

Studi Pengaruh Logam Aktif Mo Terhadap Karakteristik Dan Aktivitas Katalis Bimetal Mo-Ni/ZAAH Dalam Perengkahan Metil Ester Minyak Sawit

Riyan Cahyo Setiawan*, Donatus Setyawan Purwo Handoko, I Nyoman Adi Winata

Jurusan Kimia; Fakultas MIPA; Universitas Jember
E-mail: ryan26_chemistry@yahoo.com

ABSTRAK

Zeolit sebagai katalisator memiliki peran penting dalam bidang perengkahan minyak sawit menjadi biofuel. Zeolit merupakan aluminosilikat yang banyak digunakan sebagai media pengemban dari logam aktif. Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh logam Mo terhadap karakteristik dan aktivitas katalis Mo-Ni/ZAAH. Zeolit diaktivasi dengan HF 1%, diasamkan dengan HCl 2M dan NH₄Cl 2M dan dihidrotermal. Ni diimpregnasikan sebesar 2% dan Mo sebesar 0%, 1%, 2%, 3%, dan 4% b/b. Metil ester sebagai umpan diperoleh dari transesterifikasi minyak sawit. Reaktor yang digunakan jenis fixed bed dengan temperatur 450°C dan laju N₂ sebesar 20 mL/menit. Karakteristik katalis meliputi kandungan Na, rasio Si/Al dan kandungan Ni dan Mo dianalisa dengan Atomic Absorption Spectrophotometer (AAS). Keasaman total katalis ditentukan secara gravimetri. Hasil perengkahan secara termal dan katalitik dianalisa menggunakan Gas Chromatography-Mass Spectrometry (GC-MS). Impregnasi logam Mo terbukti berpengaruh terhadap karakteristik dan aktivitas katalis. Aktivitas katalis yang lebih baik ditunjukkan oleh Mo2%-Ni/ZAAH.

Kata Kunci: Zeolit, Minyak Sawit, Perengkahan

PENDAHULUAN

Seiring perkembangan zaman yang semakin maju, konsumsi terhadap energi juga semakin besar yang menyebabkan cadangan minyak bumi semakin menipis. Menurut Kementerian Luar Negeri Republik Indonesia (2012), proporsi minyak bumi sebagai sumber utama energi saat ini telah mencapai 40% dari total permintaan energi dunia. Kondisi ini telah mendesak dilakukannya penelitian secara eksploratif untuk menemukan potensi energi baru dan terbarukan.

Minyak kelapa sawit merupakan salah satu minyak nabati yang tersedia di alam dalam jumlah yang masih sangat cukup besar. Minyak sawit telah berhasil dikonversi menjadi *biodiesel* melalui transesterifikasi. Bahkan Dermibas (2003) menyatakan bahwa metil ester minyak sawit hasil transesterifikasi dapat dimanfaatkan sebagai bahan bakar ramah lingkungan dengan melakukan perengkahan metil ester menjadi hidrokarbon rantai pendek. Konversi minyak nabati menjadi bahan bakar telah dinyatakan efektif dengan menggunakan zeolit sebagai katalisator.

Zeolit memiliki situs asam Bronsted dan Lewis sehingga bertindak sebagai katalis asam. Jenis katalis untuk perengkahan adalah *metal supported catalyst* yang terdiri atas logam yang diemban pada pengemban padat seperti zeolit. Menurut Satterfield (1980), logam transisi seperti Ni mampu membentuk senyawa intermediet dengan reaktan dan menurunkan energi aktivasi reaksi. Impregnasi logam transisi dengan orbital d yang belum terisi penuh mampu meningkatkan keasaman dari zeolit (Sudiono *et al.*, 2005). Impregnasi logam dengan jumlah berbeda akan menghasilkan karakter katalis yang berbeda.

Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh logam Mo yang diimpregnasikan secara bervariasi terhadap karakteristik dan aktivitas katalis bimetal Mo-Ni/ZAAH. Triyono *et al.* (2010), menjelaskan bahwa logam Ni dan Mo yang diimpregnasikan ke dalam ZAAH dianggap memiliki karakter yang baik sebagai katalis. Penentuan karakteristik katalis dalam penelitian ini meliputi kandungan Na, Ni dan Mo, rasio Si/Al, dan keasaman total katalis. Aktivitas katalis ditentukan berdasarkan data GC-MS hasil perengkahan metil ester minyak sawit.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain: zeolit alam Wonosari dari PT. Prima Zeolita, Minyak Sawit (Filma), HCl 32% (Merck), HF 55% (Merck), Ni(NO₃)₂·6H₂O (Merck), NH₄Cl (Merck), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Merck), gas O₂ (Samator Gas), gas N₂ (Samator Gas), indikator pH universal, NH₃ pa 25% (Merck), akuades, metanol pa (Smart Lab) dan NaOH pa (Merck).

Preparasi Katalis Mo-Ni/ZAAH

Zeolit ukuran 100 mesh dicuci dengan akuades. Zeolit direndam dengan HF 1 % selama 30 menit dan dicuci kembali dengan akuades lalu dioven pada 120°C selama 3 jam. Dikalsinasi dan dioksidasi pada 500°C selama 2 jam dengan laju alir N₂ dan O₂ sebesar 20 mL/menit. Lalu dicuci dengan HCl 2 M perbandingan zeolit:HCl = 1 : 2 (v/v) sambil diaduk selama 30 menit. Dicuci dengan akuades sampai pH 6 lalu dikeringkan dengan oven, setelah itu dikalsinasi dan dioksidasi kembali.

Selanjutnya direndam larutan NH_4Cl 2 M perbandingan 1 : 2 (v/v) dan dipanaskan selama 4 jam berpengaduk magnet pada 90°C . Selanjutnya dioven, kalsinasi dan oksidasi kembali. Sampel katalis juga dihidrotermal pada suhu 500°C selama 6 jam untuk memperoleh katalis ZAAH. Impregnasi logam dilakukan secara impregnasi basah. Sebanyak 9,91 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 100 ml akuades, dilanjutkan penambahan 90,09 gram sampel katalis ZAAH. Diuapkan pada $80\text{-}90^\circ\text{C}$ dilanjutkan oven suhu 120°C untuk diperoleh katalis Ni2%/ZAAH. Logam Mo diimpregnasikan secara bervariasi ke katalis Ni2%/ZAAH sebesar 0%, 1%, 2%, 3% dan 4% b/b. Sejumlah 0; 2,57; 5,15; 7,3 dan 10,30 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 20 ml akuades, dan dilanjutkan penambahan katalis Ni2%/ZAAH secara berurutan sebanyak 20 gram, 17,43 gram, 14,85 gram, 12,27 gram dan 09,30 gram. Diuapkan pada $80\text{-}90^\circ\text{C}$ dilanjutkan oven suhu 120°C selama 2 jam. Selanjutnya dikalsinasi dan dioksidasi kembali, maka diperoleh katalis Mo-Ni/ZAAH.

Analisa Karakteristik Katalis

Karakteristik katalis meliputi kandungan Na, Rasio Si/Al, persentase Ni dan Mo terimpregnasi dianalisa menggunakan AAS. Penentuan keasaman total katalis

dianalisa secara gravimetri yaitu cawan porselen berisi 0,5 gram zeolit dioven pada 120°C selama 2 jam, setelah itu didinginkan dalam desikator. Ditimbang massa hingga konstan (W). Cawan porselen dan zeolit dimasukkan ke dalam desikator vakum dan divakumkan. Desikator vakum dialiri gas amoniak pa 25% selama 24 jam kemudian ditimbang kembali (W_1). Berat amoniak yang teradsorpsi dalam sampel adalah sebagai berikut:

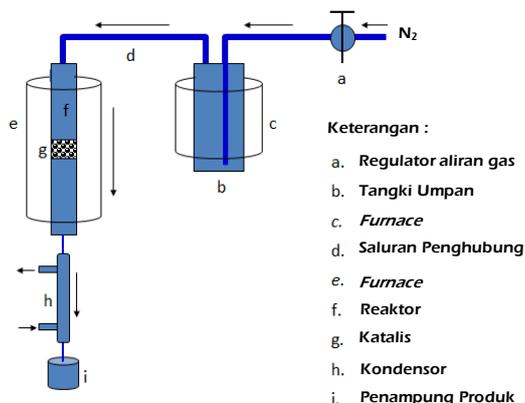
$$\Delta W = (W_1 - W) \text{ gram(i)}$$

Keasaman katalis didefinisikan sebagai jumlah mol NH_3 yang teradsorpsi ke katalis per gram berat. Persamaan untuk menghitung keasaman total katalis adalah:

$$\text{Keasaman} = (\Delta W) / (\text{BM } \text{NH}_3 \times (W)) \dots(\text{ii})$$

Transesterifikasi Minyak Sawit

Sebanyak 24,5 ml metanol dicampurkan dengan 0,895 gram NaOH untuk selanjutnya ditambahkan ke dalam labu leher dua yang telah berisi 100 mL minyak sawit. Kemudian refluk selama 4 jam pada temperatur 60°C . Hasil reaksi didiamkan selama 2 jam dalam corong pisah. Fase ester dipisahkan dari fase gliserol. Ester yang diperoleh dicuci dengan akuades. Selanjutnya metil ester dipanaskan pada suhu $100\text{-}120^\circ\text{C}$.



Gambar 1. Rangkaian alat perengkahan

Perengkahan Metil Ester Minyak Sawit Menggunakan Katalis Mo-Ni/ZAAH.

Sebanyak 10 gram metil ester dimasukkan dalam tangki umpan dan sebanyak 4 gram katalis Mo-Ni/ZAAH berbagai variasi ditempatkan dalam kolom reaktor jenis *fixed bed*. Kolom reaktor dipanaskan hingga mencapai temperatur 450°C . Tangki umpan dipanaskan untuk menguapkan metil ester setelah kondisi temperatur di reaktor tercapai. Gas N_2 dialirkan dengan laju alir gas 20 mL/menit. Produk reaksi dilewatkan dalam sebuah kondensor dan ditampung fase cair dalam sebuah wadah. Perengkahan dihentikan setelah 30 menit. Hasil produk reaksi dari masing-masing variasi katalis dianalisa dengan GC-MS dan ditentukan aktivitas katalis berdasarkan data yang diperoleh.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kandungan Na

Kandungan Na dalam katalis dianalisa untuk mengetahui jumlah pengotor Na yang dapat mempengaruhi kestabilan termal katalis. Kation Na dalam zeolit ditemukan dalam kondisi berinteraksi dengan muatan negatif Al pada kerangka zeolit. Berdasarkan hasil analisis dengan AAS diperoleh histogram pada gambar 2.

Hasil menunjukkan bahwa impregnasi Ni mampu menurunkan kandungan logam Na dalam zeolit melalui *ion exchange*. Namun impregnasi Mo justru meningkatkan kembali kandungan Na, hal ini dikarenakan garam $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ mengandung

Na dalam jumlah kecil, sedangkan kemampuan Mo dalam menggantikan Na lebih kecil dibandingkan Ni.

Keasaman Total Katalis

Penentuan keasaman katalis dilakukan secara gravimetri, yaitu dengan menentukan selisih berat katalis sebelum dan sesudah mengadsorpsi basa. Hasil perhitungan keasaman total katalis ditunjukkan oleh gambar 3.

Keasaman total katalis mengalami peningkatan seiring dengan semakin banyak jumlah logam yang diimpregnasikan. Katalis yang memiliki keasaman tertinggi yaitu Mo3%-Ni/ZAAH. Penurunan pada Mo 4% dimungkinkan karena adanya penutupan pori akibat jumlah Mo yang terlalu banyak, sehingga menyebabkan situs asam tidak dapat diakses. Logam Ni dan Mo mampu meningkatkan keasaman katalis namun menyebabkan penurunan luas permukaan (Triyono et al., 2010).

Rasio Si/Al

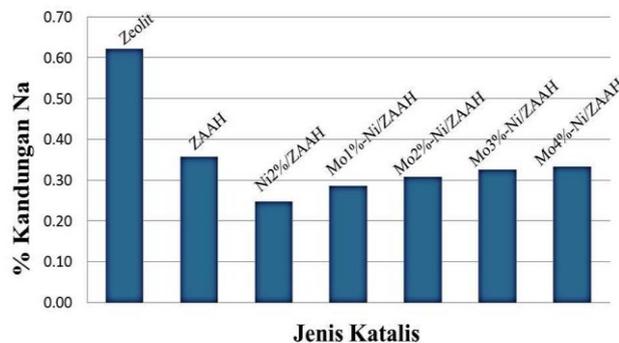
Hasil analisis AAS untuk kandungan logam Si dan Al digunakan untuk mengetahui rasio Si/Al, ditunjukkan oleh histogram pada gambar 4.

Gambar 4. Histogram rasio Si/Al

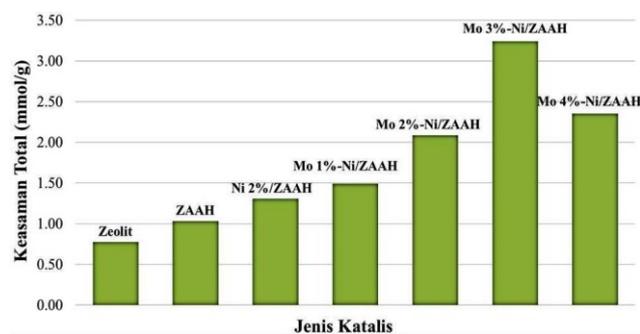
Rasio Si/Al meningkat pada katalis ZAAH. Hal tersebut karena perlakuan yang diberikan menyebabkan dealuminasi pada kerangka zeolit. Rasio Si/Al meningkat dari 2,54 menjadi 8,51 setelah terjadinya pengasaman dan hidrotermal mampu mendesak Al dari kerangka zeolit dan lepas sebagai Al^{3+} .

Persentase Ni dan Mo Terimpregnasi

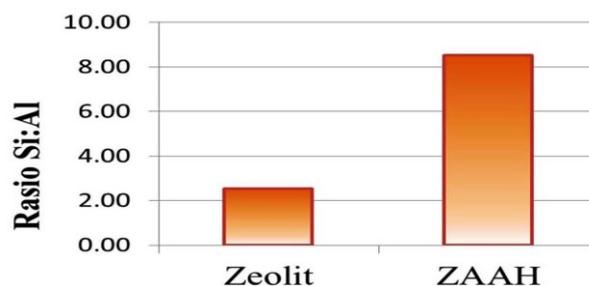
Persentase Ni dan Mo yang telah terimpregnasi ke dalam ZAAH dianalisa dengan AAS dan hasilnya ditunjukkan oleh gambar 5.



Gambar 2. Histogram kandungan Na



Gambar 3. Histogram keasaman total katalis



Gambar 4. Histogram rasio Si/Al

Logam Ni yang terembankan mengalami penurunan seiring peningkatan jumlah Mo yang terimpregnasi. Hal ini menunjukkan bahwa Mo dapat menggantikan Ni yang telah terembankan melalui *ion exchange*. Akan tetapi penurunan Ni relatif kecil. Atom Mo yang besar memiliki peluang lebih kecil untuk bisa melewati pori sehingga Mo cenderung terembankan di sisi terluar zeolit dan logam Ni yang tergantikan sedikit. Keberhasilan impregnasi Mo relatif kecil ditunjukkan oleh persen Mo terimpregnasi masih jauh dari jumlah persen Mo yang diimpregnasikan.

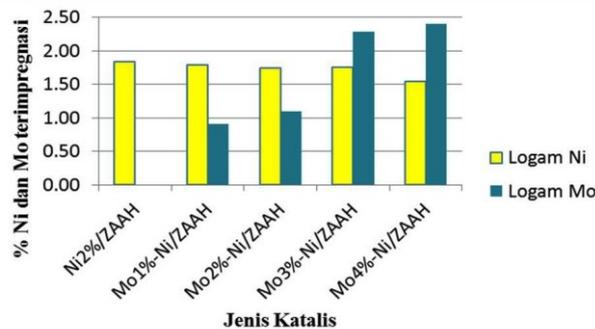
Hasil Transesterifikasi

Transesterifikasi berhasil mengubah minyak sawit menjadi gliserol dan metil ester. Metil ester yang diperoleh terdiri atas metil miristat, metil palmitat, metil

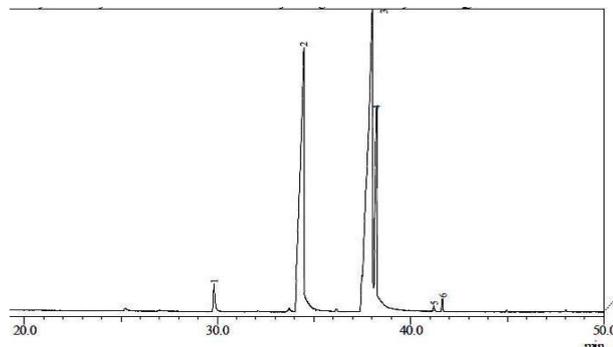
oleat, metil stearat dan metil eicosanoat. Dua puncak tertinggi pada gambar 6 adalah metil palmitat dan metil oleat sebagai komposisi terbesar. Hal ini sesuai dengan komposisi terbesar asam lemak dari minyak sawit adalah asam palmitat dan asam oleat (Ketaren, 1986).

Hasil Perengkahan Metil Ester Minyak Sawit

Berdasarkan data GC-MS diperoleh data tabel yang ditunjukkan oleh tabel 1. Berdasarkan data tersebut dapat dikatakan bahwa perengkahan secara termal maupun katalitik menyebabkan perubahan terhadap konsentrasi reaktan. Metil miristat dan metil palmitat mengalami peningkatan konsentrasi akibat proses perengkahan, dan metil oleat dan metil stearat mengalami penurunan.



Gambar 5. Persentase Ni dan Mo terimpregnasi



Gambar 6. Kromatogram metil ester minyak sawit

Tabel 1. Perbandingan produk terhadap umpan

| Nama Senyawa | Umpan | Termal | Ni2%/ZAAH | Mo1%-Ni/ZAAH | Mo2%-Ni/ZAAH | Mo3%-Ni/ZAAH | Mo4%-Ni/ZAAH |
|-----------------------|-------|--------|-----------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Heksadekana | - | - | 0.26 | - | - | - | - |
| Heptadekana | - | - | - | 0.37 | 0.39 | - | - |
| Metil miristat | 1.52 | 1.86 | 1.74 | 1.64 | 1.88 | 1.72 | 1.88 |
| Metil palmitat | 34.93 | 39 | 37.71 | 37.27 | 39.66 | 37.13 | 39.27 |
| Metil oleat | 50.24 | 49.71 | 49.83 | 50.37 | 48.24 | 50.79 | 49.31 |
| Metil stearat | 12.65 | 9.03 | 9.55 | 9.72 | 9.07 | 9.56 | 9.11 |
| Metil linoleat | - | - | 0.28 | - | - | - | - |
| tidak teridentifikasi | - | - | 0.22 | 0.22 | 0.44 | 0.35 | - |
| Metil eicosanoat | 0.45 | 0.41 | 0.4 | 0.41 | 0.33 | 0.46 | 0.43 |
| Total | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

Hal ini menunjukkan bahwa terjadi pemutusan ikatan C-C sebanyak 2 karbon atau lebih di ujung rantai alkil pada molekul lebih besar yang menyebabkan konsentrasi molekul lebih kecil meningkat. Perengkahan termal menghasilkan gas C₂ sebagai produk mayor (Sadeghbeigi, 2000). Hasil perengkahan secara katalitik hampir sama dengan perengkahan termal. Hal ini menunjukkan bahwa aktivitas katalis kurang baik, dan terdapat banyak kokas pada katalis. Kokas terbentuk secara berlebihan menyebabkan deaktivasi katalis dan menghilangkan kemampuan katalis dalam menghasilkan produk baru yang lebih kecil. Akibatnya proses perengkahan cenderung hanya mengakibatkan perubahan konsentrasi metil ester, meskipun diperoleh heksadekana (C₁₆H₃₄) dan heptadekana (C₁₇H₃₆) sebagai produk baru. Lestari (2011) menyatakan bahwa kebanyakan katalis akan mengalami penurunan aktivitas secara tajam pada awal proses.

Katalis yang mampu menghasilkan produk baru berupa parafin lebih banyak dan perubahan konsentrasi yang lebih besar ditunjukkan oleh katalis Mo2%-Ni/ZAAH. Maka katalis tersebut dapat dikatakan memiliki aktivitas yang lebih baik.

KESIMPULAN

Impregnasi logam Mo pada katalis bimetal Mo-Ni/ZAAH menyebabkan peningkatan kandungan Na meskipun dalam jumlah kecil dan cenderung meningkatkan keasaman total dari katalis. Keberhasilan pada impregnasi Mo 2%, 3% dan 4% tidak cukup besar dan penggantian Ni oleh Mo relatif kecil. Rasio Si/Al zeolit meningkat dari 2,54 menjadi 8,51 setelah terjadinya dealuminasi akibat pengasaman dan hidrotermal. Aktivitas dari katalis Mo-Ni/ZAAH relatif

kecil akibat deposit kokas pada katalis, namun katalis yang lebih baik ditunjukkan oleh Mo2%-Ni/ZAAH.

DAFTAR PUSTAKA

- Dermibas, A. 2003. Fuel Conversional Aspect of Palm Oil and Sunflower. *Energy Sources J.* 5. 25. 154-167.
- Kementerian Luar Negeri Republik Indonesia. 2012. *Krisis Energi*. <http://kemlu.go.id/Pages/IssueDisplay.aspx?IDP=6&l=id>. [30 Agustus 2014].
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: Universitas Indonesia.
- Lestari, D. Y. 2011. Kajian Tentang Deaktivasi Katalis. *Prosiding Seminar Nasional Penelitian, Pendidikan dan Penerapan MIPA*. Fakultas MIPA, Universitas Negeri Yogyakarta.
- Sadeghbeigi, R. 2000. *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. United State of America: Gulf Professional Publishing.
- Satterfield. 1980. *Heterogeneous Catalysis In Practice*. New York: Mc Graw-Hill Book Company.
- Setyawan P. H, D. 2013. *Konversi Metil Oleat Menjadi Rantai Hidrokarbon Rantai Lebih Pendek*. [Disertasi yang tidak terpublikasi pada Universitas Gadjah Mada].
- Sudiono, S., Trisunaryanti, W., and Triwahyuni, E. 2005. Preparation, Characterization and Modification of Ni-Pd/Natural Zeolite Catalyst. *Indo. J. Chem.* 5. 48-53.
- Triyono, Witanto, E., dan Trisunaryanti, W. 2010. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeorlit Alam Aktif. *Seminar Nasional VI*. ISSN 1978-0176.