

HIDROGENASI MINYAK NABATI
(EDIBLE OILS)

Oleh :

Ir. NASRI HARDY NASIR

ABSTRACT

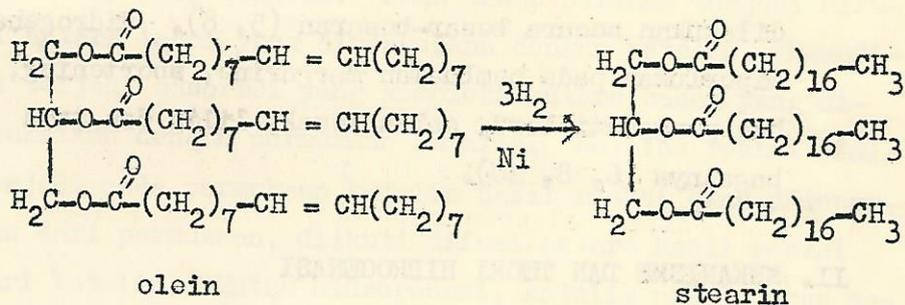
Hydrogenation of edible oils is a liquid-phase process in which gaseous hydrogen is dispersed and caused to dissolve in the heated oils, where, under the influence of a solid catalyst (usually nickel), it combines with unsaturated fatty acid radicals. Hydrogenation increases the melting point and consistency of oils. In addition to its effect upon the melting point and consistency of oils and fats, hydrogenation improves the resistance of the edible oil products to atmospheric oxidation.

— 000 —

I. PENDAHULUAN

Hidrogenasi pada minyak adalah reaksi penambahan molekul hidrogen (H_2) kedalam ikatan yang tidak jenuh atau ikatan rangkap dari radikal asam lemak atau molekul gliserida, menghasilkan asam lemak yang jenuh atau asam lemak yang berkurang derajat ketidajenuhannya. Pada umumnya reaksi ini disebut reaksi hidrogenasi katalis (2, 3, 6, 8).

Hidrogenasi asam olein dapat dikatakan sebagai penambahan satu molekul hidrogen pada setiap molekul ester olein, membentuk satu molekul asam stearin, sama dengan penambahan dua molekul hidrogen untuk mengubah ester linolein menjadi ester stearin atau tiga molekul hidrogen untuk mengubah ester linolein menjadi ester stearin (3). Sebagai contoh olein diubah menjadi stearin dengan penambahan tiga molekul hidrogen seperti reaksi berikut (4) :



Bermacam-macam cara teknik untuk proses hidrogenasi dapat dilakukan misalnya dengan memanaskan asam olein dengan fospor dan iod atau mencampurkannya dengan soda kalium, dan akan diperoleh asam palmitic (palmitat).

Dapat pula dengan mengubah asam hidroksi stearat dengan stearalakton dipanaskan bersama-sama dengan klorida atau asam belerang, tetapi hasilnya tidak memuaskan (5). SABATIER dan SANDERRENS sebagai pelopor dalam hidrogenasi katalisis dari tahun 1897 sampai tahun 1905, telah berhasil menghidrogenasi ikatan tidak jenuh dengan menggunakan asam olein yang diuapkan dan logam nikel. SABATIER menemukan bahwa, kondensasi dari lapisan cairan pada logam yang digunakan akan mempercepat reaksi dan selanjutnya dinyatakan bahwa, reaksi hanya terjadi dalam bentuk gas. Tetapi dalam tahun 1902 NORMAN berhasil menggunakan minyak atau asam lemak dalam bentuk cairan. Menurut NORMAN minyak dapat dihidrogenasi dalam keadaan cair dengan adanya logam nikel, tembaga atau platina sebagai katalis. Penemuan sungguh berharga karena membuka kemungkinan untuk mengubah minyak menjadi lemak padat. Semenjak tahun 1911, proses hidrogenasi pada minyak dilakukan secara besar-besaran (5, 8). Hidrogenasi diperlukan pada pembuatan margarine, shortening, bahan pengganti lard, sabun lemak, lilin dan lain sebagainya (6, 8, 10).

II. MEKANISME DAN TEORI HIDROGENASI

Reaksi hidrogenasi akan efektif dan mudah ialah dengan adanya katalis aktif yang sesuai. Reaksi ini terutama tergantung pada keaktifan molekul hidrogen yang mengadsorpsi di atas permukaan logam, sehingga memungkinkan reaksi terjadi di atas permukaan katalis (3, 9). Permukaan katalis tidak merupakan permukaan dari partikel-partikel logam, tetapi permukaan dari atom-atom (6).

Permukaan ini tidak halus tetapi merupakan lokasi-lokasi yang menyimpang dari bentuk alaminya dimana beberapa bagian terdorong terlepas dari batas utama permukaan kristal katalis. Akibatnya terdapat tempat-tempat yang mempunyai keaktifan kimia yang bebas dan tidak terpengaruh oleh ikatan dengan atom yang terdapat dalam permukaan kristal. Daerah yang aktif tersebut disebabkan karena adanya medan gaya yang spesifik, yang diakibatkan oleh konfigurasi dari atom-atom yang sebagian terdorong dari permukaan. Menurut SCHWAB aktif "point" dipusatkan sepanjang batas yang merupakan struktur tambahan dari mikrokristal dalam lapisan permukaan katalis. Pusat-pusat atau lokasi-lokasi yang aktif mampu mengadsorbsi radikal asam lemak dan hidrogen dan perubahan kimia yang terjadi dihasilkan gaya interaksi adsorbsi aktif atau adsorbsi kimiawi (5).

Reaksi hidrogenasi katalisis dapat dibagi dalam tahap-tahap yang berbeda. Pada tahap pertama terjadi difusi antara bahan yang direaksikan dengan katalis. Kemudian terjadi adsorbsi yang kompleks antara bahan yang direaksikan dengan permukaan katalis. Setelah reaksi kimia terjadi pada permukaan katalis hasil reaksi akan dilepaskan dari permukaan, diikuti difusi antara hasil reaksi dari katalis. Untuk hidrogenasi, katalis nikel harus mengadsorbsi baik hidrogen dan asam lemak tidak jenuh, dan reaksi terjadi diatas permukaan katalis antara hidrogen dengan radikal asam lemak yang diadsorbsi. Setelah itu radikal yang berkurang ketidak jenuhannya yang dibentuk oleh reaksi dilepaskan dari permukaan katalis (3).

III. HIDROGENASI MINYAK

Perlengkapan-perlengkapan yang diperlukan pada industri hidrogenasi minyak selain alat dan perlengkapan untuk hidrogenasi, ialah perlengkapan untuk "refining" dan "bleaching" minyak, perlengkapan untuk pembuatan dan penyimpanan gas hidrogen dan alat-alat untuk "deoderisasi" dan pengeringan dari minyak yang telah dihidrogenasi (8). Sebelum dihidrogenasi, minyak perlu dimurnikan dan dipilih yang bermutu baik, karena tidak mungkin diperoleh margarine yang baik dari minyak yang tidak dimurnikan atau bermutu rendah (10). Perlakuan pendahuluan sebelum minyak dihidrogenasi biasanya terdiri dari "refining" oleh soda dan "bleaching" dengan adsorben (8). Pemurnian ini perlu, karena adanya kadar air dalam minyak, juga adanya sejumlah bahan-bahan yang bisa menghambat atau merusak aktifitas dari katalis sehingga menghambat hidrogenasi (5).

A. Pembuatan gas hidrogen

Pembuatan gas hidrogen dilakukan dalam beberapa cara, biasanya dalam cara yang kontinyu. Untuk instalasi yang kecil umumnya digunakan elektrolisa dari air atau dari gas hidrogen dalam silinder. Sedangkan pabrik yang lebih besar menggunakan reaksi uap air pada besi pijar, dan akan dihasilkan gas hidrogen dan besi oksida. Cara berikutnya dibuat dari batu bara, tetapi sekarang lebih banyak digunakan gas metan, etan dan sebagainya. Bahan ini diuraikan secara katalis dengan uap air akan menghasilkan campuran dari gas-gas hidrogen dan karbon monoksida.

Hidrogen yang diperoleh dengan cara uap air besi mempunyai kemurnian 99 persen, yang biasanya dimurnikan lagi sebelum dipergunakan (5, 8).

B. Pembuatan katalis

Katalis adalah suatu bahan yang ikut dan mempercepat reaksi. Katalis yang efisien dibuat dan dipergunakan untuk menghasilkan sejumlah atom-atom yang aktif sebanyak-banyaknya dan harus mempunyai banyak kesempatan untuk terjadinya kontak antara campuran gas hidrogen dan minyak, dengan atom yang aktif dari permukaan katalis. Cara pembuatan katalis tergantung pada sistim hidrogenasi yang akan dipergunakan. Pada proses hidrogenasi yang menggunakan pengadukan atau sirkulasi, digunakan katalis yang diaktifkan (5). Fungsi logam katalis adalah untuk menaikkan kecepatan reaksi, dan ternyata pula bahwa katalis untuk hidrogenasi juga bisa bertindak sebagai katalis dehidrogenasi pada suhu yang tinggi (8). Banyak logam atau campuran logam yang dapat digunakan sebagai katalis. Tetapi yang terpenting ialah nikel, banyak digunakan dalam industri-industri hidrogenasi komersil. Beberapa logam mulia lainnya seperti platinum dan palladium juga mempunyai yang baik sebagai katalis, karena efektif pada suhu lebih rendah daripada nikel (5, 8, 9).

Untuk membuat katalis nikel yang efektif, nikel oksida direduksi dengan pemanasan 300° sampai 350°C didalam ruangan yang berisi gas hidrogen.

Pembuatan nikel oksida dan nikel hidroksida dilakukan dengan mengendapkan larutan garam nikel dengan penambahan soda natrium atau oleh pemanasan yang tinggi dari nikel nitrat atau kadang-kadang oksida anoda. Efek dari katalis akan bertambah dengan penggunaan "carrier" yaitu kieselguhr, senyawa aluminium silika dan yang paling baik ialah campuran logam nikel dan aluminium. Ditambahkan 10 sampai 20 persen tanah diatome dalam larutan nikel sulfat kemudian ditambahkan pula larutan natrium karbonat. Endapan yang diperoleh dicuci dan dikeringkan, kemudian direduksi dengan pemanasan dalam gas hidrogen. Kadang-kadang ditambahkan pula "promoters" untuk meningkatkan efektifitas katalis. Nikel dan logam efektif lainnya dapat diperoleh dari logam campuran (alloy) yang sesuai dan mengandung logam yang dapat dilarutkan dalam larutan Natrium hidroksida. Aluminium dan silikon banyak digunakan sebagai komponen yang dapat dilarutkan. Katalis nikel yang dibuat dengan cara ini disebut "Raney nickel" (8).

Cara pembuatan katalis yang umum ialah cara reduksi basah atau cara reduksi kering. Dalam proses reduksi kering, hidrogen dialirkan diatas nikel karbonat, nikel oksida atau nikel hidroksida pada suhu yang tinggi. Dalam cara reduksi basah, nikel format atau nikel karbonat disuspensikan dalam minyak, kemudian dipanaskan pada suhu 250°C , garam nikel akan terurai dan akan terbentuk serbuk logam nikel (7, 8).

C. Proses hidrogenasi

Proses hidrogenasi minyak yang banyak dilakukan ialah cara "batch process". Alatnya terdiri dari beberapa silinder baja yang tertutup berbentuk kerucut. Katalis dicampurkan kedalam minyak dan gas hidrogen dimasukkan kedalam pipa-pipa yang berlubang yang ditempatkan dibawah dekat dasar silinder. Dengan pengaduk mekanis, suspensi katalis dalam minyak diaduk dan diputar dari bawah keatas, untuk pemanasan dan pendinginan digunakan "coil" tertutup yang disusun disebelah dalam atau diluar silinder, atau dapat pula digunakan "heat exchanger". Jalannya proses seperti berikut ; Minyak dan katalis dipompakan kedalam "conventer" dan uap dialirkan untuk memanaskan "coil" atau "heat exchanger". Campuran minyak dan katalis didorong dari dasar silinder dan disemprotkan kembali kebagian atas dari "conventer" (6, 7, 8, 9).

Dalam cara "dead and batch" minyak tidak disirkulasikan, tetapi diaduk dengan pengaduk mekanis. Uap air dan udara dibuang sebanyak-banyaknya. Apabila suhu mencapai 100°C , pembuangan dihentikan dan hidrogen dimasukkan. Karena reaksi ini adalah reaksi eksotermis, pemanasan lebih lanjut tidak diperlukan lagi, reaksi akan berjalan dengan sendirinya. Suhu dapat diatur dengan mengalirkan air melalui "coil". Dan suhu akhir tergantung pada derajat kekerasan dari lemak yang dihasilkan, jenis minyak dan katalis yang dipergunakan, biasanya sekitar 220°C atau lebih rendah.

Untuk keperluan shortening suhu dibuat 149°C untuk memperbanyak hasil oliee dan untuk margarine suhu antara 177° sampai 188°C untuk menstimulir pembentukan iso oleic.

Jika hidrogenasi mencapai harga atau keadaan yang diinginkan, ditentukan dengan pengujian indeks biasanya, bilangan iod, titik cair atau banyaknya hidrogen yang diadsorbsi, gas hidrogen dikeluarkan dan air pendingin dialirkan melalui "coil" untuk menurunkan suhu dengan cepat. Pada waktu lemak belum mengeras dan masih cukup cair untuk disaring, dilakukan penyaringan untuk memisahkan katalis dari bahan yang mulai mengeras dan katalis ini dapat dipergunakan pada proses selanjutnya.

Sistim hidrogenasi yang kontinyu hanya digunakan secara terbatas. Prinsipnya ialah mengalirkan minyak melalui katalis yang diam. Perbaikan pada sistim ini dibuat oleh LUSH, yang menggunakan katalis aktif dan dapat direaksikan lagi dengan menggunakan "catalyst cage" sebagai anoda dalam elektroliisa. Cara ini dikenal sebagai "Technical research works process". Cara ini menggunakan sederet silinder baja, biasanya enam buah, dengan diameter 6 inchi dan tingginya 7 ft. Setiap silinder mempunyai "catalyst cage" dan tiap cage terdiri dari logam monel yang dibungkus dengan nikel. Cage dapat dipindahkan dan dapat direaktifkan dengan oksida anoda, dan mempergunakan larutan karbonat sebagai elektrolit. Oksida diikuti dengan reduksi pada logam nikel oleh hidrogen setelah cage dipindahkan pada silinder.

Pekerjaan ini dilakukan pada suhu lebih kurang 250°C sebelum proses yang sebenarnya. Selama hidrogenasi dilakukan, pemanasan pendahuluan pada minyak dan hidrogen dimasukkan dengan tekanan 50 sampai 150 p.s.i. secara sirkulasi atau disemprotkan. Setelah reaksi selesai, katalis dikeluarkan dan minyak yang melekat dibuang dengan pelarut. Hal ini diikuti dengan melakukan oksidasi pada cage yang telah dipindahkan, kemudian dicuci dengan air suling untuk membuang semua larutan karbonat. Proses ini berjalan lambat dan cara ini tidak dapat digunakan untuk hidrogenasi minyak yang ketidakterjenuhannya tinggi atau bilangan iodnya tinggi. Juga pengawasan selektifitas dalam proses ini sukar (8).

Tidak ada perbedaan besar antara cara-cara diatas dalam kecepatan reaksi, pemilihan cara-cara berdasarkan atas faktor harga instalasi, ongkos operasi dan cara pengawasan hidrogenasi (7).

D. Selektifitas pada hidrogenasi

Keadaan selektifitas pada hidrogenasi, ialah terjadinya hidrogenasi partiel pada radikal asam lemak yang derajat ketidakterjenuhannya tinggi, sebelum terjadi hidrogenasi pada asam lemak yang ikatan rangkapnya lebih sedikit (1, 3).

Pada hidrogenasi dari campuran gliserida atau asam lemak yang tidak jenuh, umumnya konstitusi pertama yang akan diserang oleh hidrogen ialah asam lemak yang mempunyai ikatan rangkap terbanyak.

Proses penjenuhan berlangsung sampai sebagian besar gliserida yang ketidakhenuhannya tinggi akan direduksi menjadi tingkatan lebih rendah. Sebagai contoh, campuran dari asam linoleic dan asam oleic, dimana lebih banyak asam linoleic yang direduksi menjadi asam oleic, sebelum sejumlah asam oleic dirubah menjadi asam stearic (8). Dengan hidrogenasi yang selektif ini, asam linolenic akan direduksi menjadi asam linoleic dan asam linoleic akan direduksi pula menjadi asam oleic, dan kejadian ini berlangsung sebelum asam oleic dirubah menjadi asam stearic (1, 6).

Dalam hidrogenasi minyak untuk bahan makanan, hidrogenasi yang selektif lebih disukai, karena selektifitas akan menghasilkan pengurangan yang maksimum pada asam-asam linoleic dan linolenic dan tahan dalam penyimpanan.

Shortening yang dibuat dengan cara hidrogenasi partiel dalam keadaan selektif, memperlihatkan perubahan konsistensi yang lebih besar dibandingkan dengan hidrogenasi yang biasa (3, 6).

Karena hidrogenasi dapat dibuat selektif, maka hidrogenasi dari campuran metil linoleic dan metil oleic, dapat dilakukan pada suatu keadaan dimana semua metil linoleic yang terdapat dalam campuran direduksi menjadi ester yang memiliki satu ikatan rangkap untuk tiap molekul tanpa terjadi reduksi pada metil oleic menjadi metil stearic. Untuk membuat hidrogenasi yang selektif dapat dibuat keadaan seperti suhu yang tinggi dalam batas-batas yang biasa untuk hidrogenasi, tekanan gas yang rendah,

pengadukan yang lambat dan konsentrasi katalis yang tinggi pada batas limit yang menguntungkan.

E. Komplikasi pada hidrogenasi

Komplikasi pada proses hidrogenasi ialah bahwa beberapa asam lemak yang baru terbentuk mempunyai sifat-sifat yang tidak sama dengan asam lemak alaminya yang sejenis dan mempunyai derajat ketidakejenuhan sama, karena terbentuknya isomer-isomer (6). Isomerisasi ini mengikuti hidrogenasi.

Penyelidikan yang telah dilakukan bahwa isooleic yang diperoleh dengan cara hidrogenasi mengandung isomer trans dan isomer-isomer posisionil dari asam oleic. Isomer cis dan trans asam oleic berbeda kemampuannya untuk mengabsorpsi sinar infra merah, sehingga dapat dilakukan pengukuran jumlah isomer trans yang terdapat dalam campuran. Cara ini digunakan untuk menentukan terjadinya pembentukan isomer trans selama proses hidrogenasi. Hasilnya menunjukkan bahwa pembentukan isomer trans relatif cepat apabila pembentukan ester stearic bertambah cepat. Dengan hidrogenasi yang kontinyu, maka ester yang tidak jenuh yang masih terdapat dalam campuran, bertendensi untuk mencapai kesetimbangan, terdiri sebagian dari isomer trans dan sebagian isomer cis. Kecepatan isomerisasi relatif tergantung pada kecepatan hidrogenasi, lebih cepat pada suhu yang tinggi antara 150 sampai 200°C. Hasil dari percobaan ternyata bahwa cis-trans dan isomer posisionil dari radikal asam lemak tidak jenuh terjadi pada keadaan-keadaan untuk hidrogenasi yang selektif.

Dengan hidrogenasi mungkin dibuat minyak dengan titik cair yang berbeda dari satu jenis minyak tertentu, atau dari minyak yang sama diperoleh lemak dengan derajat ketidak jenuhan yang sama, tetapi berbeda sifat fisiknya (1). Karena kenaikan titik cair dan perubahan konsistensi dari minyak, hidrogenasi memperbaiki daya tahan dari minyak atau lemak terhadap oksigen dari udara. Kemantapan dari hasil hidrogenasi ini tergantung pula berkurangnya kandungan asam linoleic atau asam yang derajat ketidak jenuhannya tinggi, dimana asam-asam ini lebih mudah dioksidasi daripada asam oleic (6, 7).

Hidrogenasi juga dapat memperbaiki warna dan mengurangi bau dan rasa yang tidak enak dari minyak mentah. Hal ini penting dalam menghidrogenasi minyak ikan dan hewan laut lainnya (8).

IV. KESIMPULAN

Dari uraian-uraian diatas dapat disimpulkan bahwa, hidrogenasi pada minyak adalah suatu proses penambahan molekul hidrogen pada ikatan rangkap dari asam lemak tidak jenuh, sehingga minyak yang bersangkutan menjadi jenuh atau berkurang derajat ketidak jenuhannya. Akibat penambahan molekul-molekul hidrogen, minyak akan naik titik cairnya dan berdasarkan hal ini proses hidrogenasi banyak digunakan untuk pembuatan margarine, shortening, sabun dan lilin.

Untuk melakukan hidrogenasi minyak direaksikan dengan gas hidrogen, dengan katalis logam nikel atau katalis logam lainnya yang cocok seperti platina, palladium dan lain-lain.

Hidrogenasi bisa dilakukan dengan bermacam-macam cara diantaranya cara sirkulasi, cara "dead and batch" dan cara kontinyu. Dari segi mutu akhir, hidrogenasi penting untuk memperbaiki mutu dan kegunaan minyak nabati atau hewan laut, sehingga dari minyak yang bermutu rendah bisa diperoleh bahan-bahan yang baru dan lebih berharga.

DAFTAR PUSTAKA

1. ANDERSEN, A.J.C., 1954. Margarine. Pergamon Press Ltd. London.
2. BAILEY, A.E., 1951. Industrial oil and fat products. Interscience Publisher. Inc. New York.
3. ECKEY, E.W., 1954. Vegetables fats and oils. Reinhold Publisher Corporation., New York.
4. HART, H and ROBERT, D.S., 1953. A short course in organic chemistry. Houghton Niffin Co, Cambridge, Massachusetts.
5. HILDITCH, T.P., 1947. The Industrial chemistry of fats and waxes. Bailliere Tindal and Cox. London.
6. JACOBS, M.B., 1951. The chemistry and technology of food and food products. Interscience Publisher, New York.
7. KIRK, R.E and D.F. OTHMER., 1951 Encyclopedia of chemical technology. 6. The Interscience encyclopedia, Inc. New York.
8. KIRSCHENBAUER, H.G., 1960. Fats and oils. An outline of their chemistry and technology. 2nd ed. Reinhold Publisher Co, New York.
9. RAISTON, A.W., 1948. Fatty acids and their derivatives. John Wiley and Sons Inc. New York.
10. SNODGRASS, K., 1930. Margarine as a butter substitute. Fats and oil studies no. 4. Food Research Institute, Stanford University.