما به کارگیری خلأ بالا از واکنش های هیدرولیز جلوگیری می کند. فشار پایین باعث جلوگیری از اکسیداسیون و هیدرولیز روغن داغ شده و میزان بخار زنده مورد نیاز را نیز کاهش می دهد. هرچه خلأ بیشتر باشد، میزان بخار زنده استفاده شده کمتر می شود. فشار بخار، نزدیک به فشار بخار اسید چرب فرار می باشد. اندیس مطلوبیت بوگیری، میزان درصد اسید چرب آزاد بوده که با بوگیری به ۰/۰۳-۰/۰۱ درصد می رسد. ترکیباتی که طی بوگیری کاهش می یابند عبارتند از:

۱- اسید چرب آزاد: میزان اسید چرب آزاد در فرایند بوگیری به ۰/۰۳-۰/۰۱ درصد می رسد.

۲- آلدئیدها، کتون ها، الکل ها، هیدروکربن ها و ترکیبات ناشی از تجزیه هیدروپراکسیدها و رنگدانه ها: معمولاً غلظت این مواد کمتر از ۱۰۰۰ ppm بوده و اگر فرایند به خوبی انجام شود، میزان آن ها به کمتر از ۲۰۰ ppm می رسد. اهمیت جداسازی این ترکیبات نامطلوب عبارت است از: بعضی از این ترکیبات طعمی، آستانه چشایی پایینی دارند و بعضی در حد ۱-۳۰ ppm قابل تشخیص می باشند. ترکیب آلدئیدی Decadienal، میزان آستانه چشایی خیلی پایینی (۰/۵ ppb) دارد؛ اگر این میزان در روغن باشد قابل تشخیص می باشد (در غلظت خیلی کم قابل تشخیص است). از این رو مهم است که این ترکیبات کاهش یابند (ترکیبات طعمی باید کاهش یابند).

۳- مواد غیر صابونی: این مواد در اثر فرایند بوگیری به میزان ۶۰ درصد کاهش می یابند.

TABLE 3. Effects of Processing Steps on Content of Minor Compounds in Expelled Soybean Oil.

Oil Sample	Chlorophylls (ppm)	Free Fatty acid (%)	Peroxide Value (meg/kg)	Tocopherol (ppm)
Crude extracted-expelled	0.42	0.16	0.10	1516
Degummed	0.40	0.15	8.24	1477
Refined	0.32	0.08	7.02	1430
Bleached	0.00	0.08	1.58	1236
Deodorized	0.00	0.03	0.00	790

تأثیر متغیرهای بوگیری:

الف- تأثیر درجه حرارت: این فرایند در درجه حرارت بالا (۲۷۴-۲۰۰ درجه سلسیوس) انجام می شود که دارای اثرات زیر می باشد:

۱- هرچه درجه حرارت بوگیری بیشتر شود، زمان بوگیری کمتر می شود. فرایند بوگیری اعمال شده برای روغن سویا، مدت زمان بوگیری ۳۰-۱۵ دقیقه و درجه حرارت ۲۷۴ درجه سلسیوس می باشد.

۲- در درجه حرارت های بالاتر، میزان بخار زنده ای (Stripping steam) که در مرحله بوگیری به درون روغن فرستاده می شود (که به فراریت مواد و خروج آن ها کمک می کند)، کمتر می شود.

۳- دمای بالا (۲۷۴-۲۰۰ درجه سلسیوس) در مرحله بوگیری یک اثر رنگبری حرارتی (Heat bleaching) دارد که بر اثر آن رنگدانه ها شکسته می شوند و روغن بوگیری شده رنگ روشن تری دارد.

۴- دمای بالا موجب تجزیه ترکیبات پراکسید می شود. پراکسیدها در درجه حرارت های بالا تجزیه می شوند. ترکیبات پراکسیدی معیار مناسبی برای روغن های سرخ کردنی نمی باشند زیرا در اثر حرارت بالا شکسته شده و با اعمال حرارت، میزان آن ها کمتر می شود. اندیس به کار رفته برای روغن های سرخ کردنی، ترکیبات قطبی بوده که اگر میزان آن ها ۲۷ درصد یا بیشتر باشد، آن روغن غیر قابل مصرف می باشد. نقطه دود در روغن های سرخ کردنی حائز اهمیت بوده و باید کمتر از ۱۷۰ درجه سلسیوس باشد. البته رنگ تیره و ویسکوزیته بالا نیز از اندیس های روغن سرخ کردنی می باشند.

۵- درجه حرارت بالا باعث شکسته شدن کمپلکس های فلزی و خروج آن ها از حالت کمپلکس گردد.

ب- تأثیر خلأ:

خلأ پارامتر بسیار مهمی بوده و تأثیرات آن به شرح زیر می باشند:

مقدار بخار زنده (Stripping steam) با فشاری که به شکل مطلق در سیستم وجود دارد، رابطه مستقیم دارد. هرچه فشار کمتر باشد، خلأ بیشتری اعمال شده و در نتیجه میزان بخار کمتری نیاز می باشد (البته درصدی هم برای به هم زدن و Agitation روغن و مقداری هم برای خارج کردن ترکیبات فرار مصرف می شود). از سیستم های steam ejector (با عبور بخار، خلأ ایجاد می شود) ۳-۴ مرحله ای استفاده می شود. در سیستم های ۳ مرحله ای، خلأ ۶ میلی متر جیوه و ۴ مرحله ای، ۱-۳ میلی متر جیوه تأمین می شود. هرچه فشار پایین تر باشد، زمان بوگیری کمتر می شود، هیدرولیز کمتر صورت می گیرد و افت روغن کاهش می یابد.

طراحی دستگاه های بوگیری:

موادی که در ساخت این دستگاه ها استفاده می شوند (Material of construction):

به دلیل اعمال خلأ بالا، دستگاه ها باید از جنس مقاوم (استیل ضد زنگ یا نیکل) ساخته شوند. فعالیت فلزات نسبت به اکسیداسیون بر اساس افزایش فعالیت به صورت زیر می باشند:

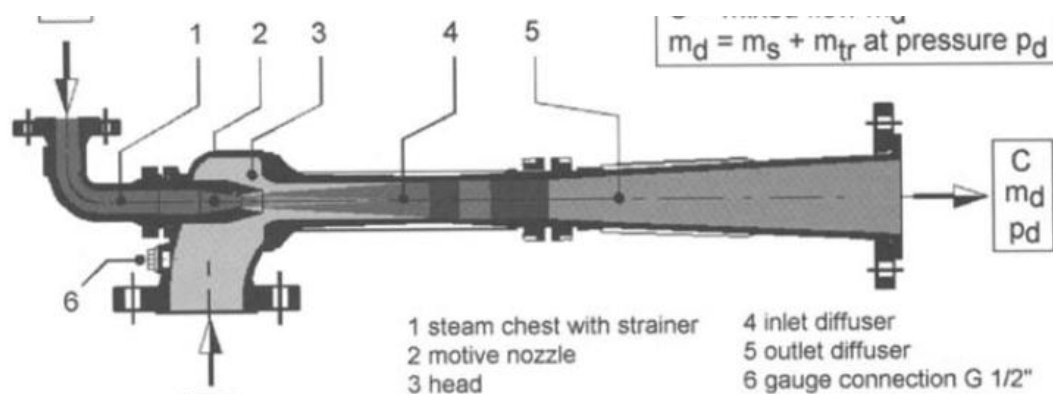
Al, Ni, 316 Stainless, 304 Stainless, Mild steel, Cu  
 بیشترین فعالیت کاتالیزوری  $\longrightarrow$  افزایش فعالیت کاتالیزوری نسبت به اکسیداسیون

:Modern deodorization

امروزه در ساخت دستگاه های بوگیری مدرن معمولاً از آلیاژ ۳۰۴ استفاده می شود. در ساخت دستگاه هایی که عمل تصفیه و بوگیری را انجام می دهند (Physical refining and deodorization) به دلیل بالا بودن میزان اسیدهای چرب آزاد، از آلیاژ ۳۱۶ استفاده می شود.

تجهیزات مورد نیاز برای تولید خلأ:

از جت های ۳-۴ مرحله ای که با عبور آب یا بخار، خلأ ایجاد می کنند، استفاده می شود. معمولاً خلأ تولیدی در این سیستم ها حدود ۳-۶ میلی متر جیوه می باشد.



گرم کردن روغن:

درجه حرارت در این سیستم بالا (۲۷۴-۲۴۹ درجه سلسیوس) بوده و به دلیل بالا بودن درجه حرارت نمی توان از بخار استفاده کرد. اگر درجه حرارت ۱۸۵ درجه سلسیوس مدنظر باشد، باید از بخار ۱۵۰ psi (۱۰/۵ Kg/cm<sup>2</sup>) استفاده کرد. دمای ۲۷۴ درجه سلسیوس در مرحله بوگیری تقریباً معادل ۹۰۰ psi<sub>g</sub> (۶۵ Kg/cm<sup>2</sup>) بوده که فشار بالایی می باشد. بنابراین از سیستم های Dowtherm و یک سری مواد مانند ترکیبات دی فنیل یا اکسید دی فنیل برای انتقال حرارت استفاده می شود. البته در کارخانه های روغن به جای این ترکیبات از روغن معدنی استفاده می شود. این محیط ها در فشار ۱۶ psi<sub>g</sub> (۱/۱ Kg/cm<sup>2</sup>)، روغن را تا دمای ۲۶۰ درجه سلسیوس گرم می کنند.

سرد کردن روغن:

ابتدا تبادل حرارتی بین روغن ورودی و خروجی انجام شده که در نتیجه، روغن ورودی گرم و روغن خروجی سرد می شود. روغن خروجی با سیستم های دیگر سردتر می شود. در ادامه دمای روغن ورودی افزایش می یابد؛ دمای روغن غیر هیدروژنه شده (روغن مایع) به ۳۸-۴۹ درجه سلسیوس و دمای روغن هیدروژنه شده (روغن جامد) به ۶۶ درجه سلسیوس افزایش می یابد. در نهایت هر دو روغن به شکل مایع در می آیند (چون روغن هیدروژنه شده نقطه ذوب بالاتری دارد از درجه حرارت بالاتری استفاده می شود). روغن خروجی به دمای بوگیری رسیده و خارج می شود.

محافظت روغن در برابر اکسیداسیون:

فرایندهایی روی روغن انجام می شوند تا روغن را در برابر اکسیداسیون محافظت کنند. از جمله این فرایندها، هواگیری می باشد. قبل از این که روغن به دمای بوگیری برسد، هواگیری شده تا اکسیژن محلول در روغن تحت خلأ خارج شود. به منظور جلوگیری از نفوذ اکسیژن به روغن، کل سیستم بوگیری از نظر درز بندی باید به گونه ای باشد که هوا نتواند وارد شود. این درزبندی هم از نظر اکسیداسیون و هم از نظر شکسته شدن خلأ مهم می باشد.

Treatment of stripping steam

در سیستم بوگیری از مقداری بخار به شکل زنده استفاده می شود؛ در سیستم غیر مداوم، بخار به شکل فوق اشباع بوده اما در سیستم مداوم، الزامی به فوق اشباع بودن بخار نمی باشد. مقدار بخار حدود ۰/۵ تا ۳/۱ درصد می باشد که باعث جبران افت دمای روغن به میزان ۱۰-۵ درجه سلسیوس می شود. چون از بخار زنده به شکل مستقیم استفاده می شود، بایستی خشک و عاری از رطوبت بوده تا هیدرولیز صورت نگیرد. همچنین بخار زنده بایستی فاقد اکسیژن باشد. آبی که در دستگاه بویلر برای تأمین بخار استفاده می شود، باید هواگیری شده تا اکسیژن آن خارج گردد. همچنین این آب باید فاقد نمک های معدنی کم مقدار باشد. اگر آب حاوی مواد معدنی باشد، در بخار تولیدی نیز این مواد یافت می شوند.

Recovery of deodorizer distillate

بخار و ترکیبات فرار خروجی از سیستم بوگیری به وسیله سیستم Scrub cooler (سیستم سرد کننده ای که بخار را تقطیر می کند)، کندانس (مایع) شده و بازیافت می گردند. بخار خروجی از محفظه های تحت خلأ وارد سیستم سرد کننده (Scrub cooler) می شود. این بخارها از ستون هایی عبور داده می شوند. ضمن عبور بخارها از این مسیر، معمولاً مواد تقطیر شده روی آن ها اسپری شده تا آن ها را سرد و کندانس نمایند. مواد تقطیر شده در قسمت پایین این محفظه ها جمع آوری می شوند. از این ترکیبات تقطیر شده می توان در تولید فرآورده های اسید چرب استفاده کرد. توکوفرول و استرول از دیگر ترکیبات تقطیر شده بوده که از سیستم خارج می شوند.

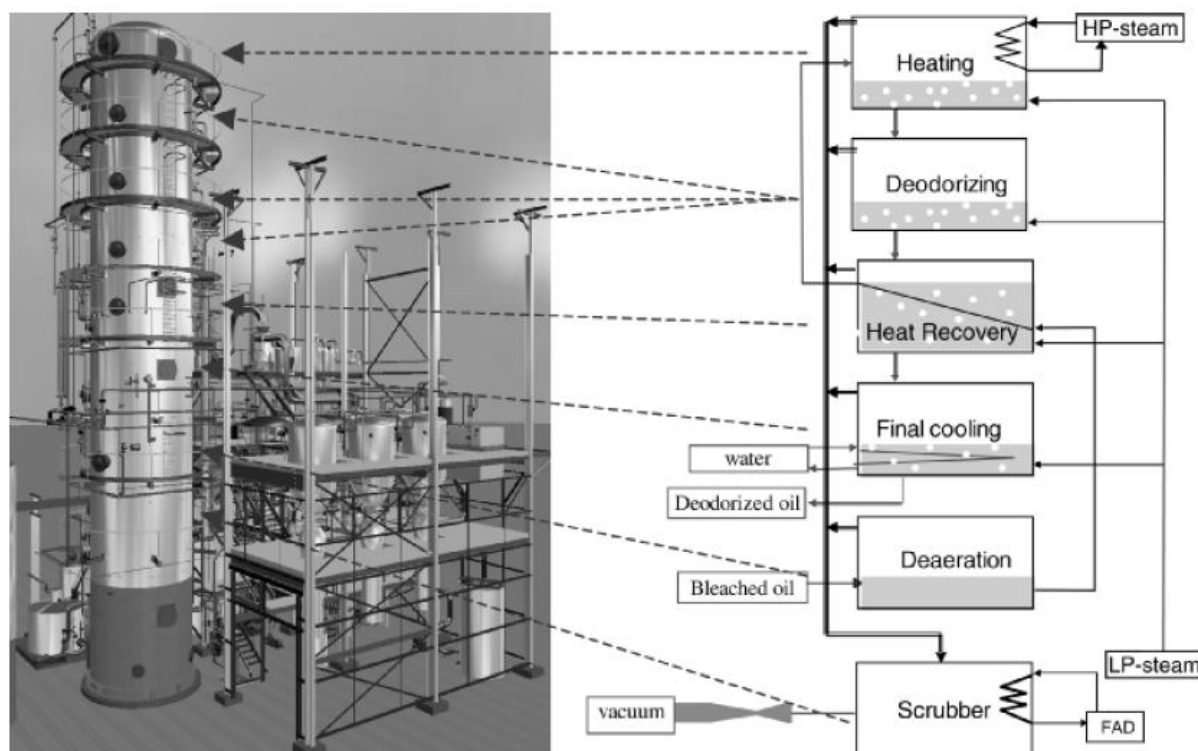


Figure 9. General overview of the different stages in deodorization.

#### :Deodorizing Equipments

۱- Batch deodorizing (بوگیری غیر مداوم): زمانی که میزان روغن کم باشد به کار می رود. سیستم آن ساده می باشد و در آن از محفظه هایی که در پایین مخروطی شکل هستند، استفاده می شود. مراحل بوگیری شامل Filling (پر کردن)، Deaerating (هواگیری برای جلوگیری از اکسیداسیون)، Heating، Deodorizing، Cooling و Emptying (خارج کردن روغن بوگیری شده از مخزن) می باشند. زمان فرایند بوگیری در این سیستم ها ۸-۱۰ ساعت می باشد. به دلیل طولانی بودن زمان فرایند، از این سیستم ها کمتر استفاده شده و بیشتر از روش های مداوم یا نیمه مداوم استفاده می شود.

#### ۲- Continuous and semi-continuous deodorizing (بوگیری مداوم و نیمه مداوم):

در سیستم های مداوم روغن به شکل مداوم جریان داشته و برای تأمین زمان بوگیری از سیستم های سر ریز (Over flow) استفاده می شود؛ در این سیستم ها وقتی سطح روغن به سطح مورد نظر برسد، سر ریز شده و به طبقه دیگر منتقل می شود.

در سیستم های نیمه مداوم از بچ معینی که حاوی مقدار معینی روغن است، استفاده می شود. در فاصله های زمانی، روغن از محفظه ای به محفظه ای دیگر هدایت می شود (سیستم به شکل نیمه مداوم می باشد). چون سیستم های مداوم و نیمه مداوم بیشتر مورد استفاده می باشند، به بررسی آن ها می پردازیم.

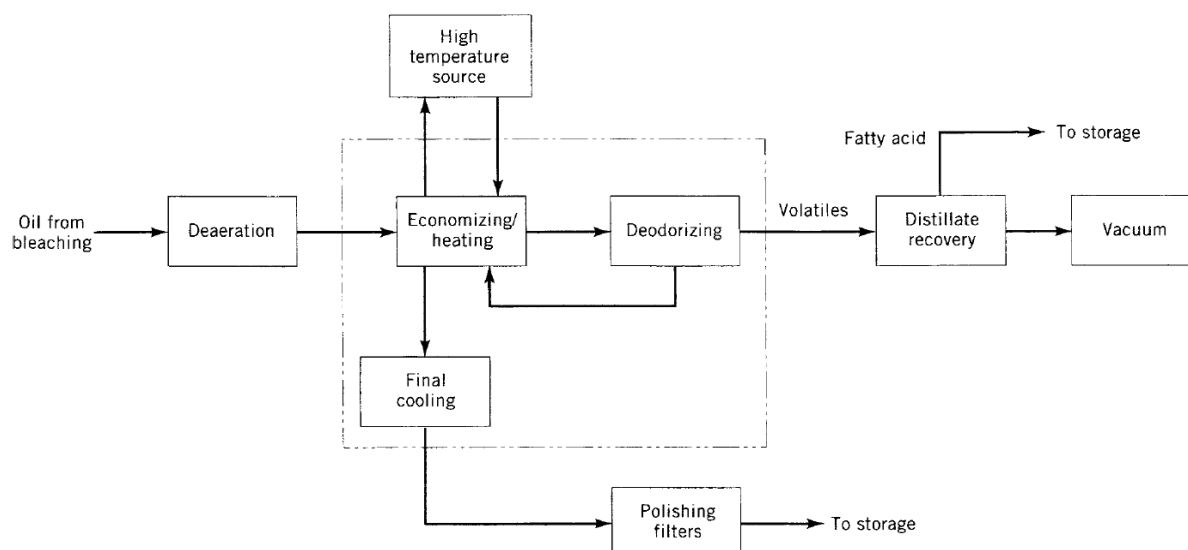


Figure 13. (a) Semicontinuous deodorizer.

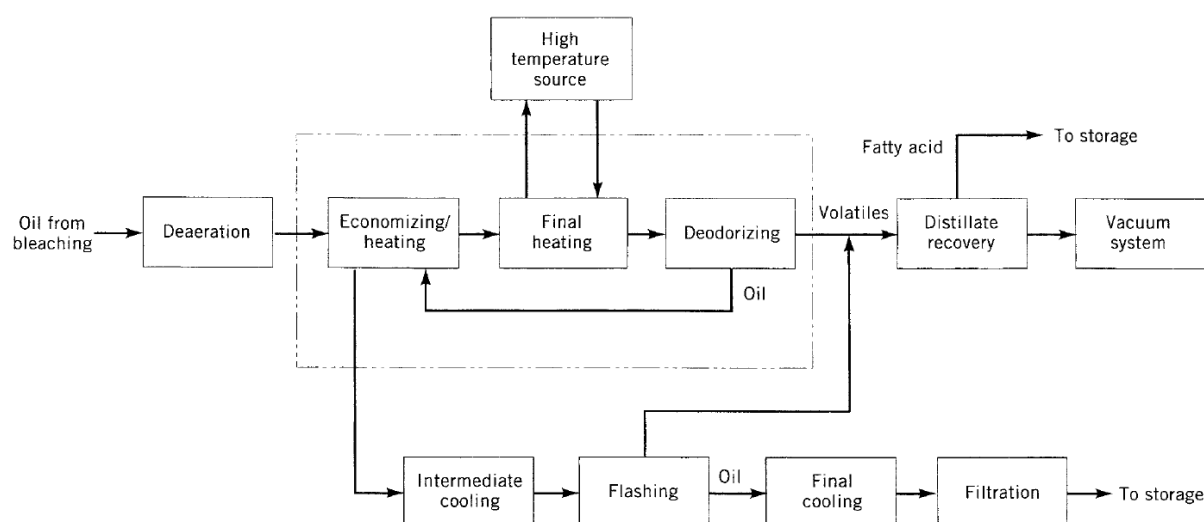


Figure 13. (b) Continuous deodorizer.

روش های مداوم و نیمه مداوم:

۱- *Votator*: سیستم می تواند مداوم یا نیمه مداوم باشد. در بسیاری از موارد سیستم گرم کننده (یا هواگیری) در بیرون محفظه قرار می گیرد یا در مواردی در طبقات دستگاه بوگیری طراحی می شود. چون سیستم نیمه مداوم می باشد، مقدار معینی روغن وارد محفظه بوگیری می شود.

محفظه بوگیری: عمل گرم کردن با بخار در بالای محفظه بوگیری انجام می شود. روغن وارد محفظه Dowtherm می شود تا دمای روغن ورودی از ۴۰-۵۴ درجه سلسیوس به درجه حرارت بوگیری برسد. پس از رسیدن به این دما، روغن وارد طبقه پایین تر شده تا خلأ اعمال شده و سیستم *Over flow* انجام شود. روغن مدتی در محفظه می ماند تا زمان بوگیری تکمیل شود. سپس در هر طبقه مقداری بخار مستقیم فرستاده می شود؛ از ۴ درصد بخار مستقیم استفاده می شود که ۱ درصد آن عمل مخلوط کردن و ۳ درصد آن عمل بوگیری را انجام می دهند. هدف از فرستادن بخار در طبقات بالا، مخلوط کردن و در طبقات پایین، کمک به خروج مواد فرار می باشد.



پس از بوگیری، عمل سرد کردن در محفظه بوگیری انجام می شود. برای سرد کردن ابتدا تبادل حرارتی بین روغن ورودی و روغن بوگیری شده انجام شده که طی آن روغن خروجی سرد و روغن ورودی گرم می شود. سپس روغن بوگیری شده با آب سرد تبادل حرارتی انجام می دهد و به دمای لازم می رسد.

به روغن بوگیری شده، مواد افزودنی نظیر اسید سیتریک و آنتی اکسیدان ها اضافه شده و روغن بوگیری شده خارج می شود. ترکیبات فرار خروجی از روغن نیز تحت خلأ، وارد محفظه Scrub cooler می شوند. در آن جا دوشی از ترکیبات تقطیر شده به روی بخارات اسپری می شود. مقداری از بخارهای کندانس سیرکوله شده و مجدداً در سیستم استفاده می شوند.

از نظر طراحی، Scrub cooler بین سیستم تأمین خلأ و محفظه بوگیری قرار می گیرد. در Scrub cooler نیز خلأ اعمال می شود. از آن جایی که ورود بخار به سیستم تأمین خلأ باعث بروز مشکل می شود، از این رو Scrub cooler باید قبل از سیستم تأمین خلأ قرار داشته باشد تا بخارها پیش از ورود به سیستم تأمین خلأ، تقطیر گردند. زمان بوگیری در مرحله بوگیری ۲/۵ ساعت می باشد.

۲- EMI: نام شرکتی است که طراحی این سیستم را انجام می دهد. دمای روغن ورودی ۴۹ درجه سلسیوس می باشد. هواگیری در این سیستم به شکل بیرونی (External) می باشد.

این سیستم می تواند دارای یک یا دو پوسته باشد. زمانی که روغن وارد می شود، در قسمت بالا گرم می شود. اصطلاح Sparged steam (Stripping steam) در این سیستم، بخاری است که عمل مخلوط کردن و یکنواخت کردن گرما را انجام داده و باعث یکنواخت شدن انتقال حرارت می گردد. سپس روغن وارد محفظه Dowtherm شده، در آن جا گرم می شود تا به دمای بوگیری برسد. سپس بخار زنده وارد محفظه بوگیری شده و پس از آن روغن وارد Holding tank می شود.

در تمام طبقات، Sparged steam عمل مخلوط کردن را انجام می دهد. در قسمت Final steam که پس از Holding می باشد، یک مرحله بخار زنده فرستاده می شود که مرحله نهایی می باشد و بوگیری تمام می شود. پس از آن روغن وارد محفظه سرد کننده شده که در آن جا خنک کردن با آب سرد انجام می شود.

بخارهای فرار نیز از قسمت Vacuum system خارج می شوند. بعد از این مرحله افزودنی ها به روغن اضافه می شوند و بخارها نیز تقطیر و از سیستم خارج می شوند.

۳- HLS: نام کمپانی طراح واحدها می باشد. در این روش هواگیری و گرم کردن در خارج سیستم بوگیری انجام می شوند. بعد از هواگیری، مبدل حرارتی تبادل حرارتی بین روغن ورودی و روغن خروجی از دستگاه را انجام می دهد. مبدل حرارتی مورد استفاده از نوع Spiral heat exchanger می باشد. در قسمت Heat generator، روغن معدنی به همراه سوخت های دیگر گرم می شود. در Thermal mineral oil تبادل حرارتی روغن گرم شده با روغن معدنی گرم انجام شده و روغن پس از گرم شدن وارد محفظه ۵ طبقه بوگیری می شود. روغن خروجی از بوگیری در قسمت Spiral heat exchanger، روغن ورودی هواگیری شده را گرم می کند.

ویژگی های این سیستم عبارتند از:

- پایین بودن مصرف بخار (۱/۵-۱ درصد در مقایسه با ۴ درصد در روش های قبلی)
- دمای بالا و خلأ زیاد (حدود ۴ میلی متر جیوه)
- از بخار برای مخلوط یا پخش کردن استفاده می شود.
- در هر کدام از طبقات، سطح روغن پایین می باشد که در نتیجه کارایی را افزایش می دهد.

در نهایت از سیستم Scrubber (در بالای ستون بوگیری) برای تقطیر بخارات ستون بوگیری استفاده می شود. پس از سرد شدن روغن، آنتی اکسیدان ها و اسید سیتریک اضافه می شوند.

ابتدا روغن ورودی تحت خلأ هواگیری شده و سپس طی دو مرحله گرم می شود. مرحله اول Spiral oil heater می باشد که روغن در مبدل حرارتی با روغن خروجی از دستگاه، تبادل حرارتی انجام داده و دمای روغن افزایش می یابد. در مرحله دوم روغن وارد Spiral oil heater بعدی شده که شامل روغن معدنی و محفظه Heat generator می باشد. روغن معدنی توسط Heat generator گرم شده و سپس به Spiral oil heater فرستاده می شود تا با انجام تبادل حرارتی، روغن را به درجه حرارت بوگیری برساند. سپس روغن از بالا وارد دستگاه بوگیری ۵ طبقه می شود. مقداری بخار مستقیم به طبقات فرستاده می شود.

ترکیبات فرار به وسیله یک لوله مرکزی خارج می شوند. عمل تقطیر در قسمت Fatty acid scrubber که در بالای محفظه بوگیری قرار دارد، انجام می شود. بخارات وارد قسمت Scrubber شده و پس از تقطیر، ترکیبات تقطیر شده از قسمت پایینی مخزن جمع آوری می شوند. مقداری از تقطیرات بعد از سرد کردن، سیرکوله شده و به قسمت Scrubber فرستاده می شوند تا برای تقطیر بخارات استفاده شوند. سیستم تأمین خلأ نیز برای ایجاد خلأ در سیستم وجود دارد.

سپس روغن بوگیری شده، خارج و سرد می گردد. سرد کردن روغن در دو مرحله صورت می گیرد: ابتدا با روغن ورودی در Spiral oil heater تبادل حرارتی انجام می دهد و در مرحله بعد روغن وارد محفظه Oil cooler شده و سرد می شود. برای محافظت روغن در برابر اکسیداسیون، ازت زده می شود، سپس اسید سیتریک اضافه شده و در نهایت روغن فیلتر می شود؛ بدین ترتیب روغن بوگیری، سرد و خارج می گردد.

۴- سیستم Desmet: سه نوع متداول دارد که عبارتند از:

۱- CD-type (Continuous deodorizer)

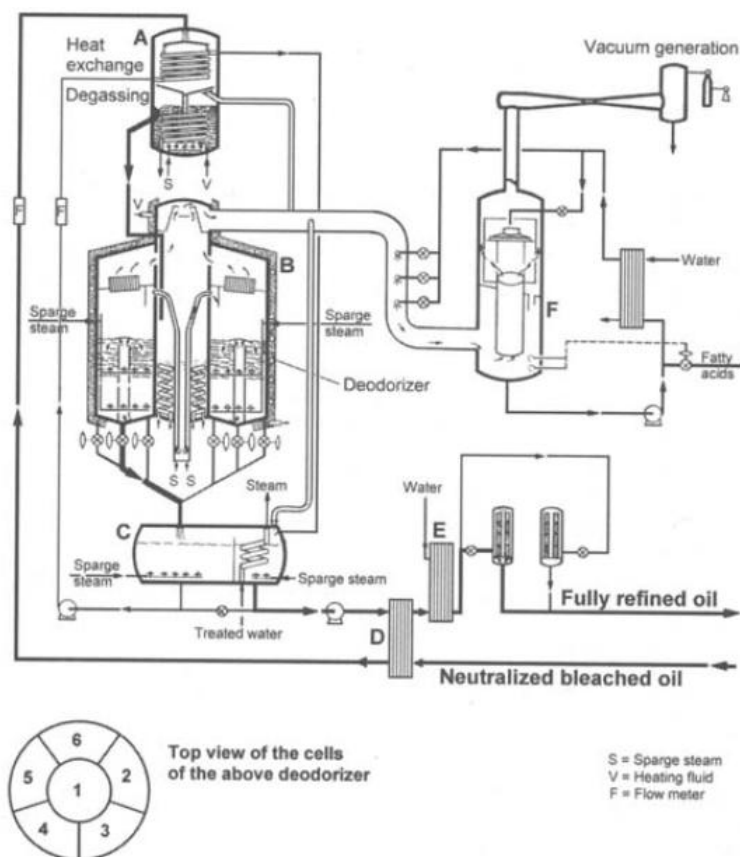
۲- SCD-type (Semi-continuous deodorizer)

۳- MTD-type (Deodorizer for margarine factories)

:MTD

هر واحد آن با کد و شماره هایی نشان داده شده است. مراحل مختلف آن به شکل زیر می باشند:

ابتدا



**Fig. 7.52.** Semicontinuous deodorizer with heat recovery by direct oil-oil heat exchange (redrawn; courtesy of De Smet S.A., Edegem).

روغن وارد واحد ۸۰۲ شده و در آن قسمت هواگیری می شود. در واحد ۸۲۱ عمل گرم کردن صورت می گیرد. برای گرم کردن روغن، یک پیش گرم کردن (به عنوان مثال با استفاده از بخار) صورت می گیرد و سپس به وسیله Thermal fluid عمل گرم کردن انجام می شود. برای گرم کردن روغن ورودی در واحد ۸۸۰ (Buffer tank cooker)، روغن خروجی از دستگاه بوگیری با Thermal fluid (مایعاتی که برای گرم کردن استفاده می شوند)، تبادل حرارتی انجام داده و آن ها را گرم می کند. سپس از این Thermal fluid برای گرم کردن روغن ورودی استفاده می شود. روغن پس از واحد ۸۲۱ وارد واحد ۸۲۲ می شود که محفظه اصلی بوگیری می باشد و از ۶ قسمت مستقل تشکیل شده است. به عبارتی روغن به شکل مستقل وارد هر یک از محفظه ها می شود (در هر محفظه به شکل مجزا عمل بوگیری انجام می شود). مرحله بوگیری تحت خلأ و با تزریق بخار به درون روغن انجام می شود تا ترکیبات فرار جدا شده و روغن بوگیری گردد. زمان فرایند بوگیری ۱/۵ ساعت می باشد. در نهایت روغن بوگیری شده از قسمت پایین وارد محفظه های سرد کننده می شود تا درجه حرارت روغن کاهش یابد. در مرحله بعد به وسیله سیستم های سرد کننده دیگری به نام MI (سیستم نهایی سرد کننده روغن خروجی) با آب سرد، روغن سرد می شود. فیلترهایی که روغن را فیلتر می کنند در واحد ۸۱۶ قرار دارند و افزودنی ها نیز در این واحد به روغن اضافه می شوند. واحدهای تأمین کننده خلأ عبارتند از: Steam injector و Scrubber (کد ۸۱۴ و ۸۲۳) که اسیدهای چرب خارج شده از محفظه بوگیری وارد آن شده، کندانس و در نهایت خارج می شوند.

## ۵- سیستم Campro:

وجه تمایز این سیستم محفظه بوگیری آن بوده که به شکل افقی است. این سیستم دارای Horizontal vessel می باشد و روغن در یک مسیر افقی حرکت می کند و عمل بوگیری انجام می شود.

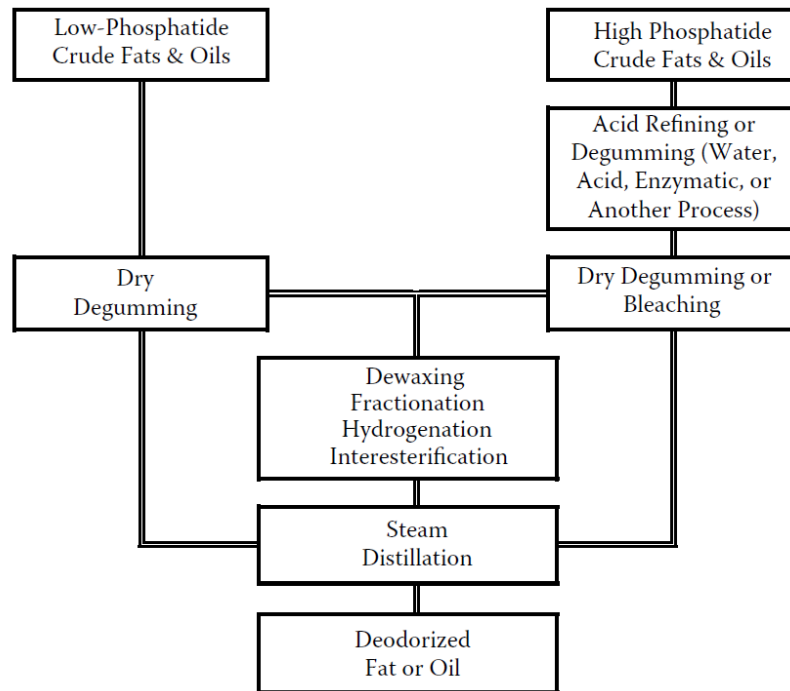


Figure 2.2 Physical refining process flow.

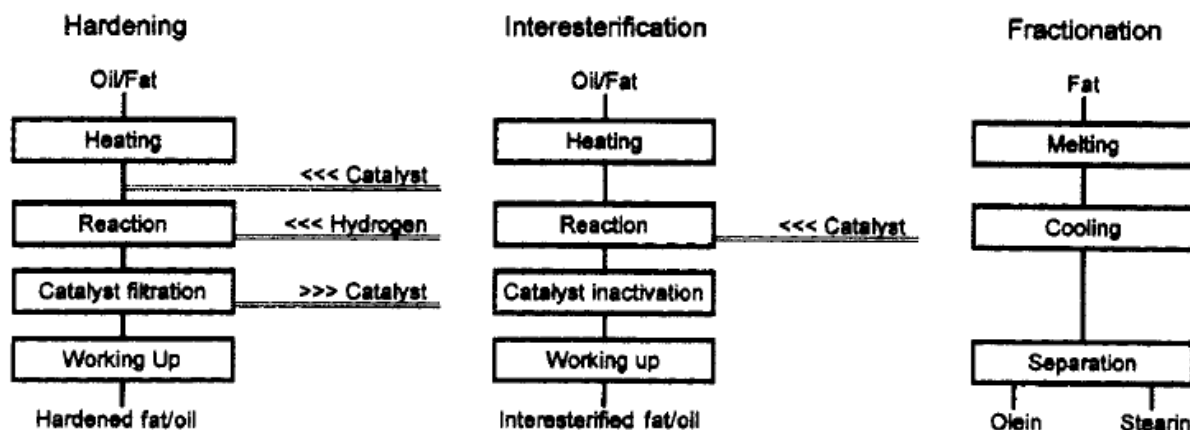


Fig. 6.1. Modification processes flow chart.

### فرایندهای جزء به جزء کردن و زمستانه کردن (Fractionation and winterization processes)

در فرایندهای جداسازی با کاهش دما و کریستاله کردن، اجزای روغن جداسازی می شوند (Thermo-mechanical separation). در فرایندهای جداسازی سه مرحله انجام می شوند:

- ۱- ابتدا روغن ذوب و مایع می شود.
- ۲- سپس روغن مایع سرد شده (Cooling) تا کریستال ایجاد شود.
- ۳- سپس به کریستال ها اجازه داده می شود تا رشد کنند (Growing). در این مرحله کریستال ها به اندازه ای می رسند که بتوان آن ها را جدا کرد.
- ۴- کریستال های رشد کرده در مرحله قبلی جداسازی می شوند (Separation).
- ۵- در مرحله Purification یا Isolation، جداسازی فاز مایع و جامد صورت می گیرد. بنابراین از یک روغن، جزء های (Fraction) مختلفی ایجاد می شود.



سه روش کلی برای انجام عمل جزء به جزء کردن وجود دارد:

- ۱- جزء به جزء کردن خشک (Dry fractionation)
- ۲- جزء به جزء کردن با استفاده از حلال (Solvent fractionation)
- ۳- جزء به جزء کردن با استفاده از دترجنت آبی (Aqueous detergent fractionation)

فرایند جزء به جزء کردن خشک:

در این روش سه دسته فرایند زمستانه کردن (Winterization)، موم زدایی (Dewaxing) و پرس هیدرولیکی (Hydraulic pressing) مورد بررسی قرار می گیرند.

الف- زمستانه کردن:

در فرایند جزء به جزء کردن خشک، ابتدا روغن سرد شده و سپس مقدار کمی از چربی جامد از روغن مایع که قسمت عمده است، جدا می شود. اگر چربی های جامد در روغن وجود داشته باشند، هنگام قرار دادن روغن در دمای یخچال، باعث کلوئیدی شدن روغن (Colloid/Cloudy oil) می شوند و روغن شفافیت خود را از دست می دهد. در Cold test روغن هایی که به عنوان روغن سالاد استفاده می شوند، روغن به مدت ۵/۵ ساعت در دمای صفر درجه سلسیوس نگهداری می شود. در این شرایط نباید در روغن حالت کلوئیدی یا کدری ایجاد شود. چون این پدیده به شکل طبیعی در فصل زمستان اتفاق می افتد، به عنوان زمستانه کردن شناخته می شود. در اثر کاهش دما ممکن است بعضی از کریستال ها به شکل طبیعی در روغن تشکیل شوند و حالت کلوئیدی ایجاد کنند. در مورد بعضی روغن ها مثل پنبه دانه که دارای مقدار قابل توجهی استئارین است، در اثر کاهش دما حالت کلوئیدی و کدری در آن ایجاد می شود. در اثر فرایند زمستانه کردن، چربی های جامد از روغن خارج می شوند. برای انجام این عمل ابتدا چربی جامد ذوب شده و سپس سرد می شود. سرد کردن به آهستگی انجام شده تا کریستال ها تشکیل شوند. پس از آن به کریستال ها فرصت داده می شود تا رشد کنند و سپس با سانتریفوژ یا فیلتر جدا می شوند.

قسمت A (واحد سرد کننده روغن): ابتدا روغنی که ذوب شده وارد Prechiller شده و در آن جا سرد می شود. گاهی اوقات عمل Agitation به وسیله پره هایی و به شکل آهسته در دستگاه انجام می شود. سپس روغن سرد شده وارد قسمت B (تانک کریستالیزاتور) می شود. این محفظه در یک مجموعه که دما را پایین نگه می دارد، قرار دارد. در این قسمت دما پایین آمده و گاهی در فواصل زمانی، عمل همزدن انجام می شود اما اغلب ساکن می باشد. در این مرحله ۲۴-۳۶ ساعت زمان داده می شود تا روغن در محفظه کریستالیزاتور و در دمای پایین، ابتدا کریستال تشکیل داده و سپس کریستال ها در این فاصله زمانی رشد کنند. پس از آن کریستال ها به وسیله فیلتر (در مورد روغن پنبه دانه) جداسازی می شوند. روغن جدا شده، روغن زمستانه شده (Winterized oil) می باشد.

منحنی سرد کردن روغن ها در فرایند زمستانه کردن:

۱- Nucleation: سرد کردن به منظور هسته گذاری؛ زمان آن کوتاه می باشد و دما به سرعت پایین می آید.

۲- Crystallization: مرحله رشد کریستال که زمان آن طولانی بوده و سرعت کاهش دما کمتر می باشد.

۳- Filtration: در این مرحله دما اندکی افزایش یافته تا ویسکوزیته نیز اندکی کاهش یابد و روغن به راحتی از فیلتر عبور کند.

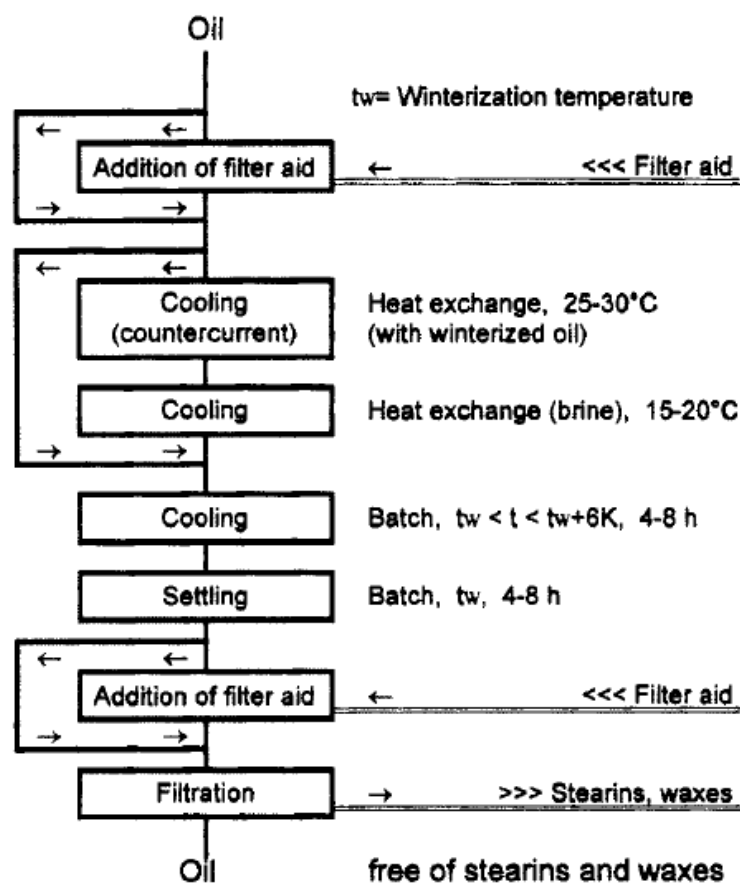


Fig. 6.66. Processing flow chart of winterization.

:Crystallization modifier

این ترکیبات روی رفتار کریستال ها مؤثر می باشند و تشکیل کریستال را به تأخیر می اندازند. نقش این ترکیبات شبیه نقش کریستال هایی است که روی روغن مؤثرند:

۱- Influence of crystal habit prior to winterization

۲- Retard crystallization in the final product

از جمله ترکیباتی که روی رفتار کریستالی روغن مؤثرند، اکسی استئارین و استر اسید چرب با پلی گلیسرول ها می باشند. این ترکیبات Crystal inhibitor هستند (در مرحله تشکیل کریستال ها، ابتدا باید هسته ها تشکیل شده و در اطراف هسته ها کریستال ها به شکل منظم تشکیل شوند و سپس رشد کنند). این ترکیبات شبیه Nucleation کریستال عمل می کنند، اطراف هسته ها قرار می گیرند و در تشکیل کریستال های عادی اخلاص ایجاد می کنند. تری گلیسریدها نمی توانند به شکل منظمی که کریستال تشکیل می شود، قرار بگیرند و کریستال تشکیل دهند. از این رو مانع تشکیل کریستال شده یا تشکیل آن را به تأخیر می اندازند. Crystal inhibitor باعث طولانی تر شدن زمان Cold test می شود. برای مثال به دو نمونه متفاوت روغن، میزان ۰/۰۵ درصد اکسی استئارین اضافه شد و زمان Cold test در آن ها از ۵ و ۱۵ ساعت به ترتیب به ۱۰ و ۸۰ ساعت افزایش یافت.

موم زدایی (Dewaxing):

ترکیبات واکسی در روغن های مایع مانند روغن آفتابگردان و ذرت وجود دارند و در درجه حرارت های پایین باعث کلوئیدی و کدر شدن روغن می شوند. در مورد این روغن ها بیشتر اصطلاح Dewaxing به کار می رود. این فرایند مانند زمستانه کردن می باشد اما در این فرایند، بیشتر ترکیبات واکسی جداسازی می شوند. در این فرایند درجه حرارت روغن پایین آورده شده (تا ۱۰ درجه سلسیوس) و مدتی زمان داده می شود تا ترکیبات واکسی کریستال تشکیل دهند و بتوان آن ها را از روغن جداسازی کرد. سپس کریستال به وسیله فیلتراسیون یا سانتریفوژ جدا می شود.

موم زدایی از روغن آفتابگردان

ابتدا تبادل حرارتی بین روغن ورودی و روغن موم زدایی شده خروجی انجام می شود تا درجه حرارت روغن ورودی کاهش یابد. در ادامه سرد کردن، روغن ورودی وارد مبدل حرارتی می شود و درجه حرارت روغن مجدداً کاهش می یابد و در قسمت کریستالیزاتور به ۸-۶ درجه سلسیوس می رسد تا کریستال ها تشکیل شوند. قسمت بعدی، Maturation (رشد کریستال) می باشد که به کریستال ها اجازه رشد داده می شود. سپس کریستال ها به قسمت مبدل حرارتی بعدی فرستاده می شوند تا درجه حرارت مقداری افزایش یابد (تا ۱۸ درجه سلسیوس) و عمل جداسازی انجام شود. در نهایت کریستال ها در تانک فیلتر افقی، فیلتر شده (سرعت فیلتراسیون ۵۰-۴۰ کیلوگرم در ساعت در متر مربع) و سپس روغن موم زدایی شده در تماس با روغن ورودی قرار می گیرد. مواد کمک فیلتر مانند سدیم لوریل سولفات نیز در قسمت کریستالیزاتور اضافه می شوند. مقدار مواد کمک فیلتر به میزان مواد واکسی بستگی دارند. زمان مورد نیاز برای تشکیل کریستال ها، ۴ ساعت و برای رشد کریستال ها، ۶ ساعت می باشد. از این فرایند برای روغن هایی که مواد واکسی کمی (تا حدود ۵۰۰ ppm) دارند، استفاده می شود.

موم زدایی و تصفیه به شکل همزمان:

از جمله فرایندهای ممکن، انجام همزمان موم زدایی و تصفیه می باشد. در این روش برای جدا کردن مواد واکسی از سانتریفوژ به جای فیلتراسیون استفاده می شود. در بالای دستگاه، مبدل حرارتی قرار دارد که روغن ابتدا وارد آن می شود و با روغن خروجی تبادل حرارتی انجام می دهد. از آن جایی که تصفیه قلیایی و موم زدایی همزمان انجام می شوند، درجه حرارت روغن به ۸۰ درجه سلسیوس (دمای تصفیه) رسانده می شود. در مخلوط کن (Mixer) بعدی اسید فسفریک و به دنبال آن در مخلوط کن بعدی سود اضافه می شود. پس از آن مخلوط سانتریفوژ شده و ترکیبات صابونی از آن خارج می شوند. در ادامه درجه حرارت روغن به ۳۰ درجه سلسیوس کاهش می یابد. روغنی که می خواهد موم زدایی شود وارد مبدل حرارتی می شود و دمای آن به ۸ درجه سلسیوس کاهش می یابد. پس از کاهش درجه حرارت به مدت ۴-۸ ساعت در همان دما (۸ درجه سلسیوس) در تانک Maturation نگهداری و هم زده می شود تا کریستال ها تشکیل شوند. سپس وارد مبدل حرارتی شده تا دمای آن اندکی افزایش یابد. در مرحله بعد ۶-۴ درصد آب به روغن اضافه می شود و در ادامه مواد واکسی و همچنین باقیمانده ترکیبات صابونی به وسیله سانتریفوژ از روغن



خارج می شوند (خروج کریستال ها به کمک سانتریفوژ و آب انجام می شود). می توان از سایر دترجنت ها نظیر سدیم لوریل سولفات نیز استفاده کرد.

جزء به جزء کردن (Fractionation):

در مورد بعضی از روغن ها، زمستانه کردن و در مورد بعضی دیگر موم زدایی لازم می باشد اما بعضی از روغن ها در این دو مبحث قرار نمی گیرند و مثلاً در مورد روغن های سویا و پالم، فرایند جزء به جزء کردن انجام می شود. به کمک این فرایند می توان فاز مایع را از فاز جامد جدا نمود.

در این فرایند چندین جزء از روغن جداسازی می شوند. یکی از این سیستم ها، Tirtiaux می باشد که برای روغن پالم به کار می رود. اصول کلی آن (سرد کردن و بعد جداسازی کریستال ها) همانند فرایندهای قبلی می باشد. روغن ابتدا وارد قسمت Precrystallizer می شود و درجه حرارت آن کاهش می یابد. سپس وارد کریستالیزاتور می شود که شامل مخزن هایی است که دارای سیستم سرد کننده می باشند و درجه حرارت را ضمن سرد کردن، پایین نگه می دارند. روغن مدت زمانی در این دما مانده تا در دمای پایین کریستال ها تشکیل شوند. پس از تشکیل کریستال ها، به قسمت فیلتراسیون فرستاده می شود؛ فیلترها تحت خلأ می باشند. آنچه روی فیلترها باقی می ماند، فاز جامد (Solid fraction) بوده و آنچه از فیلتر عبور می کند فاز مایع (Oil fraction) می باشد. بدین طریق فاز جامد از فاز مایع جدا می شود. درجه حرارت Precrystallizer، ۵۰ درجه سلسیوس و دمای نهایی در کریستالیزاتور که کریستال ها تشکیل می شوند، ۲۰ درجه سلسیوس می باشد.

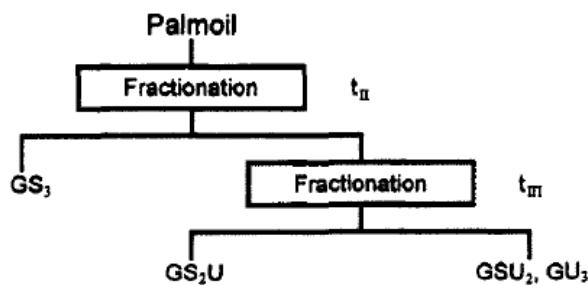


Fig. 6.7. Distribution of glyceride types in double-stage fractionation of palm oil.

Fatty acids: S = saturated, U = unsaturated

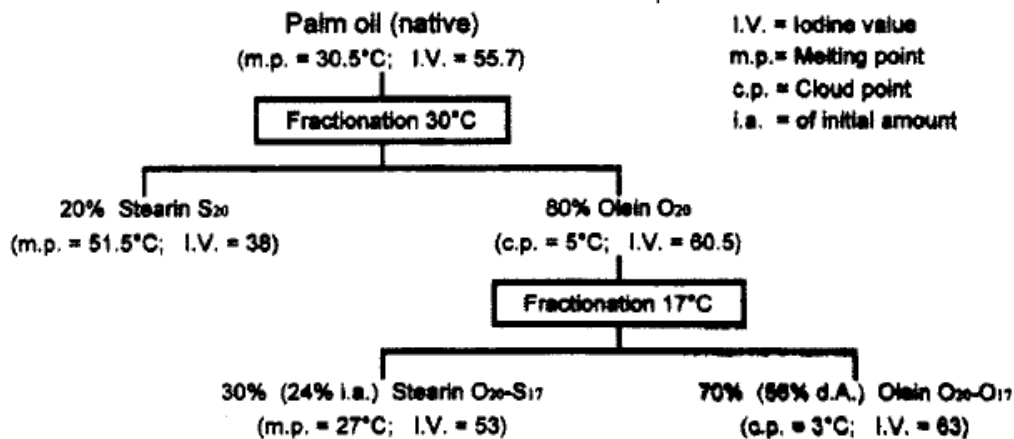


Fig. 6.58. Double-stage fractionation of palm oil (after Haraldsson 1987).

جزء به جزء کردن روغن سویا:

ابتدا روغن سویا تا عدد یدی ۱۱۰-۱۱۲ هیدروژنه می شود و در ادامه درجه حرارت آن کاهش می یابد. سپس در دمای ۵ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت نگهداری شده تا کریستال ها تشکیل شوند. پس از جداسازی فازها، فاز مایع (Oil fraction) در حدود ۶۵/۷ درصد اولئین دارد. در نتیجه روغنی که از جزء به جزء کردن روغن سویا حاصل شده باشد، برای سرخ کردن مناسب می باشد.

پرس هیدرولیکی (Hydraulic pressing):

برعکس فرایندهای زمستانه کردن و موم زدایی که میزان قابل توجهی روغن مایع وجود دارد و میزان کمی مواد جامد یا واکس از آن جداسازی می شوند، در این فرایند مقدار کمی روغن مایع وجود دارد که از مقدار زیادی روغن جامد جداسازی می شود. بیشتر برای روغن های جامد، فاز مایع جدا می گردد.

ابتدا روغن ذوب شده و به مدت چند روز در درجه حرارت پایین (۹۰ درجه فارنهایت) نگهداری می شود. مواد جامد در درجه حرارت پایین کریستال تشکیل می دهند. سپس با استفاده از پارچه های پرس (می تواند پرس هیدرولیکی باشد)، فاز مایع روغن جدا می شود. فاز مایع تولید شده از چربی جامد، Oleo oil و فاز جامد آن، Oleo stearin می باشد.

Solvent fractionation process:

در این فرایند عمل جزء به جزء کردن با استفاده از حلال انجام می شود.

اثرات حلال عبارتند از:

۱- جداسازی بهتر انجام می شود و کارایی بالاتر می باشد.

۲- بازدهی (Yield) بالاتر می باشد.

۳- زمان فرایند کوتاه تر می باشد.

۴- فازهای خروجی خلوص بالایی دارند (جداسازی با درجه خلوص بیشتری انجام می شود).

این روش برای تری گلیسریدهایی که اسیدهای چرب بلند زنجیره دارند، مناسب تر می باشد. ویسکوزیته این چربی ها به علت دارا بودن اسیدهای چرب بلند زنجیره در محدوده دمایی خاص این فرایند، افزایش می یابد و انجام فرایند با مشکل مواجه می شود که با استفاده از حلال، این مشکل برطرف می شود.

در قسمت کریستالیزاتور، کریستال ها تشکیل می شوند و دما کاهش می یابد. پس از تشکیل کریستال ها، جداسازی کریستال ها با استفاده از فیلتر انجام می شود. پس از جداسازی فازها (Fractions)، از فرایند Solvent recovery strippers برای جداسازی و بازیافت حلال استفاده می شود.

## Multistage process (CMB process)

برای جزء به جزء کردن روغن پالم از روش حلال استفاده می شود. ابتدا دمای روغن پالم به ۴۵ درجه سلسیوس رسیده و سپس به نسبت ۱:۱ حلال هگزان اضافه می شود. در Cooling tank دما به ۳۵-۳۰ درجه سلسیوس رسانده می شود. بعد از این قسمت مخلوط به کریستالیزاتور فرستاده می شود. درجه حرارت در کریستالیزاتور اولیه به ۲۰ درجه سلسیوس و در ادامه در کریستالیزاتور ثانویه به ۱۰ درجه سلسیوس می رسد. مدتی فرصت داده می شود تا کریستال ها تشکیل شوند. سپس به وسیله Continuous drum filter جداسازی فاز جامد و مایع انجام می شود. فاز مایع به قسمت بازیابی حلال فرستاده می شود؛ فاز مایع پس از خروج به واحد گرم کننده فرستاده می شود. حلال خروجی از فاز مایع به شکل بخار وارد کندانسور شده و بازیافت می گردد. حلال بازیافتی مجدداً در سیستم سیرکوله می شود (Distillation unit). حلال فاز جامد نیز تقطیر شده و بازیافت می شود.

فاز مایع مجدداً جزء به جزء می شود. به فاز مایع در Mixer، حلال اضافه می شود و پس از آن درجه حرارت به وسیله کریستالیزاتور از ۱۰۰ به ۷ درجه سلسیوس، سپس به ۴ درجه سلسیوس و در نهایت به ۲ درجه سلسیوس می رسد و مجدداً کریستال تشکیل می شود. در مرحله بعد جداسازی فاز جامد از مایع به وسیله فیلترها انجام می شود و پس از آن بازیابی حلال صورت می پذیرد.

## Emersol process

این فرایند شکل دیگری از روش های استفاده از حلال می باشد. از حلال هایی که در این فرایند استفاده می شوند می توان به ایزوپروپیل استات، اتیل اتر، اتیل استات، متیل ایزوبوتیل کتون و هگزان اشاره کرد. حلال با روغن ذوب شده مخلوط شده و مخلوط به سیستم سرد کننده فرستاده می شود. سیستم سرد کننده، مبدل حرارتی Tubular scraped wall می باشد. این مبدل ها شامل محفظه های استوانه ای شکل افقی می باشند که در جداره آن ها ماده سرمازا جریان می یابد. زمانی که مخلوط روغن و حلال از قسمت داخلی دستگاه عبور می کند، درجه حرارت آن کاهش می یابد، سرد شده و در نتیجه کریستال ها تشکیل می شوند. زمان مورد نیاز برای تشکیل کریستال، ۳۰ دقیقه می باشد. در نهایت تحت خلأ و به وسیله غلتک هایی جداسازی انجام شده و در ادامه حلال بازیافت می شود.

## Solvent winterization process

فرایند زمستانه کردن با یا بدون استفاده از حلال انجام می شود. یکی از حلال های مورد استفاده در این فرایند، هگزان می باشد که به نسبت ۱:۱ با روغن مخلوط می شود. سپس مخلوط به وسیله مبدل حرارتی سرد شده و به درجه حرارت ۱۳-۶ درجه سلسیوس می رسد تا کریستال ها تشکیل شوند. در ادامه کریستال ها با استفاده از فیلتر یا سانتریفوژ جدا می شوند. کریستال های ایجاد شده معمولاً استئارینی می باشند.

Bernardini (نام تجاری) Lanza-type process از فرایندهایی است که به شکل تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. متداول ترین حلال مورد استفاده در آن، هگزان می‌باشد اما از مخلوط استون (۸۵): هگزان (۱۵) نیز استفاده می‌شود.

#### Aqueous detergent fractionation process

در این فرایند از موادی به نام دترجنت استفاده می‌شود. Lanza-type process از فرایندهایی است که به شکل تجاری مورد استفاده قرار می‌گیرد. کریستال‌ها به روش Dry fractionation تشکیل شده و در ادامه دترجنت اضافه می‌شود. بدین طریق کریستال‌ها وارد فاز دترجنتی شده و معمولاً به وسیله سانتریفوژ از فاز روغنی جدا می‌شوند.

ابتدا در کریستالیزاتور و به روش Dry fractionation، کریستال‌ها تشکیل شده و سپس وارد فرایند Aqueous solution می‌شوند. ترکیباتی که در فرایند Aqueous solution استفاده می‌شوند عبارتند از:

۱- Wetting agent: از جمله این مواد سدیم لوریل سولفات می‌باشد. این مواد باعث می‌شوند که کریستال‌های چربی از فاز روغنی شسته شده و وارد دترجنت شوند (این ترکیبات در دترجنت محلول می‌باشند).

۲- Electrolyte: دو ترکیب سولفات منیزیم و سولفات سدیم نقش الکترولیتی دارند.

**TABLE 8.12**  
Hydrophilic Lipophilic Balance (HLB) of  
Different Types of Emulsions<sup>a</sup>

Emulsion type	HLB
Emulsion water in oil	3-8
Wetting of an oil or wax surface	7-9
Emulsion oil in water	8-18
Detergent	13-15

روغن پس از کریستالیزاتور وارد مخلوط کن شده و دترجنت به آن اضافه شده تا فاز جامد وارد دترجنت شود. جداسازی با سانتریفوژ و بر اساس دانسیته انجام می‌شود و دو فاز سبک و سنگین به دست می‌آیند. فاز سبک (Light phase)، روغن مایع (Liquid fraction) و فاز سنگین (Hard fraction)، سوسپانسیونی از دترجنت و استئارین می‌باشد. برای بازیابی دترجنت از فاز سنگین از مبدل حرارتی صفحه‌ای استفاده می‌شود. در این مرحله کریستال‌ها ذوب شده و به وسیله سانتریفوژ دیگری جدا می‌شوند. در این سانتریفوژ، دترجنت از فاز سنگین جدا شده و برای استفاده مجدد در تانک مخصوصی نگهداری می‌شود.

فرایند موم زدایی با استفاده از دترجنت:

دترجنت (Wetting agent) با روغن مخلوط شده و پیش سرد می‌شوند. پس از آن وارد کریستالیزاتور شده تا کریستال تشکیل شود. سپس با استفاده از سانتریفوژ، روغن از مواد واکسی جدا شده و واکس‌ها وارد فاز دترجنتی می‌شوند. در مرحله بعد مخلوط واکس و دترجنت به دستگاه مبدل حرارتی فرستاده می‌شوند. در این مرحله نیز دترجنت به وسیله سانتریفوژ از مواد واکسی جدا می‌شود.

بسته بندی روغن ها:

آخرین مرحله در مورد روغن های خوراکی، بسته بندی می باشد. اگر روغن کیفیت خوب اما بسته بندی نامناسب داشته باشد، کیفیت محصول کاهش خواهد یافت.

پارامترهای کیفی مؤثر روی بسته بندی:

فاکتورهای محیطی مهمترین پارامتر کیفی مؤثر بر بسته بندی می باشد که از جمله آن ها می توان به اکسیژن، نور، دما، میزان عبور بخار آب اشاره کرد. مهمترین فاکتور، اکسیژن می باشد. یکی از راه های نفوذ اکسیژن، بسته بندی می باشد. البته ممکن است اکسیژن از طریق سر فضا نیز وارد شود اما معمولاً سعی می شود اکسیژن خارج شده و نیتروژن جایگزین آن گردد.

میزان عبور اکسیژن (OTR) از فلزات و شیشه صفر بوده اما میزان عبور آن از مواد پلاستیکی متفاوت می باشد مثلاً برای کوپلیمر، ۰/۸ می باشد. میزان عبور اکسیژن از HDPE بسیار بالا است. میزان عبور بخار آب (WVT) از فلزات و ظروف شیشه ای صفر و از مواد پلاستیکی متفاوت می باشد به عنوان مثال در مورد HDPE میزان عبور بخار آب و نور کم می باشد.

در مقایسه دو فاکتور میزان عبور اکسیژن و بخار آب، اکسیژن مهم تر می باشد چون میزان بخار آب در حدی نیست که باعث هیدرولیز شود. میزان عبور اکسیژن از میزان عبور نور هم مهم تر است.

میزان عبور نور در ظروف فلزی، صفر بوده و اگر مواد پلاستیکی و شیشه ای شفاف باشند، میزان عبور نور از آن ها بالا می باشد. از نظر قیمت HDPE نسبت به PET ارزانتر است. قوطی های فلزی چون چیزی را عبور نمی دهند معادل PET هستند. در مورد ظروف فلزی چون ممکن است در آن ها دوخت به خوبی انجام نشده و درز وجود داشته باشد امکان نفوذ اکسیژن وجود دارد. در ظروف PET به علت نبود درز، نفوذ اکسیژن کمتر رخ می دهد.

شورتینینگ:

محصولات متنوعی از روغن ها تهیه می شوند که از جمله این محصولات، شورتینینگ می باشد. شورتینینگ، به تمام چربی ها و روغن های تجاری به استثنای محصولاتی مانند مارگارین و محصولاتی که حاوی مقدار زیادی چربی باشند گفته می شود. شورتینینگ ابتدا از Lard تهیه می شد که به نان و کلوچه زده می شد و بافت را تردتر می کرد.

تولید شورتینینگ:

مخلوطی از یک یا چند روغن گیاهی جزئی هیدروژنه شده با یا بدون چربی حیوانی می باشد. علت استفاده از چربی های سخت و جامد، تولید بافت پلاستیکی می باشد. یکی از ویژگی های شورتینینگ، (Solid ) SFC (Fat Content) بوده که در دمای ۱۵-۳۲ درجه سلسیوس در محدوده ۳۰-۱۵ درصد می باشد.

از مخلوط ۱۰ درصد روغن سخت و ۹۰ درصد روغن جزئی هیدروژنه شده، محصولی با عدد یدی ۸۰-۶۵ تولید می شود. در ضمن می توان از مخلوط دو روغن جزئی هیدروژنه شده نیز استفاده کرد.

شکل کریستالی مناسب برای تولید محصول، بتا پریم می باشد. شکل کریستالی بتا پریم، ریز و سوزنی بوده و بافت نرمی دارد. علاوه بر این خاصیت هواپذیری خوبی دارد و برای کیک مناسب می باشد. هواپذیری بافت مناسبی به محصول می دهد. نوع کریستال در روغن جامد مطرح می شود و اگر روغن مایع باشد خاصیت هواپذیری ندارد. اگر شکل کریستالی بتا باشد، کریستال ها درشت بوده و بافت دانه ای حاصل می شود. در مواقعی که بخواهند محصول بافت دانه ای داشته باشد، از شکل بتا استفاده می شود. شکل بتا خاصیت هواپذیری خوبی نداشته و برای قنادی مناسب نمی باشد زیرا بافت مناسبی ایجاد نمی کند. از این شکل کریستالی می توان برای پخت و پز استفاده نمود.

مراحل تولید عبارتند از:

۱- آماده سازی چربی های جامد و دیگر ترکیبات (Base)

۲- فرمولاسیون

۳- Solidifying و Plasticizing: در واحدی به نام Votator به وسیله دستگاه Scraped surface heat exchanger انجام می شوند. قسمت درونی دارای تیغه هایی است که نمونه ها را مخلوط می کند و در جداره ها کار سرد کردن انجام می شود. در نهایت مخلوط باید سرد شده تا کریستال تشکیل شود.

۴- بسته بندی

۵- Tempering: در دمای ۲۵ درجه سلسیوس به مدت ۲-۱ روز نگهداری می شوند تا کریستال های ریز بتا پریم ایجاد شوند.

## مارگارین

محصولات متنوعی از روغن ها تهیه می شوند که از جمله این محصولات، مارگارین می باشد. مارگارین، امولسیون آب در چربی بوده و از این لحاظ به عنوان جایگزین کره مطرح می باشد. در ابتدا فاز روغنی (Oleo oil) را با شیر به عنوان فاز آبی مخلوط می کردند که طعمی شبیه به کره داشت و طعم آن با اضافه کردن باکتری هایی به شیر بهبود یافت. مارگارین امولسیونی شبیه به کره می باشد.

ترکیبات مارگارین عبارتند از: چربی حداقل ۸۰ درصد، آب همراه با پروتئین های خوراکی یا بدون آن، امولسیفایر در حد ایمنی و مناسب عمدتاً لسیتین یا مونو و دی گلیسریدها، نمک های کلرید سدیم یا پتاسیم و نگهدارنده ها برای کنترل فعالیت میکروب ها: بنزوات سدیم، اسید بنزوئیک و سوربات پتاسیم، آنتی اکسیدان ها در حد ایمنی، رنگ، ترکیبات طعمی، ویتامین A (اجباری) و ویتامین D (اختیاری) و ویتامین E که اغلب در اروپا استفاده می شود.

**TABLE 8.8**  
Average Composition of European Type Margarines

Component	Amount	Examples
Oils/Fats	(%) >80	Soybean oil, rapeseed oil, sunflower oil, palm oil, coconut oil, partially hardened
Emulsifiers	(%) 0.2–0.6	Lecithin, monoglycerides, monodiglycerides
Milk Components	(%) <6	Soured milk, butter milk, sour whey, sweet whey
Acids	(%) 0.1–0.3	Citric acid, lactic acid
Salt	(%) 0.1–0.3	
Flavors	(%) Traces	Oil and water soluble
Preservatives	(%) <0.12	Sorbic acid, benzoic acid (rarely in margarines, usually in half-fat margarines to protect during open shelf life)
Water	(%) to 100	Potable water
Vitamins	(IU) 1500	Vitamin A
	(IU) 100	Vitamin D
	(ppm) 100–300	Vitamin E
Stabilizers		In half-fat and low-fat margarines
Colorants		Carotene

تولید مارگارین:

۱- فاز چربی: بایستی منحنی SFI همانند کره Sharp (یعنی در یک محدوده دمایی باریک، به سرعت از حالت جامد به مایع تبدیل شود) باشد. همچنین محصول در یخچال بافت محکمی داشته باشد. در عین حال در دمای اتاق باید دارای خاصیت Spreadability باشد (زمانی که روی نان کشیده می شود، پخش شود). از طرف دیگر باید به سرعت در دهان ذوب شود. کریستال ها باید به شکل بتا پریم باشند.

در این محصول فاز چربی، روغن های گیاهی هیدروژنه شده می باشند. در قسمت های a و b و c و d، ۴ فرمولاسیون آورده شده اند. فاز چربی می تواند از این فرمولاسیون ها تبعیت کند.

a: مقدار زیادی روغن های با عدد یدی بالا را با مقدار کمی روغن های با عدد یدی پایین مخلوط می کنند. کاربرد: تهیه مارگارین هایی که به شکل سیال (Fluid) هستند، محصولاتی که Liquid oil بالایی دارند و محصولاتی که به شکل Soft tub (یعنی در لوله به شکل نرم بوده و مقدار زیادی تری گلیسرید با سه اسید چرب غیر اشباع دارند) باشد.

b: در حد متوسط روغن های با عدد یدی بالا را با حد متوسطی از روغن های با عدد یدی متوسط مخلوط می کنند. کاربرد: soft tub (تری گلیسرید حاوی مقادیر فراوان اسیدهای چرب چند غیر اشباعی (PUFA)).

c: مقدار کمی روغن با عدد یدی بالا را با مقدار زیادی چربی با عدد یدی متوسط مخلوط می کنند. کاربرد: soft tub (تری گلیسرید حاوی مقادیر جزئی اسیدهای چرب چند غیر اشباعی).

d: مخلوطی از چربی های با عدد یدی متوسط می باشد که در تمام محصولات هیدروژنه شده می توان از آن استفاده نمود. بسته به مورد مصرف می توان از مخلوط های بالا استفاده کرد.

۲- فاز آبی: ۲۰ درصد مارگارین، فاز آبی می باشد. در بعضی از موارد از آب که حاوی فاز پروتئینی باشد یا نباشد، استفاده می شود. یا از شیر استفاده می شود یا به پروتئین های خشک شده آب اضافه می شود. معمولاً از شیر گاو استفاده می شود و شیر استفاده شده معمولاً پاستوریزه است.

پودر کازئین یا Whey protein به آب اضافه شده و پاستوریزه می شود. سپس شیر به محفظه تخمیر فرستاده شده و یک درصد استارتر به آن اضافه می شود تا اسید لاکتیک و دی استیل تولید گردند. طعم کره به دلیل تولید دی استیل می باشد. زمانی که طعم ایجاد شد و pH به حد مناسب رسید، ترکیباتی مانند نمک ها و نگهدارنده ها که قابل حل در آب هستند اضافه می شوند و درجه حرارت به ۵-۸ درجه سلسیوس می رسد. ممکن است ترکیبات طعمی به شکل کنسانتره اضافه شوند و در نتیجه مرحله رسیدن (Ripening) حذف گردد.

۳- مخلوط کردن دو فاز و ایجاد امولسیون: چربی و آب در تانک های امولسیون کننده یا Churn، امولسیون می شوند. از سیستم های مداوم با دستگاه های اتوماتیک استفاده می شود. سپس امولسیون به دستگاه Votator فرستاده می شود. پس از تشکیل امولسیون باید یک مرحله Working انجام شود تا آب اضافی خارج شده و فاز آبی باقی مانده در محصول به شکل یکنواختی توزیع گردد و بافت یکنواخت و مناسبی حاصل شود.

۴- Tempering: امولسیون در دمای ۲۵-۳۵ درجه سلسیوس به مدت ۲-۳ روز نگه داشته می شود. Tempering به منظور فرصت دادن به کریستال ها انجام می شود. این مرحله باعث بهبود خاصیت هواپذیری و پلاستیسیته (شکل پذیری) شورتینگ می شود. کریستال هایی که آهسته تشکیل می شوند مناسبند زیرا خاصیت Creaming (تشکیل کرم و خامه) آن ها بهتر می باشد و هوا و آب را بهتر در بافت خود نگه می دارند. معمولاً در مورد مارگارین صبحانه، مرحله Tempering انجام نمی شود اما برای روغن قنادی این مرحله انجام می شود.



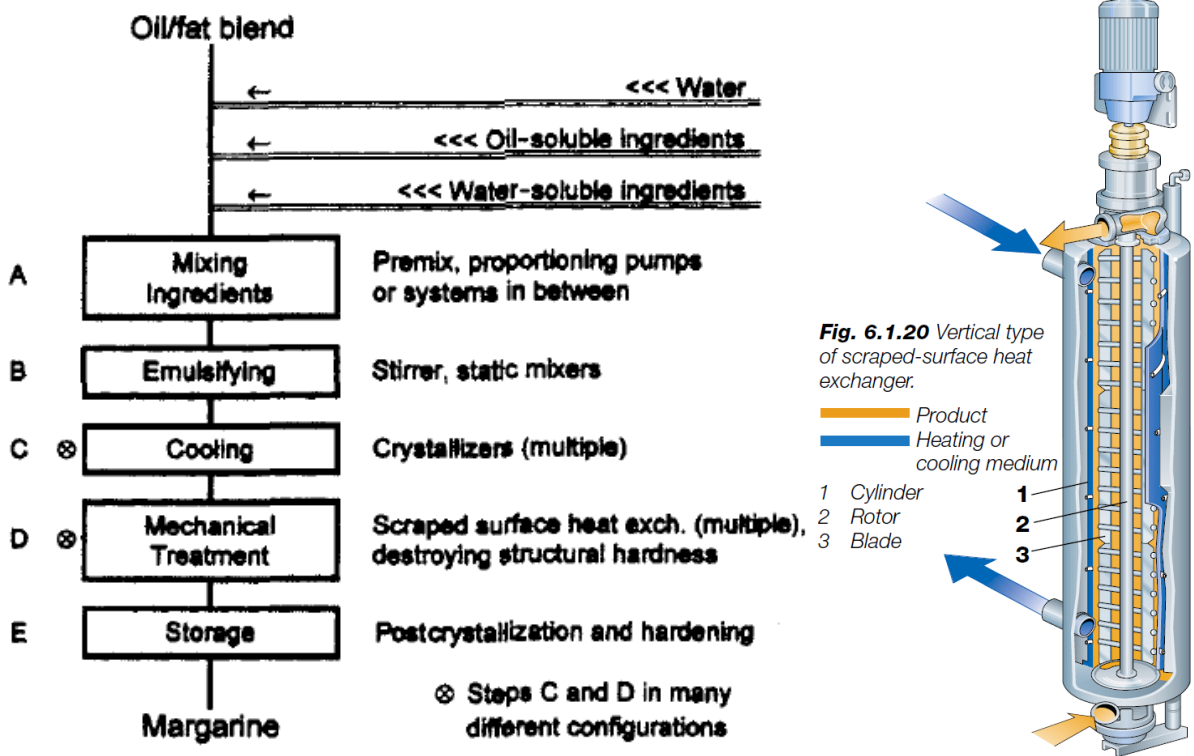


Fig. 6.1.20 Vertical type of scraped-surface heat exchanger.

- Product
- Heating or cooling medium
- 1 Cylinder
- 2 Rotor
- 3 Blade

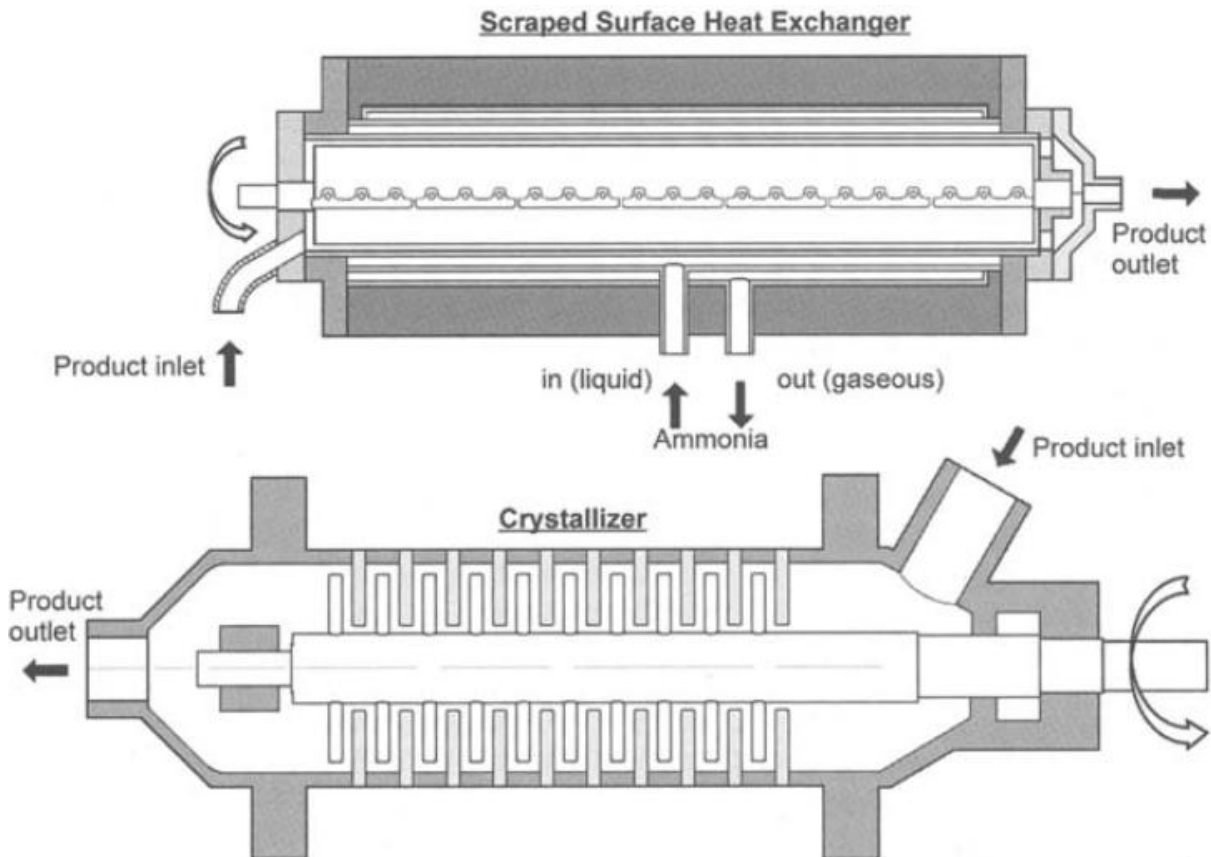
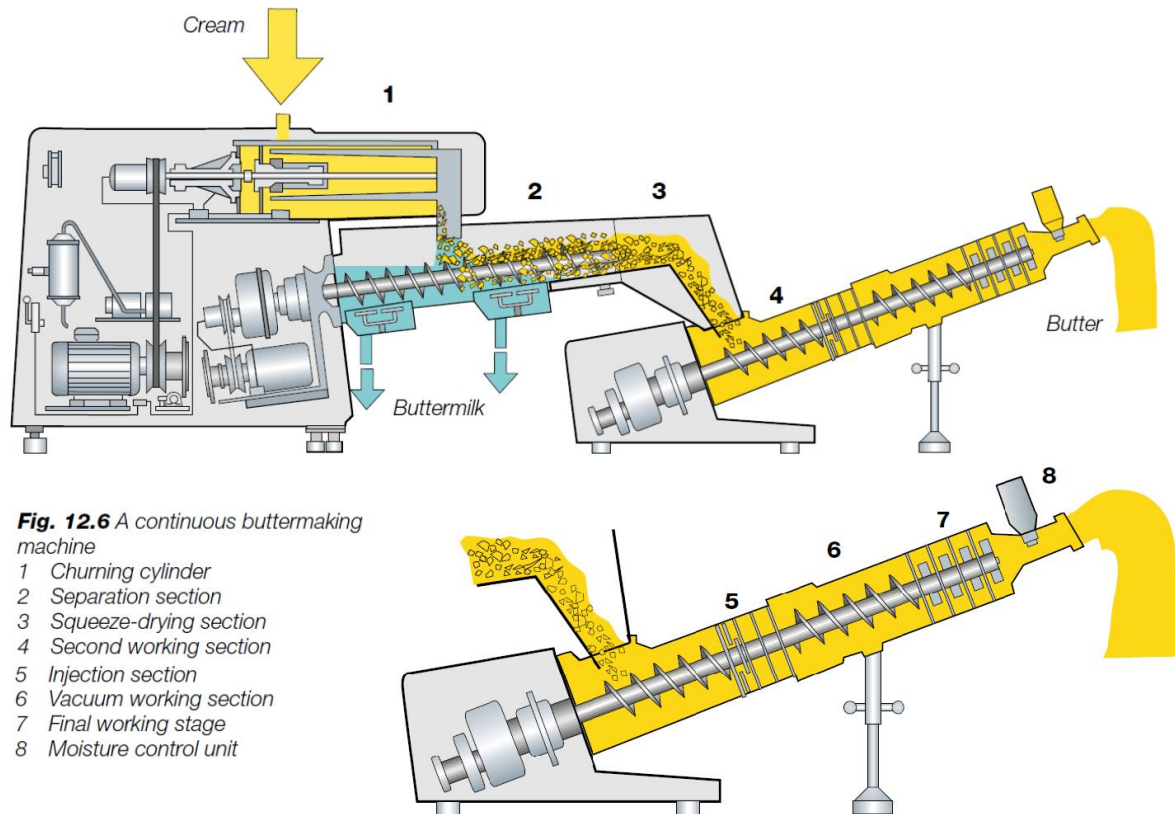


Fig. 8.27. Cross section of a scraped surface heat exchanger and a crystallizer.



انواع دیگر روغن ها شامل روغن سالاد، پخت و پز، سرخ کردنی می باشند. روغن پخت و پز و همچنین سایر روغن ها باید در برابر اکسیداسیون پایداری داشته باشند. برای روغن سالاد Cold test انجام می شود.

در مورد روغن سرخ کردنی از ترکیب روغن ها به شکلی استفاده می شود که پایداری مناسبی در برابر اکسیداسیون داشته باشد و مدت زمان استفاده برای سرخ کردن افزایش یابد. معیارهایی که برای سنجش زمان سرخ کردن یک روغن سرخ کردنی مدنظر می باشند عبارتند از: ایجاد کف، ترکیبات قطبی، زمان لازم برای تغییر رنگ و نقطه دود.

**TABLE 1. Quality Parameters of Fats and Oils.**

Parameter	Details
Fatty acid composition and distribution	Percentage of total; depends on the type of material
Relative density	At 20°C or 40°C relative to water at 20°C (<1)
Refractive index	At 40°C
Viscosity	At 20°C
Color	Visual, Lovibond or Colormet
Turbidity	Visual or instrumental
Solidification point, titer, solid fat content, and cooling curve	For water-insoluble fatty acids
Odor and taste	Sensory evaluation
Saponification value	mg KOH/g
Iodine value (IV)	g iodine/100-g sample (WIJS method)
Unsaponifiable matter	g/kg
Acid value (AV)	mg KOH/g
Smoke, flash and fire points	°C
Oxidative state	
Peroxide value (PV)	meq oxygen/100-g sample
Thiobarbituric acid reactive substances (TBARS)	μmol/g
para-Anisidine value (p-Anv)	mg/kg
TOTOX	2PV + p-AnV
OSI, Rancimat and AOM value	—
Polar Lipids	Percentage
Polymers	Percentage
Volatile mater (%)	At 105°C
Phosphorus	mg/kg
Iron, copper, lead, arsenic	mg/kg
Cadmium	μg/kg
<i>Trans</i> -fatty acids	Percentage; measured at ~10 μ
Cholesterol content	Percentage, mainly for animal fat
Contaminants and foreign matter, including plasticizers (%)	—
Carotenoids and chlorophylls	mg/kg
Squalene	C <sub>30</sub> H <sub>50</sub>
Sterols	GC determination
Tocols	HPLC determination
Synthetic antioxidants	BHA, BHT, TBHQ, PG
Antifoaming agents	Dimethyl polysiloxane, singly or with silicon dioxide
Metal chelators	Citric acid or citrates, phosphoric acid
Crystallization inhibitor	Oxystearin
Adulterants	Fingerprinting using sterols or other minor components