

## **PRODUKSI BIOGASOLINE DARI MINYAK SAWIT MELALUI REAKSI PERENKAHAN KATALITIK DENGAN KATALIS $\gamma$ -ALUMINA**

Anondho Wijanarko, Dadi Ahmad Mawardi, dan Mohammad Nasikin

Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia, Depok 16424, Indonesia

E-mail: anondho@che.ui.edu, mnasikin@eng.ui.ac.id

### **Abstrak**

Konversi minyak kelapa sawit menjadi fraksi bensin merupakan salah satu upaya pencarian energi alternatif sebagai pengganti suplai energi berbasis minyak bumi. Hasil penelitian terdahulu menunjukkan minyak kelapa sawit dapat direngkah menjadi hidrokarbon melalui reaksi perengkahan katalik dengan katalis asam, salah satunya adalah katalis  $\gamma$ -alumina. Dalam penelitian ini dilakukan reaksi minyak sawit dengan katalis  $\gamma$ -alumina di dalam reaktor tumpak berpengaduk yang dilakukan dengan variasi perbandingan berat minyak/katalis 100:1, 75:1 dan 50:1 pada variasi suhu reaksi antara 260 – 340 °C dalam variasi waktu reaksi 1-2 jam. Pasca reaksi perengkahan, produk bensin alternatif ini (biogasoline) diperoleh setelah perlakuan distilasi tumpak 2 tahap. Uji densitas dan viskositas produk ini menunjukkan hasil yang mendekati sifat fisika bensin komersial. Dari hasil uji densitas, viskositas, dan *Fourier Transform Infra Red Spektrofotometer* (FTIR) produk reaksi perengkahan dapat disimpulkan bahwa produk optimum reaksi terjadi pada perbandingan berat minyak/katalis 100:1 dalam waktu 1.5 jam dan suhu 340 °C, dan hasil uji kandungan produk dengan FTIR, *Gas Chromatography* (GC), dan *Gas Chromatografi-Mass Spektrofotometer* (GC-MS) menunjukkan adanya kemiripan dengan kandungan bensin komersial. Berdasarkan hasil uji tersebut, produksi biogasoline pada penelitian ini memiliki *yield* 11.8% (v/v) dan konversi 28.0% (v/v) terhadap umpan minyak sawit dengan bilangan oktana produknya sebesar 61.0.

### **Abstract**

**Biogasoline Production from Palm Oil Via Catalytic Hydrocracking over Gamma-Alumina Catalyst.** Bio gasoline conversion from palm oil is an alternative energy resources method which can be substituted fossil fuel base energy utilization. Previous research resulted that palm oil can be converted into hydrocarbon by catalytic cracking reaction with  $\gamma$ -alumina catalyst. In this research, catalytic cracking reaction of palm oil by  $\gamma$ -alumina catalyst is done in a stirrer batch reactor with the oil/catalyst weight ratio variation of 100:1, 75:1, and 50:1; at suhu variation of 260 to 340°C and reaction time variation of 1 to 2 hour. Post cracking reaction, biogasoline yield could be obtained after 2 steps batch distillation. Physical property test result such as density and viscosity of this cracking reaction product and commercial gasoline tended a closed similarity. According to result of the cracking product's density, viscosity and FTIR, it can conclude that optimum yield of the palm oil catalytic cracking reaction could be occurred when oil/catalyst weight ratio 100:1 at 340 °C in 1.5 hour and base on this bio gasoline's FTIR, GC and GC-MS identification results, its hydrocarbons content was resembled to the commercial gasoline. This palm oil catalytic cracking reaction shown 11.8% (v/v) in yield and 28.0% (v/v) in conversion concern to feed palm oil base and produced a 61.0 octane number's bio gasoline.

*Keywords: Bio gasoline,  $\gamma$ -alumina, viscosity, density, palm oil*

### **1. Pendahuluan**

Peningkatan konsumsi bahan bakar minyak (BBM) saat ini, baik bensin (*gasoline*), minyak tanah (*kerosene*) maupun minyak solar (*diesel oil*), seiring dengan penurunan produksi kegiatan eksplorasi minyak bumi nasional mendorong upaya pencarian bahan bakar

alternatif sebagai pengganti suplai energi berbasis minyak bumi. Salah satunya adalah konversi minyak kelapa sawit menjadi produk *biogasoline* dan biodiesel. Saat ini Indonesia merupakan salah satu negara penghasil kelapa sawit utama, urutan kedua setelah negeri jiran Malaysia. Hasil Penelitian terdahulu menunjukkan pada suhu 350°C dengan katalis zeolit

HZSM-5 konversi minyak kelapa sawit menghasilkan produk-produk, seperti metana, etana, bensin, minyak tanah, minyak solar, dan produk aromatis seperti benzena, toluena, xylene (BTX). Katalis HZSM-5 memiliki kekuatan asam yang sangat tinggi sehingga pada proses konversi ini juga banyak menghasilkan produk berupa gas dan *coke* berikut produk sampingannya yang beragam [1].

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Moestika menunjukkan bahwa minyak kelapa sawit dapat terenkang melalui reaksi perengkahan katalitik dengan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina. Penggunaan katalis  $\gamma$ -alumina ini pada konversi minyak kelapa sawit ternyata mampu merengkang lebih banyak minyak kelapa sawit dibandingkan dengan katalis alumina amorf. Namun demikian, spesifikasi produk hasil perengkahan (*biogasoline*) yang dihasilkan masih jauh dari spesifikasi bensin (*gasoline premium grade*, G). Hal ini ditunjukkan pada besar densitas dan viskositas produk yang tinggi sehingga perlu dilakukan pemisahan lebih lanjut dengan menggunakan proses distilasi. Proses ini dilakukan karena adanya perbedaan titik didih yang cukup jauh antara *biogasoline* dengan sisa reaktan berikut produk sampingnya yang sebagian besar merupakan senyawa trigliserida [2].

Pada manuskrip riset ini, kajian konversi minyak kelapa sawit menghasilkan *biogasoline* dengan menggunakan reaksi perengkahan katalitik merupakan hal yang menjadi kajian utama. Kajian ini meliputi penentuan metode yang tepat dan efektif, pemilihan kondisi operasi optimum, serta pemisahan dan identifikasi karakteristik produk *biogasoline* yang dihasilkan. Ruang lingkup kajian ini meliputi perengkahan katalitik berikut distilasi secara tumpak untuk mendapatkan senyawa bensin.

Kebanyakan asam lemak yang dijumpai secara umum pada berbagai macam minyak kelapa sawit ditunjukkan pada Tabel 1. Secara singkat asam-asam lemak tersebut dapat diidentifikasi dengan notasi seperti yang tertera setelah penamaan *trivial* asam lemak dalam tabel tersebut. Ada dua angka yang terdapat di dalam tanda kurung dipisahkan oleh tanda titik dua (:). Angka pertama menunjukkan jumlah atom karbon sedangkan angka kedua menunjukkan jumlah ikatan rangkap yang terdapat dalam senyawa tersebut.

Tabel 1, menunjukkan kandungan asam lemak yang paling dominan dalam minyak kelapa sawit, yaitu asam palmitat yang memiliki 16 atom karbon tanpa ikatan rangkap dan asam oleat yang memiliki 18 atom karbon dan satu ikatan rangkap di tengah-tengah struktur molekulnya. Dari asam lemak yang terikat dalam struktur trigliserida, minyak kelapa sawit ini diharapkan produk *biogasoline* ( $C_6-C_{11}$ ) terbentuk melalui reaksi pemutusan rantai karbon asam lemak. Seperti halnya

minyak bumi, minyak kelapa sawit yang memiliki struktur trigliserida ini juga mengandung hidrokarbon. Jika dianalogikan dengan proses pengilangan minyak bumi, maka dari minyak kelapa sawit dapat dihasilkan produk-produk turunan yang setara dengan hasil pengolahan minyak bumi, seperti minyak solar, minyak tanah maupun bensin. Dalam unit pengolahan minyak bumi aromatik (*aromatic crude oil*) seperti *arabian heavy oil*, bensin dihasilkan dari reaksi perengkahan katalitik menggunakan katalis asam  $\gamma$ -alumina [3]. Katalis  $\gamma$ -alumina yang memiliki keasaman Bronsted dan Lewis diharapkan mampu merengkang minyak kelapa sawit menjadi bensin. Inti asam Bronsted berperan untuk merengkang ikatan rangkap (asam oleat) sedangkan inti asam Lewis berperan untuk merengkang ikatan tunggal (asam palmitat) pada struktur trigliserida minyak kelapa sawit.

Hasil penelitian terdahulu menyimpulkan pada proses perengkahan katalitik minyak *canola* dengan katalis HZSM-5 dapat menghasilkan produk bensin yang cukup signifikan. Spesifikasi minyak *canola* tersaji dalam Tabel 2.

Katalis HZSM-5 merupakan katalis yang umum digunakan dalam pembuatan *biofuel*. Katalis ini memiliki keasaman yang tinggi karena memiliki inti asam Bronsted yang sangat tinggi dan sedikit inti Lewis. Selain itu, katalis ini juga memiliki selektifitas yang sangat tinggi dan ukuran pori yang kecil sehingga molekul seperti sikloheksana dan senyawa aromatis dapat berdifusi dengan mudah ke pori HZSM-5. Reaksi perengkahan katalitik terjadi dalam fasa gas di dalam reaktor *fixed bed* dengan kondisi operasi tekanan atmosferik, suhu 400°C dan 500°C. Reaksi ini

**Tabel 1. Struktur asam lemak yang terdapat dalam minyak kelapa sawit [2]**

Asam Lemak	%
Asam Laurat (12:0)	0
Asam Palmitat (16:0)	42.5
Asam Stearat (18:0)	4.0
Asam Oleat (18:1)	43.0
Asam Linoleat (18:2)	9.5
Asam Linolenat (18:3)	0

**Tabel 2. Kandungan asam lemak pada minyak *canola* [4]**

Asam Lemak	(%)
Asam Oleat (18:1)	60
Asam Linoleat (18:2)	20
Asam Linolenat (18:3)	10
Asam Stearat (18:0)	2
Asam Palmitat (16:0)	4
Asam Eikoseat (20:0)	<3
Asam Erusitat (22:1)	<2

menghasilkan fraksi bensin dengan *yield* 28.3% berat minyak nabati dan tingkat konversi mencapai 80% [1,4].

Dengan memperhatikan parameter *yield* dan tingkat konversi pada reaksi perengkahan katalitik, proses perengkahan katalitik minyak kelapa sawit menjadi *biogasoline* dengan katalis  $\gamma$ -alumina, dapat dibandingkan dengan hasil perengkahan katalitik minyak *canola* dengan katalis HZSM-5.

## 2. Metode Penelitian

Perlakuan *pretreatment* katalis  $\gamma$ -alumina yang memiliki suhu aktif 300-450°C dilakukan dengan cara mengalirkan gas N<sub>2</sub> dengan laju alir 220 cc/menit, suhu 220°C selama 2 jam. Reaksi perengkahan berlangsung setelah minyak sawit berikutan katalis  $\gamma$ -alumina dimasukkan bersama-sama ke dalam reaktor tumpak berpengaduk. Rentang reaksi konversi minyak kelapa sawit ini berlangsung pada rentang suhu dimana proses penguapan minyak kelapa sawit mulai terjadi dan reaksi ini diinginkan berlangsung dalam fasa cair sehingga rentang suhu reaksi diatur menjadi 260-340°C. Kondisi tekanan untuk proses perengkahan katalitik dilakukan pada tekanan atmosferik.

Untuk menentukan kondisi optimum reaksi perengkahan katalitik ini, variasi yang dilakukan adalah perbandingan minyak kelapa sawit/katalis (PO/C) dan variasi kondisi operasi seperti suhu dan waktu reaksi. Variasi suhu reaksi ada 3, yaitu 260°C, 300°C dan 340°C. Variasi waktu reaksi ada 3, yaitu 1 jam, 1.5 jam dan 2 jam. Variasi perbandingan berat reaktan dan katalis (perbandingan minyak kelapa sawit/katalis) ada 3, yaitu 50:1, 75:1 dan 100:1 (P<sub>50:1</sub>, P<sub>75:1</sub>, P<sub>100:1</sub>).

Uji densitas ( $\rho$ ), viskositas ( $\mu$ ) dan FTIR produk reaksi perengkahan katalitik dilakukan setelah reaktor didinginkan sampai 40°C untuk mencegah terjadinya solidifikasi *gas oil* [5].

Proses selanjutnya adalah proses pemisahan produk *biogasoline* dari reaktan (minyak kelapa sawit) sisa atau produk samping yang tidak diinginkan seperti asam lemak bebas. Proses pemisahan yang digunakan adalah proses distilasi *batch*. Suhu distilasi (T<sub>D</sub>) pada proses distilasi tahap pertama tidak ditentukan. Untuk melihat berapa persen bagian dari produk reaksi yang memiliki karakteristik distilasi sama atau mendekati karakteristik distilasi bensin dilakukan pencatatan suhu distilasi berikut persentase jumlah destilat yang *terrecovery* (R<sub>D</sub>).

Dalam tahapan ini, jika proses distilasi tahap pertama pada rentang titik didih bensin tidak dapat menghasilkan destilat, maka akan dilakukan distilasi tahap kedua agar

diperoleh sejumlah produk *biogasoline* yang memenuhi atau mendekati spesifikasi titik didih bensin. Pada distilasi tahap kedua ini, suhu titik didih akhir ditentukan sampai 300°C. Hal ini dimaksudkan agar produk distilat yang didapatkan tidak mengandung terlalu banyak senyawa trigliserida atau untuk menghindari lebih banyak lagi fraksi berat yang terikut di dalamnya.

Produk *biogasoline* yang dihasilkan, diidentifikasi dengan uji FTIR, GC, dan GC-MS. Setelah itu, dilakukan uji banding sifat fisika *biogasoline* dengan bensin komersial, yaitu titik didih akhir, bilangan oktana, berat molekul, densitas, dan viskositas.

Konversi dan *yield* [2,4,8] dihitung menggunakan persamaan :

$$\text{Konversi} = \frac{\text{volume produk}}{\text{volume umpan}} \times 100\% \quad (1)$$

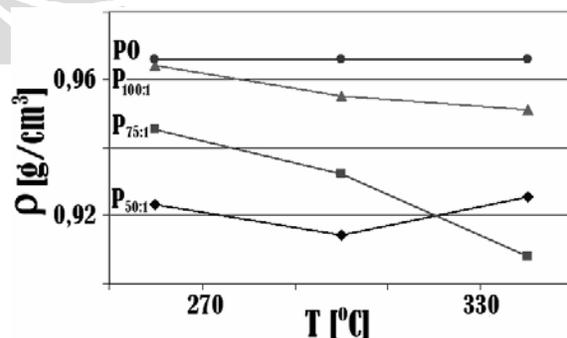
$$\text{Yield} = \frac{\% \text{berat komponen bensin}}{\% \text{berat total produk}} \times 100\% \quad (2)$$

## 3. Hasil dan Pembahasan

### 3.1. Analisis Produk Reaksi Perengkahan

#### 3.1.1. Densitas ( $\rho$ ) Produk Reaksi Perengkahan

Gambar 1, memperlihatkan penurunan perbandingan minyak kelapa sawit/katalis (PO/C) dan peningkatan suhu reaksi (T) cenderung menyebabkan terjadinya penurunan densitas ( $\rho$ ) produk reaksi perengkahan yang berlangsung selama 1 jam dan hal ini menunjukkan terbentuknya senyawa hidrokarbon yang lebih ringan.



Gambar 1. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis PO/C dan suhu reaksi terhadap densitas dengan waktu reaksi 1 jam (P<sub>50:1</sub>, P<sub>75:1</sub>, P<sub>100:1</sub>, produk hasil perengkahan katalitik minyak kelapa sawit dengan perbandingan minyak kelapa sawit dan katalis 50:1, 75:1, 100:1; PO, minyak kelapa).

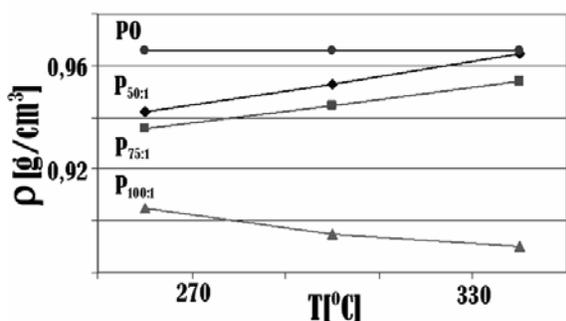
Semakin rendahnya perbandingan minyak/katalis menandakan bahwa jumlah katalis semakin banyak. Hal ini menyebabkan jumlah reaktan yang bereaksi dengan katalis akan semakin meningkat untuk menghasilkan rantai molekul yang lebih rendah. Sedangkan semakin tinggi suhu reaksi, reaksi perengkahan akan berlangsung semakin cepat sehingga dihasilkan pula senyawa dengan rantai molekul yang lebih pendek.

Tetapi untuk **PO/C** 50:1 pada suhu diatas 300 °C densitas produk menunjukkan terjadinya kenaikan. Hal ini disebabkan terbentuknya deposit karbon pada reaksi perengkahan sehingga berat molekul dari senyawa yang dianalisis meningkat. Deposit karbon ini dapat terlihat jelas pada produk reaksi perengkahan berwarna coklat kehitaman keruh dan endapan karbon. Endapan ini tidak ditemukan dalam reaksi perengkahan pada suhu yang lebih rendah. Deposit karbon atau yang lebih dikenal sebagai *coke*, merupakan produk antara kation intermediet yang lebih stabil dan terakumulasi dalam katalis pada saat reaksi berlangsung. Deposit karbon ini terikut pada uji densitas produk reaksi perengkahan sehingga densitas yang dihasilkan lebih besar.

Gambar 2, memperlihatkan penurunan **PO/C** dan peningkatan suhu reaksi cenderung menyebabkan terjadinya peningkatan densitas produk reaksi perengkahan yang berlangsung selama 1,5 jam dan hal ini menunjukkan terjadinya pembentukan deposit karbon yang lebih besar.

Namun, kecenderungan di atas tidak berlaku untuk **PO/C** 100:1. Semakin tinggi suhu reaksi perengkahan, densitas produk yang dihasilkan menunjukkan terjadinya penurunan. Hal ini disebabkan reaksi perengkahan yang berlangsung 1,5 jam dan rentang suhu 260 °C hingga 340°C tidak membentuk deposit karbon.

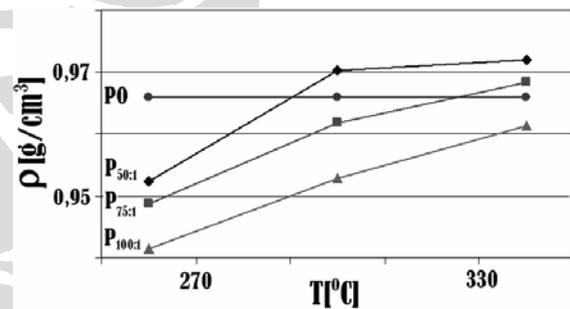
Gambar 3, memperlihatkan penurunan **PO/C** dan peningkatan suhu reaksi cenderung menyebabkan terjadinya peningkatan densitas yang sangat drastis



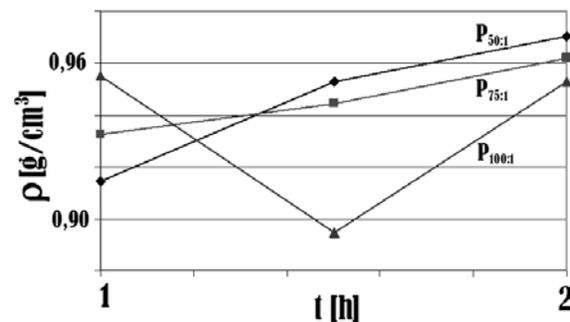
Gambar 2. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis (PO/C) dan suhu reaksi terhadap densitas dengan waktu reaksi 1,5 jam

pada produk reaksi perengkahan yang berlangsung selama 2 jam dan hal ini menunjukkan terjadinya pembentukan deposit karbon yang lebih besar. Semakin besar suhu reaksi, maka reaksi perengkahan yang terjadi akan semakin hebat sehingga deposit karbon yang dihasilkan akan semakin besar menyebabkan densitas senyawa hasil perengkahan menjadi lebih besar. Hal ini sama juga terjadi pada **PO/C** yang semakin rendah. Pada **PO/C** yang semakin rendah, jumlah katalis pada reaksi tersebut semakin banyak sehingga produk antara kation *intermediate* yang terakumulasi di dalam katalis juga akan semakin banyak dan hal ini menyebabkan densitas produk reaksi perengkahan yang dihasilkan juga semakin besar.

Dari ke-3 variasi waktu tersebut, dapat dilihat bahwa selang waktu reaksi 1 – 1,5 jam adalah selang waktu yang optimum, karena dapat menghasilkan densitas yang lebih kecil dibandingkan dengan waktu 2 jam (Gambar 4). Pada waktu reaksi 1 jam, perbandingan minyak/katalis 50:1 dan 75:1 memiliki densitas yang kecil dibandingkan untuk waktu reaksi 1,5 – 2 jam.



Gambar 3. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis (PO/C) dan suhu reaksi terhadap densitas dengan waktu reaksi 2 jam



Gambar 4. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis (PO/C) dan waktu terhadap densitas (300°C)

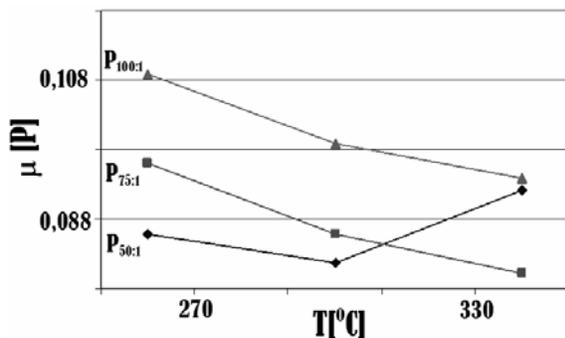
Sedangkan untuk perbandingan minyak/katalis 100:1 memiliki densitas paling kecil pada waktu reaksi 1,5 jam. Hal ini dikarenakan dengan semakin lama berlangsungnya reaksi perengkahan, menyebabkan semakin banyaknya jumlah tumbukan yang terjadi antara molekul reaktan dengan permukaan katalis yang memungkinkan terjadinya peningkatan reaksi pemutusan rantai karbon sehingga dihasilkan senyawa dengan berat molekul yang semakin kecil. Proses pembentukan *coke* pada reaksi perengkahan dengan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina dapat terjadi karena katalis ini selama reaksi perengkahan berlangsung memang memiliki kecenderungan membentuk *coke* yang banyak [4].

3.1.2. Viskositas Produk Reaksi Perengkahan

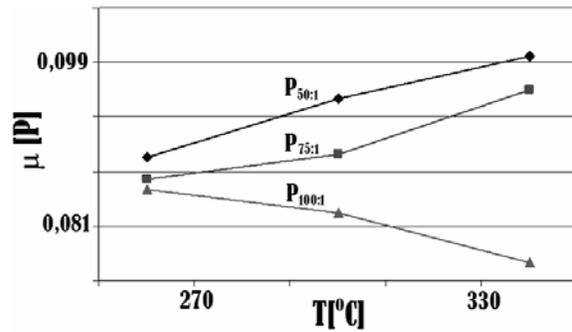
Secara umum, untuk reaksi yang berlangsung 1 jam viskositas produk menunjukkan kecenderungan terjadinya penurunan dengan semakin meningkatnya PO/C (Gambar 5). Namun, untuk waktu reaksi 1,5 – 2 jam memiliki kecenderungan sebaliknya (Gambar 6 dan 7). Viskositas ( $\mu$ ) produk reaksi perengkahan memiliki nilai paling rendah pada PO/C 100:1 dan suhu reaksi 340°C, untuk reaksi yang berlangsung selama 1,5 jam. Viskositas produk perengkahan memiliki nilai paling tinggi pada PO/C 50:1 dan suhu reaksi 340°C, untuk reaksi yang berlangsung selama 2 jam (Gambar 6 dan 7).

Fenomena ini selaras dengan hasil uji densitas produk reaksi perengkahan dan pendapat yang menyatakan terjadinya peningkatan densitas suatu fluida diikuti dengan peningkatan viskositas fluida tersebut [6]. Nilai viskositas yang semakin besar pada produk reaksi perengkahan juga dipengaruhi oleh deposit karbon sebab deposit karbon menyebabkan hambatan pada aliran fluida pada viskometer yang menyebabkan penunjukan viskometernya semakin besar [7].

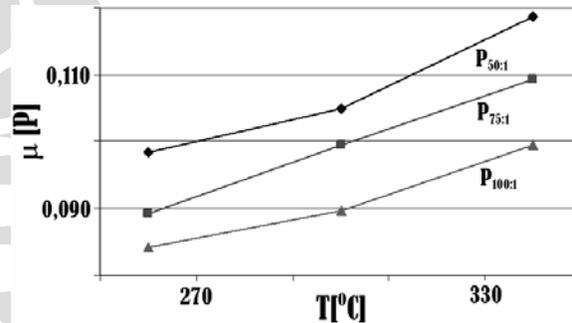
Sama halnya dengan hasil uji densitas produk reaksi perengkahan, produk reaksi perengkahan yang memberikan nilai viskositas terkecil adalah pada



Gambar 5. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis dan suhu reaksi terhadap viskositas dengan waktu reaksi 1 jam



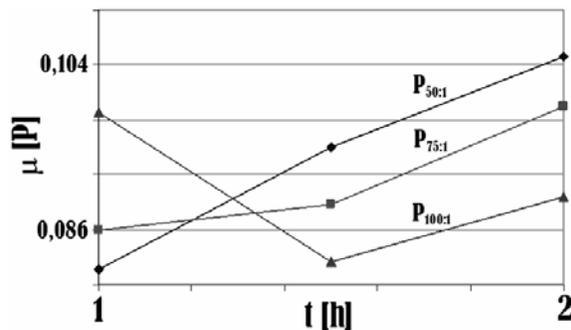
Gambar 6. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis dan suhu reaksi terhadap viskositas dengan waktu reaksi 1,5 jam



Gambar 7. Pengaruh perbandingan minyak kelapa/katalis dan suhu reaksi terhadap viskositas dengan waktu reaksi 2 jam

rentang waktu reaksi 1 – 1,5 jam (Gambar 8). Sama halnya dengan alasan pada hasil observasi densitas produk reaksi perengkahan yang menunjukkan semakin lamanya waktu yang terjadi pada reaksi perengkahan katalitik, mengakibatkan semakin banyak pula tumbukan yang terjadi antara molekul reaktan dengan permukaan katalis yang menghasilkan produk perengkahan yang lebih ringan. Namun, pada produk reaksi perengkahan yang berlangsung selama 2 jam menunjukkan terjadinya peningkatan viskositas karena terbentuknya deposit karbon sehingga secara kasat mata produk reaksi perengkahan ini terlihat lebih kental. Kondisi optimum untuk masing-masing PO/C berdasarkan uji densitas dan uji viskositas tersaji secara gamblang pada Tabel 3.

Hasil perengkahan minyak kelapa sawi menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina ini memiliki sifat fisik densitas dan viskositas yang mendekati dengan sifat fisik hasil perengkahan pada suhu 350°C menggunakan katalis HZSM-5 yang proses konversinya menghasilkan produk-produk berupa gas seperti metana dan etana, bensin, minyak tanah, minyak solar, dan *coke* berikut produk samping yang beragam seperti produk aromatis benzena, toluena, xylene (BTX) [1].



Gambar 8. Pengaruh perbandingan minyak kelapa sawit/katalis dan waktu terhadap viskositas (300°C)

Tabel 3. Sifat fisika dari produk reaksi perengkahan katalitik minyak kelapa sawit pada beberapa variasi perbandingan minyak kelapa sawit dan katalis (PO/C)

PO/C	T (°C)	t(Jam)	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\mu$ (P)
50:1	300	1	0.91450	0.08166
75:1	340	1	0.90810	0.08024
100:1	340	1.5	0.89015	0.07698

### 3.1.3. Analisis FTIR

Analisis FTIR digunakan untuk mengetahui struktur molekul senyawa dari minyak kelapa sawit sebelum direaksikan dan senyawa hasil reaksi perengkahannya untuk memprediksikan reaksi yang mungkin terjadi. Tabel 4 menunjukkan terjadinya perubahan absorbansi yang signifikan pada setiap jenis ikatan yang ada antara minyak kelapa sawit dengan ketiga jenis produk reaksi perengkahan katalitik. Hal ini menunjukkan reaksi perengkahan terjadi dan menyebabkan perubahan struktur molekul yang signifikan.

Tabel 4 menunjukkan terjadinya kecenderungan penurunan jumlah rantai panjang -CH pada CH<sub>2</sub> seiring dengan semakin rendahnya PO/C. Berkurangnya ikatan -CH pada CH<sub>2</sub> menunjukkan terjadinya pemutusan rantai karbon panjang menjadi lebih pendek. Pada mekanisme reaksi perengkahan, ikatan -CH pada CH<sub>2</sub> berkurang karena terjadi peristiwa perengkahan (*cracking*), membentuk ikatan C=C [6]. Peristiwa ini menunjukkan bahwa rantai karbon panjang trigliserida minyak kelapa sawit mengalami pemutusan ikatan karbon di tengah rantai yaitu pada ikatan -CH pada CH<sub>3</sub>, bukan dipinggir, sehingga rantai yang terputus cukup panjang. Pendapat ini diperkuat dengan hasil uji densitas dan viskositas yang menyatakan bahwa pada minyak kelapa sawit yang direaksikan dengan katalis asam  $\gamma$ -alumina terjadi reaksi perengkahan yang memutuskan rantai panjang trigliserida menjadi

senyawaan hidrokarbon dengan rantai karbon yang lebih pendek.

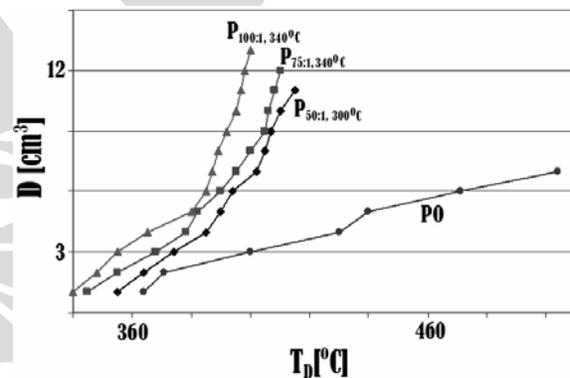
### 3.2. Pemisahan Produk Hasil Reaksi dengan Distilasi

#### 3.2.1. Pengaruh Suhu Terhadap Jumlah Distilat

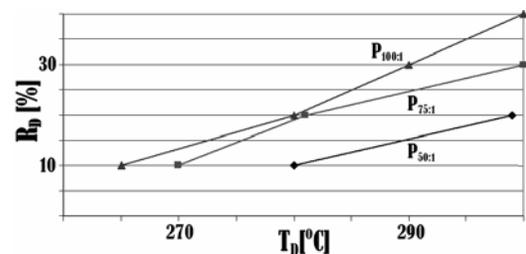
Pada proses distilasi, produk yang lebih volatil akan lebih mudah untuk mendidih karena titik didihnya yang lebih rendah. Peningkatan suhu distilasi ( $T_D$ ) menyebabkan perolehan produk distilat ( $D$ ) semakin banyak (Gambar 9). Produk destilat lebih cepat

Tabel 4. Absorbansi berbagai ikatan pada minyak kelapa sawit dan produk reaksi perengkahan katalitik

Jenis Ikatan	$\lambda^{-1}$ (cm <sup>-1</sup> )	Absorbansi [-]			
		PO	P <sub>50:1</sub>	P <sub>75:1</sub>	P <sub>100:1</sub>
-CH pada C=C	3006.47	0.40	0.13	0.62	0.68
-CH pada CH <sub>2</sub>	2923.55	1.21	0.38	1.10	1.00
-CH pada CH <sub>3</sub>	2854.13	1.13	0.33	1.10	1.00
-CO	1735.62	1.12	1.31	2.20	2.20
RC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	1162.86	0.88	0.48	1.17	1.68
(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>	721.24	0.31	0.13	0.74	0.71



Gambar 9. Pengaruh suhu distilasi terhadap jumlah destilat pada distilasi pertama



Gambar 10. Hubungan suhu dengan jumlah destilat Biogasoline

diperoleh pada PO/C yang lebih besar untuk suhu operasi yang sama. Hal ini ditunjukkan pada suhu 350°C, distilasi produk reaksi perengkahan PO/C 100:1 menghasilkan produk distilat sebesar 1 cm<sup>3</sup>, namun produk distilat tidak dihasilkan untuk PO/C lainnya. Kenyataan ini sesuai dengan hasil uji sebelumnya yang menunjukkan untuk PO/C 100:1 menghasilkan produk reaksi perengkahan katalitik dengan densitas dan viskositas yang lebih rendah dibandingkan dengan produk PO/C 75:1 dan 50:1 (Tabel 3) atau dengan kata lain distilat produk reaksi perengkahan PO/C 100:1 diduga lebih banyak mengandung fraksi yang lebih ringan.

Hasil produk distilat yang diperoleh, (*distilate recovery product*, **R<sub>D</sub>**) pada distilasi tahap kedua merupakan produk *biogasoline* yang memiliki titik didih akhir 300°C. Gambar 10 memperlihatkan **R<sub>D</sub>** *biogasoline* dari minyak/katalis 100:1 menghasilkan produk distilat yang lebih banyak dibandingkan dengan minyak kelapa sawit/katalis 75:1 dan 50:1 karena pada produk tersebut memiliki lebih banyak fraksi ringan.

3.2.2. Pengaruh Jumlah Tahapan Distilasi Terhadap Densitas dan Viskositas

Semakin banyak tahapan distilasi produk reaksi perengkahan yang dilakukan, maka densitas produk *biogasoline* semakin rendah (Tabel 5). Hal ini disebabkan pada proses pemisahan berdasarkan perbedaan titik didih ini, pada titik didih rendah mengakibatkan senyawaan yang lebih volatil lebih mudah menguap dan terkondensasi menjadi distilat, dan ini berarti senyawaan tersebut merupakan fraksi lebih ringan yang memiliki berat molekul yang kecil.

Secara empiris, viskositas suatu fluida berbanding lurus dengan densitas fluida tersebut, sehingga dengan semakin banyaknya jumlah tahapan distilasi yang

Tabel 5. Pengaruh jumlah tahapan distilasi terhadap densitas (δ)

PO/C	δ (g/cm <sup>3</sup> )	
	Distilasi 1	Distilasi 2
50:1	0.85564	0.81241
75:1	0.85145	0.80125
100:1	0.84125	0.79122

Tabel 6. Pengaruh jumlah tahapan distilasi terhadap viskositas (μ)

PO/C	μ (P)	
	Distilasi 1	Distilasi 2
50:1	0.0060	0.0051
75:1	0.0059	0.0045
100:1	0.0058	0.0041

dilakukan maka viskositas produk *biogasoline* semakin rendah (Tabel 6). Hal ini disebabkan pada proses distilasi dari hasil produk perengkahan minyak kelapa sawit, produk distilat yang dihasilkan menjadi lebih encer dan homogen yang menunjukkan viskositasnya menjadi lebih rendah.

3.3. Pengidentifikasian Biogasoline yang terbentuk

3.3.1. Analisis FTIR

Analisis FTIR ini digunakan untuk membandingkan gugus-gugus fungsi pada *biogasoline* dengan bensin. Tabel 7 menunjukkan produk *biogasoline* yang mendekati spesifikasi bensin atau premium adalah produk *biogasoline* hasil dari perengkahan PO/C 100:1 seperti yang ditunjukkan oleh besar absorbansi ikatan –CH pada CH<sub>2</sub> mendekati nilai absorbansi dari besaran pada bensin.

Tabel 7 ini juga menunjukkan untuk ketiga jenis PO/C ternyata ikatan –CO pada trigleserida tidak dapat diputus sehingga pada produk *biogasoline* diprediksi terdapat senyawa dengan ikatan –CO. Hal ini dapat disebabkan ikatan –CO merupakan ikatan yang stabil dan memiliki energi ikatan –CO yang sangat besar dibandingkan ikatan –CH pada CH<sub>3</sub> dan –CH pada CH<sub>2</sub> [5].

Hasil ini memperkuat hasil perlakuan distilasi dengan dua tahap berikut uji densitas dan viskositas produk destilat yang menyatakan *biogasoline* hasil dari perengkahan PO/C 100:1 memiliki fraksi ringan lebih banyak dan berat molekul yang lebih rendah apabila dilihat dari besarnya absorbansi ikatan –CH pada CH<sub>2</sub> dan CH<sub>3</sub> yang lebih rendah dibandingkan dengan *biogasoline* hasil dari perengkahan PO/C lainnya.

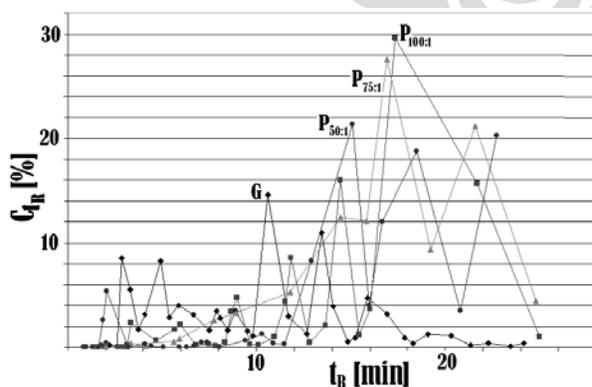
Tabel 7. Absorbansi berbagai ikatan pada bensin (*gasoline*; G) dan produk destilasi kedua hasil reaksi perengkahan katalitik minyak kelapa sawit

Jenis Ikatan	λ <sup>-1</sup> (cm <sup>-1</sup> )	Absorbansi [ - ]			
		G	P <sub>50:1</sub>	P <sub>75:1</sub>	P <sub>100:1</sub>
-CH pada C=C	3020.47	0.22	-	-	-
-CH pada CH <sub>2</sub>	2923.55	1.03	1.80	1.80	1.08
-CH pada CH <sub>3</sub>	2864.64	0.58	1.21	2.21	0.62
-CO	1735.62	-	7.98	7.98	0.89
-CH pada C=C aromatis	1459.90	0.42	0.10	0.20	0

### 3.3.2. Analisis GC

Instrumen GC dilakukan untuk mencari kesesuaian rentang *peak* produk *biogasoline* yang dihasilkan dengan bensin komersial. Gambar 11 menunjukkan analisis kesesuaian rentang *peak* tersebut. Pada kromatogram bensin, terlihat *peak-peak* yang menunjukkan besarnya fraksi senyawaan penyusunnya  $C_{IR}$  pada rentang waktu antara 1 sampai dengan 18 detik. Rentang waktu keluarnya *peak* ini dipengaruhi oleh berat molekul senyawa yang terdapat di dalamnya. Semakin besar berat molekul sampel maka waktu retensi (waktu keluarnya *peak*,  $t_R$ ) akan semakin besar pula. Oleh karena itu, jika pada produk uji selain bensin muncul *peak* yang berada pada rentang waktu retensi antara 1 sampai dengan 18 detik, produk ini memiliki senyawa yang berat molekulnya sesuai dengan rentang berat molekul senyawaan dalam bensin. Dari Gambar 11 dapat disimpulkan bahwa secara umum jenis senyawaan dalam ketiga produk *biogasoline* memiliki kemiripan dengan bensin. Namun demikian, *peak* yang dihasilkan tidak mirip dengan *peak-peak* dalam kromatogram bensin, seperti terlihat pada *peak* keluaran ketiga produk *biogasoline* yang menunjukkan persentase komposisi molekular dominan pada waktu retensi diatas 15 menit. Hal ini disebabkan masih banyaknya kandungan fraksi yang lebih berat dari fraksi bensin di dalam produk *biogasoline*.

Untuk waktu retensi lebih dari 18 menit, ketiga produk *biogasoline* menunjukkan *peak* tinggi, hal ini disebabkan karena pada produk *biogasoline* yang diinjeksikan ke kolom GC (Silikon SE-30, heating rate 5°C/min,  $T_{awal}$  40°C [waktu tunda 3'],  $T_{akhir}$  170°C, Detektor FID, waktu retensi 30') masih terdapat banyak senyawaan yang memiliki ikatan -CO seperti senyawa trigliserida dan asam lemak yang memiliki berat molekul jauh lebih berat dari berat molekul rerata senyawaan penyusun fraksi bensin seperti yang diperlihatkan pada hasil uji FTIR sebelumnya.



Gambar 11. Hubungan waktu retensi dan persen komposisi molekular untuk kromatogram Bensin (G), *Biogasoline* (P<sub>100:1</sub>), *Biogasoline* (P<sub>75:1</sub>) dan *Biogasoline* (P<sub>50:1</sub>)

Dari ketiga produk *biogasoline* yang paling mendekati bensin adalah produk *biogasoline* dari reaksi perengkahan PO/C 100:1. Hal ini disebabkan, apabila dibandingkan produk *biogasoline* lainnya, produk *biogasoline* PO/C 100:1 menunjukkan kurva hubungan waktu retensi dengan *peak* komposisi molekular yang mirip dengan bensin.

### 3.3.3. Analisis GC – MS

Analisis GC MS bertujuan untuk mengetahui jenis berikut komposisi senyawa yang terkandung di dalam produk *biogasoline*. Produk *biogasoline* yang dianalisis hanya satu yaitu *biogasoline* hasil distilasi produk reaksi perengkahan PO/C 100:1.

Sebagaimana telah dikemukakan sebelumnya, senyawa karbon yang masuk ke dalam fraksi bensin memiliki jumlah atom karbon sebanyak 6 sampai dengan 11. Dari Tabel 8, komposisi keseluruhan fraksi bensin dari *biogasoline* ini adalah 45.4%. Sisanya adalah hidrokarbon yang memiliki jumlah atom karbon yang lebih banyak. Dari hasil ini, ternyata senyawa parafinik murni dalam *biogasoline* yang masuk ke dalam rentang komposisi bensin tidak ada. Pada rentang komposisi bensin, hanya terdapat senyawa aromatik dan senyawa ester. Satu-satunya senyawa parafinik murni yang teridentifikasi adalah pentadekana yang merupakan produk samping yang tidak terengkahkan dan memiliki kandungan cukup tinggi.

Hasil uji GC MS menunjukkan produk *biogasoline* memiliki senyawa Siklik, senyawa Ester dan senyawa Parafinik dengan kandungan di atas 20%. Dan hasil ini mirip dengan hasil yang diperoleh pada riset terdahulu [1, 5]. Produk hidrokarbon termasuk fraksi bensin minyak diesel, minyak tanah dan sebagian kecil aromatik diperoleh dengan mereaksikan trigliserida (minyak kelapa sawit) pada suhu 350°C menggunakan katalis asam HZSM-5 [1]. Produk senyawa siklik (20.76 %berat) diprediksi terjadi besar kemungkinan adalah inti aktif yang dimiliki katalis  $\gamma$ -alumina dengan pertukaran ion, mampu meng-*addisi*  $C_6^+$  olefin menjadi  $C_6^+$  siklo-olefin yang dilanjutkan dengan reaksi

Tabel 8. Kandungan hidrokarbon pada *biogasoline* produk destilasi kedua hasil perengkahan katalitik minyak kelapa sawit P<sub>100:1</sub>

Hidrokarbon	(%)
C <sub>10</sub> (Aromat)	4.26
C <sub>11</sub>	3.17
C <sub>8</sub>	10.54
C <sub>15=</sub>	1.76
C <sub>9</sub>	20.76
C <sub>17</sub>	3.37
C <sub>10</sub>	6.62
C <sub>19</sub> (Ester)	25.36
C <sub>15</sub> (Parafinik)	24.17

hidrogenasi dari  $C_6^+$  siklo-olefin menjadi  $C_6^+$  siklo-parafin. Terbentuknya produk metil ester (25.36 %berat) disebabkan kekuatan asam katalis  $\gamma$ -alumina ternyata cukup kuat untuk memutus ikatan tunggal pada trigliserida. Terbentuknya pentadekana parafinik disebabkan karena reaksi lanjut penghilangan  $CO_2$  dari produk ester. Penghilangan  $CO_2$  terjadi karena ikatan –CO lebih elektronegatif (memiliki awan-awan elektron lebih banyak) sehingga mudah diserang oleh ion  $H^+$ . Sedangkan untuk reaksi lanjut yakni reaksi perengkahan dari pentadekana parafinik tidak terjadi karena untuk memutus ikatan tunggalnya dibutuhkan katalis yang memiliki kekuatan asam yang tinggi [1, 4].

#### 3.4. Analisis Parameter Katalis

Untuk melihat keaktifan dan selektifitas katalis maka harus melihat parameter konversi dan *yield* produk yang diharapkan. Berdasarkan perhitungan konversi dan *yield* diperoleh (1) Konversi *biogasoline* = 26,0 % (v/v) dan (2) *Yield biogasoline* = 11,8 % (v/v). Hasil ini menunjukkan besar konversi dan *yield biogasoline* relatif rendah. Hal ini disebabkan katalis  $\gamma$ -alumina memiliki karakteristik (1) kekuatan asam yang lebih rendah; (2) *shape selectivity* yang rendah dan (3) ukuran pori yang cukup besar [4]. Keasaman dan *shape selectivity* katalis  $\gamma$ -alumina sangat rendah memungkinkan produk reaksi perengkahan lebih beragam. Sedangkan ukuran pori katalis yang cukup besar (14.93 nm) dibandingkan dengan molekul trigliserida yang hanya 1.5 nm [4, 8] atau hampir 10 kalinya mengakibatkan molekul trigliserida sangat mudah untuk berdifusi ke dalam pori-pori inti katalis yang berimbas pada tingkat selektifitas reaksi yang rendah dan menghasilkan produk yang beragam [1,4,5].

Perolehan yang didapat pada reaksi perengkahan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina lebih rendah apabila dibandingkan dengan perolehan peneliti terdahulu pada reaksi perengkahan menggunakan katalis HZSM-5, yang menghasilkan *yield* bensin sekitar 20%, *yield* kerosin 9.1% dan *yield* diesel 5.0% [1,5]. Hal ini disebabkan katalis HZSM-5 selain memiliki keasaman yang sangat tinggi dan juga memiliki selektifitas yang tinggi dibandingkan dengan katalis  $\gamma$ -alumina sehingga katalis HZSM-5 mampu merengkah minyak *canola* menjadi fraksi-fraksi yang setaraf dengan bensin dalam jumlah yang cukup banyak. Selektifitas katalis juga dipengaruhi oleh ukuran pori. Ukuran pori katalis  $\gamma$ -alumina yang memiliki diameter 3.0 nm dan katalis HZSM-5 hanya 0.54 nm [4] dibandingkan dengan molekul trigliserida yang besarnya 1.5 nm menyebabkan difusi molekul trigliserida ke dalam pori katalis  $\gamma$ -alumina berlangsung dengan baik dan efektif dibandingkan katalis HZSM-5. Secara keseluruhan, jenis produk yang dihasilkan oleh katalis HZSM-5 tidak jauh berbeda dengan jenis produk hasil perengkahan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina. Senyawa aromatis

terbentuk pada perengkahan menggunakan katalis HZSM-5 karena reaksi *thermal cracking* dan perengkahan katalitik [4].

#### 3.5. Perbandingan Biogasoline dengan Bensin

Kondisi optimum pada proses perengkahan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina untuk menghasilkan *biogasoline* adalah pada suhu 340°C dengan PO/C 100:1 dan waktu reaksi efektif 1.5 jam. Hal ini disebabkan karena pada kondisi tersebut menghasilkan densitas dan viskositas produk reaksi perengkahan katalitik terendah. Hasil ini diperkuat dengan hasil uji pemisahan distilasi yang menghasilkan produk distilat *biogasoline* paling besar pada titik didih akhir fraksi bensin komersial 300°C. Hasil ini diperkuat juga dengan hasil uji FTIR dan GC yang menunjukkan produk *biogasoline* yang dihasilkan mendekati spesifikasi bensin komersial. Tabel 9 menunjukkan perbandingan sifat fisika *biogasoline* dengan bensin komersial, yaitu berat molekul, bilangan oktana, densitas, viskositas, dan titik didih akhir.

Dari perbandingan ini dapat ditarik kesimpulan bahwa dari berdasarkan data densitas dan viskositasnya, spesifikasi *biogasoline* bisa dikatakan mendekati spesifikasi bensin. Spesifikasi standar bensin komersial menunjukkan titik didih tertinggi untuk fraksi penyusun bensin adalah 225°C. Tetapi, ternyata *biogasoline* dari produk reaksi perengkahan pada kondisi operasi 340°C yang direaksikan selama 1.5 jam dengan PO/C 100:1 yang memiliki kesamaan titik didih mirip dengan bensin hanya memberikan 10 persen produk distilat pada distilasi tahap kedua yang didapat pada suhu 265°C (Gambar 10).

Namun demikian, kandungan *biogasoline* yang dihasilkan distilasi kedua pada suhu 300°C bukan berarti tidak memiliki fraksi penyusun bensin sama sekali. Pengamatan langsung pada proses distilasi tahap kedua menunjukkan bahwa pembentukan uap di kolom distilasi terjadi pada suhu sekitar 115°C dan pada suhu 225°C distilat dapat diperoleh walaupun jumlahnya sangat kecil, hanya sekitar 0.3 - 0.5 ml dari 13 ml umpan yang didistilasi. Artinya jika kita berpatokan pada hasil ini, *yield biogasoline* yang dihasilkan dari reaksi perengkahan katalitik ini hanya sekitar 1.5 % saja (% v/v).

Tabel 9. Perbandingan Karakteristik *biogasoline* dengan bensin

Karakteristik	<i>Biogasoline</i>	Bensin
Berat Molekul	172 g/mol	114 g/mol
Bilangan Oktana	61,0	88,0
Densitas ( $\rho$ )	0.79 g/cm <sup>3</sup>	0.77 g/cm <sup>3</sup>
Viskositas ( $\mu$ )	0.0041 P	0.0037 P
Titik Didih Akhir	300°C	225°C

Bilangan oktana, *biogasoline* yang dihasilkan hanya 61, masih jauh dari bilangan oktana bensin komersial. Kecilnya bilangan oktana disebabkan karena *biogasoline* masih mengandung fraksi berat rantai lurus dan tidak dibubuhi aditif *octane booster* (TEL, MTBE) seperti yang ada dalam spesifikasi bensin komersial, dan hal ini mempengaruhi suhu distilasi produk. Suhu distilasi *biogasoline* untuk memperoleh 50% produk distilat sekitar 320°C, relatif masih tinggi dibandingkan dengan bensin komersial yang berada dalam kisaran 200°C. Kandungan fraksi berat dalam *biogasoline* tersebut menghalangi proses penguapan fraksi yang ringan. Untuk itu, untuk menghasilkan *biogasoline* dengan spesifikasi bensin komersial perlu dilakukan distilasi tahap ketiga agar pada suhu yang lebih rendah, penguapan fraksi yang lebih ringan lebih cepat terjadi. Tapi dari segi biaya, proses distilasi tahap ketiga ini tidak ekonomis karena biaya operasional yang dikeluarkan akan semakin besar.

Secara umum, produk *biogasoline* belum dapat digunakan untuk menggantikan bensin komersial walaupun viskositas dan densitas mirip dengan bensin. Selain itu, untuk dapat menggantikan penggunaan bensin komersial dalam kendaraan bermotor, beberapa uji sifat fisika seperti *flash point*, RVP dan HV perlu dilakukan.

#### 4. Kesimpulan

Hasil analisis GC-MS yang menunjukkan kandungan senyawa hidrokarbon (C<sub>6</sub> – C<sub>11</sub>) *biogasoline* hasil distilasi produk reaksi perengkahan PO/C 100:1, yang masuk ke dalam rentang fraksi bensin adalah sebesar 45.35%. Berdasarkan hasil analisis GC-MS, didapat *yield* volumetrik produk *biogasoline* hasil distilasi produk reaksi perengkahan PO/C 100:1, sebesar 11.8% dan konversi volumetrik 26.0%. Produk *biogasoline* hasil distilasi produk reaksi perengkahan PO/C 100:1, memiliki densitas, dan viskositas yang mendekati bensin yaitu masing-masing 0.79122 g/ml dan 0.0041 P. Sedangkan titik didih akhir dan bilangan oktana yaitu masing-masing 300°C dan 61. Kondisi operasi optimum reaksi perengkahan menggunakan katalis  $\gamma$ -alumina adalah suhu reaksi 340°C dengan PO/C 100:1 dan waktu reaksi efektif 1.5 jam. Reaksi perengkahan ini menghasilkan *biogasoline* yang paling mendekati karakteristik bensin komersial dilihat dari densitas, viskositas dan produk *recovery* hasil distilasi tahap kedua produk reaksi ini pada suhu 300°C.

#### Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kantor Menteri Riset dan Teknologi yang membiayai penelitian ini melalui dana Riset Unggulan Terpadu (RUT).

#### Daftar Acuan

- [1] A. T. Farouq, A. M. Noor, Zabidi and S. Bhatia (1999), *Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts, Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 38, No. 9, pp. 3230-3237
- [2] A. Moestika (2004), *Perengkahan Biogasoline dari Minyak Kelapa Sawit Melalui Reaksi Perengkahan dengan Menggunakan Katalis Alumina, Skripsi*, Program Studi Teknik Kimia – Universitas Indonesia, Depok, Indonesia
- [3] J.G. Speight (1991), *The Chemistry and Technology of Petroleum*, Marcel Dekker, Inc., New York, USA
- [4] R. O. Idem, S. P. R. Katikaneni and N.N. Bakhshi, (1997), *Catalytic Conversion of Canola Oil To Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity, Basicity, and Shape Selectivity on Product Distribution*, Journal of Fuel Processing Technology, Vol. 51, pp 101-125.
- [5] A. T. Farouq, M.A. Rahman and S. Bhatia (2003), *Liquid Hydrocarbon Fuels From Palm Oil By Catalytic Cracking Over Aluminosilicate Mesoporous Catalyst With Various Si/Al Ratios, Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 64, No. 1-3, pp 95-108
- [6] A. R. Hind, S. K. Bhargava and S. C. Grocott (1999), *The Surface Chemistry of Bayer Process Solids*, Colloids and Surfaces, pp.359-374.
- [7] M. M. Dewayani (2005), *Pembuatan Biogasoline dari Palm Oil Metil Ester Melalui Reaksi Perengkahan dengan Inisiator Metil Etil Keton Peroksida dan Katalis Asam Sulfat, Skripsi*, Program Studi Teknik Kimia – Universitas Indonesia, Depok, Indonesia
- [8] M.V. Twigg (1989), *Selective hydrogenation of fats and oils*, *Catalyst Handbook*, Wolfe Publishing Ltd., London, UK
- [9] N.N. Greenwood and A. Earnshaw (1984), *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, New York, USA.