

University of Groningen

Hydrogenation of edible oils and fats

Jonker, Geert Hilbertus

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:
1999

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Jonker, G. H. (1999). *Hydrogenation of edible oils and fats*. s.n.

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

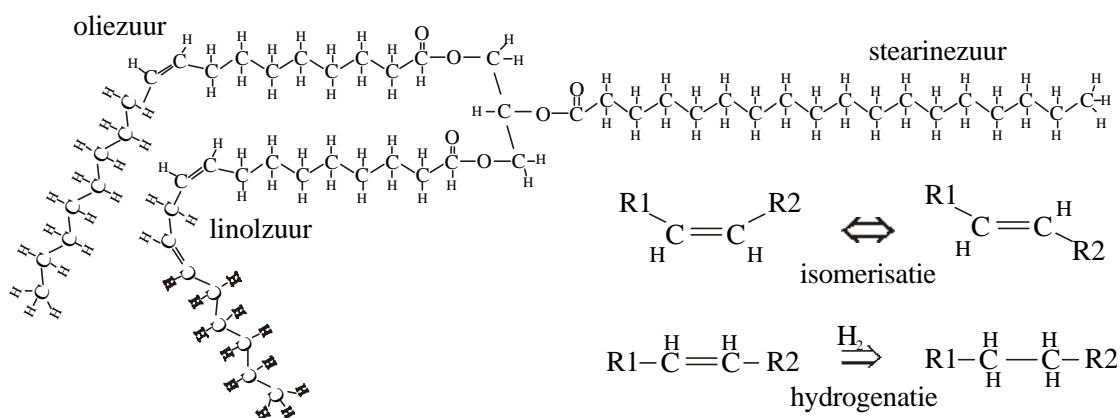
Een Overzicht van het Onderzoek

-Hydrogeneren van eetbare oliën en vetten-

Het Hydrogeneringsproces

De stad met huizen en straten op de omslag vormen een voorstelling van het chemische proces dat centraal staat in dit proefschrift: hydrogeneren van eetbare oliën en vetten. Het hydrogeneringsproces wordt al bijna een eeuw industrieel toegepast in onder andere het maken van margarine uit zonnebloem- en sojaolie. Hydrogeneren is het chemisch binden van waterstof aan de vloeibare oliën, waardoor ze veranderen in vet. Ondanks de vele ervaring worden er nog steeds teveel ongewenste, voor de mens minder gezonde, bijproducten gevormd. In het proces zijn vele reactiestappen en (bij)produkten te onderscheiden die in het, vaak praktisch gerichte, onderzoek aan dit proces zelden apart worden gemeten. In dit onderzoek is de aanpak om juist eerst de deelstappen te onderzoeken en zo stap voor stap de kennis over het proces op te bouwen.

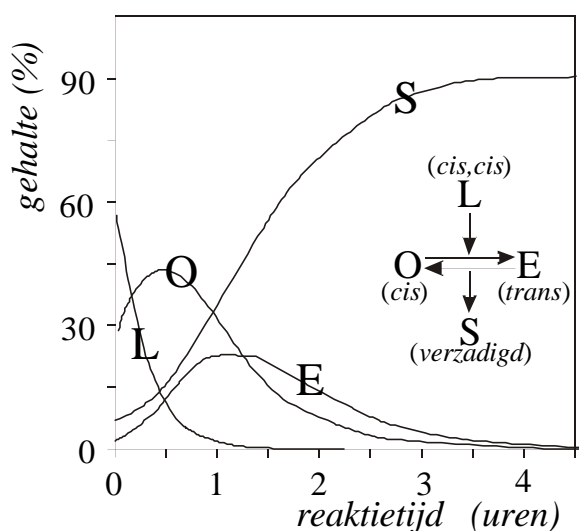
De eetbare olie- of vetmolekulen heten triacylglycerides en bestaan uit drie onderling verbonden staarten, de vetzuren, zie Figuur 1. Bij een volledig ‘verzadigd’ vet (hoog smeltpunt) zijn alle koolstofmolekulen van de vetzuren geheel bezet (verzadigd) met waterstof. Deze vetzuren heten stearine(zuur) (S). Echter, in geval van een olie komen in de vetzuren zogenaamde onverzadigde verbindingen voor, in twee



Figuur 1. Een oliemolekuul met een geheel verzadigde (stearinezuur), een enkelvoudig (oliezuur) en een dubbel (linolzuur) onverzadigde vetzuurketen. De hydrogenerings en isomerisatiereactie.

ruimtelijke structuren (isomeren), namelijk *cis*, zoals oleaat uit Figuur 1, en *trans* (elaidaat). Beide isomeren verlagen het smeltpunt. Bij het hydrogeneren van de onverzadigde verbindingen (verzadigen met waterstof, zie Figuur 1) stijgt het smeltpunt en daarom wordt hydrogeneren ook het ‘harden van olie’ (tot vet) genoemd.

Als voorbeeld het hydrogeneren van zonnebloemolie. Zonnebloemolie bevat veel onverzadigde verbindingen, onder andere het linoleaat, L, (nauw verwant met linolzuur) uit Figuur 1 (twee *cis* verbindingen). In het verloop van de reactie ontstaan allerlei tussenprodukten. Figuur 2 toont hoe tijdens de hydrogenering de samenstelling van het reaktiemengsel in het reaktievat verandert gedurende de tijd. Zo is bijvoorbeeld na 1 uur het linoleaat (L) weggereageerd naar 30 % oleaat (O), 20 % elaidaat (E) en 30 % stearaat (S). Na 4 uur is alles omgezet in



Figuur 2. Een voorbeeld van de hydrogeneringsreactie

stearine, dat pas smelt bij 70 °C. We moeten de hydrogenering dus eerder stoppen. Verder is *trans* het ongezonde bijproduct. Het doel van het onderzoek is om de juiste reactieomstandigheden of katalysatoreigenschappen te vinden voor een optimale samenstelling van margarines in termen van een hoog linolzuur en laag *trans* gehalte en een gunstig smeltraject (oftewel goed smeerbaar).

De katalysator

Om margarine te maken van zonnebloemolie moet je dus waterstof toevoegen, maar het hele proces komt alleen goed op gang wanneer een katalysator wordt toegevoegd, zoals de hier onderzochte nikkel-katalysator. De katalysator is het metaal nikkel, dat echter is aangebracht op een drager, in dit geval silica (SiO₂). Olie- en het waterstofmoleculen binden (tijdelijk) aan het katalytisch oppervlak, waardoor ze (veel) gemakkelijker met elkaar reageren dan wanneer ze in de vloeistof zijn.



Figuur 3. De 'katalysator'.

Het proces is op microschaal als volgt voor te stellen. Een oliemolekuul in de bulk van de vloeistof zwemt de poriën van het katalysatordeeltje binnen. Dit wordt diffusie genoemd en is in Figuur 3 gesymboliseerd met D_e (effektieve diffusie-coëfficiënt) op de 'wegen'. In het deeltje kan het molekuul vastkleven (adsorberen) aan een nikkelbolletje (adsorptie, K_s). Hetzelfde gebeurt met het waterstofmolekuul. Eenmaal op het nikkelbolletje (de 'huizen') wordt de dubbele binding van het vetmolekuul reactief gemaakt en treedt de eigenlijke reactie op: het omzetten van *cis* naar *trans* of het verzadigen van de verbinding, gesymboliseerd in het reactieschema met L, O, E en S.

De produkten die tijdens de hydrogenering worden gevormd zijn het resultaat van de processen in het katalysatordeeltje. Dit promotieonderzoek is erop gericht om elk proces (diffusie, adsorptie en reactie) systematisch en zoveel mogelijk afzonderlijk van elkaar te onderzoeken. Met deze gegevens kunnen dan de optimale reactieomstandigheden worden berekend of nieuwe katalysatoren worden ontwikkeld voor de productie van margarines met een laag *trans* en een hoog linoleaat (linolzuur) gehalte.

Onderzoek en Resultaten

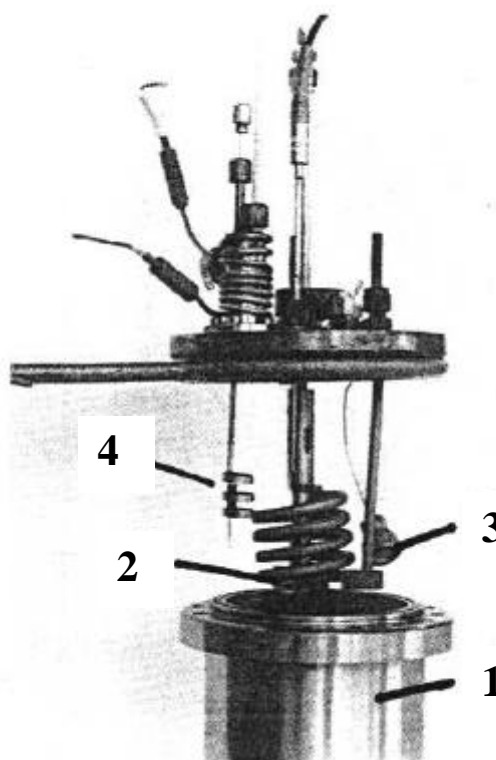
Hydrogenering van enkelvoudig onverzadigde verbindingen. Het proefschrift begint met een eenvoudig hydrogeneringsproces: de hydrogenering van een enkelvoudig onverzadigde verbinding. De reactie verloopt via een paar elementaire stappen, zoals adsorptie van de enkelvoudige onverzadigde verbinding en de waterstof aan het katalysatoroppervlak, en de eigenlijke reactie van het waterstof met de onverzadigde verbinding. Als benadering stellen we nu (een bekend gegeven uit de literatuur) dat in feite maar 1 of 2 snelheidsbepalende stappen de reactiesnelheid dikteren. De formules om de hydrogenering van een willekeurig mengsel onverzadigde verbindingen bij een bepaalde reactietemperatuur en waterstofdruk te voorspellen worden hiermee een stuk versimpeld. Voor deze reactie is die snelheidsbepalende stap niet bekend. Door allerlei formules (ook wel modellen

genoemd) te toetsen aan experimenten moest de formule gevonden worden die de hydrogenering van enkelvoudige onverzadigde verbindingen het best beschrijft.

Er is een opstelling gebouwd waarbij we een 1/2 liter olie in een 1 liter vat mengden met een beetje katalysator en vervolgens lieten reageren met waterstof. Figuur 4 is een foto van de opengemaakte opstelling. Gedurende de reactie worden van tijd tot tijd monsters genomen en geanalyseerd met een gaschromatograaf. Deze experimenten werden uitgevoerd met moleculen bestaande uit één vetzuurstaart (zie Figuur 1) in plaats van het gehele oliemolekuul. Niet alleen zijn de losse vetzuurstaarten beter te detecteren met de gaschromatograaf, maar ze worden, minder dan oliemoleculen, gehinderd door de poriëwanden. Hun reactieverloop wordt niet beïnvloed door diffusieverschijnselen waardoor het proces aan het katalysatoroppervlak goed bestudeerd kan worden.

Alle opgestelde formules of modellen van het verloop van het reactieproces werden statistisch getoetst aan de experimentele resultaten. Daaruit volgde dat de verbinding van een waterstofatoom aan het geadsorbeerde vetzuur de langzaamste stap in het reactieschema was en daarmee de reactiesnelheid dikteerde. We hebben het gedrag van de reactie bij verschillende waterstofdrukken en reaktortemperaturen in kaart gebracht. Deze reactie dient als basis voor de meervoudig onverzadigde oliemoleculen die in de industrie worden gehydrogeneerd tot margarines.

Hydrogenering van dubbel onverzadigde vetzuren methylesters (linoleaat). In de opstelling van Figuur 4 zijn hydrogeneringen uitgevoerd met mengsels met een hoog linoleaatgehalte. De twee onverzadigde koolstof-koolstof verbindingen ($C=C$) van linoleaat (zie Figuur 1) gaan beide tegelijkertijd aan het oppervlak zitten en adsorberen daarmee sterker dan —n onverzadigde verbinding. We hebben de methodiek van de enkelvoudige onverzadigde vetzuren gebruikt om de hydrogenering



Figuur 4. De hydrogeneringsopstelling. 1 = reaktor, 2 = roerder, 3 = filter, 4 = aktivering.

van de dubbel onverzadigde vetzuren te beschrijven, met als enige toevoeging de sterkere adsorptie van linoleaat, ten opzichte van enkelvoudige onverzadigde vetzuren. Daarmee worden de formules om de linoleaathydrogenering te beschrijven sterk vereenvoudigd.

De opgestelde modellen blijken een grote reeks experimenten goed te beschrijven, waaruit, verrassend, volgt dat de twee onverzadigde verbindingen van linoleaat elkaar nauwelijks lijken te beïnvloeden tijdens de reactie, maar tezamen wel een ongeveer 10-voudig sterkere adsorptie vertonen aan het nikkeloppervlak, ten opzichte van een enkelvoudig onverzadigd vetzuur. Met dit resultaat is een basis gelegd voor verder onderzoek aan meervoudig onverzadigde vetzuren, waarvan Martin Bouma in een proefschrift verslag zal doen. In dit proefschrift gaan we het onderzoek vervolgen met het transport van de oliemoleculen in het katalysatordeeltje.

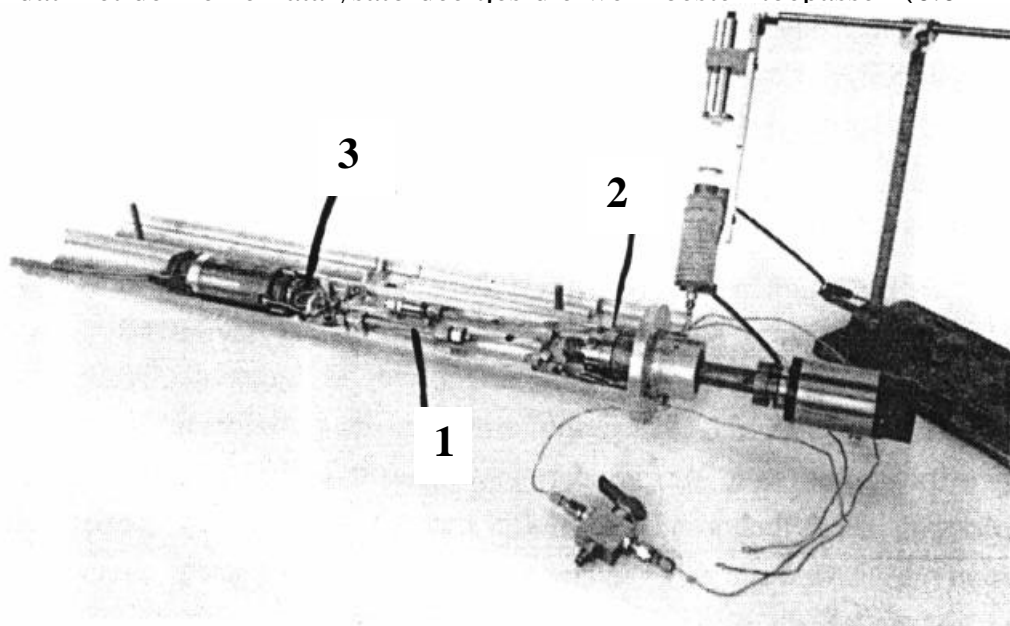
Transportlimitering in het katalysatordeeltje. De invloed van een traag stoftransport in het katalysatordeeltje (diffusielimitering) op het reactieverloop is niet goed bekend en daarom hebben we dit uitgebreid onderzocht. Wel zijn er aanwijzingen uit de literatuur dat diffusielimitering van de oliemoleculen zorgt voor een verhoogde productie van de minder gewenste *trans* vetten. De gemeten reactiesnelheden en de bijbehorende formules met de enkelvoudig onverzadigde vetzuren worden nu gebruikt om de hydrogeneringsreactie met de grote oliemoleculen te beschrijven. Maar bij de oliemoleculen moet het effect van de poriehindering worden toegevoegd door een wiskundige beschrijving van het transport in het katalysatordeeltje (diffusievergelijkingen).

Uit experimenten in de opstelling van Figuur 4 met oliemoleculen waarmee diffusielimitering in het katalysatordeeltje optreedt, volgt informatie over de invloed van de transportsnelheid van olie in het katalysatordeeltje. Die experimenten worden bij hogere temperaturen uitgevoerd, omdat dan de transportsnelheid relatief langzamer gaat dan de reactiesnelheid en daarmee het reactieverloop sterk beïnvloedt. De grens ligt voor de hier toegepaste katalysator voor oliemoleculen bij ongeveer 100 °C. Uit de diffusiegelimiteerde experimenten hebben we de effectieve diffusiecoëfficiënt berekend en er werd onder die omstandigheden inderdaad een verhoogde productie van *trans* vetten gevonden.

De diffusiecoëfficiënt van de oliemoleculen is ook nog op een andere manier gemeten. Dit gebeurde met de zogenaamde HPLC (high-performance liquid chromatography) methode: de katalysator wordt in een kolommetje gepakt en continu doorstroomd met een zogenaamde dragervloeistof. Vervolgens wordt een beetje olie

geïnjecteerd in de vloeistofstroom, die meegevoerd wordt door de kolom en aan de uitgang volgt een meting van de olieconcentratie als functie van de tijd. Ook hieruit kan de diffusiecoëfficiënt van de oliemoleculen worden berekend.

Figuur 5 geeft een foto van de opstelling. De slede waarin de kolom en detector precies inpassen, schuift in een oven (niet op de foto te zien). Het is een algemeen gegeven dat met de kleine katalysatordeeltjes die we moesten toepassen (0.01 mm) het

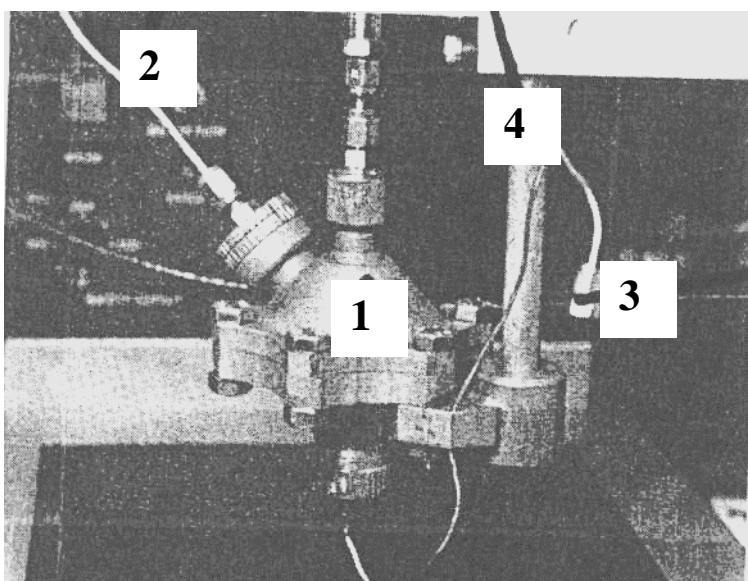


Figuur 5. De 'HPLC' opstelling. 1=kolom, 2=injektor, 3=detector.

lastig is om een regelmatige pakking van de deeltjes te verkrijgen. We hebben daarmee uitgebreid geëxperimenteerd (in samenwerking met Chrompack, NL). Uit een reeks experimenten bij 40 en 80 °C hebben we de diffusiecoëfficiënt van sojaoliemoleculen kunnen meten en deze getallen zijn uniek in de literatuur over dit onderwerp.

De getallen voor de diffusiecoëfficiënt van de sojaoliemoleculen uit de hydrogenerings- en de kolomexperimenten komen niet overeen, maar dat valt te begrijpen: de hydrogeneringsexperimenten geven vooral de invloed van kleine poriën weer (waar zich voornamelijk de reactie afspeelt), terwijl de kolomexperimenten meer nadruk leggen op de grotere poriën. Alhoewel de HPLC experimenten minder nuttig zijn voor de hydrogeneringsreactie, vullen de beide experimenten elkaar wel aan, waardoor we een meer volledig beeld krijgen van de katalysatorstructuur.

Adsorptie van onverzadigde vetzuren. Tenslotte is de adsorptie van de onverzadigde vetzuren gemeten. Deels volgt die informatie ook uit de kolomexperimenten, maar er is tevens een aparte opstelling ontwikkeld, speciaal voor



Figuur 6. De adsorptie-opstelling. 1 = reaktor, 2 = toevoer gassen, 3 = monstername, 4 = bevestiging schudmechanisme.

adsorptieexperimenten. Figuur 6 toont de zelf ontwikkelde reaktor, die niet geroerd wordt, zoals bij Figuur 4, maar geschud, zodat het stroperig mengsel van vloeistof met daarin 60 gewichtsprocent katalysatordeeltjes goed gemengd wordt. We konden hiermee aantonen dat dubbel onverzadigd vetzuren inderdaad sterker aan het oppervlak adsorberen dan enkelvoudig onverzadigde vetzuren, zoals we ook bij de hydrogeneringen van linoleaat hadden gevonden.

Conclusie. In dit proefschrift zijn een aantal sleutel-processen in het hydrogeneren, op het oppervlak, als ook in de poriën van de katalysator, stap voor stap onderzocht. Dit heeft geresulteerd in een verfijnde set van formules (model), gebaseerd op elementaire reaktiestappen, voor de beschrijving van de hydrogenering van enkel- en dubbelvoudig onverzadigde oliemolekulen. De gevolgde benadering om ingewikkelde reaktieschema's op te bouwen vanuit elementaire reaktiestappen is een succesvolle methodiek gebleken. Verder is uit series van experimenten het gelijktijdig diffusie- en reactieproces in het katalysatordeeltje kwantitatief in kaart gebracht. Behalve als aanvulling van de hiaten in de literatuur op het gebied van selectieve hydrogenering van eetbare olien, is tevens een basis gelegd voor verder onderzoek naar hydrogenering van meervoudige vetzuren om het gehalte aan linolzuur te vergroten en *trans* te verkleinen in margarine.

Verantwoording

Dit proefschrift is de weerslag van het wetenschappelijk gedeelte van mijn promotieonderzoek in de groep van prof. A.A.C.M. Beenackers. Onder de kritische en gedreven leiding van Ton Beenackers en Jan-Willem Veldsink is het onderzoek geconvergeerd tot een serie artikelen en uiteindelijk tot dit proefschrift. Ik ben jullie hiervoor zeer erkentelijk. Verder wil ik ook de (overige) leden van de beoordelingscommissie, prof. Nils-Herman Schön, prof. Jan Teuben en prof. Hans Wesseling bedanken voor hun kritische beschouwingen en nauwkeurige correcties van het proefschrift.

Er staat echter heel veel niet vermeld in dit boekje: theoretische beschouwingen op een achteraf doodlopend spoor, het bouwen, testen en uitvoeren van series experimenten, rapportage en discussies*. Oftewel de dagelijkse gang van zaken tijdens het onderzoek, in een groep van begeleiders, afstudeerders en technici. De kern van het onderzoek is voor mij de samenwerking met 12 eerst-fase studenten geweest: Joost Demmink, Antoine Wellink, Steven Osse, Iwan van Gils, Erik Roelofs, Bastiaan van Hasselt, Paul Koekoek, Jeroen van Schreven, Bart Broens, Rein Schurer, Erik Westerhof en Luuk Smeets. Al bouwend, metend, redenerend en ‘cheffend’ vormden we jarenlang een enthousiaste en gezellige groep op zaal 18-256. Jullie inbreng was een grote drijfveer voor mijn onderzoek.

Het reilen en zeilen op het lab en daarbuiten is nauw verbonden geweest met de collega-aio's Reinoud Noordman, Tjaart Molenkamp, Machteld van den Burgh, Marcel Ottens, Gerard van der Laan en Martin Oosterom. Joost Demmink en Martin Bouma nemen hierin een speciale plaats in. Met Joost begon mijn promotieonderzoek, Joost was al die tijd mijn kamergenoot, mede-cursist en collega-fokkenist, heeft hoofdstukken gelezen en is tenslotte paranimf. Martin was niet alleen altijd bereid om mee te denken of mee te klussen, maar ook in zijn parallel/vervolg onderzoek op dit gebied was hij een prima compagnon, hetgeen onder andere geresulteerd heeft in een gezamenlijk hoofdstuk (hoofdstuk 3).

Mijn onderzoek is financieel en wetenschappelijk ondersteund door Unilever Research Vlaardingen, waarvoor ik met name dr. Guus Trommelen, ir. Ad Rozendaal en dr. ir. Wicher T. Koetsier erkentelijk ben.

* “Experience is the name everyone gives to their mistakes.” (Oscar Wilde, 1854–1900)

Jan-Henk Marsman, Oetze Staal, Luuk Balt en Karel van der West dank ik voor hun technische en praktische inbreng. In een stage zette Frits Lichtenbelt adequaat de GC-analyse op poten. Technicus Jan Bolhuis heeft veel bijgedragen aan de opbouw van de opstellingen.

Ik wil Janine Terhorst bedanken voor het mee-ontwerpen van de voorkant. Tenslotte: de steun van paranimf (en zusje) Elly, mijn ouders en Esther is misschien wel het belangrijkste geweest.

Groningen, zomer 1999, Gerald Jonker.

Levensloop

Gerald Jonker is op 25 april 1967 geboren in Geleen, maar woont nu al een kleine 30 jaar in Groningen, waar hij na het VWO, de opleiding technische scheikunde voltooide in de groep van prof. A.A.C.M. Beenackers. Aan de RUG heeft hij verder actief deelgenomen aan de studentenpolitiek en bijgedragen aan het ontwikkelen van cursussen. Sinds enkele jaren is hij als zelfstandig ondernemer veel betrokken bij (culturele) evenementen in de stad Groningen. Met zijn eenmanszaak *Gromit Maatwerk & Technologie* neemt hij advieswerk aan voor de chemische technologie, maar ook de fabricage van décor- en meubelstukken.