

Hidrogenasi Katalitik Metil Oleat Menggunakan Katalis Ni/Zeolit dan Reaktor Sistem *Fixed Bed*

Dewi Yuanita Lestari¹, Triyono²

INTISARI

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari hidrogenasi katalitik metil ester asam lemak dengan katalis Ni/zeolit untuk menghasilkan *fatty alcohol*, yang meliputi karakterisasi katalis Ni/zeolit, penentuan pengaruh laju alir H₂ dan jumlah katalis terhadap aktivitas katalis Ni/zeolit pada proses hidrogenasi katalitik metil ester asam lemak, serta mengetahui umur katalis Ni/zeolit yang digunakan.

Katalis Ni/zeolit dipreparasi dengan metode impregnasi semi basah. Sebelumnya dilakukan dealuminasi terhadap zeolit menggunakan HCl 6M, larutan NH₄Cl 2M, serta penyisipan Si menggunakan natrium silikat. Karakterisasi katalis meliputi uji keasaman katalis, penentuan rasio Si/Al, penentuan kandungan logam, penentuan kristalinitas, penentuan luas permukaan. Hidrogenasi katalitik metil oleat dilakukan dengan reaktor fixed bed pada temperatur 400 °C dengan variasi jumlah katalis yaitu 5 gram, 10 gram, dan 15 gram dan variasi laju alir hidrogen 20, 40, 60 mL/min. Untuk penentuan umur katalis, proses hidrogenasi katalitik metil oleat dilakukan dengan mengulang proses sebanyak 2 kali tanpa mengganti katalis dengan variasi laju alir H₂ 20, 40, 60 mL/min.

Hasil karakterisasi katalis menunjukkan bahwa dealuminasi zeolit menyebabkan peningkatan keasaman katalis, peningkatan rasio Si/Al, turunnya kandungan kation Ca dan Fe. Hasil analisis BET menunjukkan bahwa katalis Ni/Zeolit memiliki pori pada daerah mikropori dan sedikit daerah mesopori. Aktivitas katalis Ni/zeolit semakin besar dengan jumlah katalis yang lebih banyak dan mencapai optimum pada laju alir H₂ tertentu. Aktivitas katalis Ni/zeolit akan turun setelah digunakan berulang kali.

¹ Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada, Email: dewiyuan@yahoo.com

² Jurusan Kimia Universitas Gadjah Mada

Pendahuluan

Fatty alcohol dan turunannya sangat penting dalam proses industri. Bahan ini merupakan intermediet yang sangat penting dalam produksi bahan kimia. Permintaan terhadap *Fatty alcohol* meningkat secara signifikan dalam tahun belakangan ini sehingga memacu produsen untuk mendapatkan proses yang lebih murah namun lebih berkualitas.

Biasanya *fatty alcohol* diproduksi dengan keberadaan katalis hidrogenasi melalui reduksi secara katalitik menggunakan hidrogen terhadap material awal seperti lemak, minyak, ataupun asam lemak. *Fatty alcohol* yang dihasilkan dari proses tersebut biasanya masih harus dimurnikan dengan proses destilasi.

Pada umumnya reaksi-reaksi kimia di dalam industri kimia menggunakan katalis dalam prosesnya. Proses menggunakan katalis sangat menguntungkan, karena laju proses kimia dapat menjadi lebih cepat. Katalis yang mengandung logam Cr banyak digunakan dalam reduksi ester menjadi alkohol. Katalis tersebut bersifat kurang ramah lingkungan karena memungkinkan terjadinya pelepasan Cr(VI) yang bersifat toksik. Oleh karena itu perlu dikembangkan katalis yang bebas Cr untuk reduksi alkohol namun memiliki aktivitas dan selektivitas tinggi serta umur katalis yang lama.

Katalis yang digunakan dalam industri umumnya adalah katalis heterogen yang memiliki luas permukaan dan situs asam yang tinggi. Katalis heterogen biasanya dibuat dengan mendispersikan logam pada permukaan pengemban. Bahan yang biasa digunakan sebagai pengemban antara lain adalah zeolit, alumina, silika, karbon aktif. Indonesia merupakan negara yang kaya akan deposit zeolit alam. Banyaknya mineral zeolit di Indonesia karena sebagian besar wilayah Indonesia terdiri dari batuan gunung berapi. Pemanfaatan zeolit sebagai pengemban atau bahan pendukung logam aktif dalam pembuatan katalis sistem logam/pengemban perlu diperhatikan sifat-sifat zeolit alam itu sendiri seperti: keasaman zeolit, luas permukaan yang tinggi, struktur yang berpori. Sifat-sifat tersebut sangat penting dalam penggunaan zeolit alam sebagai pengemban logam aktif pada preparasi katalis.

Cara penelitian

Pembuatan katalis Ni/NZSiA

Zeolit dengan ukuran lolos saringan 100 mesh di cuci dengan H₂O sambil diaduk. Pencucian diulang-ulang hingga 3 kali, kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120

°C selama 2 jam (hingga benar-benar kering). Selanjutnya dioksidasi dengan gas oksigen pada suhu 500 °C selama 2 jam dan dikalsinasi dengan gas nitrogen pada suhu 500 °C selama 2 jam. Laju alir gas untuk proses kalsinasi dan oksidasi adalah 25 mL/menit.

Proses berikutnya adalah refluks sampel zeolit diatas menggunakan HCl 6M (perbandingan V zeolit : HCl = 1 : 2) sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 30 menit (Trisunaryanti, 1996). Selanjutnya sampel zeolit dicuci dengan menggunakan H₂O hingga pH sama dengan 6 dan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 2 jam dan dilanjutkan dengan oksidasi dengan gas oksigen pada suhu 500 °C selama 2 jam dan kalsinasi dengan gas nitrogen pada suhu 500 °C selama 2 jam. Laju alir gas untuk proses kalsinasi dan oksidasi adalah 25 mL/menit.

Sampel zeolit selanjutnya dilakukan dealuminasi dengan melalui proses refluks menggunakan Natrium silikat sebanyak 5 % (b/b) yang dilarutkan ke dalam H₂O dan proses dilakukan pada suhu 75°C selama 2 jam sambil digojog tiap 10 menit. Hasil refluks dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 2 jam. Selanjutnya sampel zeolit direfluks dengan larutan NH₄Cl 2 M pada suhu 90 °C selama 4 jam dengan pengaduk magnet (Wenmin Zhang and Panagiotis G. Smirniotis, 1998). Kemudian sampel dicuci dengan H₂O sampai pH 6 lalu dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C selama 2 jam dilanjutkan dengan proses oksidasi dengan gas oksigen pada suhu 500 °C selama 2 jam dan dilanjutkan kalsinasi dengan gas nitrogen pada suhu 500 °C selama 2 jam. Proses selanjutnya adalah impregnasi logam Ni (Ni 2 % (b/b)) pada permukaan sampel zeolit dengan menggunakan metode semi impregnasi basah.

Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis meliputi penentuan rasio Si/Al dan penentuan kandungan kation dengan AAS , penentuan keasaman sampel (katalis) dengan metode gravimetri, penentuan luas permukaan spesifik dan jari-jari pori dengan *Gas Sorption Analyzer NOVA 1000*, serta penentuan kristalinitas dengan XRD.

Pembuatan Metil Oleat

Sebanyak 6 ml metanol dicampur dengan 0,74 ml asam sulfat kemudian ditambahkan ke dalam labu leher dua yang berisi 25 ml asam oleat. Campuran tadi direfluks selama 4 jam dengan temperatur 60°C. Hasil refluks didiamkan semalam.

Selanjutnya lapisan organik (lapisan ester) dipisahkan dari lapisan air menggunakan corong pisah. Lapisan ester dicuci dengan akuades hingga netral. Ester yang sudah netral diberi natrium sulfat anhidrous, diaduk kemudian disaring. Metil oleat yang dihasilkan dipanaskan dalam wadah terbuka pada temperatur 100-120 °C. Metil oleat ini kemudian dianalisis dengan GC-MS.

Proses hidrogenasi katalitik metil oleat

Katalis Ni/Zeolit (dalam bentuk serbuk) dengan variasi jumlah yaitu 5 gram, 10 gram, dan 15 gram ditempatkan dalam kolom reaktor kemudian dipanaskan hingga temperatur 400 °C. Selanjutnya gas hidrogen dengan variasi laju alir 20, 40, 60 mL/min dialirkan melalui 10 gram senyawa umpan sehingga melewati katalis. Produk yang diperoleh dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Untuk penentuan umur katalis, proses hidrogenasi katalitik metil oleat dilakukan selama 1 jam pada temperatur 400°C dengan jumlah katalis Ni/Zeolit 10 gram dengan variasi laju alir H₂ 20, 40, 60 mL/min. Proses tersebut diulang sebanyak 2 kali tanpa mengganti katalis. Produk yang diperoleh dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Hasil dan Pembahasan

Rasio Si/Al

Tabel 1. Kandungan Si dan Al serta rasio Si/Al katalis

Nama Sampel	Si(%)	Al(%)	Si/Al
NZ	33.96	5.34	6.36
NZSi	38.01	3.78	10.06
NZSiA	38.94	3.67	10.61
Ni/NZSiA	37.16	3.8	9.78

Dari tabel 1. terlihat bahwa terjadi perubahan kandungan Si, kandungan Al, serta rasio Si/Al dalam masing-masing sampel. Setelah zeolit alam direfluks dengan HCl dan dilanjutkan dengan natrium silikat, rasio Si/Al menjadi meningkat. HCl bereaksi dengan alumina dalam zeolit sehingga menyebabkan terekstraknya Al dari zeolit. Hal ini mengakibatkan turunnya kandungan Al dalam zeolit sehingga rasio Si/Al naik.

Meningkatnya rasio Si/Al dari sampel NZSi tidak hanya diakibatkan oleh turunnya kandungan Al tetapi juga akibat naiknya kandungan Si dalam zeolit. Penambahan natrium silikat pada zeolit akan menyebabkan terjadinya penyisipan Si dalam kerangka zeolit. Si akan menempati ruang yang ditinggalkan oleh Al atau dapat

dikatakan bahwa Si mensubstitusi Al sehingga kandungan Si dalam sampel zeolit meningkat.

Dari tabel 1 terlihat bahwa terjadi sedikit kenaikan rasio Si/Al pada NZSiA bila dibandingkan dengan NZSi. Hal ini menunjukkan bahwa terjadi dealuminasi pada zeolit yang telah direndam dengan larutan NH_4Cl .

Kandungan logam

Tabel 2. Kandungan logam dalam katalis

Nama Sampel	Ca(%)	Fe(%)	Ni(%)
NZ	1.42	2.11	-
NZSi	0.89	1.89	-
NZSiA	0.63	1.79	-
Ni/NZSiA	0.77	1.87	1.06

Dari tabel 2. terlihat bahwa perlakuan modifikasi menyebabkan terjadinya perubahan kandungan logam pada masing-masing katalis.

Perendaman zeolit dalam larutan HCl akan menyebabkan terjadinya pertukaran ion antara kation-kation dari zeolit dengan proton dari HCl. Hal ini menyebabkan kation-kation dari zeolit berkurang.

Perendaman zeolit ke dalam larutan NH_4Cl ternyata menyebabkan kandungan logam dalam zeolit khususnya Ca dan Fe menjadi berkurang. Berkurangnya kandungan logam ini terjadi karena adanya pertukaran kation antara kation-kation dari zeolit dengan ion amonium dari NH_4Cl .

Tabel 2 menunjukkan bahwa nikel dapat diimpregnasikan pada pengemban zeolit melalui senyawa prekursor $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Jumlah nikel yang terimpregnasi adalah 1,06%. Jumlah ini lebih kecil dari jumlah logam nikel yang diimpregnasikan pada zeolit yaitu 2%.

Keasaman

Tabel 3. Hasil pengukuran keasaman

Nama sampel	Keasaman
NZ	0.000101
NZSi	0.0002164
NZSiA	0.0002512
Ni/NZSiA	0.0002391

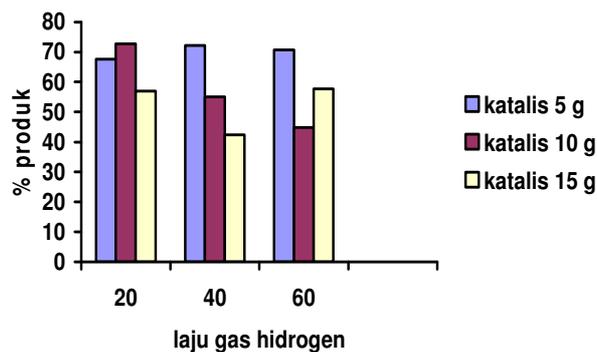
Keasaman permukaan padatan katalis yang ditentukan dalam penelitian ini adalah keasaman totalnya yang meliputi asam Lewis dan asam Bronsted. Jumlah keasaman situs asam total diwakili oleh jumlah basa yang teradsorpsi secara keseluruhan.

Perendaman zeolit dengan HCl menyebabkan turunnya jumlah Al dalam zeolit. Al sendiri merupakan situs asam Lewis, sehingga penurunan jumlah Al dalam zeolit juga berarti jumlah situs asam Lewis berkurang. Namun turunnya Jumlah situs Lewis tidak berarti keasamannya turun karena hal ini diimbangi dengan meningkatnya kekuatan asam dari situs Lewis tersebut.

Ketika zeolit direndam dalam larutan HCl maka akan terjadi pertukaran ion antara ion H^+ dari larutan HCl dengan kation-kation bebas pada zeolit sehingga situs Bronsted akan terbentuk.

Apabila zeolit direndam dengan larutan NH_4Cl maka situs Bronsted akan terbentuk. Adanya larutan NH_4Cl akan menyebabkan terjadinya pertukaran ion di mana kation-kation dalam zeolit diganti oleh ion amonium dari larutan NH_4Cl . Selanjutnya pada saat kalsinasi, ion amonium akan terurai menjadi ion H^+ dan gas H_2 . Gas NH_3 akan lepas sedangkan ion H^+ tetap berada dalam zeolit. Adanya pembentukan situs Bronsted pada zeolit setelah direndam dengan larutan NH_4Cl akan menyebabkan keasaman zeolit meningkat.

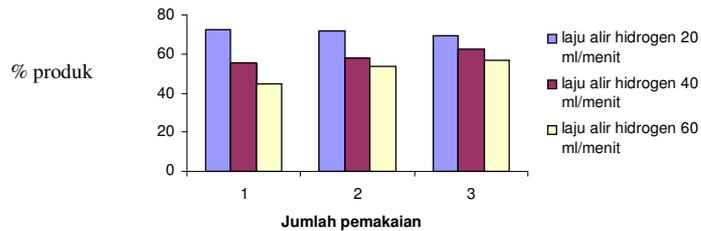
Hidrogenasi metil oleat



Gambar 1. Hubungan laju gas hidrogen terhadap jumlah produk

Dari gambar 1 terlihat bahwa pada jumlah katalis 5 gram terjadi peningkatan jumlah produk pada laju hidrogen 40 ml/menit bila dibanding pada laju 20 ml/menit namun sedikit turun pada laju 60 ml/menit. Pada jumlah katalis 10 g jumlah produk mengalami penurunan dengan meningkatnya laju alir gas hidrogen. Sedangkan pada

jumlah katalis 15 g jumlah produk paling banyak diperoleh pada laju alir 60 ml/menit. Hal ini terjadi karena semakin besar laju alir gas hidrogen berarti juga semakin banyak gas hidrogen yang terlibat dalam reaksi namun laju alir yang semakin besar juga berarti bahwa waktu kontak antara katalis dan reaktan semakin kecil.



Gambar 2. Hubungan jumlah pemakaian katalis terhadap % produk

Dari gambar 2 terlihat bahwa pada laju alir gas H₂ 20 ml/menit aktivitas katalis akan turun setelah digunakan pada pemakaian kedua dan ketiga. Hal ini disebabkan karena adanya kokas yang menutup situs aktif katalis. Namun pada laju alir gas H₂ 40 ml/menit dan 60 ml/menit ternyata aktivitas katalis sedikit meningkat. Hal ini disebabkan karena adanya jumlah gas hidrogen yang cukup untuk membuat kokas (karbon) bereaksi membentuk hidrokarbon sehingga permukaan katalis menjadi aktif kembali.

Kesimpulan

Dealuminasi zeolit dengan HCL, NH₄Cl, dan Natrium silikat menyebabkan peningkatan keasaman katalis, peningkatan rasio Si/Al, turunnya kandungan kation Ca dan Fe. Semakin besar laju alir gas hidrogen berarti juga semakin banyak gas hidrogen yang terlibat dalam reaksi namun laju alir yang semakin besar juga berarti bahwa waktu kontak antara katalis dan reaktan semakin kecil. Katalis yang digunakan berulang kali akan mengalami deaktivasi namun adanya jumlah hidrogen yang cukup dapat membuat katalis kembali aktif.

Daftar Pustaka

- Anderson, J.R. and M. Boudart, 1981, *Catalysis Science and Technology*, First Edition, Springer Verlag, Berlin.
- Allinger, 1976, *Organic Chemistry*, 2nd ed, worth publishers inc, New York
- Amiruddin, 2003, *Preparasi dan karakterisasi katalis logam Ni, Mo, Co dan modifikasinya menggunakan pengemban γ -alumina untuk hidrorengkah fraksi aspalten dari aspal buton*. Tesis, UGM, Yogyakarta.

- Augustine, R.L., 1996, *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Bell, A.T., 1987, *Support and Metal Support Interaction in Catalyst Design*, John Wiley & Sons, New York.
- Boudart, M., Bell A.T., 1987, *Catalyst Design*, Edisi I, A Wiley-Interscience Publication, New York.
- Bond, G.C., 1968, *Principles of Catalysts*, 2ed, W.Heffer and Sons Ltd., London.
- Campbell, I.A., 1988, *Catalysts and Surfaces*, Chapman and Hall Ltd., London.
- Cheetam, Day,A., *Solid state Compound*, Oxford university press.
- Kuznetsov, J.Catal.218 (2003)
- Rodiansono, 2005, *Aktivitas katalis Ni-Mo/zeolit dan Ni-Mo zeolit-Nb₂O₅ untuk reaksi hidrorengkah sampah plastik polipropilena menjadi fraksi bensin*. Tesis, UGM, Yogyakarta.
- Satterfield, C.N., 1980, *Heterogenous Catalysis in Practices*, New York: McGraw-Hill Book Co.
- Setyawan P.H.D., 2002, *Preparasi Katalis Cr/Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam*, Jurnal Ilmu Dasar, Universitas Jember, Volume 3 No.1, Januari 2002.
- Setyawan P.H.D., 2002, *Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis*, Jurnal Ilmu Dasar, Universitas Jember, Volume 3 No.2, Juli 2002.
- Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, M., and Matsukata, M., 1996, *Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of Paraffin*, Journal of The Japan Petroleum Institute, Volume 39