



Efek Temperatur, Tekanan dan Waktu Reaksi pada Hidrogenasi Asam Heksadekanoat Menjadi 1-Eksadekanol Menggunakan Katalis Ru-Sn(3,0)/C

Nor Ain^a, Rodiansono^{a,*}, Kamilia Mustikasari^a

^a Program Studi Kimia, Universitas Lambung Mangkurat. Jl. A. Yani Km 36.0 Banjarbaru Kalimantan Selatan 70714, Indonesia

* Corresponding author: rodiansono@ulm.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.4.112-122>

Article Info

Article history:

Received: 11 March 2019

Revised: 2 May 2019

Accepted: 16 May 2019

Online: 31 July 2019

Keywords:

Ru-Sn(3.0)/C catalyst;
 selective hydrogenation;
 hexadecanoic acid; 1-
 hexadecanol; ethyl
 hexadecanoate

Kata Kunci:

katalis Ru-Sn(3,0)/C;
 hidrogenasi selektif; asam
 heksadekanoat; 1-
 heksadekanol; etil
 heksadekanoat

Abstract

Title: Effect of Temperature, Pressure, and Reaction Time on Hydrogenation of Hexadecanoic Acid to 1-Hexadecanol Using a Ru-Sn(3.0)/C Catalyst

Effect of temperature, initial H₂ pressure, and reaction time on the selective hydrogenation of hexadecanoate acid to 1-hexadecanol over bimetallic ruthenium-tin supported on carbon (denoted as Ru-Sn(3.0)/C; 3.0 is molar ratio Ru/Sn) has been systematically investigated. Ru-Sn(3.0)/C catalyst was synthesized using a simple hydrothermal method at temperature of 150°C for 24 h followed by reduction with hydrogen at 400°C and 500°C for 1.5 h. The XRD patterns of reduced Ru-Sn(3.0)/C showed a series diffraction peaks of bimetallic alloy Ru₃Sn₇ at 2θ = 30.0°; 35.0°; and 41.3° which are recognized as (310), (321), and (411) reflection planes present. The N₂-adsorption/desorption profiles confirmed that the catalyst structure was microporous and mesoporous sizes with specific surface area (S_{BET}) of 207 m²/g, pore volume (V_{pBJH}) 0.1015 cm³/g, and pore diameter (d_{pBJH}) 1,21 nm. NH₃-TPD profile shows that the desorption temperature of 157.1°C was a weak acidity (Bronsted acid site) with amount of acid sites was 0.117 mmol/g. Meanwhile, the desorption temperature of 660.3°C was a strong acidity (Lewis acid site) with amount of acid sites was 0.826 mmol/g. The highest conversion of hexadecanoic acid (86.24%) was achieved at reaction temperature 180°C, initial H₂ pressure of 5.0 MPa, a reaction time of 6 h in ethanol solvent and afforded yield of hexadecane (0.15%), 1-hexadecanol (4.27%), and ethyl hexadecanoate (81.82%). At reaction temperature of 150°C, H₂ of 3.0 MPa, and a reaction time of 18 h, 73.27% of hexadecanoic acid was converted to 1-hexadecanol (0.24%) and ethyl hexadecanoate (73,03%).

Abstrak

Efek temperatur, tekanan awal hidrogen, dan waktu reaksi pada hidrogenasi selektif asam heksadekanoat menjadi 1-heksadekanol menggunakan katalis dua logam rutenium-timah terembankan pada karbon (Ru-Sn(3,0)/C; 3,0 adalah rasio mol Ru terhadap Sn awal) telah dipelajari secara sistematis. Katalis Ru-Sn(3,0)/C telah dibuat dengan metode hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam dilanjutkan reduksi dengan gas hidrogen (H₂) pada temperatur 400°C dan 500°C selama 1,5 jam. Hasil analisis menggunakan difraksi sinar-X (XRD) menunjukkan bahwa terdapat puncak spesifik untuk alloy dua logam Ru₃Sn₇ pada sudut 2θ = 30,0°; 35,0°; dan 41,3° dengan jarak basal berturut-turut (310), (321), dan (411). Profil adsorpsi-desorpsi gas N₂ (BET) menunjukkan bahwa katalis Ru-Sn(3,0)/C memiliki struktur mikropori dan mesopori dengan luas permukaan spesifik (S_{BET}) sebesar 207 m²/g, volume pori (V_{pBJH}) 0,1015 cm³/g, dan diameter pori (d_{pBJH}) 1,21 nm. Profil TPD-NH₃ menunjukkan bahwa temperatur desorpsi 157,1°C memiliki tingkat keasaman lemah (situs asam Bronsted) dengan jumlah situs asam katalis 0,117 mmol/g dan temperatur desorpsi 660,3°C

memiliki tingkat keasaman tinggi (situs asam Lewis) dengan jumlah situs asam katalis 0,826 mmol/g. Reaksi hidrogenasi asam heksadekanat (AH) menggunakan katalis Ru-Sn(3,0)/C dalam pelarut etanol (5 mL), temperatur 180°C, tekanan 5,0 MPa selama 6 jam. Konversi AH yang diperoleh sebesar 86,24% dan produk reaksi 1-heksadekanol (4,27% yield), heksadekana (0,15% yield), etil heksadekanat (81,82% yield). Pada temperatur 150°C dan tekanan gas H₂ 3,0 MPa selama 18 jam diperoleh konversi sebesar 73,27% dan produk reaksi 1-heksadekanol (0,24% yield), serta etil heksadekanat (73,03% yield).

1. Pendahuluan

Asam heksadekanat merupakan asam lemak jenuh yang terdapat pada kelapa sawit, biji-bijian, dan buah kelapa dalam bentuk asam lemak bebas maupun trigliserida. Minyak kelapa sawit merupakan sumber asam heksadekanat terbesar (48,0%), yang mana sangat potensial untuk diubah menjadi lemak alkohol melalui proses reaksi katalitik menggunakan katalis homogen maupun heterogen. Lemak alkohol secara luas digunakan sebagai zat antara dalam produk wewangian, farmasi, deterjen, pengemulsi, dan pelumas, serta merupakan komponen terpenting dalam produksi makanan dan kosmetik [1].

Hidrogenasi asam heksadekanat dan esternya (metil ester heksadekanat) menjadi lemak alkohol telah banyak diteliti. Reaksi tersebut menggunakan katalis heterogen logam mulia (Ru, Pt, Rh, Ir, Pd) yang memiliki aktivitas katalitik dan selektivitas produknya tinggi [2]. Katalis logam mulia biasanya ditambahkan logam kedua untuk meningkatkan kinerjanya berupa Sn atau perpaduan antara logam-logam mulia tersebut, seperti Ru-Sn [3], Rh-Sn [4], Pt-Re [5], Ni-Sn [6], Ru-Y [7], dan Re-Ru [8]. Penggunaan katalis dua logam menunjukkan aktivitas katalitik yang lebih baik dibandingkan katalis logam tunggal dalam menghasilkan produk lemak alkohol [9]. Sistem katalis dua logam Ru-Sn pada umumnya memiliki aktifitas yang lebih besar terhadap ikatan C=O dalam senyawa asam lemak sehingga menghasilkan produk lemak alkohol yang tinggi. Pengaruh adanya logam Sn dalam bentuk spesies Snⁿ⁺ sebagai promotor mampu mengaktifkan ikatan C=O melalui interaksi ion Snⁿ⁺ dan oksigen pada gugus karbonil [10]. Selain itu, katalis dua logam biasanya diimbangkan pada padatan pengemban seperti Al₂O₃, TiO₂, atau karbon aktif yang dapat meningkatkan dispersi, aktivitas dan stabilitas katalis [2]. Pengemban yang berupa karbon dan TiO₂ disukai oleh spesies logam Sn, sedangkan pengemban oksida seperti Al₂O₃ disukai oleh spesies kation Sn²⁺/Sn⁴⁺ [1]. Beberapa keunggulan karbon sebagai pengemban katalis heterogen dalam reaksi hidrogenasi yakni luas permukaannya besar, relatif tidak ikut bereaksi, stabil di atas 700°C, memiliki ketahanan terhadap asam [11].

Selain penggunaan katalis dua logam, pelarut yang digunakan juga berpengaruh terhadap efektivitas reaksi hidrogenasi. Sebagai contoh hidrogenasi asam heksadekanat menjadi lemak alkohol telah dilaporkan menggunakan katalis Ru-Sn/Al₂O₃ tanpa pelarut, temperatur 250°C, dan tekanan gas H₂ 8,0 MPa selama 20 jam menghasilkan konversi 82,2% dan yield 75,3% [3]. Hidrogenasi metil heksadekanat menjadi 1-

heksadekanol telah dilaporkan menggunakan katalis Ru-Y/TiO₂ dalam pelarut sikloheksana, temperatur 240°C, dan tekanan gas H₂ 5,0 MPa selama 10 jam menghasilkan konversi 93,4% dan selektivitas 99,0% [7]. Hidrogenasi asam heksadekanat menjadi heksadekanol telah dilaporkan menggunakan katalis Ru-Zn/C dalam pelarut air, temperatur 300°C selama 1 jam didapatkan yield sebesar 7,2% [12]. Hidrogenasi asam heksadekanat menjadi alkohol telah dilaporkan menggunakan Ru₃Sn₇/SiO₂ dalam pelarut dodekana, temperatur 240°C, dan tekanan gas H₂ 4,0 MPa selama 4 jam menghasilkan konversi 99,0% dan selektivitas 99,7% [13].

Di antara katalis dua logam yang telah dilaporkan peneliti sebelumnya, katalis dua logam Ru-Sn memiliki aktivitas katalitik hidrogenasi dan selektivitas produk yang tinggi [13]. Berdasarkan uraian di atas katalis Ru-Sn/C diduga mampu bekerja pada rentang temperatur, tekanan, dan waktu yang lebih rendah serta menghasilkan selektivitas yang tinggi. Penggunaan pelarut etanol akan bisa membuat situs aktif katalis bekerja dengan baik serta adsorpsi H₂ oleh substrat [14, 15]. Pada penelitian ini akan dilakukan pembuatan katalis Ru-Sn(3,0)/C dengan metode hidrotermal dan dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X (XRD), analisis adsorpsi-desorpsi gas N₂ metode Brunauer-Emmett-Teller (BET), metode Barret-Joyner-Halenda (BJH), metode perbandingan t-Plot dan α_s -Plot, serta desorpsi temperatur program amonia (TPD-NH₃). Selanjutnya untuk mengetahui kinerja katalis yang terbentuk, dilakukan reaksi katalitik pada hidrogenasi asam heksadekanat menjadi 1-heksadekanol dengan variasi temperatur: (120–180°C), tekanan gas H₂: (1,0–4,0 MPa), waktu: (1–18 jam), dan pelarut. Efek variasi temperatur, tekanan, dan waktu diperkirakan dapat mempengaruhi konversi hidrogenasi asam heksadekanat dan yield terhadap produk 1-heksadekanol. Hasil hidrogenasi akan dianalisis menggunakan kromatografi gas (KG).

2. Metode Penelitian

2.1. Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah peralatan gelas standar laboratorium (Pyrex), indikator pH universal, neraca analitik KERN, pelat panas dengan pengaduk magnet Thermo SCIENTIFIC, reaktor stainless steel dengan teflon autoklaf, reaktor batch TAIATSU Techno JAPAN dengan gelas kaca, penangas minyak silikon yang dilengkapi dengan kontrol temperatur tipe TC-1N AS ONE, sentrifugasi Thermo SCIENTIFIC, pompa vakum, oven Memmert Germany, Mac Science M18XHF, Belsorp Max (BEL Japan), BELCAT-M (BEL Japan), KG

Perkin Elmer *AutoSystem XL*, dan GCMS-QP2010S SHIMADZU.

2.2. Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah RuCl_3 (Tokyo Chemical Industry, 99,0%), $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99,0%), karbon aktif ($S_{\text{BET}} = 815 \text{ m}^2/\text{g}$), 2-propanol (Merck), etanol (Merck, 96,0%), etilena glikol (Merck, 99,5%), NaBH_4 (Tokyo Chemical Industry, 95,0%), NaOH (Merck, 99,0%), gas H_2 (99,99%), gas N_2 (99,99%), asam heksadekanoat (Tokyo Chemical Industry, 97,0%), 1,6-heksanadiol (Tokyo Chemical Industry, 97,0%), minyak silikon, dan akuades.

2.3. Metode

2.3.1. Sintesis Ru-Sn(3,0)/C

Tipikal prosedur sintesis dilakukan dengan metode reduksi dalam kondisi hidrotermal (3,0 adalah rasio mol Ru/Sn). RuCl_3 0,0821 g dilarutkan dalam 5 mL akuades dan $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,1225 g dilarutkan dalam 20 mL etanol dan 10 mL etilena glikol pada temperatur kamar. Selanjutnya kedua larutan dicampurkan pada temperatur kamar, ditambahkan 1,05 g karbon aktif sebagai pengemban, 15 mL etilena glikol, dan 0,3852 g NaBH_4 sebagai agen pereduksi. Campuran tersebut diaduk dengan pengaduk magnet pada temperatur 50°C selama 12 jam. Selanjutnya pH campuran disesuaikan menjadi 12 melalui penambahan NaOH 3,1 M secara bertahap. Campuran tersebut dimasukkan ke dalam teflon autoklaf untuk reaksi hidrotermal pada temperatur 150°C selama 24 jam. Hasilnya disaring, dicuci dengan air distilasi, dan dikeringkan dalam vakum selama satu malam. Katalis Ru-Sn(3,0)/C yang dihasilkan dilakukan pra-perawatan pada temperatur 200°C selama 1 jam kondisi atmosfer O_2 bertujuan untuk menghilangkan pengotor yang mungkin ada. Katalis yang didapatkan kemudian di bagi dua dan direduksi dengan tekanan gas H_2 0,6 MPa pada temperatur 400°C dan 500°C selama 1,5 jam masing-masing [6].

2.3.2. Karakterisasi Katalis.

Karakterisasi difraksi sinar-X (XRD) menggunakan instrumen *Mac Science M18XHF* yang dilengkapi dengan monokromatik $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 0,15418 \text{ nm}$) yang dioperasikan pada tegangan 40 kV, kuat arus 200 mA, langkah perubahan sudut sebesar $0,02^\circ$ serta laju pemindaian $4^\circ/\text{min}$ ($\alpha_1 = 0,154057 \text{ nm}$ dan $\alpha_2 = 0,154433 \text{ nm}$) [16]. Luas permukaan spesifik *Brunauer-Emmet-Teller* (S_{BET}), volume pori (V_{pBH}), dan distribusi pori (dp_{BH}) dikarakterisasi adsorpsi desorpsi gas N_2 menggunakan instrumen *Belsorp Max* (BEL Japan) secara adsorpsi fisika pada temperatur -196°C . Sampel sebanyak 0,01 g dipanaskan pada kondisi vakum dengan temperatur 200°C selama 2 jam untuk menghilangkan gas yang teradsorpsi secara fisis [16]. Desorpsi temperatur terprogram amonia (TPD- NH_3) menggunakan instrumen BELCAT-M (BEL Japan) dengan gas NH_3 sebagai adsorbat. Sampel dipanaskan pada kondisi vakum dengan temperatur 100–200°C selama 2 jam untuk menghilangkan gas yang teradsorpsi secara fisis, temperatur kemudian dijaga konstan pada 200°C selama 2 jam sambil dialiri gas He. Gas NH_3 (80% gas NH_3 dan

20% gas He) dimasukkan pada temperatur 100°C selama 30 menit, kemudian dibilas dengan gas He juga selama 30 menit. untuk menghilangkan gas NH_3 yang teradsorpsi secara fisis. Terakhir, desorpsi amonia pada temperatur terprogram dilakukan pada 100–800°C dan jumlah gas NH_3 yang terdesorpsi dianalisis menggunakan detektor konduktivitas termal (*Thermal Conductivity Detector*, TCD) [16].

2.3.3. Reaksi Katalitik

Asam heksadekanoat 0,5 g dan 5 mL etanol sebagai pelarut dimasukkan ke dalam gelas kaca lalu diaduk dengan pengaduk magnet sampai terlarut sempurna. Katalis Ru-Sn(3,0)/C 0,05 g dan 0,05 g 1,6-heksanadiol sebagai standar internal ditambahkan dan diaduk. Campuran dimasukkan ke dalam reaktor *batch* (TAIATSU Techno JAPAN) dan dimurnikan dengan mengalirkan gas H_2 1,0 MPa sebanyak 10 kali, kemudian diberi tekanan gas H_2 sebesar 5,0 MPa pada temperatur ruang. Reaktor dipasang pada penangas minyak silikon dan temperatur dinaikkan dengan variasi 120; 130; 140; 150; 160; 170; dan 180°C selama 6 jam. Selain itu dikerjakan pula untuk variasi tekanan gas H_2 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; dan 4,0 MPa dengan temperatur 150°C selama 6 jam. Variasi waktu, yaitu 1; 6; 12; dan 18 jam dengan temperatur 150°C dan tekanan gas H_2 3,0 MPa. Variasi pelarut berupa etanol (5 mL), etanol:air (4 mL:1 mL), 2-propanol (5 mL), 2-propanol:air (4 mL:1 mL), dan air (5 mL) dengan tekanan gas H_2 5,0 MPa dan temperatur 160°C selama 6 jam. Pengadukan diatur pada 500 rpm. Setelah selesai reaktor didinginkan sampai temperatur ruang, kemudian gas H_2 dikeluarkan dari reaktor, hasilnya disentrifugasi (~5000 rpm selama 5 menit) dan siap dianalisis (0,5 μL) menggunakan kromatografi gas.

2.3.4. Analisis Produk

Analisis KG menggunakan Perkin Elmer *AutoSystem XL* yang dilengkapi dengan detektor ionisasi nyala (*Flame-Ionization Detector-FID*), kolom kapiler Restek (0,32 mm ID \times 30 m \times 1,8 μm df), gas pembawa N_2 sebesar 14,0 psi pada kecepatan alir 14,4 mL/min dan split rasio 50:1. Temperatur injektor 250°C dan detektor 250°C dengan alir udara 450 mL/min serta alir gas H_2 45 mL/min. Temperatur oven diatur dari 80°C sampai 240°C dengan 80°C selama 3 min, kecepatan 5°C/min ke 160°C (dibiarkan 5 min), dan kecepatan 15°C/min ke 240°C (dibiarkan 10 min), total waktu tempuh 39,33 min. Semprit sebagai alat injeksi sampel dicuci dengan etanol sebanyak 40 kali sebelum dan sesudah digunakan. Banyaknya sampel yang diinjeksikan ke KG adalah 0,5 μL .

Analit autentik berupa heksadekana, 1-heksadekanol, standar internal 1,6-heksanadiol, dan reaktan asam heksadekanoat masing-masing dilarutkan dalam pelarut etanol. selanjutnya dianalisis dengan KG pada kondisi pengukuran yang sama. Hal ini agar didapatkan data difraktogram masing-masing analit autentik yang nantinya akan dibandingkan dengan data difraktogram hasil hidrogenasi. Perhitungan konversi reaktan asam heksadekanoat dan *yield* produk dilakukan dengan metode standar internal.

$$\text{Konversi} = \frac{A_0 - A_1}{A_0} \times 100\%$$

$$\text{Yield} = \frac{\text{mol Produk}}{A_0} \times \text{konversi}$$

keterangan:

A₀: mol awal reaktan asam heksadekanat

A₁: mol sisa reaktan asam heksadekanat (hasil perhitungan dari rasio luas area reaktan dan standar pada analisis KG yang dikali slope dari kurva standar dan dikali mol awal standar)

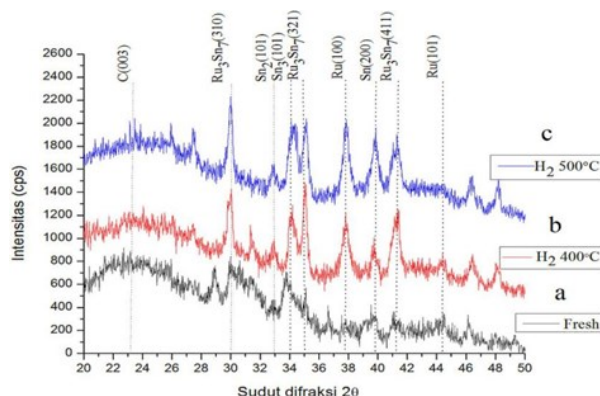
2.3.5. Pembuatan Kurva Standar

Metode standar internal digunakan untuk analisis kuantitatif produk hidrogenasi asam heksadekanat dalam pelarut etanol. Kurva standar yang dibuat berupa analit standar internal 1,6-heksanadiol dengan asam heksadekanat sebanyak 4 buah dengan variasi (0,000235:0,000235), (0,000235:0,000470), (0,000235:0,000705), dan (0,000235: 0,000940), (dalam satuan mol) dilarutkan dalam 3 mL etanol. Juga, standar internal 1,6-heksanadiol dengan heksadekanat sebanyak 3 buah dengan variasi (0,000279:0,000277), (0,000279:0,000552), dan (0,000279:0,000828), dalam satuan mol) dilarutkan dalam 3 mL etanol. Standar internal 1,6-heksanadiol dengan 1-heksadekanol sebanyak 3 buah dengan variasi (0,000277:0,000276), (0,000277:0,000552), dan (0,000277:0,000827), dalam satuan mol) dilarutkan dalam 3 mL etanol. Kemudian 0,5 µL sampel tersebut diinjeksikan ke KG pada kondisi pengukuran yang sama seperti analisis hasil hidrogenasi. Kemudian dicatat luas areanya untuk pembuatan kurva standar masing-masing campuran sehingga didapatkan nilai kemiringan sebagai faktor pengali.

3. Hasil dan Pembahasan

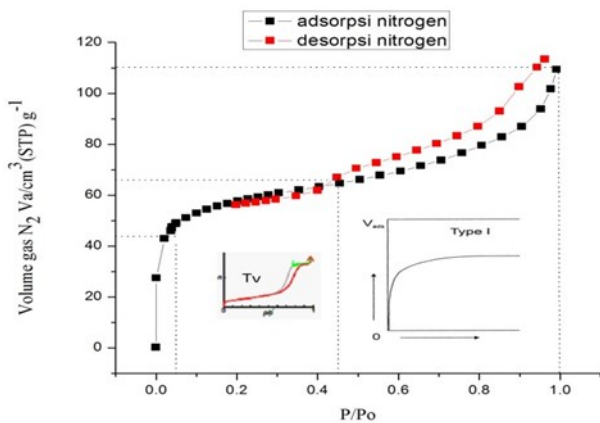
3.1. Karakterisasi Katalis Ru-Sn(3,0)/C

Gambar 1 menunjukkan difraksi sinar-X (XRD) dari katalis Ru-Sn(3,0)/C sebelum dan sesudah reduksi dengan gas H₂. Karbon aktif (C) muncul di sudut 2θ = 23,3° untuk jarak basal (003) (JCPDS No. 00-026-1079). Puncak spesifik alloy dua logam Ru₃Sn₇ dapat dilihat pada sudut 2θ = 30,0°(310); 35,0°(321); dan 41,3°(411) (JCPDS No. 26-0504). Logam tunggal Ru terlihat pada sudut 2θ = 37,8°(100) dan 44,4°(101) (JCPDS No. 65-1863), logam Sn di sudut 2θ = 39,7°(200) dan 46,4°(311) (JCPDS No. 05-390), logam Sn₂ di sudut 2θ = 32,9°(101) (JCPDS No. 04-673), dan logam Sn₃ di sudut 2θ = 34,2°(101) (JCPDS No. 18-1380).



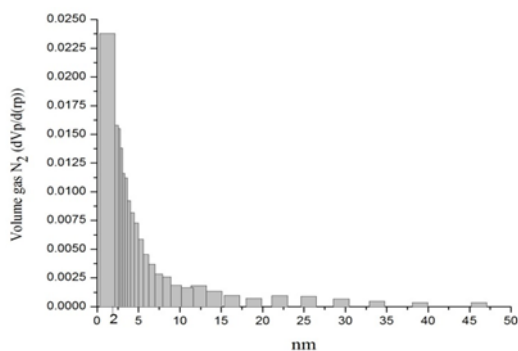
Gambar 1. Pola XRD katalis Ru-Sn(3,0)/C (a) sebelum direduksi dan setelah direduksi gas H₂ pada temperatur (b) 400°C, dan (c) 500°C

Adsorpsi dan desorpsi gas N₂ metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan spesifik dan struktur pori suatu padatan katalis. Data luas permukaan spesifik dan struktur pori suatu padatan katalis dapat menunjukkan kinerja dan stabilitas suatu katalis. Gambar 2 menunjukkan bahwa gas N₂ teradsorpsi sangat banyak pada tekanan (P/P₀=0,0-0,05), hasil terlihat dari grafik yang naik dengan tajam dan cepat. Kemudian pada tekanan (P/P₀=0,05-0,45) gas yang teradsorpsi tidak terlalu banyak, grafik isoterm pun naik dengan perlahan, yang mana menunjukkan bahwa telah terbentuk lapisan tunggal. Pada tekanan (P/P₀=0,45-1,0) gas teradsorpsi semakin banyak, grafik isoterm pun naik dengan cepat, yang mana menunjukkan telah terbentuk lapisan yang berlapis-lapis. Data tersebut sesuai dengan grafik isoterm Brunauer tipe I, yaitu jenis adsorpsi dari padatan yang memiliki struktur mikropori (<2 nm). Besarnya gas yang teradsorpsi oleh padatan katalis ini mengindikasikan bahwa material yang berstruktur mikropori memiliki luas permukaan yang tinggi. Pada proses desorpsi gas N₂, grafik isotermal menunjukkan terbentuknya diagram-histeresis, yang mana jumlah gas N₂ terdesorpsi tidak sama dengan jumlah gas N₂ yang teradsorpsi dikarenakan kondensasi kapiler padatan. Hal tersebut sesuai dengan grafik isoterm Brunauer tipe IV yang menunjukkan katalis memiliki struktur mesopori (2-50 nm) [17]. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) pori katalis Ru-Sn(3,0)/C yang diperoleh sebesar 207 m²/g. Apabila dibandingkan dengan luas permukaan spesifik (S_{BET}) pori karbon aktif yang awalnya sebesar 815 m²/g, maka terlihat bahwa S_{BET} pori katalis Ru-Sn(3,0)/C jauh lebih kecil. Adanya penurunan nilai S_{BET} pori katalis dapat mempengaruhi kemampuan adsorpsi gas oleh katalis dan dapat mempengaruhi kinerjanya dalam proses reaksi hidrogenasi untuk mengubah reaktan menjadi produk utama yang diharapkan berupa 1-heksadekanol.



Gambar 2. Grafik isotherm adsorpsi-desorpsi gas N₂ metode BET katalis Ru-Sn(3,0)/C

Pembuktian mengenai adanya mesopori dapat digunakan metode *Barret-Joyner-Halenda* (BJH). Metode ini dapat menunjukkan distribusi ukuran, volume, dan diameter pori katalis. Berdasarkan data distribusi pori pada Gambar 3, katalis yang terdistribusi memiliki struktur mikropori berukuran kurang dari 2 nm dan mesopori sekitar 2–46 nm.



Gambar 3. Grafik distribusi ukuran pori metode BJH katalis Ru-Sn(3,0)/C

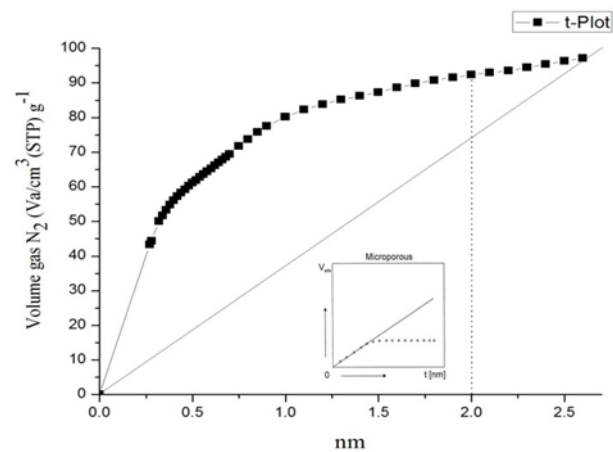
Berdasarkan luas area adsorpsi gas N₂ didapatkan bagian katalis yang berstruktur mikropori (<2 nm) dan mesopori (2–46 nm) seperti yang terdapat pada Tabel 1. Hal tersebut menunjukkan bahwa katalis Ru-Sn(3,0)/C yang berhasil disintesis memiliki struktur mesopori sedikit lebih banyak dibandingkan struktur mikropori dilihat dari adsorpsi gas N₂ [17]. Banyaknya persebaran katalis yang berstruktur mesopori mempengaruhi kemampuan katalis dalam mengadsorpsi dan mendesorpsi gas yang melewati katalis menjadi kurang mampu. Hal ini yang kemudian memperkuat bukti menurunnya nilai (S_{BET}) pori katalis Ru-Sn(3,0)/C yang diperoleh.

Tabel 1. Analisis permukaan dan pori sampel katalis Ru-Sn(3,0)/C metode BJH

| Volume Pori (V _p) (cm ³ /g) | Diameter Pori (d _p) (nm) | Jumlah Mikropori (%) | Jumlah Mesopori (%) |
|--|--------------------------------------|----------------------|---------------------|
| 0,1015 | 1,21 | 43,0 | 57,0% |

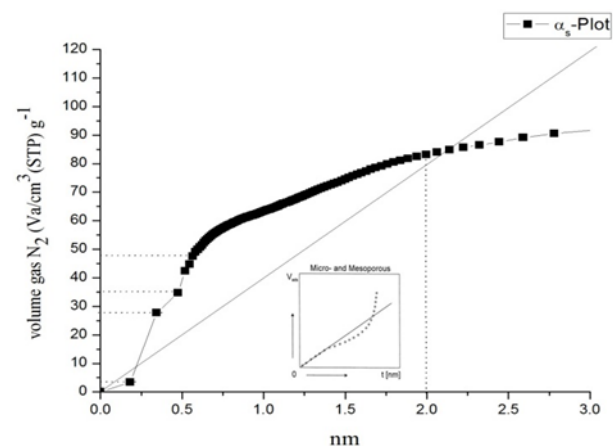
Ditentukan melalui adsorpsi gas N₂ pada 77 K berdasarkan persamaan Kelvin dan faktor koreksi dari ketebalan statistik berlapis-lapis.

Analisis yang dapat dilakukan selanjutnya untuk perkiraan struktur katalis dan menunjukkan kemampuan adsorpsi katalis berdasarkan ukurannya adalah dengan metode perbandingan t-Plot dan α_s-Plot. Berdasarkan metode tersebut dapat diketahui luas permukaan mikropori, mesopori, dan volume mikropori katalis. Pada Gambar 4 menunjukkan grafik t-Plot menuju ke arah kanan (horizontal). Berdasarkan referensi grafik t-plot yang ada penggambaran grafik seperti ini menunjukkan katalis memiliki struktur mikropori (<2 nm) dan mengadsorpsi banyak gas N₂ dilihat dari kerapatan titik-titik adsorpsinya [17]. Namun, grafik tersebut juga menunjukkan gas N₂ teradsorpsi oleh katalis yang berukuran mesopori (>2 nm), sehingga untuk lebih jelasnya grafik ini kemudian dibandingkan dengan grafik pada α_s-Plot (Gambar 5).



Gambar 4. Grafik t-Plot katalis Ru-Sn(3,0)/C

Grafik α_s-Plot yang di perlihatkan pada Gambar 5 menuju ke arah kanan lurus di awal lalu naik ke atas sampai volume pori (V_p) sekitar 29 cm³/g. Grafik lalu bergerak ke arah kanan (V_p~35 cm³/g) dan naik lagi ke atas (V_p~48 cm³/g), setelahnya grafik bergerak lurus ke arah kanan. Berdasarkan referensi grafik t-plot penggambaran grafik seperti ini menunjukkan katalis memiliki perpaduan struktur antara mikropori (garis horizontal) dan mesopori (garis vertikal) [17].



Gambar 5. Grafik α_s-Plot katalis Ru-Sn(3,0)/C

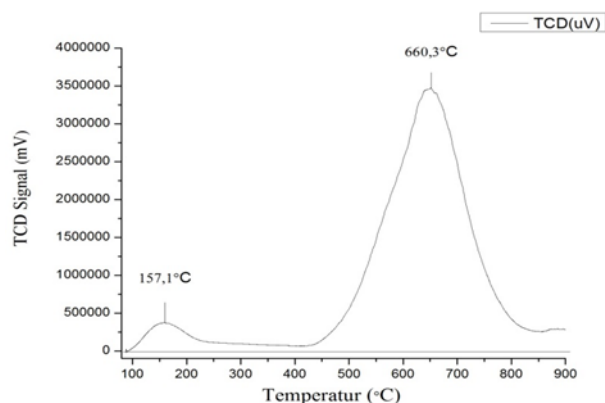
Berdasarkan perbandingan kedua grafik t-Plot dan α_s -Plot menunjukkan bahwa katalis yang berstruktur mikropori memiliki kemampuan adsorpsi yang lebih besar dibandingkan struktur mesopori. Hal tersebut dikarenakan katalis yang berstruktur mikropori memiliki luas permukaan yang lebih besar dibandingkan struktur mesopori, terlihat dari titik-titik adsorpsi yang sangat rapat di ukuran (<2 nm). Titik-titik adsorpsi yang sangat rapat menunjukkan bahwa katalis yang berstruktur mikropori mampu menyerap banyak gas. Berdasarkan hal tersebut juga, menunjukkan bahwa metode hidrotermal yang digunakan untuk sintesis katalis Ru-Sn(3,0)/C telah berhasil mendapatkan katalis berstruktur mikropori yang diharapkan dan memiliki kemampuan adsorpsi yang besar. Analisis permukaan dan pori sampel katalis Ru-Sn(3,0)/C metode t-Plot dan α_s -Plot ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Analisis permukaan dan pori sampel katalis Ru-Sn(3,0)/C metode t-Plot dan α_s -Plot

| Metode t-Plot ^a | | | Metode α_s -Plot ^a | | |
|---|---------------------------------------|--|---|---------------------------------------|--|
| Luas Area Mikropori (m ² /g) | Volume Mikropori (cm ³ /g) | Luas Area Mesopori (m ² /g) | Luas Area Mikropori (m ² /g) | Volume Mikropori (cm ³ /g) | Luas Area Mesopori (m ² /g) |
| 247,19 | 0,1177 | 12,552 | 51,771 | 0,1514 | 1,9205 |

^a Ditentukan melalui adsorpsi gas N₂ pada 77 K.

Analisis desorpsi temperatur program amonia (TPD-NH₃) untuk mendapatkan data tingkat keasaman dan jumlah situs asam katalis. Data tersebut merupakan parameter penting yang dapat memberikan gambaran pengaruh pada kemampuan katalis dalam proses hidrogenasi ikatan C=O. Jumlah situs asam katalis dapat ditentukan dari jumlah molekul gas NH₃ yang terdesorpsi di situs asam. Semakin banyak gas NH₃ yang terdesorpsi oleh katalis maka semakin kuat pula keasaman katalis dan kereaktifan katalis menjadi tinggi. Temperatur puncak menunjukkan kekuatan asam dan situs asam. Puncak desorpsi pada rentang temperatur 150-300°C merupakan sifat untuk desorpsi gas NH₃ dari distribusi situs asam dengan tingkatan keasaman lemah, 300-650°C untuk tingkatan keasaman sedang, dan >650°C untuk tingkatan keasaman kuat [18].



Gambar 6. Pola TPD-NH₃ katalis Ru-Sn(3,0)/C

Pola TPD-NH₃ pada Gambar 6 tersebut menunjukkan terdapat dua buah puncak desorpsi, yaitu pada temperatur 157,1°C menunjukkan tingkat keasaman yang

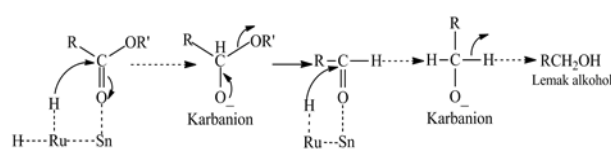
lemah berupa molekul Ru/C [19] sebagai situs asam Bronsted [20], sedangkan temperatur 660,3°C menunjukkan tingkat keasaman yang kuat berupa molekul Ru-Sn/C sebagai situs asam Lewis [20], seperti yang ditunjukkan pada Tabel 3.

Tabel 3. Analisis keasaman katalis Ru-Sn(3,0)/C

| Temperatur Desorpsi (°C) | Kekuatan situs asam (mmol/g) | | | Total Jumlah Situs asam (mmol/g) |
|--------------------------|------------------------------|--------|-------|----------------------------------|
| | Lemah | Sedang | Kuat | |
| 157,1 | 0,117 | - | - | 0,943 |
| 660,3 | - | - | 0,826 | |

Diukur berdasarkan desorpsi temperatur program amonia (TPD-NH₃)

Jumlah situs asam Lewis yang ada pada katalis lebih besar dibandingkan dengan jumlah situs asam Bronsted. Hal tersebut karena dipengaruhi oleh adanya logam Sn yang berinteraksi dengan logam Ru. Definisi asam Bronsted adalah asam sebagai donor hidrogen, pada katalis ini situs aktif logam Ru akan mengaktivasi H₂ yang berasal dari tekanan reaksi yang digunakan kemudian mendonorkannya ke substrat. Definisi asam Lewis adalah asam sebagai penerima pasangan elektron, pada katalis ini situs Sn akan menerima pasangan elektron dari oksigen yang berikatan rangkap dua dengan karbon (C=O) pada substrat. Besarnya situs asam Lewis (Sn²⁺/Sn⁴⁺) yang ada pada katalis akan mempengaruhi reaksi katalitik, karena logam Sn memiliki peran penting sebagai promotor dalam mempolarisasi gugus karbonil dari molekul asam (reaksi hidrogenasi) atau ester (reaksi hidrogenolisis) yang memudahkan transfer hidrogen dari situs Ru-H. Pada tahapan ini terbentuk ion karbanion yang tidak stabil dan diikuti eliminasi gugus OR' menghasilkan gugus aldehida. Atom hidrogen yang terikat pada logam Ru dalam katalis kembali ditransferkan ke gugus karbonil, sehingga terbentuk lemak alkohol sebagai produknya seperti yang ditunjukkan pada Gambar 7 [21].



Gambar 7. Kemungkinan interaksi antara katalis dengan gugus karbonil asam lemak dengan situs asam Ru-Sn

3.2. Efek Temperatur Reaksi

Hidrogenasi asam heksadekanoat sangat dipengaruhi oleh temperatur reaksi dengan dugaan konversi meningkat dengan temperatur. Pada penelitian ini pengaruh temperatur terhadap katalitik hidrogenasi dikerjakan dengan rentang 120-180°C seperti ditunjukkan pada Tabel 4. Berdasarkan variasi temperatur yang digunakan tersebut, diperoleh konversi asam heksadekanoat menurun setiap temperatur naik 10°C tetapi konversi menjadi meningkat setiap temperatur naik 20°C dari variasi reaksi entri 1.

Tabel 4. Efek temperatur reaksi menggunakan katalis Ru-Sn(3,0)/C

| Entri | Temperatur (°C) | Konversi ^a (%) | Yield ^a (%) | | |
|-------|------------------|---------------------------|------------------------|-------------|--------------------|
| | | | 1-heksadekanol | Heksadekana | Etil Heksadekanoat |
| 1 | 120 | 47,36 | 0,0 | 0,0 | 47,36 |
| 2 | 130 | 22,39 | 0,0 | 0,0 | 22,39 |
| 3 | 140 | 56,55 | 0,0 | 0,1 | 56,45 |
| 4 | 150 | 43,10 | 0,21 | 0,02 | 42,87 |
| 5 | 160 | 68,13 | 0,64 | 3,25 | 64,24 |
| 6 | 170 | 62,94 | 0,08 | 0,18 | 62,68 |
| 7 | 180 | 86,24 | 4,27 | 0,15 | 81,82 |
| 8 | 180 ^b | 100 | 3,18 | 0,0 | 96,82 |

Kondisi reaksi: katalis (0,05 g), asam heksadekanoat (0,00042 mol), pelarut (5,0 mL), tekanan H₂ awal (5,0 MPa), dan waktu reaksi 6 jam. ^aKonversi dan Yield ditentukan dengan KG menggunakan teknik internal standar. ^bMenggunakan katalis Ru/C

Tabel 4 menunjukkan reaksi entri 1 dan 2 tidak diperoleh yield 1-heksadekanol maupun heksadekana, hanya diperoleh yield etil heksadekanoat. Pada reaksi entri 3 diperoleh yield heksadekana yang merupakan hasil hidrogenasi dari 1-heksadekanol. Reaksi entri 4, 5, 6, dan 7 diperoleh yield 1-heksadekanol dan heksadekana. Asam karboksilat terhidrogenasi menjadi lemak alkohol yang kemudian terhidrogenasi lagi menjadi heksadekana. Selain itu, asam karboksilat mengalami esterifikasi menghasilkan ester, lalu terhidrogenolisis menghasilkan lemak alkohol dan terhidrogenasi lagi menjadi heksadekana (Gambar 8) [22].

Yield 1-heksadekanol dapat diperoleh pada temperatur 150 dan 180°C dengan sedikit yield heksadekana diperoleh. Pada temperatur 160°C yield 1-heksadekanol diperoleh lebih banyak dibandingkan pada temperatur 150°C. Hanya saja pada kondisi temperatur ini yield heksadekana menjadi lebih banyak terbentuk. Pada temperatur 170°C yield 1-heksadekanol dan heksadekana menurun dibandingkan temperatur 160°C. Berdasarkan reaksi dari entri 1-7 pada Tabel 4 (rentang temperatur 120-180°C), kinerja hidrogenasi katalitik terbaik untuk menghasilkan produk 1-heksadekanol terjadi pada reaksi entri 7 temperatur 180°C dengan diperoleh konversi asam heksadekanoat sebesar 86,24%, yield 1-heksadekanol 4,27%, heksadekana 0,15% dan etil heksadekanoat 81,82%. Untuk mengetahui jenis produk ester yang terbentuk dilakukan analisis menggunakan GC-MS dengan perpustakaan Wiley229.LIB (SI: 2, formula: C₁₈H₃₆O₂, CAS: 628-97-7, berat mol: 284, nama pembeding: etil heksadekanoat). Profil GC-MS bisa dilihat Gambar S5 pada suplemen.

Selain itu, untuk melihat pengaruh penambahan logam Sn terhadap kemampuan katalis dalam menghasilkan produk selektif dilakukan pula hidrogenasi menggunakan katalis logam tunggal berpengembangan (Ru/C) dengan kondisi reaksi yang sama. Seperti yang ditunjukkan dalam reaksi entri 8 pada Tabel 4, dengan katalis Ru/C diperoleh konversi reaktan mencapai 100% dengan yield etil heksadekanoat 96,82% dan yield 1-heksadekanol 3,18%. Apabila reaksi entri 8 katalis logam tunggal berpengembangan (Ru/C) dibandingkan dengan

reaksi entri 7 katalis dua logam berpengembangan (Ru-Sn/C), terlihat bahwa penggunaan katalis Ru-Sn/C diperoleh konversi yang lebih rendah (86,24%) dengan yield 1-heksadekanol lebih tinggi (4,27%), sedangkan penggunaan katalis Ru/C diperoleh konversi lebih tinggi (100%) dengan yield 1-heksadekanol lebih rendah (3,18%). Reaksi dengan katalis Ru-Sn/C diperoleh produk heksadekana (yield 0,15%), sedangkan dengan katalis Ru/C tidak diperoleh produk heksadekana. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa penambahan logam kedua (Sn) pada katalis logam berpengembangan dapat mempengaruhi kinerja katalitik dan selektivitas produk menjadi lebih baik.

Penggunaan pelarut alkohol dan temperatur yang tinggi cenderung membuat asam heksadekanoat mudah mengalami esterifikasi dan berlangsung lebih cepat karena itulah yield etil heksadekanoat lebih banyak diperoleh. Etil heksadekanoat dapat terhidrogenolisis menjadi 1-heksadekanol dengan memutus ikatan ester, tetapi pada keadaan ini kondisi reaksi tidak cukup untuk memutus ikatan tersebut. Hidrogenasi etanol dari etil asetat telah dilaporkan menggunakan katalis Rh-Sn/SiO₂ pada temperatur 270°C dan tekanan gas H₂ 5,0 MPa selama 2,2 jam diperoleh selektivitas etanol 97,2% [23]. Berdasarkan data tersebut dapat disimpulkan bahwa reaktan asam heksadekanoat dapat terhidrogenasi menghasilkan produk 1-heksadekanol pada temperatur yang rendah. Namun, diperlukan temperatur yang tinggi untuk dapat menghasilkan produk 1-heksadekanol melalui jalur hidrogenolisis dikarenakan harus memutus ikatan ester yang ada pada.

Jumlah total situs asam yang dimiliki katalis juga merupakan hal penting yang dapat mempengaruhi kecepatan reaksi suatu ester untuk terhidrogenolisis menjadi 1-heksadekanol [24]. Pada penelitian ini diperoleh situs asam Lewis dengan jumlah yang cukup besar. Situs asam berperan sebagai situs adsorpsi dan aktivasi untuk senyawa yang mengandung oksigen (O) yang kemudian akan dihidrogenolisis melalui aktivasi spesies H₂ dari situs logam [25]. Berdasarkan hal tersebut dalam penelitian ini diperoleh yield 1-heksadekanol lebih banyak pada temperatur 180°C dibandingkan pada temperatur lainnya. Pada temperatur 180°C tersebut saat reaktan mengalami esterifikasi sistem juga mengalami hidrogenasi, dimana sisa-sisa reaktan yang tidak/belum berubah menjadi etil heksadekanoat terhidrogenasi menjadi 1-heksadekanol lalu terhidrogenasi lagi menjadi heksadekana. Oleh karena itu pada temperatur 180°C tersebut diperoleh yield heksadekana lebih sedikit dari yield 1-heksadekanol.

3.3. Efek tekanan H₂ awal (MPa)

Hidrogenasi asam heksadekanoat memerlukan gas H₂ untuk mengaktivasi substrat menjadi produk dengan asumsi bahwa kecepatan hidrogenasi dipengaruhi oleh besarnya konsentrasi gas H₂ di dalam sistem. Pada penelitian ini katalitik hidrogenasi dikerjakan dengan rentang tekanan awal gas H₂ 1,0-4,0 MPa seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5 untuk memahami proses hidrogenasi yang lebih baik. Berdasarkan variasi tekanan yang digunakan tersebut, diperoleh konversi asam

heksadekanoat menurun pada variasi reaksi entri 1 ke entri 2. Kemudian konversi cenderung menurun dengan menurunnya tekanan gas H₂ tetapi konversi kembali meningkat pada variasi entri 7.

Tabel 5. Efek tekanan gas H₂ (MPa) menggunakan katalis Ru-Sn(3,0)/C

| Entri | Tekanan (MPa) | Konversi ^a (%) | Yield ^b (%) | | |
|-------|---------------|---------------------------|------------------------|-------------|--------------------|
| | | | 1-heksadekanol | Heksadekana | Etil Heksadekanoat |
| 1 | 1,0 | 59,22 | 0,0 | 0,67 | 58,55 |
| 2 | 1,5 | 65,30 | 0,0 | 6,28 | 59,02 |
| 3 | 2,0 | 61,05 | 0,0 | 0,33 | 60,72 |
| 4 | 2,5 | 59,15 | 0,03 | 0,0 | 59,12 |
| 5 | 3,0 | 53,06 | 0,08 | 0,06 | 52,92 |
| 6 | 3,5 | 43,83 | 0,04 | 0,0 | 43,79 |
| 7 | 4,0 | 62,23 | 0,21 | 0,0 | 62,02 |

Kondisi reaksi: katalis (0,05 g), asam heksadekanoat (0,00042 mol), pelarut (5,0 mL), temperatur (150°C), dan waktu reaksi 6 jam. ^aKonversi dan *Yield* ditentukan dengan KG menggunakan teknik internal standar.

Keseluruhan reaksi yang dilakukan (Tabel 5) menunjukkan pembentukan ester kembali mendominasi produk yang terbentuk. Pada reaksi entri 1, 2, dan 3 diperoleh *yield* heksadekana tetapi 1-heksadekanol tidak terbentuk. Hal tersebut menunjukkan bahwa produk 1-heksadekanol terhidrogenasi menjadi heksadekana, sedangkan produk etil heksadekanoat yang ada tidak mengalami reaksi hidrogenolisis menjadi 1-heksadekanol. Konsentrasi hidrogen yang ada telah digunakan untuk mempercepat hidrogenasi menjadi produk heksadekana, tetapi tidak cukup untuk proses hidrogenolisis etil heksadekanoat menjadi 1-heksadekanol. Hal tersebut dikarenakan pada reaksi hidrogenolisis ester menjadi 1-heksadekanol diperlukan energi yang besar untuk melepaskan ikatan etil yang ada pada etil heksadekanoat. Pada reaksi entri 4, 6, dan 7 diperoleh *yield* 1-heksadekanol, tetapi *yield* heksadekana tidak diperoleh kecuali pada reaksi entri 5. Pada kondisi ini, besarnya tekanan gas H₂ yang ada membuat terjadinya reaksi hidrogenolisis pada etil heksadekanoat membentuk 1-heksadekanol. Berdasarkan reaksi yang dilakukan dengan tekanan awal gas H₂ dari rentang 1,0–4,0 MPa, diperoleh *yield* 1-heksadekanol terbesar pada tekanan gas H₂ 4,0 MPa sebesar 0,21%. Tabel 6 menunjukkan bahwa tekanan <5,0 MPa dapat menghasilkan produk 1-heksadekanol, namun *yield* produk yang dihasilkan lebih kecil.

3.4. Reaksi Katalitik Hidrogenasi Asam Heksadekanoat dengan Variasi Waktu Reaksi

Lamanya waktu hidrogenasi juga diperkirakan dapat mempengaruhi proses hidrogenasi baik terhadap konversi reaktan maupun *yield* produk yang dihasilkan. Pada penelitian ini katalitik hidrogenasi dikerjakan dengan rentang waktu 1–18 jam seperti ditunjukkan pada Tabel 6.

Tabel 6. Efek waktu reaksi menggunakan katalis Ru-Sn(3,0)/C

| Entri | Waktu (Jam) | Konversi ^a (%) | Yield ^b (%) | | |
|-------|----------------|---------------------------|------------------------|--------------|---------------------|
| | | | 1-heksadekanol | Heksa-dekana | Etil Heksa-dekanoat |
| 1 | 1 | 53,62 | 0,0 | 0,07 | 53,55 |
| 2 | 6 ^b | 53,06 | 0,08 | 0,06 | 52,92 |
| 3 | 12 | 75,02 | 0,03 | 0,03 | 74,96 |
| 4 | 18 | 73,27 | 0,24 | 0,0 | 73,03 |

Kondisi reaksi: katalis (0,05 g), asam heksadekanoat (0,00042 mol), pelarut (5,0 mL), temperatur (150°C), dan tekanan H₂ awal (3,0 MPa). ^aKonversi dan *Yield* ditentukan dengan KG menggunakan teknik internal standar. ^bData dari tabel 5 No. 5.

Tabel 6 tersebut menunjukkan bahwa *yield* 1-heksadekanol cenderung meningkat dengan bertambahnya waktu reaksi, sedangkan *yield* heksadekana cenderung menurun. Lamanya waktu reaksi cenderung mempengaruhi diperolehnya *yield* alkohol yang semakin besar [13]. Heksadekana diperoleh dari hidrogenasi 1-heksadekanol, sedangkan etil heksadekanoat yang terbentuk terhidrogenolisis menjadi 1-heksadekanol. Namun, pada kondisi ini pun produk etil heksadekanoat masih mendominasi *yield* yang diperoleh. Lamanya waktu hidrogenasi yang dikerjakan masih belum bisa membuat produk etil heksadekanoat mengalami hidrogenolisis lebih banyak menghasilkan *yield* 1-heksadekanol. Hidrogenasi asam heksadekanoat menjadi 1-heksadekanol telah dilaporkan menggunakan katalis Pd-Re/C pada temperatur 130°C, tekanan gas H₂ 2,0 MPa, pelarut *n*-heksana selama 18 jam menghasilkan *yield* produk sebesar 99,67% [26]. Apabila hasil reaksi pada tabel 6 di atas dibandingkan dengan laporan referensi [26] maka pembentukan produk 1-heksadekanol dipengaruhi oleh penggunaan pelarut dalam hidrogenasi. Berdasarkan pengujian dengan variasi waktu reaksi dari rentang 1–18 jam, diperoleh pada waktu 18 jam *yield* 1-heksadekanol paling besar yaitu 0,24%. Berdasarkan hal tersebut dapat disimpulkan bahwa lamanya waktu reaksi mempengaruhi pembentukan 1-heksadekanol dari etil heksadekanoat yang terhidrogenolisis.

3.5. Reaksi Katalitik Hidrogenasi Asam Heksadekanoat dengan Variasi Pelarut

Pengaruh pelarut terhadap reaksi katalitik hidrogenasi juga diteliti dengan penggunaan variasi pelarut seperti yang ditunjukkan pada Tabel 7.

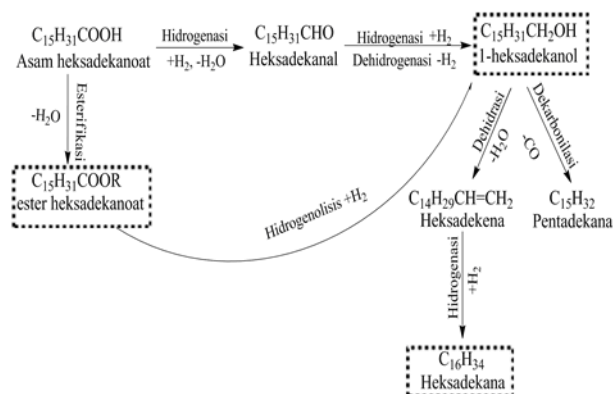
Tabel 7. Efek pelarut menggunakan katalis Ru-Sn(3,0)/C

| Entri | Pelarut | Konversi ^a (%) | Yield ^b (%) | | |
|-------|----------------------|---------------------------|------------------------|--------------|----------------------|
| | | | 1-heksadekanol | Heksa-dekana | Ester Heksa-dekanoat |
| 1 | etanol ^b | 68,13 | 0,64 | 3,25 | 64,24 |
| 2 | etanol:air (4:1) | 64,70 | 0,36 | 0,0 | 64,36 |
| 3 | 2-propanol | 26,60 | 0,0 | 0,0 | 24,60 |
| 4 | 2-propanol:air (4:1) | 64,70 | 0,12 | 0,0 | 64,58 |
| 5 | Air | ? | ? | ? | ? |

Kondisi reaksi: katalis (0,05 g), asam heksadekanat (0,00042 mol), pelarut (5,0 mL), temperatur (160°C), tekanan H₂ awal (5,0 MPa), dan waktu reaksi 6 jam. ^aKonversi dan *Yield* ditentukan dengan KG menggunakan teknik internal standar. ^bData dari tabel 4 No. 5.

Tabel 7 tersebut menunjukkan bahwa penggunaan pelarut etanol cenderung lebih mampu menghasilkan produk 1-heksadekanol dibandingkan pelarut 2-propanol. Pada pelarut 2-propanol reaksi berhenti sampai esterifikasi, tidak terjadi hidrogenasi sehingga tidak ada produk 1-heksadekanol maupun heksadekana yang diperoleh. Campuran pelarut etanol:air membuat konversi reaktan menjadi menurun dibandingkan hanya menggunakan pelarut etanol saja, produk ester masih dihasilkan paling banyak dan terjadi hidrogenasi menghasilkan produk 1-heksadekanol. Selain itu, campuran pelarut etanol:air lebih baik dalam menghasilkan produk 1-heksadekanol dibandingkan campuran pelarut 2-propanol:air. Reaksi esterifikasi dapat terjadi pada pelarut 2-propanol dan 2-propanol:air menghasilkan ester heksadekanat, sedangkan reaksi hidrogenasi hanya terjadi pada pelarut 2-propanol:air menghasilkan 1-heksadekanol. Penggunaan pelarut polar pada reaksi hidrogenasi akan mempengaruhi polaritas permukaan katalis [14]. Berdasarkan kepolarannya, etanol lebih polar (0,654) dibandingkan 2-propanol (0,546) sehingga etanol lebih mampu mempengaruhi aktivitas katalitik katalis. Pelarut polar meningkatkan adsorpsi reaktan tidak polar [15]. Penggunaan pelarut etanol memiliki kereaktifan yang lebih baik dibandingkan pelarut 2-propanol dalam hidrogenasi [27]. Kepolaran pelarut mempengaruhi laju reaksi suatu reaktan terkonversi menjadi produk dalam hidrogenasi suatu asam karboksilat [28]. Berdasarkan hasil variasi pelarut, penggunaan pelarut etanol diperoleh konversi yang lebih besar dibandingkan pelarut lain yang digunakan, yaitu 68,13% dengan *yield* 1-heksadekanol 0,64%, heksadekana 3,25%, dan etil heksadekanat 64,24%.

Hidrogenasi asam heksadekanat juga dilakukan menggunakan pelarut air saja. Pelarut air mampu menghasilkan produk 1-heksadekanol, tetapi ketika kondisi reaktor hidrogenasi mencapai temperatur ruang reaktan asam heksadekanat yang tersisa kondisinya memadat, sebab asam heksadekanat sulit larut dalam air. Hal tersebut menyebabkan sisa reaktan asam heksadekanat tidak dapat diambil oleh semprit (alat untuk injeksi sampel ke KG) dan tidak terdeteksi pada KG. Untuk itu pada penelitian ini tidak dapat dilakukan perhitungan konversi reaktan asam heksadekanat dan *yield* produk 1-heksadekanol yang terdeteksi, sebab luas area sisa reaktan yang terdeteksi oleh KG digunakan dalam perhitungan konversi.



Gambar 8. Perkiraan mekanisme reaksi hidrogenasi asam heksadekanat

4. Kesimpulan

Sintesis katalis dua logam terembankan menggunakan metode hidrotermal dapat menghasilkan katalis yang berstruktur mikropori dan mesopori dengan luas permukaan spesifik (*S_{BET}*) 207 m²/g, volume pori (*V_{BJH}*) 0,1015 cm³/g, dan diameter pori (*D_{BJH}*) 1,21 nm. Penggunaan metode tersebut dalam penelitian ini terbentuk katalis dua logam dengan karakteristik puncak Ru₃Sn₇ (310), Ru₃Sn₇ (321), dan Ru₃Sn₇ (411) setelah reduksi dengan gas H₂ pada temperatur 400°C dan 500°C. Katalis yang didapatkan mengandung situs asam lemah (asam Bronsted) berupa molekul Ru/C dan situs asam kuat (asam Lewis) berupa molekul Ru-Sn/C. Hidrogenasi asam heksadekanat menggunakan katalis Ru-Sn(3,0)/C dengan pelarut etanol pada temperatur dan tekanan rendah serta waktu yang singkat telah cukup mampu untuk mengkonversi reaktan menjadi produk. Produk target yang diharapkan berupa 1-heksadekanol masih belum terbentuk dengan efektif pada kondisi reaksi yang digunakan. Pelarut etanol sebagai pelarut polar yang digunakan cenderung membentuk produk intermediet berupa ester. Hal tersebut membuat kondisi reaksi yang rendah menjadi tidak efektif dalam hidrogenasi untuk membentuk produk target.

Ucapan Terima Kasih

Semua penulis (NA, RR, KM) mengucapkan terima kasih kepada BDPKS-Kementerian Keuangan Pemerintah Indonesia dengan nomor kontrak: PRJ-49/DPKS/2016 tahun anggaran 2016/2017 dan Kementerian Riset, Teknologi dan Pendidikan Tinggi (KemenRistekdikti) melalui Hibah Penelitian Berbasis Kompetensi (PBK) tahun anggaran 2018/2019 dengan nomor kontrak: SP DIPA-042.06-1.401516/2018 atasan dukungan finansial.

Daftar Pustaka

[1] James Pritchard, Georgy A. Filonenko, Robbert van Putten, Emiel J. M. Hensen, Evgeny A. Pidko, Heterogeneous and homogeneous catalysis for the hydrogenation of carboxylic acid derivatives: history, advances and future directions, *Chemical Society Reviews*, 44, 11, (2015) 3808–3833 <http://doi.org/10.1039/C5CS00038F>

- [2] Kari Pirkanniemi, Mika Sillanpää, Heterogeneous water phase catalysis as an environmental application: a review, *Chemosphere*, 48, 10, (2002) 1047-1060 [https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(02\)00168-6](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(02)00168-6)
- [3] Makoto Toba, Shin-ichi Tanaka, Shu-ichi Niwa, Fujio Mizukami, Zsuzsanna Koppány, László Guzzi, Kien-Yoo Cheah, Thin-Sue Tang, Synthesis of alcohols and diols by hydrogenation of carboxylic acids and esters over Ru–Sn–Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 189, 2, (1999) 243-250 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(99\)00281-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(99)00281-1)
- [4] Takanori Miyake, Takahiko Makino, Shin-ichi Taniguchi, Hiroko Watanuki, Tomohiro Niki, Shizuka Shimizu, Yuki Kojima, Makoto Sano, Alcohol synthesis by hydrogenation of fatty acid methyl esters on supported Ru–Sn and Rh–Sn catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 364, 1, (2009) 108-112 <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.036>
- [5] Haresh G. Manyar, Cristina Paun, Rashidah Pilus, David W. Rooney, Jillian M. Thompson, Christopher Hardacre, Highly selective and efficient hydrogenation of carboxylic acids to alcohols using titania supported Pt catalysts, *Chemical Communications*, 46, 34, (2010) 6279-6281 <http://doi.org/10.1039/C0CC01365J>
- [6] Rodiansono, Syahrul Khairi, Takayoshi Hara, Nobuyuki Ichikuni, Shogo Shimazu, Highly efficient and selective hydrogenation of unsaturated carbonyl compounds using Ni–Sn alloy catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 2, 10, (2012) 2139-2145 <http://doi.org/10.1039/C2CY20216F>
- [7] Qi Lin, Huirong Zheng, Guocai Zheng, Xinzhong Li, Benyong Lou, Effects of Yttrium Doping on the Performance of Ru-Based Catalysts for Hydrogenation of Fatty Acid Methyl Ester, *International Journal of Organic Chemistry*, 4, (2014) 219-224 <http://doi.org/10.4236/ijoc.2014.44025>
- [8] Xin Di, Chuang Li, Bingsen Zhang, Ji Qi, Wenzhen Li, Dangsheng Su, Changhai Liang, Role of Re and Ru in Re–Ru/C Bimetallic Catalysts for the Aqueous Hydrogenation of Succinic Acid, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 56, 16, (2017) 4672-4683 <http://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04875>
- [9] Adriana M. Silva, Onélia A. A. Santos, Marco A. Morales, Elisa M. Baggio-Saitovitch, Elizabete Jordão, Marco A. Fraga, Role of catalyst preparation on determining selective sites for hydrogenation of dimethyl adipate over RuSn/Al₂O₃, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 253, 1, (2006) 62-69 <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2006.03.005>
- [10] S. A. da S. Corradini, G. G. Lenzi, M. K. Lenzi, C. M. F. Soares, O. A. A. Santos, Characterization and hydrogenation of methyl oleate over Ru/TiO₂, Ru–Sn/TiO₂ catalysts, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354, 42, (2008) 4865-4870 <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrsol.2008.04.040>
- [11] Esther Bailón-García, Francisco J. Maldonado-Hódar, Agustín F. Pérez-Cadenas, Francisco Carrasco-Marín, Catalysts Supported on Carbon Materials for the Selective Hydrogenation of Citral, *Catalysts*, 3, 4, (2013) 853-877 <https://doi.org/10.3390/catal3040853>
- [12] Xia Gao, Daming Tong, Heng Zhong, Binbin Jin, Fangming Jin, Hua Zhang, Highly efficient conversion of fatty acids into fatty alcohols with a Zn over Ni catalyst in water, *RSC Advances*, 6, 33, (2016) 27623-27626 <http://doi.org/10.1039/C6RA01150K>
- [13] Zhicheng Luo, Qiming Bing, Jiechen Kong, Jing-yao Liu, Chen Zhao, Mechanism of supported Ru₃Sn₇ nanocluster-catalyzed selective hydrogenation of coconut oil to fatty alcohols, *Catalysis Science & Technology*, 8, 5, (2018) 1322-1332 <http://doi.org/10.1039/C8CY00037A>
- [14] Jan W. Veldsink, Martin J. Bouma, Nils H. Schön, Antonie A. C. M. Beenackers, Heterogeneous Hydrogenation of Vegetable Oils: A Literature Review, *Catalysis Reviews*, 39, 3, (1997) 253-318 <https://doi.org/10.1080/01614949709353778>
- [15] Utpal K. Singh, M. Albert Vannice, Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review, *Applied Catalysis A: General*, 213, 1, (2001) 1-24 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00885-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00885-1)
- [16] Rodiansono Rodiansono, Muhammad Iqbal Pratama, Maria Dewi Astuti, Abdullah Abdullah, Agung Nugroho, Susi Susi, Selective Hydrogenation of Dodecanoic Acid to Dodecane-1-ol Catalyzed by Supported Bimetallic Ni–Sn Alloy, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 13, 2, (2018) 311-319 <http://doi.org/10.9767/bcrec.13.2.1790.311-319>
- [17] Sebastian Storck, Helmut Bretinger, Wilhelm F. Maier, Characterization of micro- and mesoporous solids by physisorption methods and pore-size analysis, *Applied Catalysis A: General*, 174, 1, (1998) 137-146 [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(98\)00164-1](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(98)00164-1)
- [18] Yaping Wan, Wenru Zhao, Yu Tang, Liang Li, Huijun Wang, Yunlong Cui, Jinlou Gu, Yongsheng Li, Jianlin Shi, Ni–Mn bi-metal oxide catalysts for the low temperature SCR removal of NO with NH₃, *Applied Catalysis B: Environmental*, 148-149, (2014) 114-122 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.10.049>
- [19] Lungang Chen, Yulei Zhu, Hongyan Zheng, Chenghua Zhang, Bin Zhang, Yongwang Li, Aqueous-phase hydrodeoxygenation of carboxylic acids to alcohols or alkanes over supported Ru catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 351, (2011) 217-227 <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2011.10.015>
- [20] De Fang, Feng He, Xiaoqing Liu, Kai Qi, Junlin Xie, Fengxiang Li, Chongqing Yu, Low temperature NH₃-SCR of NO over an unexpected Mn-based catalyst: Promotional effect of Mg doping, *Applied Surface Science*, 427, (2018) 45-55 <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.08.088>
- [21] V. M. Deshpande, K. Ramnarayan, C. S. Narasimhan, Studies on ruthenium-tin boride catalysts II. Hydrogenation of fatty acid esters to fatty alcohols, *Journal of Catalysis*, 121, 1, (1990) 174-182 [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(90\)90227-B](https://doi.org/10.1016/0021-9517(90)90227-B)
- [22] Kenichi Kon, Wataru Onodera, Satoru Takakusagi, Ken-ichi Shimizu, Hydrodeoxygenation of fatty acids and triglycerides by Pt-loaded Nb₂O₅ catalysts, *Catalysis Science & Technology*, 4, 10, (2014) 3705-3712 <http://doi.org/10.1039/C4CY00757C>
- [23] O. A. Ferretti, J. P. Bournonville, G. Mabilon, G. Martino, J. P. Candy, J. M. Basset, Surface organometallic chemistry on metals: Part IV. Selective hydrogenation of ethyl acetate to ethanol on Rh \square Sn/SiO₂ bimetallic catalysts: A mechanistic

- study, *Journal of Molecular Catalysis*, 67, 3, (1991) 283–294 [https://doi.org/10.1016/0304-5102\(91\)80040-A](https://doi.org/10.1016/0304-5102(91)80040-A)
- [24] E. S. Vasiliadou, E. Heracleous, I. A. Vasalos, A. A. Lemonidou, Ru-based catalysts for glycerol hydrogenolysis—Effect of support and metal precursor, *Applied Catalysis B: Environmental*, 92, 1, (2009) 90–99 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2009.07.018>
- [25] A. Ng K. Lup, F. Abnisa, W. M. A. W. Daud, M. K. Aroua, Acidity, oxophilicity and hydrogen sticking probability of supported metal catalysts for hydrodeoxygenation process, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 334, (2018) 012074 <http://doi.org/10.1088/1757-899x/334/1/012074>
- [26] Johannes Ullrich, Bernhard Breit, Selective Hydrogenation of Carboxylic Acids to Alcohols or Alkanes Employing a Heterogeneous Catalyst, *ACS Catalysis*, 8, 2, (2018) 785–789 <http://doi.org/10.1021/acscatal.7b03484>
- [27] Hideyuki Takagi, Takaaki Isoda, Katsuki Kusakabe, Shigeharu Morooka, Effects of Solvents on the Hydrogenation of Mono-Aromatic Compounds Using Noble-Metal Catalysts, *Energy & Fuels*, 13, 6, (1999) 1191–1196 <http://doi.org/10.1021/ef990061m>
- [28] Mihaela Maris, Wolf-Rüdiger Huck, Tamas Mallat, Alfons Baiker, Palladium-catalyzed asymmetric hydrogenation of furan carboxylic acids, *Journal of Catalysis*, 219, 1, (2003) 52–58 [https://doi.org/10.1016/S0021-9517\(03\)00184-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(03)00184-2)