

Hidrogenasi Hidrotermal Katalitik Asam Oleat dengan Produksi Hidrogen secara *in-situ* Menggunakan Katalis NiO/ γ -Al₂O₃

Federiko Markus Lasardo Nainggolan¹, Tirta Prakoso¹, dan Meiti Pratiwi¹

¹ Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Bandung, Indonesia

federico.nainggolan@gmail.com, tirta.prakoso@itb.ac.id, meiti@cheitb.id

Abstrak

Reaksi hidrogenasi adalah salah satu reaksi yang sangat penting bagi industri oleokimia untuk mengubah asam lemak tak jenuh menjadi asam lemak jenuh dan turunannya. Kebutuhan hidrogen dalam jumlah besar pada reaksi hidrogenasi akan menjadi suatu masalah dalam hal ketersediaan hidrogen dan keekonomisannya. Teknologi hidrotermal katalitik menawarkan beberapa keuntungan diantaranya dapat memproduksi hidrogen secara *in-situ*. Fokus penelitian ini adalah untuk mengevaluasi pengaruh penambahan muatan logam pada katalis, pengaruh penambahan timah pada katalis NiO/ γ -Al₂O₃ dan pengaruh penambahan gliserol sebagai sumber produksi H₂ secara *in-situ* terhadap konversi hidrogenasi asam oleat. Katalis dibuat dengan metode impregnasi kering. Karakterisasi XRD, XRF dan BET pada katalis mengkonfirmasi keberadaan logam Ni dan Sn pada katalis. Konversi Hidrogenasi pada reaksi tanpa gliserol menggunakan katalis NiO/ γ -Al₂O₃ pada 300°C selama 6 jam tidak menunjukkan perubahan yang signifikan dengan penambahan muatan logam. Namun, penambahan logam Sn meningkatkan selektivitas produksi H₂ *in-situ* yang digunakan untuk menghidrogenasi asam oleat dengan konversi hidrogenasi sebesar 36%. Penambahan gliserol pada reaktan juga meningkatkan konversi hidrogenasi dibandingkan dengan reaksi tanpa gliserol.

Kata kunci: asam oleat, hidrogenasi, hidrotermal, produksi H₂ *in-situ*, penambahan logam Sn

Abstract

Hydrogenation reaction is one of the most important reactions for the oleochemical industry to convert unsaturated fatty acids into saturated fatty acids and their derivatives. The need for large amounts of hydrogen in hydrogenation reactions will be a problem in terms of hydrogen availability and economy. Catalytic hydrothermal technology offers several advantages including the ability to produce hydrogen *in-situ*. The focus of this research is to evaluate the effect of metal charge addition on the catalyst, the effect of tin addition on NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst and the effect of glycerol addition as a source of H₂ production *in-situ* on the hydrogenation conversion of oleic acid. The catalyst was prepared by dry impregnation method. XRD, XRF and BET characterization of the catalysts confirmed the presence of Ni and Sn metals on the catalysts. Hydrogenation conversion in the reaction without glycerol using NiO/ γ -Al₂O₃ catalyst at 300°C for 6 hours did not show significant changes with the addition of metal loading. However, the addition of Sn metal increased the selectivity of *in-situ* H₂ production used to hydrogenate oleic acid with a hydrogenation conversion of 36%. The addition of glycerol to the reactants also increased the hydrogenation conversion compared to the reaction without glycerol.

Keywords: oleic acid, hydrogenation, hydrothermal, *in-situ* H₂ production, addition of Sn metal

1. Pendahuluan

Pengembangan metode untuk mengubah minyak nabati dan lemak hewani menjadi barang yang berguna telah menarik perhatian industri dalam beberapa tahun terakhir. Hidrolisis, hidrogenasi, transesterifikasi, dan interesterifikasi dapat memodifikasi struktur kimiawi minyak dan lemak, sehingga memungkinkan produksi bahan bakar *drop-in* seperti bahan bakar jet hijau dan bahan bakar diesel, serta bahan kimia yang diminati oleh industri kosmetik, farmasi, makanan, dan pelumas (Hollak dkk., 2014).

Reaksi hidrogenasi adalah salah satu reaksi yang sangat penting bagi industri oleokimia untuk mengubah asam lemak tak jenuh menjadi asam lemak jenuh dan turunannya. Dalam skala luas, proses hidrogenasi digunakan untuk menangani minyak nabati, minyak pelumas, sabun, dan minyak industri. Namun, dalam beberapa tahun terakhir, hidrogenasi telah digunakan untuk memproduksi barang-barang non-makanan seperti obat-obatan dan kosmetik.

Dalam melangsungkan reaksi hidrogenasi dibutuhkan suplai hidrogen. Hidrogen akan bereaksi dengan asam lemak tak jenuh untuk membentuk asam lemak jenuh atau kurang jenuh (Aurélio dkk., 2021). Kebutuhan hidrogen dalam jumlah yang besar ini akan menjadi suatu masalah dalam hal ketersediaan hidrogen dan keekonomisannya. Saat ini, sebagian besar hidrogen diproduksi dari bahan bakar fosil melalui *steam reforming* gas alam. Hal ini dianggap kurang efisien dan memberikan dampak tidak baik ke lingkungan (Yeh dkk., 2015).

Info Makalah:

Dikirim : 08-21-23;

Revisi 1 : 09-27-23;

Diterima : 10-24-23.

Penulis Korespondensi:

Telp : -

e-mail : tirta.prakoso@itb.ac.id

Teknologi hidrotermal katalitik cukup menjanjikan untuk menjawab permasalahan tersebut. Teknologi ini menawarkan beberapa keuntungan diantaranya dapat memproduksi hidrogen secara *in-situ*, sehingga tidak dibutuhkan suplai hidrogen dari eksternal (Costa dkk., 2020). Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mempelajari produksi H₂ secara *in situ* dari gliserol untuk reaksi hidrogenasi dan reaksi yang berbeda. Gliserol akan bereaksi dengan air melalui *aqueous phase reforming* (APR) untuk menghasilkan hidrogen dan karbon dioksida (persamaan 1). Selanjutnya H₂ yang dihasilkan akan bereaksi dengan asam lemak tak jenuh membentuk asam lemak jenuh (persamaan 2) (V. Domínguez-Barroso dkk., 2019).



Selain ketersediaan hidrogen, katalis yang sesuai dan kondisi operasi juga menjadi elemen kunci untuk melangsungkan reaksi hidrogenasi. (Díaz dkk., 2014) telah mempelajari hidrolisis-hidrogenasi minyak kedelai dan lemak menggunakan katalis NiO/ γ -Al₂O₃, diverifikasi bahwa gliserol yang dihasilkan bekerja sebagai donor hidrogen, memungkinkan terjadinya hidrogenasi asam lemak tak jenuh. Konversi maksimum tercapai dalam 3 jam, katalis 25% NiO/ γ -Al₂O₃, suhu 250°C dan 270°C dan 250 rpm. Beberapa tahun berikutnya peneliti membandingkan logam Ni atau Pd pada penyangga Al₂O₃ atau SiO₂. Didapatkan kondisi operasi untuk mencapai konsentrasi asam stearat maksimum adalah 25% berat NiO/Al₂O₃ atau katalis 5% berat PdO/Al₂O₃, rasio berat minyak/air 1:1, temperatur 290°C dan kecepatan pengadukan 500 rpm. Penambahan logam timah dianggap dapat meningkatkan selektivitas produk asam lemak jenuh. Aurélio dkk., (2021) melaporkan Penambahan timah, yang diukur dalam semua proporsi molar meningkatkan konversi trigliserida dan mempercepat reaksi hidrolisis. Hal ini juga meningkatkan produksi H₂ *insitu* dan selektivitas asam lemak jenuh. Katalis juga menjadi lebih selektif untuk hidrogenasi asam linoleat. Disamping itu, beberapa katalis karbida logam transisi berbasis Ni dengan penyangga Al-SBA-15 dipelajari untuk dekarboksilasi hidrotermal asam oleat dan minyak kedelai untuk menghasilkan hidrokarbon rentang diesel tanpa tambahan H₂. Dengan penambahan gliserol, katalis NiWC/Al-SBA-15 menunjukkan konversi asam oleat yang lebih besar dan selektivitas terhadap heptadekana; Namun, sebagian besar asam oleat dihidrogenasi untuk menghasilkan asam stearat. Konversi asam oleat dan selektivitas tertinggi untuk heptadekana masing-masing adalah 97,3% dan 5,2% (Al Alwan dkk., 2015).

Berdasarkan hal yang telah disebutkan di atas, tujuan utama dari penelitian ini adalah untuk mengevaluasi pengaruh penambahan muatan logam pada katalis, pengaruh penambahan logam timah pada katalis NiO/ γ -Al₂O₃ dan pengaruh penambahan gliserol sebagai sumber produksi H₂ secara *in-situ* terhadap konversi hidrogenasi asam oleat. Distribusi gas yang dihasilkan setelah reaksi juga dipelajari untuk mengetahui reaksi-reaksi yang terjadi.

2. Metode

2.1. Sintesis dan Karakterisasi Katalis

Katalis monometalik nikel (Ni/ γ -Al₂O₃) dibuat dengan metode impregnasi kering. Sejumlah Ni(NO₃)₂·6H₂O (*Sigma Aldrich*) yang telah diperhitungkan dilarutkan dalam air dan kemudian secara perlahan-lahan dimasukkan ke dalam penyangga γ -Al₂O₃ (diperoleh dari Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis) dengan pengadukan terus menerus. Tiga muatan logam yang berbeda digunakan dalam percobaan (5, 10, dan 20 % berat). Kemudian, sampel dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam dan dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 450°C. Katalis yang diperoleh disebut XNiO/ γ -Al₂O₃ (X = 5, 10, 20), di mana X mewakili muatan logam.

Katalis bimetalik (NiSn/ γ -Al₂O₃) dibuat dengan larutan prekursor SnCl₂·2H₂O (*Sigma Aldrich*) menggunakan metode impregnasi kering. Katalis bimetalik dikeringkan pada suhu 110°C selama 24 jam dan dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 450°C. Katalis ini disebut NiSn/ γ -Al₂O₃, di mana rasio molar Ni:Sn adalah 1:1 (masing-masing 5 % berat. Semua kalsinasi dilakukan dengan *muffle furnace* di udara statis. Katalis dihancurkan dan diayak hingga ukuran 60 *mesh*. Selanjutnya katalis hasil sintesis dikarakterisasi dengan *X-ray diffraction* (XRD), *X-ray fluorescence spectrometry* (XRF) dan *Brunauer Emmett Teller* (BET).

2.2. Prosedur Eksperimen dan Metode Analisis

Reaksi dilakukan dengan reaktor *batch* 125 ml yang dilengkapi dengan tungku pemanas (dibuat oleh PT Juang Teknik). Pada bagian bawah digunakan *hotplate* untuk pengadukan. Kecepatan pengadukan dijaga konstan (600 rpm). Campuran reaksi (10 g asam oleat (*Bratachem*), 40 g air deionisasi, dan 0,5 g katalis dimasukkan ke dalam reaktor dengan hati-hati. Kemudian, suhu reaksi (300°C) diatur sebelum memulai waktu reaksi dan mencapai *autogenic pressure* 80-85 bar. Setelah waktu reaksi yang diinginkan selesai (6 jam), reaksi dipadamkan dengan merendam reaktor ke dalam air pada suhu ruang dan produk gas yang dihasilkan ditampung ke dalam *gas bag* untuk dianalisis lebih lanjut. Kemudian, produk hasil reaksi dituangkan ke dalam gelas kimia dan pelarut heksana digunakan untuk mengambil fraksi minyak yang masih tertinggal di dalam reaktor. Selanjutnya produk dipisahkan dengan penyaringan vakum untuk memisahkan katalis. Setelah penyaringan, campuran fasa cair dibagi menjadi fasa yang larut dalam air

(fasa bawah) dan fasa yang larut dalam heksana (fasa atas). Fasa yang larut dalam heksana diuapkan pada suhu 80°C untuk menghilangkan heksana menggunakan distilasi sederhana. Produk kemudian dianalisis dengan menghitung angka asam dan angka iodin. Komposisi gas dianalisis menggunakan *Gas Chromatograph-Thermal Conductivity Detector* (GC-TCD).

Pertama, eksperimen dilakukan tanpa gliserol untuk setiap katalis. Selanjutnya dilakukan eksperimen dengan menambahkan 5 g gliserol pada campuran reaksi untuk setiap katalis yang diuji. Hal ini dilakukan untuk mengetahui efek penambahan gliserol sebagai sumber hidrogen tambahan untuk reaksi hidrogenasi.

Angka asam (mg KOH/g sampel) dihitung menggunakan standar *AOCS Official Method Cd 3d-63*. Angka iodin (AI, mg I₂/100 g sampel) dihitung menggunakan standar *AOCS Official Method Cd 1-25*. Konversi reaksi hidrogenasi diperkirakan dengan persamaan (3) (M. V. Domínguez-Barroso dkk., 2016):

$$\text{Konversi Hidrogenasi } (C = C, \%) = \frac{AI_0 - AI_f}{AI_0} \times 100 \quad (3)$$

Shimadzu GC-14 B digunakan untuk menganalisis komposisi gas hasil reaksi. Kromatografi gas ini menggunakan detektor TCD dan kolom TDX-01. Argon digunakan sebagai gas pembawa dengan kecepatan 30 mL/menit. Kondisi operasi yang digunakan adalah temperatur kolom 45°C, injektor 45°C, detektor 45°C, dengan waktu analisis selama 50 menit.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi Katalis

Permukaan katalis merupakan tempat adsorpsi reaktan dan tempat berlangsungnya reaksi. Penurunan dan peningkatan luas permukaan katalis berpengaruh terhadap kesempatan reaktan untuk teradsorpsi ke katalis. Karakterisasi dengan BET bertujuan untuk mengetahui luas permukaan, volume pori, dan ukuran partikel katalis. Hasil luas permukaan, volume pori, dan ukuran partikel katalis disajikan pada Tabel 1 di bawah ini.

Tabel 1. Hasil Analisis BET Katalis.

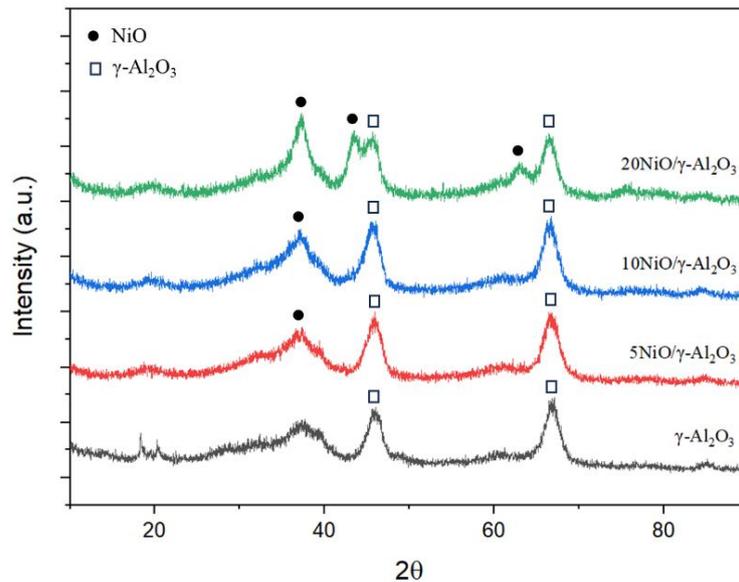
Katalis	Luas Area Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (mL/g)	Ukuran partikel (nm)
γ -Al ₂ O ₃	213,165	0,43898	4,1187
5NiO/ γ -Al ₂ O ₃	188,413	0,39767	4,2212
10NiO/ γ -Al ₂ O ₃	151,872	0,37405	4,9258
20NiO/ γ -Al ₂ O ₃	123,113	0,29042	4,7179
NiSn/ γ -Al ₂ O ₃	170,179	0,37004	4,3488

Hasil analisis BET katalis memperlihatkan bahwa adanya perubahan sifat pori katalis setelah penempelan logam Ni pada penyangga (Tabel 1). Penurunan luas area permukaan dan volume pori setiap katalis (5NiO, 10NiO, 20NiO dan NiSn) dibandingkan dengan luas area permukaan dan volume pori penyangga (γ -Al₂O₃) masing-masing adalah sebesar 11,6%, 28,8%, 42,2%, 20,2% dan 9,4%, 14,8%, 33,8%, 15,7%. Penambahan konsentrasi logam Ni atau fasa aktif NiO berakibat pada penurunan luas area permukaan dan volume pori katalis yang dapat dianggap cukup signifikan. Hal ini disebabkan karena sebagian fasa aktif NiO menutupi pori-pori katalis yang berukuran kecil. Hasil yang mirip ditunjukkan pada penelitian yang dilakukan Hossain dkk., (2018) & Rodiansono dkk., (2015).

Tabel 2. Hasil Analisis XRF dari Komposisi Katalis.

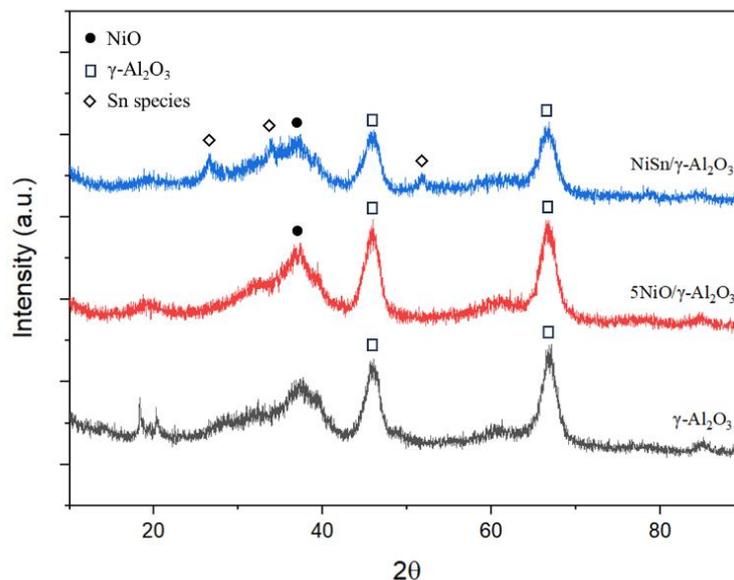
Elemen	5NiO	10NiO	20NiO	NiSn
Al	49,70	46,45	40,30	42,89
Ni	4,32	8,68	16,93	4,16
Sn	-	-	-	5,51

Analisis XRF digunakan untuk menentukan komposisi katalis dalam hal kandungan Ni, Sn, dan Al seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2. Seperti yang diharapkan, kandungan Ni dari katalis sangat dekat dengan nilai kandungan masing-masing variasi katalis (5%, 10%, 20% berat dan katalis NiSn masing-masing 5%). Hasil yang mirip ditunjukkan pada penelitian yang dilakukan Zulkepli dkk., (2018).



Gambar 1. Pola XRD dari katalis XNiO/ γ -Al₂O₃.

Difraktogram *X-ray Diffraction* (XRD) dari katalis XNiO/ γ -Al₂O₃, penyangga γ -Al₂O₃ dan NiO ditunjukkan pada Gambar 1. Identifikasi fasa kristal dilakukan dengan perbandingan dengan data JCPDS (1994). Penyangga menunjukkan puncak difraksi yang terletak pada $2\theta = 45,6^\circ$ dan $66,6^\circ$ (JCPDS 84-1410). Nikel oksida, yang diperoleh dari kalsinasi nikel nitrat, menunjukkan puncak difraksi pada posisi $2\theta = 37,2^\circ$, $43,3^\circ$ dan $62,8^\circ$ yang terkait dengan kristal NiO dari struktur kubik dan kelompok spasial Fm3 m (JCPDS 47-1049). Hasil yang serupa disajikan oleh (Aurélio dkk., 2021; Kim, 2019).



Gambar 2. Pola XRD dari katalis NiSn/ γ -Al₂O₃.

Pola XRD dari katalis bimetalik disajikan pada Gambar 2. Hasil XRD dari katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ dibandingkan dengan katalis 5NiO/ γ -Al₂O₃ (5% berat Ni) karena katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ dibuat dengan perbandingan Ni:Sn adalah 1:1 (masing-masing 5% berat) sehingga dapat dibandingkan perbedaan pola XRD saat penambahan Sn. Pola XRD katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ menunjukkan perbedaan yang signifikan dengan katalis 5NiO/ γ -Al₂O₃. γ -Al₂O₃ dapat diidentifikasi pada posisi $2\theta = 45,6^\circ$ dan $66,6^\circ$ pada katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ dan katalis 5NiO/ γ -Al₂O₃. Puncak pada $2\theta = 26,6^\circ$, $33,9^\circ$, dan $51,8^\circ$ dapat dikaitkan dengan Sn. Setelah menambahkan Sn, puncak NiO tidak lagi terlihat jelas. Hasil ini serupa dengan yang disajikan (Aurélio dkk., 2021). Dengan demikian, penambahan Sn meningkatkan dispersi Ni pada permukaan katalis dan menghindari sintering atau aglomerasi kristal Ni, membuatnya lebih kecil dan

dengan demikian tidak terdeteksi oleh analisis XRD. Puncak-puncak yang terkait dengan γ -Al₂O₃ masih terdeteksi dalam katalis bimetalik, namun intensitasnya berkurang. Adapun persentase kristalinitas semua katalis yang diperoleh berdasarkan analisis XRD adalah kecil yang mengindikasikan struktur kristal yang terbentuk tidak teratur / bersifat amorf (kristalinitas rendah).

3.2. Hidrogenasi Asam Oleat

Karakteristik hasil hidrogenasi asam oleat dengan dan tanpa gliserol pada suhu 300°C dalam 6 jam reaksi ditunjukkan pada Tabel 3. Tercatat dalam tabel bahwa ketika reaksi dilakukan tanpa gliserol, nilai angka asam hasil reaksi menunjukkan perubahan yang tidak terlalu signifikan pada katalis monometalik NiO/ γ -Al₂O₃ dengan berbagai muatan logam Ni. Dengan adanya penambahan logam Sn, nilai angka asam menunjukkan penurunan yang signifikan jika dibandingkan dengan reaksi tanpa katalis. Ketika reaksi dilakukan dengan menambahkan gliserol, diperoleh penurunan angka asam yang cukup signifikan jika dibandingkan dengan reaksi tanpa gliserol. Serupa dengan hasil reaksi tanpa gliserol, penambahan muatan logam Ni tidak menunjukkan perubahan yang signifikan terhadap nilai angka asam sedangkan penambahan Sn memberikan efek yang cukup besar.

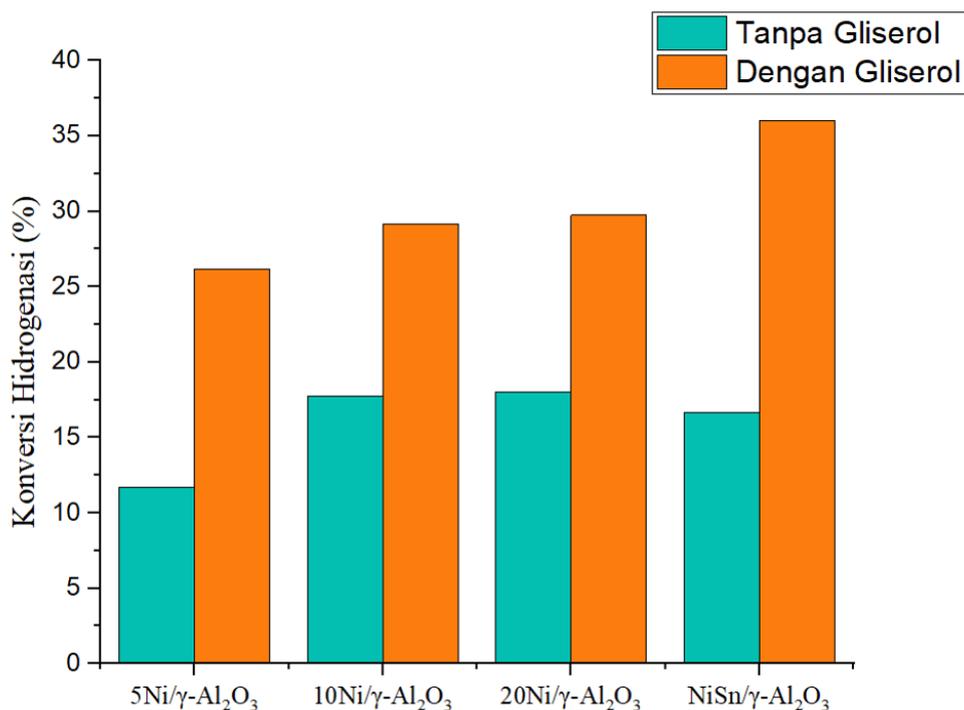
Tabel 3. Karakteristik Produk Hidrogenasi Tanpa dan Dengan Gliserol
 (Waktu reaksi: 6 jam, Temperatur: 300°C).

Keterangan	Tanpa Katalis	5NiO/ γ -Al ₂ O ₃	10NiO/ γ -Al ₂ O ₃	20NiO/ γ -Al ₂ O ₃	NiSn/ γ -Al ₂ O ₃
Tanpa Gliserol:					
Angka Asam (mgKOH/g)	193,95	185,83	179,12	183,89	158,73
Angka Iodin (mg I ₂ /100g)	123,16	108,74	101,29	100,93	102,64
Dengan Gliserol:					
Angka Asam (mgKOH/g)	170,14	168,40	166,93	159,66	149,50
Angka Iodin (mg I ₂ /100g)	92,20	90,93	87,22	86,53	78,77

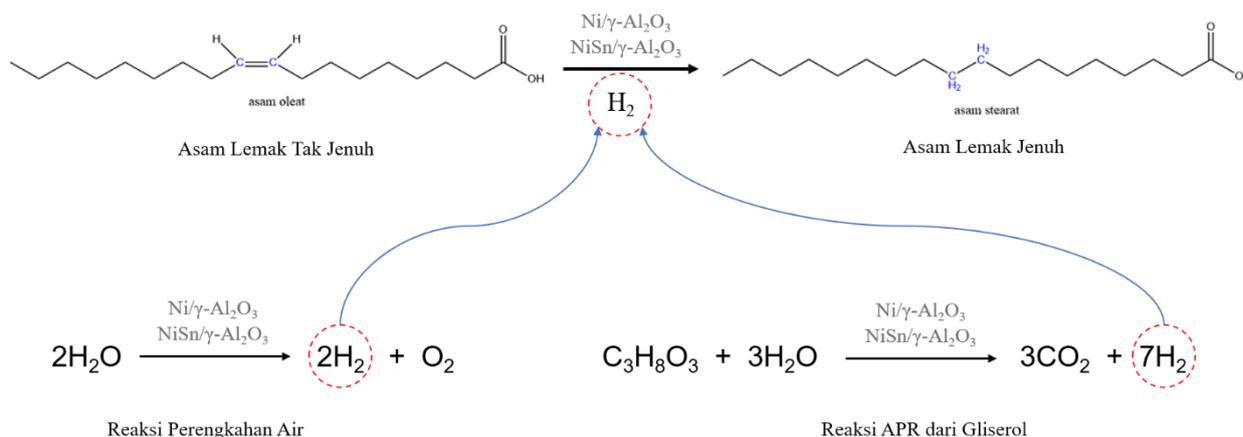
Terjadinya reaksi hidrogenasi in-situ dapat dikonfirmasi dari analisis angka iodin hasil reaksi. Setelah itu dihitung konversi hidrogenasi dengan dan tanpa gliserol yang disajikan pada Gambar 3. Pada reaksi yang dilakukan tanpa menggunakan gliserol, konversi hidrogenasi menunjukkan kenaikan dengan menambahkan muatan logam Ni, walaupun tidak signifikan pada muatan logam 10% ke 20%. Pada katalis bimetalik NiSn/ γ -Al₂O₃, konversi hidrogenasi seolah terlihat mengalami penurunan. Namun jika dibandingkan dengan katalis 5NiO/ γ -Al₂O₃ konversi hidrogenasi sebenarnya mengalami kenaikan mengingat katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ disintesis dengan muatan logam Ni dan Sn masing-masing adalah 5%.

Pada reaksi yang dilakukan dengan menggunakan gliserol, konversi hidrogenasi untuk setiap katalis meningkat cukup signifikan jika dibandingkan dengan reaksi tanpa gliserol. Peningkatan konversi hidrogenasi pada setiap katalis (5NiO, 10NiO, 20NiO dan NiSn) dibandingkan dengan reaksi tanpa gliserol masing-masing adalah sebesar 124%, 64%, 65%, dan 116%. Hal ini mengindikasikan setiap variasi katalis menggunakan gliserol untuk menghasilkan hidrogen (Gambar 4). Sama halnya dengan reaksi tanpa gliserol, konversi hidrogenasi dengan katalis monometalik NiO/ γ -Al₂O₃ menunjukkan peningkatan yang tidak signifikan. Namun, katalis bimetalik NiSn/ γ -Al₂O₃ menunjukkan potensi terbesar untuk memanfaatkan H₂ yang dihasilkan secara in situ dari gliserol untuk menghidrogenasi asam oleat. Hal ini menunjukkan bahwa katalis monometalik Ni tidak cukup efektif untuk reaksi hidrogenasi meskipun dengan melakukan penambahan muatan logam. Sedangkan penambahan logam Sn dapat menghidrogenasi asam oleat dengan konversi sebesar 36%, hal ini dinilai cukup efektif dan kemungkinan akan memberikan hasil yang lebih baik dengan melakukan penambahan muatan logam Sn ke dalam penyangga. Literatur lain (Yeh dkk., 2015) melaporkan bahwa penambahan Sn ke katalis logam dapat meningkatkan selektivitas untuk produksi H₂ selama *aqueous phase reforming* (APR) gliserol.

Saat reaksi tanpa gliserol, sumber hidrogen kemungkinan berasal dari interaksi air dengan permukaan logam pada katalis atau disosiasi air (Gambar 4). Pada sebagian besar permukaan logam, air teradsorpsi pada suhu rendah (<100 K) dan dapat terdisosiasi menjadi OH dan H pada suhu yang lebih tinggi (120-200 K). Pada logam tertentu (Fe, Co, Ni), gugus hidroksil permukaan terdisosiasi secara *irreversibel* menjadi O dan H dan gas hidrogen dapat dibentuk dengan rekombinasi spesies H (Bion & Duprez, 2016). (Yeh dkk., 2015) melaporkan bahwa Pt/C bereaksi langsung dengan air (350°C, 2 jam) untuk menghasilkan 0,018 ± 0,002 μ mol H₂ /mg Pt/C. Namun, jumlah H₂ yang diproduksi tidak mencukupi untuk menjelaskan semua hidrogenasi yang diamati dalam percobaan. Katalis dalam air saja menghasilkan 0,018 μ mol H₂/mg Pt/C, tetapi reaktor mengandung 20 μ mol asam lemak per miligram katalis. Hal ini mendukung dugaan bahwa konversi hidrogenasi pada reaksi tanpa gliserol rendah (<20%) karena kurangnya kebutuhan hidrogen untuk menghidrogenasi asam oleat.



Gambar 3. Konversi Hidrogenasi Dengan dan Tanpa Gliserol (Waktu Reaksi: 6 jam, Temperatur: 300°C).

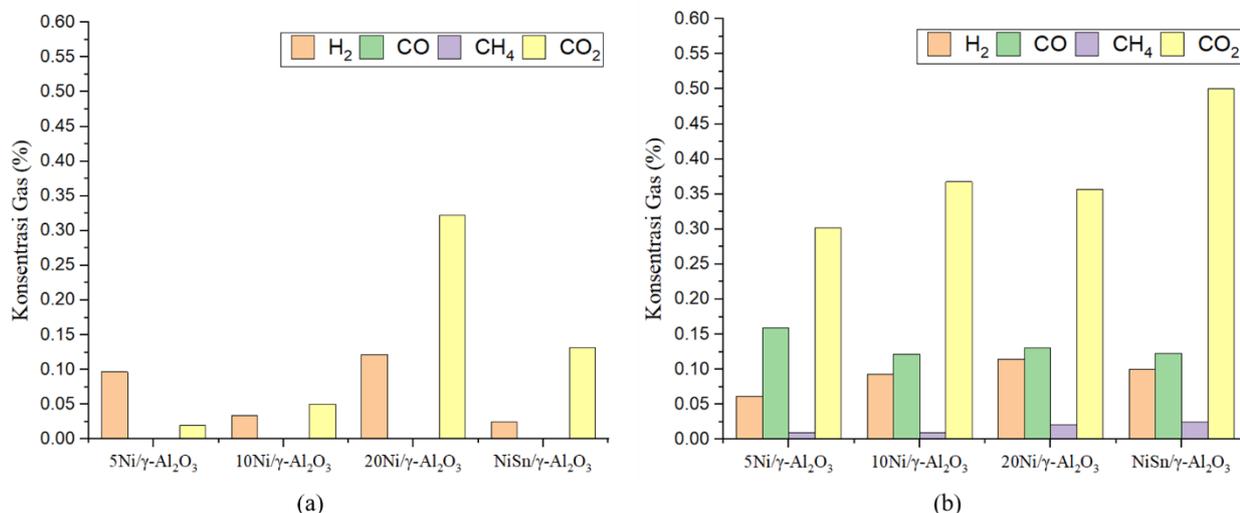
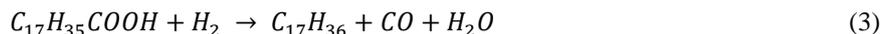


Gambar 4. Skema yang Diusulkan untuk Reaksi Hidrogenasi Asam Lemak Tak Jenuh Melalui Katalis NiO/ γ -Al₂O₃ dan NiSn/ γ -Al₂O₃

3.3. Distribusi Fasa Gas Hasil Reaksi

Gambar 5 menyajikan distribusi gas setelah reaksi. Pada reaksi tanpa gliserol, katalis 20NiO/ γ -Al₂O₃ menunjukkan konsentrasi gas H₂ sisa terbesar. Dengan nilai konversi hidrogenasi yang tidak berbeda signifikan dengan katalis 10NiO/ γ -Al₂O₃, hal ini memberikan dugaan bahwa katalis 20NiO/ γ -Al₂O₃ cukup efektif untuk memproduksi hidrogen, namun kurang efektif dalam reaksi hidrogenasi. Katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ menunjukkan konsentrasi gas H₂ sisa terkecil. Jika dibandingkan dengan katalis 5NiO/ γ -Al₂O₃, katalis NiSn/ γ -Al₂O₃ dapat dikatakan lebih efektif dalam reaksi hidrogenasi karena menghasilkan konversi hidrogenasi yang lebih besar dengan mengonsumsi H₂.

Hanya gas H₂ dan CO₂ yang terdeteksi pada reaksi tanpa gliserol. Sedangkan dengan adanya penambahan gliserol pada reaktan menghasilkan gas H₂, CO, CH₄, dan CO₂ pada akhir reaksi. Gas CO dan CO₂ yang terbentuk mengindikasikan adanya reaksi lanjutan dari reaksi hidrogenasi. Dugaan yang kuat mengarah ke reaksi dekarbonilasi (menghasilkan gas CO) dan dekarboksilasi (menghasilkan gas CO₂) seperti yang ditunjukkan pada persamaan 3 dan 4 (Miao dkk., 2016). Sedangkan gas CH₄ mengindikasikan adanya kemungkinan terjadi reaksi metanasi seperti yang ditunjukkan pada persamaan 5 dan 6. Reaksi ini tidak diinginkan karena mengonsumsi sejumlah besar H₂ (Yao dkk., 2021).



Gambar 5. Distribusi Gas Hasil Reaksi Hidrogenasi (a) Tanpa Gliserol, dan (b) Dengan Gliserol.

Kesimpulan

Hidrogenasi asam oleat dengan produksi H₂ *in-situ* telah dipelajari dalam paper ini. Hidrogenasi ditunjukkan oleh konversi hidrogenasi dengan dan tanpa gliserol. Katalis monometalik NiO/ γ -Al₂O₃ dinilai kurang efektif untuk reaksi hidrogenasi. Namun, penambahan logam Sn pada Ni meningkatkan selektivitas untuk produksi H₂ yang digunakan untuk menghidrogenasi asam oleat dengan konversi hidrogenasi sebesar 36% pada reaksi dengan gliserol selama 6 jam pada suhu 300°C. Penambahan gliserol pada reaktan meningkatkan konversi hidrogenasi dibandingkan dengan reaksi tanpa gliserol. Peningkatan pada setiap katalis (5NiO, 10NiO, 20NiO dan NiSn) masing-masing adalah sebesar 124%, 47%, 65%, dan 116%. Gas yang dihasilkan selama reaksi juga dianalisis. Hanya gas H₂ dan CO₂ yang terdeteksi pada reaksi tanpa gliserol. Sedangkan dengan adanya penambahan gliserol pada reaktan menghasilkan gas H₂, CO, CH₄, dan CO₂ pada akhir reaksi. Gas CH₄, CO, dan CO₂ yang terbentuk mengindikasikan adanya reaksi lanjutan dari reaksi hidrogenasi. Adapun saran yang dapat dilakukan pada penelitian berikutnya untuk meningkatkan konversi dan selektivitas diantaranya mengaktifkan katalis terlebih dahulu dengan mengalirkan H₂ pada kondisi dan operasi tertentu, melakukan variasi rasio logam Ni dan Sn pada katalis NiSn/ γ -Al₂O₃, dan melakukan percobaan dengan waktu reaksi yang lebih lama.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada laboratorium Termofluida dan Sistem Utilitas (TSU) dan laboratorium Metodika Perancangan dan Pengendalian Proses (MP3), Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung.

Daftar Notasi

a.u.	= arbitrary units
AI ₀	= angka iodin dari bahan baku (asam oleat) [mg I ₂ /100 g sampel]
AI _f	= angka iodin setelah reaksi [mg I ₂ /100 g sampel]
C ₃ H ₈ O ₃	= gliserol
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	= nikel (II) nitrat heksahidrat
SnCl ₂ ·2H ₂ O	= timah (II) Klorida Dihidrat
JCPDS	= <i>Joint Committee on Powder Diffraction Standards</i>

Daftar Pustaka

- Al Alwan, B., Salley, S. O., & Ng, K. Y. S. (2015). Biofuels production from hydrothermal decarboxylation of oleic acid and soybean oil over Ni-based transition metal carbides supported on Al-SBA-15. *Applied Catalysis A: General*, 498, 32–40. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2015.03.012>

- Aurélio, C., Crisóstomo, B., Almeida, S. S., & Soares, R. R. (2021). Towards triglycerides-based biorefineries: Hydrolysis-reforming-hydrogenation in one-pot over Ni/ γ -Al₂O₃ based catalysts. *Catalysis Today*, 367, 124–136. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2020.07.020>
- Bion, N., & Duprez, D. (2016). Water splitting as a tool for obtaining insight into metal–support interactions in catalysis. *Comptes Rendus Chimie*, 19(10), 1326–1336. <https://doi.org/10.1016/J.CRCL.2015.11.020>
- Costa, C. Z., Sousa-Aguiar, E. F., Couto, M. A. P. G., & Filho, J. F. S. de C. (2020). Hydrothermal Treatment of Vegetable Oils and Fats Aiming at Yielding Hydrocarbons: A Review. *Catalysts* 2020, Vol. 10, Page 843, 10(8), 843. <https://doi.org/10.3390/CATAL10080843>
- Díaz, G. C., Tapanes, N. de la C. O., Câmara, L. D. T., & Aranda, D. A. G. (2014). Glycerol conversion in the experimental study of catalytic hydrolysis of triglycerides for fatty acids production using Ni or Pd on Al₂O₃ or SiO₂. *Renewable Energy*, 64, 113–122. <https://doi.org/10.1016/J.RENENE.2013.11.006>
- Domínguez-Barroso, V., Herrera, C., Larrubia, M. Á., & Alemany, L. J. (2019). Coupling of glycerol-APR and in situ hydrodeoxygenation of fatty acid to produce hydrocarbons. *Fuel Processing Technology*, 190, 21–28. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2019.03.011>
- Domínguez-Barroso, M. V., Herrera, C., Larrubia, M. A., & Alemany, L. J. (2016). Diesel oil-like hydrocarbon production from vegetable oil in a single process over Pt-Ni/Al₂O₃ and Pd/C combined catalysts. *Fuel Processing Technology*, 148, 110–116. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2016.02.032>
- Hollak, S. A. W., Ariëns, M. A., De Jong, K. P., & Van Es, D. S. (2014). Hydrothermal Deoxygenation of Triglycerides over Pd/C aided by In Situ Hydrogen Production from Glycerol Reforming. *ChemSusChem*, 7(4), 1057–1062. <https://doi.org/10.1002/CSSC.201301145>
- Hossain, M. Z., Chowdhury, M. B. I., Jhwar, A. K., Xu, W. Z., Biesinger, M. C., & Charpentier, P. A. (2018). Continuous Hydrothermal Decarboxylation of Fatty Acids and Their Derivatives into Liquid Hydrocarbons Using Mo/Al₂O₃ Catalyst. *ACS Omega*, 3(6), 7046–7060. https://doi.org/10.1021/ACSOMEGA.8B00562/ASSET/IMAGES/MEDIUM/AO-2018-00562E_M002.GIF
- Kim, J. K. (2019). PEG-assisted Sol-gel Synthesis of Compact Nickel Oxide Hole-Selective Layer with Modified Interfacial Properties for Organic Solar Cells. *Polymers* 2019, Vol. 11, Page 120, 11(1), 120. <https://doi.org/10.3390/POLYM11010120>
- Miao, C., Marin-Flores, O., Davidson, S. D., Li, T., Dong, T., Gao, D., Wang, Y., Garcia-Pérez, M., & Chen, S. (2016). Hydrothermal catalytic deoxygenation of palmitic acid over nickel catalyst. *Fuel*, 166, 302–308. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.10.120>
- Rodiansono, R., Astuti, M. D., Ghofur, A., & Sembiring, K. C. (2015). Catalytic Hydrogenation of Levulinic Acid in Water into γ -Valerolactone over Bulk Structure of Inexpensive Intermetallic Ni-Sn Alloy Catalysts. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 10(2), 192–200. <https://doi.org/10.9767/BCREC.10.2.8284.192-200>
- Yao, X., Strathmann, T. J., Li, Y., Cronmiller, L. E., Ma, H., & Zhang, J. (2021). Catalytic hydrothermal deoxygenation of lipids and fatty acids to diesel-like hydrocarbons: a review. *Green Chemistry*, 23(3), 1114–1129. <https://doi.org/10.1039/D0GC03707A>
- Yeh, T. M., Hockstad, R. L., Linic, S., & Savage, P. E. (2015). Hydrothermal decarboxylation of unsaturated fatty acids over PtSn_x/C catalysts. *Fuel*, 156, 219–224. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2015.04.039>
- Zulkepli, S., Juan, J. C., Lee, H. V., Rahman, N. S. A., Show, P. L., & Ng, E. P. (2018). Modified mesoporous HMS supported Ni for deoxygenation of triolein into hydrocarbon-biofuel production. *Energy Conversion and Management*, 165, 495–508. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2018.03.087>