

PREPARASI DAN KARAKTERISASI α -Fe₂O₃ /ZEOLIT Y UNTUK REAKSI PERENKAHAN ASAM PALMITAT

Abdulloh Abdulloh*, Purkan Purkan, Nizar Hardiansyah

Departemen Kimia Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Airlangga

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

Received 16 Oktober 2017

Accepted 28 Nopember 2017

Abstrak

Telah dilakukan preparasi dan karakterisasi α -Fe₂O₃/zeolite Y sebagai katalis uji reaksi perengkahan asam palmitat. Zeolit A disintesis dari NaOH, NaAlO₂ dan TEOS dengan metode kristalisasi bertahap. Katalis α -Fe₂O₃/zeolite Y disiapkan melalui metode impregnasi menggunakan larutan Fe(NO₃)₃ 1 M dan proses kalsinasi pada suhu 500 °C dengan dialiri gas N₂ selama 5 jam. Katalis dikarakterisasi dengan X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform InfraRed (FT-IR dan *surface area analyzer* menggunakan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET). Uji aktivitas katalis dilakukan pada suhu 380 – 400 °C. Analisis Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) terhadap hasil reaksi perengkahan menunjukkan terbentuknya senyawa-senyawa hidrokarbon seperti alkana dan alkena yang memiliki rantai karbon lebih pendek dari asam palmitat atau *biogasoline*

Katakunci: *impregnasi, α -Fe₂O₃/zeolit Y, reaksi perengkahan, asam palmitat dan biogasoline*

Abstract

It had been done preparation and characterization of α -Fe₂O₃/zeolite A as test catalytic cracking reaction of palmitic acid. Zeolite Y was synthesized from NaOH, NaAlO₂ and TEOS by phased crystallization method. The α -Fe₂O₃/zeolite A catalyst was prepared by impregnated method using solution of Fe (NO₃)₃ 1 M and calcinated process at 500 °C with N₂ gas for 5 hours. The catalyst is characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Fourier Transform InfraRed (FT-IR) and surface area analyzer with Brunauer-Emmet-Teller (BET) method. The catalytic activity test was done at a temperature of 380 - 400 °C. The Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS) analysis of cracking reaction product shows the formation of hydrocarbon compounds such as alkanes and alkenes that have shorter carbon chains than palmitic acid or *biogasoline*.

Keywords: *impregnation, α -Fe₂O₃/zeolite Y, cracking reaction, palmitic acid and biogasoline*

Pendahuluan

Konsumsi bahan bakar minyak (BBM) dari minyak bumi (fosil) di Indonesia dari tahun ke tahun mengalami peningkatan. Secara total, kenaikan konsumsi BBM pada semester I tahun 2017 naik 4 % , dari

31,7 juta kL pada tahun 2016 menjadi 32,6 juta kL pada tahun 2017 (Sihombing, 2017). Berdasarkan data PT Pertamina (Persero), impor minyak mentah diperkirakan juga mengalami kenaikan 5% sepanjang tahun 2017, dari 134 juta barel

menjadi 140 juta barel (Zuhri 2017). Hal ini dapat menimbulkan krisis energi dan ekonomi di Indonesia bila tidak segera diatasi. Untuk mengurangi masalah tersebut, penggunaan bahan bakar alternatif adalah solusi yang paling tepat. Salah satu bahan bakar alternatif adalah biogasoline, yaitu jenis gasoline (bensin) yang terbuat dari sumber daya alam yang dapat diperbarui.

Biogasoline dapat disintesis dari minyak (TG; *triglyceride*) atau asam lemak bebas (FFA; *free fatty acid*) yang berasal dari minyak nabati, minyak hewani, minyak goreng bekas melalui reaksi perengkahan (*cracking*). Reaksi *cracking* dapat dilakukan pada suhu tinggi (± 800 °C) dan tekanan rendah (700 kPa) biasanya disebut *thermal cracking*, pada suhu dan tekanan tinggi disertai gas H₂ (*hydrocracking*) dan menggunakan katalis (*catalytic cracking*). Pada *catalytic cracking*, katalis harus memiliki stabilitas termal pada suhu tinggi, jumlah situs asam yang cukup memadai dan pori yang memungkinkan reaktan bisa menjangkau situs aktif (situs asam).

Salah satu bahan yang biasa digunakan sebagai katalis maupun pengemban katalis (*supported catalyst*) yang biasanya digunakan untuk reaksi *cracking* adalah zeolit. Lokhande et al. (2015), menyatakan bahwa zeolit sebagai *metal supported catalyst* memiliki aktivitas katalitik yang tinggi, porositas yang besar dan stabil pada suhu tinggi. Zeolit dapat dimodifikasi dengan logam transisi untuk meningkatkan stabilitas termal dan keasaman zeolit yang dapat mempengaruhi aktivitas dan selektivitas katalis serta laju pembentukan kokas (Cornet dan Chambellan, 1985). Beberapa logam transisi dengan *work function* yang tinggi sering digunakan modifikasi zeolit adalah Pt, Pd, Ni, Co, Rh, Ru, Cu, dan Fe. Diantara logam transisi tersebut, Fe merupakan logam transisi yang relatif murah. Adapun salah satu bahan baku pembuatan *biogasoline* adalah asam palmitat. Abdulloh et al. (2014) melaporkan bahwa asam palmitat dapat

ditemukan dalam minyak sawit merah (42,47%), minyak sawit (36,77%), minyak jagung (12,43%), minyak kelapa (9,16%) dan minyak jarak (11,30%). Produk hewani juga banyak mengandung asam lemak ini. Berdasarkan uraian tersebut, dilakukan preparasi dan karakterisasi katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$ untuk sintesis *biogasoline* dari asam.

Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah XRD, FTIR, *Surface Area Analyzer* dengan metode BET, GC-MS, *oven*, *tubular furnace*, *centrifuge*, refluks, neraca analitik, *hotplate*, botol PP (polipropilen), pengaduk magnetik, serta beberapa peralatan gelas laboratorium lainnya. Adapun bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah NaAlO₂, (Sigma-aldrich, 50%), tetra etil orto silikat (TEOS) (Merck, 99%), NaOH (Merck, 99%), akuades, gas N₂, Fe(NO₃)₃·9H₂O (Sigma-Aldrich, 98%) dan asam palmitat (Sigma-Aldrich, 97,5 %).

Preparasi dan karakterisasi $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$

Sintesis zeolit Y dilakukan melalui metode kristalisasi bertahap (Huang et al., 2010). Disiapkan tiga jenis larutan dengan melarutkan 19,32 g NaOH ke dalam 50 mL akuades, 4,92 g NaAlO₂ ke dalam 50 mL akuades dan 33,78 mL TEOS ke dalam 59 mL akuades. Semua bahan tersebut kemudian dimasukkan ke dalam botol PP dan diaduk selama 2 jam, proses hidrotermal pada suhu 40°C selama 24 dilanjutkan dengan kristalisasi pada suhu pada suhu 60°C selama 96 jam. Selanjutnya, campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral. Padatan yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C selama 24 jam dan dikalsinasi menggunakan *tubular furnace* pada suhu 550°C sambil dialiri gas N₂ selama 1 jam dan udara bebas selama 6 jam. Selanjutnya dilakukan karakterisasi dengan XRD dan FTIR untuk memastikan

terbentuknya zeolit Y. Untuk preparasi katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit}$, kedalam 100 mL larutan Fe_2O_3 1 M dimaksudkan 5 gram zeolit Y hasil sintesis dan direfluks pada suhu 80 °C selama 6 jam. Campuran selanjutnya disaring, padatan yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam dan dikalsinasi menggunakan *tubular furnace* pada suhu 500 °C selama 5 jam sambil dialiri gas N_2 .

Uji aktivitas katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$

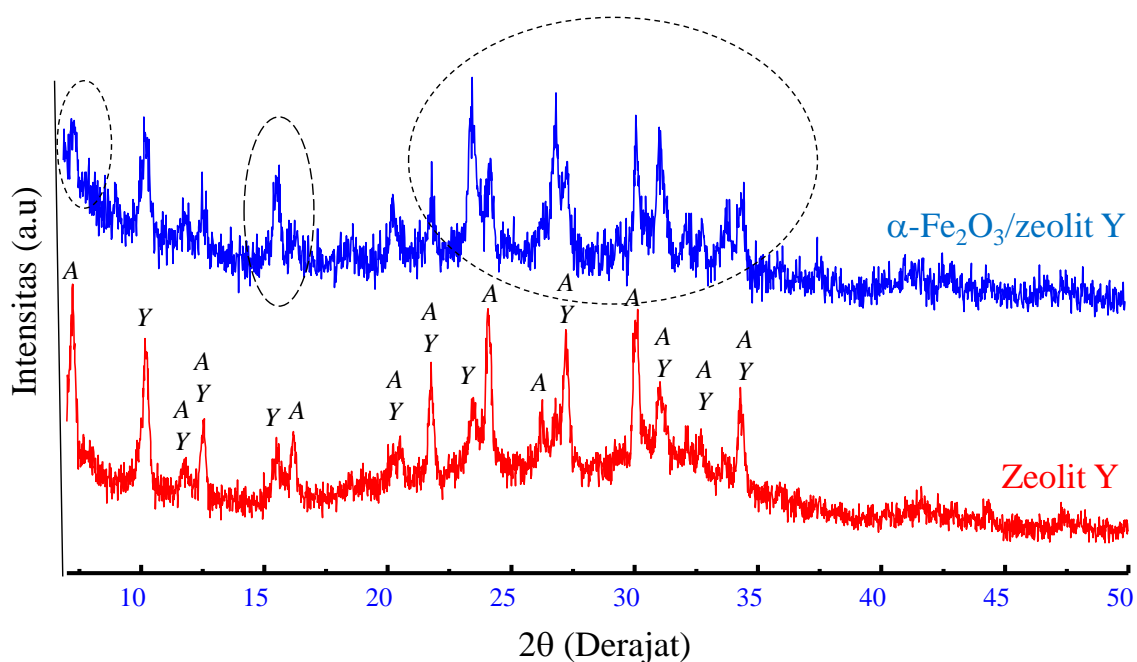
Reaksi *cracking* dilakukan menggunakan metode *modified simple cracking* (Prado and Filho, 2009). Sebanyak 5 gram asam palmitat dan 0,5 gram katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ kedalam labu reaksi yang telah dilengkapi dengan kolom fraksinasi, kondensor dan termokopel. Reaksi *cracking* dilaksanakan dengan memanaskan labu reaksi ke dalam penangas pasir pada suhu 380 – 400 °C. Setelah 3 jam reaksi dihentikan, setelah dingin ke dalam labu reaksi dimasukkan 5 mL n-heksan. Katalis yang merupakan fasa padat dalam campuran kemudian dipisahkan dengan centrifugasi dan fasa

cair (produk reaksi dan reaktan) dianalisis dengan GC-MS.

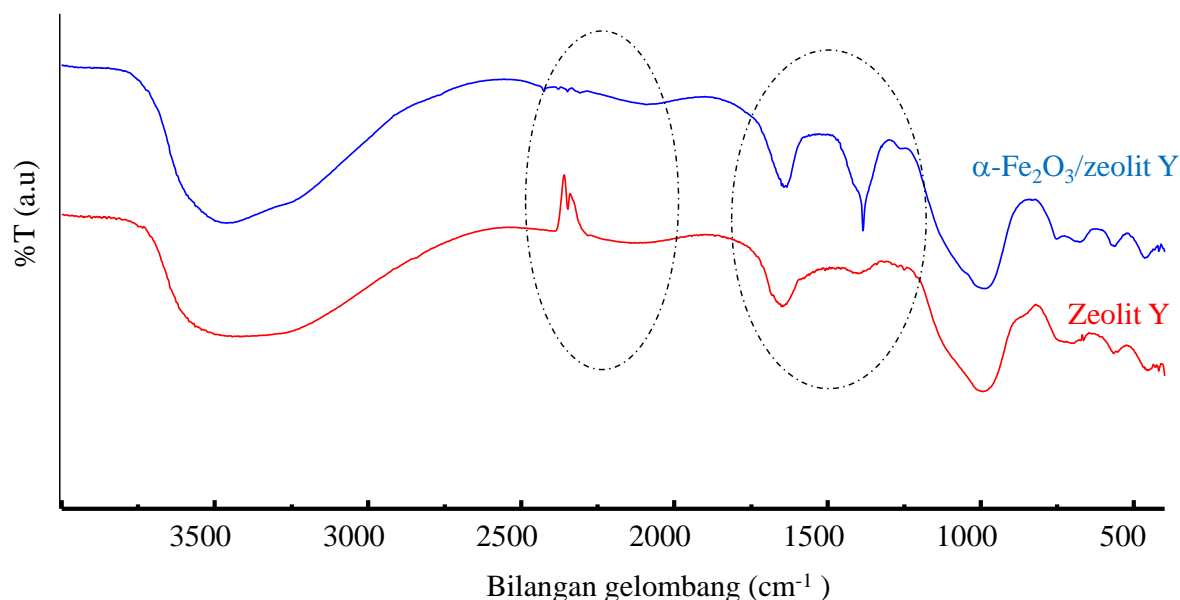
Hasil dan Pembahasan

Karakteristik katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$

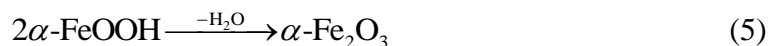
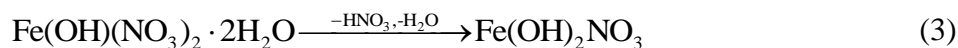
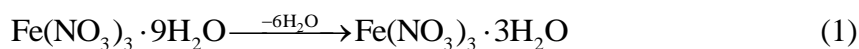
Dari difraktogram hasil karakterisasi XRD diperoleh puncak pada sudut 2θ 6,19, 11,73 15,46 dan 23,42° yang merupakan puncak karakteristik zeolit Y dan puncak pada sudut 2θ 7,25, 16,21, 24,03, 26,25 dan 30,12° yang merupakan puncak karakteristik zeolit A. Selain itu, terdapat pula puncak pada sudut 2θ 10,19, 12,56, 20,38, 21,76, 27,23, 30,98, 32,72, 34,25, 41,49, 44,29, 47,45 dan 49,15° yang merupakan puncak difraktogram milik zeolit Y dan Zeolit A (Gambar 1). Zeolit Y dan zeolit A memiliki kerangka inti kristal yang sama, yaitu sodalit. Kerangka zeolit Y terbentuk dari rangkaian sodalit yang dihubungkan membentuk cincin ganda 6 dan kerangka zeolit A terbentuk dari rangkaian sodalit yang dihubungkan membentuk cincin ganda 4. Pada sintesis zeolit Y dengan metode kristalisasi bertingkat, sodalit terbentuk pada proses hidrotermal (Jiang et al., 2011).



Gambar 1. Difraktogram zeolit Y dan $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$ (A: zeolit A dan Y: zeolit Y)



Gambar 2. Spektrum zeolit Y dan α -Fe₂O₃/zeolit Y



Hasil analisis spektrum FTIR menunjukkan adanya puncak serapan pada bilangan gelombang 3466, 1633, 1384, 987, 752, 677, 565, dan 464 cm⁻¹ (Gambar 2). Puncak serapan pada 3466 cm⁻¹ menunjukkan adanya gugus OH dari molekul air pada zeolit. Adanya gugus OH juga didukung oleh puncak serapan pada 400 – 600 cm⁻¹. Puncak serapan yang terjadi pada 987 cm⁻¹ juga menunjukkan adanya gugus OH dari molekul air, vibrasi asimetris dan simetris T-O internal, vibrasi tekuk T-O internal, ikatan *double ring* eksternal, vibrasi asimetris dan simetris T-O eksternal (T adalah Si atau Al). Adapun puncak serapan pada 1384 dan 1633 cm⁻¹ menunjukkan adanya logam dalam zeolit yang telah diimbangkan, yaitu Fe (Godhani, Nakum, Parmar, Mehta, & Desai, 2017).

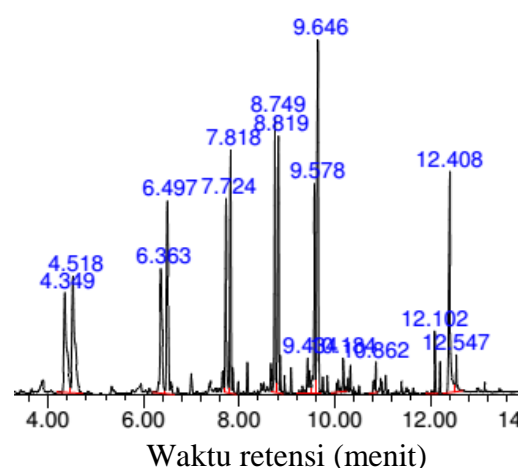
Keberadaan logam Fe dalam zeolit juga ditandai oleh adanya perubahan intensitas pada beberapa puncak sudut 2 θ , yaitu 10,19, 11,73, 15,46, 23,43, 24,03, 26,25, 27,23 dan 34,25. Selain itu muncul pula puncak baru pada sudut 2 θ 26,39 dan 31,17. Terdapat juga peak yang muncul pada difraktogram zeolit Y, namun hilang pada difraktogram α -Fe₂O₃/zeolit Y yaitu pada sudut 2 θ 6,19, 11,73, 16,21, 24,03, 27,23, 32,72 dan 34,25. Perbedaan difraktogram ini menunjukkan bahwa katalis α -Fe₂O₃/zeolit Y telah berhasil disintesis melalui metode impregnasi menggunakan larutan Fe(NO₃)₃. Hasil analisis *surface analyzer* dengan metode BET menunjukkan bahwa katalis α -Fe₂O₃/zeolit Y termasuk dalam bahan mesopori (Gambar 3) dengan ukuran 6,34 nm. Adanya α -Fe₂O₃ dalam zeolit juga

menyebabkan rata-rata diameter pori bertambah dari 3,20 menjadi 6,34 nm dan luas permukaan berkurang dari 90,48 menjadi 31,00 m²/g. Tong *et al.*, (2010) melaporkan bahwa α -Fe₂O₃ dapat terbentuk melalui reaksi dekomposisi termal kristal Fe(NO₃)₃·9H₂O pada suhu 300, 500 atau 700 °C sesuai dengan persamaan 1 sampai 6

Aktivitas katalis α -Fe₂O₃/zeolit Y

Dari hasil analisis GC-MS terhadap diperoleh 16 puncak (Gambar 3). Berdasarkan penelusuran database *library* NIST14.L menggunakan program *GCMS 5977 Data Analysis* diperoleh 85,89% senyawa-senyawa alkana dan alkena dengan rantai C₁₀ – C₁₅, 1% benzene, 1,46% sikloheksena dan 9,02 % asam palmitat yang belum bereaksi (Tabel 1). Liu *et al.* (2015) melaporkan bahwa pada reaksi *catalytic cracking* asam palmitat, senyawa alkana terbentuk melalui reaksi dekarboksilasi. Reaksi ini terjadi karena interaksi pasangan elektron bebas pada O dari gugus karbonil dengan situs asam Lewis yang terdapat pada katalis pada suhu tinggi. Selanjutnya senyawa alkana yang dihasilkan dapat berinteraksi dengan situs asam Lewis yang terdapat pada katalis menghasilkan ion karbenium pada tahap ionisasi dan mengalami rantai β pada tahap *cracking* menghasilkan senyawa alkena dengan rantai yang lebih pendek. Pada tahap berikutnya senyawa alkena yang terbentuk dapat berinteraksi dengan situs asam Brönsted menghasilkan ion karbenium pada tahap ionisasi dan terjadi transfer hidrogen membentuk senyawa alkana (Weitkamp *and* Puppe, 1999). Pada penelitian ini reaksi dekarboksilasi selama reaksi *cracking* asam palmitat dengan katalis α -Fe₂O₃/zeolit Y menghasilkan pentadekana (Gambar 4). Selanjutnya pentadekana berinteraksi dengan situs asam Lewis (L[⊕]) pada katalis α -

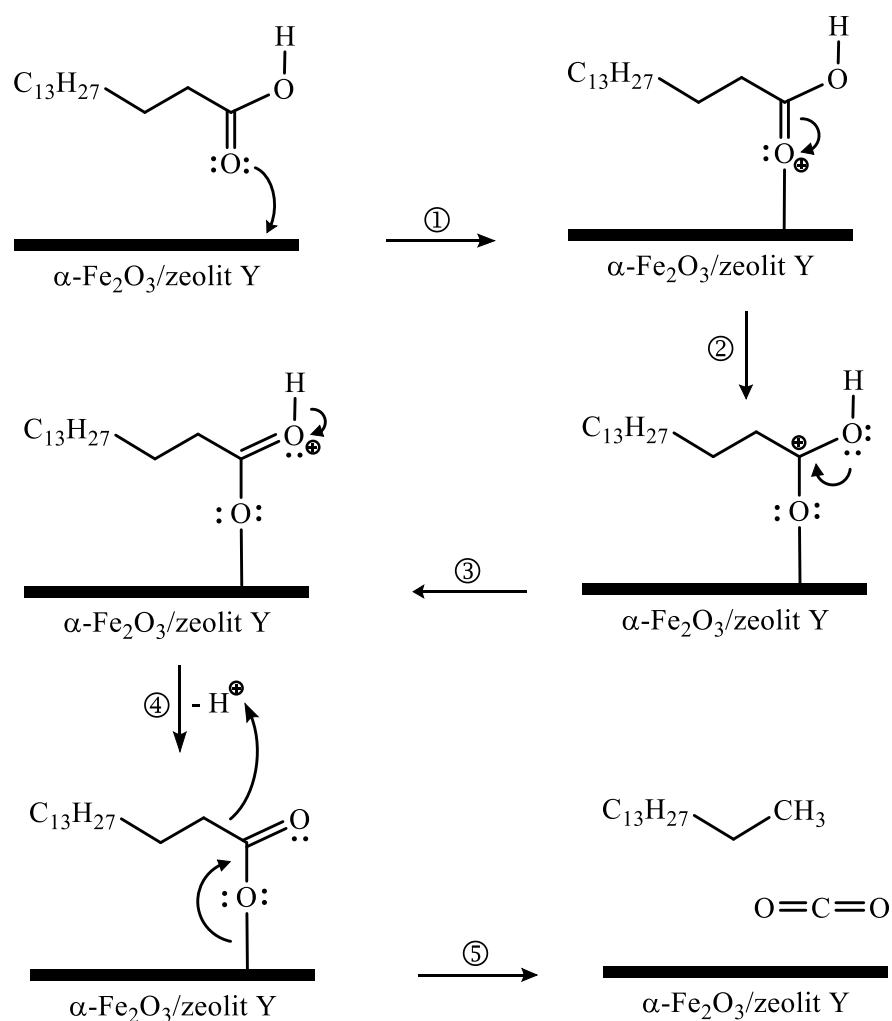
Fe₂O₃/zeolit Y menghasilkan ion 2-pentadekanilium atau 3-pentadekanilium. Dari reaksi pemutusan β pada ion 2-pentadekanilium menghasilkan 1-propena dan dodekana. Adapun dari reaksi pemutusan β pada ion 3-pentadekanilium diperoleh 1-tetradekena dan metana. Pada tahap berikutnya 1-tetradekena berinteraksi dengan situs asam Brönsted (BH) menghasilkan ion 2-tetradekanilium dan mengalami transfer H membentuk tetradekana (Gambar 4). Reaksi pembentukan ion karbonium dan pemutusan β yang melibatkan situs asam Lewis (L[⊕]) terjadi juga pada tetradekana menghasilkan metana, 1-propena, 1-tridekena dan tridekana. Interaksi senyawa alkana dan alkena terus berlanjut sampai diperoleh 1-dodekana, 1-undekena, undekana dan 1-dekena. Selain reaksi pemutusan β dan reaksi transfer hidrogen, ion karbonium juga reaksi isomerisasi katalitik (Sadeghbeigi, 2012). Pada *catalytic cracking* asam palmitat reaksi isomerisasi katalitik dapat senyawa siklis dan senyawa aromatis (Liu *et al.*, 2015). Pada penelitian ini reaksi isomerase katalitik menghasilkan benzena dan sikloheksena.

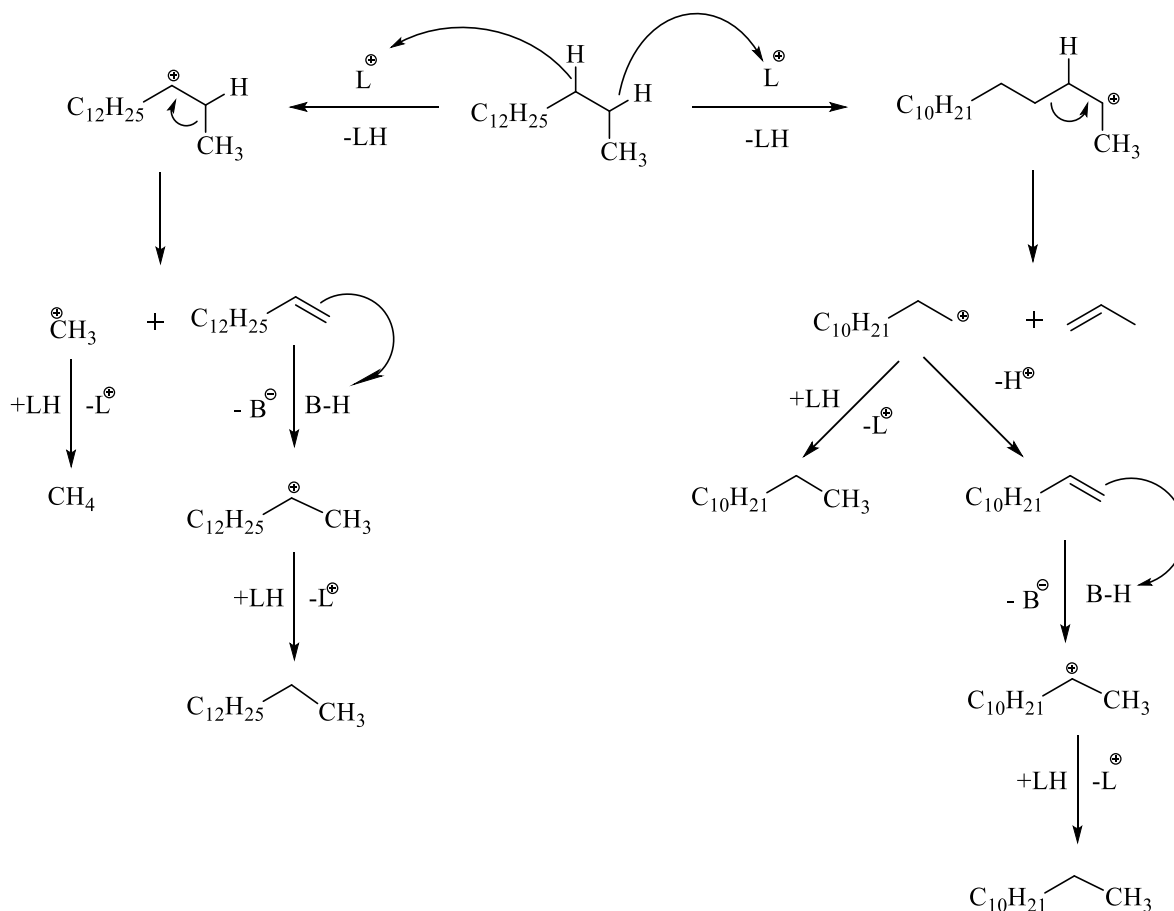


Gambar 3. Kromatogram produk reaksi *cracking* asam palmitat

Tabel 1. Daftar senyawa hasil *cracking* asam palmitat melalui uji GC-MS

Waktu retensi	Nama Senyawa	Rumus molekul	SI (<i>Similarity index</i>)	Area (%)
4,349	1-Undekena	C ₁₁ H ₂₂	95	7,61
4,518	Undekana	C ₁₁ H ₂₄	95	9,20
6,363	1-Dodekena	C ₁₂ H ₂₄	97	6,82
6,497	Dodekana	C ₁₂ H ₂₆	96	9,54
7,724	1-Tridekena	C ₁₃ H ₂₆	98	6,57
7,818	Tridekana	C ₁₃ H ₂₈	97	8,44
8,749	1-Tetradekena	C ₁₄ H ₂₈	98	7,99
8,819	Tetradekana	C ₁₄ H ₃₀	97	7,65
9,434	1-Dekena	C ₁₀ H ₂₀	93	1,96
9,578	1-Pentadekena	C ₁₅ H ₃₀	99	5,95
9,646	Pentadekana	C ₁₅ H ₃₂	98	14,16
10,184	Sikloheksena	C ₆ H ₁₀	42	1,46
10,862	Benzene	C ₆ H ₆	97	1,00
12,408	Asam palmitat	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	99	9,02

**Gambar 4.** Mekanisme reaksi dekarboksilasi asam palmitat dengan katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$



Gambar 5. Mekanisme reaksi *catalytic cracking* pentadekana hasil reaksi dekarboksilasi asam palmitat

Kesimpulan

Katalis $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3/\text{zeolit Y}$ memiliki rerata diameter pori 6,34 nm dan luas permukaan 31,00 m^2/g . Katalis ini dapat digunakan untuk reaksi *catalytic cracking* asam palmitat menghasilkan senyawa-

senyawa berikut ini : 1-dekena, 1-undekena, undekena, 1-dodekena, dodekana , 1-tridekena, tridekana, 1-tetradekena, tetradekana, pentadekana, sikloheksena dan benzena.

Daftar Pustaka

Abdulloh, A., Maryam, S., Aminah, N. S., Triyono, T., Trisunaryanti, W., Mudasir, M., and Prasetyoko, D. (2014). Modification of turen's bentonite with AlCl_3 for esterification of palmitic acid. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 9(1), 66–73.

Godhani, D. R., Nakum, H. D., Parmar, D. K., Mehta, J. P., and Desai, N. C. (2017). Zeolite Y encaged Ru(III) and Fe(III) complexes for oxidation of styrene, cyclohexene, limonene, and α -pinene: An eye-catching impact of H_2SO_4 on product selectivity. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 426, 223–237.

- Huang, Y., Wang, K., Dong, D., Li, D., Hill, M. R., Hill, A. J., and Wang, H. (2010). Synthesis of hierarchical porous zeolite NaY particles with controllable particle sizes. *Microporous and Mesoporous Materials*, 127(3), 167–175.
- Jiang, J., Jorda, J. L., Yu, J., Baumes, L. A., Mugnaioli, E., Diaz-Cabanas, M. J., and Corma, A. (2011). Synthesis and Structure Determination of the Hierarchical Meso-Microporous Zeolite ITQ-43. *Science*, 333(6046), 1131–1134.
- Liu, Y., Yao, L., Xin, H., Wang, G., Li, D., and Hu, C. (2015). The production of diesel-like hydrocarbons from palmitic acid over HZSM-22 supported nickel phosphide catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental*, 174–175, 504–514.
- Lokhande, S., Doggali, P., Rayalu, S., Devotta, S., and Labhsetwar, N. (2015). High catalytic activity of Pt–Pd containing USY zeolite catalyst for low temperature CO oxidation from industrial off gases. *Atmospheric Pollution Research*, 6(4), 589–595.
- Prado, C. M. R., and Antoniosi Filho, N. R. (2009). Production and characterization of the biofuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 86(2), 338–347.
- Sadeghbeigi, R. (2012). *Fluid Catalytic Cracking Handbook: An Expert Guide to the Practical Operation, Design, and Optimization of FCC Units*. Elsevier Science.
- Sihombing, M. (2017). Konsumsi bbm paruh pertama 2017 naik, <http://industri.bisnis.com/read/20170816/44/681587/konsumsi-bbm-paruh-pertama-2017-memben>, diakses 3 Oktober 2017
- Tong, G., Guan, J., Xiao, Z., Huang, X., and Guan, Y. (2010). In situ generated gas bubble-assisted modulation of the morphologies, photocatalytic, and magnetic properties of ferric oxide nanostructures synthesized by thermal decomposition of iron nitrate. *Journal of Nanoparticle Research*, 12(8), 3025–3037.
- Weitkamp, J., and Puppe, L. (1999). *Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications*. Springer Berlin Heidelberg.
- Zuhri, S. (2017). Impor minyak dan BBM RI bakal terus meningkat, <http://industri.bisnis.com/read/20170426/44/648331/impor-minyak-bbm-ri-bakal-terus-meningkat>, diakses tanggal 3 Oktober 2017