

Konversi Katalitik Metil Oleat Secara Sekuensial Menjadi Senyawa *Biogasoline*

Catalytic Conversion of Methyl in Sequential Being Biogasoline Compounds

Donatus Setyawan Purwo Handoko¹⁾, Triyono²⁾, Narsito²⁾, Tutik D.W²⁾ dan Morina Bangun³⁾

¹⁾FMIPA Universitas Jember, Jl. Kalimantan No. 25 Jember; ²⁾ FMIPA Universitas Gajahmada, Sekip Utara, Bulaksumur, Yogyakarta;

³⁾Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi "LEMIGAS"

Jl. Ciledug Raya Kav. 109, Cipulir, Kebayoran Lama, Jakarta Selatan

Telepon: 62-21-7394422, Fax: 62-21-7246150

E-mail: kreka_zeolit@yahoo.com; desetyawanpeha@gmail.com; morinam@lemigas.esdm.go.id

Teregistrasi I tanggal 27 Agustus 2013; Diterima setelah perbaikan tanggal 18 September 2013

Disetujui terbit tanggal: 30 Desember 2013

ABSTRAK

Bahan bakar yang berasal dari *fossil* sebagai sumber energi saat ini cadangannya sudah semakin menipis, sementara permintaan bahan bakar semakin meningkat. Untuk itu perlu dicari suatu sumber energi terbarukan yang dapat menjadi energi alternatif untuk menggantikan atau mensubstitusi bahan bakar *fossil*, seperti dari minyak nabati. Penelitian mengenai konversi minyak sawit menjadi bahan bakar *biogasoline* belum banyak dilakukan sehingga peneliti melakukan penelitian terhadap peluang diperolehnya bahan bakar *biogasoline* dari metil oleat secara sekuensial. Konversi minyak nabati, metil oleat (metil 9-oktadekenoat) menjadi *biogasoline* secara sekuensial telah dilakukan melalui beberapa tahap yaitu: metil 9-oktadekenoat menjadi 1-oktadekanol, 1-oktadekanol menjadi 1-oktadekena dan 1-oktadekena menjadi senyawa alkana serta alkena rantai pendek dengan panjang $\leq C_{12}$. Proses konversi menggunakan katalis ZSiA dan Ni/ZSiA yang ditempatkan dalam kolom reaktor sistem *fixed bed* dan dioperasikan pada temperatur 400, 450 dan 500°C. Katalis ditempatkan dalam kolom reaktor *fixed bed* pada temperatur 400°C (atau 450 dan 500°C), sambil dialiri gas hidrogen dengan laju alir 0, 20, 30 dan 40 mL/menit. Umpan metil 9-oktadekenoat, 1-oktadekanol atau 1-oktadekena dipanaskan dalam evaporator, temperatur 400-500°C. Produk-produk dari proses hidrogenasi katalitik secara *sequential* terhadap metil 9-oktadekenoat, 1-oktadekanol dengan katalis ZSiA, berturut-turut menghasilkan produk 1-oktadekanol sebesar 87,21%, 1-oktadekena sebesar 20,21%; dan menghasilkan produk alkana dan alkena $\leq C_{12}$ sebesar 15,29% menggunakan umpan 1-oktadekena, dengan katalis Ni/ZSiA.

Kata kunci: metiloleat, 1-oktadekanol, 1-oktadekena, alkanadanalkena $\leq C_{12}$

ABSTRACT

Materials derived from fossil fuels as an energy source currently, it's reserve is getting more and more decrease, on the other hand fuel demand increase rapidly. Consequently to find a source of renewable energy that can be used as an alternative energy to replace or substitute fossil fuels, such as vegetable oil. Research on conversion of palm oil into biogasoline do not many conducted yet, therefore the researchers conduct a study on the chances of obtaining fuel conversion of methyl oleate sequentially in order to obtain fuel biogasoline. Conversion of vegetable oils, methyl oleate (methyl 9-octadecenoate) into sequential biogasoline has been carried out, through several steps: methyl 9-octadecenoate into 1-octadecanol, 1-octadecanol into 1-octadecene and 1-octadecene into a compound chain alkanes and alkenes with a short

length of $\leq C_{12}$. The conversion process uses a ZSiA and Ni/ZSiA catalysts placed in the column and fixed bed reactor system operated at a temperature of 400, 450 and 500°C. The catalyst was placed in a fixed bed reactor column at a temperature of 400°C (or 450 and 500°C), while the hydrogen gas flowed with a flow rate of 10, 20, 30 and 40 mL / min. The feed stock such as methyl 9-octadecenoate, 1-octadecanol or 1-octadecene in the evaporator was heated at a temperature range of 400 to 500°C. The products of sequential catalytic hydrogenation process of methyl 9-octadecenoate, 1-octadecanol using ZSiA catalyst, produce successive of 1-octadecanol yield 87.21%, 1-octadecene yield 20.21%; and produce alkanes and alkenes $\leq C_{12}$ yield 15.29% with 1-octadecene feed stock, catalyst Ni/ZSiA.

Keywords: methyl oleate, 1-octadecanol, 1-octadecene, alkanes and alkenes $\leq C_{12}$

I. PENDAHULUAN

Bahan bakar yang berasal dari minyak bumi yang dikenal sebagai *fossil fuel* merupakan sumber energi yang tidak dapat diperbaharui dalam waktu yang cepat. Penggunaan bahan bakar yang berasal dari minyak bumi di seluruh dunia mencapai 90 % untuk kepentingan transportasi dan industri. Penggunaan bahan bakar yang berasal dari minyak bumi yang terus menerus mengakibatkan cadangan minyak bumi semakin menipis. Beberapa fraksi minyak bumi yang banyak digunakan oleh manusia adalah bensin (*gasoline*) dan solar (*diesel fuel*), yang digunakan sebagai bahan bakar kendaraan bermotor atau bahan bakar mesin di industri.

Komponen utama dalam minyak sawit adalah asam palmitat dan asam oleat yang tersusun dengan asam lemak yang lain dan asam-asam lemak tersebut dengan gliserol membentuk ikatan trigliserida. Asam palmitat merupakan asam lemak jenuh dengan panjang rantai karbon 16, sedangkan asam oleat merupakan asam lemak rantai tidak jenuh dengan panjang rantai karbon 18 serta memiliki satu ikatan rangkap. Asam linolenat juga merupakan asam lemak tidak jenuh dan memiliki panjang rantai karbon 18 dengan 3 ikatan rangkap. Asam linolenat dalam minyak sawit pada umumnya dalam jumlah yang sangat sedikit.

Asam palmitat dan asam oleat adalah suatu asam lemak yang banyak dijumpai dalam minyak sawit. Asam palmitat murni mempunyai bentuk atau wujud padat berwarna putih, sedangkan asam oleat mempunyai wujud fisik minyak berwarna kuning bening. Perbedaan wujud asam palmitat dan oleat disebabkan karena perbedaan jenis ikatan yang dimilikinya. Asam palmitat tidak memiliki ikatan rangkap pada strukturnya, sedangkan asam oleat memiliki satu ikatan rangkap pada strukturnya.

Tabel 1
Komposisi asam lemak utama dalam minyak sawit dan minyak biji sawit (Pioch, 2005)

Asam lemak	Simbol	Sawit (%)	Kernel (%)
Laurat	C12 : 0	< 0,2	45 – 52
Miristat	C14 : 0	1 – 2	14 – 19
Palmitat	C16 : 0	43 – 46	6 – 10
Stearat	C18 : 0	4 – 6	1 – 3,5
Oleat	C18 : 1	37 – 41	11 – 19
Linoleat	C18 : 2	9 – 12	0,5 – 2
Linolenat	C18 : 3	< 0,4	< 0,3

Penelitian yang dilakukan oleh Twaiq *et al.*, (2001), Twaiq dan Bhatia (2001) dan Sang (2003) dalam memperoleh *biogasoline* pada umumnya digunakan umpan minyak sawit secara langsung dengan katalis MCM-41, HZSM-5, zeolit mikromeso pori, zeolit β dan USY digunakan dalam reaktor *fixed bed*. Penelitian konversi metil oleat sebagai model dari minyak sawit dengan katalis zeolit alam (ZSiA dan Ni/ZSiA), secara sekuensial menjadi senyawa alkana dan alkana rantai pendek ($\leq C_{12}$) sepengetahuan peneliti belum pernah dilakukan oleh para peneliti; oleh karena itu peneliti tertarik mempelajari konversi metil oleat secara sekuensial sehingga dihasilkan 1-oktadekanol, 1-oktadekanol dikonversi menjadi 1-oktadekena dan konversi 1-oktadekena menjadi senyawa alkana dan alkana rantai yang lebih pendek ($\leq C_{12}$).

Penggunaan katalis asam dalam reaksi esterifikasi dapat langsung ditambahkan ke dalam sistem reaksi bersama-sama alkohol. Pada penggunaan katalis basa, katalis basa harus direaksikan terlebih dahulu dengan alkohol untuk membentuk alkoksida, kemudian alkoksida tersebut yang akan bereaksi dengan trigliserida membentuk ester. Proses reduksi dari

asam karboksilat relatif paling sulit untuk dilakukan, tetapi dengan menggunakan LiAlH_4 sebagai agen pereduksi maka dihasilkan alkohol primer dengan sangat baik.

Alkohol primer akan menghasilkan eter pada temperatur sedang, serta akan menghasilkan suatu alkena pada temperatur tinggi, meskipun tidak dapat dihindari bahwa produk yang diperoleh akan berada dalam bentuk campuran. Alkohol tersier dan sebagian besar alkohol sekunder akan menghasilkan produk alkena.

II. METODE DAN BAHAN

A. Bahan

Bahan penelitian yang digunakan adalah: zeolit alam Wonosari dari PT Prima Zeolita, bahan dari E.Merck dan kualitas *p.a.* terdiri dari: asam oleat (91,59%), 1-oktadekanol 95%, 1-oktadekena 90%, HCl 37% (v/v), HF 40% (v/v), NH_4Cl , Na_2SiO_3 , $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 97%. Bahan lain seperti: gas oksigen, nitrogen dan hidrogen (P.T. Samator Gas), kertas pH.

B. Peralatan

Peralatan yang diperlukan dalam penelitian adalah: satu set reaktor *fixed bed*, termokopel, termometer, *oven*, *hot-plate*, alat-alat gelas laboratorium, neraca analitik (Mettler RE 200), spektroskopi serapan atom (AAS, Varian FS 220), GC-MS (Shimadzu QP-2010S), *surface area analyzer* NOVA 1000 (Quantachrome Nova Win2 versi 2.2), difraktometer sinar-X (XRD, Shimadzu-6000).

C. Prosedur

Zeolit direndam dalam akuades dan dicuci sambil diaduk. Kemudian direndam dengan HF 2% selama 30 menit dan dicuci akuades, kemudian dikeringkan pada temperatur 120°C selama 3 jam. Selanjutnya dioksidasi dan dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 2 jam dengan laju alir gas 20mL/menit sehingga diperoleh katalis Z.

Selanjutnya katalis hasil Z dicuci dengan menggunakan larutan HCl 2 M sambil diaduk selama 30 menit (Zhang, 1999). Sampel zeolit dicuci dengan menggunakan akuades hingga pH=6 dan dikeringkan pada temperatur 120°C selama 3 jam dan dioksidasi serta dikalsinasi. Kemudian ke dalam katalis hasil Z ditambahkan Na-Silikat (Na_2SiO_3) sebanyak 5%

(w/w), selanjutnya dipanaskan pada temperatur antara 80°C hingga 90°C selama 24 jam sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Selanjutnya sampel dioksidasi dan dikalsinasi pada temperatur 500°C sehingga diperoleh katalis ZSi.

Katalis ZSi ditambahkan larutan NH_4Cl 2 M dan campuran dipanaskan pada temperatur 90°C (Zhang, 1999). Kemudian dioksidasi dan kalsinasi pada temperatur 500°C dengan laju alir gas 20 mL/menit dan diperoleh katalis ZSiA.

Impregnasi logam Ni (Ni 2% (w/w)) pada permukaan katalis ZSiA dilakukan dengan garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 9,91 g yang dilarutkan ke dalam 100 mL akuades, selanjutnya ditambahkan sampel (katalis ZSiA) sebanyak 100 g. Kemudian dipanaskan dan diuapkan pada temperatur. Kemudian dilanjutkan proses oksidasi dan reduksi pada temperatur 500°C dengan gas hidrogen yang dialirkan 20 mL/menit sehingga diperoleh katalis Ni/ZSiA (Handoko, 2001).

D. Cara Percobaan

Sejumlah katalis ZSiA atau Ni/ZSiA (5, 10 dan 15 g) ditempatkan dalam reaktor sistem *fixed bed* dan dipanaskan hingga temperatur 400°C (variabel: 400, 450 dan 500°C). Sebanyak 5 gram umpan (metil oleat, 1-oktadekanol atau 1-oktadekena) ditempatkan ke dalam kolom *evaporator* dan diuapkan hingga mencapai temperatur 400°C sambil di alirkan gas hidrogen sehingga melewati katalis. Produk hasil reaksi katalitik dialirkan melewati selang silikon dan ditampung dalam botol kaca. Selanjutnya prouk dilakukan analisis dengan peralatan GCMS.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Kristalinitas Katalis Z, ZSiA dan Ni/ZSiA

Menurut Harber (1991), persyaratan material zeolit sebagai katalis yaitu luas permukaan, rasio Si/Al, keasaman, kandungan kation dan kristalinitas. Sifat tersebut sangat berhubungan dengan jari-jari pori, volume pori dan keasaman yang terdapat dalam zeolit.

Luas permukaan spesifik katalis berhubungan dengan situs aktif yang terdistribusi pada permukaan katalis. Katalis dengan luas permukaan spesifik yang tinggi memiliki situs aktif yang banyak sehingga diharapkan akan lebih aktif dalam reaksinya. Katalis dengan keasamaan yang tinggi menggambarkan

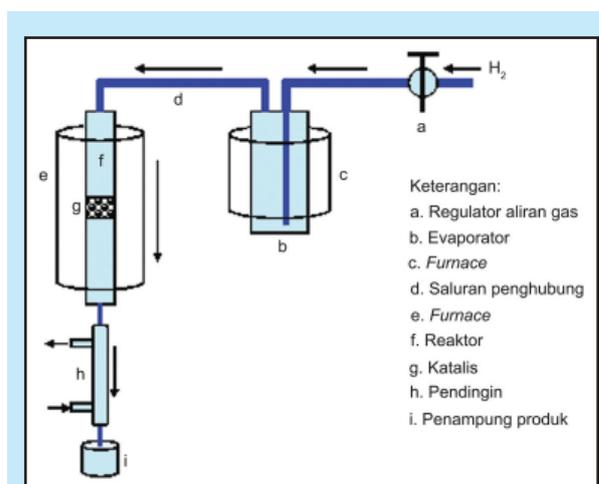
bahwa katalis tersebut memiliki stus Bronsted yang banyak, sehingga katalis tersebut menjadi lebih aktif dalam pemutusan ikatan atau di dalam reaksinya. Jari-jari pori dan volume pori memberikan gambaran terhadap selektivitas terhadap ukuran umpan yang diberikan dalam reaksi. Sedangkan rasio Si/Al berhubungan dengan kepolaran umpan, artinya rasio Si/Al tinggi spesifik untuk umpan yang bersifat non polar dan sebaliknya, untuk rasio Si/Al yang rendah spesifik untuk umpan yang bersifat polar. Kristalinitas merupakan salah satu syarat suatu material dapat digunakan sebagai katalis heterogen. Kristalinitas yang tinggi maka katalis tersebut relatif lebih tahan terhadap temperatur tinggi, dan sebaliknya untuk kristalinitas yang rendah maka katalis tersebut akan lebih rapuh, mudah rusak sistem kristalnya.

Kristalinitas zeolit merupakan suatu ukuran kekuatan kisi kristal dalam mempertahankan bentuk kristalnya. Salah satu persyaratan suatu material sebagai katalis adalah bahwa material tersebut harus memiliki sifat kristal. Sifat kristal yang dimaksud seperti klinoptilolite, mordenite, quartz, sodalite dan lain-lain.

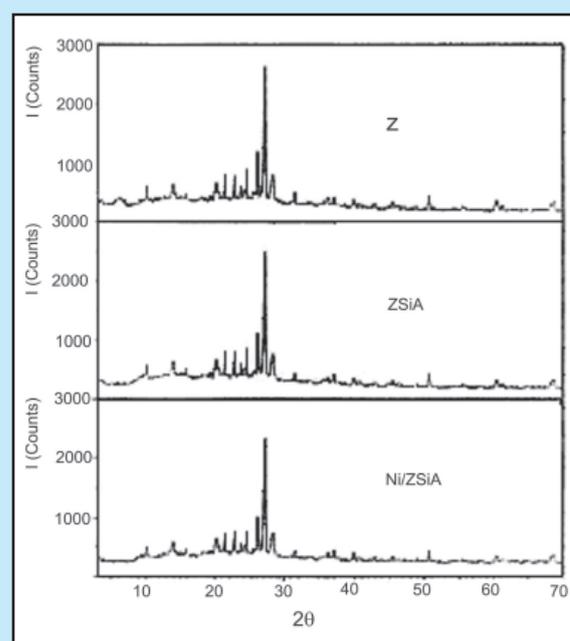
Metode yang digunakan untuk menganalisis struktur kristal katalis hasil adalah difraksi sinar-X (XRD). Prinsip dasar analisis kimia yang digunakan dalam XRD adalah jarak antar bidang (d) yang karakteristik. Posisi sudut difraksi (2θ) dan jarak antar bidang menggambarkan jenis kristal, sedangkan intensitas menunjukkan kristalinitas suatu padatan. Secara kuantitatif analisis dilakukan dengan membandingkan difraktogram sampel zeolit alam dengan difraktogram zeolit alam standar.

Berdasarkan Tabel 2 terlihat bahwa katalis hasil mengalami peningkatan intensitas dari Z menjadi ZSiA, keadaan ini disebabkan adanya proses aktivasi dengan larutan HCl dan NH_4Cl , penambahan Na_2SiO_3 serta pemanasan pada temperatur 500°C . Keadaan tersebut berdampak pada peningkatan kristalinitasnya, yaitu 300, 1429, 259 menjadi 342, 1560 dan 284.

Pada saat impregnasi logam Ni dengan garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ menyebabkan sifat kristal zeolit menjadi turun, yaitu 200, 1560 dan 284 menjadi 164, 1411 dan 254. Zeolit alam yang digunakan sebagai katalis setelah dibandingkan dengan zeolit alam standar menurut Treacy dan Higgins (2001)



Gambar 1
Reaktorfixed bed



Gambar 2
Difraktogram katalis Z, ZSiA dan Ni/ZSiA

memiliki indeks kemiripan dengan jenis *mordenite*, *clinoptilolite* dan *quartz*, sehingga zeolit yang digunakan memiliki struktur kristal jenis *mordenite*, *clinoptilolite* dan *quartz*. Zeolit dengan sifat kristalinitas yang kuat maka akan sangat mendukung saat digunakan sebagai katalis.

B. Kandungan Kation Katalis

Kandungan logam Ca dan Fe disajikan dalam Gambar 3. Pada gambar tersebut terlihat bahwa

kandungan Ca dan Fe yang dari Z sampai dengan ZSiA cenderung mengalami penurunan, tetapi saat impregnasi logam Ni dari garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ terjadi kenaikan, meskipun relatif sangat sedikit.

Ketika perendaman dan pengadukan saat impregnasi logam Ni dari garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ tersebut terjadi peningkatan logam Ca dan Fe. Peningkatan yang relatif sedikit tersebut kemungkinan disebabkan saat impregnasi logam Ni dari garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ digunakan pelarut air yang mengandung Ca dan Fe sehingga logam Ca dan Fe teradsorpsi kembali oleh zeolit meskipun relatif sangat sedikit. Selain alasan tersebut, kemungkinan yang lain adalah karena garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pada bahan dasarnya mengandung Ca sebanyak 50 mg/kg dan Fe sebanyak 50 mg/kg, sehinggasaat impregnasi logam Ni dari garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ kandungan Ca dan Fe dalam zeolit menjadi naik kembali.

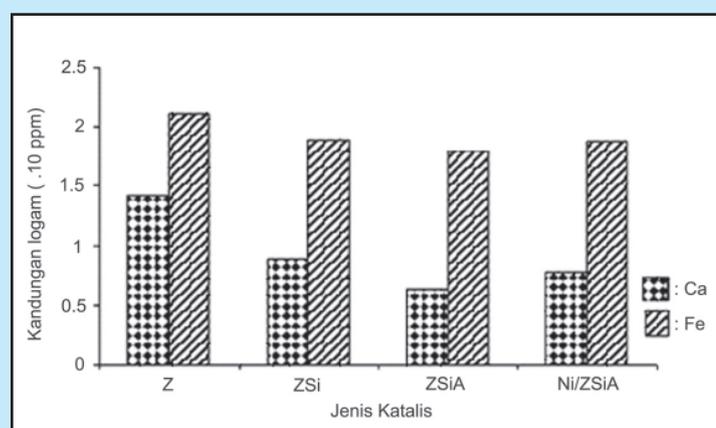
C. Rasio Si/Al dan Dealuminasi Berbagai Katalis

Peningkatan rasio Si/Al menggambarkan adanya pelepasan Al dalam *framework* (Al *framework*) menjadi Al diluar *framework*. Keberadaan Al dalam kerangka zeolit membawa muatan negatif yang distabilkan dengan keberadaan ion logam seperti Na^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , Fe^{3+} atau ion H^+ , sehingga saat perlakuan asam terhadap zeolit baik dengan HF maupun dengan HCl disamping menyebabkan keluarnya Al *framework* menjadi Al diluar *framework* juga berdampak secara langsung terhadap peristiwa berkurangnya kandungan ion logam yang terdapat dalam zeolit. Pada Gambar 4 menunjukkan terjadinya peningkatan rasio Si/Al pada tahapan perlakuan dengan HF, Na_2SiO_3 , HCl dan NH_4Cl dalam pembuatan katalis Ni/ZSiA, meskipun peningkatan tersebut tidak terlalu signifikan.

Peningkatan rasio Si/Al tersebut merupakan akibat dari perlakuan asam dengan HF 2 M, HCl 2 M dan NH_4Cl 2 M. Peningkatan rasio Si/Al menyebabkan zeolit semakin bersifat non polar dan zeolit yang semakin bersifat non polar akan lebih

Tabel 2
Intensitas difraktogram dengan puncak terbesar dari katalis hasil

2 θ (derajat)	d (Å)	Jenis	Intensitas (counts)		
			Z	ZSiA	Ni/ZSiA
24,39	2,26	Mordenite	300	342	264
25,99	2,99	Clinoptilolite	472	-	-
26,70	3,18	Quartz	270	200	164
27,00	3,30	Mordenite	1429	1560	1411
28,08	3,34	Clinoptilolite	259	284	253
29,82	3,43	Clinoptilolite	192	-	-
39,83	3,65	Mordenite	161	95	105



Gambar 3
Kandungan logam Ca dan Fe dari berbagai jenis katalis, Z: katalis zeolit, ZSi: katalis zeolit pengkayaan dengan Si (Na_2SiO_3), ZSiA: katalis ZSi yang diberi perlakuan asam, Ni/ZSiA : katalis ZSiA yang diimpregnasi logam Ni

mudah berinteraksi dengan senyawa-senyawa non polar (Twaiq, 2003).

D. Frekuensi Distribusi Ukuran Pori Katalis

Frekuensi distribusi ukuran pori dari masing-masing jenis katalis disajikan dalam Gambar 5 di bawah ini.

Pori-pori zeolit pada daerah 10 hingga 20 angstrom memperlihatkan bahwa terjadi peningkatan jumlah ukuran pori yang cukup signifikan dari jenis katalis Z ke jenis katalis ZSi, ZSiA dan Ni/ZSiA. Peningkatan jumlah ukuran pori tersebut juga terjadi pada daerah 21 hingga 50 angstrom, dimana semakin besar ukuran pori maka peningkatan jumlah ukuran pori semakin kecil.

Zeolit alam yang digunakan sebagai pengemban logam Ni mayoritas memiliki pori-pori pada daerah 10 hingga 30 Å yang sangat dominan. Perlakuan kimia dan fisika terhadap zeolit berdampak mayoritas pada daerah pori-pori tersebut, seperti pembukaan pori-pori katalis, pelebaran mulut pori dan penutupan mulut pori akibat abrasi serta penutupan saluran pori bagian dalam.

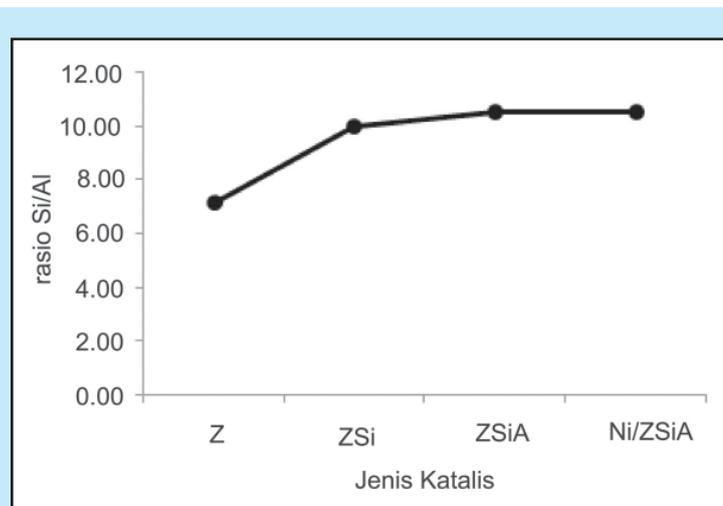
E. Hidrogenasi Katalitik Metil Oleat (metil 9-oktadekenoat)

Menurut Brands (2002), hidrogenasi metil palmitat menghasilkan heksadekanol dan metanol. Hidrogenasi metil palmitat dilakukan dengan menggunakan reaktor sistem *fixed bed* yang dioperasikan pada temperatur 473 K (200°C) dengan tekanan hidrogen 9 MPa dan katalis Cu/ZnO/SiO₂ serta menggunakan pelarut butana dalam keadaan superkritis. Hasil dari reaksi tersebut menghasilkan heksadekanol 98,60%, heksadekana 0,5% dan metanol 0,9% sebagai produk samping.

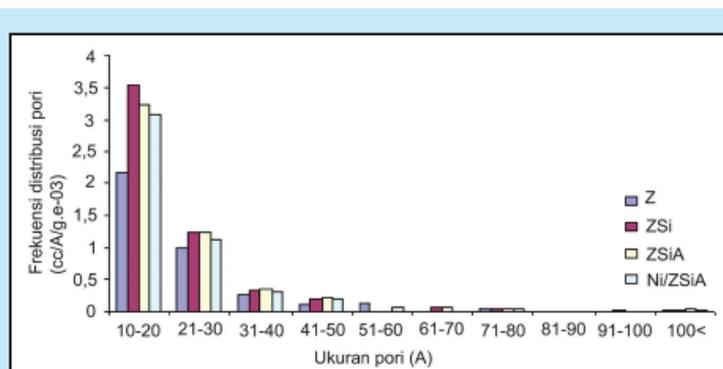


Hasil penelitian Zhilong (2007), menyebutkan bahwa proses konversi *fatty acid methyl ester* (FAME) menjadi *fatty alcohol* (FA) dengan panjang rantai C₁₆-C₁₈ dalam reaktor sistem *batch* mencapai lebih besar dari 95%. Reaksi hidrogenasi pada FAME dilakukan dalam reaktor *downflow fixed beds* dengan diameter internal 17 mm dan panjang 0,6 m serta banyaknya katalis CuO/Cr₂O₃ yang digunakan adalah 15 g.

Reaksi katalitik dengan menggunakan katalis ZSiA yang dioperasikan dengan reaktor *fixed bed* pada temperatur 400°C dan laju alir hidrogen 100 mL/menit serta jumlah katalis 5 g ternyata tidak diperoleh produk 1-oktadekanol yang dikarenakan laju alir hidrogen yang terlalu cepat. Saat laju alir hidrogen diturunkan menjadi 80 mL/menit dan berat katalis 5 g ternyata juga masih belum dihasilkan produk 1-oktadekanol. Laju alir gas pembawa (hidrogen) yang terlalu cepat menunjukkan waktu kontak hidrogen dengan katalis yang terlalu



Gambar 4
Rasio Si/Al dari berbagai jenis katalis, Z: katalis zeolit, ZSi: katalis zeolit pengkayaan dengan Si, ZSiA: katalis ZSi yang diberi perlakuan asam, Ni/ZSiA: katalis ZSiA yang diimpregnasi logam Ni

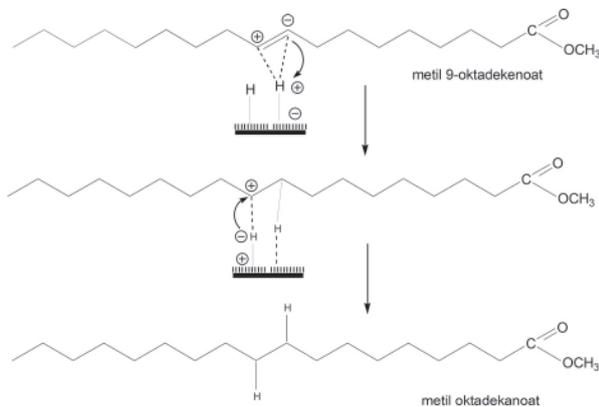


Gambar 5
Frekuensi distribusi pori berbagai jenis katalis, Z: katalis zeolit, ZSi: katalis zeolit pengkayaan dengan Si, ZSiA: katalis ZSi yang diberi perlakuan asam, Ni/ZSiA: katalis ZSiA yang diimpregnasi logam Ni

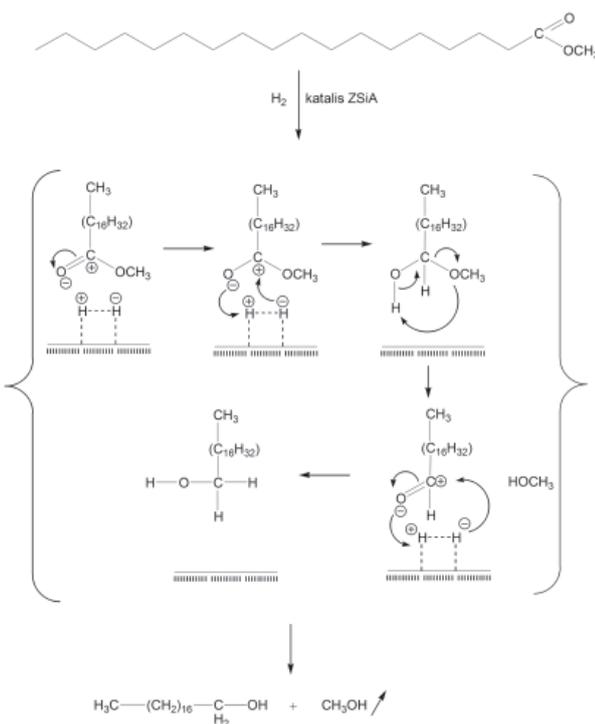
pendek mengakibatkan tidak terjadi interaksi antara permukaan katalis dengan senyawa yang diumpankan, demikian juga pada laju alir hidrogen 80 mL/menit masih terlalu cepat interaksi antara hidrogen dengan permukaan katalis.

Senyawa 1-oktadekanol pada tekanan 760 mmHg mempunyai titik didih 336°C dan metil 9-oktadekenoat mempunyai titik didih 351,4°C. Berdasarkan perbedaan titik didih dan kolom yang bersifat semi-polar 1-oktadekanol keluar dari kolom terlebih dahulu dibandingkan metil 9-oktadekenoat. Mekanisme reaksi metil 9-oktadekenoat menjadi 1-oktadekanol

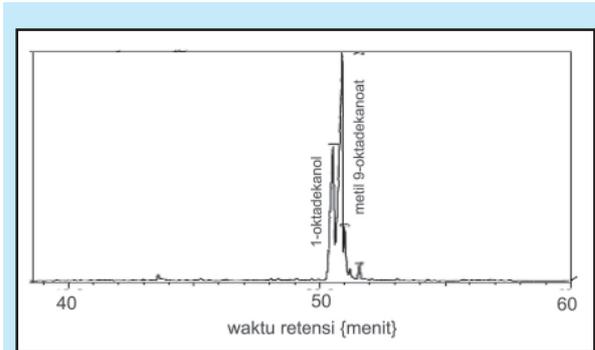
dalam sistem reaksi ini diperkirakan mengikuti dua tahap, yaitu



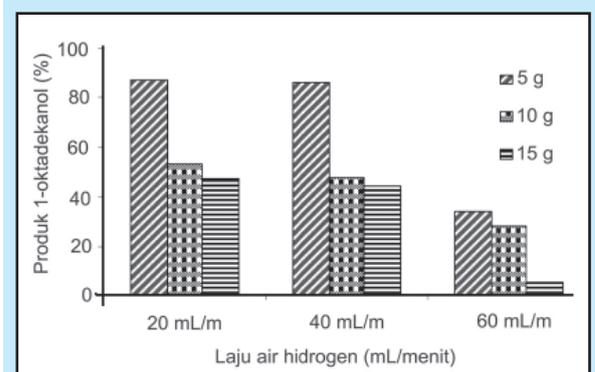
Tahapan kedua adalah reduksi gugus ester menjadi gugus alkohol. Kedua tahapan tersebut dapat terjadi saat umpan melewati sejumlah katalis.



Hidrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat dilakukan dengan cara menempatkan sebanyak 5g metil 9-oktadekenoat ke dalam *evaporator* yang dilengkapi dengan aliran gas hidrogen sebagai gas pembawa dengan variasi laju alir 20, 40 dan 60 mL/menit. Sejumlah katalis ZSiA dengan berat 5, 10 dan 15 g ditempatkan dalam kolom reaktor *fixed bed* yang dipanaskan hingga temperatur 400°C selama



Gambar 6
Kromatogram GC-MS produk hidrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat pada temperatur 400°C selama 60 menit dengan laju alir hidrogen 60 mL/menit



Gambar 7
Perolehan produk 1-oktadekanol pada variasi laju alir hidrogen dan variasi berat katalis pada temperatur 400°C

30 menit. Produk ditampung dalam wadah botol, kemudian produk hasil reaksi hidrogenasi katalitik dianalisis dengan GC-MS dan disajikan dalam Gambar 7.

Berdasarkan Gambar 7 dapat dijelaskan bahwa reaksi hidrogenasi katalitik terhadap metil 9-oktadekenoat pada temperatur 400°C dengan menggunakan katalis ZSiA menunjukkan hasil bahwa produk senyawa 1-oktadekanol semakin menurun dengan meningkatnya laju alir hidrogen dan meningkatnya berat katalis dari 5, 10 dan 15 g. Pada peningkatan berat katalis dan peningkatan laju alir gas hidrogen menunjukkan bahwa interaksi antara permukaan katalis dengan hidrogen menunjukkan pengaruh yang dominan, sehingga interaksi antara metil 9-oktadekenoat dengan hidrogen pada permukaan katalis terjadi dalam waktu yang

relatif singkat. Interaksi hidrogen dengan metil 9-oktadekenoat yang semakin singkat menyebabkan interaksi antara hidrogen dengan metil 9-oktadekenoat menjadi semakin lemah dan probabilitas terjadinya produk 1-oktadekanol juga semakin kecil.

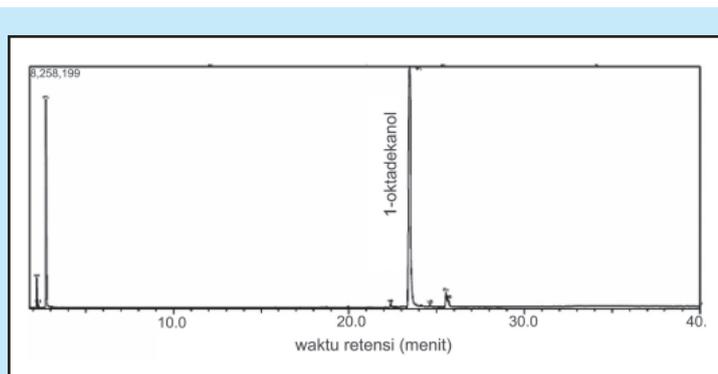
F. Hidrogenasi Katalitik 1-Oktadekanol Menjadi 1-Oktadekena

Hidrorengkah senyawa 1-oktadekanol dilakukan di dalam reaktor sistem *fixed bed* pada temperatur 400°C dengan katalis ZSiA sebanyak 10 g dan berat reaktan senyawa 1-oktadekanol murni sebanyak 10 g. Senyawa 1-oktadekanol murni mempunyai sifat-sifat fisik sebagai berikut: berupa padatan memiliki rumus molekul $C_{18}H_{38}O$, kadar 95%, titik didih 336°C, densitas 0,81 g/mL dan titik leleh 58°C. Sebelum dilakukan proses hidrorengkah katalitik dengan menggunakan katalis ZSiA, senyawa 1-oktadekanol standar dilakukan analisis GC-MS terlebih dahulu. Hasil analisis dilakukan dengan menggunakan peralatan GC-MS dan menunjukkan hasil bahwa senyawa 1-oktadekanol terdeteksi pada waktu retensi 23,33 menit dan ditunjukkan pada Gambar 8.

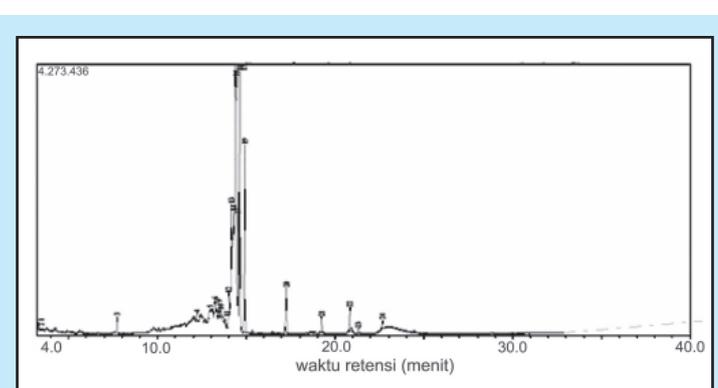
Kromatogram GC-MS menunjukkan hasil bahwa 1-oktadekanol yang terdeteksi menunjukkan hasil 70,65%. Hasil tersebut disebabkan persentase pelarut sebesar 1,75% (1) dari dietil eter dan 23,11% (3) dari kloroform ikut terhitung, sehingga jika pelarut tidak ikut terhitung maka persentase 1-oktadekanol dapat mencapai 95%.

Kromatogram GC-MS hasil analisis produk reaksi hidrorengkah katalitik 1-oktadekanol dengan katalis ZSiA menunjukkan sejumlah senyawa produk seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 9. Produk dari reaksi hidrorengkah katalitik 1-oktadekanol dengan katalis ZSiA pada temperatur 400°C menghasilkan senyawa alkana dan alkena pada rentang panjang rantai ikatan hingga C₁₈ mencapai 49,60% dan senyawa dominan yang dihasilkan adalah 1-oktadekena dengan konsentrasi relatif yang mencapai 20,21%.

Adsorpsi terhadap hidrogen pada permukaan katalis yang kurang optimum karena tekanan kurang



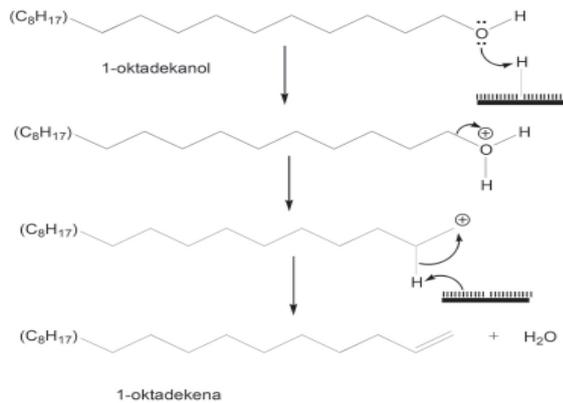
Gambar 8
Kromatogram GCMS dari senyawa 1-oktadekanol



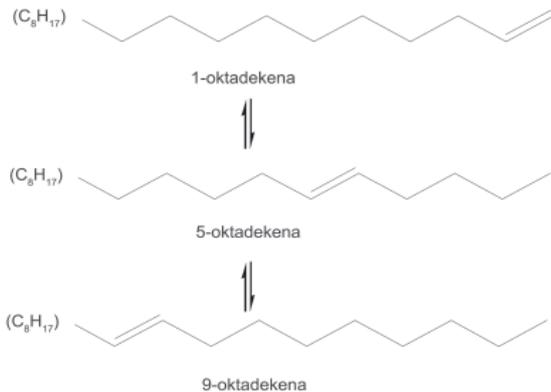
Gambar 9
Kromatogram GC-MS hasil reaksi hidrorengkah 1-oktadekanol dengan katalis ZSiA pada temperatur 400°C

juga akan menyebabkan jumlah hidrogen dipermukaan katalis secara kuantitatif menjadi berkurang (Gasser, 1987). Oleh karena itu probabilitas terjadinya tumbukan antara hidrogen teradsorpsi dengan gugus fungsi 1-oktadekanol juga akan berkurang, dengan demikian produk alkana dan alkena yang dihasilkan adalah 49,60 %.

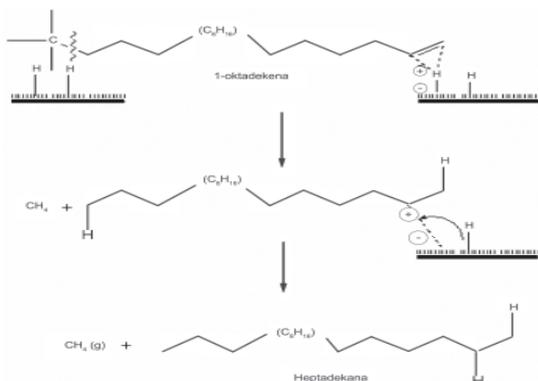
Hidrogenasi katalitik 1-oktadekanol dengan katalis ZSiA dalam reaktor *fixed bed* pada temperatur 400°C dihasilkan produk alkana dan alkena dengan panjang rantai $\leq C_{18}$ sebanyak 49,60% dengan distribusi produk 5-dodekena 0,23%, heptadekena 0,80%, pentadekena 0,30%, 7-heksdekana 3,29%, 9-oktadekena 10,40%, 1-oktadekena 20,21% dan 5-oktadekena 14,37%. Mekanisme hidrogenasi katalitik 1-oktadekanol diperkirakan mengikuti dua tahapan utama, yaitu reduksi gugus alkohol menjadi alkena dan pemutusan ikatan alkena menjadi alkana dan alkena rantai yang lebih pendek. Adapun mekanismenya adalah sebagai berikut,



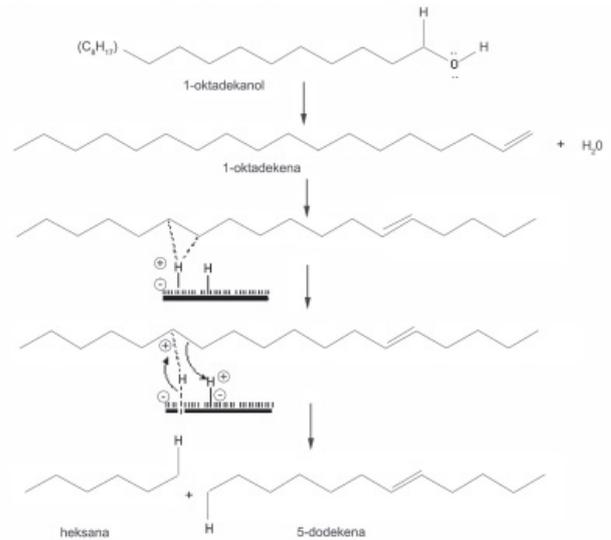
Menurut Campbell (1988), senyawa 1-oktadekena kemudian membentuk isomernya yaitu 5-oktadekena dan 9-oktadekena dengan konsentrasi relatif 14,37 dan 10,40%.



Selanjutnya dari senyawa 1-oktadekena, 5-oktadekena dan 9-oktadekena mengalami perengkahan lebih lanjut menjadi senyawa alkana dan alkena yang lebih pendek. Diawali dengan fisorpsi, yaitu peristiwa teradsorpsinya umpan atau produk pada permukaan katalis, selanjutnya diteruskan dengan kemisorpsi, yaitu peristiwa yang melibatkan orbital elektron atau yang disebut dengan reaksi kimia. Reaksi yang terjadi yaitu pemutusan ikatan pada ujung rantai karbon.



Mekanisme dari senyawa 1-oktadekanol menjadi 5-dodekena diperkirakan mengikuti beberapa tahapan sebagai berikut: dehidrasi alkohol, pergeseran ikatan rangkap, pemutusan ikatan menjadi 5-dodekena dan heksana, pemutusan (hidrogenasi) heksana menjadi senyawa yang lebih kecil (etana dan butana) dalam fasa gas.



Kemudian heksana terurai menjadi senyawa-senyawa gas atau senyawa yang mudah menguap sebagai berikut,



G. Pengaruh Temperatur dan Laju Alir Hidrogen Terhadap Perolehan Senyawa n-Oktadekena (n = 1, 3, 5 atau 9)

Senyawa n-oktadekena (n=1,3,5 atau 9) dihasilkan dari reaksi hidrogenasi 1-oktadekanol pada temperatur 400, 450 dan 500°C dan laju alir hidrogen 20, 40 dan 60 mL/menit. Berdasarkan Gambar 14, dapat dijelaskan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi dari 400 hingga 500°C dan semakin tinggi laju alir dari 20 hingga 60 mL/menit dihasilkan produk n-oktadekena (n = 1,3,5 atau 9) yang semakin tinggi. Semakin tinggi temperatur reaksi terhadap 1-oktadekanol menunjukkan semakin aktif interaksi antara permukaan katalis dengan 1-oktadekanol sehingga dihasilkan produk utama N-oktadekena (n= 1,3,5 atau 9).

Keadaan ini menunjukkan adanya kesesuaian antara jenis katalis yang digunakan dengan jenis reaktan yang dipakai. Semakin tinggi laju alir hidrogen yang diberikan pada sistem reaksi menunjukkan semakin besar pula adsorpsi hidrogen pada permukaan katalis sehingga probabilitas terjadinya interaksi antara 1-oktadekanol sebagai reaktan dengan hidrogen pada permukaan katalis dapat berlangsung. Menurut persamaan van't Hoff,

$$d(\ln K) = \frac{\Delta H}{RT^2} dT \text{ (Gasser, 1987)}$$

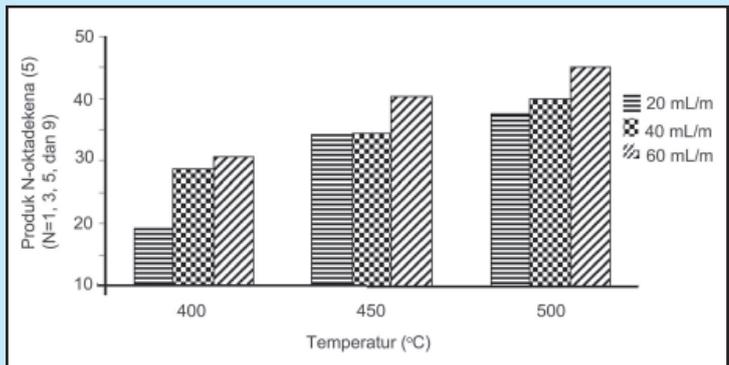
pada temperatur yang meningkat maka akan diperoleh nilai K yang meningkat pula, yang berarti jumlah produk yang dihasilkan semakin bertambah banyak. Dengan demikian semakin tinggi temperatur yang diberikan kedalam sistem reaksi, dari 400 sampai dengan 500°C, maka produk N-oktadekena (dimana N=1,3,5 dan 9) semakin meningkat, demikian juga semakin tinggi laju alir gas hidrogen yang diberikan ke dalam sistem reaksi maka produk N-oktadekena (dimana N=1,3,5 dan 9) semakin meningkat pula.

H. Hidrorengkah Katalitik 1-Oktadekena dengan Katalis Ni/ ZSiA

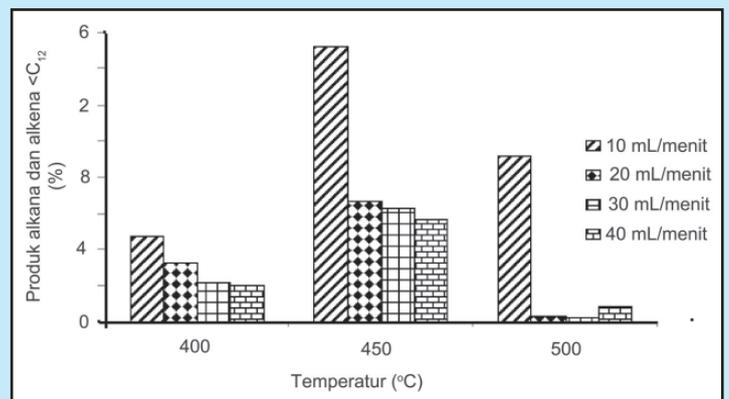
Hasil pengamatan pengaruh laju alir hidrogen dan temperatur reaksi terhadap perolehan produk alkana dan alkena $\leq C_{12}$ dari reaksi hidrorengkah katalitik 1-oktadekena ditampilkan pada Gambar 11.

Berdasarkan Gambar 11, pada laju alir gas hidrogen 10 mL/menit memiliki kondisi yang maksimum pada kondisi temperatur 400, 450 dan 500°C dibandingkan pada laju alir 20, 30 dan 40 mL/menit. Semakin tinggi laju alir gas hidrogen maka perolehan produk alkana dan alkena $\leq C_{12}$ relatif semakin menurun. Pada laju alir hidrogen 10 mL/menit pada temperatur reaksi 450°C terjadi peningkatan perolehan produk reaksi yang relatif besar yang ditandai dengan tajamnya peningkatan perolehan produk reaksi. Keadaan ini dapat dijelaskan sebagai berikut:

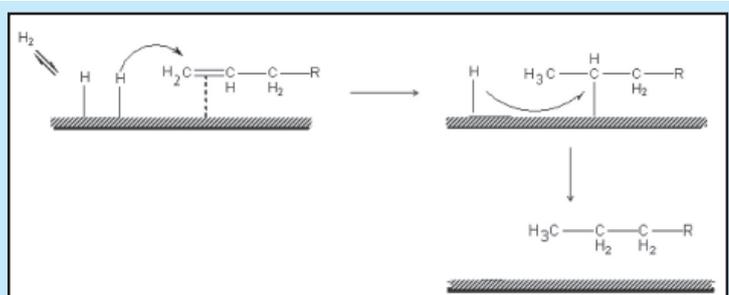
1. Proses adsorpsi baik fisisorpsi maupun kemisorpsi dari reaktan 1-oktadekena dan hidrogen mencapai keadaan yang optimum pada laju alir hidrogen 10 mL/menit dan temperatur 450°C. Dengan demikian berdasarkan mekanisme Horiuty-Polanyi interaksi antara hidrogen dengan ikatan



Gambar 10
Pengaruh temperatur dan laju alir hidrogen terhadap produk n-oktadekena (n=1, 3, 5 dan 9)



Gambar 11
Pengaruh laju alir hidrogen terhadap perolehan produk alkana dan alkena $\leq C_{12}$ dari reaksi hidrorengkah katalitik 1-oktadekena pada temperatur 400, 450 dan 500°C selama 30 menit serta dalam 10 g katalis Ni/ZSiA.



Gambar 12
Mekanisme hidrogenasi 1-oktadekena pada pembukaan ikatan rangkap berdasarkan mekanisme "Horiuty-Polanyi"

dan semakin meningkat berat katalis dari 5 hingga 15 g. Produk utama hidrogenasi katalitik senyawa metil 9-oktadekenoat dengan katalis ZSiA adalah 1-oktadekanol dengan konsentrasi maksimum 87,21% dan dengan konsentrasi minimum 5,22%.

Hidrogenasi katalitik 1-oktadekanol menjadi 1-oktadekena dengan katalis ZSiA memiliki kecenderungan meningkat dengan meningkatnya laju alir hidrogen dari 20, 40 hingga 60 mL/menit dan meningkatnya temperatur sistem reaksi dari 400, 450 dan 500°C. Produk utama hidrogenasi katalitik 1-oktadekanol menjadi 1-oktadekena mencapai 20,21%.

Hidrorengkah katalitik 1-oktadekena dengan katalis Ni/ZSiA pada variasi laju alir hidrogen diperoleh hasil pada laju alir hidrogen 10 mL/menit dan temperatur 450°C dihasilkan produk alkana dan alkena $\leq C_{12}$ yang maksimal (15,29%) dan diikuti pada laju alir hidrogen 10 mL/menit pada temperatur 500 dan 400°C.

KEPUSTAKAAN

1. **Augustine, R.L.**, 1996, *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
2. **Brands, D.S., Poels, E.K., Dimian, A.C. and Blik, A.**, 2002, *Solvent-Based Fatty Alcohol Synthesis Using Supercritical Butane : Flowsheet Analysis and Proses Design*, J. Am. Chem, Vol 79 (1).
3. **Campbell, I. M.**, 1988, *Catalysts at Surfaces*, Chapman and Hall Ltd., New York.
4. **Gasser, R.P.H.**, 1987, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metal*, Oxford Science Publication, Oxford.
5. **Handoko, D., S., P.**, 2001, *Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya Sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirah*, Program Pasca Sarjana Kimia UGM, Jogjakarta.
6. **Harber, J.**, 1991, *Manual on Catalyst Characterization, Pure and Appl. Chem.*, 63, 9, 1227-1246.
7. **Sang, O.Y.**, 2003, *Biofuel Production From Catalytic Cracking of Palm Oil*, Energy Sources J, 9, 25.
8. **Sibilia, J.P.**, 1996, *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis, 2nd Edition*. VCH Publishers, Inc., New York.
9. **Twaiq, F.A.A., Asmawati Noor M. Zabidi, Abdul Rahman Mohamed and Subhash Bhatia**, 2003, *Catalytic Conversion of Palm Oil Over Meso Porous Aluminosilicate MCM 41 for The Production of Liquid Hydrocarbon Fuel*, Fuel Process Technol, 84, 1-3, 105 – 120.
10. **Twaiq, F.A.A. and Bhatia, S.**, 2001, *Catalytic Cracking of Palm Oil Over Zeolite Catalysts: Statistical Approach*, IJUM Engineering Journal, Vol 2, No 1, Hal 13-21.
11. **West, A.R.**, 1984, *Solid State Chemistry and It's Application*, John Willey & Sons, New York.
12. **Zhang, W. and Smirniotis, P.G.**, 1999, *Effect of Zeolite Structure and Acidity on the Product Selectivity and Reaction Mechanism for n-Octane Hydroisomerization and Hydrocracking*, J. Catal., 182, 400-416.
13. **Zhilong Yao**, 2008, *Research on Hydrogenation of FAME to Fatty Alcohol at Supercritical Conditions*, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing.