

Katalyse van oliën en vetten - een bijdrage tot de voeding van de mensheid

prof. dr. J. W. E. Coenen

Unilever Research Laboratorium, Vlaardingen

Sedert de Tweede Wereldoorlog heeft men zich bijzonder intensief beziggehouden met de voeding van de mensheid vanuit drie gezichtspunten, nl. de kwantiteit, de kwaliteit vanuit het standpunt van de consument en de kwaliteit m.b.t. de voedingswaarde. Het kwantiteitsprobleem heeft direct te maken met de enorme groei van de wereldbevolking. Om de huidige wereldbevolking op voldoende wijze te voeden is een verdubbeling van de wereldvoedselvoorraad noodzakelijk. Men verwacht dat echter de wereldbevolking tegen het jaar 2000 zal zijn verdubbeld en dit betekent dat tegen het einde van deze eeuw de wereldvoedselproductie 4x zo hoog zou moeten zijn. De vraag naar hogere kwaliteit met betrekking tot smaak, uiterlijk en gemakkelijke hanteerbaarheid neemt toe naarmate de levensstandaard stijgt — in het bijzonder in de welvarende landen — en naarmate de communicatie tussen de landen onderling intensiever wordt. Het feit dat voedingswaarde niet uitsluitend kan worden afgemeten op basis van calorieën wordt in toenemende mate dominerend in het licht van de zeer snelle toeneming van onze kennis op medisch, biologisch en biochemisch gebied. Een juist evenwicht tussen de bestanddelen van het dieet van de mens wordt nu even belangrijk geacht als de energiewaarde. Vele stoffen zijn voor het menselijk leven onontbeerlijk; gebrek aan deze componenten kan ook tot bepaalde ziekten leiden. Deze problemen hebben betrekking op alle gebieden van de menselijke voeding en de chemische wetenschap heeft in hoge mate bijgedragen tot een uiteindelijke oplossing. Kunstmeststoffen en pesticiden hebben de voedselproductie sterk verhoogd, conserveringsmiddelen en moderne verpakkingswijzen helpen om kwaliteitsverlies gedurende opslag tegen te gaan; synthetische vitaminen dragen bij tot een evenwichtige voedingswaarde. In dit artikel, dat uitsluitend handelt over het gebied van de eetbare vetten, zal worden aangetoond op welke wijze een chemisch proces voor de modificatie van vetten — de katalytische hydrogenering — een zeer belangrijke rol heeft gespeeld bij de oplossing van de problemen van kwantiteit en kwaliteit. Tevens zullen wij zien hoe fundamenteel procesonderzoek het inzicht in deze problematiek heeft verdiept, hetgeen heeft geleid tot een betere procesbeheersing en tot meer mogelijkheden om aan de eisen, gesteld aan de menselijke voeding, te voldoen.

Enkele gegevens over de chemie van vetten

Alvorens al deze problemen in details te bespreken zal eerst een korte inleiding met betrekking tot de chemie van vetten worden gegeven.

Vetten bestaan uit trilyceriden; dit zijn grote moleculen die elk uit 3 aan glycerol

gebonden vetzuren bestaan. De vetzuren hebben onvertakte koolstofketens van verschillende lengten. Ketens van 18 koolstofatomen komen het meeste voor. De structuurformule van één van de belangrijkste oliën op de wereldmarkt — voorkomende triglyceriden, toont dat de ketens één of meer onregelmatigheden vertonen, zgn. dubbele bindingen, waar aan elk van de twee naast elkaar liggende koolstofatomen, één waterstofatoom ontbreekt. Een dergelijk vetzuur noemt men onverzadigd. Enkele C18-vetzuren zullen herhaaldelijk in dit artikel voorkomen, zodat het nuttig is deze nu hier te noemen: met drie dubbele bindingen: linoleenzuur; met twee dubbele bindingen: linolzuur; met één dubbele binding: oliezuur, zonder dubbele binding: stearinezuur. De aan- of afwezigheid van dubbele bindingen in de vetzuurketens van de triglyceriden is van het allergrootste belang voor alle eigenschappen van vetten. De katalytische hydrogenering maakt een selectieve verwijdering van dubbele bindingen mogelijk en is derhalve een belangrijke techniek voor de modificatie van een vet. In de eerste plaats zal nu de invloed van dubbele bindingen op de verschillende kwaliteitscriteria worden besproken.

Gebruikskwaliteit van vetten

De gebruikskwaliteit is een bijzonder gecompliceerde aangelegenheid voor alle consumptiegoederen. Met betrekking tot vetten zijn er twee hoofdaspecten die de kwaliteit bepalen, namelijk smaak en textuur. De voorkeur van de consument toont sterke regionale verschillen die hecht met een bepaalde traditie zijn verbonden. Dit kan — wat textuur betreft — het best worden geïllustreerd aan de hand van twee belangrijke vetten, nl. margarine en vanaspati. Voor margarine, die voor het eerst in Europa als een vervangingsmiddel voor boter op de markt werd gebracht fungeert boter tot op zekere hoogte als ideaal, hetgeen niet impliceert dat er geen objectieve verbetering ten opzichte van de standaard — boter — mogelijk is. Voor vanaspati, dat in sommige Aziatische landen een vervangingsmiddel voor ghee is (een vet uit buffelmelk), bepaalt laatstgenoemd produkt de kwaliteitscriteria. Dit leidt tot een paradoxale situatie m.b.t. de kwaliteit van de textuur: vanaspati moet een korrelachtige structuur hebben, omdat ghee een dergelijke structuur heeft; korrelachtigheid in margarine is bijzonder ongewenst omdat deze dan de zachte textuur van boter niet heeft. Het vaak geciteerde gezegde „East is East and West is West and never the twain shall meet” zou het bestaan van een dergelijke paradoxale situatie niet ondersteunen. Twee huisvrouwen die in dezelfde straat in Nederland of in het V.K. wonen kunnen een verschillende voorkeur wat betreft textuur hebben. De huisvrouw die haar mar-

garine in de keukenkast bewaart, zal de voorkeur geven aan een produkt dat gemakkelijk smeerbaar is bij kamertemperatuur; haar buurvrouw die de margarine altijd in de koelkast bewaart, zal tot de conclusie komen dat hetzelfde produkt zo hard als een steen is. Zij geeft de voorkeur aan margarine die goed smeerbaar is wanneer deze uit de koelkast komt, d.w.z. bij een temperatuur van 4-6 °C. 's Zondagsochtends, wanneer het gezin wat langer aan tafel blijft, wil ze ook niet hebben dat in die tijd de margarine vloeibaar wordt wanneer die op kamertemperatuur komt. In principe kan aan al deze eisen worden voldaan door juiste keuze van de vetcompositie met de juiste graad van onverzadigdheid en de juiste verdeling van dubbele bindingen over de vetzuren en triglyceriden. Voor de consument bestemde vetten zijn derhalve zeer gecompliceerde mengsels van triglyceriden. De textuur hangt in de eerste plaats af van de fractie die is gekristalliseerd, hetgeen betekent van de fractie vast vet, en ten tweede van de grootte en vorm van de kristallen, die een netwerk kunnen vormen waarin de vloeibare olie opgesloten is. Kristallisatie is het resultaat van een regelmatige stapeling van de koolstofketens der vetzuren. Zoals uit de structuurformule blijkt veroorzaakt een dubbele binding in een koolstofketen een knik die regelmatige stapeling moeilijker maakt. Een lagere temperatuur dan die voor volledig verzadigde vetten is nodig om de beweging van de ketens, die karakteristiek is voor een vloeistof, ongedaan te maken. Om deze reden hebben sterk onverzadigde oliën een laag smeltpunt. Het tweede belangrijke kwaliteitscriterium is geur. Zuivere glyceriden hebben geheel geen geur en men kan zich afvragen waarom de meeste vetten toch een bepaalde geur hebben. Het antwoord is dat deze vetten reageren met de zuurstof uit de lucht. Als gevolg van dit oxydatieproces worden vluchtige stoffen gevormd die de geurintensiteit vergroten. Op een bepaald ogenblik ontstaat een onaangename geur en men zegt dat de olie ranzig is. Verschillende oliën en vetten van plantaardige en dierlijke oorsprong vertonen zeer grote verschillen met betrekking tot de stabiliteit, het bestand zijn tegen de ontwikkeling van oxydatiegeur. Ook in dit geval spelen de dubbele bindingen een belangrijke rol, omdat zij een activerende invloed uitoefenen zodat het vetzuur kwetsbaarder voor oxydatie wordt. Een goede kwaliteit kokosolie, die bijna geheel verzadigd is, kan maandenlang goed worden gehouden. Walvistraan en visoliën, die sterk onverzadigd zijn bevatten vetzuren met maximaal zes dubbele bindingen. Deze oliën ontwikkelen binnen een paar minuten bijzonder onaangename geuren. Niet alleen worden vluchtige fragmenten sneller gevormd, maar er komen ook andere typen bij. Een breuk in de ke-

ten met veel dubbele bindingen zal fragmenten produceren die zelf onverzadigd zijn en deze stoffen hebben een bijzonder onaangename geur. De geurstabiliteit daalt derhalve progressief bij een toenemend aantal dubbele bindingen in de vetzuurketens.

Voedingskwaliteit van vet

Als resultaat van uitgebreid researchwerk is het inzicht wat voedingskwaliteit betreft de laatste tien jaren toegenomen. Men is het nu in het algemeen erover eens dat bepaalde vetzuren voor de mens onontbeerlijk zijn. Daar deze essentieel voor de gezondheid zijn, worden deze vetzuren essentiële vetzuren (EFA) genoemd. Ze kunnen niet in het lichaam worden gesynthetiseerd, zodat zij met het dieet moeten worden genuttigd. Linolzuur is het belangrijkste essentiële vetzuur, daar het in de natuur voorkomt. Wanneer EFA niet in voldoende mate in het dieet aanwezig zijn, geeft dit aanleiding tot verschillende ziektesymptomen. Men heeft bovendien vastgesteld dat essentiële vetzuren een gunstige rol kunnen spelen bij het voorkomen van atherosclerose en hart- en vaatziekten. Deze groep ziekten vormt de voornaamste doodsoorzaak in de meer ontwikkelde landen. Recent heeft men gevonden dat in het menselijk lichaam een groep hormonen — prostaglandinen — uit essentiële vetzuren wordt gevormd. Men heeft aangetoond dat deze stoffen belangrijke functies hebben, speciaal m.b.t. de bloedsomloop, zoals verlaging van de bloeddruk, regeling van het vrijkomen van vetzuur uit weefsels en het tegengaan van samenklontering van bloedplaatjes. Men heeft gesteld dat een dergelijke preventieve werking, zoals die van essentiële vetzuren op het voorkomen van atherosclerose en door trombose geïnduceerde aanvallen, via de prostaglandinen verloopt. In tegenstelling tot de gunstige invloed van EFA heeft men ook gevonden dat te hoge hoeveelheden verzadigde vetzuren in het dieet niet wenselijk zijn. Kwaliteit m.b.t. voeding impliceert derhalve een voldoende hoeveelheid linolzuur en een niet te hoge hoeveelheid verzadigd zuur.

Beschikbaarheid van oliën en vetten

De beschikbaarheid van de verschillende oliën en vetten is onderhevig aan sterke schommelingen, mede als resultaat van zowel klimatologische invloeden als politieke beslissingen. Uit het voorgaande is gebleken dat alle oliën en vetten niet zonder meer onderling verwisselbaar zijn in vetprodukten. Zelfs binnen een groep oliën die fysisch sterk op elkaar lijken, zoals de vloeibare plantaardige oliën, bestaan er grote verschillen in stabiliteit: soja-olie b.v. is veel minder stabiel dan grondnotenolie. Niettemin wordt het aandeel van sojaolie

in de wereldproductie van olie groter, mede door gunstige factoren zoals klimaat, opbrengst per ha en waarde van geperste koecken voor veevoeder. Natuurlijk zal een weloverwogen menging tot samengestelde produkten, zoals margarine, een zekere mate van onderlinge verwisselbaarheid verschaffen, speciaal v.w.b. het smeltgedrag en de textuur. Geen enkele mate van mengen zal echter stabiliteit van visolie kunnen maskeren. Er is bovendien een gebrek aan evenwicht tussen relatieve vraag en aanbod op de wereldmarkt van vloeibare oliën en vaste vetten door de eetgewoonten van grote gedeelten van de wereldbevolking. Voor deze problemen in velerlei vorm hebben wij ons in de laatste jaren gesteld gezien. Precies een eeuw geleden heeft Mège Mouriès margarine als vervangingsmiddel voor boter uitgevonden. Er bestond een grote behoefte aan een dergelijk produkt in verband met de snelle groei van de bevolking in West-Europa. Een verhoogde vraag naar margarine leidde echter spoedig tot een nieuw tekort aan grondstoffen voor dit produkt.

Op een bijzonder gelegen ogenblik, in 1899, vond Wilhelm Normann het vethydrogeneringsproces uit. Volgens dit proces kunnen dubbele bindingen in de vetzuurketens worden geëlimineerd door toevoeging van waterstof. Uit het voorgaande zal duidelijk zijn dat dit proces van bijzonder groot belang is. Het maakt het mogelijk dat meer dan ooit tevoren verschillende typen oliën en vetten onderling konden worden verwisseld, maar de betekenis ervan is nog groter. Vanwege hun bijzonder slechte smaakstabiliteit zijn van zeedieren afkomstige oliën als zodanig niet geschikt voor menselijke consumptie. Door hydrogenering van deze oliën kan de stabiliteit aanzienlijk worden verbeterd, zodat jaarlijks ongeveer 1 miljoen t. vet aan de wereldvoedselvoorraad kan worden toegevoegd, welke hoeveelheid voldoende is voor 100 miljoen mensen. De problemen betreffende kwaliteit en kwantiteit zijn dus met elkaar verbonden. Wanneer men het ene probleem oplost, draagt dit bij tot de oplossing van het andere probleem, nl. het op afdoende wijze voeden van de op deze wereld levende miljoenen mensen.

Principe van de selectiviteit

Het hydrogeneringsproces is bijzonder veelzijdig. Een volledige hydrogenering met eliminering van alle dubbele bindingen in de koolstofketens van een olie zal in een bijzonder hoge mate van stabiliteit van de olie resulteren, maar het produkt is niettegenstaande dit niet geschikt voor menselijke consumptie. Het smeltpunt van een volledig verzadigd triglyceride met een gemiddelde ketenlengte van 18 koolstofatomen is ca. 70 °C. Het vet blijft vast bij lichaamstemperatuur en is bijzonder onsmakelijk.

In verband hiermee wordt de hydrogenering altijd beëindigd wanneer een partiële verzadiging bereikt is. Het proces moet zodanig worden geleid dat een optimaal compromis wordt bereikt: een goede stabiliteit en het gewenste smeltgedrag. Dit confronteert ons zowel met de problemen als met de mogelijkheden van de selectiviteit. Een groot aantal gehydrogeneerde produkten kan uit elke olie worden bereid.

Zelfs bij een gekozen graad van verzadiging kunnen produkten met sterk afwijkende kenmerken worden bereid. Dit kan worden geïllustreerd door de partiële hydrogenering van een zuiver triglyceride glyceryl-trilinolenaat, dat slechts linoleenzuur met 3 dubbele bindingen per koolstofketen bevat — als voorbeeld te nemen. Wanneer wij een derde van alle dubbele bindingen willen verzadigen, kunnen wij dit in principe op verschillende wijze doen. Wij nemen nu twee extreme gevallen. Als eerste mogelijkheid kunnen wij in alle vetzuren de dubbele binding die het verst van glycerol verwijderd is elimineren. Dit produkt zou op zich zelf wéér een zuivere stof zijn nl. glyceryl-trilinoleaat dat een vloeibare olie is met het hoogst denkbare gehalte aan EFA en met een relatief goede stabiliteit. Wij zouden ook al de drie dubbele bindingen in één vetzuurketen per molecule kunnen verzadigen. Ook in dit geval zal het produkt een zuivere stof zijn en ook een olie, vloeibaar bij kamertemperatuur. Deze olie echter zou 67 procent linoleenzuur en 33 procent stearinezuur bevatten: dit betekent géén EFA en een slechte stabiliteit vanwege het hoge gehalte aan drievoudig onverzadigd zuur. Als derde mogelijkheid zouden wij alle dubbele bindingen in 1/3 van de moleculen kunnen verzadigen. Het resulterende produkt zal nu een mengsel van twee zuivere stoffen zijn: het onveranderde trilinolenaat en tristearaat. Het tristearaat heeft een hoog smeltpunt en is bijzonder slecht oplosbaar in olie. Bij kamertemperatuur is het tristearaat volledig kristallijn.

Het vloeibare trilinolenaat zou in een netwerk van ineengestrengelde kristallen worden vastgehouden; het produkt zou een zeer hard vet zijn en zo blijven tot een temperatuur van tenminste 50 °C. Het zou onsmakelijk zijn en ook nu weer geen EFA bevatten. Wij zouden dus inderdaad een zeer slecht produkt hebben gemaakt.

Dit voorbeeld is niet alleen verhelderend maar het is ook zuiver academisch, om de volgende twee redenen. In de eerste plaats is het trilinolenaat een laboratoriumcuriositeit. Alle natuurlijke oliën zijn gecompliceerde mengsels van triglyceriden die vele verschillende vetzuren bevatten. Ten tweede is het onmogelijk in de praktijk de verschillende typen selectiviteit — zoals aangenomen in de drie gegeven voorbeelden — te verkrijgen. Om de praktische mo-

gelijkheden en beperktheden van de vethydrogenering te begrijpen is het eerst noodzakelijk in het kort te bespreken op welke wijze de hydrogenering — de additie van waterstof aan de dubbele bindingen — wordt bereikt.

Principe van het katalytische proces

De waterstof die wordt toegevoegd is een gas waarvan de moleculen uit twee waterstofatomen bestaan die onderling zeer sterk zijn verbonden. De structuur van de dubbele binding is eveneens stabiel. Wanneer men eenvoudigweg waterstofgas en onverzadigde olie met elkaar in contact brengt zal dit, ook niet in miljoenen jaren, leiden tot een meetbare graad van hydrogenering. Het is duidelijk dat de twee reactanten dienen te worden geactiveerd alvorens zij een reactie kunnen aangaan. Dit kan worden gedaan door een katalysator toe te voegen, een bijzonder merkwaardige stof die chemische reacties kan versnellen en zelf onveranderd is na beëindigen van de reactie. De werking van deze merkwaardige stof kan worden vergeleken met de invloed die een Engelse pub heeft op sociale contacten: personen met een meestal hechte sociale achtergrond komen daar bij elkaar en ontplooiën zich onder de activerende invloed van de pub. Voor vrijwel alle chemische reacties zijn katalysatoren bekend. Voor de hydrogenering kan een aantal metalen als katalysator worden gebruikt. Voor de vethydrogenering is nikkel de belangrijkste katalysator en veel van wat wij in het volgende zullen zeggen heeft betrekking op nikkel. Het katalytisch proces speelt zich af op het oppervlak van het metaal: reagerende moleculen worden geadsorbeerd op het oppervlak door een soort chemische binding, die de geadsorbeerde moleculen activeert. Het waterstofmolecuul wordt in tweeën gesplitst en de vrijkomende atomen worden afzonderlijk geadsorbeerd.

De dubbele binding van het geadsorbeerde glyceridemolecuul wordt ook geactiveerd.

Structuur van de katalysator

Daar de katalytische reactie zich op het oppervlak van het nikkel afspeelt zal het duidelijk zijn dat een doelmatige katalysator een groot oppervlak per gewichtseenheid dient te hebben. Dit kan worden bereikt door een zeer fijn nikkelpoeder te gebruiken. Een nikkelkubus van 1 cm^3 heeft een oppervlakte van 6 cm^2 . Wanneer wij de kubus in kleinere kubussen van 1 mm verdelen, wordt het oppervlak van dezelfde hoeveelheid metaal $10 \times$ zo groot. Bij actieve katalysatoren is het nikkel zeer fijn verdeeld: het bevat nikkelkristallen met een afmeting van ongeveer $30 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 0,0000001 \text{ cm}$) met een metaaloppervlak van ongeveer $150 \text{ m}^2/\text{g}$ nikkel. Het voorgaande geeft echter nog

een zeer onvolledig beeld van de katalysator. Het is niet mogelijk een vrij nikkelpoeder bestaande uit zulke kleine deeltjes te maken of te gebruiken, omdat de kleine kristallen zeer snel zouden samenklonteren, hetgeen vermindering van oppervlak impliceert. Zelfs al zouden zij niet samenklonteren, dan zouden zij toch in de praktijk nog niet te gebruiken zijn.

Na de hydrogenering moet de katalysator worden verwijderd uit de olie en opnieuw voor gebruik geschikt worden gemaakt. Dit wordt gedaan door filtreren, maar er bestaat geen filter die dergelijke kleine deeltjes kan tegenhouden.

Om de katalysator te kunnen filtreren moet de afmeting van de deeltjes tenminste $1000 \times$ groter zijn. De oplossing is hier een inert dragermateriaal met een sponsachtige poreuze structuur te gebruiken alsmede een zeer groot aantal kleine nikkelkristallen, gehecht aan de wanden van de poriën. Deze structuur kan worden vergeleken met een groot warenhuis waar de eigenlijke zaken worden gedaan aan de toonbank van tal van kleine winkels gelegen op de snijpunten van een netwerk van aanvoerwegen waarlangs zowel de artikelen — waterstof — en de cliënten — onverzadigde moleculen — zich naar het punt begeven waar de zaken worden afgedaan alsmede de tevreden cliënten — verzadigde moleculen — het pand verlaten.

Belangrijkheid van transport

Wanneer wij het voorgaande nog eens bekijken wordt het duidelijk dat de katalytische hydrogenering een gecompliceerd proces is dat vele op elkaar volgende stappen impliceert. Deze stappen zijn het transport van waterstof uit de gasfase naar de olie en door de olie naar het katalysatordeeltje. Zowel de waterstofmoleculen als de onverzadigde triglyceriden moeten dan door de poriën hun weg zoeken naar het nikkeloppervlak. Daar moeten zij door adsorptie worden geactiveerd, want slechts dan kunnen zij een verbinding vormen. Het gehydrogeneerde molecuul moet dan weer terug door de poriën naar de olie om ruimte te maken voor het volgende molecuul. Een ieder van ons heeft ongetwijfeld de moeilijkheden van transport gevoeld tijdens het winkelen voor de kerstdagen in een overvol warenhuis. Het is zeer belangrijk te bedenken dat in een opeenvolging van gebeurtenissen, zoals bij de katalytische hydrogenering, één van de opeenvolgende stappen moeilijker kan verlopen dan de andere en zodoende de voornaamste belemmering voor de voortgang van het proces is. Deze stap wordt de snelheidsbepalende stap genoemd. Een vergelijking met een reis over de Atlantische Oceaan moge dit illustreren.

Wanneer men ergens vanuit Europa naar een hotel in Manhattan moet impliceert dit

achtereenvolgens: het nemen van een taxi, het zich begeven naar het vliegveld, het vervullen van formaliteiten, douane-onderzoek, het zich aan boord begeven van het vliegtuig, het vliegen over de oceaan, het uitstappen, de immigratieformaliteiten, een rit per taxi, het zich inschrijven in het hotel en ten slotte de lift nemen naar de 22e verdieping. Men is geneigd te denken dat de langzaamste stap in deze opeenvolging van gebeurtenissen de oversteek van de oceaan is. Dit was ongetwijfeld het geval wanneer men met een langzaamvarend schip overstak. Een straalvliegtuig doet er veel minder dan de helft van de totale reistijd over; met de komst van de supersone vluchten zal de tijdswinst in verhouding tot de totale reis gering zijn.

Met betrekking tot de katalysatoren gebruikt voor de vethydrogenering, kunnen wij zeggen dat wij nagenoeg de eeuw van de supersone vluchten hebben bereikt; het oppervlak van een actieve katalysator is nl. zo groot dat de kritische hydrogeneringsstap zeer snel is. Een katalysator die nog actiever is zal echter nauwelijks nog 't proces kunnen versnellen omdat de transportprocessen grotendeels de totale snelheid bepalen. Deze situatie heeft een belangrijke invloed op de selectiviteit.

Selectiviteit en massatransport

De fundamentele oorzaak van de selectiviteit ligt in de adsorptiestap, zijnde de tijdelijke binding van onverzadigde moleculen aan het metaaloppervlak. Deze binding van een nikkeloppervlak is veel sterker bij vetzuren met meer dan één dubbele binding dan bij oliezuur dat er maar één heeft. Om deze reden wordt het onverzadigde molecuul — terwijl het wordt gehydrogeneerd — zolang op het nikkeloppervlak vastgehouden tot er slechts één dubbele binding over is waarna het weer vrijkomt.

Slechts wanneer er geen meervoudig onverzadigde moleculen in de nabijheid van het oppervlak zijn, zal het nikkel oliezuur gaan hydrogeneren. Dit is de ideale situatie wanneer de moleculen van de vloeibare olie vrije toegang tot het nikkeloppervlak hebben. Wij hebben echter gezien dat een grote hoeveelheid nikkel in de kanaaltjes van een poreuze katalysatorkorrel moet worden ondergebracht ten einde een oppervlak te verkrijgen dat groot genoeg is. Dit voert ons weer terug tot de situatie in het warenhuis: wanneer de poriën bijzonder nauw zijn vergeleken met het grote triglyceridemolecuul, kan het transport in de porie achterblijven ten opzichte van het hydrogeneringsproces op het nikkeloppervlak.

Als gevolg daarvan kan de situatie zich voordoen dat het nikkel als het ware slechts moleculen met één dubbele binding per vetzuurketen ziet, ofschoon de olie buiten de poriën nog steeds sterk onverzadigd is. De katalysator zal dan beginnen met de pro-

duktie van volledig verzadigde triglyceriden, ofschoon dit nog niet zou gebeuren wanneer de olie gemakkelijker het nikkeloppervlak zou kunnen bereiken.

Architectuur van de katalysator

Nogmaals: een katalysator waarvan het nikkeloppervlak zeer goed bereikbaar is, heeft zijn specifieke selectiviteitspatroon, terwijl een katalysator met heel nauwe poriën een sterk verschillende selectiviteit heeft. Deze situatie opent mogelijkheden voor het ontwerpen van katalysatoren. Een architect die een blok flats, een school of een warenhuis wil gaan ontwerpen, zal eerst de eisen bestuderen die bij dagelijks gebruik aan het gebouw zullen worden gesteld. Hij zal dan deze eisen overbrengen in de afmetingen van het gebouw. Het moderne katalysatoronderzoek stelt ons in staat de structuurdetails van de katalysatoren te meten met behulp van röntgenstralen, elektronenmicroscopie en gasadsorptie; daardoor kan het effect van structuurveranderingen op de selectiviteit worden geobserveerd. Voor een bepaalde hydrogenering dienen eerst de selectiviteitseisen te worden gedefinieerd waarop het ontwerp van de katalysatorstructuur zal zijn gebaseerd.

De bereiding van katalysatoren die sinds jaren een kunst is geweest, heeft zich nu tot een wetenschap ontwikkeld. Het effect van de structuur van de katalysator op de eigenschappen van het produkt kan voor de twee structuurtypes, zoals boven besproken, kwalitatief worden geïllustreerd: een katalysator waarvan het nikkeloppervlak gemakkelijk bereikbaar is voor de triglyceridemoleculen kan worden gebruikt voor de produktie van een vet dat in een relatief kort temperatuurgebied smelt; dit gebied kan zo worden gekozen dat het slechts even boven kamertemperatuur ligt.

Dit vet kan dan worden gebruikt voor de produktie van een margarine die in de keukenkast kan worden bewaard. Een katalysator met nauwe poriën, met zijn ingebouwde transportmoeilijkheden voor de triglyceridemoleculen, zal een vet produceren dat hoofdzakelijk een mengsel van vloeibare olie en een tamelijk hoog smeltend vet is. Een op deze basis geproduceerde margarine zal een textuur hebben die tussen 5 en 25 °C slechts weinig zal veranderen, zodat dit produkt in de koelkast kan worden bewaard.

Behalve het type katalysator zijn er ook *reactieomstandigheden*, zoals temperatuur en waterstofdruk, die een rol spelen voor het bereiken van een bepaald type selectiviteit bij de hydrogenering. Het gehele proces is veel gecompliceerder dan hier nu kan worden uiteengezet. Door de keuze van de omstandigheden, inclusief het type van de katalysator, kan men de eigenschappen van het gehydrogeneerde produkt op de ge-

wenste wijze programmeren. Er zijn echter grenzen aan de vrije keuze van de produkteigenschappen, afhankelijk van het type grondstof dat men gebruikt. Wanneer de grondstof in ongehydrogeneerde toestand een slechte smaakstabiliteit heeft vanwege een hoog gehalte aan vetzuren met veel dubbele bindingen, hetgeen b.v. het geval is met visolie, moet de hydrogenering zodanig worden uitgevoerd, dat deze meervoudige onverzadigdheid wordt uitgeschakeld en smaakstabiliteit verzekerd is. Deze eis beperkt derhalve de keuze van de omstandigheden. Voor grondstoffen waarbij smaakstabiliteit een secundair probleem is, is de keuze van het produkttype veel ruimer.

Margarine en essentiële vetzuren

In de praktijk komt het nauwelijks voor dat margarine slechts uit één grondstof wordt bereid. In het algemeen worden verschillende oliën gebruikt, ofschoon de beschikbaarheid van bepaalde grondstoffen de keuze kan beperken. Voor de samenstelling van een margarine wordt dan een combinatie van niet-gehydrogeneerde en gehydrogeneerde oliën gebruikt en wel op zodanige wijze dat een goed evenwicht tussen linolzuur en verzadigde zuren wordt verkregen.

Alle componenten moeten een goede smaakstabiliteit hebben en dit bepaalt voor sommige oliën de gewenste graad van hydrogenering. De selectiviteit van de hydrogenering wordt aangepast aan de keuze van de verwerkingsomstandigheden van de margarine op zodanige wijze dat de gewenste textuur van de margarine wordt verkregen.

Een tekort aan boter leidde ca. 100 jaar geleden in het „overvolle” Europa tot de uitvinding van margarine. Deze uitvinding heeft op haar beurt geleid tot een tekort aan vetten die in margarine kunnen worden gebruikt. Dit tekort leidde weer tot de uitvinding van de hydrogenering van oliën die de keuze van grondstoffen heeft verruimd. Nieuwe biologische en medische gezichtspunten wijzen nu de eisen wat betreft de samenstelling van vetten voor menselijke consumptie. Het is gelukkig mogelijk de samenstelling van de margarine zodanig aan te passen dat aan de eisen kan worden voldaan. Men kan zich voorstellen dat deze verschuiving in compositie weer tot een nieuw tekort kan leiden, nl. tot dat van oliën met een hoog gehalte aan linolzuur. Er is een zeer grote produktie van oliën met een hoog linolzuurgehalte maar één van de belangrijkste oliën in deze groep — sojaolie — met een gehalte van 55 procent, heeft een tamelijk slechte smaakstabiliteit daar zij ongeveer 8 procent linoleenzuur bevat. Dit heeft geleid tot de vraag naar een nieuw type selectiviteit bij de hydrogenering waardoor het linoleenzuur preferent zou kunnen worden uitgeschakeld.

Nieuwe selectieve katalysator

Nikkelkatalysatoren tonen slechts weinig voorkeur voor linoleenzuur ten opzichte van linolzuur. Dit betekent dat, wanneer wij het linoleenzuurgehalte van sojaolie van 8 tot 2 procent willen terugbrengen, bij gebruik van een nikkelkatalysator ten minste de helft van het linolzuur zullen moeten opofferen; dit zuur zal in een vetzuur met één dubbele binding (zonder EFA-activiteit) worden omgezet. Een uitgebreid onderzoek naar de metalen die een hydrogeneringsactiviteit bezitten heeft aangetoond, dat nagenoeg alle metalen zich op identieke wijze gedragen. Na lange tijd werd slechts één belangrijke uitzondering gevonden. Koper vertoonde nl. een belangrijke selectiviteit ten opzichte van linoleenzuur. Wanneer het linoleenzuurgehalte in sojaolie tot 2 procent wordt teruggebracht door hydrogenering op een koperkatalysator, blijft het linolzuurgehalte ten minste 50 procent. Het gehydrogeneerde produkt is nog steeds een vloeibare olie met een goede smaakstabiliteit. Helaas is de intrinsieke activiteit van koperkatalysatoren en belangrijk lager dan die van nikkelkatalysatoren. Dit betekent dat de eisen wat betreft de architectuur van de koperkatalysatoren bijzonder stringent zijn: het grootst mogelijke oppervlak en de grootst mogelijke toegankelijkheid zijn vereist.

Nieuwe methoden voor de bereiding van katalysatoren moesten worden ontwikkeld om te komen tot een praktisch bruikbare katalysator met een hoge activiteit en selectiviteit.

Voeding van de mens en inventiviteit

Een van de meest karakteristieke kwaliteiten van de menselijke intelligentie is, dat deze wordt gestimuleerd tot inventiviteit wanneer men meer wil bereiken dan men op een gegeven ogenblik kan. De prehistorische mens vond het wagenwiel uit toen hij meer wilde vervoeren dan hij kon dragen. De eerste zeechronometer werd uitgevonden door John Harrison omdat het reizen over de oceaan te gevaarlijk was zonder dit instrument.

Wat de voeding voor de mens betreft, zijn er in de loop van de eeuwen vele ontdekkingen gedaan, gestimuleerd door de behoefte van de mens om tot een betere voeding te komen. Wij hebben getracht om de ontwikkeling op het gebied van vetten op zo eenvoudig mogelijke wijze in het perspectief van behoefte en uitvinding te plaatsen maar de auteur voelt zich niettemin enigszins schuldig tegenover twee groepen lezers, nl. tegenover diegenen die niet dagelijks met chemie te maken hebben — want zij kregen heel wat te verwerken — alsmede tegenover de groep die bekend is met dit gebied van onderzoek want zij zullen hebben bemerkt, dat de uiteenzettingen wat al te simplistisch zijn gesteld.