

SINTESIS DAN KARAKTERISASI H-ALUMINOSILIKAT SEBAGAI KATALIS SINTESIS *BIOGASOLINE* DARI ASAM OLEAT

Abdulloh Abdulloh*, Ahmadi Jaya Permana, Deasi Adhiani Farida

Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi, Universitas Airlangga

Jl. Mulyorejo, Surabaya

*email: abdulloh@fst.unair.ac.id

Received 24 September 2019

Accepted 31 December 2019

Abstrak

Aluminosilikat dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi preengkahan. Pada penelitian ini telah dilakukan sintesis katalis H-aluminosilikat melalui metode hidrotermal dengan rasio Si/Al sebesar 20. Karakterisasi yang telah dilakukan meliputi uji XRD, FTIR, dan keasaman. Hasil XRD menunjukkan katalis H-aluminosilikat berbentuk amorf, sedangkan pada FTIR menunjukkan ikatan Si-O-Al pada bilangan gelombang 457 cm^{-1} . Uji situs asam menunjukkan katalis H-aluminosilikat memiliki jumlah asam Brønsted sebesar 0.0272 mmol/g dan jumlah sisi asam Lewis sebesar 0.0005 mmol/g . Proses perengkahan asam oleat telah dilakukan pada suhu 340°C selama 3 jam dan 5 jam. Produk *cracking* yang diuji dengan GC-MS tidak menunjukkan pembentukan senyawa *biogasoline*.

Katakunci: H-aluminosilikat, *biogasoline*, situs asam Brønsted-Lewis dan asam oleat

Abstract

Aluminosilicate can be used for *cracking* reaction. In this study, catalyst of H-aluminosilicate has been synthesized by hydrothermal method with ratio molar Si/Al is 20. The characterizations has been performed by XRD, FTIR and acidity test. Characterization by XRD showed that catalyst of H-aluminosilicate have structure amorphous, while FTIR showed Si-O-Al bond at 457 cm^{-1} . The acidity test showed that catalyst of H-aluminosilicate have Brønsted acid site 0.0272 mmol/g and Lewis acid site 0.0005 mmol/g . Oleic acid was *cracking* at 340°C for 3 and 5 hours. The product has been analyzed by GC-MS not showed compound forming *biogasoline*.

Keywords: H-aluminosilicate, *biogasoline*, situs asam Brønsted-Lewis and oleic acid

Pendahuluan

Indonesia terancam mengalami krisis energi dalam beberapa tahun kedepan. Hal ini disebabkan karena jumlah konsumsi bahan bakar minyak (BBM), terutama bensin (*gasoline*) terus mengalami peningkatan. Komsumsi bensin untuk jenis premium (RON 88), pertalit (RON 90) dan pertamax (RON 92) di Indonesia tahun 2016 adalah 32,27 juta KL. Jumlah tersebut naik menjadi 33,17 juta KL pada tahun 2017 dan 34,10 juta KL pada tahun

2018. Untuk memenuhi kebutuhan tersebut pemerintah Indonesia melalui PT. Pertamina melakukan impor sebesar 15,70, 17,66 dan 18,52 juta KL berturut-turut untuk tahun 2016, 2017 dan 2018 (Adi et al., 2019). Impor yang dilakukan tersebut berdampak pada inflasi dan neraca keuangan negara tidak berimbang akibat subsidi BBM untuk menghindari krisis ekonomi. Untuk menghindari permasalahan tersebut, pemerintah Indonesia mendorong upaya pencarian

bahan bakar alternatif sebagai pengganti suplai energi berbasis minyak bumi. Salah satunya adalah dengan mensintesis *biogasoline* dari bahan baku yang bisa diperbarui, yaitu minyak nabati, hewani, minyak bekas atau asam lemak bebas (*free fatty acid*: FFA).

Katalis berbasis silika-alumina telah banyak disintesis dan digunakan untuk reaksi *cracking*. Pradinaputri, 2016 menggunakan katalis Zr/silika-alumina untuk sintesis *biogasoline* dari minyak pelumas bekas menghasilkan fraksi *biogasoline* 29,81%. Trisunaryanti, 2010 menggunakan katalis berbasis silika-alumina alam, yaitu zeolit alam teraktivasi asam dan hidrotermal dapat menghasilkan fraksi bensin sebesar 68,10%. Berdasarkan hal tersebut maka pada penelitian ini dilakukan sintesis *biogasoline* dari asam oleat melalui metode *catalytic cracking* menggunakan katalis berbasis silika-alumina, yaitu H-aluminosilikat. Asam oleat dipilih karena hampir semua macam minyak nabati.

Metode Penelitian

Bahan utama yang digunakan dalam pembuatan katalis H-aluminosilikat adalah natrium aluminat, tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck, 98%), etrapropilamonium hidroksida (TPAOH, Merck, 40% dalam air), Cetiltrimetilamonium bromida (CTABr), dan ammonium asetat ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) dan asam oleat.

Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi H-aluminosilikat terdiri dari *X-Ray Diffraction* (XRD) *X'Pert* 1 Philips dan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Dalam pembuatan katalis H-aluminosilikat, digunakan peralatan pendukung lainnya seperti: timbangan analitik, *hotplate*, pipet, *centrifuge*, pengaduk, autoklaf, termometer, oven, dan alat gelas. Peralatan untuk *cracking* asam oleat terdiri dari seperangkat alat destilasi sederhana, serta beberapa peralatan gelas laboratorium pendukung lainnya. Instrumen yang akan digunakan untuk uji produk hasil *cracking*

adalah *gas chromatography mass spectroscopy* (GC-MS).

Sintesis H-aluminosilikat

Katalis H-aluminosilikat disintesis melalui metode hidrotermal dengan komposisi molar: 1 SiO: 0,05 Al₂O₃: 0,2 TPAOH: 38 H₂O: 3,85 CTABr. Sintesis dilakukan dengan melarutkan natrium aluminat (NaAlO₂) sebanyak 2,05 gram dalam 46 mL akuades. Campuran ditambah larutan TEOS dengan perbandingan mol Si/Al 20 lalu distirer selama 1 jam dan ditetesi dengan TPAOH sedikit demi sedikit. Campuran yang dihasilkan diautoklaf pada suhu 60°C selama 96 jam. Sol yang terbentuk, ditambah CTABr sebanyak 9,46 gram dan distirer selama 30 menit. Campuran diperam selama 3 jam dan dicuci hingga pH netral lalu dikeringkan pada suhu 60°C dan 110°C. Selanjutnya padatan dikalsinasi pada suhu 550°C dengan dialiri gas N₂ selama 1 jam dan tanpa N₂ selama 6 jam untuk menghilangkan *template-template* organic. Pertukaran kation dilakukan dengan mencampurkan aluminosilikat hasil sintesis sebanyak 1 gram dalam 40 mL larutan ammonium asetat 0,5M dan direfluks pada suhu 60°C selama tiga jam. Hasil campuran yang didapat disentrifus untuk dipisahkan dari filtratnya selama 5 menit dengan kecepatan 50 rpm dan dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 12 jam. Padatan kering yang dihasilkan dikalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam. (Prasetyoko *et al.*, 2010). Karakterisasi katalis H-aluminosilikat dilakukan untuk menentukan keasaman katalis dan analisis struktur. Analisis struktur menggunakan XRD dan FTIR. Uji keasaman katalis menggunakan metode piridin-FTIR

Uji aktivitas katalis H-aluminosilikat

Reaksi *cracking* dengan memasukkan 5 gram asam oleat dan 0,5 gram H-aluminosilikat kedalam labu reaksi yang telah dilengkapi dengan kondensor. Reaksi *cracking* dilakukan pada suhu 380°C

selama 3 jam dan 5 jam. Setelah itu reaksi dihentikan dan sampel dicuci menggunakan 5 mL n-heksana. Katalis yang merupakan fasa padat dalam campuran dipisahkan dengan *dicentrifuge* dan fasa cair (produk reaksi dan reaktan) dianalisis dengan GC-MS untuk mengetahui jenis senyawa produk reaksi yang dihasilkan (Abdulloh *et al.*, 2017).

Hasil dan Pembahasan

Sintesis H-aluminosilikat

Sintesis katalis H-aluminosilikat dilakukan dengan metode hidrotermal pada suhu 80°C dengan perbandingan rasio Si/Al 20. NaAlO₂ dilarutkan H₂O dan ditambah larutan TEOS. Campuran distirer selama 1 jam lalu ditambah TPAOH yang berfungsi sebagai *template* organik I. Larutan diautoklaf pada suhu 60°C selama 96 jam untuk mengalami proses hidrotermal. Selanjutnya gel yang dihasilkan ditambah CTABr lalu diaduk selama 30 menit. Campuran yang dihasilkan didiamkan selama 3 jam agar terbentuk pori dengan ukuran yang besar. Kemudian dilakukan pencucian hingga pH netral lalu gel dikeringkan pada suhu 60°C dan 120°C dalam oven. Padatan amorf dikalsinasi dengan dialiri gas N₂ selama 1 jam dan tanpa gas N₂ selama 6 jam pada suhu 550°C untuk menghilangkan senyawa organik CTAB yang masih terdapat pada padatan amorf. (Campbell, 2006).

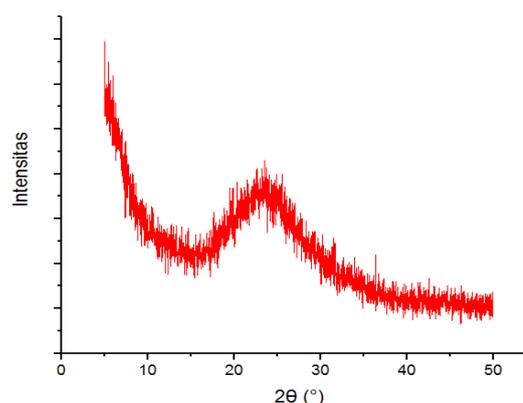
Aluminosilikat hasil sintesis dilakukan pertukaran kation untuk mengganti ion Na⁺ agar dapat digunakan sebagai katalis asam. Pertukaran kation dilakukan dengan mereaksikan aluminosilikat dan larutan ammonium asetat (CH₃COONH₄) 0,5M dengan cara direfluk. Selanjutnya padatan aluminosilikat dipisahkan dari filtratnya dengan *centrifuge*. Padatan dikeringkan pada suhu 120°C selama 12 jam dalam oven. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada suhu 550°C selama 6 jam agar ion ammonium (NH₄⁺) terurai menjadi ion H⁺ dan gas NH₃ akan lepas, sedangkan ion H⁺

akan tetap berada dalam struktur aluminosilikat (Augustine, 1996).

Karakteristik H-aluminosilikat

Hasil analisis XRD

Karakterisasi dengan XRD digunakan untuk menganalisis struktur dan kristalinitas material berdasarkan puncak kristalinitas dan kisi Kristal dengan sinar radiasi Cu K_α ($\lambda = 1,541 \text{ \AA}$) serta sudut 2θ 5^o-50^o. Pada difraktogram menunjukkan bahwa padatan yang dihasilkan berbentuk amorf yang dapat dilihat dari puncak kecil namun lebar yang menunjukkan ciri khas



dari senyawa yang berbentuk amorf.

Gambar 1. Difraktogram XRD hasil sintesis katalis H-aluminosilikat

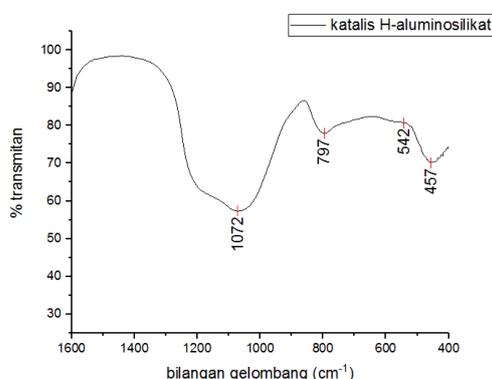
Hasil analisis FTIR

Karakterisasi FTIR digunakan untuk mengamati gugus fungsi dan jenis ikatan yang dimiliki oleh sampel. Gugus fungsi katalis H-aluminosilikat pada daerah bilangan gelombang 1400-400 cm⁻¹. Pada penelitian ini, Spektra FTIR dari sampel katalis H-aluminosilikat menunjukkan adanya ikatan T-O asimetrik dan simetris pada pita 1072 cm⁻¹ dan 743 cm⁻¹. Pada pita 457 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi tekuk ikatan T-O. Dimana T-O adalah Si atau Al sedangkan pada bilangan gelombang 541 cm⁻¹ menunjukkan adanya struktur MFI.

Keasaman H-aluminosilikat

Uji keasaman pada katalis dilakukan untuk mengetahui sifat asam dari katalis yang telah ditukar kation. Sampel aluminosilikat dimasukkan kedalam

tabung gelas tahan panas yang dihubungkan pada tubular furnace dan dipanaskan pada suhu 400°C selama empat jam. Proses adsorpsi piridin dilakukan pada suhu kamar (30°C) selama satu jam. Kemudian dilanjutkan proses desorpsi pada suhu 150°C selama tiga jam untuk menghilangkan piridin yang terikat secara fisis. Setelah proses ini selesai, dilanjutkan dengan analisis menggunakan instrumen IR untuk mengetahui jumlah piridin yang telah teradsorpsi. Spektra IR menunjukkan puncak pada bilangan gelombang sekitar 1530-1560 cm^{-1} yang merupakan puncak sisi asam Brønsted. Pada bilangan gelombang sekitar 1441-1460 cm^{-1} menandakan adanya sisi asam Lewis pada permukaan aluminosilikat. Selain itu terdapat puncak pada bilangan gelombang sekitar 1491 cm^{-1} menunjukkan sisi asam Lewis dan sisi asam Brønsted. Jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis dapat dihitung dengan menggunakan persamaan Emeis. Dari hasil perhitungan yang telah diperoleh, katalis aluminosilikat memiliki jumlah sisi asam Brønsted sebesar 0.0271 mmol/g sedangkan jumlah sisi asam Lewisnya sebesar 0.0005 mmol/g.

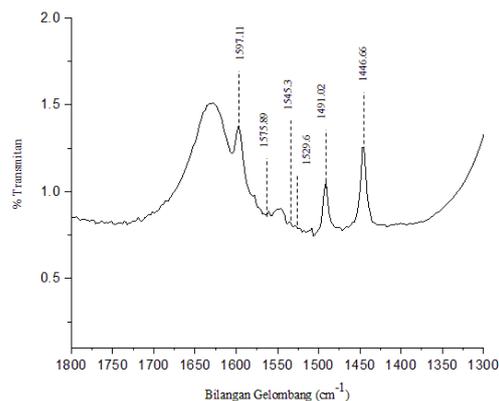


Gambar 2. Grafik spektra FTIR dari hasil sintesis katalis H-aluminosilikat.

Aktivitas katalis H-aluminosilikat

Katalis H-aluminosilikat yang telah disintesis dan dikarakterisasi digunakan untuk reaksi *cracking* asam oleat. asam oleat sebanyak 5 gram dan katalis H-aluminosilikat sebanyak 0,5 gram diupayakan pada suhu 380 °C menggunakan penangas pasir dengan suhu 450 °C. Proses *cracking* dilakukan tanpa katalis dan

dengan katalis dengan variasi waktu 3 jam dan 5 jam. Produk yang dihasilkan dilarutkan dengan pelarut organik n-heksana, kemudian campuran larutan dan endapan katalis dipisahkan menggunakan *centrifuge*. Hasil *cracking* asam oleat menggunakan katalis H-aluminosilikat dianalisis menggunakan instrumen GC-MS.



Gambar 3. Hasil uji keasaman katalis H-aluminosilikat

Tabel 1. Hasil analisis reaksi *cracking* asam oleat tanpa katalis selama 3 jam

Waktu retensi	Senyawa	SI	%Area
5.364	Asam dekanat	98	7,26
6.030	tetradekana	96	0,94
22.871	Asam oleat	99	27,75
37.764	1,13-tetradekadiena	95	5,13

Tabel 1 menunjukkan hasil *cracking* asam oleat tanpa menggunakan katalis. Senyawa yang dihasilkan masih berupa turunan asam karboksilat. Tabel 2 menunjukkan hasil *cracking* asam oleat pada variasi waktu 3 jam. Proses *cracking* asam oleat pada variasi waktu 3 jam menghasilkan senyawa Asam dekanat-14-metil ester dan 9-oktadekanoat metil ester. Tabel 3 menunjukkan hasil *cracking* asam oleat pada variasi waktu 5 jam. Pada variasi waktu 5 jam senyawa yang dihasilkan berupa 9-heksadekanoat yang memiliki rantai karbon 16, dan heptadekanolida dengan rantai karbon 17. Tabel data hasil *cracking* asam oleat menggunakan katalis H-aluminosilikat menunjukkan kesamaan dengan data hasil *cracking* asam oleat tanpa

menggunakan katalis H-aluminosilikat. Hal tersebut menunjukkan bahwa katalis H-aluminosilikat tidak memiliki aktivitas katalitik dalam proses *cracking* asam oleat menjadi *biogasoline*.

1.

Tabel 2. Hasil analisis *cracking* asam oleat dengan katalis H- aluminosilikat selama 3 jam

Waktu retensi	Senyawa	SI	%Area
12.602	Asam dekanat,	95	0,16
12.973	9-oktadekanat ester metil	97	0,91

Tabel 3. Hasil analisis *cracking* asam oleat dengan katalis H- aluminosilikat selama 5 jam

Waktu retensi	Senyawa	SI	%Area
12.970	Asam oleat	99	18.53
13.136	Heptadekanolida	90	11.05
13.137	9-heksadekanat	91	11.05

Terbentuknya senyawa yang tidak sesuai dengan fraksi hidrokarbon pada *biogasoline* dapat disebabkan karena katalis H-aluminosilikat memiliki sifat keasaman yang rendah serta struktur yang amorf. Rendahnya jumlah sisi asam Brønsted dan Lewis dapat disebabkan tingginya proses hidrotermal pada proses

sintesis yang menyebabkan struktur katalis menjadi tidak teratur (amorf). Katalis yang memiliki struktur amorf tidak tahan terhadap suhu tinggi sehingga sifat katalitiknya menurun (Syahrir, 2009).

Kesimpulan dan Saran

Kesimpulan

Katalis H-aluminosilikat hasil sintesis memiliki struktur amorf yang dibuktikan dengan puncak kecil namun lebar. Data FTIR menunjukkan adanya senyawa Si-O-Al pada bilangan gelombang 457 cm^{-1} dan memiliki jumlah sisi asam Lewis sebesar 0.0005 mmol/gram dan jumlah sisi asam Brønsted sebesar 0.0271 mmol/gram . Katalis H-aluminosilikat tidak dapat digunakan untuk *cracking* asam oleat dan senyawa yang dihasilkan bukan berupa *biogasoline*, melainkan berupa senyawa asam oleat, 9-heksadekanat, dan heptadekanolida.

Saran

Pada penelitian selanjutnya diperlukan studi lebih lanjut mengenai metode sintesis katalis H-aluminosilikat. Perlu dilakukan modifikasi rangkaian alat pada proses *cracking* sehingga dapat mengurangi penguapan senyawa-senyawa rantai pendek, dan jumlah produk yang dihasilkan dapat lebih maksimal.

Daftar Pustaka

- Adi, A. C., Lasnawatin, F., Prananto, A. B., Suzanti, V. M., Anutomo, I. G., Anggreani, D., Yuanningrat, H. (2019). *Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia 2018. Ministry of Energy and Mineral Resources Republic of Indonesia* (Final Edit). Jakarta: Ministry of Energy and Mineral Resources Republic of Indonesia.
- Pradinaputri, T. (2016). *Sintesis katalis Zr/silika-alumina mesopori dari lumpur sidoarjo dan cetakan gelatin tulang sapi untuk hidrorkang pelumas bekas*. Universitas Gadjah Mada.
- Trisunaryanti, W. (2010). Selectivity of an Active Natural Zeolite in Catalytic Conversion Process of *Bangkirai, Kruing* and *Kamper* Woods Biofuel to Gasoline Fraction. *Indonesian Journal of Chemistry*.
- Abdulloh, 2015, *Preparasi dan Kajian Aktivitas Al^{3+} - Bentonit untuk Katalis Sintesis Biodiesel dari Asam-asam Lemak dalam Minyak Jarak Pagar*, Disertasi, Universitas Gadjah Mada.
- Augustine, R. L., 1996, *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York, 23-26.

- Campbell, R., 2006, Synthesis and Characterization of Three-Dimensional Mesopori Materials, *Journal of Microporous and Mesoporous Materials*, **82**, 145–155.
- Emeis, C.A., 1993, Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Bands of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts, *Journal of Catalysis*, **141(2)**, 347–54.
- Hensen, E. J. M., Poduval, D. G., Degirmenci, V., Ligthart, D. A. J. M., Chen, W., Mauge, F., Rigutto, M. S., dan Rob van Veen, J. A. 2012, Acidity Characterization of Amorphous Silica-Alumina, *The Journal of Physical Chemistry*, **116**, 21416-21429.
- Prasetyoko, D., Hamid, A., Fansuri, H. dan Hartanto, J., 2010, Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan Metode Pemeraman dan Kristalisasi: Pengaruh Waktu Kristalisasi, *Seminar Rekayasa Kimia dan Proses 2010*,
- Wijanarko, A., Mawardi, D.A. dan Nasikin, M., 2006, Produksi Biogasoline dari Minyak Sawit melalui Reaksi Perengkahan Katalitik dengan Katalis γ -alumina, *Makara Journal of Technology*, **10(2)**, 51–60.