

## Conversion 9-Methyl Octadecene to 1-Octadecanol

**Donatus Setyawan Purwo Handoko**

FMIPA Kimia Universitas Jember, Jl. Kalimantan No.37 Jember

\*Email: kreaka\_zeolit@yahoo.com

**Abstract:** The investigations of methyl oleate (methyl 9-octadecenoate) to convert 1-octadecanol, has been done. The conversion was carried out using ZSiA catalysts and fixed bed reactor that was operated at 400, 450, and 500 °C. ZSiA catalyst was prepared by washing zeolite with aquadest, followed by dipping in HCl 2M solution, adding Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 5% b/b, dipping in NH<sub>4</sub>Cl 2M, calcination at 500 °C under nitrogen with flow rate of 20 mL/min for 2 hours, oxydation under oxygen flow rate of 20 mL/min. Characterization of the catalyst included determination of metal content using AAS, acidity using gravimetric method, surface area using Gas Sorption Analyzer NOVA 1000, and crystallinity using XRD. The fixed bed reactor was filled by catalyst and heated up to 400 °C under hydrogen flow rate of 20 mL/min. Then the feed (methyl oleate or methyl 9-octadecenoate) in evaporator was heated up to 400 °C under hydrogen flow rate of 20 mL/min. The reaction product was collected in glass tube and analyzed using GC-MS. Catalytic hydrogenation of methyl oleate produced 87,21% of 1-octadecanol as major product. 1-octadecanol product decreased significantly by the increase of hydrogen flow rate from 20 to 60 mL/min and for 5 to 15 grams catalysts.

**Keywords:** methyl oleate, 1-octadecanol, ZSiA catalysts

### 1. BACKGROUND

Gasoline or (gasoline) for vehicles motorcycles and cars that actually exist in society there is no replacement. According Twaiq and Bhatia (2001), palm oil can be converted into biogasoline using  $\beta$  zeolite catalyst and zeolite Y (usy). According to the (2003), catalytic cracking of palm oil into gasoline fraction compounds have been done with the type zeolite catalyst ZSM-5 / MCM-41 and the fixed bed reactor operated at a temperature of 450 °C. The results of these studies it can be concluded that basically organic liquid product (OLP) is defined to be 3 range boiling point, namely gasoline fraction (333-453 K), kerosine (393-453 K) and diesel (453-473 K).

Catalytic cracking of palm oil into biogasoline (hydrocarbons) have also been studied by liquid Twaiq et al (2003) and Sang (2003) by examining the use of mesoporous molecular sieve MCM-41 catalyst. Catalytic conversion of palm oil into biogasoline also been investigated by Twaiq and Bhatia (2001). The results of these studies indicate that the catalytic conversion with HZSM-5 catalyst, having the best performance that resulted in 28.3% by weight of the compound of gasoline and 27% aromatic compounds. Sang (2003) have studied the catalytic cracking process palm oil into biogasoline with HZSM-5 catalyst microporous and mesoporous MCM-41 zeolite composite of mikromesopori. The results showed that the medium pore size (0.54 nm) of HZSM-5 zeolite catalysts with low acidity (0.55 mmol NH<sub>3</sub>) and the Si/Al ratio of 50 gives the best results in products of gasoline and benzene, toluene and xylene (BTX). The

results obtained to mention that the conversion of palm oil into biogasoline maximum of 48% by weight obtained from the reaction using zeolite composite catalyst mikromesopori.

Although research into biofuel conversion of palm oil has made a number of researchers, but in general these studies focused on the conversion of natural palm oil directly as a raw material is converted into biodiesel or biogasoline. Fundamental research related to the conversion of palmitate and / or oleic as the main constituent component in palm oil has not been done systematically.

### 2. LITERATURE REVIEW

#### 2.1 Palm Oil and Its Composition

Palm oil is composed of four types or varieties by thick shell, the type Macrocaria, Dura, Tenera and Pisifera as in Table II.1. Palm oil producing countries other than Indonesia is Malaysia, Central America, Nigeria, Papua New Guini (Ketaren, 1986).

Table 1. Thick Shell of Various Types of Palm Oil

Type	Type of shell thickness (mm)	Description
Macrocaria	5	thick
Dura	3 – 5	thick
Tenera	2 – 3	Moderate
Pisifera	--	thin

(Ketaren, 1986)



Factors that affect the quality of palm oil seeds is their water content and impurities, the content of free fatty acids, peroxide value and power bleaching, melting point, the content of solid glycerides, refining loss, plasticity and spreadability, transparent nature, content of heavy metals and saponification (Ketaren, 1986).

Tabel 2. Komposisi Asam Lemak Utama dalam Minyak Sawit dan Minyak Biji Sawit (Pioch, 2005)

Asam lemak	Simbol	Sawit (%)	Kernel (%)
Kaprilat	C8 : 0	-	3 – 4
Kaprat	C10 : 0	-	3
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

The physical properties of palm oil methyl ester (MEPO) generally resemble the physical properties of diesel fuel (diesel). Many studies conclude that MEPO can be used directly as a substitute for diesel fuel (diesel) or used as a mixture of diesel fuel with a specific composition.

The content of palmitic and oleic in the form of triglycerides had the most dominant in the amount of palm oil. Palmitate berfasa pure white solids, whereas oleic berfasa clear yellow liquid. Palmitic and oleic differences due to differences in the type of bond has. Palmitate did not have a double bond in the structure, whereas oleic have one double bond in their structures.

According to Rieke et al (1997), long-chain alcohols (fatty alcohol) can be produced from the hydrogenation of methyl esters of long chain in the slurry phase with CuCr catalyst at temperatures of 250 to 300°C and hydrogen pressures up to 3000 psi 2000. In the conditions of 282 °C, pressure of 2000 psi, 3.3% CuCr and 175 mL / min flow rate of hydrogen, the results showed that the longer the reaction between 100 to 400 minutes will produce long-chain alcohol products (dodecanol) will also increase in weight percent.

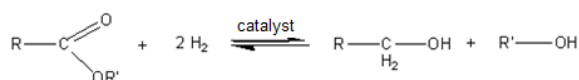
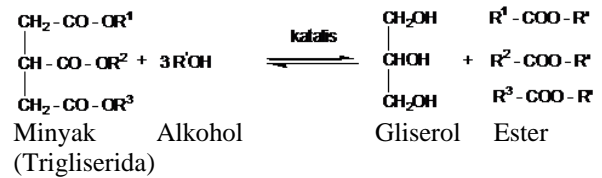


Figure 1. Hydrogenation Ester (Rieke, et. al., 1997)

## 2.2 Ester

Penggunaan katalis basa dalam reaksi esterifikasi dapat langsung ditambahkan ke dalam sistem reaksi bersama-sama alkohol. Pada penggunaan katalis basa NaOH dengan cara melarutkan NaOH ke dalam etanol (*anhydrous alkohol*) sehingga campur secara homogen (Saifuddin, 2004). Pada pelarutan NaOH ke dalam etanol tersebut memerlukan beberapa saat dengan pengadukan sehingga NaOH larut semua. Jumlah alkohol yang ditambahkan ke dalam sistem dibuat berlebih untuk menghindari terjadinya pembentukan sabun.

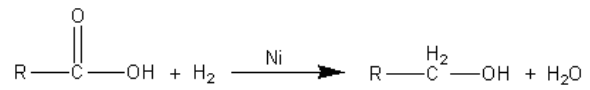


Gambar 3. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida dengan Katalis Basa, NaOH (Ma, 1998)

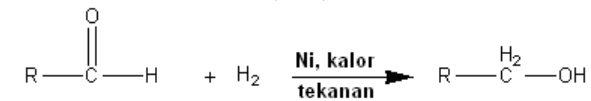
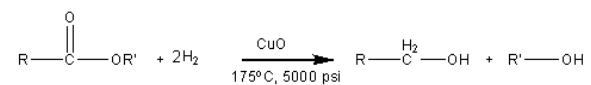
Reaksi reduksi ester menjadi alkohol yang relatif mudah dilakukan untuk skala laboratorium adalah reduksi ester dengan menggunakan LiAlH<sub>4</sub>, sedangkan reduksi ester mejadi alkohol dengan melibatkan hidrogen banyak digunakan untuk skala industri, karena proses tersebut melibatkan tekanan hidrogen yang sangat tinggi, yaitu berkisar 10 hingga 20 Mpa pada temperatur reaksi 170 °C.

Menurut Fessenden dan Fessenden (1986), reaksi reduksi gugus karbonil (C=O) menjadi alkohol dapat dilakukan melalui beberapa cara, yaitu:

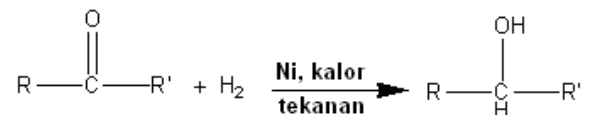
a. Hidrogenasi asam karboksilat



b. Hidrogenasi ester pada tekanan tinggi



d. Hidrogenasi keton



### 3. METODE PENELITIAN

#### 3.1 Bahan dan Alat Penelitian

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),  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  97 %. Bahan lain seperti : gas oksigen, nitrogen dan hidrogen (P.T. Samator Gas), kertas pH.

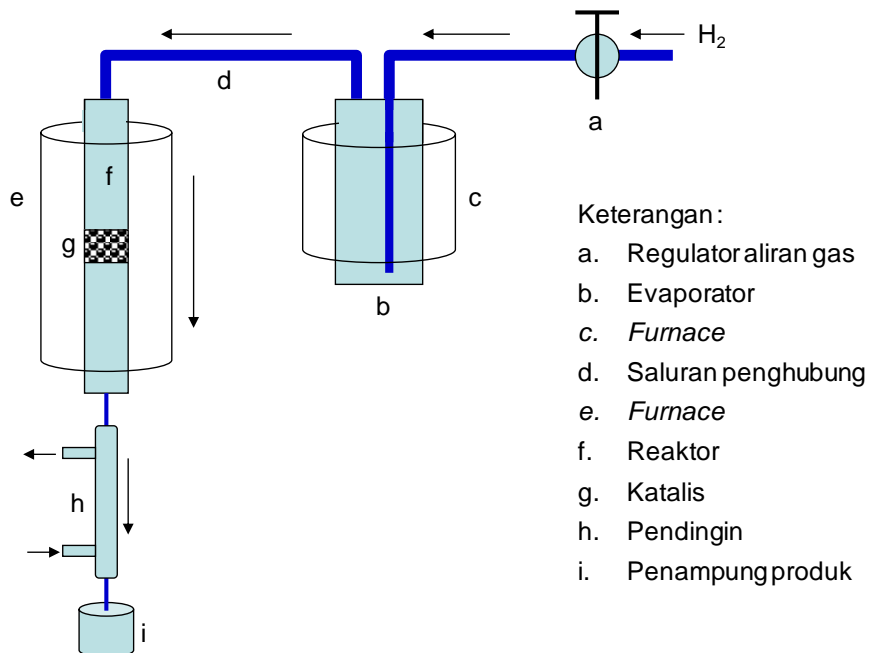
Peralatan yang diperlukan dalam penelitian adalah: satu set reaktor *fixed bed*, termokopel, termometer, oven, *hot-plate*, alat-alat gelas laboratorium, neraca analitik (Mettler RE 200), spektroskopi serapan atom (AAS, Varian FS 220), GC-MS (Shimadzu QP-2010S), *surface area analyzer* NOVA 1000 (Quantachrome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

#### 3.2 Preparasi Katalis ZSiA

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 °C selama 3 jam. Selanjutnya dioksidasi dengan oksigen pada temperatur 500 °C selama 2 jam dan dikalsinasi dengan nitrogen pada temperatur 500 °C selama 2 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 volume antara zeolit : larutan HCl = 1 : 2, 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 °C selama 3 jam dan dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan gas oksigen dengan laju alir 20 mL/menit pada temperatur 500 °C selama 2 jam dan kalsinasi dengan gas nitrogen dengan laju alir 20 mL/menit pada temperatur 500 °C selama 2 jam. Kemudian ke dalam katalis Z dalam gelas beker ditambahkan Na-Silikat ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) sebanyak 5 % (w/w) yang dilarutkan ke dalam akuades dan selanjutnya dipanaskan pada temperatur antara 80 °C hingga 90 °C selama 24 jam sambil diaduk menggunakan pengaduk magnet. Kemudian sampel didinginkan dan dilanjutkan oksidasi dengan gas oksigen pada temperatur 500 °C selama 2 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit dan diteruskan kalsinasi dengan gas nitrogen pada temperatur 500 °C selama 2 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit sehingga diperoleh **katalis ZSi**.

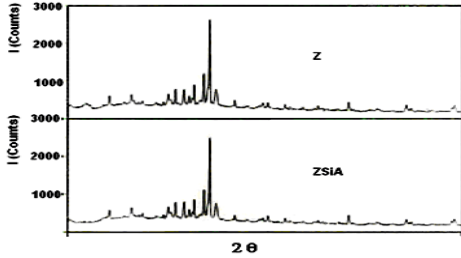
Katalis ZSi didinginkan dan ditambahkan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  2 M ke dalam gelas beker dengan perbandingan 1 : 2 (v/v) dan campuran dipanaskan kembali pada temperatur 90 °C selama 4 jam dengan pengaduk magnet (Zhang, 1999). Kemudian didinginkan dan dilanjutkan dengan proses oksidasi menggunakan gas oksigen pada temperatur 500 °C selama 2 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit dan diteruskan kalsinasi dengan gas nitrogen pada temperatur 500 °C selama 2 jam dengan laju alir gas 20 mL/menit sehingga diperoleh **katalis ZSiA**.



Gambar 1. Reaktor *Fixed Bed*

#### 4. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

##### 4.1 Kristalinitas Katalis



Gambar 2. Difraktogram Katalis Z dan ZSiA

Tabel 3. 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;	6,51; 13,83;
	18,03; 24,42;	18,19; 24,43;
	25,64; 25,99;	25,63; 26,04;
	27,00; 35,58;	27,09; 35,61;
	36,90; 39,83;	36,87; 39,82;
	45,33; 47,91; dan 48,70	45,28; 47,97; dan 48,70
<i>Clinoptilolite</i>	19,19; 20,40;	19,10; 20,40;
	22,38; 25,32;	22,36; 25,35;
	25,99; 28,08;	26,04; 28,15;
	29,81; 36,22;	29,79; 36,19;
	45,34; dan 48,92	45,38; dan 48,92
<i>Quartz</i>	20,86; dan 26,70	20,86; dan 26,65

Berdasarkan Tabel 3 dapat disimpulkan bahwa zeolit alam yang dipakai sebagai pengemban logam aktif Ni (ZSiA) 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 4. Intensitas difraktogram dengan puncak terbesar dari katalis hasil

2θ (derajat)	d (Å)	Jenis	Intensitas (counts)	
			Z	ZSiA
24,39	2,26	<i>Mordenite</i>	300	342
25,99	2,99	<i>Clinoptilolite</i>	472	-
26,70	3,18	<i>Quartz</i>	270	200
27,00	3,30	<i>Mordenite</i>	1429	1560
28,08	3,34	<i>Clinoptilolite</i>	259	284

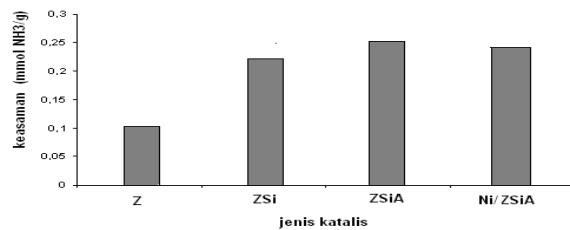
2θ (derajat)	d (Å)	Jenis	Intensitas (counts)	
			Z	ZSiA
29,82	3,43	<i>Clinoptilolite</i>	192	-
39,83	3,65	<i>Mordenite</i>	161	95

Berdasarkan Tabel 4 terlihat bahwa katalis hasil mengalami peningkatan intensitas dari Z menjadi ZSiA, keadaan ini disebabkan adanya proses aktivasi dengan larutan HCl dan NH<sub>4</sub>Cl, penambahan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 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 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>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 struktur kristal jenis *mordenite*, *clinoptilolite* dan *quartz*. Zeolit dengan sifat kristalinitas yang kuat maka akan sangat mendukung saat digunakan sebagai katalis.

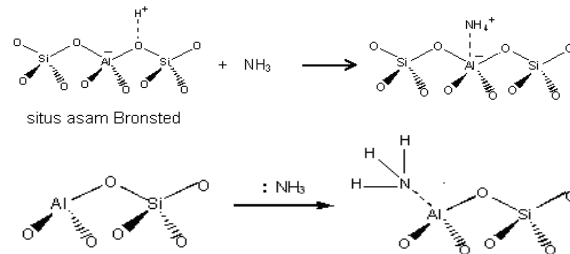
##### 4.2 Keasaman Katalis Hasil

Berdasarkan Gambar 3 dapat dijelaskan bahwa keasaman meningkat mulai dari perlakuan dengan Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> hingga perlakuan asam. Pengukuran keasaman zeolit dilakukan dengan metode adsorpsi basa amoniak pada permukaan katalis. Amoniak akan teradsorpsi pada permukaan situs asam Bronsted maupun situs asam Lewis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4. Adsorpsi tersebut mencapai keadaan kesetimbangannya, yaitu saat diperoleh berat yang konstan dari zeolit yang diukur keasamannya dengan metode gravimetri.



Gambar 3. Keasaman beberapa katalis hasil

Z : katalis zeolit, ZSi : katalis zeolit pengkayaan dengan Si, ZSiA : katalis ZSi yang diberi perlakuan asam, Ni/ZSiA : katalis ZSiA yang diimpregnasi logam Ni



Situs asam Lewis

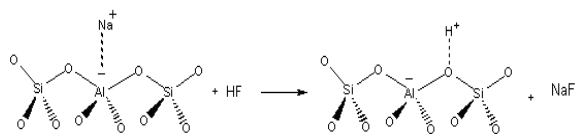
Gambar 4. Kemisorpsi Amoniak pada Permukaan Zeolit dalam Menentukan Keasaman Katalis

Menurut Satterfield (1980) dan Van Santen (1995), keasaman (*acid amount*) suatu katalis didefinisikan sebagai banyaknya mmol basa (amoniak) yang teradsorpsi oleh situs asam Bronsted maupun situs asam Lewis per gram pada permukaan katalis. Semakin banyak basa amoniak yang dapat teradsorpsi pada permukaan katalis maka keasaman katalis semakin tinggi, menurut Satterfield (1980).

Kekuatan asam (*acid strength*) suatu katalis dijelaskan sebagai kemampuan permukaan katalis dalam mengadsorpsi reaktan (senyawa organik), sedangkan untuk meningkatkan stabilitas termal zeolit dalam penggunaannya sebagai katalis pada temperatur tinggi adalah melalui dekationisasi dan dealuminasi. Zeolit yang difungsikan sebagai pengemban logam Ni dan sebagai katalis diberi perlakuan asam (HF, HCl dan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). Perlakuan asam tersebut berdampak pada peristiwa dekationisasi yaitu peristiwa lepasnya logam seperti Na, Ca, Fe, K, Mg dari permukaan zeolit dan peristiwa dealuminasi yaitu peristiwa keluarnya Al dari rangka zeolit (*Al framework*).

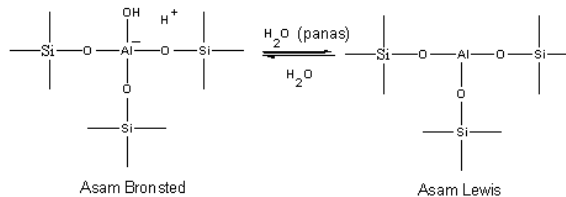
Menurut Satterfield (1982), pada reaksi katalitik terhadap reaktan senyawa organik, keasaman katalis berbanding lurus terhadap aktivitas katalis. Situs asam tersebut terletak pada situs asam Bronsted atau situs asam Lewis. Keasaman katalis zeolit dapat ditingkatkan melalui perlakuan asam (HF, HCl dan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ).

Perlakuan dengan larutan HF 2 M pada zeolit dapat mengakibatkan pelarutan pengotor yang menutupi pori zeolit, sehingga pori-pori pada permukaan zeolit menjadi lebih terbuka. Disamping itu, penggunaan larutan HF juga akan menyebabkan pertukaran ion logam pada zeolit dengan ion  $\text{H}^+$  dari larutan HF sehingga membentuk situs asam Bronsted (Gambar 5).



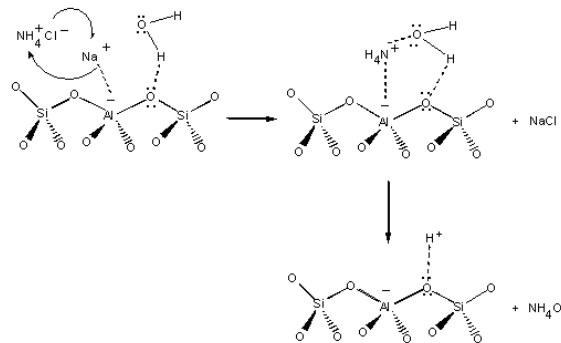
Gambar 5. Pertukaran Ion Logam ( $\text{Na}^+$ ) saat Perlakuan Zeolit dengan HF 2M

Peningkatan keasaman digambarkan dengan semakin meningkatnya kemisorpsi terhadap amoniak pada permukaan katalis secara kuantitatif. Katalis dengan keasaman yang semakin meningkat sangat menguntungkan khususnya dalam reaksi pemutusan rantai hidrokarbon panjang menjadi rantai hidrokarbon pendek melalui reaksi hidorengkah (Satterfield, 1982).



Gambar 6. Kestimbangan Situs Asam Bronsted dan Situs Asam Lewis (Satterfield, 1982)

Perlakuan dengan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  juga menyebabkan meningkatnya keasaman katalis dari 0,22 menjadi 0,25 mmol  $\text{NH}_3/\text{g}$  dengan terbentuknya situs asam Bronsted. Keadaan ini dapat dijelaskan melalui tahapan mekanisme pertukaran ion seperti Gambar 7. Pada awalnya dari permukaan zeolit dihasilkan NaCl dan pada akhirnya dari permukaan zeolit dihasilkan amonium hidroksida.



Gambar 7. Pembentukan Situs Asam Bronsted

Keasaman pada zeolit sebagai katalis ditentukan dengan adanya situs asam Bronsted dan situs asam Lewis yang berada dalam kesetimbangannya. Situs asam tersebut yang akan berinteraksi dengan awan elektron yang akan memutus rantai karbon pada ikatan yang diadsorpsi tersebut.

### 4.3 Frekuensi Distribusi Ukuran Pori Katalis

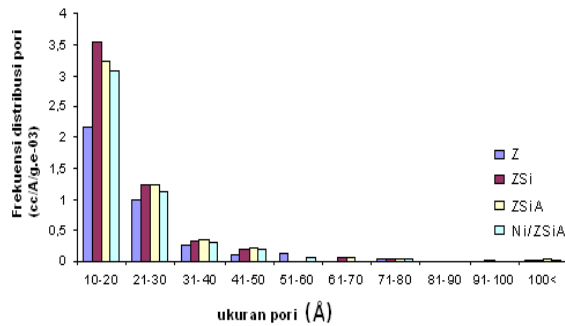
Frekuensi distribusi ukuran pori suatu katalis menggambarkan banyaknya atau jumlah pori pada rentang ukuran pori tertentu. Menurut Augustine (1995), pori-pori katalis dibedakan menjadi 3, yaitu mikropori (kurang dari 0,5 nm), mesopori (1,0 – 3,0 nm) dan makropori (lebih besar dari 5,0 nm). Berdasarkan Gambar 8, secara umum pori katalis berada pada daerah mesopori. Pori-pori pada daerah makro pori relatif tidak dijumpai. Berdasarkan hasil analisis frekuensi distribusi ukuran pori hasil analisis menggunakan peralatan *surface analyzer NOVA* (metode BET) dapat dijelaskan bahwa zeolit sesudah diberi perlakuan dengan asam,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  dan impregnasi logam Ni mengalami

peningkatan jumlah ukuran pori pada daerah 10 hingga 20 angstrom yang cukup signifikan.

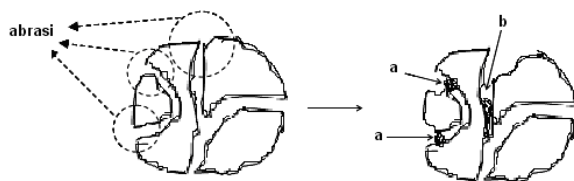
Pori-pori zeolit pada daerah 10 hingga 20 angstrom memperlihatkan bahwa terjadi peningkatan jumlah ukuran pori yang cukup signifikan dari jenis katalis Z ke jenis katalis ZSi, ZSiA dan Ni/ZSiA. Peningkatan jumlah ukuran pori tersebut juga terjadi pada daerah 21 hingga 50 angstrom, dimana semakin besar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

Ilustrasi penutupan pori katalis karena abrasi disajikan pada Gambar 9. Penutupan pori katalis dapat diakibatkan karena pengaruh pelarut asam yang digunakan atau pengaruh perlakuan fisik yang diberikan selama preparasi katalis. Akibatnya mulut pori menjadi lebih lebar dan pengotor dapat menutupi pori-pori katalis (Bartholomew, 2006).



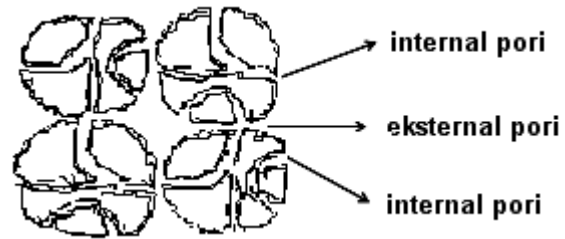
Gambar 8. Frekuensi distribusi pori berbagai jenis katalis, Z : katalis zeolit, ZSi : katalis zeolit pengkayaan dengan Si, ZSiA : katalis ZSi yang diberi perlakuan asam, Ni/ZSiA : katalis ZSiA yang diimpregnasi logam Ni



Gambar 9. Abrasi pada Daerah Mulut Pori Sehingga Menyebabkan Penutupan (a) Mulut Pori dan (b) Saluran Pori bagian Dalam

Pori-pori zeolit dapat dibedakan menjadi 2 bagian, yaitu internal pori dan eksternal pori. Internal pori zeolit merupakan pori-pori yang berada dalam butiran zeolit itu sendiri yang telah terbentuk secara alami dan berukuran mayoritas mesopori (1,0 – 3,0 nm). Eksternal pori zeolit merupakan pori yang terbentuk sebagai

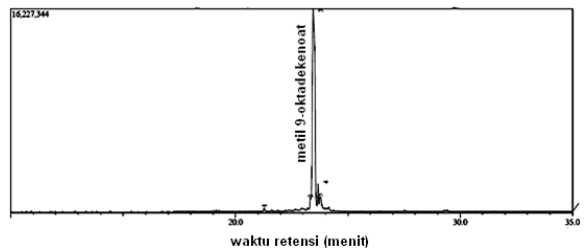
akibat penggabungan dari butiran-butiran zeolit yang lolos saringan 100 mesh sehingga membentuk pori.



Gambar 10. Keberadaan Pori-Pori Internal dan Eksternal pada Zeolit

Keberadaan pori-pori dalam zeolit sebagai katalis sangat menguntungkan dalam mendekati reaktan ke situs-situs aktif katalis melalui proses adsorpsi khususnya fisisorpsi. Salah satu upaya dalam penelitian ini untuk meningkatkan aktivitas zeolit sebagai katalis adalah membersihkan pori-pori zeolit sehingga kemampuan adsorpsi zeolit terhadap umpan diharapkan meningkat optimum.

### 4.3 Konversi Katalis Metil 9-oktadekenoat menjadi 1-oktadekanol dengan Katalis ZSiA



Gambar 11. Kromatogram GC-MS Hasil Perengkahan Secara Termal pada 400°C

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 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.

Berdasarkan Gambar 11 senyawa 1-oktadekanol pada tekanan 760 mmHg mempunyai titik didih 336 °C dan metil 9-oktadekenoat pada tekanan 760 mmHg



mempunyai titik didih 351,4 °C. Berdasarkan perbedaan titik didih dan kolom yang bersifat semipolar 1-oktadekanol keluar dari kolom terlebih dahulu dibandingkan metil 9-oktadekenoat.

Tabel 5. Beberapa produk hasil hidrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat dengan katalis ZSiA 5 gram dan laju alir H<sub>2</sub> 60 mL/menit (perkiraan data *library* GC-MS QP2010 Shimadzu)

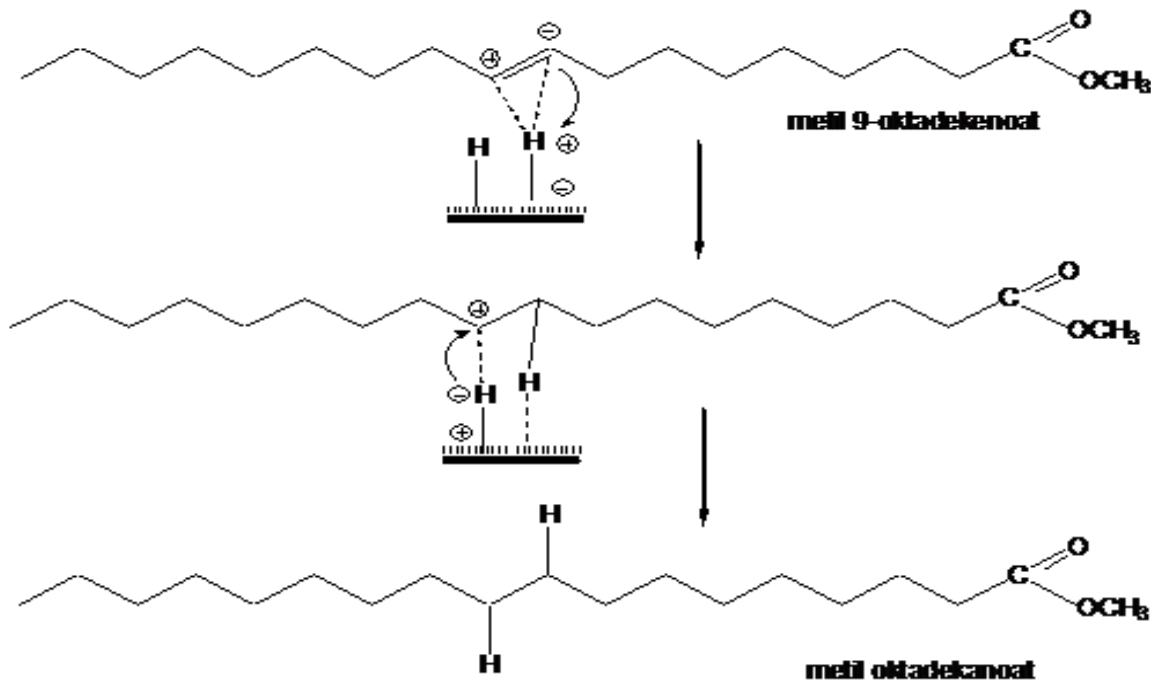
Nama senyawa	t <sub>R</sub> (menit)	Jumlah (%)
1-oktadekanol	50,62	34,50
Metil 9-oktadekenoat	50,95	59,11
Jumlah		93,61

Hasil penelitian yang telah dilakukan di laboratorium menghasilkan 34,50 % senyawa 1-oktadekanol pada temperatur 400 °C dan laju alir hidrogen 60 mL/menit serta 5 g katalis. Keadaan tersebut disebabkan sistem reaksinya sangat berbeda

dengan penelitian yang dilakukan oleh Zhilong (2007) dan Brands (2002). Beberapa perbedaan sistem reaksi tersebut adalah:

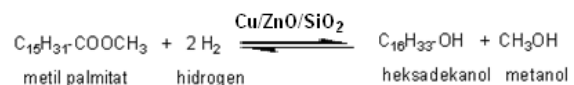
- 1) Penelitian tidak menggunakan kondisi superkritis dengan tekanan yang sangat tinggi (9 dan 15 MPa).
- 2) Tidak menggunakan pelarut propana ataupun butana dalam sistem reaksinya.

Berdasarkan Tabel 5, metil 9-oktadekenoat yang awalnya 91,59 % terkonversi menjadi 1-oktadekanol sebanyak 34,50 %. Mekanisme reaksi metil 9-oktadekenoat menjadi 1-oktadekanol dalam sistem reaksi ini diperkirakan mengikuti dua tahapan. Tahapan pertama adalah adsorpsi metil 9-oktadekenoat pada permukaan katalis melalui interaksi situs asam Bronsted dengan ikatan rangkap pada C nomor 9 dan terjadi pembukaan ikatan rangkap (reaksi adisi) sesuai dengan mekanisme reaksi menurut Horiuti-Polanyi dalam Campbell (1988).



Tahapan kedua adalah reduksi gugus ester menjadi gugus alkohol (Fessenden dan Fessenden, 1986) seperti mekanisme dibawah ini, sehingga dihasilkan 1-oktadekanol. Kedua tahapan tersebut dapat terjadi saat umpan melewati katalis.

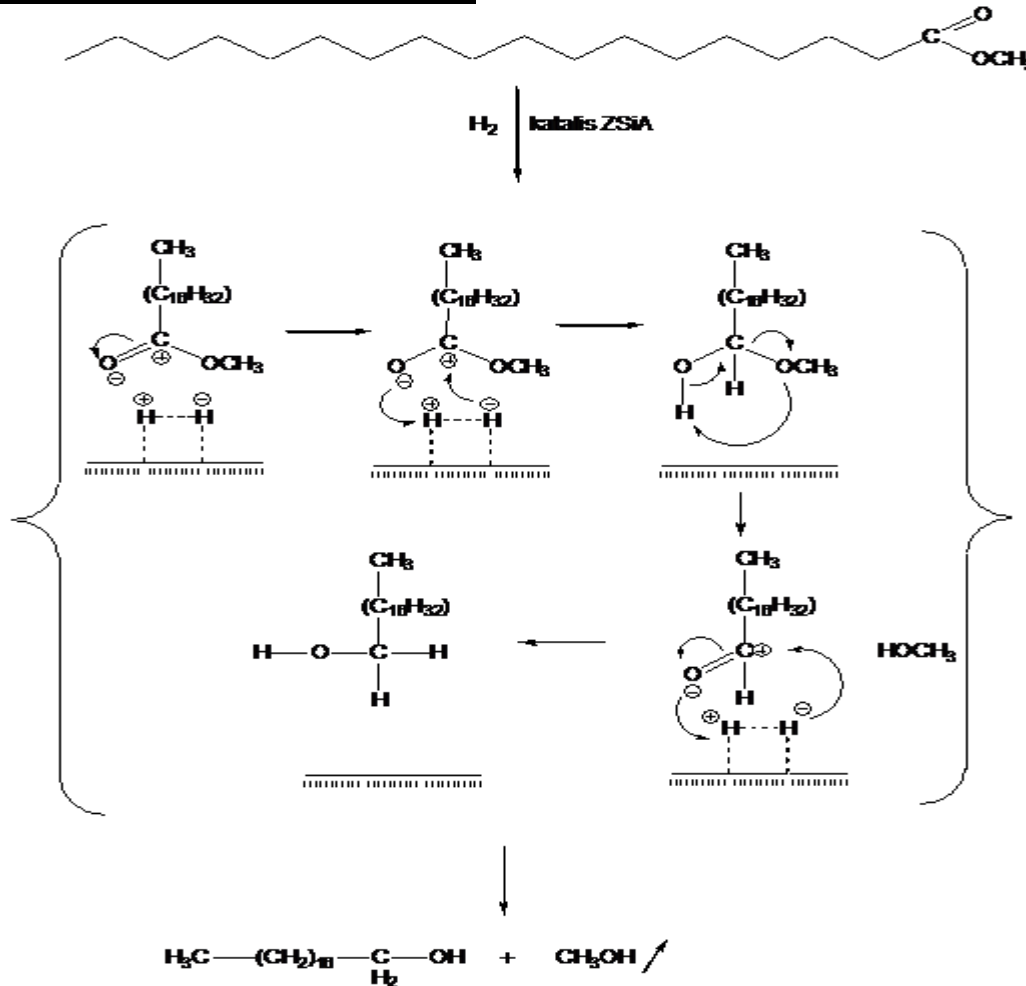
Menurut Brands (2002), hidrogenasi metil palmitat menghasilkan heksadekanol dan metanol. Hidrogenasi metil palmitat dilakukan dengan menggunakan reaktor sistem *fixed bed* yang dioperasikan pada temperatur 473 K (200 °C) dengan tekanan hidrogen 9 MPa dan katalis Cu/ZnO/SiO<sub>2</sub> serta menggunakan pelarut butana dalam keadaan superkritis. 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 C<sub>16</sub> – C<sub>18</sub> 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<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang digunakan adalah 15 g.

Kandungan	FAME dalam umpan (% berat)
C <sub>12</sub> FAME	0,301
C <sub>14</sub> FAME	1,166
C <sub>16</sub> FAME (0)	41,214
C <sub>16</sub> FAME (1)	0,030
C <sub>18</sub> FAME (0)	3,655

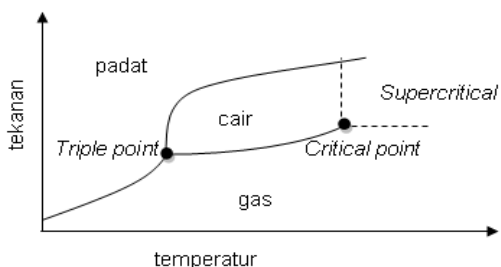
Kandungan	FAME dalam umpan (% berat)
C <sub>18</sub> FAME (1)	38,914
C <sub>18</sub> FAME (2)	12,176



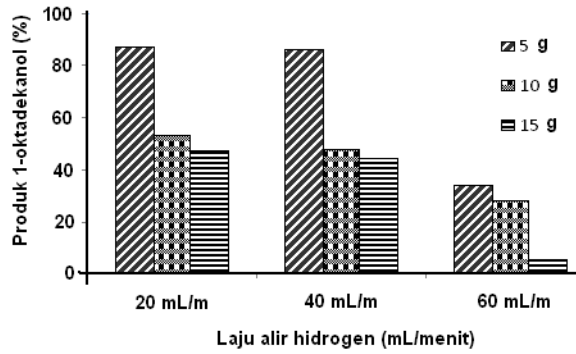
Pada penelitian tersebut hidrogenasi katalitik FAME dilakukan pada tekanan 15 MPa dan temperatur 240 °C dengan menggunakan propana dan karbon dioksida sebagai solven pada keadaan superkritis (*supercritical*) dalam reaktor *fixed bed*.

#### 4.4 Pertumbuhan Produk 1-oktadenol pada Variasi Berat Katalis dan Laju Alir Hidrogen

Hidrogenasi katalitik metil 9-oktadecenoat dilakukan dengan cara menempatkan sebanyak 5 g metil 9-oktadecenoat 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 30 menit. Produk ditampung dalam wadah botol, kemudian produk hasil reaksi hidrogenasi katalitik dianalisis dengan GC-MS dan disajikan dalam Gambar 12.

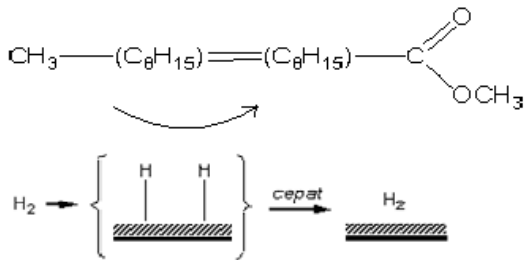






Gambar 12. Perolehan Produk 1-Oktadekanol pada Variasi Laju Alir Hidrogen dan Variasi Berat Katalis pada Temperatur 400°C

Berdasarkan Gambar V.20 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 (lampiran 3e). 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.



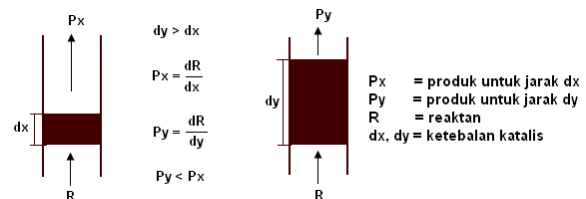
Keadaan ini yang menyebabkan secara kuantitatif semakin besar laju alir hidrogen menunjukkan bahwa 1-oktadekanol yang dihasilkan semakin sedikit. Dalam reaksi ini, laju adsorpsi disosiatif hidrogen sebagai tahapan penentu laju (*rate determining step*), semakin banyak hidrogen teradsorpsi maka semakin besar probabilitas terjadinya reaksi.

Pada berat katalis yang semakin meningkat (5, 10 dan 15 gram) jumlah senyawa 1-oktadekanol yang dihasilkan semakin menurun. Penurunan ini disebabkan pada jumlah katalis yang semakin banyak maka kerapatan katalis semakin tinggi, sehingga jalan yang

dilalui umpan (metil 9-oktadekenoat) semakin terhambat karena kerapatan katalis yang ditempatkan dalam kolom. Kerapatan dapat diilustrasikan sebagai jalan bebas rata-rata dengan diameter pori eksternal yang relatif berubah saat ditambahkan katalis dalam jumlah sedikit dengan saat ditambahkan jumlah katalis yang lebih banyak. Keadaan ini kemungkinan produk terhambat di dalam katalis, sehingga produk yang dihasilkan dari proses hidrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat semakin banyak jumlah katalis yang ditambahkan maka produk yang dihasilkan semakin sedikit.

Pada jumlah katalis yang semakin banyak ( $dy$ ) dibandingkan pada jumlah katalis yang sedikit ( $dx$ ) dan pada laju alir hidrogen yang tetap, reaksi hidrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat menghasilkan produk 1-oktadekanol yang semakin sedikit. Keadaan tersebut kemungkinan disebabkan pada jumlah katalis yang semakin banyak ( $dy$ ) dalam diameter reaktor yang tetap dan jumlah reaktan ( $R$ ) yang dialirkan tetap menyebabkan pergerakan reaktan menjadi relatif lebih lambat atau terhambat ( $dR/dy < dR/dx$ ) seperti ilustrasi pada Gambar 13. Keadaan ini kemungkinan menyebabkan interaksi reaktan relatif lebih lama sehingga menyebabkan reaktan atau produk reaksi teradsorpsi terlalu kuat sehingga dapat mengotori atau meracuni permukaan katalis.

Adsorpsi yang terlalu kuat dapat disebabkan karena pada jumlah katalis yang semakin banyak pada diameter reaktor yang tetap menyebabkan kerapatan katalis semakin meningkat. Pada kerapatan katalis yang semakin meningkat karena jumlah katalis yang relatif banyak dan jumlah reaktan tetap maka produk reaksi yang dihasilkan relatif lebih sedikit.



Gambar 13. Hubungan Antara Jumlah Produk 1-Oktadekanol dengan Jumlah Katalis ZSiA yang Digunakan

Menurut Satterfield (1982), *space time yield* (STY) didefinisikan sebagai banyaknya produk per unit waktu dan per unit volume reaktor. Pada unit volume reaktor yang tetap maka semakin besar unit waktu yang diberikan maka produk yang dihasilkan per unit waktu (STY) semakin sedikit.

$$STY \text{ (space time yield)} = \frac{\sum \text{produk}}{\text{waktu} \cdot \text{volume reaktor}}$$

Perolehan produk proses hidrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat semakin banyak katalis yang diberikan maka dihasilkan jumlah produk yang relatif sedikit. Semakin besar laju alir hidrogen yang diberikan

ke dalam sistem reaksi, maka produk yang dihasilkan semakin sedikit. Waktu kontak katalis dengan senyawa metil 9-oktadekenoat yang terlalu cepat dan meskipun jumlah katalis yang ditambahkan semakin banyak maka produk yang dihasilkan semakin sedikit secara kuantitatif.

## 5. KESIMPULAN

Perlakuan asam pada zeolit alam mengakibatkan terjadinya peristiwa pelepasan logam Ca dan Fe yang terdapat dalam zeolit alam sehingga zeolit mengalami peningkatan keasaman. Disamping itu, perlakuan asam pada zeolit alam juga mengakibatkan terjadinya peristiwa dealuminasi sehingga meningkatkan rasio Si/Al zeolit.

Hydrogenasi katalitik metil 9-oktadekenoat dengan katalis ZSiA dihasilkan 1-oktadekanol sebagai produk utama. Produk 1-oktadekanol menurun secara kuantitatif dengan semakin besar laju alir gas hidrogen dari 20 hingga 60 mL/menit dan semakin meningkat berat katalis dari 5 hingga 15 g. Produk utama hydrogenasi katalitik senyawa metil 9-oktadekenoat dengan katalis ZSiA adalah 1-oktadekanol dengan konsentrasi maksimum 87,21 % dan dengan konsentrasi minimum 5,22 %.

## 6. DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, J.R. & Boudart, M. (1981). *Catalysis Science and Technology*, First Edition. Berlin: Springer Verlag.
- Augustine, R.L. (1996). *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, New York: Marcel Dekker Inc.
- Bartholomew, C. H. & Farrauto, R.J. (2006). *Fundamentals of Industrial Catalytic Processes*, 2<sup>nd</sup> edition. New Jersey: John Wiley and Sons Inc.
- Belitz, H.D. & Grosch, W. (1999). *Food Chemistry*, 2<sup>nd</sup> edition. Berlin: Springer-Verlag.
- Bell, A.T. (1987). *Support and Metal Support Interaction in Catalyst Design*. New York: John Wiley & Sons.
- Boudart, M. & Bell A.T. (1987) *Catalyst Design*, 1<sup>st</sup> edition, New York: A Wiley-Interscience Publication.
- Brands, D.S., Poels, E.K., Dimian, A.C. & 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*, San Angelo, Texas: Departement of Chemistry, Angelo University.
- Campbell, I. M. (1988) *Catalysts at Surfaces*, New York: Chapman and Hall Ltd.
- Claus, J.H.J., Claus M., Jindrich H., Iver S. & 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 Conversion 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*, Chichester: John Wiley and Sons Ltd.
- Derouane, E.G. (1992) *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure, and Reactivity*. London: Kluwer Academic Publishers,.
- Dessy, Y. Siswanto, Giyanto W. Salim, Nico Wibisono, Herman Hindarso, Yohanes Sudaryanto & Ismadji, S. (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(6).
- Dolbear, G.E. (1998) *Hydrocracking: Reactions, Catalysts, and Processes, in Petroleum Chemistry and Refining*. Washington, D.C.: Taylor & Francis.
- Fessenden, R.J. & Fessenden, J.S. (1986). *Organic Chemistry*, 3<sup>rd</sup> 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*. New York: John Wiley and Sons Inc.
- 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*, Penang: Universiti Teknologi Malaysia.
- Handoko, D., S., P. (2001) *Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya Sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirah*. Jogjakarta: Program Pasca Sarjana Kimia UGM.
- Harber, J. (1991). Manual on Catalyst Characterization. *Pure and Appl. Chem.* 63 (9): 1227-1246.
- Ketaren. (1986). *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: Universitas Indonesia Press.
- Khan, A. K. (2002). *Research into Biodiesel, Kinetics & Catalyst Development*. Brisbane: Department of

10



- Chemical Engineering, The University of Queensland.
- Klopprogge T.J., Doung Loc V., & 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  $^1\text{H}$  Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 77(94): 489–493.
- Knothe, G., Dunn, R. O., & 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*, 1<sup>st</sup> edition. New York: McGraw-Hill Book Company, Inc.
- Lowell, S. & Shields, J.E. (1984). *Powder Surface Area and Porosity*, 2<sup>nd</sup> edition. New York: Chapman and Hall.
- Ma Fangrui & Hanna A. M. (1999). Biodiesel Production : a Review. *Bioresource Technology*, 70: 1-15.
- Martinez, T.J., Diaz, C.M.J., Cambor, 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. & Lebedev, V. P. (1976). *Chemical Kinetic and Catalysis*, 2<sup>nd</sup> edition. Moscow: Mir Publishers.
- Page Le, J. F., Cosyns, J. & Courty, P. (1987). *Applied Heterogenous Catalyst*, edisi 1987. Saint Jean de Braye, Paris: Imprimerie Nouvelle.
- Perry, R.H. & Green, D.W. (1997). *Perry's Chemical Engineer's Handbook*. New York: Mc.Graw-Hill Companies. Inc.
- Pioch, D. & Vaitilingom, G. (2005). *Palm Oil and Derivatives: Fuels or Potential 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  $\text{C}_{10}$  to  $\text{C}_{13}$  Di-Olefins Over  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$  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 & Geoffrey T. White. (1997). Fatty Methyl Ester Hydrogenation to Fatty Alcohol Part II: Process Issues. *JAOCS*, Vol.74(4).
- Sang, O.Y. (2003). Biofuel Production From Catalytic Cracking of Palm Oil. *Energy Sources J*, 9(25).
- Saifuddin, N. & 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(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*. New York: McGraw-Hill Book Co.
- Setiaji, B. (1990). Penentuan Keasaman Permukaan Padatan Dengan Cara Termal Analisis, *Berkala Ilmiah MIPA*. Yogyakarta: FMIPA UGM.
- Sibilia, J.P. (1996). *A Guide to Materials Characterization and Chemical Analysis*, 2<sup>nd</sup> Edition. New York: VCH Publishers, Inc.
- Smith, K. (1992). *Solid Support and Catalyst in Organic Synthesis*. London: Ellis Horwood PTR, Prentice Hall.
- Treacy, M.M.J. & Higgins, J.B. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*, Amsterdam: Elsevier.
- Twaiq, F.A.A. & Bhatia, S. (2001). Catalytic Cracking of Palm Oil Over Zeolite Catalysts: Statistical Approach. *IJUM Engineering Journal*, Vol 2(1): 13-21.
- Twaiq, F.A.A., Zabidi, A.M.N., Mohamed, A.R., & Bhatia, S. (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, & 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. & 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*. New York: John Willey & Sons.
- Wu Jing. (2005). *Kinetics and Reactor Design*, Hong Kong: Department of Chemical Engineering.
- Yean S. O., Zakaria, R., Mohamed, A.R., & Bathia, S. (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-butadiene on Platinum Surfaces of Different Structures*, *Catal. Lett.*, 46: 37.

Zhang, W. & 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, Y. (2008). *Research on Hydrogenation of FAME to Fatty Alcohol at Supercritical Conditions*. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology.

**Penanya:**

Dessy Purwaningsih  
(Institut Pertanian Bogor)

**Pertanyaan:**

Mengapa zeolite digunakan sebagai adsorben?

**Jawab:**

Karena zeolite mengandung situs asam Bronsted dan situs asam Lewis yang banyak. Jadi, zeolite aman digunakan sebagai adsorben.

