Molekul, Vol. 5. No. 2. Nov, 2010 : 83 - 88

PEMANFAATAN KATALIS NI/ZEOLIT PADA HIDROGENASI KATALITIK METIL PALMITAT MENJADI SETIL ALKOHOL

Dwi Kartika[1], Triyono[2], Karna Wijaya[2], Dewi Yuanita L[3], D. Setyawan PH[4]

[1]Program Studi Kimia, Jurusan MIPA, Fakultas Sains dan Teknik, UNSOED
[2]Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Gadjah Mada
[3]Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta
[4]Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Negeri Jember

ABSTRACT

The catalytic hydrogenation of methyl palmitate to cetyl alcohol using Ni supported on activated natural zeolite catalysts (Ni/Zeolite) has been carried out. In this work, the effect of catalyst amounts and H_2 flow rate on methyl palmitate conversion and yield of cetyl alcohol were studied. Catalytic hydrogenation was performed in stainless steel fixed bed reactor. The methyl palmitate (10 g) was loaded into the reactor vessel at 400 °C for 30 minutes. In order to study the effects of catalyst amount at constant H_2 flow rate, the catalyst were varied i.e. 5, 10, and 15 g. To investigate the effects of H_2 flow rate were varied from 20, 40, and 60 mL.min^{-1} at constant catalyst amount. The composition of the products was analyzed by GC and GC-MS. The results showed that methyl palmitate conversion increase with the increasing of catalyst amount. The highest methyl palmitate conversion (45.62 %) and yield of cetyl alcohol (36.44 %) were obtained for 15 g catalyst and 40 mL. min^{-1} H_2 flow rate.

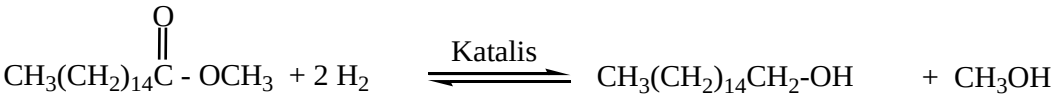
Keywords : **hydrogenation, methyl palmitate, cetyl alcohol**

PENDAHULUAN

Setil alkohol (*cetyl alcohol*) merupakan salah satu alkohol lemak (*fatty alcohol*), suatu bahan yang cukup terkenal di dunia farmasi dan kosmetik. Pemanfaatannya dalam industri kosmetik digunakan sebagai surfaktan shampo, atau sebagai *emollient* (pelembut), *emulsifier* atau agen pengental dalam produk *cream* dan *lotion* kulit.

Setil alkohol dapat dibuat dengan bahan dasar lemak dan minyak yang mengandung asam palmitat. Komposisi asam palmitat selalu ada dalam berbagai minyak dan lemak, namun besar kecilnya berbeda antara satu sumber dengan lainnya, misalnya; minyak sawit 43,1 %, minyak kelapa 9,8 %, minyak bunga matahari 6,08 %, minyak biji kapas 20-25 %, mentega 24-26 %, lemak babi 28-30 %, lemak unggas 24-32 %, pelumas 23-24 %, minyak zaitun 9,10 %, minyak jagung 8-12%, minyak kedelai 6-10 %, dan minyak kacang tanah 8-9 % serta minyak canola 4-5 % (Knothe *et al*., 1997; Kurata *et al*., 2005).

Produksi setil alkohol skala industri melalui proses esterifikasi asam palmitat dari lemak dan minyak kemudian direduksi dengan metode hidrogenasi. Metode ini tidak dapat untuk mereduksi asam karboksilat secara langsung, tetapi dapat mereduksi ester dengan syarat digunakan katalis yang sesuai, temperatur dan tekanan tinggi. Reaksi hidrogenasi ditunjukkan Gambar 1.



Gmbar 1. Reaksi hidrogenasi metil palmitat

Reaksi hidrogenasi umumnya menggunakan katalis heterogen berupa logam dari golongan transisi seperti Pd, Pt, Ni, Cu, dan Mo. Katalis Cu-Cr, Ni digunakan dalam proses hidrogenasi ester pada temperatur 200 ^{o}C, dan tekanan tinggi menghasilkan suatu alkohol (Carey dan Sunberg, 2001). Sementara Rieke *et al* (1997) melakukan hidrogenasi *fatty acid methyl ester* (FAME) dalam reaktor sistem *batch autoclave* (fasa *slurry*) dengan katalis $CuCrO_4$ pada temperatur 250-300 ^{o}C dan tekanan hidrogen 2000-3000 Psi menghasilkan alkohol lemak. Namba *et al* (2007) melaporkan bahwa hidrogenasi metil ester dari minyak curah untuk memproduksi alkohol lemak telah berhasil dilakukan dalam reaktor *fixed bed*. Kondisi operasinya yaitu 200 g metil ester minyak curah dimasukkan dalam reaktor selama 3 jam pada 285 °C dan 24.5 MPa dengan sirkulasi hidrogen 5 L/menit dan katalis Cu-Cr sebanyak 3 gram.

Dewasa ini mulai dilakukan hidrogenasi dengan katalis berbasis logam non kromium karena sifatnya yang toksik, baik dalam bentuk logamnya maupun sistem logam pengemban. Katalis logam dalam bentuk serbuk tidak stabil pada temperatur tinggi karena mudah mengalami proses *sintering*, sehingga banyak digunakan katalis dalam bentuk sistem logam-pengemban. Katalis logam-pengemban memberikan keuntungan seperti luas permukaan yang besar dan stabil terhadap pemanasan serta bernilai ekonomi tinggi. Salah satu pengemban yang banyak digunakan adalah zeolit. Zeolit sebagai katalis hidrogenasi mempunyai keasaman yang tinggi, yang mana keasaman dapat ditingkatkan dengan pengembanan logam-logam transisi yang memiliki orbital d terisi sebagian. Logam yang banyak diembankan karena efektif, mudah diperoleh, dan harganya relatif murah yaitu nikel.

Dalam penelitian ini dilakukan optimasi reaksi hidrogenasi katalitik metil palmitat menjadi setil alkohol menggunakan katalis Ni/Zeolit dengan variasi laju alir gas hidrogen dan jumlah katalis, sehingga dapat diperoleh aktivitas katalitik yang maksimal. Laju alir gas hidrogen yang digunakan yaitu 20, 40, 60 mL/menit dan variasi jumlah katalis 5, 10, 15 gram. Komposisi produk yang diperoleh dianalisis menggunakan Gas Chromatography (GC) dan Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS).

METODE PENELITIAN

Bahan dan Alat

Bahan kimia dari E. Merck terdiri atas: asam palmitat *p.a.*, metanol *p.a.*, dan asam sulfat *p.a.* Bahan lain seperti: gas oksigen, gas nitrogen, dan gas hidrogen, katalis Ni/Zeolit, setil alkohol dan *glass wool*.

Seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks, satu set reaktor sistem alir (*flow fixed bed reactor*) bahan *stainless steel* untuk proses hidrogenasi katalitik, *furnace, thermocouple (pyrometer)*, sistem pemanas, regulator listrik, *flowmeter*, cawan porcelain, termometer, kertas saring Whatman 41, timbangan analit, *hot plate stirrer, Gas Chromatography* dan GC-MS (Shimadzu QP2010S).

Prosedur Penelitian

Preparasi umpan (metil palmitat)

Sebanyak 250 gram asam palmitat dimasukkan dalam labu leher tiga, dipanaskan pada suhu 61-63 ^{o}C dan diaduk hingga leleh/mencair semua. Kemudian ditambahkan 80 mL metanol dan 10 mL asam sulfat pekat sambil dilakukan pengadukan. Proses refluks dilakukan pada 60 ^{o}C selama 4 jam, dan selanjutnya didiamkan semalam. Lapisan air dipisahkan dan lapisan organik (padatan berwarna putih) dicuci dengan aquades hangat sampai netral, dipanaskan 110-120 ^{o}C.

Uji aktivitas katalis

Uji aktivitas katalis dilakukan pada tekanan atmosfer dalam reaktor sistem alir (*Flow Fixed-Bed Reactor*). Sampel katalis Ni/Zeolit dengan variasi sebanyak 5, 10, dan 15 gram (dalam bentuk granular) ditempatkan dalam kolom reaktor I (reaktor konversi) yang terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran panjang 165 mm, dan diameter dalam 22 mm, sedangkan 10 mL umpan ditempatkan pada kolom reaktor II (reaktor umpan) yang terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran panjang 85 mm, dan diameter dalam 22 mm. Selain dengan menggunakan katalis, reaksi hidrogenasi juga dilakukan tanpa menggunakan katalis.

Kolom reaktor I dan II dimasukkan ke dalam *furnace tube*. Kedua kolom reaktor saling berhubungan dan *furnace tube* terhubung langsung dengan *regulator voltase* dan *termocouple*. Bagian bawah reaktor II dihubungkan dengan sistem pemanas untuk menjaga produk tetap cair, sedangkan reaktor umpan dihubungkan dengan tabung gas H_2 melalui sebuah *flowmeter*. Kolom reaktor I dipanaskan terlebih dahulu hingga temperatur 400 ^{o}C, setelah itu kolom reaktor II baru mulai dipanaskan sampai suhu 350 ^{o}C. Selanjutnya gas hidrogen dialirkan sehingga meniup umpan (metil palmitat) dan aliran tersebut dibuat sedemikian rupa sehingga melewati katalis dengan variasi laju alir gas hidrogen 20, 40, dan 60 mL/menit. Proses dilakukan selama 30 menit dengan dihasilkan produk cair yang apabila dibiarkan lama-kelamaan menjadi padat.

Analisis produk hidrogenasi

Penentuan terbentuknya produk setil alkohol dilakukan *spiking* terhadap produk dengan menambahkan setil alkohol standar, sehingga dapat digunakan sebagai acuan terjadinya konversi dari metil palmitat menjadi setil alkohol berdasarkan kromatogram GC dari masing-masing produk hidrogenasi katalitik. Beberapa produk yang diperoleh dianalisis kembali dengan menggunakan GC-MS.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi umpan (metil palmitat)

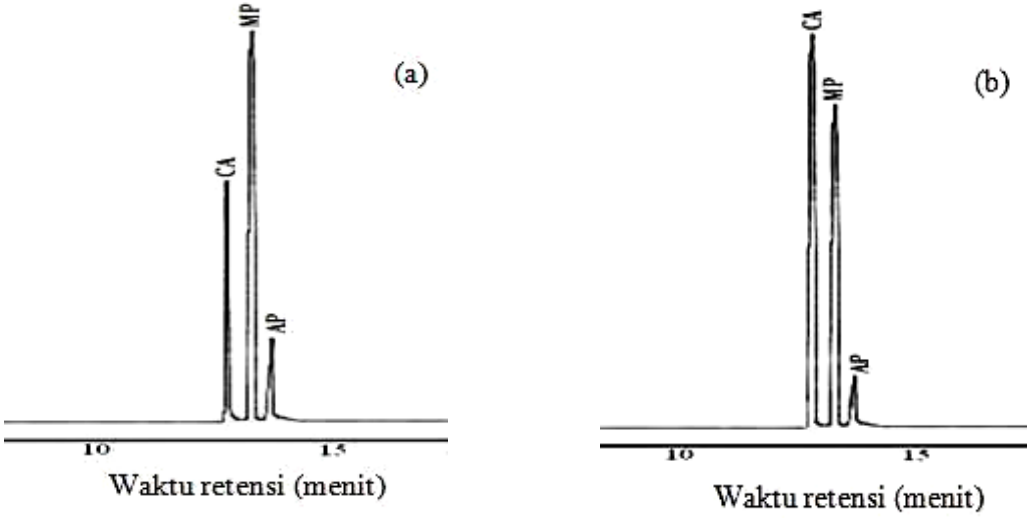
Metil palmitat dibuat dengan mereaksikan asam palmitat dan methanol dengan bantuan katalis asam sulfat pada suhu 61-63 ^{o}C. Produk yang terbentuk dianalis dengan GC-MS, hasil analisis menunjukkan bahwa konversi metil palmitat yang terbentuk adalah 100 %. Puncak dengan waktu retensi 16,615 menit adalah puncak dari senyawa metil palmitat.

Dalam identifikasi senyawa metil palmitat dengan menggunakan MS terdapat fragmentasi yang khas ditandai dengan munculnya pecahan pada m/z = 270. Dugaan metil palmitat pada waktu retensi 16,615 menit ini diperkuat dengan unit massa pada m/z = 74 dan m/z = 239. Unit massa m/z = 74 merupakan fragmen dari ion *Mc Lafferty* yang mengandung gugus karbonil, sedangkan unit massa m/z = 239 merupakan ion yang telah kehilangan CH_3O^{-}.

Analisis produk konversi dengan GC dan GC-MS

Kromatogram produk hidrogenasi katalitik mempunyai tiga puncak dominan yaitu dengan waktu retensi 12,851; 13,460 dan 13,813 yang mendekati waktu retensi dari kromatogram standar setil alkohol, metil palmitat dan asam palmitat yaitu 12,914; 13,381 dan 13,753. Analisis dengan kromatografi gas dapat digunakan untuk memperkirakan apakah produk setil alkohol telah terbentuk, dimana produk yang telah ditambahkan setil alkohol standar terdapat puncak dengan peningkatan luas area atau konsentrasi jika dibandingkan produk yang tidak ditambahkan setil alkohol. Puncak tersebut merupakan puncak dari setil alkohol, sedangkan untuk memastikannya dan untuk mengetahui komposisi keseluruhan dilakukan analisis lebih lanjut menggunakan GC-MS. Dari analisis GC-MS didapatkan tiga puncak dominan dengan spektra massa setil alkohol, metil palmitat, dan asam palmitat.

Gambar 2 disajikan kromatogram konversi metil palmitat menjadi setil alkohol pada suhu 400 ^{o}C dengan laju alir gas hidrogen 20 mL/menit, 5 gram katalis Ni/Zeolit dan tekanan 1 atm.



Gambar 2. Kromatogram konversi metil palmitat menjadi setil alkohol, CA (setil alkohol dengan waktu retensi 12,851); dan MP (metil palmitat yang tidak terkonversi dengan waktu retensi 13,460); AP (asam palmitat dengan waktu retensi 13,813; (a) produk hidrogenasi dan (b) spiking antara setil alkohol standar dengan produk hidrogenasi.

Produk yang diharapkan melimpah adalah setil alkohol, namun terdapat produk samping berupa asam palmitat. Hal ini dimungkinkan terjadi akibat proses reaksi hidrogenasi di dalam reaktor berlangsung cukup lama sehingga produk setil alkohol yang telah terbentuk langsung terkonversi menjadi heksadekana dan air, namun heksadekana tidak terdeteksi dalam GC-MS dimungkinkan karena limit deteksi dari alat yang terbatas. Air juga bisa muncul karena gas hidrogen yang digunakan mengandung uap air. Air tersebut menghidrolisis metil palmitat sisa (yang tidak terkonversi) menjadi bentuk asamnya yaitu asam palmitat, sehingga kelimpahan setil alkohol menjadi berkurang.

Pengaruh variasi jumlah katalis dan laju alir H_2

Pengaruh antara variabel jumlah katalis maupun laju alir H_2 terhadap konversi metil palmitat menjadi setil alkohol dilakukan dengan membuat konstan

temperatur (400 ^{o}C), jumlah umpan metil palmitat (10 g), dan tekanan (1 atm). Data pengaruh jumlah katalis dan laju alir H_2 terhadap konversi produk hidrogenasi katalitik dengan katalis Ni/Zeolit ditampilkan dalam Tabel 1.

Tabel 1. Pengaruh kondisi proses terhadap konversi metil palmitat menjadi setil alkohol

Jumlah katalis (g)	Laju alir H_2 (mL/menit)	MP*) tersisa (%)	Konversi MP*) (%)	Hasil (%)	
				CA*)	AP*)
0	40	100	0	0	0
5	20	79,81	20,19	6,33	10,87
10	20	70,45	29,55	18,01	9,06
15	20	63,24	36,76	23,48	10,11
5	40	72,95	27,05	15,52	9,63
10	40	65,16	34,84	23,81	8,21
15	40	54,38	45,62	36,44	6,35
5	60	79,02	20,98	6,20	10,64
10	60	78,45	21,55	10,84	9,37
15	60	71,57	28,43	16,51	10,78

Keterangan :
*) MP (metil palmitat); CA (setil alkohol); dan AP (asam palmitat)

Tabel 1 menunjukkan bahwa semakin banyak jumlah katalis yang digunakan akan memberikan konversi metil palmitat menjadi setil alkohol yang semakin besar dengan korelasi linier. Kenyataan ini terjadi karena semakin banyak katalis akan meningkatkan peluang kontak antara molekul-molekul reaktan dengan padatan katalis. Bertambahnya konversi metil palmitat seiring bertambahnya jumlah katalis dimungkinkan pula karena bertambahnya jumlah situs asam.

Selain itu peningkatan konversi metil palmitat menjadi setil alkohol pada hidrogenasi secara katalitik dibandingkan tanpa katalis menunjukkan bahwa reaksi terkatalisis memiliki laju pembentukan produk yang jauh lebih cepat. Hasil penelitian memperlihatkan tidak terjadinya produk pada proses tanpa katalis. Fenomena ini terjadi bukan berarti reaksi tanpa katalis tidak dapat berlangsung, namun berlangsung dengan sangat lambat sehingga dimungkinkan akan terdeteksi apabila waktu reaksi diperlama.

Tabel 1 mengindikasikan besar laju alir gas H_2 yang digunakan akan berpengaruh terhadap % konversi produk. Hal ini dikarenakan pada laju alir yang berbeda mengakibatkan waktu kontak antara reaktan dengan katalis menjadi berbeda, dimana waktu kontak antara reaktan dan katalis menentukan interaksi yang ada. Menurut Mashkina *et al*. (2008) waktu kontak didefinisikan sebagai rasio antara volume katalis terhadap laju alir gas hidrogen pada suhu kamar dan tekanan atmosfer. Sedangkan Moore (1960) menerangkan bahwa waktu kontak adalah waktu rata-rata suatu molekul untuk bereaksi melewati reaktor sistem alir. Dengan batasan tersebut maka dapat diketahui bahwa pada jumlah katalis konstan maka laju alir H_2 berbanding terbalik dengan waktu kontaknya, dimana laju alir besar akan berakibat pada sedikitnya waktu kontak.

Secara umum konversi metil palmitat dan hasil setil alkohol mencapai optimum pada laju alir 40 mL/menit. Reaksi optimum diperoleh apabila tumbukan antara molekul-molekul

reaktan dan katalis optimum sehingga reaktan dapat teradsorpsi secara sempurna. Pada waktu kontak yang singkat, tumbukan antara molekul-molekul reaktan dengan katalis terlalu cepat sehingga waktu kontak antara reaktan dengan situs aktif tidak optimal. Akibatnya proses adsorbsi pada permukaan katalis kurang optimal karena terdorong oleh molekul-molekul reaktan lain yang melewati permukaan katalis. Hal ini berpengaruh terhadap proses adsorpsi yang mudah terlepas sebelum interaksi pembentukan produk terjadi, sehingga aktivitas katalis menjadi kecil. Pada waktu kontak yang terlalu lama, interaksi reaktan dengan permukaan katalis menjadi lama sehingga molekul reaktan yang teradsorbsi menjadi kuat dan fraksi penutupan permukaan menjadi besar. Akibatnya molekul-molekul reaktan pada permukaan katalis sulit terdesorbsi. Kenyataan ini berakibat pada berkurangnya aktivitas katalis.

Kondisi optimum hidrogenasi diperoleh pada jumlah katalis 15 g dengan laju alir gas hidrogen sebesar 40 mL/menit memberikan konversi metil palmitat sebesar 45,62 % dan hasil setil alkohol 36,44 %.

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian dapat ditarik simpulan bahwa katalis Ni/Zeolit dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi katalitik metil palmitat menjadi setil alkohol, dimana konversi metil palmitat meningkat secara linear seiring dengan kenaikan jumlah katalis. Kondisi optimum hidrogenasi diperoleh pada jumlah katalis 15 g dan laju alir gas hidrogen sebesar 40 mL/menit memberikan konversi metil palmitat sebesar 45,62 % dan hasil setil alkohol 36,44 %.

DAFTAR PUSTAKA

Carey, F.A., and Sunberg, R.J., 2001, *Advanced Organic Chemistry, 4th ed.*, Plenum Publisher, New York.

Knothe, G., Dunn, R. O., and Bagby, M. O., 1997, Biodiesel: The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels, Fuels and Chemicals from Biomass, *ACS Symposium Series*, V, 666.

Kurata, S., Yamaguchi, K., and Nagai, M., 2005, Rapid Discrimination of Fatty Acids Composition in Fats and Oils by Electrospray Ionization Mass Spectrometry, *Jpn. Soc. Anal. Chem*., 21, 1457-1465.

Mashkina, A.V., Krivoruchko O.P., and Khairulina, L.N., 2008. Activity of Cobalt Sulfide Catalysts in the Hydrogenolysis of Dimethyl Disulfide to Methanethiol : Effects of the Nature of a Support and the Procedure of Supporting a Cobalt Precursor, *Kinetics and Catalysis*, Vol. 49, No 1, 103-109.

Moore, W.J., 1960, *Physical Chemistry*, Prentice Hall, inc., New York.

Namba, Masanori, Wakayama, Sakamoto, and Toru, 2007. Process for Producing Fatty alcohol, *United States Patent* 7208643.

Rieke, R.D., D.S. Thakur, B.D. Roberts, and G.T. White, 1997, Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty alcohol Part II: Correlation Between Catalyst Properties and Activity/Selectivity, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74, 333-339.