

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS NiO-CoO-MoO/ZEOLIT ALAM DAN NiO-MoO-CoO/ZEOLIT ALAM DAN UJI KATALISASI PADA PROSES HIDRORENGKAH PELUMAS BEKAS

(Synthesis and Characterization NiO-CoO-MoO/natural zeolite and NiO-MoO-CoO/natural zeolite And activity Catalysist for Hydrocracking Waste Lubricant Oil)

Junifa Layla Sihombing¹, Wega Trisunaryanti², Suryo Purwono², Ahmad Syoufyan², dan Triyono²

¹ Program Studi Kimia FMIPA Universitas Negeri Medan

² Jurusan Kimia, Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta

Abstrak

Telah dilakukan penelitian dan karakterisasi katalis NiO-CoO-MoO/zeolit alam dan NiO-MoO-CoO/zeolit alam pada *hydrocracking* pelumas bekas menjadi fraksi bensin dan diesel. Zeolit alam Klaten diaktivasi dengan metode hidrotermal pada temperatur 500 °C selama 6 jam (diperoleh sampel ZAAH). Impregnasi logam Ni, Co, dan Mo pada sampel ZAAH menggunakan garam prekursor berturut-turut Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, dan (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, pada temperatur 90 °C selama 5 jam, lalu diuapkan dan dikeringkan pada suhu 120 °C kemudian diaktivasi dengan metode *microwave* dengan daya 550 watt selama 15 menit. Sampel katalis dioksidasi pada temperatur 500 °C selama 2 jam dengan aliran gas O₂. Karakterisasi katalis meliputi penentuan luas permukaan spesifik menggunakan metode BET (NOVA-1200e), penentuan jumlah situs asam total menggunakan metode gravimetri dengan adsorpsi uap NH₃ dan piridin, *IR-Spectroscopy*, *X-ray diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Hidrorengkah pelumas bekas secara katalitik maupun termal dilakukan dengan menggunakan reaktor sistem *flow* jenis *fixed-bed* yang terbuat dari *stainless steel*, pada temperatur 400°C dengan variasi laju alir H₂ 15, 20, dan 25mL/menit selama 1 jam dengan rasio katalis/umpan 1: 5, produk hasil hidrorengkah oli bekas berupa cairan, kokas dan gas, dianalisis dengan GC dan GC-MS.

Hasil penelitian menunjukkan, sampel ZAAH, NiO-CoO-MoO/ZAAH dan NiO-MoO-CoO/ZAAH memiliki luas permukaan spesifik berturut-turut 26,00 m²/g, 25,75 m²/g, dan 29,55 m²/g. Konversi produk cair terbanyak dihasilkan oleh katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH sebesar 87,09%, laju alir 20 mL/menit, dengan selektivitas terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat masing-masing sebesar 60,52%, 7,93% dan 31,59%. Katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH menghasilkan konversi produk cair terbanyak sebesar 75,86%, laju alir 20 mL/menit, dengan selektivitas terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat masing-masing sebesar 77,61%, 12,01% dan 10,38%.

Kata kunci: hidrorengkah; katalis ; aktivasi; impregnasi, bensin, diesel, minyak berat

Abstract

Synthesis and characterization of NiO-CoO-MoO/natural zeolite and NiO-MoO-CoO/natural zeolite catalyst for hydrocracking of waste lubricant oil to gasoline and diesel have been investigated. Natural Zeolite from Klaten was activated by hydrothermal method at 500 °C for 6 h (ZAAH sample). Impregnation of Ni, Mo, and Co was carried out using salt precursor of Ni(NO₃)₂·6H₂O, Co(NO₃)₂·6H₂O, and (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, and refluxed at 90 °C for 5 h was then evaporated and dried at 120 °C for 2 h. The samples were activated by microwave method at 550 watt power for 15 s, then were oxidized by O₂ at 500 °C for 2 h. The characterization of catalyst including specific surface area, was done by gas sorption analyzer (NOVA-1200e), total acid site was determined by ammonia (NH₃) and pyridine gas adsorption, X-ray Diffraction (XRD), and scanning electron microscopy (SEM). The thermal and catalytic hydrocracking of waste lubricant oil was carried out in a flow system fixed-bed stainless steel reactor at 400 °C with H₂ flow rate of 15 , 20 , dan 25 mL/min for one hour and the ratio of catalyst/feed was 1:5, The liquid products were analyzed by GC and GC-MS.

The results showed that the ZAAH , NiO-CoO-MoO/ZAAH and NiO-MoO-CoO/ZAAH have specific surface area of 26.00, 25.75 , and 29.55 m²/g. Respectively product of hydrocracking process was liquid, coke and gas. The highest liquid product 87.09% was produced by NiO-CoO-MoO/ZAAH at 400 °C with H₂ flow rate of 20 mL/min, with selectivity of gasoline, diesel and heavy oil fractions was respectively 60.52% , 7.93%, and 31.59%. The highest liquid produced by NiO-MoO-CoO/ZAAH catalyst was 75.86% at 400°C with flow rate H₂ 20mL/min, with selectivity of gasoline, diesel and heavy oli fractions was 77.61%, 12.01% and 10.38% respectively.

Keywords : hydrocracking; catalyst; activation; impregnation, gasoline, diesel, heavy oil

1. LATAR BELAKANG

Proses *recycling* minyak pelumas bekas menjadi bahan bakar merupakan cara yang paling efektif untuk mencegah terjadinya polusi lingkungan yang berasal dari pembuangan limbah minyak pelumas bekas. Salah satu metode untuk *recycling* minyak pelumas bekas adalah melalui proses hidorengkah secara termal maupun katalitik. Proses hidorengkah tersebut bertujuan untuk menghasilkan fraksi hidrokarbon dengan berat molekul yang lebih ringan yaitu fraksi

gas dan cair yang dapat digunakan sebagai bahan bakar mesin.

Proses perengkahan dengan katalis akan memberikan hasil yang optimal dan lebih efisien dari sisi ekonominya. Hal ini disebabkan karena perengkahan dengan menggunakan katalis bekerja pada suhu dan tekanan yang lebih rendah bila dibandingkan dengan suhu dan tekanan pada perengkahan secara termal (Gates, 1995). Katalis yang digunakan adalah logam aktif yang merupakan logam transisi yang diimbangkan kedalam bahan pengemban. Beberapa bahan pengemban yang biasa digunakan adalah zeolit, silika, alumina dan karbon. Bahan

pengemban zeolit alam memiliki komposisi utama mordenit sekitar 70% (Khairinal dan Trisunaryanti, 2000). Bahan pengemban dengan sistem katalis logam-pengemban sangat menentukan kinerja suatu katalis (Bell, 1987). Jenis logam yang umum diemban adalah Ni-Mo dan Ni-Pd. Logam Mo pada Mo/Z mempunyai fungsi yang sama dengan logam Pd yaitu sebagai kopromotor dalam proses katalisis (Trisunaryanti dkk, 2005).

Beberapa penelitian yang telah dilakukan antara lain Anggraeni (2007) telah meneliti hidreregang oli bekas menjadi fraksi bensin dan diesel dengan menggunakan katalis Fe_2O_3 dan Fe yang diemban pada zeolit alam (dengan atau tanpa Nb_2O_5), dapat disimpulkan katalis $Fe_2O_3/ZAAH-Nb_2O_5$ memiliki konversi cair terbesar yaitu 50,64 % b/b dengan fraksi bensin 35,64%b/b. Trisunaryanti dkk (2008) telah melakukan penelitian mengenai pengaruh waktu kontak antara reaktan dan katalis pada hidreregang oli bekas menggunakan katalis ZnO/Nb_2O_5-ZAAH , dari penelitian ini dapat ditarik kesimpulan bahwa dari optimasi waktu kontak dapat diketahui produk cair optimal yaitu 61,27% b/b yang diperoleh pada waktu kontak 0,016 menit, dengan fraksi bensin 42,48%b/b dan diesel 18,78% b/b. Hasil laporan penelitian Alsobaai dkk (2007), mengatakan bahwa konversi *petroleum gas oil* menjadi *gasoline*, *kerosene* dan *diesel* melalui reaksi *hydrocracking* pada temperatur 450 °C, waktu kontak 90 menit, menggunakan katalis Zeolit USY yang diemban logam bimetal dari NiMo, CoMo, NiW, dan CoW. Hasil produk cair diperoleh sebesar 63,35% hal ini menunjukkan adanya peningkatan konversi produk cair dibandingkan menggunakan katalis monometal. Peningkatan aktivitas katalitik ini disebabkan karena pengemban logam bimetal menyebabkan terjadinya peningkatan jumlah situs asam dan luas permukaan spesifik.

Berdasarkan latar belakang di atas peneliti mencoba melakukan pengembanan tiga logam yaitu Ni, Co dan Mo dengan melakukan variasi urutan pengembanan yaitu Ni-Co-Mo dan Ni-Mo-Co untuk katalis *recycling* pelumas bekas. Dari pengembanan tiga logam ini diharapkan dapat meningkatkan aktivitas katalis yang ditandai peningkatan luas permukaan spesifik, penurunan rerata jejari pori dan konversi produk cair yang lebih besar dengan selektifitas katalis yang tinggi ini ditandai dengan meningkatnya konversi fraksi bensin dan diesel.

Pada penelitian ini, dilakukan preparasi katalis zeolit alam (ZA), Zeolit alam aktif hidrotermal (ZAAH), NiO-CoO-MoO/ZAAH dan NiO-MoO-Co/ZAAH dengan metode impregnasi. Karakterisasi katalis meliputi penentuan jumlah situs asam, luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, volume total pori, kristalinitas, dan morfologi permukaan katalis. Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaksi hidreregang pelumas bekas menjadi fraksi bensin dan diesel dalam reaktor *system flow* jenis *fixed-bed*. Dari penelitian ini diharapkan akan diperoleh suatu kondisi reaksi yang optimum untuk memperoleh konversi fraksi cair dan fraksi bensin yang optimum.

2. METODOLOGI

Alat

Peralatan yang digunakan antara lain: seperangkat alat gelas, seperangkat alat refluks, seperangkat alat oksidasi, *Hot plate stirrer*, *Thermocouple*, *Thermometer*, *furnace*, reaktor, oven, Spektrometer FTIR 8201-Fe (SHIMADZU), *Gas Sorption Analyzer NOVA 1200e* Quantachrome, GC HEWLET PACARD 5890 series II, GC-MS QP2010S SHIMADZU (Lab.Kimia Organik FMIPA UGM), Difraktometer sinar-X Rigaku Geigerflex, Analytical Scanning

Electron Microscope (SEM) JEOL Type JSM-6360LA.

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah: aquades, aquabidest, pelumas bekas, zeolit alam Klaten, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a.Merck), $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (p.a.Merck), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (p.a. Merck), gas nitrogen, gas oksigen dan gas hydrogen, pelumas bekas.

Preparasi zeolit alam

Zeolit alam Klaten ukuran 100 mesh dicuci dan direndam dalam aquades selama 24 jam pada temperatur kamar. Kemudian zeolit disaring dan endapan dikeringkan pada temperatur 100°C diperoleh sampel zeolit alam (ZA). ZA dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal dan dipanaskan sambil dialiri uap air pada temperature 400°C selama 6 jam dari proses ini diperoleh sampel zeolit alam aktif hidrotermal (ZAAH).

Pembuatan katalis

a. Katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH

Sebanyak 0,607g ammonium heptamolibdat tetrahidrat, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquabidest pada labu alas bulat, ditambah zeolit alam aktif hidrotermal (ZAAH) lalu direfluks sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam pada temperatur 90°C , dikeringkan dan diperoleh katalis Mo-ZAAH. Sebanyak 1,670g kobalt nitrat, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquabidest lalu ditambahkan Mo-ZAAH, direfluks sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 5 jam pada temperatur 90°C , selanjutnya dikeringkan dan diperoleh katalis CoMo-ZAAH. Sebanyak 1,627g nikel nitrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam aquabidest, ditambahkan Co-Mo-ZAAH selanjutnya direfluks sambil diaduk dengan pengaduk

magnet selama 5 jam pada temperatur 90°C , kemudian dikeringkan dan diperoleh katalis NiCoMo-ZAAH. Padatan NiCoMo-ZAAH dikalsinasi dengan menggunakan metode *microwave* dengan daya 550 watt, selama 15 menit, selanjutnya dioksidasi dengan gas O_2 (15 mL/menit) pada suhu 500°C selama 2 jam diperoleh katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH.

b. Katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH

Pada katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH dilakukan hal yang sama dengan pembuatan katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH, hanya saja dibedakan pada urutan pengembanan. Adapun urutan pengembanan pada katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH adalah logam Co, diikuti dengan logam Mo dan terakhir logam Ni.

Karakterisasi Katalis

Uji keasaman katalis dengan metode gravimetri meliputi penentuan keasaman total dan keasaman permukaan dengan adsorpsi uap basa ammonia dan piridin. Pengukuran luas permukaan, volume total pori dan rerata jejari pori dilakukan dengan menggunakan metode BET. Analisis pencitraan morfologi fisis dari permukaan katalis ditentukan dengan menggunakan SEM. Penentuan kristanilitas katalis dengan menggunakan alat difraktometer sinar-X (XRD).

Hydrocracking pelumas bekas

Katalis sebanyak 2 gram dimasukkan ke dalam reaktor atas. 10 gram pelumas bekas sebagai umpan dimasukkan dalam reaktor bawah. Selanjutnya katalis dan umpan masing-masing dimasukkan ke dalam reaktor yang berbeda. Setelah itu reactor dimasukkan kedalam *furnace* dan dipanaskan sampai temperatur 400°C dengan variasi laju alir gas hydrogen 15, 20, dan 25 mL/menit, umpan diuapkan serta dialirkan ke dalam reaktor. Produk yang terbentuk dialirkan

melalui selang silikon dengan melewati kondesor. Produk cair dianalisis dengan GC dan GC-MS. Jumlah residu dihitung berdasarkan selisih berat umpan sebelum dan

sesudah proses *hydrocracking* dan konversi total dihitung sebagai : (100- residu) %b/b.

$$\text{Konversi produk cair (\%b/b)} = \frac{\text{berat produk cair (g)}}{\text{berat umpan awal (g) - berat umpan akhir (g)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Kokas (\%b/b)} = \frac{\text{WK}_1 \text{ (g)} - \text{WK}_2 \text{ (g)}}{\text{W}_s \text{ (g)}} \times 100\% \quad (2)$$

dengan WK_1 = berat katalis sebelum dioksidasi

WK_2 = berat katalis sesudah dioksidasi

W_s = berat umpan yang habis terpakai

$$\text{Konversi produk gas (\%)} = 100\% - (\% \text{ konversi produk cair} + \% \text{ kokas}) \quad (3)$$

$$\% \text{ kromatogram fraksi B/ D/MB} = \frac{\frac{\text{luas kromatogram GC fraksi B}}{\text{D}}}{\text{MB}} \times 100\% \times \text{berat produk cair (b/b)} \quad (4)$$

dengan B = Fraksi Bensin

D = Fraksi Diesel

MB = Fraksi Minyak berat

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi katalis

Parameter untuk katalis *hydrocracking* dapat ditinjau dari a) kekuatan asamnya, b) Luas permukaan dan c) Porositas (Bhatia 1990; Speight dan Özum, 2000). Katalis yang dipilih pada reaksi *hydrocracking* adalah oksida logam basa dari Co, Mo, dan Ni yang diimbangkan kedalam bahan pendukung seperti Al_2O_3 , SiO_2 dan juga Zeolit yang biasa digunakan sebagai

katalis pada proses minyak pelumas, diesel dan destilat minyak sedang dan berat (Bartholomew and Farrauto, 2005). Oleh karena itu logam yang terembankan dalam katalis dalam penelitian ini dalam bentuk oksidanya. Roussel dkk, (2003) mengatakan jika menghendaki produk gasoline, keasaman katalisnya harus diperhatikan, kekuatan asam meningkat maka reaksi *cracking* akan menghasilkan konversi produk cair yang berwarna cerah.

Penentuan jumlah situs asam dengan piridin sebagai basa adsorbat merupakan jumlah situs asam permukaan dengan asumsi bahwa ukuran molekul piridin yang relatif besar menyebabkan ikatan yang terjadi hanya terdapat pada permukaan. Penentuan jumlah situs asam dengan amoniak sebagai

basa adsorbat merupakan jumlah situs asam total katalis dengan asumsi bahwa ukuran molekul NH_3 yang kecil memungkinkan masuk sampai ke dalam pori-pori katalis. Hasil penentuan jumlah situs asam masing-masing katalis disajikan pada Tabel .1.

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

Jenis Katalis	Keasaman	
	Piridin (mmol/gram)	Amoniak (mmol/gram)
ZA	0,45	2,12
ZAAH	0,18	0,99
NiO-CoO-MoO/ZAAH	0,45	2,61
NiO-MoO-CoO/ZAAH	0,32	1,33

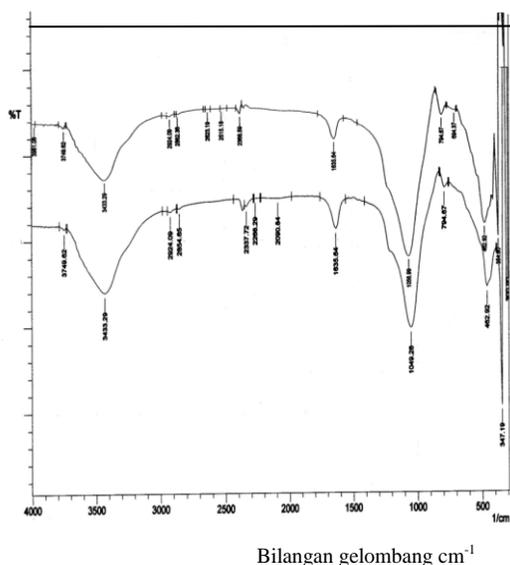
Data hasil penentuan jumlah situs asam untuk masing-masing katalis memiliki pola yang sama, baik menggunakan amonia maupun piridin sebagai basa adsorbatnya. Terlihat adanya pengaruh proses hidrotermal serta pengembunan logam terhadap jumlah situs asam dari masing-masing katalis. Jumlah situs asam total baik menggunakan amonia maupun piridin sebagai basa adsorbatnya dalam ZAAH lebih kecil dibandingkan ZA. Hal ini dikarenakan terjadinya suatu dealuminasi selama proses hidrotermal. Proses perlakuan hidrotermal pada zeolit alam dapat melepaskan aluminium aktif yang ada di kerangka zeolit, sehingga jumlah situs aktif asam Bronsted dan asam Lewis menjadi berkurang. Di samping itu, berkurangnya situs aktif asam bronsted dan asam lewis ini dikarenakan masih adanya kation-kation pada struktur non kerangka zeolit terutama kation-kation monovalen yang menyebabkan deaktivasi

situs-situs asam aktif pada kerangka zeolit. Walaupun dengan perlakuan uap air dapat mengurangi jumlah aluminium dalam kerangka (*Al framework*) dan jumlah total situs aktif, proses ini dapat menghasilkan beberapa situs yang memiliki aktifitas spesifik dan peningkatan kestabilan katalis (Somorjai, 1987). Efek dealuminasi dapat terlihat dari data spektra IR yang di sajikan pada Gambar .1.

Dealuminasi dapat menyebabkan lepasnya alumina dari struktur kerangka tetrahedral zeolit, sehingga secara kualitatif terjadinya dealuminasi dapat ditentukan dengan mengamati pergeseran bilangan gelombang spektra IR akibat vibrasi rentangan asimetris gugus TO_4 pada bilangan gelombang $1000\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$, dan daerah pita serapan piridin dan amonia yaitu pada daerah $3400\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$ terlihat pada ZAAH dan ZA daerah pita serapan $3433,29\text{ cm}^{-1}$ dan $3744,62\text{ cm}^{-1}$.

Zeolit sebelum perlakuan hidrotermal memiliki bilangan gelombang

vibrasi rentangan asimetris $1049,28\text{ cm}^{-1}$, sedangkan zeolit alam setelah perlakuan asam memiliki bilangan gelombang $1056,99\text{ cm}^{-1}$. Pergeseran ini disebabkan oleh berkurangnya atom Al dalam kerangka (*framework*) menjadi Al luar kerangka (*non framework*) akibat terjadinya dealuminasi. Data luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori disajikan pada Tabel . 2.



Gambar .1 Perbandingan spektra IR (a) ZAAH dan (b) ZA.

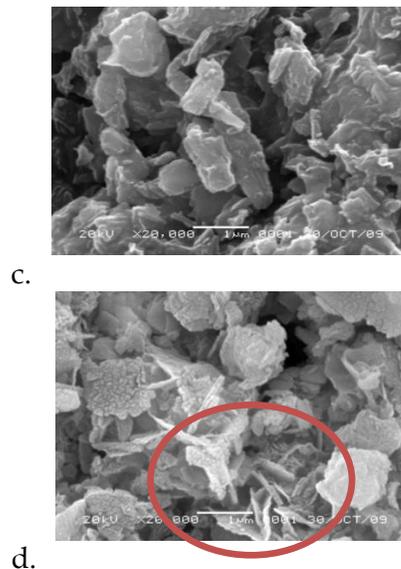
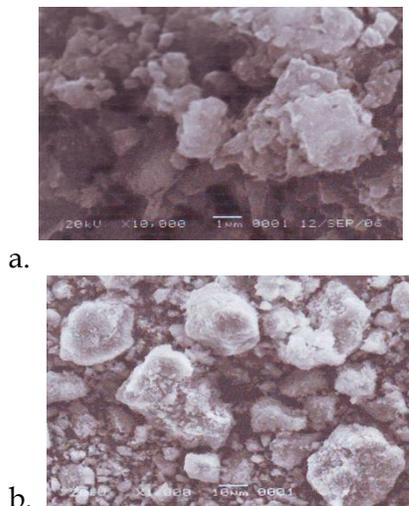
Tabel . 2 Luas Permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori

Nama Katalis	Luas permukaan (m^2/g)	Volume pori (cc/g)	Rerata jejari pori (Å)
ZAAH	26,00	0,12	91,23
NiO-CoO-MoO/ZAAH	25,75	0,12	93,43
NiO-MoO-CoO/ZAAH	29,55	0,13	87,69

Pengembangan logam ke dalam katalis dapat menyebabkan perubahan luas permukaan spesifik. Luas permukaan spesifik katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH mengalami penurunan sedangkan NiO-MoO-CoO/ZAAH mengalami kenaikan dibanding ZAAH. Pada katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH, pengembangan logam Mo yang memiliki ukuran jari-jari atom yang lebih besar dibanding Ni dan Co bila diimbangkan terlebih dahulu pada zeolit menyebabkan tertutupnya lapisan permukaan zeolit. Dispersi logam Ni maupun Co yang aktif secara katalitik menjadi tidak merata sehingga memungkinkan terjadinya sintering dari logam-logam tersebut. Menurut Huges (1984) penggunaan katalis pada suhu tinggi dapat menyebabkan terjadinya sintering. Suhu yang tinggi dapat menyebabkan pertumbuhan partikel-partikel area kontak yang dibatasi oleh kanal-kanal pada katalis membentuk leher diantara area kontak tersebut. Pertumbuhan selanjutnya dapat menutupi pori sehingga didapatkan area kontak baru yang luas permukaannya lebih kecil. Menurunnya luas permukaan katalis akibat terbentuknya kokas juga dapat disebabkan karena kekurangan hidrogen selama proses katalitik. Proses sintering juga dapat menyebabkan logam-logam yang ada mengalami agregasi membentuk seperti suatu gumpalan-gumpalan seperti terlihat dari pencitraan SEM. Dari hasil SEM dapat dilihat pencitraan morfologi fisis permukaan Zeolit, H-Zeolit, katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH dan NiO-MoO-CoO/ZAAH. Pada Gambar 2(a) pencitraan morfologi permukaan kristal zeolit alam dan pada Gambar 2 (b) pencitraan morfologi permukaan kristal H-Zeolit. Pada Gambar 2 (a) dan 2 (b) tidak terlihat adanya perbedaan secara signifikan morfologi permukaan dari zeolit alam dan H-zeolit akibat perlakuan H_2SO_4 dan pemanasan (Wibowo, 2009). Pada Gambar 2 (c) terlihat bentuk kristal dari katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH berbentuk kubus. Selain itu, adanya bentuk permukaan pengembangan yang tidak seragam

menyebabkan penurunan distribusi logam pada pori tidak merata yang menyebabkan penurunan karakter katalis, dalam hal ini didukung dari nilai luas permukaan spesifiknya yang lebih rendah yaitu $25,75 \text{ m}^2/\text{g}$. Hal ini diduga karena terjadinya pembukaan pori padatan selama proses pengembangan logam.

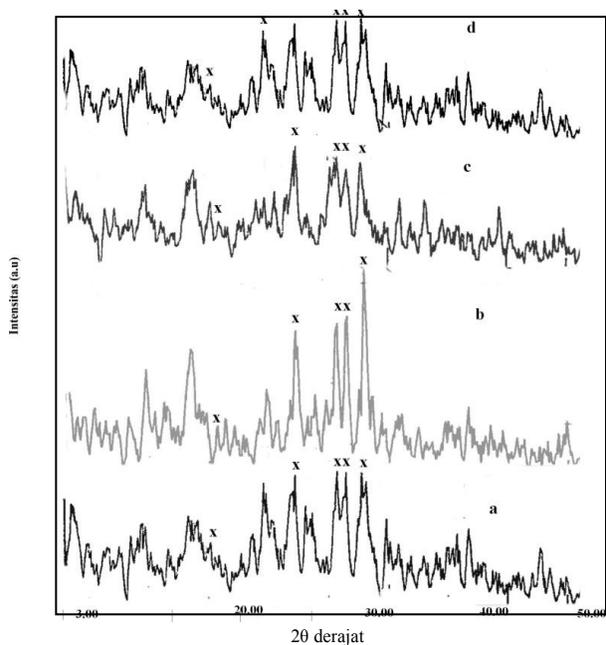
Pencitraan morfologi fisis permukaan katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH dapat dilihat pada gambar 2 (d). Pada pencitraan SEM kristal katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH memiliki dua bentuk kristal yang pertama bentuk kristal pipih dan yang kedua kristal berbentuk tabung (*tube*) dapat dilihat pada gambar yang bertanda lingkaran walaupun hanya sedikit. Hal ini dimungkinkan karena pendispersian logam yang baik dalam pengembangannya. Bentuk pipih dan tabung ini menyebabkan peningkatan luas permukaan spesifik yaitu sebesar $29,55 \text{ m}^2/\text{g}$ ini diikuti dengan peningkatan pori padatan. Hal ini diduga bahwa pengembangan logam yang terdispersi dalam permukaan ZAAH serta proses kalsinasi, oksidasi dan reduksi telah menyebabkan terbentuknya pori baru.



Gambar 2 SEM mikrograf Katalis (a) Zeolit Alam perbesaran 10000x, (b) H-Zeolit perbesaran 1000x (Wibowo, 2009), (c) NiO-CoO-MoO/ZAAH, dan (d) NiO-MoO-CoO/ZAAH dengan perbesaran 20.000 X.

Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi jenis mineral zeolit yang terkandung dalam sampel katalis dan kristalinitasnya. Posisi sudut difraksi (2θ derajat) dan jarak antar bidang akan menggambarkan jenis kristal, sedangkan intensitas menunjukkan kristalinitas suatu sampel.

Karakteristik kristal padatan mordenit pada zeolit alam menjadi lebih meningkat akibat proses hidrotermal yang ditunjukkan dengan peningkatan pada 2θ (derajat) 13, 36 dari intensitas 56 berubah menjadi 2θ (derajat) 13,52 intensitas 65, pada 2θ (derajat) 25,8 dari intensitas 71 berubah menjadi 2θ (derajat) 25,72 intensitas 79, dan pada 2θ (derajat) 27,7 dari intensitas 68 berubah menjadi 2θ (derajat) 28, 04 intensitas 110.



Gambar 3 Difraktogram λ RD. (a) ZA, (b) ZAAH, (c) Katalis NiO-MoOCoO/ZAAH, dan (d) Katalis NiO-CoOMoO/ZAA

Ketiga puncak pada 2θ (derajat) merupakan puncak-puncak pita difraktogram dari padatan mordenit. Kristal klinoptilolit memiliki unit bangunan sekunder $T_{10}O_{20}$. Perubahan pada 2θ (derajat) 22,2 dari intensitas 69 berubah menjadi 2θ (derajat) 22,28 intensitas 75 dan pada 2θ (derajat) 26,6 dari intensitas 36 berubah menjadi 2θ (derajat) 26,56 intensitas 83 merupakan puncak-puncak perubahan yang mengarakterkan kristal klinoptilolit.

Proses pengembangan ketiga logam pada pengembangan yaitu zeolit alam aktivasi hidrotermal secara umum menyebabkan menurunkan kristalinitas dari padatan. Hal ini tampak dari penurunan intensitas dari beberapa puncak pita utama katalis. Baik karakter kristal mordenit maupun kristal klinoptilolit mengalami penurunan kristalinitas akibat proses pengembangan ke tiga logam kedalam padatan pengembangan. Hal ini dimungkinkan karena keberagaman dari jenis kristal logam yang diembankan pada padatan pengembangan. Selain itu, proses

kalsinasi yang dilakukan pada katalis yang dilakukan dengan menggunakan bantuan gelombang *microwave* dapat menyebabkan kerusakan kristal.

3. 2 Uji aktivitas katalis

Pelumas bekas yang digunakan sebagai umpan sebelumnya disaring untuk memisahkan kotoran dalam bentuk abu sehingga tidak akan menyebabkan terjadinya kontaminasi pada katalis dalam proses perengkahannya. Proses hidrengkah dilakukan pada temperatur 400 °C dengan perbandingan katalis dan umpan sebesar 1: 5 (b/b). Produk cair hasil proses hidrengkah pelumas bekas yang dapat diambil berkisar antara 64 -87% dari umpan sehingga produk gas dan kokas 13-36%. Pada proses *hydrocracking* hal yang tidak bisa dihindari adalah terbentuknya kokas (*coke*). Luas puncak hasil konversi dari kromatogram digunakan untuk analisis kuantitatif.

Laju alir dari gas H_2 pada proses hidrengkah akan memberikan suatu pengaruh dari persen konversi produk cair yang dihasilkan. Pola yang sama tampak baik menggunakan katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH maupun NiO-MoO-CoOZAAH yaitu laju alir optimum untuk menghasilkan konversi tertinggi hidrengkah oli bekas adalah 20 mL/menit. Meningkatnya laju alir dari 15 mL/menit menjadi 20 mL/menit akan memberikan dorongan tambahan pada fasa uap dari umpan untuk menuju dan melewati katalis. Ketika umpan dalam fasa uap terlalu lama berada di dalam reaktor sebelum kontak dengan sisi aktif katalis, maka dapat dimungkinkan terjadi perengkahan termal dimana diawali dengan pemutusan ikatan karbon-karbon dari parafin yang akan menghasilkan suatu bentuk senyawa radikal. Hal ini apabila terus dibiarkan akan dapat mengkompetisi proses hidrengkah dimana perengkahan termal karena adanya radikal menghasilkan konversi produk lebih banyak ke produk gas. Konversi paling minimum untuk kedua katalis yang digunakan dicapai pada laju alir gas H_2 sebesar 25 mL/menit.

Hal ini dapat diterangkan dengan terbentuknya kokas lebih banyak pada laju alir gas ini. Deposit kokas pada katalis akan

mendeaktivasi kinerja katalis dalam proses hidrorengkah.

Tabel. 3 Data konversi hasil hidrorengkah oli bekas.

Jenis katalis	Laju alir (mL/menit)	Produk cair (%b/b)	Produk gas (%b/b)	Kokas (%b/b)	Residu (%b/b)	Konversi total (%b/b)
NiO-CoO-MoO/ZAAH	15	76,52	21,96	1,52	0,26	99,74
NiO-CoO-/CoO/ZAAH	20	87,09	10,90	2,01	0,10	99,90
NiO-CoO-MoO/ZAAH	25	64,63	33,63	1,74	1,27	98,73
NiO-MoO-CoO/ZAAH	15	69,77	28,85	1,38	0,45	99,55
NiO-MoO-CoO/ZAAH	20	75,86	22,12	2,02	0,15	99,85
NiO-MoO-CoO/ZAAH	25	63,89	34,13	1,98	1,16	98,84

Produk cair optimal katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH adalah 87,09%b/b pada laju alir H₂ 20 mL/menit sedangkan katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH adalah 75,86%b/b. Produk cair yang dihasilkan dari proses hidrorengkah dengan menggunakan katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH dibandingkan katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH, hal ini dihubungkan dari karakter keasaman katalis. Jumlah situs asam katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH baik menggunakan basa ammonia atau piridin lebih besar dari pada katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH, hal ini dijelaskan berdasarkan perbedaan urutan pengembanan dan ukuran logam serta sifat elektronik dari logam-logam tersebut. Logam Mo memiliki jari atom yang lebih besar dibandingkan logam Co, logam Mo juga memiliki orbital d setengah penuh sehingga cenderung stabil yang menyebabkan kurang reaktif menerima pasangan elektron.

Apabila dihubungkan ke konversi total, semakin besar residu maka konversi

total semakin menurun. Semakin besar konversi cair maka konversi total juga meningkat. Katalis yang sudah berperan dalam suatu reaksi kimia, selama proses dimungkinkan melibatkan senyawa-senyawa organik sehingga terbentuk sisa-sisa karbon pada permukaan katalis (Huges, 1984), meningkatnya karakter keasaman katalis menyebabkan produksi kokas meningkat.

Selektifitas katalis terhadap fraksi bensin dan fraksi diesel

Berdasarkan data pada Tabel 4 tampak bahwa secara umum, katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH memiliki selektivitas fraksi bensin yang lebih tinggi yaitu 77,61%b/b dibanding katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH. Sifat selektifitas ini dihubungkan kekarakter katalis yaitu luas permukaan spesifik. Katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar yaitu 29,55 m²/g

dibandingkan katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH sebesar 25,75 m²/g. Semakin besar luas permukaan menyebabkan rerata jejari pori menurun artinya diameter pori semakin kecil yang mengakibatkan selektifitas terhadap molekul-molekul kecil seperti fraksi bensin dan sebaliknya katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH memiliki rerata jejari pori yang

lebih besar sehingga lebih selektif terhadap molekul yang lebih besar seperti fraksi diesel. Fraksi diesel optimal dari kedua katalis diperoleh pada laju alir yang paling rendah yaitu 15 mL/menit, semakin meningkat laju alir menyebabkan menurunnya selektifitas katalis terhadap fraksi diesel.

Tabel. 4 Selektivitas katalis terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat

Jenis katalis	Laju alir (mL/menit)	Fraksi bensin (%b/b)	Fraksi diesel (%b/b)	Fraksi minyak berat (%b/b)
NiO-CoO-MoO/ZAAH	15	68,37	21,81	10,95
NiO-CoO-MoO/ZAAH	20	60,52	7,93	31,59
NiO-CoO-MoO/ZAAH	25	72,59	18,03	9,37
NiO-MoO-CoO/ZAAH	15	57,89	17,82	24,29
NiO-MoO-CoO/ZAAH	20	77,61	12,01	10,38
NiO-MoO-CoO/ZAAH	25	43,27	14,25	42,48

Besarnya nilai luas permukaan spesifik katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH dibandingkan dengan katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH menunjukkan adanya pengaruh urutan pengembanan logam kedalam kerangka zeolit, ini diasumsikan karena adanya pengaruh posisi promotor didalam katalis . Logam Mo yang berada diantara logam Ni dan logam Co pada katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH menunjukkan selektifitas terhadap fraksi bensin dibandingkan jika logam Mo diembankan terlebih dahulu dilanjutkan dengan logam Co dan logam Ni pada katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH. Promotor ditambahkan dengan tujuan untuk meningkatkan aktivitas dan selektifitas dari katalis.

4. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan *hydrocracking* terhadap pelumas bekas menggunakan katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH dan NiO-MoO-CoO/ZAAH diperoleh kesimpulan sebagai berikut.

1. Aktivitas katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH lebih tinggi dari pada katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH hal ini dilihat dari hasil konversi produk cair dimana konversi produk cair kondisi optimal dari katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH diperoleh 87,09 % pada laju alir 20 mL/menit dan katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH diperoleh 75,86% pada laju alir 20 mL/menit.
2. Selektifitas katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH terhadap fraksi bensin lebih tinggi dibandingkan dengan katalis NiO-CoO-MoO/ZAAH. Selektifitas katalis NiO-

CoO-MoO/ZAAH terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat masing-masing adalah 60,52%, 7,93% dan 31,59%. Adapun selektifitas katalis NiO-MoO-CoO/ZAAH terhadap fraksi bensin, diesel dan minyak berat masing-masing adalah 77,61%, 12,01 % dan 10,38%.

DAFTAR PUSTAKA

- Alsobaai, AM, R. Zakaria and B. H. Hammed, 2007, Hydrocracking of Gas Oil over Ni-W, Ni-Mo, Co-Mo Catalyst supported on USY Zeolite, *Aiser*, 3. 3, 91-98.
- Anggraeni, S.D, 2007, Hidrorengkah Oli Bekas Menjadi Fraksi Bensin dan Diesel Menggunakan Katalis Fe₂O₃ dan Fe Yang Terembangkan Pada Zeolit Alam Aktif (Dengan/Tanpa Nb₂O₅) Tesis, FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Bartholomew, C.H and Farrauto,R.J., 2005, *Fundamental of Industrial Catalytic Processes*, John Wiley & Sons,United State of America.
- Bell, A.T., 1987, *Support and Metal Support Interaction in Catalyst Design*, John Wiley & Sons, New York.
- Bhatia, S.,1990, *Zeolit Catalysis : Principle and Application*, CRC. Press, Boca Raton, FL.
- Gates, B.C, Katzer,J.R and Schuit,G.A., 1995, *Chemistry of Catalytic Proses*, 1st Edition, Mc Graw- Hill Book Company, New York.
- Hegedus, L.L., 1987, *Catalyst Poisoning*, Marcel Dekker Inc., New York.
- Hughes, R., 1984, *Deactivation of Catalyst*, Academic Press Inc., London.
- Khairinal dan Trisunaryanti, W., 2000, Dealuminasi Zeolit Alam dengan Perlakuan Asam dan Proses Hidrotermal, *Prosiding Seminar Nasional Kimia VIII*, Yogyakarta.
- Roussel, M., Jean-Louis Lemberon, Michel Guisnet, Tivadar Cseri, 2003, Mechanisms of n-decane hydrocracking on a sulfide NiW on silica-alumina catalyst, *J.Catal.*, 218, 427-437.
- Somorjai,G.A., 1987, *Principle of Surface Chemistry*, Prentice-Hall, Inc., New York.
- Trisunaryanti, W., Endang, T. dan Sri, S.,2005, Preparasi, Karakterisasi dan Modifikasi Ni-Pd / Zeolit alam, Indonesia, *Indo. J. Chem.*, 5.1. 48-53.
- Trisunaryanti, W., Suryo Purwono, Arista Putranto, 2008, Hidrorengkah Katalitik Oli Bekas Menjadi Fraksi Bahan Bakar Cair Menggunakan ZnO, Nb₂O₅, Zeolit Alam Aktif dan Modifikasinya, *Indo. J. Chem.*, 8. 3. 342-347.