

## **ABSTRAK**

# **PEMBUATAN SABUN BASA LOGAM SEBAGAI BAHAN ANTARA PRODUKSI BIOHIDROKARBON DARI MINYAK NABATI**

Oleh  
**Meiti Pratiwi**  
**NIM: 33013004**  
**(Program Studi Doktor Teknik Kimia)**

Di Indonesia, produksi bahan bakar minyak bumi (BBM) tidak dapat mengimbangi kenaikan konsumsi BBM sehingga celah kebutuhan ini diisi dengan mengimpor BBM. Untuk dapat meredam impor BBM, diperlukan produksi bahan bakar biohidrokarbon setara bensin dan solar. Salah satu teknologi proses produksi biohidrokarbon yang sedang dikembangkan di Institut Teknologi Bandung adalah dekarboksilasi dan/atau pirolisis sabun basa logam bervalensi dua,  $M(OH)(OOCR)$ , dengan M bisa berarti logam tunggal seperti Mg dan Ca, atau logam campuran Zn, Mg dan Ca. Teknologi proses produksi biohidrokarbon ini sangat menarik untuk dikaji lebih lanjut karena tidak mengkonsumsi gas hidrogen dan beroperasi pada tekanan atmosferik.

Metode pembuatan sabun logam yang umum dilakukan adalah teknik dekomposisi ganda dan fusi. Proses dekomposisi ganda menghasilkan produk samping berupa garam alkali, sehingga menimbulkan masalah dalam hal pelepasan limbah, sedangkan teknik fusi menggunakan asam lemak sebagai bahan bakunya. Penelitian ini menelaah metode penyabunan via reaksi langsung hidroksida logam dengan minyak-lemak nabati untuk menghasilkan sabun basa logam. Proses ini merupakan suatu alternatif proses yang sangat menarik karena menggunakan bahan baku yang murah (minyak nabati) dan tidak menghasilkan garam alkali.

Tiga metode yang sangat menarik dan dipatenkan diselidiki keefektifannya menghasilkan sabun basa logam dari stearin sawit. Masing-masing dari ketiga metode tersebut, menambahkan zat lain yang diharapkan dapat memperlancar reaksi penyabunan. Zat lain yang ditambahkan itu adalah air pada metode Blachford (1982), gliserol pada metode Rogers dan Opem (1962), dan pelarut aprotik berkonstanta dielektrik  $> 15$  pada metode Akers dkk. (1984). Pada penelitian ini, dilakukan penyabunan dengan menggunakan katalis Ca-digliseroksida. Tolok ukur keefektifan adalah kemampuan menghasilkan sabun basa logam yang hanya mengandung seminimal mungkin asam lemak bebas dan, jika dibandingkan terhadap hidroksida asalnya, berderajat hidroksida tersabunkan mendekati 50 %.

Di antara ketiga metode di atas, metode Rogers dan Opem (1962) adalah yang terbaik. Metode ini dapat dilaksanakan pada tekanan atmosferik dan temperatur

minimal 122 °C, dan menghasilkan sabun basa logam dengan persentase hidroksida tersabunkan dan angka asam yang dapat diterima. Penelitian ini berhasil membuktikan bahwa:

- a. katalis sebenarnya dari proses penyabunan bukan gliserol, melainkan ion gliserolat yang bisa terbentuk dari kalsium hidroksida dan gliserol atau dari kalsium digliseroksida, jika zat yang disebut terakhir ini dibubuhkan menggantikan gliserol sebagai katalis;
- b. mekanisme reaksi penyabunannya mengikuti siklus pembentukan ion gliserolat – ion enolat usulan Dijkstra (2005, 2008), yang telah sukses menerangkan mekanisme katalisis pada reaksi-reaksi interesterifikasi dan metanolisis minyak-lemak, tetapi tahap akhir pembentukan sabunya bergantung pada kekuatan basa dari hidroksida logam untuk merebut gugus asam lemak dari ion enolat.

Metode Blachford (1982) juga dapat menghasilkan sabun basa logam dengan kualitas yang dapat diterima, tetapi membutuhkan temperatur operasi lebih tinggi (minimal 185 °C) dan, karena zat yang ditambahkan adalah air sebanyak 50 % dari berat stearin (minyak lemak), tekanan tinggi (10 bar atau lebih).

Dari ketiga metode, cara yang diklaim Akers dkk. (1984) adalah yang paling tak disarankan untuk diikuti/dianut. Pertama karena klaim mereka bahwa reaksi penyabunan akan berlangsung pada temperatur relatif rendah (< 100 °C) jika reaksi dilaksanakan pada titik refluks/didih suatu pelarut aprotik berkonstanta dielektrik > 15, tidak berhasil dibuktikan oleh penelitian ini, sekalipun ke dalam campuran reaksi berpelarutnya itu dibubuhkan kalsium gliseroksida sesuai mekanisme Dijkstra. Kedua, reaksi penyabunan hanya bisa menghasilkan sabun basa logam berkualitas memadai dengan menggunakan pelarut dimetil sulfoksida (DMSO), suatu pelarut aprotik yang selain berkonstanta dielektrik > 15 juga bersifat memperkuat suasana basa campuran reaksi, jika reaksi dilaksanakan pada temperatur sekitar 130 °C dengan nisbah volume DMSO : stearin sekitar 3 : 1; ini jelas lebih buruk dari metode Rogers dan Opem (1962) yang tidak membutuhkan pelarut (dalam jumlah relatif besar) serta sudah bisa memulai reaksi pada 122 °C.

Jika sabun basa logam dibuat dari campuran hidroksida  $\mu\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (1-\mu)\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$  dengan  $0 < \mu < 1$ , analisis *X-ray Diffraction* menunjukkan bahwa sabun basa yang terbentuk adalah  $\mu\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (1-\mu)\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OOCR})_2$ , sekalipun Mg dan, terutama, Ca memiliki kebiasaan lebih tinggi dari Zn. Uji dekarboksilasi pada 370°C menunjukkan bahwa produk cair dekarboksilasi terutama adalah hidrokarbon fraksi diesel (C<sub>12</sub> – C<sub>17</sub>) dengan C<sub>15</sub> sebagai komponen terbanyak. Asam-asam lemak bebas di dalam sabun akan menyebabkan produk cair mengandung senyawa keton. Nilai  $\mu$  yang optimum adalah  $\mu = 0,50$  dan kelompok hidrokarbon penyusun utama produk cair dekarboksilasi terdiri atas n-parafin, i-parafin dan 1-olefin yang berkualitas bahan bakar diesel cukup baik ditinjau dari parameter-parameter angka setana, titik tuang, dan kestabilan oksidasi (reaktifitas terhadap oksigen udara). Penelitian ini berhasil membuktikan bahwa penyabunan via reaksi langsung antara stearin sawit dengan hidroksida logam mampu diselenggarakan pada tekanan atmosferik dengan menggunakan ion gliserolat sebagai katalis.

Kata kunci: reaksi langsung, sabun basa, stearin sawit, diesel hijau.

## **ABSTRACT**

### **PREPARATION OF BASIC METAL SOAPS AS INTERMEDIATE IN BIOHYDROCARBON PRODUCTION FROM VEGETABLE OIL/FATS**

By

**Meiti Pratiwi**

**NIM: 33013004**

**(Doctoral Program in Chemical Engineering)**

*In Indonesia, current domestic crude oil and petroleum fuels production could not match the rapidly increasing demand. Petroleum fuels import are therefore required to fill the widening gap. To reduce petroleum fuels importation, domestic production of biohydrocarbon fuels equivalent to gasoline and diesel is needed. One of the process technology for biohydrocarbon production being developed at Institut Teknologi Bandung is decarboxylation and/or pyrolysis of divalent metallic basic soaps of divalent metals,  $M(OH)(OOCR)$ , in which  $M$  could be either a single metal like  $Mg$  and  $Ca$ , or mixture of  $Zn$ ,  $Mg$  and  $Ca$ . It is very interesting to further study the technology of this biohydrocarbon production process because it does not consume hydrogen gas and operate at atmospheric pressure,*

*Commonly practiced means for producing of basic metal soap are double decomposition technique and fusion method. The former generates alkaline salt coproduct that lead to difficult disposal problems, whereas the latter uses fatty acid as raw material. The present research investigated saponification methods via direct reaction of metal hydroxides with vegetable oils/fats to produce metallic basic soap. This is an appealing alternative process for it utilizes cheap raw material (vegetable oil) and do not yield alkaline salt coproduct.*

*The effectiveness of three quite attractive and patented methods in producing basic metal soaps from palm stearin were investigated. Each of these three methods add an agent to enhance the saponification reaction. This agent is water in the method of Blachford (1982), glycerol in the method of Rogers dan Opem (1962), and an aprotic solvent with dielectric constant larger than  $> 15$  in the method of Akers et.al. (1984). The yardstick of effectiveness is the ability of the method to yields basic metal soap containing only a minimum amount of free fatty acids and, compared to the original hydroxide, having a degree of saponified hydroxide in the neighbourhood of 50 %.*

*Of the three methods, that of Rogers dan Opem (1962) is considered as the best. This method could be carried out at atmospheric pressure and a minimum temperature of 122 °C, to yield basic metal soap with acceptable quality. The present work has also proved that :*

- a. *the true catalyst of the saponification process is not glycerol but glycerolate ion produced from calcium hydroxide and glycerol or from calcium diglyceroxide, if the latter substance is added as catalyst in place of glycerol;*
- b. *the mechanism of the saponification reaction follows the cyclic glycerolate – enolate formations proposed by Dijkstra (2005, 2008), which has successfully explained the catalysis mechanism of fatty oil interesterification and methanolysis reactions, but the final stage of soap formation depends on the basic strength of metal hydroxide to conquer fatty acid moiety from enolate ion.*

*The Blachford (1982) method could also yield basic metal soap of acceptable quality, but requires higher operating temperatures (at least 185 °C) and, because the presence of liquid water in amount of half the fatty oil, high pressure (10 bar or more).*

*The method claimed by Akers et.al. (1984) is not recommended to be practiced. Firstly because their claim that the saponification reaction will proceed at relative low temperatures (< 100 °C) if carried out at reflux/boiling temperature of an aprotic solvent with a dielectric constant > 15, could not be proven by the present work even though, following Dijkstra mechanism, calcium glyceroxide was added to the reaction mixture. The saponification reaction could only proceed to produce basic metal soap of acceptable quality by using dimethyl sulfoxide (DMSO) solvent, a solvent that, in addition to having a dielectric constant > 15, has the ability to increase the basicity of the reaction mixture and the reaction is carried out at about 130 °C with DMSO : stearin volume ratio of about 3 : 1; this is clearly inferior compared to the method of Rogers and Opem (1962) which does not require a solvent (a nfd in a relatively large amount) and could start the reaction at 122 °C).*

*If the basic metal soap was made from hydroxide mixtures  $\mu\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (1-\mu)\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$  with  $0 < \mu < 1$ , X-ray Diffraction analysis showed that the basic soap formed is  $\mu\text{Ca}(\text{OH})_2 \cdot (1-\mu)\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot \text{Zn}(\text{OOCR})_2$ , even though Mg and, particularly, Ca have higher basicity than Zn. Decarb oxylation tests at 370°C showed that the liquid product of decarboxylation is mainly diesel range hydrocarbons ( $\text{C}_{12} - \text{C}_{17}$ ) with  $\text{C}_{15}$  as the component of highest content. The presence of free fatty acids in the decarboxylated soap will cause the liquid product to contain ketonic compounds. The optimum value of  $\mu$  is 0,50 and the class of hydrocarbons composing the liquid product of decarboxylation were n-paraffin, i-paraffin dan 1-olefin having a sufficient quality for use as diesel fuel, judged based on the quality parameters of cetane number, pour point, and oxidation stability (reactivity toward atmospheric oxygen).*

*Keywords: direct reaction, basic soaps, palm stearin, green diesel.*