



Pengaruh Kombinasi Logam pada Reaksi Dekarboksilasi Sabun Basa terhadap Produk Biohidrokarbon Cairnya

Godliel Fredrik Neonufa^{1,2*}, Khairil Amri^{1,3}, Tirto Prakoso¹, dan Tatang H. Soerawidjaja¹

¹ Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung

² Program Studi Teknologi Hasil Pertanian, Fakultas Teknologi Pertanian, Universitas Kristen Artha Wacana Kupang

³ Balai Teknologi Bahan Bakar dan Rekayasa Disain, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi

* Email: godliel17@student.itb.ac.id

Abstrak

Belakangan ini, minat untuk mengembangkan bahan bakar terbarukan meningkat secara cepat. Salah satu bahan baku potensial untuk memproduksi bahan bakar terbarukan adalah sabun basa, turunan dari trigliserida. Reaksi dekarboksilasi termal katalitik dari sabun basa yang terbuat dari kombinasi logam Mg dengan masing-masing logam Zn, Cu, Al dan Fe, untuk memproduksi biohidrokarbon cair telah diteliti di dalam sebuah reaktor semi-batch. Reaksi berlangsung di bawah tekanan atmosfer dan dalam rentang suhu sekitar 300-350°C, selama 3 jam. Telah ditemukan bahwa masing-masing logam memiliki efek katalitik yang berbeda, sehingga biohidrokarbon yang dihasilkan memiliki karakteristik yang berbeda pula. Sabun basa dengan kombinasi logam Mg-Zn terdekarboksilasi secara efektif menghasilkan biohidrokarbon tipe diesel, dengan perolehan produk cair 47,46%-berat, lebih tinggi dari Mg-Cu (29,38%-b), Mg-Al (36,81%-b), Mg-Fe (35,81%-b) dan Mg (38,97%-b). Produk biohidrokarbon yang dihasilkan adalah suatu campuran kompleks yang terdiri dari senyawa-senyawa normal parafin dalam rentang panjang rantai karbon C₈-C₂₀, iso-parafin dan aneka produk olefin.

Kata Kunci: dekarboksilasi, sabun basa, kombinasi logam, biohidrokarbon.

Abstract

Recently, the interest in the development of renewable fuels are rapidly increasing. A potential feedstock for the production of renewable fuels is basic soap, a derivatives from triglycerides. The catalytic thermal decarboxylation reaction of basic soap are made of the metal combination of Mg with Zn, Cu, Al and Fe respectively, to produce liquid biohydrocarbon has been investigated in a semi-batch reactor. The reactions were carried out under atmospheric pressure and temperature ranges around 300-350°C for 3 hours. It has been found that each metal have different in catalytic activity, so that produced liquid biohydrocarbon have different characteristic as well. The basic soap with metals alloy of Mg-Zn effectively decarboxylated yielding a diesel-type biohydrocarbons, with a liquid product yield of 47.46%-weight, higher than Mg-Cu (29.38%-w), Mg-Al (36.81%.w), Mg-Fe (35.81%.w) and Mg (38.97%-w). The resulting biohydrocarbon product is a complex mixture consisting of normal paraffins in the range of carbon chain length C₈ - C₂₀, iso-paraffins and the various olefin products.

Keywords: decarboxylation, basic soap, metal combination, biohydrocarbon.

PENDAHULUAN

Belakangan ini, minat untuk mengembangkan bahan bakar terbarukan meningkat secara cepat. Hal tersebut ditandai dengan gencarnya dilakukan penelitian mengenai konversi minyak dan lemak nabati serta turunannya seperti asam lemak dan garam asam lemak (lazim disebut sabun logam) menjadi biohidrokarbon. Snare dkk., (2007, 2008); Simacek dkk., (2001); Simakova dkk., (2005); Na dkk., (2010); Fu dkk., (2010, 2011) dan Zhou dkk., (2013), telah melakukan dekarboksilasi termal katalitik trigliserida dan aneka asam lemak yang bersumber dari aneka minyak dan lemak nabati menjadi biohidrokarbon yang sesuai untuk bahan bakar diesel. Hampir seluruh penelitian tersebut di atas dijalankan di dalam reaktor semi-batch menurut

proses hidredeoksigenasi yaitu melibatkan gas hidrogen di bawah tekanan tinggi untuk menekan oksigen yang terikat pada molekul umpan minyak dan lemak atau asam-asam lemak agar terlepas dari ikatannya dan menghasilkan biohidrokarbon cair sebagai bahan bakar. Khusus untuk dekomposisi termal katalitik terhadap sabun-sabun logam (umumnya kalsium dan natrium) berbasis aneka minyak dan lemak telah diteliti di bawah kondisi operasi pirolisis yaitu pada suhu melebihi 450°C oleh sejumlah peneliti terdahulu yang dilaporkan oleh Hiebert (1985). Selain itu, pirolisis sabun logam juga telah dilaporkan oleh Chang dan Wan (1947); Hsu dkk., (1950) dan Ratton dan Borges (2013). Sabun-sabun logam yang dijadikan umpan pada seluruh penelitian tersebut di atas, dibuat dengan hanya melibatkan logam





tunggal kalsium dan natrium. Kalsium telah terdeteksi baru mengalami dekomposisi secara cepat pada suhu di atas 400°C. Sedangkan, sabun natrium dihindari penggunaannya karena menghasilkan busa yang banyak sewaktu proses dekomposisi. Sementara, ada laporan penelitian yang menyebutkan bahwa sabun magnesium sudah dapat mengalami dekomposisi pada suhu 300°C. Bahkan dekomposisi sabun magnesium teramati menjadi cepat mulai suhu sekitar 350°C. Beberapa laporan penelitian lainnya memberikan informasi tentang pelibatan katalis berintikan logam Fe (Zhang dkk., 1999), Cu, Zn dan Al (Hiebert, 1985), dalam proses dekarboksilasi minyak dan lemak nabati atau asam-asam lemak. Masing-masing logam tampaknya memiliki peran tersendiri di dalam mempromosikan senyawa-senyawa tertentu (seperti isomer-isomer alkana) yang diharapkan keberadaannya di dalam produk biohidrokarbon cair. Jadi, ada kemungkinan kombinasi logam yang berintikan magnesium dan disisipi salah satu logam lain dari Zn, Cu, Fe dan Al untuk pembuatan sabun logam (sabun basa) sebagai umpan dekarboksilasi, akan memiliki kemampuan katalitik yang baik untuk memaksimalkan yield dan selektifitas yang tinggi ke arah pembentukan produk biohidrokarbon cair tipe diesel. Namun, hingga kini belum ada laporan terkait penggunaan kombinasi logam termaksud di atas untuk pembuatan umpan dekarboksilasi menjadi biohidrokarbon cair. Oleh karena itu, tujuan penelitian ini adalah untuk menyelidiki dan mendapatkan kombinasi logam yang berintikan magnesium untuk pembuatan sabun basa sebagai umpan dekarboksilasi terhadap perolehan dan sebaran fraksi dari produk biohidrokarbon cairnya.

METODE

Pembuatan sabun basa untuk umpan dekarboksilasi dilakukan dengan metode metatesis. Logam-logam yang terlibat pada pembuatan sabun basa tersebut di atas dipilih dari logam-logam bervalensi dua, tiga dan logam transisi yang telah diketahui memiliki efek katalitik dan promosi senyawa tertentu yang cocok untuk bahan bakar diesel. Logam-logam terpilih adalah Mg sebagai logam inti dan masing-masing Zn, Cu, Fe dan Al sebagai logam sisipan untuk tujuan kombinasi. Senyawa model yang digunakan untuk pembuatan sabun basa adalah stearin sawit. Stearin sawit disaponifikasi dengan NaOH 20%-berat yang berlangsung di dalam erlenmeyer 250 ml. Setelah sabun Na-stearin yang berkelebihan basa terbentuk, ditambahkan larutan kombinasi logam sehingga terjadi pertukaran ion Na dengan ion-ion kombinasi seperti MgZn sehingga terbentuk sabun basa seperti MgZn(OH)-stearin. Sabun basa yang terbentuk, kemudian dicuci beberapa kali dengan air hangat agar bebas dari gliserol. Kemudian sabun basa tersebut dikeringkan di dalam oven bersuhu sekitar 60-70°C hingga seluruh molekul air bebas terlepas.

Sebanyak 10 gram sampel sabun basa dekarboksilasi di dalam reaktor semi-batch, dengan rangkaian peralatan seperti pada proses distilasi destruktif. Proses dekarboksilasi berlangsung di bawah tekanan atmosfer dan suhu 350°C selama 5 jam.

Produk biohidrokarbon yang diperoleh setelah dekarboksilasi berakhir, ditimbang beratnya dan ditentukan perolehannya. Analisis sebaran fraksi karbon di dalam produk biohidrokarbon, dilakukan dengan Kromatografi Gas Shimadzu 2010 yang dilengkapi dengan spectrometer *Flame ionization detector* (FID) dan sebuah kolom Restek (Rtx-1) berdimensi panjang 30 m, diameter dalam (ID) 0,25 mm dan ketebalan 0,25 μ m. Aliran pembersih (*purge flow*) 3,0 mL/menit. Suhu oven dari GC diprogram sebagai berikut: mula-mula 40°C, berjalan (ramp) 5°C/menit ke suhu 300°C. Kromatograf bekerja dengan suhu detektor 340°C dan suhu injector 340°C. Laju alir gas pengangkut (Helium) adalah 29 mL/menit. Sebanyak 0,2 gram sampel diencerkan dengan n-heksana hingga diperoleh 2 gram campuran. Kemudian, sebanyak 2 μ L sampel diinjeksikan ke dalam kolom dengan split rasio 20:1. Konsentrasi dari produk biohidrokarbon cair ditentukan mengacu pada standar internal dari hidrokarbon-hidrokarbon n-C₁₈, n-C₁₆, n-C₁₂.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian menunjukkan bahwa perolehan dekarboksilasi sabun basa berbasis stearin sangat dipengaruhi oleh keberadaan logam yang terlibat di dalam pembuatan sabun basa untuk umpan dekarboksilasi, sebagaimana disajikan di dalam Tabel 1.

Tabel 1. Neraca massa produk dekarboksilasi sabun basa

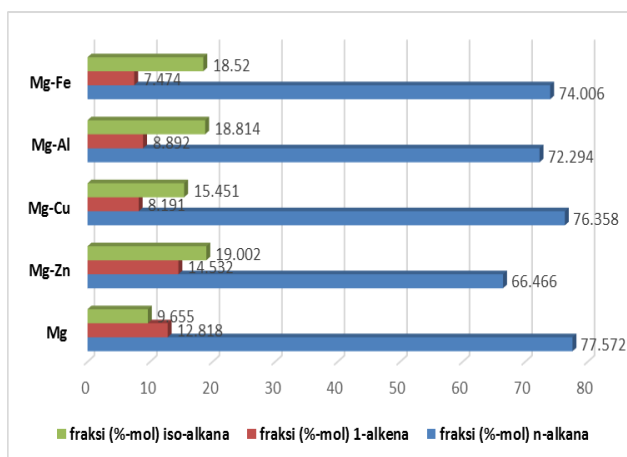
Sampel	Yield produk, (% berat)			
	Hidrokarbon	Residu	Gas	Air
Mg-Zn	47,46	38,37	7,47	6,70
Mg-Cu	29,38	45,59	11,24	13,79
Mg-Al	36,81	46,28	7,73	9,18
Mg-Fe	35,81	41,79	15,94	6,46
Mg	38,97	40,36	8,72	11,95

Tabel 1 memperlihatkan bahwa *yield* biohidrokarbon cair dari dekarboksilasi sabun basa yang berintikan magnesium dan disisipi logam-logam individual berkisar antara 29,38%-berat hingga 47,46%-berat. *Yield* tertinggi sebesar 47,46%-berat didapat dari sabun basa Mg-Zn stearin, sedangkan *yield* terendah sebesar 29,38%-berat didapat dari sabun basa Mg-Cu stearin. Tiga sabun basa lainnya yaitu Mg stearin, Mg-Al stearin dan Mg-Fe stearin memberikan *yield* biohidrokarbon cair berturut-



turut 38,97%-berat, 36,81%-berat, dan 35,81%-berat. Hasil tersebut di atas menunjukkan bahwa kombinasi logam Mg-Zn paling gencar memainkan peran katalitik untuk mengkonversi sabun basa menjadi biohidrokarbon cair selama proses dekarboksilasi berlangsung. Sebaliknya, kombinasi Mg-Cu cenderung menekan atau memperlambat pembentukan yield biohidrokarbon cair. Disisi lain, kombinasi Mg-Al, Mg-Fe dan Mg (tunggal) memiliki kemampuan katalitik menengah yaitu di antara Mg-Zn dan Mg-Cu. Kelihatannya keberadaan logam Cu dan Fe cenderung untuk menggeser pembentukan biohidrokarbon cair ke arah pembentukan produk gas. Banyaknya sisa padatan yang ditemukan pada rangkaian percobaan ini, memberi kesan kuat bahwa reaktan belum mengalami konversi secara maksimal.

Pengelompokan terhadap biohidrokarbon cair menurut fraksi n-alkana, iso-alkana dan 1-alkena disajikan dalam bentuk grafik, seperti ditunjukkan oleh Gambar 1.



Gambar 1. Pengelompokan fraksi biohidrokarbon cair

Gambar 1 menunjukkan bahwa kinerja katalitik logam-logam yang terdapat di dalam sabun basa selama berlangsungnya reaksi dekarboksilasi cukup gencar. Pembentukan iso-alkana, kelihatannya terjadi paling banyak pada sabun basa yang berintikan Mg dan disisipi logam Zn dan Al, disusul Fe dan Cu. Sedangkan sabun basa yang hanya berintikan Mg tanpa penyertaan logam sisipan tertentu, menghasilkan fraksi iso-alkana paling rendah. Ini menunjukkan bahwa magnesium kurang berpotensi untuk mempromosikan senyawa iso-alkana, dibandingkan dengan logam Zn. Logam Zn kelihatannya memiliki kemampuan yang relatif rendah untuk menekan pembentukan senyawa 1-alkena dibanding Fe dan Cu. Magnesium tampaknya memiliki kemampuan yang tinggi untuk mempromosikan pembentukan fraksi n-alkana. Kemampuan tersebut di atas tampaknya tereduksi apabila

magnesium disisipi logam-logam bervalensi dua atau valensi tiga lainnya.

Analisis distribusi fraksi iso-alkana di dalam biohidrokarbon cair menurut panjang rantai karbon, disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Perolehan molar (%-mol) fraksi iso-alkana

Jumlah C	Mg	Mg-Zn	Mg-Cu	Mg-Al	Mg-Fe
iso-C11	0	0	0	0.587	0.261
iso-C12	0.764	1.312	0.744	1.465	1.106
iso-C13	1.071	1.415	3.697	1.974	3.621
iso-C14	0	3.664	0.632	1.529	0.772
iso-C15	1.447	1.863	2.174	1.916	1.758
iso-C16	3.239	4.436	3.646	3.717	3.225
iso-C17	3.135	2.696	1.369	3.857	1.872
iso-C18	0	0.433	0.536	0.443	1.255
iso-C19	0	0.573	0.528	0.412	0.501
iso-C20	0	1.186	0.889	1.405	1.275
iso-C ≥ 21	0	1.422	1.236	1.51	2.874
TOTAL	9.656	19	15.451	18.815	18.52

Tabel 2 menunjukkan bahwa pembentukan iso-alkana, lebih banyak dipromosikan oleh logam sisipan Zn, disusul logam Al dan Fe. Sedangkan logam Mg tanpa penyisipan logam lainnya, menunjukkan efek katalitik paling kecil untuk mempromosikan senyawa iso-alkana pada hampir seluruh molekul biohidrokarbon (dengan rantai karbon yang berbeda). Logam Cu kelihatannya memiliki efek promosi senyawa iso-alkana yang relatif kecil.

PENUTUP

Simpulan

Sabun basa dari stearin yang berintikan logam magnesium baik berpenyertaan logam sisipan ataupun tidak, dapat didekarboksilasi secara termal katalitik untuk memberikan produk biohidrokarbon cair (bahan bakar terbarukan) tipe diesel. Setiap logam sisipan memiliki efek katalitik yang berbeda yang ditunjukkan lewat yield maupun sebaran fraksi di dalam produk biohidrokarbon cair. Kombinasi logam Mg-Zn di dalam sabun basa memiliki efek katalitik paling tinggi, dibuktikan dengan menghasilkan yield paling besar (47,46%) dan sebaran fraksi paling sesuai dengan bahan bakar diesel.



Saran

Penting sekali dilakukan penelitian lanjutan untuk mengetahui waktu optimum bagi dekarboksilasi sabun basa untuk menaikkan yield biohidrokarbon cair dengan cara mengambil sebesar-besarnya potensi biohidrokarbon yang masih tertinggal di dalam residu padat.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Badan Pengelola Dana Perkebunan Kelapa Sawit (BPDPKS) untuk pendanaan yang diberikan bagi penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Chang, C. C. dan Wan, S. W., 1947, China's Motor Fuels from Tung Oil, *Industrial and Engineering Chemistry*, 39, pp. 1543-1548.
- Fu, J., Lu, X. dan Savage, P. E., 2010, Catalytic hydrothermal deoxygenation of palmitic acid. *The Journal of Energy and Environmental Science*, 3, pp. 311 – 317.
- Fu, J. dkk., (2011). Hydrothermal decarboxylation and hydrogenation of fatty acids over Pt/C. *The Journal of Chem Sus Chem*, 4, pp. 481 – 486.
- Hiebert, D. R., 1985, *Decarboxylation and Hydrogenation of Safflower and Rapeseed Oils and Soaps to Produce Diesel Fuels*, Montana State University, pp. 1-73.
- Hsu, H. L., Osburn, J.O. and Grove, C. S., 1950, Pyrolysis of the Calcium Salts of Fatty Acids, *Ind. Eng. Chem.*, 42.
- Na, J. G., Yi, B. E., Kim, J. N., Yi, K. B., Park, S. Y., Park, J. H., Kim, J. N. dan Ko, C. H., 2010, Hydrocarbon Production from Decarboxylation of Fatty Acid without Hydrogen, *Catalysis Today*, 156, pp. 44 – 48.
- Ratton, A. R. and Borges, L. E. P., 2013, *Biofuels Production by Thermal Cracking of Safflower from Brown Grease*, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, pp. 1-10.
- Snare, M., Kubickoca, I., Maki-Arvela, P., Eranen, K., Warna, J. dan Murzin, D. Yu., 2007, Production of Diesel Fuel from Renewable Feeds: Kinetics of Ethyl Stearate Decarboxylation, *Chemical Engineering Journal*, 134, pp. 29 – 34.
- Snare, M., Kubickoca, I., Maki-Arvela, P., Eranen, K., Chichova, D. dan Murzin, D. Yu., 2008, Catalytic Deoxygenation of Unsaturated Renewable Feedstocks for Production of Diesel Fuel Hydrocarbons, *Fuel*, 87, pp. 933 – 945.
- Simacek, P., Kubicka, D., Kubickova, I., Homola, F., Pospisil M. dan Chudoba, J., 2011, Premium Quality Renewable Diesel Fuel by Hydroprocessing of Sunflower Oil, *Fuel*, 90, pp. 2473 – 2479.
- Simakova, I., 2009, Deoxygenation of Palmitic and Stearic acids over Supported on Catalysts: Effect of

metal dispersion. *Applied Catalysis A: General*, 355, pp. 100 – 108.

Zhou, Z., Li, L. dan Husain, S., 2013, Biofuels Production Through Catalytic Deoxygenation, *US Patent 8,389,782 B2*. Mar. 5, 2013.

