

CHEMISCH WEEKBLAD

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSE CHEMISCHE VERENIGING

INHOUD

	Bladz.		Bladz.
Verhandelingen, Overzichten, Verslagen.	425	Verenigingsnieuws	438
Dr. Ir. J. P. K. van der Steur, Ontwikkeling van de chemie en industrie der oliën en vetten.		Mededelingen van het Secretariaat. — 110e Algemene Vergadering. — Contributie 1953. — Examens voor Analyst.	
Uit Wetenschap en Techniek	436	Mededelingen van verschillende aard	439
Glas: Methode voor het onderscheiden van buizen van verschillende soorten glas.		Wij ontvingen.	439
Boekbesprekingen.	437	Vraag en Aanbod.	440
Allerlei nieuws op chemisch en aanverwant gebied.	437	Aangeboden betrekkingen.	440
Personalia.	437	Gevraagde betrekkingen.	440
		Agenda van Vergaderingen.	440

Verhandelingen, Overzichten, Verslagen

Ontwikkeling van de chemie en industrie der oliën en vetten *)

door J. P. K. van der Steur

665.1/3

Een overzicht van de ontwikkeling in de olie- en vetindustrie wordt gegeven, waarin de nadruk ligt op de eetbare vetten, in het bijzonder de daaruit bereide margarine. Na gegevens over productie, behoefte en prijzen, wordt aandacht gewijd aan de chemische zijde van de problemen: compositie en analyse. Vervolgens wordt de winning, raffinering en harding besproken en worden de toepassingsmogelijkheden van ruwe en geraffineerde vetten schematisch aangeduid. Een dier mogelijkheden, de bereiding van margarine, wordt in details beschreven en toegelicht met afbeeldingen. Het artikel eindigt met een schets van de organisch-chemische industrie, die op deze grondstoffen is gebaseerd.

Voor 1952 is de wereldproductie van oliën en vetten geraamd op 24 330 000 ton, welke ten dienste staat aan 2 450 000 000 mensen om zich te voeden en te wassen en voor technische doeleinden. 78 % van de beschikbare vetten wordt gebruikt als menselijk voedsel, ca. 13 % voor de bereiding van zepen en het overige deel als technische oliën.

Het zal U duidelijk zijn, dat het onmogelijk is, ook maar enigermate volledige gegevens te verschaffen over een industrie, welke een goed deel van zoveel vet moet omzetten tot vele producten waarbij vele werkmethode worden toegepast. Ik zal mij daarom voornamelijk beperken tot die producten welke als voedingsmiddelen worden gebruikt, omdat deze uiteindelijk nagenoeg 4/5 van de beschikbare hoeveelheden voor zich opeisen. Daarnaast wil ik trachten, U een inzicht te geven in de mogelijkheden van deze

industrie waarbij de ontwikkelingen van de organische chemie, gebaseerd op de verwerking van vetzuren, niet zal worden vergeten.

I. Hoeveelheden en prijzen.

U hebt ongetwijfeld niet zo lang geleden aan den lijve ondervonden, dat er op deze wereld een tekort was aan eetbare en technische vetten; een tekort dat echter inmiddels vrijwel is ingehaald. Daarbij heeft niet alleen de toegenomen productie een rol gespeeld, maar ook de mogelijkheid om producten die tot voor kort uitsluitend uit oliën werden bereid, synthetisch te vervaardigen, bijv. de wasmiddelen.

Voor de oorlog was per hoofd van de wereldbevolking ongeveer 10 kg vet beschikbaar. Voor 1952 wordt het tekort op het vooroorlogse niveau op ca. 200 g geraamd, d.w.z. een wereldtekort van 500 000 ton olie. Fig. 1 geeft in grafische voorstelling de toeneming van de bevolking en het verloop van de productie weer.

*) Voordracht gehouden tijdens de wintervergadering van de Nederlandse Chemische Vereniging op 23 December 1952 te Amsterdam.

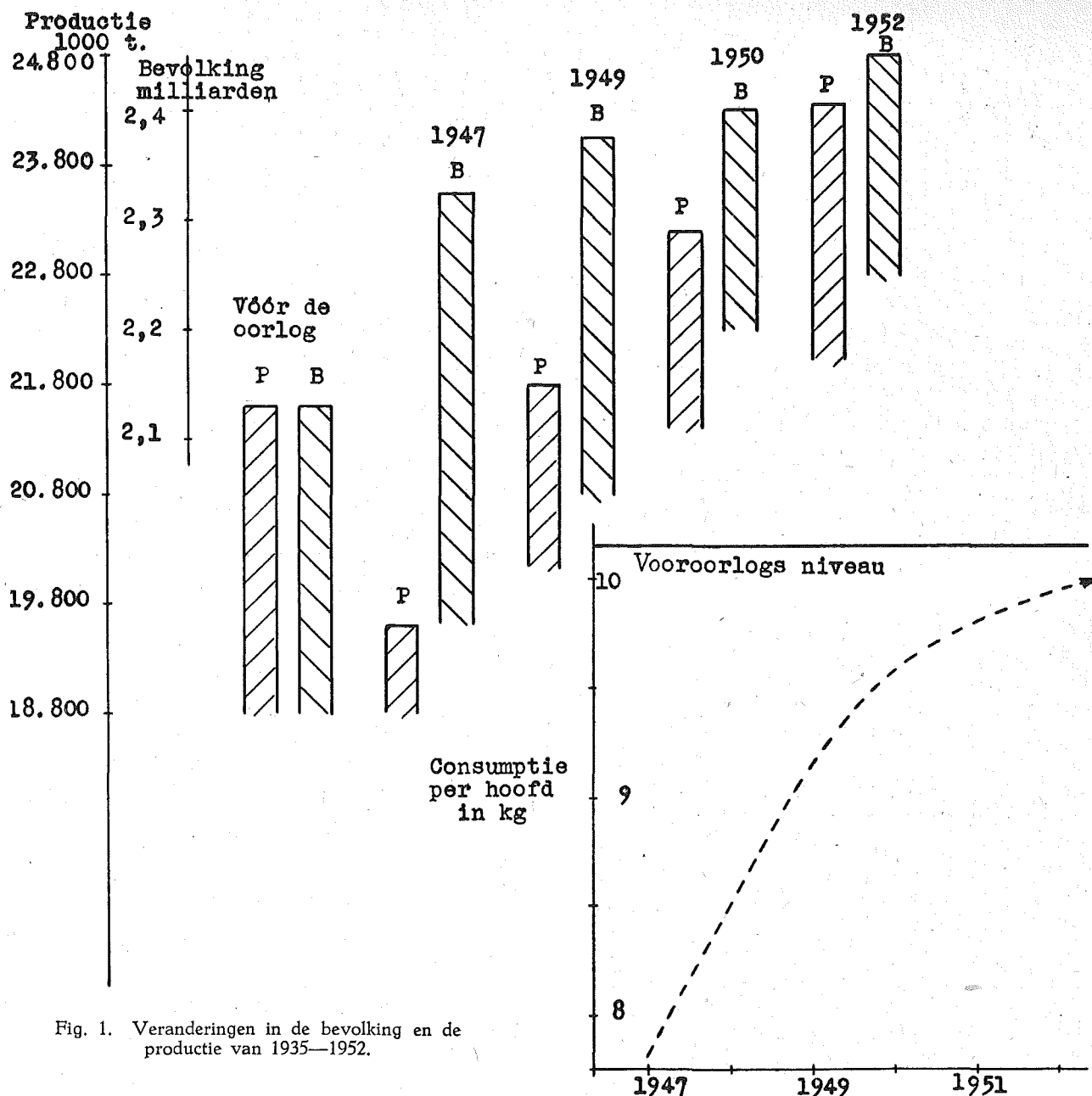


Fig. 1. Veranderingen in de bevolking en de productie van 1935—1952.

a) Europese productie en behoefte.

Europa, voor zover niet onder Russische invloed, zal in 1952 naar schatting ongeveer 3 570 000 ton olie produceren voor ca. 290 miljoen mensen. De consumptie per hoofd der bevolking is bijna 22.5 kg, zodat 6 500 000 ton olie nodig is. Het verschil tussen import en export zal dus ca. 3 miljoen ton moeten bedragen. De Europese export is 500 000 ton, zodat dus 3 500 000 ton moeten worden geïmporteerd. Voor Europa is ca. 4 miljoen ton beschikbaar op de exportmarkt, zodat de behoefte ruimschoots kan worden gedekt, indien wij even afzien van het dollarprobleem. Figuur 2 brengt deze cijfers in beeld.

Totaal zijn op de exportmarkt aanwezig (de cijfers zijn geschat voor 1952):

Vloeibare oliën	1 350 000 ton
Plant aardige vetten	2 130 000 „
Dierlijke vetten	1 020 000 „
Tranen en visoliën	675 000 „
Technische oliën	560 000 „

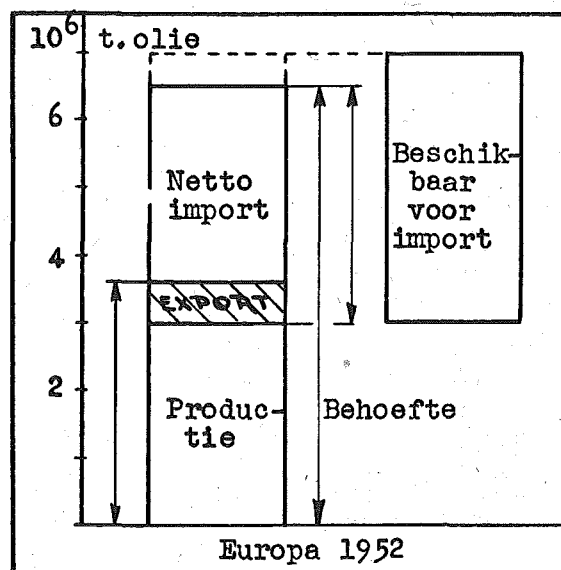


Fig. 2. Vergelijking tussen productie en import voor Europa (1952).

De hoeveelheden, welke voor export beschikbaar zijn, zijn in figuur 3 vergeleken met de totale geproduceerde hoeveelheden.

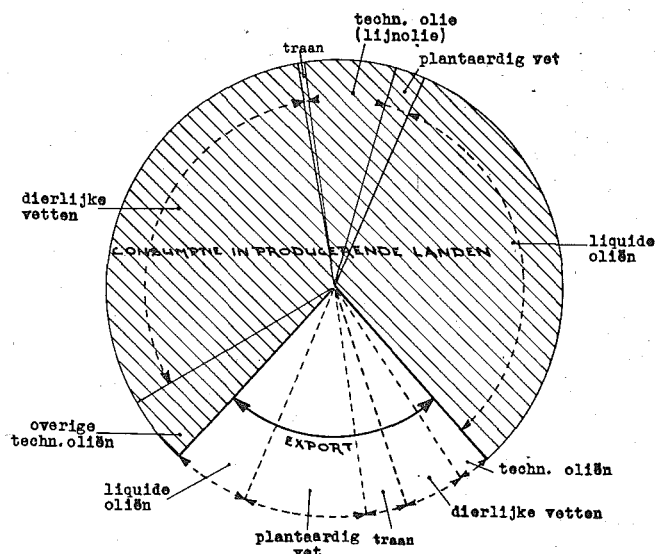


Fig. 3. Vergelijking tussen productie en export van de producerende landen voor verschillende typen vetten.

Het zal U terstond opvallen, dat vrijwel alle plantaardige vetten — dit zijn palmolie, cocosvet en palmpitvet — beschikbaar zijn voor export, terwijl de vloeibare oliën voor het overgrote deel verbruikt worden in de producerende landen. Een bijzondere omstandigheid van onze tijd is nog, dat de plantaardige vetten kunnen worden betaald in zachte munt, terwijl de liquide oliën merendeels met harde dollars moeten worden betaald; denkt U maar aan de enorme productie van sojaolie en katoenzaadolie in de U.S.A. Voor die Europese landen welke geen liquide oliën produceren, is het dus relatief moeilijk om daarover in voldoende mate te beschikken. Weliswaar zijn er vooral in Noord-Europa aanzienlijke hoeveelheden traan en visolie aanwezig, maar deze zijn pas na raffinage en harden, dus niet meer in vloeibare toestand, voor de consumptie geschikt.

b) Productie en behoefte in Nederland.

De Nederlandse vetproductie zal in 1952 ca. 160 000 ton bedragen, inclusief botervet. De export bedraagt 50 000 ton, waarvan meer dan 90 % botervet. De 10.4 miljoen inwoners verbruiken ca. 32 kg per hoofd. De behoefte is dus 330 000 ton, hetgeen een import van 220 000 ton impliceert.

Onze vetconsumptie is hoog, zoals figuur 4 U duidelijk laat zien¹⁾. Is het gemiddelde voor Europa ongeveer $2\frac{1}{2}$ maal zo hoog als dat voor de gehele wereld, Nederland, Engeland en de meeste Scandinavische landen verbruiken ruim 3 maal zoveel als de gemiddelde bewoner dezer aarde.

Fig. 5 brengt in beeld, hoe deze vetconsumptie is verdeeld over de producten welke een aanzienlijk percentage vet bevatten²⁾.

De grote verschuiving, welke in vergelijking met de vooroorlogse jaren heeft plaatsgevonden, is uit deze grafiek gemakkelijk af te lezen. Werd voor de oorlog in onze vetbehoefte in ruime mate voorzien door vlees- en slachtvet, na de oorlog heeft de margarine deze plaats overgenomen. De vermindering

Gemiddelde consumptie kg/hoofd

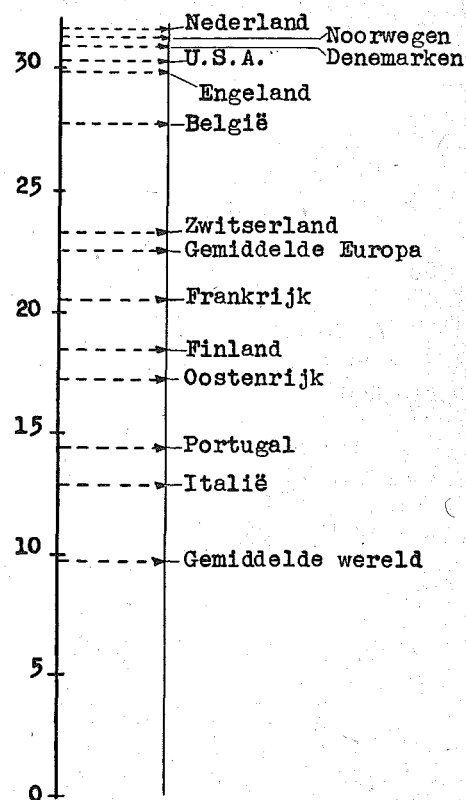


Fig. 4. Vetconsumptie per hoofd van de bevolking (geschat voor 1952).

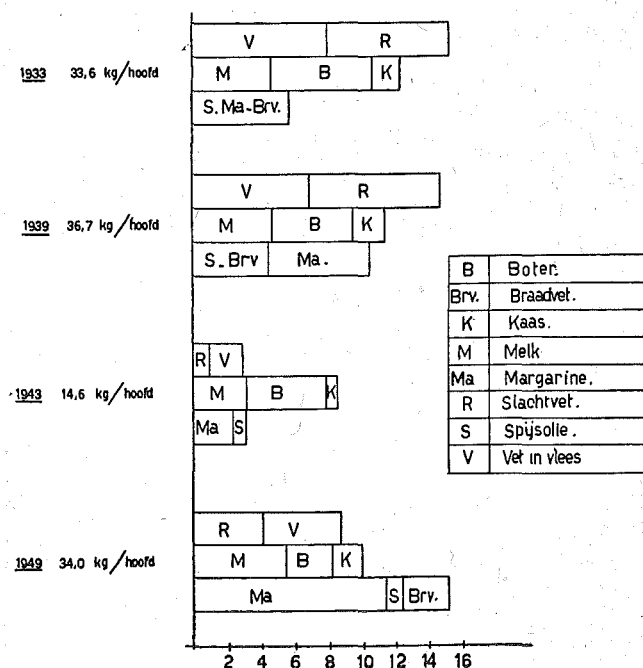


Fig. 5. Verdeling van de vetconsumptie in Nederland volgens vetbevattende levensmiddelen.

van de consumptie van melkvet is voornamelijk terug te brengen tot een aanzienlijke daling in het gebruik van roomboter: in 1933 nog 6.1, in 1949 slechts 2.7 kg per hoofd. Het verbruik van vet in de vorm van kaas en melk nam in vergelijking met 1933 nog met 1 kg per hoofd toe.

Ook op grond van deze getallen komt het mij juist voor mij voornamelijk te beperken tot de verwerking van oliën en vetten tot margarine, slaolie en bak- en braadvet.

c) Prijzen.

De prijssituatie wordt beheerst door velerlei factoren:

1. Geleide economie in vele landen.
2. Dollarschaarste in een groot deel van de wereld.
3. Wereldtekort aan oliën en vetten.
4. Oorlogsdreiging en situaties à la Korea.

ad 1. In Nederland bijv. kosten alle geraffineerde en zo nodig geharde vetten voor de margarine-industrie ca. f 100.— per 100 kg. Om dit te bereiken, treedt het Landbouwegalisatiefonds regelend op.

ad 2. Door het dollargebrek zijn er 2 volslagen verschillende reeksen marktprijzen ontstaan voor dezelfde vetten. Zo was op een gegeven ogenblik de prijs van talk in de Verenigde Staten ongeveer gelijk aan £ 30 per ton; in het sterlinggebied lag deze prijs toen boven £ 100. Ook kwam het voor, dat de prijs van liquide oliën (katoenzaad-, sojaolie) in de Verenigde Staten slechts de helft was van die in het sterlinggebied. De beweging van deze marktprijzen ten opzichte van elkaar is niet op een eenvoudige wijze vast te stellen en wordt weer beheerst door velerlei factoren, zodat de wereldhandel in oliën een zeer moeilijke is.

ad 3. Het wereldtekort neemt langzaam in betekenis af. Als de koopkracht van het pond sterling niet zo sterk was gedaald, zouden de prijzen in £ weer als voor de oorlog moeten zijn. Men kwam in Juni 1952 tot de conclusie, dat de koopkracht van het pond sterling ca. 30 % van de vooroorlogse was, zodat de olie- en vetprijzen 3 à 4 maal zo hoog zouden moeten zijn als het gemiddelde van de jaren 1934—'38. De huidige prijzen, welke 5 tot 8 maal zo hoog zijn als in die periode, zullen dus vermoedelijk tot dat niveau dalen.

ad 4. In welke mate oorlogsdreiging de prijzen kan beïnvloeden, is U allen stellig bekend. In Januari 1951 liep de prijs van cocos op tot f 230.— à f 240.—; in December van hetzelfde jaar was de prijs alweer f 100.— lager. In de grafische voorstelling (figuur 6) spreken de pieken een duidelijke taal.

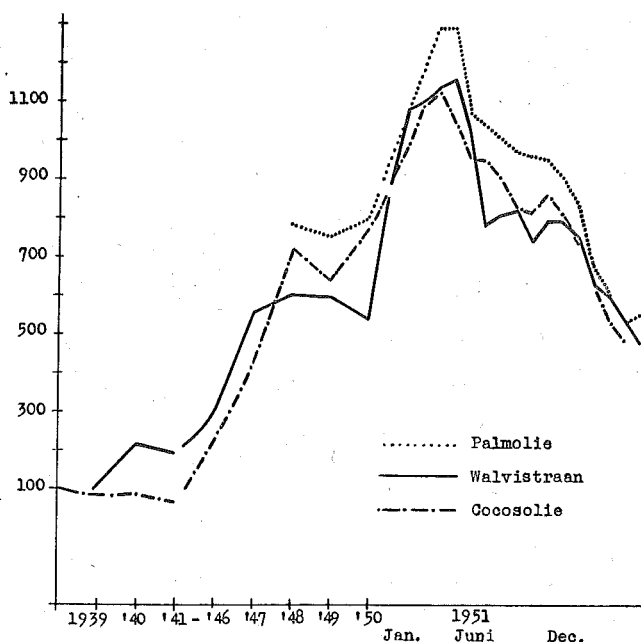


Fig. 6. Prijsindex van enige oliën van 1939—1952 (1938 = 100).

II. Chemische samenstelling.

Het behoeft geen betoog, dat de oliën en vetten esters zijn van glycerol en vetzuren. Deze vetzuren hebben alle een even aantal C-atomen, variërend van 4 tot 26, in een onvertakte keten. De vetzuren kunnen wij verdelen in verzadigde vetzuren en onverzadigde vetzuren, bij welke laatste één of meer dubbele bindingen in de keten voorkomen. Van de verzadigde vetzuren komen palmitine- en stearinezuur met respectievelijk 16 en 18 C-atomen het meest voor; van de onverzadigde met één dubbele binding het oliezuur met 18 C-atomen. Belangrijk zijn verder het linolzuur met 2- en het linoleenzuur met 3 dubbele bindingen (beide vetzuren met 18 C-atomen). Naast het triglyceride treft men in de oliën vaak ook kleine percentages partiële glyceriden aan en daarenboven steeds verschillende van de volgende bijmengselen:

Phosphatiden; bijv. lecithine, vooral in sojaolie en raapolie.

Slijmstoffen; vermoedelijk een condensatieproduct van suikers en phosphatiden.

Chlorophyll; in olijfolie, lijnolie e.a.

Carotenoiden; in het bijzonder in palmolie.

Sterolen; cholesterolen en phytosterolen.

Oxydatie- en afbraakproducten van vetzuren.

Sommige oliën zijn gekenmerkt doordat er in aanzienlijke mate bepaalde vetzuren in voorkomen: zo botervet door het propaancarbonzuur (boterzuur); cocosvet en palmpitvet door korte vetzuren met 6 tot 10 C-atomen; lijnolie door het hoge percentage linoleenzuur; houtolie door hetzelfde zuur in geconjugeerde vorm: elaeostearinezuur; de visolieën door het voorkomen van zeer lange vetzuren, tot C_{24} toe, met één of zeer veel dubbele bindingen. Bekende spijsolieën, zoals grondnotenolie, zonnebloemolie, palmolie en sojaolie, bevatten voornamelijk verzadigde C_{16} - en C_{18} vetzuren en al naar gelang het joodgetal oliezuur en linolzuur.

Olie van:	Verzadigd $C_{16}-C_{18}$	Oliezuur	Linolzuur
Grondnoten	8 6	55	24
Zonnebloem	3 3	35	58
Palm	40 5	45	6
Soja	6 5	34	45
Sesam	7 4	50	38

De analyse.

Voor de chemische analyse kennen wij allereerst de klassieke constanten: het verzepingsgetal, dat een maat is voor de hoeveelheid loog nodig om het vet om te zetten in glycerol en zeep; het zuurgetal, dat een maat is voor de niet veresterde vetzuren; het joodgetal en de refractie, welke aangeven in welke mate het vet onverzadigd is; het hexabromidegetal, waarmee wij de aanwezigheid van vetzuren met 3 en meer dubbele bindingen kunnen vaststellen en de Reichert-Meissl-Wollny-, Polenske- en Nieuw Kirschner-getallen, welke ons een indruk geven over het voorkomen van de gememoreerde korte vetzuren uit boter-, cocos- en palmpitvet. Daarnaast zijn nog enkele andere kengetallen, zoals het hydroxylgetal voor de vrije OH-groepen, het smeltpunt, het aniliepunt en het soortelijk gewicht, belangrijke indicaties voor de aard van het vet.

In de laatste jaren zijn echter enkele nieuwe methodes ook in de laboratoria van Unilever nader

uitgewerkt en vervolmaakt, waardoor wij in staat zijn, veel nauwkeuriger dan tot dusver het geval was de vetzuren te analyseren: chromatografische en spectrofotometrische analysemethoden en analyses door middel van ozonolyse.

De chromatografische analysemethode is uitgewerkt door *Boldingh* en medewerkers³⁾. Deze methode is bijzonder geschikt om de verzadigde vetzuren met 12 tot 20 C-atomen te scheiden. Zij berust op partitiechromatografie, een z.g. „reversed phase partition chromatography”, waarbij als drager van de immobiele fase rubberpoeder wordt gebruikt. Als immobiele vloeistof fungeert een vloeistof met lage polariteit, bijv. triglyceride of koolwaterstof, als mobiele vloeistof een mengsel van aceton en water met wisselende hoeveelheden aceton om de zuren na elkaar te elueren. Men kan deze methode toepassen op de verzadigde vetzuren uit de olie verkregen met de methode van *Bertram* of *Twitchell*, maar ook op dezelfde olie na volledig afharderen.

Uit deze gegevens, gecombineerd met het joodgetal, verkrijgt men zeer belangrijke inlichtingen over de samenstelling van de olie.

Om de vetzuren met 2 of meer dubbele bindingen te bepalen, is de spectrofotometrische analyse een zeer belangrijk hulpmiddel geworden. Geconjugeerde systemen van dubbele bindingen vertonen een zeer markante absorptie in het U.V.-gebied van het spectrum, zodat door het meten van de absorptie en het vergelijken van deze absorptie met die van zuiver geconjugerd zuur een nauwkeurige berekening van het gehalte mogelijk is. Deze methode is des te belangrijker, omdat wij in staat zijn door een bewerking met loog bij 180° C, de natuurlijk voorkomende linol-, linoleen- en arachidonzuren, welke niet geconjugerd zijn, over te voeren in geconjugeerde verbindingen.

Beide methodes geven geen aanwijzingen omtrent de plaats van de dubbele bindingen in het molecuul. Voor de bepaling van deze plaats neemt men zijn toevlucht tot een voorzichtige oxydatie met behulp van ozon, waarbij enerzijds kortere vetzuren, anderzijds dicarbonzuren ontstaan. Het reactieproduct wordt gescheiden in deze 2 typen zuren, waarna de samenstelling van ieder der fracties chromatografisch kan worden bepaald⁴⁾.

De technische scheidingsmethodes.

Reeds van oudsher kent men het koelproces gevolgd door filtratie, eventueel persen, de z.g. „winterizing”. Op deze wijze worden nog steeds visoliën van de meest verzadigde triglyceriden ontdaan, wordt katoenolie tot een heldere slaolie gemaakt en oleïne, een technisch oliezuur, gescheiden van stearine. In de laatste tijd is daar een aantal processen bij gekomen, die neerkomen op extractie, hetzij dat men de olie „wast” met een oplosmiddel, hetzij dat men de olie oplost in een vloeistof en deze oplossing uitwast met een andere vloeistof. Indien men bijv. een olie behandelt met warme aethanol, lossen in de alcohol alle polaire stoffen op, zodat men een ontzuurde geraffineerde olie verkrijgt.

Het Furfural Proces is voornamelijk ontwikkeld door de Pittsburgh Plate Glass Co. (Freeman-octrooien). Het proces is in het bijzonder geschikt om oliën te scheiden in fracties met verschillende onverzadigdheid. De olie wordt daartoe in tegenstroom gewassen met furfural. Uit sojaolie (J.G.

135), een olie welke men gaarne gebruikt als verf-olie omdat witte verven op basis van sojaolie niet vergelen, kan men op deze wijze een fractie winnen met J.G. 155—160 welke aan het bezwaar van te zachte verflagen tegemoetkomt.

Het Solexol Proces is voornamelijk het werk van de Kellogg Co. (Jersey City) en eveneens door vele octrooien beschermd. Het extractiemiddel is vloeibaar propaan onder hoge druk. Hiermede kan men in een residu van 1 à 2 % alle zeer polaire onzuiverheden — zonder de vrije vetzuren — concentreren, waarbij de geraffineerde, niet ontzuurde olie een zeer fraaie kleur heeft. Dit wordt bijv. in Amerika voor talk en visolie uitgevoerd. Het proces wordt vaak toegepast op — in een voorbehandeling ontzuurde — visleveroliën, waaruit men naast een meer onverzadigde oliefractie een vitaminenconcentraat in meer verzadigde triglyceriden verkrijgt. In de praktijk wordt met propaan ook de fractionering van lijnolie en tallolie uitgevoerd. Zo kan men uit lijnolie met J.G. = 185 50 % lijnolie met J.G. = 205 bereiden, naast enkele procenten residu en een fractie met J.G. = 165.

Het Emersol Proces (Emery Co.) voor vetzuren is in wezen een kristallisatieproces, dat veel economischer werkt dan het klassieke procédé voor stearinebereiding door persen, al zijn de investeringskosten hoog. Het principe is zeer eenvoudig. Men lost de vetzuren op in 90 %-ige methanol, koelt de oplossing af onder roeren en filtreert over een continu filter, waarna men uit de koek met zuivere alcohol de vloeibare fractie wast. De alcohol wordt daarna uit beide fracties teruggewonnen. Uit palmolievetzuren, J.G. 57, kan aldus 55 % stearine (of beter palmitine) worden gewonnen met J.G. 14. Van de andere kant werd technisch linolzuur bereid door het proces enige malen te herhalen.

De scheiding door *dialyse* met behulp van *rubbermembranen* wijkt van deze processen sterk af. Deze scheiding is geotrooieerd door Unilever en staat op naam van *Boldingh*. De olie wordt in opgeloste toestand langs een rubbermembraan gevoerd, waarbij het rubbervlies zwelt doordat de molecuulsegmenten door de vloeistof worden uiteengedrongen. Kleine moleculen kunnen het membraan veel gemakkelijker passeren dan grote moleculen; naast de afmetingen van de moleculen speelt ook de chemische aard een rol; polaire stoffen, zoals water en glycerol, kunnen het membraan niet passeren, omdat zij de molecuulketens van de rubber niet uit elkaar kunnen dringen. Hierdoor is het mogelijk om bepaalde stoffen te fractionneren, althans te concentreren, zoals vrij vetzuur, mono-diglyceriden, vitamine-A-esters, gepolymeriseerde glyceriden en caroteen.

III. Winning.

De oudste methode om olie (vet) te winnen uit zaden en vruchten is kolleren, waarna werd geperst. De kollergang werd later vervangen door de hydraulische pers (Seiher-persen). Deze laatste methode van oliewinning vindt nog steeds veelvuldig toepassing, in het bijzonder voor olierijke grondstoffen. Zij levert een veekoek met ca. 6 % vet. Een latere ontwikkeling is het z.g. wringen, waarbij men de olie letterlijk uit het zaad wringt. De schilfers die men aldus verkrijgt uit z.g. lagedruk-wringers, hebben een

te hoog oliegehalte en worden om die reden nageperst of geëxtraheerd. Met hogedruk-wringers kan men echter hieruit ook tot een voldoende laag oliegehalte komen. Andere zaden, in het bijzonder de relatief olie-arme, zoals soja (18 %) of de olierijke na voorwringing, worden geëxtraheerd.

Het zaad wordt daartoe in tegenstroom, continu of discontinu, door benzine ontvet. De extractie levert het schroot op, dat nog slechts zeer weinig — 0.4 tot 1.5 % — vet bevat. In tijden van olietekorten en daardoor hoge olieprijsen geeft dit een belangrijk voordeel in vergelijking met persen. Lange tijd heerste de mening, dat geëxtraheerde oliën ten achter zouden staan bij oliën verkregen door persing; Uitgebreide onderzoeken hebben echter aangetoond, dat de verschillen, ook ten aanzien van het raffineren, bij een goede werkwijze zeer gering zijn. Algemeen neemt men aan, dat in de Verenigde Staten vrijwel overal extractie plaats vindt. Dit beperkt zich echter tot de grote bedrijven; de kleinere bedrijven kunnen zich de hoge investeringskosten van een extractie-

fabriek niet permitteren; zij wringen, respectievelijk persen, hun oliën nog steeds.

De verschillende processen worden dus nog steeds naast elkaar gebruikt en hebben ieder hun eigen merites. Een hierbij op de voorgrond tredend vraagstuk is, of het vee in het voer een zo groot vetgehalte nodig heeft als in perskoeken wordt gevonden. Uit verschillende onderzoeken is gebleken, dat het in veevoer gewenste vetgehalte samenhangt met de aard van het ruw-voer dat het vee krijgt. In de huidige omstandigheden lijkt een vetgehalte van 2—3 % zeer zeker voldoende. Dit kan, ook bij gebruik van geëxtraheerde oliezaden, verkregen worden door vismeel en eventueel wat perskoeken bij te mengen.

IV. Toepassing van de oliën.

Uiteraard zijn niet alle oliën gelijkelijk geschikt voor de producten waarin oliën en vetten worden verwerkt. Op het schema (fig. 7) zijn de oliën verdeeld in 5 hoofdgroepen: vloeibare oliën, plantaardige

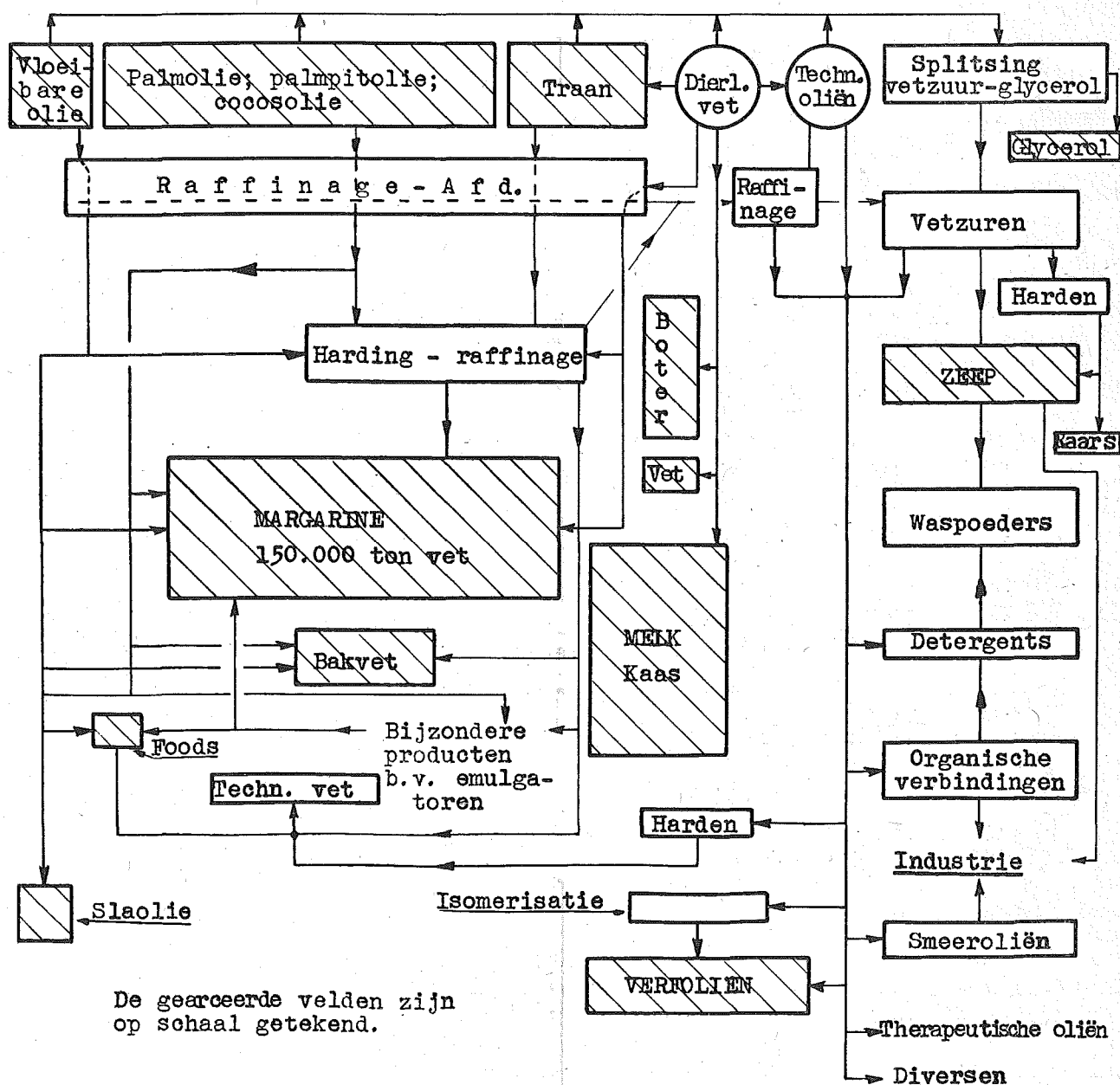


Fig. 7. Schematisch overzicht van toepassingsmogelijkheden voor oliën. De aangeduide hoeveelheden gelden voor Nederland.

vetten (palmolie, cocos- en palmpitvet), tranen, dierlijke vetten en technische oliën.

Onder dierlijke vetten worden hier verstaan de lichaamsvetten en het melkvet van zoogdieren welke op het land leven. Alle tranen, welke uiteraard ook dierlijke vetten zijn, zullen als een afzonderlijke groep worden beschouwd, terwijl dierlijke vetten, zoals klauwoliet, uit de aard der zaak tot de technische oliën zijn te rekenen.

Voor zover deze oliën voor de menselijke consumptie geschikt moeten zijn, worden zij geraffineerd, met uitzondering van een deel van het dierlijke vet, dat als zodanig in de vorm van melk, room, boter, rundvet en reuzel wordt gebruikt. Een deel van de geraffineerde oliën wordt gehard, d.i. de dubbele bindingen in de vetzuurradicalen verzadigd met waterstof, waardoor glyceriden met een hoger smeltpunt ontstaan, waarna altijd opnieuw wordt geraffineerd. De raffinage omvat ontzuren en bleken, De laatste bewerking is het stomen van de olie.

De vloeibare oliën, vaste vetten en geharde vetten

worden onderling gemengd. Deze mengsels kunnen worden verwerkt tot margarine, tot bak- en braadvet, en tot enige bijzondere producten, zoals emulgatoren. Vloeibare olie als zodanig wordt gebruikt als slaolie en wordt verwerkt in mayonaisse, slasaus e.d.

Dierlijke vetten worden ook nu en dan gebruikt voor de bereiding van deze producten in al dan niet geraffineerde vorm. Het gebruik is echter sterk teruggelopen t.o.v. dat van een dertig jaar geleden, toen het dierlijk vet een belangrijk bestanddeel van de margarine was. De destijds zeer hoge prijzen hebben een vervanging door plantaardig vet in de hand gewerkt.

Een gedeelte van de *technische* oliën wordt geraffineerd en/of gehard voor technische doeleinden, bijv. voor zeep. Het merendeel van de technische oliën wordt echter, al naar gelang hun geschiktheid, zo nodig na raffinage gebruikt als verfolie (lijnolie, houtolie, ricinusolie na dehydratie), therapeutische olie (levertraan, olijfolie, ricinusolie), smeerolie (ricinusolie, bepaalde zepen) en voor de bereiding van orga-

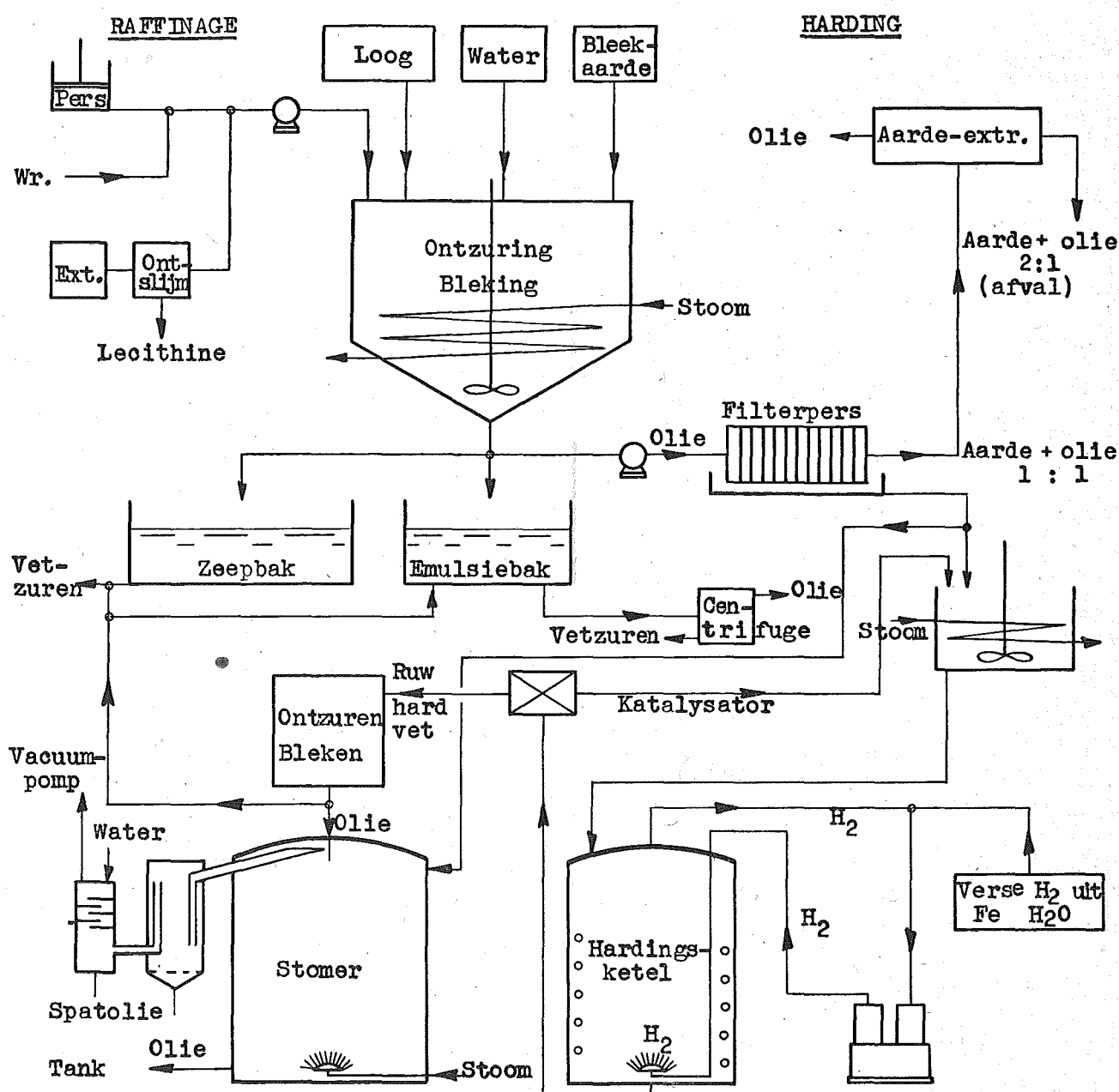


Fig. 8. Schema van de raffinering.

nische verbindingen, zoals zuuramiden, aminen, esters, dicarbonsuur, enz. Op deze ontwikkeling kom ik nader terug.

Alle oliën kunnen met behulp van stoom — al dan niet onder invloed van een katalysator — worden gesplitst, waarbij naast glycerol vetzuren ontstaan, welke al dan niet gedestilleerd en/of gehard, hun voornaamste toepassing vinden in de zeepindustrie. Behalve de gebruikelijke zepen, zoals kalium- en natrium-zepen, welke als wasmiddelen worden gebruikt, worden op technische schaal in relatief kleine hoeveelheden zeer vele andere zepen bereid, welke alle een speciaal toepassingsgebied hebben, zoals siccatieven voor de verfindustrie, verdickers voor smeeroïlen, „flattening agents”, „wetting agents” en „waterproof agents”.

V. Raffinage.

De voornaamste bewerkingen van het raffinageproces zijn het ontzuren, het bleken en het stomen. Het ontzuren kan als volgt worden uitgevoerd: De ruwe, zo nodig ontslijmde oliën worden gemengd met loog in een puntketel verwarmd tot ca. 90° C. De loog wordt ten opzichte van de vrije vetzuren in overmaat toegevoegd (zie fig. 8). Na de menging zet men het roerwerk stil en laat de zeeplaag uitzakken. Vervolgens laat men de zeeplaag en, afzonderlijk, de eventueel aanwezige emulsielaag af. De zeeplaag wordt verder verwerkt op vetzuur — door zwavelzuurbehandeling — of direct in zeep gebruikt. Uit de emulsielaag kan men door centrifugeren nog een aanzienlijk deel van de daarin aanwezige olie afscheiden. Het restant gaat eveneens naar de vetzuren. De olie wordt enkele malen nagewassen met heet water, waaraan soms keukenzout wordt toegevoegd. Ook uit het waswater worden de vetzuren met zwavelzuur teruggewonnen.

Tegenwoordig is vooral in Amerika een continue ontzuringsmethode in gebruik. In de plaats van de puntketel wordt hierbij een aantal centrifuges gebruikt (fig. 9). De olie wordt voorverwarmd, daarna gemengd met een vloeistof ter ontslijming en vervolgens met loog van 20° Bé. De toevoersnelheden van de vloeistoffen worden automatisch geregeld om een constante mengverhouding te waarborgen. De wijze van menging kan worden vergeleken met een injectie. Dit mengsel wordt gecentrifugeerd. De zeephoudende waterlaag wordt ook hier naar een zeepbak geleid, de olie wordt opnieuw gemengd met — nu veel zwakkere — loog en weer door centrifugeren gescheiden in olie en een zeeplaag, die weer naar de zeepbak wordt afgevoerd. De olie wordt ontluicht en daarna voor een laatste maal gecentrifugeerd. Het waswater gaat naar de zeepbak; de geraffineerde olie wordt in tanks opgeslagen.

Na de laatste wassing wordt de olie bij beide processen in een ketel onder vacuum bij ca. 100° C gedroogd, waarna de gewenste hoeveelheid bleek-aarde wordt ingezogen (fig. 8). Men roert de olie met de bleek-aarde ca. 20 minuten bij 90° C onder vacuum, waarna het mengsel door middel van een filterpers wordt gescheiden in olie en bleek-aarde, welke laatste ongeveer zijn eigen gewicht aan olie bevat. De bleek-aarde kan worden geëxtraheerd, waarbij ca. 25 % goede olie wordt teruggewonnen. De aarde, welke dan nog wat geoxydeerde olie bevat, is een afvalproduct.

Indien de ontzuurde gebleekte olie niet gehard behoeft te worden, wordt deze naar de stomer gevoerd, een verticaal cilindrisch apparaat. In de stomers, welke onder hoog vacuum staan, wordt onderin door een goede verdeler stoom geleid, welke via een spatvanger een een barometrische condensor door een vacuumpomp wordt afgezogen. De gestoomde olie wordt zo nodig in tanks opgeslagen. In de regel wordt het stomen niet continu uitgevoerd. Er bestaan ook continue apparaten, die echter weinig in trek zijn. Zeer modern is een tussenvorm: de semi-continue stomer van Girdler, U.S.A., die bestaat uit 5 boven elkaar gelegen bakken in een cilindrisch ijzeren omhulsel onder vacuum (fig. 9). De olie blijft in iedere bak enige tijd voor de verschillende werkingen: ontluichten, verhitten, stomen en afkoelen en wordt na een bepaalde tijd automatisch in een lager gelegen bak afgelaten.

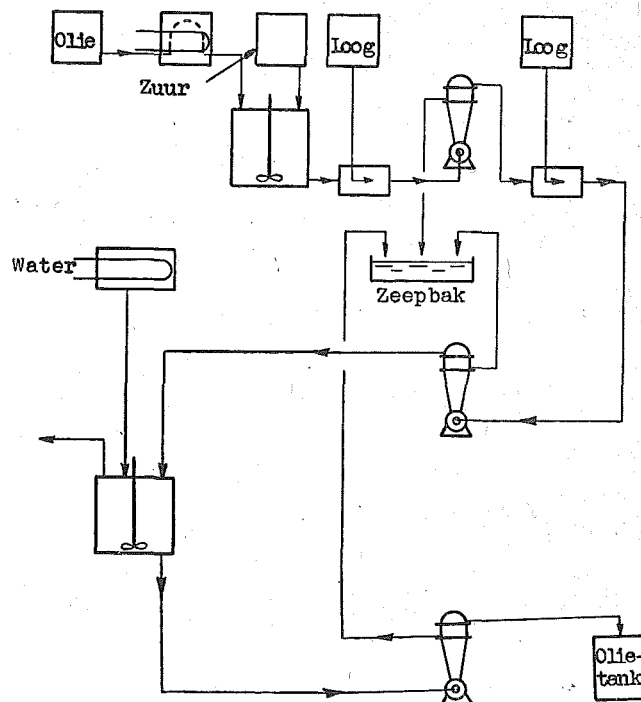


Fig. 9. Continue ontzuring volgens Sharples.

VI. Hardening.

Vaak moet de ontzuurde gebleekte olie eerst worden gehard. In een mengtank, welke voorzien is van een roerder en een stoomspiraal, wordt de olie gemengd met katalysator en vandaar naar de hardingsketel geleid (fig. 8). De hardingsketel is voorzien van een verwarmingsspiraal en van een fijne verdeler onderin het apparaat, waardoor waterstof onder druk door de olie wordt geleid. Het retourgas wordt, zo nodig na suppletie met verse waterstof, opnieuw gecompriëerd, en opnieuw in de hardingsketel gebracht. De harding vindt plaats bij temperaturen van 120—200° C. Het geharde vet wordt nog warm gefiltreerd; de gebruikte katalysator wordt teruggeleid naar de reeds genoemde mengtank. Het ruwe harde vet wordt op de eerder beschreven wijze ontzuurd, gebleekt en gestoomd.

De katalysator voor de harding, bestaande uit fijn verdeeld nikkel, al dan niet op een drager neergeslagen, wordt bijv. op de volgende wijze bereid. In een tank, die voorzien is van een roerder en een stoomspiraal, wordt de nikkel-sulfaatoplossing gebracht. Onder roeren voegt men goer en soda toe.

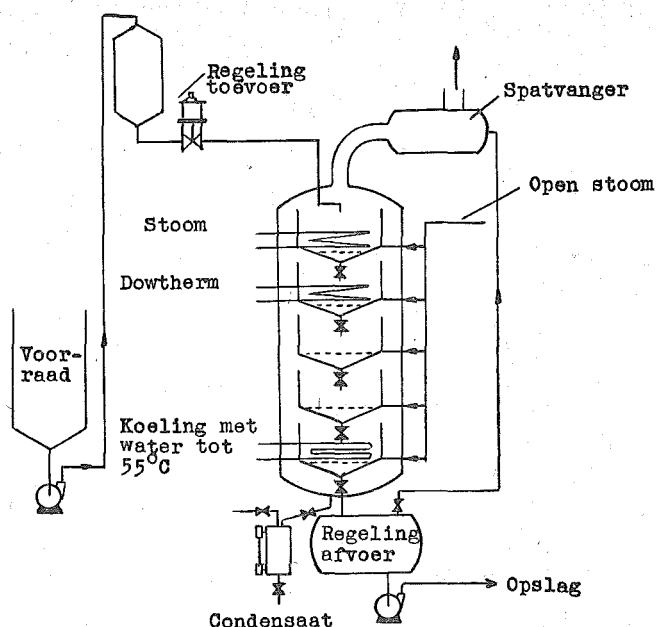


Fig. 10. Semi-continue stover van Girdler U.S.A.

Dit mengsel wordt door een filterpers geleid, waarna de verkregen koek wordt gedroogd en gereduceerd met waterstof. Dit kan plaats vinden in een apparaat met boven elkaar gelegen schotels, waarin de koek langzaam van boven naar beneden wordt geleid door schrapers, terwijl de waterstof van onder naar boven wordt gevoerd. De verhitting vindt plaats door middel van zijdelings aangebrachte gasbranders. De gereduceerde massa wordt opgevangen in olie, daarmede geroerd (roerpot) en vandaar opgeslagen in drums of rechtstreeks gevoerd naar de mengtank, welke voor de hardingsketel staat. De nodige waterstof wordt verkregen uit ijzer en stoom volgens het Messerschmidt procédé. Daarnaast wordt ook de electrolytische waterstofbereiding toegepast. Een nieuwe Amerikaanse ontwikkeling bestaat uit de omzetting van propaan (butaan e.a.) met stoom onder invloed van Ni tot CO , CO_2 en H_2 bij hoge temperatuur, bijv. 900°C . Daarna wordt bij lage temperatuur het CO met stoom omgezet tot CO_2 en H_2 , waarbij FeO katalytisch werkt. Tenslotte wordt het CO_2 door middel van aethanolamine uit het gasmengsel verwijderd (Girdler).

De keuze van het procédé wordt door economische factoren bepaald.

VII. Margarine.

Een mengsel van geraffineerde oliën en vetten — in een hoeveelheid van ca. 83 % — is de continue phase van de emulsie van ondermelk in vet, welke men margarine noemt. De waterige phase bestaat uit een mengsel van pek en aangezuurde ondermelk, waarin ook conserveermiddelen en de uit melk afkomstige aromastoffen zijn opgelost. De consument verlangt een product dat goed smeerbaar is en waarmede men goed kan braden en bakken. Daarom moet bijzondere aandacht worden geschonken aan consistentie, smaak en bakaard.

a) Consistentie.

Margarine moet goed smeerbaar zijn en voor tafelgebruik op lichaamstemperatuur snel smelten. De consistentie wordt hoofdzakelijk bepaald door de

hoeveelheid gekristalliseerd vet die in de vetphase aanwezig is, door de aard van de kristallen en door het type der emulsie.

Een eerste voorwaarde voor goede smeerbaarheid is aanpassing aan zomer- en wintertemperaturen door menging van oliën en vetten in wisselende verhouding. De aard van de kristallen kan worden beïnvloed door de wijze van koelen der emulsie en door de rusttijd na het koelen, terwijl de aard van de emulsie afhankelijk is van de wijze waarop deze tot stand wordt gebracht.

b) Smaak.

De smaak van de margarine wordt hoofdzakelijk bereikt door het vet te emulgeren met een verzuurde ondermelk, die zijn aroma aan de margarine geeft (fig. 13). Het zal U bekend zijn, dat ongeveer 30 jaar geleden hier te lande het diacetyl is ontdekt, een van de belangrijke aromastoffen gevormd door de melkzuurfermenten. Deze stof is dan ook vrij algemeen in gebruik om het aroma van de margarine te versterken.

c) Bakaard.

Voor huishoudelijk gebruik is het van belang, dat de margarine in de pan niet spat. Dit is een kwestie van fijne verdeling van de ondermelk in de margarine, die ook bij hogere temperatuur moet blijven bestaan. Ter verkrijging van een ook bij hogere temperatuur stabiele emulsie worden verschillende emulgatoren gebruikt, waarvan de lecithine, uit sojaolie gewonnen, de meest op de voorgrond tredende is. In het verleden werd voor dit doel ook veel vloeibaar eigeel gebruikt, dat de margarine uitstekende bakeigenschappen gaf. Hieraan is echter het nadeel verbonden van infectiemogelijkheden en de vaak slechte smaak.

Uit het bovenstaande moge duidelijk blijken, dat de wijze waarop de 3 hoofdbewerkingen van de margarinefabricage plaats vinden, het emulgeren, het stollen en het kneden, zeer belangrijk is. Voor deze bewerkingen zijn verschillende methodes bekend, waarvan de nieuwere nog alle worden toegepast en die ik U in de chronologische volgorde van hun ontwikkeling wil geven;

De oudste, thans niet meer in toepassing zijnde, methode was het maken van een emulsie in de karn, welke emulsie daarna tijdens het uitlopen met opgespoten ijswater werd gekoeld. De kristallen die hierbij ontstaan, werden gekneed op een multiplex, gewalst op een tafel en daarna gemengd in een mengmachine.

In de laatste 25 jaar heeft zich hieruit het z.g. churn-drum procédé ontwikkeld, dat verschillende ontwikkelingsfasen heeft doorgemaakt, waarvan ik U slechts de laatste uitvoeringsvorm wil schetsen: In de karn worden de componenten geëmulgeerd door roeren met een samengesteld roerwerk. Een gedeelte van het vet stolt daarbij, omdat men een gekoeld mengsel van ondermelk (fig. 13) en verschillende ingrediënten toevoegt. Het mengsel neemt ca. 30 % lucht op, welke bij de verdere bewerkingen weer gedeeltelijk ontwijkt. Deze dik vloeibare emulsie wordt in een dunne laag op een langzaam draaiende, inwendig met ammoniak gekoelde, trommel tot 0°C gekoeld. De onderkoelde margarine krijgt daarna een rustperiode voor het nakristalliseren. Door de daarbij vrijkomende warmte stijgt de temperatuur ca. 10°C

(fig. 11). Vervolgens wordt de margarine door

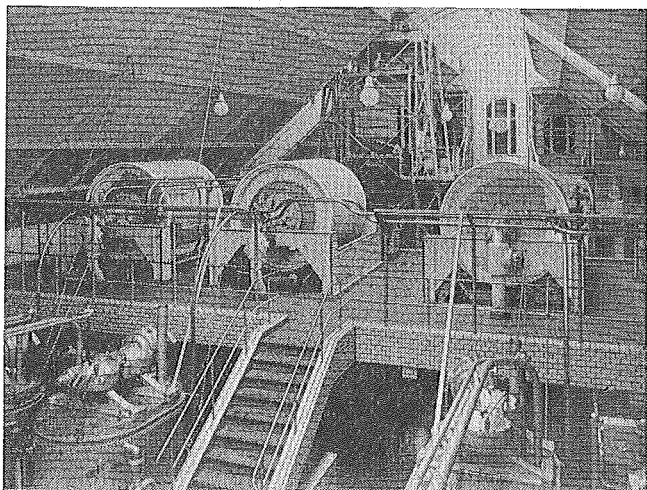


Fig. 11. Karnproces. Gezicht op de koeltrommels en de karns. walsenparen gevoerd. De walsrollen staan op ca. 1 mm van elkaar en draaien met aanzienlijk verschillende snelheden. Het product wordt daardoor geplet, uit elkaar gewreven en geknead (fig. 12). Na

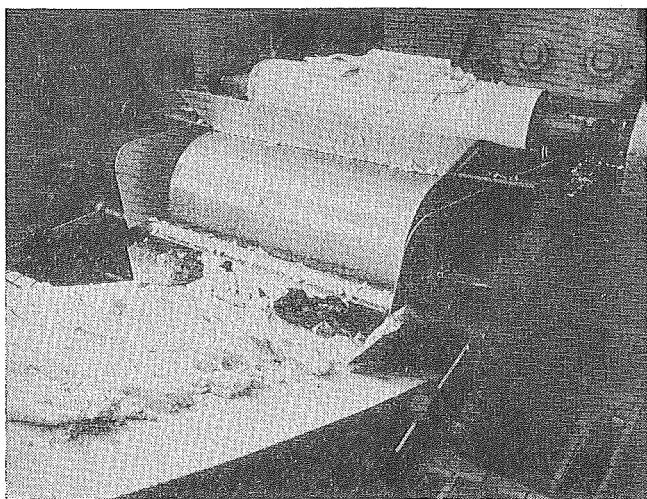


Fig. 12. Karnproces. De kneedwals.

een tweede korte rustperiode wordt de margarine in een mengmachine nabewerkt, vooral om een fijnere verdeling van de waterdruppels te verkrijgen. Het product wordt dan automatisch verpakt in pakjes van 250 g: zo'n machine heeft een capaciteit tot 7000

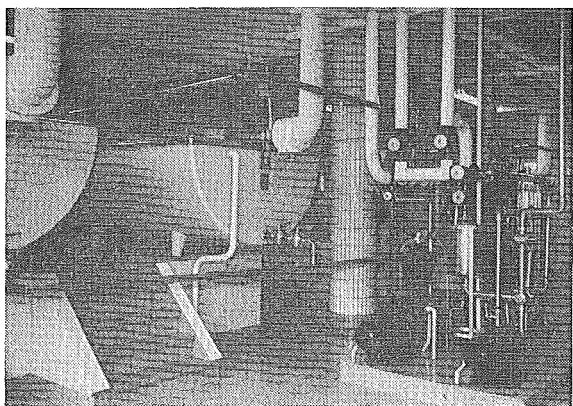


Fig. 13. Roestvrij stalen tanks, waarin de melk wordt verzuurd.

pakjes per uur (fig. 16). Het gehele transport in de fabriek vindt plaats in aluminium wagens, waarvan de inhoud via hoppers, automatisch gecontroleerd, zijn weg vindt naar kneedapparaten en verpakkingsmachines. Deze discontinue methode levert een zeer goede margarine en is voor nagenoeg alle vetsamenstellingen bruikbaar, maar het gevaar voor infectie met bacteriën is iets groter dan met gesloten apparaten; de apparatuur vraagt veel ruimte en is daardoor weinig geschikt voor kleine productie.

Naast deze methode is de laatste 20 jaar ook tot ontwikkeling gekomen de *complector* (voormenger — „rotor emulsifier” — koeltrommel — complector). In de *voórmengers* worden alle componenten geroerd tot een dun-vloeibare, zeer grove emulsie, welke in tegenstelling met de karninhoud niet wordt gekoeld. In de „rotor-emulsifier” wordt het mengsel juist voldoende geëmulgeerd om intact te blijven tot de kristallisatie op de trommel plaats vindt. Dit apparaat bestaat uit een huis, waarin twee stilstaande platen, bezet met pennen. Tussen deze platen draait een derde, aan weerszijden met soortgelijke pennen bezet. Op dezelfde as is een waaier als van een centrifugaalpomp bevestigd, die de vloeistof (uit de voormenger) aanzuigt en door de schijven heenperst. De vloeistof wordt aldus gedwongen door de pennen te stromen en wordt te zelfder tijd dooreengeslagen. De doorstroomtijd is echter slechts enkele seconden, zodat de emulsie toch, zoals reeds opgemerkt, slecht gebonden is. Op een kleine snel draaiende *koeltrommel* wordt een zeer dunne laag (0.15 mm) in uitermate korte tijd tot stollen gebracht (fig. 14). Het kneden, tenslotte,

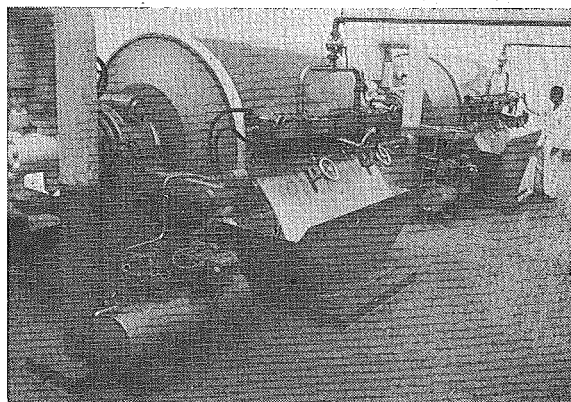


Fig. 14. Complectorsysteem. Koeltrommels.

geschiedt in een *complector*, welke zich direct onder de koeltrommel bevindt (fig. 15). Een worm, welke

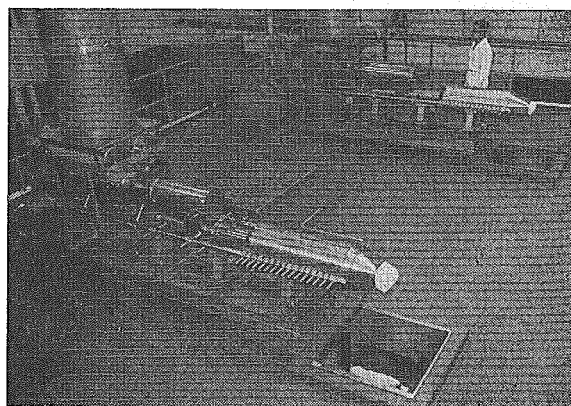


Fig. 15. De complector.

sneller loopt dan de worm voor de aanvoer, perst de massa door de kneder. Dit deel wordt onder onderdruk gehouden. Het bestaat uit messen op een centrale as, welke draaien tussen stilstaande platen met gaten: de margarine wordt gekneed en door de gaten geperst. De aldus verkregen margarine krijgt enige tijd gelegenheid tot opstijven en wordt daarna verpakt (fig. 16). Bij deze methode doet de machine

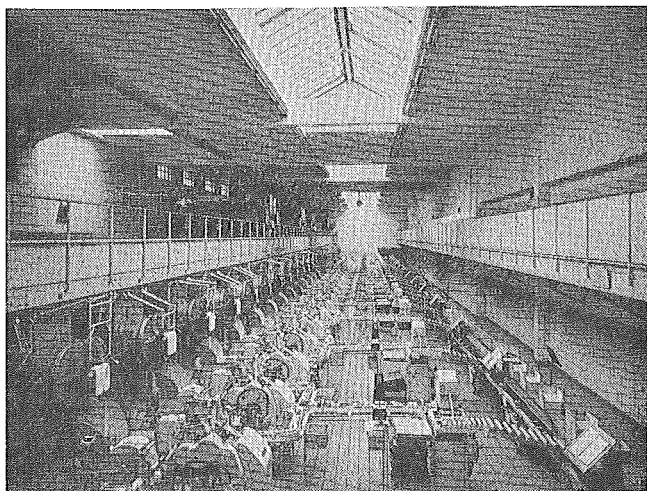


Fig. 16. Pakafdeling met automatische voeding.

al het werk continu. Essentieel is de zeer korte koeltijd, hetgeen mogelijk is, omdat het mengsel geen lucht en geen vast vet bevat en daardoor in een zeer dunne laag op de trommel komt: aldus verkrijgt men een snelle en gelijkmatige koeling.

De laatste ontwikkeling op dit gebied is de *votator* (menger — eenheid A — eenheid B — verpakking). In de *menger* worden de ingrediënten samengebracht, goed gemengd en vandaar naar de eenheid A gepompt. De A-cylinder van de votator is een uitgesproken koellichaam: een holle cylinder, welke aan de buitenzijde sterk wordt gekoeld. In de cylinder is centraal een as met schraapmessen, welke zeer snel ronddraait. De afstand van de messen tot de wand is klein (10 mm); als het apparaat in bedrijf is, worden de licht geconstrueerde messen door de margarine tegen de wand gedrukt. De film van margarine tegen de wand is daardoor uiterst dun, waardoor een zeer grote warmteoverdracht wordt bewerkstelligd, zodat voor eenzelfde capaciteit als bij de vorige methodes met een veel kleiner oppervlak kan worden volstaan. Tegelijkertijd wordt het mengsel geëmulgeerd. In het B-lichaam krijgt de margarine gelegenheid verder te kristalliseren en op te stijven in enkele ongekoelde cylinders. Vandaar gaat de margarine naar de pakmachine, die aan de votator verbonden is en die het verpakte product in dozen aflevert. Hier vindt men in één kleine machine de hele

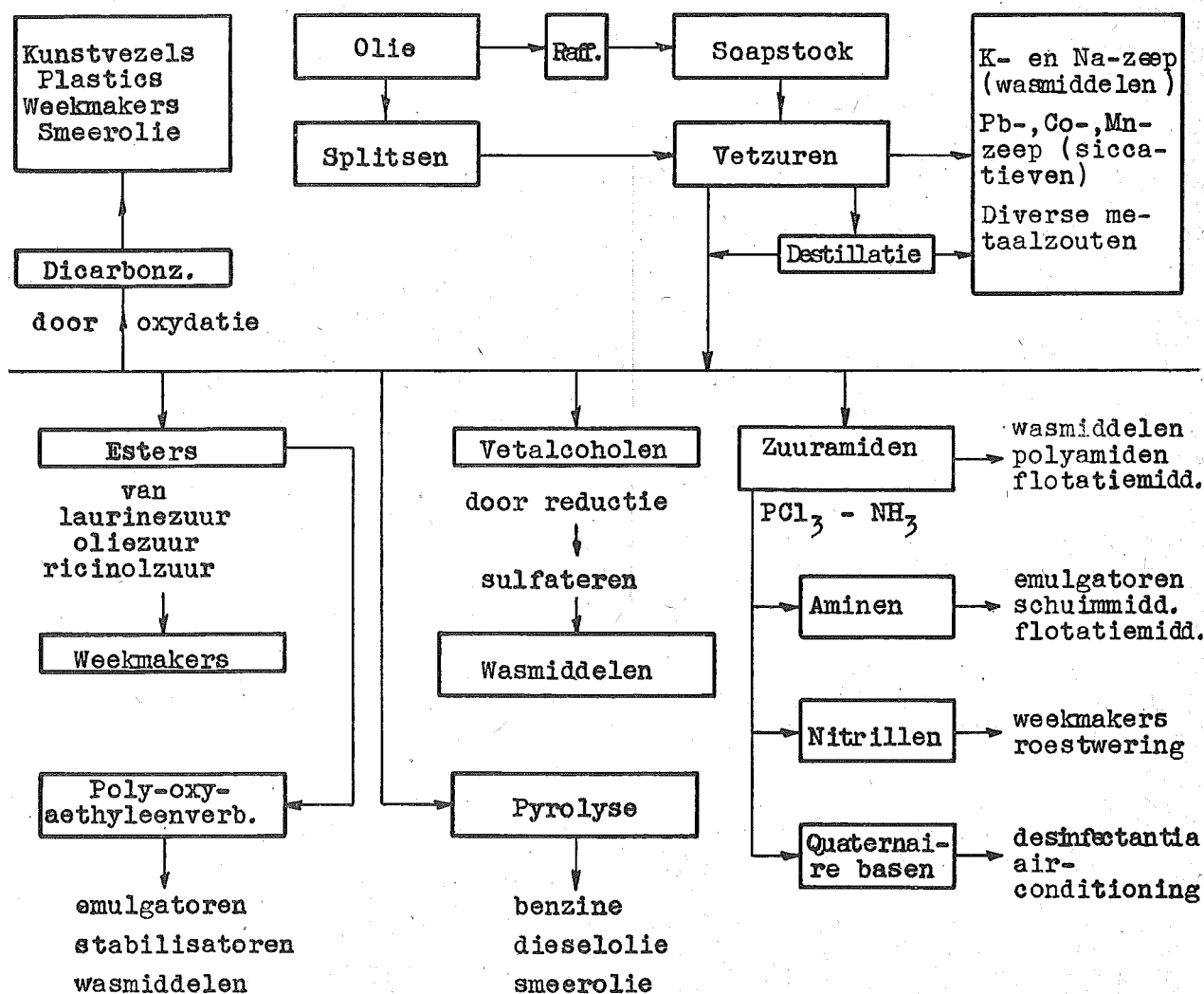


Fig. 17. Vetten en vetzuren als grondstoffen voor de organisch chemische industrie.

gang verenigd; uitgaande van oliën, vetten, ondermelk en andere ingrediënten tot klare verpakte margarine. Het grote voordeel van de votator is het gesloten systeem. Daardoor heeft men het gehalte aan lucht goed in de hand. Het gevaar voor infectie met bacteriën kan grotendeels worden beperkt. De bediening eist slechts één persoon, die echter terdege moet worden geschoold. De ruimte die een dergelijke apparatuur vraagt, is zeer beperkt.

VIII. Andere en nieuwere toepassingen van vetten en vetzuren.

Deze toepassingen zijn vele in getal, hoewel zij quantitatief — met uitzondering van de kalium- en natriumzepen — lang niet van zo grote betekenis zijn. Op het schema (fig. 17) hebben wij getracht, de belangrijkste toepassingen overzichtelijk weer te geven.

Al deze derivaten kunnen worden gemaakt van de vetzuren. Deze worden verkregen door het splitsen met behulp van stoom van al dan niet geraffineerde oliën, of door het aanzuren van de zeeplaag, welke een bijproduct is van het raffinageproces. Deze z.g. "acid oil" bevat nog glyceride en moet voor verschillende bewerkingen, zoals het destilleren, eerst gesplitst worden.

De voornaamste toepassing is, zoals ik reeds memoereerde, het bereiden van metaalzepen, overwegend kalium- en natriumzepen, welke reeds in de oudheid werden gebruikt als was- en reinigingsmiddelen. Deze laatste worden zeer vaak, uitgaande van oliën en vetten, als zodanig gemaakt.

Bekend zijn ook de z.g. siccatieven — lood-, cobalt- en mangaanzepen — welke de droging van verfolie katalytisch versnellen. Verschillende andere zepen worden gebruikt in smeeroliën — Ca —, bij de bereiding van katalysatoren, als waterafstotende middelen — Al — en als bevochtigers.

Een zeer bekende toepassing van vetzuren is de bereiding van esters, anders dan van glycerol. De esters van de verzadigde vetzuren worden gebruikt als weekmakers voor polyvinylchloride en — vooral die van hogere vetzuren — als weekmakers voor cellulose-esters. De esters van oliezuur zijn bekende weekmakers voor polystyreen. Heel bekend zijn tegenwoordig ook de poly-oxy-aethyleenverbindingen, welke worden gebruikt als emulgatoren, stabilisatoren, synthetische wasmiddelen, emulsiebrekers, verdikkingsmiddelen en bevochtigers.

Door katalytische reductie van vetzuren — water-

stof onder hoge druk en chroomhoudende katalysator of door reductie met natrium — worden de vetalcoholen verkregen waarbij men in het bijzonder geïnteresseerd is in de productie van laurylalcohol. Door sulphateren van deze vetalcoholen verkrijgt men derivaten welke als wasmiddel op grote schaal worden toegepast. (Gardinolen).

Door oxydatie van onverzadigde vetzuren verkrijgt men dicarbonsuren naast monocarbonsuren. Deze bifunctionele zuren worden gebruikt voor de bereiding van kunstvezels en plastics door verestering met bifunctionele basen, en als weekmakers, eveneens na verestering. Bovendien bereidt men hieruit belangrijke toevoegingen voor smeeroliën.

Al dan niet via het zuurchloride kan men uit vetzuren met behulp van ammoniak de zuuramiden bereiden. Deze zuuramiden worden eveneens gebruikt voor de bereiding van synthetische wasmiddelen en daarnaast ook als oplosmiddelen, bijv. in de drukinkt-industrie; met diaminen kunnen zij worden omgezet in poly-amiden, welke zowel als kunststof als voor de vervanging van was kunnen worden gebruikt.

Uit de zuuramiden kunnen door reductie de *aminen*, door dehydratatie de *nitrillen* en met halogeenaalkanen de *quaternaire ammoniumbasen* worden bereid. De *aminen* hebben betekenis als emulgatoren, als schuimmiddelen en voor het precipiteren van kolloïdaal opgeloste stoffen. De *nitrillen* zijn bekend als weekmakers en als roestwerende stoffen, de *quaternaire ammoniumbasen* als desinfectantia. Alle hebben zij betekenis als flotatiemiddelen: voor de afscheiding van metaalertsen worden zij in relatief grote hoeveelheden gebruikt.

In landen welke autarkisch zijn ingesteld, wordt wel benzine, dieselolie en smeerolie gewonnen door pyrolyse van vetzuren, zepen of rechtstreeks van de oliën.

Rotterdam, December 1952.

- 1) Faure, J. C. A., Address to the Int. Ass. of Seed Crushers, Kopenhagen, Juni 1952.
- 2) Snoep, J. Wiel, E. van de en Zwart, M. W., Vetverbruik in Nederland, 1933—1949, Voeding 12, 54 (1951).
- 3) Boldingh, J., Fatty Acid Analysis by Partition Chromatography, Rec. trav. chim. 69, 247 (1950).
- 4) Haverkamp Begemann, P., Keppler, J. G. en Boekennoogen, H. A., The Determination of the Position of the double Bond in Mono-ethenoid Fatty Acids, Rec. trav. chim. 69, 439 (1950).