

**PEMBUATAN, KARAKTERISASI DAN UJI AKTIVITAS KATALIS  
NiMo/Z DAN NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> PADA REAKSI HIDRORENGKAH  
FRAKSI SAMPAH PLASTIK MENJADI FRAKSI BENSIN  
(Preparation, Characterization and Activity Test of NiMo/Z and NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
Catalysts for Hydrocracking of Waste Plastic Fraction to Gasoline Fraction)**

Rodiansono<sup>1</sup>, Wega Trisunaryanti<sup>2</sup> dan Triyono<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Program Studi Kimia FMIPA Universitas Lambung Mangkurat Banjarbaru

<sup>2</sup> Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta

**ABSTRAK**

Telah dilakukan uji aktivitas katalis NiMo/zeolit alam aktif (Z) dan NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> untuk hidrorengkah fraksi sampah plastik dari jenis polipropilena (PP) menjadi fraksi bensin (hidrokarbon C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>). Katalis dibuat dengan metode impregnasi, dilanjutkan kalsinasi pada temperatur 500°C, oksidasi dan reduksi pada temperatur 400°C, masing-masing dengan aliran gas nitrogen, oksigen dan hidrogen. Karakterisasi katalis meliputi penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori menggunakan metode BET, penentuan jumlah situs asam total menggunakan metode gravimetri dan kekuatan situs asam menggunakan spektroskopi IR. Proses hidrorengkah dilakukan dalam reaktor semi alir (*semi flow-fixed bed reactor*) pada temperatur 360°C; rasio katalis/umpan 0,5 dengan aliran gas hidrogen (150 mL/jam). Umpan dipanaskan di reaktor pirolisis 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 luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori turun setelah pengembunan logam dan niobium oksida. Jumlah situs asam total padatan setelah pengembunan logam meningkat dibandingkan sampel Z. Aktivitas katalis dari tinggi ke rendah: NiMo/Z > NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Z (konversi hidrokarbon C > 12); NiMo/Z > NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Z (total hasil fraksi bensin). Selektivitas produk C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub> katalis dari tinggi ke rendah: NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Z > NiMo/Z. Penambahan niobium oksida meningkatkan secara signifikan selektivitas produk C<sub>7</sub>-C<sub>8</sub>.

**Kata kunci :** aktivitas, polipropilena, katalis, fraksi bensin

**ABSTRACT**

Activity test of NiMo/active natural zeolite (Z) and NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for hydrocracking of waste plastic fraction polypropylene (PP) type were done. Catalysts were prepared by impregnation method, then were calcined at 500°C, oxidized and reduced at 400°C under nitrogen, oxygen and hydrogen stream, respectively. The characterization of catalysts including specific surface area, average pore radius, and total pore volume were determined by gas sorption analyzer, amount of total acid sites was determined by gas sorption method, and acid site strength was confirmed by IR spectroscopy. The hydrocracking process was carried out in a semi-flow reactor system at 360°C and catalyst/feed ratio 0.5 under hydrogen stream (150 mL/hour). The feed was vaporized from the pyrolysis reactor into the hydrocracking reactor. A liquid product was collected and analyzed by gas chromatography (GC) and gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The characterization results showed that specific surface area,

average pore radius, and total pore volume of the Z sample decreased after loading of the metal and  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ . Amount of total acid sites of the catalysts were higher than that of the Z sample. The activity of catalysts followed the order of  $\text{NiMo/Z} > \text{NiMo/Z-Nb}_2\text{O}_5 > \text{Z}$  (conversion of hydrocarbon  $\text{C}_{12}$ ) and  $\text{NiMoZ} > \text{NiMo/Z-Nb}_2\text{O}_5 > \text{Z}$  (total yield gasoline fraction). The selectivity of catalysts for C7-C8 product followed the order of  $\text{NiMo/Z-Nb}_2\text{O}_5 > \text{Z} > \text{NiMo/Z}$ . Loading of  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  significantly affected the selectivity of C7-C8 product.

**Keywords:** activity, polypropylene, catalyst, gasoline fraction

Makalah diterima 1 Maret 2007

## 1. PENDAHULUAN

Plastik adalah salah satu jenis polimer yang bahan dasarnya secara umum adalah polipropilena (PP), polietilena (PE), polistirena (PS), poli(metil metakrilat) (PMMA), *high density polyethylene* (HDPE) dan poli(vinilklorida) (PVC). Plastik hingga saat ini masih merupakan bahan yang banyak digunakan oleh kalangan industri maupun rumah. Penggunaan plastik yang sangat tinggi memunculkan akibat terjadinya penumpukan sampah plastik, dan sampah plastik merupakan sampah yang tidak mudah diuraikan secara cepat oleh mikroorganisme. Di sisi lain pengolahan sampah plastik dengan cara pembakaran (*incineration*) bukan metode yang aman bagi lingkungan karena akan meningkatkan emisi gas yang potensial menjadi polutan dan penyebab efek rumah kaca, seperti gas karbondioksida, gas klor,  $\text{SO}_x$  dan beberapa partikulat pencemar lainnya.

Beberapa cara telah dilakukan untuk mengolah sampah plastik, baik melalui proses fisika, daur ulang maupun proses kimiawi. Proses kimiawi yang telah dilakukan seperti memecah rantai polimer plastik (*depolymerization*). Metode pemecahan rantai polimer yang sudah dikenal adalah pirolisis, gasifikasi, degradasi termal maupun katalitik, dan pencairan termal maupun katalitik (Joo and Guin, 1997). Produk yang dihasilkan dari metode pemecahan rantai polimer tersebut di atas umumnya menghasilkan sekitar 70-80% cairan dan 5-10% gas. Produk cair mengandung nafta dan komponen lain dengan titik didih 36- 270°C yang potensial

untuk diolah kembali menjadi fraksi yang lebih bernilai ekonomi tinggi seperti bensin (Sakata *et al.*, 1996; Joo and Guin, 1997). Proses pengolahan lanjutan ini, menjadi kajian penting terutama aplikasi katalis perengkahan dan isomerisasi untuk mendapatkan sifat-sifat produk yang diinginkan (Songip *et al.*, 1994; Sakata *et al.*, 1999; Joo and Guin, 1997; Ding *et al.*, 1997).

Aplikasi katalis dalam proses degradasi atau pencairan sampah plastik maupun reaksi perengkahan sampah plastik telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Songip *et al.* (1994) menggunakan katalis zeolit sintesis *rare-earth metal exchanged Ytype* (REY) untuk perengkahan katalitik fraksi berat dari sampah plastik jenis PE. Sakata *et al.* (1996) silika alumina sebagai katalis dalam degradasi PP menghasilkan produk cair yang mengandung senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom  $\text{nC}_5\text{-nC}_{15}$  (titik didih, 36-270°C). Joo and Guin (1997) melakukan proses hidrorengkah terhadap minyak gas (*gas oil*) hasil pirolisis plastik campuran HDPE, PP, dan PS menggunakan katalis NiMo/zeolit-alumina (Akzo KC 2600). Sakata *et al.* (1999) menggunakan katalis silika-alumina, ZSM-5, silikalit, silikagel, dan FSM untuk degradasi katalitik PP dan PE pada temperatur 380°C.

Oksida logam seperti  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  mampu meningkatkan keasaman  $\text{ZrO}_2$  dan  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang disumbang oleh situs asam Brönsted dari  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (Weissman, 1996; Onfroy *et al.*, 2003). Hasil penelitian yang dilakukan Kasimir (2004) menunjukkan bahwa penambahan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pada  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  meningkatkan konversi fraksi bensin dan

konversi total tertinggi untuk penambahan 6% berat  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pada reaksi hidrorengkah fraksi aspalten. Hingga saat ini belum ada yang mempelajari pengaruh penambahan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  pada karakter, aktivitas dan selektivitas zeolit alam aktif (Z) pada reaksi hidrorengkah fraksi sampah plastik jenis PP menjadi fraksi bensin.

Selain zeolit sintetis, zeolit alam juga telah banyak digunakan sebagai bahan pengemban logam-logam transisi. Trisuaryanti *et al.* (2000) memodifikasi zeolit alam Wonosari dan pengembangan logam Cr sebagai katalis reaksi perengkahan katalitik fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin. Pemanfaatan zeolit alam aktif (Z) sebagai padatan pengemban logam Ni dan NiMo menjadi penelitian yang menarik untuk dilakukan. Hingga saat ini penelitian ini merupakan penelitian pertama yang mengaplikasikan katalis NiMo/zeolit alam aktif (Z) pada proses hidrorengkah fraksi sampah plastik jenis PP menjadi fraksi bensin.

Dalam penelitian ini, dipreparasi katalis zeolit alam aktif (Z), NiMo/Z, dan NiMo/Z- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  dengan metode impregnasi. Karakterisasi katalis meliputi penentuan jumlah situs asam dan sifat permukaan (luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori). Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaksi hidrorengkah fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin dalam reaktor semi alir dan akan dikaji beberapa aspek penting yaitu: aktivitas, selektivitas, dan pengaruh penambahan  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  terhadap kinerja NiMo/Z- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

## 2. METODE PENELITIAN

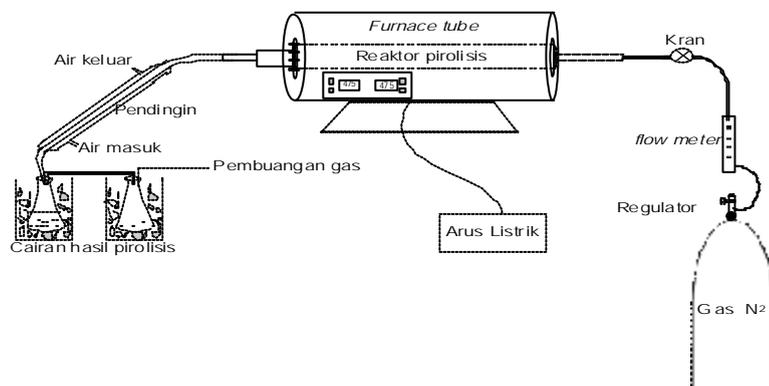
### Persiapan umpan

Sampel sampah plastik jenis polipropilena dari kemasan air mineral dimasukkan ke reaktor terbuat dari *stainless steel*. Pirolisis dilakukan pada temperatur  $475^\circ\text{C}$  dengan dialiri gas nitrogen ( $100\text{ mL/menit}$ ). Hasil pirolisis didistilasi pengurangan tekanan ( $110\text{-}210^\circ\text{C}/160\text{ mmHg}$ ) diperoleh fraksi dengan titik didih  $<150^\circ\text{C}$ ;  $250^\circ\text{C}$ ; dan  $>250^\circ\text{C}$ . Fraksi dengan titik didih  $250^\circ\text{C}$  digunakan sebagai umpan.

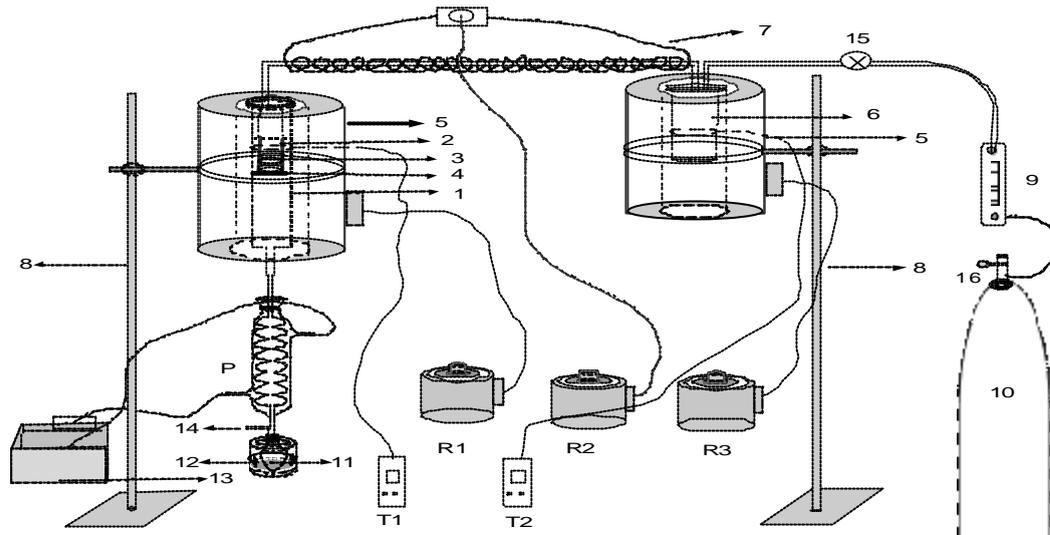
### Pembuatan katalis NiMo/Z, dan NiMo/Z- $\text{Nb}_2\text{O}_5$

**Impregnasi logam Mo**, sebanyak  $0,30670$  gram  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dilarutkan dalam  $500\text{ mL}$  air bebas ion pada labu alas bulat, ditambahkan zeolit alam aktif (Z) sebanyak  $24,75$  gram, direfluks sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama  $12$  jam pada temperatur  $90^\circ\text{C}$ , dikeringkan dengan evaporator vakum pada temperatur  $80^\circ\text{C}$  selama  $2$  jam. Padatan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven biasa pada temperatur  $110^\circ\text{C}$  selama  $3$  jam diperoleh sampel Mo/Z.

**Impregnasi logam Ni**, sebanyak  $0,41269$  gram  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , prosedurnya sama dengan proses pengembangan logam Mo hingga diperoleh sampel NiMo/Z. Padatan NiMo/Z kemudian dikalsinasi dengan aliran gas  $\text{N}_2$  ( $10\text{ mL/menit}$ ) pada temperatur  $500^\circ\text{C}$  selama  $5$  jam, dioksidasi dengan gas  $\text{O}_2$  ( $10\text{ mL/menit}$ ) pada temperatur  $400^\circ\text{C}$  selama  $2$  jam, dan direduksi dengan gas  $\text{H}_2$  ( $10\text{ mL/menit}$ ) pada temperatur  $400^\circ\text{C}$  selama  $2$  jam. Perbandingan berat Ni/Mo pada katalis ini adalah  $1/2$  dan total logam Ni dan Mo diembankan adalah  $1\%$  b/b.



Gambar 1. Satu set rangkaian reaktor pirolisis sampah plastik



KETERANGAN:

- |            |                         |    |                                |
|------------|-------------------------|----|--------------------------------|
| P          | = Pendingin Ulir        | 9  | = Flowmeter gas H <sub>2</sub> |
| R1, R2, R3 | = Regulator Listrik     | 10 | = Tabung gas H <sub>2</sub>    |
| T1, T2     | = Termometer digital    | 11 | = Tempat Produk hidrorengkah   |
| 1          | = Reaktor Uji Katalis   | 12 | = Air es + garam Dapur         |
| 2          | = Tempat Katalis        | 13 | = Pendingin dan motor listrik  |
| 3          | = Katalis               | 14 | = Gas buang                    |
| 4          | = Tutup kassa           | 15 | = Kran satu arah               |
| 5          | = Furnace Tube          | 16 | = Regulator                    |
| 6          | = Tempat Umpan          |    |                                |
| 7          | = Pemanas kawat nikelin |    |                                |
| 8          | = Statif                |    |                                |

**Gambar 2.** Satu set reaktor uji aktivitas katalis reaksi hidrorengkah fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin

**Pembuatan sampel Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.**

Sampel Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dibuat dengan cara mencampurkan sebanyak 6% b/b Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dengan zeolit alam aktif (Z) menggunakan larutan asam oksalat 10% dalam air sambil diaduk hingga terbentuk pasta. Pasta yang terbentuk kemudian dikeringkan dengan oven biasa pada temperatur 110°C selama 2 jam, dan siap digunakan untuk padatan pengemban.

**Pembuatan katalis NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.**

Katalis NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dibuat dengan cara mengemban NiMo pada padatan Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> seperti prosedur pembuatan katalis NiMo/Z hanya pengembannya yang berbeda hingga diperoleh katalis NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Total logam diemban 1% b/b.

Penentuan jumlah situs asam katalis secara kuantitatif dengan metode gravimetri menggunakan piridin dan NH<sub>3</sub> sebagai basa adsorbatnya. Penentuan kekuatan situs asam katalis secara kualitatif menggunakan spektroskopi inframerah (IR) Shimadzu

FTIR-8201PC pada daerah bilangan gelombang 1200-2100 cm<sup>-1</sup>.

Penentuan luas permukaan, rerata jejari dan volume pori. Analisis luas permukaan padatan katalis, volume total pori dan rerata jari-jari pori menggunakan *Gas Sorption Analyzer NOVA-1000, Quantachrome Corp* metode Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Uji Aktivitas katalis dilakukan dalam reaktor semi alir (*semi flow-fixed bed reactor*). Katalis dalam bentuk pelet dipecah menjadi empat bagian (wadah katalis dari bahan kasa ukuran 250 mesh), ditempatkan pada reaktor terbuat dari *stainless steel* (Gambar 2). Umpan dialirkan dalam bentuk uap dari reaktor umpan (terbuat dari *stainless steel*) bersama dengan gas hidrogen (150 mL/jam). Reaksi berlangsung pada temperatur 360°C dan rasio katalis/umpan 0,5. Cairan hasil reaksi hidrorengkah ditampung dan dianalisis dengan kromatografi gas (GC).

**Analisis cairan hasil hidrorengkah (CHH)**

Analisis cairan hasil hidrorengkah (CHH) menggunakan kromatografi gas (GC) HP-5890 Packard Series II. Perhitungan konversi hidrokarbon C>12, total hasil (yield) fraksi bensin (C5-C12) dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 menggunakan persamaan yang diajukan oleh Arroyo *et al.* (2000).

**Konversi untuk hidrokarbon jumlah atom C>12:**

$$X_i = \frac{F_i^o - F_i}{F_i^o}$$

**Selektivitas produk hidrorengkah, C5-C6 dan C7-C8:**

$$S_i = \frac{F_i - F_i^o}{\sum F_i - \sum F_i^o} \quad \text{dimana } \sum F_i - \sum F_i^o$$

untuk  $F_i > F_i^o$

Keterangan:

- CHH = Cairan hasil hidrorengkah
- $X_i$  = Konversi komponen ke i
- $S_i$  = Selektivitas komponen ke i
- $F_i^o$  = Luas area kromatogram komponen ke i dari umpan
- $F_i$  = Luas area kromatogram komponen ke i dari CHH
- $F_i - F_i^o$  = Pertambahan luas area puncak kromatogram komponen ke i
- $F_i^o - F_i$  = Pengurangan luas area puncak kromatogram komponen ke i

**Total hasil ( yield) fraksi bensin, C5-C12:**

Total hasil (yield) fraksi C5-C12 (% b/b) = [% fraksi C5-C12 CHH (luas area) + % fraksi C5-C12 umpan (luas area)] x CHH (%b/b)

**3. HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Penentuan jumlah situs asam dan kekuatan situs asam**

Keasaman katalis dikategorikan menjadi dua yaitu jumlah situs asam dan kekuatan situs asam. Jumlah situs asam dengan amoniak sebagai basa adsorbat merupakan jumlah situs asam total dengan asumsi bahwa ukuran molekul NH<sub>3</sub> yang kecil memungkinkan masuk sampai ke dalam

pori-pori katalis. Jumlah situs asam dengan piridin sebagai basa adsorbatnya merupakan jumlah situs asam permukaan dengan asumsi bahwa ukuran molekul piridin yang relatif besar sehingga hanya dapat masuk pada permukaan. Hasil selengkapnya disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1. Data hasil penentuan jumlah situs asam total dan permukaan**

Padatan katalis	Jumlah situs asam (mmol/gram) <sup>#</sup>	
	Total (amoniak)	Permukaan (piridin)
Z	2,55	0,52
NiMo/Z	3,28	0,62
NiMo/Z-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,15	0,40

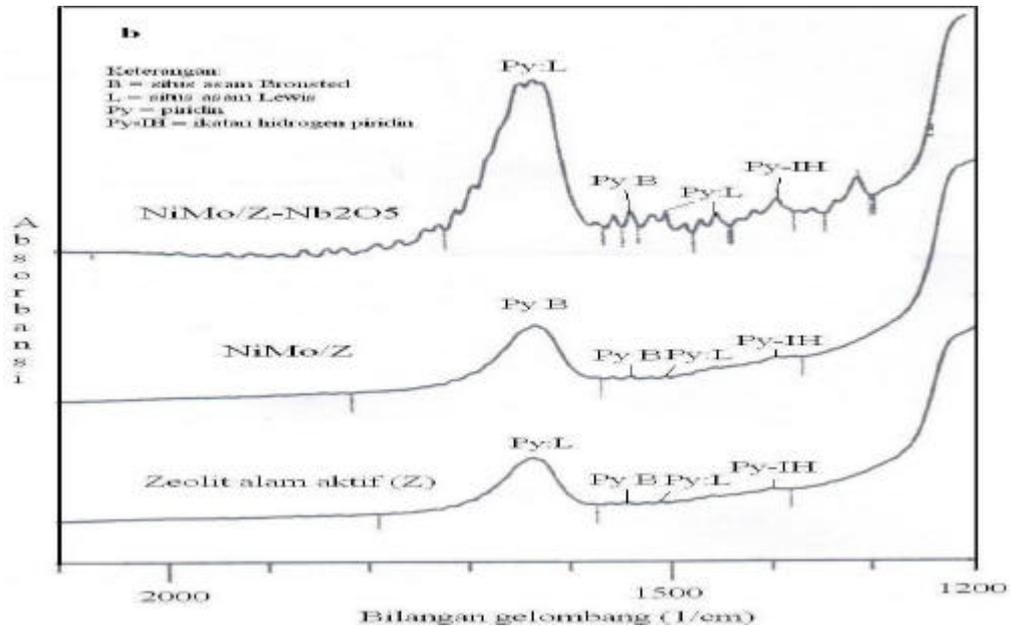
<sup>#</sup> Penentuan jumlah situs asam dilakukan masing-masing sebanyak 3 (tiga) kali pengulangan

Data hasil penentuan jumlah situs asam untuk masing-masing katalis memiliki pola yang sama, baik menggunakan amoniak maupun piridin sebagai basa adsorbatnya. Secara umum pengembunan logam Ni dan Mo serta penambahan oksida Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, jika dibandingkan dengan zeolit alam aktif (Z) meningkatkan keasaman yang cukup signifikan. Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Ni dan Mo yang terdispersi dipermukaan dan di dalam pori-pori zeolit alam aktif yang memiliki orbital d kosong atau terisi setengah penuh, yang efektif menerima pasangan elektron dari basa adsorbat.

Penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sebanyak 6% b/b menurunkan jumlah situs asam katalis NiMo/Z. Hasil penelitian ini sejalan dengan hasil penelitian yang telah dilakukan oleh Kasimir (2004), penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sebanyak 6% b/b menurunkan jumlah situs asam katalis NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maupun MoNi/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Datka *et al.*(1992) melaporkan bahwa penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sampai 5% pada γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> akan meningkatkan jumlah situs asam maupun kekuatan situs asam. Penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> yang semakin banyak justru menurunkan jumlah situs asam tetapi belum tentu kekuatan keasaman juga akan menurun. Fakta ini dapat dijelaskan karena terjadi

proses yang berlawanan yaitu hilangnya situs asam Lewis zeolit sekaligus terjadi penutupan lapisan tunggal zeolit oleh  $Nb_2O_5$ . Penambahan  $Nb_2O_5$  dapat meningkatkan jumlah situs asam Brönsted melalui pembentukan jembatan gugus hidroksil Al-

OH-Nb. Tetapi peningkatan jumlah situs asam Brönsted tidak lebih besar jika dibandingkan dengan hilangnya jumlah situs asam Lewis (Datka *et al.*, 1992.; Onfroy *et al.*, 2003).



Gambar 3 Spektra IR adsorpsi uap piridin untuk katalis Z, NiMo/Z, dan NiMo/Z- $Nb_2O_5$

Gambar 3 menampilkan spektra IR hasil adsorpsi uap piridin pada katalis Z, NiMo/Z, dan NiMo/Z- $Nb_2O_5$ . Spektra IR menunjukkan beberapa puncak serapan yang kuat untuk hampir semua katalis yaitu pada daerah bilangan gelombang 1635,5-1639,4  $cm^{-1}$ . Menurut Tanabe (1981), puncak serapan interaksi piridin dengan situs asam Bronsted muncul pada daerah bilangan gelombang 1485-1500, 1540, ~1620, dan ~1640  $cm^{-1}$ , interaksi piridin dengan situs asam Lewis muncul di 1447-1460, 1488-1503, ~1580, dan 1600-1633  $cm^{-1}$  dan interaksi piridin dalam bentuk ikatan hidrogen, muncul di 1400-1447, 1485-1490 dan 1580-1600  $cm^{-1}$ .

Dari Gambar 3 dapat dilihat pergeseran puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1635,5  $cm^{-1}$  zeolit alam aktif (Z) ke bilangan gelombang 1639,4  $cm^{-1}$  untuk katalis NiMo/Z. Untuk katalis NiMo/Z- $Nb_2O_5$  tidak mengalami pergeseran. Pergeseran puncak serapan ini sekaligus perubahan jenis ikatan yang terjadi antara

piridin dengan situs asam yang teramati. Perubahan itu adalah dari situs asam Lewis katalis zeolit alam aktif (Z) menjadi situs asam Brönsted katalis NiMo/Z. Fakta yang sangat berbeda terjadi pada katalis NiMo/Z- $Nb_2O_5$ . Walaupun tidak mengalami pergeseran puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1635,5 ke 1639,4  $cm^{-1}$  tetapi muncul puncak-puncak serapan dengan intensitas yang lebih besar. Adanya puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1396,4  $cm^{-1}$  yang merupakan puncak serapan karakteristik untuk ikatan hidrogen piridin, sedangkan puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1458,1  $cm^{-1}$  merupakan puncak serapan karakteristik ikatan koordinasi piridin dengan situs asam Lewis yang sangat kuat (Tanabe, 1981). Puncak serapan pada daerah bilangan gelombang 1542,9  $cm^{-1}$  yang meningkat intensitasnya dibanding pada zeolit alam aktif (Z) dan NiMo/Z diduga kuat akibat perubahan kekuatan situs asam Brönsted karena penambahan  $Nb_2O_5$  (Onfroy *et al.*, 2003).

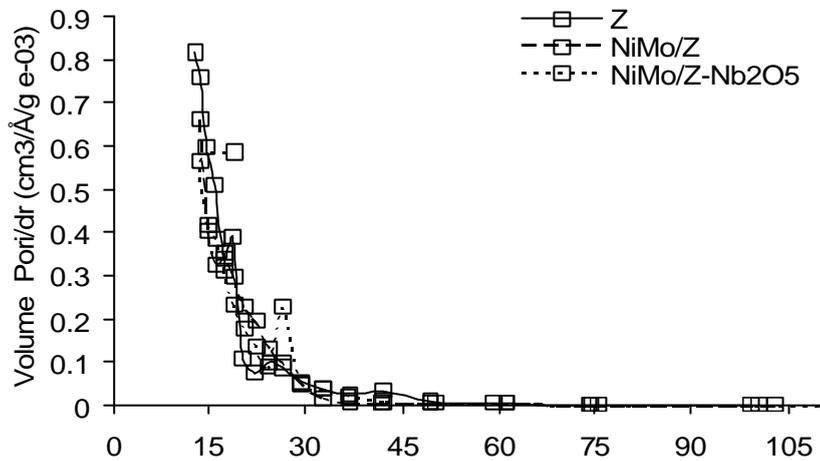
**Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori**

Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori selengkapnya disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 5.

Dari Tabel 2 tampak bahwa luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori untuk masing-masing katalis berbeda. Secara umum, luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori padatan katalis Z semakin menurun dengan pengembangan logam.

**Tabel 2. Hasil Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori menggunakan metode BET**

Padatan katalis	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Rerata jari-jari pori (Å)	Volume total pori (10 <sup>-3</sup> cm <sup>3</sup> /g)
Z	26,96	14,03	18,91
NiMo/Z	19,86	13,94	13,85
NiMo/Z-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	13,77	22,13	15,24



**Gambar 5 Distribusi ukuran pori katalis zeolit alam aktif (Z), NiMo/Z, dan NiMo/Z- Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

Pengembangan logam pada sampel Z mengakibatkan tertutupnya lapisan tunggal permukaan Z yang mengakibatkan turunnya luas permukaan spesifik.

Untuk padatan katalis NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, sumbangan luas permukaan akibat penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> tertutupi akibat pengembangan logam Ni dan Mo. Untuk rerata jejari pori padatan katalis NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, mengalami peningkatan yang disebabkan terjadinya pembukaan pori-pori baru karena proses pengembangan logam dan proses kalsinasi, reduksi dan oksidasi. Akan tetapi, munculnya pori-pori baru tersebut sekaligus mengalami penutupan oleh logam terembangkan untuk padatan katalis NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, akibatnya volume total pori tidak

meningkat sejalan dengan naiknya rerata jejari pori.

Gambar 5 menampilkan distribusi ukuran pori masing-masing padatan katalis zeolit alam aktif (Z), NiMo/Z, dan NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Distribusi ukuran pori untuk katalis Z, NiMo/Z, dan NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> berkisar dan didominasi pada daerah 15-30 Å. Fakta lain adalah penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> memunculkan ukuran jejari pori yang menyumbang cukup signifikan terhadap volume total pori yaitu pada daerah sekitar 25-30 Å untuk NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Perubahan ukuran pori dan volume total pori ini diperkirakan merupakan sumbangan dari Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dan hasil penataan ulang padatan pengembangan selama proses kalsinasi, oksidasi dan reduksi.

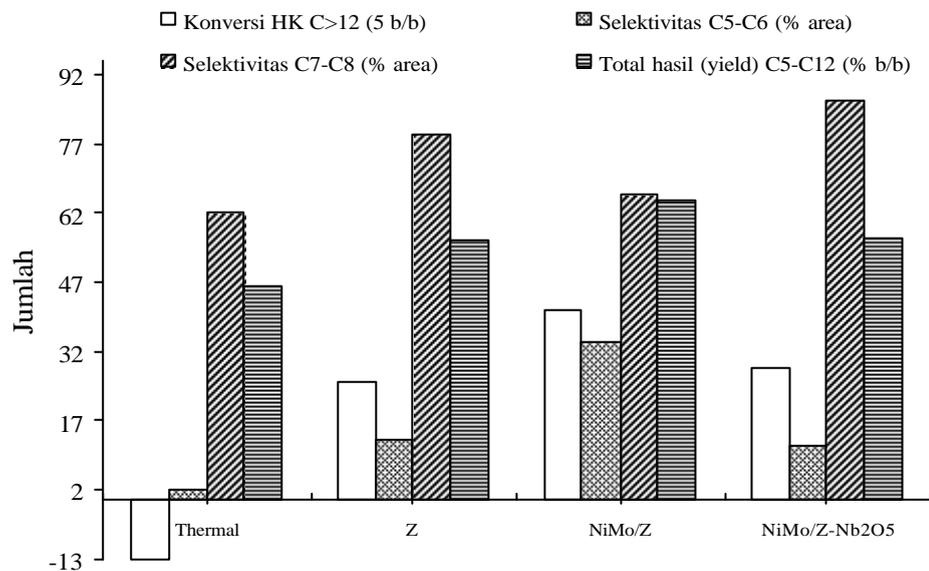
**Produk perengkahan**

Cairan hasil hidrorengkah fraksi sampah plastik yang dapat diambil kembali berkisar antara 81-91%, artinya dari total cairan fraksi sampah plastik sebagai umpan ada sekitar 10-19% yang berubah menjadi produk gas dan kokas. Dalam penelitian ini produk gas dan kokas tidak ditentukan. Hasil pengamatan visual menunjukkan bahwa warna katalis berubah dari abu-abu cerah menjadi abu-abu kehitaman yang

diperkirakan adanya kokas. Selain itu selama proses reaksi hidrorengkah, terjadi peningkatan aliran gas berupa gelembung pada saluran pembuangan gas meningkat tajam terutama pada waktu reaksi berkisar antara 1-12 menit dan temperatur pemanasan umpan antara 190-300°C. Kondisi reaksi dan hasil uji aktivitas katalis NiMo/Z selengkapnya disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 3. Hasil analisis produk perengkahan untuk katalis yang berbeda**

Katalis	Jumlah situs asam (mmol/g)	Total hasil fraksi C5-C12 (% b/b)	Konversi hidrokarbon C>12 (% b/b)	Selektivitas (% area)	
				C5-C6	C7-C8
Termal	-	46,27	-13,00	2,15	62,09
Z	2,55	56,31	25,66	12,70	79,30
NiMo/Z	3,28	64,60	41,01	34,00	66,00
NiMo/Z-Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,15	56,71	28,49	11,41	86,62



**Gambar 6. Grafik hubungan antara konversi hidrokarbon C>12, total hasil (yield) fraksi bensin dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 masing-masing katalis.**

**Analisis produk perengkahan**

Selektivitas produk dalam penelitian ini dibatasi hanya senyawa hidrokarbon yang mempunyai jumlah atom C5 sampai C8, dengan alasan bahwa komponen utama di dalam fraksi bensin (C5-C12) adalah senyawa dengan jumlah atom C8 dan isomernya (penentu angka oktan). Konversi

dinyatakan sebagai jumlah komponen senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom C>12 yang mengalami perubahan menjadi senyawa lain. Total hasil (yield) fraksi bensin didefinisikan sebagai senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom C5-C12, yang merupakan jumlah senyawa keseluruhan yang dihasilkan dari proses pirolisis dan

proses reaksi hidrorengkah. Tidak dilakukan analisis bentuk struktur dari produk yang dihasilkan, sehingga tidak diketahui apakah dalam bentuk rantai lurus atau rantai bercabang ataupun senyawa aromatis.

**Pengaruh katalis pada konversi hidrokarbon C>12, total hasil (*yield*) fraksi bensin (C5-C12), dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8**

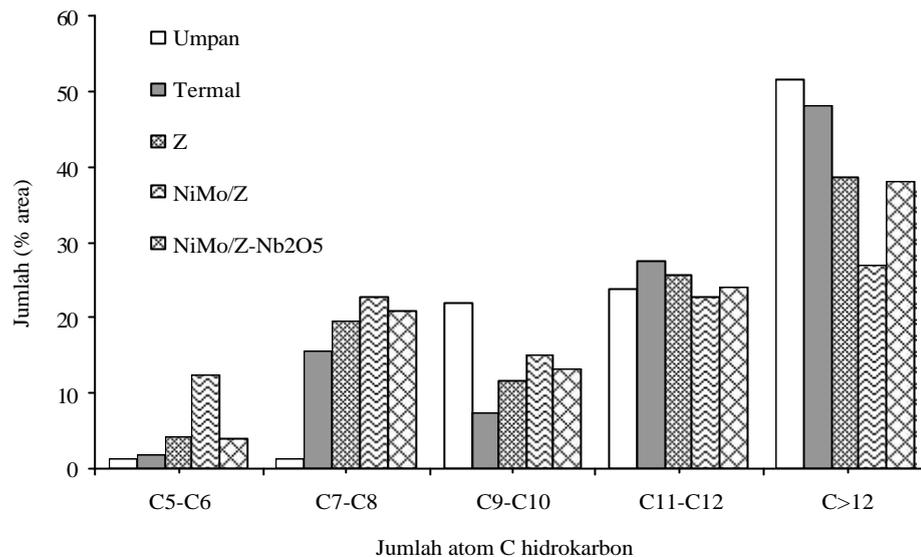
Gambar 6 menampilkan hubungan antara konversi hidrokarbon C>12, selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 masing-masing katalis. Dari Gambar 6 tersebut, tampak bahwa konversi hidrokarbon C>12 bervariasi dengan pola yang tidak teratur. Pengaruh pengembunan logam Ni dan Mo pada zeolit alam telah mampu meningkatkan konversi hidrokarbon C>12 secara berurutan dari tertinggi hingga terendah yaitu katalis NiMo/Z>NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>Z>tanpa katalis (termal).

Berdasarkan data pada Tabel 3 dan Gambar 6, harga konversi hidrokarbon jumlah atom C>12 untuk hidrorengkah tanpa katalis (termal) berharga negatif. Konversi berharga negatif artinya, komponen tersebut tidak berkurang, sebaliknya bertambah. Pada perengkahan termal, telah diyakini bahwa mekanisme reaksinya melalui pembentukan radikal bebas. Tiap radikal bebas yang dihasilkan akan menginduksi senyawa lain hingga terbentuk radikal baru dengan jumlah atom karbon yang lebih kecil. Produk dominannya adalah senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom karbon yang kecil. Tetapi, dalam penelitian ini fakta yang didapatkan sebaliknya, komponen senyawa hidrokarbon jumlah atom C>12. penambahan ini disebabkan karena terjadi reaksi polimerisasi komponen yang ringan menjadi komponen dengan jumlah atom karbon yang

lebih besar. Walaupun tetap melalui mekanisme pembentukan radikal bebas, tetapi radikal tersebut justru bergabung membentuk senyawa hidrokarbon yang lebih besar. Asumsi ini didukung dengan rendahnya selektivitas terhadap produk C5-C6.

Dari data distribusi komponen cairan hasil hidrorengkah terjadi pergeseran yang cukup besar menuju ke komponen senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom C5-C6, C7-C8 dan C11-C12 (Gambar 7). Di lain pihak komponen dengan jumlah atom C9-C10 mengalami penurunan yang signifikan. Fakta ini menunjukkan bahwa katalis yang dipreparasi memiliki kemampuan untuk mengkonversi komponen dengan jumlah atom C9-C10 menjadi senyawa hidrokarbon yang lebih ringan.

Total hasil (*yield*) fraksi bensin untuk masing-masing katalis juga memiliki pola yang bervariasi. Total hasil (*yield*) fraksi bensin yang dihasilkan berdasarkan urutan dari tertinggi hingga terendah untuk masing-masing katalis berturut-turut NiMo/Z>NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>Z>tanpa katalis (termal). Tampak bahwa pengaruh pengembunan logam Ni dan Mo meningkatkan total hasil (*yield*) fraksi bensin. Selektivitas produk C5-C6 untuk masing-masing katalis dari tertinggi hingga terendah berturut-turut NiMo/Z>Z>NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>tanpa katalis (termal). Untuk selektivitas C7-C8 masing-masing katalis dari tertinggi hingga terendah berturut-turut NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>>Z>NiMo/Z>tanpa katalis (termal). Berdasarkan Gambar 7 maka distribusi komponen cairan hidrorengkah didominasi oleh komponen dengan jumlah atom C7-C8 dan C11-C12 dan sisa dari komponen C>12.



Gambar 7. Grafik distribusi komponen senyawa hidrokarbon penyusun umpan dan cairan hasil hidrodengkah masing-masing katalis.

**Pengaruh penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> pada jumlah situs asam total dan konversi hidrokarbon C>12, total hasil (yield) fraksi bensin (C5-C12), dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8**

Dari hubungan antara karakter katalis yaitu jumlah situs asam total dengan konversi hidrokarbon C>12 dan total hasil (yield) fraksi bensin, tampak bahwa katalis dengan jumlah situs asam total memiliki aktivitas yang tinggi pula. Penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> mampu meningkatkan selektivitas produk C7-C8 yang signifikan walaupun harga konversi hidrokarbon C>12 dan total hasil (yield) fraksi bensin tidak lebih besar dibanding tanpa penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Artinya kinerja katalis dengan penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> meningkatkan kinerja dari aspek selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 sedangkan terhadap konversi hidrokarbon C>12 dan total hasil (yield) fraksi bensin hampir tidak memberikan pengaruh.

**5. KESIMPULAN**

Berdasarkan hasil karakterisasi dan uji aktivitas masing-masing katalis dan analisis produk perengkahan dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Aktivitas dan selektivitas masing-masing katalis:

- a. Kemampuan mengkonversi hidrokarbon C>12: NiMo/Z > NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Z
  - b. Total hasil (yield) fraksi bensin (C5-C12): NiMo/Z > NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Z
  - c. Selektivitas produk senyawa hidrokarbon C7-C8 : NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > Z > NiMo/Z
2. Penambahan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> sebanyak 6% b/b pada katalis NiMo/Z berpengaruh terhadap karakter, aktivitas dan selektivitas katalis. Jumlah situs asam total, luas permukaan, dan volume total pori mengalami penurunan, sedangkan rerata jejari pori meningkat. Konversi hidrokarbon C>12 dan total hasil (yield) fraksi bensin turun, sementara selektivitas produk C7-C8 meningkat.

**UCAPAN TERIMA KASIH**

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Direktur Beasiswa BPPS dan Proyek Penelitian Hibah Bersaing XII (2004-2005) Diknas atas bantuan biaya penelitian.

**DAFTAR PUSTAKA**

Arroyo, J.A.M., Martens, G.G., Froment, G.F., Marin, G.B., Jacobs, P.A., and Martens, J.A. 2000, "Hydrocracking and Isomerization of n-Paraffin

- Mixtures and a Hydrotreated Ga soil on Pt/ZSM-22: Confirmation of Pore Mouth and Key-Lock Catalysis in Liquid Phase", *App. Catal. A: General*, **192**, 9-22.
- Ding, W., Jing, J., and Anderson, A.L., 1997, "Hydrocracking and Hydroisomerization of High-Density Polyethylene and Waste Plastic over Zeolite and Silica-Alumina-Supported Ni and Ni-Mo Sulfides", *Energy & Fuels*, **11**, 1219-1224.
- Datka, J., Turek, A.M., Jehng, J.M., and Wachs, I.E., 1992 "Acidic Properties of Supported Niobium Oxide Catalysts: An Infrared Spectroscopy Investigation", *J. Catal.*, **135**, 186-199.
- Joo, H.S., and Guin, J.A., 1997, "Hydrocracking of a Plastics Pyrolysis Gas Oil to Naphtha", *Energy & Fuels*, **11**, 586-592.
- Kasimir, S., 2004, "*Pengaruh Rasio Ni/Mo dan Kandungan Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Terhadap Karakter, Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni-Mo/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Modifikasinya untuk Proses Perengkahan Fraksi Aspalten dari Aspal Buton*", Tesis S-2, UGM, Yogyakarta.
- Onfroy, T., Clet, G, Bukallah, S.B., Hercules, D.M., Houalla, M., 2003, "Development of The Acidity of Zirconia-Supported Niobia Catalyst", *Catal. Lett.*, **89** (1-2), 15-19.
- Sakata, Y., Md. Azhar Uddin, Koizumi, K., Murata, K., 1996, "Catalytic Degradation of Polypropylene into Liquid Hydrocarbons Using Silica-Alumina Catalyst", *Chem. Lett.*, 245-246.
- Sakata, Y., Md Azhar Uddin, Muto, A., 1999, "Degradation of Polyethylene and Polypropylene into Fuel Oil by Using Solid Acid and Non-Acid Catalysts", *J. Anal. App. Pyrol.*, **51**, 135-155.
- Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H., Hashimoto, K., 1994, "Kinetics Studies for Catalytic Cracking of Oil From Waste Plastic over REY Zeolite", *Energy & Fuels*, **8**, 131.
- Tanabe, K., 1981, "*Solid Acid and Base Catalyst in Catalysis Science and Technology*", John R Anderson and Michael Boudart (eds) Vol. 2, Springer-Link Berlin, 231-273.
- Trisunaryanti, W., Triyono, Sudarmaji, 2000, "*Modifikasi Zeolit Alam Aktif dan Karakterisasinya untuk Katalis pada Proses Perengkahan Katalitik Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin*", Laporan Penelitian QUE Project Grant Jurusan Kimia, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Weissman, J.G., 1996, "Niobia-Alumina Supported Hydroprocessing Catalysts: Relationship Between Activity and Support Surface Acidity", *Catal. Today*, **28**, 159-166.

