

PENGARUH SUHU REAKSI DEKARBOKSILASI PADA PEMBUATAN *GREEN DIESEL* DARI SABUN *PALM STEARIN* DENGAN KATALIS Ca-Zn

Chintya A. P. Sari, Destiana R. A. Palupi, Ir. Achmad Chumaidi, M.T.
Jurusan Teknik Kimia
chintyabasuki21@gmail.com, [achmad.chumaidi@yahoo.com]

ABSTRAK

Proses dekarboksilasi sabun Ca dari *palm stearin* merupakan salah satu metode pembuatan *green diesel* sebagai bahan bakar alternatif yang ramah lingkungan. Proses dekarboksilasi diawali dengan proses saponifikasi. Kombinasi logam Ca-Zn digunakan sebagai katalis pada reaksi dekarboksilasi. Logam Ca digunakan sebagai katalis karena logam bervalensi 2 berpengaruh dalam pembentukan n-alkana. Logam Zn merupakan logam transisi yang mempercepat proses dekarboksilasi. Rasio katalis yang digunakan yaitu rasio mol Ca-Zn 9:1. Proses dekarboksilasi dilakukan dengan rentang suhu reaksi 275-350°C. Hasil penelitian menunjukkan senyawa hidrokarbon yang terbentuk merupakan alkana rantai panjang dengan variasi komposisi karbon mulai rantai C₂ sampai C₂₄. Komposisi karbon terbesar rantai C₈ sampai C₁₁, seperti komposisi *green diesel*. Jenis senyawa merupakan senyawa alkana, karbonil, dan karboksilat. Senyawa terbesar yaitu alkana. Produk gas CO dan CO₂ menunjukkan reaksi perengkahan katalitik terdiri dari reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dekarboksilasi, dan dekarbonisasi.

Kata kunci: Dekarboksilasi, Fraksi bahan bakar, Katalis Ca-Zn, Palm stearin.

ABSTRACT

The decarboxylation process of Ca soap from palm stearin is one method of making green diesel as an alternative fuel that environmentally friendly. The decarboxylation process begins with the saponification process. The metal combination of Ca-Zn is used as a catalyst in the decarboxylation reaction. Ca metal is used as a catalyst because metal valence 2 has an effect on the formation of n-alkanes. Zn metal is a transition metal that accelerates the decarboxylation process. The catalyst ratio is mole ratio of Ca-Zn 9: 1. The decarboxylation process is carried out with a range of reaction temperature in 275-350°C. The results showed that hydrocarbon compounds are formed long chain alkanes with variations in carbon composition from C₂ to C₂₄ chains. The biggest carbon composition of the C₈ to C₁₁ chains, such as the composition of green diesel. The types of compounds are compounds of alkane, carbonyl, and carboxylate. The biggest compound is alkane. CO and CO₂ gas products show catalytic cracking reactions consisting of hydrogenation, dehydrogenation, decarboxylation, and decarbonation reactions.

Keywords: Decarboxylation, Ca-Zn catalyst, Fuel fraction, Palm stearin.

1. PENDAHULUAN

Pada era globalisasi ini kebutuhan akan bahan bakar fosil semakin meningkat. Sedangkan bahan bakar fosil semakin lama semakin menipis karena minyak bumi yang

tersedia di alam semakin berkurang jumlahnya. Untuk itu banyak digunakan energi alternatif dari bahan biologi atau organik untuk memenuhi kebutuhan tersebut. Salah satunya adalah minyak kelapa sawit, dengan pemanfaatan salah satu bagian dari proses pembuatan minyak kelapa sawit yaitu *Palm Stearin*.

Minyak kelapa sawit mengandung berbagai senyawa seperti trigliserida dan asam lemak. Stearin adalah minyak yang dihasilkan dari ekstraksi asam-asam lemak dari minyak sawit dengan pelarut aseton dan heksana. Kandungan asam lemak terbesar dalam minyak ini adalah asam palmitat 52-58% dan asam oleat 27-32%. Selain itu juga terdapat asam linoleat 6,6-8,2%, asam stearat 4,8-5,3%, asam miristat 1,2-1,3%, asam laurat 0,1- 0,4% [1].

Dekomposisi sabun logam alkali dan alkali tanah dari asam lemak tinggi umumnya memberikan hasil yang lebih baik dari hidrokarbon alkana daripada dekomposisi asam lemak yang sesuai. Logam dalam sabun dasar bertindak langsung sebagai katalis. Katalis yang digunakan untuk mengkonversi minyak nabati menjadi solar terbarukan digolongkan dalam 3 jenis yaitu: katalis logam peretakan, katalis logam mulia berpenyangga dan katalis logam-logam tersulfidasi berpenyangga. Dari ketiga tersebut katalis logam merupakan katalis yang paling potensial karena 70 % digunakan reaksi katalitik pada industri dan banyak pula penelitian mengenai hal tersebut karena kemudahan dan karakteristiknya [2]. Sehingga kombinasi logam mulia dari golongan II dengan logam transisi menjadi penelitian ini.

Dekarboksilasi adalah reaksi kimia dimana golongan karboksil (-COOH) dihilangkan dari sebuah molekul sebagai karbon dioksida (CO₂), sedangkan reaksi kimia dimana golongan karbonil (C=O) dipisah dari sebuah molekul disebut dekarbonilasi. Banyak asam karboksil yang dapat dikarboksilasi dengan panas yaitu dengan mencampurkan asam tersebut pada cairan yang tidak dapat larut dan memiliki titik didih yang tinggi [3]. Dikarenakan asam lemak adalah asam karboksil, mereka dapat diproses dengan cara yang sama untuk membentuk rantai lurus hidrokarbon (n-hidrokarbon).

Pembentukan hidrokarbon yang sesuai dengan fraksi minyaknya dengan pirolisis sabun kalsium yang berasal dari minyak rapeseed, minyak kacang dan minyak Tung. Penyabunan Kalsium dari asam lemak ditemukan menggunakan Dekarboksilasi Termal Ca-Zn. Dimana sabun dari lemak terurai lebih lambat dan pada suhu yang lebih tinggi dari sabun magnesium. Dekomposisi sabun kalsium dimulai pada 350-40 °C dan menjadi cepat pada 450-500°C. Namun, *green diesel* hasil dekarboksilasi magnesium sabun mengandung sejumlah besar senyawa olefin (> 18% mol). Seng dikenal sebagai katalis hidrogenasi senyawa tak jenuh yang dapat mempromosikan pembentukan iso-alkana [4]. Dalam penelitian ini, pengaruh suhu dan adanya penambahan katalis heterogen (Ca-Zn) dirancang untuk mengetahui dan menganalisa pengaruhnya terhadap komposisi dari produk yang dihasilkan.

2. METODOLOGI PENELITIAN

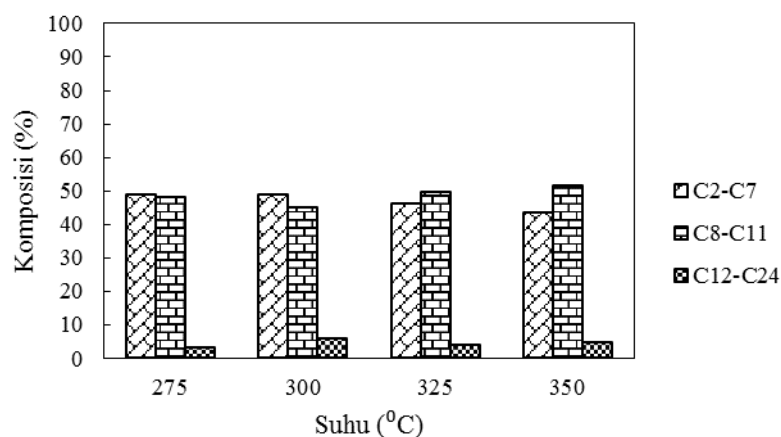
Metode penelitian dalam pembuatan *green diesel* dari sabun palm stearin menggunakan reaksi dekarboksilasi dengan katalis Ca-Zn dilakukan secara eksperimental. Reaktor *batch* diatur pada suhu dan tekanan sesuai yang ditentukan. Pada proses dekarboksilasi terjadi melalui beberapa tahap yaitu: (1) Tahap saponifikasi, *palm stearin* sebanyak 200 ml dilarutkan dalam etanol 70 ml pada suhu 60 °C dan tekanan 1 atm, setelah larutan homogen ditambahkan NaOH sebesar 20% b/b dari berat umpan. (2) Tahap kombinasi logam, sabun yang terbentuk ditambahkan larutan *Calcium Acetate Monohydrate* [CaC₄H₆O₄.H₂O] dan *Zinc Acetate Dihydrate* [ZnC₄H₆O₄.2H₂O] dengan perbandingan mol 9:1.

Selanjutnya dilakukan proses penyaringan dan pengeringan. (3) Tahap dekarboksilasi, proses dilakukan dalam reaktor *batch* secara pirolisis. Reaktor dikondisikan pada suhu dan tekanan atmosfer dengan lama waktu proses 1 jam. Produk cair yang terbentuk dianalisa menggunakan *Gas Chromatography–Mass Spectroscopy* (GC-MS) untuk mengetahui komposisi yang dihasilkan.

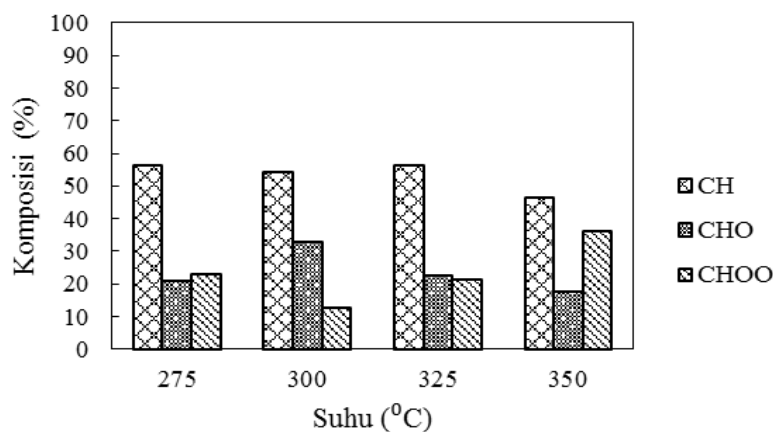
3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Produk berupa cairan biohidrokarbon dianalisa menggunakan alat GC-MS dan GC-FID dengan membandingkan antara *retention time* masing-masing sampel.

Reaksi dekarboksilasi pada sabun Ca-Zn menghasilkan beberapa senyawa yang dapat digolongkan berdasarkan komposisi karbon (%) dan jenis senyawa (%). Proses dekarboksilasi sabun Ca menghasilkan cairan biohidrokarbon dengan rentang komposisi C₂-C₂₄. Senyawa yang dihasilkan pada produk minyak green diesel, terdiri dari golongan alkana, karbonil, dan karboksilat. Variasi dari panjang rantai karbon dan senyawa pada cairan biohidrokarbon menunjukkan selain proses dekarboksilasi, terdapat proses lain dari sabun seperti *cracking*, dehidrogenasi, dan polimerisasi (bio-hidrokarbon rantai panjang) [5]. Pengaruh suhu dan rasio katalis terhadap variasi panjang rantai karbon dan senyawa ditunjukkan pada grafik-grafik dibawah ini.



Gambar 4.1. Pengaruh Suhu (°C) terhadap komposisi rantai karbon pada rasio katalis 9:1



Gambar 4.2. Pengaruh Suhu (°C) terhadap komposisi senyawa pada rasio katalis 9:1

Gambar 4.1 menunjukkan komposisi rantai karbon C₂-C₇ pada rasio katalis 9:1 berkurang dengan kenaikan suhu. Komposisi rantai karbon C₈-C₁₁ cenderung bertambah dengan kenaikan suhu, akan tetapi pada suhu 300 °C, komposisinya berkurang. Komposisi C₁₂-C₂₄ berfluktuatif dengan kenaikan suhu. Gambar 4.2 menunjukkan komposisi senyawa alkana, karbonil dan karboksilat juga berfluktuatif dengan kenaikan suhu.

Gambar 4.1 menunjukkan komposisi rantai karbon terbesar yaitu komposisi rantai C₈ sampai rantai C₁₁, sesuai dengan target produk *green diesel* karena n-undecane (C₁₁) merupakan komponen utama pada cairan biohidrokarbon yang sesuai dengan *jet fuel*. Rantai C₈-C₁₀ lebih tepat disebut sebagai produk dari reaksi *cracking* [5]. Komposisi rantai C₈-C₁₁ dari seluruh sampel berfluktuatif. Komposisi rantai C₈-C₁₁ terbesar terdapat pada suhu reaksi 350 °C yaitu 51,48%. Gambar 4.2 menunjukkan komposisi senyawa alkana merupakan komposisi terbesar dari seluruh sampel. Hasil tersebut sesuai dengan yang diharapkan pada produk *green diesel* yaitu alkana rantai lurus [6]. Komposisi senyawa alkana, karbonil dan karboksilat pada seluruh sampel berfluktuatif. senyawa alkana terbesar terdapat pada suhu reaksi 325 °C yaitu 56,32%.

Menurut Tambun [7] penambahan waktu dan suhu reaksi memberikan nilai yang fluktuatif terhadap nilai dari distribusi liquid product, dimana kompleksnya reaksi yang terjadi dalam proses perengkahan katalitik palm stearin dapat memberikan banyak dampak reaksi ataupun produk yang terbentuk. Kalsium memiliki selektivitas yang tinggi terhadap pembentukan produk alkana rantai panjang, seperti yang diharapkan dari produk *green diesel* [4]. Seng dikenal sebagai katalis hidrogenasi senyawa tak jenuh yang dapat mempromosikan pembentukan iso-alkana dan dapat mempercepat proses dekarboksilasi [4]. Menurut Chang dan Wan [8] sabun Ca dari asam lemak terpecah lebih lambat daripada sabun Mg pada suhu yang lebih tinggi. Terpecahnya sabun Ca dimulai pada suhu 350-400 °C dan menjadi cepat di suhu 450-500 °C. Produk sudah terbentuk pada suhu 275 °C, karena adanya penambahan katalis Zn yang fungsinya mempercepat reaksi pada proses dekarboksilasi dan proses *cracking*.

4. KESIMPULAN DAN SARAN

Pengaruh suhu terhadap komposisi produk befluktuatif, karena dengan penambahan waktu dan suhu reaksi menyebabkan kompleksnya reaksi yang terjadi dalam proses dan memberikan banyak dampak reaksi ataupun produk yang terbentuk. Penambahan katalis Ca-Zn mempercepat reaksi dekarboksilasi dan proses *cracking*. Komposisi rantai karbon C₈-C₁₁ terbesar terdapat pada suhu 350°C dan senyawa alkana terbesar terdapat pada suhu 325°C. Penelitian selanjutnya dilakukan dengan suhu atau tekanan berbeda untuk mengetahui pengaruh suhu dan tekanan pada proses dan produk. Juga digunakan katalis lainnya seperti Fe, Al, dan Cu dengan rasio yang lain untuk mengetahui perbedaan pengaruh katalis.

REFERENSI

- [1] Rowe, R. C., et al., 2009, Handbook Pharmaceutical Excipients, Sixth Edition, UK.
- [2] Rigutto, M., Van veer, R. and Huve, L., 2007, Zeolite in Hydrocarbon Processing, Stud.Surf.Sci. Catal, No.168, 855-915
- [3] Sari, E., 2013, Green Diesel Production Via Catalytic Hydrogenation/Decarboxylation Of Triglycerides And Fatty Acids Of Vegetables Oil And Brown Grease, Michigan, Wayne State University.

- [4] Neonufa, G. F., Soerawidjaja, T. H., and Prakoso, T., 2017, Catalytic And Thermal Decarboxylation Of Mg-Zn Basic Soap To Produce Drop-In Fuel In Diesel Boiling Ranges, *J. Eng. Technol. Sc*, Vol. 49, No.5, 575-586.
- [5] Neonufa, G. F., Prakoso, T., Pratiwi, M., Pirwadi, R., and Soerawidjaja, T. H., 2018, Catalytic Thermal Decarboxylation Of Palm Kernel Oil Basic Soap Into Drop-In Fuel, 25th Regional Symposium on Chemical Engineering.
- [6] Salamah, S., and Setyawan, M., 2013, Karakteristik Reaktor Hidrogenasi Minyak Biji Kapuk Untuk Pembuatan Green Diesel.
- [7] Tambun, R., Gusti, O. N., Nasution, M. A., and Saptawaldi, R. P., 2016, Pembuatan Biofuel Dari Palm Stearin Dengan Proses Perengkahan Katalitik Menggunakan Katalis Zsm-5, *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan*, Vol. 11, No. 1, 46-52.
- [8] Chang, C.C., and Wan, S.W., 1947, China's Motor Fuels from Tung Oil, *Ind. and Eng. Chem.*, Vol. 39, No.12, 1543-1548.