

HADIAH

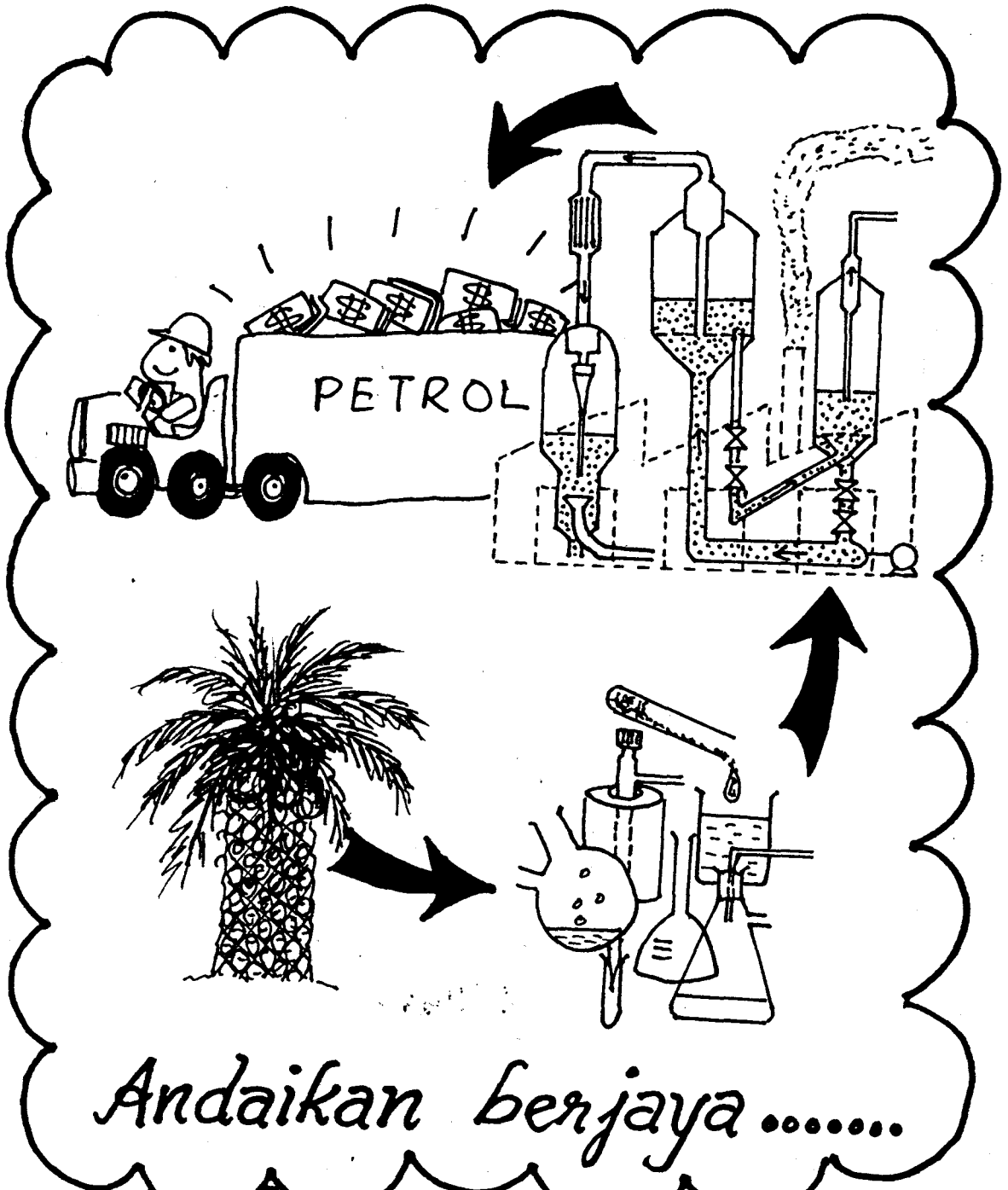
**KAJIAN HASIL PEMECAHAN
MINYAK KELAPA SAWIT SECARA
TERMAL DAN BERMANGKIN**

**KUE 400/6 PROJEK PENYELIDIKAN
WAJIB UNTUK PENGIJAZAHAN SARJANA MUDA SAINS (KEPUJIAN)**

**OLEH
ALICE LEE YING PING**

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

1990



Andaikan berjaya



Alice Lee
20.2.90.

Hakcipta terpelihara. Mana-mana bahagian penerbitan ini tidak boleh dihasilkan balik, disimpan dalam sistem simpankekal, atau dipindahkan dalam sebarang bentuk atau sebarang cara samada cara elektronik, sawatan, salinfoto, rakaman dan sebagainya tanpa terlebih dahulu mendapat izin secara penulisan dari penulisnya.

Alice Lee Ying Ping
32, Jalan 28/26, Taman Sri Rampai,
Setapak Jaya,
53300 Kuala Lumpur.
Tel : 03-4239655

Hakmilik (C) 1990
Terbitan pertama Mac 1990

Terdapat 5 naskah asal dalam simpanan berikut :

1. Perpustakaan USM (bahagian journal tingkat 3)
2. Pusat Pengajian Sains Kimia USM (pejabat)
3. Dr Liew Kong Yong (penyelia)
4. Dr Ridzuan
5. Alice Lee Ying Ping

Jenis Word Processor : Microsoft Word Version 5.0
Dicetak oleh Red House USM, Minden, 11700 Pulau Pinang.

*Specially dedicated
to my dearest Dad and Mum
whose generosity and self-sacrifice
enabled me to have what they did not.*

PENGHARGAAN

Minat dan semangat yang tidak terhingga ditunjukkan oleh penyelia saya *Dr Liew Kong Yong (Profesor Madya)* merupakan dorongan utama kejayaan tesis dan projek ini. Saya ingin mengambil kesempatan ini untuk mengucapkan terima kasih kepada beliau yang tidak jemu menghulurkan tunjukajar dan nasihat sepanjang perjalanan projek ini, serta kesabaran beliau dalam bantuan menyelesaikan masalah-masalah yang ditempuhi.

Tidak terlupa juga *Dr Seng Chye Eng, Dr Lim Choo Loh, Dr Toong Yock Chai* yang turut memberikan nasihat yang sangat penting dan berharga. Kepada *Dr Ang Tian Tse* terutamanya yang telah mengizinkan penggunaan komputer dan pencetak beliau dalam penaipan tesis ini, saya mengucapkan ribuan terima kasih..

Saya juga turut terhutang budi kepada pembantu-pembantu makmal iaitu *Encik Chow Cheng Por (Bilik GC)* dan *Encik Chuah Chew Seng* yang telah memberikan pertolongan teknikal, kemudahan-kemudahan alatan dan lain-lain pertolongan am semasa perjalanan projek ini.

Akhir sekali, diharap buku ini dapat memberi manfaat dan menambahkan pengetahuan kepada sesiapa yang mengkajinya. Segala komen dan kritikan adalah dialu-alukan.

Sekian, selamat membaca.



Alice Lee Ying Ping
Pulau Pinang, Mac 1990

ABSTRAK

Percobaan telah dilakukan untuk memecahkan minyak kelapa sawit olein secara termal dan bermangkin kepada pecahan hidrokarbon linear, siklik dan aromatik. Ini telah dilakukan dalam satu reaktor tiub kaca jenis Katil Tetap yang dialirkan berterusan dengan gas hidrogen dalam tekanan atmosfera. Olein dipilih sebagai bahan tindakbalas disebabkan ketinggian komposisinya dalam minyak kelapa sawit.

Pemecahan termal dilakukan atas gel silika manakala pemecahan bermangkin dengan mangkin berasid seperti NH_4NaY dan NH_4NaX serta mangkin berbes seperti NaY . Dua suhu iaitu 500°C dan 400°C telah dicuba. Kedua-dua hasilan gas dan cecair telah dikumpul dan dianalisisakan dengan Kromatografi Gas.

Analisa hasilan gas telah menghasilkan nilai nisbah CO_2/CO yang menarik dengan mangkin-mangkin yang berlainan. NaY menghasilkan lebih banyak CO jika dibanding dengan mangkin berasid. Keputusan ini telah mencadangkan satu penjelasan tambahan bagi mekanisme pembentukan CO_2 dan CO .

Analisa hasilan cecair pula menunjukkan kehadiran 2 jenis komponen besar iaitu hidrokarbon rantai lurus dan campuran komponen beroksigen, hidrokarbon siklik dan aromatik. Eksperimen penetapan perlu diulangkan untuk pemastian kesimpulan. Kedua-dua komponen besar ini boleh dipisahkan dengan kolum kromatografi dan dianalisisakan dengan spektroskopi infra-merah dan kromatografi gas.

Secara kesimpulan, projek ini membuktikan zeolit sebagai mangkin sesuai untuk penghasilan bahanapi gasolin dari olein kelapa sawit.

ABSTRACT

Attempt was made to crack palm olein oil thermally and catalytically into straight chain, cyclic and aromatic hydrocarbon fractions. This was carried out in a continuously hydrogen gas flowed Fixed Bed (glass tubular) reactor with atmospheric pressure. Olein is chosen as reactant because of its high composition in palm oil.

Thermal cracking was done using silica gel whereas catalytic cracking with acidic catalysts (NH_4NaY and NH_4NaX) and basic catalyst (NaY). Two temperatures 500°C and 400°C were tried for reactions. Both gaseous and liquid products were collected and analysed with gas chromatography.

Gaseous product analysis showed differences in the ratio of CO_2/CO with different catalysts. NaY favoured the yield of CO compared with the acidic catalysts. This result proposed an additional explanation for another mechanism for the formation of CO_2 and CO .

Liquid product analysis showed the existence of straight chain hydrocarbon and another mixture of oxygenated compounds, cyclic and aromatic hydrocarbons. However, this conclusion still need further confirmatory experiments. These two components could be separated with chromatography column and further analysis with infrared spectroscopy and gas chromatography.

In conclusion, this project has shown that zeolites can be used as catalysts for obtaining gasoline like fuel from palm olein.

KANDUNGAN

TAJUK	i
ANDAIKAN BERJAYA	ii
HAKCIPTA	iii
DEDICATION	iv
PENGHARGAAN	v
ABSTRAK (BAHASA MALAYSIA)	vi
ABSTRACT (ENGLISH)	vii
KANDUNGAN	viii
SENARAI RAJAH	xi
SENARAI JADUAL	xiv

BAB 1 PENGENALAN

1.1	Pengetahuan dan objektif	1
1.2	Kajian dahulu dan sejarah	1
1.3	Minyak kelapa sawit sebagai bahan tindakbalas	5
1.4	Mangkin	8
1.4.1	Mangkin aluminosilikat terhidrat (zeolit)	9
1.4.2	Bentuk struktur zeolit sintetik	11
1.4.3	Formula-formula sel unit zeolit sintetik	16
1.4.4	Zeolit dalam tindakbalas bermangkin	17
1.4.5	Sintesis zeolit X dan Y	19
1.5	Pemecahan termal (pirolisis)	21
1.6	Pemecahan bermangkin	23
1.7	Sifat kimia minyak petrol dan disel (petroleum)	28

BAB 2 EKSPERIMENTAL

2.1	Pemecahan termal dan bermangkin minyak olein	30
2.1.1	Bahan-bahan	30
2.1.2	Radas-radas	30
2.1.3	Perekabentukan radas dan tatacara	31
2.2	Analisa dengan gas kromatografi	38
2.2.1	Bahan-bahan	38
2.2.2	Radas-radas	39
2.2.3	Tatacara untuk analisa gas	39
2.2.4	Tatacara untuk analisa cecair	40
2.3	Pemisahan hasilan cecair dengan kolum kromatografi	41
2.3.1	Bahan-bahan	41
2.3.2	Radas-radas	41
2.3.3	Tatacara	42

BAB 3 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

3.1	Keputusan	45
3.1.1	Pengenalan dan analisa puncak-puncak campuran gas dari kromatogram	45
3.1.2	Penentuan peratus penukaran olein kepada hasil pemecahan cecair	53
3.1.3	Penentuan peratus kok yang dibentuk pada mangkin	54
3.1.4	Pengenalan dan analisa puncak-puncak hasilan cecair dari kromatogram	55
3.2	Perbincangan	70
3.2.1	Pengenalan dan analisa puncak-puncak hasilan gas dari kromatogram	70

3.2.2	Nisbah CO ₂ /CO bagi hasilan gas	73
3.2.3	Penentuan peratus penukaran olein kepada hasil pemecahan cecair	74
3.2.4	Penentuan peratus kok yang terbentuk pada mangkin	75
3.2.5	Taburan hidrokarbon dalam kromatogram minyak petrol dan disel	76
3.2.6	Taburan hidrokarbon dan komponen organik lain dalam hasilan cecair	76
3.2.7	Penentuan pecahan pemisahan dalam hasilan cecair	80
3.2.8	Kesimpulan	82
RUJUKAN		83
LAMPIRAN		

SENARAI RAJAH

BAB 1 PENGENALAN

RAJAH 1.1	Pemecahan bermangkin trigliserida dengan kehadiran mangkin zeolit penukaran logam	4
RAJAH 1.2(a)	Struktur asas alumina-silika tetrahedral	13
RAJAH 1.2(b)	Struktur alumina-silika yang disambung oleh atom-atom O dan cas yang dineutralkan oleh kation Na^+	13
RAJAH 1.3	Kurungan Sodalit : penjuru-penjuru pada kubik oktahedron (heksagonal & segiempat) ialah tempat yang diduduki oleh atom-atom Si atau Al^- . Atom-atom O yang berada pada sepanjang tepinya tidak ditunjukkan	14
RAJAH 1.4(a)	Zeolit sintetik Linde Y	15
RAJAH 1.4(b)	Zeolit sintetik A (Molekular sieve A)	15
RAJAH 1.5	Susunan kurungan Sodalit yang memberi struktur Faujasit, Zeolit X dan Y	16
RAJAH 1.6	Penukaran tapak asid Bronsted kepada tapak asid Lewis	18
RAJAH 1.7(a,b,c)	Pembentukan tapak asid Bronsted	19
RAJAH 1.8	Penyediaan zeolit H-X atau H-Y dari zeolit NaX dan NaY	20

BAB 2 EKSPERIMENTAL

RAJAH 2.1	Reaktor kaca jenis katil tetap	33
RAJAH 2.2	Pengumpul gas berskru	33
RAJAH 2.3	Penyusunan radas	36
RAJAH 2.4	Pemisahan dengan kolum kromatografi	44

BAB 3 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

RAJAH 3.1	Kromatogram (FID) campuran gas sampel 1 hasilan dari pemecahan termal (tanpa mangkin) dengan tindakbalas atas gel silika	45
RAJAH 3.2	Kromatogram (TCD) campuran gas sampel 1 hasilan dari pemecahan termal dengan gel silika	46
RAJAH 3.3	Kromatogram (FID) campuran gas hasilan dari pemecahan bermangkin dengan tindak- balas atas NH_4NaY 91.9%	46
RAJAH 3.4	Kromatogram (FID) gas piawai butana C_4H_{10}	47
RAJAH 3.5	Kromatogram (TCD) gas piawai butana C_4H_{10}	47
RAJAH 3.6	Kromatogram (FID) campuran gas piawai (CAN MIX 216)	48
RAJAH 3.7	Kromatogram (TCD) campuran gas piawai (CAN MIX 216)	48
RAJAH 3.8	Kromatogram piawai 23C (C_6-C_7)	56

RAJAH 3.9	Kromatogram BTX (Benzena, Toluena, Xilena)	56
RAJAH 3.10	Kromatogram minyak petrol	57
RAJAH 3.11	Kromatogram minyak disel	58
RAJAH 3.12	Kromatogram hasilan cecair dengan gel silika pada 500°C	59
RAJAH 3.13	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NaY pada 400°C	60
RAJAH 3.14	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NaY pada 500°C	61
RAJAH 3.15	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NH ₄ NaY 91.9% pada 500°C	62
RAJAH 3.16	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NH ₄ NaY 83% pada 500°C	63
RAJAH 3.17	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NH ₄ NaX 56% pada 500°C	64
RAJAH 3.18	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NaY (bahagian pemisahan 2 dan 3)	65
RAJAH 3.19	Kromatogram hasilan cecair dengan mangkin NaY (bahagian pemisahan 5 dan 6)	66
RAJAH 3.20	Plat TLC yang menunjukkan komponen- komponen terpisah yang berlainan	67
RAJAH 3.21	Spektrum inframerah (IR) bagi hasilan cecair dengan mangkin NaY	68
RAJAH 3.22	Spektrum inframerah bagi minyak petrol	69

SENARAI JADUAL**BAB 1 PENGENALAN**

JADUAL 1.1	PERATUS KOMPOSISI ASID LEMAK DALAM MINYAK KELAPA SAWIT	6
JADUAL 1.2	PERATUS KOMPOSISI ASID LEMAK DALAM MINYAK ISIRUNG SAWIT	6
JADUAL 1.3	ZEOLIT KOMERSIAL DAN KEGUNAANNYA	11
JADUAL 1.4	BAHAGIAN-BAHAGIAN DALAM PETROLEUM	28

BAB 3 KEPUTUSAN DAN PERBINCANGAN

JADUAL 3.1	MASA RETENSI BAGI GAS	49
JADUAL 3.2	NISBAH CO ₂ /CO BAGI HASILAN GAS	50
JADUAL 3.3	ANALISA KUANTITATIF HASILAN GAS DALAM SELURUH TINDAKBALAS	51
JADUAL 3.4	PERBANDINGAN NILAI NISBAH CO ₂ /CO	53
JADUAL 3.5	PERATUS PENUKARAN OLEIN	53
JADUAL 3.6	PERATUS KOK PADA MANGKIN	54

BAB 1

PENGENALAN

BAB 1 PENGENALAN

1.1 PENGENALAN DAN OBJEKTIF

Objektif utama projek ini ialah untuk memecahkan minyak olein dengan mangkin dalam suhu tinggi kepada hidrokarbon rantai lurus pendek, aromatik dan siklik. Penguraian bermangkin ini dilakukan dengan beberapa jenis mangkin berlainan pada suhu berlainan.

Hasil cecair dan gas yang diperolehi dianalisisakan secara kuantitatif dan kualitatif dengan Gas Kromatografi. Minyak petrol dan disel juga turut dianalisisakan untuk membandingkan sejauh mana hasil cecair menyerupainya.

1.2 KAJIAN DAHULU DAN SEJARAH

Para saintis mula mencari gantian kepada minyak semenjak 1920an dan usaha dipergiatkan lagi apabila berlaku Krisis Minyak Dunia Kedua dalam tahun 1977. Keberkesanan penukaran kepada hidrokarbon bertambah untuk komponen organik bila nisbah H:C bertambah dan kandungan heteroatom berkurang [1]. Oleh itu, sebatian hidrokarbon atau yang menyerupai hidrokarbon sering menjadi bahan penukaran kepada bahanapi berjisim molekul rendah.

Pemecahan minyak sayuran telah mula diselidiki sejak tahun 1920an. Laporan-laporan makmal oleh Mailhe [2] dalam tahun 1922 dan 1923 mencatatkan bahawa hasilan hidrokarbon linear, siklik dan aromatik telah didapati dengan pemanasan campuran minyak dengan mangkin seperti MgO , Al_2O_3 , CaO , Cu serta klorida-klorida Zn , Cu dan Ba dalam julat suhu $400^{\circ}C$ - $500^{\circ}C$. Kajian yang sama telah dibuat oleh Inouye dalam tahun 1923 dengan Fe , Ni dan Cu sebagai mangkin. Kobayashi (1922) pula memecahkan minyak soya, minyak kelapa dan stearin minyak sawit dengan kaolin Jepun pada lebih kurang $700^{\circ}C$ untuk mendapat hidrokarbon [3].

Sato (1927) melakukan pirolisis sabun [4] yang dibuat daripada asid lemak minyak soya dan beliau dapati bahawa hasil yang maksimum boleh didapati dengan pemanasan sabun Ca atau Mg di bawah $450^{\circ}C$ untuk beberapa jam diikuti dengan penyulingan lebih daripada $500^{\circ}C$.

Egloff dan Morrell, 1932, memecahkan minyak biji kapas pada suhu dan tekanan tinggi dan 54% gasolin telah didapati. Dalam Perang Dunia Kedua, Chang dan Wan (1947) di Negeri China telah menukarkan minyak tung dan minyak soya [5] kepada bahanapi cecair. Mangkin yang digunakan ialah $AlCl_3$, MgO , CaO dan $NaOH$. Didapati kerja-kerja awal dimungkinkan dengan logam dan garam. Akan tetapi, sejak kebelakangan ini kebanyakan pemecahan menggunakan zeolit [6] sebagai mangkin.

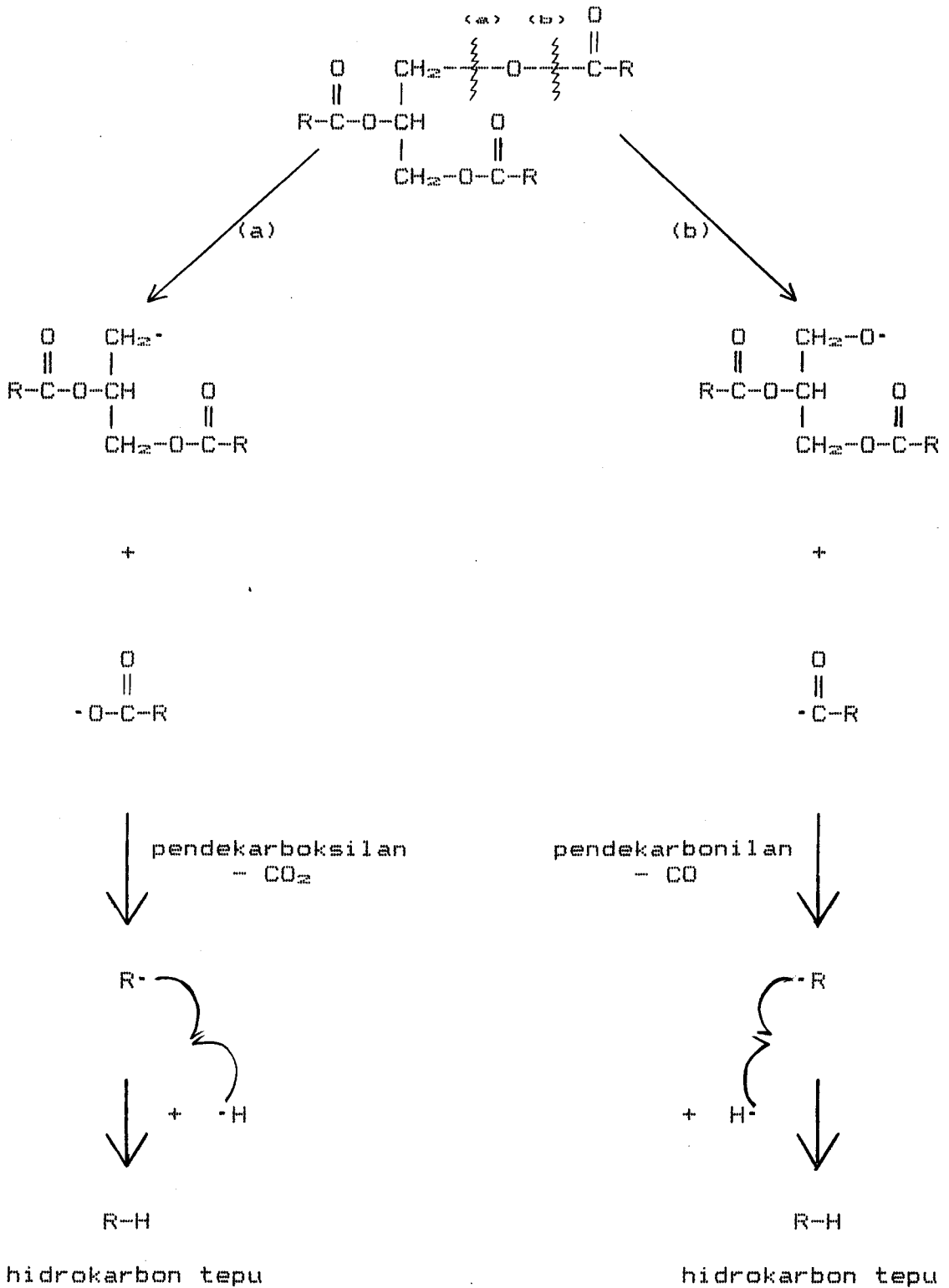
Dalam tahun 1979, P.Weisz telah menukarkan minyak jagung, minyak castor dan minyak jojoba untuk menghasilkan gasolin

gred tinggi dengan menggunakan mangkin zeolit [7]. Terdapat kajian mengatakan bahawa oksida-oksida kumpulan IIB-VIIIB yang tersandar atas silika-alumina boleh menguraikan minyak sayuran kepada hidrokarbon bebas dari O_2 pada $500^\circ C$. Penggunaan Pb yang tersandar atas zeolit dan diubahsuai dengan sebatian-sebatian Lantanum telah menukar minyak sayur kepada bahanapi jenis gasolin [8]. J.Graille (1980) memecahkan hasil sampingan minyak kelapa sawit secara bermangkin dengan mangkin zeolit [9]. Hidrokarbon diperolehi adalah berbandingan dengan yang didapati dari hidrokarbon fosil dan sesuai untuk pembakaran dalaman enjin disel.

Di Malaysia, T.L.Ooi (1985) dari FORIM telah menggunakan mangkin zeolit penukaran logam ke atas pemecahan stearin minyak sawit, hasil utama ialah hidrokarbon C_{16} . Nisbah $CO_2:CO$ diukur untuk tristearin dan tripalmitin dengan zeolit penukaran logam [10]. Bagi tristearin, nisbah $CO_2:CO$ bertambah dengan masa sehingga nilai tetap 2 didapati.

Trend yang serupa berlaku pada tripalmitin. Oleh itu satu mekanisme yang mungkin bagi penukaran ini ditunjukkan dalam **RAJAH 1.1**. Didapati kedua-dua langkah (a) dan (b) berlaku tetapi langkah (a) menjadi lebih dominan daripada langkah (b) dengan zeolit penukaran logam [11].

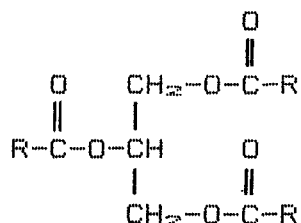
Dari kajian-kajian di atas didapati bahawa potensi penggunaan zeolit sintetik untuk penghasilan bahanapi dalam industri minyak kelapa sawit adalah berharapan baik.



RAJAH 1.1 Pemecahan bermangkin trigliserida dengan kehadiran mangkin zeolit penukaran logam.

1.3 MINYAK KELAPA SAWIT SEBAGAI BAHAN TINDAKBALAS

Minyak kelapa sawit ialah minyak semi-pejal yang mempunyai struktur molekul trigliserida. Bentuk struktur trigliserida (sejenis triester) ini memberikan kadar penggunaan yang tinggi [12] antara minyak yang boleh dimakan.

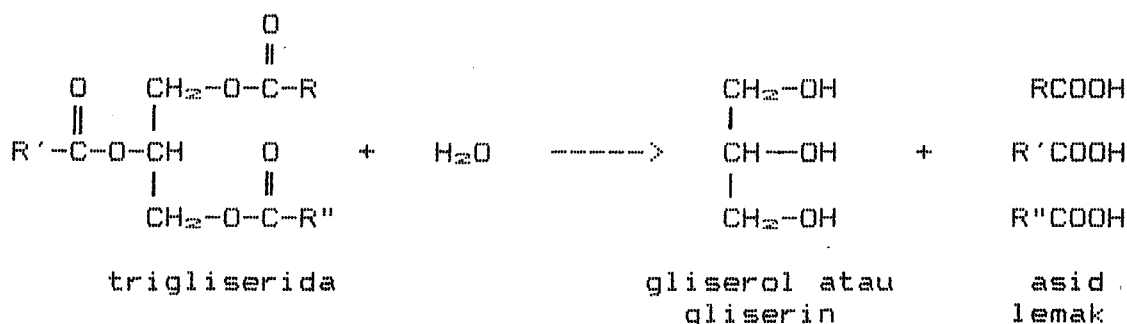


Molekul triasilgliserol (trigliserida)

di mana R = rantai C yang panjang dan lurus

= C₁₃, C₁₅, C₁₇ bagi minyak kelapa sawit

Trigliserida ini boleh diurai atau dipecah kepada asid lemak dan gliserol dengan hidrolisis seperti berikut:



Bagi semua jenis minyak sayuran termasuk minyak sawit, bilangan C dalam asid lemak adalah genap, iaitu

terutamanya C_{14} , C_{16} dan C_{18} yang hadir dengan banyaknya dalam peratus kandungannya.

Kumpulan R dalam asid lemak sawit boleh jadi hidrokarbon tepu atau tak tepu [29] seperti yang ditunjukkan dalam jadual di bawah:

JADUAL 1.1

PERATUS KOMPOSISI ASID LEMAK DALAM MINYAK KELAPA SAWIT

ASID LEMAK				JULAT PERATUS (%)
Tepu	:	C_{14} Miristik	$C_{14:0}$	1 - 6
		C_{16} Palmitik	$C_{16:0}$	32 - 47
		C_{18} Stearik	$C_{18:0}$	1 - 6
Tak Tepu	:	C_{18} Oleik	$C_{18:1}$	40 - 52
		Linoleik	$C_{18:2}$	2 - 11

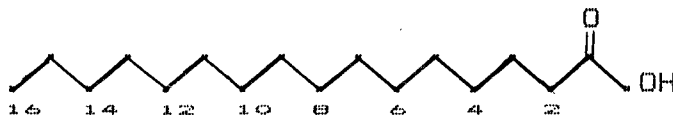
JADUAL 1.2

PERATUS KOMPOSISI ASID LEMAK DALAM MINYAK ISIRUNG SAWIT

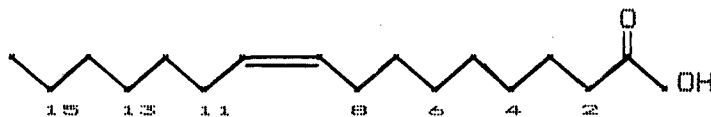
ASID LEMAK				JULAT PERATUS (%)
Tepu	:	C_8 Kaprilik	$C_{8:0}$	2 - 4
		C_{10} Kaprik	$C_{10:0}$	3 - 7
		C_{12} Laurik	$C_{12:0}$	45 - 52
		C_{14} Miristik	$C_{14:0}$	14 - 19

	C_{16}	Palmitik	$C_{16:0}$	6 - 9
	C_{18}	Stearik	$C_{18:0}$	1 - 3
	$> C_{18}$			1 - 2
Tak Tepu :	C_{16}	Palmitoleik	$C_{16:1}$	0 - 1
	C_{18}	Oleik	$C_{18:1}$	10 - 18
		Linoleik	$C_{18:2}$	1 - 2

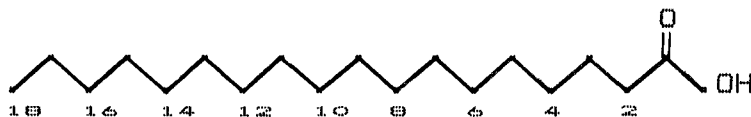
Asid Palmitik $C_{16:0}$ Asid oktaheksanoik



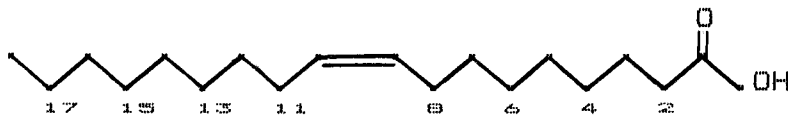
Asid Palmitoleik $C_{16:1}$ Asid cis-9-oktaheksenoik



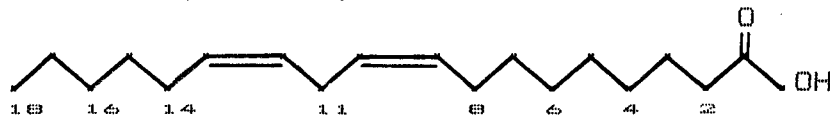
Asid Stearik $C_{18:0}$ Asid oktadekanoik



Asid Oleik $C_{18:1}$ Asid cis-9-oktadeksenoik



Asid Linoleik $C_{18:2}$
Asid cis,cis - 9,12 - oktadekadienoik



Dalam **JADUAL 1.1**, didapati bahawa asid lemak yang terutamanya hadir dalam minyak sawit ialah asid oleik, palmitik dan linoleik. Dengan perbezaan kehadiran asid lemak ini (tepu dan tak tepu), kandungan trigliserida juga berbeza dan ini akan memberi ciri-ciri tak sama untuk minyak sawit.

Trigliserida yang mempunyai $C_{16:1}$ (palmitoleik), $C_{18:1}$ (oleik) dan $C_{18:2}$ (linoleik) adalah cair disebabkan ikatan dubel yang hadir. Maka minyak sawit bahagian ini dinamakan olein.

Trigliserida yang mempunyai $C_{16:0}$ (palmitik) dan $C_{18:0}$ (stearik) adalah pejal atau separa pejal dan dinamakan stearin.

1.4 MANGKIN

Untuk memecahkan hidrokarbon, mangkin asid mesti digunakan iaitu mangkin yang berupaya menghasilkan karbokation pada permukaannya [13]. Asid dalam larutan boleh diguna jika kekuatan asid adalah cukup tinggi. Akan tetapi, masalah teknikal seperti hakisan, pemisahan fasa dan pemulihan mangkin menjadikan pemecahan bermangkin cecair atau homogenius tidak praktikal. Contohnya halida logam seperti aluminium triklorida diuji secara komersial dan didapati tidak sesuai digunakan kerana kesukaran operasi dan kehilangannya semasa penghasilan residu bertar [14].

Alternatif kepada pemecahan bermangkin homogenius ialah pemecahan bermangkin heterogenius. Mangkin yang diguna ialah tanah liat semulajadi tetapi malangnya ia senang dinyahaktifkan [13].

Kemajuan dicapai bila regenerasi mangkin semulajadi dijayakan dengan pembakaran dan pembuangan residu karbon yang dibentuk semasa tindakbalas pemecahan [16]. Kejayaan pertama dicapai dengan perlakuan (treatment) asid ke atas tanah liat semulajadi.

Selain daripada itu, telah didapati bahawa tanah liat sintetik seperti amorfus sintetik kombinasi silika dan alumina, silika magnesia, silika zirkonia dan sebagainya juga mempunyai sifat-sifat mangkin yang menarik. Walaupun ia lebih mahal daripada mangkin semulajadi, mangkin sintetik lebih reaktif dan memberi pecahan hasilan lebih baik.

Di antara semua silikat yang hadir, silika-alumina mempunyai komposisi yang paling menarik. Silika pada sendirinya tidak menunjukkan keaktifan dan keasidan. Tetapi sedikit alumina yang ditambah kepada campuran akan menambahkan keasidannya dan keaktifan sebagai mangkin diperbaiki [17].

1.4.1 MANGKIN ALUMINOSILIKAT TERHIDRAT (ZEOLIT)

Zeolit merupakan mineral aluminosilikat terhidrat yang mula-mula dijumpai oleh Cronstedt, seorang pakar mineral dari Sweden [18] dalam tahun 1756.

Kemajuan dalam bidang zeolit sintetik berlaku terutamanya dalam lingkungan tahun 1940-1950. Banyak zeolit telah disediakan dengan kapasiti penyerapan tinggi, kawasan permukaan tinggi, kestabilan termal yang lebih baik dan kebolehan dibuat tapak asid yang mempunyai kekuatan berlainan [1].

Pembuatan zeolit sintetik jenis A dan X bermula hanya dalam tahun 1954 dan luas digunakan sebagai penyerap untuk pengeringan, penulenan dan pemisahan. Sifat-sifat bermangkin mereka adalah kurang diselidiki pada masa itu.

Bermula awal tahun 1960an, zeolit telah digunakan sebagai mangkin dalam pembersihan petrolium dan industri petrokimia. Kepentingannya disebabkan kestabilan kimia, selektiviti yang tinggi, kestabilan tinggi dan senang diregeneratkan.

Zeolit adalah stabil sehingga 800°C dan atas. Maka ia melebihi banyak jenis mangkin lain seperti resin penukaran ion yang kestabilan termalnya hanya antara 160°C-190°C. Tambahan pula, dari segi ekonomi, penambahan sedikit zeolit ke dalam silika, silika-alumina dan tanah liat silika akan menambahkan sifat mangkin pemecahan petrolium. Dianggarkan penggantian mangkin pemecahan amorfus oleh zeolit [19] telah menjimatkan kira-kira US\$250 juta per tahun dalam industri.

Terdapat 40 jenis zeolit semulajadi yang diketahui dan lebih daripada 150 zeolit sintetik dilaporkan [13]. Hanya satu bahagian kecil daripada zeolit ini yang digunakan

secara komersial seperti yang ditunjukkan dalam **JADUAL 1.3** berikut [13].

JADUAL 1.3 ZEOLIT KOMERSIAL DAN KEGUNAANNYA

ZEOLIT SEMULAJADI	KEGUNAAN	ZEOLIT SINTETIK	KEGUNAAN
Mordenite	Katalisis dan penulenan air	A	Penyerapan
Chabazite		X	Pemecahan
Erionite		Y	Pemecahan
Clinoptilolite		L	Penyerapan
		ZSM-5	Proses MTG Pengisomeran Penyahhlilinan

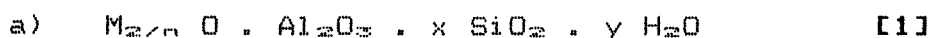
1.4.2 BENTUK STRUKTUR ZEOLIT SINTETIK

Zeolit sintetik menyerupai zeolit semulajadi merupakan aluminosilikat terhidrat. Komponen-komponen ini boleh mempunyai struktur fibrus, struktur laminus atau struktur 3-dimensi.

Zeolit dengan struktur lapisan adalah tidak stabil secara termal dan mempunyai sifat penyerapan sederhana saja. Zeolit alumina-silika terhidrat yang paling bernilai dari

segi penyerapan dan katalisis adalah zeolit yang berangka 3-dimensi yang stabil [1].

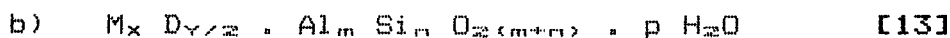
Terdapat zeolit sintetis jenis A, X, Y, L, S, P, E dan sebagainya. Formula empiris mereka boleh ditulis sebagai bentuk-bentuk berikut:



di mana n = valensi untuk kation logam M

x = nisbah molar SiO_2/Al_2O_3 yang menentukan struktur dan sifat mangkin.

y = bilangan mol air.



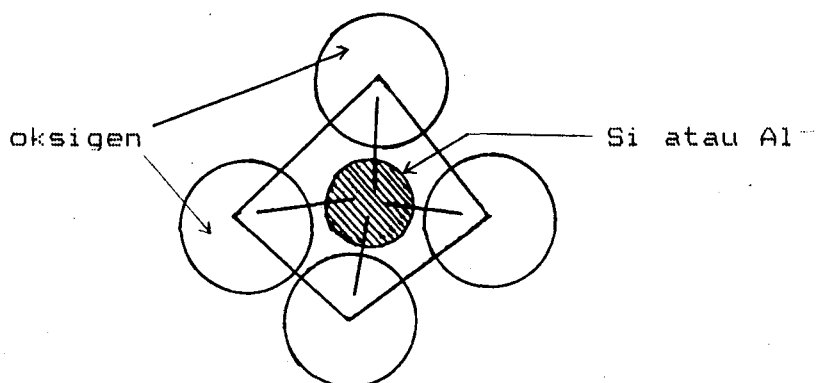
di mana $x + y = m$

M = monovalen kation

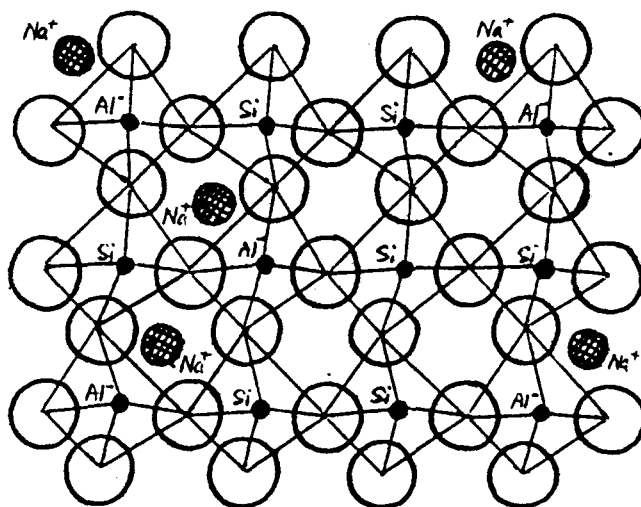
D = divalen kation

Zeolit yang digambarkan sebagai polimer hablur 3-dimensi yang bersilang-silang mempunyai unit-unit asas atom Si dan Al yang berkoordinat tetrahedral dengan 4 atom O, pada setiap penjuru [20,21]. Bentuk tetrahedral $Si(O/2)_4$ dan $Al(O/2)_4$ ditunjukkan dalam RAJAH 1.2 (a). O/2 ialah O titi antara 2 unit tetrahedral yang menderma satu cas valens dari setiap O kepada setiap tetrahedron.

RAJAH 1.2 (a) Struktur asas alumina-silika tetrahedral

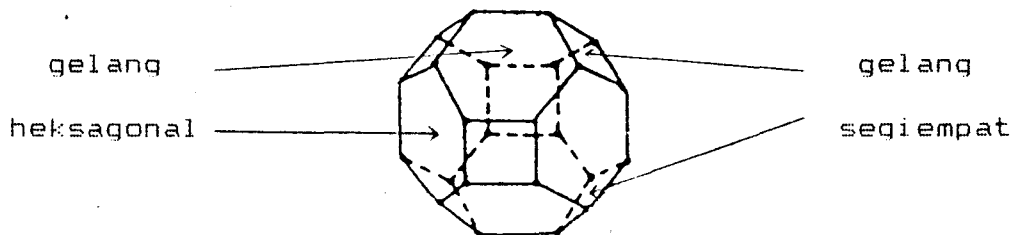


Disebabkan atom-atom Al ialah trivalen, setiap tetrahedron Aluminium Oksigen akan membawa satu unit cas negatif secara formal. Cas bagi unit-unit ini dipenuhi oleh kation-kation seperti Na^+ , K^+ , Ca^+ atau Mg^{2+} yang hadir dalam rangkaian untuk meneutralkan cas elektrik hablur tersebut. Rujuk RAJAH 1.2 (b).



RAJAH 1.2 (b) Struktur alumina-silika yang disambung oleh atom-atom O dan cas yang dineutralkan oleh kation Na^+ .

Tetrahedral 3-dimensi ini disusun dalam bentuk geometri yang tertentu. Corak geometri yang penting dalam industri pembersihan (refinery) ialah struktur yang berdasarkan atas kurung Sodalit (Sodalite Cage). Sodalit merupakan kurungan oktahedron, dengan 8 gelang heksagonal (6 tetrahedra) dan 6 gelang segiempat (4 tetrahedra) atas permukaannya. Digambarkan oleh RAJAH 1.3.

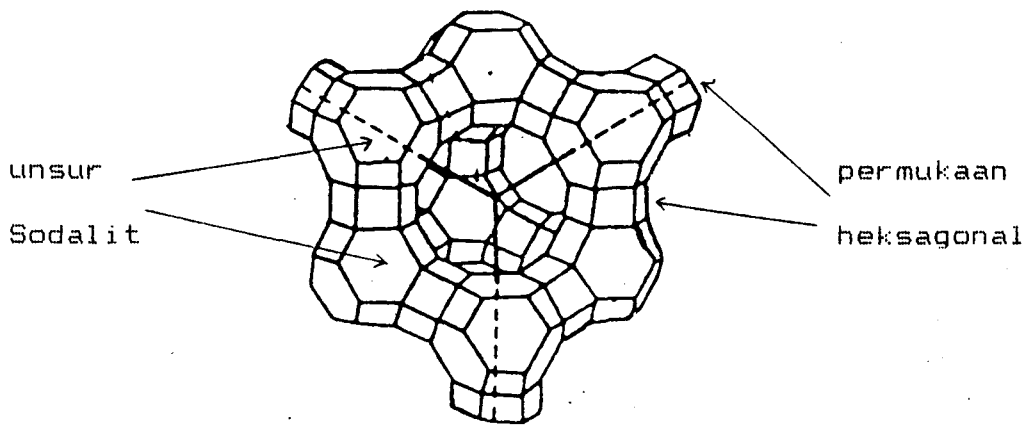


RAJAH 1.3 Kurungan Sodalit – Penjuru-penjuru pada kubik oktahedron (heksagonal dan segiempat) ialah tempat yang diduduki oleh atom Si atau Al. Atom-atom O yang berada pada sepanjang tepinya tidak ditunjukkan.

Unsur-unsur Sodalit ini [15] akan mengumpul atau mengagregat dengan penyambungan tetrahedra atas:

a) **Permukaan Heksagonal**

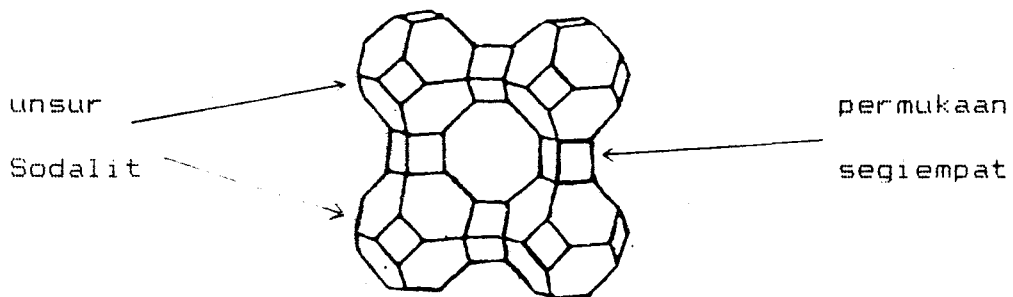
Struktur bagi mangkin faujasit semulajadi, zeolit sintetik Linde X dan Linde Y.



RAJAH 1.4 (a) Zeolit sintetik Linde Y.

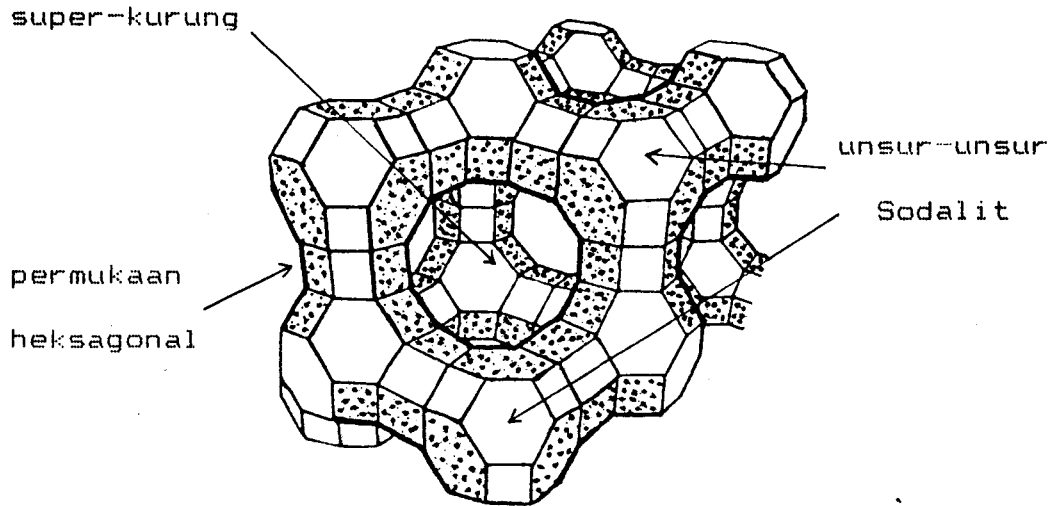
b) Permukaan Segiempat

Struktur bagi zeolit sintetik A.



RAJAH 1.4 (b) Zeolit sintetik A (Molekular sieve A).

Struktur yang membentuk kaviti atau super-kurung (super-cage) ini boleh diubah saiznya dengan pengubahsuaian kation-kation.



RAJAH 1.5 Susunan kurungan Sodalit yang memberi struktur Faujasit, Zeolit X dan Y.

Bagi zeolit X dan Y, diameter kaviti yang dikurungi oleh superkurung ialah dalam tertib 13 Å, manakala lebarnya ialah 8 Å. Panjang purata diameter bagi zeolit A ialah 11 Å, manakala lebar ialah 4 Å bagi bentuk Na dan 3 Å bagi bentuk K.

1.4.3 FORMULA-FORMULA SEL UNIT ZEOLIT SINTETIK

ZEOLIT SINTETIK	FORMULA SEL UNIT
H-X	$\text{Na}_4 \text{H}_{92} (\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{106}$
H-Y	$\text{Na}_4 \text{H}_{92} (\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{136}$
Na-X	$\text{Na}_{96} (\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{106}$
Na-Y	$\text{Na}_{96} (\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{136}$
$\text{NH}_4\text{-NaX } m\%$	$\text{Na}_{96-m} (\text{NH}_4)_m (\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{106}$
$\text{NH}_4\text{-NaY } n\%$	$\text{Na}_{96-n} (\text{NH}_4)_n (\text{AlO}_2)_{96} (\text{SiO}_2)_{136}$

1.4.4 ZEOLIT DALAM TINDAKBALAS BERMANGKIN

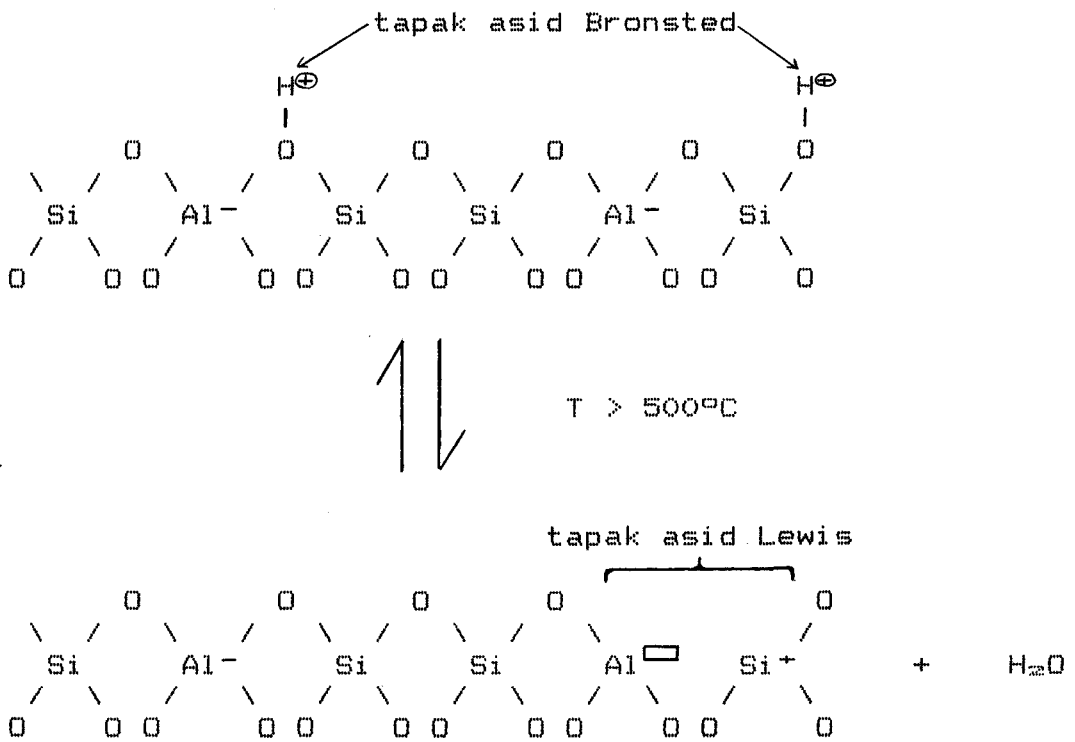
Zeolit digunakan terutamanya dalam tindakbalas atau penguraian substrat-substrat seperti olefina, olefina-aromatik dan parafin (alkana). Terdapat kajian baru dalam penulenan metanol kepada hidrokarbon atau zeolit baru yang selektif.

Ciri-ciri penting dalam menentukan aktiviti bermangkin [22] ialah:

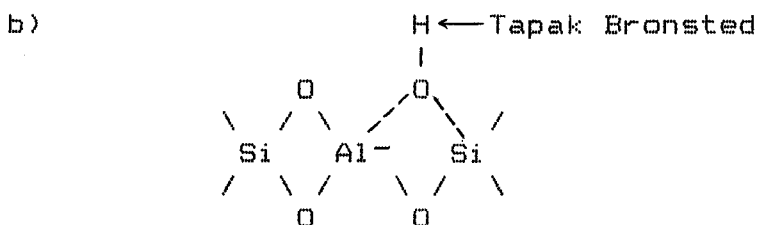
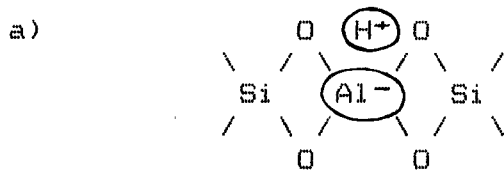
- a) Faktor struktur yang menentukan saiz liang (kurungan) bagi membenarkan molekul substrat masuk ke tapak aktif atau tapak pusat mangkin dalam liang-liang.
- b) Bilangan dan kedudukan pusat-pusat aktif dalam liang.
- c) Taburan atom Al dan Si di antara tetrahedral oksigen.
- d) Peranan kristalografik air dan lain-lain silika yang terperap [22].

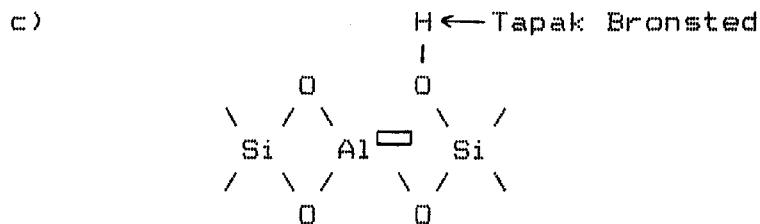
Saiz liang yang tertentu bertindak selektif terhadap jenis substrat yang tertentu. Aktiviti bermangkin adalah berkaitan dengan medan elektrostatik, kation yang hadir, tapak asid Bronsted dan tapak asid Lewis [23]. Tapak yang mana satu sebenarnya merupakan tapak bermangkin bergantung kepada jenis tindakbalas yang dimangkin. Contohnya penambahan dalam tapak asid Bronsted dan kanaan aktiviti mangkin dalam tindakbalas penguraian kumena mencadangkan tapak Bronsted adalah pusat penting untuk katalisis [24,25,26].

Zeolit adalah penuh dengan tapak asid Bronsted pada suhu pengkalsinan (calcination) sekitar 500°C. Kenaikan suhu ini seterusnya akan menukarkan tapak asid Bronsted ini kepada tapak asid Lewis (RAJAH 1.6) dengan penguapan molekul air.



RAJAH 1.6 Penukaran tapak asid Bronsted kepada tapak asid Lewis.



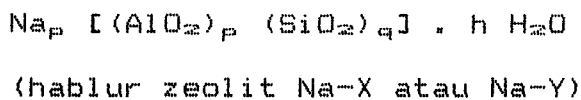
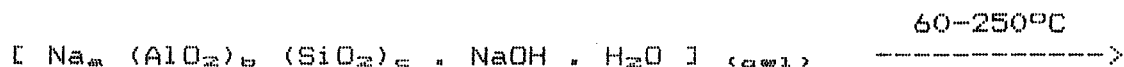
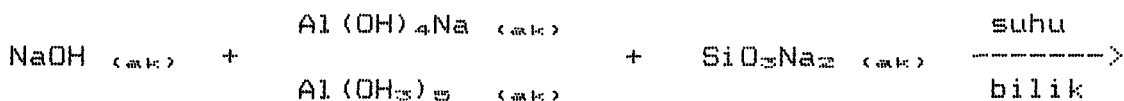


RAJAH 1.7 (a,b,c) Pembentukan tapak asid Bronsted.

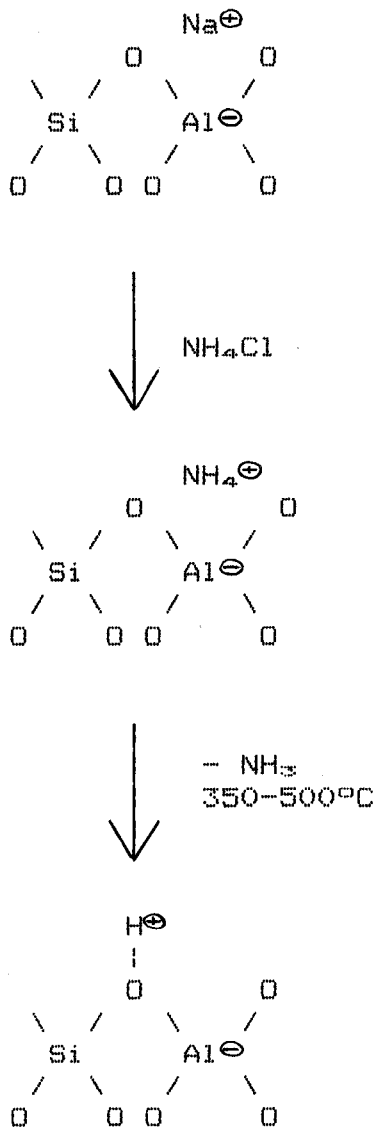
1.4.5 SINTESIS ZEOLIT X DAN Y

Zeolit adalah disediakan dari [13] gel aluminosilikat yang disediakan pula dari larutan akueus natrium aluminat $Al(OH)_4Na$, natrium silikat SiO_2Na_2 dan natrium hidroksida $NaOH$.

Tindakbalas berikut menerangkan skema sintesis zeolit:



Untuk menyediakan zeolit H-X atau H-Y, zeolit Na-X atau Na-Y disediakan tadi ditukar secara rencang (exhaustive) dengan NH_4Cl , diikuti dengan pemanasan selama 3 jam di bawah pengaliran O_2 pada $350^\circ C$ [27]. Tengok RAJAH 1.8.



RAJAH 1.8 Penyediaan zeolit H-X atau H-Y dari zeolit NaX atau NaY.

Untuk mendapat zeolit NH_4NaX m% dan NH_4NaY n% di mana m dan n ialah % penukaran NH_4^+ , zeolit NaX dan NaY dicampurkan larutan NH_4Cl yang diketahui kepekatannya. Penukaran ini dilakukan beberapa kali dalam suhu bilik sehingga %m atau %n NH_4^+ telah mengambilalih tempat Na^+ .

1.5 PEMECAHAN TERMAL (PIROLISIS)

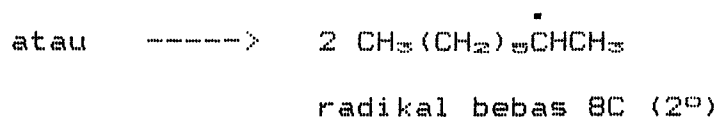
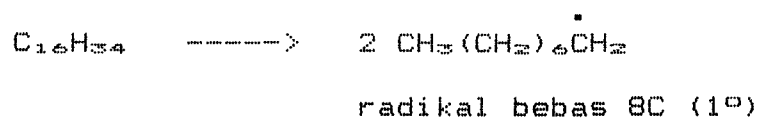
Pemecahan termal diterangkan sebagai penguraian (decomposition) atau pemecahan sesuatu hidrokarbon pada suhu tinggi untuk membentuk bahagian yang berjisim molekul lebih rendah [28].

Jenis pemecahan termal yang paling kerap digunakan kebelakangan ini ialah Pemecahan Stim, di mana nafta lurus (takat didih antara 30°C-160°C) ditukar kepada olefin berjisim molekul rendah, iaitu termasuk etilena, propena, butena dan butadiena.

TINDAKBALAS-TINDAKBALAS PEMECAHAN TERMAL

Bergantung kepada bahan tindakbalas dan hasilan yang dikehendaki, pemecahan termal boleh dijalankan pada suhu 450°C-750°C dan pada tekanan atmosfera hingga ke 70 bar.

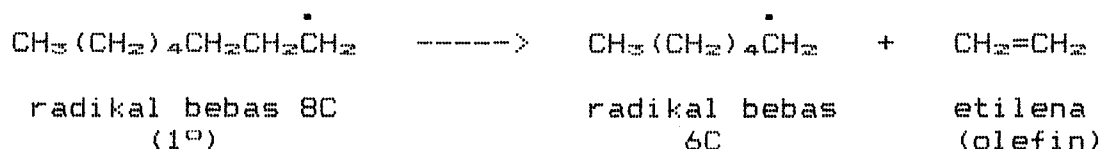
Pemecahan termal diteruskan melalui pembentukan radikal bebas hidrokarbon yang memecahkan bahagian tengah molekul hidrokarbon.



Ini adalah tindakbalas pemulaan. Berbeza daripada ion karbonium yang dibentuk dalam proses pemecahan bermangkin,

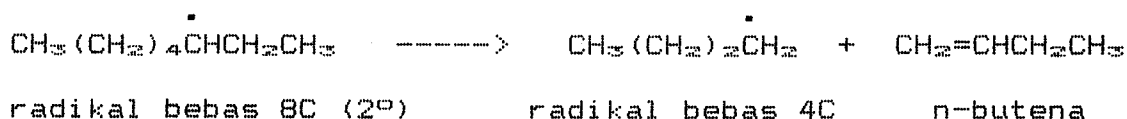
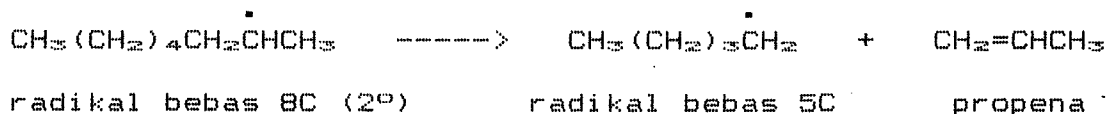
radikal bebas adalah tidak bercas. Akan tetapi, ia adalah sangat reaktif mengalami tindakbalas seterusnya untuk memecah ke hidrokarbon berjirim molekul lebih rendah.

Pemecahan



Radikal bebas sekunder 2° yang terbentuk boleh dipecahkan lagi untuk membentuk olefin berjirim molekul lebih tinggi seperti propena, butena dan sebagainya.

Pemecahan

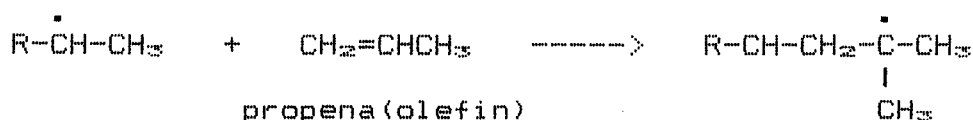


Radikal bebas yang baru terbentuk akan memecah seterusnya sehingga satu radikal bebas metil $\text{CH}_3\cdot$ terbentuk.

Selain daripada itu, tindakbalas-tindakbalas berikut boleh juga berlaku pada radikal bebas :

Pemindahan-H



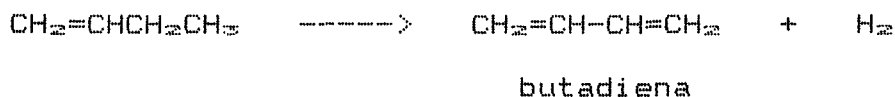
Penambahan

Dua radikal bebas boleh juga bersatu untuk membentuk molekul alkana sebagai tindakbalas penamatan.

Penamatan

Walaupun setengah daripada tindakbalas radikal adalah eksotermik seperti tindakbalas penambahan, tindakbalas pemecahan yang predominan dan berpengaruh adalah endotermik. Oleh itu, pada keseluruhannya proses pemecahan adalah endotermik.

Dalam keadaan pemecahan termal yang kencang, pembelahan (scission) ikatan C-H akan berlaku dalam pendehidrogenan. Sebagai contoh:

Pendehidrogenan1.6 PEMECAHAN BERMANGKIN

Pemecahan bermangkin telah menjadi proses utama dalam industri penapisan petroleum untuk menghasilkan gasolin

dari minyak berat. Ia adalah cara yang terpenting dalam menambahkan nisbah hasilan ringan kepada berat.

Pemecahan bermangkin dimajukan dari perjumpaan oleh Houdry dalam tahun 1927 iaitu setengah tanah liat semulajadi silika-alumina memangkinkan pemecahan hidrokarbon berjisim molekul tinggi untuk menghasilkan gasolin.

Kilang pemecahan bermangkin yang pertama dibina di Amerika Syarikat pada tahun 1930 hingga 1940. Ia merupakan Reaktor Katil Tetap Multipel (Multiple Fixed Bed Reactor) yang terpaksa menukar pemecahan kepada kerja regenerasi pada jangkamasa tertentu untuk mengekalkan aktiviti mangkin.

TINDAKBALAS-TINDAKBALAS PEMECAHAN BERMANGKIN

Susunan keaktifan yang bertambah dapat diperhatikan dari hidrokarbon yang mempunyai bilangan karbon sama seperti berikut:

Aromatik tertukarganti

Parafin

Polimetilaromatik

Naftena

Alkilbenzena (dengan rantai tepi $> C_3$)

Olefin

Tindakbalas pemecahan bermangkin diteruskan dengan ion karbonium [28]. Mereka ini dibentuk sebagai peralihan dalam tindakbalas pemecahan dan didefinasikan sebagai