

HIDRORENGKAH MINYAK LAKA MENGGUNAKAN KATALIS NiO/ZEOLIT ALAM AKTIF DAN NiOMoO/ZEOLIT ALAM AKTIF MENJADI FRAKSI BERPOTENSI ENERGI

(Hydrocracking of Cashew-Nut Shell Liquid Using NiO/Activated Natural Zeolite and NiOMoO/Activated Natural Zeolite Into Energy-Affording Fractions)

Darma Santi¹ & Lisna Efiyanti²

¹Jurusan Kimia FMIPA Universitas Papua Jl. Gunung Salju Amban Manokwari (Kp. 98314) Papua Barat

²Pusat Penelitian dan Pengembangan Konservasi dan Rehabilitasi Jl. Gunung Batu No. 5 Po Box 165; Bogor

Email darma.santi_31@yahoo.com, lisnaefiyanti@yahoo.com

Diterima 5 April 2013, Disetujui 23 April 2014

ABSTRACT

Hydrocracking of cashew-nut shell liquid (CNSL) into energy-affording fractions has been investigated using catalyst of acid-activated natural zeolite (ZAA), to which were further impregnated unimetal (NiO) and bimetal (NiOMoO) elements, thereby comprising two catalyst types (NiO/ZAA and NiOMoO/ZAA). This research aimed to examine how potential was the conversion of CNSL into energy-affording fractions, and to look into such metal impregnation into ZAA catalyst on the performance of hydrocracking reaction. Catalyst characterization included determining consecutively acidity using ammonia-base adsorption, and crystallinity using X-ray diffraction (XRD). Acid activation and metal impregnation increased the catalyst acidity and its crystallinity. The hydrocracking was carried out in a fixed-bed reactor employing the temperature 450°C, the CNSL feed/catalyst ratio of 6, and flow rate of H₂ at 20 ml/minute. The hydrocracking converted the CNSL into products that comprised the liquid-phase, gas-phase, and solid-phase (coke) fractions, which in all afforded energy, and the conversion of each fraction was examined. The liquid-phase product was further analyzed using gas chromatography (GC), which revealed that the GC's eluted liquid fraction were predominantly gasoline, diesel oil, and heavy oil. Each eluted fraction was further examined for its selectivity based on the elucidated GC area for each fraction over the total GC area for the overall liquid fractions. The hydrocracking performed optimally using NiOMoO/ZAA catalysts. Which converted as much 75.42% (the greatest) of the CNSL as the liquid product, with also the greatest in selectivity towards gasoline and diesel-oil fraction at 38.45% and 19.87%, respectively. The impregnation of metal element, particularly bimetal (NiOMoO) into ZAA catalyst indicatively enhanced the hydrocracking performance.

Keywords: ZAA catalyst, unimetal and bimetal impregnation, cashew-nut shell liquid, hydrocracking

ABSTRAK

Telah dilakukan hidrorengkah minyak laka menjadi fraksi berpotensi energi menggunakan katalis zeolit alam teraktivasi asam (ZAA), yang selanjutnya diimpregnasi dengan unsur unimetal (NiO) dan bimetal (NiOMoO), dimana menjadi dua jenis katalis (NiO/ZAA dan NiOMoO/ZAA). Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui potensi konversi minyak laka menjadi fraksi berpotensi energi serta mengetahui pengaruh impregnasi logam pada katalis ZAA terhadap kemampuan dalam reaksi hidrorengkah. Karakterisasi katalis meliputi penentuan tingkat keasaman menggunakan adsorpsi basa ammonia dan kristalinitas menggunakan difraksi sinar X (XRD). Aktivasi asam dan impregnasi logam meningkatkan keasaman dan kristalinitas katalis. Reaksi hidrorengkah dilakukan dengan menggunakan reaktor *fixed bed* pada temperatur reaksi 450°C, rasio umpan/katalis=6 dengan laju alir H₂=20 ml/menit.

Hidrorengkah mengkonversi minyak laka menjadi fasa cair, fasa gas dan fasa padat (kokas), yang berpotensi energi, dan konversi tiap fraksi telah dipelajari. Produk fasa cair selanjutnya dianalisis menggunakan kromatografi gas (KG), dimana menunjukkan bahwa fraksi cair hasil GC didominasi oleh gasolin, minyak solar dan minyak berat. Tiap fraksi yang terelusidasi menunjukkan selektivitas berdasarkan luas area hasil elusidasi GC untuk tiap fraksi terhadap total luas area GC keseluruhan fraksi cair. Hidrorengkah berkemampuan optimal menggunakan katalis NiOMoO/ZAA dengan mengkonversi minyak laka menjadi produk cair, serta selektivitas tertinggi juga terhadap fraksi gasoline dan diesel, masing-masing sebesar 38,45% dan 19,87%. Impregnasi unsur logam, khususnya bimetal (NiOMoO) pada katalis ZAA mengindikasikan peningkatan kemampuan dalam reaksi hidrorengkah.

Kata kunci Katalis ZAA, impregnasi unimetal dan bimetal, minyak laka, hidrorengkah

I. PENDAHULUAN

Energi terbarukan dan ramah lingkungan dapat dihasilkan dari sumber bahan bakar yang berasal dari sumber hayati. Menurut Sayles dan Ohmes (2005) bahan bakar bersih memenuhi karakter sebagai berikut berkurangnya kadar belerang, penambahan senyawa oksigenat, berkurangnya senyawa aromatik, menaikkan angka cetana atau oktana. Isu energi terbarukan (bioenergi) menjadi topik hangat dan telah lama mengemuka secara global sehingga memicu berbagai riset dan pengembangan teknologi ilmiah dalam pencarian energi alternatif untuk mengatasi krisis energi yang terjadi.

Minyak atau lemak yang berasal dari tumbuhan dan lemak hewan, serta produk turunannya mempunyai kemungkinan manfaat sebagai bahan baku energi terbarukan seperti pengganti bahan bakar diesel (Srivastava dan Prasad, 2000). Pada generasi sebelumnya, pencarian energi alternatif dilakukan dengan berbagai macam bahan baku diantaranya campuran VGO-*vegetable oil* (Bezergianni, *et al.*, 2009), *sunflower oil* (Kikhtyanin, *et al.*, 2009), *palm oil* (Rahmat, *et al.*, 2012) (Sibarani, *et al.*, 2007), (Yuswono, *et al.*, 2008) dan minyak jelantah (Padmaningsih, *et al.*, 2006) dan (Bezergianni, *et al.*, 2009). Bahan baku tersebut berasal dari minyak nabati yang banyak digunakan untuk manfaat lain, sehingga memberi dampak negatif dan berkompetisi bagi kebutuhan pangan. Pada generasi terbaru pencarian bahan baku bioenergi menjadi tantangan penting dalam eksplorasi energi alternatif sehingga diperlukan pencarian bahan baku yang tidak berkompetisi dengan pangan, seperti minyak laka dari kulit biji jambu mete.

Kulit biji jambu mete secara umum tidak terlalu dimanfaatkan dalam budidaya pohon mete, karena hanya kacang mete yang dikonsumsi masyarakat sehingga kacang tersebut bernilai tinggi. Kulit biji jambu mete umumnya hanya digunakan untuk arang dan terkadang bahkan dibuang, akan tetapi memiliki kandungan minyak nabati yang sering disebut dengan minyak laka.

Minyak laka selama ini belum banyak dimanfaatkan fungsinya dalam hal sebagai bahan dasar bioenergi. Pada saat ini penelitian mengenai minyak laka masih terbatas pada beberapa aplikasi yaitu sebagai perekat rem, anti mikroba, anti fungi (Heyne, 1987 dan Risfaheri, 2005) serta perekat kayu dan pestisida nabati (Cahyaningrum, *et al.*, 2006). *Cashew Nut Shell Liquid* (CNSL) atau minyak laka ini dapat diperoleh melalui ekstraksi menggunakan suhu pemanggangan sekitar 190°C menghasilkan cairan dengan mutu yang rendah serta warna yang cenderung gelap.

Potensi minyak laka sebagai kandungan utama dari kulit biji jambu mete dinilai cukup menjanjikan di Indonesia. Berdasarkan data persebaran tanaman jambu mete sebagai tanaman induk minyak laka tersebar di beberapa wilayah Indonesia, diantaranya Nusa Tenggara Timur, Yogyakarta, Sumatera, Kalimantan dan lain-lain. Tanaman tersebut memiliki syarat tumbuh yang cukup mudah, diantaranya dapat tumbuh pada lahan yang kering, sehingga dapat juga digunakan sebagai tanaman untuk rehabilitasi lahan kritis.

Dalam penelitian ini digunakan minyak laka (CNSL) yang berasal dari kulit biji jambu mete dengan harapan dapat menjadi solusi alternatif bagi perkembangan bahan baku bioenergi. Proses pembuatan fraksi energi dengan bahan baku minyak laka dilakukan melalui reaksi

hidrorengkah menggunakan dua jenis katalis, yaitu katalis unilogam (NiO/ZAA) dan katalis bilogam (NiOMoO/ZAA). Penggunaan reaksi jenis ini dinilai efektif karena dengan proses hidrorengkah, rantai karbon kompleks dapat dipecah menjadi hidrokarbon sederhana.

Li, *et al.*, (2000) telah meneliti efek pengembunan logam pada katalis dan digunakan pada reaksi *hidrotreatment*, hal ini memberi aktivitas lebih baik dibanding tanpa pengembunan logam. Logam Ni telah banyak digunakan sebagai katalis unilogam yang cukup efektif dan memberikan kontribusi positif terhadap aktivitas katalis (Nugrahaningtyas, *et al.* 2005). Begitu juga dengan penggunaan logam Mo dalam pengembunan dapat meningkatkan aktivitas katalis (Alsobaai, *et al.*, 2007).

Dari beberapa penelitian tersebut, maka dilakukan penelitian mengenai pembuatan fraksi energi berbahan dasar minyak laka melalui reaksi hidrorengkah menggunakan dua jenis katalis NiO/ZAA dan NiOMoO/ZAA. Tujuan penelitian ini agar dapat mengetahui potensi konversi minyak laka menjadi fraksi energi serta mengetahui pengaruh pengembunan oksida unilogam (NiO/ZAA) dan bilogam (NiOMoO/ZAA) terhadap aktivitas reaksi hidrorengkah.

II. BAHAN DAN METODE PENELITIAN

A. Alat

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah pengayak 250 *mesh*, seperangkat alat oksidasi, penyaring Buchner, pompa vakum, *hot plate stirrer*, *thermocouple*, *thermometer*, *furnace*, desikator, porselin, *microwave*, reaktor *fixed-bed*, *X-ray Diffractometer* Shimadzu XRD-6000, GC HEWLET PACARD 5890 series II.

B. Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini ialah minyak kulit jambu mete (CNSL) hasil *pressing*, zeolit alam (Klaten), Asam klorida, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p. a. M e r c k), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (TOSOH, Japan), akuades, ammonia, dan AgNO_3 .

C. Prosedur Kerja Pembuatan Katalis

1. Preparasi zeolit alam

Zeolit alam yang digunakan dalam penelitian ini diperoleh dari Klaten. Zeolit tersebut digerus lalu diayak dengan menggunakan pengayak 250 *mesh*. Zeolit hasil ayakan dicuci menggunakan air suling kemudian dikeringkan pada temperatur 120°C. Contoh diaktifkan secara asam dengan memasukkan ke dalam satu liter larutan HCl 3M (Trisunaryanti, 1996). Hasilnya disaring lalu dicuci dengan akuabides hingga netral dan menunjukkan uji negatif terhadap keberadaan ion Cl⁻ menggunakan larutan AgNO_3 . Residu hasil pencucian dikeringkan dalam *oven* pada temperatur 100-120°C dan diayak kembali hingga didapat zeolit yang homogen. Contoh kemudian diberi label zeolit teraktivasi asam (ZAA).

2. Pembuatan katalis NiOMoO/ZAA dan NiO/ZAA

Impregnasi logam Mo (Mo 0,5% (b/b)) pada permukaan contoh zeolit teraktivasi asam (ZAA) dilakukan dengan menggunakan metode impregnasi basah. Sebanyak 0,92 g $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan ke dalam air, selanjutnya ditambahkan ke dalamnya contoh ZAA sebanyak 100 gram, kemudian direfluks pada temperatur 90°C selama 2 jam, sehingga diperoleh campuran Mo/ZAA.

Impregnasi logam Ni (Ni 0,5% (b/b)) pada contoh Mo/ZAA dilakukan dengan cara melarutkan 2,47 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam H_2O , selanjutnya contoh Mo/ZAA ditambahkan ke dalamnya, kemudian direfluks pada temperatur 90°C, dan larutan diuapkan lalu dikeringkan dengan oven pada temperatur 120°C sehingga diperoleh padatan NiMo/ZAA. Padatan NiMo/ZAA kemudian dikalsinasi menggunakan *microwave* dengan daya 550 watt, selama 15 menit. Untuk mendapatkan katalis dalam bentuk oksidanya, dilakukan oksidasi terhadap hasil kalsinasi menggunakan aliran gas oksigen pada suhu 400°C selama 1 jam sehingga diperoleh katalis NiOMoO/ZAA. Tahapan perlakuan yang sama dilakukan untuk mendapatkan katalis NiO/ZAA dengan persentase logam Ni sebanyak 1% (b/b) terhadap zeolit alam teraktivasi (ZAA).

D. Karakterisasi Katalis

1. Penentuan keasaman berdasarkan adsorpsi uap ammonia

Pengukuran keasaman katalis zeolit (ZAA) dilakukan dengan metode gravimetri berdasarkan adsorpsi gas ammonia. Perhitungan keasaman contoh katalis dilihat dari selisih penambahan berat contoh katalis setelah dialirkan uap ammonia terhadap berat sebelum proses adsorpsi. Proses ini dilakukan selama 24 jam pada temperatur kamar.

Perhitungan keasaman zeolit dilakukan dengan menggunakan persamaan berikut

$$\text{Konversi Kokas (\%b/b)} = \frac{W_3 - W_2}{(W_2 - W_1)M} \times 1000 \text{ mmol/g}$$

Di mana

K adalah keasaman zeolit (mmol/g zeolit)

W_1 adalah berat cawan porselen kosong yang telah dipanaskan (g)

W_2 adalah berat cawan setelah berisi contoh zeolit yang dipanaskan (g)

W_3 adalah berat cawandan contoh zeolit setelah adsorpsi (g)

M adalah berat molekul basa ammonia (g/mol)

2. Analisis contohkatalis menggunakan XRD (X-Ray Diffraction)

Alat XRD digunakan untuk analisis penentuan kandungan utama dan kristalinitas katalis. Tipe XRD yang digunakan adalah XRD Shimadzu-6000 dengan kondisi operasi

X-ray tube : Cu (1,54060 Å)

Voltage : 40,0 kV

Current : 30,0 mA

Step size : 0,0200 deg

Count time : 0,24 sec

E. Hidrorengkah Minyak Kulit Jambu Mete (CNSL)

Proses hidrorengkah minyak laka menjadi fraksi berpotensi energi dilakukan dengan menggunakan reaktor *fixed-bed*. Kondisi operasi reaktor yang digunakan adalah pada temperatur 450°C, rasio berat umpan/katalis 6 dengan laju alir $H_2=20$ ml/menit. Produk hidrorengkah terdiri dari fraksi gas, cair dan padat (kokas). Produk dalam bentuk fraksi cair kemudian dianalisis menggunakan *gas chromatography* (GC). Analisis GC tersebut dipakai untuk menghitung fraksi gasoline, minyak diesel dan minyak berat. Jenis dan kondisi operasi GC yang digunakan adalah

Shimadzu GC HEWLET PACARD 5890 series II dengan kondisi operasi sebagai berikut

Temperatur awal oven 50°C

Waktu awal 2 menit

Kenaikan temperatur oven 10°C/menit

Temperatur akhir 280°C

Detektor FID (*Flame Ionization Detector*)

Temperatur detektor 300°C

Temperatur injektor 280°C

Gas pembawa He (Helium)

Aliran total 40mL/menit

Jumlah sampel 0,2µL

Kolom HPS (5% *Phenyl Methyl Siloxane*)

Panjang kolom 30 meter

Penentuan konversi minyak laka menjadi fraksi produk cair menggunakan rumus berikut

$$\text{Konversi produk cair (\% \frac{b}{b})} =$$

$$\frac{\text{berat produk cair (g)}}{\text{berat minyak laka awal (g) - berat minyak laka (g)}} \times 100\%$$

Penentuan konversi minyak laka menjadi fraksi produk padat (kokas) menggunakan rumus berikut

$$\text{Konversi kokas (\%b/b)} = \frac{WK_1(g) - WK_2(g)}{W_s(g)} \times 100\%$$

Dengan

WK_1 = berat katalis sebelum di oksidasi

WK_2 = berat katalis sesudah dioksidasi

W_s = berat umpan yang habis terpakai = berat minyak laka awal (g)-berat minyak laka akhir(g)

Penentuan konversi minyak laka menjadi fraksi produk gas menggunakan rumus berikut

$$\text{Konversi produk gas (\%b/b)} = 100\% - (\% \text{ konversi produk cair} + \text{ kokas})$$

Selektivitas fraksi energi atau fraksi bahan bakar (gasolin, minyak diesel, minyak berat) berdasarkan konversi produk cair yang dihasilkan, dihitung menggunakan persamaan

Selektivitas (%) =

$$\frac{\text{hasil fraksi bahan bakar berd.luas area GC}}{100} \times \% \text{ hasil konversi produk cair}$$

Sebagai pembanding proses hidrorengkah (tanpa katalis zeolit) juga dilakukan menggunakan kondisi yang sama seperti dengan penggunaan

katalis. Hasilnya dilakukan pula perhitungan terhadap konversi produk cair, padat (kokas) dan gas serta selektivitasnya.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

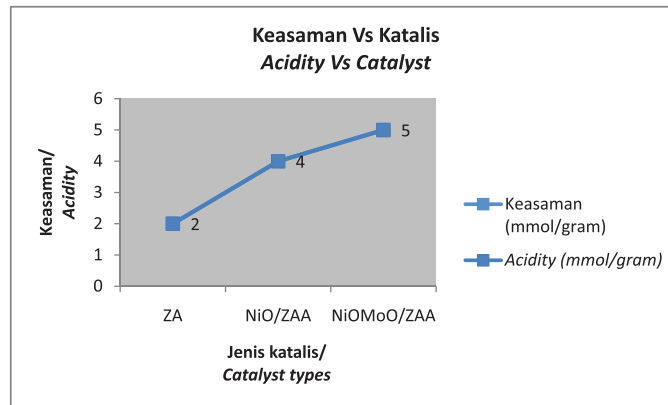
A. Keasaman Katalis Berdasarkan Adsorpsi Gas Amonia

Keasaman yang terukur disini adalah keasaman total katalis, karena ukuran dan berat molekul ammonia yang relatif kecil (17 g/mol) sehingga dapat diserap oleh permukaan maupun pori dari katalis. Data keasaman sampel katalis disajikan pada Gambar 1.

Katalis NiO/ZAA dan NiOMoO/ZAA memiliki keasaman yang lebih tinggi dibanding

dengan zeolit alam (ZA). Hal ini dapat dimungkinkan karena pengaruh aktivasi menggunakan HCl serta adanya pengembanan logam, baik berupa unilogam (NiO/ZAA) ataupun bilogam (NiOMoO/ZAA).

Tingkat keasaman ini dihasilkan dengan adanya situs asam yang terdapat dalam katalis. Dua macam situs asam yang dapat terbentuk akibat preparasi serta pengembanan, yaitu situs asam Bronsted dan situs asam Lewis. Pertukaran ion H^+ dari larutan HCl dengan kation bebas yang terdapat pada zeolit alam membentuk situs asam Bronsted. Situs asam Lewis dari zeolit berasal dari atom Al dalam kerangka zeolit dan terbentuk akibat lepasnya molekul air dari sisi asam Bronsted akibat pemanasan yang dilakukan (Dyer, 1988). Reaksi pembentukan kedua situs asam ini dapat dilihat dalam Gambar 2.



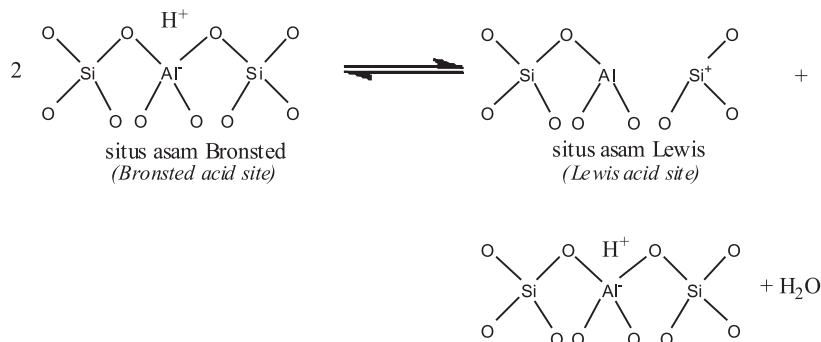
Gambar 1. Grafik keasaman berbagai jenis katalis
Figure 1. Chart of acidity with catalyst types

Keterangan/Remarks

ZA = Zeolit alam tanpa aktivasi / *natural zeolite without activation*

NiO/ZAA = Zeolit alam teraktivasi HCl yang terimpregnasi unimetal (NiO) / *activated natural zeolite HCl that was impregnated with unimetal (NiO)*

NiOMoO/ZAA = Zeolit alam teraktivasi HCl yang terimpregnasi bimetal (NiOMoO) / *activated natural zeolite HCl that was impregnated with unimetal (NiOMoO)*



Gambar 2. Situs asam Bronsted dan Lewis (Dyer, 1988)
Figure 2. The site for Bronsted and Lewis acid (Dyer, 1988)

Pengembangan logam NiO maupun NiOMoO pada ZAA menyebabkan peningkatan keasaman akibat sumbangan karakter asam Lewis dari logam. Logam Ni dan Mo merupakan logam transisi yang memiliki orbital d kosong atau terisi setengah penuh yang sangat efektif untuk menerima pasangan elektron dari basa adsorbat sehingga akan memberikan kontribusi terhadap keasaman katalis. Logam Mo berfungsi sebagai promotor yang memberi pengaruh pada pendispersian logam Ni yang merata di permukaan luar dan pori padatan. Anion molibdat (MoO_x) yang digunakan sebagai precursor akan menempatkan dirinya pada permukaan paling luar pengembangan (Gheit, *et al.*, 2008). Logam ini akan membentuk permukaan baru yang akan mengarahkan logam Ni terdispersi merata dengan mencegah terjadinya kluster besar Ni. Hal ini sesuai dengan (Nugrahaningtyas, *et al.*, 2005) menunjukkan bahwa sifat katalitik terbaik dihasilkan oleh katalis logam ganda dengan pengembangan zeolit alam dibanding dengan katalis Mo/zeolit alam atau Ni/zeolit alam saja.

B. Kristalinitas dan Kandungan Utama Katalis

Kristalinitas suatu contoh dapat dicermati berdasarkan intensitasnya (I) dengan satuan atomik unit (a.u), sedangkan jenis kristal berdasarkan posisi sudut difraksi (2θ) dengan satuan (deg) dan jarak antar bidang (d_{hkl}) dengan satuan (Amstrong/A). Secara kuantitatif hasil pencermatan dengan

XRD dapat dilihat dari nilai d sebelum dan sesudah impregnasi logam. Adanya pergeseran pada nilai d menandakan logam telah teremban dalam pori bahan katalis sehingga jarak antar kisi katalis bertambah (Nugrahaningtyas, *et al.*, 2009).

Berdasarkan Tabel 1 dapat dilihat bahwa dari 5 intensitas tertinggi pada sampel katalis menunjukkan bahwa kandungan utama sampel adalah klinoptilonit dan kuarsa. Intensitas sampel setelah impregnasi unilogam mengalami peningkatan. Hal ini mengindikasikan bahwa kristalinitas katalis setelah aktivasi dan impregnasi logam meningkat. Ini dapat disebabkan karena pengotor pada zeolit alam telah berkurang dan struktur sampel lebih seragam dan teratur. Logam Ni menyebabkan interkalasi atau *defectcrystal* pada bidang kristal zeolit sehingga intensitas pada beberapa harga d mengalami penurunan relatif terhadap total sampel. Difraktogram katalis disajikan pada Gambar 4.

Hal yang serupa juga terjadi pada impregnasi bilogam, kedua logam Ni dan Mo secara bersama memiliki peluang untuk menutupi bidang kristal padatan. Dengan kata lain, masuknya kedua jenis logam tersebut menyebabkan terjadinya perubahan interaksi setiap oksida padatan pengembangan sehingga terjadi penurunan intensitas secara keseluruhan.

C. Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis

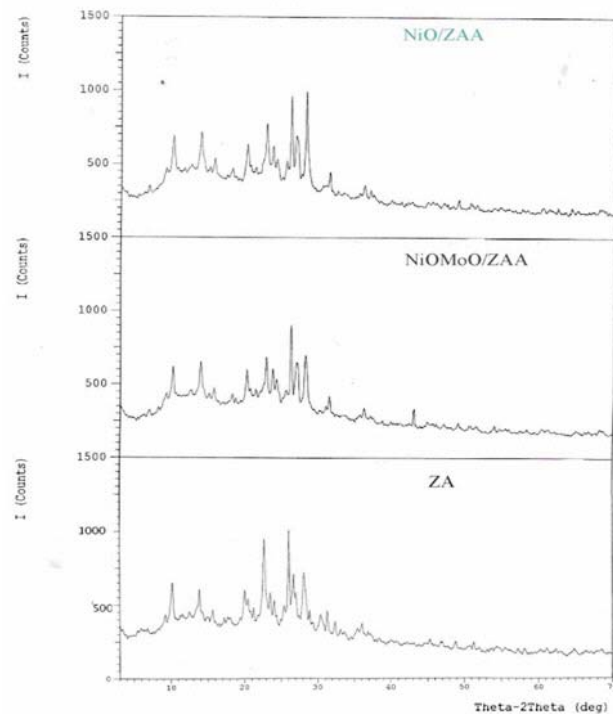
Keefektifan katalis ditandai dengan kemampuan katalis mengkonversi suatu zat menjadi produk tertentu (utama) konversi katalis, sedangkan selektifitas mengindikasikan kemampuan katalis

Tabel 1. Hasil analisis XRD untuk contoh katalis
Table 1. Analysis result of XRD for catalyst sample

No.	Tipe zeolit (<i>Zeolite type</i>)						d_{hkl} standar d_{hkl} (<i>standard</i>)
	ZA		NiO/ZAA		NiOMoO/ZAA		
	d_{hkl}	I (a.u.)	d_{hkl}	I (a.u.)	d_{hkl}	I (a.u.)	
1	3,42	430	3,42	407	3,41	364	3,42 (Kl)
2	3,92	375	3,92	258	3,17	236	3,91 (Kl)
3	3,17	238	3,17	441	3,91	197	3,16 (Kl)
4	3,34	223	3,33	224	3,32	189	3,34 (K)
5	8,74	188	8,83	209	8,74	171	8,99 (Kl)
Intensitas total		1454		1539		1157	

(*Total intensity*)

Keterangan/*Remarks*
 Untuk kode-kode ZA, NiO/ZAA, dan NiOMoO/ZAA lihat Gambar 1 (*For the codes ZA, NiO/ZAA, and NiOMoO/ZAA, please refer to Figure 1*; a.u. = satuan atom (*atomic unit*))



Gambar 3. Difraktogram contoh katalis
Figure 3. Diffractogram of catalyst sample

Keterangan/*Remarks*

Untuk kode-kode ZA, NiO/ZAA, dan NiOMoO/ZAA lihat Gambar 1 (For the codes ZA, NiO/ZAA, and NiOMoO/ZAA, please refer to Figure 1; I = Intensitas (*Intensity*); Theta-2Theta = sudut Theta-2Theta (*Theta-2Theta Angle*); deg = derajat (*degree*))

mengkonversi berbagai macam produk dengan porsi tertentu yang terdapat pada produk tertentu (utama) tersebut (Bezergianni, *et. al.*, 2009). Dalam penelitian ini sebagai produk utama adalah fraksi cair hasil hidrorengkah minyak laka dengan bantuan katalis (zeolit), sedangkan berbagai macam produk dengan porsi tertentu pada fraksi cair tersebut adalah gasoline, minyak diesel dan minyak berat. Hasil konversi minyak laka menjadi fraksi energi dengan proses hidrorengkah menggunakan katalis NiO/ZAA dan NiOMoO/ZAA selengkapnya dapat dilihat pada Gambar 4.

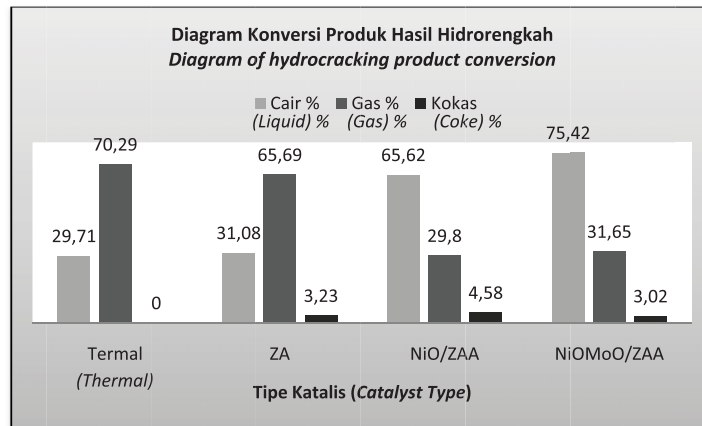
Dari Gambar 4. dapat dilihat bahwa aktivasi dan pengembunan logam meningkatkan % (b/b) konversi produk cair. Hal ini membuktikan bahwa keberadaan logam Ni dan NiMo pada permukaan padatan ZAA mampu menyediakan tambahan situs aktif pada katalis sehingga kontak antara reaktan dan katalis dapat terjadi secara optimal. Penambahan logam Mo dapat meningkatkan aktivitas dari katalis karena fungsi logam Mo sebagai promotor dari katalis. Hal ini sejalan dengan tingkat keasaman katalis, sehingga dapat

diamati bahwa tingkat keasaman yang paling tinggi akan memberikan hasil konversi produk yang optimal.

Hasil analisis selektivitas produk cair menggunakan GC dengan detektor FID tersaji pada Gambar 5 dan Gambar 6.

Data pada Gambar 6. menunjukkan bahwa penggunaan katalis yang diberi pengembunan unilogam dan bilogam mampu meningkatkan selektivitas produk gasolin dan diesel dibandingkan dengan tanpa katalis.

Peningkatan porsi (persentase) untuk produk gasolin dihasilkan katalis dengan pengembunan bilogam, yaitu pada penggunaan katalis NiOMoO/ZAA jika dibandingkan dengan pengembunan unilogam. Hal ini dapat diamati dengan peningkatan jumlah produk cair yang dihasilkan sekaligus menurunnya porsi (%) minyak berat dari komposisi produk cairnya. Hasil ini dipengaruhi oleh adanya kontribusi situs asam dari katalis bilogam yang lebih banyak dibandingkan dengan katalis unilogam sehingga akses reaktan terpecah menjadi molekul hidrokarbon lebih optimal.

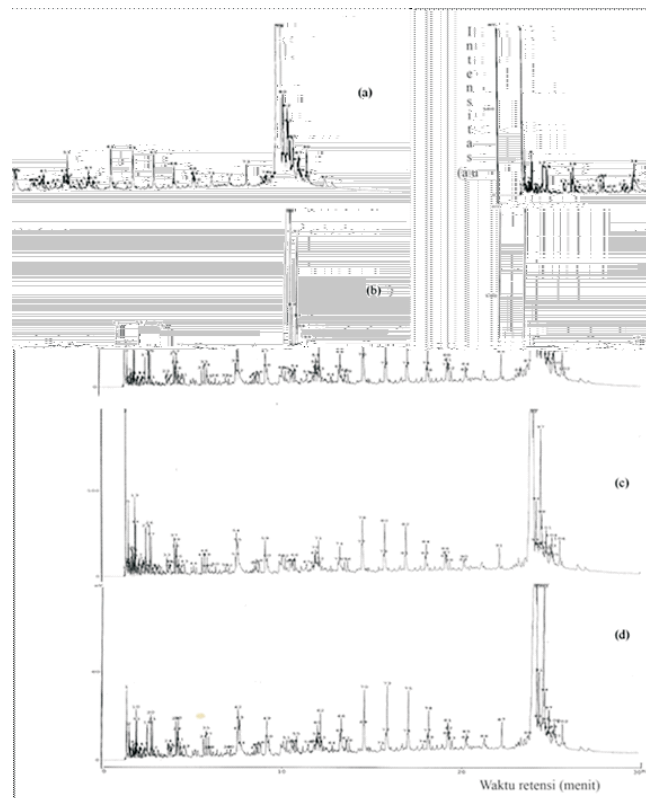


Gambar4. Konversi produk (bentuk cair, gas, padat/kokas) dan hasil proses hidrorengkah pada suhu 450°C , rasio umpan CNSL : katalis = 6 dan kecepatan aliran H₂=20 ml/menit

Figure 4. Conversion of products (in liquid, gas and solid/coke forms) from the hydrocracking process at temperature of 450°C, ratio of feed/catalyst=6 and rate of H₂ flow = 20 ml/min

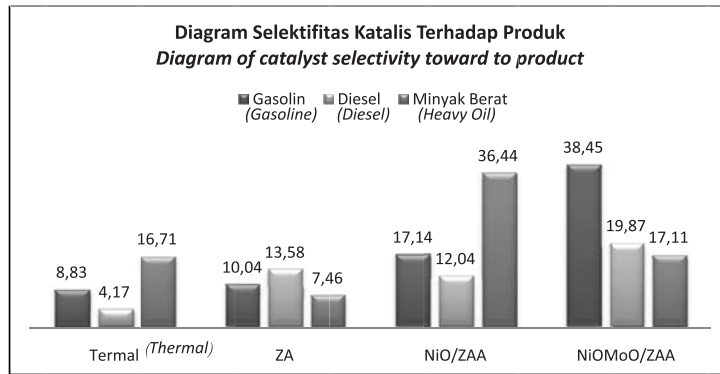
Keterangan (Remarks)

Termal (Thermal) = proses hidrorengkah terhadap minyak laka tanpa katalis (hydrocracking process on the CNSL without catalyst)



Gambar5. Kromatogram hasil hidrorengkah (pada suhu 450°C, rasio umpan CNSL/katalis = 6 dan kecepatan aliran H₂=20 ml/menit);(a) termal, (b) zeolit alam, (c) NiO/zeolit alamaktif, (d) NiOMo/ zeolit alam aktif

Figure 5. Chromatogram of hydrocracking result (at temperature of 450°C, ratio of feed/catalyst = 6 and flow rate H₂ = 20 ml/min); (a) thermal, (b) natural zeolite, (c) NiO/activated natural zeolite, (d) NiOMo/ activated natural zeolite



Gambar 6. Selektivitas proses hidrorengkah (pada suhu 450°C, rasio umpan CNSL/katalis = 6 dan kecepatan aliran H₂=20 ml/menit) terhadap produk proses, yaitu gasoline, diesel dan minyak berat

Figure 6. Selectivity of hydrocracking process (at temperature of 450°C, ratio of feed/catalyst=6 and flow rate H₂=20 ml/min) toward the product, i.e gasoline, diesel, and heavy oil

Peningkatan situs asam oleh katalis bilogam menyebabkan tambahan situs aktif yang dapat dicapai oleh sejumlah molekul reaktan secara lebih efektif dibandingkan katalis unilogam. Hal ini berakibat molekul reaktan akan lebih banyak terkonversi menjadi produk liquid dan dengan selektivitas yang juga meningkat dalam menghasilkan gasoline dan diesel. Seperti yang sudah dilakukan oleh Trisunaryanti (1996) dalam aktivasi dan modifikasi katalis melalui pengasaman sehingga katalis dapat memiliki aktifitas katalitik yang baik dalam reaksi hidrorengkah.

IV. KESIMPULAN

Hasil karakterisasi zeolit alam (ZA) mengindikasikan bahwa kandungan utamanya adalah klinoptilonit dan kuarsa. Aktivasi katalis ZA dengan asam (HCl) menjadi ZAA dan pengembangan unilogam (NiO) dan bilogam (NiOMoO) menjadi NiO/ZAA dan NiOMoO/ZAA berakibat keasaman dan kristalinitas katalis tersebut (ZAA, NiO/ZAA dan NiOMoO/ZAA) meningkat.

Hidrorengkah minyak laka menggunakan dua jenis katalis yaitu NiO/zeolit alam dengan aktivasi asam (NiO/ZAA) dan NiOMoO/zeolit alam dengan aktivasi asam (NiOMoO/ZAA) dapat menghasilkan produk berupa fraksi berpotensi energi dalam bentuk gas, cair dan padat

(kokas). Porsi fraksi cair hasil konversi minyak laka adalah sebesar 75,42%. Hasil elusi produk cair tersebut dengan gas chromatography (GC) terindikasi didominasi oleh gasoline, minyak diesel dan minyak berat.

Hasil elusi GC tersebut mengindikasikan pula bahwa proses hidrorengkah optimal pada penggunaan katalis NiOMoO/ZAA, dimana selektivitasnya tertinggi untuk gasoline dan minyak diesel yaitu berturut-turut 38,45% dan 19,87%.

DAFTAR PUSTAKA

- Alsobaai, A.M, R. Zakarian, & B.H. Hamed. (2007). Hydrocracking of Gas Oil over Ni-W, Ni-Mo, Co-Mo Catalyst Supported on USY zeolite. *Aiser*. 3(3) 91-98.
- Bezergianni, S, & A. Kalogianni. (2009). Hydrocracking of Used Cooking Oil for Biofuels Production. *Bioresource Technology*. 3927-3932.
- Bezergianni, S, A. Kalogianni, L.A. Vasalos. (2009). Hydrocracking of Vacuum Gas Oil-Vegetable Oil Mixtures for Biofuels Production. *Bioresource Technology*. 3036-3042.
- Cahyaningrum, A, T. Setyowati, and A. Nur. (2006). Ekstraksi Cashew Nut Shell Liquid dari Biji Jambu Mete. *Ekilibrium*, 15(1), 40-45.

- Dyer, A. (1988). *Zeolite Molecular Sieves*. London Departement of Chemistry and Applied Chemisry. University of Salford. John Willey and Sons.
- Gheit, A.K.A, A.E. Awadallah, S.M. El-Kossy, & A.L.H. Mahmoud. (2008). Effect of Pd or Ir on the Catalytic Performance of Mo/H-ZSM-5 During the Non-oxidative Conversion of Natural Gas to Petrochemicals. *J. of Natural Gas Chem.* 17, 337-343.
- Hayne, K. (1987). *Tumbuhan Berguna Indonesia Jilid III*. Jakarta Badan Litbang Kehutanan. Yayasan Sarana Wana Jaya. Terjemahan dari Nuttige Planten Van Indonesie.
- Kikhtyanin, O.V, A.E. Rubanov, A.B. Ayupov, & G.V. Echevsky. (2010). Hydroconversion of Sunflower Oil on Pd/SAPO-31 Catalyst. *Fuel*.
- Li, D, H. Xu, and G.D.Jr. Guthrie. (2000). Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *J.Catal.* 189, 281-296.
- Nugrahaningtyas, K.D,D.M. Widjonarko, & D. Wijaya. (2005). Efektivitas Pengembangan Monometal (Ni, Mo) dan Bimetal (NiMo) pada Zeolit Alam Aktif. *Prosiding Seminar Nasional Kimia XIV*. Yogyakarta FMIPA UGM.
- Nugrahaningtyas, K.D, W. Trisunaryanti, Triyono, Nuryono, Widjanarko, D.M. Yusnani&A. Mulyani. (2009). Preparation and Characterization The Non-Sulfided Metal Catalyst Ni/USY and NiMo/USY. *Indo.J.Chem* 9 (2), 177-183.
- Padmaningsih, A.T, W. Trisunaryanti, and I. Tahir. (2006). Study on Concentration Effect of Nb₂O₅-ZAA Catalyst towards Total Conversion of Biodiesel in Transesterification of Wasted Cooking Oil. *Indo. J. Chem.* 6(3) 268-274. Yogyakarta.
- Pratama, L, Yoeswono, Triyono, & I. Tahir. (2009). Effect of Temperature and Speed of Strirrer to Biodiesel Conversion From Coconut Oil With the Use of Palm Empty Fruit Bunches as A Heterogenous Catalyst. *Indo. J. Chem.* 9(1) 54-61. Yogyakarta.
- Rahmat, B, I.S. Setiasih, & R. Kastaman. (2012). Effect of Glicerol Separation on Palm Oil Separation. *Indo. J. Chem.* 12(3) 255-260. Yogyakarta.
- Rishfaheri & S. T. Kailaku. (2005). *Prosiding Seminar Teknologi Inovatif untuk Pengembangan Pascapanen Pertanian Berbasis Industri*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian.
- Sayles, S, & R. Ohmes. (2005). *Clean Fuels: What are the Issues*. *Hydrocarb. Process.* 2(84):39-43.
- Sibarani, J, S. Khairi, Yoeswono, K. Wijaya, & I. Tahir. (2007). Effect of Palm Bunch Ash on Transesterification on Palm Oil into Biodiesel. *Indo. J. Chem.* 7(3) 314-319. Yogyakarta.
- Srivastava, A, & R. Prasad. (2000). Triglyceride Based Diesel Fuels. *Renewables Suistainable Energy Rev.* 4 111 - 114.
- Trisunaryanti, W. (2009). Preparation, Characterization and Catalytic Activity Test of Como/ ZnO Catalyst On Ethanol Conversion Using Steam Reforming Method. *Indo. J. Chem,* 9 (2) 195-200. Yogyakarta.
- Trisunaryanti, W, R. Shiba, M. Miura, M. Nomura, M. Nishiyama, & M. Matsuka. (1996). Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of Paraffin. *J. Jpn. Petrol. Inst.* 39, 20-25.
- Trisunaryanti, W, S. Purwono, & A. Putranto. (2008). Catalytic Hydrocracking of Waste Lubrican Oil Into Liquid Fuel Fraction Using ZnO, Nb₂O₅, Activated Natural Zeolite And Their Modification. *Indo, J, Chem* 8(3) 342-347. Yogyakarta.
- Trisunaryanti, W, Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, M., & Matsukata, M., 1996, Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of Paraffin, *J. of The Jap. Petr. Inst.* 39, 20-25.
- Yoeswono, Triyono, & I. Tahir. (2008). Kinetics of Palm Oil Transesterification in Methanol with Potassium Hidroksida as Catalyst. *Indo. J. Chem.* 8(2) 219-225. Yogyakarta.