

ACTIVITY TEST AND REGENERATION OF NiMo/Z CATALYST FOR HYDROCRACKING OF WASTE PLASTIC FRACTION TO GASOLINE FRACTION

Uji Aktivitas dan Regenerasi Katalis NiMo/Z pada Reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin

Rodiansono ^{a,*}, and Wega Trisunaryanti ^b

^a Chemistry Study Program, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Lambung Mangkurat University, Banjarbaru

^b Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences Gadjah Mada University, Yogyakarta 55281

Received 28 June 2005; Accepted 18 July 2005

ABSTRACT

Activity test and regeneration of NiMo/active natural zeolite catalyst for hydrocracking of waste plastic fraction of polypropylene (PP) type have been carried out. The catalysts was prepared by loading Mo followed by Ni Metals onto the natural zeolite (Z) sample, then 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 performed 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 Ni and Mo metals. Amount of total acid sites of the NiMo/Z catalyst was higher than that of the Z sample. The activity of NiMo/Z catalyst decreased after several continuously runs. Its regeneration produced the NiMo/Z reg catalyst with similar activity and selectivity to the fresh catalyst (NiMo/Z). The activity of catalysts at the optimum condition followed the order of NiMo/Z reg>NiMo/Z>Z (conversion of hydrocarbon C>12) and NiMo/Z reg>NiMo/Z>Z (total yield of gasoline fraction). The selectivity of catalysts for C7-C8 product followed the order of Z>NiMo/Z>NiMo/Z reg.

Keywords: activity, polypropylene, catalyst, gasoline fraction.

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. 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, 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 [1]. 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 [1-2]. Proses pengolahan lanjutan ini, menjadi kajian penting terutama aplikasi katalis perengkahan dan isomerisasi untuk mendapatkan sifat-sifat produk yang diinginkan [1-4].

* Corresponding author.

Email address : rodian_ch@yahoo.com

Aplikasi katalis dalam proses degradasi atau pencairan sampah plastik maupun reaksi perengkahan sampah plastik telah dilakukan oleh beberapa peneliti sebelumnya. Katalis zeolit sintesis *rare-earth metal exchanged Y-type* (REY) digunakan untuk perengkahan katalitik fraksi berat dari sampah plastik jenis PE [2]. Katalis silika alumina digunakan dalam degradasi PP menghasilkan produk cair yang mengandung senyawa hidrokarbon dengan jumlah atom nC_5 - nC_{15} (titik didih, 36-270°C) [3]. Katalis NiMo/zeolit-alumina (Akzo KC 2600) digunakan dalam proses hidorengkah terhadap minyak gas (*gas oil*) hasil pirolisis plastik campuran HDPE, PP, dan PS [1]. Katalis silika-alumina, ZSM-5, silikalit, silikagel, dan FSM digunakan untuk degradasi katalitik PP pada temperatur 380°C [5].

Hingga saat ini masih terus dilakukan penelitian untuk mendapatkan katalis yang mempunyai aktivitas dan selektivitas kerja yang tinggi, stabilitas termal yang baik dan umur katalis yang lama. Deaktivasi katalis dapat disebabkan oleh kerusakan situs aktif karena pengaruh temperatur yang tinggi, terbentuknya kokas yang menutupi permukaan situs aktif katalis, dan terjadinya peracunan oleh senyawa yang mengandung unsur-unsur golongan VA golongan VIA dan beberapa senyawa yang memiliki gugus fungsional seperti $-C=O$ dan $-C\equiv N$. Katalis yang telah mengalami deaktivasi dapat diaktifkan kembali (diregenerasi) berdasarkan penyebab proses deaktivasi. Deaktivasi yang disebabkan tertutupnya situs aktif oleh kokas dapat diaktifkan kembali dengan cara melakukan oksidasi dan reduksi kembali [6].

Selain zeolit sintesis, zeolit alam juga telah banyak digunakan sebagai bahan pengemban logam-logam transisi. Modifikasi zeolit alam Wonosari dan pengembanan logam Cr telah dilakukan sebagai katalis reaksi perengkahan katalitik fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin [7]. Pemanfaatan zeolit alam aktif (Z) sebagai padatan pengemban logam Ni-Mo menjadi penelitian yang menarik untuk dilakukan. Hingga saat ini penelitian ini merupakan penelitian pertama yang mengaplikasikan katalis NiMo/zeolit alam aktif (NiMo/Z) pada proses hidorengkah fraksi sampah plastik jenis PP menjadi fraksi bensin.

Dalam penelitian ini, dipreparasi katalis zeolit alam aktif (Z), dan NiMo/Z 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 hidorengkah fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin dalam reaktor semi alir dan

dikaji beberapa aspek penting yaitu: aktivitas, selektivitas, dan regenerasi katalis NiMo/Z.

METODE PENELITIAN

Persiapan umpan

Sampel sampah plastik jenis polipropilena dari bekas kemasan air mineral, setelah dibersihkan dikeringkan kemudian dipotong-potong kecil (± 1 cm). Sebanyak 1000 g sampah plastik yang sudah dipotong-potong kecil dimasukkan ke reaktor terbuat dari *stainless steel* panjang 84 cm dan diameter dalam 8,5 cm. Pirolisis dilakukan pada temperatur 475°C dengan dialiri gas nitrogen (100 mL/menit). Hasil pirolisis kemudian didistilasi pengurangan tekanan (110-210°C/160 mmHg) diperoleh fraksi dengan titik didih $<150^\circ\text{C}$; 250°C ; dan $>250^\circ\text{C}$. Fraksi dengan titik didih $<150^\circ\text{C}$ dianggap sebagai fraksi bensin hasil pirolisis, sedangkan fraksi dengan titik didih 250°C kemudian digunakan sebagai umpan pada reaksi hidorengkah.

Pembuatan katalis NiMo/Z

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

Impregnasi logam Ni, sebanyak 0,41269 g nikel (II) nitrat heksahidrat, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 500 mL air bebas ion pada labu alas bulat, ditambahkan sampel Mo/Z, kemudian direfluks sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 12 jam pada temperatur 90 °C, kemudian dikeringkan dengan evaporator vakum pada temperatur 80 °C selama 2 jam. Padatan yang diperoleh dikeringkan menggunakan oven biasa pada temperatur 110 °C selama 3 jam diperoleh sampel NiMo/Z. Padatan NiMo/Z kemudian dikalsinasi dengan dialiri gas N_2 (10 mL/menit) pada temperatur 500 °C selama 5 jam, dioksidasi dengan gas O_2 (10 mL/menit) pada temperatur 400 °C selama 2 jam, dan direduksi dengan gas H_2 (10 mL/menit) pada temperatur 400 °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.

Karakterisasi katalis

Jumlah situs asam katalis ditentukan secara kuantitatif dengan metode gravimetri menggunakan

piridin dan NH_3 sebagai basa adsorbatnya. Mula-mula ditimbang krus proselin kosong, W_0 kemudian diisi dengan 0,1 g katalis dan dipanaskan dalam oven pada temperatur 120°C selama 1,5 jam. Krus proselin beserta isinya dimasukkan ke dalam desikator hingga dingin kemudian ditimbang untuk mendapatkan berat padatan katalis sebenarnya, W_1 kemudian divakumkan. Uap basa adsorbat dialirkan ke dalam desikator hingga jenuh dan dibiarkan selama semalam (24 jam). Desikator dibuka dan dibiarkan selama 1,5 jam untuk menguapkan basa yang tidak teradsorpsi atau teradsorpsi sangat lemah. Krus proselin dan isi kemudian ditimbang sebagai W_2 , untuk menentukan berat basa yang teradsorpsi pada padatan katalis. Keasaman katalis (K_{kat}) dihitung dengan persamaan:

$$K_{kat} = \frac{(W_2 - W_1) \times 1000}{(W_1 - W_0) \times M_b}$$

K_{kat} adalah jumlah situs asam katalis (mmol/g) dan M_b adalah massa rumus molekul basa adsorbat.

Analisis luas permukaan padatan katalis, volume total pori dan rerata jari-jari pori menggunakan *Gas Sorption Analyzer NOVA-1000*, *Quantachrome Corporation* yang terdapat di Pusat Penelitian Pengembangan Teknologi Maju, BATAN Yogyakarta. Penentuan luas permukaan spesifik volume total pori dan rerata jejari pori menggunakan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Uji aktivitas katalis

Uji aktivitas katalis dilakukan dalam reaktor semi alir (*semi flow-fixed bed reactor*) secara berulang-ulang hingga lima kali pengulangan. Katalis dalam bentuk pelet dipecah menjadi empat bagian (wadah katalis dari bahan kasa ukuran 250 mesh), ditempatkan pada reaktor *autoclave* terbuat dari *stainless steel*, panjang 19,41 cm diameter dalam 1,7 cm dan luar 1,88 cm. Umpan dialirkan dalam bentuk uap dari reaktor umpan (terbuat dari *stainless steel*), panjang 18,2 cm diameter dalam 2,94 dan luar 3,12 cm bersama dengan gas hidrogen (150 mL/jam), temperatur penguapan maksimal 450°C . Kontak yang terjadi antara katalis dengan umpan adalah kontak uap. Cairan hasil reaksi hidrroengkah didinginkan dengan es menggunakan pendingin ulir dan ditampung. Reaksi berlangsung pada temperatur 360°C , selama ± 60 menit (setelah waktu tersebut diasumsikan umpan sudah habis), rasio katalis/umpan 0,5.

Regenerasi katalis NiMo/Z

Katalis yang telah terdeaktivasi kemudian diregenerasi dengan cara dioksidasi (temperatur 400°C , aliran gas O_2 10 mL/menit selama 4 jam)

dan direduksi (temperatur 400°C , aliran gas H_2 10 mL/menit selama 2 jam). Katalis hasil regenerasi (NiMo/Z reg) kemudian diuji kembali aktivitasnya pada sampel dan kondisi reaksi yang sama.

Analisis cairan hasil hidrroengkah (CHH)

Analisis cairan hasil hidrroengkah (CHH) dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas (GC) HP-5890 Packard Series II, kolom HP-5 *cross-linket 5% phenyl methyl siloxane*, panjang kolom 30 meter, diameter dalam kolom 0,32 mm, ketebalan $0,50\ \mu\text{m}$ dan detektor FID. Kondisi pengukuran: temperatur kolom $80-280^\circ\text{C}$, waktu awal 2 menit, kenaikan temperatur $10^\circ\text{C}/\text{menit}$. GC-MS menggunakan GC-17A *Shimadzu*, kolom CBP20 (polar) panjang 50 cm ketebalan $0,25\ \mu\text{m}$.

Untuk menghitung konversi hidrokarbon $\text{C}>12$, total hasil (*yield*) fraksi bensin (jumlah atom C5-C12) dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 menggunakan persamaan yang diajukan oleh Arroyo [8].

Konversi untuk hidrokarbon jumlah atom $\text{C}>12$:

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

Selektivitas produk hidrroengkah jumlah atom C5-C6 dan C7-C8:

$$S_i = \frac{F_i - F_i^\circ}{\sum F_i - \sum F_i^\circ}$$

dimana $\sum F_i - \sum F_i^\circ$ untuk $F_i > F_i^\circ$

Keterangan:

CHH = Cairan hasil hidrroengkah

X_i = Konversi komponen ke i komponen fraksi sampah plastik

S_i = Selektivitas komponen ke i

F_i° = Luas area kromatogram komponen ke i dari umpan

F_i = Luas area kromatogram komponen ke i dari CHH

$F_i - F_i^\circ$ = Pertambahan luas area puncak kromatogram komponen ke i

$F_i^\circ - F_i$ = Pengurangan luas area puncak kromatogram komponen ke i

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

Total hasil (*yield*) fraksi C5-C12 (% b/b) =

[% fraksi C5-C12 CHH (luas area) + % fraksi C5-C12 umpan (luas area)] x CHH terambil (%b/b)

Dari persamaan di atas maka 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 hidrroengkah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Preparasi umpan

Pirolisis sampah plastik (gelas kemasan air mineral dari jenis polipropilena) dilakukan dalam tanur pirolisis dalam atmosfer gas N_2 . Distilasi cairan hasil pirolisis dilakukan dengan pengurangan tekanan. Dari penelitian ini diperoleh produk cairan hasil pirolisis setiap 1000 g padatan sebesar 90,48 % b/b. Hasil distilasi pengurangan tekanan setiap 223 g cairan hasil pirolisis berupa fraksi $td < 150^\circ C$, fraksi $250 > td > 150^\circ C$, dan fraksi $td > 250^\circ C$ masing-masing sebesar 35, 36, dan 29 % b/b.

Karakterisasi katalis

Jumlah situs asam total

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. 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 penentuan jumlah situs asam masing-masing katalis disajikan pada Tabel 1.

Data hasil penentuan jumlah situs asam untuk masing-masing katalis memiliki pola yang sama, baik menggunakan amoniak maupun piridin sebagai basa adsorbatnya. Secara umum pengembanan logam Ni-Mo, jika dibandingkan dengan zeolit alam aktif (Z) meningkatkan keasaman yang cukup signifikan. Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Ni-Mo yang terdispersi di permukaan 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. Sumbangan jumlah situs asam logam Ni-Mo ini merupakan situs asam Lewis. Pada permukaan katalis oksida logam seperti zeolit terdiri dari atom oksigen, grup hidroksil, dan sejumlah atom logam yang tidak diketahui. Sifat

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

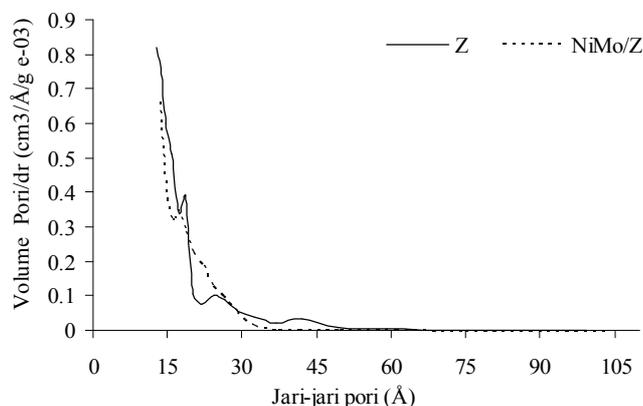
Padatan katalis	Jumlah situs asam (mmol/g)*	
	Total (amoniak)	Permukaan (piridin)
Z	2,55	0,52
NiMo/Z	3,28	0,62
NiMo/Z reg	2,66	0,56

* Penentuan jumlah situs asam dilakukan masing-masing sebanyak 3 (tiga) kali pengulangan

kimia spesies ini berinteraksi dengan logam pengembanan yang kekuatannya dipengaruhi oleh jumlah lokalisasi muatan, anion oksigen yang memiliki tingkah laku sebagai basa Lewis, logam berkelakuan sebagai asam Lewis dan gugus hidroksil dapat berkelakuan sebagai asam atau basa. Kekuatan dan konsentrasi pada permukaan situs asam dan basa tergantung pada ikatan logam-oksigen (M-O).

Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori

Penentuan luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori menggunakan *gas sorption analyzer* NOVA-1000 metode BET. Hasil selengkapnya disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 1. 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 zeolit alam aktif (Z) mengalami penurunan dengan pengembanan logam. Pengembanan logam pada zeolit alam aktif (Z) mengakibatkan tertutupnya lapisan tunggal permukaannya. Gambar 1 menampilkan distribusi ukuran pori masing-masing padatan katalis zeolit alam aktif (Z) dan NiMo/Z. Distribusi ukuran pori katalis Z dan NiMo/Z berkisar dan didominasi pada daerah 15-25 Å.



Gambar 1 Distribusi ukuran pori katalis zeolit alam aktif (Z), dan NiMo/Z

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

Padatan katalis	Luas permukaan (m^2/g)	Rerata jari-jari pori (Å)	Volume total pori ($10^{-3} cm^3/g$)
Z	26,96	14,03	18,91
NiMo/Z	19,86	13,94	13,85

Uji aktivitas katalis

Produk perengkahan

Cairan hasil proses 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. Perubahan warna tersebut makin mencolok dengan makin tingginya temperatur reaksi. 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

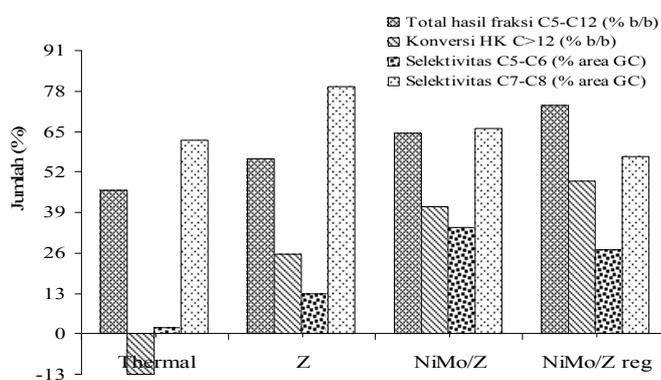
Analisis produk perengkahan

Selektivitas produk dalam penelitian ini dibatasi hanya senyawa hidrokarbon yang mempunyai jumlah atom C5-C8. 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 hidrorengkah. Tidak dilakukan analisis bentuk struktur dari produk yang dihasilkan, sehingga tidak diketahui apakah dalam bentuk rantai lurus atau bercabang maupun senyawa aromatis. Hasil selengkapnya disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3 dan Gambar 2 menampilkan hubungan antara konversi hidrokarbon C>12, total hasil fraksi bensin, dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 masing-masing katalis. Pengaruh pengembangan logam Ni-Mo pada zeolit alam telah mampu meningkatkan konversi hidrokarbon C>12 secara berurutan dari tertinggi hingga terendah yaitu katalis NiMo/Z reg>NiMo/Z>Z>tanpa katalis (termal). Total hasil (*yield*) fraksi bensin masing-

masing katalis dari tertinggi hingga terendah yaitu NiMo/Z reg>NiMo/Z>Z>tanpa katalis (termal) dan selektivitas produk C5-C6 masing-masing katalis NiMo/Z>NiMo/Z reg>Z>tanpa katalis (termal) serta selektivitas produk C7-C8 Z>NiMo/Z>tanpa katalis (termal)>NiMo/Z reg.

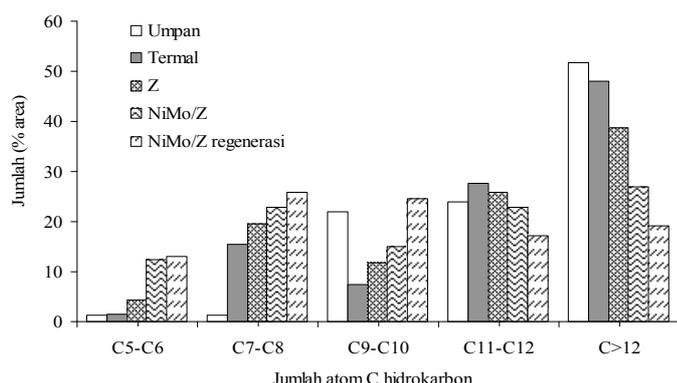
Berdasarkan data pada Tabel 3 dan Gambar 2, fakta yang menarik yaitu harga konversi hidrokarbon jumlah atom C>12 untuk hidorengkah tanpa katalis (termal) berharga negatif. Konversi berharga negatif artinya, komponen tersebut tidak berkurang, sebaliknya bertambah. Pada perengkahan termal, telah diyakini 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. pertambahan 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 selektivitas yang rendah terhadap produk C5-C6.



Gambar 2 Grafik hubungan antara konversi hidrokarbon C>12 dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 masing-masing katalis.

Tabel 3 Hasil analisis produk perengkahan untuk masing-masing katalis

Katalis	Jumlah situs asam total (mmol/g)	Total hasil fraksi C5-C12(% b/b)	Konversi hidrokarbon C>12 (% b/b)	Selektivitas (%)	
				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 reg	2,66	73,50	49,08	27,20	56,95

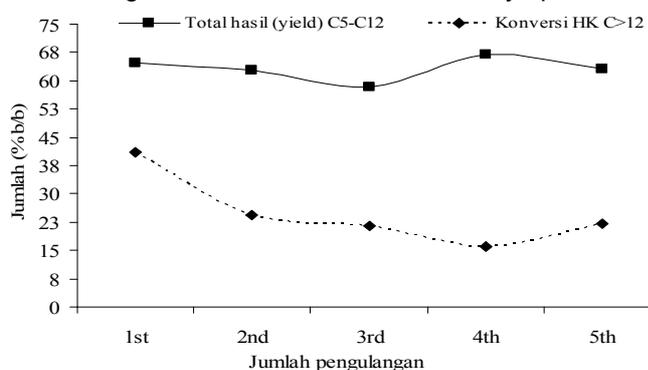


Gambar 3 Grafik distribusi komponen senyawa hidrokarbon penyusun umpan dan cairan hasil hidrorengkah masing-masing katalis.

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 3). 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.

Regenerasi katalis NiMo/Z

Dalam proses reaksi hidrorengkah hal yang tak mungkin dihindari adalah terbentuknya produk

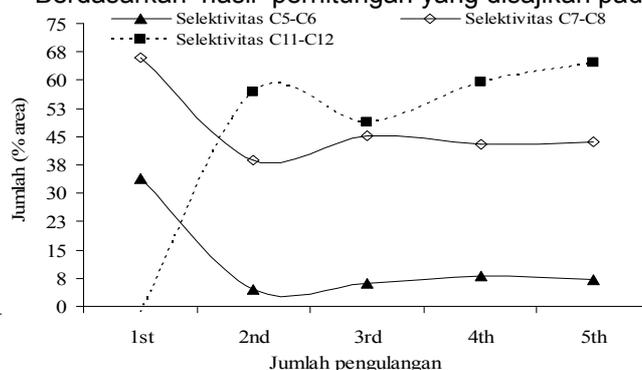


Gambar 4 Grafik hubungan antara jumlah pengulangan uji aktivitas terhadap total hasil (*yield*) fraksi bensin, konversi hidrokarbon C>12.

sekaligus residu berupa kokas (*coke*). Kokas akan terdepositasi pada situs aktif katalis setelah waktu reaksi tertentu. Kecenderungan pembentukan kokas ini sangat dipengaruhi oleh jenis reaktan dan katalis yang digunakan, di samping faktor kondisi reaksi seperti temperatur. Reaksi hidrorengkah menggunakan katalis dengan pengemban bersifat asam (*solid acid*) memiliki kecenderungan lebih besar menghasilkan kokas dibanding pengemban non asam. Pengemban bersifat asam memiliki situs aktif untuk perengkan (*catalytic acid sites*), di mana aktivitas katalitik ditandai dengan pembentukan kokas sebagai salah satu produk samping. Zeolit termasuk jenis pengemban yang sangat asam, sehingga peluang pembentukan kokas sangat besar.

Uji aktivitas katalis NiMo/Z secara berulang-ulang hingga lima kali pengulangan telah dilakukan pada kondisi reaksi yang sama. Hasil selengkapnya disajikan pada Tabel 4, Gambar 4 dan Gambar 5. Dari Tabel 4 terlihat bahwa, secara umum konversi hidrokarbon C>12, total hasil (*yield*) fraksi bensin dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 turun setelah pemakaian ke-2.

Dari Gambar 4 dapat dilihat bahwa setelah pemakaian lima kali pengulangan terjadi penurunan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 yang cukup signifikan kemudian konstan mulai pemakaian ke-2. Berdasarkan hasil perhitungan yang disajikan pada

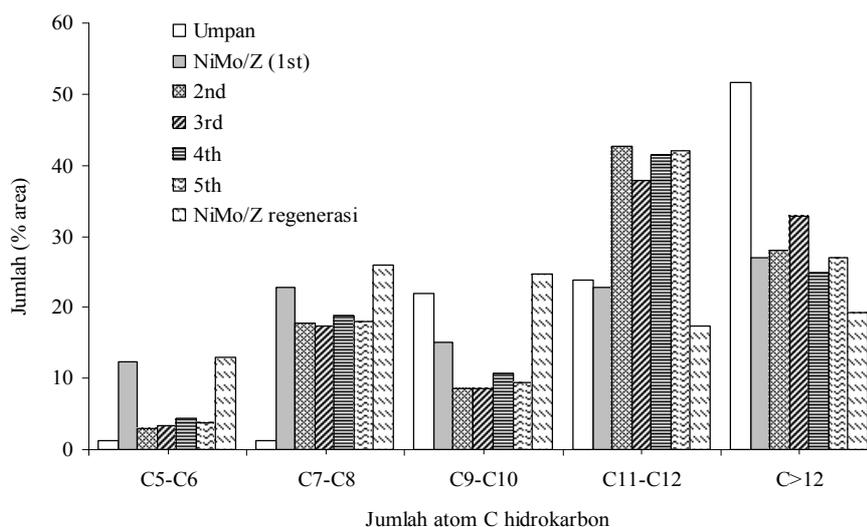


Gambar 5 Grafik hubungan antara jumlah pengulangan uji aktivitas terhadap selektivitas produk C5-C6, C7-C8, dan C11-C12.

Tabel 4. Hasil analisis produk perengkan uji aktivitas katalis berulang-ulang

Katalis	Total hasil fraksi bensin (%b/b)	Konversi hidrokarbon C>12 (% b/b)	Selektivitas (% area)	
			C5-C6	C7-C8
NiMo/Z 1 st	64,60	41,01	34,00	66,00
NiMo/Z 2 nd	62,70	40,20	4,38	38,85
NiMo/Z 3 rd	58,48	37,96	6,12	45,18
NiMo/Z 4 th	67,14	34,52	8,07	43,05
NiMo/Z 5 th	63,29	38,21	7,00	43,66
NiMo/Z reg	73,50	49,08	27,20	56,95

Keterangan: NiMo/Z 1st, 2nd, 3rd, 4th, dan 5th adalah katalis NiMo/Z yang digunakan pada proses perengkan ke satu, dua, tiga, empat, dan lima secara berturut-turut (secara seri) menggunakan katalis yang sama.



Gambar 6. Grafik distribusi komponen senyawa hidrokarbon penyusun umpan dan cairan hasil hidrorengkah setelah pengulangan lima kali uji aktivitas.

Tabel 4, maka dapat dikatakan bahwa katalis NiMo/Z yang telah digunakan berulang-ulang hingga lima kali pengulangan belum hilang total aktivitasnya. Fakta ini menunjukkan bahwa kemampuan hidrorengkah katalis NiMo/Z cukup stabil terhadap peracunan oleh kokas atau mungkin juga dipengaruhi oleh jenis umpan yang digunakan.

Dari Gambar 5 terlihat bahwa selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 mengalami penurunan yang tajam setelah pemakaian ke-2, sedangkan selektivitas produk C11-C12 sebaliknya mengalami kenaikan setelah pemakaian ke-3. Fakta ini sesuai dengan asumsi pada hidrorengkah tanpa katalis seperti telah dibahas dibagian sebelumnya. Setelah pemakaian secara berulang-ulang, maka situs aktif-situs aktif berkurang baik karena pengaruh kokas maupun temperatur. Terjadinya pengurangan situs aktif tersebut menyebabkan reaksi hidrorengkah setelah pemakaian ke-3 lebih dominan dipengaruhi oleh temperatur dibanding oleh katalis.

Mengingat terjadinya deaktivasi katalis yang digunakan disebabkan oleh terbentuknya kokas yang terdeposisi pada situs aktif katalis, maka regenerasi yang dilakukan adalah mengoksidasi dan mereduksi katalis kembali. Hasil pengamatan secara visual menunjukkan bahwa katalis hasil regenerasi berwarna abu-abu cerah seperti warna katalis sebelum digunakan. Katalis hasil regenerasi kemudian diuji penentuan jumlah situs asam total dan aktivitasnya pada fraksi sampah plastik pada kondisi yang sama dengan katalis baru.

Hasil uji keasaman terhadap katalis NiMo/Z regenerasi diperoleh harga jumlah situs asam 0,56 mmol/g (piridin sebagai basa adsorbat). Harga jumlah situs asam ini jika dibandingkan dengan harga jumlah situs asam dengan piridin katalis yang sama dalam keadaan baru (*fresh*) yaitu 0,62

mmol/g tidak jauh berbeda. Hasil uji aktivitas pada reaksi hidrorengkah fraksi sampah plastik pada kondisi yang sama dengan katalis baru diperoleh konversi hidrokarbon C>12 49,08 %b/b total hasil (*yield*) fraksi bensin 73,50 %b/b, dan selektivitas produk C5-C6 dan C7-C8 masing-masing 27,20 dan 56,95% (Tabel 4). Harga ini jika dibandingkan dengan hasil uji aktivitas katalis baru ternyata hampir sama. Fakta ini memperkuat asumsi awal bahwa terjadinya deaktivasi katalis NiMo/Z disebabkan oleh deposisi kokas pada situs-situs aktif katalis.

Gambar 6 menampilkan hubungan antara distribusi komponen umpan dan cairan hasil hidrorengkah setelah pemakaian berulang-ulang. Dari Gambar tersebut juga tampak bahwa terjadi pergeseran komposisi penyusun dari umpan dan cairan hasil hidrorengkah hingga pemakaian yang kelima. Secara umum dapat dilihat bahwa, komponen utama didominasi oleh senyawa dengan jumlah atom C7-C8 dan C11-C12. Fakta lain yang menarik bahwa katalis NiMo/Z hasil regenerasi memiliki aktivitas dan selektivitas yang hampir sama dengan katalis NiMo/Z yang baru. Dengan demikian maka asumsi bahwa penurunan aktivitas (deaktivasi) katalis NiMo/Z disebabkan oleh kokas menjadi terbukti. Tentu untuk memperkuat kesimpulan ini perlu dilakukan modifikasi proses baik jenis umpan maupun kondisi reaksi, sehingga asumsi menjadi lebih kuat.

KESIMPULAN

1. Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume pori total sampel Z (zeolit alam) turun karena pengembangan logam No dan Mo. Jumlah situs asam total katalis NiMo/Z lebih tinggi dibandingkan sampel Z.

2. Aktivitas dan selektivitas masing-masing katalis terhadap konversi hidrokarbon C_{>12} adalah : NiMo/Z reg>NiMo/Z>Z ; total hasil fraksi bensin C₅-C₁₂ adalah : NiMo/Z reg>NiMo/Z>Z; dan selektivitas produk C₇-C₈ adalah : Z>NiMo/Z>NiMo/Z reg.
3. Aktivitas katalis NiMo/Z turun setelah pemakaian berulang-ulang karena pembentukan kokas pada permukaannya. Regenerasi katalis NiMo/Z dapat dilakukan dengan cara melakukan oksidasi dan reduksi kembali pada temperatur 400°C. Katalis NiMo/Z hasil regenerasi menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang hampir sama dengan katalis baru (*fresh*) pada uji aktivitas reaksi hidrengkah fraksi sampah plastik.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi atas pembiayaan penelitian ini melalui proyek Penelitian Hibah Bersaing XII 2004-2005.

DAFTAR PUSTAKA

1. Joo, H.S., and Guin, J.A., 1997, *Energy & Fuels*, 11, 586-592.
2. Songip, A.R., Masuda, T., Kuwahara, H., and Hashimoto, K., 1994, *Energy & Fuels*, 8, 131.
3. Sakata, Y., Uddin, M.A., Koizumi, K., and Murata, K., 1996, *Chem. Lett.*, 245-246.
4. Ding, W., Jing, J., and Anderson, A.L., 1997, *Energy & Fuels*, 11, 1219-1224.
5. Sakata, Y., Uddin, M.A., and Muto, A., 1999, *J. Anal. App. Pyrol.*, 51, 135-155.
6. Trisunaryanti, W., Triyono, dan 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.
7. Hughes, R., 1984, *Deactivation of Catalysts*, Academic Press Inc. Ltd, London.
8. Arroyo, J.A.M., Martens, G.G., Froment, G.F., Marin, G.B., Jacobs, P.A., and Martens, J.A. 2000, *App. Catal. A: General*, 192, 9-22.