

PENGEMBANGAN KATALIS BERBASIS NiMo ALUMINA UNTUK REAKSI HIDRODEOKSIGENASI MINYAK NABATI MENJADI BIOAVTUR

Development of NiMo Alumina Based Catalyst To Make Bioavtur From Plant Oil Through Hydrodeoxygenation Reaction

Bralin Dwiratna¹⁾ dan Soebagjo²⁾

¹⁾Pusat Teknologi Sumberdaya Energi (PTPSE)
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT)
Gedung 625 Kawasan PUSPIPTEK Serpong - Tangerang Selatan 15314
²⁾Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10 Bandung 40132
Email: bralin_waltzinx@yahoo.com

Diterima: 17 Juli 2015; Diperiksa: 31 Juli 2015; Revisi: 12 Agustus 2015; Disetujui: 25 Agustus 2015

Abstract

Catalysts NiMoP/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ have been successfully synthesized by impregnation method. The catalyst was developed to process of vegetable oil hydrodeoxygenation (HDO). The effect of the addition of boron and phosphorus on the activity and selectivity was studied in this research. In addition, the determination of appropriate operating conditions were also studied in order to obtain products with good conversion and selectivity. The research was conducted on the preparation of the hydrodeoxygenation catalyst, test the activity and selectivity of hydrodeoxygenation catalysts, and catalysts characterization using BET, XRD and AAS. To determine the performance of the catalyst, the hydrodeoxygenation catalysts were tested their activity and selectivity which took place in a batch reactor at a pressure of 20-60 bar and a temperature of 320-360 °C. The composition of products were analyzed by using a Gas Chromatography. From the implementation of HDO reaction of vegetable oil with NiMoP(0.6%)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(1.7%) catalyst, the value of conversion obtained was 81.45% at 60 bar operating pressure conditions and temperature 360°C.

Keywords: vegetable oil, hidroleksigenasi, catalyst Nimo - yalumina

Abstrak

Katalis NiMoP/ γ -Al₂O₃-B₂O₃ telah berhasil disintesis dengan metode impregnasi. Katalis ini dikembangkan untuk proses hidroleksigenasi minyak nabati. Pengaruh penambahan boron dan fosfor terhadap aktivitas dan selektifitas dipelajari dalam penelitian ini. Selain itu, penentuan kondisi operasi yang tepat juga dipelajari agar diperoleh produk dengan konversi dan selektifitas yang baik. Penelitian yang dilakukan meliputi pembuatan katalis hidroleksigenasi, uji aktivitas dan selektifitas katalis hidroleksigenasi, dan karakterisasi katalis dengan menggunakan BET, XRD, dan AAS. Untuk mengetahui kinerja katalis, maka dilakukan uji aktivitas dan selektifitas katalis hidroleksigenasi yang dilangsungkan di dalam reaktor batch pada tekanan sebesar 20-60 bar dan temperatur 320-360°C. Produk kemudian dianalisis komposisinya dengan menggunakan Gas Chromatography. Dari hasil pengujian penyelenggaraan reaksi HDO minyak nabati dengan katalis NiMoP(0,6%)/ γ -Al₂O₃-B₂O₃(1,7%) diperoleh nilai konversi 81,45% pada kondisi tekanan operasi 60 bar dan temperatur 360°C.

Kata kunci: minyak nabati, hidroleksigenasi, katalis NiMo-yalumina

1. Pendahuluan

Meningkatnya kebutuhan energi dan di sisi lain jumlah energi yang bersumber dari fosil semakin mengalami penurunan, maka perlu dilakukan upaya diversifikasi energi, yaitu upaya pemanfaatan energi alternatif. Diversifikasi energi didasarkan pada Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006 tentang kebijakan energi nasional yang berprinsip pada kebijakan harga, diversifikasi, dan konversi energi. Aplikasi dari diversifikasi energi adalah dengan penggunaan biomassa sebagai

sumber energi alternatif. Penggunaan bahan bakar nabati (*biofuel*) sebagai sumber energi alternatif memiliki keuntungan karena lebih ramah lingkungan dan dapat diperbaharui (De Lucia, 2011). Sumber *biofuel* bisa berasal dari minyak kelapa, minyak kelapa sawit, minyak jarak pagar, kedelai, bunga matahari, canola dan lain-lain (A. Azapagic et al., 2011)

Teknologi pembuatan BBN yang banyak diterapkan hingga saat ini adalah dengan proses transesterifikasi minyak tumbuhan (trigliserida)

dengan alkohol (umumnya digunakan metanol) dengan bantuan katalis basa homogen, misalnya NaOH dan KOH. Reaksi transesterifikasi biasa dilangsungkan pada suhu di sekitar titik didih alkohol (60°-70°) dan tekanan atmosfer (Gerpen, 2010). Selain teknologi transesterifikasi, teknologi lain yang baru-baru ini mulai dikembangkan adalah hidroleoksidasi (HDO). Produk dari teknologi HDO dinilai bebas oksigen (O₂) dan berstruktur hidrokarbon parafin (Furimsky, 2000). Kualitas bahan bakar yang dihasilkan dari teknologi HDO setara minyak bumi, sehingga dapat langsung digunakan pada mesin tanpa harus dicampur dengan bahan bakar fosil (Knothe, 2010). Selain itu BBN dari HDO bebas dari senyawa aromatik, sulfur, dan oksigen, sehingga tidak menimbulkan masalah pada mesin (Knothe, 2010). Keunggulan lainnya adalah BBN dari HDO merupakan sumber energi yang dapat diperbarui dan lebih ramah terhadap lingkungan, sehingga dapat mengurangi emisi karbondioksida, karbonmonoksida, nitrogen oksida, dan hidrokarbon (Helwani, 2009).

Beberapa keunggulan produk BBN dari teknologi HDO di atas menjadikan bahan bakar berbasis nabati menarik untuk dikembangkan, mengingat semakin mahalnya bahan bakar fosil. Saat ini, ketika basis sistem energi dituntut untuk berganti dari fosil menjadi energi yang terbarukan, maka pemilihan teknologi yang tepat adalah hal yang penting.

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia (TRK) dan Katalisis, ITB bekerjasama dengan PT. Pertamina telah melakukan penelitian mengenai katalis HDO minyak nabati. Katalis yang dikembangkan adalah katalis NiMo/ γ -Al₂O₃. Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ yang telah dihasilkan Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis, ITB masih memiliki aktivitas dan selektivitas yang lebih rendah, serta mudah terdeaktivasi jika dibandingkan katalis komersial. Oleh karena itu, dalam penelitian ini akan dilakukan modifikasi terhadap katalis NiMo / γ -Al₂O₃ agar memiliki kinerja setara dengan katalis komersial. Katalis HDO yang banyak dikembangkan saat ini adalah jenis katalis *hydroprocessing* konvensional, yaitu CoMo/Al₂O₃ dan NiMo/Al₂O₃ (Toba dkk., 2011; Kubicka dkk., 2010; Dundlich dkk., 2010; Wang dkk., 2009). Penambahan boron oksida dan fosfor diyakini dapat meningkatkan aktivitas katalis. Penambahan promotor P dapat meningkatkan aktivitas dan mencegah deaktivasi Ni dan Mo menjadi bentuk oksidanya (Li dkk., 2011). Penambahan P pada katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ juga dapat mendispersikan fasa aktif dengan baik, sehingga dapat menjaga berkurangnya luas permukaan aktif katalis akibat *sintering*. Penambahan boron oksida pada katalis NiMo alumina dapat mengurangi laju pembentukan kokas pada permukaan katalis, mendorong reaksi ke arah pembentukan isoparafin dan meningkatkan yield reaksi hidroleoksidasi (Tobadkk., 2011).

Untuk meningkatkan kinerja katalis HDO, maka dalam penelitian ini akan ditambahkan promotor

boron dan fosfor. Selain menambahkan promotor, dalam penelitian ini akan dilakukan pemilihan kondisi reaksi yang tepat, agar dapat dihasilkan konversi yang besar dan selektivitas ke arah hidroleoksidasi.

Tujuan dari penelitian HDO ini adalah untuk mempelajari pengaruh boron dan fosfor terhadap aktivitas dan selektivitas katalis HDO yang dibuat. Hal lain yang dipelajari dari penelitian ini adalah kondisi operasi yang tepat untuk mengarahkan reaksi menuju rute hidroleoksidasi.

Katalis HDO yang dikembangkan ini berbasis nikel molibdenum dengan penambahan fosfor dan boron. Penyangga yang digunakan adalah γ -Al₂O₃, T=700°C. Komposisi yang divariasikan adalah boron dan fosfor, dimana variasi komposisi boron adalah 1,1 dan 1,7%- b, sedangkan fosfor dengan komposisi 0,2; 0,4; dan 0,6%-b. Preparasi katalis dilakukan dengan metode impregnasi satu tahap. Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan XRD, BET, dan AAS. Untuk menguji kinerja katalis dilakukan uji aktivitas katalis dengan menggunakan reaktor *batch*, dan analisa produk dilakukan dengan menggunakan GC untuk mendapatkan nilai konversi dan selektivitas.

2. Metodologi

Katalis HDO yang dikembangkan dalam penelitian ini berfasa aktif NiMoP dengan menggunakan penyangga γ -Al₂O₃ yang sebelumnya telah diimpregnasikan dengan B₂O₃. Penambahan B₂O₃ dapat meningkatkan keasaman katalis karena penambahan B₂O₃ dapat meningkatkan jumlah asam Bronsted pada katalis. Asam bronsted ini berperan membantu dalam pemutusan ikatan antara antara atom karbon. Dalam penelitian ini berat B₂O₃ yang diimpregnasikan pada gama alumina sebesar 1,1% dan 1,7%. Penambahan B₂O₃ baik untuk meningkatkan keasaman katalis, akan tetapi jumlah maksimum B₂O₃ yang dianjurkan untuk ditambahkan pada penyangga sebesar 10% (Medrano dkk, 2010). Penambahan B₂O₃ sebesar 1.7% diharapkan dapat menjaga luas permukaan penyangga tetap besar, sehingga NiO dan MoO₃ dapat terimpregnasi dengan baik pada penyangga.

Metode impregnasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah metode impregnasi basah, yang dilakukan dengan merendam penyangga pada larutan fasa aktif NiMoP. Penyangga yang digunakan dalam penelitian ini adalah γ -Al₂O₃ ITB-Pertamina yang dikalsinasi pada temperatur 700°C. Pemilihan jenis penyangga dengan temperatur kalsinasi tinggi ini dikarenakan besarnya ukuran molekul RBDPKO yang digunakan sebagai umpan dalam penelitian ini, sehingga ukuran pori penyangga dipilih yang besar (berkisar 100 Å) (Subagjo, 2013). Variasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah berat phosphor (P) dengan rentang komposisi 0- 1 %. Untuk mendapatkan aktivitas katalis yang baik digunakan MoO₃ dengan komposisi 8,4% (w/w) dan NiO 1,6% (w/w).

Untuk karakterisasi katalis HDO dilakukan dengan uji *isotherm* BET, XRD, dan AAS. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan menggunakan reaktor *batch* berpengaduk. Hasil karakterisasi dan uji aktivitas katalis dibandingkan dengan katalis NiMo berpenyangga alumina komersial. Untuk analisa data dilakukan dengan menggunakan *gas chromatography* (GC), namun produk reaksi katalitik HDO masih mengandung trigliserida yang belum terkonversi, sehingga harus diubah menjadi FAME terlebih dahulu. Produk reaksi HDO katalitik disaring dengan menggunakan kertas saring Whatman 41, lalu dilakukan reaksi transesterifikasi untuk menghasilkan FAME yang selanjutnya dapat dianalisis dengan menggunakan GC.

2.1 Sintesis Katalis dan Karakterisasi

2.1.1. Impregnasi Boron pada Penyangga γ - Al_2O_3

Pembuatan penyangga berboron dilakukan dengan pembuatan larutan impregnan B yang stabil. Penyangga yang telah diimpregnasi selanjutnya dikeringkan pada temperatur 100-120°C dilanjutkan dengan kalsinasi pada temperatur 450-550°C.

2.1.2. Sintesis Katalis HDO

Bahan-bahan yang digunakan untuk sintesis katalis hidrodeoksigenasi adalah nikel nitrat ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), molibdenum oksida (MoO_3), asam fosfat 85% (H_3PO_4), larutan NH_4OH 25%, aqua dm.

Untuk pembuatan larutan impregnan dengan fasa aktif NiMoP yang stabil ditandai dengan tidak terbentuknya endapan. Uji kestabilan dapat dilakukan selama 1- 2 jam, setelah stabil maka larutan impregnan fasa NiMoP dapat digunakan untuk merendam penyangga γ - Al_2O_3 - B_2O_3 . Penyangga γ - Al_2O_3 - B_2O_3 diimpregnasikan fasa aktif katalis dengan metode perendaman dan didiamkan selama 1 jam. Sampel dikeringkan pada temperatur 100- 120 °C selama 2 jam dan dikalsinasi pada temperatur 450-550 °C selama 2 jam. Katalis hasil sintesis ini kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan BET, XRD, dan AAS.

2.2. Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis HDO

Uji aktivitas katalis dilakukan di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia ITB dengan menggunakan seperangkat reaktor *batch* untuk reaksi *hydrotreating*. RBDPKO (*Refined Bleached Deodorized Palm Kernel Oil*) dimasukkan ke dalam reaktor. Sebelum masuk reaktor, katalis terlebih dahulu diaktifkan dengan menggunakan reduksi dan sulfidasi, yaitu dengan menggunakan campuran CS_2 dan gas H_2 .

Katalis tersulfidasi segera dimasukkan ke dalam reaktor berisi RBDPKO. Selanjutnya dilaksanakan reaksi HDO pada suhu 360°C dan tekanan 60 bar selama 3 jam.

a. Analisis

Proses selanjutnya adalah proses pemisahan produk hasil reaksi dengan residu yang berasal dari sisa katalis maupun kokas yang terbentuk. Produk dianalisa dengan menggunakan seperangkat alat GC. Sebelum menganalisa produk HDO dengan GC, sampel terlebih dahulu ditransesterifikasi

b. Variasi Percobaan

Variasi percobaan meliputi; temperatur operasi (320,340,360°C), tekanan operasi (60 bar dan 60 bar dibiarkan menurun), jenis katalis (Katalis komersil TK 573, Katalis komersil ICR 17, NiMo-P (0.2%)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1.7%), NiMo-P (0.4%)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1.7%), NiMo-P (0.6 %)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1.7%), penambahan fosfor (0,2; 0,4; 0,6%), penambahan boron (0; 1,3; 1,7%)

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Sintesis dan Karakterisasi Katalis HDO

3.1.1. Sintesis Katalis NiMoP Berpenyangga γ - Al_2O_3 - B_2O_3

Dalam penelitian ini kadar P divariasikan, yaitu sebesar 0,2; 0,4; dan 0,6 %-b. Katalis yang dihasilkan selanjutnya diuji kinerjanya dengan menggunakan umpan RBDPKO (*Refined Bleached Deodorized Palm Kernel Oil*). Pada tahap awal, dilakukan pengujian terhadap katalis NiMoP(0,6)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1,1) dan NiMoP(0,6)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1,7). Hasil pengujian menunjukkan bahwa katalis NiMoP(0,6)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1,1) jauh kurang aktif dibandingkan dengan katalis NiMoP(0,6)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1,7). Oleh karena itu, pengaruh kadar P dipelajari dengan menggunakan katalis NiMoP(x)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1,7).

3.1.2. Karakterisasi Katalis NiMoP berpenyangga γ - Al_2O_3 - B_2O_3

3.1.2.1. BET

Analisa BET menggunakan seperangkat *surface analyzer Quantachrome NovaWin Version 11.0*. Data yang diperoleh dengan alat ini mencakup luas permukaan dan volum pori. Hasil analisa BET ditampilkan pada tabel 1.

Hasil analisa menunjukkan bahwa luas permukaan dan volume pori γ - Al_2O_3 setelah impregnasi mengalami penurunan. Penyangga γ - Al_2O_3 yang diimpregnasi dengan B_2O_3 dan fasa aktif NiMoP mengalami penurunan luas permukaan yang paling besar dibandingkan dengan γ - Al_2O_3 yang diimpregnasi dengan fasa aktif NiMo dan NiMoP. Terlihat pada tabel di atas luas permukaan katalis NiMo / γ - Al_2O_3 lebih besar dibanding katalis NiMoP (1) / γ - Al_2O_3 . Penambahan promotor boron secara impregnasi menurunkan luas permukaan γ - Al_2O_3 , hal ini dikarenakan penambahan promotor boron akan mengisi sebagian dari volume pori rata-rata penyangga.

Tabel 1. Hasil analisa dengan metode BET

Sampel	Luas permukaan (m ² /g)	Diameter pori rata-rata (nm)	Volum pori (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃ (T=700°C)	197,228	9,370	0,470
NiMo/γ-Al ₂ O ₃	169,474	9,699	0,410
NiMoP (1)/γ-Al ₂ O ₃	158,965	10,237	0,400
NiMoP (0.6)/γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃	124,609	11,306	0,350

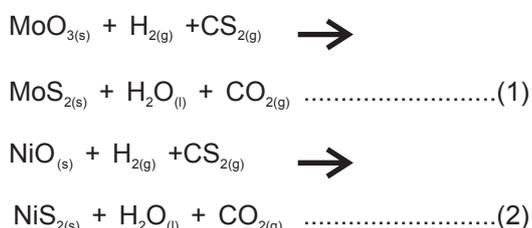
Tabel data uji BET di atas menyajikan profil adanya penurunan volum pori, dimana penurunan terbesar terdapat pada γ-Al₂O₃-B₂O₃ yang diimpregnasi dengan fasa aktif NiMoP. Sementara, penurunan volume pori γ-Al₂O₃ ketiga katalis akibat proses impregnasi tidak jauh berbeda sehingga menghasilkan katalis dengan volume pori yang relatif sama.

3.2. Aktivasi dan Uji Aktivitas Katalis HDO

Katalis hasil sintesis yang akan diuji dalam penelitian ini adalah katalis NiMo-P (0,2%)/ γ-Al₂O₃-B₂O₃ (1,7%), NiMo-P (0,4%)/ γ-Al₂O₃-B₂O₃ (1,7%), NiMo-P (0,6 %)/ γ-Al₂O₃-B₂O₃ (1,7%). Katalis hasil sintesis tersebut akan dibandingkan kinerjanya dengan katalis NiMo-P (1%)/ γ-Al₂O₃, NiMo/ γ-Al₂O₃, serta katalis komersial ICR-171, dan TK-573.

3.2.1. Aktivasi Katalis HDO

Katalis NiMo/γ-Al₂O₃ sebelum digunakan dalam reaksi HDO terlebih dahulu harus direduksi dan disulfidasi, karena struktur permukaan dari katalis sangat dipengaruhi oleh kondisi perlakuan awal dari katalis (Ryymin dkk.,2009). Proses sulfidasi akan mengubah katalis fasa oksida menjadi fasa sulfida yang aktif. Reaksi sulfidasi berlangsung dengan mekanisme sebagai berikut:



Tabel 2. Konversi dan selektivitas beberapa katalis

Jenis Katalis	% konversi	% HC-Ganjil	% HC-Genap	Selektivitas
Katalis komersil TK 573	33,00	74,12	25,88	2,86
Katalis komersil ICR 171	31,98	86,62	13,38	6,47
NiMo-P (0.2%)/ γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (1.7%)	29,07	81,10	18,90	4,29
NiMo-P (0.4%)/ γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (1.7%)	42,91	71,71	28,29	2,53
NiMo-P (0.6 %)/ γ-Al ₂ O ₃ -B ₂ O ₃ (1.7%)	44,50	68,64	31,36	2,18

3.2.2. Uji Aktivitas Katalis HDO

Setelah katalis direduksi dan disulfidasi,

selanjutnya dilakukan pengujian aktivitas katalis dengan menggunakan reaktor *batch*. Setelah reaksi HDO selesai, produk didinginkan dan disaring dengan menggunakan kertas Whatman 41. Transesterifikasi terhadap produk dengan katalis BF₃ dilakukan untuk menghilangkan trigliserida yang masih belum terkonversi menjadi produk. Fame yang dihasilkan dari proses transesterifikasi selanjutnya dianalisis dengan menggunakan kromatografi gas yang ada di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis di ITB.

3.3. Hasil Uji Kinerja Katalis pada reaksi HDO

3.3.1. Variasi jenis katalis, kondisi operasi T=320°C, P=60 bar (dibiarkan turun)

Terlihat dari tabel 2, semakin tinggi konsentrasi fosfor, semakin tinggi konversinya. Penambahan fosfor pada katalis NiMo akan menghambat oksidasi Ni menjadi NiO, karena fosfor berinteraksi lebih kuat dengan oksigen dibanding Ni (Li dkk., 2011). Dari penelitian yang dilakukan Herrera dkk. (2005), penambahan fosfor akan mengubah interaksi antara oksida Mo dan penyangga, sehingga berakibat pada perubahan morfologi MoS₂ pada katalis yang telah disulfidasi. Perubahan morfologi akan menambah lapisan MoS₂, sehingga hal ini akan berdampak positif pada aktivitas katalis. Katalis NiMo-P (0.6 %)/ γ-Al₂O₃-B₂O₃ (1.7%) memiliki konversi yang paling baik dibanding dengan jenis katalis yang lain. Dari hasil uji analisa GC diperoleh selektivitas katalis komersil CH-ICR 171 paling baik dibanding katalis yang lainnya. Akan tetapi, nilai konversinya rendah.

3.3.2. Variasi Perlakuan Tekanan Hidrogen Reaksi

Tabel 3. Pengaruh tekanan terhadap kinerja katalis

Tekanan (bar)	% konversi	% HC-Ganjil	% HC-Genap	Selektivitas
60 (dibiarkan turun)	44.50	67.24	32.76	2.05
60 (konstan-periodik)	54.69	67.11	32.88	2.04

Dari tabel di atas, terlihat untuk katalis yang sama dengan perlakuan tekanan hidrogen yang berbeda memiliki aktivitas yang berbeda. Dengan menjaga konstan tekanan hidrogen 60 bar secara periodik, maka katalis memiliki unjuk kerja yang lebih baik, hal ini karena pemberian hidrogen terus menerus akan menjaga katalis tidak mudah cepat rusak, sehingga dapat meningkatkan konversi produk.

Dari segi selektivitas, katalis yang dibiarkan turun tekanannya selama reaksi memiliki nilai selektivitas yang lebih baik dibanding katalis yang tekanannya dijaga secara konstan-periodik. Hal ini sesuai dengan pernyataan Kubicka dkk. (2010) yang menyatakan bahwa selektivitas ke arah hidrodekarboksilasi meningkat pada tekanan yang lebih rendah.

3.3.3. Variasi Temperatur Reaksi

Tabel 4. Pengaruh Temperatur terhadap Kinerja Katalis

Temperatur (°C)	% konversi	% HC-Ganjil	% HC-Genap	Selektivitas
320°C	54,69	68,65	31,35	2,18
340°C	58,46	67,84	32,16	2,10
360°C	71,43	74,64	25,36	2,94

Dari hasil analisa GC di atas, ternyata semakin tinggi suhu operasi yang digunakan, semakin baik konversinya. Selektivitas ke arah reaksi hidrodekarboksilasi juga meningkat seiring meningkatnya suhu. Kondisi ini sesuai dengan hipotesis yang dinyatakan oleh Kubicka dkk. (2010), yang menyatakan bahwa selektivitas ke arah reaksi hidrodekarboksilasi dapat ditingkatkan dengan meningkatkan temperatur.

3.3.4. Variasi Posisi katalis, kondisi operasi T=320°C, P=60 bar (dibiarkan turun)

Tabel 5. Pengaruh Posisi Katalis terhadap Kinerja Katalis

Posisi Katalis	% konversi	% HC-Ganjil	% HC-Genap	Selektivitas
Berkeranjang	71,43	70,48	29,52	2,38
Tidak Berkeranjang	81,45	68,38	31,62	2,16

Pada katalis yang tidak ditempatkan dalam keranjang, nilai konversinya lebih besar dibanding dengan yang berkeranjang, akan tetapi katalis yang diposisikan tidak dalam keranjang akan hancur, dan sulit untuk dipisahkan dibanding dengan katalis yang berkeranjang.

3.3.5. Variasi Posisi katalis, kondisi operasi T=320°C, P=60 bar (dibiarkan turun)

Dari tabel 6 terlihat bahwa katalis yang menggunakan boron lebih baik dari segi aktivitas dan selektivitas dibanding katalis yang tidak menggunakan boron. Katalis yang menggunakan boron, telah dipelajari pengaruhnya oleh Medrano, dkk. (2010) dengan memvariasikan boron oksida (B_2O_3). Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa

semakin tinggi boron oksida, keasaman katalis bertambah. Namun, peningkatan aktivitas karena penambahan boron hanya sampai pada nilai tertentu, yaitu 10%. Lebih dari nilai itu, akan terjadi penurunan aktivitas katalis. Hal demikian dikarenakan adanya penurunan luas permukaan katalis yang cukup besar. Alumina yang memiliki situs asam Lewis akan berinteraksi dengan situs Bronsted dari boron oksida. Situs asam Bronsted berfungsi sebagai donor proton yang dapat mensupport reaksi hidrogenasi. Penambahan boron juga dapat memberikan pengaruh dispersif terhadap oksida nikel dan molibdenum, dimana akan dapat meningkatkan aktivitas katalis secara keseluruhan (Li dkk., 1998).

Tabel 6. Pengaruh boron terhadap kinerja katalis

Katalis	% konversi	% HC-Ganjil	% HC-Genap	Selektivitas
NiMo-P (0,6 %)/ γ - Al_2O_3 - B_2O_3 (1,7%)	81,45	68,38	31,62	2,16
NiMoP(1)/ γ - Al_2O_3	63,99	58,08	41,92	1,39

4. Kesimpulan

Katalis NiMoP(0.6)/- Al_2O_3 - B_2O_3 (1.7%) dengan nilai konversi sebesar 44,5% dianggap memiliki aktivitas yang lebih baik dari katalis komersial TK-573 dan ICR-171, akan tetapi kondisi operasi yang ditetapkan untuk reaksi HDO ini dianggap tidak maksimal, sehingga pada kondisi operasi berikutnya dilakukan perubahan kondisi. Dalam hal selektivitas hidrodekarboksilasi, katalis komersial lebih baik. Katalis NiMoP(0.6)/- Al_2O_3 - B_2O_3 (1.7%) dapat mencapai tingkat konversi 81.45% dengan kondisi operasi pada temperatur 360°C, tekanan 60 bar yang dijaga konstan dan dinaikkan secara periodik setiap 10 menit sekali, dan tanpa menggunakan keranjang. Pada kondisi yang sama, katalis yang tidak menggunakan boron, yaitu NiMoP(1%)/- Al_2O_3 hanya dapat menghasilkan konversi sebesar 63,99%. Penambahan promotor boron dan fosfor dapat meningkatkan nilai aktivitas katalis. Komposisi produk didominasi oleh C10-C13. Hal ini menunjukkan bahwa hasil reaksi yang didapat termasuk dalam golongan bioavtur. Katalis berbasis NiMoP/- Al_2O_3 - B_2O_3 cenderung mengarahkan reaksi hidrodeoksigenasi RBDPKO untuk menjalani rute hidrodekarboksilasi.

Daftar Pustaka

- Abhari, (2009): Hydrodeoxygenation Process, *United States Patent Application Publication*, Pub. No. US 2009/0163744 A1.
- Anonym, (2012): Comments on: Towards Understanding The Bifunctional Hydrodeoxygenation and Aqueous Phase Reforming of Glycerol, *Journal of Catalysis*, 287, 210-213.
- Azapagic, (2011): Life Cycle Sustainability Assessment of Biofuels, *Institute of Agricultural Technology and Biosystems Engineering*, German.
- Barbaro, P., dan Bianchini, C., (2009): Catalysis for Sustainable Energy Production, Wiley-VCH. Ltd., Germany.

- Brimont, M.R.D., Dupont, C., Daudin, A., Geantet, C., Raybaud, P., (2012): Deoxygenation Mechanisms on Ni-Promoted MoS₂ Bulk Catalysts: A Combined Experimental and Theoretical Study, *Journal of Catalysis*, 286, 153- 164.
- Bunch, A.Y., Wang, X., Ozkan, U.S., (2008): Adsorption Characteristics of Reduced Mo and Ni–Mo Catalysts in the Hydrodeoxygenation of Benzofuran, *Applied Catalysis A: General*, 346, 96- 103.
- Bykova, M.V., Ermakov, D.Yu., Kaichev, V.V., Bulavchenko, O.A., Saraev, A.A., Lebedev, M. Yu., Yakovlev, V.A., (2012): Ni-Based Sol– Gel Catalysts as Promising Systems for Crude Bio-oil Upgrading: Guaiacol Hydrodeoxygenation Study, *Applied Catalysis B: Environmental*, 113- 114, 296-307.
- Choudhary, T.V., dan Phillips, C.B., (2011): Renewable Fuels via Catalytic Hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis A: General*, 397, 1- 12.
- Dundich, V.O., Khromova, S.A., Ermakov, D.Yu., Lebedev, M.Yu., Novopashina, V.M., Sister, V.G., Yakimchuk, A.I., Yakovlev, V.A., (2010): Nickel Catalyst for the Hydrodeoxygenation of Biodiesel, *Kinetics and Catalysis*, 51, 728- 734.
- Dupont, C., Lemeur, R., Daudin, A., Raybaud, P., (2011): Hydrodeoxygenation Pathways Catalyzed by MoS₂ and NiMoS active phases: A DFT Study, *Journal of Catalysis*, 279, 276-278.
- Furimsky, E., (2000): Catalytic Hydrodeoxygenation, *Applied Catalysis-A General*, 199, 147- 90.
- Gandarias, I., (2008): From Biomass to Fuels- Hydrotreating of Oxygenated Compounds.
- Gerpen, J.V., (2010): Biodiesel from Vegetable Oils, *Willey Series*.
- Gutierrez, A. Kaila, R.K., Honkela, Slioor, R., Krause, A.O.I., (2009): Hydrodeoxygenation of Guaiacol on Noble Metal Catalysts, *Catalysis Today*, 147, 239- 246.
- Helwani, Z., (2009): Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques: A review, Republic of Korea.
- Herrera, J. M., Reyes, J., Roquero, P., Klimova, T., (2005): New hydrotreating NiMo catalyst supported on MCM-41 modified with phosphorus, *Microporous and Mesoporous Materials*, 83, 283-291.
- Kalnes, T.K., Marker, T., Shonnard, D.R., Koers, K.P., (2008): Green Diesel Production by Hydrofining Renewable Feedstocks.
- Kleinert, M. (2009): Optimizing Solvolysis Conditions for Integrated Depolymerisation and Hydrodeoxygenation of Lignin to Produce Liquid Biofuel, *Department of Chemistry, University of Bergen, Allegh, Bergen. Norway*.
- Knothe, G., (2010): Biodiesel and Renewable Diesel: A Comparison, USA.
- Kubička, D., Bejblova, M., Vlk, J., (2009): Conversion of Vegetable Oil into Hydrocarbons Over CoMo/MCM-41 Catalysts, *Topics in Catalysis*.
- Kubička, D., Kaluza, L., (2010): Deoxygenation of Vegetable Oils Over Sulfided Ni, Mo and NiMo Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 372, 199- 208.
- Li, K., Wang, R., Chen, J., (2011): Hydrodeoxygenation of Anisole over Silica-Supported Ni₃P, MoP, and NiMoP Catalysts, *Energy & Fuels*, 25, 854-863.
- Lucia, C.D., (2011): Multiple Objectives Policy for Biofuels Production, *Environmental, Socio-Economic and Regulatory Issues*, Italy.
- Medrano, V.G.B., Centeno, A., Giraldo, S.A., (2010): Evaluating The Functionalities of NiMo/γ-Al₂O₃-B₂O₃ Catalysts in Naphtalene Hidrodearomatization and Dibenzothiophene Hydrodesulfurization, *CT& F*, 4.2., 91-99.
- Okamoto, Y., Arima, Y., Nakai, K., Umeno, S., katada, N., Yoshida, H., Tanaka, T., Yamada, M., Akai, Y., Segawa, K., nishijima, A., Matsumoto, H., Miki Niwa dan, Uchijima, T., (1998a): A study on a Preparation of Supported Metal Oxide Catalyst Using JRC Reference Catalyst. I. Preparation of a Molybdena-Alumina Catalyst. Part I. Surface Area of Alumina, *Applied Catalyst A: General*, 170, 315- 328.
- Petrobras Europe, (2006): Bioethanol and Biodiesel in Brazil, Petrobras.
- Pham, T.T., Lobban, L.L., Resasco, D.E., Mallinson, R.G., (2009): Hydrogenation and Hydrodeoxygenation of 2-Methyl-2-Pentalen on Supported Metal Catalys, *Journal of Catalysis*, 266, 9- 14.
- Romero, Y., Richard, F., Reneme, Y., Brunet, S., (2009): Hydrodeoxygenation of Benzofuran and its Oxygenated Derivatives (2,3-Dihydrobenzofuran and 2- Ethylphenol) over NiMoP/Al₂O₃ Catalyst, *Applied Catalysis A: general*, 353, 46- 53.
- Senol, O.I., Viljava, T.-R., Krause, A.O.I., (2005): Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters on Sulphided NiMo/γ-Al₂O₃ and CoMo/γ-Al₂O₃ Catalyst: The Effect of Water, *Catalysis Today*, 106, 186- 189.
- Serio, M.D., (2007): Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production”, Dipartimento di Chimica, Università di Napoli “Federico II”, Via Cintia 80126 Napoli. Italy.
- Soerawidjaja, T.H., (2013): Energi- Sang Sumber Daya Induk, Bogor.
- Soetaert, W. dan Vandamme, E.J., (2009): Biofuels, A John Wiley and Sons, Ltd, Belgium.
- Subagjo, komunikasi pribadi, 2013–2014.
- Tanabe, K., Misono, M., Hattori, H., (1999): Solid Acid and Base Catalyst, *Catalyst Science and Technology*, Vol. 2. New York.
- Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., Yoshimura, Y., (2011): Hydrodeoxygenation of Waste Vegetable Oil over Sulfide Catalysts, *Catalysis Today*, 164, 533- 537.
- Topsøe, H., (1996): Novel Hydrotreating Technology for Production of Green Diesel, Denmark.
- Twigg, M.V., (1989): Catalyst Handbook, 2nd Ed., Wolfe Publishing Ltd., England.
- Vertes, A.A., (2010): Biomass to Biofuels, *A John Wiley and Sons, Ltd: USA*.
- Wang, W., Yang, Y., Bao, J., Luo, H., (2009): Characterization and Catalytic Properties of Ni–Mo–B Amorphous Catalysts for Phenol Hydrodeoxygenation, *Catalysis Communication*, 11, 100- 105.
- Wang, W., Yang, Y., Bao, J., Chen, Z., (2009): Influence of Ultrasonic on the Preparation of Ni–Mo–B-amorphous Catalyst and its Performance in Phenol Hydrodeoxygenation, *J Fuel Chem Technol*, 37(6), 701- 706.
- Wang, W., Yang, Y., Luo, H., Liu, W., (2010): Effect of additive (Co, La) for Ni–Mo–B amorphous catalyst and its hydrodeoxygenation properties, *Catalysis Communication*, 11, 803- 807.
- Wawrzetz, A., Peng, B., Hrabar, A., Jentys, A., Lemonidou, A.A., Lercher, J.A., (2010): Towards Understanding the Bifunctional Hydrodeoxygenation and Aqueous Phase Reforming of Glycerol, *Journal of Catalysis*, 269, 411- 420.
- Yoosuk, B., Tumnantong, D., Prasassarakich, P., (2012): Amorphous Unsupported Ni-Mo Sulfide Prepared by One Step Hydrothermal Method for Phenol Hydrodeoxygenation, *Fuel*, 91, 246- 252.
- Zhao, C., He, J., Lemonidou, A.A., Li, X., Lercher, J.A., (2011): Aqueous-phase Hydrodeoxygenation of Bio- Derived Phenols to Cycloalkanes, *Journal of Catalysis*, 280, 8- 16.