Produksi Metil 12-Hidroksistearat *via* Proses Hidrogenasi Ester Minyak Jarak

Indra G. Pasaribu, Arry K. Rizky, Mario C. Gultom, Retno G. Dewi, Tirta P. Prakoso, Johnner P. Sitompul *

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Jl. Ganesha 10, Bandung, 40132, Indonesia

*E-mail: sitompul@che.itb.ac.id

Abstrak. Minyak jarak kaliki (*Ricinus communis* L.) merupakan salah satu bahan baku terbarukan yang banyak diaplikasikan di berbagai industri kimia. Salah satu dari turunan minyak jarak kaliki yaitu metil 12-hidroksistearat merupakan metil ester yang memiliki manfaat dalam berbagai jenis industri, khususnya industri pelumas. Makalah ini membahas produksi metil 12-hidroksistearat via hidrogenasi ester minyak jarak dalam reaktor mini-pilot. Makalah ini membahas kondisi optimum proses hidrogenasi dari metil ester risinoleat dengan melakukan variasi terhadap tekanan dan temperatur operasi. Tekanan dan temperatur operasi proses hidrogenasi divariasikan pada rentang 2-4 bar dan 150-210°C. Diperoleh produk hidrogenasi metil ester risinoleat dengan konsentrasi massa metil 12-hidroksistearat mencapai 61,28% dan angka iodin 23,84. Peningkatan temperatur dan tekanan operasi meningkatkan konversi metil 12-hidroksistearat dan menurunkan angka iodin. Pada rentang variasi kondisi, kondisi operasi optimum untuk proses ini adalah temperatur 210°C dan tekanan 4 bar. Penambahan waktu reaksi hidrogenasi selama 3 jam menghasilkan penurunan angka iodin hingga mencapai 9,82 dan bentuk fisik seperti mentega.

Kata kunci: angka iodin, hidrogenasi, metil 12-hidroksistearat, metil ester risinoleat, minyak jarak kaliki.

Abstract. Production of Methyl 12-Hydroxystearate through the Hydrogenation Process of Castor Oil Esters. Castor oil (*Ricinus communis* L.) is one of renewable raw materials widely applied in various chemical industries. One of the castor oil derivatives is methyl 12-hydroxystearate, a methyl ester fatty acid which has been applied in various industries especially lubricants industry. This paper discusses the methyl ester production of methyl 12-hydroxystearate from castor oil via hydrogenation of ester of castor oil in a mini-pilot reactor. The purpose of this study is to determine the optimum operating condition of the hydrogenation process of the ricinoleic acid methyl ester by varying operating pressure and temperature. The operating pressure and temperature of the hydrogenation process were varied in the range of 2-4 bar and 150-210°C. The experimental results show that the hydrogenation process of ricinoleic acid methyl ester produces methyl-12-hydroxystearate with concentration up to 61.28%-wt and Iodine Value of 23.84. Higher operating temperature and pressure increase the conversion of methyl 12-hydroxystearate and reduce the iodine value. Further, the optimum operation condition for this process is at 210°C and 4 bar. Increasing reaction time for about 3 hours results in a significant reduction of iodine value up to 9.82.

Keywords: castor oil, hydrogenation, iodine number, methyl 12-hydroxystearate, methyl ester ricinoleic.

Graphical Abstract

1. Pendahuluan

Castor Oil atau minyak jarak telah lama digunakan secara komersial sebagai sumber bahan baku terbarukan di dalam industri kimia. Minyak jarak diperoleh dari hasil ekstraksi biji tanaman jarak kaliki (*Ricinus communis L.*). Minyak jarak tersusun dari trigliserida dari berbagai asam lemak yaitu 89,5%-w asam risinoleat, 4,2%-w asam linoleat, 3,0%-w asam oleat, 1%-w asam stearat dan sejumlah kecil asam-asam lemak lainnya. Asam lemak utama yang menjadi komponen penyusun minyak jarak adalah asam risinoleat, yang secara struktural merupakan asam cis-12-hidroksi-9-oktadekanoat, dengan rantai karbon C-18 (Kirk dan Othmer, 1981).

Minyak jarak memiliki struktur dan sifat yang unik sehingga menjadi salah satu komoditas dengan nilai guna yang tinggi. Nilai viskositas, densitas, dan konduktivitas termal yang lebih tinggi dari nilai pelumas standar (SAE 40 Engine Oil). Selain itu, keberadaan gugus hidroksil dalam asam risinoleat dan turunannya menyediakan gugus fungsional untuk berbagai macam reaksi kimia seperti halogenasi, hidrogenasi, dehidrasi, alkoksilasi, esterifikasi dan sulfonasi (Patel dkk., 2016). Dengan karakteristik tersebut, minyak jarak dapat diproses lebih lanjut untuk menjadi bahan baku dalam berbagai jenis industri seperti industri pelumas, pelapis, kosmetik, surfaktan, tekstil, kertas dan industri oleokimia lainnya.

Walaupun minyak jarak hanya menyumbang 0,15% dari produksi minyak nabati global, dalam kurun waktu 30 tahun terakhir, kebutuhan terhadap minyak jarak mengalami peningkatan yang signifikan. Pada tahun 2015-2016, konsumsi minyak jarak dunia mencapai 688 ribu ton dengan jumlah produksi senilai 705 ribu ton. Sementara, laju kebutuhan terhadap minyak jarak terus meningkat hingga mencapai 7,32 ribu ton setiap tahunnya, sehingga produksi castor oil dunia saat ini dinilai tidak akan memenuhi kebutuhan minyak jarak di masa depan (Mielke, 2017). Sementara itu, industri utama yang menggunakan produk turunan minyak jarak seperti industri pelumas dan gemuk, pelapis, kosmetik dan detergen serta surfaktan juga terus mengalami pertumbuhan dan peningkatan ukuran pasar (Santhanam, 2017).

Untuk memenuhi kebutuhan berbagai jenis industri tersebut secara khusus, saat ini telah dikembangkan berbagai produk khusus turunan minyak jarak. Salah satu senyawa turunan minyak jarak yang memiliki nilai guna dan nilai tambah yang sangat tinggi adalah metil 12-hidroksistearat. Metil 12-hidroksistearat merupakan asam lemak metil ester (fatty acid methyl ester, FAME) dan generasi ketiga dari produk turunan minyak jarak. Metil 12-hidroksistearat memiliki beberapa keunggulan dibandingkan dengan produk generasi sebelumnya, yaitu asam 12-hidroksistearat atau hydrogenated castor oil (HCO) dalam sisi viskositas, titik didih, dan titik lebur, sehingga menjadi bahan baku alternatif menggantikan fungsi asam 12-hidroksistearat dalam industri pelumas (Yao, 2009).

Mekanisme proses untuk menghasilkan metil-12-hidroksistearat dalam makalah ini via jalur metil ester minyak jarak kaliki. Alwaseem dkk. (2014)

menyatakan bahwa terdapat dua jalur proses produksi litium 12-hidroksistearat yaitu jalur hidrogenasi dan jalur metil ester. Proses hidrogenasi metil ester risinoleat pada jalur metil ester memungkinkan konversi yang lebih baik, karena pengotor berupa asam lemak bebas dan gliserin telah dipisahkan melalui proses transesterifikasi sehingga reaksi hidrogenasi lebih selektif untuk menghasilkan metil 12-hidroksistearat dan konsumsi hidrogen pada reaksi lebih optimal (Alwaseem dkk., 2014). Pada tahap awal, minyak jarak direaksikan dengan metanol pada reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan metil ester risinoleat. Selanjutnya, metil ester risinoleat diekstraksi cair-cair untuk meningkatkan kemurnian bahan. Kemudian, metil ester risinoleat direaksikan dengan gas hidrogen melalui reaksi hidrogenasi untuk menghasilkan metil 12-hidroksistearat, sebagai gemuk/pelumas dibandingkan asam 12-hidroksistearat yang bersifat korosif (Patel dkk., 2016). Tujuan dari makalah ini adalah untuk memperoleh produk metil 12-hidroksistearat dengan perolehan yang tinggi dan angka iodin rendah serta studi pengaruh kadar nikel pada katalis terhadap perolehan produk metil 12-hidroksistearat. Lebih jauh, untuk mencapai tujuan tersebut diperlukan untuk menentukan tekanan dan temperatur optimum pada proses hidrogenasi metil ester risinoleat menjadi metil 12-hidroksistearat.

2. Metodologi

2.1. Transesterifikasi minyak jarak kaliki

Tahap transesterifikasi dilakukan langsung karena bahan baku minyak jarak kaliki yang digunakan memiliki AV kurang dari 2 mg KOH/g minyak jarak. Transesterifikasi dilakukan dengan mereaksikan minyak jarak dengan metanol dengan menggunakan katalis KOH pada reaktor transesterifikasi skala mini-pilot. Secara singkat, transesterifikasi ini dilakukan secara dua tahap masing-masing pada suhu 65°C selama 1 jam. Perbandingan molar metanol yang digunakan dengan minyak jarak adalah sebesar 6:1. Hal ini dilakukan untuk memperoleh konversi hingga 98-99% (Canakci dan Gerpen, 2001). Transesterifikasi tahap pertama dilakukan dengan menambahkan metanol dan katalis KOH sebesar 80% dari total kebutuhan. Fasa bawah berupa gliserol dipisahkan dari FAME yang dihasilkan. Tahap transesterifikasi kedua dilakukan dengan menambahkan metanol dan katalis KOH sebesar 20% dari total kebutuhan. Pembentukan dua fasa pada transesterifikasi kedua membutuhkan waktu yang lebih lama daripada transesterifikasi pertama hingga mencapai 15 jam. Kemudian FAME dicuci dengan air dalam corong pemisah hingga pH 7. Pencucian dilakukan sebanyak 5 kali dengan jumlah air demin tiap pencucian sejumlah 30%-berat metil ester.

2.2. Transesterifikasi minyak jarak kaliki

Pada tahap ini, dilakukan ekstraksi cair-cair dua tahap pada FAME hasil transesterifikasi dengan menggunakan pelarut metanol agar diperoleh kemurnian metil ester risinoleat yang lebih tinggi. Proses ekstraksi terjadi dari adanya pencampuran dari

minyak sawit (*refined bleached deodorized olein*, RBD olein), FAME dan metanol dengan perbandingan massa sebesar 1:1:2. Proses ini dilakukan pada temperatur ruang dan dilakukan pengadukan selama 20 menit. Rangkaian proses ekstraksi cair-cair ditunjukkan pada Gambar 1.

Fasa atas yang terbentuk berupa ekstrak-1 yang didominasi oleh metil ester risinoleat dipisahkan dengan fasa bawah. Fasa bawah (rafinat-1) kemudian diekstrak kembali dengan menggunakan metanol dengan perbandingan massa sebesar 1:1 untuk memperoleh metil ester risinoleat yang terlarut dalam minyak sawit. Ekstrak-2 yang dihasilkan dipisahkan dari rafinat-2 dan kemudian digabungkan dengan ekstrak-1. Kemudian dilakukan penghilangan pelarut melalui pencucian dengan air demin pada suhu 60°C sehingga fasa atas yang didominasi oleh metil ester risinoleat.

Gambar 1. Proses ekstraksi cair-cair metil ester risinoleat

Gambar 2. Skema alat hidrogenasi mini-pilot

2.3. Distilasi vakum

Prosedur kerja distilasi vakum ini dimulai dengan memasukkan umpan metil ester risinoleat hasil ekstraksi cair-cair dalam labu bundar yang diisolasi. Terdapat dua tahapan dalam distilasi vakum ini. Tahap pertama adalah distilasi pada tekanan 20 mmHg dan temperature 100°C selama 1 jam untuk menguapkan sisa air dan methanol pada sampel. Tahap kedua adalah distilasi pada tekanan 20 mmHg dan temperatur 223,8°C selama 3 jam untuk menguapkan metil ester selain metil ester risinoleat. Temperatur dinaikkan secara perlahan dengan pengaturan *heater*.

2.4. Hidrogenasi metil ester risinoleat

Skema reaktor hidrogenasi ditunjukkan pada Gambar 2. Prosedur kerja pada tahap ini yaitu pertama-tama metil ester risinoleat hasil distilasi sebanyak 2000 mL dimasukkan ke dalam reaktor. Kemudian katalis nikel dimasukkan ke dalam reaktor sebanyak 1% dari berat minyak. Reaktor dipanaskan hingga mencapai suhu yang diinginkan dengan mengatur suhu *heater* lebih tinggi 10°C dari suhu yang diinginkan di dalam reaktor. *Purging* dilakukan dengan menggunakan gas nitrogen untuk menghilangkan udara di dalam reaktor. Gas hidrogen diinjeksi ke dalam reaktor secara batch dari dasar reaktor dan campuran diaduk selama proses hidrogenasi. Parameter reaksi yang diperhatikan berupa suhu dan tekanan. Parameter tekanan dijaga dengan mengatur tekanan gas hidrogen yang diinjeksi dan mengatur buka tutup katup pengeluaran gas pada reaktor. Proses hidrogenasi dilakukan selama 3-9 jam. Metil 12-hidroksistearat yang diperoleh dipindahkan pada gelas kimia untuk disaring.

2.5. Analisis produk

Analisis-analisis yang dilakukan terhadap produk metil 12-hidroksistearat pada penelitian ini, yaitu angka asam, angka penyabunan, angka iodin, angka hidroksil dan karakterisasi menggunakan GC-FID (*Gas Chromatography with Flame Ionization Detector*). Uji angka asam dilakukan sesuai dengan metode analisis standar untuk angka asam biodiesel ester metil (FBI-A01-03). Uji angka penyabunan dilakukan sesuai dengan metode analisis standar untuk angka penyabunan biodiesel ester alkil (FBI-A03-03). Uji angka iodin dilakukan sesuai dengan metode analisis standar untuk angka iodium biodiesel ester alkil dengan metode wijs (FBI-A04-03).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Uji analisis umpan minyak jarak

Pada penelitian ini, umpan yang digunakan adalah minyak jarak kaliki yang berasal dari RBD *castor oil*. Spesifikasi minyak jarak yang digunakan sangat mempengaruhi tahapan proses pembuatan metil ester risinoleat. Beberapa parameter yang digunakan untuk memantau kualitas bahan baku minyak jarak pada penelitian ini adalah angka asam, angka penyabunan, angka iodin dan angka hidroksil. Spesifikasi minyak jarak kaliki yang digunakan menurut uji analisis disajikan pada Tabel 1.

Berdasarkan hasil uji analisis pada Tabel 1, dapat dinyatakan bahwa minyak jarak kaliki yang digunakan sebagai umpan telah memenuhi spesifikasi minyak jarak standar. Berdasarkan analisis GC-FID, total konsentrasi massa asam risinoleat adalah sebesar 84,06%. Sementara itu, komponen lain yang berada di dalam minyak jarak yaitu asam laurat, asam oleat, asam palmitat, asam linoleat dan lainnya. Dengan demikian minyak jarak yang digunakan sebagai umpan telah sesuai dengan minyak jarak standar dan dapat diproses ke tahapan selanjutnya.

3.2. Transesterifikasi minyak jarak

Reaksi transesterifikasi pada penelitian ini dilakukan dengan skala mini-pilot. Reaksi ini menghasilkan produk utama yaitu metil ester dan produk samping yaitu gliserol. Mekanisme reaksi transesterifikasi minyak jarak ditunjukkan pada Gambar 3.

Hasil perbandingan uji angka hasil transesterifikasi minyak jarak dengan nilai sesuai literatur ditunjukkan pada Tabel 2. Untuk mengidentifikasi komponen penyusun FAME minyak jarak ini dilakukan analisis GC-FID. Komponen dan konsentrasi hasil kromatografi dari FAME minyak jarak ditunjukkan pada Tabel 3.

Analisis menggunakan GC-FID diperlukan karena tidak adanya standar minyak jarak kaliki dan metil risinoleat yang diperlukan untuk mendapatkan faktor koreksi dalam pengolahan data kromatografi gas. Berdasarkan Tabel 3 di atas, diketahui bahwa total konsentrasi metil ester risinoleat pada FAME hasil transesterifikasi adalah 83,21%. Metil ester risinoleat direpresentasikan oleh Metil risinoleat dan Metil ester 12-hidroksi 9-Oktadekanoat. Sementara itu, terdapat 0,21% asam risinoleat yang tidak bereaksi. Sedangkan, asam lemak lainnya yang terdapat pada umpan transesterifikasi ikut bereaksi menjadi metil ester asam lemaknya. Untuk itu, dilakukan tahapan pemurnian lanjutan untuk memperoleh konsentrasi metil ester risinoleat yang lebih tinggi.

3.3. Ekstraksi cair-cair metil ester risinoleat

Dari hasil pengujian angka asam metil ester risinoleat hasil proses ekstraksi cair-cair diperoleh bahwa nilai angka asam metil ester risinoleat lebih besar dibandingkan nilai angka asam FAME hasil transesterifikasi yaitu naik dari 0,51 menjadi 0,96. Hal ini menunjukkan bahwa sebagian besar asam lemak pada minyak RBD-olein larut di dalam metil ester risinoleat dan dikonfirmasi dengan hasil kromatografi gas pada Tabel 4 dan terdapat kandungan asam oleat sebesar 9,11%.

Dari hasil kromatografi gas di atas juga ditunjukkan bahwa konsentrasi metil ester risinoleat

pada FAME hasil transesterifikasi pada rentang 83,21%-84,48%. Menurut literatur, dengan mengekstraksi FAME hasil transesterifikasi menggunakan minyak nabati, ada kemungkinan meningkatkan metil ester risinoleat yang terkandung (Vijayalakshmi dan Rachapudi, 2013) karena ekstraksi cair-cair FAME risinoleat dengan minyak nabati dan pelarut metanol kemungkinan akan terjadi metanolisis lebih lanjut menjadi metil ester risinoleat yang masih terkandung di dalam minyak. Oleh karena itu, agar memperoleh kemurnian yang tinggi, ekstrak-1 seharusnya tidak dicampurkan kembali dengan ekstrak-2. Selain itu, untuk meningkatkan kemurnian metil ester risinoleat hingga mencapai kemurnian 95-97% dapat juga dilakukan ekstraksi kedua terhadap hasil ekstrak-1 (Galih dan Ingrid, 2017).

3.4. Distilasi vakum metil ester risinoleat

Distilasi vakum adalah proses pemisahan lanjutan untuk memurnikan metil ester risinoleat dari metanol dan metil ester asam lemak lainnya yang terdapat pada FAME minyak jarak. Pada pelaksanaan satu jam pertama distilasi vakum tahap 2, umpan mengalami perubahan warna yang signifikan dari kuning menjadi coklat transparan. Hal ini mengakibatkan proses distilasi harus dihentikan karena dapat merusak metil ester risinoleat sebagai produk yang diharapkan.

Berdasarkan Vishwanadham dkk. (1995), diketahui bahwa minyak jarak mulai terdekomposisi pada 275°C pada tekanan 625 mmHg. Terdapat kemungkinan terjadinya karbonisasi akibat distilasi destruktif (Patent CPC-C10B). Distilasi destruktif umumnya digunakan untuk proses pirolisis dimana minyak jarak didistilasi dengan pemanasan tinggi pada temperatur 300-400°C pada tekanan 30-60 mmHg tanpa kontak dengan udara untuk menghasilkan heptaldehid dan asam undecylenic (Allen dkk., 2014). Pemanasan yang sulit dikontrol dan isolasi yang kurang baik mengakibatkan terbentuknya produk samping yang mengganggu stabilitas dari FAME minyak jarak dan mengurangi konsentrasi metil ester risinoleat pada produk distilasi vakum. Sehingga, konsentrasi FAME minyak jarak hasil ekstraksi diuji menggunakan gas kromatografi GC-FID dan GC untuk mengevaluasi kondisi optimum untuk proses distilasi vakum ini.

Dari analisis gas kromatografi, diketahui bahwa konsentrasi dari metil ester risinoleat pada FAME minyak jarak setelah distilasi vakum meningkat dari 83,21% menjadi 92,24%. Namun setelah pelaksanaan distilasi vakum tahap 2, konsentrasi metil ester risinoleat mengalami penurunan menjadi 15,77%. Distilasi vakum 2 tahap memberikan dampak negatif pada pemurnian metil ester risinoleat. Oleh karena itu, proses pemurnian metil ester risinoleat melalui distilasi vakum disarankan hanya dilakukan dalam satu tahap.

Tabel 1. Sifat fisik dan kimia umpan minyak jarak kaliki

No.	Parameter	Minyak Jarak Kaliki yang digunakan	Minyak Jarak Kaliki referensi (Galih dan Ingrid, 2017)	Minyak Jarak Kaliki Standar ^a
1.	Densitas pada 27°C (g/cm ³)	0,900	0,9610	0,8988
2.	Angka asam (mg-KOH/g-minyak)	1,57	1,56	Maks. 2,0
3.	Angka penyabunan (mg-KOH/g-minyak)	182,88	180	177 – 185
4.	Angka iodin (g I ₂ /100 g minyak)	83,39	82,15	82 – 90
5.	Angka hidroksil (mg-KOH/g-minyak)	166,12	-	Min. 160
6.	Warna	Kuning transparan	Kuning muda	-

^a Royal Castor Products Limited, 2017a

3.5. Hidrogenasi metil ester risinoleat

Mekanisme reaksi hidrogenasi metil ester risinoleat menjadi metil 12-hidroksistearat ditunjukkan di Gambar 4 di bawah ini. Produk hidrogenasi memiliki warna yang lebih gelap akibat efek dari pengotor yaitu katalis dan sifat fisik yang lebih kental akibat penurunan angka iodin setelah hidrogenasi (Putra, 2012). Reaksi hidrogenasi menyebabkan semakin sulitnya oksidasi oleh oksigen dan panas namun merusak warna asam lemak menjadi lebih gelap (Ritonga, 2011).

Setelah pendinginan pada temperatur ruang, metil 12-hidroksistearat mengalami perubahan wujud dari cair menjadi padat. Metil 12-hidroksistearat memiliki titik lebur 72–78°C. Hal ini akibat terjadinya pemutusan ikatan rangkap pada metil ester risinoleat menjadi ikatan tunggal yang jenuh (Rahmiyati, 2011). Hasil GC-FID produk hidrogenasi metil ester risinoleat ditunjukkan pada Tabel 5 dan hasil uji ditunjukkan pada Tabel 6.

Berdasarkan hasil pengujian angka asam metil 12-hidroksistearat hasil hidrogenasi, diperoleh bahwa angka asam metil 12-hidroksistearat meningkat seiring peningkatan temperatur pada tekanan yang sama. Hal ini disebabkan oleh terjadinya reaksi samping saat proses hidrogenasi, yaitu reaksi dehidrasi dan hidrolisis. Reaksi dehidrasi dan hidrolisis menghasilkan asam non-hidroksi sehingga meningkatkan kandungan asam pada produk yang dihasilkan (Sreenivasan dkk., 1956). Sesuai dengan namanya, reaksi dehidrasi menghilangkan air dari metil ester asam lemak. Mekanisme reaksi dehidrasi ditunjukkan pada Gambar 5 berikut.

Pada saat terjadi reaksi dehidrasi, gugus hidroksil dan atom hidrogen yang berdekatan pada rantai karbon C-11 atau C-13 dari metil risinoleat dihilangkan menjadi air. Proses ini menghasilkan campuran metil ester tak jenuh masing-masing memiliki dua ikatan rangkap dan terkonjugasi (Ogunniyi, 2006). Air yang dihasilkan dari reaksi dehidrasi mendorong terjadinya reaksi hidrolisis sehingga dihasilkan asam lemak bebas yang mengakibatkan meningkatnya angka asam metil 12-hidroksistearat (Mubofu, 2016).

Angka iodin metil 12-hidroksistearat yang diperoleh masih jauh dari spesifikasi minimum metil 12-hidroksistearat komersial. Hal ini disebabkan karena masih banyak metil ester risinoleat yang belum terkonversi menjadi metil 12-hidroksistearat. Oleh karena itu dilakukan pengolahan lebih lanjut dengan menambah waktu reaksi hidrogenasi selama 3 jam sehingga total reaksi hidrogenasi menjadi 9 jam. Hasil hidrogenasi lanjutan metil ester risinoleat selama 9 jam ditunjukkan pada Tabel 7.

Berdasarkan Tabel 7 di atas, hasil hidrogenasi lanjutan selama 9 jam dapat menurunkan angka iodin secara signifikan. Hal ini disebabkan semakin banyak metil ester risinoleat yang terkonversi menjadi metil 12-hidroksistearat. Namun, metil 12-hidroksistearat yang dihasilkan masih di bawah spesifikasi metil 12-hidroksistearat komersial, minimal 4, dengan run 6, walaupun masih sekitar dua kalinya.

Kondisi operasi proses hidrogenasi mempengaruhi kualitas metil 12-hidroksi stearat yang dihasilkan. Dalam subbab ini dibahas pengaruh tekanan dan temperatur terhadap angka iodin, hidroksil dan konversi reaksi ditinjau dari perolehan konsentrasi metil 12-hidroksistearat.

Tabel 2. Hasil transesterifikasi minyak jarak

Parameter	FAME	Nilai literatur (Galih dan Ingrid, 2017)	Nilai Literatur ^a
Angka Asam (mg-KOH/g-minyak)	0,51	0,738	Maks. 5
Angka Penyabunan (mg-KOH/g-minyak)	175,65	175,32	175 – 180
Angka Iodin (g I ₂ /100 g minyak)	83,39	-	84 – 86
Angka Hidroksil (mg-KOH/g-minyak)	166,12	-	Min. 160

^a Royal Castor Products Limited, 2017b

Tabel 3. Hasil kromatografi FAME minyak jarak

Peak	Nama Komponen	Konsentrasi (%-b)	Konsentrasi dari literatur (%) (Galih dan Inggred, 2017)
1	Metil laurat	0,04	0,04%
2	Metil Palmitat	1,64	0,28%
3	Metil linoleate	5,01	1,8%
4	Metil Oleat	4,23	7,4%
5	Metil Stearat	1,52	0,51%
6	Metil risinoleat	83,21	88,47%
7	Asam risinoleat	0,21	-
8	Metil heksadek-9-enoat	1,42	-

Gambar 3. Reaksi transesterifikasi minyak jarak

Gambar 4. Mekanisme reaksi hidrogenasi metil ester risinoleat menjadi metil 12-hidroksistearat

Gambar 5. Mekanisme reaksi dehidrasi metil ester asam lemak

Pengaruh tekanan dan temperatur operasi hidrogenasi terhadap angka iodin ditunjukkan pada Gambar 6. Berdasarkan gambar tersebut, dapat dilihat bahwa pada tekanan tetap, semakin tinggi temperatur operasi maka angka iodin metil 12-hidroksistearat semakin kecil. Temperatur operasi sangat mempengaruhi laju hidrogenasi (Maskaev dkk., 1971). Peningkatan temperatur sebesar 40°C dapat meningkatkan laju hidrogenasi sepuluh kali lebih besar. Angka iodin metil 12-hidroksistearat paling rendah pada penelitian ini diperoleh pada temperatur 210°C yaitu sebesar 30,29 pada tekanan 2 bar dan 9,82 pada

tekanan 4 bar. Selain temperatur, tekanan juga sangat mempengaruhi kualitas metil 12-hidroksistearat.

Berdasarkan Gambar 6, dapat dilihat juga bahwa peningkatan tekanan operasi dari 2 bar menjadi 4 bar menghasilkan penurunan angka iodin yang lebih besar, dimana perubahan temperatur pada tekanan 4 bar mengakibatkan penurunan angka iodin yang jauh lebih besar dibandingkan pada tekanan 2 bar. Peningkatan tekanan menunjukkan bahwa gas hidrogen yang disuplai ke dalam reaktor sebagai reaktan semakin banyak. Hal ini menyebabkan semakin banyak reaksi hidrogenasi yang terjadi sehingga diperoleh penurunan angka iodin yang lebih besar. Namun, konsekuensinya adalah peningkatan biaya produksi karena kebutuhan gas hidrogen menjadi lebih besar. Biaya produksi ini dapat ditekan dengan melakukan sirkulasi gas hidrogen.

Pengaruh tekanan dan temperatur operasi hidrogenasi terhadap angka hidroksil menunjukkan bahwa peningkatan tekanan dan temperatur operasi menyebabkan penurunan angka metil 12-hidroksistearat. Penurunan angka hidroksil disebabkan oleh adanya reaksi samping yaitu reaksi dehidrasi. Reaksi ini menghilangkan gugus -OH pada metil ester risinoleat menjadi molekul air sehingga menurunkan kandungan metil ester hidroksi pada produk hidrogenasi (Trivedi dan Vasishta, 1988). Peningkatan temperatur menyebabkan laju dehidrasi semakin cepat. Pada temperatur 220°C, laju dehidrasi sama dengan laju hidrogenasi (Sreenivasan dkk., 1956) sehingga terlihat penurunan angka hidroksil yang signifikan. Namun, metil 12-hidroksistearat yang dihasilkan masih memenuhi spesifikasi minimum angka hidroksil metil 12-hidroksistearat komersil.

Tabel 4. Hasil Kromatografi metil ester risinoleat dari ekstraksi

Peak	Waktu Retensi (menit)	Konsentrasi (%)	Nama Komponen	Konsentrasi dari literatur (Galih dan Ingrid, 2017)
1	33,664	1,30	Metil palmitat	0,015%
2	34,564	9,11	Asam Oleat	
3	35,493	2,10	Metil oleat	1,52
4	36,557	1,26	Metil stearat	-
5	36,706	1,18		
6	38,093	39,56		
7	38,192	29,38		
8	38,563	7,86	Metil risinoleat	96,27
9	38,898	1,21		
10	39,781	5,28		
11	39,988	0,82	Metil ester Eikosanoat	-
12	40,121	0,93	Metil heksa-9-enoat	-

Tabel 5. Hasil GC-FID produk hidrogenasi metil ester risinoleat

Peak	Nama Komponen	Konsentrasi (%)						
		Literatur (Maskaev dkk., 1971)	Run 1 150°C 2 bar	Run 2 180°C 2 bar	Run 3 210°C 2 bar	Run 4 150°C 4 bar	Run 5 180°C 4 bar	Run 6 210°C 4 bar
1	Metil undekanoat	-	5,67	3,77	2,77	4,03	4,40	0,02
2	Metil laurat	-	5,67	2,35	0,97	3,79	2,07	0,05
3	Metil miristat	-	3,04	5,98	4,17	2,87	4,85	0,05
4	Metil palmitat	-	0,76	1,92	4,83	5,66	2,25	1,48
5	Asam oleat	2,1	2,62	1,55	3,39	2,17	4,65	6,78
6	Metil oleat	4,4	2,54	6,65	3,35	2,69	3,27	11,96
7	Metil stearat	-	11,6	2,84	0,66	2,79	2,15	0,82
8	Metil 9,12-Oktadekanoat	-	6,74	1,55	0,84	2,62	2,35	0,21
9	Metil 9,11-Oktadekanoat	-	1,12	2,34	2,40	2,46	2,66	0,19
10	Asam linoleat	-	2,58	1,97	2,00	7,46	2,63	3,65
11	Metil 12-hidroksistearat	74	21,21	26,28	30,32	22,37	33,94	61,28
12	Metil 12-Ketostearat	-	4,25	2,35	3,709	4,37	3,37	8,89

Tabel 6. Hasil proses hidrogenasi metil ester risinoleat (selama 6 jam)

Parameter	Data Referensi ^a	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
Angka Asam (mg-KOH/g-minyak)	Maks. 8	1,78	2,00	2,72	1,22	3,86	5,73
Angka Iodin (g I ₂ /100 g minyak)	Maks. 4	61,40	59,22	50,41	67,38	56,11	23,84
Angka Hidroksil (mg-KOH/g-minyak)	Min. 160	282,71	227,26	208,42	219,11	215,04	167,93
Konsentrasi metil 12-hidroksistearat (%)	-	21,21	26,28	30,32	22,37	33,94	61,28

^a Royal Castor Products Limited, 2017c.

Tabel 7. Hasil proses hidrogenasi metil ester risinoleat (selama 9 jam)

Parameter	Data Referensi ^a	Run 1	Run 2	Run 3	Run 4	Run 5	Run 6
Angka Iodin (g I ₂ /100 g minyak)	Min. 4	36,14	34,23	30,29	18,95	14,19	9,82

^a Sumber: Royal Castor Products Limited, 2017b.

Tabel 8. Hasil GC-FID produk hidrogenasi metil ester risinoleat

Peak	Nama Komponen	Konsentrasi (%)		
		Literatur (Maskaev dkk., 1971)	Katalis <i>Raney nickel</i>	Katalis Nikel (II) nitrat impregnasi
1	Metil undekanoat	-	0,02	0,185
2	Metil laurat	-	0,05	0,108
3	Metil miristat	-	0,05	0,571
4	Metil palmitat	-	1,48	1,145
5	Asam oleat	2,1	6,78	7,901
6	Metil oleat	4,4	11,96	17,145
7	Metil stearat	-	0,82	3,571
8	Metil 9,12-Oktadekanoat	-	0,21	1,665
9	Metil 9,11-Oktadekanoat	-	0,19	1,597
10	Asam linoleat	-	3,65	7,267
11	Metil 12-hidroksistearat	74	61,28	27,90
12	Metil 12-Ketostearat	-	8,89	11,246

Tabel 9. Hasil perbandingan produk hidrogenasi kedua katalis

Parameter	Katalis <i>Raney Nickel</i>	Katalis Nikel (II) Nitrat impregnasi
Temperatur (°C)	210	210
Tekanan (bar)	4	4
Konsentrasi Nickel (%)	93,65	15,00
Angka Asam (mg-KOH/g-minyak)	5,73	4,96
Angka Penyabunan (mg-KOH/g-minyak)	197,71	206,70
Angka Iodin (g I ₂ /100 g minyak)	23,85	48,02
Angka Hidroksil (mg-KOH/g-minyak)	167,93	298,5
Konsentrasi metil 12-hidroksistearat (%)	61,28	27,90

Pengaruh tekanan dan temperatur operasi hidrogenasi terhadap konversi reaksi hidrogenasi menunjukkan bahwa peningkatan tekanan dan temperatur operasi meningkatkan konversi reaksi hidrogenasi. Konversi hidrogenasi direpresentasikan dari metil 12-hidroksistearat yang terbentuk. Konversi reaksi paling besar dicapai pada temperatur operasi 210°C dan tekanan 4 bar. Pada kondisi ini, laju hidrogenasi lebih cepat dan suplai gas hidrogen lebih besar sehingga diperoleh penurunan angka iodin yang signifikan. Namun kekurangannya, pada kondisi ini, laju dehidrasi juga semakin cepat sehingga menyebabkan penurunan angka hidroksil dan peningkatan angka asam dari metil 12-hidroksistearat.

Pemilihan katalis yang tepat membantu proses hidrogenasi dan berpengaruh kuat pada laju reaksi, selektivitas, dan geometrik isomer lemak dan minyak. Pada penelitian ini dibandingkan penggunaan 2 jenis katalis heterogen. Katalis pertama adalah katalis *raney nickel* yang merupakan katalis komersil. Katalis kedua adalah katalis nikel (II) nitrat impregnasi yang dipreparasi di laboratorium.

Berdasarkan dari hasil analisis sebelumnya pada Tabel 5, diketahui bahwa kondisi paling optimum untuk pelaksanaan hidrogenasi pada penelitian ini adalah pada tekanan 4 bar dan temperatur 210°C dengan jumlah katalis 1%-berat dari umpan. Oleh

karena itu, hidrogenasi menggunakan katalis 2 dilakukan pada kondisi operasi tersebut selama 6 jam. Analisis gas kromatografi dan uji angka dilakukan untuk mengidentifikasi perolehan dari hidrogenasi metil ester risinoleat menggunakan katalis nikel (II) impregnasi. Hasil GC dari produk hidrogenasi menggunakan katalis (II) ditunjukkan pada Tabel 8.

Hasil produk hidrogenasi katalis 2 ini dibandingkan dengan produk hidrogenasi dengan menggunakan katalis 1. Hasil perbandingan produk hidrogenasi kedua katalis ditunjukkan pada Tabel 9.

Laju hidrogenasi meningkat seiring meningkatnya konsentrasi nikel hingga titik tertentu, disebabkan kenaikan aktivitas permukaan katalis (Maes dkk., 2007). Selain itu, peningkatan konsentrasi Ni meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis. Berdasarkan Tabel 9 diketahui bahwa katalis 1 memiliki konsentrasi Ni sebesar 93,65%, jauh lebih tinggi dibandingkan katalis 2 yang memiliki konsentrasi Ni sebesar 15%. Dengan demikian, pada kondisi operasi yang sama, konversi metil risinoleat menjadi metil 12-hidroksistearat menggunakan katalis 1 lebih tinggi dari katalis 2. Hal ini, terlihat dari konsentrasi metil 12-hidroksistearat yang lebih tinggi untuk penggunaan katalis *raney nickel* sebesar 61,28% dibandingkan dengan katalis nikel impregnasi sebesar 27,90%.

Gambar 6. Pengaruh tekanan dan temperatur terhadap (a) angka iodin, (b) angka penyabunan, dan (c) konversi reaksi hidrogenasi

4. Kesimpulan

Proses hidrogenasi metil ester risinoleat melalui jalur metil ester selama 6 jam menghasilkan metil 12-hidroksistearat dengan konsentrasi 61,28%-b dan angka iodin 23,84. Penambahan waktu reaksi hidrogenasi selama 9 jam menghasilkan penurunan angka iodin hingga mencapai 9,82. Lebih jauh, peningkatan temperatur dan tekanan operasi akan meningkatkan konversi metil 12-hidroksistearat dan menurunkan angka iodin namun demikian akan meningkatkan angka asam serta menurunkan angka hidroksil metil 12-hidroksistearat. Peningkatan konsentrasi nikel dalam katalis meningkatkan laju reaksi hidrogenasi dan terbukti meningkatkan konversi metil 12-hidroksistearat dan menurunkan angka iodin.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Korea Research Institute of Bioscience and Biotechnology (KRIBB), Korea dan PKM Kemenristekdikti Indonesia untuk pendanaan mendukung pelaksanaan riset ini.

Daftar Pustaka

Allen, D.R.; Bernhardt, R.J.; Brown, A.; Dado, G.P.; Dong, X.M.; Gorman, W.; Masters, R.A.; Skelton, P., *Surfactants Based on Monounsaturated Fatty Alcohol Derivatives*. Patent WO 2014/164156 A2, 2014.

Alwaseem, H.; Donahue, C.J.; Marincean, S., Catalytic Transfer Hydrogenation of Castor Oil. *Journal of Chemical Education*, 2014, **91**(4), 575-578.

Canakci, M.; Gerpen J.V., Biodiesel from Oils and Fats with High Free Fatty Acids. *Transactions of The ASAE*, 2001, **44** (6), 1429-1436.

Galih, F.; Inggrid, A., *Konversi Minyak Castor Menjadi DDA dan Pemisahan Produknya*. Skripsi Sarjana, Institut Teknologi Bandung, 2017.

Kirk, R.E.; Othmer, D.F., *Encyclopedia of Chemical Engineering Technology*, Volume 5. New York: John Wiley and Sons Inc., 1981.

Maes, J.; Houlton, D.; Himmelsbach, W.; De Greyt, W., Influence of Agitator Design and Catalyst Concentration on Partial Hydrogenation of Sunflower Oil. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2007, **109**(12), 1174-1179.

Maskaev, A.K.; Man'Kovskaya, N.K.; Lend'el, I.V.; Fedorovskii, V.T.; Simurova, E.I.; Terent'eva, V.N., Preparation of 12-hydroxystearic Acid, The Raw Material for Plastic Greases. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 1971, **7**(2), 109-112.

Mielke, T. Global Supply, Demand and Price Outlook of Castor Oil.

<http://storage.unitedwebnetwork.com/files/23/6986c788b9900232ab5acd70b1802e32.pdf>, 18 February 2017.

Mubofu, E.B., Castor Oil As A Potential Renewable Resource for The Production of Functional Materials. *Sustainable Chemical Processes*, 2016, **4**(1), 11.

Ogunniyi, D.S., Castor Oil: A Vital Industrial Raw Material. *Bioresource Technology*, 2006, **97**(9), 1086-1091.

Patel, V.R.; Dumancas, G.G.; Viswanath, L.C.K.; Maples, R.; Subong, B.J.J., Castor Oil: Properties, Uses, and Optimization of Processing Parameters in Commercial Production. *Lipid Insights*, 2016, **9**, LPI-S40233.

Putra, R.A., *Hidrogenasi Minyak Jarak dengan Menggunakan Katalis Nikel/Zeolit Alam pada Tekanan Rendah untuk Pembuatan Asam 12-hidroksistearat*. Skripsi Sarjana, Universitas Indonesia, 2012.

Rahmiyati, *Pembuatan Asam 12-Hidroksistearat Melalui Hidrogenasi Minyak Jarak*. Skripsi S1 Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok, 2011.

Ritonga, M., *Biodiesel dari Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar (Jatropha Curcas) Ber-asam Lemak Bebas 7,78% dengan Katalis Asam Polistirena Sulfonat (PSS) 1% dan 4% dalam Waktu 6 Jam Terhadap Sifat Fisika*. Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Sumatera Utara, Medan, 2011.

Royal Castor Products Limited, *F.S.G Grade Castor Oil*. <http://royalcastor.in/F-S-G-GradeCastorOil.html>, (Maret, 2017a)

Royal Castor Products Limited, *Methyl Ricinoleate*. <http://www.royalcastor.in/METHYL-RICINOLEATE.html>, (Maret, 2017b)

Royal Castor Products Limited, *Methyl 12-Hydroxy Stearate*. <http://www.royalcastor.in/METHYL-12-HYDROXY-STEARATE.html>, (Maret, 2017c).

Santhanam, N., Castor Oil Derivatives Reaching The Next Orbit. *The Global Castor Conference*, Ahmedabad, 18 Februari, 2017.

Sreenivasan, B.; Kamath, N.R.; Kane, J.G., Studies on Castor Oil. II. Hydrogenation of Castor Oil. *American Oil Chemist Society*, 1956, **34**, 302-307.

Trivedi, R.K., Vasishtha, A.K., Low Pressure Hydrogenation Oil. *Journal of The American Oil Chemists' Society*, 1988, **65**(9), 1467-1469.

Vijayalakshmi, P., Rachapudi B.N.P., *Process for The Enrichment of Methyl Ricinoleate from Castor Oil Methyl Ester by Liquid-liquid Extraction*. US Patent 8,383,847 B2, 2013.

Vishwanadham, B., Rao, H.S., Sadasivudu, D., Khan, A.A., Pyrolysis of Castor Oil Methylesters to 10-undenoic Acid and Heptaldehyde. *Indian Journal of Chemical Technology*, 1995, **2**, 119-128.

Yao, L., *Synthesis of Fatty Acid Derivatives as Potential Biolubricants and Their Physical Properties and Boundary Lubrication Performances*. Graduate Theses and Dissertations, Food Science and Technology, Iowa State University, Ames, 2009.