

Kinerja Katalis Zeolit Sintetik ZSM-5 – Al₂O₃ dalam Reaksi Perengkahan Minyak Sawit Menjadi Hidrokarbon Fraksi Gasoline

Setiadi dan Benny A. W.

Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia
Kampus UI Depok, Depok 16424. Telp. 021-77880401
E-mail: setiadi@che.ui.edu

ABSTRAK

Kebutuhan akan bahan bakar yang terus meningkat dan tidak diimbangi dengan produksi menyebabkan sumber bahan bakar dari minyak bumi akan segera habis. Oleh karena itu, minyak sawit sebagai sumber yang terbarukan dipilih untuk menghasilkan bahan bakar khususnya bensin. Proses perengkahan katalitik dengan menggunakan katalis ZSM-5/Alumina digunakan dalam penelitian ini. Reaksi dilangsungkan pada sebuah fixed bed reactor sederhana dengan tekanan 1,5 atm selama setengah jam serta WHSV 1,8 h⁻¹ dan 2,4 h⁻¹. Produk hasil reaksi kemudian dianalisa dengan menggunakan GC-FID, untuk menentukan fraksi bensin yang didapat, dan FT-IR, untuk mengetahui jenis ikatan dalam sampel. Umpan yang digunakan adalah umpan minyak sawit murni, minyak yang telah dioksidasi, POME (Palm Oil Methyl Esther), dan minyak dengan ditambah metanol. Variabel penelitian adalah temperatur (350 – 500 °C), komposisi katalis (5 – 20 %), dan jenis umpan. Hasil yang didapat setelah reaksi dilakukan menunjukkan bahwa komposisi katalis 5% pada temperatur reaksi 400 °C dengan menggunakan umpan POME menghasilkan bensin yang paling tinggi yaitu sebesar 63,1%.

Kata kunci: ZSM-5 – Al₂O₃, minyak sawit, reaksi perengkahan, fraksi gasoline

ABSTRACT

CATALIST PERFORMANCE OF SYNTETIC ZEOLITE ZSM-5 – Al₂O₃ IN CRACKING REACTION OF PALM OIL TO BECOME GASOLINE FRACTION OF HYDROCARBON. *The requirement of fuel increases without balancing with its production causing the oil resources from fuel will immediately finished. Therefore, palm oil as renewable energy resources is selected for fuel production especially gasoline. Catalitic cracking process by using ZSM-5/Alumina catalys is selected in this research. The reaction was conducted in a simple fixed bed reactor with the pressure of 1.5 atm during half hour and WHSV 1,8 h⁻¹ dan 2,4 h⁻¹. The reaction result product then analyzed by using GC-FID for identify the gasoline fraction obtained, and FT-IR for identify the bonding kind of the samples. The baits used were pure palm oil, oxydized oil, POME (Palm Oil Methyl Esther), and oil with methanol. The parameters of the research were temperature (350 – 500 °C), catalist composition (5 – 20 %), and kinds of baits. The results showed that the composition of catalist 5% at reaction temperature of 400 °C with the bait of POME resulting the highest gasoline yield of 63,1%.*

Keywords: ZSM-5 – Al₂O₃, palm oil, cracking reaction, Gasoline fraction

PENDAHULUAN

Konsumsi bahan bakar minyak (BBM) mengalami peningkatan dari tahun ke tahun. Di sisi lain, produksi minyak bumi menunjukkan tren yang cenderung menurun. Di Indonesia sendiri, konsumsi BBM pada tahun 2004 mencapai 61,7 juta

kilo liter dengan kemampuan produksi 44,8 juta kilo liter [1]. Ini mengakibatkan Indonesia membuang devisa mencapai 15 triliun rupiah setiap tahunnya. Oleh karena itu, sumber lain untuk dapat menghasilkan hidrokarbon setara fraksi bensin sangat diperlukan.

Katikaneni dan Subash Bhatia telah melakukan penelitian yang memberikan hasil bahwa minyak berbasis tumbuh-tumbuhan dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan bahan bakar [2-3]. Oleh karena itu penggunaan minyak sawit sebagai salah satu sumber bahan baku pembuatan hidrokarbon fraksi bensin sangat mungkin untuk dilakukan. Pemilihan minyak sawit ini sendiri dikarenakan Indonesia diperkirakan akan menjadi produsen minyak sawit terbesar di dunia [4]. Selain itu, hasil pembakaran bahan bakar berbasis minyak sawit juga lebih ramah lingkungan dan tidak menimbulkan polusi yang berlebihan. Proses yang dapat diadopsi untuk pembuatan hidrokarbon setaraf fraksi bensin ini adalah proses perengkahan katalitik (*catalytic cracking*). Proses perengkahan katalitik ini telah digunakan oleh para peneliti lain untuk penelitian serupa. Reaksi perengkahan katalitik adalah suatu reaksi dimana terjadi pemutusan suatu molekul hidrokarbon yang besar menjadi molekul hidrokarbon yang lebih kecil dengan menggunakan katalis. Perengkahan ini dilakukan pada temperatur yang relatif lebih rendah jika dibandingkan dengan reaksi *thermal cracking* [5]. Katalis yang telah digunakan untuk melangsungkan reaksi ini adalah katalis sintetik H-ZSM-5 murni yang menghasilkan yield sebesar 49,3% [6].

Reaksi perengkahan ini biasanya dilakukan pada suhu yang tinggi, yaitu antara 300–500°C. Pada suhu yang lebih rendah, katalis asam yang digunakan belum aktif, namun pada suhu yang lebih tinggi, katalis juga sudah tidak aktif. Suhu yang tinggi menyebabkan reaksi yang terjadi adalah perengkahan termal. Oleh sebab itu, pada penelitian ini digunakan temperatur reaksi sebesar 350–500°C, sehingga umpan minyak sawit sudah berada dalam fasa uapnya.

Optimasi hasil perengkahan dapat dilakukan dengan memodifikasi katalis yang digunakan. Katikaneni telah melaporkan bahwa penggunaan katalis hibrida (*hybrid catalyst*) akan menghasilkan

produk dengan yield yang lebih tinggi [7]. Katalis H-ZSM-5 murni akan menghasilkan produk gas yang besar karena keasamannya yang sangat tinggi. Hal ini disebabkan karena katalis ini mengandung asam Bronsted yang tinggi [8]. Maka dari itu, pada penelitian ini akan digunakan katalis hibrida H-ZSM-5/Alumina agar yield yang dihasilkan meningkat. Katalis Alumina berperan sebagai katalis perengkah utama karena katalis ini memiliki luas permukaan yang tinggi dan juga katalis ini merupakan katalis asam. Katalis untuk melakukan reaksi perengkahan haruslah katalis asam. Sedangkan katalis H-ZSM-5 digunakan untuk menambah keasaman dan menghasilkan yield hidrokarbon fraksi bensin yang lebih tinggi.

Kereaktifan minyak sawit terdapat pada gugus karbonil dan ikatan rangkapnya. Minyak ini akan mengalami reaksi polimerisasi pada ikatan rangkap dan reaksi polikondensasi pada gugus karbonil jika dilakukan pemanasan pada suhu tinggi. Maka pada penelitian ini, minyak sawit terlebih dahulu dipreparasi dengan dilakukan reaksi oksidasi, transesterifikasi, dan penambahan metanol sehingga kerja katalis untuk merengkah molekul minyak menjadi lebih baik. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui temperatur, komposisi katalis, dan jenis umpan yang optimum untuk mendapatkan hidrokarbon setaraf fraksi bensin.

BAHAN DAN METODE

Preparasi Katalis

Katalis hibrida H-ZSM-5/Alumina adalah suatu kombinasi komponen katalis yang kinerja katalitiknya saling mendukung, dimana keduanya hanya dicampur secara fisik saja. Komposisi H-ZSM-5 dalam katalis ini dibuat bervariasi dengan persentase beratnya dalam katalis sebesar 5%, 10%, 15%, dan 20%. H-ZSM-5 dan Alumina ditimbang dengan berat tertentu, sesuai dengan komposisi yang akan diuji. Masing-masing katalis tersebut ditimbang

agar memiliki total berat 3 gram. Maka untuk membuat katalis dengan komposisi ZSM-5/Alumina sebesar 5%, dilakukan penimbangan terhadap Alumina sebesar 2,85 gram dan katalis H-ZSM-5 sebesar 0,15 gram. Begitu selanjutnya untuk komposisi katalis H-ZSM-5/Al₂O₃ 10%, 15%, dan 20%. Setelah masing-masing katalis ditimbang sesuai dengan beratnya masing-masing, maka keduanya dicampur menggunakan cawan petri, dan kemudian diaduk-aduk sampai merata. Untuk selanjutnya penulisan katalis H-ZSM-5/Alumina akan disingkat menjadi Z/A.

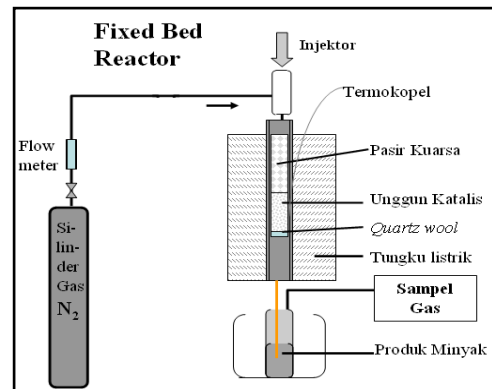
Persiapan Umpam Minyak Sawit

Transesterifikasi. Proses transesterifikasi dilakukan untuk mendapatkan metil ester POME (*Palm Oil Methyl Esther*). Tujuan dari reaksi transesterifikasi ini adalah untuk memisahkan metil ester dari gliserin yang terdapat di dalam minyak berbahan dasar kelapa sawit (*palm oil*). Proses ini merupakan proses penggantian gugus alkoksi dari ester dengan alkohol lain, dalam hal ini adalah metanol. Perbandingan mol metanol dan mol minyak yang digunakan adalah 6:1. Katalis basa NaOH sebesar 0,8 % berat minyak digunakan untuk mempercepat reaksi. NaOH dicampur terlebih dahulu dengan metanol sebelum ditambahkan ke dalam minyak. Suhu reaksi pembuatan POME ini adalah 65 °C dan dilakukan selama 1 jam. Produk POME dan gliserin yang terbentuk kemudian dipisahkan.

Penambahan Metanol.

Penambahan metanol ini dilakukan untuk menyingkat jalur reaksi perengkahan. Metanol ditambahkan pada umpam dengan rasio mol metanol : mol minyak sebesar 5 : 1. Metanol langsung ditambahkan ke dalam reaktor setelah umpam minyak kelapa sawit diinjeksikan ke reaktor.

Reaksi Perengkahan Katalitik



Gambar 1. Fixed bed reactor

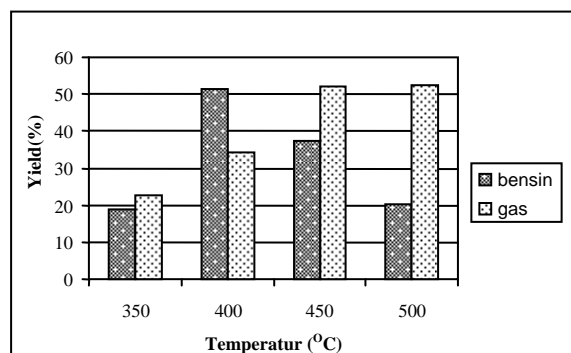
Minyak sawit yang digunakan adalah minyak goreng dengan merek Sania. Reaksi perengkahan dilakukan pada temperatur 350 – 500 °C dengan tekanan 1,5 atm dan WHSV 1,8 h⁻¹ untuk umpam POME dan 2,4 h⁻¹ untuk umpam minyak yang ditambah metanol. Katalis hibrida sebesar 3 gram disangga dengan menggunakan *quartz wool* pada dasar reaktor berbahan *stainless steel* SS-316 yang tahan terhadap bahan kimia dengan panjang 30 cm dan diameter dalam 1,9 cm. Gas nitrogen dengan laju alir 10 ml/min dialirkan ke dalam reaktor untuk mengeluarkan umpam yang telah dimasukkan ke reaktor dengan menggunakan *syringe*. Produk hasil reaksi ditampung dan didinginkan pada temperatur ruang sebab temperatur penampungan yang lebih rendah akan mengakibatkan memadatnya produk hasil reaksi.

Analisa Produk

Produk hasil reaksi kemudian dianalisa menggunakan kromatografi gas (Shimadzu 9A dengan kromatogram Shimadzu RC-26A) yang dilengkapi detektor FID dengan kolom yang digunakan adalah SE-30 dengan panjang 3 m. Temperatur kolom diprogram dari 40-130 °C dengan laju pemanasan 8 °C/min. Kromatogram yang dihasilkan kemudian dibandingkan dengan kromatogram dari bensin komersial untuk mengetahui fraksi bensin yang didapat. Selain itu juga digunakan FT-IR untuk mengetahui jenis ikatan yang terdapat di dalam produk.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh Temperatur

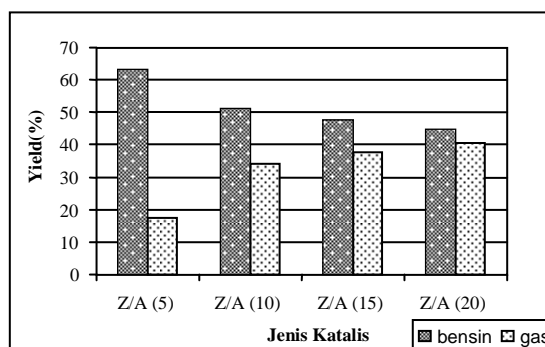


Gambar 2. Pengaruh temperatur terhadap yield hidrokarbon setaraf fraksi bensin

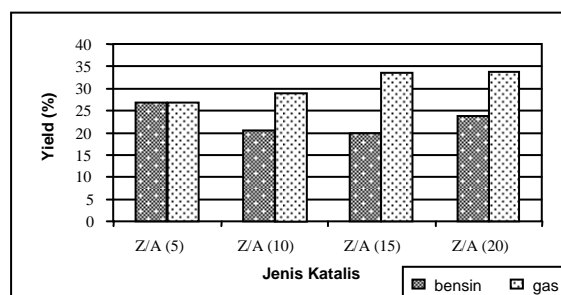
Pada reaksi peregrakan, temperatur reaksi memiliki pengaruh yang cukup signifikan. Temperatur 350°C menghasilkan yield bensin sebesar 18,9% dan temperatur optimum dicapai pada 400°C yang menghasilkan yield sebesar 51,3%. Yield bensin menunjukkan jumlah hidrokarbon setaraf fraksi bensin dalam produk hasil reaksi. Temperatur yang lebih tinggi menghasilkan yield yang lebih kecil karena produk cair yang terbentuk lebih sedikit, dan menghasilkan produk gas yang lebih besar.

Reaksi perengkahan merupakan reaksi endotermis, sehingga jika temperatur yang digunakan terus dinaikkan, maka reaksi perengkahan akan terus terjadi. Hal ini mengakibatkan molekul yang terengkah menjadi sangat kecil, dan sangat memungkinkan produk yang didapatkan adalah produk gas. Pada temperatur tinggi, kinetika reaksi juga akan meningkat karena kinetika molekul juga tinggi. Difusi molekul dengan katalis juga akan meningkat pada temperatur yang tinggi. Namun, pada temperatur tinggi, kokas juga akan lebih cepat terbentuk. Kokas yang menutupi inti aktif katalis, akan mengakibatkan penurunan kereaktifan katalis, sehingga fungsi katalis tidak optimum. Maka dari itu temperatur reaksi optimum yang didapatkan dalam penelitian ini sebesar 400 °C, sebanding dengan penelitian yang telah dilakukan oleh Katikaneni [9].

Pengaruh Penambahan H-ZSM-5



Gambar 3. Pengaruh penambahan H-ZSM-5 terhadap yield hidrokarbon setaraf fraksi bensin pada umpan POME



Gambar 4. Pengaruh penambahan H-ZSM-5 terhadap yield hidrokarbon setaraf fraksi bensin pada umpan minyak + metanol

Penambahan H-ZSM-5 pada komposisi katalis akan menyebabkan berkurangnya yield hidrokarbon fraksi bensin. Penambahan 5% katalis H-ZSM-5 pada Alumina menghasilkan yield bensin dari umpan POME yang paling tinggi yaitu sebesar 63,1% dan yield akan terus mengalami penurunan seiring dengan penambahan H-ZSM-5. Begitu pula dengan umpan minyak yang ditambah dengan metanol, komposisi katalis H-ZSM-5/Alumina 5% juga menghasilkan yield yang paling besar yaitu 26,8%. Untuk umpan POME, penambahan katalis H-ZSM-5 sebesar 5% menyebabkan penurunan yield yang sangat signifikan, sedangkan untuk umpan minyak + metanol, penambahan 5 % H-ZSM-5 tidak menurunkan yield dengan sangat signifikan.

Katalis sintetik H-ZSM-5 mengandung sisi asam Bronsted yang besar sehingga keasamannya tinggi. Meningkatnya keasaman dalam katalis ini menyebabkan kemampuan katalis untuk merengkah molekul minyak menjadi semakin tinggi. Katalis dengan keasaman yang tinggi lebih banyak menghasilkan produk gas. Grafik dalam Gambar 3 dan Gambar 4 juga membuktikan bahwa yield produk gas yang dihasilkan akan meningkat seiring dengan meningkatnya komposisi katalis H-ZSM-5.

Penambahan H-ZSM-5 berarti juga mengurangi jumlah dari Alumina. Berkurangnya Alumina ini menyebabkan pengurangan yang signifikan terhadap luas permukaan katalis. Dengan berkurangnya luas permukaan katalis maka inti aktif yang terdapat dalam katalis juga berkurang sehingga umpan yang terengkah oleh katalis Alumina, yang keasamannya di bawah H-ZSM-5, juga menjadi lebih sedikit.

Pengaruh Umpan

Dari Gambar 3 dan Gambar 4 dapat disimpulkan bahwa umpan POME menghasilkan produk hidrokarbon setaraf fraksi bensin yang lebih tinggi daripada umpan minyak + metanol. Umpan POME memiliki rantai molekul yang lebih pendek, yaitu sekitar $\frac{1}{3}$ dari umpan minyak sawit murni. Oleh sebab itu, kerja katalis akan menjadi lebih ringan jika dibandingkan dengan umpan minyak. Hal ini menyebabkan umur katalis juga akan bertambah lama. Namun penambahan metanol yang langsung dilakukan di dalam reaktor ini lebih mempermudah jalur reaksi karena tidak perlu melakukan reaksi transesterifikasi secara terpisah. Maka dengan perbedaan yield sekitar 35%, penyingkatan jalur reaksi ini dapat dijadikan pertimbangan untuk memilih metode ini. Yield dari umpan minyak yang

lebih sedikit disebabkan karena metanol tidak berperan secara optimal sebagai sumber alkil yang baik. Tidak adanya katalis NaOH juga dapat menyebabkan terjadinya hal ini.

Sedangkan untuk umpan minyak yang telah dioksidasi, didapatkan produk yang sangat kental dan berwarna hitam. Kemungkinan yang menyebabkan terjadinya hal ini adalah karena ikatan rangkap pada asam lemak yang terkandung dalam minyak sawit sedikit. Kandungan asam lemak yang terbanyak dalam minyak sawit adalah asam palmitat, asam stearat, serta asam linoleat dimana kandungan ikatan rangkapnya sedikit, sehingga oksigen menyerang gugus ester dari minyak yang adalah gugus polar. Pada suhu reaksi yang tinggi, ester dengan hidrogen alfa dapat bereaksi kondensasi diri. Produk intermediet yang dihasilkan adalah suatu ion enolat yang diikuti dengan eliminasi ROH. Jadi keseluruhannya merupakan reaksi substitusi nukleofilik. Kondensasi ini mirip dengan kondensasi aldol, namun kondensasi ester merupakan reaksi substitusi, sedangkan kondensasi aldol adalah reaksi adisi [10].

Kemungkinan lain yang menyebabkan hal ini terjadi ialah bahwa terjadi pembentukan gugus baru. Produk hasil reaksi mungkin adalah asam lemak dengan rantai yang lebih pendek (telah terjadi reaksi perengkahan), namun karena memiliki gugus yang asam yang baru, maka properti yang dimiliki juga berubah. Salah satu sifat yang berubah tersebut adalah titik beku yang tinggi, sehingga pada suhu ruang produk hasil reaksi memiliki fasa padat (seperti pada asam miristat, asam azealat, dll).

Analisa FT-IR

Tabel 1. Absorbansi berbagai ikatan pada POME dan produk hasil reaksi perengkahan

Jenis ikatan	Bilangan Gelombang (cm ⁻¹)	Absorbansi		
		POME	Produk	Bensin
C-H pada CH ₃	2843-2863	0,25	0,74	0,55
C=O pada ester	1735-1750	1,0	0,52	-
RCH ₃	1450-1475	0,12	0,38	0,4
RC(CH ₃) ₃	1235-1255	0,07	0,26	-
RCH (CH ₃) ₂	~1170	0.114	0,3	-

Perbedaan absorbansi antara POME dan produk setelah reaksi perengkahan menunjukkan bahwa POME yang digunakan sebagai umpan reaksi perengkahan telah mengalami perubahan. Gugus ester yang terdapat dalam POME telah mengalami pemutusan, yang ditandai dengan berkurangnya absorbansi pada gugus ester tersebut. Terjadinya reaksi perengkahan juga ditandai dengan meningkatnya absorbansi pada ikatan RC(CH₃)₃ dan RCH(CH₃)₂. Dengan semakin banyaknya rantai karbon yang putus, maka jumlah ikatan C(CH₃)₃ dan CH(CH₃)₂ akan semakin banyak dan ditandai dengan naiknya absorbansi.

KESIMPULAN

1. Konversi katalitik minyak sawit dengan menggunakan katalis H-ZSM-5/Alumina telah berhasil menghasilkan produk senyawa hidrokarbon setaraf bensin.
2. Pada hasil uji aktivitas katalis diperoleh temperatur optimum untuk reaksi perengkahan katalitik minyak kelapa sawit adalah 400 °C.
3. Katalis yang optimum adalah Z/A 5 %, dimana yield yang diperoleh untuk umpan POME adalah 63,1 % dan umpan minyak metanol adalah 26,8 %.
4. Jenis umpan yang menghasilkan yield bensin yang tinggi adalah POME (*Palm Oil Methyl Ester*). Penambahan metanol secara langsung ke dalam reaktor terbukti tetap dapat

menghasilkan hidrokarbon setaraf fraksi bensin, sehingga jalur reaksi ini juga dapat dipertimbangkan sebagai alternatif pembuatan hidrokarbon setaraf fraksi bensin.

DAFTAR PUSTAKA

1. Andi, N. A. S. 2006. *Mengenal Lebih Dekat Biodiesel Jarak Pagar*. PT. Agromedia Pustaka, Depok.
2. Katikaneni, S. P. R., Adjaya, J. D., Bakhshi N. N. 1995. *Performance of Aluminophosphate Molecular Sieve Catalysts for Production of Hydrocarbons from Wood-Derived and Vegetable Oils*. Energy Fuels. 9: 1065-1078.
3. Bhatia, S., Noor A.M., Zabidi and Twaiq F. 1999. *Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbon Performance of Various Zeolit Catalyst*. Industrial and Engineering Chemical Research. 38: 3230-3237.
4. Syarief, E. 2004. *Melawan Ketergantungan pada Minyak Bumi*. Insist Press, Yogyakarta.
5. Yuriagada, Prasad S, Hu Y. L., Bakhshi N. N. 1986. *Effect of Hydrothermal Treatment of HZSM-5 Catalyst on Its Performance for Conversion of Canola and Mustard Oils to Hydrocarbons*. Ind. and Eng. Che. Production Research. 25: 251-257.

6. Setiadi. 2005. *Oksidatif Dehidrogenasi Etana menjadi Etilen Menggunakan B₂O₃ : Pengaruh Kandungan Boron Oksida*. Prosiding Simposium dan Kongres Masyarakat Katalis Indonesia. Jakarta.
7. Katikaneni, S. P. R., Adjaye, J. D., Bakhshi N. R. 1995. *Studies on the Catalytic Conversion of Canola Oil to Hydrocarbons: Influence of Hybrid Catalyst and Steam*. Energy Fuels. 9: 599-609.
8. Katikaneni, S. P. R., Adjaye, J. D., Idem, R. O., Bakhshi N. R. 1996. *Catalytic Conversion of Canola Oil over Potassium-Impregnated HZSM-5 Catalysts: C₂-C₄ Olefin Production and Model Reaction Studies*. Industrial and Engineering Chemical Research. 35: 3332-3346.
9. Katikaneni, S. P. R., Idem O. R., Narendra N. B. 1997. *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical: Roles of Catalyst Acidity, Basicity and Shape Selectivity on Product Distribution*. Fuel Processing Technology. Elsevier. 51: 101-125.
10. Fessenden, R. J. and Joan S. F. 1981. *Organic Chemistry*. USA: Wadsworth Asian Student Edition.