

LANDBOUW-ECONOMISCH INSTITUUT (LEI-DLO)

Interne Nota 403

A.C.
Drs. René Koster
Ir. Hubert Sengers
H. H. W. J.

Eerste rapportage marktonderzoek het Nationale Oliën Programma

Juni 1992

NIET VOOR PUBLIKATIE – NADruk VERBODEN

INHOUD

B12.

3.4	Chemische eigenschappen van de oliën en vetten	33
3.4.1	Hardenen van oliën en vetten: hydrogenering	34
3.4.2	Oxidatie	34
3.4.3	Epoxidatie	34
3.4.4	Sulfatering	34
3.4.5	Hydrolyse	35
	3.4.5.1 Chemische hydrolyse	35
	3.4.5.2 Enzymatische hydrolyse	36
3.4.6	Interesterificatie	37
3.4.7	Fractionering	38
3.5	Chemische eigenschappen van vetzuren	38
3.5.1	Vetzuur samenstelling	38
	3.5.1.1 Ketenlengte	38
	3.5.1.2 Mate van verzadiging	39
	3.5.1.3 Functionaliteit	39
3.5.2	Derivaten	39
	3.5.2.1 Vetzuren	40
	3.5.2.2 Esters	41
	3.5.2.3 Vetalcoholen	41
	3.5.2.3.1 Synthetische vetalcoholen uitgaande van natuurlijke grondstoffen	41
	3.5.2.3.2 Synthetische vetalcoholen uitgaande van niet natuurlijke grondstoffen	41
	3.5.2.4 Amines	42
	3.5.2.5 Glycerol	42
	3.5.2.6 Petrochemische producten	42
3.6	Transformatie van de vrijgemaakte vetzuren	42
3.6.1	Verestering	43
3.6.2	Sulfonering	43
3.6.3	Ozonolyse	44
3.6.4	Reductie van het vetzuur tot vetalcohol	44
	3.6.4.1 Suspensie proces	44
	3.6.4.2 Fixed-bed of het Trickle-bed proces	45
3.6.5	Chemische eigenschappen van de vetalcoholen	45
	3.6.5.1 Ethoxylering	45
	3.6.5.2 Sulfatering	46
3.6.6	Synthese van stikstof houdende vetzuren	46
3.6.7	Dimerisatie	47
3.7	Economische aspecten van de verwerking	47
3.7.1	Lange keten vetzuren	48
3.7.2	Stikstof houdende vetzuurderivaten	50
3.7.3	Vetalcoholen	51
3.7.4	Esters	51
3.7.5	Glycerol	52
4.	TOEPASSINGSGEBIEDEN	54
4.1	Inleiding	54
4.2	Coatings en resins (verven, inkten en harsen)	54
4.2.1	Algemeen	54
4.2.2	Marktsegmenten	55
	4.2.2.1 Schildersverven	55
	4.2.2.2 Autoreparatielakken	56
	4.2.2.3 Verf voor constructiestaal	56
	4.2.2.4 Industrielakken	56
	4.2.2.5 Meubellakken	57
	4.2.2.6 Milieu-aspecten coatings	57

4.3	Wasmiddelen: detergenten	58
4.3.1	Algemeen	58
4.3.2	Textiel-wasmiddelen	59
4.3.3	Grondstofverbruik wasmiddelenindustrie	60
4.3.3.1	Surfactanten	61
4.3.4	Zeep	62
4.3.5	Industriële reinigingsmiddelen	62
4.3.6	Marktomvang voor detergentia in Europa	62
4.3.6.1	Marktstructuur algemeen	63
4.4	Kosmetica	63
4.5	Smeermiddelen	64
4.5.1	Algemeen	64
4.5.2	Marktomvang	66
4.6	Kunststofadditieven	67
4.7	Overige toepassingen: rubbers	67
4.7.1	SBR rubber	67
4.7.2	SBR latex	67
4.7.3	Nitril rubber en latex	68
4.8	Geur- en smaakstoffen	68
5.	VOORLOPIGE CONCLUSIES EN OPMERKINGEN	71
5.1	Verantwoording	71
5.2	Voorlopige conclusies	72
	LITERATUUR	73
	BIJLAGEN	75
Bijlage 1	Begrippenlijst	76
Bijlage 2	3-jaars gemiddelde waarden hoofd/bijprodukt	80
Bijlage 3	Gemiddelde produktie spreiding vier grootste landen producenten gebaseerd op verkoopjaren 1984/85 t/m 1986/87	82
Bijlage 4	Mogelijke vetzuurderivaten uitgaande van de oliën en vetten	85
Bijlage 5	Relatie prijsverloop olie- en eitwitcomponenten	86

WOORD VOORAF

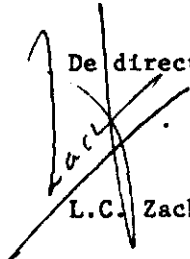
In het Nationale Oliën Programma (NOP) is het LEI-DLO verantwoordelijk voor het marktonderzoek. Conform de voorgestelde werkwijze, wordt het eerste rapport als interne nota beschikbaar gesteld aan alle participanten van het NOP.

Het onderhavige rapport zal als basis dienen voor de verdere marktanalyse. Middels een internationale enquête gericht aan het Europese bedrijfsleven zal getracht worden om tot een verdere kwantificering en kwalificering te komen van de marktpotenties van de in het NOP centraal staande plantaardige oliën.

Om de enquête zo goed mogelijk voor te bereiden is het noodzakelijk dat de participerende technische instituten de technische parameters aanleveren. Op basis van deze parameters kan het bedrijfsleven tot een oordeel komen over de toepassingsmogelijkheden van de nieuwe grondstoffen.

De in het rapport besproken marktsegmenten zullen een diepgaande analyse ondergaan aan de hand van de resultaten van zowel de enquête als de interviews die zullen worden afgenomen met deskundigen binnen de Europese industrie.

Den Haag, juni 1992

De directeur,

L.C. Zachariasse

1. INLEIDING

1.1 Inleiding

Het onderzoek naar nieuwe gewassen als antwoord op de problemen van overproductie en bodemziekten is de laatste jaren zowel nationaal als internationaal in een stroomversnelling geraakt. Hiervoor zijn een aantal redenen aan te geven. Door een afnemende groei van de bevolking in de Europese Gemeenschap daalt de groei van de afzet van voedingsmiddelen. De zelfvoorzieningsgraad van de Europese akkerbouw is in een aantal sectoren de 100% ruim gepasseerd. Door deze structurele overproductie van de belangrijkste akkerbouwprodukten staan de prijzen onder zware druk.

In een aantal landen waaronder Nederland zijn de mogelijkheden nagevoeg uitgeput om tot verdere intensivering van de produktie te komen om daarmee een prijsdaling te kunnen compenseren. Bovendien komen zowel agrarische producenten als de overheid tot het inzicht, dat dergelijke intensieve produktiemethoden nadelige gevolgen voor het milieu in zich dragen. Het rendabel samenstellen van het bouwplan wordt steeds moeilijker. De gewaskeuze wordt steeds meer beperkt door bodemziekten.

Oplossingen voor de problemen in de akkerbouw worden zowel gezocht in agrificatie als in herstructurering. Alternatieven op het gebied van teelt en afzetmogelijkheden krijgen dan ook ruime aandacht binnen de Europese akkerbouw. Oliehoudende zaden zijn te zamen met vezelgewassen speerpunten binnen het Europese agrificatie onderzoek.

Het onderzoek naar plantaardige technische oliën als nieuwe landbouwgrondstoffen voor de industrie, het zogenaamde nationale oliën programma (NOP) moet de nadere uitwerking van het speerpunt oliehoudende zaden vormen. De volgende marktsegmenten worden behandeld: smeermiddelen, coatings, cosmetica, detergenten, kunststofadditieven, geur- en smaakstoffen en overige toepassingen.

1.2 Achtergrond

De ontwikkeling van nieuwe produkten uit agrarische grondstoffen voor de oleochemie (ook wel vetchemie genoemd) vereist, naast de noodzakelijke (landbouw-)technische kennis, ook inzicht van de afzetmarkten en de structuur van de produktkolommen waar de stroom van goederen plaatsvindt. Het is voor de landbouw van groot belang een indruk te krijgen van de mogelijke omvang van de te verwerven markt en de wijze waarop deze mogelijkheden optimaal benut kunnen worden. De mogelijkheden voor nieuwe produkten en het volume van de markt worden niet alleen bepaald door prijs en kwaliteit van de aangeboden grondstoffen, maar ook door de positieve- en negatieve aspecten, die verbonden zijn aan de structuur van de oleochemische produktiekolom.

Milieuvriendelijkheid, biologische afbreekbaarheid, vertonen van specifieke eigenschappen en de zuiverheid van grondstof zijn de criteria die een rol spelen bij bepaling van de meerwaarde van plantaardige oliën en alle daaruit verkregen derivaten, die de positionering van de produkten uit plantaardige oliën op de beoogde marktsegmenten mogelijk moet maken.

De bijzondere vetzuurcomponenten uit de in het programma opgenomen kleine oliegewassen hebben ook naar mening van de oleochemische industrie een potentiële meerwaarde voor verwerking ten opzichte van concurrerende oliën. De oleochemische industrie is de bedrijfstak bij uitstek die natuurlijke oliën verwerkt tot grondstoffen voor de verschillende eindgebruikers.

De genoemde criteria milieuvriendelijkheid en biologische afbreekbaarheid, zuiverheid en het bezitten van unieke eigenschappen zullen

vooral ten opzichte van de produkten uit de petrochemische industrie, die in belangrijke mate substitueerbaar zijn met de oleochemische produkten, hun waarde in het beslissingsproces moeten bewijzen.

Uit het marktkundig onderzoek zal moeten blijken, in hoeverre deze criteria in zowel de produktiefase als de gebruiksfase, een positieve bijdrage leveren aan een stuk kolominnovatie, door op grotere schaal dan nu plantaardige oliën te gaan inzetten als grondstof.

Het totale onderzoekprogramma NOP is gebaseerd op een ECLAIR project van de EG. ECLAIR is een onderzoekprogramma waarin de koppeling tussen de landbouw en technische industrie door onderzoek centraal staat.

Het project VOICI (Vegetable Oils for Innovation in the Chemical Industry) is een van de ECLAIR-projecten. VOICI vormt tevens de basis van het NOP, zij het dat het NOP breder is opgezet. In het NOP worden meer gewassen in de analyse meegenomen en bestaat er geen directe binding met de bedrijven die in het VOICI-project participeren.

1.3 Doel van het onderzoek

De doelstelling van het gehele marktkundig onderzoek in het NOP is vijfledig:

1. Verrijking van inzicht in de afzetmogelijkheden van de in het programma centraal staande bijzondere oliën en vetten. Sterke en zwakke kanten van de teelt van de gewassen en de verwerking en toepassing van de oliën en vetzuren worden geïnventariseerd. Op basis van factoren als produktspecificaties, omvang en ontwikkeling van de markt en prijsstelling worden de afzetperspectieven van de plantaardige oliën en vetten beoordeeld.
2. Verrijking van inzicht in afzet- en verwerkingsstructuur van de in het NOP genoemde gewassen en beoogde produktgroepen. De relatie tussen de oleochemische produktiekolom en de petrochemische produktiekolom, identificatie van bedrijven en het bepalen van de invloed en ontwikkelingsrichting van deze bedrijven op de relevante marktsegmenten zijn factoren die in dit verband geanalyseerd worden.
3. Uitwerken van resultaten naar de doelgroepen:
 - a. Primaire producenten;
 - b. Overheid;
 - c. Onderzoek.
4. Het inventariseren van de knelpunten op het gebied van de afstemming van het (potentiële) aanbod vanuit de landbouw en de vraag vanuit de industrie; zowel op technisch, als economisch als organisatorisch gebied (research guidance).
5. Het opstellen van aanbevelingen aan de hand van de verkregen informatie en inzichten voor zowel de akkerbouwsector, de overheid (inclusief het onderzoek) als het bedrijfsleven.

1.4 Methode van analyseren

Mede gelet op het interdisciplinaire en inter-instituut karakter van het NOP is gekozen voor de volgende aanpak van het marktkundig onderzoek:

1. Globale beschrijving van de diverse produktkolommen en branchestructuren. Het LEI zal op EG-12 niveau een overzicht geven van produkt/markt/technologie combinaties, stand van onderzoek en relevante trends op alle voor het NOP belangrijke marktsegmenten. Het verkrij-

gen van inzicht in afzetmogelijkheden en afzet- en verwerkingsstructuren staat hierbij centraal.

Via desk-research wordt getracht de benodigde informatie te verkrijgen. In een aantal gevallen is persoonlijke informatie opgenomen of worden gegevens genoemd uit niet-openbare bronnen. Er is voor gekozen om vanuit de grondstoffen, via de diverse processtappen tot een beschrijving van de diverse markten voor halffabrikaten en eindprodukten te komen.

In het verloop van het onderzoek (fase 2) zullen deze basisgegevens verder aangevuld en aangescherpt worden.

2. Via een hypothetisch produktonderzoek zal op de diverse marktsegmenten de positionering van de plantaardige oliën nagegaan worden. Via een schriftelijke ronde (in Europees verband) op basis van het opgestelde produktprofiel, kan na selectie van de meest interessante producenten een aantal bedrijven benaderd worden voor het houden van een diepte-interview. Uit deze onderzoeksfase, waarin de haalbaarheid van de nieuwe produkten beoordeeld wordt, moet mede het inzicht komen in de hardheid van de eerder geformuleerde criteria milieuvriendelijkheid en biologische afbreekbaarheid, zuiverheid en specificiteit, in het beslissingsproces van de ondernemingen. Deze criteria zullen per fase van de produktiekolom geanalyseerd worden.
3. Afrondingsfase. In deze laatste fase van het onderzoek zullen op basis van de resultaten uit de fases 1 en 2 voor de doelgroepen van het onderzoek conclusies en aanbevelingen geformuleerd worden met betrekking tot de positionering van de plantaardige oliën op de diverse marktsegmenten. Zo zal in samenwerking met de andere instituten getracht worden een integrale kostprijsberekening van de grondstoffen te bepalen.

DEZE EERSTE RAPPORTAGE IS EEN UITWERKING VAN DE ONDER PUNT 1 GENOEMDE ONDERZOEKSFASE.

1.5 Opbouw van het rapport

Het rapport zal naarmate het marktonderzoek vordert, aangepast worden aan de verkregen inzichten, in die zin dat een aantal keuzes - zoals een prioriteitsstelling van de te behandelen marktsegmenten - eerst dan gemaakt kunnen worden.

De voorlopige indeling van het rapport is dat in hoofdstuk twee een globaal overzicht zal worden gegeven van de beschikbaarheid van grondstoffen voor de vetchemie. Vervolgens zal in hoofdstuk drie ingegaan worden op verwerkingsaspecten van natuurlijke oliën. In hoofdstuk vier wordt de basis gelegd voor de verdere behandeling van de marktsegmenten in afzonderlijke hoofdstukken.

De beschikbaarheid van grondstoffen voor de vetchemie wordt in hoofdstuk twee gerelateerd aan het totale aanbod van natuurlijke oliën en vetten (en hun bijprodukten) op de wereldmarkt. Kort wordt ingegaan op de indeling die gemaakt kan worden van de verschillende soorten oliën; de onderlinge samenhangen waar het gaat op prijsvorming; handelspatronen en marktordeningen. Hoofdstuk twee wordt afgesloten met een overzicht van een aantal technische ontwikkelingen en enkele conclusies.

In hoofdstuk drie wordt aan de hand van de verwerkingsgang van oliezaden tot vrijgemaakte vetzuren een basis gelegd voor de technische dimensie van het marktkundig onderzoek. Zowel onderzoekstechnisch als voor het begrip van de lezer van het rapport, is het noodzakelijk dat de meest essentiële zaken aangaande de hele verwerking van oliezaden tot vetzuren in het (eind)rapport terug te vinden zijn.

In hoofdstuk vier is begonnen met een inventarisatie van de betrokken markten. In het verdere verloop van het onderzoek worden de bijzonde-

re oliën op deze markten nader gepositioneerd. De conclusies in hoofdstuk vijf zijn in dit rapport slechts gebaseerd op de eerste maanden van het onderzoek.

2. GRONDSTOFFEN VOOR DE OLEOCHEMIE

2.1 Inleiding

2.1.1 Algemeen

Het herstel van het marktevenwicht binnen de agrarische sector staat de laatste jaren centraal binnen het Europese landbouwbeleid. Overproductie van (marktordenings)gewassen heeft de EG tot aanpassingsmaatregelen gedwongen. Stimulering werd vervangen door stabilisering. Naast overproductie kende en kent de EG echter voor een aantal essentiële producten een tekort, zoals oliën, vetten en cellulose.

In de zestiger jaren was de EG een netto-importeur van oliehoudende zaden en -vruchten en werd er besloten dat een programma ter stimulering van de teelt van oliehoudende gewassen binnen de gemeenschap moest komen. Mede door de wijzigingen in de marktordeningen voor granen, die tot een stabilisatie van het produktieniveau moesten leiden, werd de teelt van koolzaad en zonnebloemzaad een aantrekkelijk alternatief voor de Europese graantelers. De groeiende Europese produktie van olie- en eiwitrijke grondstoffen was onvoldoende om aan de stijgende vraag naar grondstoffen voor de vlees- en zuivelindustrie te voldoen. De import van eiwitrijke graansubstituten nam toe. Import beperkende maatregelen voor olie- en eiwithoudende zaden die in de EG ingevoerd werden, konden ook om handelspolitieke redenen niet ingevoerd worden. De VS is een van de grootste exporteurs van deze grondstoffen naar de EG.

De voedings- en genotmiddelen industrie (V&G industrie) is met 80% de grootste gebruiker van oliehoudende zaden. De vrijkomende eiwitfractie wordt of door de V&G industrie zelf gebruikt of wordt doorverkocht aan de veevoederindustrie. De veevoederindustrie kan ook direct oliezaden verwerken in de mengvoeders (bijvoorbeeld getoaste sojabonen). De oleochemie verbruikt ongeveer 10-15% van het totale aanbod van oliehoudende zaden. De oleochemie maakt tevens gebruik van door de V&G industrie afgeraffineerde oliën en voor hen onbruikbare, oneetbare slachtvetten (vooral rundvet, talk).

2.1.2 Grondstoffen

Binnen de vetchemie, de industriële gebruiker van natuurlijke oliën en vetten voor non-food toepassingen, is sprake van een grote mate van onderlinge substitueerbaarheid tussen de natuurlijke oliën en vetten die als grondstof gebruikt worden (in hoofdstuk drie zal blijken dat ook tussen de derivaten uit de natuurlijke oliën en petrochemische derivaten een grote mate van onderlinge substitueerbaarheid geldt).

De grondstoffen kunnen op een aantal wijzen ingedeeld worden, bijvoorbeeld naar oorsprong en oorsprongsgebied, naar samenstelling en naar toepassingsgebied.

1. Oorsprong en oorsprongsgebied

De natuurlijke oliën zijn van plantaardige, dierlijke, of marine oorsprong. Het oorsprongsgebied is uiteraard alleen voor plantaardige oliën relevant; binnen deze categorie kan een nadere uitsplitsing worden gemaakt naar (semi)tropische oliën en niet-tropische (uit gematigde klimaatstreken afkomstige) oliën.

(semi)tropische oliën:

- sesamolie
- kokosolie
- kernelolie (=palmpitolie)
- palmolie
- babassuolie
- pinda-olie
- castorolie

niet-tropische oliën:

- sojaolie
- katoenzaadolie
- koolzaadolie
- zonnebloemolie
- lijnolie
- saffloerolie

De dierlijke vetten zijn afkomstig van slachtrunderen (talk of tal-low) en slachtvarkens (reuzel of lard). Marine oliën zijn alle visoliën waartoe ook de oliën van zeezoogdieren als potvissen behoren (ofschoon deze laatste groep sterk gereduceerd is als "grondstofleverancier").

2. Samenstelling

De samenstelling van de natuurlijke oliën en vetten wordt bepaald door de typen vetzuren (zie ook hoofdstuk 3). De volgende vetzuurtypen kunnen onderscheiden worden:

- langketenige verzadigde vetzuren bijvoorbeeld: laurinezuur (onder andere kokosolie, kernelolie en babassuolie). langketenige mono- en di-onverzadigde C-18 vetzuren bijvoorbeeld: olie- en linolzuur (onder andere zonnebloemolie, 00-raapolie, sojaolie, pinda-olie, talk, katoenzaadolie, palmolie en olijfolie).
- langketenig mono-onverzadigd C-22 vetzuur: erucazuur (raapolie).
- langketenige tri-onverzadigde vetzuren bijvoorbeeld: linoleenzuur (lijnolie).
- hydroxyvetzuur (castorolie).

De indeling van natuurlijke oliën naar samenstelling is erg arbitrair; ter onderscheid wordt gekeken naar het vetzuurgehalte en stereospecificiteit. Daarnaast is echter ook van belang wat de concentratie is van andere vetzuren die aanwezig zijn in de olie. Zeker voor technische verwerking is de samenstelling doorslaggevend voor verwerkingsmogelijkheden. Bij toepassingen in de food/feed sector wordt vooral gekeken naar de aanwezigheid van toxische componenten en anti-nutriële factoren (anf's).

3. Toepassing

De indeling naar toepassing hangt sterk samen met de vorige indeling. De ontwikkeling van 00-koolzaad (erucazuur-arm en geen anf's) is bijvoorbeeld een rechtstreeks gevolg van een groeiende behoefte vanuit koolzaadtellers om hun produkt ook in de voedingsindustrie af te kunnen zetten. De in het rapport centraal staande gewassen worden juist op hun toepasbaarheid in de technische industrie beoordeeld.

Binnen de toepassingsgebieden kan onderscheid gemaakt worden tussen High Value/Low Output produkten (specialties) en Low Value/High Output produkten (bulk). De toepassingen uit de eerste categorie, hoge toegevoegde waarde en een relatief klein volume, zijn aantrekkelijk voor nieuwe grondstoffen met bijzondere eigenschappen. Hogere grondstofkosten kunnen gedragen worden door de potentieel hoge toegevoegde waarde van de produktie. De bovengrens van de grondstofkosten wordt onder meer bepaald door de mogelijkheden van de industrie om langs chemische en/of biochemische weg de benodigde grondstof te synthetiseren. De toepassingen uit de tweede categorie, lage prijzen en groot volume, hebben het aanmerkelijk moeilijker, omdat zij veel eerder in een concurrentiestrijd beland met de huidige oliehoudende gewassen. Bovendien is de onderlinge concurrentie bij de "grote" oliehoudende gewassen al zeer sterk, aangezien deze op vele terreinen volledig substitueerbaar zijn. In figuur 2.1 staat aangegeven voor welke toepassingen in de vetchemie momenteel natuurlijke oliën worden gebruikt.

	Prijs dollarcent/pound (prijzen nov. 1990)	Samenstelling/ Toepassing
<i>Dierlijke vetten:</i>		
on-eetbaar talg		
bleachable fancy	13-15	C16-18 oleoch.;
overige kwaliteiten	< 13	medium-grade oleoch.
reuzel	14-15	weinig gebruikt
<i>Plantaardige oliën:</i>		
sojaolie	14-15	90% C18 oleoch. 10% zepen, methyl esters
katoenzaadolie	24-25	alkyd harsen
kokosolie	16-19	C6,8,10,12 & 14 oleochemicals C12,14 zepen
palmpitolie	21-22	C12-14 voed.add C12-14 oleochemicals
palmolie	16-17	C16-18 oleochemicals zepen
tallolie	\$145/ton	dimer en trimerzuren isostearinezuur, zepen, C16-18 epoxyester plasticizers
raapolie	46-77	C20-22 oleochemicals
(>45% erucazuur)		
castorolie	40-95	smeermiddel
zonnebloemolie	28-30	C18 oleochemicals
(80-90% linolzuur)		
lijnolie	36	verven en coatings
lijnolie vz	80-88	
tungolie	62-63	verven en coatings

Figuur 2.1 Toepassingen van natuurlijke oliën in de oleochemie
Bron: Chemical marketing reporter.

De in figuur 2.1 genoemde prijzen zijn slechts bedoeld om een indicatie te geven van de onderlinge prijsverhoudingen tussen de verschillende natuurlijke oliën. Het absolute prijsniveau wordt pas interessant als de relatie tussen de grondstofkosten en de totale kostprijs van de verschillende eindprodukten worden geanalyseerd. De bulk van plantaardige oliën bestaat uit oliën met lange (C12>) vetzuurketens (zie ook hoofdstuk drie). Alleen kokosolie en palmpitolie hebben overwegend kortere vetzuurketens dan de plantaardige oliën van gewassen uit de gematigde klimaatstreken. Palmolie is de enige tropische olie die zowel C16- als C18- vetzuren heeft. De in Nederland voorkomende oliehoudende gewassen zijn alle leverancier van C18:1, C18:2 of C18:3 vetzuren. Met name C18:2, meervoudig onverzadigde vetzuren, worden hoog gewaardeerd door de grootste afnemer van natuurlijke oliën, de voedingsindustrie. C18:1, oliezuur, is het meest gebruikte onverzadigde vetzuur in de oleochemie. Naast het oliegehalte in de zaden of vruchten, is ook het eiwitgehalte en de aanwezigheid van anti-nutriële factoren (anf) bepalend voor de afzetmogelijkheden van het oliehoudend gewas.

2.2 Wereldmarkt van grondstoffen

2.2.1 Inleiding

In deze paragraaf zal nader ingegaan worden op vraag en aanbod van grondstoffen op wereldmarkt niveau. Hierbij zal aandacht geschonken worden aan de produktieomvang, prijsvorming, handel en marktordeningen. Aan het eind van hoofdstuk twee zal ingegaan worden op de consequenties van het geconstateerde voor de positionering van de oliezaden uit het NOP.

2.2.1.1 Aanbod

Het totale aanbod van grondstoffen voor de oleochemie bestaat uit oliehoudende zaden, plantaardige- en marine oliën en dierlijke vetten.

Het totale aanbod aan oliezaden in het verkoopjaar 85/86 bedroeg ongeveer 195 miljoen ton. In het verkoopjaar 89/90 was dit 203 miljoen ton.

In tabel 2.1 staat de verdeling van de totale wereldproduktie van oliezaden, plantaardige oliën en dierlijke vetten in de verkoopjaren 85/86 en 89/90 voor de oliezaden en 1989/90 cijfers voor de oliën en vetten weergegeven.

2.2.1.2 Vraag

De voedings- en genotmiddelen (V&G) industrie is de grootste gebruiker van natuurlijke oliën. De kwaliteitseisen die aan deze oliën gesteld worden zijn hoger dan aan de oliën bestemt voor de oleochemie. De aanwezigheid van toxische stoffen of anf's maken oliën ongeschikt voor menselijke- en dierlijke consumptie. De vraag naar natuurlijke oliën en vetten door de oleochemie wordt dus sterk beïnvloedt door de vraag van de (V&G)-industrie. Oliën en vetten die wel toxische stoffen en/of anf's bevatten krijgen een lagere prijs. De prijs/kwaliteitsverhouding van bijzondere oliën voor de vetchemie moet bijvoorbeeld concurreren met de prijs/kwaliteit verhouding van oneetbaar slachtvet.

Tabel 2.1 Wereldproduktie van oliezaden

Produkt	Verkoopjaar		
	85/86 zaadproduktie	89/90 miljoen ton	89/90 olieopbrengst
Sojabonen	98	106	15,5
Katoenzaad	31	31	3,3
Olienoten	15	16	2,7
Zonnebloemzaad	20	22	7,0
Raapzaad	19	22	7,0
Palmpitten	2	3	1,1
Kopra	5	5	2,7
Lijnzaad	3	2	0,7
Castorzaad	1	1	0,3
Olijfolie			1,6
Sesam/maïsolie			1,7
Palmolie			8,5
Boter			6,1
Reuzel			5,4
Talg			6,7
Totaal	194	208	70,3

Bron: Oil World en STT (1991).

De vraag naar grondstoffen wordt verder bepaald door de ontwikkelingen op de eindgebruikers markten. Veel van de eindgebruikers opereren op de consumentenmarkten en zijn conjunctuurgevoelig. Tevens bepalen de unieke eigenschappen van de natuurlijke oliën en vetten de concurrentiekracht van deze grondstoffen met de grondstoffen afkomstig van de petrochemische industrie.

De wereldconsumptie van natuurlijke oliën en vetten over de toepassinggebieden is weergegeven in tabel 2.2. De Westeuropese consumptie van de natuurlijke oliën en vetten wordt nader toegelicht in hoofdstuk drie, paragraaf 3.7 en in hoofdstuk vier.

Tabel 2.2 Wereldconsumptie natuurlijke oliën en vetten in 1989/1990
(miljoen ton)

Menselijke consumptie	64,0
Technische gebruik	14,8
w.v.: diervoeding	5,0
oleochemie	9,8
Totaal gebruik	78,8

Bron: Unichema.

2.2.2 Prijsvorming

2.2.2.1 Algemeen

Ongeveer 7% van de totale produktie van oliezaden wordt op de wereldmarkt verhandeld (Mielke, 1989). Er is sprake van een (rest)markt met een homogeen oligopolistische inslag, waar prijzen- en prijsveranderingen een belangrijkere rol spelen dan kwaliteitseisen of consumenten preferenties. Op deze markt opereren een aantal grote, internationale ondernemingen die in vele landen produktie-, opslag-, verwerking- en transportfaciliteiten bezitten. Deze ondernemingen fungeren soms als tussenschakel voor de staatsexportbedrijven van kleinere producenten landen. Deze ondernemingen zijn bovendien veelal sterk gediversificeerd in hun bedrijfsactiviteiten. Het opereren van deze internationale ondernemingen op de grondstoftermijnmarkten draagt een onzekerheidsfactor in zich; door de omvang van hun transacties en de mate van (voor)kennis waarover ze beschikken spelen zij een - zei het kleine - rol bij de uiteindelijke prijsvorming. De belangrijkste markten voor agrarische grondstoffen zijn Londen, Chicago en New York. Doordat de transacties in dollars worden uitgedrukt, speelt de koersbeweging van de Amerikaanse dollar een belangrijke rol bij de prijsvorming.

De markten zijn veelal gesitueerd bij grote financiële centra, bij originegebieden of bij een zeehaven. Goederentermijnmarkten zijn vooral aantrekkelijk vanwege de mogelijkheid tot hedgen of afromen en speculatie. De werkelijke prijsvorming vindt plaats op de spotmarkten. Het verschil - de spread - tussen termijnprijs en spotprijs hangt mede af van de lengte van de termijn waarop de transactie wordt afgesloten en de onzekerheid over het toekomstig prijsverloop. Meestal wordt een termijn transactie voor de afloop datum omgezet in een nieuwe termijn transactie. Werkelijke transacties met levering van goederen vindt plaats op de spotmarkt. Er vindt geen termijnhandel plaats in kopra, lijnzaad, grondnoten en palmolie.

2.2.2.2 Prijsfluctuaties oliecomponent

De prijs van oliezaden en andere natuurlijke oliën kan sterk variëren; van oliezaden is bekend dat per dag de prijzen sterk kunnen fluctu-

eren onder invloed van weersomstandigheden in de originelanden en de daaraan gekoppelde oogstverwachtingen. Tevens speelt enigszins het instabiele karakter van het aanbod van palmolie een belangrijke rol bij het proces van prijsvorming. Zowel vraag als aanbod van agrarische grondstoffen kan vrij inelastisch (ongevoelig voor veranderingen) genoemd worden - grondstofkosten vormen meestal maar een klein deel van de totale produktkosten; het aanbod is vrij star en fluctueert vooral onder invloed van exogene factoren als het weer en in een aantal gevallen door het meerjarige karakter (kokosolie en palmolie); de produktie van deze grondstoffen kan dus niet op korte termijn aangepast worden aan vraagveranderingen.

Voorraadvorming kan een belangrijk onderdeel spelen in de uiteindelijke prijsvorming met name voor castorolie. Bij oliehoudende produkten zijn echter geen internationale voorraden gevormd, ten gevolge van het feit dat veel grondstoffen volledig substitueerbaar zijn en derhalve niet volstaan kan worden met het aanleggen van buffers van slechts een of enkele oliehoudende produkten.

Naast het aanbod van gewassen en de vraag naar de eiwitfractie is de relatieve prijsontwikkeling van de oliën bepalend voor het uiteindelijke gebruik van de plantaardige oliën in voedingsindustrie, mengvoederindustrie en de oleochemie.

Voor de belangrijkste oliehoudende zaden is in bijlage 2 een tabel opgenomen, waarin voor de periode 1984 t/m 1987 de volgende waarden zijn bepaald: oliegehalte van de zaden, gemiddelde produktie, gemiddelde prijs en de gemiddelde produktiewaarde. Tevens is van alle gemiddelde waarden de standaarddeviatie en de variatiecoëfficiënt bepaald (als indicator voor de mate van spreiding van de resultaten).

Uit deze tabel blijkt dat waar de variatiecoëfficiënt voor de produktie van olie en schroot vrijwel synchroon lopen, de variatiecoëfficiënt voor de prijs sterk divergeert. De volgende conclusies kunnen hieruit getrokken worden (nota bene: de variatie is slechts gebaseerd op enkele waarnemingen):

1. De markt voor de eiwitcomponent is op langere termijn stabielere dan de markt voor de oliecomponenten.
2. In samenhang met punt 1 kan geconstateerd worden dat de onderlinge substitutie mogelijkheden van de eiwitcomponenten groter zijn dan bij de oliecomponent. Het onderscheid in samenstelling van de tropische vs. niet-tropische oliën is hiervan de oorzaak.

Labys (Labys, 1975) heeft ook een aantal variatiecoëfficiënten van de prijs berekend voor oliehoudende gewassen, zij het over een aanmerkelijk langere periode, namelijk 1954-1973. Hij kwam daarbij op de volgende cijfers: sojaolie 0,27, grondnotenolie 0,24, zonnebloemolie 0,31, palmolie 0,26, kokosolie 0,27 en lijnolie 0,46. Deze v.c.'s komen grotendeels overeen met die uit de tabel in bijlage 2 met dien verstande dat de v.c. voor de prijs van lijnolie nu beduidend lager ligt (nota bene: het verschil in lengte van periode maakt het moeilijk de cijfers met elkaar te vergelijken; cijfers moeten dan ook slechts als indicatie van de prijsschommelingen gezien worden).

Een zeer nauwe prijsrelatie tussen sojaolie en raapolie blijkt uit grafiek 1 (bijlage 5). Dit wordt verklaard door zowel de onderlinge substitutie mogelijkheden als ook door de noodzaak van de raapolie producenten om de prijs van het dominante produkt, de sojaolie, te volgen. Eenzelfde relatie bestaat tussen het sojaschroot en het raapschroot, alleen is daar een duidelijke preferentie voor het sojaschroot. Tevens blijkt dat de prijs van talk de prijsontwikkeling van sojaolie met enige vertraging volgt.

2.2.2.3 Prijsfluctuaties eiwitcomponent

Naast het voorkomen van een bepaalde inhouddsstof in een gewas, is het ook van belang om te weten in welke concentratie en met welke samenstelling deze inhouddsstof in het gewasdeel voorkomt. Uit het prijsverloop van sojaschroot en andere mengvoeder componenten in de periode 1982-87 (bijlage 5) valt af te lezen, dat de relatieve verhoudingen er tussen weinig zijn veranderd. Een prijsverandering van soja-schroot lokt prijsveranderingen bij de andere grondstoffen uit, die veelal in dezelfde richting zullen gaan als de prijsverandering van sojaschroot.

Bij toepassingen in mengvoerders voor runderen, varkens en kippen speelt bijvoorbeeld de concentratie en verdeling van de aanwezige (essentiële) aminozuren een belangrijke rol. Zo kunnen bepaalde voeders alleen door runderen - meermagigen - verteerd worden. Aangezien zowel kwaliteit als beschikbaarheid van de diverse schroten elkaar in de tijd steeds meer is gaan benaderen, vormt de prijs van het schroot een belangrijk bepallende factor bij de vraag. De mengvoederindustrie heeft haar productieproces zodanig ingericht dat zij op flexibele wijze met haar grondstoffen om kan gaan. De prijs van een schrootsoort wordt dus sterk bepaald door de prijzen van de concurrerende produkten.

(Bio)Technologische ontwikkelingen op het gebied van de aanmaak van synthetische aminozuren zorgt er eveneens voor dat de prijsontwikkeling van de individuele schrootsoorten niet te veel kan divergeren.

2.3 Handel

De totale import van oliezaden in de EG in 1989 bedroeg 12 817 kT. De EG heeft in 1989 ten opzichte van 1986 2 349 kT minder oliezaden geïmporteerd. Tevens is de hoeveelheid geëxporteerde oliezaden gestegen van 43 kT in 1986 tot 70 kT in 1989 (Eurostat). De daling van de geïmporteerde hoeveelheid oliezaden komt vooral door een afname van de geïmporteerde hoeveelheid sojabonen met zo'n 1 900 kT.

De hoeveelheid geïmporteerde palmolie is met 109 kT gestegen. Het aandeel van de bewerkte oliën is eveneens sterk gestegen; van 146 kT in 1986 tot 309 kT in 1989 (geraffineerde palmolie), terwijl het aandeel ruwe palmolie is gedaald van 821 kT in 1986 tot 766 kT in 1989. Dit kan wijzen op een toenemende verwerking van tropische oliën in de origine landen. Dit zijn vooral de landen in ZO-Azië. De overige oliehoudende zaden worden door de gehele wereld aangeleverd. De uitvoer van oliehoudende zaden uit Nederland gaat vrijwel geheel naar andere EG landen.

De EG is voor bijna alle oliehoudende gewassen of produkten de grootste importeur. Hiervoor zijn een aantal verklaringen mogelijk; het ontbreken van een groot aantal van de betrokken gewassen in het Europese bouwplan. Ten tweede de hoge verwerkingscapaciteit binnen de EG, gekoppeld aan de centrale ligging van de Gemeenschap en de daaruit voortvloeiende doorvoer. In dit rapport wordt verder niet ingegaan op de regionale spreiding van produktie en consumptie van alle natuurlijke oliën en vetten in de EG.

De eerder genoemde substitutiemogelijkheden zorgen ook voor een proces van prijsvorming waarbij de actuele vraag naar een oliehoudend produkt afhankelijk is van de relatieve prijs. De handel in olie en schroot is sterk afhankelijk van de locaties waar de verwerking van de oliehoudende gewassen plaatsvindt. In het algemeen kan gesteld worden dat de verwerking plaatsvindt bij grote afzetmarkten voor de eiwitprodukten. In tabel 2.3 is voor het verkoopjaar 86/87 aangegeven waar de verwerking van oliehoudende zaden plaatsvindt. De EG is daarbij als een land aangegeven.

De oliemolen die voor de verwerking van oliezaden tot olieprodukten en eiwitprodukten zorgt, koopt alleen grondstoffen voor verwerking in als zij de afzet van de eindprodukten van verwerking al rond heeft.

In de regel moeten de variabele kosten plus een percentage van de vaste kosten gedekt zijn voordat zij aan de verwerking begint. Momenteel

bestaat binnen de Europese oliemolen-branche een (structurele) overcapaciteit van zo'n 25%. Een oliemolen heeft een voorraadcapaciteit van gemiddeld twee en een halve week; voor de eiwitcomponent wordt een maximale voorraad van slechts een week aangehouden.

Tabel 2.3 Verwerking van oliehoudende zaden verkoopseizoen 1986/87 (kT)

Land	Zaad kT	Oliegehalte		Eiwitgehalte	
		kT	%	kT	%
EG	23 253	6 216	27	16 225	70
USSR	10 061	2 944	29	4 851	48
Canada	2 660	846	32	1 720	65
VS	36 713	7 154	19	27 515	75
Argentinië	8 328	2 136	26	5 545	67
Brazilië	16 149	3 127	19	12 131	75
China	20 741	5 380	26	13 586	66
Japan	6 480	1 706	26	4 510	70
Filippijnen	2 372	1 506	64	854	36
Totaal	126 757	31 015		86 937	

Bron: Oil world, diverse jaargangen.

De relatie tussen het oliegehalte en het eiwitgehalte in de verschillende landen geeft een ruwe indicatie van de samenstelling van de verwerkte oliehoudende gewassen. Het hoge oliepercentage in de Filippijnen (64%) wordt vooral veroorzaakt door de verwerking van het lokaal verbouwde kopra. Zowel in de EG (27%) als in de VS (19%) vormen sojabonen de meerderheid in het aanbod van oliehoudende grondstoffen. In Canada wordt vooral kool- en lijnzaad verwerkt. De cijfers met betrekking tot de Sovjet Unie geven aan dat daar de verwerking verre van efficiënt gebeurt.

2.4 EG Marktordeningen

Van het stelsel van marktordeningen dat in de EG gehanteerd wordt zijn voor het rapport een drietal ordeningen relevant, te weten de regelingen voor oliehoudende zaden (koolzaad en raapzaad), eiwitprodukten (sojabonen) en vezelgewassen (vlas). De huidige marktordeningmaatregelen zijn gebaseerd op de situatie van de jaren zestig, toen de EG een tekortsituatie kende voor oliehoudende grondstoffen. Men kwam overeen dat de EG naast produktie stimulerende maatregelen geen invoerbelemmeringen voor oliehoudende grondstoffen zou opwerpen. Nu de situatie is gewijzigd naar een van partiële overschotten, kan men dit niet terugdraaien zonder dat dit op grote (handels)politieke bezwaren stuit. De interne markt geheel liberaliseren stuit eveneens op grote bezwaren, ditmaal van de zijde van de belangenbehartigers van de Europese zonnebloem en koolzaad producenten.

Nadat de Gemeenschappelijke Marktordening (GMO) voor granen in de zeventiger jaren voor het eerst onder druk kwam te staan, is de teelt van koolzaad en later ook zonnebloem en sojabonen, sterk gegroeid. De EG is er in geslaagd om de zelfvoorzieningsgraad van een aantal olieleden te vergroten (koolzaad: 125%, zonnebloempitten 107%; periode 1986-1989).

De zelfvoorzieningsgraad van plantaardige oliën is in de periode 1989-'89 verhoogd tot 64%.

Uit de analyse van de uitgaven van de afdeling Garantie van het EOGFL van de EG blijkt dat voor kool- en zonnebloemzaad de uitgaven zijn gestegen van 656 miljoen ECU in 1984 tot 2 558 miljoen ECU in 1988 en

2 787 miljoen ECU in 1990. Het betreft hier vooral prijscompenserende maatregelen.

Tabel 2.4 EG-EOGFL uitgaven oliehoudende zaden (miljoen ECU)

Jaar/uitgaven	Totaal	Oliehoudende zaden	%
1970	10 441	606	5,8
1980	11 315	687	6,1
1981	11 141	1 025	9,2
1982	12 406	1 214	9,8
1983	15 920	1 621	10,2
1984	18 372	1 752	9,5
1985	19 843	1 803	9,1
1987	23 157	3 989	17,2
1990	28 049	3 422	12,2

Bron: Mededelingen van de EG.

Teneinde de uitgaven voor oliezaden (maar ook voor olijfolie) te be- teugelen, heeft de EG ook voor deze categorie van produkten een systeem van maximaal gegarandeerde hoeveelheden ingevoerd. Bij overschrijding van de maximale gegarandeerde hoeveelheden vindt een prijskorting tot 10% van de interventieprijs plaats (interventieaankoop is ongeveer 94% van de in- terventieprijs). Bovendien wordt de eventuele overschrijding meegenomen naar het volgende verkoopseizoen.

Naast voornoemde marktordeningen is het tevens van belang te weten dat voor geïmporteerde ruwe en bewerkte oliën en raffinagevetzuren aan de buitengrenzen invoerrechten worden geheven, die variëren naar de bestem- ming/toepassing. Zo is op kokosolie het invoerrecht 13% bij consumptieve bestemmingen en 8% bij technische toepassingen.

Uit de EG-EOGFL uitgaven oliehoudende zaden (tabel 2.4) blijkt dat ondanks een vrij constante interne prijs in ECU's de corresponderende prijs uitgedrukt in dollars is gestegen van \$405 in het jaar 84/85 tot \$588 in 1986/87. Dit is een stijging in US\$ van 45%. De externe - wereld- marktprijs - daalde in dezelfde periode van \$290 tot \$201. De daling van de koers van de US\$, uitgedrukt in ECU's, gekoppeld aan een constante koers van de ECU en de uitbreiding van het Europese areaal aan oliehou- dende zaden - zonnebloemzaad +35%, raapzaad +54%, sojabonen +521% en lijnzaad -3% in de periode 1984-1987 - geeft mede een verklaring voor het expansieve karakter aan de uitgaven van de EG voor oliehoudende zaden me- dio tachtiger jaren.

2.5 Technische ontwikkelingen

De ontwikkelingen op het gebied van de grondstofproductie (gewasver- edeling) kunnen in twee categorieën ingedeeld worden:

1. Gewasselectie op basis van vetzuursamenstelling met het oog op de potentiële toepasbaarheid in voedingsmiddelen.
2. Veredeling gericht op oleochemisch interessante vetzuren, zoals ver- takte en/of geconjugeerde vetzuren.

2.5.1 Verandering vetzuursamenstelling voor voedingsdoeleinden

Een belangrijk doel bij de veredeling voor voedingsdoeleinden vormt de verlaging van het gehalte aan verzadigde vetzuren en tegelijkertijd de verhoging van het gehalte aan meervoudige onverzadigde vetzuren, met name linolzuur (C18:2 vetzuur). Hybride zonnebloemrassen zijn al ontwikkeld

(de SVO zonnebloem) met een vetzuursamenstelling waarbij het linolzuurgehalte is gestegen tot 85%.

Bij sojabonen wordt getracht gelijktijdig het linoleenzuur (C18:3) gehalte te minimaliseren en het gehalte aan verzadigde vetzuren te reduceren tot onder de vijf producent.

Koolzaad is bijzonder geschikt voor gen-experimenten. Onderzocht wordt of door genetische manipulatie, koolzaad tot de vorming van vetzuurketens aangezet kan worden die overeenkomen met palmolie.

2.5.2 Verandering vetzuursamenstelling voor oleochemische toepassingen

Naast veredelingswerk voor voedingsdoeleinden wordt in de EG weer veredeld op erucazuurrijk koolzaad nu de huidige 0-0 (erucazuur en glucosinolaten arme) rassen een terugkeer van de oude erucazuurrijke rassen niet meer mogelijk maakt. Deze ontwikkeling past binnen het streven oliehoudende gewassen geschikt te maken voor industriële aanwending. Hierbij ligt het accent in het algemeen vooral op het vergroten van het gehalte aan korte vetzuren en de aanwezigheid van functionele groepen in de triglyceride en/of het voorkomen van bijzondere vetzuren. Naast de gewenste eigenschappen is het homogeen voorkomen van het vetzuur een zeer belangrijk item. Bij de vetchemische verwerking van het vetzuur kan de homogeniteit bijdragen tot een efficiënter verwerkingsproces.

Gewas	Vetzuur (type)	Beoogde toepassing
Euphorbia lagascae (Stompe wolfsmelk)	vernolzuur (epoxyvetzuur)	coatings, kunststof- additieven
oliegehalte zaad: 45%, waarvan vernolzuurgehalte: 60%		
Dimorphoteca pluvialis (Bekergoudsbloem)	dimorphecolzuur (hydroxyvetzuur)	coatings, kunststof- additieven smeermiddelen kosmetica
oliegehalte zaad: 20%, waarvan hydroxyvetzuurgehalte: 60%		
Calendula officinalis (Goudsbloem)	calendulazuur (geconjugerd tri-een)	kunststof- additieven coatings
oliegehalte zaad: 19%, waarvan 64% calendulazuur,		
Crambe abyssinica (Afrikaanse zeekool)	erucazuur nervonzuur	smeermiddelen kunststof- additieven
Limnanthes alba (Akkermoerasbloem)	uniek lange vetzuren	kosmetica smeermiddelen
Eruca vesicaria	erucazuur	kunststof- additieven smeermiddelen
Coriandrum sativum	petroselinezuur	detergenten
oliegehalte zaad: 20%, waarvan 80% petroselinezuur		

Figuur 2.2 Gewassen in onderzoek

Uitvoerenden	Onderwerpen
Universiteit van Göttingen, Henkel	raapzaad euphorbia cuphea
Universiteit Giessen, Italië	zonnebloem
Biocon, BRD, Italië, Denemarken	raapzaad
Overigen	raapzaad olijf soja

Figuur 2.3 ECLAIR oliën- en vettenprogramma's

De in het NOP centraal staande gewassen produceren zaden met bijzondere oliën; of te wel ze bevatten triglyceriden met zeer lange vetzuurketens of vanwege een bijzondere structuur/positie van de functionele groepen aan het vetzuur. Een overzicht van deze gewassen is weergegeven in figuur 2.2.

De in figuur 2.2 genoemde gewassen zijn alle nieuwe gewassen voor de Europese akkerbouw. Met uitzondering van de akkermoerasbloem, zijn het gewassen waarmee nog weinig tot geen veredeling- en teeltoptimalisering is verricht. De gewassen zijn gekozen op basis van zowel vanuit landbouwkundig opzicht aantrekkelijke eigenschappen als vanuit industrieel opzicht aantrekkelijke inhoudsstoffen. Bij de selectie is primair gelet op teelt-mogelijkheden en vetzuursamenstelling.

De in figuur 2.2 genoemde gewassen kunnen in de volgende botanische families ingedeeld worden:

- composieten (*Calendula officinalis* en *Dimorphoteca pluvialis*);
- cruciferen (*Crambe abyssinica* en *Eruca vesicaria*);
- schermbloemigen (*Coriandrum sativum*);
- overige (*Euphorbia lagascae* en *Limnanthes alba*).

Het gegeven dat een aantal van de gewassen tot dezelfde botanische familie behoren is vooral voor de gewas-veredeling van belang. Hierdoor kunnen namelijk resultaten van gewas-veredeling direct vertaald worden naar een ander gewas binnen dezelfde familie.

Nast het Nederlandse oliën en vetten programma, worden door de EG in het kader van ECLAIR nog een aantal programma's op het gebied van oliën en vetten ondersteund. In figuur 2.3 staan enkele van deze programma's vermeld.

Het totale door de EG binnen ECLAIR beschikbaar gestelde budget voor oliehoudende zaden bedraagt 5 500 000 ECU (tweede kaderprogramma).

2.6 Conclusies

Van het aanbod van oliezaden wordt slechts een klein deel door de technische industrie gebruikt. De oleochemie maakt gebruik van oliën die ongeschikt zijn voor menselijke consumptie. De hieruit voortvloeiende consequenties voor de wijze van processing van grondstoffen worden in hoofdstuk drie nader belicht.

Vraag en aanbod van oliezaden, plantaardige oliën en andere natuurlijke oliën is een sterk internationale aangelegenheid. Ondanks dat de wereldmarkt een restmarkt is, wordt de prijsvorming van de produkten sterk bepaald door de transacties op de goederentermijnmarkt. Koersveranderingen van de Amerikaanse dollar spelen ook op deze markt een belang-

rijke rol. De prijsnoteringen van oliezaden kunnen dan ook sterk fluctueren.

Om een oordeel over het prijsverloop van natuurlijke oliën en vetten en hun nevenprodukten te geven, is het noodzakelijk om naast de prijs van de olie ook de prijs van de eiwitcomponent - het schroot - bij de analyse te betrekken.

Op basis van het huidige aanbod van oliezaden en natuurlijke oliën kan (nog) geen uitspraak worden gedaan over de positionering van de nieuwe oliehoudende gewassen. Wel kunnen er een aantal voorzichtige uitspraken gedaan worden over het grondstoffenbeleid van de (technische) industrie.

Het inkoopbeleid van de industrie vindt plaats op termijn op de wereldmarkt. De sterke veranderingen in de dollarkoers en/of de prijs van de grondstoffen maakt een dergelijk beleid noodzakelijk. Als de nieuwe gewassen, na een introductieperiode, op grotere schaal beschikbaar komen voor de industrie - een industrie die internationaal georiënteerd is - dan zal de industrie ook in de aanvoer van deze grondstoffen een zekere mate van spreiding over produktiegebieden prefereren.

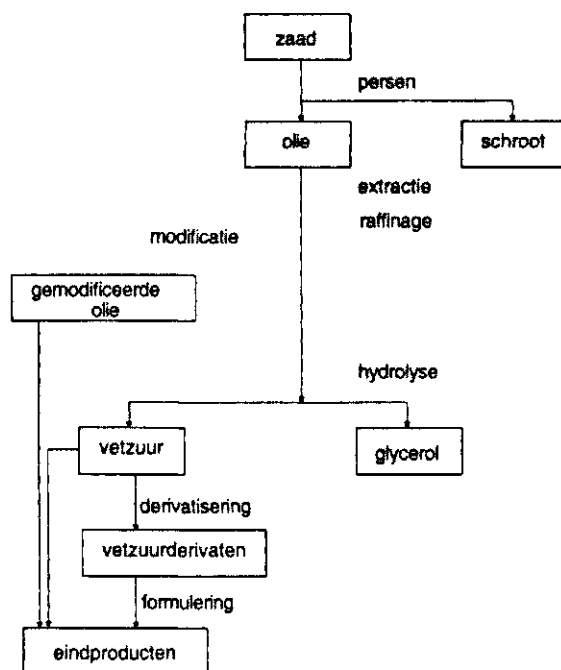
Afhankelijk van de noodzaak nieuwe verwerkingsprocessen voor de nieuwe grondstoffen te ontwikkelen, zal deze groep van grondstoffen moeten concurreren met de op de markt beschikbare grondstoffen als slachtvet en afgeraffineerde oliën van de V&G industrie. Deze concurrentie vormt een grens waarboven de prijs/kwaliteit ratio van de nieuwe grondstoffen zal moeten komen.

Over de valorizatie van de bijprodukten van de oliegewassen valt in dit stadium nog niets te zeggen. Dit is jammer, omdat de opbrengsten van de (bij)produkten - de eiwitcomponent - mede bepalend zijn voor de rentabiliteit van het verwerkingsproces.

3. VERWERKINGSASPECTEN VAN NATUURLIJKE OLIËN

3.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zal op basis van de verwerkingsgang van oliehoudende zaden (figuur 3.1), via extractie tot vrijgemaakt vetzuur, de processing van natuurlijke oliën behandeld worden. Tevens zullen in het hoofdstuk nieuwe ontwikkelingen, zoals enzymatische extractie en enzymatische hydrolyse met behulp van geïmmobiliseerde enzymesystemen aan bod komen.



Figuur 3.1 Blokdiagram van het verwerkingsproces van natuurlijke olie tot eindproducten

Hoofdstuk drie vormt de basis van de technische onderbouwing van de marktanalyse (hoofdstuk vier en verder). Ontwikkelingen op het gebied van extractie en verwerking bepalen voor een belangrijk deel de uiteindelijke positionering van de bijzondere plantaardige oliën.

Hoofdstuk drie is als volgt opgebouwd. In paragraaf 3.2 worden verschillende extractie methoden besproken, gevolgd door de raffinage van de ruwe oliën en vetten in paragraaf 3.3. In paragraaf 3.4 wordt ingegaan op de modificatie van de triglyceriden, waarbij onder meer het standaardproces van de vetchemie (Colgate-Emery proces) besproken wordt. In paragraaf 3.5 worden de derivaten behandeld en in paragraaf 3.6 wordt ingegaan op de transformatie van de vrijgemaakte vetzuren. Tenslotte worden in paragraaf 3.7 enkele economische aspecten van de vetzuur produktie behandeld.

3.2 Processing van oliezaden; winning van de oliën en vetten

De oliën en vetten kunnen via verschillende processen worden vrijgemaakt uit de zaden (Schwitzer, 1952). Globaal genomen worden plantaardige oliën geperst of geëxtraheerd uit de zaden. Een aantal methoden zijn:

- 1) persen van de zaden;
- 2) vloeistof extractie;

- 3) kooldioxide extractie;
- 4) enzymatische extractie.

De toepassing van de afzonderlijke extractie methoden is onder andere afhankelijk van de thermische stabiliteit van de olie. Van de drie genoemde extractie methoden wordt alleen de vloeistof extractie op commerciële schaal toegepast. Kooldioxide en enzymatische extractie worden beide niet op commerciële schaal toegepast in de oleochemische industrie. Momenteel worden beide extracties op laboratorium schaal onderzocht op hun inzetbaarheid voor de natuurlijke oliën.

3.2.1 Persen van zaden

Het vrijmaken van de olie uit de zaden kan worden bewerkstelligd door twee typen persen: de hydraulische pers en de continu-schroef-pers. De continu-schroef-pers of te wel "expeller" genaamd, wordt beschouwd als de meest efficiënte mechanische pers. Het is opgebouwd uit een wel/niet geperforeerde cylinder waarin een schroef of spiraal draait. Door de draaiende beweging, wordt naast transport tevens druk op het materiaal gegenereerd. Doordat de kwantiteit van ruw materiaal aan de voeding van de expeller groter is dan aan de kop en ten gevolge van een lager oliegehalte een hogere druk aan de kopzijde nodig is, moet de ruimte naar de kopzijde toe afnemen. De druk in de expeller (1 520-2 280 bar) is over het algemeen hoger dan die in een hydraulische pers (304-608 bar). Hierdoor geven expellers een hogere olie opbrengst. Het schroot bevat nog ongeveer 4-8% olie tegen 8-12% bij hydraulisch persen. De olie ontsnapt door de openingen in de cylinder en wordt opgevangen in een onderliggend reservoir.

De ruwe olie bevat meestal onzuiverheden (water, slijm, gesuspendeerde verontreinigingen), die tijdens de raffinage worden verwijderd.

3.2.2 Vloeistof extractie

De processing van het zaad omvat verschillende stappen waarvan de oplosmiddelextractie een van de eerste is. Nadat het zaad is gezuiverd wordt het in een of twee stappen verwerkt afhankelijk van het oliegehalte. Het zaad met een hoog oliegehalte wordt eerst voorgeperst voordat oplosmiddelextractie plaatsvindt. Het zaad met een laag oliegehalte wordt na flaking direct onderworpen aan oplosmiddelextractie.

Bij oplosmiddelextractie kan, afhankelijk van het type olie, een keuze gemaakt worden uit verschillende extractiemiddelen; propaan, hexaan, heptaan, isoheptaan, aceton, ethylalcohol, isopropylalcohol, trans-dichloorethyleen, cis-dichloorethyleen, trichloorethyleen, koolstofdissulfide, koolstoftetrachloride, dichloormethaan, benzeen. De keuze van extractiemiddel wordt bepaald door de selectiviteit en toxiciteit van het extractiemiddel en door de distributiecoëfficiënt van de oplossing. Voor de extractie van veel organische verbindingen geldt, dat extractiemiddelen met een hogere distributie coëfficiënt meestal een lagere selectiviteit bezitten. Bovendien is vaak opgemerkt, dat bij een toename van de hoeveelheid extractiemiddel er een afname van de selectiviteit waarneembaar is. Additie van een niet te extraheren component kan in bepaalde gevallen een positieve invloed hebben op zowel de oplosmiddel distributie coëfficiënt als de oplosmiddelselectiviteit. Hoewel vele koolwaterstoffen zijn onderzocht op de geschiktheid als extractiemiddel, wordt hexaan momenteel op industriële schaal toegepast.

3.2.3 Kooldioxide extractie

Kooldioxide extractie wordt niet op commerciële schaal in de oleochemische industrie toegepast. Vanwege de aantrekkelijke karakteristieke eigenschappen van kooldioxide worden momenteel extracties op laboratorium

schaal uitgevoerd. Deze experimenten zullen uitwijzen of deze methode ingezet zal worden bij de extractie van specifieke oliën.

De extractiemethode kan op verschillende wijzen worden bedreven (Johnson, 1989; Earle, 1989): subcritische en supercritische extractie. Bij subcritische extractie liggen theoretische omstandigheden tussen het triple punt (-56,6°C, 5,1 bar) en het kritische punt (31,1°C, 73,8 bar) van CO₂, maar wordt commercieel bedreven bij een temperatuur tussen 0°C en 10°C en een druk tussen 60 bar en 80 bar.

De supercritische extractie wordt uitgevoerd onder extremere omstandigheden; de temperatuur ligt meestal boven 70°C onder een aanmerkelijk toegenomen druk van 90 bar tot 300 bar. Onder deze omstandigheden kan thermische degradatie optreden van onstabiele verbindingen en vermindert de selectiviteit van het extractiemiddel. Variatie van de procesomstandigheden kan leiden tot een geringe fractionering van de olie componenten.

Een twee-staps CO₂ extractie techniek dat eerst onder sub-kritisch en vervolgens onder superkritische condities wordt bedreven, werd door Henkel gepatenteerd voor de extractie van smaakstoffen.

Vloeibaar CO₂ is een apolair, reukloos en onbrandbaar oplosmiddel waarin de relatieve oplosbaarheid van organische verbindingen afhankelijk is van de polariteit, dampspanning en molecuulgewicht. De aanwezigheid van polaire functionele groepen verlagen sterk de oplosbaarheid. Laagmolecuulgewicht geoxideerde verbindingen zijn redelijk oplosbaar, maar verbindingen met een hoogmolecuulgewicht (bijvoorbeeld: proteïnen, wassen, suikers, pigmenten) zijn praktisch onoplosbaar. Stoomdestillatie leidt over het algemeen tot de extractie van verbindingen met een molecuulgewicht tussen 50 en 220, vloeibaar CO₂ extractie selecteert en levert verbindingen tot een molecuulgewicht van 400. Als oplosmiddel heeft CO₂ enkele aantrekkelijke karakteristieke eigenschappen: Het is chemisch zuiver, kleurloos, reukloos, smaakloos, en stabiel. Het is in ruime mate voorhanden en economisch in het gebruik. Bovendien kunnen de extracties worden uitgevoerd bij milde temperaturen. Het proces levert consistent, een hoge kwaliteit producten en de kosten lopen niet ver uiteen van traditionele destillatie methoden.

Lage temperatuur CO₂ extractie heeft enkele voordelen boven de conventionele extractie-methoden; verhoogde opbrengst van componenten die via andere methoden worden vernietigd door chemische transformatie of door de oplosbaarheid in het destillatie water of door verdamping. Het verschil tussen vloeibaar CO₂ geëxtraheerde oliën en traditioneel gedistilleerde en oplosmiddel geëxtraheerde oliën is; geen last van oplosmiddelresten (onderwerping aan de wetgever), beperking van extractie tot een molecuulgewicht van 400 (nadeel voor olie extractie omdat triglyceriden een molecuulgewicht van $M > 400$ hebben), waardoor altijd hydrolyse voorafgaat aan CO₂ extractie en zodoende alleen toepasbaar is voor de extractie van vetzuren.

3.2.4 Enzymatische extractie (van olie en/of vetzuren)

Dit proces is in ontwikkeling. Op dit moment is nog geen industrieel proces voorhanden. Gegevens omtrent dit proces zullen worden aangevuld in de tweede fase van het LEI-onderzoek.

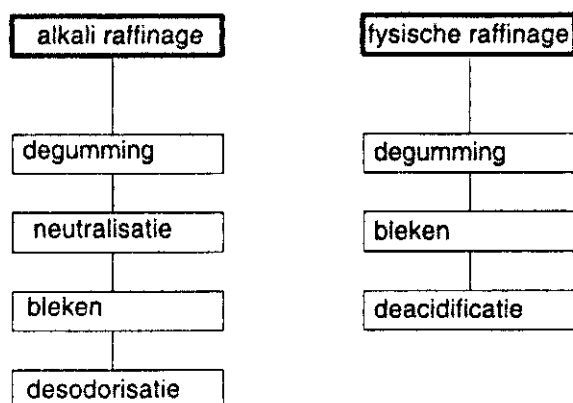
3.3 Raffinage van de ruwe oliën en vetten

Ruwe plantaardige oliën en vetten die via extractie of expellatie worden verkregen, moeten altijd worden onderworpen aan een aantal behandelingen voordat ze kunnen worden gebruikt voor voedings- of technische doeleinden.

Zuivering van de ruwe oliën en vetten wordt uitgevoerd ter verwijdering van de talrijke ongewenste onzuiverheden die over het algemeen in kleine hoeveelheden aanwezig zijn. Deze verontreinigingen zijn onder an-

dere: fosfatiden, suiker en suikeresters, metalen, pesticiden, polycyclische aromaten, pigmenten zoals chlorofyl en xantofyl, vluchtige stoffen, geoxideerde verbindingen, vetzuren en onvolledige glyceriden. Deze componenten moeten worden verwijderd omdat ze problemen bij de verwerking geven, een slechte reuk veroorzaken, uit veiligheids- of milieu-overwegingen aan de olie moeten worden onttrokken en omdat de olie bij voorkeur kleurloos moet zijn.

Oliën worden verwerkt afhankelijk van de soort, de beoogde kwaliteit en toepassing. Hoge kwaliteit plantaardige oliën bevatten een minimum aan niet vette componenten en de zuurgraad is laag. Oliën verkregen via oplosmiddel extractie zijn over het algemeen donkerder gekleurd dan geëxpelleerde oliën doordat pigmenten en andere componenten enigszins in oplossing gaan met de olie. Plantaardige verf oliën worden vaak alleen zuurgewassen, omdat een bepaald zuurgehalte geen probleem is.



Figuur 3.2 Raffinage processen

Het raffinage proces kan ruwweg ingedeeld worden in alkali- en fysische raffinage (Hebendanz, 1990) (zie figuur 3.2). De volgende processtappen van de raffinage processen zullen in het kort worden behandeld:

- | | |
|-------------------|---------------------|
| 1) Degumming, | 5) Desodorisatie, |
| 2) Neutralisatie, | 6) Stoom raffinage. |
| 3) Drogen, | |
| 4) Bleken, | |

3.3.1 Degumming

Sommige verontreinigingen kunnen uit de olie worden verwijderd door het toevoegen van water waardoor ze precipiteren. Proteïnen, planteslijm en fosfatiden (= lecithinen en cefalinen) worden op deze manier verwijderd. Deze stap is tevens van belang geworden, sinds de lecithine markt is gaan groeien. Een voordeel van degumming is, dat de olie gemakkelijker te neutraliseren is. De gums zijn oppervlakte-actief en stabiliseren de gevormde suspensie tijdens de neutralisatie. Hierdoor neemt de ontmengtijd van de suspensie toe, wat ongewenst is.

Degumming wordt over het algemeen semi-continu bedreven. De installatie bestaat uit twee verticaal open top vaten, uitgerust met een roerwerk. Een van de vaten wordt met olie gevuld en verwarmd tot 49-80°C. Vervolgens wordt alroerende warm water of een oplossing van natrium chloride of tri-natrium fosfaat toegevoegd. Het watervolume dat wordt toegevoegd bedraagt 3-10% van het olievolume. Na 15-45 minuten breekt de emulsie en de kleverige componenten (gums) precipiteren. De inhoud van het vat wordt naar een centrifugaal scheider gepompt terwijl in het andere vat het hydratatie proces wordt gestart. De vaten met het precipitaat

wordt om en om aan de scheider geschakeld, dat aldus continu in bedrijf is.

Een continu bedreven degumming onderscheidt zich van het semi-continu proces, dat slechts één vat voor de centrifuge is geplaatst.

Aandachtspunten van het degumming proces zijn; voorkomen dat te veel olie verspilt wordt bij gebruik van te veel water, anderzijds leidt te weinig water tot een te hoog gehalte aan fosfatiden in de olie wat nadelig is bij verdere processing van de olie. Ook de pH heeft invloed op het proces, uit experimenten is komen vast te staan, dat het optimum ligt bij pH=5.

Nieuwe ontwikkelingen zijn membraan filtratie in plaats van centrifugatie. Vanwege de lage stroomsnelheid is het proces te duur.

Het "super of total degumming proces" leidt tot een lage Ca- en Mg-gehalten door gebruik te maken van citroenzuur en fosforzuur via een speciale procedure. Ook worden "nonhydratable" fosfolipiden langs deze proces weggenomen.

3.3.2 Neutralisatie

Het neutralisatie proces kan worden bedreven in een batch of in een continu proces.

3.3.2.1 Batch proces

Voor voedingsdoeleinden en voor enkele technische toepassingen mag het vrije vetzuur (Free Fatty Acids=FFA) gehalte niet boven de 0,01-0,03% van de olie uitkomen. De hoeveelheden die daar boven uit komen moeten worden verwijderd. Een goede kwaliteit natuurlijke olie bevat minder dan 0,5% FFA, terwijl sommige palm-oliën, olijf-oliën, vis-oliën of andere lage kwaliteit ruwe oliën meer dan 20% FFA kunnen bevatten. Een gemiddelde handelsoolie bevat ongeveer 1-3% aan FFA.

Het neutraliseren van de olie met caustic soda of andere alkalische stoffen resulteert in olie onoplosbaar zepen. De zepen klonten samen als vlokken, die vervolgens af te scheiden zijn. Ter verbetering van de scheiding wordt een lage dosis aan elektrolyet, natrium chloride, toegevoegd. Toevoeging van zout is niet altijd gewenst, bijvoorbeeld bij katoenzaad-olie heeft het een duidelijk negatief effect. De zeep wordt vervolgens met water gewassen en afgescheiden. De olie bevat ongeveer 0,5% water, dat via een droogstap wordt verwijderd.

In het traditionele batch neutralisatie proces wordt gebruikt gemaakt van verticale ketels met een capaciteit van 30 ton olie. De ketels zijn op de bodem conisch gevormd en uitgerust met verwarmingspiralen, roerders met instelbare roersnelheden en wervelpijpen om de geneutraliseerde olie weg te zuigen. De olie in de ketel wordt vervolgens verwarmd en een berekende hoeveelheid van een caustic soda oplossing eraan toegevoegd. In de "droge" methode wordt een geconcentreerde loog oplossing gebruikt waardoor een vaste zeepsubstantie ontstaat. Deze methode blijkt bijvoorbeeld geschikt voor katoenzaadolie. In de "natte" methode wordt een loog oplossing met 10-20% natriumhydroxide gebruikt.

De loogoplossing wordt 10-45 minuten met de olie geroerd eerst bij een hoog, daarna bij een lager toerental. Wanneer de emulsie breekt, wordt het roeren gestopt en zakken de zeepvlokken uit. Het bezinken omvat enkele uren. Tenslotte wordt de heldere olie via de wervel pijpen afgevoerd en gewassen met water.

Oliën met een hoog zuur gehalte (rijk aan FFA) kunnen zeer moeizaam met behulp van dit proces worden geneutraliseerd. Bovendien gaat de neutralisatie van deze oliën gepaard met een ongewenst groot verlies aan neutrale olie. Zeer zure oliën worden daarom bij voorkeur behandeld via stoomdestillatie of een ontzuringstechniek. Als een alternatief kan de

neutralisatie worden uitgevoerd in stappen. Eerst wordt een hoeveelheid goedkope soda as toegevoegd om slechts een deel van de FFA fractie te neutraliseren. De zure substantie heeft nu de neiging om preferent FFA moleculen aan te trekken. Nadat de zeep is uitgezakt wordt de resterende FFA behandeld met een tweede dosis loog op dezelfde wijze als waarmee een goede kwaliteit olie wordt behandeld.

De nadelen van een batch bedreven neutralisatie en wasfase zijn:

- a. Een uitgebreide installatie is nodig vanwege de trage precipitatie. Een complete neutralisatie- en wasoperatie omvat ongeveer 8 uren.
- b. De verliezen aan neutrale olie zijn hoog ten gevolge van de lange contacttijd tussen de alkali en de olie en doordat olie wordt ingesloten door zeep.
- c. Het batch proces stelt hoge eisen aan de expertise van de operator. In het bijzonder bij de breekpuntsbepaling van de emulsie.
- d. Het wassen en het uitzakken van de olie geven een groot verlies van de neutrale olie door emulsievorming.

Voordelen van het batchproces treden op wanneer kleinere hoeveelheden (beneden 15-20 ton per dag) olie moeten worden verwerkt en waarbij de kwaliteit van de olie enigszins verschillend is. Verder behoeft het batch bedreven proces minder energie en lagere investeringen.

3.3.2.2 Continu proces

Het continu proces kan worden opgesplitst in; (i) continu neutraliseren en wassen met caustic soda, (ii) continu neutraliseren met natrium carbonaat, (iii) de mist-mengsel methode.

3.3.2.2.1 Continu neutraliseren en wassen met caustic soda

Twee processen zijn te onderscheiden (Schwitzer, 1952): Het Sharples en het De Laval proces. Beide processen zijn in wezen gelijk aan elkaar. Bij de Laval Short-Mix installatie wordt caustic soda neutralisatie altijd voorafgegaan door degumming. Bovendien is slechts een enkele wasstap nodig. De resultaten van de Short-Mix zijn in overeenkomst met het soda-as proces.

3.3.2.2.2 Continu neutraliseren met natrium carbonaat

Behalve in het Short-Mix proces heeft Neutralisatie met caustic soda de ongewenste eigenschap dat steeds onnodig grote hoeveelheden aan neutrale olie worden verzeept bij overmaat alkali. In vergelijking met het batch proces zijn de verliezen sterk gereduceerd. Bij gebruik van een zachter alkali zoals soda-as, wordt nauwelijks neutrale olie omgezet waardoor de verliezen tot een minimum beperkt blijven. Een tweede voordeel is de veel lagere prijs van soda-as dan van caustic soda.

Het nadeel van de natrium carbonaat neutralisatie is de kooldioxide ontwikkeling bij de reactie van het carbonaat met het vetzuur, resulterend in hardnekkige emulsies en zwevende zeep bestanddelen. Een ander nadeel is het lager ontkleuringsvermogen in vergelijking met caustic soda. Dit onvermogen kan in bepaalde gevallen ook een voordeel zijn. Natrium carbonaat geraffineerde oliën bevatten twee maal zoveel α -tocoferol dan caustisch geraffineerde oliën. Dit zelfde gedrag is opgemerkt bij caroteen en andere vitamine-achtige produkten.

3.3.2.2.3 De mist-mengsel methode

Dit is een additionele methode om de neutrale olie verliezen tijdens de neutralisatie te reduceren. In dit proces worden de voor verwarmde olie en alkali-oplossing via twee afzonderlijke nozzle's in een verwarmde kamer (77°C) verneveld. De mengtijd wordt hierdoor gereduceerd tot 0,01 sec. Het is mogelijk om met slechts een geringe overmaat aan caustic

soda te werken. Een bevredigende ontkleuring wordt bereikt, zonder dat er verzeeping optreedt van neutrale olie. Het mist-mengsel proces biedt geen voordelen boven de continu centrifugatie neutralisatie en is daarom weinig toegepast.

Nieuwe ontwikkeling: vloeistof-vloeistof extractie proces met methanol toepasbaar op oliën met een hoog vetzuurgehalte (10-20%) en fysische raffinage (Trommelen, 1990).

3.3.3 Drogen van de geneutraliseerde en gewassen olie

Oliën die gedroogd en gewassen zijn in een continu proces bevatten over het algemeen 0,5% water. Dit moet zo snel mogelijk uit de olie verwijderd worden om toename van de FFA's (hydrolyse) zoveel mogelijk in te perken. Een gedroogde commerciële olie bevat minder dan 0,05% water.

De olie wordt gedehydrateerd onder een vacuüm van 66-99 mbar door flash verdamping. De droger is een verticale kolom waarin de olie wordt gezogen door de heersende onderdruk in de droger. De olie wordt in de ruimte verneveld met behulp van een of meerdere nozzle's. Het verdampende water wordt via een stoom aangedreven lucht vacuüm systeem onttrokken. De gedroogde olie wordt continu weggepompt met behulp van een centrifugaal-pomp die speciaal hiervoor is ontworpen. De droge olie kan vervolgens veilig worden opgeslagen, maar wordt meestal naar de bleek eenheid gepompt.

Continu neutraliseren, wassen en drogen zijn processen die commercieel worden toegepast op katoenzaad, maïskiemolie, palmolie, aardnootolie, soja-olie, sesamolie, zonnebloemolie, raapzaadolie en lijnzaadolie. Andere oliën zoals perilla olie, hennepzaadolie, tarwekiemolie, druivenzaadolie, kapokzaadolie, kokosnootolie, walnootolie en visolie kunnen ook succesvol behandeld worden. Dierlijk vet wordt ook commercieel verwerkt via deze methode.

3.3.4 Bleken (Hebendanz, Dieckelmann)

Het bleekproces kan zowel langs chemische als fysische weg worden uitgevoerd. Chemisch bleken vindt plaats met oxidatiemiddelen die naast de pigmenten ook de in de olie aanwezige natuurlijke anti-oxidanten vernietigen. Oliën voor voedingsdoeleinden worden nooit chemisch gebleekt.

Bij fysisch bleken worden de kleurpigmenten, peroxiden en hun afbraakprodukten geadsorbeerd aan ongeactiveerde kleideeltjes (montmorilloniet) en/of geactiveerde koolstof en/of diatomeënaarde.

Bijvoorkeur wordt zuur geactiveerde montmorilloniet gebruikt omdat het een aantal eigenschappen combineert die behulpzaam zijn bij de verwijdering van ongewenste onzuiverheden in plantaardige oliën. Dit zijn: de adsorptie eigenschappen, pH, de katalitische werking en de cationische uitwisseling.

De werking van de zuur geactiveerde kleideeltjes bestaat onder andere uit de verwijdering van zeep dat een toename van het FFA-gehalte tot gevolg heeft. Tegelijkertijd deactiveert de bleekaarde. Daarom is een laag zeep gehalte (10-30 ppm) bij de voeding noodzakelijk. De tweede eigenschap van bleekklei is de hydrolyse van triglyceriden. Dit veroorzaakt eveneens een toename in het FFA-gehalte afhankelijk van de reactie condities. De derde eigenschap en tevens de belangrijkste is decompositie van hydroperoxiden. Deze reacties veroorzaakt een aantal onzuiverheden. Benaadrukt moet worden, dat het totaal aantal onzuiverheden afhangt van de oxidatiegraad van de te bleken olie. Plantaardige oliën dienen te worden beschermd tegen zuurstof om een zo hoog mogelijke produktkwaliteit te krijgen. De nevenreacties kunnen worden voorkomen door het proces onder vacuüm te bedrijven en het filter nooit met lucht te blazen. Dit is vooral belangrijk voor de meervoudig onverzadigde oliën.

In het algemeen kan worden aangegeven voor het bleken met hoog geactiveerde bleekaarde dat: betrokken is bij de verwijdering van kleurpigmenten (chlorofyl, caroteen, ..), fosfolipiden, hydroxoperoxiden, metaal

sporen, zeep en fosforzuur. Het verantwoordelijk is bij de vorming van trans vetzuren, ketonen en aldehyden, FFA's, conjugenen, dimeren, polymeren en sporen van het adsorbent.

Het fysisch proces kan zowel continu als batch gewijs bedreven worden. Het continu proces is alleen economisch aantrekkelijk indien zeer grote hoeveelheden olie met een constante kwaliteit worden verwerkt. Over het algemeen biedt het geen uitgesproken voordelen ten opzichte van een batch proces.

Een batch proces wordt meestal bedreven bij een temperatuur van 80°-110°C in aanwezigheid van 0,25-1,0% diatomeënaarde of actief kool. Het adsorbens wordt gescheiden van de olie door filtratie. Enkele aandachtspunten van het proces zijn het olie verlies van ongeveer 1% olie op 1% bleekaarde, en de stort van gebruikte aarde.

Een oplossing is het gebruik van synthetische adsorbentia, zoals silica en alumina, die het voordeel hebben effectief te zijn bij lagere concentratie en te regenereren zijn door middel van het natte oxidatie proces ("wetox" = wet oxidation proces).

3.3.5 Desodorisatie

De desodorisatie (Schwitzer, 1952) is een zuiveringsproces waarbij vluchtige componenten, aldehyden, ketonen, pesticiden, cartenoiden, FFA's, PAH's (laag moleculaire polyaromatische koolwaterstoffen) en andere vluchtige stoffen die niet tijdens voorafgaande stappen werden verwijderd, aan de olie onttrokken worden.

Tijdens de procesvoering worden nieuwe ongewenste stoffen gevormd; dit zijn conjugenen, dimeren en polymeren, trans vetzuren, koolwaterstoffen en fixed color bodies.

Het proces wordt uitgevoerd als een stoomdestillatie van de olie met een temperatuur van 180°-240°C onder vacuüm (3-10 mbar). Het kan batch-gewijs, semicontinu of continu worden bedreven.

Het batch proces wordt uitgevoerd in vaten die meer dan 10 ton olie kunnen bevatten. Het stoom wordt via de onderkant van de tank ingevoerd. De nadelen van dit type proces zijn:

- Opwarmen, desodorisatie en koeling duren ongeveer 5 tot 8 uren, afhankelijk van de omvang en kwaliteit van de installatie en het type en de kwaliteit van de olie.
- Aan het begin van het proces is de stoom vrijwel direct verzadigd met vluchtige componenten, terwijl aan het einde van het proces de efficiëntie van de drager erg laag is.
- Ten gevolge van de lage efficiëntie van de drager aan het einde, betekent dit een verspilling van stoom en koelwater.
- Vroegtijdige condensatie van de componenten die dan vervolgens weer terugvloeien naar de olie.
- Zoals met alle batch installaties, is de consumptie periodiek zodat een ongemeen groot warmte genererend systeem nodig is.

Om deze nadelen te omzeilen kan worden beschikt over een semi-continu proces. Het semi-continu proces bestaat uit boven elkaar geplaatste batch desodorisatoren. Omdat de eenheid automatisch wordt bedreven, komt de bediening bijna overeen met een continu bedreven eenheid. De maximale bedrijfstemperatuur ligt bij 243°C. In combinatie met stoom kan dit voor bepaalde type oliën leiden tot hydrolyse.

Desodorisatie is een proces waarin temperatuur gevoelige verbindingen niet zonder problemen kunnen worden gezuiverd van vluchtige componenten.

3.3.6 Stoom raffinage

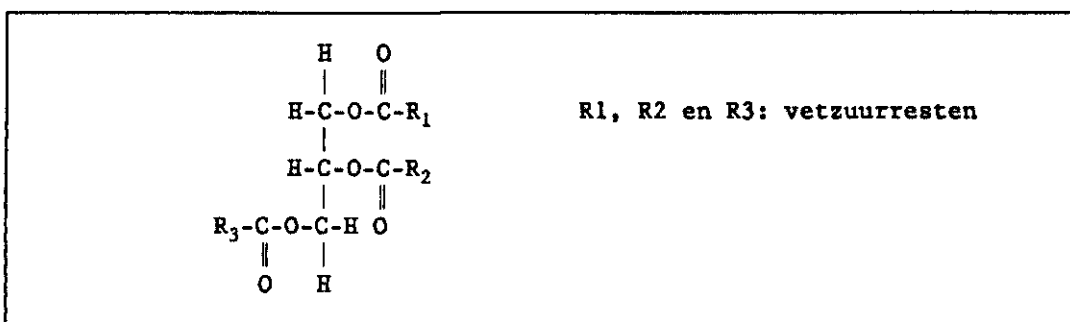
Stoom raffinage wordt voornamelijk toegepast om het FFA gehalte van de olie te reduceren. Het wordt toegepast op oliën met een hoog gehalte aan FFA's zoals palm olie, olijf olie, haring olie, enz. Ruwe oliën met

een hoog gehalte aan FFA's zijn niet alleen moeilijk te raffineren door alkali neutralisatie, maar de verliezen aan neutrale olie zijn bovendien erg hoog. Het proces wordt over het algemeen continu bedreven, en is economisch verantwoord, wanneer het vetzuur gehalte in de olie kan worden teruggebracht tot 0,5-1,5% voordat alkali neutralisatie plaatsvindt.

Het proces omvat verwarmingsstappen tot temperaturen van 216°-249°C. Ondanks deze temperatuur vindt geen noemenswaardige polymerisatie plaats van onverzadigde oliën zoals haring- en lijnzaadolie. Het joodgetal van zowel de olie als het vetzuur blijft gelijk. Er is nauwelijks sprake van decompositie van de olie vanwege de snelle passage door de distilleerketel.

3.4 Chemische eigenschappen van de oliën en vetten

De natuurlijke oliën en vetten bevatten triglyceriden (figuur 3.3). Chemisch gezien zijn oliën en vetten esters afgeleid van een enkel alcohol; glycerol. Een duidelijker naam voor vetten is triacylglycerolen dat beter aangeeft de opbouw van de stof; drie acyl groepen (de aanduiding "acyl" betekent dat de stof is afgeleid van een zuur) aan glycerol.



Figuur 3.3 Een triglyceride (triacylglycerol)

Op enkele uitzonderingen na zijn alle natuurlijke vetzuren onvertakte componenten met een koolstofketenlengte variërend van C8 tot C24 met een even aantal koolstof atomen. Deze even nummering is een natuurlijk gevolg van de biosynthese van vetten: de moleculen worden opgebouwd met twee koolstofatomen tegelijkertijd door acetaat eenheden (Stryer, 1975; Tedder, 1972).

De chemische eigenschappen van oliën en vetten worden bepaald door de karakteristieke groepen die aan het molecuul te onderscheiden zijn. Globaal kan er een onderverdeling gemaakt worden in modificatie reacties die de triglyceride structuur onveranderd laten en modificatie reacties waarbij de vetzuur samenstelling wordt gewijzigd (Szmant, 1986).

Chemische modificatiereacties aan de vetzuurrest van het oorspronkelijke triglyceriden zijn:

- hardenen van oliën en vetten;
- oxidatie;
- epoxidatie;
- sulfatering.

De transformaties van triglyceriden die de oorspronkelijke vetzuurcompositie veranderen zijn:

- hydrolyse; zowel chemisch als enzymatisch;
- Interesterificatie.

Tenslotte kan de triglyceridesamenstelling van de olie of vet gewijzigd worden door fractionering; in tegenstelling tot de bovenstaande chemische processen is dit een fysisch proces.

Op de bovengenoemde modificatie reacties van oliën en vetten zal kort worden ingegaan.

3.4.1 Hardenen van oliën en vetten: hydrogenering

Om te voldoen aan gestelde kwaliteitseisen betreffende smaak en smaakstabiliteit van de oliën en vetten, wordt de temperatuur- en oxidatiegevoeligheid van de oliën en vetten verlaagd door hydrogenering met waterstof in aanwezigheid van een katalysator (nikkel). Door hydrogenering verliezen vis-oliën de vieze vislucht.

Het hydrogeneringsproces wordt zowel batch-gewijs als continu bedreven. Batch-gewijs vindt de reactie plaats in een gesloten reactor in aanwezigheid van waterstof en een katalysator (meestal nikkel) bij een temperatuur (100° en 200°C) en hoge druk (10 bar). De procesomstandigheden bepalen in grote mate de produktkwaliteit. Aandachtspunten bij de procesvoering zijn; de concentratie van de waterstof in de bulk van de olie; de kwaliteit en de porie grootte van de katalysator. Kleine poriën geven volledige hydrogenatie, terwijl grote poriën juist resulteren in gedeeltelijke en selectieve hydrogenatie. Voor het hydrogenatie proces zijn verschillende reactoren voorhanden die hier verder niet zullen worden behandeld.

3.4.2 Oxidatie

Het spontane langzame oxidatieproces van de dubbele en drievoudige onverzadigde triglyceriden is reeds voor eeuwen gebruikt in verven en coatings voor de drogende eigenschappen (Szmant, 1986). Het droogproces bestaat uit een random crosslinking reactie tussen de onverzadigde vetzuureenheden en zuurstof. Het proces wordt gekatalyseerd door zware metalen als cobalt, mangaan, lood, en andere metalen. Onder de "droog" condities van de drogende oliën worden harde, sterk vertakte netwerken van de glyceriden ketens gevormd, die een beschermende en gecombineerd met additieven een decoratieve laag op bepaalde oppervlakken vormen.

Onder biologische omstandigheden kunnen onverzadigde verbindingen worden omgezet in prostaglandines (Soad H. Abou-El-Ela, 1988).

3.4.3 Epoxidatie

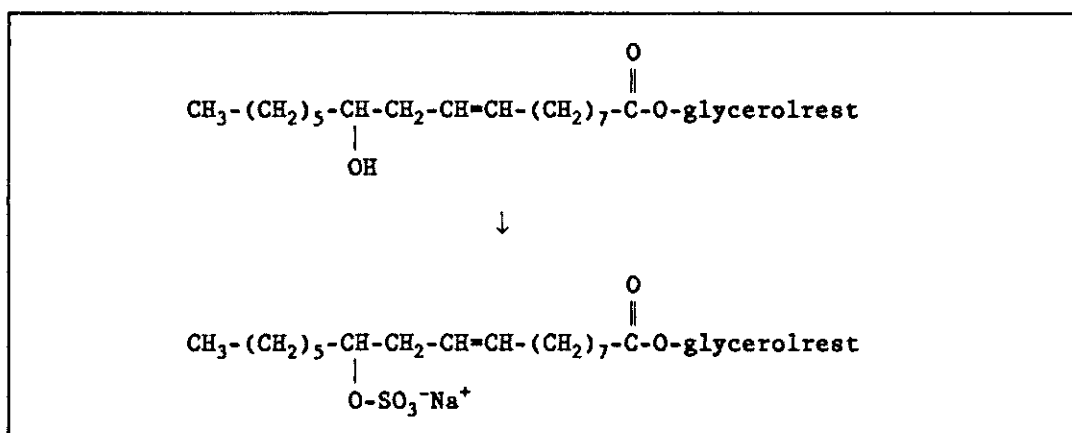
Soja-olie bevat ongeveer 60% oliezuur. De onverzadigdheid in de triglyceride verschaft de introductie van een oxiraan zuurstof gehalte van ongeveer 7% door epoxidatie met perazijnzuur of permierzuur. Drie verschillende processen worden gebruikt: in situ produktie van perazijnzuur door waterstofperoxide, azijnzuur en een katalysator (Rohm and Haas Company) of door waterstofperoxide samen te brengen met mierzuur zodat permierzuur wordt gevormd (Viking Chemical Company). Het derde proces wordt uitgevoerd door perazijnzuur in een oplossing te brengen (Union Carbide Corporation). Geëpoxideerde lijnzaadolie wordt op vergelijkbare wijze geproduceerd maar dan als specialty in veel kleinere volumina. Over het algemeen worden geraffineerde oliën gebruikt voor de epoxide produktie.

De epoxide olie wordt hoofdzakelijk gebruikt als stabilisator voor polyvinylchloride (PVC) omdat het zoutzuur (HCl) verwijdert dat ontstaat bij thermische en fotochemische dehydrohalogenering en het functioneert tevens als een plasticizer.

3.4.4 Sulfatering

Door de aanwezigheid van de hydroxy-functie aan de ricinolketen van castorolie is sulfatering mogelijk (Szmant, 1986). Sulfatering houdt globaal in, de vorming van O-S-O bindingen (zie figuur 3.4). Behandeling van

castorolie met 15-30% zwavelzuur, gevolgd door neutralisatie met caustic soda geeft "Turkey-Red Oil". Dit proces gaat terug naar het begin van de textiel industrie toen deze olie werd toegepast als detergent bij de zuivering van katoen en linnen kleding voor dat het geveerd werd.



Figuur 3.4 Sulfatering van castorolie (Szmant, 1986)

3.4.5 Hydrolyse

Hydrolyse van de olie levert het vetzuur en glycerol. Dit proces kan op twee verschillende manieren worden uitgevoerd namelijk, via een chemische of via een enzymatische stap. De chemische hydrolyse uitgevoerd via het continu bedreven Colgate-Emery is in de oleochemie het belangrijkste proces. De batch wijze hydrolyse vindt plaats op een zeer kleine schaal en wordt vanwege de grote instelbaarheid van het proces op diverse zeer specifieke oliën toegepast. De enzymatische hydrolyse wordt niet op commerciële schaal toegepast. Wel vinden er experimenten plaats op laboratorium schaal waaruit de haalbaarheid van het proces ten opzichte van de bestaande processen moet blijken.

3.4.5.1 Chemische hydrolyse

Water opgelost in de vetfase is een primaire eis die wordt gesteld aan de conventionele industriële vetsplitsing. Dit wordt bereikt door gelijktijdig gebruik te maken van hoge temperatuur en hoge druk. De hoge temperatuur is gewenst om hoge omzettingssnelheden te krijgen, de hoge druk is essentieel om bij de heersende reactortemperatuur (>100°C) water in de vloeistoffase te houden.

Voor de chemische hydrolyse zijn meerdere processen voorhanden die globaal kunnen worden opgesplitst in batch en continu bedreven processen.

De batch bedreven processen vinden in de oleochemie op zeer kleine schaal plaats en speelt binnen de totale verwerkingscapaciteit van de oleochemie slechts een kleine rol. Als batch bedreven proces wordt een autoclaaf toegepast, waarin de chemische reactie wordt uitgevoerd bij uiteenlopende temperatuur en druk, wel of niet in aanwezigheid van een katalysator. De temperatuur varieert rond de 220°C. Men spreekt van een low-pressure autoclaaf splitsing wanneer de druk ligt tussen 3,5 en 10 bar, van een medium-pressure autoclaaf wanneer de splitsing wordt bedreven tussen 10 bar en 35 bar en van een very-high-pressure splitsing wanneer de druk ligt tussen 138 en 241 bar. Autoclaven die operatief zijn bij drukken boven de 138 bar zijn voor de vetsplitsing nooit commercieel toegepast omdat de hoge kosten die met de bouw van de installatie gepaard gaan niet opwegen tegen de geringe voordelen ten opzichte van de andere

autoclaafprocessen. Zinkoxide werd als katalysator toegepast in de heterogeen gekatalyseerde splitsingen.

Tabel 3.1 Proces gegevens per ton vet (Dieckelmann)

	Batch	Continue
Splitsingsgraad (%)	90/92	94/98
Glycerine in "sweet water" (%)	10/15	12/18
30 bar stoom consumptie (kg)	550	250
Electrische energie (Kwh)	10	15
Proces water (m ³)	0.5	0.6-0.8

Medium-pressure splitsingen worden toegepast bij temperatuur gevoelige triglyceriden. Hieronder vallen de triglyceriden met geconjugeerde dubbele banden (oiticica), ongeconjugeerde systemen met het vermogen van hitte conjugatie (veel vis oliën, oliezure en linoleenzure oliën met een joodgetal boven de 120), hydroxygroep bevattende oliën en vetten welke kunnen worden gedehydrateerd (castor olie, gehydrogeneerde castor olie, etc.) en een aantal hoog poly-onverzadigde triglyceriden (sojaboon olie met een hoog joodgetal boven de 14, etc.). De reactietemperatuur ligt meestal tussen de 160°C en 180°C of tussen 180°C en 200°C.

Verreweg het belangrijkste vetsplitsend proces is de continu bedreven, niet gekatalyseerde, hoge druk, tegenstroom vetsplitsend Colgate-Emery proces (Schwitzer, 1952). Dit proces is de technologische hoeksteen van de Amerikaanse vetzuur industrie (vergelijking van het continu proces met de batch bedreven proces zie tabel 3.1). Kenmerkend voor het proces zijn de hoge druk van 48 bar tot 52 bar, de hoge temperatuur 252°C en natuurlijk de hoge conversie. De hoge conversie wordt bereikt door de continu afvoer van glycerol. Glycerol heeft een negatieve invloed op het verloop van de evenwichtsreactie. Onttrekking van dit splitsingsproduct doet de reactie volledig aflopen. Ten gevolge van het dichtheidsverschil tussen het water-glycerol mengsel en de olie, kan het water-glycerol mengsel met de hogere dichtheid continu onder aan de splitsingskolom worden afgetapt terwijl de olie in de waterkolom stijgt tegen een naar boven toe afnemende glycerol gehalte. Dit is gunstig voor de evenwichtsreactie. Boven aan de kolom wordt het water-vetzuur mengsel met een lagere dichtheid afgevoerd.

Door de hoge procestemperatuur kunnen thermo-instabiele triglyceriden niet via het Colgate-Emery proces worden gehydrolyseerd. Als alternatief blijven de medium-pressure autoclaaf (zie boven) en de enzymatische hydrolyse. Is vanwege de stabiliteit een lagere splitsingstemperatuur (<100°C) vereist, of is in verband met hoge brandstof prijzen (Japan) een proces met een lagere thermische en elektrische energie verbruik uit economisch oogpunt gunstiger, dan is enzymatische splitsing te verkiezen.

3.4.5.2 Enzymatische hydrolyse

De enzymatische hydrolyse wordt momenteel niet op commerciële schaal toegepast. Op laboratoriumschaal vinden experimenten plaats met specifieke enzymen, waaruit de toepassing op de nieuwe oliën op technische schaal zal moeten blijken. Momenteel zijn nog geen concrete resultaten hierover beschikbaar. In de literatuur zijn wel onderzoeksgegevens beschikbaar over enzymatische hydrolyse met varkenspancreas lipasen.

De enzymatische hydrolyse heeft ten opzichte van het Colgate-Emery (CE) proces een sterke gereduceerde energie behoefte. Het CE proces benut ongeveer 340 Btu/lb gesplitst vet. De energie consumptie wordt veroorzaakt door de thermische energie behoefte vanwege de hoge proces temperatuur en de elektrische energie behoefte vanwege de hoge-druk water- en stoompompen. Het enzymatische proces vindt plaats bij 35°C gebruikmakend van traditionele natuurlijke enzymen, maar kan worden bedreven bij 100°C wanneer de hydrolyse wordt uitgevoerd in aanwezigheid van varkenspancreas lipase. De vlucht die de enzymatische omzetting na de ontdekking van de activiteit van dit enzym bij 100°C heeft gemaakt, komt door het feit dat geen gebruik gemaakt hoeft te worden van niet specifieke lipasen. Het evenwicht tussen 1-monoglyceriden en 2-monoglyceriden ligt bij die temperatuur namelijk op 90% en 10%. Bij kamertemperatuur ligt het evenwichtspunt 96% en 4%. In beide gevallen zal de hydrolyse dus het 2-isomeer opleveren. Doordat de isomerisatie bij hogere temperatuur sneller verloopt zijn niet-specifieke enzymen overbodig.

De chemische hydrolyse van triglyceriden verloopt niet selectief. Dit in tegenstelling met de enzymatische splitsing in aanwezigheid van pancreas lipase welke wel in een hoge mate van specificiteit verloopt. Het enzym is 1-, 3-specifiek (reactie snelheid aan beide plaatsen even hoog) mits de vetzuren gelijk zijn. Onverzadigde vetzuren worden sneller gehydrolyseerd dan verzadigde vetzuren met dezelfde ketenlengte (reactie kan worden beïnvloed door kleine hoeveelheden hexaan aan het medium toe te voegen). Vetzuren met een dubbele binding op de 2-, 3-, 4- of op de 5-positie in de keten worden trager gehydrolyseerd, dan de vetzuren welke een dubbele binding verderop in de keten bezitten. Er bestaat geen verschil in hydrolysesnelheid aangaande cis en trans isomerie. Pancreas lipase hydrolyse vindt alleen plaats aan het olie-water grensvlak, zodat water oplosbare (triacetin) en water onoplosbare triglyceriden (tristearin) nauwelijks onder normale procescondities kunnen worden omgezet.

Momenteel zijn er naast het pancreas enzym ook microbiologische enzymen beschikbaar. Microbiologische enzymen zijn werkzaam zonder dat Co-enzymen nodig zijn zoals bij het pancreas lipase enzym. Onderzoek richt zich op dit moment op vergroting van de levensduur van microbiologische enzymen en op de mogelijkheid microbiologische enzymen te immobiliseren. Door de steeds groter grotere schaal waarop enzymatische processen plaatsvinden zullen de enzymkosten in de toekomst verder dalen waardoor deze processen steeds aantrekkelijker worden.

Enkele vraagtekens bij het enzymatisch proces:

- Een nadeel van een enzymatische splitsing ten opzichte van het CE proces is de lange cyclustijd van 2 tot 3 dagen. Het is onduidelijk in welke mate een langere cyclustijd (groter werkvolume) zich in kostenplaatje laat vergelijken met de hogere energiekosten van het CE proces.
- Enzymatische reacties vinden plaats in een olie-water mengsel. In de downstreamprocessing zal extra aandacht besteed moeten worden aan scheiding van de enzymfractie van olie-water fractie. Een probleem bij de vetzuur glycerol scheiding in aanwezigheid van het enzym is mogelijk. Hoe staan de extra kosten die additionele zuiveringsstapen met zich meebrengen ten opzichte van de hogere energieconsumptie van het CE proces.
- Geïmmobiliseerde enzymen zijn een oplossing, maar zijn ze ook beschikbaar (op industriële schaal).
- Wat kosten enzymen in oplossing (niet-geïmmobiliseerde enzymen).

3.4.6 Interesterificatie

Interesterificatie heeft tot doel vetzuren te herschikken over de triglyceriden om het smeltgedrag te beïnvloeden en de dichtheid. Afhankelijk van de uitgangsstoffen kan het smelttraject worden verhoogd of verlaagd. Een random chemisch proces is voorhanden maar aantrekkelijker vanwege de hoge specificiteit en milde omstandigheden is het enzymatische

proces. In vele gevallen zijn de enzymen regiospecifiek voor de 1 en 3 plaats aan het triglyceride.

3.4.7 Fractionering

Scheiding van de triglyceriden kan plaatsvinden door gebruik te maken van het smeltpunt. Een olie of vet bestaat uit vele triglyceriden met verschillende smeltpunten. Door partiële kristallisatie kan een fractie met een hoger en een lager smeltpunt worden verkregen. De fracties kunnen dan via verschillende procedures worden gescheiden. Droge fractionering door filtratie van de kristallen is het eenvoudigst. De opbrengst van deze procedure kan worden verhoogd door de restolie uit de kristallen te wassen met een zeep oplossing. Verdere optimalisatie kan plaatsvinden door het proces in een geschikt oplosmiddel, afhankelijk van het type triglyceride, uit te voeren (bijvoorbeeld aceton).

Classificering van de olie met behulp van oplosmiddel fractionering. Het proces wordt aangewend voor de uitvoering van een of beide doelen:

- Verwijdering van de vetzuren, planten slijm en pigmenten zonder scheiding van de olie.
- Segregatie van de olie in twee of meerdere fracties. Beide bewerkingen kunnen worden uitgevoerd in een continu bedreven installatie.

Oplosmiddel fractionering is gebaseerd op het principe dat een vloeistof slecht mengbaar is met een andere vloeistof bij een bepaalde temperatuur. Wanneer beide niet mengbare vloeistoffen intens worden gemengd, zullen ze na een bepaalde tijd weer in twee fasen ontmengen. Een van de fasen bevat meer van de ene vloeistof dan de andere fase. Bijvoorbeeld; bij lijnzaad olie is het mogelijk de meer onverzadigde triglyceriden fractie met furfural uit de olie te onttrekken. Furfural mengt niet met de verzadigde triglyceriden fase bij een bepaalde temperatuur. De olie fractie wordt het raffinaat en de furfural fase met de onverzadigde moleculen wordt het extract genoemd. De voorkeur van een oplosmiddel voor bepaalde moleculen wordt de "selectiviteit" van een oplosmiddel genoemd. De procestemperatuur is mild (27°-52°C). Ter verwijdering van het oplosmiddel ondergaat de ruwe olie (het raffinaat) een stoomdestillatie stap.

3.5 Chemische eigenschappen van vetzuren

3.5.1 Vetzuur samenstelling

De karakterisering van natuurlijke vetzuren kan aan de hand van een drietal criteria plaatsvinden te weten:

1. Ketenlengte.
2. Mate van verzadiging.
3. Functionaliteit.

3.5.1.1 Ketenlengte

Een vetzuur wordt veelal aangeduid met het aantal koolstof(C-) atomen per molecuul. De koolstofketen bevat altijd een even aantal C-atomen. Men spreekt van een kortketenig vetzuur als de ketenlengte minder dan 12 C-atomen bevat, middellange ketens bij 12 C- tot en met 16 C-atomen, en lange ketens bij 18 C-atomen en meer. Van alle natuurlijke vetzuren heeft twee derde deel een ketenlengte van 18 C-atomen, terwijl slechts zo'n vier procent een korte keten heeft. In tegenstelling tot sommige dierlijke oliën, komen in de bulk plantaardige oliën geen vetzuren met meer dan 24 C-atomen voor (Stein, 1982).

3.5.1.2 Mate van verzadiging

Naast de ketenlengte kunnen vetzuren ook worden geclassificeerd naar de mate van verzadiging. Onverzadigde vetzuren bevatten een dubbele binding tussen twee koolstof atomen. Bij meerdere dubbele bindingen spreekt men over meervoudig onverzadigde vetzuren.

De fysische eigenschappen zijn van verzadigde en onverzadigde vetzuren met gelijke ketenlengte zeer verschillend. Uit tabel 3.2 blijkt dat het smeltpunt sterk daalt met de onverzadigdheid.

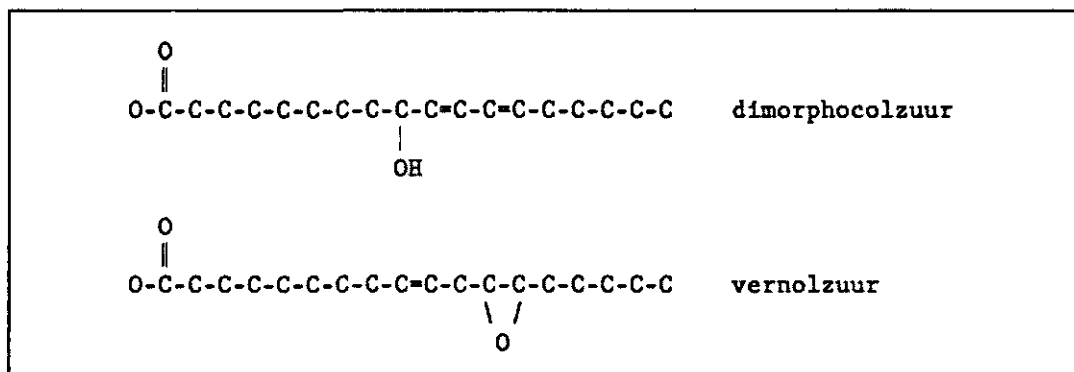
Tabel 3.2 Smeltpunt C18 vetzuren

Vetzuur	Type	Smeltpunt °C
Stearinezuur	C18:0	69,6
Oliezuur	C18:1	16,3 (β) 13,5 (α)
Linolzuur	C18:2	-5
Linoleenzuur	C18:3	-11

Het Emersol proces maakt gebruik van het kristallisatieverschil van oliezuur en stearinezuur bij de scheiding van vetten zoals tallow in een vaste fractie; stearine genaamd en een vloeibare fractie; oleïne genaamd (Woollant, 1985). Bij dit proces wordt methanol als vloeistof gebruikt.

3.5.1.3 Functionaliteit

Naast dubbele bindingen kunnen de koolstofketens van de vetzuren nog andere specifieke structuren (functionele groepen) bezitten, zoals een hydroxygroep bij dimorphocolzuur of een epoxygroep bij vernolzuur (zie figuur 3.5).



Figuur 3.5 Functionele groepen aan vetzuren

3.5.2 Derivaten

Uit de ruwe natuurlijke oliën en vetten worden na hydrolyse, en additionele chemische stappen zoals; oxidatie, hydrogenatie, verestering, en substitutie reacties een vijftal basis oleochemicaliën vervaardigd (bijlage 4), te weten:

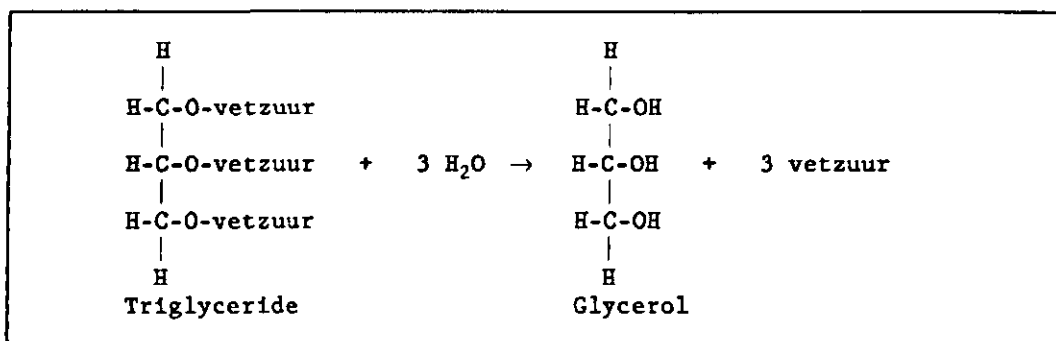
1. Vetzuren.
2. Esters.
3. Vetalcoholen.

4. Stikstofhoudende vetzuren.
5. Glycerol.

3.5.2.1 Vetzuren

De vetzuren kunnen worden verkregen door esterhydrolyse (figuur 3.6) van de ruwe vetten afkomstig van plantaardig materiaal, zoogdieren en vissen. De hydrolyse kan langs chemische of langs enzymatische weg worden uitgevoerd.

De verkregen lange vetzuurketens kunnen langs chemische weg worden geoxideerd tot kortere ketens.

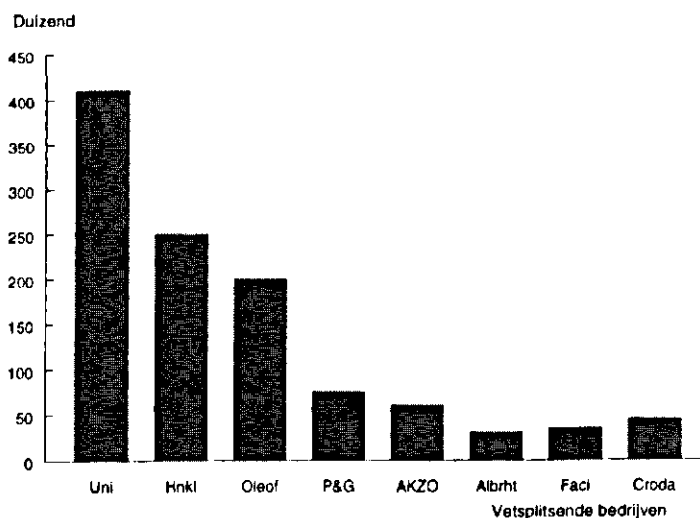


Figuur 3.6 Esterhydrolyse

Enzymatische splitsing is alleen rendabel als er geen complete hydrolyse is vereist, zoals bij de produktie van zeep of bij de produktie van high-value produkten, zoals de transesterificatie van kokosolie voor de produktie van imitatie cacao boter. Enzymatische processen zijn ook aantrekkelijk voor het hardenen van plantaardige oliën bij de produktie van onder andere margarines zonder dat hoge druk hydrogenatie nodig is.

In West-Europa is een totale capaciteit beschikbaar voor triglyceride-splitsing van 1 373 000 ton (1986). De grootste bedrijven zijn: Unichema, Henkel, Oleofina, Proctor & Gamble, Akzo chemie, Faci Industriale, Croda chemicals en Albright en Wilson (figuur 3.7).

De bezettingsgraad was in 1986 slechts 52%. Momenteel is er nog steeds sprake van onderbenutting van de produktiecapaciteit; cijfers zijn



Figuur 3.7 Westeuropese triglyceride splitsende bedrijven
Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

niet bekend. In deze figuur komt niet tot uiting welke hoeveelheid vetzuren voor de vrije markt beschikbaar komen, aangezien sommige bedrijven (AKZO) hoofdzakelijk voor eigen gebruik produceren.

3.5.2.2 Esters

Vetzuuresters worden veelal verkregen door verestering van het vetzuur met een alcohol. Veelal wordt de reactie uitgevoerd met vetalcohol, maar er zijn diverse andere veresteringen mogelijk zoals met methanol, butanol of alcoholen met langere koolstofketens. Elke ester heeft karakteristieke fysische eigenschappen waarvoor specifieke toepassingen bekend zijn.

3.5.2.3 Vetalcoholen

Vetalcoholen worden onder andere gebruikt in derivaten bijvoorbeeld poly(oxyalkylene)esters of esters van adipinezuur, ftaalzuur, fosfaat en sulfaat. Slechts 5% wordt als alcohol commercieel toegepast. De twee belangrijkste toepassingsgebieden van vetzuurderivaten zijn weekmakers en detergenten. Deze toepassingen zijn gebaseerd op de ketenlengte van het vetalcohol: Tot de weekmakers behoren de derivaten met koolstofketenlengten van C-6 tot en met C-10 en tot de detergenten behoren die met een lengte van C-11 tot en met C-18.

De vetalcohol derivaten uit de eerste reeks worden in de kunststof-industrie toegepast als weekmakers, stabilisatoren en glijmiddelen. In de petroleum en metaal verwerkende industrie als smeermiddelen, smeermiddel additieven en hydraulische vloeistoffen. De derivaten vinden ook toepassing als surfactanten in de textiel coating en de mineraal verwerkende industrie.

Derivaten uit de tweede groep worden toegepast als oppervlakte actieve component (surfactant) in detergenten waarvoor de vetalcoholen een belangrijke markt zijn. Andere toepassingsgebieden zijn de textiel, pulp en papier verwerking, als ontinkt middel van papierafval, de cosmetica, en in de landbouw als grond conditioner en in pesticiden.

De onverzadigde (oleyl) alcoholen worden voornamelijk toegepast in cosmetische en farmaceutische preparaten als emollient en emulsie stabilisatoren. Verder worden ze als intermediaire gebruikt bij de produktie van ethoxylaten, sulfaten en esters die worden toegepast als oppervlakte actieve stoffen. Synthetische alcoholen kunnen op een aantal manieren geproduceerd worden uitgaande van het type grondstof:

3.5.2.3.1 Synthetische vetalcoholen uitgaande van natuurlijke grondstoffen

Hoge druk hydrogenatie van methyl esters verkregen van de methanolysse (transesterificatie met methyl alcohol) van kokosolie/kernelolie. In principe is het mogelijk het triglyceride als grondstof te gebruiken in plaats van vetzuurester, maar door de talrijke nevenreacties die optreden en de hoge katalysator- en waterstofkosten worden preferent methyl esters van vetzuren gebruikt.

3.5.2.3.2 Synthetische vetalcoholen uitgaande van niet natuurlijke grondstoffen

1. Oligomerisatie van ethyleen (Ziegler proces). 20% van de totale vetalcoholproduktie wordt verkregen via dit proces.
2. Oxidatie van olefines (Oxo proces). Momenteel kan via een gemodificeerd oxo proces, het percentage vertakte vetalcoholen teruggebracht worden op 20%. Bij sommige toepassingen is een laag gehalte aan vertakte vetalcoholen gewenst.
3. Oxidatie van paraffinen.

3.5.2.4 Amines

Vetamines worden vooral toegepast als quaternaire ammonium verbindingen (quats) in wasverzachters (ongeveer zo'n 45% van de totale toepassingen). Verder worden vetzuuramines toegepast bij erts extracties en bij de produktie van biociden, vezels en verven. Voor de produktie van vetamines zijn petrochemisch nog geen concurrerende synthesesroutes beschikbaar.

3.5.2.5 Glycerol (Struyck, 1990)

De produktie van glycerol bedraagt zo'n 10-15% van de totale produktie van natuurlijke oliën en vetten. De glycerol komt vrij bij de zeep- produktie (110 000 ton (1975)), de oleochemische produktie (240 000 ton (1990)) en synthetische glycerol produktie waarvan de hoeveelheid steeds verder afneemt.

3.5.2.6 Petrochemische produkten

De concurrerende produkten uit de petrochemie verkeren in dezelfde positie als de "natuurlijke" vetzuur en vetzuur-derivaten, aangezien ook zij een bijprodukt zijn in het produktieproces. De produkten zijn energiedrager en geen chemische grondstof. Dit blijkt uit de output gegevens van de Europese raffinaderijen.

De petrochemie kent drie basis procédés om tot de synthetische vetzuren te komen, te weten:

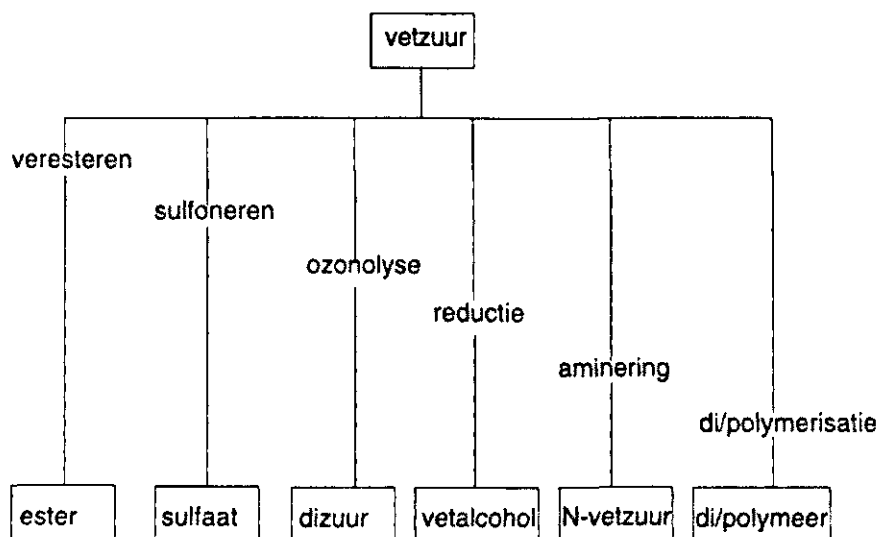
1. Substitutie reacties. In verzadigde koolwaterstoffen worden door substitutie reacties functionele groepen ingevoerd; alleen is hier in tegenstelling tot de vetechnie geen zogenaamde terminale substitutie mogelijk.
2. Cracking. Via cracken/dehydreren/dehydrogenatie van olefinen worden de koolwaterstoffen omgezet in de gewenste vorm.
3. Via Ethyleen. Ethyleen wordt verkregen door het kraken van nafta. Dit proces heeft echter een rendement van slechts 35%. De prijs van ethyleen heeft jaren onder druk gestaan door overcapaciteit en een tekort schietende vraag. Echter na half 1986 is dit omgeslagen; de prijs van ethyleen is weer stijgende. De huidige prijs schommelt rond de 28 dollarcenten (c) per lb. (ongeveer 0,45 kg). Deze prijsstijging wordt vooral veroorzaakt door de stijgende vraag naar ethyleen van de producenten van kunststoffen.

3.6 Transformatie van de vrijgemaakte vetzuren

Vetzuren bezitten meestal niet kant en klaar de geschikte chemische en fysische eigenschappen die wenselijk zijn voor de talrijke toepassingen. Een groot aantal modificatiereacties zijn beschikbaar om vetzuren te transformeren tot bruikbare stoffen voor specifieke toepassingen (figuur 3.8). De modificatiereacties die hier behandeld worden, gebeuren langs chemische (dus niet langs enzymatische) weg. Elke chemische omzetting leidt tot een nieuw molecuul met specifieke chemische en fysische eigenschappen. Door de grote diversiteit aan modificatiereacties zal hier slechts een opsomming worden gegeven van de belangrijkste reacties. Voor een uitgebreide en gedetailleerde beschrijving van de modificatiereacties wordt verwezen naar de specialistische literatuur (Johnson, 1989; Dieckmann; Pattison, 1968; Leonard, 1975; Pryde, 1981).

De volgende modificatiestappen zullen ter sprake komen:

1. Verestering.
2. Sulfonering.
3. Ozonolyse.
4. Reductie tot vetalcohol.
5. Chemische eigenschappen van vetalcoholen.



Figuur 3.8 Omzetting van vetzuur tot derivaat

6. Synthese van stikstof houdende vetzuren.
7. Dimerisatie van vetzuren.

3.6.1 Verestering

Bij de verestering van vetzuren kan een onderverdeling gemaakt worden naar het aantal hydroxygroepen van het gebruikte alcohol: vetzuuresters van monohydroxy alcoholen, glycolen en polyolen (Johnson, 1989).

Alcoholyse of transesterificatie van triglyceriden wordt op grote schaal toegepast voor de produktie van vetzuuresters van methanol en van isopropylalcohol. De methylesters van vetzuurmengsels lenen zich goed voor distillatie ter verkrijging van homogene fracties met betrekking tot het molecuulgewicht. De methylesters zijn sleutelintermediairen bij het verkrijgen van enigszins zuivere vetzuren (na hydrolyse), vetalcoholen (na katalytische hydrogenering), vetzuur amiden (na ammonolyse). Methylesters zijn hierdoor van belang bij de produktie van een breed scala aan verbindingen die toepassing vinden in cosmetica, smeermiddelen, kunststoffen, enz. De isopropylesters van vetzuren zijn waardevolle ingrediënten voor cosmetica (Szmant, 1986).

3.6.2 Sulfonering

In principe zijn er twee typen reacties mogelijk tussen vetstoffen en zwavelzuur reactanten. Het sulfateren (zie 3.6.5.2) levert sulfaten op

	Sulfaten	Sulfonaten
Van	vetalcoholen vetalcoholethers mono-glyceriden ethanolamiden	oliën en vetten vetzuuresters vetamiden
Reactanten	geconcentreerd zwavelzuur/oleum zwaveltrioxide chloorsulfonzuur	geconcentreerd zwavelzuur/oleum zwaveltrioxide

Figuur 3.9 Produktie van sulfaten en sulfonaten

met een C-OS binding, terwijl sulfonering sulfonaten met een C-S binding oplevert. Sulfatering is op dit moment voor de vet-industrie van grotere betekenis dan sulfonering. In figuur 3.9 schematisch beide typen reacties weergegeven.

3.6.3 Ozonolyse

De ozonolyse is energetisch een kostbaar proces (Witthaus, 1986). Ozonolyse wordt alleen in de VS uitgevoerd. In West-Europa is geen capaciteit meer beschikbaar. Vanwege de hoge investerings- en operatiekosten wordt een herintroductie van het proces niet overwogen.

In figuur 3.10 is ter illustratie aangegeven hoe de flow-chart van de verwerking van oliezuur tot derivaten verloopt bij het ozonolyse.

3.6.4 Reductie van het vetzuur tot vetalcohol

De produktie van vetalcoholen kan langs verschillende processen verlopen; de katalytische hydrogenering, het Oxo-proces en met behulp van het Ziegler proces. De twee laatste processen zijn competitieve vetalcohol syntheses op industriële schaal, waarvoor petrochemische uitgangsstoffen worden gebruikt. Hier zal alleen de vetalcoholsynthese ter sprake komen met als uitgangsstof natuurlijke, van oliën en vetten afgeleide, grondstoffen.

Als ruw materiaal voor de vetalcoholbereiding dienen vetzure esters. Oliën en vetten kunnen weliswaar worden omgezet door directe hydrogenering van de triglyceriden maar de omstandigheden zijn zo extreem, dat het waardevolle bijproduct glycerol wordt omgezet tot polypropyleen glycols en propylalcohol. Bovendien maken de hogere katalysator en waterstof kosten het proces onattractief.

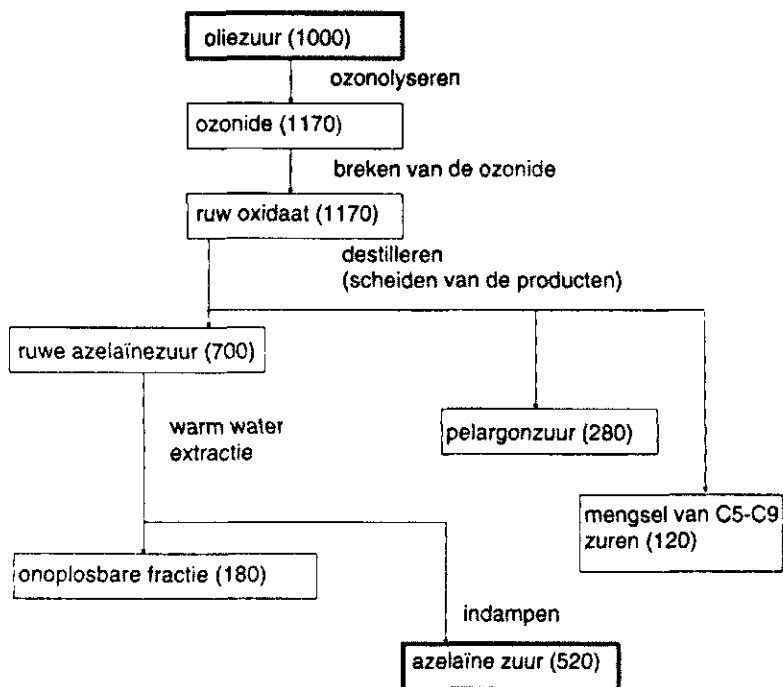
De belangrijkste uitgangsstof voor de hydrogenering is de vetzuurmethylester. De ester wordt verkregen uit de transesterificatie van oliën en vetten en door directe esterificatie van vetzuren met methanol (methanolyse). De vetzuuremethylesters worden omgezet in de alcohols door hogedruk hydrogenering in aanwezigheid van een heterogene katalysator. Er zijn in wezen twee processen namelijk:

1. Suspensie proces;
2. Fixed-bed proces.

3.6.4.1 Suspensie proces

Het suspensie proces wordt uitgevoerd in een verticale buisreactor. De katalysator, 2% koperchromiet poeder, wordt gesuspenderd in de methylester die na voorverhitting aan de onderkant van de reactor wordt ingevoerd om een opwaartse bewerking mogelijk te maken. Waterstof wordt eveneens voorverwarmd en via de onderkant van de reactor ingevoerd. De hydrogenering wordt uitgevoerd bij 250 tot 300°C en 250 tot 300 atm (3 700 tot 4 500 psi). Ongeveer 20 mol waterstof per mol ester wordt toegevoegd om door agitatie te voorkomen dat het katalysatorpoeder bezinkt.

Nadat de reactie is verlopen wordt de reactorinhoud, het vetalcohol/methanol mengsel, verpompt naar een methanolstripper waar de methanol wordt verwijderd. Vervolgens wordt het ruwe vetalcohol afgefiltreerd ter verwijdering van de katalysator. De katalysator wordt vervolgens weer hergebruikt. Het vetalcohol bevat nog ongeveer 2 tot 6% aan ester en 2 tot 4% aan koolwaterstof ten gevolge van overhydrogenering van de vetzuurmethylester. De ester kan worden verwijderd door behandeling met een basische oplossing ter vorming van een zeep, welke achter blijft in het distillatieresidue. Katalysator consumptie ligt op 0,4 tot 0,7%. De suspensie hydrogenering levert alleen verzadigde vetalcoholen, omdat de niet selectieve katalysator geen onderscheidt maakt tussen het type dubbele binding.



Figuur 3.10 Flow-chart ozonolyse

3.6.4.2 Fixed-bed of het trickle-bed proces

De verticale reactor is bepakkt met 20 tot 40% koperchromiet katalysator. Overeenkomstig het suspensie proces worden ook hier alleen verzadigde vetalcoholen geproduceerd. Door wijziging van de katalysator kunnen onverzadigde vetalcoholen worden verkregen. Katalysatoren welke zink, cadmium, of gemengd oxiden van aluminium en chroom worden dan toegepast.

De voeding van de methylester en de waterstof vindt via de bovenkant van de reactor; vandaar dat het ook wel het trickle-bed proces wordt genoemd. Het reactormengsel wordt op dezelfde wijze opgewerkt als het suspensieproces met dien verschil dat filtratie achterwege gelaten kan worden. De voordelen van fixed-bed reactor boven een suspensie proces zijn:

1. De conversie van de ester tot de alcohol verloopt bijna volledig.
2. Het produkt bevat slechts een lage concentratie aan koolwaterstoffen.
3. Aanzienlijk lagere hoeveelheden aan katalysator zijn nodig 0,2 tot 0,3% tegen 0,4 tot 0,7%.

Het enige nadeel is, dat de grotere reactorvaten en gas recycling pompen en hoge-druk pijpen, hogere investeringen noodzakelijk maken.

3.6.5 Chemische eigenschappen van de vetalcoholen

De chemische eigenschappen van vetalcoholen komen overeen met die van de primaire alcoholen afgeleid van lineaire alkanen: esterificatie, ethoxylering, halogering en sulfatering. Belangrijke commerciële processen zijn ethoxylering, sulfatering en in iets mindere mate van belang de bereiding van glycidyl ethers, haliden, fosfaten en thiopropionaten.

3.6.5.1 Ethoxylering

Ethoxylering van vetalcoholen wordt uitgevoerd met ethyleenoxide in aanwezigheid van kaliumhydroxide als katalysator, onder stikstof bij een temperatuur van 135-160°C. Aan de procesvoering worden hoge eisen gesteld

omdat ethyleenoxide toxisch is en bovendien met zuurstof een explosief mengsel vormt. De reactie wordt uitgevoerd in een autoclaaf.

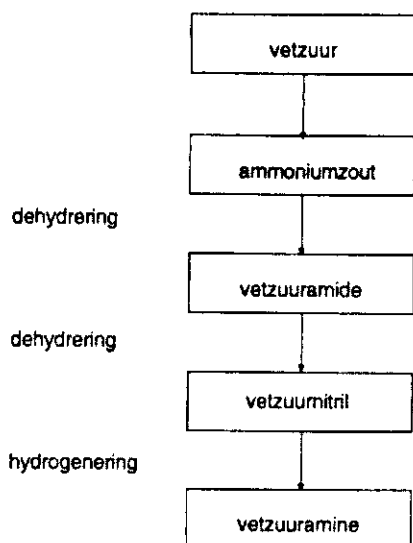
3.6.5.2 Sulfatering

Er zijn methoden om vetalcoholen te sulfateren namelijk; met zwaveltrioxide, chloorsulfonzuur en sulfonzuur. Verreweg het belangrijkste commerciële proces is de continu dunne-film reactie met zwaveltrioxide (was-middelen industrie). De primaire redenen zijn de lage kostprijs van de grondstoffen, efficiënte consumptie van de zwaveltrioxide, goede produkt kleur en het lage zoutgehalte in het uiteindelijke produkt.

De reactie omstandigheden zijn; temperatuur van 30-40°C, continu bedreven onder stikstof in een recht opstaande buisreactor. De reactie is zeer exotherm (40-45 kcal/mol). De verblijftijd in de reactor is zeer kort; minder dan 1 seconde.

3.6.6 Synthese van stikstof houdende vetzuren

Introductie van een stikstof atoom ter vorming van amiden (figuur 3.11) wordt uitgevoerd door de reactie van vetzuren met watervrij ammonia. Tijdens dit proces worden de ammonia en de vetzuur op een temperatuur van 180°C tot 200°C gebracht onder een lichte druk (50 tot 100 psi) voor een tijdsduur van 10 tot 12 uren. De ammonia en het ontstane water worden continu uit de reactor verwijderd. De ammonia wordt teruggewonnen en hergebruikt. De reactie wordt uitgevoerd in aanwezigheid van een katalysator; bijvoorbeeld boorzuur, Al_2O_3 , titium en zink alkoxiden.



Figuur 3.11 Synthese van stikstofhoudende vetzuren

Primaire amiden kunnen ook worden verkregen door de reactie van vetzure methylesters met ammonia maar nu zijn hogere temperaturen (220°C) en druk (1800 psi) nodig. De reactietijd is minder dan 1 uur.

Mono-gesubstitueerde amiden kunnen worden verkregen door de reactie van vetzuren met primaire aminen. De alkyl keten van de primaire amine kan afkomstig zijn van vetten.

Di-amiden kunnen worden verkregen door twee equivalenten aan vetzuren te laten reageren met een equivalent aan ethyleendiamine. De reactie wordt uitgevoerd onder stikstof bij 180°C tot 185°C onder een lichte druk met een continue afvoer van water. Een belangrijk produkt is N,N-ethyleen

bis(stearamide) met een smeltpunt van 135°C. Toepassingen zijn, als smeermiddel, ontschuimer en mold release agent.

Een heel belangrijke reactie is die tussen vetzuren en ethanolamines (50 000 ton in de USA). Hoewel de reactie een mengsel aan producten oplevert, wordt die op grote schaal uitgevoerd bij 140°C tot 170°C.

Vetzuur nitrillen worden gesynthetiseerd door de reactie van vetzuren met ammonia bij 280°C tot 360°C in aanwezigheid van een katalysator meestal een metaaloxide. De reactie wordt uitgevoerd in continu reactoren.

Het batch proces duurt lang (24 uren) en het eindproduct moet voordat het gebruikt kan worden, worden gedistilleerd. Het reactorvolume kan 2 000 gallons bedragen. Onverzadigde vetzuren hebben de neiging te polymeriseren bij hogere temperaturen, zodat het proces bij lagere temperaturen moet worden bedreven met als consequentie, dat de cyclustijd sterk toeneemt. ZnO of $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ worden als katalysator toegepast.

Primaire, secundaire en tertiaire amines kunnen uit het nitril worden gesynthetiseerd door selectieve hydrogenering.

3.6.7 Dimerisatie (Haase, 1989)

Momenteel is een range aan dimeervetzuren beschikbaar bestaande uit de volgende dimeerzuren: Het standaard type dimeerzuur dat bijbenadering 80% dimeer- en 20% trimeerzuren bevat, een gehydrogeneerde versie van het standaardtype, een geraffineerd dimeervetzuur dat uit 95% dimeer- en slechts 5% trimeerzuur bestaat en een nieuwe gehydrogeneerde 99% puur polymeer grade dimeerzuur.

De range aan dimeren wordt op de volgende wijze geproduceerd: de klei gekatalyseerde oligomerisatie van onverzadigde vetzuren levert een mengsel op van C36 dimeer vetzuren, C45 trimeer vetzuren en C18 monomere vetzuren (zowel vertakte als onvertakte). In een eerste zuiveringsstap worden de C18 monomere vetzuren verwijderd door vacuüm distillatie. Hierdoor wordt een standaard grade dimeer vetzuur verkregen met een dimeer/trimeer verhouding van ongeveer 80/20 en een monomere vetzuur gehalte van 2%.

Vanwege kleurverslechtering en gellering onder bepaalde omstandigheden is voor een aantal toepassingen de onverzadigdheid een ongewenste factor. Door hydrogenering wordt het gehalte aan onverzadigde groepen gereduceerd en een stabielere standaard dimeer verkregen. Voor polycondensaten met een medium tot hogere molecuulgewicht mag het C18 monomeer gehalte en C54 trimeer gehalte niet meer dan 0,1% bedragen. Dit kan worden bereikt door moleculaire distillatie, waarbij de C54 trimeer als residu achter blijft. Op deze wijze wordt een dimeergehalte van 95%-97% verkregen. Polymeer grade dimeren bezitten een difunctionaliteitsgehalte van 99%. Dit hoge difunctionaliteitsgehalte wordt verkregen door een combinatie van toepassing van een verfijnde scheidingstechniek en een efficiënte hydrogenatie.

3.7 Economische aspecten van de verwerking

De verdere beschrijving van de economische aspecten van de verwerking in de vetchemie zal aan de hand van de volgende indeling plaatsvinden:

1. Lange keten vetzuren.
2. Stikstof houdende vetzuren.
3. Vetalcoholen.
4. Esters.
5. Glycerine.

Per item zal worden aangegeven hoe groot de produktie c.q. consumptie van de produktgroep is, welke producenten in Europa en de Benelux actief zijn en voor welke toepassingen het produkt gebruikt wordt. Er zal

een onderscheid worden gemaakt tussen bedrijven die natuurlijke oliën en vetten verwerken en bedrijven die tallolie verwerken.

In tabel 3.3 is het totale gebruik van natuurlijke oliën in de Benelux aangegeven (inclusief food/feed toepassingen). De verwachte groei van het verbruik van natuurlijke oliën en vetten als grondstof voor de oleochemie in de Benelux bedraagt gemiddeld 1,5%.

In de categorie overig zijn alle andere plantaardige oliën opgenomen.

Tabel 3.3 Gebruik natuurlijke oliën in de Benelux

Oliën en vetten	1988	p)1993
	kT	
Palmolie	150	175
Palmkernelolie	85	100
Kokosolie	90	80
Talg	380	350
Overig	685	795
Totaal	1 390	1 500

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

3.7.1 Lange keten vetzuren

In tabel 3.4 wordt een overzicht gegeven van het verbruik van lange keten vetzuren (meer dan 18 C-atomen) in West-Europa (korte vz: 5 kT). Van de totale produktie van deze vetzuren wordt ongeveer 40% door de vetzuurproducent tot vetzuur derivaten verwerkt (figuur 3.12). De resterende 60 % wordt direct door de afnemer aangewend door bijvoorbeeld de zeepindustrie.

Tot de verzadigde vetzuren behoren talk, stearine zuur en palmitine zuur. Talk is met een aandeel van 75% de meest gebruikte bron. Het prijspeil van talk (11-90) ligt rond de € 15/lb.

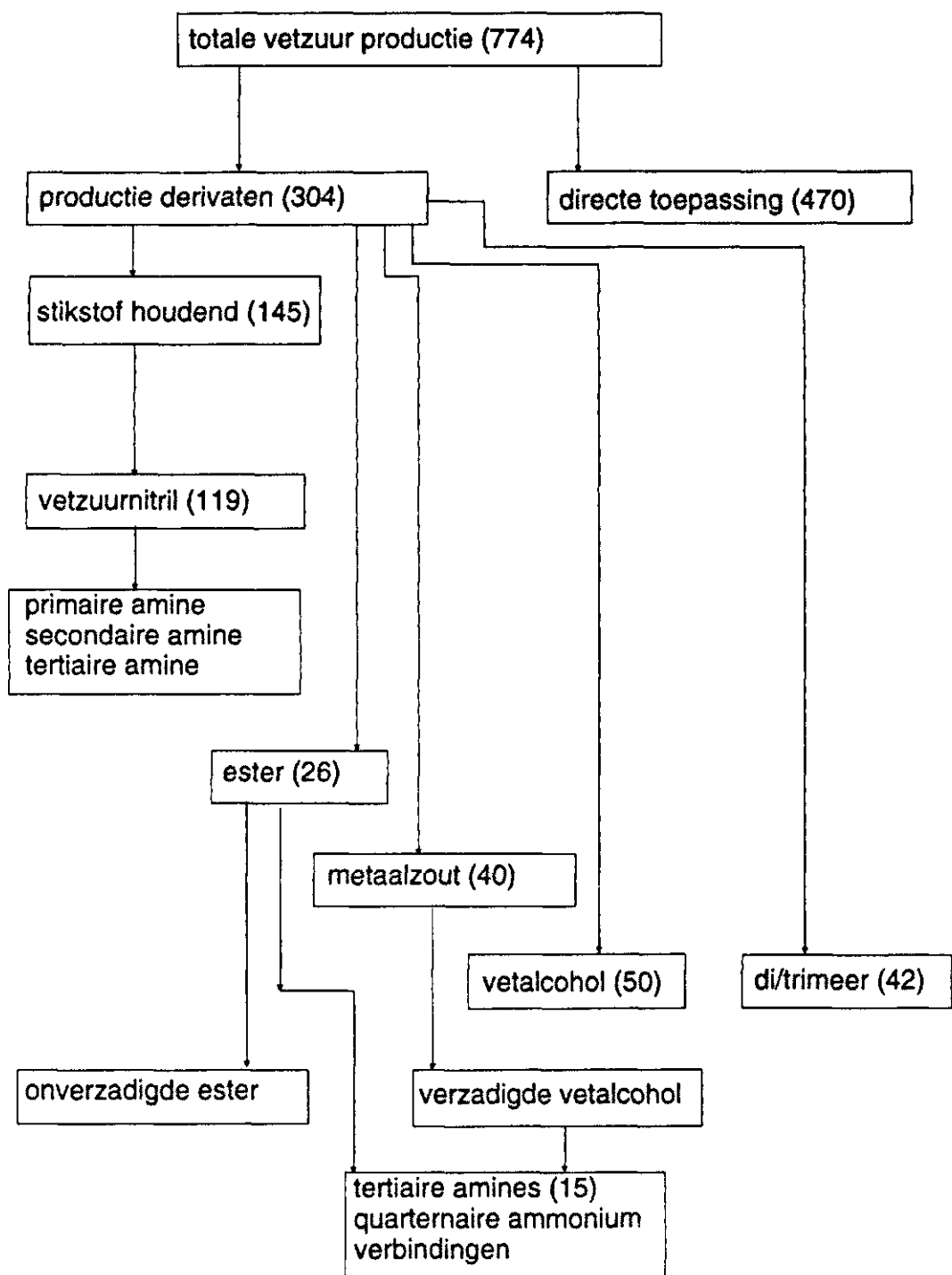
De belangrijkste toepassingsgebieden van verzadigde vetzuren zijn:

- zepen	215 kT
- plastics	15 kT
- emulsies	15 kT
- rubber	47 kT
- cosmetica	11 kT
- wasverzachters	43 kT

Tabel 3.4 Verbruik West-Europa lange keten vetzuren

Type vetzuur	Verbruik	
	1986	1991
	kT	
Verzadigd	442	454
Onverzadigd	54	63
Tallolie	97	107
Kokosolie-achtig	158	171
Overig	24	20
Totaal	775	815

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.



Figuur 3.12 Produktstroom van lange keten vetzuren (1986) in West-Europa (kT)

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

Groeimarkten zijn papier, alcoholen, anti-roest middelen, medicijnen, cosmetica en pesticiden. De sterkst groeiende categorie is die van de onverzadigde vetzuren.

N.B.: in tabel 3.4 wordt kokosolie en kokosolie-achtige vetzuren onder de categorie lange vetzuur ketens geclassificeerd!

Onverzadigde vetzuren zijn: oliezuur, sojaolie vetzuren, lijnolie vetzuren en castorolie vetzuren.

De industrie verwacht dat het verbruik van oliezuur in het totale verbruik van onverzadigde vetzuren het snelst zal toenemen. Onverzadigde vetzuren worden voor de volgende toepassingen gebruikt (1986):

- alkyd harsen	52kT
- dimeer/trimeer zuren	42kT
- metaalbewerkingsvloeistoffen	12kT
- zepen	10kT

Ongeveer 50% van de produktie van onverzadigde vetzuren wordt verwerkt tot vetzuur derivaten (zoals dimeer-zuren). Groeimarkten zijn synthetische smeermiddelen, cosmetica, chemische intermediaire produkten en medicijnen.

3.7.2 Stikstof houdende vetzuurderivaten

Deze categorie produkten vinden hoofdzakelijk toepassing in wasverzachters. In West-Europa werd in 1986 in totaal 146 000 ton stikstof houdende vetzuurderivaten geproduceerd. Het belangrijkste stikstofderivaat is de vetzuurnitril met 119 000 ton. Onder deze categorie vallen de volgende deelprodukten:

1. Alcohol-basis tertiaire amines. Minder dan 6 kT van deze produkten wordt uit natuurlijke vetalcoholen gemaakt. Totale Westeuropese capaciteit bedraagt 15 kT. In de Benelux werd in 1989 12 kT amines geproduceerd, waarvan zo'n 37% voor wasverzachters. Groeimarkten voor amines zijn cosmetica en biociden. De gemiddelde prijs (1988) is f 2,10/kg.

Tabel 3.5 Produktie enkele typen amiden, 1986, kT

Type amide	Produktie kT
Oleoamide	3
Erucamide	3
Stearamide	1
Behenamide	0,5
Overig	0,5

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

2. Amides. In tabel 3.5 staat aangegeven welke amides in West-Europa geproduceerd worden. Amides worden vooral gebruikt als additief bij de produktie van kunststoffen, ter verbetering van de oppervlakte-eigenschappen van bijvoorbeeld polyethyleen en polypropyleen. De al eerder genoemde bedrijven Unichema, Henkel en Croda zijn de belangrijkste producenten van deze amiden. De belangrijkste grondstoffen voor de stikstof houdende vetzuren produktie zijn: (tussen ()) het aandeel in het totale gebruik in %) talk (65), kokosolie (16), tallolie(6) en oliezuur (4). De belangrijkste toepassingen voor deze groep van vetzuur produkten zijn: wasverzachters (31), wasmiddelen (11), kunststoffen (7) en textielen (7).

3.7.3 Vetalcoholen

Ook bij de produktie van vetalcoholen kan de tweedeling gemaakt worden van vetalcoholen uit:

- vetalcoholen van natuurlijke oorsprong,
- vetalcoholen uit synthetische grondstoffen.

De Westeuropese produktiecapaciteit van vetalcoholen bedroeg ongeveer 400 kT, waarvan zo'n 250 kT vetalcoholen van natuurlijke oorsprong. Vetalcoholen worden voornamelijk gebruikt in de wasmiddelenindustrie en (in mindere mate) in de cosmetica industrie. Alleen bij levering aan de cosmetische industrie kan op specificatie geleverd worden; voor de andere toepassingen gaat het uitsluitend om bulkpartijen, waarbij vaak als enige eis geldt dat het vetalcohol van natuurlijke origine is. Zo wordt in toenemende mate het synthetische LAS en LAB vervangen door "natuurlijke" alcoholethoxylaten en alcohol sulfaten.

Vetalcoholen worden voor 95% omgezet tot derivaten, waarvan ongeveer 75% voor de produktie van surfactanten en 13-18% voor verdere chemische/technische doeleinden. De vetalcohol produktie vindt voor 8% haar toepassing in minerale oliën en 4% in cosmetische artikelen.

Synthetische alcoholen worden onder andere geproduceerd door: Shell, Exxon, Ethyl, Conoco, Condea, Ruhrchemie, BASF, Huels, ICI, PCUK, Mitsubishi Chemical, Nissan Chemical en Nippon Shokubai.

Producenten van alcoholen van natuurlijke oorsprong zijn onder andere: Proctor & Gamble, Henkel, Condea Chemie, Oleofina, Tenneco en Kao Soap.

De totale produktie in de Benelux in 1990 is ongeveer 55 kT. De cosmetische industrie wordt gezien als een groeimarkt. Prijzen variëren van € 38/lb voor C8-C10 vetalcoholen, via € 57/lb voor C12-C13 en C14-C15 vetalcoholen tot \$ 1,01/lb voor C16-C18 vetalcoholen (prijzen november 1990).

3.7.4 Esters

Esters van lange keten vetzuren kunnen zowel gebruikt worden in de voedingsindustrie en de chemische industrie. Producenten van esters zijn vaak gericht op één van deze twee markten. De Westeuropese ester produktie bedroeg 77 000 ton in 1986. De industrie verwacht een jaarlijkse groei van de produktie van ongeveer 3,5% per jaar. In tabel 3.6 is aangeven voor welke toepassingen esters worden gebruikt.

De verwachte groei van het gebruik van esters zal volgens de industrie voornamelijk plaatsvinden bij: (synthetische) smeermiddelen, medicijnen, pulp/papier, cosmetica en voeding. Ongeveer 40% van de geproduceerde esters zijn vetzuur monoglyceriden (monoesters). Als grondstof

Tabel 3.6 Toepassingen vetzuuresters West-Europa (kT) 1986

Toepassing	Verbruik
Voeding	40
Kosmetica	8
Smeermiddel	6
Textiel	5
Pulp/papier	3
Medicijnen	1
Overig	14
Totaal	77

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

voor de produktie van esters wordt voornamelijk stearinezuur gebruikt, gevolgd door oliezuur, palmetinezuur, myristinezuur (c 76/lb, 11/90), laurinezuur (c 65/lb 11/90) en kokosolie (c 37/lb 11/90).

In tabel 3.7 staat aangegeven voor welke produkten de vetzuur methyl-esters worden geproduceerd. De produktie in de Benelux van methyl esters is ongeveer 9% van de totale produktie van methyl esters in de EG.

Een nieuwe fabriek voor vetalcoholen in Gent (Henkel) betekent een additioneel afzetkanaal. Methyl esters concurreren direct met triglyceriden voor sommige toepassingen (zoals voor alkanolamides). De gemiddelde prijs in de Benelux bedraagt f 2,00/kg.

Tabel 3.7 Toepassing vetzuurmethyl esters 1989, kT

Toepassing	Produktie
Vetalcoholen	20
Alkanolamides	2
Esters	1
Smeermiddelen	1
Overig	1
Totaal	25

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

3.7.5 Glycerol

Glycerol komt vrij bij de splitsing van triglyceriden. Ongeveer 10-15 gew.% van de triglyceride bestaat uit glycerol. De totale EG produktie van glycerol bedraagt ongeveer 140 kT. In de Benelux werd ongeveer 13 kT. geproduceerd. Glycerol heeft een stabiele afzetmarkt; verdeeld over esters, medicijnen, synthetische polyols, cosmetische artikelen, voedsel, synthetische harsen en overig (tabel 3.8). De gemiddelde prijs van glyce-

Tabel 3.8 Wereld eindgebruikersmarkt voor glycerol

Markt segment	1987 consumptie '000 ton	% van totaal 1987	Groei snelheid %	2000 consumptie '000 ton
Farm/cos/toil	114	34	+3,3	165
Tabak	30	9	+1,1	34
Voeding	31	9	+2,4	42
Polyols	43	13	+2,5	58
Alkyds	44	13	-0,5	41
Cellulose	12	4	-3,7	7
Explosieven	7	2	-1,5	5
Overig	56	17	+1,3	67
Totaal	337	101	+1.5	419

Bron: Unichema.

rol bedraagt c 74-77/lb. (nov '90), waarbij de prijs voor synthetische glycerol c 1-2/lb hoger ligt dan voor natuurlijke glycerol.

Uit tabel 3.8 blijkt dat in de groep van farmaceutische-, cosmetische- en toiletartikelen mondiaal de belangrijkste eind-gebruikers markt ligt. Het is tevens de sterkste groeiemarkt. De belangrijkste concurreren-

de polyolen zijn: ethyleen glycol (wereld produktie (wp):7 400 000 ton)
(potentieel substitutie markt voor glycerol(psm) bedraagt: 75 000 ton),
propyleen glycol (wp: 1 450 000 ton) (psm: 290 000 ton), 1,4-butaandiol
(wp: 600 000 ton) (psm: nihil), pentaerythritol (wp: 350 000 ton)
(psm: 60 000 ton), sorbitol (wp: 900 000 ton) (psm: 355 000 ton).

4. TOEPASSINGSGEBIEDEN

4.1 Inleiding

In dit hoofdstuk zullen de toepassingsgebieden die in het kaderprogramma van het Nationale Oliën Programma genoemd zijn, nader belicht worden. Deze toepassingsgebieden zijn:

1. Coatings.
2. Detergenten.
3. Kosmetica.
4. Smeermiddelen.
5. Kunststofadditieven.
6. Overig, waaronder rubbers.
7. Geur- en smaakstoffen.

4.2 Coatings en resins (verven, inkten en harsen)

4.2.1 Algemeen

De verfindustrie is een van de traditionele afnemers van plantaardige oliën. Vooral lijnolie werd al vanaf de origine van industriële verven en lakken gebruikt als droger. Het tussen de overheid en industrie plan KoolWaterStoffen 2000 (KWS 2000) afgesloten convenant aangaande een reductie van 50% van het gebruik van organische oplosmiddelen door de verfindustrie, speelt een belangrijke rol bij de ontwikkeling van nieuwe, oplosmiddelen arme, verfsystemen. In paragraaf 4.1.2.6 zal nader ingegaan worden op de milieu-aspecten van coatings.

Bindmiddelen worden voor de volgende toepassingen gebruikt:

1. Oxidatief drogende bindmiddelen zoals in de bouw- en doe-het-zelf verven.
2. Geforceerde oxidatief drogende bindmiddelen zoals autoreparatieverven, machine verven, metaalindustrie zowel topcoats als primers.
3. Scheepslakken.
4. Beitsen voor inpregnering en bescherming van hout.
5. Bindmiddel voor drukinkten.
6. Als bindmiddel in combinatie met aminoformaldehyde harsen voor zeer harde, buiten bestendige topcoats onder andere automobielcoats.

De totale verfproductie in West-Europa bedraagt ongeveer 5 000 kT. Hiervan wordt ongeveer 250 kT in Nederland geproduceerd; waarvan 200 kT voor de binnenlandse markt. Qua omvang is de bouw- en doe-het-zelfmarkt de grootste. Op deze markt kunnen verven naar twee hoofdtypen ingedeeld worden: glanzende verven (70% tot. segment) en gematteerde verven. Plantaardige oliën worden in beide soorten gebruikt.

In tabel 4.1 staat de gemiddelde samenstelling van verven vermeld. Harsen zijn de meest gebruikte bindmiddelen (ongeveer 1,2 mT). Alkyden en polyamides uit plantaardige oliën zijn de meest voorkomende filmvormers (=bindmiddel). De grootste groep bindmiddelen zijn de alkyden (40%), die hoofdzakelijk in de bouwverven terecht komen (totale consumptie ongeveer 500 kT in West-Europa). Hiervoor wordt ongeveer 90 kT natuurlijke olie gebruikt en 65 kT vetzuren(-derivaten).

Tabel 4.1 Gemiddelde samenstelling verven

Component	Aandeel
Bindmiddel	40%
Oplosmiddelen	35-40%
Pigmenten	20-25%
Overig	0-5%

Tabel 4.2 Gebruik plantaardige oliën in de Westeuropese coatings industrie, 1986

Grondstof	Verbruik Kt
Oliën:	
lijn	45
saffloer	28
soja	8
castor	6
vis	3
Vetzuren:	
tallolie	45
synthetische vetzuren	7
kokos	3
lijn	3
soja	4
talg	3

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

De produktiekosten van verven bestaan bij benadering uit:	
- grondstofkosten	40%
- variabele produktiekosten (energie, arbeid etc.)	30%
- marketingkosten	22%
- winst voor belastingen	8%

In tabel 4.2 is aangegeven hoe hierbij de verdeling is over de verschillende grondstoffen. De verwachte groei bedraagt ongeveer 1,5% per jaar. Hierbij dient te worden opgemerkt, dat door de droogte in Noord-Amerika in 1988 en het daaruit voortvloeiende kleinere aanbod van lijnzaad in het verkoopjaar 1988/89, een deel van de lijnzaadmarkt verloren is aan substituten als soja(olie). Het aandeel lijnolie in het grondstofverbruik van de coatingsindustrie zal waarschijnlijk aanzienlijk lager liggen dan de cijfers van 1986 doen vermoeden.

4.2.2 Marktsegmenten

4.2.2.1 Schildersverven

1. Bioverven. Bioverven of natuurverven zijn olieverven met een gehalte aan oplosmiddelen dat veelal lager ligt dan 30 volumepercent. Nederlandse producenten van natuurverven zijn onder meer Agathos, Aquamarijn en Terra.

In natuurverven wordt gebruikt gemaakt van terpentine, terpentijn en citrusolie als oplosmiddel. Terpentine (white spirit) is een aardolie-derivaat; terpentijn wordt gewonnen uit pijnbomen en citrusolie is afkomstig uit de schillen van citrusvruchten.

2. High Solids alkydharsverven. Deze worden gemaakt van luchtdrogende alkydharsen die zowel een vrij nauwe molecuulgewichtsverdeling als een relatief laag gemiddeld molecuulgewicht hebben. Zij zijn niet opgelost in organische oplosmiddelen (zoals de traditionele alkydharsen) maar in reactieve verdunningsmiddelen. Het totale aandeel van de oplosmiddelen/ verdunningsmiddelen is ± 20 gewichtsprocent.
3. Waterverdunbare acrylaatlakken (latices). In deze al langer op de markt beschikbare verven loopt het aandeel oplosmiddelen uiteen van 2 tot 15 volumepercent.
4. Waterverdunbare hybridelakken. Deze bevatten zowel een acrylaatemulsie als een alkydharsemulsie. Het oplosmiddelgehalte loopt uiteen van 5 tot 10 volumepercent.
5. Watergedragen alkydharsemulsielakken. Deze nieuwe lakken worden gemaakt uit alkydharsemulsies met een goede hydrolyse-bestandheid. Het aandeel oplosmiddelen kan uiteenlopen van enkele procenten tot 10 volumepercent.

4.2.2.2 Autoreparatielakken

Drie basistypen lakken worden voor deze toepassing gebruikt, te weten:

- cellulospelakken;
- alkydharsen met een oliegehalte lager dan 50%;
- 2K-lakken op basis van hydroxyacrylaten en isocyanaten.

Voor alle drie typen verven geldt dat het gewichtaandeel oplosmiddelen hoog is én dat een reductie zoals in KWS 2000, is voorgesteld, technisch moeilijk realiseerbaar is.

4.2.2.3 Verf voor constructiestaal

Constructie-staal wordt door middel van epoxy coatings en epoxy-teer combinaties met polyamines met oplosmiddelarme c.q. oplosmiddelvrije producten geconserveerd. Andere gebruikte verftypen als chloorrubberverven en polyurethanverven zijn echter wel oplosmiddelrijk. Er zijn een beperkt aantal waterverdunbare verven op de markt, waarvan de omvang van het marktaandeel nog gering is.

4.2.2.4 Industrielakken

In tegenstelling tot het grootste segment van de verfmarkt, de schildersverven, zijn industrielakken een maatprodukt. De samenstelling van het maatprodukt is afhankelijk van de eisen die de gebruiker stelt aan de eigenschappen van de (gemoffelde of uitgeharde) laklaag, en aan eisen die voortvloeien uit de aard van de desbetreffende lakstraat en de gevolgde werkwijze. Het overgrote deel van deze verven is oplosmiddelrijk met uitzondering van de electroforetisch aangebrachte verven.

Alternatieve verven zijn:

1. Electrodepositieverven.
2. Watergedragen verven.
3. High solids harsen.
4. UV verhardende oplosmiddelarme of oplosmiddelvrije lakken.
5. Poederlakken.

Naast conserveringsprodukten als verven worden ook kunststof-laminaten gebruikt.

4.2.2.5 Meubellakken

Als meubellakken worden zowel blanke alkydhars-amino harsen in combinatie met nitrocellulose, kleurbeitsen, blanke 2K-polyurethaanlakken als gepigmenteerde 2K-polyurethaanlakken gebruikt. Afhankelijk van het segment in de meubelmarkt waarvoor het meubel bestemd is, kunnen bedrijven overschakelen op waterverdunbare beitsen en blanke 2K-polyurethaanlakken met lagere volumepercenten oplosmiddel voor meubelen in de onderste segmenten van de meubelmarkt. Voor de hogere segmenten van de markt, kan gewerkt worden met verfsystemen waarbij eerst een sealer op oplosmiddelbasis wordt aangebracht, waarna meerdere laklagen op waterverdunbare basis kunnen volgen.

Een probleem dat kan ontstaan bij het laatstgenoemde systeem, is dat de grondlaag niet volledig kan uitharden doordat het bindmiddel in de onderste laklaag gedeeltelijk wordt geabsorbeerd door de ondergrond, waardoor de wel uitgeharde lagen laagmoleculaire bestanddelen kunnen bevatten, die schadelijk voor de gezondheid zijn.

N.B.: De produktie van waterverdunbare verven vereist dat de bedrijven kunnen beschikken over roestvrijstalen produktiemiddelen. Nieuwe lakstraten moeten worden geïnstalleerd. Naast de bovengenoemde alternatieven voor oplosmiddel-rijke verven kunnen bedrijven er ook toe overgaan om plantaardige oliën met uitstekende droogeigenschappen te gebruiken, zonder dat dit gepaard gaat met negatieve eigenschappen. De interesses van het bedrijfsleven voor plantaardige oliën zijn in sterke mate gericht op onverzadigde vetzuren. Des te hoger de graad van onverzadigdheid, des te groter de interesses. Om bij coatings te worden toegepast is een hoog gehalte linolzuur gewenst. Ook linoleenzuur is waardevol, zij het dat de aanwezigheid alleen van linoleenzuur niet alles zegt; de plaats in de vetzuurketen en de eventuele aanwezigheid (en plaats) van reactieve groepen. Het aanbrengen van meer reactieve groepen in de vetzuurketens van plantaardige oliën kan een verbetering van de toepasbaarheid in de coating-industrie betekenen. De coating-industrie wordt overigens bij de samenstelling van haar verven sterk gestuurd door de verffabrikanten; zij kunnen specifieke eisen stellen met betrekking tot de samenstelling en de gebruikte grondstoffen.

De coating industrie betreft haar grondstoffen (veelal vetzuren en olie, die voor gebruik gemengd worden) op contractbasis van bedrijven die oliezaden verwerken (ruwe olie) of van producenten van oleochemische halffabrikaten. De belangrijkste Westeuropese producenten van alkydharsen en verf zijn:

Alkydharsen:

Akzo/Basf/Bayer/Bergviks/Cdf Chemie/Courtaulds/Coates Brothers/Croda/DSM Resins/Hoechst/Ici/Kemira/Krems Chemie/Montedison/Petrofina/Reichhold.

Verven:

Reichhold/Ferro/Cie des Vernis/Valentine/Inmont/Akzo/Hoechst/Basf/Bayer/DR. Kurt Herberts/Grace/Sigma (Petrofina)/Degussa/Inmont/Ivis/Montedison/Courtaulds/International Paints/Croda/Hoechst/Ici/Barnices.

4.2.2.6 Milieu-aspecten coatings

Gezien de discussie die op dit moment speelt in de bouwwereld over de milieuvriendelijkheid van bouwmaterialen, wordt in deze paragraaf nader ingegaan op de discussie en de mogelijke uitwerking voor de verfindustrie.

In West-Europa worden ongeveer 500 kT alkydharsen geproduceerd, die voornamelijk in bouwverven terecht komen. De basis voor alkyden wordt gevormd door oliën en vetzuurmengsels. De tweede categorie bouwverven wordt gevormd door de latices. Latex-verven worden gemaakt met behulp van acrylaten en vinylen. Voor beide categorieën verven gelden dat er bij de sa-

menstelling ervan gebruik wordt gemaakt van (organische) oplosmiddelen. Naarmate er minder plantaardige oliën in de verven zit, is er meer oplosmiddel nodig om de verf te laten drogen. Het meest gebruikte oplosmiddel is terpentijn. Door de graduele verdamping van het oplosmiddel krijgt de verf de kans om mooi strak uit te drogen. Naast terpentijn kunnen ook co-solventen worden toegepast en versnellers van het polymerisatieproces (vormen van het netwerk). Hiervoor wordt onder meer gebruik gemaakt van metaalzouten van nafteenzuur en plantaardige oliën. Surfactanten worden gebruikt bij de bereiding van latices.

Bij latices wordt gebruik gemaakt van water als oplosmiddel. De bindmiddeldeeltjes zijn gesuspendeerd in het water. Bij het drogen moeten de verfbolletjes vervloeien om een strak oppervlakte te vormen. Problemen met latices zijn de geringe strijkvastigheid en de grotere gevoeligheid voor vuil en krassen dan alkydharsen. De droogtijd - en dus de verwerkingstijd - is bij latices in het algemeen kort, zodat weinig vervloeiing optreedt, en grote hoogglans oppervlakten niet te bereiken zijn.

Koolwaterstoffen 2000

In Nederland heeft de overheid het streven om de emissie van vluchtige organische stoffen (VOS) in de periode 1981-2000 te reduceren met 50 procent. Deze doelstelling - ook bekend onder de naam KWS 2000 - moet middels een convenant met de industrie gerealiseerd worden.

Reductie van organische oplosmiddelen betekend dat de industrie nieuwe verfsystemen moet ontwikkelen (nieuwe bindmiddelen en nieuwe hulpstoffen maar ook andere voorbehandelingsmethoden van de ondergrond). Zo werkt bij DSM de divisie harsen aan een nieuwe methode om vuren- en grenhout te verduurzamen, zonder dat daarbij een hars met organische oplosmiddel gebruikt moet worden. De al bekende harsen op waterbasis, zonder oplosmiddelen (polymeerdispersies), zijn gemodificeerd tot een alkyd-emulsie, een in water geëmulgeerde alkydhars, met deeltjes van 0,4 microgram. De droging kan verbeterd worden door de alkydharsemulsie te combineren met een daarvoor geschikte acrylaatemulsie.

4.3 Wasmiddelen: detergenten

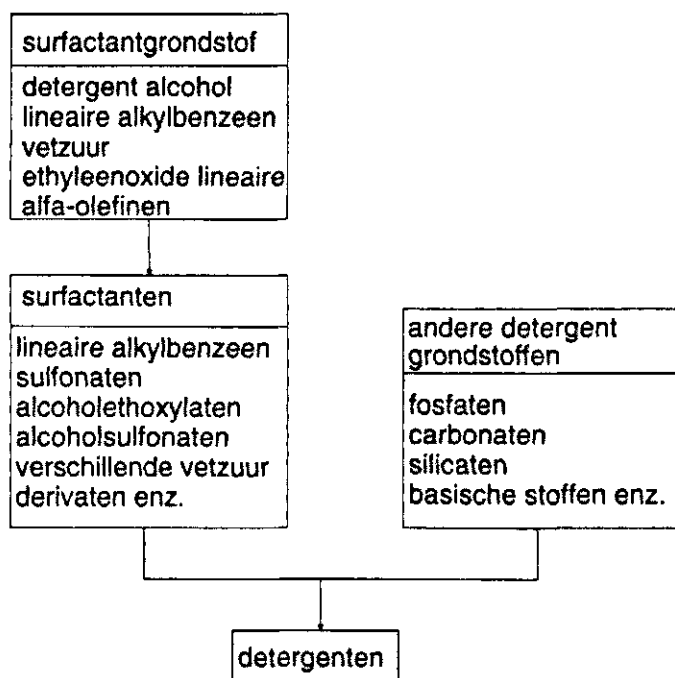
4.3.1 Algemeen

Hoewel het woord detergent vaak wordt verwisseld met het woord surfactant is er een duidelijk onderscheid. Met detergent wordt bedoeld een formulering (samenstelling) van verschillende chemicaliën speciaal ontwikkeld voor bepaalde schoonmaakdoeleinden waarvan een of meerdere componenten een surfactant is. Naast de surfactanten komen andere detergent componenten voor die het schoonmaakproces ondersteunen door bijvoorbeeld het wegvangen van hardwaterionen (fosfaten en carbonaten), schuimregulatoren, enz. In figuur 4.1 wordt de relatie weergegeven tussen de detergentcomponenten.

Surfactanten worden in een brede categorie produkten toegepast; van textiel-wasmiddelen tot zogenaamd enhanced oil recovery, waar bij olie-winning het water en de olie van elkaar gescheiden worden. De grootste sub-categorie zijn de was- en schoonmaakmiddelen voor huishoudelijk gebruik. De produktgroep wasmiddelen bestaat uit de volgende onderdelen:

- Wasmiddelen voor kleding (de heavy duty/light duty detergents).
- Wasverzachters.
- Schoonmaakmiddelen.
- Afwasmiddelen.

Van de detergentia zijn de heavy duty wasmiddelen qua omvang de grootste groep. Derhalve zullen zij als uitgangspunt voor het onderzoek dienen. Desalniettemin zal ook de sub-categorie industriële reinigingsmiddelen besproken worden.



Figuur 4.1 Relatie tussen detergent componenten

4.3.2 Textiel-wasmiddelen

In het gebruik van wasmiddelen in West-Europa zijn een viertal belangrijke ontwikkelingen waar te nemen, te weten:

1. Substitutie van waspoeder door vloeibare wasmiddelen.
 2. Wasmiddelen worden steeds geconcentreerder.
 3. Vervanging van de fosfaten.
 4. Individueel gebruik van wascomponenten.
1. Het gebruik van vloeibare wasmiddelen is een gevolg van het wassen bij lagere temperaturen, het minder vuil wassen, de convenience en de energie bewuster kortere wasprogramma's. Het marktaandeel voor de vloeibare wasmiddelen is momenteel ongeveer 5-10%. Oppervlakte-actieve stoffen (surfactanten of wasactieve-stoffen) op alcohol basis zijn zeer geschikt voor vloeibare wasmiddelen. Ook zetmeel kan als basis dienen voor wasactieve stoffen. De grondstoffenmarkt voor wasactieve stoffen biedt enerzijds door zijn omvang en anderzijds door de behoefte aan organische, bio-afbreekbare stoffen mogelijkheden voor agrarische grondstoffen.
 2. Nederland verkeert voor wat betreft het gebruik van geconcentreerde waspoeder in een uitzonderingspositie; 32% van alle waspoeder zijn geconcentreerd. In Europa is het gemiddelde 3-4%. Geconcentreerde middelen worden algemeen als een logische stap in de verdere positionering van het produkt wasmiddel gezien.
 3. In 1985 was in West-Europa slechts 0,6% van de wasmiddelen fosfaat vrij. Om de steeds verdergaande eutrofiëring tegen te gaan is onder invloed milieu-maatregelen het aandeel van de fosfaat vrije/arme wasmiddelen de laatste jaren echter zeer sterk gestegen.
 4. Uit milieu-overwegingen zal men in de toekomst ertoe overgaan de diverse wascomponenten bestemd voor het bleken en het enzymatische be-

handelen in individuele verpakkingen aan te bieden in plaats van een samengesteld produkt.

N.B.: Voornoemde ontwikkeling is primair van toepassing op de Westeuropese markt. Gegevens uit de VS kunnen door de andere manier van wassen daar niet zonder meer getransporteerd worden naar de Europese situatie.

In Nederland worden geen fosfaten meer gebruikt bij de samenstelling van de wasmiddelen. De in het overzicht genoemde fosfaat vervangers als NTA, EDTA en NAS zijn al geruime tijd in gebruik bij bijna alle fabrikanten van wasmiddelen, zei het niet in alle merken die op de markt gebracht worden. Aan enkele van de fosfaat vervangers kleven milieu problemen. Zo werd van NTA - de meest gebruikte vervangers - geclaimd dat die stof ook nadat zij weer in het oppervlakte water terug kwam, door zou gaan met haar oplossend vermogen en zo metalen, die voorheen in het slib lagen opgeslagen, weer actief in het milieu brengt. Onderzoek heeft echter uitgewezen dat NTA voor 90% wordt afgebroken in een normale zuiveringsinstallatie met beluchte bassins. EDTA behoudt in het watermilieu evenals NTA het metaalion complexerend vermogen maar is in tegenstelling tot NTA niet biologisch afbreekbaar. Polyacrylaten en sommige dicarbonzuren zijn veel moeilijker afbreekbaar; NAS is biologisch volstrekt onschadelijk maar geeft wel veel meer slib bij de zuiveringsinstallaties en citroenzuur is sterk corrosief, dus een aanpassing van de wasmachine is dan gewenst.

Naast fosfaat-vervangers bevatten de huidige generaties wasmiddelen nog meer natuur-onvriendelijke stoffen. Wasverzachters bevatten als actieve component zogenaamde quarternaire ammonium verbindingen. Deze hebben de neiging zich op te hopen in het rivier- of rioolslib. Dit zou kunnen oplopen tot zo'n 1 400mg/kg. Ook de optische witmakers zijn biologisch slecht afbreekbaar. Een groter probleem vormt de aanwezigheid van natriumsulfaat in wasmiddelen wat gebruikt wordt om het strooien van het waspoeder te vergemakkelijken. De hoeveelheid varieert van 130 tot 410 gram per kg. waspoeder.

4.3.3 Grondstofverbruik wasmiddelenindustrie

Het gebruik van agrarische grondstoffen in de was- en reinigingsmiddelen industrie staat in tabel 4.2 aangegeven.

De daling in de waarde van het verbruik van plantaardige oliën en dierlijke vetten in 1986 ten opzichte van 1985 wordt veroorzaakt door een daling van de prijs met 40-50%. De hoeveelheden zijn vrijwel constant gebleven (plantaardige oliën: 5,4 kT; dierlijke vetten 21,5 kT; cijfers CBS, 1987).

Tabel 4.2 Verbruik agrarische grondstoffen in de wasmiddelenindustrie (miljoen gulden)

Grondstof	Jaar				
	1982	1983	1984	1985	1986
Oliën en vetten:					
plantaardig	14,1	14,9	16,6	11,3	6,8
dierlijk	18,6	16,2	24,5	27,3	21,5
Totaal	32,7	31,1	41,1	38,6	28,3

Bron: Produktiestatistiek zeep-, was-, reinigingsmiddelen-, parfumerie- en cosmetica industrie, 1984-1985, CBS 1987.

Voor de produktie van waspoeders worden vetzuren gebruikt zodat een deel van de input van plantaardige/ dierlijke oliën van de wasmiddelen-industrie naar de oleochemie is verschoven. De verschuiving in de markt van poederwasmiddelen naar geconcentreerde poeders én vloeibare wasmiddelen heeft gevolgen voor de gemiddelde samenstelling van de produkten. Naar alle waarschijnlijkheid zal het aandeel wasactieve stoffen -surfactanten of oppervlakte actieve stoffen toenemen. Dit heeft (positieve) gevolgen voor de inzet van plantaardige oliën als grondstof. Een voorbeeld van een volledig biologisch afbreekbare surfactant zijn sucrose-esters.

4.3.3.1 Surfactanten

In de formuleringen van detergenten worden een groot aantal surfactanten verwerkt. In combinatie met additieven leveren de surfactanten uiteindelijk detergenten met specifieke eigenschappen. Momenteel zijn er een groot aantal commodity surfactants beschikbaar: zeep (natrium/kalium vetzuren) lineaire alkyl sulfonaten, lignosulfaten, alkoholsulfaten, alcoholethersulfaten, lineairealcoholethoxylaten en alkylphenolethoxylaten. Ook zijn er een aantal surfactanten bekend voor speciale doeleinden bijvoorbeeld sucroseesters. Sucroseesters worden niet toegepast in detergenten.

Sucrose esters zijn stoffen bestaande uit een vetzuurdeel, dat het hydrophobe molecuul-staart levert, en een sucrosedeel, dat de hydrofiële kop van de stof vormt. De lengte van de "staart" van de sucrose ester zorgt ook voor de beperking van de keuze van de lengte van het molecuul, omdat lange ketens - zoals bij C18-C22 vetzuren - problemen met de oplosbaarheid geven. Deze combinatie geeft oppervlakte actieve eigenschappen aan het sucrose ester. Het produktieproces van ruwe sucrose esters is relatief eenvoudig. De gebruikte vetzuren moeten echter een ketenlengte van C12-C16 hebben. Dit betekent dat hiervoor kokosolie of kernelvet gebruikt worden. Het is op voorhand nog niet geheel duidelijk of de esterificatie ook met melasse uitgevoerd kan worden. Tevens zijn er problemen met betrekking tot de raffinage van de ruwe sucrose esters tot zuivere sucrose mono-, di-, tri- en polyesters. Sucrose esters worden in zuivere vorm slechts toegepast in cosmetica en voedingsmiddelen niet in detergenten.

De industrie verwacht voor de hele surfactanten-markt een groei van zo'n 1,5%; de grootste groei wordt verwacht van de kationische surfactanten.

Henkel verwacht veel van de APG (Alkyl Poly Glycoside) surfactanten, die bestaan uit een combinatie van zetmeel en een vetalcohol. APG bestaat voor 60% van het gewicht uit (aardappel)zetmeel. Het is nonionisch en volgens Henkel beter oplosbaar dan een alcohol-ether. Als vervolg op de te bouwen fabriek in de VS, wordt overwogen om in 1991 ook in West-Europa een fabriek voor APG te bouwen. Henkel's APG wordt naast textiele wasmiddelen ook toegepast in schuimende typen huid reinigingsprodukten.

In tabel 4.3 staat aangegeven het verbruik aan surfactanten in 1989 in de Benelux. Tot een aantal jaren geleden werd alleen gebruik gemaakt van natrium zouten van C12-C18 vetzuren als anti-schuim-middel. Bij een gemiddeld aandeel van 3% en een markt van 3 miljoen ton in West-Europa

Tabel 4.3 Verbruik surfactanten in de Benelux, 1989, kT

Surfactant	Verbruik
Anionisch	91
Nonionisch	53
Kationisch	16
Overig	13
Totaal	173

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

(1986), betekent dit een verbruik van ongeveer 80 kT. In handwasmiddelen worden vooral vetzuur alkaloamides gebruikt. Deze produkten zijn veelal uitgegaan van (hoofdzakelijk) kokosolie, laurinezuur en myristinezuur. Gezien de totale consumptie van zo'n 900 kT, betekent dit een verbruik van 20 kT.

4.3.4 Zeep

Ofschoon (hand)zeep als een apart toepassingsgebied kan worden onderscheiden, wordt het desalniettemin toch onder de categorie detergenten behandeld, gezien de vele raakvlakken tussen de produkten.

In tabel 4.4 is de hoeveelheid verbruikte vetzuren voor de Westeuropese zeepproductie in 1986 weergegeven.

Tabel 4.4 Aandeel vetzuren in Westeuropese zeepproductie, 1986 (kT)

Olie en vetzuren	Verbruik
Olie:	
talg	550
kokos	50
palmkernel	65
overig	10
Vetzuren:	
talg	215
kokosolie	80
oliezuur	30
tallolie	10
overig	10
Totaal	1 020

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

De produktie van zepen was in 1986 ongeveer 1 200 kT. De verwachting is dat de produktie van zeep in de jaren na 1986 enigszins zal teruglopen. Het verbruik van zeep is sterk gekoppeld aan demografische ontwikkelingen.

Naast huishoud- en toiletzeep wordt tevens een groep van industriële zepen onderscheiden. Deze categorie wordt in de statistieken opgenomen onder de rubriek "overig" zodat een precies aandeel niet te geven is.

4.3.5 Industriële reinigingsmiddelen

Het is moeilijk om op basis van literatuurgegevens het segment van de industriële reinigingsmiddelen nader toe te lichten. De geschatte omvang van het verbruik van oleochemicaliën in 1986 is 10 kT. Hierbij zijn het vooral quarternaireamoniumzouten (quats) (3,5 kT), sorbitanesters (2,5 kT) en alkanoamiden (2 kT) die gebruikt worden bij de samenstelling van deze reinigingsmiddelen.

4.3.6 De marktomvang voor detergentia in Europa

De geschatte totale marktomvang voor detergentia in Europa is f 16 miljard, wat overeenkomt met ongeveer 27% van de omvang van de totale wereldmarkt. De markt is als volgt opgedeeld:

- 63% wasmiddelen (ongeveer 3 140 000 ton);
- 10% wasverzachter;

- 11% schoonmaakmiddelen;
- 16% afwasmiddelen.

De algemene schatting van de markt is; een reële jaarlijkse groei van 1-2%. De belangrijkste ondernemingen zijn (marktaandeel in %): Proctor & Gamble (28%), Unilever (24%), Henkel (15%), Colgate (5%) en overigen (28%).

4.3.6.1 Marktstructuur algemeen

De mate van integratie binnen de branche loopt ver uiteen. Zo is P&G de producent van zowel zeep, vetzuren, vetalcoholen als eindprodukten. Dit geldt tevens voor Unilever (zij produceren geen vetalcoholen). Henkel produceert ook de builders - de fosfaten - in eigen beheer.

Shell is een van de leveranciers van synthetische grondstoffen en levert onder andere LAB, EO en alcoholen. In Nederland zijn in totaal 18 bedrijven actief in de zeep-was-en reinigingsmiddelen industrie, met een personeelsbestand van 2628 mensen (cijfers 1985).

In 1983 waren deze cijfers respectievelijk 19 en 2 499. De totale omzet van de sector in Nederland bedroeg in 1983 f 795,3 miljoen; in 1985 was dit gestegen tot f 933,9 miljoen. Deze stijging werd echter veroorzaakt door een stijging in de totale verbruikswaarde van f 563,6 miljoen tot f 709,8 miljoen ten gevolge van een stijging in de verbruikte grondstoffen, betaalde loondiensten en dergelijke. Grond- en hulpstoffen bedroegen in 1985 44,4% van de totale kosten. In 1983 was dit 40,2%. Deze cijfers gelden echter voor de gehele was-en reinigingsmiddelen industrie. Voor de bulk (waspoeders) gelden andere cijfers; het aandeel van de grondstofkosten in de totale produktie kosten wordt hoger ingeschat en tevens speelt de post energie een belangrijker rol. Tenslotte spelen verpakkingskosten en reclame kosten een belangrijke rol. De markt voor wasmiddelen is immers sterk concurrerend.

Een belangrijke toegangsbarrière tot de markt voor wasmiddelen vormt naast de vereiste grote know how, het ontwikkelingspotentieel dat van een onderneming binnen deze branche wordt gevraagd. De vereiste know is aanwezig bij de petrochemie en de fosfaatindustrie die het grootste deel van de grondstoffen leveren. Zij kennen de markt voor de produkten goed en houden zich op de hoogte van de verlangens en eisen die bij hun afnemers spelen. De wasmiddel industrie is onderworpen aan strenge eisen met betrekking tot de samenstelling (onder andere toxiciteit) van hun produkten. Naast een aantal eisen aangaande de classificatie/verpakking/etikettering van de produkten is er tevens een zogenaamde notificatie beleid. Dit houdt in dat bij een nieuw produkt een dossier overhandigd dient te worden waarin uitgebreid beschreven wordt welk onderzoek op bijvoorbeeld toxicologisch gebied is verricht bij de gebruikte stoffen. N.B.: er is in de EG en in NL geen wetgeving op het gebied van de samenstelling van het produkt; de EG kent echter wel de Gevaarlijke Preparaten richtlijn.

Een volgende toetredingsbarrière vormt de mate van volwassenheid van de branche. Produkt- en concurrentieverhoudingen zijn verscherpt.

4.4 Kosmetica

De cosmetische industrie is door de aard van haar produkten een belangrijke afnemer van plantaardige oliën en vetten. Niet zozeer door de omvang van de produktie, maar wel door de hoge mate van toegevoegde waarde die op cosmetische produkten uit de markt gehaald kan worden. Een algemene trend op de consumenten markt is dat natuurlijke bestanddelen in cosmetische artikelen (onder andere de huidverzorging-produkten) steeds hoger gewaardeerd worden (green wave).

Zoals ook al in de inleiding van dit rapport is geconstateerd, biedt de cosmetica zowel vanuit deze vraagstimulans als vanuit een aanbod/produktietechnische kant uitstekende aanknopingspunten voor de bijzondere inhoudsstoffen van de gewassen van het Nationale Oliën Programma.

In tabel 3.6 staat aangegeven hoe groot het verbruik van vetzuren voor de cosmetische industrie was in 1986. Overigens worden tot de cosmetische industrie ook die bedrijven gerekend die de halffabrikaten aanleveren (zoals Unichema). Uit het volume potentieel kan worden afgeleid, dat deze zeer gering ten opzichte van bijvoorbeeld de detergents (tabel 4.5).

Tabel 4.5 Verbruik vetzuren voor cosmetische produkten, 1986 (kT) in West-Europa

Vetzuur/toepassing	Verbruik		
	direct	ester	amine
Stearinezuur	8	1	
Laurinezuur		1	2
Palmitinezuur		2	
Myristinezuur		1	1
Oliezuur	1		
Kokosolievetzuren	1		2
Totaal		20	

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

De groei in verbruik van plantaardige oliën als grondstof voor cosmetica wordt door de industrie zelf geschat op 4% op jaarbasis. Als rekening wordt gehouden met een doorzettende trend naar natuurlijke produkten, zal het groeicijfer de 4% ruim voorbijgaan. Croda Inc. gebruikt geethoxileerde plantaardige oliën (palmkernelolie, almondolie en maïsolie) als emulgator in huidverzorgingsprodukten. De emulgator vermindert de nadelige effecten van de gebruikte anionische surfactanten in de produkten. Ook tal van bijzondere oliën als avocado olie en dergelijke worden voor deze toepassingen gebruikt. Estee Lauder heeft een zogenaamde Origins Natural resources afdeling in haar bedrijf opgezet, teneinde alle op milieuvriendelijkheid van de produkten betrekking hebbende zaken onder een dak te brengen. In het streven naar het gebruik van natuurlijke produkten wordt afstand genomen van dierlijke produkten (en dierproeven). Plantaardige grondstoffen, mede door hun vaak goede oplossend vermogen in water - het belangrijkste niet-functionele onderdeel van cosmetische artikelen - scoren dus hoog op de verlanglijst van de cosmetica-producenten. Naast water, emulgatoren en componenten uit plantaardig materiaal, wordt bij de samenstelling van cosmetica onder meer gebruik gemaakt van surfactanten, verfstoffen, glansstoffen, conserveringsmiddelen, anti-oxidantia, parfums, etc.

De belangrijkste producenten van cosmetische artikelen zijn: Estee lauder/l'Oreal/Beiersdorf/Beecham/Charles of the Ritz/Clarins/bdf/nivea/Helena/Rubenstein/Lancome/Orlane/Revon/Proctor & Gamble/Richardson/Wella/Johnson & Johnson/Avon/Henkel/Elisabeth Arden/Colgate Palmolive/Unilever/Gillette/Albright & Johnson/Warner Lambert/Pfizer/Paterson.

4.5 Smeermiddelen

4.5.1 Algemeen

De meeste smeermiddelen zijn samengesteld uit een basisvloeistof en een of meerdere additieven ook wel "dopes" genoemd. Een smeermiddel bestaat in het algemeen voor 80-95% uit de basisvloeistof en voor 5-20% uit additieven. Tot de basisvloeistoffen behoren; minerale olie, synthetische

koolwaterstoffen (poly-alfa olefinen (pao's)), synthetische esters of plantaardige olie (raapolie). Tot de "synthetische esters" behoren, de esters verkregen na verestering van een plantaardig vetzuur met een synthetische alcohol. Van de totale markt aan smeermiddelen bestaat circa 98% van de gebruikte basisvloeistof uit een minerale olie; in 1 à 2% uit synthetische esters.

De gewone minerale olie komt direct uit de raffinaderijen en wordt vervolgens in de blending direct tot een eindprodukt (smeermiddel) verwerkt. Smeermiddelen worden voor het grootste deel samengesteld bij de multi-nationals, zoals Shell, Esso, Mobil enz. Een aparte positie neemt de britse onderneming Castrol in, die zich uitsluitend met de produktie van smeermiddelen bezighoudt, de anderen leveren ook brandstoffen, oplosmiddelen enz. Tenslotte is er een aantal min of meer zelfstandige blenders die "under buyers' label" smeerolie maken, in een aantal gevallen doen zij dit ook voor de multi-nationals.

De smeermiddelenindustrie heeft, evenals bijvoorbeeld de wasmid-
lenindustrie, ten behoeve van het onderzoek naar de toepassing van biolo-
gisch afbreekbare grondstoffen een groeiende behoefte aan R&D geld.

Er bestaan wezenlijke verschillen tussen de fysische, chemische en biologische eigenschappen (figuur 4.3) van a) minerale olie, b) synthetische koolwaterstoffen, gemaakt van minerale grondstoffen en c) plantaardige olie d) synthetische esters. De minerale oliën zijn dankzij hun specifieke eigenschappen zeer geschikt voor smeermiddelen vooral door de goede houdbaarheid en de stabiliteit. De synthetische koolwaterstoffen zijn betreffende de houdbaarheid, stabiliteit bij hoge temperatuur, geringe neiging tot verdampen en het zeer lage stolpunt te beschouwen als een verbetering van de normale minerale olie. De plantaardige oliën hebben sterk afwijkende eigenschappen ten opzichte van de minerale oliën. Nadelig zijn de beperkte opslagbestendigheid en de lagere bestandheid tegen oxydatie. Ze worden vooral toegepast wanneer de biologische afbreekbaarheid een "must" is. Dit zijn toepassingen in smeersystemen zoals de centrale smering bij vrachtauto's, kettingzaag, motorboot en hydraulische systemen in de bosbouw. De kettingzaagolie bestaat vaak uit raapolie waaraan verdickers en/of "tackyfiërs" zijn toegevoegd, die de hechting verbeteren en derhalve afslijngen verminderen. Ter verbetering van de houdbaarheid wordt soms ook een anti-oxidant toegevoegd. Onder de druk van de gestelde milieumaatregelen door de overheid, worden de natuurlijke oliën steeds meer ingezet in de bosbouw en recreatie omdat zij biologisch afbreekbaar zijn. Na beproeving van de biologisch afbreekbare oliën ontvangen ze als kenmerk een kwaliteitszegel; "de Blauwe Engel". Naast de eerder genoemde natuurlijke esters zijn ook synthetische esters goed bruikbaar voor smeermiddelen. Hun oxidatie gevoeligheid is minder dan de natuurlijke esters. De synthetische esters zijn minder gevoelig voor oxidatie en kunnen daarom onder andere voor de fabricage van smeer-

Eigenschap/ basisvloeistof	Minerale olie	Synthetische koolwater- stoffen	Synthetische esters	Plantaar- dige olie
Stabiliteit	++	+++	+	-
Biologische Afbreekbaarheid	-	--	++/+++ *)	+++

Figuur 4.3 Eigenschappen smeermiddelen met betrekking tot basisvloeistof
Bron: persoonlijke mededeling Unichema.

*) Afhankelijk van de samenstelling van de synthetische ester.

positief: +

negatief: -.

olie voor 2-takmotoren ingezet worden, bijvoorbeeld in de watersport (boten) en in de bosbouw (zagen).

De smeerolieprijs wordt in hoofdzaak bepaald door de prijs van de basisvloeistof. In 1991 lagen de prijsverhoudingen (per liter) van de bovengenoemde oliën als volgt: voor minerale olie f 0,50, synthetische koolwaterstoffen f 3.50, plantaardige oliën tussen f 1.00 en f 1.50 en voor synthetische esters tussen f 4.00 en f 6.00.

4.5.2 Marktomvang

Door de grote concurrentie en de overcapaciteit bij de raffinage van ruwe oliën, zijn de winstmarges op de produktie van halffabrikaten volgens de industrie klein. Dit geldt eveneens voor de produktie van eindprodukten als smeermiddelen. De Westeuropese smeermiddelenindustrie verwerkt per jaar ongeveer 5 000 kT olie; waarvan zo'n 1% op basis van synthetische esters.

De Westeuropese smeermiddelen produktie kan onderverdeeld worden in de volgende categorieën (1991):

- Automotive 2 500 kT
- Industrie 2 000 kT
- Scheepvaart 300 kT
- Vliegtuigen 10 kT

De markt voor smeeroliën voor verbrandingsmotoren in Nederland bedraagt zo'n 200 kT/j. Dit is ongeveer 250 000 000 liter. De volgende samenstellingen van basisolie voor smeerolie voor verbrandingsmotoren (carter olie) zijn op de markt:

- 20% synthetische esters, 80% synthetische koolwaterstoffen (pao's);
- 80% minerale olie, 15-20% synthetische ester;
- 80% minerale olie, 5-10% synthetische koolwaterstof en 0-10% synthetische esters;
- 100% minerale oliën;
- 100% synthetische koolwaterstoffen.

In tabel 4.6 staat voor West-Europa het gebruik van (vet)zuren voor synthetische smeermiddelen in 1986.

Tabel 4.6 Verbruik West-Europa van vetzuren in synthetische smeermiddelen

Type vetzuur	Verbruik kT
Langketenige vetzuren van natuurlijke oorsprong	10
Kortketenige vetzuren van natuurlijke oorsprong	3
Afgeleide zuren van natuurlijke oorsprong	3
Totaal	16

Bron: Persoonlijke mededeling Unichema.

Smeermiddelen worden naast de verbrandingsmotoren ook voor de volgende doeleinden gebruikt: straalmotoren, tandwielkasten, hydraulica en in de metaalbewerking. De volumina van de verschillende deelmarkten zijn:

- straalmotorolie (gasturbine motoren): 8 kT. Hiervan wordt ongeveer 6 kT geïmporteerd uit de VS. Van de lokale produktie, ongeveer 2 kT, is ongeveer 90% gebaseerd op polyolen en de resterende 10% is gebaseerd op diesters.

Unichema, Ciba-Geigy en Nyco zijn de producenten van de synthetische esters (halffabrikaten). Shell, Castrol, Exxon, Henkel en Akzo zijn de belangrijke producenten van de smeeroliën (de eindprodukten).

Vooraf in de categorie overige toepassingen zitten produktgroepen die als potentieel afzetgebied elders in Europa sterk in de belangstelling staan. Vooraf kettingzaag-olie en hydraulische olie staan in de picture. Zo heeft in Zweden plantaardige olie als grondstof voor kettingzaag-smeerolie al een marktaandeel van 20-30% (ongeveer 3 kT). De Zweedse markt voor hydraulische olie is ongeveer 40-45 kT/jaar, waarvan 10-12 kT voor gebruik in de bosbouw. Twee lokale Zweedse producenten voor hydraulische olie zijn Karlshamn en Nynäs. Daarnaast heeft onder andere Castrol kettingzaagolie op basis van raapolie op de Zweedse markt. Ook is in 1990 een "natuurlijke" hydraulische olie uit raapolie op deze markt gebracht.

4.6 Kunststofadditieven

Kunststofadditieven omvatten een groot aantal functionele produktgroepen, waarin elk een breed scala aan verbindingen zitten, die gemeen hebben dat ze gebruikt worden zowel als hulpmiddel bij de verwerking van plastics (kunststoffen), als een bijdrage leveren aan de performance van het gereed produkt. Functionele produktgroepen zijn onder andere antioxidanten, antiozonanten, vulstoffen, stabilisatoren, in- en externe glijmiddelen, weekmakers, slipagents en (anti)blockagents. Slip- (vetzuuramides) en blockagents worden met name gebruikt in polyolefinen (polyethyleen en polypropyleen). Slip- en blockagents geven aan polyolefinen specifieke oppervlakte-eigenschappen. Weekmakers worden met name gebruikt in polyvinylchloriden. Over de gehele wereld zijn zo'n 450 soorten weekmakers op commerciële schaal verkrijgbaar. Zij onderscheiden zich in monomere weekmakers, polymere weekmakers, geëpoxideerde vetzure esters en plantaardige oliën (lijnzaad en sojaolie). De laatste twintig jaren zijn er weinig daadwerkelijk nieuwe soorten bijgekomen. Glijmiddelen - zowel op petrochemische basis als op oleochemische basis - spelen een belangrijke rol bij de verwerking van kunststoffen, voor wat betreft de oleochemische produkten vormen op vetzuren gebaseerde produkten een belangrijke groep.

Van het totale aanbod van kunststofadditieven is ongeveer 3% op basis van natuurlijke vetzuren en vetzuurderivaten.

4.7 Overige toepassingen: rubbers

Twee typen SBR-rubbers worden in deze paragraaf behandeld namelijk (andere rubbers, zoals natuurrubber, worden in dit rapport niet behandeld):

1. De droge SBR-rubber en de latex.
2. De droge Nitrilrubber en de latex.

4.7.1 SBR rubber

In 1986 is in West-Europa ongeveer 620 kT droge SBR geproduceerd. Per 100 gewichteenheden eindprodukt droge SBR worden 3 tot 5 gewichteenheden vetzuur gebruikt. Hiervan is iets minder dan 50% talkvetzuren, 45% rosinvetzuren en de resterende 5% tallolie vetzuren.

4.7.2 SBR latex

De produktie van latex bedroeg in dat zelfde jaar 110 kT. Naast talk- en tallolievetzuren wordt bij de produktie van latex ook (ongeveer 12%) gebruik gemaakt van oleïne.

4.7.3 Nitril rubber en latex

Nitril rubber en nitril latex zijn evenals droge SBR gebaseerd op talkvetzuren en rosinvetzuren. De totale produktie bedroeg 140 kT in 1986.

Het geschatte Westeuropese gebruik van vetzuren in rubber is 35-40 kT per jaar waarvan circa 15 kT voor de produktie van SBR.

4.8 Geur- en smaakstoffen

Geur- en smaakstoffen worden toegepast in een grote verscheidenheid aan eindprodukten zoals; zeep, kosmetica, toiletartikelen, detergenten, alcoholische en non-alcoholische dranken, farmaceutische preparaten, consumptiejs, suikerwerk, tabaksartikelen, parfums, voedingsmiddelen, enz.

De geur- en smaakstoffen kunnen worden onderverdeeld in: natuurlijke ingrediënten dat het pallet is van het begin van deze eeuw, nog steeds aangevuld met nieuwe extracten, destillaten en natuurlijke aromastoffen die verkregen zijn langs microbiologische weg of met behulp van enzymen. Voorbeelden zijn geconcentreerde vruchtensappen; etherische oliën uit planten, bloemen vruchten, zaden en wortels; extracten uit kruiden, zaden en specerijen; uit natuurprodukten geïsoleerde, enkelvoudige stoffen, zogenaamde isolaten (mentol uit pepermuntolie). Natuuridentieke stoffen, dit zijn verbindingen die in de natuur worden aangetroffen en zeer zuiver worden nagemaakt (vanilline). Kunstmatige geur- en smaakstoffen die niet als zodanig in de natuur worden aangetroffen maar toepassing vinden vanwege hun geur- en smaakeigenschappen. Hiervan zijn enkele honderden bekend, maar het gebruik ervan loopt terug. Grondstoffen die door synthese worden verkregen en die dus of natuuridentiek of niet-natuurlijk kunnen zijn, worden wel "aroma chemicals" genoemd.

Het aantal smaakstofcomponenten is in 30 jaar gegroeid van 400 tot meer dan 6 000 nu. Deze explosieve groei heeft plaats kunnen vinden door de ontwikkeling van geavanceerde analyse-technieken zoals de gas- en vloeistof chromatograaf, de massaspectrometer, de NMR (nuclear magnetic resonance) die behulpzaam zijn bij de ontraadseling van de complexe samenstelling van aroma's.

Het aantal componenten kan worden onderverdeeld in enkelvoudige geur- en smaakstof componenten en essentiële oliën. Tot de enkelvoudige componenten behoren; aliphatische componenten, acyclische terpenen, cyclische terpenen, cycloaliphatische componenten, aromatische verbindingen, fenolen en fenolderivaten, O-heterocyclische stoffen, de N- en S-heterocyclische verbindingen (Bauer en Garbe, 1985).

Gedurende de tachtiger jaren is er een nieuwe dimensie toegevoegd aan het pallet van grondstoffen: de smaakstoffen die volgens "natuurlijke" processen worden gemaakt bijvoorbeeld: proces flavourings, die industrieel worden gemaakt op de wijze waarop we in de keuken processen laten verlopen; enzymatische processen, die al een keur aan grondstoffen hebben opgeleverd. Ze zijn heel duur en beslist niet beter dan de langs chemische weg geproduceerde produkten. Een voorbeeld is boterzuur: het synthetische produkt kost een paar gulden per kilogram en het zogenaamde "natuurlijke" twee honderd gulden.

In de jaren tachtig is de consument steeds milieubewuster geworden. Hierop speelt de industrie duidelijk in, door steeds nieuwe methoden en technologieën toe te passen (Vlugt, 1991):

- "plant cell tissue culture" heeft zeker een toekomst, en is een van de zuiverste vormen van biotechnologie;
- genetische engeneering, voor nieuwe enzymen en nieuwe plantvariëteiten;
- extractie door middel van vloeibare kooldioxide. Dit proces wordt onder meer gebruikt voor de bereiding van cafeïne vrije koffie;
- zuivering door dialyse, membraanprocessen;

- gebruik van ionenwisselaars;
- verfijnde destillatietechnieken.

De ontwikkelingen op het gebied van de enzymatische transformaties, gevoed door de wens te komen tot natuurgetrouwe produkties van specifieke smaakstoffen, kunnen van betekenis zijn voor de gewassen in het NOP. Door de enzymatische omzetting van hydroxy-vetzuren in lactonen kan een afzet worden gecreëerd voor deze specifieke vetzuren in de geur- en smaakstoffen. Tot voor kort vond de produktie van gamma-lactonen plaats op puur chemische wijze, namelijk door de eenstaps additiereactie van een primair vetalcohol en acrylzuur met ditert.butylperoxide als katalysator. In de toekomst zullen verschillende lactonen (gamma en delta) geproduceerd kunnen worden langs enzymatische weg uitgaande van specifieke vetzuren (Farbood, 1982; Bessièrè, 1990).

De geur- en smaakstoffen industrie, internationaal de Flavor & Fragrance (F&F) industry genoemd, omvat een dertigtal grote en enkele honderden middelgrote en kleinere bedrijven. De verkopen van de F&F industry bedroegen over 1988 meer dan \$ 7 miljard; aan research wordt jaarlijks circa \$ 350 miljoen uitgegeven. Aan de top staan een tiental bedrijven (tabel 4.7), die ieder een omzet hebben van meer dan \$ 100 miljoen. Gezamenlijk hebben zij een marktaandeel van 45% en hun arbeidsterrein omvat de hele wereld. 5% van de totale geur- en smaakstoffen wereldproduktie vindt toepassing in parfums, 65% wordt toegepast in zepen en wasmiddelen.

De Nederlandse industrie telt een tiental bedrijven, waarvan er drie behoren tot de eerder genoemde tien internationals. Deze drie hebben wereldwijd een omzet van ruim \$ 1,7 miljard. De binnenlandse produktie van de F&F industry werd in 1989 getaxeerd op f 800 miljoen (5% van de totale wereldomzet). Hiervan werd ongeveer 85% geëxporteerd.

Negen van de tien Nederlandse producenten van geur- en smaakstoffen zijn: Buteressence B.V., PFW (Nederland) B.V., Quest International,

*Tabel 4.7 De omzetcijfers van de grootste geur- en smaakstoffenproducenten van de wereld in 1985 *) (miljoen dollars)*

	Totale omzet	Grond- stoffen	Compositie van	
			geur-	smaakstoffen
I.F.F. (USA)	501	88	225	188
Givaudan SA (Zwitserland)	325	98	130	75
Firmenich SA (" ")	225	30	115	80
PPF Int. Ltd., UK/PPF Norda, Inc. (UK/USA)	250	50	80	70
Haarman & Reimer GmbH (Duitsland)	207	81	51	41
Naarden Int. Holland BV	203	25	64	89
Tagasago Perfumery Co., Ltd. (Japan)	195	37	30	49
PFW (USA)	130	10	35	40
Florasynth Inc./Lautier SA (USA)	130	18	80	32
Dragoco Gerberding & Co., GmbH (Duitsland)	115	8	50	40

*) Cijfers hebben betrekking op de verkopen op de beschikbare/vrije markt. In deze tabel zijn niet opgenomen de gegevens van de ingesloten produktie /consumptie van geur- en smaakstoffen door producenten van geur- en smaakstof eindprodukten zoals Procter & Gamble, Colgate-Palmolive, Lever Brothers, Henkel, Coca-Cola en General Foods.

Bron: SRI.

I.F.F. (Nederland) B.V., Pembroek B.V., Cedro vruchtenprodukten B.V.,
Erven Th. Koomen B.V. Holland, Gist-Brocades N.V., DSM Chemicals (special
products).

5. VOORLOPIGE CONCLUSIES EN OPMERKINGEN

5.1 Verantwoording

Inherent aan de gekozen werkwijze is nu een eerste inventarisatie van het werkterrein gereed gekomen, waarbij slechts incidenteel ingegaan is op de relatie tussen het geconstateerde en de bijzondere plantaardige oliën die centraal staan in het onderzoek.

Voorafgaand aan het hypothetisch produktonderzoek en de aanvullende diepte-interviews, is een eerste grondige oriëntatie op het onderzoeksterrein echter essentieel. Vooral de vragen op het gebied van extractie en verdere verwerking van de plantaardige oliën zullen nadere afstemming op het technische onderzoek vergen. Uitwerking van nieuwe technieken, zoals de enzymatische extractie en de enzymatische hydrolyse, naar specifieke (proces-economische en marktkundige) voordelen voor de verwerking van de bijzondere oliën is immers bijzonder belangrijk voor het hele onderzoek.

Op dit moment is een prioriteitsstelling van zowel de bijzondere oliën als de toepassingsgebieden nog niet te maken. Daarvoor ontbreekt te veel kennis over de technische/economische geschiktheid van de grondstoffen voor de beoogde toepassingen. Aan het feit dat de hele landbouwkundige kant nog in kaart moet worden gebracht wordt gemakshalve voorbijgegaan. Ook op basis van een eventuele vraag naar grondstoffen met een specifieke samenstelling vanuit de industrie is nog om tweeërlei redenen geen prioriteitsstelling mogelijk.

De industrie, en dan met name de eindgebruikers, ontbeert de nodige (detail)informatie met betrekking tot de structuur en eigenschappen van de vetzuren die uit de bijzondere oliën kunnen worden gewonnen. Ook is er binnen de potentiële gebruikers van de vrijgemaakte vetzuren nog nauwelijks inzicht in de mogelijkheden om met de via nieuwe technieken vrijgemaakte vetzuren tot produktontwikkeling te komen.

Daarnaast is het marktonderzoek nog niet in het stadium dat op basis van produktprofielen bij de gebruikers gevraagd kan worden naar marktmogelijkheden. Op basis van criteria als *natuurlijkheid* en *biologische afbreekbaarheid* kunnen binnen dit als pre-feasibility studie aan te merken onderzoek, geen uitspraken gedaan worden over de haalbaarheid van marktontwikkelingen. Te meer, omdat zelf een marktontwikkeling als het streven van de verfindustrie om met milieuvriendelijke, oplosmiddelarme verven tegemoet te komen aan toekomstige milieu-eisen en consumenten behoeften, bij lange na niet betekend dat de weg open ligt voor verven op basis van natuurlijke bindmiddelen.

Vooral voor hoogwaardige eindprodukten in de sfeer van de cosmetica, de smeermiddelen en de geur- en smaakstoffen kan waarschijnlijk de introductie van nieuwe grondstoffen eerder verantwoord worden dan bij toepassingen waar het aandeel van de kosten voor de grondstof en de processing een groter aandeel in de hele kostprijsopbouw innemen. In het vervolgonderzoek zullen dan ook specifieke proces-economische vragen worden opgenomen.

Daarnaast zal in het vervolgonderzoek getracht worden om meer inzicht te krijgen in vragen met betrekking tot structuren en capaciteit van het betrokken Westeuropese bedrijfsleven.

Conform de voorgestelde aanpak in het LEI projectvoorstel, zal als derde en laatste fase van het onderzoek gekomen worden tot een synthese van resultaten op kolomniveau. In deze fase zullen resultaten van het technisch/economisch marktonderzoek geïntegreerd worden met de resultaten van het landbouwkundige deel van het onderzoek. In de derde fase zal onder meer ingegaan worden op de rentabiliteit van de valorizatie van de eiwit-bijprodukten.

5.2 Voorlopige conclusies

In het voorgaande zijn al een aantal opmerkingen gemaakt over de stappen die genomen zullen worden in het kader van de vervolgfase van het technisch/economisch marktonderzoek.

Op basis van de resultaten van het inventariserende onderzoek kan al wel geconcludeerd worden dat voor een goede marktkundige beoordeling van de afzetmogelijkheden, een stevige portie technische data van de bijzondere oliën, bekend en ter beschikking staand voor het marktonderzoek, nodig zijn.

Onder de technische data vallen ook gegevens als opbrengsten en agrarische produktiekosten. Aangezien naar alle waarschijnlijkheid tal van deze gegevens nog niet of nauwelijks bekend zijn, zal er gewerkt moeten worden met aannames. Het marktonderzoek zal dus aan het technisch onderzoek vragen om deze gegevens en/of aannames te leveren.

Er is een duidelijke belangstelling vanuit de industrie waarneembaar naar milieuvriendelijke produkten. In sommige gevallen, met name in de cosmetica, zijn natuurlijke produkten momenteel bijzonder in trek bij de consument. Milieuvriendelijke produkten (eventueel geproduceerd via milieuvriendelijke processen) zijn echter niet per definitie natuurlijke produkten.

De discussie die gevoerd wordt over de term milieuvriendelijkheid wordt bemoeilijkt door het ontbreken van een wetenschappelijk verantwoorde methode om de milieuvriendelijkheid van produkten te meten. Het gaat uiteraard om verschillende aspecten die niet per definitie onder een noemer gebracht kunnen worden.

Er bestaat consensus over het feit dat de hele keten van grondstof tot restprodukt in de beschouwing moet worden opgenomen en dat ook de eraan gekoppelde energiebalans van de produktkolom meegenomen moet worden, maar hoe dit alles gemeten en gerelativeerd moet worden is nog onduidelijk. Daarnaast wordt er verschillende gedacht over de waarde die aan hergebruik moet worden toegekend.

Voor de bijzondere plantaardige oliën betekent dit alles, dat de milieuvriendelijkheid van de oliën mede bepaald wordt door de te hanteren teeltmethoden en verwerkingstechnieken. Ook de eventuele koppeling tussen de bijzondere oliën en biotechnologische verwerking met bijvoorbeeld enzymsystemen kan de milieubalans van de produktie van de bijzondere oliën ten opzichte van concurrerende grondstoffen en halffabrikaten positief beïnvloeden.

De uitwerking van het voornoemde naar de verschillende deelmarkten kan alleen op basis van het vervolgonderzoek geschieden.

LITERATUUR

Bauer, K.; Garbe, D.

"Common fragrance and flavor materials; preparation, properties and uses"
VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

Bessière, Y.; Thomas, A.F.

Flavour Science and Technology, "6th Weurman Symposium" Geneva 1990,
John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1990

CBS

Productie statistieken, diverse jaren

Dieckelmann, G.; Heinz, H.J.

"The Basics of Industrial Oleochemistry", a comprehensive survey of selected technologies based on natural oils and fats

FAO

Production and Trade Yearbooks; meerdere jaren

Farbood, M.I.

EP-0089370, 1982

Haase, K.D.; Hogervorst, R.A.; Scipio, F.J.

"New High Purity Dimer Fatty Acids and their Application", Translated reprint, october 1989

Hebendanz

AOCS World Conference

Maleisië, october 1990

Johnson, R.W.; Fritz, E.

"Fatty acids in industry, processes, properties, derivatives, applications"; Marcel Dekker inc., 1989

Labys, W.C.

"Commodity markets and models; the range of experience", 1977

Leonard, E.C.

"The Dimer Acids", The chemical and physical properties, reactions, and applications of polymerized fatty acids, Humko Sheffield, Connecticut, 1975

Metzler, D.E.

"Biochemistry", The chemical reactions of living cells, Academic Press, Inc., 1977

Min, D.B.; Smouse, T.H.

"Flavor Chemistry of Fats and Oils", American Oil Chemists' Society, ISBN 0-935315-12-8, 1985

Oil World Statistics

Diverse jaargangen

Pattison, E.S.

"Fatty acids and their industrial applications", Marcel Dekker, Inc., New York, 1968

Produktschap voor Margarine, Oliën en Vetten
diverse jaarverslagen en mededelingen

Pryde, E.H.; Princen, L.H.; Mukherjee, K.D.
"New Sources of Fats and Oils", American Oil Chemists' Society, 1981

Schwitzer, M.K.
"Continuous processing of fats"; an economic and technological survey of present trends in the vegetable and fish oil industries; Hill, 1952

Soad H. Abou-El-Ela
"Eicosanoid Synthesis in 7,12 - Dimethyl benz(a) anthracene - induced Hammary Carcinomas in Sprague-Dawley Rats Fed Primrose Oil, Menhaden Oil or Corn Oil Diet", Lipids, Vol 23, No. 10, 1988

Stichting Toekomstbeeld der Techniek (STT)
Plantaardige Grondstoffen voor de Industrie, 1991

Stein, W. von
Fette Seifen Anstrichmittel, 84, 2, 45-54, 1982

Stryer, L.
"Biochemistry", W.H. Freeman and Company, San Francisco, 1975

Struyck, W.J.A.
"Glycerine - The Global Equation", An Unichema International Presentation to the AOCs World Conference, Maleisië, october 1990

Szmant, H.H.
"Industrial Utalization of Renewable Resources", an introduction, Technomic Publishing Company, Inc., Lancaster, Pennsylvania, 1986

Tedder, J.M.
"Basic Organic Chemistry", part 4 Natural Products, John Wiley & Sons, 1972

Trommelen, A.M.
Edible oils; Refining and modification processes, "Biotechnology and fatty acids; new perspectives for agricultural production" door J.A.M. de Bont, Pudoc Wageningen, 1990

Vlugt, H.N. van der
"40 jaar NEA, 120 jaar geur- en smaakstoffenindustrie", Reuk en Smaak Informatiecentrum 1991

Witthaus, M.
Die Ozonolyse ungesattigde Fettsauren, in "Schriftenreihe des Fonds der Chemischen Industrie", heft 26, "Fette und Ole", (VCI-Symposium >>Fettchemie << Dusseldorf), Frankfurt am Main, 1986

Woollant, E.
"The manufacture of soaps, other dertergents and glycerine", Ellis Horwood series in applied science and industrial technology, 1985

Bijlagen

Bijlage 1 Begrippenlijst

Adipaat: afgeleid van adipine zuur, een C-6 di-zuur (de naam van het proton (H^+) vrijgemaakt carbonzuur krijgt het achtervoegsel -aat).

Adsorbentia: een vast materiaal met een groot specifiek oppervlak, waaraan bepaalde stoffen hechten.

Alcohol: karakteristieke groep in een organische verbinding.

Aldehyd: karakteristieke groep in een organische verbinding.

Alkalisch: basisch, tegenover gesteld aan zuur. Classificatie vindt plaats op basis van de pH, basische stoffen geven een $pH > 7$, zure stoffen geven een $pH < 7$ in waterig milieu. $pH = 7$ betekent neutraal.

Alumina: aluminiumoxide (geen basis chemicalie).

Amiden: een stikstof houdende karakteristieke groep in een organische verbinding.

Amine: karakteristieke groep in de organische chemie; naam voor een stikstof houdende verbinding waar aan het stikstof atoom een, twee, drie of vier koolstofketens verbonden kunnen zijn.

Ammonia: stikstof houdende stof.

Apolair: tegengestelde ladingen in veel mindere mate aanwezig dan bij polaire stoffen; apolaire stoffen hebben een grote affiniteit tot een (apolaire) olieachtige fase.

Autoclaaf: reactor gebouwd om chemische omzettingen te verwezenlijken bij zeer hoge druk.

Batchreactor: een tank waarin de inhoud gedurende de reactie opgesloten blijft. In het begin van een cyclus wordt de tank volgepompt en aan het einde leeggepompt.

Bioreductie: chemische reactie bewerkstelligd met behulp van een enzym.

Breekpuntsbepaling: punt waarop de emulsie breekt.

Caustic soda: natriumhydroxide, basis chemicalie.

Centrifugatie: een scheidingsmethode waarbij deeltjes op basis van dichtheid worden gescheiden.

Chlorofyl: groen pigment dat wordt gevonden in algen en hogere planten en is verantwoordelijk voor de licht inneming in de fotosynthese.

Co-factoren: component die een essentiële rol speelt in enzym gekatalyseerde reacties door sommige enzymen of enzymsystemen, zonder dat ze worden geconsumeerd tijdens het proces.

Conjugatie: dubbele bindingen die alternerend verbonden zijn met enkelvoudige bindingen.

Continue reactor: een cilindervormige tank waardoorheen een constante stroom van uitgangsstoffen worden ingepompt en produkten worden afgetapt.

Conventioneel: reeds voor lange tijd bestaande (proces).

Cracking: kraken, een industrieel proces waarbij met warmte benutting alkanen met een lange koolstofketen worden omgezet in kleinere alkanen, alkenen en waterstof.

Degumming: het ontslijmen, een van de processtappen in de plantaardige olie raffinage.

Dehydratie: processtap ter verwijdering van water.

Derivaten: afgeleide stoffen.

Dispersie: algemene uitdrukking van een stof in een andere stof, beiden niet mengbaar zoals een oplossing.

Distillatie: zie extractie.

Distributie coëfficiënt: verdelingscoëfficiënt.

Downstreamproces: Het deel van het totale proces dat de zuivering van de componenten omvat.

Electrolyt: een bestanddeel van een zout in oplossing.

Emollient: verzachtend middel.

Emulsie: een dispersie (een verdeling van een stof in een andere stof) specifiek van een vloeistof in een andere vloeistof.

Ether: karakteristieke groep in de organische chemie; een stof met als herkenbare structuur twee door een zuurstof atoom verbonden koolstofatomen.

Ethyleen: een in de bulk chemie veel toegepaste stof voor de produktie van onder andere polyetheen kunststof.

Extract: het geëxtraheerde, het component(en)mengsel dat afgescheiden wordt.

Extractie: het scheiden van een mengsel van moleculen in minstens twee componenten; vindt de scheiding plaats op basis van kookpunt van de stoffen, dan wordt dat distillatie genoemd, vindt de scheiding plaats op basis van voorkeur van een van de stoffen voor een vloeistof (het extractiemiddel) dan wordt van vloeistofextractie gesproken, vindt de scheiding plaats op basis van smeltpunt, dan wordt van kristallisatie gesproken.

FFA: free fatty acids, vrije vetzuren (in tegenstelling tot in triglyceriden aan glycerol gebonden vetzuren).

Flash verdampen: droogproces waarbij het te drogen materiaal in een verwarmde kamer wordt gesproeid waarin een onderdruk heerst om een zeer snelle droging te bewerkstelligen.

Fosfaat: specifieke chemische verbinding die zowel vrij als gebonden aan een organische stof voorkomt.

Fosfatiden: di-esters van fosforzuur.

Ftalaat: afgeleid van ftaalzuur, een aromatisch di-zuur (de naam van het proton (H^+) vrijgemaakt carbonzuur krijgt het achtervoegsel -aat).

Functionaliteit: een ander woord voor "karakteristieke groep", wordt gebruikt in de chemie. Voorbeelden van functionaliteiten zijn onder andere alcohol, keton en aldehyd.

Furfural: 2-Furancarboxyaldehyde, chemische verbinding gemaakt van pentose na onttrekking van water.

Glycidyl ether: naam voor een karakteristieke groep; α,β -epoxy ether.

Haliden: koolstofketens met daaraan gebonden een halogeen atoom; bijvoorbeeld chloor, broom en Iood.

Hydratatie: het omsloten worden door watermoleculen van polaire groepen.

Hydrogenering: chemische omzetting met waterstof (Eng.: hydrogen), toegepast bij het harden van vetten.

Hydrolyse: De reactie van een groot molecuul (bijvoorbeeld een triglyceride) met water waarbij het in twee (of meer) kleinere moleculen (glycerol en de vrije vetzuren) uiteenvalt.

Keton: karakteristieke groep in een organische verbinding.

Kristallisatie: de ruimtelijke ordening van moleculen in een driedimensionaal rooster.

Loog: basische oplossing van natriumhydroxide in water van een bepaalde concentratie.

Modificatie: chemische verandering van een stof in en synthese stap waarbij de eigenschappen van de uitgangsstof worden gewijzigd.

Nafta: een mengsel van alkanen met zes à zeven koolstofatomen toegepast in het kraakproces ter verkrijging van etheen.

Natte oxidatie proces: ook "wetox" (=wet oxidation) genoemd. Een afval verbrandingstechniek in water bij hoge temperatuur en druk.

Nozzle: sproeikop, wordt in de procestechniek toegepast ter verneveling van vloeistoffen.

Olefinen: verbindingen met een onverzadigde koolstofketen.

Oligomeren: algemene uitdrukking voor een chemische verbinding die opgebouwd is uit x-aantal identieke repeterende eenheden (monomeren) en waarvoor geldt $2 < x < 8$.

Paraffine: een wasachtige stof, bestaande uit koolstofketens met een specifieke koolstofketenlengte.

Pesticiden: bestrijdingsmiddel voor insekten (insekticide).

Polair: tegengestelde ladingen aanwezig; polaire stoffen hebben grote affiniteit tot de (polaire)waterfase dit in tegenstelling tot apolaire stoffen.

Polycyclische aromaten: stoffen die meer dan een aromatische vijf- of zes-ring bevat.

Polyol: meervoudig alcohol.

Poly onverzadigd: meervoudig onverzadigd.

Precipiteren: neerslaan van een stof in een vloeistof.

Raffinage: het hele proces betreffende de zuivering van ruwe plantaardige olie.

Reactor: tank of container waarin een chemische reactie wordt verwezenlijkt.

Regiospecifiek: reacties die, uitgaande van het standpunt van oriëntatie, bijna uitsluitend een van de enkele mogelijke isomere produkten geven.

Segregatie: (af) scheiden van de olie.

Selectiviteit: vermogen van een extractiemiddel een andere (vloeï-)stof uit een mengsel op te nemen.

Semi-continu: proces of installatie die eigenschappen bevat van zowel batch als continu bedreven installaties.

Silica: siliciumoxide, zeer zuiver zandbestanddeel.

Soda as: natriumcarbonaat, basis chemicalie met basische eigenschappen.

Stabilisator: uitdrukking die betrekking heeft op de functie die een bepaalde stof heeft in een specifieke oplossing, of bepaald materiaal.

Stereospecificiteit: betrekking hebbende op de opbouw van een molecuul rondom een specifiek atoom (a-symmetrische centrum in een molecuul).

Strippen: proces waarbij stofoverdracht plaatsvindt van de vloeistof, waar het in opgelost is, naar de gasfase.

Stripper: installatie waar het strippen plaatsvindt.

Sulfaat: specifieke chemische verbinding die zowel vrij als gebonden aan een organische stof voorkomt.

Terminaal: uiteinde van een koolstof keten.

Thio-propionaten: zwavel houdende propionaten.

Transesterificatie: ester-ester uitwisseling.

Transformatie: omzetting van een verbinding in een andere verbinding met als gevolg gewijzigde fysische en chemische eigenschappen.

Trickle-bed: vast bed (reactor).

Vetzuuramines: amines afgeleid van vetzuren.

Vetzuuralcoholen: alcoholen afgeleid van vetzuren.

Vetzuurmethylester: methylester gemaakt uitgaande van vetzuren.

Vlamvertrager: een chemische verbinding die toegevoegd aan brandgevoelig materiaal deze minder brandbaar maakt.

Waterstof: in de vetchemie veel toegepaste hulpstof bij het harden van onverzadigde vetten, ter verkrijging van verzadigde vetten.

Weekmaker: (plasticizer, softener) wordt in de kunststof industrie toegepast ter optimalisering van produkteigenschappen.

Xantofyl: een bestanddeel van het bladgroen met een carotenoïde structuur.

Bijlage 2 3-jaars gemiddelde waarden hoofd/bijprodukt

		1984/1985 - 1986/1987			
		olie ge- halte	gemiddelde produktie (x)	standaard deviatie (SD)	variatie coëfficiënt (VC=SD/x)
Soja	B		95 439	3 432	0,035
	O	18,6%	14 262	481	0,033
	M		62 359	2 479	0,039
Katoen	V		16 829	1 338	0,079
	O	20,7%	3 550	346	0,097
	M		13 548	1 440	0,106
Grondnoten	B		13 400	-	-
	O	40,2%	3 499	46	0,013
	M		5 196	55	0,001
Zonnebloem	O	46,1%	6 910	258	0,037
	M		8 095	245	0,030
Raapzaad	O	38,2%	6 437	524	0,081
	M		10 397	755	0,076
Palm- kernels	O	44,6%	963	71	0,073
	M		1 195	89	0,074
Kopra	O	63,3%	2 873	373	0,129
	M		1 664	211	0,126
Lijnzaad	O	34,7%	689	44	0,063
	M		1 294	79	0,061
Vis	O	19,8%	1 536	48	0,031
	M		6 211	141	0,022

B = Bonen/zaad/noten.

O = Oliedeel.

M = Schrootdeel.

V = Vezels.

3-jaars gemiddelde waarden hoofd/bijprodukt

		Gemiddelde prijs (\$/t)	Standaard deviatie	Variatie coëfficiënt (VC=SD/x)
Soja	B	217	10	0,046
	O	442	131	0,296
	M	179	23	0,128
Katoen	V	1 542	216	0,140
	O	589	123	0,208
	M	117	16	0,136
Grondnoten	B	333	-	-
	O	693	163	0,489
	M	161	10	0,062
Zonnebloem	O	464	120	0,258
	M	104	14	0,134
Raapzaad	O	407	128	0,314
	M	102	10	0,098
Palm- kernels	O	454	160	0,352
	M	114	3	0,026
Kopra	O	478	197	0,412
	M	133	3	0,022
Lijnzaad	O	477	130	0,272
	M	169	12	0,071
Vis	O	252	36	0,142
	M	318	29	0,091

3-jaars gemiddelde waarden hoofd-/bijprodukt

		Olie gehalte	Gemiddelde waarde (1000 \$)
Soja	B		20.710.263
	O	36,1%	6.303.804
	M		11.162.261
Katoen	V		25.950.318
	O	56,8%	2.090.950
	M		1.585.116
Grondnoten	B		4.462.200
	O	74,3%	2.424.807
	M		836.556
Zonnebloem	O	79,2%	3.206.240
	M		841.880
Raapzaad	O	71,2%	2.619.859
	M		1.060.494
Palm- kernels	O	76,2%	437.202
	M		136.230
Kopra	O	86,1%	1.373.294
	M		221.312
Lijnzaad	O	60,0%	328.653
	M		218.686
Vis	O	16,4%	387.072
	M		1.975.098

Bijlage 3 Gemiddelde produktie spreiding vier grootste landen producenten gebaseerd op verkoopjaren 1984/85 t/m 1986/87

Produkt	Landen	Gemiddeld aandeel wereldproduktie
Sojabonen	VS	56,4
	Brazilië	16,6
	China	10,3
	Argentinië	6,5
Katoenzaad	China	25,5
	VS	14,5
	SU	13,0
	India	10,2
Grondnoten	India	30,4
	China	29,3
	VS	9,3
	Indonesië	4,2
Zonnebloemzaad	SU	26,7
	Argentinië	13,2
	China	9,4
	EG	14,3
Raapzaad	China	30,2
	EG	19,1
	Canada	18,5
	India	14,9
Kopra	Filippijnen	44,4
	Indonesië	25,5
	India	7,0
	Sri Lanka	4,1
Palmolie	Maleisië	59,3
	Indonesië	17,6
	Nigeria	4,2
	Ivoorkust	2,3
Lijnzaad	Canada	32,3
	Argentinië	21,1
	India	15,1
	VS	8,9
Castorbonen	India	36,8
	Brazilië	26,7
	China	18,7
	SU	5,6
Olijfolie	EG	77,5
	Tunesië	7,0
	Turkije	5,6
	Marokko	1,7
Sesamzaad	China	25,7
	India	22,7
	Burma	11,0
	Soedan	9,6
Maïsolie	VS	51,9
	EG	14,5
	Japan	8,5
	Brazilië	7,9

Hoofdtabel gewas- en vetzuurgegevens op WERELD-niveau

Produkt	Oor- sprong a) b)	Voorkomen			Bij- produkten valori- satie c)	Ketenlengte d)	Vetzuur klasse	Toepassings- gebied		
		-----						-----		
		P/D/M	T/G EG NL					food/feed/NFNF		
Sojabonen	P	T/G	x		VV-O-VVD	C18:2 56% C18:1 30% C16:0 10%	L1	x	x	x
Kool- raapzaad	P	G	x	x	O-VV	C18:1 53% C18:2 25% C18:3 10%	E	x	x	x
Zonnebloem- zaad	P	G	x		O-VV	C18:2 60% C18:1 30% C16:0 4%	OL	x	x	
Katoen	P	T/G	x		V-O-VV	C18:1 43% C18:0 32% C16:0 20%	OL	x	x	x
Sesamzaad	P	T			CF-O	C18:1 47% C18:2 40% C16:0 8%	OL	x		
Aardnoten	P	T/G			CF-O	C18:1 60% C18:2 24% C18:0 6%	OL	x		x
Kokosnoten	P	T			O-VV	C12:0 48% C14:0 17% C8:0 8%	L			x
Palmpitten	P	T			O-VV	C12:0 58% C18:1 18% C14:0 15%	L			x
Palmolie	P	T			O	C18:1 49% C16:0 36% C18:2 8%	OL			x
Olijfolie	P	T/G	x		O	C18:1 82% C16:0 10% C18:2 7%	OL	x		
Babassu- pitten	P	T			O-VV	C12:0 45% C14:0 16% C18:1 13%	L			
Lijnzaad	P	G	x	x	O-VV	C18:3 50% C18:2 20% C18:1 18%	L1		x	x
Castorbonen	P	T/G	x		O	C18:1 50% C18:2 30% C16:0 15%	H			x

Hoofdtabel gewas- en vetzuurgegevens op WERELD-niveau

Produkt	Oor- sprong a) b)	Voorkomen			Bij- produkten valori- satie c)	Ketenlengte d)	Vetzuur klasse	Toepassings- gebied		
		----- P/D/M			----- T/G EG NL			----- food/feed/NFNF		
Tungnoten	P	T/G			O		C/L			
Boter	D	-	x	x	CF-O	C18:1 28% C16:0 25% C18:0 11%	A	x		
Reuzel	D	-	x	x	CF-O	C18:1 46% C16:0 28% C18:0 13%	A	x		x
Talk	D	-	x	x	CF-O	C18:1 42% C16:0 28% C18:0 25%	A	x		x
Walvisolie	M	-			CF-O	C18:1 33% C18:0 23% C16:0 15%	M	x		x
Potvisolie	M	-			O	-	M			x
Visolie	M	-			VV-O	C18:1 46% C18:2 42% C16:0 8%	M			x
Maïs	P	G	x	x	VV-O-CF-Z	-	OL	x	x	x

a) P = Plantaardige oorsprong.

D = Dierlijke oorsprong.

M = Marine oorsprong.

T = Tropisch klimaat.

L = Lauric acids.

A = Animal fat.

OL = Oleic-linoleic acids.

E = Erucic acid oils.

Li = Linolenic acid oils.

H = Hydroxy oils.

C = Conjugated oils.

M = Marine oils.

G = Gematigd klimaat.

EG = Economische Gemeenschap.

NL = Nederland.

VV = Veevoer D = Direct.

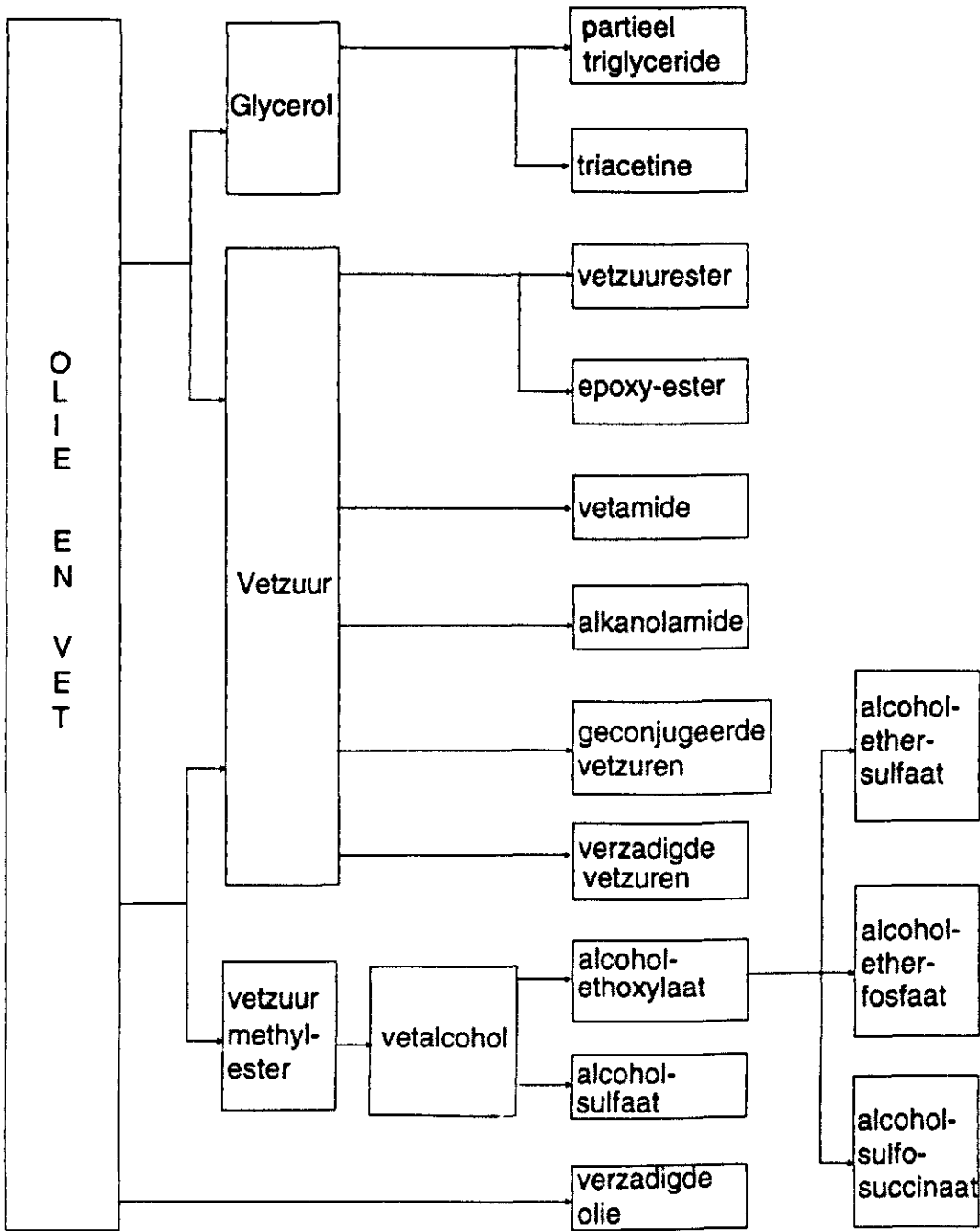
V = Vezel.

O = Olie.

Z = Zetmeel.

CF = Directe consumptie foodsector.

Bijlage 4 Mogelijke vetzuurderivaten uitgaande van de oliën en vetten



Bijlage 5 Relatie prijsverloop olie- en eiwitcomponenten

