

## **PENGARUH WAKTU REAKSI DEKARBOKSILASI PADA PEMBUATAN GREEN DIESEL DARI SABUN PALM STEARIN DENGAN KATALIS CA-ZN**

Destiana R. A. Palupi, Chintya A. P. Sari, Achmad Chumaidi  
Jurusan Teknik Kimia  
[destianarisky2786@gmail.com](mailto:destianarisky2786@gmail.com), [[achmad.chumaidi@yahoo.com](mailto:achmad.chumaidi@yahoo.com)]

### **ABSTRAK**

Proses dekarboksilasi sabun Ca dari *palm stearin* merupakan salah satu metode pembuatan *green diesel* sebagai bahan bakar alternatif ramah lingkungan. Proses dekarboksilasi diawali dengan proses saponifikasi dengan katalis NaOH dan kombinasi logam berupa Ca-Zn sebagai katalis. Logam Ca digunakan sebagai katalis karena logam bervalensi dua membantu dalam pembentukan n-alkana. Logam Zn merupakan logam transisi yang mempercepat proses dekarboksilasi. Proses dekarboksilasi dilakukan selama rentang waktu 0,5 – 2 jam dengan suhu 350 °C dengan rasio mol katalis 9:1. Hasil penelitian menunjukkan senyawa hidrokarbon yang terbentuk merupakan alkana rantai panjang dengan variasi komposisi karbon yaitu antara C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>. Dengan komposisi karbon terbesar pada C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>, seperti komposisi *green diesel*. Jenis komposisi karbon yang dihasilkan yaitu senyawa alkane (-CH), senyawa karbonil (-COH), dan senyawa karboksilat (-COOH). Jenis senyawa yang terbesar dalam produk yaitu senyawa alkane (-CH) dan senyawa karboksilat (-COOH). Produk gas yang dihasilkan yaitu gas CO dan CO<sub>2</sub> menunjukkan bahwa reaksi perengkahan katalitik terdiri dari reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dekarboksilasi, dan dekarbonilasi.

**Kata kunci:** dekarboksilasi, green diesel, katalis Ca-Zn, palm stearin.

### **ABSTRACT**

The decarboxylation process of Ca soap from palm stearin is one method of making green diesel as an environmentally friendly alternative fuel. The decarboxylation process begins with the saponification process with a NaOH catalyst and a metal combination in the form of Ca-Zn as a catalyst. Ca metal is used as a catalyst because the two-dimensional metal helps in the formation of n-alkanes. Zn metal is a transition metal that accelerates the decarboxylation process. The decarboxylation process is carried out over a period of 0.5 - 2 hours at 350 °C with a catalyst mole ratio of 9: 1. The results showed that the hydrocarbon compounds formed were long chain alkanes with variations in carbon composition between C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>. With the largest carbon composition in the C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub>, such as the composition of green diesel. Types of carbon composition produced are alkane compounds (-CH), carbonyl compounds (-COH), and carboxylic compounds (-COOH). The largest types of compounds in the product are alkane compounds (-CH) and carboxylic compounds (-COOH). The resulting gas product, CO and CO<sub>2</sub> gas, shows that the catalytic cracking reaction consists of hydrogenation, dehydrogenation, decarboxylation, and decarbonation reactions

**Keywords:** Ca-Zn catalyst, decarboxylation, green diesel, 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].

Biodiesel yang dapat diperbaharui sering juga disebut *Green Diesel*, berasal dari bahan organik memiliki karakteristik lebih baik karena proses yang digunakan menghasilkan produk biodiesel memiliki viskositas rendah, energi yang lebih stabil dan berat jenis yang lebih besar [2].

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 perekahan, 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 [3]. 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 (CO<sub>2</sub>), 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 [4]. Dikarenakan asam lemak adalah asam karboksil, mereka dapat diproses dengan cara yang sama untuk membentuk rantai lurus hidrokarbon (n-hidrokarbon).

Menurut penelitian terdahulu yang mempelajari pembentukan hidrokarbon yang sesuai dengan fraksi minyaknya dengan pirolisis sabun kalsium yang berasal dari minyak rapeseed, minyak kacang dan minyak Tung [5]. 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 [2]. Dalam penelitian ini, dilakukan pada suhu 350 °C dengan variasi waktu reaksi dekarboksilasi sehingga dapat diketahui pengaruh waktu reaksi dekarboksilasi terhadap komposisi produk yang dihasilkan dan menganalisa pengaruhnya terhadap komposisi dari produk yang dihasilkan.

## 2. METODOLOGI PENELITIAN

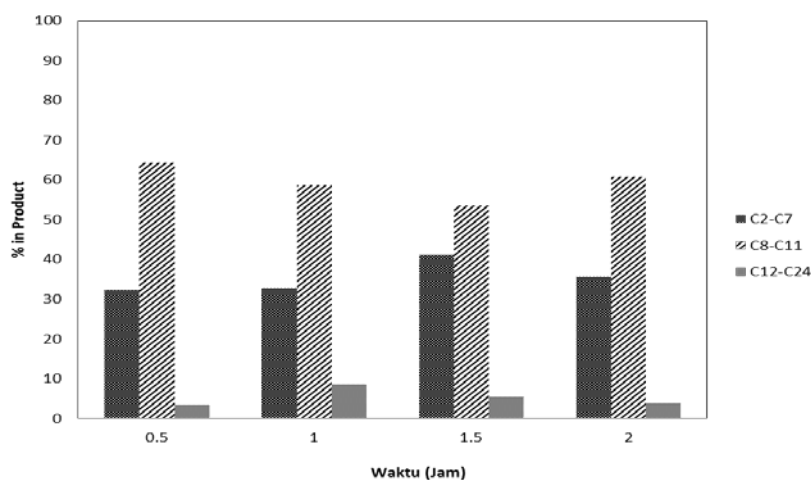
Metode penelitian dalam pembuatan *green diesel* dari sabun palm stearin dengan katalis Ca-Zn menggunakan reaksi dekarboksilasi dilakukan secara eksperimental. Reaktor *batch* diatur pada suhu 350 °C dan tekanan 1 atm. Pada proses dekarboksilasi terjadi melalui beberapa tahap yaitu: (1) Tahap saponifikasi palm stearin, (2) Tahap kombinasi logam dan (3) Tahap dekarboksilasi. Kemudian sampel hasil reaksi dianalisis menggunakan Gas Chromatography–Mass Spectroscopy (GC-MS) untuk mengetahui komposisi yang dihasilkan.

Proses Saponifikasi dilakukan dengan melarutkan *Palm stearin* sebanyak 200 ml ke dalam etanol 70 ml pada suhu 60 °C dan tekanan 1 atm. Setelah larutan homogen ditambahkan NaOH sebesar 20% b/b dari berat umpan ke dalam larutan dan diaduk selama  $\pm 15$  menit, kemudian ditambahkan larutan *Calcium Acetate Monohydrate* [ $\text{CaC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] dan *Zinc Acetate Dihydrate* [ $\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] dengan perbandingan mol 9:1. Selanjutnya dilakukan proses penyaringan dari pengotor dan pengeringan pada suhu 70-80°C selama 6-8 jam. Kemudian dilanjutkan dengan proses decarboxylase, yang dilakukan dalam reaktor *batch*. Reaktor dikondisikan pada suhu 350 °C dengan tekanan atmosfer dengan lama waktu tertentu secara pyrolysis. Kemudian produk gas yang terbentuk didinginkan menggunakan es sehingga diperoleh produk cair. Selanjutnya produk cair diuji menggunakan metode analisa gas chromatography (GC-FID dan GC-MS) untuk mengetahui dan mendeteksi komponen atau kandungan dalam produk. Data pada tabel terdiri dari komponen dalam larutan dan luas area peak (%) pada GC-MS. Data dalam grafik untuk mengetahui pengaruh variabel yang digunakan terhadap besar komposisi atau kandungan produk yang dihasilkan. Juga dilakukan analisa untuk produk samping yang dihasilkan yaitu berupa Gas CO<sub>2</sub>.

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

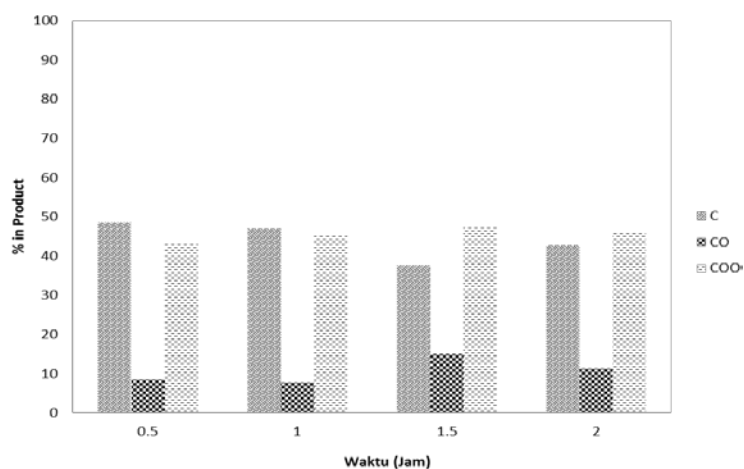
Produk berupa minyak green diesel dianalisa menggunakan alat GC-MS dan GC-FID dengan membandingkan antara *retention time* masing-masing sampel.

Reaksi dekarboksilasi pada sabun Ca-Zn menghasilkan beberapa senyawa yang dapat digolongkan berdasarkan komposisi C (%) dan komponen (%), seperti yang ditunjukkan pada grafik-grafik dibawah ini.



**Gambar 3.1** Presentase Produk dari nomor atom C yang dihasilkan terhadap waktu reaksi dekarboksilasi pada suhu 350 °C dan rasio mol Ca-Zn 9:1

Gambar 3.1 menunjukkan pengaruh waktu terhadap presentase produk yang dihasilkan. Hidrokarbon yang dihasilkan yaitu  $C_2-C_{24}$  pada masing-masing data dari rentang waktu 0,5 jam sampai 2 jam reaksi pada suhu  $350\text{ }^\circ\text{C}$  dan rasio mol Ca-Zn 9:1. Rata-rata jumlah atom  $C_8-C_{11}$  merupakan komposisi paling banyak terdapat dalam green diesel. Rata-rata komposisi C terbesar yaitu senyawa komposisi  $C_8-C_{11}$ , hal ini sesuai dengan target produk *green diesel* yang diinginkan, dengan n-undecane ( $C_8-C_{11}$ ) komponen utama dalam menentukan angka cetane pada green diesel. Hal ini sesuai dengan [6] katalis dengan kandungan logam kalsium merupakan katalis yang efektif mengubah asam lemak menjadi ikatan alkane rantai lurus dengan reaksi pyrolisis menggunakan sabun kalsium. Produk green diesel terdiri dari campuran hidrokarbon seperti golongan alkane, alkane dan iso alkane dengan jumlah atom carbon  $C_8-C_{20}$ . Semakin tinggi suhu reaksi dan waktu reaksi maka semakin besar yield gas yang diperoleh dalam proses perengkahan katalitik 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 kemungkinan reaksi ataupun produk yang terbentuk [7]. Rasio mol Ca-Zn yang lebih besar diharapkan dapat menghasilkan komposisi senyawa alkana rantai panjang yang lebih besar dan mempercepat proses dekarboksilasi. Persentase tertinggi pada rasio katalis 9:1 dengan waktu 0,5 jam. Hal ini karena katalis seng dapat membantu mempercepat proses dekarboksilasi dan membantu mempromosikan pembentukan iso-alkana [7]. Oleh karena itu waktu 0,5 jam dapat menghasilkan  $C_8-C_{11}$  terbesar yaitu 64,24 %.



**Gambar 3.2** Presentase produk berdasarkan jenis komposisi atom C terhadap waktu reaksi dekarboksilasi

Gambar 3.2 menunjukkan di dalam *green diesel* terdapat beberapa jenis komposisi diantaranya senyawa alkana (-CH), senyawa karbonil (-COH) dan senyawa karboksilat (-COOH) pada rentang waktu 0,5 jam sampai 2 jam. Komponen yang banyak terbentuk adalah senyawa alkane (-CH) dan senyawa karboksilat (-COOH) yang hasilnya berfluktuatif dengan semakin lama waktu reaksi dekarboksilasi. Pada rasio 9:1 senyawa karboksilat (-COOH) semakin lama waktu reaksi semakin meningkat. Dalam prinsip pembuatan *green diesel* rantai panjang biohidrokarbon khususnya golongan alkana merupakan senyawa penting dalam menentukan angka *cetane* [2]. Selain itu, gas yang dihasilkan pada proses perengkahan katalitik dapat terbentuk akibat reaksi deoksigenasi dan perengkahan tahap kedua yang berupa CO, CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O atau dapat juga disebabkan perengkahan lanjut *organic liquid*

*product* yang terbentuk menjadi gas – gas hidrokarbon ringan seperti metana, etana, olefin, maupun yang lainnya [7]. Produk yang dihasilkan bervariasi rantai alkana panjang, komponen CHOO terbesar pada rasio mol katalis CA-Zn 9:1 dengan waktu reaksi dekarboksilasi 2 jam sebesar 60,17 % dan komponen CH terbesar pada rasio mol katalis Ca-Zn 9:1 pada waktu 0,5 jam yaitu 46,90 %.

#### 4. KESIMPULAN DAN SARAN

Pengaruh waktu terhadap komposisi produk green diesel berfluktuatif, karena dengan penambahan waktu dan suhu reaksi menyebabkan kompleksnya reaksi yang terjadi dalam proses dan memberikan banyak dampak reaksi ataupun produk yang terbentuk. Komposisi C<sub>8</sub>-C<sub>11</sub> terbesar yaitu pada suhu 350°C dan komponen alkana terbesar yaitu pada waktu 0,5 jam sebesar 64,24 %. Penelitian selanjutnya sebaiknya dilakukan analisa mulai dari bahan baku utama, katalis yang digunakan, dan produk antara (Sabun Ca-Zn) untuk mengetahui komposisi awal-akhir dan konversi yield optimum yang dihasilkan produk.

#### REFERENSI

- [1] Rowe, R. C., et al., *Handbook Pharmaceutical Excipients*, Sixth Edition, UK.2009
- [2] 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.
- [3] Rigutto, M.,dk Van veer, R. And Huve, L., 2007, *Zeolite in Hydrocarbon Processing*, *Stud.Surf.Sci. Catal*, 168, 855-915
- [4] Sari, E., 2013, *Green Diesel Production Via Catalytic Hydrogenation/Decarboxylation Of Triglycerides And Fatty Acids Of Vegetables Oil And Brown Grease*.
- [5] Chang, C.C. & Wan, S.W., *China's Motor Fuels from Tung Oil*, Ind. and Eng. Chem., **39**(12), pp. 1543-1548, 1947.
- [6] 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.
- [7] Tambun, R., Gusti, O. N., Nasution, M. A., 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.