



SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA VIII
"Peningkatan Profesionalisme Pendidik dan Periset Sains Kimia di
Era Masyarakat Ekonomi Asean (MEA)"
Program Studi Pendidikan FKIP UNS
Surakarta, 14 Mei 2016



**MAKALAH
PENDAMPING**

PARALEL D

ISBN : 978-602-73159-1-4

Potensi SiO₂ dari Limbah Kaca sebagai Pengembangan Logam Ni Pada *Hydrocracking* Minyak dari Gelas Plastik

**Arum Putri Prameswari*, Rahmat Jaya Eka Syahputra, Nanda Pratiwi, Anis Robi
Astuti, Khoirina Dwi Nugrahaningtyas**

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret,
Jebres, Surakarta 571267 Indonesia

*Email : khoirinadwi@gmail.com

ABSTRAK

Penggunaan limbah kaca sebagai raw material katalis masih sangat jarang. Padahal $\pm 70\%$ kandungan SiO₂, sekitar 30% mengandung CaO, Na₂O, MgO, ZrO₂, Al₂O₃, K₂O. Silika ini dapat dimanfaatkan sebagai pengembangan logam pada katalis. Materialnya yang berpori, dan luas permukaan yang tinggi berguna untuk menyimpan logam dan memperluas kontak katalis dengan reaktan. Silika disintesis dengan penambahan NaOH dan HCl hingga terbentuk silika gel pada range 7-10, selanjutnya dipanaskan hingga berbentuk serbuk. Silika dikompositkan dengan Al₂O₃. Pada beberapa penelitian menunjukkan silika dapat dikompositkan dengan Al₂O₃ (komposit Ni/SiO₂-Al₂O₃) untuk menaikkan aktivitas katalitik. Pengujian dilakukan dengan membandingkan aktivitas katalitik Ni/SiO₂ dan Ni/SiO₂-Al₂O₃ menggunakan metode laju alir dengan N₂ sebagai gas alir. Review ini bertujuan untuk mengkaji potensi SiO₂ sebagai pengembangan pada katalis Ni/SiO₂-Al₂O₃ untuk proses hydrocracking minyak.

Kata kunci: *Katalis, Cracking, Limbah kaca*

PENDAHULUAN

Perkembangan studi material katalis semakin berkembang pesat. Material katalis dituntut bersifat efisien, ekonomis maupun ramah lingkungan. Pemanfaatan limbah kaca sebagai raw material katalis masih jarang. Survey menyebutkan sebanyak 0,7 juta ton limbah kaca per tahun dibuang percuma tanpa solusi, hanya beberapa orang yang

melakukan daur ulang (Ministry of Environment, 2008). Limbah kaca mengandung setidaknya $\pm 70\%$ SiO₂ dan sisanya Na₂O, K₂O, Fe₂O₃ dan Al₂O₃, ZnO (Galvao *et al*, 2015).

Silika (SiO₂) dapat digolongkan dalam bentuk amorf dan kristal. Keduanya material berpori namun kurang aktif sebagai katalis utama. Silika banyak digunakan sebagai adsorben, pengembangan katalis, resin

penukar ion. Silika membutuhkan logam sebagai pembawa sifat katalitik, serta pemerluas situs aktif. Logam Ni banyak dipilih karena tergolong mempunyai aktifitas dan selektivitas yang baik, ekonomis dan mudah diperoleh. Logam ini akan didistribusikan pada silika (SiO_2), untuk meningkatkan kontak dengan reaktan.

Plastik dapat dikonversi menjadi minyak dengan perlakuan termal. Plastik dipirolisis pada sistem tertutup dengan temperatur $350\text{-}500^\circ\text{C}$ (Kaustubh dan Devenda, 2014). Proses *cracking* (perekahan) tanpa katalis melewati pembentukan radikal, hasil yang diperoleh masih mengandung banyak rantai hidrokarbon panjang. Agar dapat dipecah menjadi rantai yang lebih pendek diperlukan katalis yang sesuai, penambahan katalis mendukung pembentukan ion karbonium. Kemampuan katalis Ni/ SiO_2 telah teruji seperti pada penelitian Fukuda (2004), diketahui meningkatkan produksi H_2 pada konversi metana, sementara Lovell *et al* (2015) melakukan studi aplikasi katalis pada reforming CO_2 . Silika (SiO_2) yang dikompositkan alumina dapat memperluas sisi aktif katalis. Silika-Alumina (ASA) ialah salah satu komponen penting dalam zeolit dengan silika (70%) yang paling dominan. Silika – Alumina (ASA) bersifat katalis asam yang lemah dibandingkan zeolit. Keasaman ini dipengaruhi oleh brønsted- lowry, gugus OH akan memfasilitasi substitusi Si^{4+} kedalam Al^{3+} . Substitusi ini meningkatkan keasaman Brønsted, aglomerasi Al menurun dan Al pada permukaan

meningkat (Hensen *et al.*, 2012). Silika-alumina dikenal kemampuannya dalam perekahan (*cracking*), karbonisasi dan protonisasi (Murata, 2010). Keasaman katalis Silika-alumina (ASA) berperan pada proses pembentukan karbonium yang merupakan tahap awal dalam proses perengkahan (Trisunaryanti, 2002). Beberapa penelitian menyebutkan Brønsted yang kuat pada silika-alumina dapat memprotonasi molekul alkana ion karbonium $\text{C}_n\text{H}_{2n-3}$ dengan koordinasi karbon atau memprotonasi ikatan C-C dan memproduksi rantai alkana pendek dan ion karbenium (Kissin, 2001). Katalis Ni/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ diharapkan dapat menjadi alternatif *cracking* minyak plastik.

METODE PENELITIAN

Preparasi Silika (SiO_2)

Silika (SiO_2) diekstrak dari limbah kaca yang telah dibersihkan dan dikeringkan. Kemudian didestruksi hingga menjadi halus dan diayak dengan saringan 80-100 mesh. Sebanyak 100 gram serbuk kaca halus ditambahkan 300 mL NaOH 3 M lalu diaduk dan dipanaskan hingga sebagian besar air menguap. Campuran kemudian dipanaskan dalam furnace pada suhu 400°C selama 4 jam. Padatan natrium silikat yang dihasilkan kemudian ditambahkan akuades sebanyak 500 mL dan diaduk dengan *magnetic stirrer* selama kurang lebih 3 jam pada suhu 100°C lalu disaring, sehingga diperoleh filtrat berupa larutan natrium silikat (Saputra D.S *et al*, 2014). Langkah selanjutnya, penambahan

HCl 6M ke dalam filtrat secara perlahan hingga gel terbentuk, pembentukan gel pada kisaran pH 7-10 lalu dilakukan pemanasan hingga terbentuk serbuk kering. Akuades ditambahkan pada gel guna untuk mencuci gel dari kandungan NaCl sebanyak 4 kali (Kalaphaty,2000; Lima, 2011).

Preparasi Katalis

Silika dan alumina dilarutkan dalam 0,5 N larutan NiCl₂, kemudian direfluks selama 3 jam dengan suhu 70-80°C. Kemudian larutan dikeringkan dengan buchner dan rotary evaporator hingga diperoleh serbuk. Serbuk dibuat pellet 0,5 gram pada tekanan 2000 psi (Syahputra *et al*, 2015)

Proses Pirolisis/uji katalitik

Sampel dan katalis ditempatkan ke dalam reaktor, kemudian dialiri gas nitrogen selama 30 menit sebelum proses pirolisis. Kemudian sampel dan katalis tersebut di panaskan sampai suhu 400-500°C. Uap yang terbentuk dikondensasikan dengan air pendingin dan ditampung dalam suatu wadah (Syahputra *et al.*, 2015).

Karakterisasi

Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan instrumen XRD untuk melihat difrakogram, XRF untuk mengetahui kandungan limbah kaca, GC-MS untuk mengetahui karakteristik minyak hasil pirolisis.

PEMBAHASAN

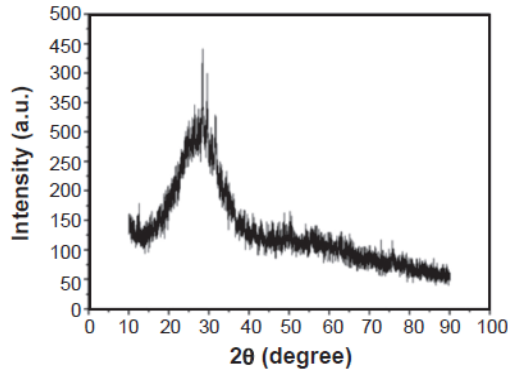
Kaca jenis *float glass* atau dikenal sebagai *soda lime glass*, banyak digunakan sebagai material utama pada kaca jendela, meja, perabot. Kaca ini diketahui mengandung ±60% SiO₂ dan sisanya logam lain seperti CaO, Na₂O, MgO, ZrO₂, Al₂O₃, K₂O (dijelaskan pada **Tabel 1**). Kaca ini transparan dan berstruktur amorf (**Gambar 1**) yang terdiri dari SiO₄ tetrahedral berstruktur acak.

Tabel 1. Kandungan kaca jenis *float glass* (Galvão *et al*, 2015)

Oxides	Percentage	Oxides	Percentage
SiO ₂	59.245	Fe ₂ O ₃	0.212
CaO	20.436	SO ₂	0.203
Na ₂ O	10.712	IO ₃	0.057
MgO	3.969	TiO ₂	0.024
ZrO ₂	3.411	SnO ₂	0.019
Al ₂ O ₃	1.156	P ₂ O ₅	0.006
K ₂ O	0.551		

Saat proses sintesis silika, NaOH ditambahkan guna mengikat silika serta melarutkan logam oksidan. Penambahan HCl berguna untuk mengikat klorida serta menetalkan pH (range 7-11). Spektra XRD (**Gambar 1**) menunjukkan tidak ada peak tajam pada 2θ dan berbentuk amorf. Dalam proses pemanasan pada suhu 100°C, silika tetap berbentuk amorf. Namun penambahan termal melalui proses kalsinasi, dapat memutus rantai hidroksida, dan memadatkan struktur dan meningkatkan sifat kristalinitas silika. Pada silika amorf tanpa kalsinasi dan kasinasi 800°C berfasa amorf, silika terkalsinasi memiliki peak lebih curam. Silika amorf yang dikalsinasi dengan temperatur

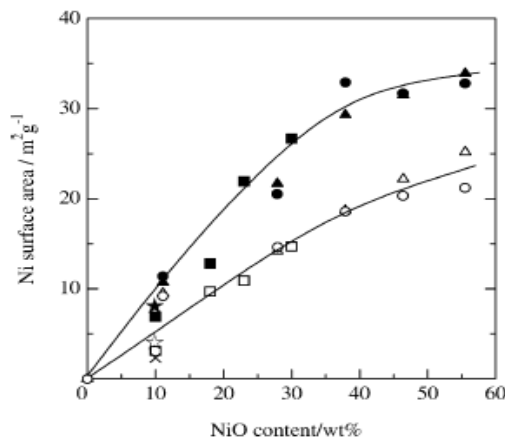
1000°C memiliki fasa tridymite (T) dan cristobalite (C). Sedangkan pada suhu 1200°C, struktur silika bertransformasi dari tridymite ke cristobalite (Latif *et al*, 2014).



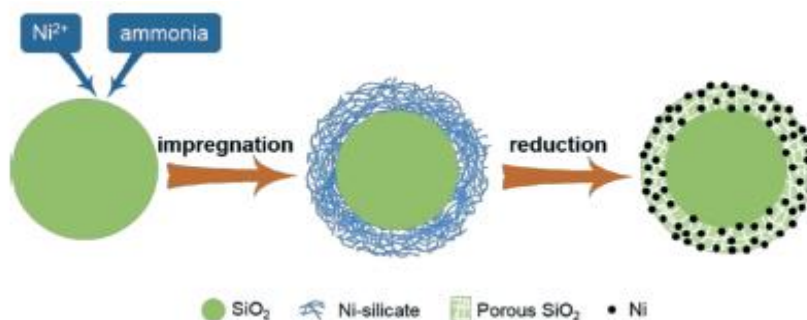
Gambar 1. XRD bubuk kaca murni (Galvão *et al*, 2015)

Ni diimpregnasikan pada silika dengan penambahan akuades maupun

asam sebagai pelarut. Penambahan akuades maupun asam tidak mempengaruhi Ni/SiO₂, seperti pada penelitian Takahashi (2003). Proses impregnasi memfasilitasi Ni agar terdistribusi maksimal pada permukaan silika (**Gambar 2**). Sebagai agen pemerluas situs aktif, Ni banyak digunakan karena katalitik terbaik untuk proses perekahan. Logam Ni berukuran kecil tidak mampu untuk mengikis permukaan reaktan, maka pengemban dibutuhkan sebagai wadah. **Gambar 3** mengilustrasikan dispersi Ni pada pengemban silika melalui proses impregnasi basah. Impregnasi basah membutuhkan volume penyangga lebih besar dari logam, caranya dengan mencampurkan keduanya pada suhu dan waktu tertentu.



Gambar 2. Permukaan Ni yang tereduksi 500 °C. Perbandingan menunjukkan proses dibawah tekanan N₂ dan udara. Rasio molar Si:Ni: CA¼1:x:1 untuk bulat dan 1:x:0.5 untuk segitiga. Kotak dan bintang melambangkan sampel dengan perlakuan *solution exchange* dan impregnasi (Takahashi, 2003)



Gambar 3. Ilustrasi dispersi Ni dalam sistem katalis Ni/SiO₂ (Yang *et al.*, 2015)

Plastik mengandung rantai hidrokarbon panjang alifatik maupun aromatis. Pirolisis plastik pada suhu 400 °C dapat menghasilkan hidrokarbon berfasa cair. Plastik dapat direkah tanpa dan menggunakan katalis. Dalam satu kali proses perekahan tanpa katalis dapat dihasilkan masing – masing % C7-C9 ; C10-C12 ; ≥C13 sebesar 32,62 ; 45,30 dan 22,08% (Syahputra *et al*, 2015). Penampakan fisik minyak ini mirip dengan bensin yakni berwarna kuning dan berbau khas, seperti ditunjukkan pada **Tabel 2**. Namun

persentase ini belum cukup memenuhi standar sudah sesuai dengan spesifikasi Biodiesel sesuai standar Indonesia RSNI EB 020551 (**Tabel 3**).

Degradasi termal polipropilen tanpa katalis menghasilkan bermacam-macam bentuk rantai, seperti pada hasil GC-MS (**Tabel 4**). Katalis ini menggunakan jenis asam melewati pembentukan ion karbonium dan pelepasan H⁺ (Trisunaryanti, 2002). Hal ini akan mempermudah protonasi rantai hidrokarbon menjadi bagian-bagian tertentu.

Tabel 2. Minyak hasil pirolisis (Rahmat *et al*, 2015)

Parameter	Hasil	
	Minyak Hasil Pirolisis Polipropilena	Minyak hasil Reforming menggunakan Katalis
Warna	Kuning dan terdapat endapan	Kuning bening sedikit kecoklatan, tanpa endapan
Bau	Menyengat plastik terbakar	Seperti bensin menguap
Massa Jenis	754,64 kg/m ³	740,29 kg/m ³
Viskositas	0,723 cp	0,715 cp

Tabel 3. Spesifikasi Bio-diesel Sesuai Standar Indonesia RSNI EB 020551 (Boedoyo, 2006)

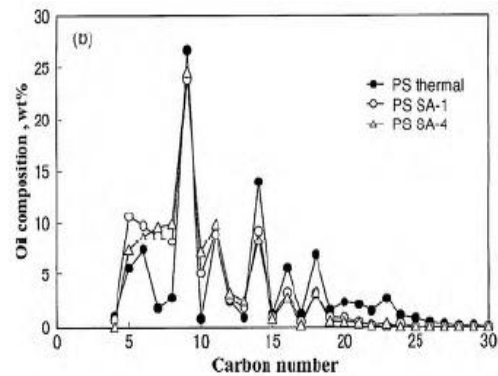
Properti	Satuan	Batas Maksimum/Minimum	Metode	Metode Alternatif
Densitas (40°C)	Kg/m ³	850-890	ASTM D 1298	ISO 3675
Viskositas kinematik (40°C)	mm ² /s (cSt)	2,3-6,0	ASTM D 445	ISO 3104
Cetanne Number		51 min	ASTM D 613	ISO 5165
Flash point	°C	100 min	ASTM D 93	ISO 2710
Cloud point	°C	18 maks	ASTM D 2500	ISO 2160
Cu Corrosion	strip (3hr,50°C)	No. 3 maks	ASTM D 130	ISO 2160

Tabel 4. Minyak hasil pirolisis pada degradasi termal 500°C (Khabib *et al*, 2014)

Retention time (min)	Compound	(%)
2.692	2,3-dimethyl hexane	3.54
2.767	2,3-dimethyl-3-hexane	1.96
2.842	4,4,5-trimethyl-2-hexane	5.33
2.900	1,3,5-trimethyl cyclohexane	8.96
2.975	1,1,3-trimethyl cyclohexane	8.53
3.025	NA	4.91
3.133	NA	0.89
3.200	2,2-dimethylcyclopentyl cyclohexane	1.15
3.308	3,5, dimethyl octane	1.16
3.425	1,2,3-trimethyl benzene	2.88
3.558	4-methyl decane	12.78
3.750	1,3,5-trimethyl benzene	4.50
3.808	4,6,8-trimethyl-1-nonene	2.81

ilika yang berbentuk amorf, dapat dikompositkan dengan Al_2O_3 . Pengembangan SiO_2/Al_2O_3 banyak terdapat sebagai mineral dalam lempung, bentonit, montmorilonit, zeolit, yang mana dapat mempengaruhi perbesaran luas katalis. Preparasi SiO_2/Al_2O_3 dengan perbandingan 5 (SA-1) dan 0,42 (SA-4) mol memberikan hasil degradasi katalitik yang berbeda. SA-1 meningkatkan pembentukan n-C₅ lebih

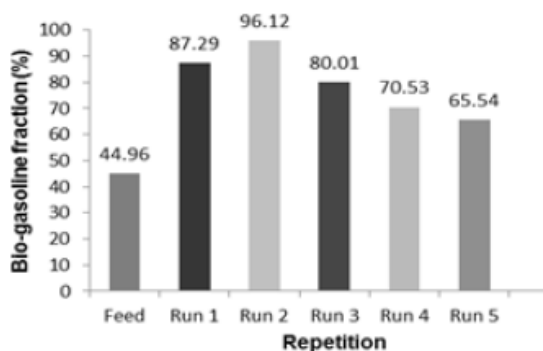
besar dibandingkan n-C₈-C₁₀. SA-1 juga menekan pembentukan toluena dibandingkan pembentukan n-C₉, Murata (2010) menjelaskan pada **Gambar 4**.



Gambar 4. Pengaruh produk minyak terhadap distribusi karbon pada degradasi katalitik polipropilen reaktor alir

Pada penelitian lain, penambahan Mo pada katalitik $Ni/SiO_2-Al_2O_3$ memutus rantai alkil dan menghidrogenasi cincin aromatis Asfaltene (Leyva *et al.*, 2014). Penelitian Khabib (2014) menjelaskan penggunaan Ni/ZA dalam *hydrocracking* dapat mengonversi sebanyak 87,29% pada perekaan pertama, 96,12% pada penggunaan kedua, kemudian mulai terdeaktivasi pada penggunaan ketiga (**Gambar 5**). Komposisi hasil perekaan polipropilen pada 500 °C ZA ditunjukkan pada **Tabel 4**). Beberapa kasus pirolisis polipropilen menyebabkan adanya produk samping berupa wax. Wax akan berbentuk padat pada suhu ruang, bersifat termostat. Arandes (2008) menggunakan HY-zeolit untuk mengkonversi wax menjadi minyak. Dalam zeolit sendiri terdapat kandungan SiO_2/Al_2O_3 dengan komposisi yang berbeda.

Hasil pirolisis menggunakan katalis Ni/montmorilonit dari pecahan genteng telah berhasil dilakukan oleh Syahputra *et al* (2015), dihasilkan C11 sebesar 12,78 %, disusul dengan C9 sebesar 8,93% Komponen utama bensin sesuai Pertamina mengandung n-heptena (C_7H_{16}) dan isooktana (C_8H_{18}). Walaupun katalis Ni/SiO₂-Al₂O₃ berpotensi sebagai katalis *hydrocracking* minyak dari polipropilena, perlu dilakukan kajian lebih lanjut mengenai pengaruh hasil peretakan ini pada mesin atau kendaraan mesin.



Tabel 5. Hasil *cracking* minyak hasil pirolisis dengan menggunakan katalis Ni/ZA (Khabib *et al*, 2014)

KESIMPULAN

Silika mempunyai potensi sebagai pengemban pada sistem logam-silika apabila di *loading* dengan logam Ni. Ni yang memiliki sifat katalitik yang baik serta murah akan mudah memasuki pori silika. Pada proses peretakan minyak dari gelas plastik, Ni/SiO₂ dapat dipadukan dengan Al₂O₃. Ni/SiO₂-Al₂O₃ membantu pemecahan hidrokarbon berantai panjang menjadi rantai pendek. Agar dapat dibandingkan dengan

bensin, perlu ada pengujian lebih lanjut aplikasi minyak hasil peretakan terhadap mesin.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada DIKTI yang telah memberi kepercayaan kepada kami untuk menerima Hibah PKM-P tahun 2015. Kepada Dr. Khoirina Dwi N. M, Si selaku dosen pembimbing serta pengurus Lab MIPA Terpadu UNS yang telah membantu memfasilitasi proyek ini.

DAFTAR RUJUKAN

- [1] Fukada, S., Nakamura, N., Monden, J., Nishikawa, M., 2004, *Journal of Nuclear Materials.*, 329-333, 1365–1369.
- [2] Galvão, A.C.P., Farias, A.C.M., Mendes, J.U.L., 2015, *Cerâmica* 61, 367–373.
- [3] Hensen, E.J.M., Poduval, D.G., Degirmenci, V., Ligthart, D., J.M., Chen, W., Maugé, F., Rigutto, M.S., Veen, J.A.R. van, 2012, *The Journal of Physical Chemistry C* 116, 21416–21429.
- [4] Kalapathy, U., Proctor, A., Shultz, J., 2000, *Bioresource Technology* 73, 257-262.
- [5] Kaustubh, N., Devendra, D., 2014, *International Journal of Engineering Sciences & Research Technology* 3, 9.
- [6] Khabib, I., Kadarwati, S., Wahyuni S., 2014, *Indonesian Journal of Chemistry* 14 (2), 192 – 198.

- [7] Kissin, Y.V., 2001, Chemical Mechanisms of Catalytic Cracking over Solid Acidic Catalysts: Alkanes and Alkenes. *Catalysis Reviews* 43, 85–146.
- [8] Latif, C., Triwikantoro, Munasi, 2014, *Jurnal Sains dan Seni Pomits* 3(1), 2337-3520.
- [9] Leyva, C., Ancheyta, J., Mariey, L., Travert, A., Maugé, F., 2014, *Catalysis Today*, 220-222, 89–96.
- [10] Lima, S.P.B. de, Vasconcelos, R.P. de, Paiva, O.A., Cordeiro, G.C., Chaves, M.R. de M., Toledo Filho, R.D., Fairbairn, E. de M.R., 2011, *Química Nova* 34, 71–75.
- [11] Lovell, E., Scott, J., Amal, R., 2015, *Molecules* 20, 4594–4609.
- [12] M. Sidik Boedoyo, 2006, *Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi* ISBN 979-95999-6-2.
- [13] Ministry of Environment and Forest. 2008. (Management, Handling and Transboundary Movement).
- [14] Murata, K., Brebu, M., Sakata, Y., 2010. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 89, 30–38.
- [15] Saputra DS, R. M., Rudiyanayah, Wahyuni N., 2014, *Jurnal Kimia Khatulistiwa* 3, 36-42.
- [16] Syahputra, R. J. E., T. Utami, Fitonnah, A. R., Astuti, W., Nugrahaningtyas, K. D., 2015. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan* 10 (3).
- [17] Trisunaryanti, Wega, 2002, *Indonesian Journal of Chemistry*, 2(1), 30-40.
- [18] Yang, M., Jin, P., Fan, Y., Huang, C., Zhang, N., Weng, W., Chen, M., Wan, H., 2015. Ammonia-assisted synthesis towards a phyllosilicate-derived highly-dispersed and long-lived Ni/SiO₂ catalyst. *Catal. Sci. Technol.* 5, 5095–5099.