



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"



Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011

MAKALAH PENDAMPING

KIMIA FISIKA
(Kode : C-09)

ISBN : 978-979-1533-85-0

PREPARASI, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIVITAS KATALIS NiOMoO/ZEOLIT ALAM AKTIF DALAM REAKSI HIDRORENGKAH MINYAK KULIT JAMBU METE (*ANACARDIUM OCCIDENTALE*)

Darma Santi^{1,*} dan Wega Trisunaryanti²

¹Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Negeri Papua, Manokwari, Indonesia (dtheresia@ymail.com)

²Jurusan Kimia, FMIPA, UGM, Yogyakarta, Indonesia

*telp:081392135704, email: dtheresia@ymail.com

Abstrak

Telah dipelajari preparasi, karakterisasi dan uji aktivitas katalis NiOMoO/zeolit alam aktif (NiOMoO/ZAA) dalam reaksi hidrorengkah minyak kulit jambu mete menjadi fraksi bensin dan *diesel*. Zeolit alam diperoleh dari Klaten kemudian diaktivasi dengan HCl 3 M selama 30 menit (sampel ZAA). Preparasi katalis dilakukan dengan mengimpregnasikan logam Mo kemudian Ni pada sampel ZAA menggunakan larutan garam prekursor $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ kemudian $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilanjutkan dengan kalsinasi menggunakan *microwave* pada 550°C , 550 watt selama 15 menit selanjutnya dioksidasi menggunakan O_2 pada 400°C selama 1 jam. Karakterisasi katalis meliputi penentuan keasaman menggunakan metode gravimetri adsorpsi uap basa amonia dan piridin dan penentuan jenis situs asam dengan FT-IR, kristalinitas katalis dengan metode difraksi sinar-X, serta porositas katalis dengan *Surface Area Analyzer*. Proses hidrorengkah minyak kulit jambu mete dilakukan menggunakan reaktor *semi flow* jenis *fixed-bed*, pada temperatur 400°C dan 450°C , dan rasio berat umpan/katalis 2, 4 dan 6 menggunakan laju alir gas H_2 20 mL/menit. Analisis produk cair menggunakan GC untuk menghitung fraksi bensin, *diesel* dan minyak berat. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa aktivasi asam dan pengembangan logam Ni dan Mo pada sampel ZAA meningkatkan keasaman katalis serta tidak merusak struktur kristal sampel ZAA secara signifikan. Sampel katalis menunjukkan keberadaan situs asam Lewis dan Bronsted. Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori, berturut-turut untuk katalis NiOMoO/ZAA, yaitu $138,44 \text{ m}^2/\text{g}$, $22,65 \text{ \AA}$ dan $0,16 \text{ cc/g}$. Konversi produk cair tertinggi menggunakan katalis NiOMoO/ZAA sebesar $75,42\%(\text{b/b})$ dihasilkan pada temperatur reaksi 450°C dan rasio berat umpan/katalis 6. Selektivitas katalis NiOMoO/ZAA terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat masing-masing sebesar 50,98, 26,34 dan 22,68%.

Kata Kunci: minyak kulit jambu mete, hidrorengkah, katalis, bensin

PENDAHULUAN

Dewasa ini kegiatan eksplorasi sumber energi semakin gencar dilakukan seiring meningkatnya kebutuhan bahan bakar dalam penggunaannya di bidang industri maupun transportasi. Hal ini mengisyaratkan suatu permasalahan baru yang timbul yaitu ketersediaan bahan bakar minyak bumi yang terbatas dan bersifat tidak terbarukan, sehingga diprediksi akan terjadi kelangkaan bahan bakar minyak. Beberapa fraksi minyak bumi yang banyak dikonsumsi oleh manusia adalah bensin

(*gasoline*) dan solar (*diesel fuel*). Keberadaan polutan tersebut dapat menyebabkan penurunan kualitas lingkungan akibat polusi. Salah satu alternatif solusi tersebut adalah dengan menggunakan bahan bakar yang bersifat ramah lingkungan. Konsep bahan bakar bersih memenuhi karakter-karakter sebagai berikut: mengurangi kadar belerang, penambahan senyawa-senyawa oksigenat, pengurangan senyawa aromatik, menaikkan angka cetana atau oktana dan memenuhi persyaratan-persyaratan

lainnya. Bahan bakar bersih pada umumnya bersumber dari energi terbarukan[1].

Berbagai penelitian mengenai preparasi dan penggunaan katalis dalam proses hidrorengkah telah banyak dilakukan[2,3,4]. Minyak yang berasal dari tumbuhan dan lemak hewan serta turunannya mempunyai kemungkinan sebagai pengganti bahan bakar diesel[5]. *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL) atau minyak kulit jambu mete yang diperoleh melalui ekstraksi menggunakan suhu pemanggangan sekitar 190°C menghasilkan cairan dengan mutu yang rendah serta warna yang cenderung gelap sehingga hanya dapat dimanfaatkan sebagai bahan pelumas kendaraan, bahan baku industri cat dan pernis, lapisan tahan karat, *plasticizer* karet, dll.

Perengkahan hidrokarbon merupakan proses dekomposisi hidrokarbon rantai panjang menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek[6]. Hidrorengkah katalitik merupakan perengkahan katalitik yang melibatkan suplai hidrogen secara kontinyu. Ada 3 jenis katalis yang dikenal yaitu : (1) katalis logam, misalnya Ni, Pd, Pt; (2) katalis nonlogam, misalnya Al_2O_3 , SiO_2 , zeolit; (3) katalis dengan logam teremban, misalnya Ni/ γ - Al_2O_3 , Ni/HZSM-5, Ni/zeolit Y. Katalis logam mempunyai keterbatasan, misalnya tidak efisien dan tidak tahan temperatur tinggi sehingga penggunaan katalis logam dalam industri minyak bumi menjadi terbatas. Katalis nonlogam merupakan katalis dimana katalis itu bersifat sebagai asam dalam reaksinya sebagaimana dalam proses perengkahan minyak bumi. Pada katalis dengan logam teremban (katalis bifungsional), fungsi asam berasal dari material pengembannya (alumina, silika, zeolit) sedangkan fungsi hidrogenasi berasal dari logamnya.

Berdasarkan paparan diatas, maka menjadi hal yang menarik untuk melakukan

penelitian mengenai preparasi dalam proses *hydrocracking* minyak kulit jambu mete atau *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL) dan karakterisasi katalis NiOMoO/zeolit teraktivasi asam (NiOMoO/ZAA). Dalam penelitian ini akan dipelajari karakter, aktivitas serta selektivitas katalis NiOMoO/ZAA pada proses hidrorengkah CNSL.

PROSEDUR PERCOBAAN

Peralatan yang digunakan antara lain: seperangkat alat gelas, seperangkat alat-alat gelas, pengayak 250 *mesh*, seperangkat alat oksidasi, penyaring Buchner, pompa vakum, *Hot plate stirrer*, *Thermocouple*, *Thermometer*, *furnace*, pemanas listrik, desikator, *oven (precision)*, regulator, *flowmeter*, reaktor *fixed-bed*, *X-ray Diffractometer* Shimadzu XRD-6000, Spektrofotometer FTIR Shimadzu 8201-FC, GC HEWLETT PACARD 5890 series II, dan *Gas Sorption Analyzer* NOVA 1200e *Quantachrome*.

Bahan yang digunakan : minyak kulit jambu mete (CNSL) hasil *pressing*, zeolit alam(Wonosari, Gunung Kidul), air bebas ion, Asam klorida, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (p.a.Merck), $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (TOSOH, Japan), gas nitrogen, gas hidrogen, gas oksigen, aseton.

Proses preparasi dan modifikasi dimulai dengan proses pencucian zeolit alam dengan akuades kemudian dikeringkan pada suhu 120°C. Kemudian dilakukan proses aktivasi dan dealuminasi zeolit alam dengan penambahan larutan HCl 3 M melalui proses refluks selama 30 menit.

Zeolit alam yang telah diberi asam klorida dicuci dan dinetralkan menggunakan air bebas mineral sampai zeolit alam memiliki pH netral. Kemudian, zeolit alam tersebut dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C diperoleh zeolit alam aktif. Zeolit aktif kemudian diimpregnasi logam molibdenum dengan konsentrasi logam

molibdenum sebanyak 0,5% (b/b) dilanjutkan dengan impregnasi logam nikel dengan konsentrasi logam nikel sebanyak 0,5% (b/b). Langkah terakhir ialah proses kalsinasi dan oksidasi dari zeolit yang telah teremban logam nikel dan molibdenum.

Katalis logam-pengemban NiOMoO/ZAA yang dihasilkan dari proses preparasi kemudian dikarakterisasi. Karakterisasi yang dilakukan meliputi identifikasi proses dealuminasi dan situs TO_4 menggunakan FT-IR, penentuan keasaman dengan metode gravimetri, identifikasi kristal menggunakan XRD, penentuan luas permukaan, rerata jejari pori, serta volume total pori menggunakan *Gas Surface Analyzer*. Selanjutnya, katalis logam-pengemban NiOMoO/ZAA digunakan pada proses reaksi hidrorengkah minyak kulit jambu mete (CNSL) yang diperoleh dengan metode pengepresan langsung dengan variasi temperatur reaksi 400 dan 450°C dimana masing-masing dilakukan pada variasi umpan/katalis 2, 4 dan 6 pada laju alir hidrogen yang sama yaitu sebesar 20 mL/menit. Analisis produk hasil hidrorengkah dilakukan dengan menggunakan Kromatografi Gas (KG) untuk melihat selektivitas katalis dalam proses perengkahan CNSL menjadi beberapa fraksi bahan bakar.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Zeolit

Spektra zeolit alam Klaten sebelum aktivasi memiliki bilangan gelombang 1046,28 cm^{-1} , sedangkan untuk ZAA memiliki bilangan gelombang 1064,71 cm^{-1} , dapat dilihat pada Gambar 1. Hal ini menunjukkan keberhasilan dealuminasi dengan cara perlakuan asam menggunakan HCl 3M. Uji keasaman dilakukan dengan menggunakan metode adsorpsi piridin dan amonia. Secara kualitatif kekuatan situs asam dapat diketahui dari puncak serapan pada daerah

panjang gelombang yang menunjukkan interaksi antara katalis dan piridin berdasarkan metode yang diajukan oleh Tanabe[7]. Berdasarkan hasil pengukuran dapat dilihat jumlah situs asam pada Tabel 1. Distribusi situs asam Bronsted dan Lewis dengan metode adsorpsi piridin pada sampel katalis disajikan pada Tabel 2. Secara keseluruhan, pengembanan logam dapat meningkatkan kekuatan situs asam baik situs asam Bronsted maupun situs asam Lewis yang ditunjukkan dengan bertambahnya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1400-1700 cm^{-1} .

Berdasarkan perbandingan harga intensitas, dapat diketahui bahwa kristalinitas ZAA lebih baik daripada kristalinitas NiOMoO/ZAA, namun secara umum tidak menyebabkan kerusakan struktur zeolit. Hal ini dapat diamati pada penurunan intensitas beberapa puncak ZAA setelah diembankan NiOMoO tanpa merubah pola umum difraktogram ZAA, tersaji pada Tabel 3.

Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori selengkapnya disajikan dalam Tabel 4. Persentase hasil hidrorengkah ditampilkan pada Tabel 5 sebagai pembandingan perengkahan termal dan perengkahan dengan katalis ZAA pada kondisi konversi produk cair tertinggi yang diketahui dari perengkahan menggunakan katalis teremban logam, yaitu pada 450°C dengan rasio umpan katalis 6.

Hubungan temperatur dengan persentase konversi

Produk cair tertinggi dimiliki oleh katalis NiOMoO/ZAA yaitu 75,42% pada suhu tertinggi (450°C). adanya pengaruh suhu pada reaksi perengkahan yang cukup akan memberikan dorongan tambahan pada molekul reaktan untuk dapat ikut terbawa aliran gas menuju katalis. Pada kondisi temperatur yang cukup, energi yang tersedia mencukupi sehingga kemungkinan

terjadinya tumbukan antar reaktan yang menyebabkan reaksi akan semakin besar, sehingga produk cair yang dihasilkan juga akan semakin besar.

Hubungan rasio berat umpan/katalis dengan persentase konversi

Secara umum dapat diamati bahwa variasi rasio umpan/katalis memberikan pengaruh terhadap persentase konversi dari proses hidrorengkah. Hasil produk cair yang didapatkan semakin meningkat seiring dengan semakin besar rasio umpan/katalis. Fenomena ini dapat dijelaskan bahwa jika luas permukaan besar maka situs aktif katalis juga semakin besar yang merupakan tempat terjadinya proses reaksi katalisis heterogen, sehingga kokas yang terbentuk kemungkinan akan semakin besar. Terbentuknya kokas pada permukaan katalis akan menutup situs aktif katalis, sehingga akan menurunkan aktivitas katalis. Menurunnya aktivitas katalis disebabkan oleh deaktivasi katalis, sehingga konversi yang dihasilkan juga menurun.

Uji Selektivitas Katalis

Selektivitas katalis terhadap fraksi produk cair dengan masing-masing kondisi reaksi disajikan dalam Tabel 6. Terlihat adanya perbedaan fraksi produk cair hasil hidrorengkah menggunakan katalis NiOMoO/ZAA dengan rasio umpan/katalis 6 pada variasi temperatur 400°C dan 450°C. Hal ini dapat dipahami, bahwa dengan suhu 400°C kemungkinan molekul umpan belum terpecah secara optimal menjadi molekul dengan rantai karbon yang lebih sederhana. Kenyataan ini ditunjang dengan persentase fraksi minyak berat yang masih sangat tinggi pada hasil hidrorengkah dengan temperatur 400°C yaitu sebesar 43,35%, sedangkan untuk temperatur 450°C sebesar 22,68% (pada Tabel 6). Selektivitas katalis juga dapat dipengaruhi oleh jumlah katalis yang digunakan, hal ini dibuktikan pada hasil persentase fraksi bensin, fraksi diesel dan fraksi

minyak berat yang menunjukkan adanya perbedaan hasil jika dilakukan variasi rasio umpan terhadap katalis, yang ditunjukkan pada Tabel 6. Katalis NiOMo/ ZAA pada temperatur 450°C dihasilkan persentase fraksi bensin yang meningkat dengan bertambahnya rasio umpan/katalis, dengan harga tertinggi pada rasio umpan/katalis 6.

KESIMPULAN

Aktivasi dan pengembangan logam nikel dan molibdenum dengan metode ko-impregnasi pada zeolit alam teraktivasi asam klorida (ZAA) menunjukkan keasaman adsorpsi amonia yang meningkat. Keasaman zeolit alam (ZA), ZAA dan NiOMoO/ZAA berturut-turut 2,29, 3,20 dan 5,28. Kristalinitas sampel katalis setelah aktivasi dan modifikasi mengalami peningkatan, sedangkan kristalinitas sampel katalis setelah pengembangan mengalami penurunan namun, tidak signifikan. Karakter permukaan katalis, yang meliputi luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori, berturut-turut untuk ZAA, yaitu 202,74 m²/g, 16,30 Å dan 0,17 cc/g. Untuk NiOMoO/ZAA, yaitu 138,440 m²/g, 22,6450 Å dan 0,1567 cc/g.

Katalis NiOMoO/ZAA menghasilkan konversi produk cair tertinggi sebesar 75,42 % pada kondisi temperatur reaksi 450°C dan rasio umpan/katalis 6. Selektivitas katalis NiOMoO/ZAA terhadap fraksi bensin, *diesel* dan minyak berat berturut-turut 50,98, 26,34 dan 22,68%. Kondisi reaksi yang menghasilkan aktivitas katalitik (konversi produk cair) maupun selektivitas fraksi bensin tertinggi menggunakan katalis NiOMoO/ZAA, diperoleh pada temperatur 450°C dengan rasio umpan/katalis 6.

UCAPAN TERIMAKASIH

Segala puji dan syukur sedalam-dalamnya penulis ucapkan kepada Tuhan Yang Maha Esa

atas terselesaikannya penulisan naskah ini. Untuk itu penulis ucapkan terima kasih kepada.

1. Prof.Dr.Wega Trisunaryanti,M.S.,M.Eng.,
2. Laboran-laboran kimia fisika dan organik jurusan Kimia FMIPA UGM.
3. Rekan-rekan kimia fisika Pascasarjana Jurusan Kimia FMIPA UGM angkatan 2009.

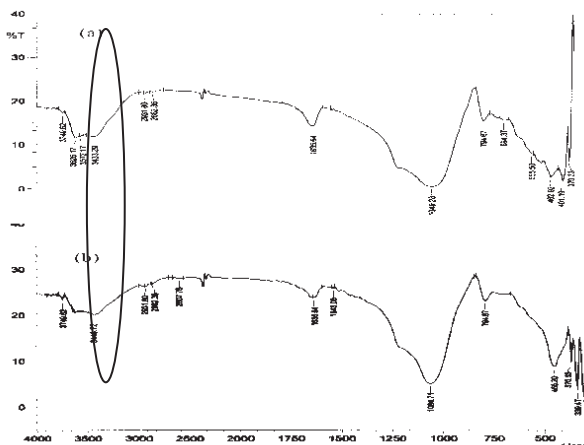
Semua pihak yang telah membantu selama proses penelitian, penulisan hingga terselesaikannya malakah ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1]Sayles, S., and Ohmes, R., 2005, Clean Fuels: What are the Issues, *Hydrocarb. Process*, 2, 84, 39-43.
- [2]Szostak, R., 1991, *Modified Zeolites* (Van Bakkum, H., Flaningen, E.M., Jansen, J.C., editor, Introduction to Zeolite Science and Practice), Elsevier, Amsterdam.
- [3]Oudejans, J.S., 1985, *Zeolites Catalysts in Some Organic Reactions*, Netherland Foundation for Chemical Research, Amsterdam.
- [4]Li, D., Xu, H., and Guthrie, G.D.Jr., 2000, Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for hydrotreatments, *J.Catal.* 189.281-296.
- [5]Srivastava, A, dan Prasad, R.,2000, Triglyceride – based diesel fuels, *Renewables Suistainable Energy Rev.*, 4, 111 – 114.
- [6]Gates, B.C, Katzer, J.R., dan Shuit, G.C.A., 1995, *Chemistry of catalytic process*, McGraw-Hill, New York.
- [7]Tanabe, K., 1981, Solid Acid and Base Catalyst in Science and Technology, John R., Anderson and Michael Boudart (eds) Vol.2., *Springer Link Berlin*, 231-273

LAMPIRAN

Gambar 1. Spektra FT-IR (a) zeolit alam Klaten dan (b) zeolit alam teraktivasi HCl 3 M (ZAA)



Tabel 1. Jumlah situs asam berdasarkan adsorpsi piridin dan ammonia

Katalis	Keasaman amonia (mmol/g)	Keasaman piridin (mmol/g)
ZA	2,29	0,66
ZAA	3,20	0,97
NiOMoO/ZAA	5,28	1,69

Tabel 2. Distribusi situs asam Bronsted dan Lewis dengan metode adsorpsi piridin pada sampel katalis dianalisis dengan FT-IR

Katalis	Situs Bronsted (cm ⁻¹)	Situs Lewis (cm ⁻¹)
ZAA	1543,05 1489,05	1635,64
NiOMoO/ZAA	-	1635,64

Tabel 3. Intensitas 10 puncak utama difraktogram ZA, ZAA dan NiOMoO/ZAA

ZA			ZAA			NiOMoO/ZAA			d _{hkl} std.
2θ	d _{hkl}	I	2θ	d _{hkl}	I	2θ	d _{hkl}	I	
26,01	3,42(KI)	430	25,79	3,45(KI)	491	26,10	3,41(KI)	364	3,42(KI)
22,66	3,92(KI)	375	22,45	3,96(KI)	413	28,13	3,17(KI)	236	3,91(KI)
28,12	3,17(KI)	238	9,86	8,96(KI)	257	22,72	3,91(KI)	197	3,17(KI)
26,66	3,34(K)	223	27,86	3,20(M)	257	26,87	3,32(K)	189	3,34(K)
10,11	8,74(KI)	188	26,42	3,37(KI)	211	10,11	8,74(KI)	171	8,99(KI)
20,07	4,42(KI)	147	26,74	3,33(K)	191	13,86	6,38(M)	171	4,35(KI)
26,98	3,30(M)	142	13,56	6,52(M)	169	20,07	4,42(KI)	143	3,31(M)
13,77	6,43(M)	143	19,75	4,49(M)	156	23,58	3,77(M)	140	6,38(M)
23,49	3,79(M)	135	23,27	3,82(M)	148	42,90	2,11(M)	98	3,76(M)
26,40	3,37(KI)	121	28,20	3,16(KI)	119	24,09	3,69(M)	92	3,38(KI)
Intensitas Total		2142			2412			1801	

Tabel 4. Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume pori

Jenis katalis	Luas permukaan spesifik (m ² /g)	Rerata jejari pori (Å)	Volume pori (cc/g)
ZAA	202,74	16,30	0,17
NiOMoO/ZAA	138,44	22,65	0,16

Tabel 5. Distribusi komposisi produk pada berbagai jenis katalis dan kondisi reaksi dengan laju alir 20 mL/menit

Jenis Katalis	Kondisi reaksi		Konversi produk (% b/b)		
	Temperatur (°C)	Umpan/Katalis	Cair	Gas	Kokas
Termal	450	-	29,71	70,29	-
ZAA	450	6	31,08	65,69	3,23
NiOMoO/ZAA	450	2	65,67	50,39	2,71
		4	75,36	41,29	2,97
		6	75,42	31,65	3,02
	400	2	46,90	30,58	3,75
		4	55,74	21,15	3,49
		6	65,33	20,20	4,38

Tabel 6. Selektivitas katalis terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat

Jenis katalis	Temperatur (°C)	Rasio umpan/katalis	Fraksi bensin (%)	Fraksi diesel (%)	Fraksi minyak berat (%)
Termal	450	-	29,71	14,05	56,24
NiOMoO/ZAA	400	2	25,45	30,83	43,72
		4	26,95	32,31	40,74
		6	27,12	29,53	43,35
	450	2	37,93	31,22	30,85
		4	47,35	22,44	30,21
		6	50,98	26,34	22,68