

ΑΚΑΔΗΜΙΑ ΑΘΗΝΩΝ

ΣΥΝΕΔΡΙΑ ΤΗΣ 18 ΙΑΝΟΥΑΡΙΟΥ 1934

Τ. ΧΡΗΣΤΟΠΟΥΛΟΥ ΚΑΙ Α. ΚΩΝΣΤΑ

ΜΕΛΕΤΗ ΕΠΙ ΤΗΣ ΥΔΡΟΓΟΝΩΣΕΩΣ ΤΟΥ ΕΛΑΙΟΛΑΔΟΥ

T. CHRISTOPOULOS ET A. KONSTA.—SUR L'HYDROGÉNATION DE L'HUILE D'OLIVE

Ἀνάτυπον ἐκ τῶν Πρακτικῶν τῆς Ἀκαδημίας Ἀθηνῶν, 9, 1934, σ. 26

Extrait des Praktika de l'Académie d'Athènes, 9, 1934, p. 26

(Séance du 18 janvier 1934)

ΑΝΑΤΥΠΟΝ

ΣΕΛ. 26-30

Μελέτη ἐπὶ τῆς ὑδρογονώσεως τοῦ ἐλαιολάδου*

ὑπὸ

Τ. Χρηστοπούλου καὶ Ἀν. Κώνστα.

Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κ. Βέη.

Σκοπὸς τῆς παρούσης ἐργασίας ὑπῆρξεν ἡ μελέτη τῶν μεταβολῶν, τὰς ὁποίας ὑφίσταται τὸ ἐλαιόλαδον κατὰ τὴν βιομηχανικὴν ὑδρογόνωσιν.

Τὸ ἐλαιόλαδον δὲν συγκαταλέγεται μετὰξὺ τῶν εἰς ὑδρογόνωσιν ὑποβαλλομένων ἐλαίων, διότι, λόγῳ τῆς μεγάλης του τιμῆς, δὲν συμφέρει ἡ ὑδρογόνωσις τούτου. Ἔνεκα τούτου ἦτο σπανιωτάτη εὐκαιρία, ὅταν ἐξετελέσθησαν εἰς βιομηχανικὴν κλίμακα ὑδρογονώσεις μεγάλων ποσοτήτων ἐλαιολάδου, εἰς τὸ Ἔργοστάσιον Ὑδρογόνωσης τοῦ Πειραιῶς¹, κατὰ τὸ θῆρος τοῦ 1932, καὶ τῆς εὐκαιρίας αὐτῆς ἐπωφελήθημεν, διὰ νὰ λάβωμεν τὰ δείγματα, τὰ ὁποῖα μᾶς ἐχρησίμευσαν διὰ τὴν παρούσαν μελέτην. Ἡ εὐκαιρία ἦτο τοσοῦτω μᾶλλον μοναδικὴ καὶ κατάλληλος, καθόσον εἰς τὰς ἐκτελουμένας ὑδρογονώσεις ἐπεδιώκετο ἡ ἀπόκτησις λίπους ἔχοντος ὅσον τὸ δυνατόν ὑψηλότερον σημεῖον τήξεως, καὶ εἰς τὴν μελετηθεῖσαν περίπτωσιν ἐπετεύχθη λίπος μὲ σημεῖον τήξεως 61°5 καὶ ἀριθμὸν ἰωδίου 2.9.

Ἡ Ὑδρογόνωσις. Κατὰ τὴν μελετηθεῖσαν περίπτωσιν ἡ ὑδρογόνωσις ἐγένετο ἐπὶ ἐξουδετερωμένου ἐλαιολάδου, εἰς θερμοκρασίαν 200° περίπου καὶ ὑπὸ πίεσιν 5 ἀτμ., διήρκεσε δὲ περὶ τὰς 6 ὥρας. Ὡς καταλύτης ἐχρησίμευσε 3% νικελιοῦχος γῆ διατόμων μὲ 18% Νι.

Ἐκ τῆς κατεργασίας ταύτης ἐλήφθησαν ἐν ὄλῳ 5 δείγματα χαρακτηριζόμενα ὡς ἐξῆς:

* T. CHRISTOPOULOS ET AN. KONSTA.—Sur l'hydrogénation de l'huile d'olive.

Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 14 Δεκεμβρίου 1933.

¹ Τὴν τεχνικὴν διεύθυνσιν τοῦ Ἔργοστασίου τούτου εἶχε τότε ὁ ἐξ ἡμῶν κ. Α. Κώνστας.

- Δείγμα Α. παριστᾶ τὸ ἀρχικὸν ἐλαιόλαδον
 » Β. Γ καὶ Δ ἐνδιάμεσα ἡμιϋδρογονωμένα
 » Ε. τελικὸν προϊόν.

Ἐκτελεσθέντες προσδιορισμοί. Τὰ δείγματα ὑπεβλήθησαν εἰς διήθησιν, ἐξουδετέρωσιν, πλύσεις διὰ θερμοῦ ὕδατος καὶ ξήρανσιν. Ἐπὶ τῶν οὕτω παρασκευασθέντων δειγμάτων ἐξετελέσαμεν δύο σειρὰς προσδιορισμῶν¹, μίαν ἐπὶ τῶν ἐλαίων καὶ μίαν ἐπὶ τῶν λιπαρῶν αὐτῶν ὀξέων.

Τὰ εἰδικὰ βάρη προσδιωρίσαμεν εἰς θερμοκρασίαν 100° ὡς πρὸς ὕδωρ 15° διὰ τοῦ πυκνομέτρου Sprengel, τὸ δὲ σημεῖον τήξεως διὰ τῆς μεθόδου Boulez, δηλαδὴ ἄνοδον τοῦ λίπους τὴν στιγμὴν τῆς τήξεως ἐντὸς σωληνίσκου ἐμβαπτιζομένου εἰς βραδέως θερμαινόμενον λουτρόν ὕδατος. Ὡς σημεῖον πήξεως ἐλάβομεν τὴν ἀνωτάτην θερμοκρασίαν, εἰς τὴν ὁποίαν φθάνει τετηγμένον λίπος κατὰ τὴν στιγμὴν τῆς πήξεως. Διὰ τὸν ἀριθμὸν σαπωνοποιήσεως ἐχρησιμοποίησαμεν τὴν συνήθη μέθοδον τοῦ Köttstorfer. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου μᾶς ἀπασχόλησεν ὄλως ἰδιαιτέρως, διότι ἀποτελεῖ τὴν χαρακτηριστικωτέραν ἔνδειξιν ἐπὶ τῆς πορείας τῆς ὑδρογονώσεως καὶ διότι ἡ παρουσία ἰσοελαϊκῶν ὀξέων ἐντὸς τῶν προϊόντων τῆς ὑδρογονώσεως προκαλεῖ σφάλματα κατὰ τὴν συνήθη μέθοδον τοῦ Hübl. Τὸ μειονέκτημα τοῦτο ἐπισημειώσαμεν καὶ ἡμεῖς καὶ κατόπιν πολλῶν δοκιμαστικῶν προσδιορισμῶν κατελήξαμεν εἰς τὴν μέθοδον διὰ μονοβρωμιωδίου, ἣτις ἔδωκεν ἀπολύτως ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα. Τὸν ἀριθμὸν ἀκετυλίου προσδιωρίσαμεν κατὰ τὴν γνωστὴν μέθοδον τοῦ Lewkowitsch.

Πλὴν τῶν ἀνωτέρω προσδιορισμῶν προέβημεν εἰς διαχωρισμὸν τῶν στερεῶν καὶ τῶν ρευστῶν λιπαρῶν ὀξέων. Διὰ τὸν διαχωρισμὸν αὐτὸν ἐφηρμόσαμεν τὴν μέθοδον τῶν ἀλάτων τοῦ μολύβδου (Warrentrap), ὡς αὕτη ἐτροποποιήθη ὑπὸ τοῦ Twitchell (1921) μὲ μικρὰν εἰσέτι τροποποίησιν. Λόγω τῆς ἰδιαιτέρας σημασίας, τὴν ὁποίαν εἶχεν ὁ διαχωρισμὸς αὐτὸς εἰς τὴν παροῦσαν μελέτην, περιγράφομεν κατωτέρω τὴν μέθοδον Twitchell καὶ τὴν παρ' ἡμῶν γενομένην τροποποίησιν.

2-5 γρμ. λιπαρῶν ὀξέων διαλύονται ἐντὸς ὀλίγου οἰνοπνεύματος 95%, προστίθενται 100 κ. ἐ. οἰνοπνεύματος περιέχοντος 1.5 γρμ. ὀξικοῦ μολύβδου. Τὴν ἐπομένην διηθεῖται καὶ ἐξετάζεται τὸ διήθημα μὲ ὀλίγας σταγόνας θειικοῦ ὀξέος ἂν περιέχη μόλυβδον. Ἄν δὲν περιέχη, ἐπαναλαμβάνεται ἡ καταβύθισις μὲ περισσοτέραν ποσότητα ὀξικοῦ μολύβδου. Τὸ ἴζημα πλύνεται ἐπὶ τοῦ ἡθμοῦ μὲ οἰνόπνευμα 95%, μεταφέρεται δι' οἰνοπνεύματος εἰς σφαιρικὴν φιάλην, προστίθενται 0.5 γρμ. ἀνύδρου ὀξικοῦ ὀξέος, θερμαίνεται τὸ ὅλον ὀλίγον, ἀφίεται ἐπὶ μίαν νύκτα καὶ τὴν ἐπομένην διηθεῖται

¹ Αἱ ἀναλύσεις καὶ οἱ προσδιορισμοὶ ἐγένοντο ὑπὸ τοῦ ἐξ ἡμῶν κ. Τ. Χρηστοπούλου εἰς τὸ Ἐργαστήριον Ὄργανικῆς Χημ. Τεχνολογίας τοῦ Πολυτεχνείου.

καί πλύνεται τὸ Ἴζημα με ὕδωρ. Τὸ Ἴζημα περιέχει τὰ ἄλατα τῶν στερεῶν ὀξέων, ἐνῶ τὸ διήθημα τὰ ἄλατα τῶν ρευστῶν ὀξέων. Τὴν μέθοδον ἐτροποποιήσαμεν ὡς ἐξῆς: Τὸ Ἴζημα τῆς πρώτης διηθήσεως κατεργαζόμεθα δι' αἰθέρος, τὸ διηθοῦμεν καί ἐκτελοῦμεν κατόπιν τὴν δευτέραν κατεργασίαν με ὀξυσιμένον οἰνόπνευμα κλπ. Διὰ τῆς τροποποιήσεως ταύτης ἐπιτύχομεν ἄριστον διαχωρισμόν. Οὕτω διεχωρίσαμεν ἀπὸ τὸ ἐλαιόλαδον στερεὰ λιπαρὰ ὀξέα με ἀριθμόν ἰωδίου 0.

Ἀπὸ τὰ ὡς ἄνω ληφθέντα μολυβδοῦχα ἄλατα λαμβάνονται διὰ κατεργασίας με ἀραιὸν νιτρικὸν ὀξύ τὰ ἐλεύθερα λιπαρὰ ὀξέα.

Εἰς τοὺς ἐπομένους πίνακας (Α καὶ Β) ἀναφέρομεν τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐκτελεσθέντων προσδιορισμῶν:

Διερεύνησις τῶν ἀποτελεσμάτων. Ἐκ τῶν ἰδιοτήτων τοῦ ἀρχικοῦ ἐλαιολάδου (δειγμα Α) καταφαίνεται ὅτι τὸ ὑδρογονωθὲν ἐλαιόλαδον ἀπετέλει ἓνα τυπικὸν δειγμα ἐλαιολάδου. Τὰ περιεχόμενα ρευστὰ

ΠΙΝΑΞ Α. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΓΛΥΚΕΡΙΑΔΙΩΝ

Δείγμα	Εἰδικ. βάση 100° D 15°	Σημείον τῆξεως	Σημείον πῆξεως	Ἀριθμὸς σαπωνοκ.	Ἀριθμὸς ἰωδίου	Ἀριθμὸς ἀκετυλίου
A	0.8666	12	0.5	191.9	83.2	4.9
B	0.8644	32	18.6	191.6	65.3	0
Γ	0.8614	46.5	34.8	190.3	46.9	0
Δ	0.8568	55	42.6	189.6	30	0
E	0.8545	61.5	50.7	188.9	2.9	0

ἐλαιολάδου. Τὰ περιεχόμενα ρευστὰ λιπαρὰ ὀξέα ἔχουσιν ἀριθμόν ἰωδίου 98.4, ἐνῶ τὸ ἐλαϊκὸν ὀξύ ἔχει 89.9, ἐπομένως περιέχουσι καὶ λιγνελαικὸν ὀξύ (ἀριθμὸς ἰωδίου 181.1) καὶ ἐξ ὑπολογισμοῦ συνάγομεν ὅτι εἰς τὰ ρευστὰ ὀξέα περιέχεται 9.3% λιγνελαικὸν ὀξύ καὶ 90.7% ἐλαϊκὸν ὀξύ. Κατὰ ταῦτα ἐπὶ τοῦ συνόλου τῶν

λιπαρῶν ὀξέων περιέχονται 79.6% ἐλαϊκὸν ὀξύ, 8.2% λιγνελαικὸν ὀξύ καὶ 12.2%

ΠΙΝΑΞ Β. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΛΙΠΑΡΩΝ ΟΞΕΩΝ

Λιπαρὰ ὀξέα	Εἰδικ. βάση 100° D 15°	Σημείον τῆξεως	Σημείον πῆξεως	Ἀριθμὸς ἐξουδετερ.	Ἀριθμὸς ἰωδίου	Στερεὰ ὀξέα %	Ρευστὰ ὀξέα %	Ἀριθμὸς ἰωδίου στερεῶν	Ἀριθμὸς ἰωδίου ρευστῶν	Σημείον τῆξεως στερεῶν	Σημείον τῆξεως ἀλάτων Pb στερεῶν
A	0.8465	22.5	20.5	198.7	87.6	12.2	87.8	0	98.4	54—55	98—101
B	0.8431	32.5	30	198.6	86.4	46.6	53.4	43.5	88.4	45—48	90—93
Γ	0.8389	49	47.1	198.4	49	73	27	38.3	88.5	49—52	97—99
Δ	0.8343	57.5	55.8	198.1	30.6	86.5	13.5	20.8	88.2	62—63	101—104
E	0.8323	65.5	63.4	197.9	3.1	98.7	1.3	1.8	88.2	64—66	107—109

στερεὰ ὀξέα. Ταῦτα ἀποτελοῦνται κατὰ τὴν σχετικὴν βιβλιογραφίαν κυρίως ἀπὸ παλμιτικόν, ὀλίγον στεατικόν (2%) καὶ ἴσως ἀραχιδικὸν ὀξύ.

Τὰ ρευστὰ ὀξέα τῶν ἄλλων δειγμάτων ἔχουσιν ἀριθ. ἰωδίου 88.5—88.2 καὶ δυνάμεθα νὰ δεχθῶμεν ὅτι ἀποτελοῦνται ἀπὸ καθαρὸν σχεδὸν ἐλαϊκὸν ὀξύ, ἀρα τὸ πρῶτον τὸ ὁποῖον ὑδρογονοῦται εἶναι τὸ λιγνελαικὸν ὀξύ.

Τὰ στερεὰ λιπαρὰ ὀξέα τοῦ δείγματος Α εἶναι τελείως ἀπηλλαγμένα ἀκόρεστων λιπαρῶν ὀξέων καὶ διὰ τοῦτο δὲν δεικνύουσιν ἀριθ. ιωδίου. Ἀντιθέτως ὅμως τὰ στερεὰ λιπαρὰ ὀξέα τῶν δειγμάτων Β, Γ, Δ ἔχουσι μεγάλους ἀριθμούς ιωδίου, ὅπερ σημαίνει ὅτι ἐνέχουσιν ἀκόρεστα λιπαρὰ ὀξέα, τὰ ὁποῖα ἐσχηματίσθησαν κατὰ τὴν διάρκειαν τῆς ὑδρογόνωσης. Τοιαῦτα ὀξέα σχηματίζονται πάντοτε κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν καὶ ἄλλων φυτικῶν καὶ ζωϊκῶν ἐλαίων, εἶναι δὲ ἐξηκριβωμένοι ὅτι πρόκειται περὶ ἰσομερῶν πρὸς τὸ ἐλαϊκὸν ὀξύ, ἥτις ἐλαϊδινικοῦ ὀξέος καὶ ἄλλων φερόντων τὸν διπλοῦν δεσμόν οὐχὶ εἰς τὴν θέσιν 9.10 ἀλλὰ εἰς ἄλλας θέσεις. Τὰ ὀξέα ταῦτα ἐπεκράτησε νὰ ὀνομάζονται ἰσοελαϊκὰ ὀξέα. Ἡ ἀλλαγὴ τῆς θέσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ δὲν μεταβάλλει βέβαια τὸν ἀριθμὸν ιωδίου, μεταβάλλει ὅμως τὸ σημεῖον τήξεως, ἰδίως ὁσάκις συνδυάζεται καὶ μὲ μεταβολὴν εἰς τὴν στερεοῖσομερῆ μορφήν trans ἀντὶ τῆς συνήθους cis.

Πλὴν τῶν ἰσοελαϊκῶν, τὰ στερεὰ ὀξέα περιέχουσιν ἀφ' ἐνὸς τὰ ἀρχικὰ στερεὰ ὀξέα τοῦ ἐλαιολάδου καὶ ἀφ' ἑτέρου τὸ κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν παραγόμενον στεατικὸν ὀξύ, τὸ ὁποῖον ἀποτελεῖ καὶ τὸν κύριον σκοπὸν τῆς ὑδρογόνωσης. Βασιζόμενοι ἐπὶ τοῦ ἀριθμοῦ ιωδίου τῶν στερεῶν ὀξέων ὑπελογίσαμεν τὴν περιεκτικότητά τούτων εἰς ἰσοελαϊκὰ ὀξέα καὶ εἰς κεκορεσμένα στερεὰ ὀξέα, ἐκ τῆς περιεκτικότητος δὲ τοῦ συνόλου τῶν λιπαρῶν ὀξέων εἰς στερεὰ τοιαῦτα ὑπελογίσαμεν τὴν σύστασιν τούτων, τὴν ὁποίαν καὶ ἀναφέρομεν εἰς τὸν ἐπόμενον πίνακα :

ΠΙΝΑΞ Γ.

Δεῖγμα	Στερεὰ λιπαρὰ ὀξέα			Σύνολον λιπαρῶν ὀξέων				Σχέσις ἐλαϊκοῦ-ἰσοελαϊκοῦ
	Ἀριθμὸς ιωδίου	Ἰσοελαϊκὰ %	Κεκορεσμ. ὀξέα %	Στερεὰ ὀξέα %	Ἰσοελαϊκὰ ὀξέα %	Κεκορεσμ. ὀξέα %	Ρευστὰ ὀξέα %	
A	0	0	100	12.2	0	12.2	87.8	—
B	43.5	48.5	51.5	46.6	22.6	24	53.4	10 : 4.2
Γ	38.3	42.6	57.4	73	31.1	41.9	27	10 : 11.5
Δ	20.8	23.2	76.8	86.5	20.1	66.4	13.5	10 : 14.9
E	1.8	2.0	.98	98.7	1.97	96.73	1.3	10 : 15.1

Ἐκ τῶν ἀριθμῶν τοῦ πίνακος ὡς καὶ τῶν προηγουμένων πινάκων συνάγομεν τὰ ἐξῆς ὅσον ἀφορᾷ τὴν ποσείαν τῆς ὑδρογόνωσης :

Ἡ ὑδρογόνωσις προσβάλλει πρῶτον τὸ λινελαϊκὸν ὀξύ, τοῦτο δὲ εἶναι φυσικόν, διότι τὸ ὀξύ τοῦτο ἔχει δύο διπλοὺς δεσμούς. Κατόπιν ἀρχίζει καὶ ἡ γένεσις στεατικοῦ ὀξέος, ἐνῶ συγχρόνως ἐμφανίζονται τὰ ἰσοελαϊκὰ ὀξέα. Ἡ γένεσις τούτων εἶχεν ἀποδοθῆ ἄλλοτε καὶ δὴ κατὰ τὴν ὑδρογόνωσιν ἐλαίων πλουσιῶν εἰς λινελαϊκὸν καὶ λινελαϊνικὸν ὀξύ εἰς μερικὴν ὑδρογόνωσιν τῶν ὀξέων τούτων. Τὰ ἀποτελέσματα ὅμως τῆς παρουσίας μελέτης εἶναι ἀρκετὰ διὰ νὰ ἀποδειχθῇ ὅτι δὲν ἀπαιτεῖται παρουσία

λινελαϊκού ὀξέος διὰ νὰ παραχθῶσιν ισοελαϊκὰ ὀξέα. Οὕτως, ἐνῶ εἰς τὸ δείγμα Β δὲν περιέχεται πλέον λινελαϊκὸν ὀξύ, τὸ ποσὸν τῶν ισοελαϊκῶν ὀξέων αὐξάνεται ἀπὸ τοῦ Β μέχρι τοῦ Γ, ἀπὸ 22.6% εἰς 31.1%. Ἐξ ἄλλου, ἐνῶ εἰς τὰ λιπαρὰ ὀξέα τοῦ ἀρχικοῦ ἐλαιολάδου ἔχομεν μόνον 8.2% λινελαϊκὸν ὀξύ, ἡ ἀναλογία τῶν ισοελαϊκῶν φθάνει εἰς τὰ λιπαρὰ ὀξέα τοῦ δείγματος Γ, 31.1%. Ὁ τρόπος κατὰ τὸν ὁποῖον παράγονται τὰ ισοελαϊκὰ ὀξέα καὶ ἡ αἰτία ἢ προκαλοῦσα τὴν γένεσιν τούτων δὲν εἶναι ἀκόμη τελείως γνωστὰ. Τὸ γεγονός εἶναι ὅτι παράγονται διὰ μεταθέσεως τοῦ διπλοῦ δεσμοῦ καὶ διὰ μεταβολῆς τῆς cis μορφῆς τοῦ ἐλαϊκοῦ εἰς τὴν trans μορφήν. Ἡ ποσότης τῶν παραγομένων στερεῶν ισοελαϊκῶν ὀξέων δὲν αὐξάνεται συνεχῶς ἀλλὰ μέχρις ἐνὸς ὀρισμένου ὁρίου. Ἡ σχέσις $\frac{\text{ἐλαϊκῶν}}{\text{ισοελαϊκῶν}}$ τείνει πρὸς τὴν τιμὴν $\frac{10}{15}$ περίπου καὶ, ὅταν φθάσῃ ταύτην, τότε διὰ τῆς περαιτέρω ὑδρογονώσεως ὑδρογονοῦνται ἀντίστοιχα ποσά, ὥστε ἡ σχέσις νὰ διατηρηθῇ σταθερὰ μέχρι τοῦ τέλους τῆς ὑδρογονώσεως.

Ὁ ἀριθμὸς ἀκετυλίου τοῦ ἀρχικοῦ ἐλαιολάδου 4.2 εἶναι ἔνδειξις παρουσίας ὀξυοξέων. Τὰ ὀξυοξέα ταῦτα ὑδρογονοῦνται μεταξύ τῶν πρώτων καὶ εἰς τὰ ἐπόμενα δείγματα ἔχομεν ἀριθμὸν ἀκετυλίου 0.

RÉSUMÉ

Le présent travail avait comme but l'étude de diverses phases de l'hydrogénation industrielle de l'huile d'olive.

En étudiant les chiffres des tableaux du texte grec nous arrivons aux conclusions suivantes: 1) L'hydrogène attaque tout d'abord l'acide linoléique. 2) Ensuite commence la formation de l'acide stéarique et celle des acides isooléiques. 3) La formation des isooléiques ne nécessite pas la présence de l'ac. linoléique puisqu' elle continue même après la disparition de cet acide (échantillons B et C). 4) La relation entre l'acide oléique et isooléique tend vers la valeur de $\frac{10}{15}$ et quand elle-ci est atteinte, elle reste presque constante jusqu'à la fin de l'hydrogénation. 5) Les propriétés physiques changent régulièrement pendant l'hydrogénation en rapport de l'indice d'iode.