

HADIAH

KAJIAN HASIL PEMECAHAN MINYAK KELAPA SAWIT  
DAN ASID-ASID LEMAK DENGAN MENGGUNAKAN  
PELBAGAI JENIS MANGKIN

KUE 400 / 6 PROJEK PENYELIDIKAN

SARJANA MUDA SAINS (KEPUJIAN)

OLEH

CHUA SER KEEM

PUSAT PENGAJIAN SAINS KIMIA  
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA, MINDEN, PULAU PINANG.  
1992

## PENGHARGAAN

Dengan ikhlasnya, saya ingin mengucapkan ribuan terima kasih kepada penyelia saya, Profesor Madya Dr. Liew Kong Yong dan Dr. Muhd. Ridzuan Nordin atas nasihat, dorongan dan tunjukajar yang amat berharga di sepanjang perjalanan projek penyelidikan ini. Kesabaran, minat dan sokongan yang tidak terhingga yang diberikan oleh mereka membolehkan saya terus berusaha dengan bersungguh-sungguh untuk mencapai objektif projek penyelidikan ini. Amatlah berterima kasih kepada mereka yang selalu menolong menyelesaikan masalah yang saya hadapi.

Penghargaan juga ditujukan kepada pegawai penyelidikan Puan Norainin Abd. Latif yang tidak jemu menghulurkan nasihat dan tunjukajar mengenai kerja dan teknik dalam penggunaan makmal. Tidak lupa juga memberikan penghargaan kepada penyelia Encik Chow Cheng Por (bilik GC organik) yang membantu dan mengajar saya dalam mengoperasikan GC. Terima kasih juga diucapkan kepada Encik Chuah Chew Seng, Encik Yee yang telah memberikan pertolongan teknikal, kemudahan-kemudahan alatan dan instrumental sepanjang projek ini.

Saya juga turut terhutang budi kepada Encik Tee Boon Pin yang telah menghulurkan bantuan dari segi penaipan dan pengeditan tesis. Akhirnya juga berterima kasih kepada semua rakan seperjuangan saya yang bekerjasama dan memberikan semangat supaya saya berjaya dalam projek ini.

Demikianlah sekali, diharap buku ini dapat memberikan manfaat kepada sesiapa yang mengkajinya. Segala komen dan kritikan adalah dialu-alukan.

Sekian, semoga terus maju jaya.



CHUA SER KEEM

USM, Mac 1992

**ABSTRAK**

Projek ini dijalankan untuk memecahkan minyak kelapa sawit olein secara bermangkin kepada pecahan hidrokarbon linear, siklik dan aromatik. Mangkin-mangkin yang digunakan dalam pengajian ialah zeolit NaY, zeolit penukaran kation seperti  $\text{NH}_4^+$ , Cu, Ca, Mg dan Fe, mangkin-mangkin  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  dan  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang telah dikalsinkan selama 5jam pada suhu  $500^\circ\text{C}$ . Objektif yang paling utama ialah untuk menentukan jenis hasil hidrokarbon yang utama diperolehi dari pemecahan minyak kelapa sawit dan kesan pengubahsuaian mangkin ke atas selektiviti produk yang dihasilkan.

Analisa hasilan gas telah menunjukkan jenis hidrokarbon yang paling banyak diperolehi ialah jenis  $\text{C}_3$  dan  $\text{C}_4$  bagi hampir semua mangkin yang digunakan. Hasilan cecair pula mendapat banyak hidrokarbon  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{12}$  dan  $\text{C}_{15}$ . Bagi zeolit penukaran  $\text{NH}_4^+$ , %  $\text{NH}_4\text{NaY}$  yang tinggi, produk hidrokarbon  $\text{C}_{15}$  banyak diperolehi, manakala % $\text{NH}_4\text{NaY}$  yang rendah, produk hidrokarbon  $\text{C}_9$  dan  $\text{C}_{12}$  banyak diperolehi. Mangkin  $\text{CeO}_2$  yang di"dop"kan atas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{CaO}$  dan mangkin  $\text{La}_2\text{O}_3$  didopkan atas  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dan  $\text{CaO}$  didapati kurang berkesan dalam pemecahan jika dibandingkan mangkin zeolit NaY dan mangkin zeolit penukaran kation.

Secara kesimpulan, minyak kelapa sawit dapat dipecahkan secara bermangkin kepada berbagai pecahan kecil yang sesuai diproses untuk memperolehi bahan api gasolin.

ABSTRACT

This research project was done to crack palm oil catalytically into straight chain, cyclic and aromatic hydrocarbon fractions. Molecular sieve zeolite NaY, zeolite NaY with  $\text{NH}_4^+$  and metal exchange, catalyst  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  and  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  were studied. All the catalyst was calcined at  $500^\circ\text{C}$  for 5 hours. The main purposes are to determine the major types of hydrocarbon yields from the cracking proses and to study the product selectivity of different kinds catalyst.

Gaseous product analysis showed the major hydrocarbon  $\text{C}_3$  and  $\text{C}_4$  were obtained. Liquid products analysis showed the existence of hydrocarbon  $\text{C}_9$ ,  $\text{C}_{12}$ ,  $\text{C}_{15}$ . For zeolit exchange  $\text{NH}_4^+$ , the higher %  $\text{NH}_4\text{NaY}$ , the higher product  $\text{C}_{15}$  was obtained whereas the lower %  $\text{NH}_4\text{NaY}$ , the higher product  $\text{C}_9$  and  $\text{C}_{12}$ . From the research, we found that catalyst  $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2/\text{CaO}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$  are not effective in the cracking process if compare to zeolite and zeolit exchange catalyst.

In conclusion, this project has shown that palm olein oil can be cracked catalytically into small fraction which can be processed to gain the gasoline.

## KANDUNGAN

TAJUK	i
ABSTRAK (BAHASA MALAYSIA)	ii
ABSTRACT (ENGLISH)	iii
KANDUNGAN	iv
SENARAI RAJAH	vii
SENARAI JADUAL	xi
<b>BAB 1    PENGENALAN</b>	
1.1    Pengenalan Dan Objektif	1
1.2    Kajian Dahulu dan Sejarah Penyelidikan Proses Pemecahan	2
1.3    Bahan Tindakbalas	
1.3.1    Minyak kelapa sawit dan asid-asid lemak	7
1.4    Mangkin	
1.4.1    Sejarah dan jenis mangkin pemecahan yang terlibat	11
1.4.2    Mangkin alumino silikat terhidrat (zeolit)	13
1.4.3    Bentuk struktur zeolit sintetik	16
1.4.4    Sintetis zeolit Y	21
1.4.5    Pengubahsuaian zeolit Y - penukaran kation	22
1.4.6    Tapak-tapak aktif zeolit penukaran kation	23
1.4.7    Zeolit dalam tindakbalas bermangkin	26
1.5    Mekanisme Tindakbalas Pemecahan	
1.5.1    Pemecahan termal (pirolisis)	30
1.5.2    Pemecahan bermangki	33

**BAB 2 EKSPERIMENTAL**

2.1	Penyediaan Mangkin Zeolit Penukargantian Kation	
2.1.1	Bahan-bahan	38
2.1.2	Tatacara penyediaan	39
2.2	Penyediaan Mangkin Logam-logam Peralihan Yang Disokong Atas Alumina Oksida Dan Kalsium Oksida	
2.2.1	Bahan-bahan	40
2.2.2	Tatacara penyediaan	40
2.3	Pemecahan Termal Dan Bermangkin Minyak Olein	
2.3.1	Bahan-bahan	41
2.3.2	Radas-radas	42
2.3.3	Reaktor dan pengawal suhu	43
2.3.4	Tatacara eksperimen	45
2.4	Analisa Dengan Gas Kromatografi	
2.4.1	Bahan-bahan	48
2.4.2	Radas-radas	49
2.4.3	Tatacara untuk analisa gas	49
2.4.4	Tatacara untuk analisa cecair	51
2.5	Analisa Hasil Cecair Dengan Gas Kromatografi Spektrum Jisim (GCMS)	53

### BAB 3 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

- 3.1 Analisa Hasil Gas Pemecahan
- 3.1.1 Pengenalan puncak-puncak gas piawai  $C_1 - C_6$  dengan menggunakan gas kromatografi 54
- 3.1.2 Keputusan analisa hasil gas pemecahan olein dan sampel-sampel lain atas mangkin berlainan 57
- 3.2 Analisa Hasil Cecair Pemecahan
- 3.2.1 Keputusan analisa hasil cecair pemecahan dengan pemecahan olein atas mangkin berlainan 68
- 3.2.2 Keputusan analisa hasil cecair pemecahan olein dan sampel-sampel lain atas mangkin yang berlainan 70
- 3.3 Keputusan Analisa Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Mangkin 1%  $CeO_2/Al_2O_3$  Dengan Gas Kromatografi Spektrum Jisim (GCMS) 84
- 3.4 Perbincangan
- 3.4.1 Kesan mangkin zeolit Y% penukaran kation  $NH_4^+$  terhadap penghasilan gas dari pemecahan minyak kelapa sawit 85
- 3.4.2 Kesan mangkin  $NH_4NaY$  69.65% terhadap penghasilan gas dari pemecahan sampel-sampel berlainan 92
- 3.4.3 Kesan mangkin zeolit Y% penukaran kation yang berlainan atas pemecahan olein minyak kelapa sawit 93



3.4.4	Kesan mangkin 1% dan 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{CaO}$ , 1% dan 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ke atas pemecahan olein	96
3.4.5	Kesan mangkin zeolit Y% penukaran kation $\text{NH}_4^+$ terhadap penghasilan cecair dari pemecahan minyak kelapa sawit (Olein)	97
3.4.6	Kesan mangkin zeolit Y% penukaran kation yang berlainan valensi terhadap penghasilan cecair dari pemecahan minyak kelapa sawit (Olein)	101
3.4.7	Kesan pemecahan sampel-sampel yang berlainan dengan mangkin $\text{NH}_4\text{NaY}$ 69.65% terhadap hasil terhadap hasil cecair yang diperolehi	102
3.4.8	Kesan mangkin 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% dan 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% dan 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ dan 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{CaO}$ terhadap hasil cecair atas pemecahan minyak kelapa sawit	104
3.4.9	Perbincangan mengenai struktur hasil cecair dari pemecahan olein dengan GCMS	105
3.5	Kesimpulan	110

RUJUKAN

LAMPIRAN

SENARAI RAJAH

RAJAH 1.1	Pemecahan Bermangkin Trigliserida Dengan Kehadiran Mangkin Zeolit Penukaran Logam	6
RAJAH 1.2	Struktur Asas Alumina-Silika Tetrahedral	17
RAJAH 1.3	Struktur Alumina-Silika Yang Disambung Oleh Atom-atom O dalam Rangkaian Dan Cas Negatif Pada Atom Al Dineutralkan Oleh Kation $\text{Na}^+$	18
RAJAH 1.4	Kurungan Sodalit	19
RAJAH 1.5	Susunan Kurungan Sodalit Yang Memberi Struktur Faujasit, Zeolit X dan Y	20
RAJAH 1.6	Tapak Asid Semulajadi Atas Penukaran Mangkin Pemecahan	22
RAJAH 1.7	Penukaran Tapak Asid Bronsted Kepada Tapak Asid Lewis	23
RAJAH 1.8	Pembentukan Tapak Asid Bronsted	24
RAJAH 1.9	Lokasi Tapak-tapak Aktif I, II dan II'	25
RAJAH 1.10	Pengaruh Ratio Si/Al Atas Keasidan Mangkin Alumina	27
RAJAH 1.11	Pemecahan n-heptana	29
RAJAH 1.12	Penghasilan p-xilen Lebih Diutamakan Berbanding Dengan o-xilen dan m-xilen Dalam Zeolit	29
RAJAH 1.13	Transalkilasi Bagi Dialkilbenzena Dengan Mordenit	30

RAJAH 2.1	Reaktor Bom	43
RAJAH 2.2	Pengawal Suhu	45
RAJAH 3.1	Kromatogram Campuran Gas-gas Hidrokarbon Piawai	56
RAJAH 3.2	Kromatogram HASILAN Gas Pemecahan Olein Dengan Mangkin $\text{NH}_4\text{Nay}$ 91.10%	57
RAJAH 3.3	Graf % Komposisi Hasil Gas Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Pelbagai % Penukaran $\text{NH}_4^+$ Zeolit	60
RAJAH 3.4	Graf % Komposisi Hasil Gas Pemecahan Sampel-sampel Berlainan Dengan Mangkin $\text{NH}_4\text{Nay}$ 69.65%	62
RAJAH 3.5	Graf % Komposisi Hasil Gas Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Pelbagai Penukaran Zeolit	64
RAJAH 3.6	Graf % Komposisi Hasil Gas Pemecahan Olein Dengan Menggunakan 1% dan 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	65
RAJAH 3.7	Graf % Komposisi Hasil Gas Pemecahan Olein Dengan Mangkin 1% dan 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ , 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{CaO}$	67
RAJAH 3.8	Kromatogram Campuran Larutan-larutan Piawai	69
RAJAH 3.9	Kromatogram Hasil Cecair Pemecahan Olein Mangkin 1% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	71
RAJAH 3.10	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin 1% dan 10% $\text{CeO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	73
RAJAH 3.11	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin 1%, 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	74

RAJAH 3.12	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin 1%, 10% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{CaO}$	76
RAJAH 3.13	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin 1%, 10% $\text{CeO}_2/\text{CaO}$	77
RAJAH 3.14	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin % Penukaran $\text{NH}_4^+$ Zeolit Berlainan	79
RAJAH 3.15	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin Penukaran Kation Zeolit Yang Berlainan	81
RAJAH 3.16	Graf % Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dan Sampel-sampel Lain Dengan Menggunakan Mangkin $\text{NH}_4\text{Nay}$ 69.65%	88

SENARAI JADUAL

JADUAL 1.1	Purata Komposisi Asid Lemak Bagi Minyak Kelapa Sawit	9
JADUAL 1.2	Komposisi Asid Lemak Dalam Minyak Isirung Kelapa Sawit	10
JADUAL 1.3	Zeolit Komersial Dan Kegunaannya	15
JADUAL 1.4	Ciri-ciri Bagi Beberapa Jenis Zeolit	16
JADUAL 3.1	% Komposisi Hasilan Gas Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Pelbagai % Penukaran Zeolit pada 350 ° C	59
JADUAL 3.2	% Komposisi Gas Pemecahan Pelbagai Sampel Dengan Menggunakan Mangkin NH <sub>4</sub> Nay 69.65%	61
JADUAL 3.3	% Komposisi Gas Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Pelbagai Penukaran Kation Zeolit	63
JADUAL 3.4	% Komposisi Hasilan Gas Pemecahan Olein Dengan Menggunakan 1% dan 10% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , 1% dan 10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	63
JADUAL 3.5	% Komposisi Hasilan Gas Pemecahan Olein Dengan Mangkin 1% dan 10% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO, 1% dan 10% CeO <sub>2</sub> /CaO	66
JADUAL 3.6	% Komposisi Hasilan Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin 1% dan 10% CeO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> dan 1% dan 10% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	72

JADUAL 3.7	% Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin 1%, 10% La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /CaO dan 1%, 10% CeO <sub>2</sub> /CaO	75
JADUAL 3.8	% Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin Pelbagai % Penukaran NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> Zeolit	78
JADUAL 3.9	% Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein Dengan Menggunakan Mangkin Penukaran Kation Zeolit yang Berlainan	80
JADUAL 3.10	% Komposisi Hasil Cecair Pemecahan Olein dan Sampel-sampel Lain Dengan Menggunakan Mangkin NH <sub>4</sub> Nay 69.65%	82
JADUAL 3.11	Ringkasan Masa Retensi, Nama Sebatian Yang Hasil Dan Struktur Hasil Cecair Yang Diperolehi	84
JADUAL 3.12	Nilai e/ri Bagi Zeolit Penukaran Kation Yang Berlainan	94

---

## BAB 1      PENGENALAN

---

### 1.1      PENGENALAN DAN OBJEKTIF

Projek penyelidikan ini bertujuan untuk memecahkan minyak kelapa sawit (Olein) dengan menggunakan mangkin heterogeneus yang berlainan pada suhu  $350^{\circ}\text{C}$ . Pemecahan bermangkin minyak olein dan asid-asid lemak ini akan menghasilkan hidrokarbon rantai lurus, aromatik dan siklik. Jenis mangkin yang dikaji termasuk zeolit, zeolit yang telah ditukargantikan dengan kation ammonium dan kation pelbagai valensi, beberapa mangkin oksida logam dan mangkin asid lain.

Penganalisan hasil gas dan cecair yang diperolehi dengan gas kromatografi dilakukan secara kuantitatif dan kualitatif untuk menentukan :

- (i) Jenis hasil hidrokarbon yang diperolehi dari pemecahan bermangkin kelapa sawit
- (ii) Kesan pengubahsuaian mangkin ke atas selektiviti produk yang dihasilkan.

## 1.2 KAJIAN DAHULU DAN SEJARAH PENYELIDIKAN

### PROSES PEMECAHAN

Dalam industri petroleum, proses pemecahan merupakan salah satu proses yang sangat penting untuk memecahkan minyak mentah berantai panjang kepada pecahan pendek. Ini bertujuan menghasilkan gasolin untuk digunakan dalam pasaran kita. Dari kajian di Amerika, didapati proses pemecahan telah dilakukan secara meluas untuk menukarkan 40% -45% jumlah volum petroleum kepada gasolin. Kilang pemecahan bermangkin pertama telah dibina di Anerika Syarikat pada tahun 1940. Ia merupakan " Reaktor Katil Tetap Multipel" (Multipel Fixed Bed Reactor) yang memerlukan pemuliharaan mangkin pada jangka masa tertentu untuk mengekalkan aktiviti mangkin [1].

Pada hakikatnya, proses pemecahan melibatkan suatu tindakbalas penguraian kimia dimana molekul hidrokarbon alifatik yang tepu atau molekul rantai diceraikan untuk menghasilkan molekul pecahan pendek. Ia melibatkan tindakbalas primer dan tindakbalas sekunder. Dalam tindakbalas primer, hidrokarbon rantai panjang diurai menjadi hidrokarbon rantai pendek. Rantai pendek ini diurai lagi dalam tindakbalas sekunder untuk menghasilkan rantai yang paling ringkas sekali.



Sejak tahun 1860, proses pemecahan termal sudahpun dicipta untuk memecahkan butana, nafta dan gas minyak. Pemecahan termal ini lama-kelamaan digantikan oleh pemecahan bermangkin yang lebih berkesan kerana ia dapat menghasilkan produk gasolin yang tinggi kualitinya. Sejak kebelakang ini, para saintis telah menyedari bahawa petroleum yang digunakan sebagai sumber tenaga akan habis pada suatu hari nanti. Akibat daripada itu, penyedidikan telah dilakukan untuk mencari bahan ganti lain yang menyerupai hidrokarbon, diproses kepada bahanapi berjisim molekul rendah. Usaha ini dipergiatkan lagi sejak Krisis Minyak Dunia Kedua pada tahun 1977. Akhirnya, minyak sayur-sayuran dan minyak kelapa sawit sudahpun menjadi bahan ganti.

Kerja awal dilakukan oleh Kobayashi [2] (1921), Mailhe [3] (1923) dan Sato [4] (1927) pada tahun 1920an. Kobayashi telah cuba memecahkan minyak soya, minyak kelapa dan stearin dengan tanah liat koalin Jepun pada suhu  $700^{\circ}\text{C}$ . Mailhe pula memanaskan campuran minyak terowap dengan mangkin  $\text{MgO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{Cu}$  dan  $\text{Ba}$  pada julat suhu  $400^{\circ}\text{C}$  -  $500^{\circ}\text{C}$ . Pada tahun 1922 dan 1923, beliau telah berjaya mendapat hasilan hidrokarbon linear siklik dan aromatik. Kajiannya diteruskan oleh Inouye, tetapi menggunakan mangkin  $\text{Fe}$ ,  $\text{Ni}$  dan  $\text{Cu}$ . Manakala Sato telahpun melakukan tindakbalas pirolisis sabun yang dibuat dari asid lemak minyak soya. Beliau mencadangkan bahawa mangkin  $\text{Ca}$  atau  $\text{Mg}$  adalah berkesan untuk mendapatkan

hasil yang maksimum. Suhu yang digunakan ialah  $450^{\circ}\text{C}$  selama beberapa jam diikuti penyulingan pada suhu lebih dari  $500^{\circ}\text{C}$ . Penyelidikan dilakukan juga oleh Chang dan Wan [5] dari China, mereka menyimpulkan bahawa mangkin  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  dan  $\text{NaOH}$  dapat memecahkan minyak tung dan minyak soya kepada gasolin dan bahanapi cecair yang lain. Biji kapas juga dipecahkan kepada 54% gasolin pada suhu dan tekanan yang tinggi. Kajian seperti itu juga berjaya dilakukan oleh Egloff dan Morrell. Usaha-usaha awal bagi memecahkan minyak bukan fosil kepada gasolin banyak menggunakan oksida logam dan garam logam sebagai mangkin.

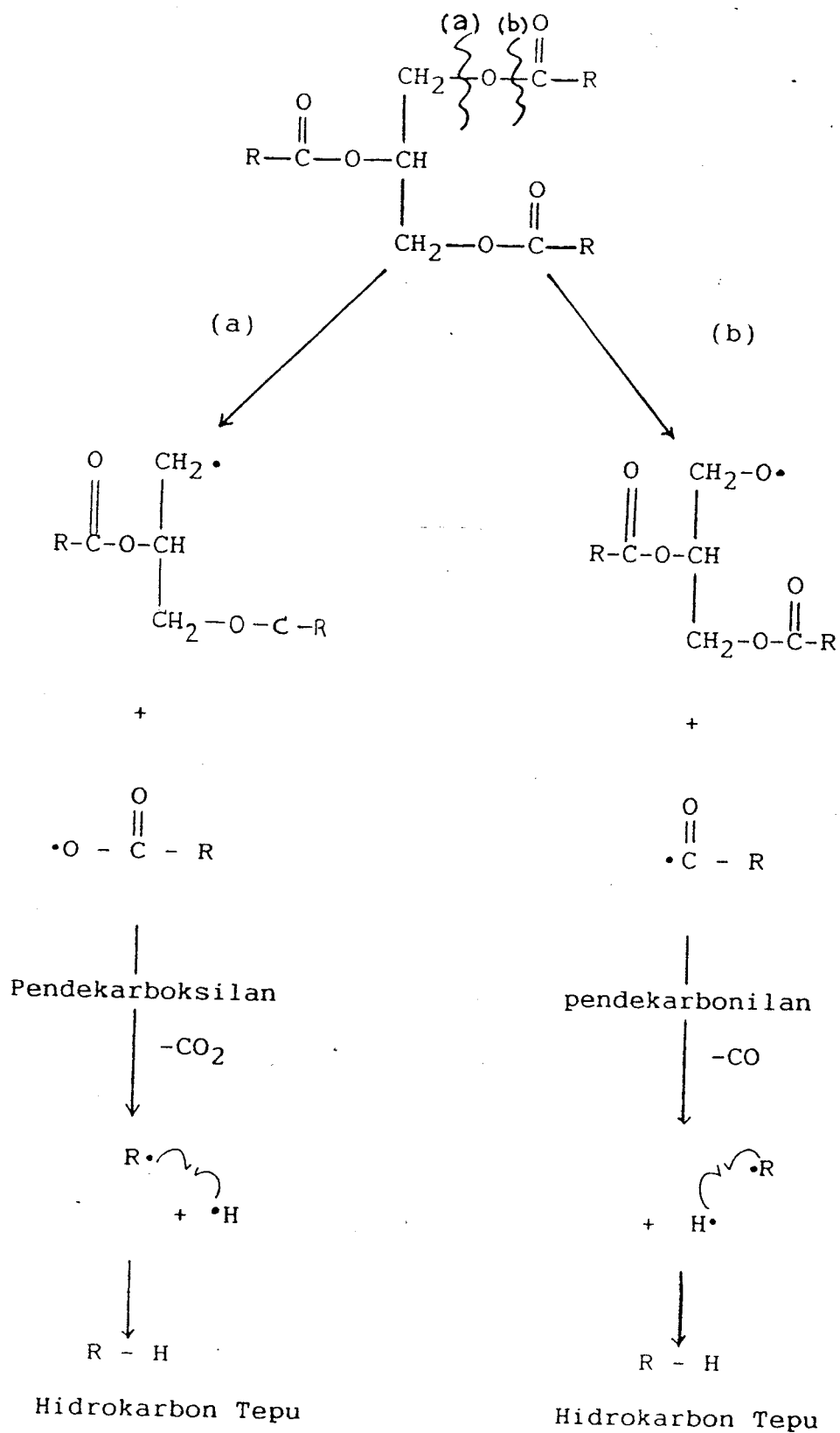
Suatu perkembangan yang besar telah dilakukan oleh P. Weisz [6] yang berjaya menghasilkan gasolin berkualiti tinggi dengan menggunakan zeolit dalam pemecahan minyak jagung, kosto dan minyak jojoba. Didapati mangkin oksida-oksida kumpulan IIB - VIIB yang tertabur atas silika-alumina boleh menguraikan minyak sayuran kepada hidrokarbon bebas dari O pada  $500^{\circ}\text{C}$ . Penggunaan Pb tertabur atas zeolit dan diubahsuaikan dengan Lantanum telah berjaya menukarkan minyak sayuran kepada gasolin [7]. J. Graille pula berjaya mendapat gasolin yang berciri sama dari pemecahan hidrokarbon fosil dengan pemecahan minyak kelapa sawit [8]

Banyak kajian telah dibuat ke atas kesan penggunaan jenis zeolit terhadap proses pemecahan. Andreas dan Johannes [9] telah menggunakan zeolit jenis HNaK Erionites untuk

memecahkan alkana ringan. Beliau telah mendapati pemecahan n-butana dan n-heksana dengan HNaK Erionite memenuhi mekanisme pemecahan pada tapak asid Bronsted. Pertambahan kekuatan bagi proton Si-OH-Al berlaku juga dengan penukaran dengan ion  $\text{NH}_4^+$ . J. Abbott [10] menyatakan pengisomeran dan pemecahan sikloheksana atas zeolit HY berlaku di tapak asid Bronsted. Bagi jenis mangkin yang lain, tapak Lewis memainkan peranan dalam pengisomeran hidrokarbon.

Kajian pemecahan bermangkin minyak kelapa sawit jugapun telah bermula di Malaysia oleh PORIM pada tahun 1985. Ini telah dilakukan oleh T.L. Ooi [11] dengan menggunakan zeolit untuk memecahkan stearin minyak kelapa sawit. Hasil yang utama ialah  $\text{C}_{15}$ . Begitu juga dengan pemecahan tripalmitin. Suatu mekanisme bagi pemecahan minyak kelapa sawit ini telah dikemukakan oleh beliau seperti dalam RAJAH 1.1. Kedua-dua langkah (a) dan (b) berlaku tetapi langkah (a) adalah lebih dominan daripada (b) dengan menggunakan zeolit penukaran logam.

Secara keseluruhan, didapati proses pemecahan bermangkin zeolit semakin penting sejak akhir-akhir ini. Proses ini adalah berkesan dalam memecahkan hidrokarbon fosil, minyak sayuran dan minyak kelapa sawit untuk mengeluarkan fragmen yang pendek, yang sangat penting sebagai bahanapi.



RAJAH 1.1 : Pemecahan Bermangkin Trigliserida Dengan Kehadiran Mangkin Zeolit Penukaran Logam

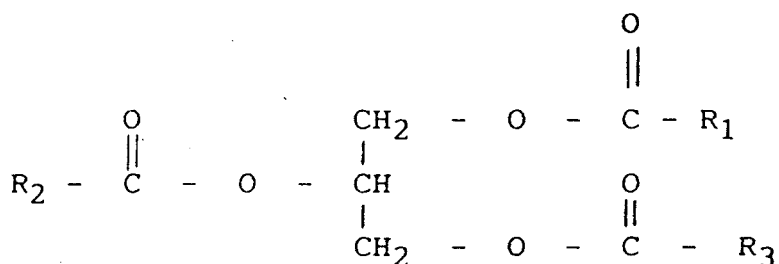
### 1.3 BAHAN TINDAKBALAS

#### 1.3.1 Minyak Kelapa Sawit Dan Asid-asid Lemak

Disebabkan Malaysia merupakan salah satu pengeluar kelapa sawit terkenal di dunia, jadi kajian penyelidikan pemecahan bermangkin minyak kelapa sawit adalah menasabah. Kajian telah banyak dilakukan untuk memecahkan komposisi minyak kelapa sawit untuk mendapatkan pecahan yang ringkas seperti gasolin. Gasolin yang telah dihasilkan didapati setanding dengan pemecahan bermangkin petroleum bahkan lebih berkualiti tinggi. Industri minyak kelapa sawit sedang bersaing dengan minyak masakan yang lain seperti minyak soya, jagung, kacang tanah dan sayur-sayuran.

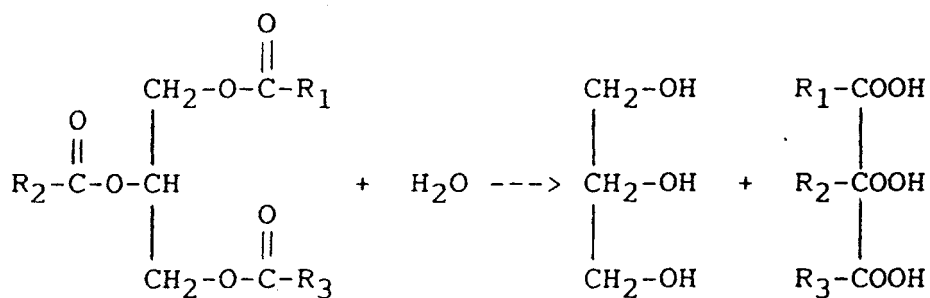
Minyak kelapa sawit ialah minyak semi pepejal yang mempunyai struktur molekul trigliserida. Trigliserida ini merupakan sejenis triester dan mempunyai kegunaan yang luas [13] antara minyak masakan. Trigliserida ini terutamanya terdiri dari asid palmitik, asid oleik dan asid linoleik. Ketidaksamaan kandungan trigliserida ini membawa kepada perbezaan ciri-ciri untuk minyak kelapa sawit. Trigliserida yang mempunyai peratusan ikatan tak tepu yang tinggi akan berbentuk cecair. Contohnya trigeliserida yang mempunyai  $C_{16} : 1$  (palmitoleik),  $C_{18:1}$  (oleik) dan  $C_{18:2}$  (linoleik) adalah cecair dan bahagian minyak kelapa sawit ini dipanggil olein. Manakala trigliserida yang tepu iaitu tiada ikatan dubel seperti  $C_{16:0}$  (palmitik) dan  $C_{18:0}$  (stearik) adalah pejal atau separa pejal, dinamakan stearin.

Struktur molekul trigliserida adalah ditunjukkan seperti di bawah :



dimana  $R_1, R_2, R_3$  = rantai hidrokarbon bagi radikal asid lemak

Trigliserida ini akan mangalami hidrolisis untuk membentuk asid lemak bebas dan gliserol bebas dengan penambahan air. Tindakbalas hidrolisis adalah seperti ditunjukkan di bawah :



gasolin      atau      asid  
gliserin           lemak

Kumpulan  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  dalam asid lemak minyak kelapa sawit boleh merupakan hidrokarbon rantai tepu atau tak tepu. Pada kebiasaannya, bilangan karbon dalam asid lemak bagi semua jenis minyak sayuran termasuk minyak kelapa sawit adalah genap.

Purata komposisi asid lemak bagi minyak kelapa sawit yang ditanam di Malaysia [14] adalah diberikan seperti dalam JADUAL 1.1.

JADUAL 1.1 : Purata Komposisi Asid Lemak Bagi Minyak Kelapa Sawit

ASID LEMAK	MINYAK KELAPA SAWIT DI MALAYSIA (%)
Asid Laurik C12 tepu	0.07
Asid Miristik C14 tepu	1.27
Asid Palmitik C16 tepu	39.60
Asid Stearik C18 tepu	6.17
Asid Oleik Mono-tak tepu C18	39.30
Asid Linolenik dwi-tak tepu C18	12.18
Asid Linolenik Tri-tak tepu C18	0.37

Dari bandingan % di atas, didapati asid lemak yang terutama hadir di dalam minyak kelapa sawit ialah asid palmitik, oleik dan linolenik.

JADUAL 1.2 [14] : Komposisi Asid Lemak Dalam  
Isirung Kelapa Sawit

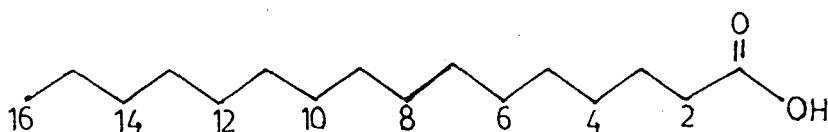
ASID LEMAK	JULAT %
Kaprilik C8	3 - 4
Kaproik C10	3 - 7
Laurik C12	46 - 52
Miristik C14	14 - 17
Palmitik C16	6 - 9
Oleik C18	13 - 19
Stearik C18	1 - 2.5
Linoleik C18	0.5 - 2

Struktur asid-asid lemak adalah seperti di bawah :

Asid Palmitik

 $C_{16:0}$ 

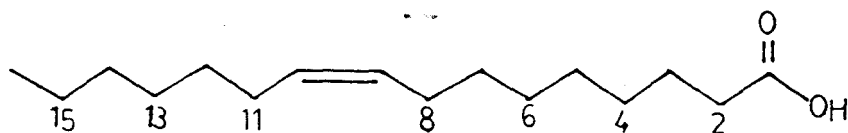
Asid Oktaheksanoik



Asid palmitoleik

 $C_{16:1}$ 

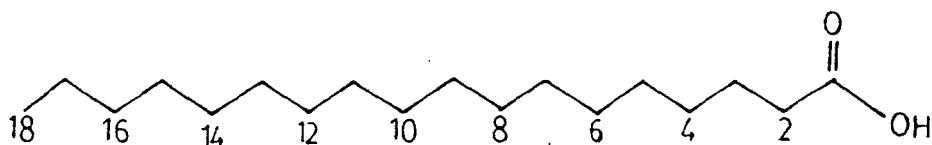
Asid Cis-9-Oktaheksenoik



Asid Stearik

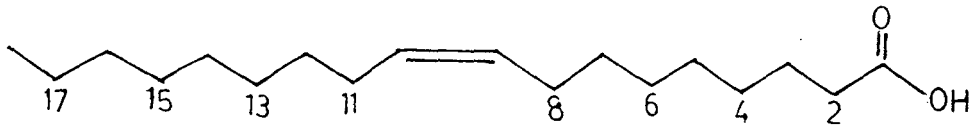
 $C_{18:0}$ 

Asid Oktadekanoik

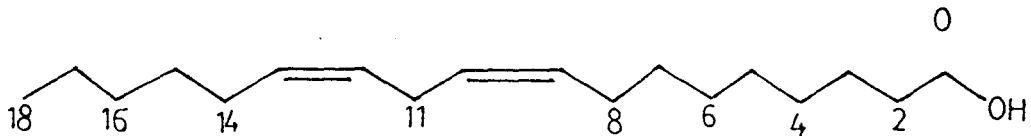




Asid Oleik

 $C_{18:1}$ Asid Cis-9-  
Oktadeksenoik

Asid Linoleik

 $C_{18:2}$ Asid Cis,Cis-9  
12-Oktadekadienoik

#### 1.4 MANGKIN

##### 1.4.1 Sejarah Dan Jenis Mangkin Pemecahan Yang Terlibat

Secara amnya, sudahpun didapati bahawa untuk memecahkan hidrokarbon, suatu mangkin asid harus digunakan. Mangkin asid ini berupaya menghasilkan kation pada permukaannya [15]. Asid dalam larutan boleh digunakan jika kekuatan asid adalah tinggi. Walaubagaimanapun, masalah teknikal seperti hakisan, pemisahan fasa dan pemulihan mangkin menjadikan cecair atau mangkin pemecahan homogeneous menjadi tidak praktikal.

Oleh yang demikian, pemecahan bermangkin heterogeneous telah menggantikan pemecahan bermangkin homogeneous. Mangkin yang pertama kali digunakan ialah tanah liat semulajadi iaitu jenis bentonite yang mempunyai komponen penting montmorillonite. Malangnya, ia sangat senang menjadi tidak aktif kerana ia sangat cepat ditutupkan oleh suatu lapisan arang (coke) yang terbentuk semasa pemecahan. Arang ini akan

menyumbat tapak yang aktif pada mangkin dan mengurangkan keaktifannya [15].

Kemajuan pemulihan mangkin semulajadi dicapai dengan pembakaran sisa karbon yang terbentuk semasa pemecahan [16]. Kemaraan besar dicapai dengan pengolahan tanah liat semulajadi dengan asid (asid treatment). Selepas pengolahan dengan asid, didapati tanah liat tersebut mempunyai kestabilan termal dan kekuatan mekanika yang lebih tinggi [1]. Lama-kelamaan, tanah liat semulajadi diganti oleh tanah liat sintetik seperti silika alumina amorfos, silika magnesia, silika zirconia. Tanah liat sintetik ini memberikan sifat keaktifan yang tinggi dan memberikan pecahan hasilan produk yang lebih baik telah diperkembangkan pada tahun 1940.

Diantara silikat yang terlibat, silika-alumina telah terbukti mempunyai komposisi yang berkesan. Kehadiran silika sendiri tidak menunjukkan sifat keaktifan dan keasidan. Bagaimanapun, bila ditambahkan jumlah kecil alumina, sifat keasidan dan keaktifan bertambah dan penting digunakan sebagai mangkin pemecahan.

Selain daripada silika-alumina, pelbagai kombinasi oksida logam juga digunakan sebagai mangkin pemecahan pada keadaan tertentu [1]. Contoh yang paling ketara ialah oksida alumina-boron, silika zirconia dan sebagainya. Salah satu mangkin industri jenis ini yang penting ialah mangkin

kombinasi silika dengan magnesia (mangkin Davison's SM 30) yang bertindak seperti keasidan tanah liat semulajadi. Teknologi mangkin pemecahan telah mengalami suatu revolusi pada tahun 1962. Para saintis telah mendapati hablur alumina-silika (crytallized alumina-silica) ataupun dipanggil zeolit sangat penting sebagai mangkin pemecahan sejak kebelakangan ini dan banyak digunakan.

#### 1.4.2 Mangkin Aluminosilikat Terhidrat (Zeolit)

Mineral zeolit dijumpai dan dinamakan oleh Baron Cronstedt, seorang pakar mineral dari Sweden [17] pada tahun 1756. Pada abad yang ke 20, para saintis sangat berminat dalam pengkajian sifat penyerapan bagi zeolit. Pada tahun 1925, Weigel dan Steinhoff [18] telah mendapati ciri penyerapan selektif bagi Chabazite (sejenis zeolit) yang menyerap air, metil alkohol, etil alkohol dan asid formik dengan cepatnya. Banyak kajian dilakukan oleh Pauling, Taylor, Barrer, Milton [18] mengenai struktur hablur zeolit pada tahun 1940an. Mereka telah membuat kesimpulan bahawa zeolit mempunyai keupayaan untuk menyerap molekul air dan menghalang sebatian lain yang saiz diameternya lebih besar dari saiz lubang (pore) melaluinya.

Banyak kemajuan dalam penyelidikan pengkajian zeolit sintetik dicapai dalam lingkungan tahun 1940-1950. Zeolit mempunyai kapasiti penyerapan yang tinggi, luas permukaan yang besar, kestabilan termal yang lebih baik dan boleh dibuat untuk membentuk tapak asid yang mempunyai pelbagai kekuatan yang berlainan [19].

Sejak tahun 1960, zeolit telah mula digunakan dalam pemprosesan petroleum, terutamanya dalam pembersihan petroleum dan industri petrokimia. Ia adalah popular digunakan kerana kestabilan kimia, selektiviti yang tinggi, kestabilan tinggi dan senang dipulihkan. Roba dan rakan sekerjanya [20] telah melaporkan bahawa zeolit bentuk Y dapat bersifat sebagai mangkin dan menunjukkan aktiviti pengisomeran yang baik. Weize dan rakan sekerjanya [21] pula menunjukkan bahawa struktur bagi zeolit menunjukkan tindakbalas bermangkin mempunyai sifat kepilihan. Plank dan Rosinsky [22] pula menunjukkan tindakbalas pemecahan dimangkin dengan zeolit. Kajian seterusnya mengenai zeolit mengandungi logam telah dilakukan oleh Turkervich [18], Venuto dan Lands [23], Jacobs dan Robo [24,25]. Selepas itu, perkembangan penyelidikan terhadap asas dan penggunaan zeolit telah giat dilakukan dalam pelbagai bidang, yang paling penting ialah dalam bidang industri petroleum.

Terdapat 40 jenis zeolit semulajadi yang diketahui dan lebih dari 150 zeolit sintetik telah dilaporkan. Zeolit utama yang digunakan dalam industri termasuk jenis X, Y, A mordenit, pentasil dan erionite seperti ditunjukkan dalam JADUAL 1.3 [15].

JADUAL 1.3 [15] : Zeolit Komersial Dan Kegunaannya

ZEOLIT SEMULAJADI		ZEOLIT SINTETIK	KEGUNAAN
Mordenite	} Pemangkinan dan Penulenan air	A	Penyerapan
Chabazite		X	Pemecahan
Erionite		Y	Pemecahan
Clinoptilolite		L	Penyerapan
		ZSM-5	} Proses MTG Pengisomeran Penyahlilinan

Zeolit ini boleh juga dikategorikan mengikut saiz liang. Biasanya zeolit liang besar termasuklah jenis X, Y, mordenite dan A. Manakala zeolit liang kecil pula mengandungi ZSM-5, ZSM-11 dan Erionite. Ciri sebahagian zeolit ditunjukkan di bawah :

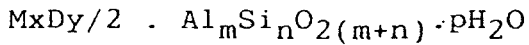
JADUAL 1.4 [15] : Ciri-ciri Bagi Beberapa Jenis Zeolit

JENIS ZEOLIT	FORMULA SEL UNIT	DIAMETER LIANG (A)
A	$\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	4.2
Faujasite	$(\text{Na, Mg, Ca})_{60}(\text{AlO}_2)_{60}(\text{SiO}_2)_{132} \cdot 260\text{H}_2\text{O}$	8-10
X	$\text{Na}_{86}(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	8-10
Y	$\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136} \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	8-10
Mordenite	$\text{Na}_8(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	4-5@lebih
Chabazite	$\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{16} \cdot 26\text{H}_2\text{O}$	3.0 x 4.3
Clinoptilolite	$\text{Na}_5\text{KCa}_{26}(\text{AlO}_2)_7(\text{SiO}_2)_{29} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	3.5

#### 1.4.3 Benth Struktur Zeolit Sintetik

Zeolit atau aluminosilikat terhidrat dapat dikelaskan berdasarkan morfologikal, iaitu mempunyai struktur fibrus, struktur laminus atau struktur 3-dimensi. Zeolit, struktur laminus didapati tidak stabil secara termal dan mempunyai sifat penyerapan yang sederhana. Aluminosilikat terhidrat yang paling baik bagi proses penyerapan dan katalisis ialah jenis struktur 3-dimensi.

Zeolit sintetik yang paling biasa ialah jenis A, X, Y, L, S, P dan E. Dalam aluminosilikat terhidrat ini, semua atom aluminium dan silikon membentuk tetrahedral yang akan berhubung antara satu sama lain oleh atom oksigen yang berkongsi suatu formula am bagi zeolit boleh ditulis seperti berikut :



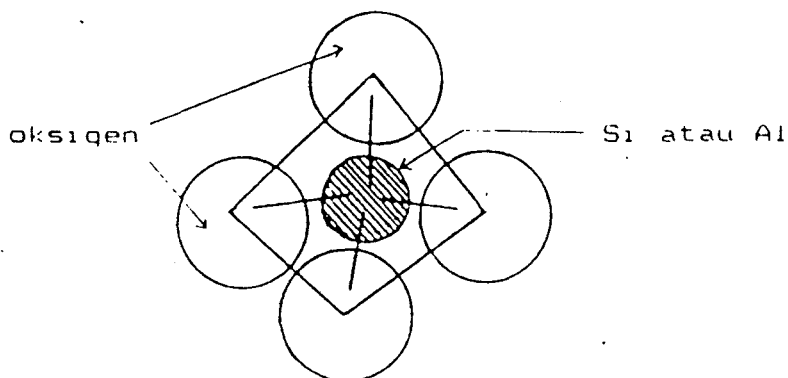
dimana  $x + y = m$

M = Kation Monovalensi

D = Kation Dwivalensi

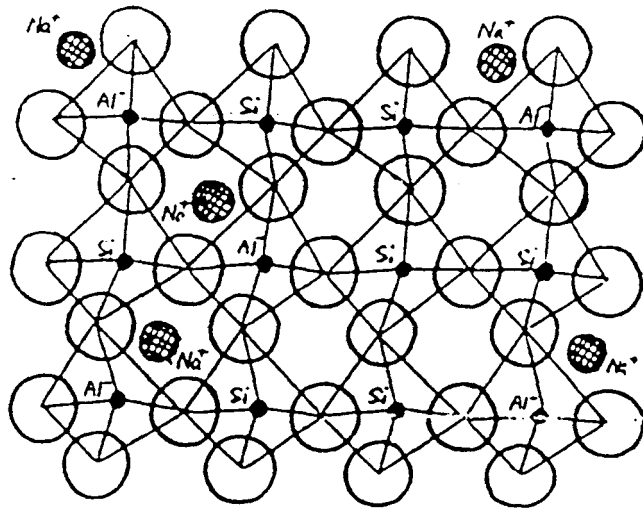
Kedua-dua M dan D akan menyeimbangkan cas-cas yang wujud dalam struktur aluminosilikat terhidrat tersebut.

Zeolit yang digunakan adalah sebagai polimer hablur 3-dimensi yang bersilang-silang dan mempunyai unit-unit asas atom Si dan Al yang berkoordinat tetrahedral dengan 4 atom O pada setiap pepenjuru [17,26]. Bentuk tetrahedral Si(O/2) dan Al(O/2) telah ditunjukkan dalam RAJAH 1.2. O/2 ialah O titi antara 2 unit tetrahedral yang mendermakan satu cas valensi dari setiap O kepada setiap tetrahedral.



RAJAH 1.2 : Struktur Asas Alumina-Silika Tetrahedral

Oleh kerana atom-atom Al ialah trivalensi, setiap tetrahedron aluminium oksigen akan membawa satu unit cas negatif secara formal. Untuk mencapai struktur yang neutral, kation seperti  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ca}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  dimasukkan dalam rangkaian untuk mengimbangkan cas negatif pada Al seperti ditunjukkan dalam RAJAH 1.3.

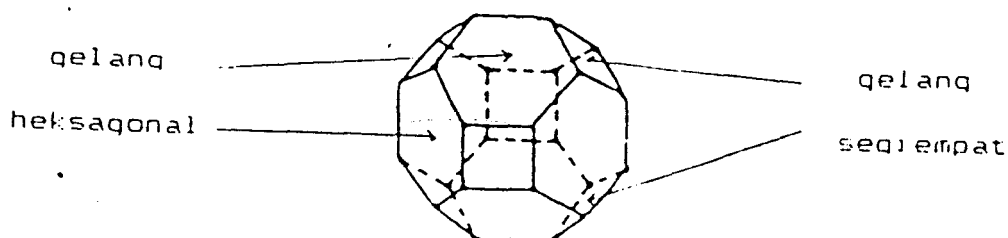


RAJAH 1.3 : Struktur Alumina-Silika Yang Disambung Oleh Atom-atom O Dalam Rangkaian Dan Cas Negatif Pada Atom Al Dineutralkan Oleh Kation  $\text{Na}^+$

Struktur rangka bagi zeolit akan berubah dengan mengubah corak percantuman bagi kurungan oktahedral (unit sodalite cage) yang sebagai unit yang paling ringkas dalam bentuk geometri zeolit tersebut. Sodalit mengandungi 8 gelang heksagonal (6 tetrahedral) dan 6 gelang segiempat (4

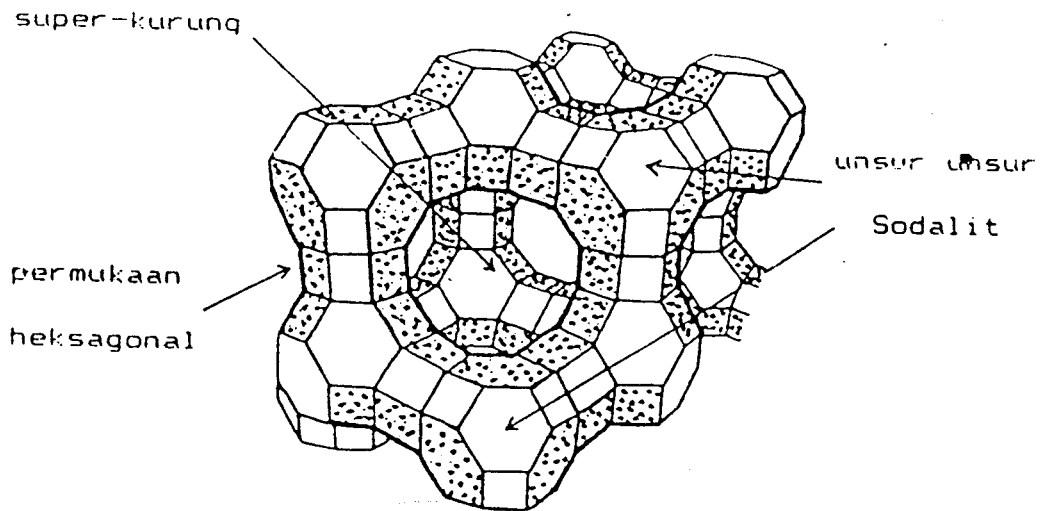


tetrahedral) atas permukaannya. Sodalit digambarkan dalam RAJAH 1.4. Merujuk kepada rajah tersebut, penjuru-penjuru pada kubik oktahedral (heksagonal dan segiempat) ialah tempat yang diduduki oleh atom Si dan Al Atom-atom O yang berada pada sepanjang tepinya tidak ditunjukkan.



RAJAH 1.4 : Kurungan Sodalit

Unit-unit sodalit ini akan bergabung bersama (mengagregat) antara permukaan tetrahedral dengan permukaan heksagonal untuk membentuk struktur faujasit semulajadi, zeolit sintetik Linde X dan Linde Y. Jika penyambungan permukaan tetrahedral dengan permukaan segiempat dilakukan akan menghasilkan zeolit sintetik A. Seperti yang ditunjukkan dalam RAJAH 1.5, Corak struktur melibatkan ciptaan kaviti atau super-kurungan (super-cage) yang boleh diubah saiz dengan penggantian kation-kation. Langkah ini ialah untuk mencapai suatu pepejal hablur yang tinggi luas permukaan dan tinggi saiz liang.

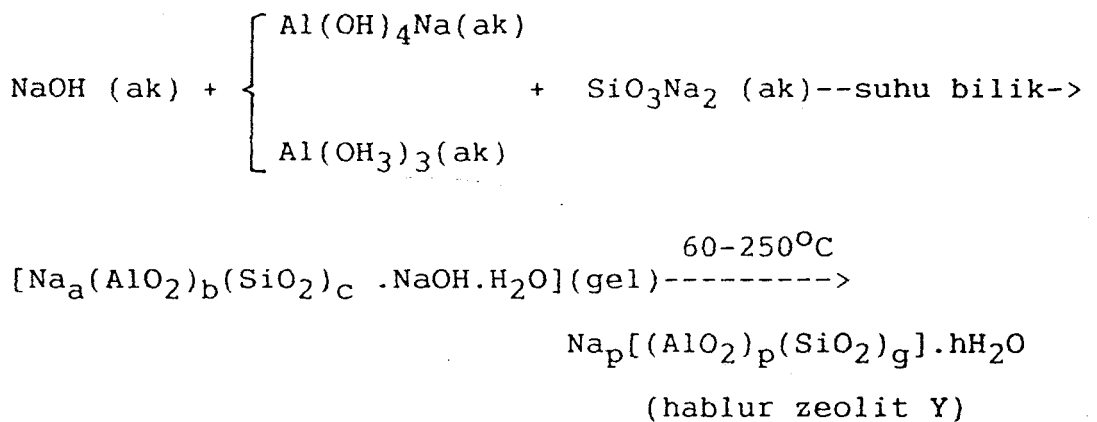


RAJAH 1.5 : Susunan Kurungan Sodalit Yang Memberi Struktur Faujasit, Zeolit X dan Y

Secara amnya, mangkin yang digunakan dalam kajian penyelidikan ini ialah jenis zeolit Y. Diameter kaviti yang dikurungkan oleh super-kurungan ialah 13A, manakala lebarnya ialah 8A. Saiz, liang zeolit Y yang dianggap besar ini akan menyerap jumlah besar molekul hidrokarbon dan semua luas permukaan yang wujud adalah sesuai digunakan dalam proses pemangkinan pemecahan [27].

#### 1.4.4 Sintesis Zeolit Y

Secara asasnya, zeolit adalah disediakan dari gel aluminosilikat dimana disediakan dari larutan akues Natrium Aluminat, Natrium Silikat dan Natrium Hidroksida. Skema tindakbalas sintesis Zeolit Y adalah seperti ditunjukkan di bawah:

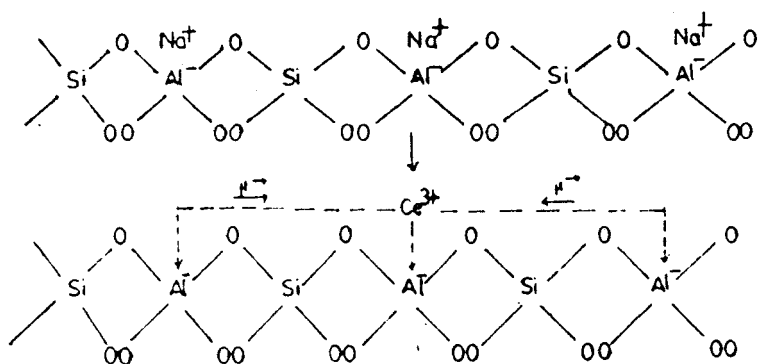


Penghabluran mengambil bahagian dalam medium alkali dan pada suhu yang sederhana. Komposisi yang ada dalam campuran hablur iaitu  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  dan spesis kation memainkan peranan penting dalam menentukan jenis zeolit yang akan dihasilkan. Hampir semua sumber silika dan alumina boleh digunakan. Bahan permulaan yang paling biasa digunakan ialah  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , Silika gel,  $\text{NaAlO}_2$ , aluminium sulfat dan pelbagai tanah liat.

### 1.4.5 Zeolit Penukar Kation

Kebanyakan zeolit disintesis dalam bentuk kation. Jenis yang paling biasa untuk pemecahan ialah zeolit NaX dan NaY yang mempunyai keaktifan tinggi. Ion  $\text{Na}^+$  dalam struktur dimensi tersebut boleh ditukargantikan dengan kation yang lain supaya keaktifan, kestabilan termal dan kimia ditingkatkan. Selain daripada penukaran kation, zeolit juga dapat diubahsuaikan dengan cara tindakbalas termal dan hidrotermal dan pengubahsuaian kimia.

Penukaran kation  $\text{Na}^+$  selalu dilakukan dengan kation  $\text{NH}_4^+$ , kation bivalensi ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ) atau lebih baik dengan ion trivalensi ( $\text{Fe}^{3+}$ ). Kesemua ion polivalensi ini menolong mengstabilkan rangka kurungan hablur zeolit dimana akan menahan suhu sehingga  $900^\circ\text{C}$  dalam udara kering. Tambahan pula, mereka akan menambahkan jumlah bilangan tapak-tapak aktif dan medan elektrostatik untuk proses pemecahan. RAJAH 1.6 menunjukkan mekanisme yang dicadangkan untuk memerhatikan kesan penukaran kation  $\text{Ce}^{3+}$  ke atas zeolit NaY.



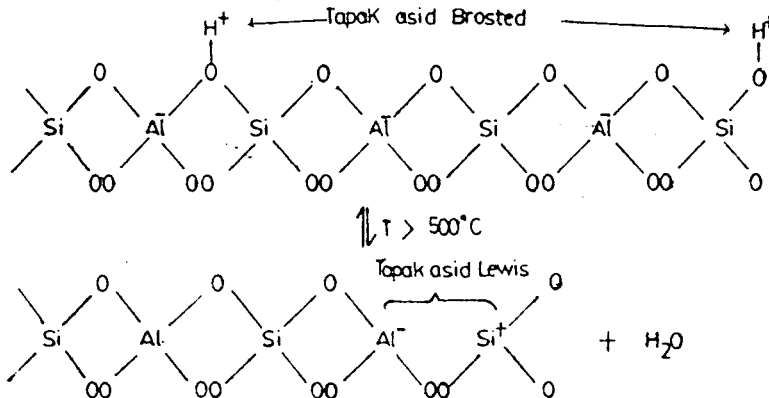
RAJAH 1.6 : Tapak Asid Semulajadi Atas Permukaan Mangkin Pemecahan

Proses ini menghasilkan setengah tapak asid yang dahulunya diduduki oleh monovalensi  $\text{Na}^+$ . Momen dwipolar yang besar juga dicipta antara kation trivalensi dengan cas negatif yang berjiran dan menghasilkan medan elektrostatik yang kuat. Ini mengakibatkan perubahan dalam penyebaran elektron persekitaran, seterusnya meningkatkan keasidan bagi tapak asid yang wujud [1].

Untuk mendapat zeolit  $\text{NH}_4\text{NaY}$  m% dimana m adalah % penukaran  $\text{NH}_4^+$ , zeolit  $\text{NaY}$  dicampurkan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  yang diketahui kepekatannya. Penukaran ini dilakukan beberapakali dalam suhu bilik sehingga % m telah mengambil-alih tempat  $\text{Na}^+$ .

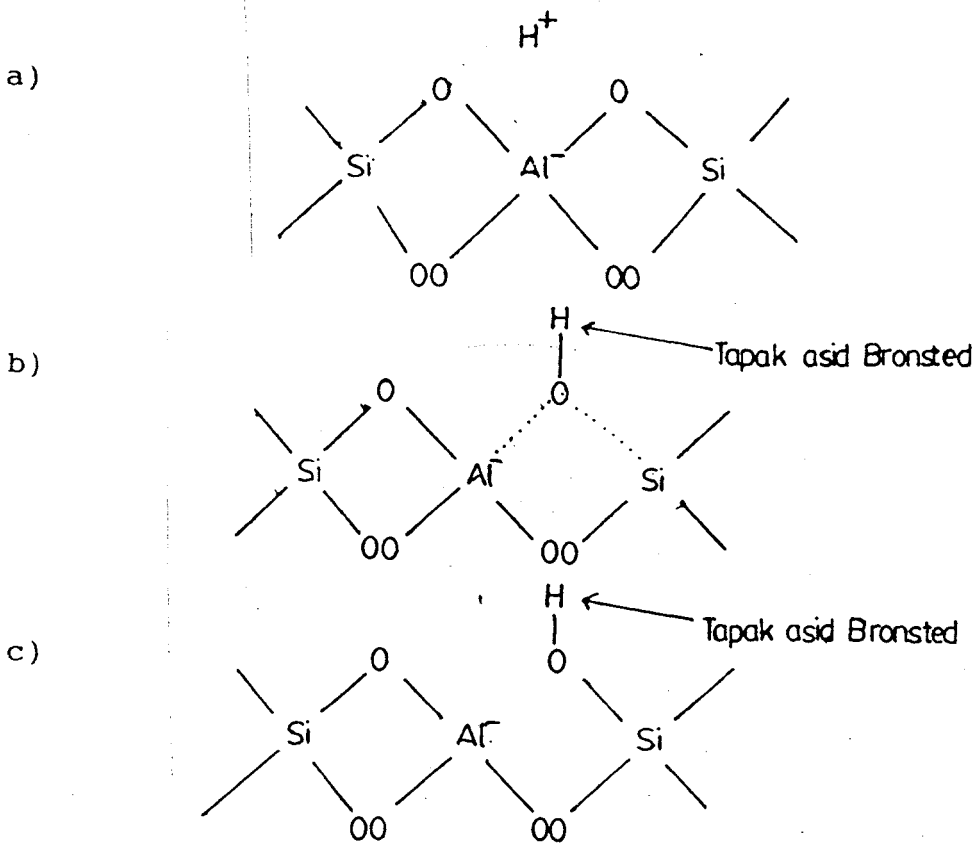
#### 1.4.6 Tapak-tapak Aktif Dan Kation Dalam Zeolit

Zeolit adalah penuh dengan tapak asid Bronsted pada pengkalsinan (Calcination) sekitar  $500^\circ\text{C}$ . Penambahan suhu secara perlahan-lahan akan menukarkan tapak asid Bronsted ini kepada tapak asid Lewis (RAJAH 1.7) dengan pemuangan molekul air.



RAJAH 1.7 : Penukaran Tapak Asid Bronsted Kepada Tapak Asid Lewis

Pembentukan tapak asid Bronsted pula dilakukan menurut proses dalam RAJAH 1.8 (a --> b --> c)



RAJAH 1.8 : Pembentukan Tapak Asid Bronsted

Tapak asid Bronsted dan tapak asid Lewis inilah sebagai tapak tindakbalas proses pemecahan bermangkin berlaku. Nisbah Kedua-dua jenis tapak asid ini bergantung kepada tindakan haba. Pada kebiasaannya, tapak asid Bronsted terlibat dalam tindakbalas pemangkinan yang menghasilkan ion karbomium. Bagi zeolit yang atom aluminium dineutralkan oleh kation dengan valensi +1, +2 dan +3 iaitu zeolit X dan Y, lokasi kation