

ARTIKEL RISTEK 2015

Produksi biogasoline berbahan dasar minyak sawit secara katalitik menggunakan reaktor sistem flow fixed bed multiple plat column

Oleh :

Dr. Donatus Setyawan Purwo Handoko, S.Si., M.Si

UNIVERSITAS JEMBER

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

2015

Artikel Ristek 2015

Abstrak

Telah dilakukan penelitian proses produksi senyawa biogasoline yaitu senyawa alkana dan alkena rantai C6 hingga C12, dari bahan dasar minyak sawit yang diproses secara katalitik menggunakan reaktor sistem flow fixed bed multiple plat column. Katalis yang digunakan adalah Cu-Ni/zeolit yang dipreparasi melalui metode impregnasi semi-basah yang meliputi perendaman, kalsinasi, oksidasi, impregnasi logam Cu dari $(\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ dan Ni dari $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ selanjutnya direduksi dengan gas hydrogen, Sehingga diperoleh Cu-Ni/Zeolit dengan jenis Cu:0% - Ni: 2% , Cu:2 % - Ni:0 % , Cu: 4 % - Ni: 2% , Cu:2% - Ni:4% dan Cu:4% - Ni:4%. Selanjutnya katalis Cu-Ni/zeolit digunakan dalam proses katalitik hidro-rengkah (catalytic hydrocracking) minyak sawit yang telah diesterkan terlebih dahulu menjadi biogasoline. Proses katalitik hidro-rengkah dilakukan dengan menempatkan 100 mL metil ester minyak sawit (MEPO) ke dalam kolom evaporator. Selanjutnya dengan menempatkan 50 gram ke dalam masing masing kolom reaktor (4 kolom) dan kemudian dipanaskan hingga temperature 400 oC (variable 400, 450 dan 500 oC). Kemudian kolom evaporator dipanaskan hingga mencapai kira-kira 400 oC hingga menguap (titik uap MEPO ~ 350 oC). Selanjutnya umpan MEPO dialirkan dengan didorong dengan gas hydrogen sehingga melewati kolom-kolom katalis dan produk (hasil proses) dialirkan melewati pendingin dan ditampung dalam wadah produk. Selanjutnya produk dianalisis dengan menggunakan GC-MS untuk memprediksi jenis produk dan kuantitasnya.

Keyword : katalis Cu, Katalis Ni, zeolit, perengkahan

1. PENDAHULUAN

Minyak bumi merupakan sumber energi yang tidak dapat diperbaharui dalam waktu yang cepat dan penggunaannya diseluruh dunia mencapai 90 %. Sementara itu Indonesia merupakan salah satu negara yang sangat kaya akan sumber alam migas. Eksplorasi minyak bumi yang terus menerus mengakibatkan cadangan minyak bumi semakin menipis. Beberapa fraksi minyak bumi yang banyak dikonsumsi

oleh manusia adalah bensin (gasoline) dan solar (diesel fuel) sebagai bahan bakar pada kendaraan bermotor atau pun di bahan bakar mesin di industri. Sebagian besar devisa negara dihasilkan dari sektor migas, khususnya minyak bumi.

Bahan bakar diesel memegang peranan penting dalam perekonomian industri suatu negara. Penggunaannya antara lain sebagai bahan bakar mesin truk, bis, kereta api, generator listrik, alat-alat pertanian, dan alat-alat pertambangan (Srivastava dan Prasad, 2000). Perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, khususnya dalam bidang industri permesinan dan transportasi akan berdampak pada peningkatan kebutuhan bahan bakar. Hal ini dapat mengakibatkan terjadinya krisis energi dan bahan bakar. Krisis energi dan bahan bakar sudah terjadi sejak akhir tahun 1970, sehingga awal tahun 1980 mulai dipikirkan tentang kemungkinan habisnya cadangan bahan bakar dari sumber yang tidak terbarukan (bahan bakar berbasis minyak bumi), dan mencari sumber bahan bakar alternatif (Knothe et al., 1997).

Penggunaan akan bahan bakar yang berasal dari minyak bumi banyak dihasilkan senyawa polutan yang sangat meresahkan seperti adanya NO_x, SO_x, Pb, CO dan senyawa partikulat. Senyawa seperti NO_x, SO_x dapat menyebabkan hujan asam sehingga akan berakibat rusaknya bangunan dan bahan-bahan yang terbuat dari logam. Sementara itu polutan Pb dan CO bersifat racun (toxic) jika berada dalam tubuh manusia melalui pernafasan. Gas CO sendiri juga berefek pada terbentuknya efek rumah kaca (pemanasan global). Dampak lain dari industrialisasi adalah berupa penurunan kualitas lingkungan akibat polusi dan saat ini sudah menjadi isu global. Di beberapa negara telah dikeluarkan peraturan-peraturan yang terkait dengan masalah polusi, misal di Amerika Serikat, terdapat CAAA (Clean Air Act Amandements) pada tahun 1990 dan EPACT (Energy Policy Act) pada tahun 1992 (Knothe et al., 1997). Hal ini mendorong penemuan dan penggunaan bahan bakar yang bersifat ramah lingkungan (Pramanik dan Tripathi, 2005). Bahan bakar ramah lingkungan (environment friendly fuels) atau yang juga sering disebut dengan bahan bakar bersih (clean fuels) merupakan tuntutan masyarakat dalam usaha untuk meningkatkan kualitas kesehatan dan berdampak langsung pada kualitas hidup. Konsep bahan bakar bersih meliputi karakter-karakter berbagai jenis bahan bakar antara lain: mengurangi kadar belerang, penambahan senyawa-senyawa oksigenat, pengurangan senyawa aromatik, menaikkan angka cetana atau oktana dan memenuhi persyaratan-persyaratan lainnya (Sayles dan Ohmes, 2005).

Pengembangan penelitian yang bersifat eksploratif banyak dilakukan untuk mendapatkan sumber bahan bakar alternatif, sehingga diharapkan dapat memberikan solusi terhadap kelangkaan bahan bakar yang berasal dari minyak bumi. Perjalanan

penelitian di Indonesia yang terkait dengan eksplorasi sumber bahan bakar baru hingga saat ini sudah mencapai pada pemanfaatan minyak nabati seperti minyak sawit dan minyak jarak untuk mensubstitusi bahan bakar solar (diesel fuel). Akan tetapi eksplorasi sumber bahan bakar alternatif untuk mensubstitusi bahan bakar gasoline (bensin) belum dapat diwujudkan.

Lebih dari 20 negara didunia mengembangkan tanaman sawit termasuk Indonesia. Bahkan Indonesia, Malaysia, Nigeria dan Papua New Guini merupakan negara penghasil tanaman sawit terbesar di dunia. Pengembangan tanaman sawit tersebut disamping untuk memenuhi kebutuhan minyak goreng, juga berorientasikan pada pemanfaatan sebagai sumber bahan bakar baru (alternatif) via transesterifikasi sehingga dihasilkan biofuel (biodiesel dan biogasoline).

Konversi katalitik minyak sawit dengan menggunakan katalis komposit zeolit dengan pori mikro-meso dalam reaktor sistem fixed bed yang dioperasikan pada temperatur 450oC dihasilkan produk gasoline hingga 48 % (w/w) dari 99 % berat minyak sawit terkonversi (Sang, 2003). Sementara itu Twaiq (2003), menjelaskan bahwa proses perengkahan katalitik minyak sawit dengan menggunakan katalis jenis MCM-41 dan reaktor sistem fixed bed yang dioperasikan pada temperatur 450 oC dihasilkan senyawa hidrokarbon cair linear (rantai lurus). Produk gasoline akan meningkat dengan menurunnya produk diesel (biodiesel) pada konversi minyak sawit.

Penggunaan minyak sayur (vegetables oils) sebagai sumber bahan bakar mesin pada kendaraan bermotor didasarkan pada beberapa alasan seperti (1) dapat diperbaharui, (2) ramah terhadap lingkungan, (3) dapat terdegradasi secara biologis.

Pada umumnya reaksi-reaksi kimia di dalam industri kimia (seperti pengolahan minyak bumi) menggunakan katalis dalam prosesnya. Proses menggunakan katalis sangat menguntungkan, karena laju proses kimia dapat menjadi lebih cepat. Katalis yang digunakan dalam industri pengolahan minyak bumi umumnya adalah katalis heterogen yang memiliki luas permukaan dan situs asam yang tinggi. Banyak penelitian telah menjelaskan bahwa zeolit dengan jenis tertentu (terutama zeolit Y asam, faujasit sintetis, klinoptilolit) mampu bekerja sebagai perengkah minyak bumi dengan baik (Sutarti dan Rachmawati, 1994: 37).

Indonesia merupakan negara yang kaya akan deposit zeolit alam. Banyaknya mineral zeolit di Indonesia karena sebagian besar wilayah Indonesia terdiri dari batuan gunung berapi. Pemanfaatan zeolit sebagai pengemban atau bahan pendukung logam aktif dalam pembuatan katalis sistem logam/pengemban perlu diperhatikan sifat-sifat zeolit alam itu sendiri seperti: keasaman zeolit, luas permukaan yang tinggi,

struktur yang berpori. Sifat-sifat tersebut sangat penting dalam penggunaan zeolit alam sebagai pengemban logam aktif pada preparasi katalis.

Julio Cesar Aparicio Gaya (2003), menjelaskan bahwa perengkahan secara termal (pirolisis) terhadap minyak sayur (vegetables oils), minyak hewani (animal fat), asam lemak alami dan metil ester dari asam lemak pada temperatur tinggi akan dihasilkan senyawa hidrokarbon fraksi ringan (light hydrocarbon). Hidrokarbon fraksi ringan yang dimaksud adalah bahan bakar biogasoline dalam prosentase yang lebih besar dibandingkan prosentase biodiesel.

Ayhan Demirbas (2003), menjelaskan bahwa minyak sawit memiliki kandungan utama adalah asam palmitat (16:0) dan asam oleat (18:1). Metil ester dari minyak sawit dapat dimanfaatkan sebagai alternatif bahan bakar mesin kendaraan yang bersih (clean fuel engine). Perengkahan secara termal (pirolisis) dari metil ester minyak sawit tersebut akan dihasilkan senyawa hidrokarbon.

Ooi Yean Sang (2003), menjelaskan bahwa konversi katalitik minyak sawit dengan menggunakan katalis komposit zeolit mikro-meso pori dalam reaktor sistem fixed bed yang dioperasikan pada temperatur 450oC dihasilkan produk gasoline hingga 48 % (w/w) dari 99 % berat minyak sawit terkonversi.

J. Theo Kloprogge (2005), mengatakan bahwa perengkahan katalitik minyak sawit, minyak kanola, minyak bunga matahari dengan menggunakan katalis lempung (clay) terpillar dihasilkan senyawa biofuel.

Farouq A. Twaiq (2003), menjelaskan bahwa proses perengkahan katalitik minyak sawit dengan menggunakan katalis jenis MCM-41 dan reaktor sistem fixed bed yang dioperasikan pada temperatur 450 oC dihasilkan senyawa hidrokarbon cair linear (rantai lurus). Produk gasoline akan meningkat dengan menurunnya produk diesel (biodiesel) pada konversi minyak sawit.

Biodiesel oleh U.S. Department of Energy tercakup dalam definisi bahan bakar lternatif, yaitu semua bahan bakar, selain alkohol, yang diturunkan dari bahan biologi (Knothe et al., 1997). Sebagai bahan bakar diesel alternatif, biodiesel harus memenuhi syarat teknis, kompetitif, ramah lingkungan, dan mudah dalam pengadaannya (Srivastava dan Prasad, 2000).

Indonesia dan negara-negara di dunia sedang mengalami krisis sumber bahan bakar, sementara Indonesia termasuk penghasil minyak sawit terbesar di dunia. Sementara ini, penelitian terhadap sumber bahan bakar alternatif terbarukan untuk biodiesel di Indonesia sudah banyak dilakukan dan sudah dapat diimplementasikan, sementara ini juga di Indonesia khususnya penelitian terhadap sumber bahan bakar terbarukan untuk biogasoline belum banyak dilakukan. Berdasarkan uraian diatas,

sehingga sangatlah perlu untuk dilakukan penelitian lebih jauh terhadap konversi katalitik minyak sawit menjadi senyawa biogasoline, sebagai senyawa (bahan) pengganti bahan bakar gasoline yang berasal dari fossil fuel (minyak bumi)

2. TINJAUAN PUSTAKA

Minyak Sawit sebagai Minyak Goreng

Minyak sawit banyak digunakan sebagai minyak goreng dan berfungsi sebagai penghantar panas, penambah rasa gurih, dan penambah nilai kalori bahan pangan yang dapat berasal dari hewan maupun tumbuhan (Winarno, 1992:95). Perubahan minyak goreng sawit saat dipanaskan ditunjukkan oleh kandungan asam lemak dari titik asap minyak. Kualitas minyak goreng ditentukan titik asapnya, yakni temperatur saat triasilgliserol mulai terurai dengan adanya pemanasan pada udara terbuka. Asap merupakan tanda telah terjadi penguraian. Semakin tinggi titik asap, semakin baik mutu minyak goreng tersebut. Titik asap suatu minyak goreng tergantung dari kadar gliserol dan asam lemak bebas (Belitz dan Grosch, 1999: 629).

Senyawa-senyawa volatil yang terbentuk selama degradasi minyak memiliki panjang rantai karbon dalam kisaran $C_3 - C_{17}$ dengan produk yang dominan pada kisaran $C_6 - C_{11}$. Senyawa-senyawa tersebut memiliki gugus-gugus aktif terutama keton, aldehid, alkohol, alkena, dan asam karboksilat, baik berdiri sendiri maupun kombinasi gugus-gugus tersebut. Gugus-gugus aktif ini dapat dengan mudah direduksi dalam lingkungan gas hidrogen dengan kehadiran katalis yang cocok untuk mempercepat reaksi pada temperatur tertentu.

Katalis yang cocok untuk reaksi reduksi ini adalah katalis yang mempunyai kekuatan asam yang cukup besar dan dapat membantu hidrogenasi senyawa organik. Syarat ini cukup terpenuhi oleh zeolit alam yang telah dimodifikasi dan logam nikel. Salah satu penelitian telah membuktikan bahwa zeolit alam yang telah dimodifikasi mengalami kenaikan kekuatan asam dan kenaikan rasio Si/Al mencapai $\pm 8,25$ (D. Setyawan, 2001: 48). Logam nikel sendiri merupakan katalis yang paling sering digunakan dalam proses hidrogenasi dibandingkan unsur-unsur transisi lainnya dalam golongan yang sama karena nikel lebih ekonomis dan lebih efisien (S. Ketaren, 1986: 29). Pengembangan logam Ni pada permukaan zeolit asam sebagai katalis diharapkan dapat saling memperbaiki sifat katalisnya. Reaksi reduksi terjadi pada permukaan katalis dimana setiap reaktan masuk ke dalam reaksi mengikuti alur sebagai berikut (mekanisme reaksi melalui pembentukan ikatan intermediet C – logam Ni dan H – logam Ni).

Suatu kenyataan bahwa gugus asam karboksilat memiliki sifat lamban (*inert*) terhadap kebanyakan zat pereduksi (seperti hidrogen plus katalis). Kelambanan ini dapat

direaktifkan dengan merubah asam karboksilat menjadi ester dan kemudian ester itu direduksi (Fessenden, 1986, Aloysius: 84). Dalam penelitian ini digunakan metanol untuk mengubah asam karboksilat menjadi ester. Alkohol dan senyawa asam organik akan mengalami reaksi esterifikasi. Ester dapat direduksi oleh hidrogenasi katalitik, suatu reaksi yang kadang-kadang disebut **hidrogenolisis ester**, menghasilkan sepasang alkohol (sekurangnya satu adalah alkohol primer) (Fessenden, 1986, Aloysius: 130).

Alkohol yang terbentuk kemudian masuk ke dalam alur pada Gambar 1 untuk direduksi menjadi alkana. Alkana-alkana yang terbentuk kemudian mengalami reaksi pemutusan ikatan C – C yang dikenal dengan reaksi perengkahan. Perengkahan pada permukaan katalis terjadi melalui pembentukan ion karbonium yang dipermudah oleh temperatur yang tinggi.

Komponen dalam minyak sawit

Komponen utama dalam minyak sawit adalah asam palmitat dan asam oleat yang tersusun dengan asam lemak yang lain dan membentuk ikatan trigliserida. Asam palmitat merupakan asam lemak jenuh dengan panjang rantai karbon hingga 16 (C16), sedangkan asam oleat merupakan asam lemak rantai tidak jenuh dengan panjang rantai karbon 18 (C18) serta memiliki satu ikatan rangkap.

Tabel 1. Asam lemak utama dalam minyak sawit, minyak biji sawit dan kopra (Daniel Pioch, 2005)

Asam lemak	Simbol	Sawit	Kernel	Kopra
Kaprilat	C8 : 0	-	3 – 4	6 – 10
Kaprat	C10 : 0	-	3	5 – 10
Laurat	C12 : 0	< 0,2	45 – 52	39 – 54
Miristat	C14 : 0	1 – 2	14 – 19	15 – 23
Palmitat	C16 : 0	43 – 46	6 – 10	6 – 11
Stearat	C18 : 0	4 – 6	1 – 3,5	1 – 4
Oleat	C18 : 1	37 – 41	11 – 19	4 – 11
Linoleat	C18 : 2	9 – 12	0.5 – 2	1 – 2
Linolenat	C18 : 3	< 0.4	< 0.3	< 1

Sifat fisik metil ester minyak sawit (MEPO) pada umumnya menyerupai sifat fisik bahan bakar diesel (solar). Sehingga banyak penelitian yang mengatakan bahwa MEPO dapat digunakan secara langsung sebagai pengganti bahan bakar diesel (solar) atau digunakan sebagai campuran bahan bakar diesel dengan komposisi tertentu. Perubahan

minyak (goreng) sawit menjadi metil ester minyak sawit akan menyebabkan beberapa perubahan sifat fisik yang mendekati sifat bahan bakar diesel seperti angka setana, flash point, nilai panas dan lain-lain.

Tabel 2. Sifat-sifat dari solar (*petroleum diesel fuel*), minyak (goreng) sawit (*RBD palm oil*) dan ester minyak sawit (*palm oil ester*) (Daniel Pioch, 2005)

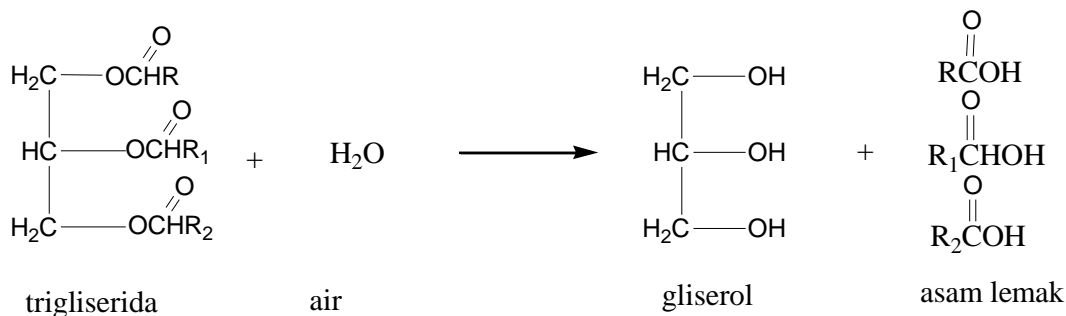
spesifikasi	<i>diesel fuel</i>	minyak goreng sawit (TG)	metil ester sawit	etil ester sawit
Hidrokarbon (% w)	100	0	0	0
Kandungan sulfur	1 – 1.3	0.03	< 0.04	< 0.04
Total asil gliserol (% w)	0	100	< 1	2.9
Flash point (°C)	55 – 170	219	171 – 178	–
Nilai panas (MJ/kg)	42	38	40	39.7
Densitas (15 °C)	0.81 – 0.87	0.91	0.87	0.88
Viskositas 40 °C (cS)	2.8	32	4.3	4.7
Cloud point (°C)	0 – 19	27 – 31	16	16
Angka <i>cetane</i>	45 – 50	38 – 40	55 – 59	51 – 56

Asam lemak

Ester asam lemak di alam terdapat dalam bentuk ester antara gliserol dengan asam lemak ataupun terkadang ada gugus hidroksilnya yang teresterkan tidak dengan asam lemak tetapi dengan fosfat seperti pada fosfolipid. Disamping itu ada juga ester antara asam lemak dengan alkoholnya yang membentuk monoester.

Trigliserida banyak diubah menjadi monogliserida dan digliserida dengan bantuan katalis seperti natrium metoksida dan basa Lewis lainnya. Proses ini menghasilkan campuran yang terdiri atas 40–80 % monogliserida, 30-40 % digliserida, 5-10 % trigliserida, 0,2-9 % asam lemak bebas dan 4-8 % gliserol. Hasil tersebut seperti trigliserida, digliserida, monogliserida dapat diubah lebih lanjut menjadi asam lemak bebas.

Pembuatan asam lemak dari minyak nabati ataupun lemak hewan bisa dilakukan dengan reaksi hidrolisis. Reaksi hidrolisis akan mengubah minyak atau lemak menjadi asam-asam lemak bebas dan gliserol (Gerpen et al., 2004).



Gambar 3. Reaksi hidrolisis trigliserida

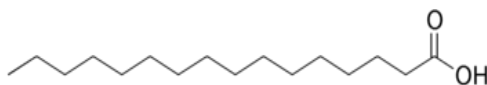
Dalam reaksi hidrolisis satu trigliserida dapat dihasilkan tiga asam lemak bebas, secara rinci reaksinya adalah sebagai berikut :



Gambar 4. Tahapan reaksi hidrolisis trigliserida

Asam Palmitat dan Asam oleat

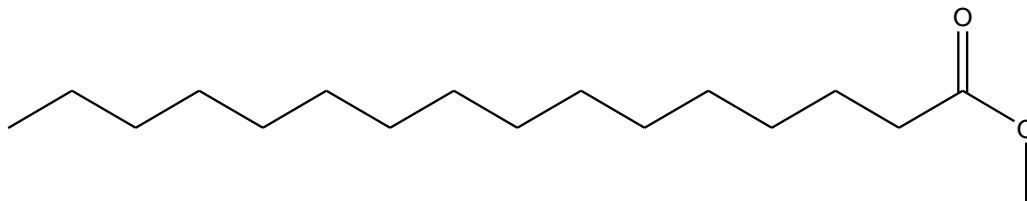
Asam palmitat mempunyai nama IUPAC yaitu *hexadecanoic acid* merupakan asam lemak jenuh yang banyak ditemukan pada hewan dan tanaman terutama kelapa sawit. Wujud dari asam ini berupa padatan putih dengan titik leleh sekitar 63 – 64 °C dan tidak larut dalam air. Reduksi dari asam palmitat menghasilkan setil alkohol (*cetyl alcohol*). Rumus molekul dari asam palmitat yaitu $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ sedangkan rumus strukturnya ditunjukkan pada gambar di bawah ini:



Gambar 5. Struktur asam palmitat

Dari struktur di atas diketahui bahwa asam palmitat tidak mempunyai ikatan rangkap dua sehingga termasuk dalam golongan asam lemak jenuh dan mengakibatkan wujudnya padat. Asam palmitat dapat diubah menjadi bentuk turunannya yaitu ester dengan mereaksikannya dengan alkohol dan katalis. Dalam penelitian ini, bentuk ester dari asam palmitat yang digunakan adalah metil palmitat yang diperoleh dengan mereaksikan asam palmitat dengan metanol.

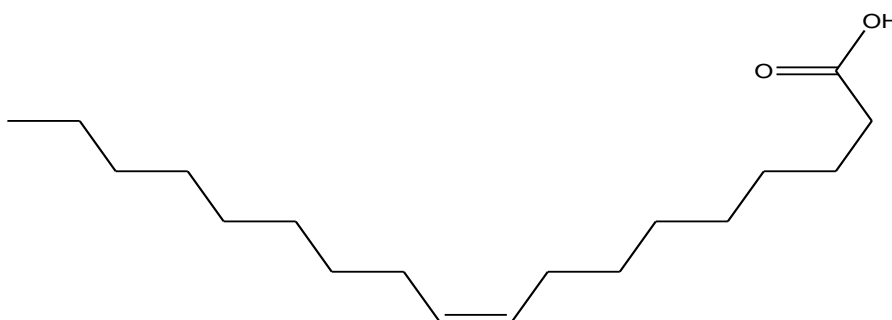
Metil palmitat berwujud padat berwarna putih serta bersifat higroskopis dengan titik leleh 28 °C dan titik didih 211,5 °C pada tekanan 30 torr. Struktur dari metil palmitat ditunjukkan seperti gambar berikut,



Gambar 6. Struktur metil palmitat

Dari struktur di atas, diketahui bahwa metil palmitat mempunyai gugus karbonil yang dapat dihidrogenasi menjadi ikatan tunggal dengan bantuan katalisator.

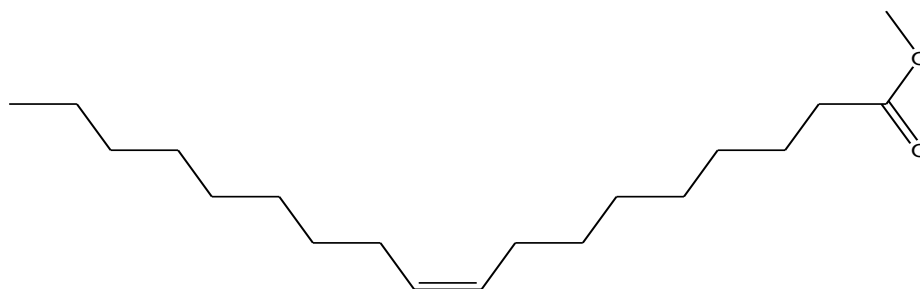
Asam oleat mempunyai nama IUPAC (*9Z*)-*octadec-9-enoic acid*. Selain nama tersebut juga dikenal beberapa nama lain dari asam oleat diantaranya: (*9Z*) *Octadecenoic acid*; (*Z*)-*Octadec-9-enoic acid*; *cis-9-octadecenoic acid*; *cis-Δ⁹-octadecenoic acid*; *18:1 cis-9*. Asam oleat merupakan asam lemak tidak jenuh yang banyak ditemukan pada hewan dan tanaman terutama minyak kelapa sawit. Wujud dari asam ini berupa cairan seperti minyak berwarna kuning pucat atau kuning muda dengan titik leleh sekitar 13- 14 °C (286 K) dan titik didih sekitar 360 °C (633 K) serta tidak larut dalam air tetapi larut dalam metanol. Reduksi dari asam oleat menghasilkan stearil alkohol. Rumus molekul dari asam oleat yaitu C₁₈H₃₄O₂ (atau CH₃(CH₂)₇CH=CH(CH₂)₇COOH) atau C₁₈H₃₄O₂ sedangkan rumus strukturnya ditunjukkan pada gambar berikut,



Gambar 7. Struktur asam oleat

Dari struktur diatas diketahui bahwa asam oleat mempunyai satu ikatan rangkap sehingga termasuk golongan asam lemak tak jenuh tunggal. Adanya ikatan rangkap menyebabkan struktur dari asam oleat ini tidak lurus sehingga mempunyai wujud cair. Selain itu, asam oleat juga dikenal dengan sebutan omega 9 karena letak ikatan

rangkapnya berada pada rantai karbon nomor 9 dihitung dari ekornya. Asam oleat dapat diubah menjadi bentuk turunannya yaitu ester dengan mereaksikannya menggunakan alkohol dan katalisator. Dalam penelitian ini, bentuk ester dari asam oleat yang digunakan adalah metil oleat yang diperoleh dengan mereaksikan asam oleat dengan metanol. Metil oleat berwujud cairan seperti minyak berwarna kuning pucat atau kuning muda dengan titik leleh sekitar $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ serta titik didih sekitar $218 - 219\text{ }^{\circ}\text{C}$ pada tekanan 20 hPa.

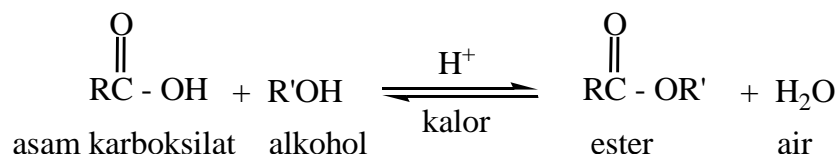


Gambar 8. Struktur metil oleat

Dari struktur di atas, diketahui bahwa metil oleat mempunyai gugus karbonil yang dapat dihidrogenasi menjadi ikatan tunggal dengan bantuan katalisator.

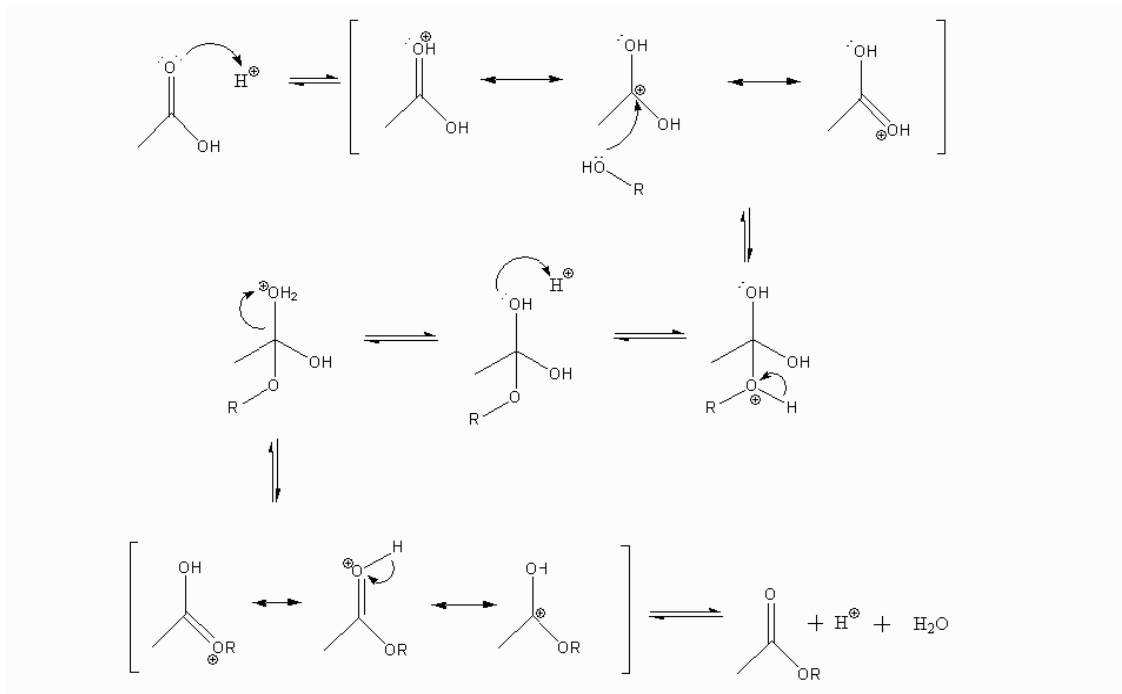
Esterifikasi

Ester dapat dibuat dari reaksi antara asam karboksilat dan alcohol dengan bantuan katalis yang disebut reaksi esterifikasi. Katalis yang umum digunakan digunakan adalah katalis asam, seperti asam sulfat dan asam klorida. Reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan suatu alcohol merupakan reaksi reversibel, sehingga untuk membuat ester digunakan alcohol berlebih atau dengan menghilangkan air dari sistem reaksi. (Carey, FA. and Sunberg, R.J., 2001).



Gambar 9. Reaksi esterifikasi asam lemak

Sedangkan mekanisme reaksinya yaitu:



Gambar 10. Mekanisme reaksi esterifikasi

Reaksi ini dikatalisis oleh asam. Fungsi dari asam kuat adalah untuk mengubah asam karboksilat menjadi asam terkonjugasi. Gugus karbonil kemudian mengalami serangan nukleofilik oleh atom oksigen dari alkohol yang akan menghasilkan spesies terprotonasi. Terjadi transfer proton yang berlangsung cepat antaratom oksigen. Proton dari oksigen yang berada dekat dengan R' berpindah lalu bergabung dengan proton pada atom oksigen yang lain. Selanjutnya elektron mengalami pergeseran dan molekul air lepas sehingga terbentuk asam konjugat dari ester. Proton kemudian lepas sehingga dihasilkan ester.

Alkohol primer dan sekunder secara umum dapat digunakan untuk esterifikasi. Alkohol tersier tidak dapat digunakan dalam esterifikasi dengan keberadaan asam karena dapat dengan mudah berubah menjadi ion karbonium yang kemudian dapat mengalami reaksi eliminasi maupun reaksi lainnya (Allinger, N *et al.*, 1976).

Reaksi esterifikasi bersifat reversibel. Untuk memperoleh rendemen tinggi dari ester itu, kesetimbangan harus digeser ke arah sisi ester. Suatu teknik untuk mencapai ini adalah menggunakan salah satu zat pereaksi yang murah secara berlebihan. (Fessenden dan Fessenden, 1990).

Rendemen ester akan berkurang jika bertambahnya halangan sterik dalam zat antara. Dalam hal ini, pereaksi yang kurang terintangi akan lebih disukai. Apabila ingin membuat suatu ester yang meruah maka lebih baik melakukan reaksi antara suatu alkohol dan suatu anhidrida asam atau suatu klorida asam, yang lebih reaktif daripada asam karboksilat.

Wibowo (1995), mempelajari peranan penggunaan asam sulfat pada berbagai konsentrasi dalam reaksi esterifikasi asam asetat dan isoamil alkohol. Konsentrasi asam sulfat divariasikan sedangkan banyaknya asam asetat dan alkohol dibuat tetap. Penelitian ini dilakukan dengan cara mereaksikan isoamil alkohol (0,093 mol) dan asam asetat (0,297 mol) serta 2 mL asam sulfat dengan konsentrasi 10; 7,5; 5; 2,5 M. campuran direfluks masing-masing selama satu, dua, tiga, empat jam. Berat ester terbesar yang diperoleh untuk masing-masing waktu refluks, yaitu pada penggunaan asam sulfat 10 N.

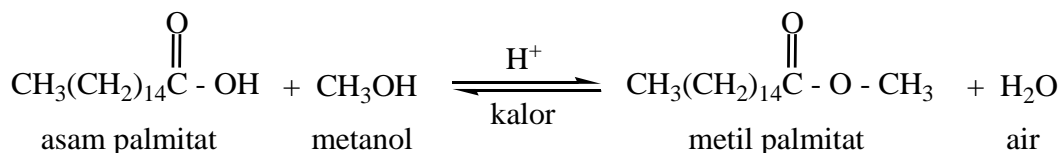
Asam sulfat merupakan suatu asam kuat yang mempunyai sifat higroskopis. Makin pekat asam sulfat mengakibatkan sifat higroskopisnya makin besar. Sehingga bila ditinjau dari sifat fisiknya, maka asam sulfat dapat berperan sebagai katalis yang efektif karena mengikat air hasil samping senyawa ester.

Villa dkk (2003) mensintesis berbagai senyawa ester rantai panjang dari turunan asam monokarboksilat (asam pivalat, asam miristat, dan asam palmitat) dan turunan asam dikarboksilat (asam sebasat) tanpa pelarut dengan pemanasan konvensional dan non konvensional menggunakan katalis *p*TSA dengan pemanasan mencapai suhu 160 °C selama 15 menit. Senyawa ester yang dihasilkan merupakan senyawa ester rantai panjang yang berguna sebagai bahan dasar kosmetik dengan rendemen di atas 80%.

Metil Palmitat

Metil palmitat mempunyai nama lain metil heksadekanat, merupakan senyawa yang termasuk dalam golongan ester. Senyawa ini tidak mempunyai ikatan antar karbon dengan ikatan rangkap baik C=C ataupun C≡C. Oleh karena ikatan antar atom karbon dalam metil palmitat adalah jenuh maka memiliki fasa padat pada suhu kamar. Berat molekulnya 270,46 g/mol, massa jenisnya 0,860 g/mL, titik lelehnya 30,5°C, titik didihnya 196 °C, panas pembakaran 2550 kg.kal/mol (Knothe *et al*, 1997).

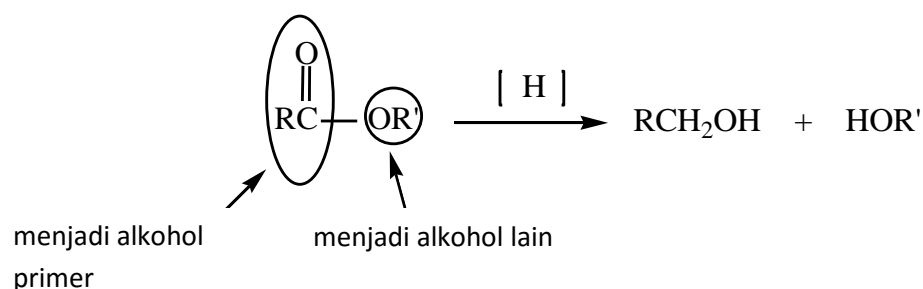
Metil palmitat dapat dibuat dari asam palmitat dengan katalis asam, seperti asam sulfat, dan asam klorida. Reaksi pembentukan ester dari asamnya ini sering dikenal dengan esterifikasi. Berikut merupakan reaksi esterifikasi :



Gambar 11. Reaksi esterifikasi asam palmitat dengan methanol

Reduksi ester

Ester dapat direduksi oleh hidrogenasi katalitik, suatu reaksi yang juga sering disebut hidrogenolisis ester, atau oleh litium aluminium hidrida (LiAlH_4 , sering disingkat LAH). Suatu teknik yang lebih tua adalah reaksi antara ester dan logam natrium dalam etanol. Reduksi ester menghasilkan sepasang alkohol (sekurangnya satu adalah alkohol primer).



Gambar 12. Reaksi hidrogenolisis ester

Reduksi ester merupakan suatu alternatif dimana asam karboksilat lamban (inert) bereaksi terhadap kebanyakan zat pereduksi (seperti hidrogen plus katalis), kecuali pereduksi LiAlH_4 yang dapat menyederhanakan proses reduksi langsung menjadi gugus $-\text{CH}_2\text{OH}$. Kelambanan reduksi asam karboksilat diatasi dengan mengubahnya menjadi ester terlebih dahulu (Hudlicky, M., 1984; Fessenden and Fessenden, 1986).

Fatty alcohol

Fatty alcohol adalah alkohol alifatik diperoleh dari minyak nabati dan lemak hewani. *Fatty alcohol* merupakan alkohol yang diperoleh dari hidrogenasi ester asam

lemak baik dari minyak maupun lemak. *Fatty alcohols* pada umumnya mempunyai jumlah atom karbon genap. Produksi dari asam lemak menghasilkan rantai alkohol normal “gugus alkohol (-OH) yang terhubung ke terminal karbon. Alkohol dengan rantai C₁₂-C₁₄ diperoleh dari sumber minyak kelapa dan minyak curah, sedangkan alkohol dengan rantai C₁₆-C₁₈ diperoleh dari minyak sawit, minyak kedelai dan lemak. Minyak lobak dapat dipakai sebagai sumber *fatty alcohol* dengan atom C₂₀ atau C₂₂ (Condea, 2000). Adapun sifat fisik dan kimia *fatty alcohol* ditunjukkan dalam tabel dibawah,

Tabel 3. Sifat fisik dan kimia beberapa senyawa *fatty alcohol* (jenuh)

Nama IUPAC	Nama umum	Rumus molekul	Mr (g/mol)	Angka hidroksil (mg KOH/g)	Mp (°C)	Bp (°C) (p.kPa)
1-Hexanol	Caproic alcohol	C ₆ H ₁₄ O	102.2	548	-52	157
1-Heptanol	Enanthic alcohol	C ₇ H ₁₆ O	116.2	482	-30	176
1-Octanol	Caprylic alcohol	C ₈ H ₁₈ O	130.2	430	-16	195
1-Nonanol	Pelargonic alcohol	C ₉ H ₂₀ O	144.3	388	-4	213

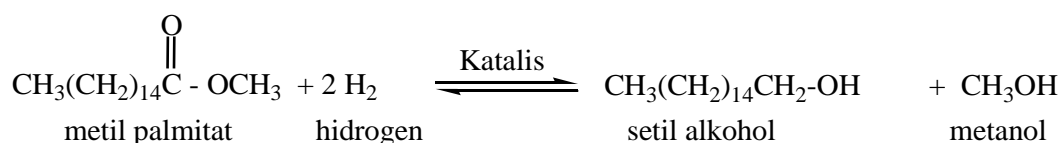
Setil alkohol

Setil alkohol (*cetyl alcohol*), yang juga dikenal sebagai *1-hexadecanol*, *cetanol*, *ethal*, *ethol*, *hexadecanol*, *hexadecyl alcohol*, dan *palmityl alcohol*, adalah suatu padatan senyawa organik dan merupakan anggota dari golongan senyawaan alkohol dengan rumus kimia CH₃(CH₂)₁₅OH. Pada temperatur kamar, setil alkohol berbentuk padatan atau serpihan putih seperti lilin. Setil alkohol termasuk ke dalam kelompok alkohol lemak. Setil alkohol banyak digunakan dalam industri kosmetik sebagai surfaktan sampo, atau sebagai pelembut (*emollient*), agen pengental atau *emulsifier* dalam produk *cream* dan *lotion* perawatan kulit (Hattori *et al.*, 2000; Perry dan Green, 1999).

Nama cetyl diturunkan dari minyak ikan paus (Latin : *cetus*) yang pertama kali diisolasi. *Cetyl alcohol* ditemukan pada tahun 1817 oleh ahli kimia Perancis yang

bernama Michel Chevreul ketika dia memanaskan spermaceti, suatu bahan seperti lilin yang diperoleh dari minyak sperma ikan paus, dengan kalium hidroksida. Serpihan setil alkohol diperoleh setelah pendinginan. Produksi setil alkohol dari minyak ikan paus tidak ekonomis, sehingga banyak diproduksi dari minyak nabati seperti minyak sawit dan minyak kelapa. Produksi *cetyl alcohol* dari minyak sawit memberikan satu sebutan alternatif dengan nama *palmityl alcohol*. *Cetyl alcohol* dapat dibuat dari metil palmitat dengan proses hidrogenasi katalitik. Setil alkohol mempunyai sifat fisik yang berbeda dengan bahan dasarnya semula.

Dalam skala industri setil alkohol diproduksi dengan 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. Berikut reaksi hidrogenasi yang terjadi;



Gambar 13. Reaksi hidrogenasi katalitik ester skala industri

Reaksi Cracking

Cracking adalah proses pemutusan senyawa hidrokarbon dengan berat molekul tinggi menjadi senyawa dengan berat molekul lebih rendah melalui pemutusan ikatan rantai karbon (C–C). *Cracking* dalam proses pengolahan minyak bumi merupakan proses yang penting dalam produksi *gasoline*.

Reaksi *cracking* dibedakan menjadi 2 yaitu: *thermal cracking* dan *catalytic cracking*. *Thermal cracking* atau pirolisis adalah reaksi pemutusan ikatan senyawa hidrokarbon karena pengaruh termal (suhu tinggi). Mekanisme reaksi *thermal cracking* melalui pembentukan radikal bebas dalam membentuk produk akhir. Metode ini merupakan metode tertua dan pertama kali dilakukan untuk *treatment* residu distilasi dari komponen volatil. Sedangkan reaksi *catalytic cracking* adalah reaksi perengkahan (*cracking*) menggunakan material katalis (katalis heterogen) sebagai material yang mampu mempercepat laju reaksi untuk mencapai kesetimbang dan dalam menghasilkan produk akhir reaksi melalui mekanisme pembentukan ion karbonium.

Hydrocracking merupakan proses reaksi pemutusan ikatan rantai karbon fraksi tinggi menjadi ikatan rantai karbon fraksi rendah (perengkahan) dengan menggunakan hydrogen sebagai umpan (*feed*) tambahan. Pada prakteknya reaksi *hydrocracking* dapat menggunakan katalis maupun tanpa katalis dalam reaksinya. Penggunaan hydrogen dapat diperuntukkan untuk proses deoksigenasi (dalam prosesnya. Katalis yang banyak digunakan dalam *hydrocracking* adalah zeolit dengan pori besar (meso pori) yang diimpregnasikan logam aktif seperti Pt, Pd, Ni, Co-Mo, Ni-Mo.

Katalis

Pada dasarnya katalis merupakan substansi yang menyebabkan perubahan laju reaksi yang besar dan terlibat dalam reaksi untuk menghasilkan produk meskipun akan diperoleh kembali pada akhir reaksi (Satterfield,1980:8). Peran aktif katalis tersebut terlihat dari interaksi antara katalis dengan reaktan selama reaksi berlangsung. Berdasarkan fase penyusunnya, interaksi katalis dengan reaktan dibedakan menjadi dua macam, yaitu katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fase yang sama dengan reaktan dalam campuran reaksinya sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fase yang berbeda dengan reaktan dalam campuran reaksinya (Atkins,1997:381, Satterfield,1980:8).

Peranan suatu katalis dalam reaksi kimia sangat menentukan laju pembentukan produk yang diinginkan. Katalis tidak merubah konstanta kesetimbangan reaksi, katalis hanyalah mempercepat laju reaksi yang berarti katalis berdampak pada peningkatan konstanta kecepatan reaksi. Jadi secara termodinamika jika suatu reaksi tidak berjalan dengan spontan ($\Delta G = +$), maka dengan adanya katalis pun reaksi tersebut tidak akan pernah berjalan. Sehingga dapat dikatakan bahwa katalis tidak memulai terjadinya reaksi.

Dalam prakteknya katalis memiliki daerah temperatur operasi antara 20 °C hingga 500 °C. Jika diberikan temperatur kurang dari temperatur batas bawah (20°C) maka reaksi katalitik akan berjalan sangat lambat dan lebih mahal (tidak ekonomis) karena membutuhkan energi untuk meningkatkan probabilitas terjadinya tumbukan. Sebaliknya jika temperatur di atas 500°C maka selektivitas produk reaksi relatif sangat sulit dicapai, kecuali jika produk yang dihasilkan sangat stabil (Satterfield, 1980:3). Beberapa faktor yang perlu diperhatikan dalam pemanfaatan suatu katalis adalah aktivitas, selektivitas, waktu pakai katalis, kemampuan untuk dapat diregenerasi.

3. TUJUAN DAN MANFAAT

1. Mengingat produksi biosolar sudah terealisasi, sehingga perlu dikembangkan

produksi biogasoline berbasis minyak sawit secara komersial.

2. Memberdayakan minyak sawit dalam jumlah yang berlimpah untuk dikonversi menjadi biogasoline.
3. Mengembangkan dan memberdayakan sumber alam seperti zeolit sebagai material dalam pembuatan katalis
4. Membantu program pemerintah untuk memberdayakan sumber hayati seperti minyak sawit dan sumber alam non hayati seperti batuan zeolit sebagai sumber bahan baku dalam penelitian ini.

4. METODE

Preparasi katalis Cu-Ni/zeolit

Zeolit dengan ukuran lolos 100 mesh direndam dalam akuades dan dicuci sambil diaduk. Kemudian direndam dengan HF 2 % selama 30 menit selanjutnya dicuci dengan akuades diulang hingga 3 kali, kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 oC selama 3 jam. Selanjutnya dioksidasi dengan oksigen pada temperatur 500 oC selama 3 jam dan dikalsinasi dengan nitrogen pada temperatur 500 oC selama 3 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit sehingga diperoleh katalis Z (Handoko, 2001).

Selanjutnya katalis Z dicuci dengan menggunakan larutan HCl 2 M dengan perbandingan antara zeolit : larutan HCl = 1 : 2 (v/v) sambil diaduk selama 20 hingga 30 menit (Zhang, 1999). Selanjutnya sampel zeolit dicuci dengan menggunakan akuades hingga pH = 6 dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 120 oC selama 3 jam dan dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan gas oksigen dengan laju alir 20 mL/menit pada temperatur 500 oC selama 3 jam dan kalsinasi dengan gas nitrogen dengan laju alir 20 mL/menit pada temperatur 500 oC selama 3 jam. Kemudian sampel didinginkan dan dilanjutkan oksidasi dengan gas oksigen pada temperatur 500 oC selama 3 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit dan diteruskan kalsinasi dengan gas nitrogen pada temperatur 500 oC selama 2 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit sehingga diperoleh katalis ZO.

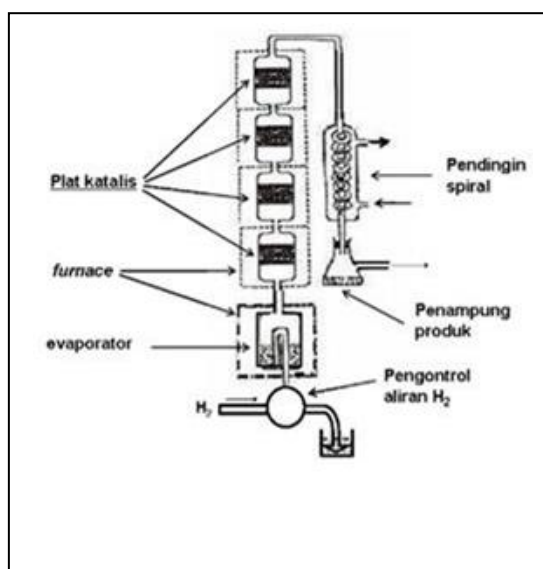
Katalis ZO didinginkan dan ditambahkan larutan NH₄Cl 2 M ke dalam gelas beker dengan perbandingan 1 : 2 (v/v) dan campuran dipanaskan kembali pada temperatur 90 oC selama 4 jam dengan pengaduk magnet (Zhang, 1999). Kemudian didinginkan dan dilanjutkan dengan proses oksidasi menggunakan gas oksigen pada temperatur 500 oC selama 3 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit dan diteruskan kalsinasi dengan gas nitrogen pada temperatur 500 oC selama 3 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit sehingga diperoleh katalis ZOA.

Impregnasi logam Ni ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dan Cu ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) pada permukaan katalis ZOA dilakukan dengan metode impregnasi basah (wet impregnation). Garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ pada perbandingan tertentu dilarutkan ke dalam 100 mL akuades sambil diaduk hingga homogen, selanjutnya ditambahkan sampel (katalis ZOA) sebanyak 100 g. Kemudian dipanaskan dan diuapkan pada temperatur 80 °C hingga 90 °C (pada 1 atm) sambil diaduk sehingga komponen air secara perlahan-lahan akan teruapkan. Setelah komponen air teruapkan kemudian sampel dimasukkan ke dalam oven pada temperatur 120 °C selama 2 jam dan dilanjutkan proses oksidasi dengan gas oksigen pada temperatur 500 °C selama 3 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit dan reduksi pada temperatur 500 °C dengan gas hidrogen yang dialirkan 20 mL/menit sehingga diperoleh katalis Cu-Ni/zeolit Cu-Ni/ZOA) (Handoko, 2001).

Setiap tahap perlakuan saat diperoleh Z, ZO, ZOA dan Cu-Ni/ZOA dilakukan analisis kandungan logam dengan AAS, keasaman dengan metode gravimetri, kristalinitas dengan XRD dan luas permukaan dengan menggunakan metode BET.

Proses katalitik hidro-rengkah minyak sawit

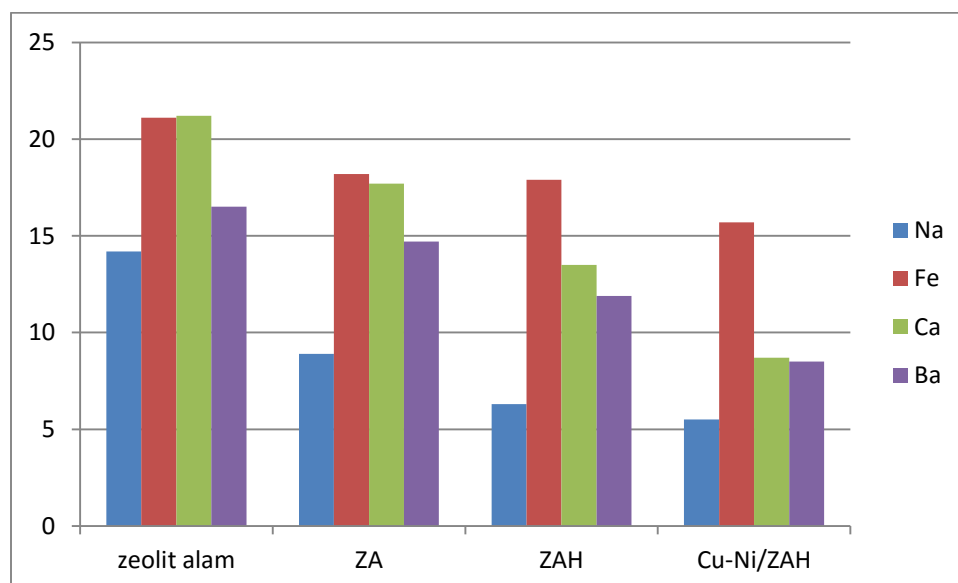
Katalis Cu-Ni/zeolit (Cu-Ni/ZOA) dengan variasi campuran Cu dan Ni tertentu ditempatkan dalam kolom reaktor sistem flow fixed bed multiple plat column kemudian dipanaskan hingga temperatur 400 °C (variasi : 400, 450 dan 500 °C). Selanjutnya hidrogen dengan laju alir 20, 40, 60 mL/menit dialirkan melalui 100 g senyawa umpan (metil ester minyak sawit/MEPO) sehingga melewati 50 g katalis dalam 4 kolom. Proses dilakukan selama 30 - 60 menit dan produk yang diperoleh dianalisis dengan GC-MS, flash point dan angka oktan.



3. Hasil dan Pembahasan

Karakterisasi Katalis

Kandungan kation dalam sampel katalis yang tidak terkontrol dalam sampel katalis dapat mengganggu kinerja katalis. Pada preparasi katalis sistem logam/pengemban, zeolit sebelum digunakan sebagai pengemban logam Ni maka sebelumnya dikenakan perlakuan asam yang bertujuan untuk mengurangi atau menghilangkan keberadaan logam-logam yang tidak dikehendaki seperti Na, Ca, Fe, Mg. Pada Gambar.1 dapat dijelaskan bahwa perlakuan asam pada beberapa sampel katalis, sesuai dengan urutan tahap dalam preparasi katalis, menyebabkan terjadinya penurunan jumlah logam dalam sampel katalis kecuali Si. Keberadaan Si dalam zeolit cukup stabil dibandingkan dengan keberadaan Al.

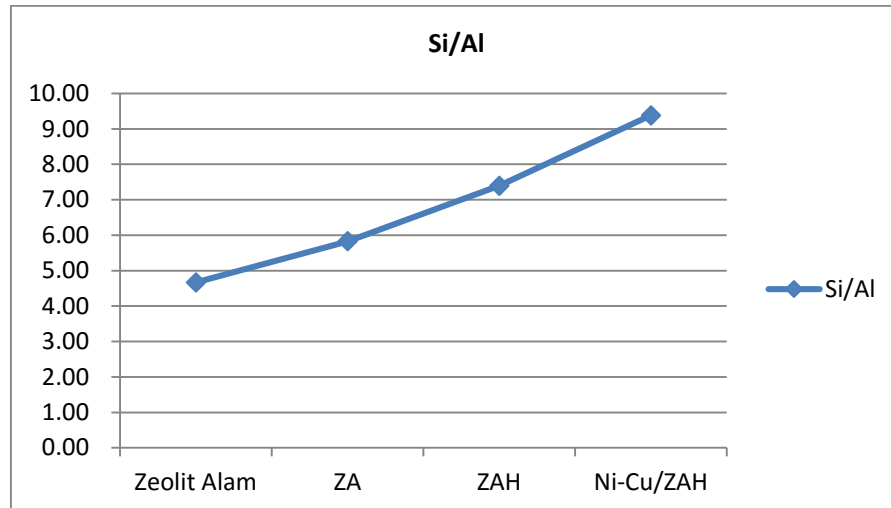


Gambar. 1. Kandungan kation dari berbagai katalis

Rasio Si/Al

Menurut Twaiq (2003), nilai rasio Si/Al dari suatu katalis berhubungan dengan polaritas umpan atau reaktan. Katalis dengan rasio Si/Al rendah memiliki kecenderungan lebih mampu berinteraktif dengan reaktan yang bersifat polar dan katalis dengan rasio Si/Al tinggi akan lebih mampu berinteraksi dengan reaktan yang bersifat polar. Harber (1991), mengatakan bahwa penentu aktivitas suatu katalis zeolit tidak hanya ditentukan oleh keberadaan rasio Si/Al dalam katalis saja, akan tetapi perlu diperhatikan juga keasaman, luas permukaan, volume total pori dan kristalinitas katalis.

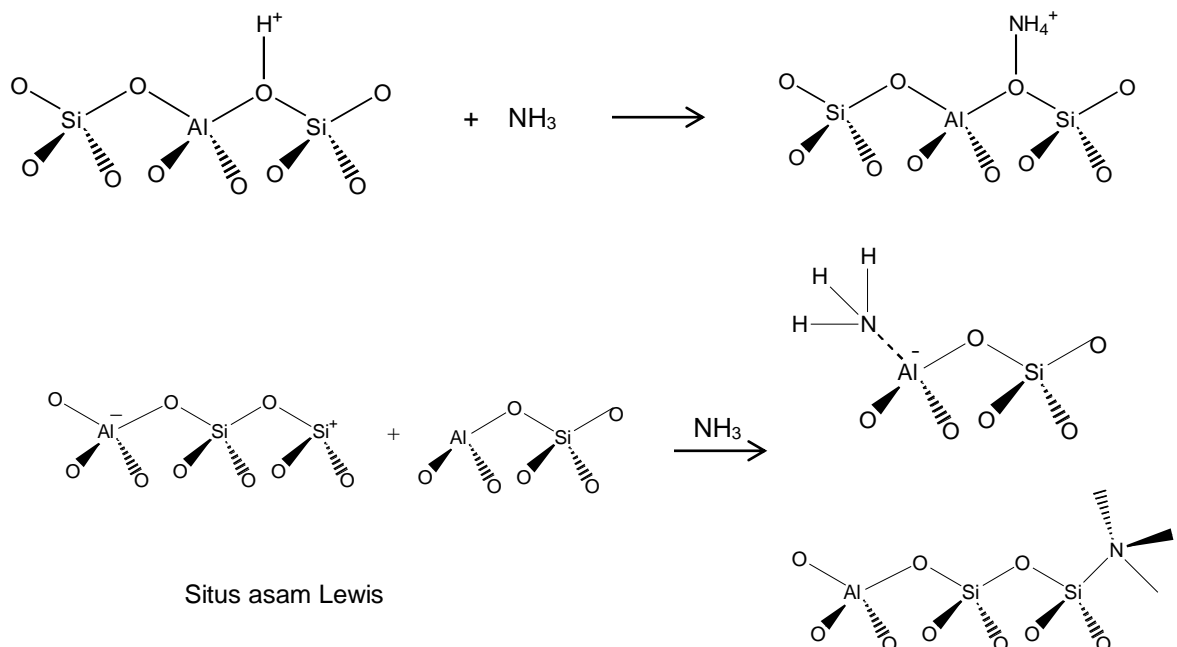
Gambar .2 menunjukkan terjadinya peningkatan rasio Si/Al pada tahapan perlakuan dalam pembuatan katalis Cu-Ni/zeolit (2:4). Peningkatan rasio Si/Al tersebut merupakan akibat dari perlakuan asam. Perlakuan asam mengakibatkan peristiwa dealkalinisasi dan dealuminasi, yaitu peristiwa pelepasan kation-kation termasuk Al dalam kerangka zeolit, sehingga rasio Si/Al relatif mengalami peningkatan



Gambar 2. Rasio Si/Al dari berbagai katalis

.Keasaman

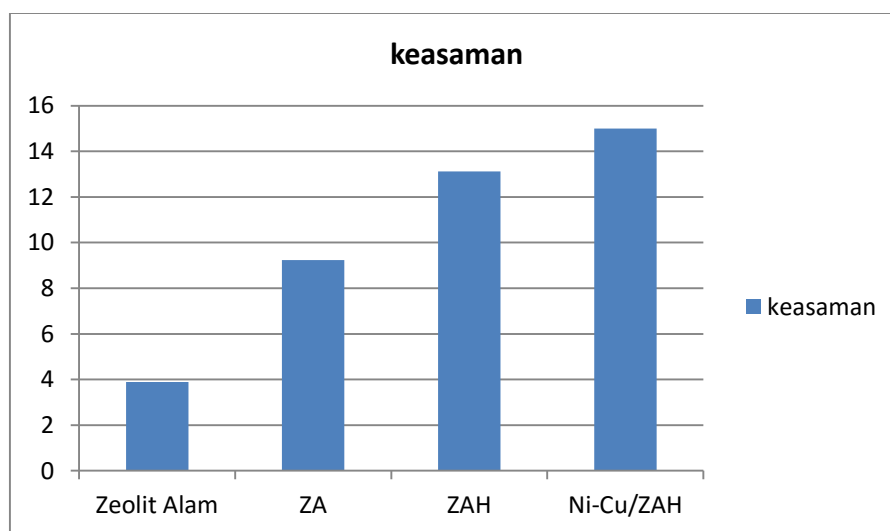
Menurut Satterfield (1982), keasaman katalis didefinisikan sebagai banyaknya situs asam Bronsted dan situs asam Lewis yang mampu mengadsorpsi basa amoniak (atau piridin).



Gambar 3. Chemisorpsi amoniak pada permukaan zeolit

Keasamaan suatu katalis ditandai dengan banyaknya (mol) amoniak yang dapat teradsorpsi pada situs Bronsted maupun Lewis yang terdapat pada permukaan katalis. Semakin banyak amoniak yang teradsorpsi pada permukaan katalis menunjukkan semakin banyak situs asam pada katalis tersebut.

Kemisorpsi amoniak oleh situs asam pada permukaan katalis secara kuantitatif memberikan gambaran banyaknya situs asam Bronsted maupun situs asam Lewis yang terdapat pada permukaan katalis. Menurut Satterfield (1980), keasamaan (*acidity*) berbanding terbalik dengan kekuatan asam (*strength acid*) suatu katalis.



Gambar 4. Keasaman katalis

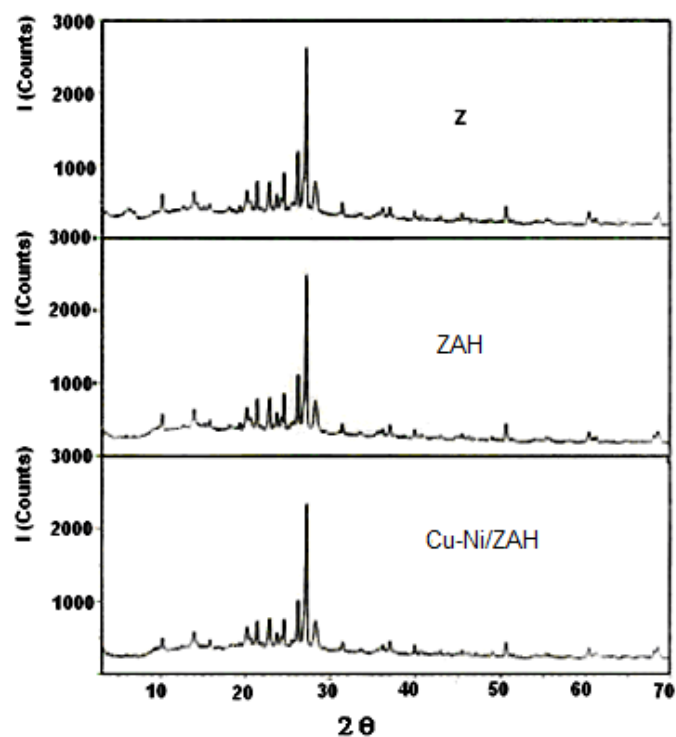
Kristalinitas

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

Sifat kristal zeolit dapat juga berpengaruh terhadap kemampuannya dalam proses adsorpsi. Jika suatu zeolit memiliki sifat kristal yang rendah maka kisi kristal zeolit tersebut akan mudah rusak dan akan menyebabkan penyumbatan terhadap mulut pori, pengurangan volume pori, penurunan jumlah asam. Akibat lebih jauh maka zeolit tersebut akan mengalami penurunan aktivitasnya sebagai katalis.

Metode yang digunakan untuk menganalisis struktur kristal katalis yang dibuat 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 (West, 1984; Sibilia, 1996). Secara kuantitatif analisis dilakukan dengan membandingkan difraktogram sampel zeolit alam dengan difraktogram zeolit alam standar.

Katalis Z menunjukkan sifat kristal, demikian pula setelah diberi perlakuan dengan proses hidrotermal dan perlakuan asam (HF, HCl, NH_4Cl) yang diharapkan akan terjadi pertukaran ion serta pembentukan situs asam Bronsted (katalis ZAH). Perlakuan dengan impregnasi logam Ni dan Cu ke permukaan katalis ZAH juga masih menunjukkan sifat kristal seperti yang ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 5. Difraktogram XRD katalis Z, ZAH, Cu-Ni/ZAH (2:4)

Berdasarkan Tabel 1. dapat disimpulkan bahwa zeolit alam yang dipakai sebagai pengemban logam aktif Ni dan Cu (2:4)(ZAH) mempunyai kandungan tipe campuran antara lain mordenit, klinoptilolit dan kuarsa. Keadaan tersebut dibuktikan dengan

mencocokkan pola difraktogram XRD dari zeolit alam standar menurut Treacy dan Higgins (2001), dengan zeolit alam sampel.

Tabel 1. Identifikasi posisi sudut difraksi (2θ) pada difraktogram XRD katalis yang dibuat dengan zeolit alam standar

Jenis zeolit	2θ	
	Zeolit alam sampel	Zeolit alam menurut Treacy dan Higgins (2001)
<i>Mordenite</i>	6,54; 13,81; 18,03; 24,42; 25,64; 25,99; 27,00; 35,58; 36,90; 39,83; 45,33; 47,91; dan 48,70	6,51; 13,83; 18,19; 24,43; 25,63; 26,04; 27,09; 35,61; 36,87; 39,82; 45,28; 47,97; dan 48,70
<i>Clinoptilolite</i>	19,19; 20,40; 22,38; 25,32; 25,99; 28,08; 29,81; 36,22; 45,34; dan 48,92	19,10; 20,40; 22,36; 25,35; 26,04; 28,15; 29,79; 36,19; 45,38; dan 48,92
<i>Quartz</i>	20,86; dan 26,70	20,86; dan 26,65

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 , serta pemanasan pada temperatur 500 °C. Keadaan tersebut berdampak pada peningkatan kristalinitasnya, yaitu 300, 1429, 259 menjadi 342, 1560 dan 284.

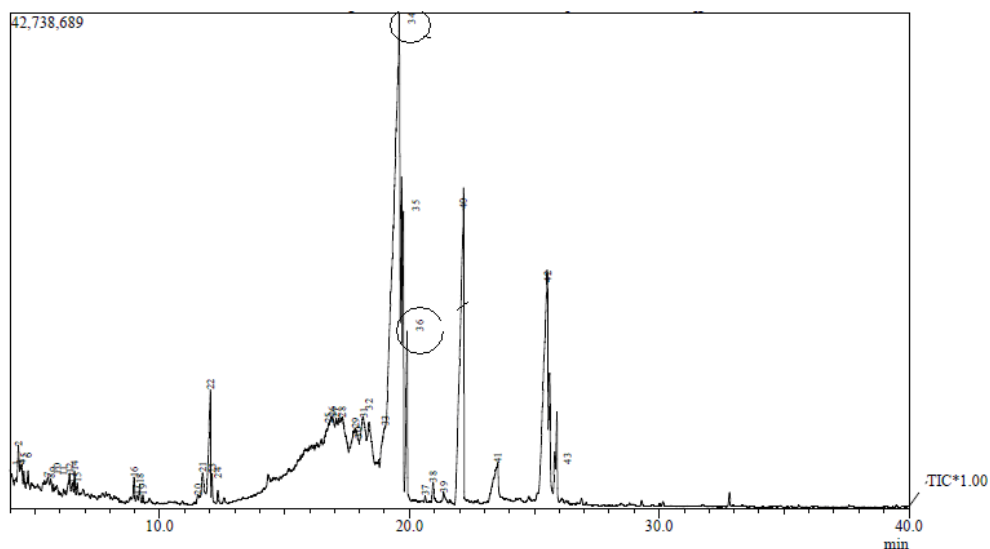
Tabel 2. Intensitas difraktogram dengan puncak terbesar dari katalis hasil

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

Pada saat impregnasi logam Ni dengan garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dan logam Cu dari $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 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) memiliki indeks kemiripan dengan jenis *mordenite*, *clinoptilolite* dan *quartz*, sehingga zeolit yang digunakan memiliki

Hasil Perengkahan secara katalitik

Hasil yang diperoleh dari proses perengkahan minyak sawit menjadi biogasoline berdasarkan hasil analisis GCMS adalah sebagai berikut :



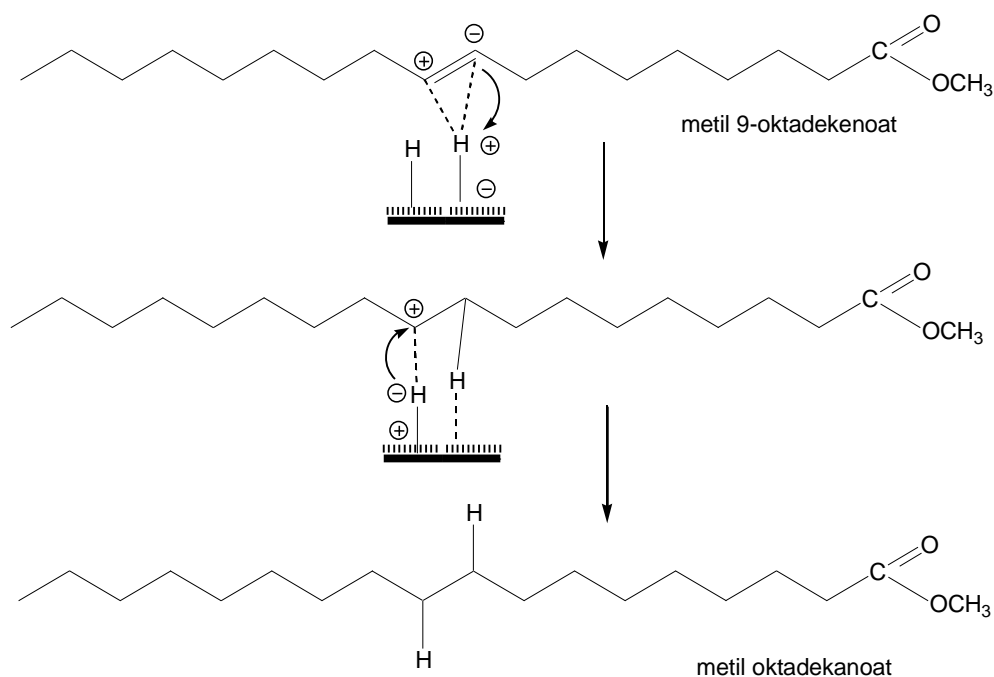
Gambar 6. Kromatogram hasil proses hidrogenasi katalitik MEPO dengan katalis Cu-Ni (2%-4%)/zeolit pada temperatur 500 °C.

Tabel 3. Produk alkana dan alkena dengan panjang rantai $\leq \text{C}_{18}$ dari reaksi hidrogenasi katalitik MEPO dengan katalis Cu-Ni/zeolit pada temperatur 500 °C (perkiraan data *library* GCMS QP2010 Shimadzu)

Nama Senyawa	SI	t_R (menit)	Jumlah (%)
4-dodekena	96	3,28	1,50
5-tetradekena	95	4,18	0,83
Pentadekana	96	7,72	0,62
Heksadekana	95	12,23	0,51
7-heksadekena	95	14,01	3,88
9-oktadekena	97	14,14	12,60
3-oktadekena	96	14,34	9,45
5-oktadekena	97	14,67	8,68
Oktadekana	96	22,65	1,13
jumlah			39,20

Adapun mekanisme pemutusan ikatan dari metil oleat menjadi senyawa fraksi pendek adalah sebagai berikut :

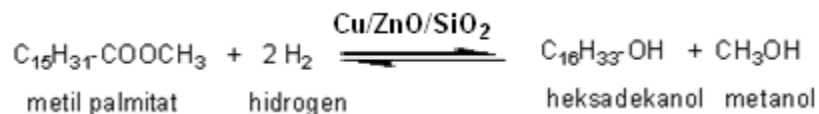
1. Diawali dengan pembukaan ikatan rangkap pada C:9



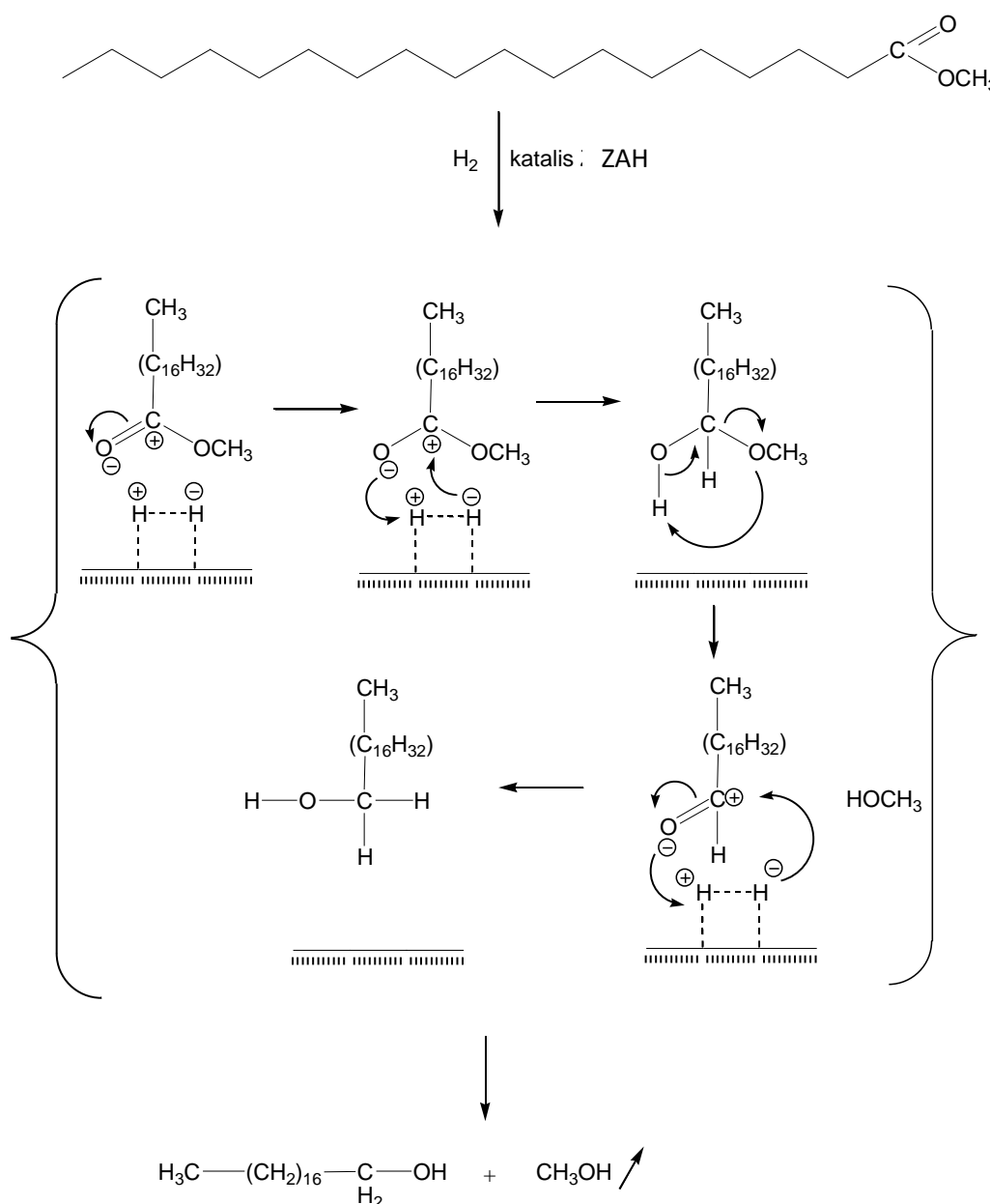
Hasil penelitian Zhilong (2007), menyebutkan bahwa proses konversi *fatty acid methyl ester (FAME)* menjadi alkohol rantai panjang dengan panjang rantai $C_{16} - C_{18}$ dalam reaktor sistem *batch* mencapai lebih besar dari 95 %. Reaksi hidrogenasi pada *FAME* dilakukan dalam reaktor *downflow fixed beds* dengan diameter internal 17 mm dan panjang 0,6 m serta banyaknya katalis CuO/Cr_2O_3 yang digunakan adalah 15 g.

2. Pemutusan gugus fungsional ester menjadi alkohol

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 $Cu/ZnO/SiO_2$ serta menggunakan pelarut butana dalam keadaan superkritik. Hasil dari reaksi tersebut menghasilkan heksadekanol 98,60 % dan heksadekana 0,5 %.

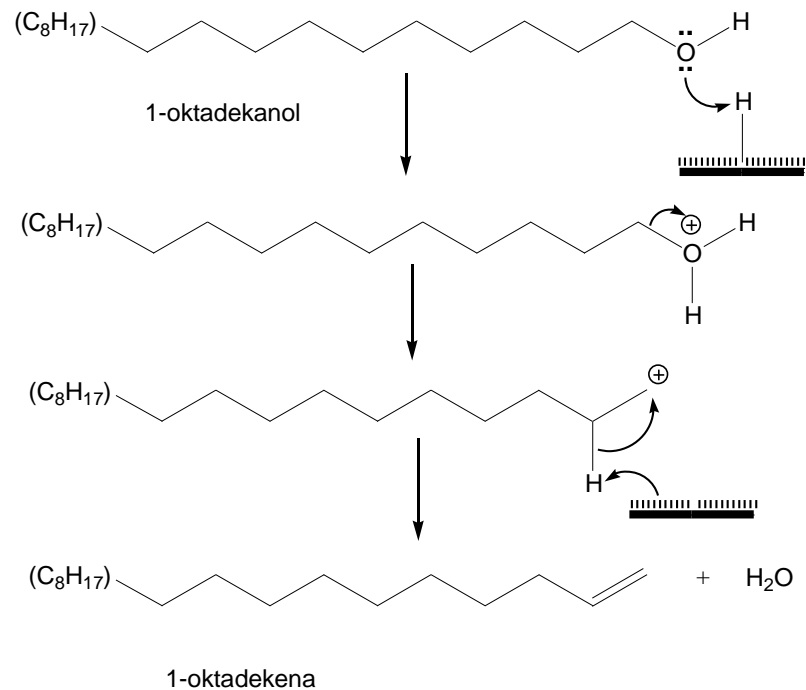


Hasil penelitian Zhilong (2007), menyebutkan bahwa proses konversi *fatty acid methyl ester (FAME)* menjadi alkohol rantai panjang dengan panjang rantai $\text{C}_{16} - \text{C}_{18}$ dalam reaktor sistem *batch* mencapai lebih besar dari 95 %. Reaksi hidrogenasi pada *FAME* dilakukan dalam reaktor *downflow fixed beds* dengan diameter internal 17 mm dan panjang 0,6 m serta banyaknya katalis $\text{CuO/Cr}_2\text{O}_3$ yang digunakan adalah 15 g.

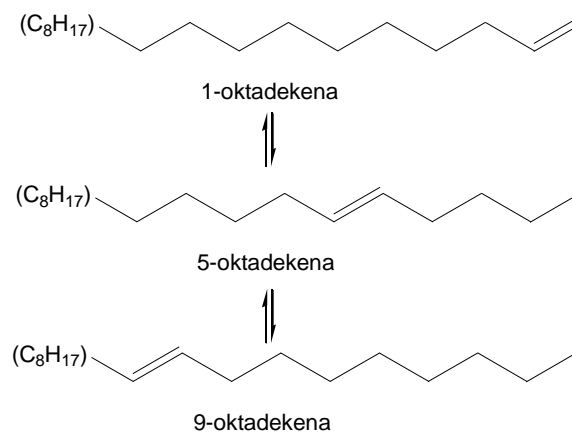


3. Pemutusan gugus fungsional alkohol menjadi senyawa alkena

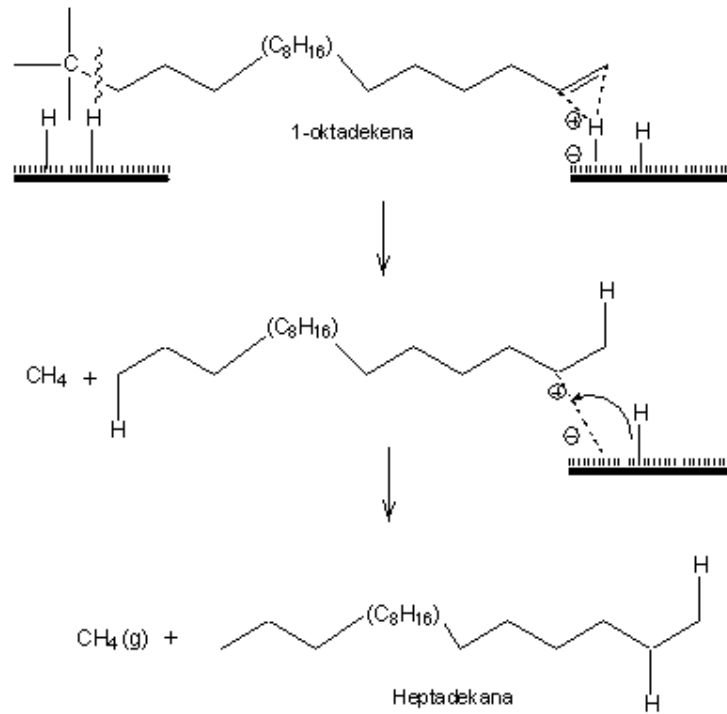
Reaksi katalitik senyawa alkohol pada temperatur yang relatif tinggi pada umumnya menghasilkan senyawa alkena. Menurut Campbell (1988), hidrogenasi katalitik senyawa alkena menurut mekanisme "Horiuti–Polanyi" dihasilkan senyawa alkana. Pada reaksi hidrogenasi katalitik 1-oktadekanol dengan katalis ZAH pada temperatur 400 °C dihasilkan banyak senyawa alkena dan alkana (Handoko, 2013).



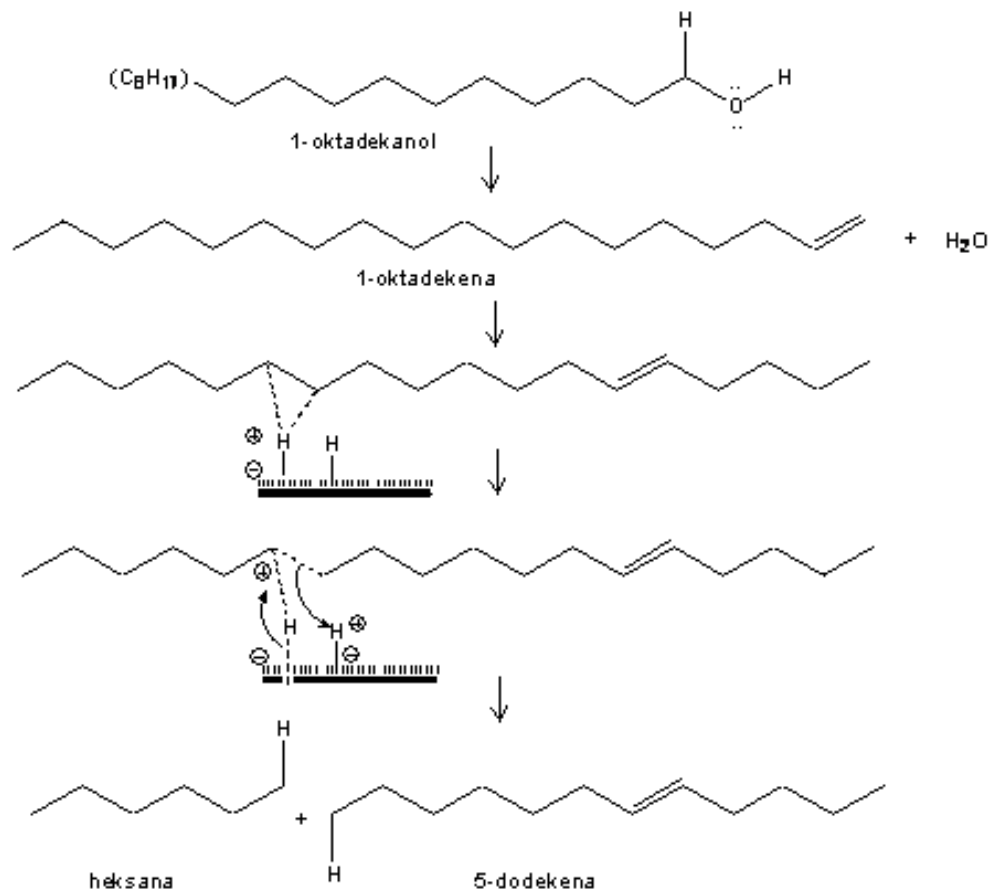
Kemudian senyawa 1-oktadekena membentuk isomerisasinya



4. Pembukaan ikatan rangkap pada 1-oktadekena menjadi oktadekana



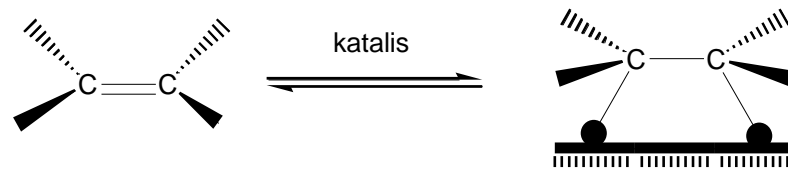
5. Pemutusan ikatan rantai panjang menjadi rantai pendek (cracking)



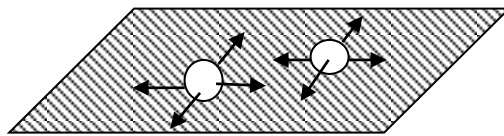
6. Kemudian heksana terurai menjadi senyawa-senyawa gas atau senyawa yang mudah menguap sebagai berikut,



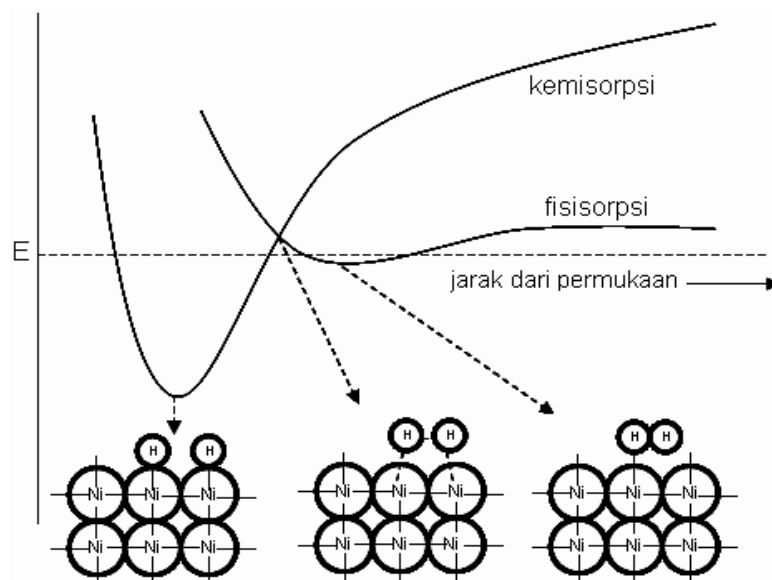
Menurut Page (1987) dan Bartholomew (2006), disosiasi adsorpsi hidrogen pada permukaan Ni sebagai katalis diilustrasikan seperti pada Gambar 7, yaitu (1) adsorpsi fisik (*physical adsorption*) atau fisisorpsi, (2) keadaan transisi (*transition state*), (3) adsorpsi kimia (*chemical adsorption*). Melalui fisisorpsi maka umpan atau reaktan akan mendekati pada permukaan katalis dan teradsorpsi pada permukaan padatan katalis sehingga mengalami interaksi lebih lanjut dengan situs aktif katalis, yaitu situs asam Bronsted dan situs asam Lewis yang selanjutnya disebut kemisorpsi.



Reaktan yang telah teradsorpsi pada permukaan padatan dapat mengalami peristiwa "migrasi" yaitu perpindahan molekul dalam satu bidang dimensi. Molekul yang bermigrasi (dalam posisi tetap teradsorpsi) sangat memungkinkan dapat bertumbukan dengan molekul lain.



Dengan demikian semakin banyak molekul reaktan teradsorpsi pada permukaan padatan katalis maka probabilitas terjadinya tumbukan dan menghasilkan produk reaksi menjadi semakin besar pula. Tumbukan (*encounter* = pertemuan) antara molekul reaktan ini energinya lebih kecil namun terjadi antar molekul reaktan yang aktif sehingga perlu tenaga pengaktifan yang lebih rendah.



Gambar 7. Ilustrasi skematik proses adsorpsi hidrogen pada permukaan katalis Ni (Bartholomew, 2006)

BAB 6. KESIMPULAN DAN SARAN

1.1. Kesimpulan

Dari hasil sementara penelitian ini dapat ditarik kesimpulan bahwa metal eter minyak sawit (MEPO) dapat dikonversi menjadi alkana rantai pendek melalui tahapan reaksi sbagai berikut :

1. Perubahan metil ester minyak sawit menjadi alcohol (1-oktadekanol).
2. Perubahan alcohol (1-oktadekanol) menjadi alkena (1-oktadekena).
3. Perubahan alkena (1-oktadekena) menjadi alkana (oktadekana).
4. Pemutusan iktana panjang dari oktadekana menjadi senyawa dengan rantai yang lebih pendek.
5. Katalis jenis Cu-Ni (2:4)/zeolit menghasilkn hasil yang relative paling optimum.

1.2. Saran

Saran yang perlu diberikan untuk penelitian ini bahwa tahapan reaksi yang bisa diterima nalar, maka oleh karena itu sebaiknya diteruskan atau dilanjutkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, J.R. and Boudart, M., 1981, *Catalysis Science and Technology*, First Edition, Springer Verlag, Berlin.
- Augustine, R.L., 1996, *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Bartholomew, C. H. and Farrauto, R.J., 2006, *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2nd edition, John Wiley and Sons Inc., New Jersey.
- Belitz, H.D., and Grosch, W., 1999, *Food Chemistry*, 2nd edition, Springer-Verlag, Berlin.
- Bell, A.T., 1987, *Support and Metal Support Interaction in Catalyst Design*, John Wiley & Sons, New York.
- Boudart, M. and Bell A.T., 1987, *Catalyst Design*, 1st edition, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Brands, D.S., Poels, E.K., Dimian, A.C. and Bliet, A., 2002, *Solvent-Based Fatty Alcohol Synthesis Using Supercritical Butane : Flowsheet Analysis and Proses Design*, *J. Am. Chem.*, Vol 79 (1).
- Boudreaux A., Kevin, 2013, *General Chemistry*, Departement of Chemistry, Angelo University, San Angelo, Texas.
- Campbell, I. M., 1988, *Catalysts at Surfaces*, Chapman and Hall Ltd., New York.
- Claus, J.H.J., Claus M., Jindrich H., Iver S. and Anna C., 2000, *Mesoporous Zeolite Single Crystals*, *J. Am. Chem. Soc.*:122, 7116-7117
- Costas, S. T., 2000, *Dealuminated H-Y Zeolite: Influence of The Degree and The Type of Dealumination Method on Structural and Acidic Characteristics of H-Y Zeolite*, *Ind. Eng. Chem*:39, 307-319.
- Demirbas, A. 2003. "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey". *Energy Convers. Manage.*, 44, 2093-2109.
- Demirbas, A., 2003, *Fuel Conversional Aspect of Palm Oil and Sunflower*, *Energy Sources J.*, 5, 25, 154-167.
- Demirbas, A., 2006, *Biodiesel Production Via Non Catalytic SCF Method and Biodiesel Fuel Characteristics*, *Energy Convers. Manage.*, 47, 15-16, 2271 – 2282.
- Dyer, A., 1988, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons Ltd., Chichester.
- Derouane, E.G., 1992, *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*, Kluwer Academic Publishers, London.

- Dessy, Y. Siswanto, Giyanto W. Salim, Nico Wibisono, Herman Hindarso, Yohanes Sudaryanto dan Suryadi Ismadji, 2008, *Gasoline Production From Palm Oil Via Catalytic Cracking Using MCM-41: Determination of Optimum Condition*, ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences, Vol.3, No.6.
- Dolbear, G.E, 1998, *Hydrocracking: Reactions, Catalysts, and Processes*, in *Petroleum Chemistry and Refining*, Taylor & Francis, Washington, D.C.
- Fessenden, R.J. and Fessenden, J.S., 1986, *Organic Chemistry*, 3rd edition, Wadsworth, California.
- Gasser, R.P.H., 1987, *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metal*, Oxford Science Publication, Oxford.
- Gates, B.C. 1979. *Catalytic Chemistry*, John Wiley and Sons Inc., New York.
- Guisnet, M., 2002, "Coke" Molecules Trapped in The Micropores of Zeolites as Active Species in Hydrocarbon Transformations, *J. Mol. Catal.*, 182-183, 367-382.
- Hamdan, H., 1992, *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*, Universiti Teknologi Malaysia, Penang.
- Handoko. D., S., P., 2001, *Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya Sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirah*, Program Pasca Sarjana Kimia UGM, Jogjakarta.
- Harber, J., 1991, *Manual on Catalyst Characterization*, *Pure and Appl. Chem.*, 63, 9, 1227-1246.
- Ketaren, 1986, *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, Universitas Indonesia Press, Jakarta.
- Khan, A. K., 2002, *Research into Biodiesel, Kinetics & Catalyst Development*, Department of Chemical Engineering, The University of Queensland, Brisbane.
- Klopprogge T.J., Doung Loc V., and Ray L. Frost, 2005, *A Review of The Synthesis and Characterization of Pillared Clays and Related Porous Material for Cracking of Vegetable Oil to Produce Biofuel*, *Env. Geo. J*, 47, 7, 967-981.
- Knothe, G., 2005, *Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters*, *Fuel Process. Technol.*, 86, 1059– 1070.
- Knothe, G., 2000, *Monitoring a Progressing Transesterification Reaction by Fiber-Optic Near Infrared Spectroscopy with Correlation to ¹H Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77, 94, 489–493.
- 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.

- Kunkeler P.J., 1998, *Zeolite Beta: The Relationship between Calcination Procedure, Aluminum Configuration, and Lewis Acidity*, *J. Catal.* 180, 234.
- Laidler, K., J., 1950, *Chemical Kinetics*, 1st edition., McGraw-Hill Book Company, Inc., New York.
- Lowell, S. and. Shields, J.E, 1984, *Powder Surface Area and Porosity*, 2nd edition, Chapman and Hall, New York.
- Ma Fangrui and Hanna A. Milford, 1999, *Biodiesel Production : a Review*, *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
- Martinez, T.J., Diaz, C.M.J., Camblor, M.A., Fornes, V., Maesen, T.L.M. and Corma, A., 1999, *The Catalytic Performance of 14-Membered Ring Zeolites*, *J. Catal.*, 182, 463-469.
- May, C. Y., 2004, *Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters*, *J. Oil Palm Res.*, 16, 2, 1-11.
- Pachenkov, G. M., and Lebedev, V. P., 1976, *Chemical Kinetic and Catalysis*, 2nd edition., Mir Publishers, Moscow.
- Page Le, J. F., Cosyns, J. and Courty, P., 1987, *Applied Heterogenous Catalyst*, edisi 1987, Imprimerie Nouvelle, Saint Jean de Braye, Paris.
- Perry, R.H. dan Green, D.W., 1997, *Perry's Chemical Engineer's Handbook*, Mc.Graw-Hill Companies. Inc., New York.
- Pioch, D. and Vaitilingom, G., 2005, *Palm Oil and Derevatives: Fuels or Potensial Fuels?*, *Corps Gras, Lipides*, 12, 2, 161-9.
- Pramanik, T., and Tripathi, S., 2005, *Biodiesel: Clean Fuel of the Future*, *Hydrocarbon Process.*, 2, 84, 49-54.
- Rajeshwer, D., Sreenivasa Rao, G., Krishnamurthy, K., R., Padmavathi, G., Subrahmanyam, N. dan Jagdish, D. Rachh, 2006, *Kinetics of Liquid – Phase Hydrogenation of Straight Chain C₁₀ to C₁₃ Di-Olefins Over Ni/Al₂O₃ Catalyst*, *International Journal of Chaemical Reactor Engineering*, Vol. 4, Article A17
- Ramesh, B.D., 2000, *Hydrogenation of 1-alkenes Catalysed by Anchored Montmorillonite Palladium (II) Complexes : a Kinetic Study*, *Trans. Met. Chem*, 25, 6, 639-643.
- Rieke D. Ross, Deepak S. Thakur, Brian D. Roberts and Geoffrey T. White, 1997, *Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part II: Process Issues*, *JAOCS*, Vol.74, no.4
- Sang, O.Y., 2003, *Biofuel Production From Catalytic Cracking of Palm Oil*, *Energy Sources J*, 9, 25.

- Saifuddin, N. and Chua, K.H., 2004, *Production of Ethyl Ester (Biodiesel) from used Frying Oil: Optimization of Transesterification Process using Microwave Irradiation*, Malaysian Journal of Chemistry, Vol.6, No.1, 077-082
- Santos, L.T., 2003, *Nickel Activation for Hydrogenolysis Reaction on USY Zeolite*, *Catal. Lett.* 92, 81.
- Satterfield, C.N., 1980, *Heterogenous Catalysis in Practices*, McGraw-Hill Book Co., New York.
- Setiaji, B., 1990, Penentuan Keasaman Permukaan Padatan Dengan Cara Termal Analisis, *Berkala Ilmiah MIPA*, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Sibilia, J.P., 1996, *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, 2nd Edition. VCH Publishers, Inc., New York.
- Smith, K., 1992, *Solid Support and Catalyst in Organic Synthesis*, Ellis Horwood PTR, Prentice Hall, London.
- Treacy, M.M.J., and Higgins, J.B., 2001, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*, Elsevier, Amsterdam.
- Twaiq, F.A.A. and Bhatia, S., 2001, *Catalytic Cracking of Palm Oil Over Zeolite Catalysts: Statistical Approach*, IIUM Engineering Journal, Vol 2, No 1, Hal 13-21
- 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.
- Twaiq, F.A.A, Zabidi NAM dan Bhatia S., 1999, *Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbon: Performance of Various Zeolite Catalyst*, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38: 3230-3237.
- Van Santen, R.A. and Kramer, G.J., 1995, *Reactivity Theory of Zeolitic Bronsted Acidic Sites*, *J. Am. Chem. Soc : Chem. Rev.* 95, 637-669.
- West, A.R., 1984, *Solid State Chemistry and It's Application*, John Willey & Sons, New York.
- Wu Jing, 2005, *Kinetics and Reactor Design*, Department of Chemical Engineering, Hong Kong.
- Yean Sang Ooi, Ridzuan Zakaria, Abdul Rahman Mohamed dan Subhash Bathia, 2004, *Composite MCM-41/ZSM-5 as a Cracking Catalyst for Production of Liquid Fuel from Used Palm Oil*, The 4th Annual Seminar of National Science Fellowship.
- Yoon, C., 1997, *Hydrogenation of 1,3-butadiena on Platinum Surfaces of Different Structures*, *Catal. Lett.* 46, 37.
- Lestari Dewi Yuanita, 2010, *Hidrogenasi Katalitik Metil 9-oktadekenoat Menjadi Stearil Alkohol Menggunakan Katalis Ni/zeolit*, Tesis, FMIPA UGM, Yogyakarta

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.

Zhilong Yao, 2008, *Research on Hydrogenation of FAME to Fatty Alcohol at Supercritical Conditions*, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing.