

AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT MENJADI SENYAWA HIDROKARBON FRAKSI PENDEK

Ratno Budiyanto*, Donatus. Setyawan, Novita Andarini
Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Jember
*email : ratno.by@gmail.com

Received 16 April 2018

Accepted 28 Mei 2018

Abstrak

Telah dilakukan uji aktivitas dan selektivitas katalis Ni/H₅NZA terhadap hidrorengkah metil oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2% dan 3% (% b/b) untuk hidrorengkah katalitik metil oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek (hidrokarbon C₅-C₁₂). Katalis dibuat dengan metode impregnasi basah, dilanjutkan kalsinasi pada temperatur 500°C, oksidasi pada temperatur 400°C dan reduksi pada 500°C, masing-masing dengan aliran gas nitrogen, oksigen dan hidrogen dengan kecepatan gas alir ±5mL/detik. Karakterisasi katalis meliputi penentuan rasio Si/Al, kandungan logam Ni yang terimpregnasi dengan menggunakan alat AAS, dan penentuan keasaman dengan menggunakan metode gravimetri. Proses hidrorengkah dilakukan dalam reaktor flow-fixed bed pada temperatur 500°C. Katalis dipanaskan terlebih dahulu kemudian reaktan dipanaskan di reaktor pirolisis secara terpisah hingga menjadi uap, kemudian dialirkan ke reaktor hidrorengkah. Cairan hasil hidrorengkah ditampung dan dianalisis dengan kromatografi gas (GC) dan kromatografi gas-spektrometer massa (GC-MS). Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa secara umum bahwa rasio Si/Al mengalami penurunan setelah diimpregnasi logam Ni, sedangkan jumlah kandungan logam Ni hampir mencapai setengah dari konsentrasi awal Ni yang diimpregnasikan. Sedangkan jumlah keasaman katalis setelah diimpregnasikan dengan logam Ni meningkat dibandingkan katalis sebelum diimpregnasikan dengan logam Ni. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas dan selektivitas katalis Ni-2%/H₅-NZA lebih baik dalam menghidrorengkah senyawa hidrokarbon yang lebih pendek. Aktivitas katalis Ni-2%/H₅-NZA mencapai 91.3041%. Sedangkan selektivitasnya lebih selektif terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon rantai C₅-C₁₁ dan lebih mengarah pada pembentukan alkane dan alkena.

Katakunci : metil oleat, katalis, Ni/H₅NZA dan hidrorengkah

Abstract

It has conducted on the activity and selectivity of Ni/H₅NZA catalyst toward the hydrocracking of oleat methyl catalytic becomes short fraction hydrocarbon compounds with the variation of Ni concentration such as 1%, 2% and 3% (% w/w) for oleat methyl catalytic hydrocracking becomes short fraction hydrocarbon compounds (C₅-C₁₁ hydrocarbon). The catalyst is prepared by wet impregnation method, then followed by calcinations at 500°C, oxidation at 400°C and reduction at 500°C, each of them are followed by a stream of nitrogen, oxygen and hydrogen with ± 5mL/second in stream velocity. The characterization of catalyst includes the determination of Si/Al ratio, Ni metal that were impregnated by using AAS instrument, and the acid determination by using gravimetric

method. The hydrocracking process is done in flow-fixed bed reactor at 500°C; the catalyst are heated at first and followed by the reactants which are heated in pyrolysis reactor up to it change into vapor, then they are moved into the hydrocracking reactor. The liquid from hydrocracking process is collected and analyzed by using Gas of Chromatography (GC) and Gas of Chromatography-Mass spectrometer (GC-MS). The characterization results showed in general that Si/Al ratio decreases after being impregnated by Ni metal. The amount of Ni metal almost reach a half of early Ni concentration which is impregnated. On the other hands, the acid amount of catalyst after being impregnated by Ni metal rise higher than those before being impregnated by Ni metal. The research showed that the activity and selectivity of Ni-2%/H₅NZA catalyst is better in hydrocracking hydrocarbon compounds which are shorter. The activity of Ni-2%/H₅NZA catalyst reaches 91.3041%. Meanwhile the selectivity is more selective in creating the hydrocarbon compounds with C₅-C₁₁ chain and more lead to the formation of alkane and alkene.

Keywords: methyl oleate, catalyst, Ni/H₅NZ, hydrocracking

Pendahuluan

Perkembangan teknologi berbanding lurus dengan kebutuhan energi dalam bidang transportasi dan industri, sementara sumber energi yang kita pakai selama ini merupakan sumber energi fosil yang tidak dapat diperbaharui, sehingga mendorong pencarian energi alternatif sebagai pengganti sumber energi terbarukan. Pemilihan minyak sawit sebagai sumber energi sangat tepat dilakukan di Indonesia mengingat penghasil minyak kelapa sawit terbesar nomor dua di dunia setelah Malaysia. Komposisi asam lemak dalam minyak sawit memiliki jumlah kandungan terbesar setelah asam palmitat, yaitu sebesar 39% (Hendrawati, 2017). Kandungan asam oleat yang tinggi menjadi dasar pertimbangan untuk digunakan sebagai bahan baku dalam penelitian hidrifikasi asam oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek.

Astutik (2005), menyatakan bahwa metil ester dari minyak jelantah dapat direngkai dengan menggunakan katalis H₅NZA dengan umpan alkohol (etanol dan propanol) pada temperatur 450 °C selama ± 30 menit dalam kolom reator sistem *flow fixed bed*. Jumlah katalis yang digunakan adalah sebanyak 4 gram, sedangkan jumlah metil ester yang digunakan sama dengan jumlah alkohol yaitu 7.5 mL. Hasil

dari perengkahan ini berupa fraksi *gasoline* sebesar 27.45%. Pemilihan logam Ni sebagai pengemban dikarenakan unsur Logam Ni mempunyai orbital atom 3d yang belum penuh, maka sesuai aturan Hund terdapat elektron-elektron yang belum berpasangan pada orbital *d*. Logam nikel sangat umum digunakan dalam proses hidrogenasi maupun dehidrogenasi walaupun aktivitasnya lebih lemah dibandingkan dengan aktivitas logam mulia, seperti Pd dan Pt, tetapi stabilitas termalnya cukup tinggi dan daya tahan yang besar terhadap racun katalis (Ketaren, S., 1986).

Penelitian sebelumnya menyatakan bahwa logam Ni dapat diimbaskan pada zeolit melalui impregnasi basah. Keberhasilan Ni²⁺ yang terimpregnasi dari hasil pengukuran dengan metode AAS adalah sebesar 36.24% dari konsentrasi awal nikel yang diimpregnasikan yaitu 2% (b/b) (Hasyim, 2007). Jumlah logam Ni yang diimbaskan memungkinkan terjadinya penumpukan logam Ni pada permukaan pori pengemban sehingga menyebabkan terhalangnya ion sejenis untuk dapat masuk kedalam pori pengemban. Sehingga pada penelitian ini variasi konsentrasi Ni yang terimbaskan adalah 1, 2 dan 3% (b/b).

Asam oleat sebelum diproses dengan katalis melalui perengkahan katalitik,

terlebih dahulu direaksikan dengan metanol dan asam sulfat untuk membentuk metil esternya (FAME, *Fatty Acid Methyl ester*). Sebagaimana yang telah diteliti oleh Abiney (2008), esterifikasi asam oleat dengan menggunakan katalis H_2SO_4 menghasilkan konversi metil ester sebesar 92% dalam jangka waktu 2 jam. Selajutnya senyawa FAME di proses dengan katalis Ni/H₅-NZA dalam kolom reaktor sistem *flow fixed bed* pada temperatur 450°C dengan dialiri gas hidrogen sebagai *carrier gas*.

Metodologi Penelitian

Alat dan bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian meliputi: peralatan gelas, neraca analitik, termometer, reaktor aktivasi, reaktor katalitik jenis "*flow fixed bed*", oven, GC dan GC-MS, desikator vakum, AAS, pengaduk, saringan 100 mesh, wadah plastik, satu set refluks, stirer magnetik, cawan porselen, krus teflon, corong pemisah, dan kertas pH. Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian meliputi: Zeolit alam dari PT. Prima Zeolit Wonosari Yogyakarta, metil oleat 65% - 88%, kristal $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 99%, gas nitrogen (N₂), gas oksigen (O₂), gas hidrogen (H₂), larutan HF 1%, larutan HCl 3M, larutan NH₄Cl 1M, larutan NH₃ 25% pa (gas NH₃), glass wool dan aquades.

Prosedur penelitian

Preparasi katalis

Zeolit alam dari Wonosari, Yogyakarta dalam bentuk butiran dihaluskan dengan saringan lolos 100 mesh dan direndam dalam aquades sambil diaduk, dikalsinasi dengan dialiri gas nitrogen (500 °C, 4jam) dan dioksidasi dengan oksigen (400 °C, 2 jam) sehingga diperoleh katalis NZ.

Katalis NZ direndam dalam larutan HF 1% (volume 1:2), kemudian disaring dan dicuci berulang-ulang dengan aquades (pH=6). Katalis NZ direfluks dengan HCl 3M (90°C, 30 menit). Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan

pencucian dengan aquades (pH=6) sehingga diperoleh katalis NZA.

Katalis NZA direfluks dalam larutan NH₄Cl 1M (volume 1:2, 90°C, 3 jam) selama satu minggu dan diaduk setiap satu jam selama pemanasan. Disaring dan dicuci dengan aquades (pH=6), dikeringkan dalam oven (120°C). Dikalsinasi (4 jam, 500°C) dalam *Muffle Furnace* (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Sampel didinginkan dan dilanjutkan dengan proses hidrotermal (500°C, 5 jam), dikalsinasi dengan gas nitrogen (500°C, 3 jam), dioksidasi dengan gas oksigen (400°C, 2 jam) sehingga diperoleh katalis H₅NZA.

Pembuatan katalis Ni-Zeolit melalui impregnasi logam nikel yaitu merendam katalis H₅NZA ke dalam larutan $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (90 °C, 3 jam) dengan variasi konsentrasi 1, 2 dan 3% (b/b). Dikalsinasi dengan gas nitrogen kedalam reaktor (500 °C, 3 jam) dengan kecepatan ±5 mL/detik, dilanjutkan dengan proses oksidasi dengan mengalirkan gas oksigen dengan kecepatan ±5 mL/detik (500°C, 2 jam) dan direduksi dengan mengalirkan gas H₂ sehingga didapatkan katalis Ni/H₅-NZA.

Karakterisasi katalis

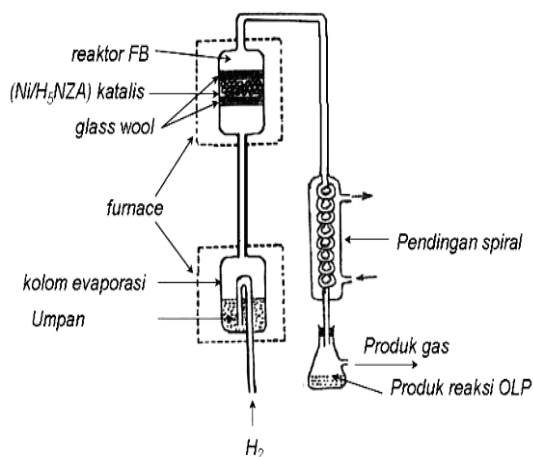
Penentuan keasaman total katalis dilakukan secara gravimetri atas dasar adsorpsi kimia gas amonia oleh situs asam pada permukaan zeolit. Sebanyak 3 gram sampel dipanaskan sampai temperatur 120 °C selama 2 jam. Didinginkan dalam desikator dan ditimbang hingga berat tetap (W) dalam mg sampel. Sampel kemudian ditempatkan dalam desikator kembali dan desikator divakumkan lalu sampel didesikator dialiri gas NH₃ yang berasal dari NH₄OH yang dipanaskan pada temperatur ± 60 °C hingga kelihatan uap di dalam desikator (kondisi jenuh). Selanjutnya didinginkan selama 24 jam. Setelah itu ditimbang hingga diperoleh berat tetap (W¹) dalam mg berat katalis. Setelah itu sampel diangin-anginkan selama 15 menit dan ditimbang berulang-

ulang setiap 15 menit hingga diperoleh berat tetap. Keasaman disini didefinisikan sebagai jumlah (mmol) NH_3 yang teradsorpsi untuk setiap gram berat katalis.

Penentuan rasio Si/Al total pada penelitian ini dilakukan dengan alat AAS Kation Si ditentukan sebagai SiO_2 dan Al ditentukan sebagai Al_2O_3 . Kandungan logam yang terimpregnasi dalam katalis H_5NZA juga ditentukan dengan AAS.

Uji aktivitas dan selektivitas katalis

Sebanyak 5 gram katalis ditempatkan dalam kolom reaktor kemudian dipanaskan hingga temperatur 450°C . Selanjutnya gas hidrogen sebagai “gas pembawa” dialirkan melalui evaporator yang telah diisi umpan metil oleat sebanyak 10 mL. Kolom evaporator dipanaskan sehingga uap metil oleat bersama gas hidrogen mengalir melalui reaktor yang telah ditempatkan katalis pada suhu 450°C (gambar 1). Diharapkan dalam kolom reaktor terjadi reaksi katalitik dan produk yang dihasilkan kemudian ditampung dan dilakukan analisis dengan GC dan GC-MS.



Gambar 1. Reaktor *flow fixed bed* sebagai alat hidrodrenkah katalitik

Aktivitas (A) ditentukan sesuai dengan persamaan 1, dengan produk reaksi (P) dan reaktan yang merupakan metil oleat dan asam oleat (R) Adapun selektivitas (S)

ditentukan sesuai persamaan 2, dengan jumlah molekul target (P_i).

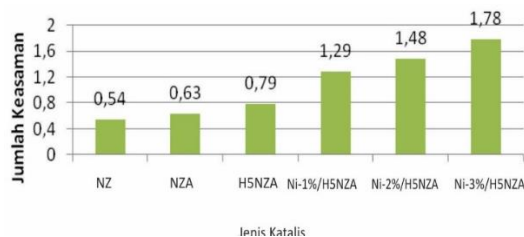
$$A (\%) = \frac{P}{R} 100\% \quad (1)$$

$$S (\%) = \frac{P_i}{R} 100\% \quad (2)$$

Hasil dan Pembahasan

Keasaman katalis

Berdasarkan gambar 2, modifikasi katalis NZ memiliki keasaman relatif rendah jika dibandingkan dengan modifikasi katalis lainnya. Selain adanya pengotor pada *Natural Zeolit* (NZ) yang mengakibatkan adanya akumulasi pada mulut pori dan juga belum adanya perlakuan asam, karena dengan adanya perlakuan asam mampu menyediakan tambahan situs aktif pada katalis. Dua macam situs asam yang dapat terbentuk akibat preparasi serta pengembangan yaitu situs asam Bronsted dan asam Lewis. Dampak akumulasi pengotor pada mulut pori dan tidak adanya dua situs asam aktif tersebut mengakibatkan daya adsorpsi terhadap gas amonia kurang maksimal. Sedangkan katalis NZA yang melalui pengasaman menunjukkan adanya peningkatan, demikian juga dengan katalis H_5NZA yang telah terjadi reaksi kimia dengan larutan garam NH_4Cl , yakni pertukaran ion NH_4^+ dengan logam yang ada di zeolit membentuk H – zeolit.



Gambar 2. Keasaman Katalis

Peningkatan keasaman juga terjadi setelah diimpregnasikannya logam Ni. Mengutip jurnal Kadarwati (2013) menyatakan bahwa keberadaan logam Ni sebagai pengembangan meningkatkan

keasaman dibandingkan tanpa pengemban, yaitu mencapai 11.09×10^{-4} . Hal ini dikarenakan logam transisi memiliki elektron yang tidak berpasangan orbital *d* sehingga dapat menjadi akseptor pasangan elektron dari NH_3 yang memiliki dua pasang elektron bebas. Ni yang teremban pada zeolit akan membentuk asam lewis, sehingga akan berkontribusi pada kenaikan keasaman total katalis.

Rasio Si/Al

Berdasarkan gambar 3, dapat dijelaskan bahwa katalis NZ memiliki rasio Si/Al paling rendah jika dibandingkan dengan modifikasi katalis lainnya. Kenaikan rasio Si/Al dari katalis NZ sampai katalis H_5NZA terjadi karena adanya proses dealuminasi melalui refluks dengan HCl 3M dan proses hidrotermal. Kaitannya dengan rasio Si/Al tidak terlepas dari perlakuan hidrotermal sebelum perlakuan impregnasi dengan logam Ni, tujuannya adalah agar katalis tersebut stabil pada temperatur tinggi yang ditandai dengan adanya pergantian posisi Al pada zeolit oleh Si yang menyebabkan jarak antara Al dan Si lebih dekat karena tidak banyak lagi kandungan Al yang ada dalam katalis sehingga katalis tersebut lebih kuat dan rigid.

Penurunan rasio Si/Al terjadi setelah diimpregnasikannya logam Ni, fenomena ini bisa jadi pada saat perlakuan impregnasi dengan Ni situs aktifnya tertutupi oleh Al_2O_3 atau bisa dikatakan bahwa posisi Si sudah mengalami *desilikonisasi* yang begitu rendah. Penambahan logam 3% Ni mengalami peningkatan Rasio Si/Al jika dibandingkan dengan 2% Ni, bisa jadi keberadaan logam Ni menyebabkan interkalasi atau *defectcrystal* pada bidang kristal zeolit, yaitu penataan Penataan ulang ini meningkatkan rasio Si/Al dan penggantian atom Al oleh atom Si mengakibatkan terjadinya penyusutan ukuran unit kerangka dengan mengecilnya ukuran pori sehingga meningkatkan kestabilan struktur kerangka. Meskipun rasio Si/Al

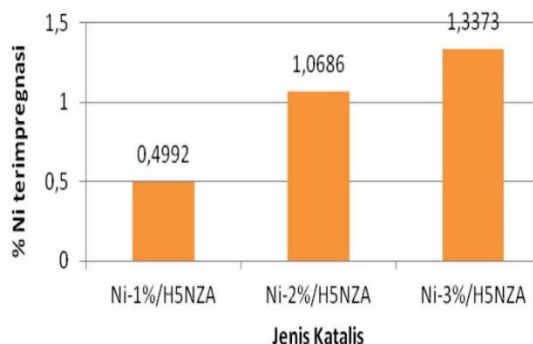
mengalami penurunan, bukan berarti katalis tersebut tidak bisa bekerja secara maksimal, terbukti produk yang dihasilkan dengan adanya Ni lebih banyak jika dibandingkan sebelum di modifikasi dengan logam Ni



Gambar 3. Rasio Si/Al pada Katalis

Kandungan Ni terimpregnasi

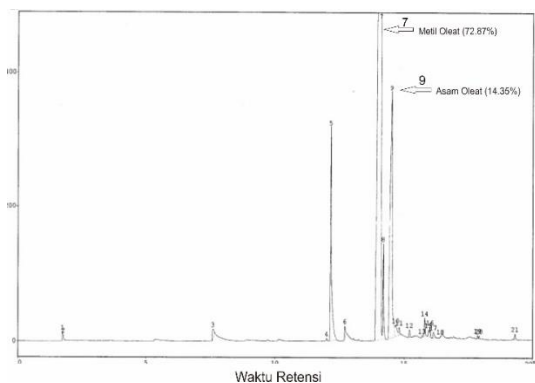
Berdasarkan gambar 4, kadar logam Ni yang teremban pada zeolit mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya konsentrasi larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ yang diembankan dalam bentuk garam nitratnya $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hal ini dikarenakan potensial kimia larutan lebih besar dibandingkan dengan potensial kimia pengemban, yang mengakibatkan terjadinya gerakan ion Ni^{2+} teradsorpsi ke dalam padatan pengemban. Semakin besar beda potensial kimia antara larutan dengan pengemban, semakin mudah ion Ni^{2+} teradsorpsi pada pengemban. Berdasarkan jurnal Kadarwati (2013) Potensial kimia larutan berbanding lurus dengan konsentrasi ion Ni^{2+} . Makin tinggi konsentrasi larutan, potensial kimia juga makin besar sehingga makin banyak Ni^{2+} yang teradsorpsi. Alasan kedua, adalah dengan peningkatan konsentrasi Ni^{2+} dalam larutan, maka frekuensi tumbukan antara partikel semakin besar sehingga efisiensi adsorpsi semakin besar. Pada proses pertukaran ion, jumlah partikel logam dalam pengemban ditentukan oleh sisi aktif pengemban yang terdapat dalam jumlah yang terbatas. Tidak semua sisi aktif itu dapat ditempati oleh kation logam sebab terdapat faktor sterik sebagai penghalang (Catherina M., 2002).



Gambar 4

Hasil analisis metil oleat

Berdasarkan gambar 5, dapat dijelaskan bahwa produk metil oleat yang digunakan dalam penelitian ini memiliki tingkat kemurnian yang tergolong masih rendah, hal ini diperkuat dengan munculnya kromatogram puncak lainnya, yang menandakan bahwa hasil esterifikasi yang dihasilkan kurang murni. Waktu retensi dari puncak-puncak tersebut cukup besar, ini berarti bahwa metil ester dari asam oleat kurang volatil sehingga senyawa-senyawa yang termasuk fraksi pendek mungkin tertahan lebih lama dalam kromatografi gas.



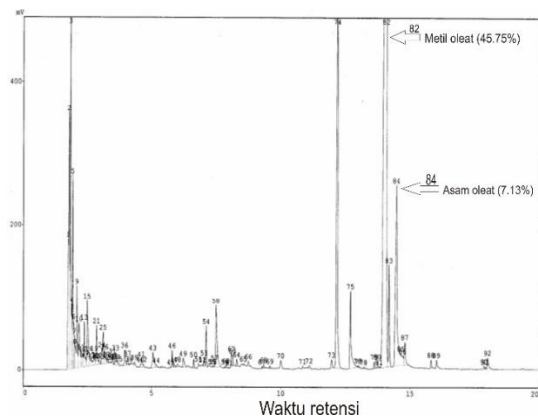
Gambar 5. Kromatogram metil oleat hasil esterifikasi asam oleat dengan GC

Dari 21 puncak yang dihasilkan, diambil 2 puncak dominan pada kromatogram yang dihasilkan yaitu senyawa metil ester oleat pada waktu retensi 14.095 menit dengan konsentrasi 72.87% dan asam oleat pada waktu retensi 14.514 menit dengan konsentrasi 14.35%. Kedua senyawa ini dijadikan sebagai

reaktan untuk proses hidrorengkah selanjutnya melihat jumlah kedua senyawa tersebut yang dihasilkan begitu dominan yaitu sebesar 87.23%.

Hidrorengkah termal

Hidrorengkah termal metil ester oleat dilakukan pada temperatur 450°C terhadap 10 mL reaktan menggunakan set alat *flow fixe bed*. Pemanasan reaktor diatur agar reaktor mencapai temperatur 450°C. Kemudian hasil produk dihentikan setelah 30 menit dari pertama kali menetesnya produk. Dari 10 mL metil ester yang dihidrorengkah secara termal ternyata dihasilkan produk sebanyak ±5 mL berwarna kuning kecoklatan dalam bentuk cair. Hasil dari kromatogram hidorengkah secara termal dijadikan sebagai pembandingan untuk mengetahui pengaruh katalis H₅NZA, Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA dan Ni-3%/H₅NZA dalam proses hidorengkah katalitik.



Gambar 6. Kromatogram FAME secara termal *cracing* dengan GC

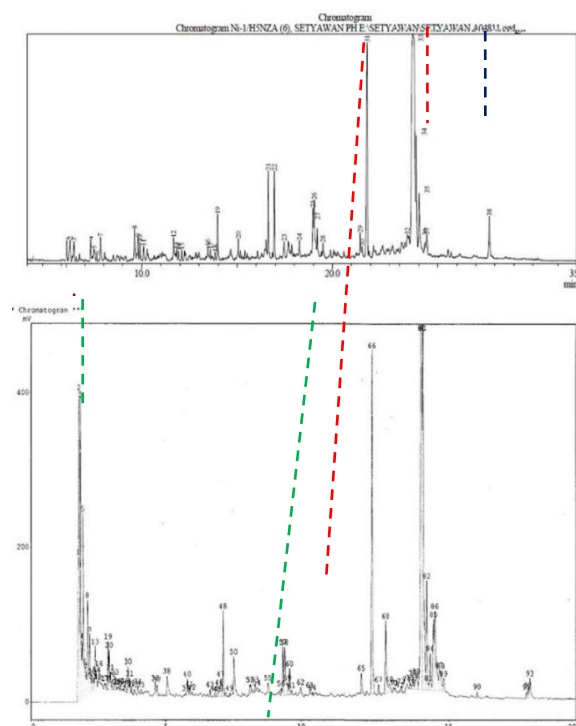
Berdasarkan hasil analisis GC, proses secara termal menghasilkan beberapa senyawa baru. Hal ini ditunjukkan dengan munculnya puncak-puncak baru bila dibandingkan dengan kromatogram awal reaktan hasil esterifikasi. Kromatogram tersebut memperlihatkan puncak yang terbaca berada pada rentang waktu retensi dari 1.752 menit sampai 18.010 menit dengan puncak-puncak yang terbaca sejumlah 92 puncak. Terdapat 2 puncak yang dominan yaitu produk reaktan berupa

metil oleat 45.75% dan asam oleat 7.13%. Munculnya puncak-puncak baru ini menandakan bahwa terdapat senyawa baru terjadi karena adanya peristiwa pemutusan senyawa metil oleat dan asam oleat menjadi senyawa baru yang di proses secara termal. Jumlah produk yang dihasilkan secara termal adalah sebesar 47.11% yaitu jumlah senyawa hidrokarbon ditambah dengan jumlah produk perengkahan senyawa non hidrokarbon. Hasil yang diperoleh melalui proses termal hidorengkah masih tergolong rendah. Hal ini dimungkinkan karena konsentrasi radikal bebas yang terbentuk sedikit. Proses perengkahan termal terjadi melalui mekanisme radikal bebas. Radikal bebas yang terlibat dalam proses ini berasal dari pemutusan ikatan C-C (homolisis ikatan karbon) (Gates *et.al*, 1979). Sehingga produk radikal pada tahap pembentukan produk yang terjadi melalui penggabungan radikal bebas tidak terlalu banyak.

Hidorengkah katalitik [Ni/H₅NZA]

Hidorengkah katalitik terhadap senyawa awal (FAME) dengan menggunakan katalis H₅NZA, Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA dan Ni-3%/H₅NZA pada temperatur tinggi (450°C) dengan mengalirkan gas H₂ sebagai gas pembawa dalam proses hidorengkah bertujuan untuk mengetahui seberapa besar pengaruh kinerja katalis hasil modifikasi jika dibandingkan proses hidorengkah secara termal. Sehingga aktivitas dan selektivitas dari masing – masing katalis bisa diketahui dalam menghidorengkah reaktan menjadi senyawa yang lebih pendek. Hasil analisis yang digunakan berupa alat kromatografi gas pada semua proses hidorengkah dengan berbagai katalis dan analisis tambahan menggunakan alat kromatografi gas spektum massa (GC-MS) untuk hasil hidorengkah dengan katalis Ni-1%/H₅NZA. Hasil Kromatogram pada kromatogram GC Ni-1%/H₅NZA akan disamakan profil puncaknya dari puncak –

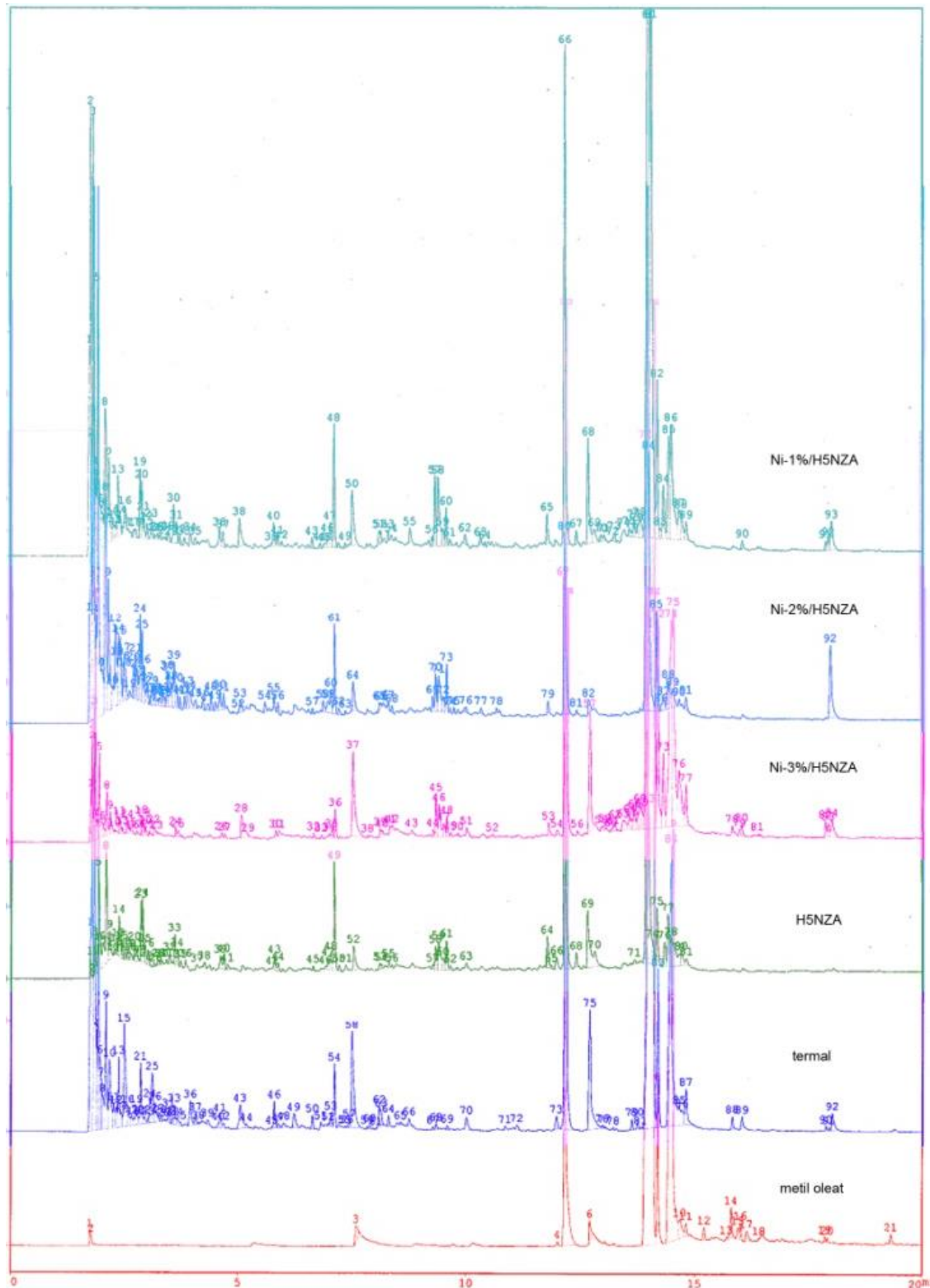
puncak kromatogram GC-MS Ni-1%/H₅NZA yang terlihat seperti gambar 7.



Gambar 7. Kromatogram GC-MS Ni-1%/H₅NZA dan GC Ni-1%/H₅NZA

Hal ini dilakukan untuk mendapatkan informasi senyawa – senyawa apa saja yang terbentuk pada proses hidorengkah pada tiap-tiap katalis. Selanjutnya untuk hasil kromatogram dari katalis lain akan disamakan dengan cara mensejajarkan seluruh hasil kromatogram (gambar 8). Sehingga dengan cara ini akan didapatkan puncak yang sama dengan kromatogram GC Ni-1%/H₅NZA yang sebelumnya disamakan dengan profil puncak pada kromatogram GC-MS Ni-1%/H₅NZA.

Sebaran senyawa yang diketahui seperti yang tercantum pada kromatogram gambar 8, kemudian dikelompokkan sesuai jumlah atomnya, yaitu senyawa-senyawa C₅-C₁₁ (fraksi pendek), C₁₂-C₁₈ (fraksi sedang) dan C₁₉-C₂₅ (fraksi berat). Senyawa – senyawa diatas kemudian dikelompokkan lagi berdasarkan jenisnya, yaitu parafin, olefin, naften, asam karboksilat, aromatik, metil ester, aldehid dan keton (Tabel 1).



Gambar 8. Kromatogram GC dari Ni-1%/H₅NZA, 2%//H₅NZA, 3%/H₅NZA, H₅NZA dan Termal yang sudah disejajarkan dengan kromatogram GC-MS Ni-1%/H₅NZA.

Berdasarkan tabel 1 dapat diketahui bahwa produk alkana dan alkena memiliki konsentrasi yang cukup besar dibandingkan dengan produk lain yang

dihasilkan. Dengan adanya pengembunan logam Ni tampak bahwa terjadi peningkatan jumlah produk terutama dalam bentuk *olefin* dan *paraffin*.

Tabel 1. Sebaran senyawa dalam FAME yang telah di analisis dengan GC

Konsentrasi senyawa (%)	Jenis Perengkahan					
	TERMAL	H ₅ -NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni-3%/ H ₅ NZA	
Senyawa C ₆ -C ₁₁	Parafin	3.7141	0.0343	4.9403	5.9132	0.8944
	Olefin	6.0130	5.4953	9.3431	15.9504	2.223
	Naften	-	-	-	-	-
	Aromatik	-	-	-	-	-
	asam karboksilat	-	-	-	-	-
	metil ester	1.9684	5.2805	1.8401	6.7205	0.6105
	Aldehid	2.3032	0.6793	2.3934	0.0437	0.6295
	Keton	-	-	-	-	-
	Siklo	-	-	-	-	-
Senyawa C ₁₂ -C ₁₈	Parafin	0.8175	4.0893	3.0407	3.8296	0.6794
	Olefin	1.9146	3.3046	1.2858	2.9383	1.0884
	Naften	-	-	-	-	-
	Aromatik	0.2456	1.1797	0.1005	0.1498	0.1786
	asam karboksilat	0.2456	0.2372	0.2057	0.1123	0.1457
	metil ester	1.9188	1.5173	1.6891	6.6687	10.9902
	Aldehid	0.5828	2.4592	0.1247	1.1439	6.0355
	Keton	0.1884	0.6170	0.4599	0.2786	0.1081
Siklo	-	-	-	-	-	
Senyawa C ₁₉ -C ₂₅	Parafin	-	-	-	-	-
	Olefin	-	-	-	-	-
	Naften	-	-	-	-	-
	Aromatik	0.3248	2.7905	0.7474	0.2915	0.4671
	asam karboksilat	2.1373	1.1797	2.0993	0.4255	2.1936
	metil ester	0.7629	3.2253	0.5275	1.3361	4.6344
	Aldehid	-	-	-	-	-
	Keton	-	-	-	-	-
Siklo	-	-	-	-	-	
Unknown	15.7272	39.8638	34.1510	20.3549	55.0418	

Aktivitas dan selektivitas katalis

Berdasarkan tabel 2, aktivitas katalis H₅-NZA memiliki aktivitas terendah dalam proses hidrorengkah FAME, ini menandakan bahwa aktivitas katalitiknya hanya bergantung pada aktivitas katalitik zeolitnya saja, sedangkan pada katalis yang diemban dengan logam Ni aktivitas katalitiknya bertambah karena ada kontribusi katalitik dari logam Ni.

Berdasarkan data jumlah produk hidrorengkah, diketahui bahwa katalis Ni-2%/H₅-NZA menghasilkan produk senyawa baru paling banyak dibandingkan dengan katalis lainnya. Hal ini berarti katalis Ni-2%/H₅-NZA memiliki aktivitas tertinggi dalam pembentukan produk hidrorengkah terhadap FAME. Jika dilihat dari keasaman katalis, justru katalis Ni-3%/H₅-NZA yang memiliki keasamaan

paling baik dan jumlah Ni yang teremban paling besar dibandingkan dengan katalis-katalis yang lainnya, tetapi hasil hidrorenkang tampak bahwa katalis Ni-3%/H₅-NZA memiliki aktivitas pembentukan produk kurang baik daripada katalis Ni-zeolit lainnya. Hal ini dikarenakan logam Ni yang teremban pada katalis Ni-3%/H₅-NZA diduga terdistribusi kurang merata dan menumpuk pada permukaan pori katalis H₅-NZA sehingga akan mengurangi sisi aktif katalis, akibatnya aktivitas katalis menurun. Semakin besar kadar logam Ni yang diembankan dapat mengakibatkan distribusi yang kurang merata dan hanya terakumulasi pada titik tertentu yang dapat menutupi permukaan katalis sehingga berakibat aktivitas dari katalis tidak semakin baik. Keadaan inilah yang terjadi pada katalis Ni-3%/H₅-NZA sebab dilihat dari semakin meningkatnya kadar logam Ni yang teremban pada katalis Ni-1%/H₅-NZA, dan Ni-2%/H₅-NZA menunjukkan kenaikan aktivitas katalis, tetapi pada katalis Ni-3%/H₅-NZA aktivitas katalis menurun. pada titik tertentu yang dapat menutupi permukaan katalis sehingga berakibat aktivitas dari katalis tidak semakin baik. Keadaan inilah yang terjadi pada katalis Ni-3%/H₅-NZA sebab dilihat dari semakin meningkatnya kadar logam Ni yang teremban pada katalis Ni-1%/H₅-NZA, dan Ni-2%/H₅-NZA menunjukkan kenaikan aktivitas katalis, tetapi pada katalis Ni-3%/H₅-NZA aktivitas katalis menurun.

Pada Fraksi sedang (kerosin) dengan rantai karbon C₁₂-C₁₈. Dengan melihat konsentrasi terbesar dari dua fraksi hasil hidrorenkang yang diperoleh, sehingga dapat diketahui katalis-katalis yang dihasilkan tersebut selektif terhadap produk pada rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ atau C₁₂-C₁₈. Adapun tabel persentase selektivitas katalis yang menunjukkan pembentukan senyawa – senyawa dengan rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ dan C₁₂-C₁₈ yang dihasilkan Dari hidrorenkang FAME

menggunakan katalis Ni/Zeolit dengan alat GC – MS bisa dilihat pada tabel 1 :

Penentuan aktivitas katalis dilakukan untuk mengetahui kemampuan masing-masing katalis dalam hidrorenkang reaktan menjadi senyawa fraksi pendek. Besarnya persentase aktivitas dari masing-masing katalis pada proses hidrorenkang metil ester oleat ditunjukkan dalam **Tabel 2**.

Tabel 2. Aktivitas katalis.

No	Jenis Hidrorenkang	% Aktivitas Hasil Hidrorenkang
1	Termal	54.0074
2	H ₅ NZA	68.9394
3	Ni-1%/H ₅ NZA	75.4885
4	Ni-2%/H ₅ NZA	91.3041
5	Ni-3%/H ₅ NZA	51.5395

Selektivitas katalis

Selektivitas katalis didefinisikan sebagai kemampuan katalis untuk mengarah pada jenis produk tertentu. Pada penelitian ini, selektivitas katalis dikelompokkan menjadi dua kelompok senyawa fraksi pendek (gasolin) dengan rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ dan senyawa – senyawa fraksi sedang (kerosin) dengan rantai hidrokarbon C₁₂-C₁₈. Dengan melihat konsentrasi terbesar dari dua fraksi hasil hidrorenkang yang diperoleh, sehingga dapat diketahui katalis – katalis yang dihasilkan tersebut selektif terhadap produk pada rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ atau C₁₂-C₂₄.

Berdasarkan tabel 3, Katalis Ni-2%/H₅NZA lebih selektif terhadap konversi MEFA menjadi senyawa fraksi hidrokarbon dengan rantai atom C₅-C₁₁ dibandingkan dengan katalis Ni-1%/H₅NZA dan Ni-3%/H₅NZA, hal ini dapat disimpulkan bahwa dengan adanya modifikasi logam Ni memberikan kontribusi jika dibandingkan dengan tanpa logam Ni.

Pada saat FAME dilakukan proses hidrorenkang sesuai kromatogram yang telah disebutkan diatas akan menghasilkan produk dengan rantai yang lebih rendah sehingga kecil kemungkinan untuk menghasilkan produk dengan jumlah atom C lebih banyak.

Tabel 3. Persentase selektivitas produk dari masing-masing katalis terhadap pembentukan senyawa - senyawa dengan rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ dan C₁₂-C₁₈.

Selektivitas katalis pada pembentukan	Termal	Katalis			
		H ₅ NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni-3%/H ₅ NZA
C ₅ - C ₁₁	16.95%	7.35%	19.42%	37.33%	5.27%
C ₁₂ - C ₁₈	3.87%	8.52%	8.15%	11.54%	2.60%

Tabel 4. Daftar senyawa hasil hidorengkah asam oleat (FAME) melalui uji GC - MS

No	Nama senyawa	% Konsentrasi produk pada setiap katalis				
		Termal	H ₅ NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	N-3%/H ₅ NZA
1	<i>1-Nonene C₉H₁₈</i>	1.9371	0.3790	2.8032	1.0723	0.5709
2	<i>Nonane C₉H₂₀</i>	3.7141	0.0343	4.9403	5.9132	0.8944
3	<i>Bicyclo C₈H₁₄</i>	5.0647	0.8859	5.4642	10.7060	1.3921
4	<i>1-Decene C₁₀H₂₀</i>	0.6766	3.2639	3.9143	10.4511	1.1038
5	<i>Spiro[2.4]heptan-4-one C₇H₁₀O</i>	2.3032	0.6793	2.3934	0.0437	0.6295
6	<i>2-Decene C₁₀H₂₀</i>	0.6506	0.5870	1.5526	0.1086	0.3262
7	<i>Metyl trans 6-heptenoat C₈H₁₄O₂</i>	1.3351	3.8317	0.9658	5.2864	-
8	<i>1-Undecene C₁₁H₂₂</i>	1.2581	1.1833	0.7563	2.9512	0.1755
9	<i>Dodecane C₁₂H₂₆</i>	0.6528	0.0388	0.6546	1.5829	0.1718
10	<i>4-Undecene C₁₁H₂₂</i>	1.4906	0.0821	0.3168	1.3672	0.1366
11	<i>1-Dodecene C₁₂H₂₄</i>	0.7079	1.4308	-	1.3444	0.1069
12	<i>Tridecana C₁₃H₂₈</i>	0.1366	-	0.5627	1.0861	0.0920
13	<i>2-Dodecene C₁₂H₂₄</i>	0.2252	-	0.3043	0.6124	-
14	<i>Methyl ester C₁₀H₁₈O₂</i>	0.3373	-	0.2334	0.4286	-
15	<i>3-Tetradecene C₁₄H₂₈</i>	0.5105	-	0.1289	0.4515	-
16	<i>Tridecana C₁₃H₂₈</i>	0.0363	-	0.2700	0.8148	-
17	<i>Methyl ester C₁₁H₂₂ O₂</i>	0.2960	1.4488	0.6409	1.0055	0.6105
18	<i>3-Hexadecene C₁₆H₃₂</i>	0.2611	0.9990	0.34680	0.2677	0.0894
19	<i>Heptadecana C₁₇H₃₆</i>	0.5851	3.1193	1.6858	1.5232	0.3562
20	<i>Methyl ester C₁₃H₂₆O₂</i>	1.7079	1.2421	1.3016	0.7720	2.0048
21	<i>Tetradecaniid acid C₁₄H₂₈O₂</i>	0.2456	0.2372	0.2057	0.1123	0.1457
22	<i>Methyl ester C₁₄H₂₈ O₂</i>	0.1698	0.1045	0.2288	0.0998	-
23	<i>8-Heptadecene C₁₇H₃₄</i>	0.1097	0.8748	1.0722	0.7473	0.5685
24	<i>8-Heptadecene C₁₇H₃₄</i>	0.1002	-	1.5651	1.2348	0.6547
25	<i>Octadecane C₁₈ H₃₈</i>	0.0595	0.9700	0.5222	0.4055	0.2312
26	<i>Methyl ester C₁₃H₃₀O₂</i>	0.0411	0.1707	0.1587	0.8026	0.2624
27	<i>2-Pentadecanone C₁₈H₃₆O</i>	0.1884	0.6170	0.4599	0.2786	0.1081
28	<i>9,17-Octadecadienal C₁₈H₃₂O</i>	0.5828	2.4592	0.1247	1.1439	6.0355

Berdasarkan tabel 3, Katalis Ni-2%/H₅NZA lebih selektif terhadap konversi MEFA menjadi senyawa fraksi hidrokarbon dengan rantai atom C₅-C₁₁ dibandingkan dengan katalis Ni-1%/H₅NZA dan Ni-3%/H₅NZA, hal ini dapat disimpulkan bahwa dengan adanya

Online ISSN: 2528-0422

modifikasi logam Ni memberikan kontribusi jika dibandingkan dengan tanpa logam Ni.

Pada saat FAME dilakukan proses hidorengkah sesuai kromatogram yang telah disebutkan diatas akan menghasilkan produk dengan rantai yang lebih rendah

sehingga kecil kemungkinan untuk menghasilkan produk dengan jumlah atom C lebih banyak.

Senyawa baru yang dihasilkan dari proses hidrorengkah (tabel 4) adalah dari C₈ (bicyclo) sampai C₁₈ (octadienal) menunjukkan bahwa senyawa bicyclo, nonana, 1-nonena, 1-decena dan heptadecana adalah senyawa – senyawa yang memiliki selektivitas paling tinggi jika dibandingkan dengan senyawa – senyawa lainnya dalam setiap katalis. Senyawa bicyclo, 1-nonene dan nonane merupakan senyawa hidrokarbon dengan rantai paling rendah yang didapat sebagai fraksi cair dari hasil hidrorengkah. Besarnya konsentrasi bicyclo, 1-nonene dan nonane yang dihasilkan tampak dipengaruhi oleh adanya pengembunan logam Ni yang divariasikan. Semakin banyak logam Ni yang terembun, konsentrasi yang dihasilkan juga semakin meningkat. Prediksi dari peristiwa hidrorengkah ini adalah terjadinya hidrogenolisis ester pada metil ester (reaktan) terlebih dahulu dengan membentuk alkohol primer dan metanol. Setelah itu alkohol primer mengalami hidrogenasi lebih lanjut sehingga terbentuk alkana. Alkana yang terbentuk ini kemudian mengalami reaksi *cracking* pada proses hidrorengkah dengan adanya katalis Ni/H₅-NZA ((Abdulloh, Purkan, & Hardiansyah, 2017).

Terbentuknya senyawa bicyclo, 1-nonene dan nonane diprediksi dengan terjadinya proses *cracking* pada reaktan melalui terbentuknya alkana terlebih dahulu kemudian alkana yang dihasilkan membentuk ion karbonium sebagai intermediet dengan bantuan dari katalis Ni/H₅-NZA. Setelah terbentuk intermediet

kemudian terjadi pemotongan β -*scission* yang menghasilkan fraksi olefin dan ion karbonium dengan rantai hidrokarbon yang lebih pendek. Selanjutnya terjadi peristiwa transfer hidrogen (*hydride transfer*) pada ion karbonium sehingga terbentuk senyawa parafin. Adanya produk fraksi panjang yang terbentuk dengan konsentrasi yang lebih rendah, ini menandakan bahwa proses hidrorengkah FAME yang telah dilakukan dengan katalis Ni/H₅-NZA sudah bisa dikatakan menghasilkan produk hidrokarbon fraksi pendek (C₅-C₁₁) dengan maksimal.

Kesimpulan

Zeolit yang telah diimpregnasikan dengan logam Ni mengalami penurunan rasio Si/Al. Konsentrasi Ni yang terembun pada zeolit meningkat seiring meningkatnya konsentrasi Ni yang diembankan. Keasaman katalis Ni/H₅-NZA meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi Ni yang terembun pada zeolit.

Ni-2%/H₅NZA memiliki aktivitas tertinggi dan H₅-NZA memiliki aktivitas terendah. Katalis Ni-2%/H₅NZA lebih selektif terhadap pembentukan produk hidrokarbon fraksi pendek (C₅-C₁₁) dibandingkan dengan katalis Ni/H₅-NZA lainnya dan lebih mengarah pada pembentukan produk alkana dan alkena.

Ucapan Terima Kasih

Penelitian ini saya ucapkan terima kasih kepada Dr. Donatus Setyawan, M.Si dan Novita Adarini, S.Si., M.Si penelitian 2010

Daftar Pustaka

Abdulloh, A., Purkan, P., & Hardiansyah, N. (2017). Preparasi dan karakterisasi α -Fe₂O₃/zeolit Y untuk reaksi perengkahan asam palmitat. *Jurnal Kimia Riset*, 2, 69–76.

Abiney L. Cardoso. 2008. *Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation*. Brazil: Department of Chemistry, Federal University of Viçosa, Minas Gerais, ,

- Astutik, D.R. 2005. “Aktivitas Katalis NZA dan H₅NZA dalam Reaksi Konversi Jelantah menjadi Senyawa Fraksi Bahan Bakar pada Variasi Jenis Alkohol sebagai Umpan Pancingan”. *Skripsi*. Jember: FMIPA Universitas Jember.
- Catherine, M. 2002. “ Pengaruh kadar logam Nikel terhadap aktivitas katalis Ni/Zeolit-Y dalam reaksi hidrorengkah minyak bumi, *Tesis*, Universitas Gadjah Mada.
- Hasyim, W. 2007. Studi Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni(II)/H₅NZA dan Zn(II)/ H₅NZA dalam Konversi Plastik menjadi Senyawa Fraksi Bahan Bakar Cair. *Skripsi*, FMIPA Universitas Jember.
- Hendrawati, T. Y 2017, Pengaruh Suhu terhadap Kandungan Asam Palmitat pada proses fraksinasi *Palm Stearin*. Jurnal.umj.ac.id/index.php/semnastek.
- Kadarwati, S., 2013 Kinetics and Mechanism of Ni/Zeolite – Catalyzed Hydrocracking of Palm Oil into Bio – Fuel. Department of Chemistry, Semarang State University. *Indo.J.Chem.*, 2013 , 13, 77 – 85.
- Sie, Tiong, S., 1992, Acid-Catalyzed Cracking of Paraffins Hydrocarbons.1. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism, *Journal Industrial and Engineering Chemical Ressearch*, 31, 1881-1889.