

Perengkahan *Palm Oil Methyl Ester (POME)* Dengan Katalis Bimetal Ni-Mo/ZAAH

Jam'iyatul Fitria*, Donatus Setyawan Purwo Handoko, dan I Nyoman Adi Winata

Jurusan Kimia, Fakultas MIPA, Universitas Jember

**Email: fitria_je@yahoo.com*

ABSTRAK

Sifat katalitik zeolit alam dalam penelitian ini dioptimalkan melalui proses pengasaman, hidrotermal, dan impregnasi logam Ni dan Mo sehingga menghasilkan katalis bimetal Ni-Mo/ZAAH. Logam Ni yang diimpregnasikan tetap sebesar 2 % dengan variasi logam Mo sebesar 0 %, 1 %, 2 %, 3 %, dan 4 % untuk mengetahui pengaruh konsentrasi logam Ni. Katalis ini digunakan untuk proses perengkahan palm oil methyl ester (POME) menjadi senyawa hidrokarbon lebih pendek. Perengkahan dilakukan dengan reaktor jenis flow fixed bed pada suhu 450 °C dengan laju alir gas nitrogen sebesar 20 mL/menit. Karakterisasi katalis meliputi uji kandungan logam Na, persen logam Ni dan Mo yang terimpregnasi, dan rasio Si/Al menggunakan AAS, serta penentuan keasaman total menggunakan metode gravimetri. Senyawa hasil perengkahan dianalisa menggunakan GC-MS untuk menunjukkan bahwa proses perengkahan telah mampu memotong umpan (POME) menjadi senyawa hidrokarbon lebih pendek. Aktivitas katalis terbaik pada proses perengkahan ditunjukkan oleh variasi logam Ni sebesar 3 %.

Kata Kunci: Perengkahan, Katalis bimetal, Zeolit, Palm Oil Methyl Ester (POME)

PENDAHULUAN

Zeolit alam merupakan salah satu jenis katalis yang sangat melimpah di Indonesia, yaitu mencapai 207,0 juta ton (Departemen Pertambangan dan Energi, 1995). Zeolit dapat dimanfaatkan sebagai katalis pada proses perengkahan untuk menghasilkan bahan bakar cair. Namun demikian, pada umumnya sifat katalitiknya masih cukup rendah. Aktivitas katalitik dari zeolit dapat ditingkatkan melalui proses aktivasi dan modifikasi. Aktifasi zeolit dapat berupa pengasaman dan pemanasan, sementara untuk modifikasi dapat berupa pengembangan suatu logam transisi pada zeolit alam. Logam transisi banyak digunakan karena memiliki sifat katalitik yang cukup baik. Kemampuan ini disebabkan karena logam transisi memiliki orbital *d* yang belum terisi penuh, sehingga kemampuan adsorpsinya terhadap reaktan cukup tinggi. Logam bimetal dapat meningkatkan aktifitas katalis lebih baik dibandingkan dengan logam monometalnya (Santi, 2013).

Logam bimetal yang dapat digunakan pada proses perengkahan salah satunya adalah Ni-Mo. Penelitian yang dilakukan Siswodiharjo (2006) menunjukkan bahwa katalis bimetal Ni-Mo/Zeolit memiliki efektivitas katalis yang lebih baik daripada katalis monometalnya pada proses hidrengkah parafin. Penelitian lain yang dilakukan Trisunaryanti *et al.* (2005) menunjukkan bahwa jumlah logam Ni yang diimbangkan sangat menentukan jumlah situs aktif katalis. Oleh sebab itu, penelitian ini dilakukan dengan konsentrasi logam Mo tetap 2 % dan konsentrasi logam Ni divariasi (0 %, 1 %, 2 %, 3 % dan 4 %). Katalis Ni-Mo/zeolit ini digunakan pada proses perengkahan *palm oil methyl ester* (POME) untuk menghasilkan senyawa hidrokarbon lebih pendek. Perengkahan dilakukan

dalam reaktor jenis *flow fixed bed* dengan suhu 450 °C dengan laju alir gas N₂ sebesar 20 mL/s.

METODE

Preparasi Katalis Ni-Mo/ZAAH

Zeolit alam Wonosari dari PT. Prima Zeolita dihaluskan dan diayak dengan ukuran 100 mesh. Zeolit selanjutnya dicuci dengan akuades sampai bersih dan dilanjutkan dengan pemanasan sampai zeolit kering. Tahapan selanjutnya dilakukan pengasaman dengan perendaman dalam larutan HF 1 % selama 30 menit. Dicuci kembali dengan akuades sampai diperoleh pH 6 dan dikeringkan. Zeolit yang didapatkan selanjutnya di kalsinasi dan dioksidasi masing-masing selama 2 jam pada temperatur 500°C sehingga diperoleh **Katalis ZA** (Setyawan, 2013).

Katalis ZA yang didapat selanjutnya diasamkan diasamkan kembali dengan perendaman dalam larutan HCl 2 M selama 30 menit. Dicuci kembali dengan akuades sampai diperoleh pH 6 dan dikeringkan. Zeolit yang didapatkan selanjutnya di kalsinasi dan dioksidasi kembali masing-masing selama 2 jam pada temperatur 500°C. Pengasaman katalis ZA dilanjutkan kembali dengan cara perendaman dalam larutan NH₄Cl 2 M sambil dipanaskan dan diaduk pada temperatur 90°C selama 4 jam (Zhang, 1999). Katalis ZA yang telah diasamkan dicuci kembali dengan akuades hingga diperoleh pH 6 dan dikeringkan. Katalis ZA yang didapatkan selanjutnya di kalsinasi dan dioksidasi kembali masing-masing selama 2 jam pada temperatur 500°C (Setyawan, 2013). Selanjutnya dilakukan

proses hidrotermal dengan mengalirkan uap air pada kolom pemanas yang berisi zeolit ZA selama 6 jam (Triyono *et al.*, 2010) sehingga didapatkan Katalis ZAAH.

Katalis ZAAH yang telah didapatkan selanjutnya diimpregnasi dengan logam aktif Mo dengan cara melarutkan sebanyak 4,42 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ke dalam 100 mL akuades. Selanjutnya ditambahkan katalis ZAAH sebanyak 115,58 gram dan dipanaskan pada temperatur 80-90°C sambil diaduk sampai air teruapkan. Katalis selanjutnya dikeringkan. Dilanjutkan dengan proses oksidasi dan kalsinasi pada temperatur 500°C masing-masing selama 2 jam dengan laju alir gas sebesar 20 mL/menit sehingga diperoleh Katalis Mo/ZAAH.

Katalis Mo/ZAAH yang diperoleh selanjutnya diimpregnasi kembali dengan logam aktif Ni dengan berbagai variasi (0 %, 1 %, 2 %, 3 % dan 4 %) dengan cara yang sama seperti pada proses impregnasi logam aktif Mo, dengan menggunakan larutan garam $\text{NiCl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ secara berturut-turut sebanyak 0 gram; 0,81 gram; 1,62 gram; 2,43 gram dan 3,24 gram dalam total berat katalis 20 gram sehingga didapatkan **katalis Ni-Mo/ZAAH** dengan berbagai konsentrasi logam Ni. Katalis Ni-Mo/ZAAH yang didapatkan kemudian dikarakterisasi dengan cara menganalisa rasio Si/Al, logam Na, serta logam Mo dan Ni yang berhasil terimpregnasi dengan menggunakan AAS dan keasaman dengan metode gravimetri.

Transesterifikasi Minyak Sawit

Sebanyak 100 g minyak sawit dengan merk Filma dipanaskan pada temperatur 110°C selama 30 menit. Dilanjutkan dengan penambahan larutan 0,895 gram NaOH dalam 84,99 mL metanol. Campuran selanjutnya direfluk selama 4 jam pada temperatur 60°C. Hasil didinginkan pada suhu kamar selama lebih kurang 12 jam hingga terpisah menjadi dua fasa. Diambil fraksi metil ester yang dihasilkan dan dicuci menggunakan akuades, kemudian akuades yang masih tersisa diuapkan pada temperatur 100-120°C sehingga didapatkan POME yang siap dijadikan umpan dalam proses perengkahan (Setyawan, 2013).

Proses Perengkahan POME dengan Menggunakan Katalis Ni-Mo/ZAAH

Diambil POME sebanyak 10 gram dan dilakukan proses perengkahan dalam reaktor *flow fixed bed* dengan temperatur 450°C dan laju alir gas N_2 sebesar 20 mL/menit selama 30 menit. Perengkahan ini dilakukan secara termal (tanpa katalis) dan dengan katalis Ni-Mo/ZAAH dengan variasi Ni sebesar 0 %, 1 %, 2 %, 3 % dan 4 % sebanyak 10 gram (Setyawan, 2013). Produk perengkahan ditampung dalam botol kaca kecil untuk selanjutnya dapat dianalisis menggunakan GC-MS. Penentuan aktivitas katalis ditentukan dengan cara membandingkan hasil perengkahan dengan umpan awal (POME).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

Rasio Si/Al

Nilai rasio Si/Al pada zeolit alam mengalami peningkatan setelah diberikan perlakuan pengasaman dan hidrotermal ditampilkan dalam Gambar 1.

Nilai rasio Si/Al berbanding lurus dengan aktivitas katalis (Satterfield, 1980). Untuk itu, semakin besar nilai Si/Al, maka akan semakin baik. Hal ini dikarenakan dengan meningkatnya rasio Si/Al, maka sifat katalis akan lebih bersifat non polar. Sifat non polar ini menyebabkan jenis katalis Si/Al tinggi cocok untuk perengkahan dengan umpan yang bersifat non polar seperti POME.

Persentase Logam Na

Persentase logam Na cenderung mengalami penurunan seiring dengan meningkatnya jumlah logam Ni dalam Gambar 2.

Logam Na sebagai salah satu logam penyeimbang muatan dalam zeolit menyebabkan zeolit cenderung bersifat tidak stabil dan lebih cepat kehilangan aktivitasnya (Lloyd, 2011). Untuk itu, dengan semakin menurunnya jumlah logam Na, maka karakteristik dari katalis akan semakin baik yang mana ditunjukkan oleh katalis Ni 4-Mo/ZAAH. Penurunan ini dapat terjadi karena adanya penggantian logam Na dengan logam aktif Mo dan Ni.

Persentase logam Mo dan Ni

Logam Mo terus mengalami penurunan seiring kenaikan jumlah logam Ni dalam Gambar 3. Jumlah logam Mo mengalami penurunan karena pada proses impregnasi logam Ni, ada sebagian yang mengalami pelepasan dan digantikan dengan logam Ni yang memiliki ukuran lebih kecil.

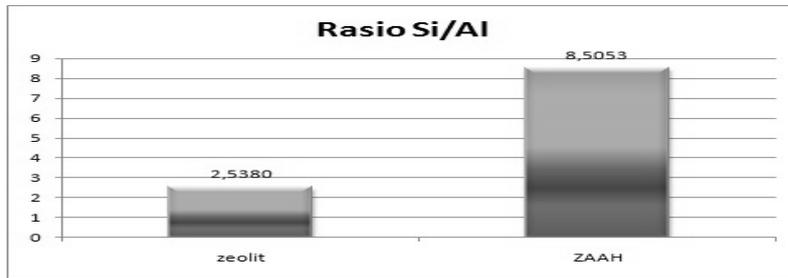
Keasaman

Nilai keasaman terus meningkat seiring dengan meningkatnya jumlah logam Ni yang diimpregnasikan. Nilai keasaman ini terus meningkat dikarenakan dengan semakin banyaknya jumlah logam aktif dalam zeolit, maka akan semakin bertambah situs asam pada katalis.

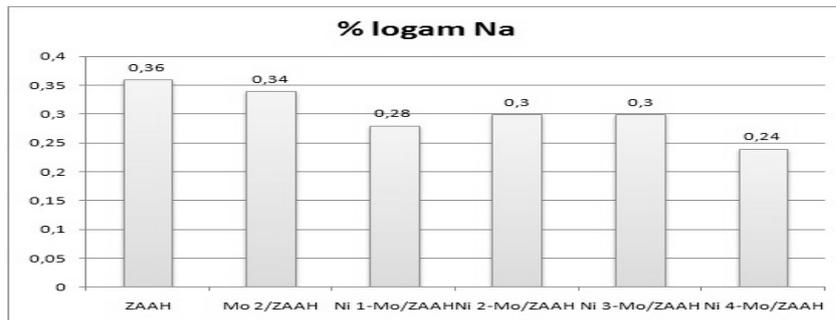
Hal ini dapat terjadi karena baik pada logam Mo maupun Ni memiliki orbital d yang masih belum terisi penuh, sehingga mampu menerima pasangan elektron (sebagai asam lewis).

Hasil ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Trisunaryanti *et al.* (2005) yang menyatakan bahwa zeolit dengan penambahan logam bimetal (paduan dari logam Ni dan Mo) dapat meningkatkan situs asam pada katalis dibandingkan dengan zeolit tanpa penambahan maupun dengan penambahan logam tunggalnya.

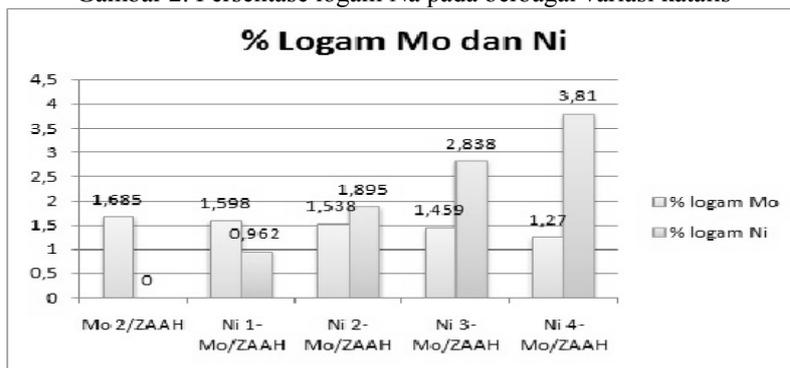
Produk Hasil Perengkahan. Perengkahan menyebabkan Senyawa dengan atom C lebih pendek mengalami peningkatan, sementara senyawa dengan atom C lebih panjang mengalami penurunan jika dibandingkan dengan umpan awal.



Gambar 1. Rasio Si/Al pada zeolit dan ZAAH



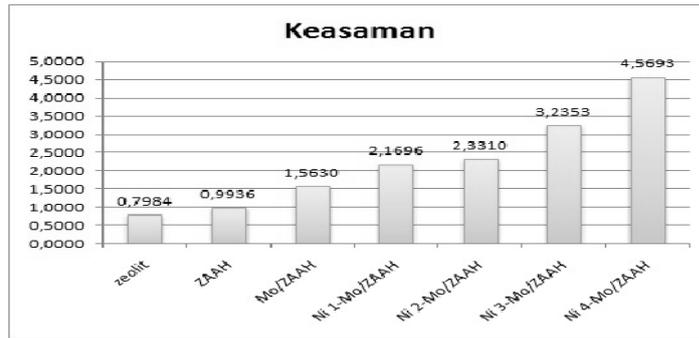
Gambar 2. Persentase logam Na pada berbagai variasi katalis



Gambar 3. Persentase logam Mo dan Ni yang berhasil terimpregnasi

Tabel 1. Persentase senyawa pada umpan awal dan produk hasil perengkahan

Senyawa produk	Awal	Termal	Mo 2%	Ni 1%-Mo	Ni 2%-Mo	Ni 3%-Mo	Ni 4%- Mo
Metil Miristat	1,52%	1,86%	1,67%	1,77%	1,72%	1,99%	1,73%
Metil Palmitat	34,93%	39,00%	37,67%	35,92%	37,24%	38,60%	35,72%
Metil Oleat	50,24%	49,71%	50,25%	51,72%	50,62%	48,32%	51,99%
Metil Stearat	12,65%	9,03%	9,76%	9,91%	9,73%	8,43%	9,88%
Metil Eicosanoat	0,45%	0,41%	0,42%	0,46%	0,47%	0,39%	0,45%
Metil Elaidat / metil oleat	0,21%	-	-	-	-	-	-
Metil Linoleat	-	-	-	-	-	2,28%	-
2-siklopenten-1-on	-	-	0,22%	0,22%	0,22%	-	0,24%



Gambar 4. Nilai keasaman pada berbagai katalis

Kenaikan persentase senyawa dengan rantai C pendek (Metil Miristat dan Metil Palmitat) menunjukkan bahwa telah terjadi pemotongan karbon pada ujung senyawa dengan rantai C lebih panjang. Pemotongan ini kemungkinan hanya terjadi pada ujung rantai dan bukan pada gugus fungsinya, sehingga cenderung tidak menghasilkan produk baru. Hal ini dapat terjadi karena perengkahan menghasilkan C₂ sebagai produk mayor sebagai hasil pemotongan pada ujung rantai (Sadeghbeigi, 2000).

KESIMPULAN

Karakter katalis terbaik ditunjukkan oleh katalis bimetal Ni 4-Mo/ZAAH, sementara aktivitas katalis terbaik dalam proses perengkahan POME ditunjukkan oleh Ni 3-Mo/ZAAH. Perengkahan mampu dengan katalis bimetal Ni-Mo/ZAAH memiliki aktivitas yang lebih baik dibandingkan dengan termal dan umpan awal. Namun demikian, pemotongan yang terjadi hanya memotong rantai ujung dengan tanpa mengubah gugus fungsi, sehingga cenderung tidak menghasilkan senyawa baru.

DAFTAR PUSTAKA

Departemen Pertambangan dan Energi. 1995. Pedoman Teknis Penyusunan Upaya Pengelolaan Lingkungan dan Upaya Pemantauan Lingkungan untuk Kegiatan Pertambangan Umum, Minyak, dan Gas Bumi serta Listrik dan Pengembangan Energi. Jakarta: Departemen Pertambangan dan Energi RI.

- Llyod, L. 2011. Handbook of Industrial Catalysts; Fundamental and Applied Catalysis. New York: Springer.
- Sadeghbeigi, R. 2000. Fluid Catalytic Cracking Handbook. United State of America: Gulf Professional Publishing.
- Santi, D. 2013. Modifikasi Zeolit Alam sebagai Katalis dan Uji Aktivitas Katalis dalam Reaksi Hidrorengkah Minyak Kulit Jambu Mete (*Anacardium Occidentale*) menjadi Biogasoline dan Biodiesel. Papua: Universitas Negeri Papua.
- Satterfield. 1980. Heterogeneous Catalysis In Practice. New York: Mc Graw-Hill Book Company.
- Setyawan, D.P.H., 2013. "Konversi Metil Oleat Menjadi Rantai Hidrokarbon Rantai Lebih Pendek." Tidak Dipublikasikan. Disertasi. Yogyakarta: FMIPA Kimia UGM.
- Siswodiharjo. 2006. "Reaksi Hidrorengkah Katalis Ni/Zeolit, Mo/Zeolit, NiMo/Zeolit terhadap Parafin." Tidak Diterbitkan. Skripsi. Surakarta: Universitas Sebelas Maret.
- Trisunaryanti, Triwahyuni, dan Sudono. 2005. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dan Mo-Ni/Zeolit Alam. Journal of The Japan Petroleum Institute, 10: 1–15.
- Triyono, Witanto, E., dan Trisunaryanti, W. 2010. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam Aktif. Seminar Nasional VI. ISSN 1978-0176.
- Zhang, Y. 1998. Research on Hydrogenation of Fatty Alcohol at Supercritical Condition. Beijing: Beijing Institute of Petrochemical Technology.