

UJI AKTIVITAS KATALIS CLAY TERMODIFIKASI CU DALAM REAKSI HIDRORENGKAH SENYAWA 1-OKTADEKANOL

(Test Activity Clay Code Clayed in Hydrocated Hydrogency Compound 1-Oktadekanol)

Wiwit Puji Lestari, Donatus Setyawan Purwo Handoko dan Yudi Aris Sulistiyo

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember

E-mail: kreka_zeolit@yahoo.com

Teregistrasi I tanggal 5 Maret 2019; Diterima setelah perbaikan tanggal 10 April 2019;
Disetujui terbit tanggal: 30 April 2019

ABSTRAK

Telah dilakukan proses perengkahan secara katalitik senyawa 1-oktadekanol dengan katalis *clay* termodifikasi Cu. Hasil perengkahan dianalisis dengan menggunakan X-ray *Flouresence* (XRF), XRD, adsorpsi piridin dan BET. Katalis dimasukkan dan dipanaskan dalam tabung reaktor, umpan dimasukkan dan dipanaskan pada tabung terpisah sampai berubah menjadi uap sambil dialiri gas H₂. Cairan hasil perengkahan selanjutnya dianalisis dengan menggunakan GC-MS. Hasil karakterisasi menunjukkan penurunan rasio Si/Al dari katalis *clay* menjadi *clay* termodifikasi Cu, sedangkan % kandungan Cu dalam katalis meningkat sebesar 7.39%. Struktur kristal kedua katalis hampir sama, namun muncul beberapa puncak baru yang menunjukkan bahwa logam Cu berhasil dimodifikasikan. Keasaman katalis muncul pada daerah 1638,6 dan 1627,03 cm⁻¹ yang menunjukkan jenis asam *bronsted*. Luas permukaan dan volume pori katalis mengalami kenaikan walau sangat kecil yaitu berturut-turut 45.719 dan 0.009. Aktivitas katalis baik katalis *clay* dan *clay* termodifikasi Cu kurang baik, dimana produk yang dihasilkan >C₁₂ lebih banyak daripada C₆-C₁₂.

Kata Kunci: 1-oktadekanol, *clay*, *clay* termodifikasi Cu, perengkahan

ABSTRACT

Clay catalyst activity and clay modified Cu have been subjected to cracking of 1-octadecanol compound. The characterization results showed a decrease of Si/Al ratio from clay catalyst to Cu modified clay, and Cu content in catalyst increased by 7.39%. The crystal structure of the two catalysts is almost identical, but several new peaks show that Cu metal is modified. The acidity of the catalysts appeared in the 1638.6 and 1627.03 cm⁻¹ regions indicating the type of bronsted acid. The surface area and pore volume of the catalyst increased very small, ie 45.719 and 0.009, respectively. The catalyst activity of both the clay catalyst and the modified Cu clay is rather low, whereby the product produced >C₁₂ is more dominant than C₆-C₁₂.

Keywords: 1-octadecanol, *clay*, Cu-modified clay, cracking

I. PENDAHULUAN

Katalis yang digunakan dalam perengkahan hidrokarbon sebagian besar merupakan katalis heterogen (Setiadi & Pertiwi 2007). Hal ini

dikarenakan penggunaan katalis heterogen lebih stabil dalam suhu tinggi dan lebih mudah dipisahkan dengan produknya. Jenis katalis yang banyak digunakan dalam industri kimia adalah

katalis padat, seperti $\text{-Al}_2\text{O}_3$, logam terimpregnasi dalam zeolit, lempung terpillar dan sebagainya (Wijaya, 2002). Katalis *clay* atau lempung diyakini merupakan material yang tepat untuk digunakan dalam proses perengkahan hidrokarbon. Kelebihan *clay* ini jika dibandingkan dengan zeolit yaitu antar lapisannya terdapat kation-kation yang berfungsi menyetimbangkan muatan negatif yang ada pada bidang lapisannya (Tan, 1982). Selain itu pengembangan logam pada *clay* dapat dilakukan melalui pertukaran ion yang bermuatan positif baik kecil maupun meruah (Darmawan, et al., 2004). *Clay* memiliki ukuran pori dan luas permukaan spesifik lebih besar berturut-turut yaitu $50,877 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{g}$ dan $74,702 \text{ m}^2/\text{g}$ (Wijaya, 2002). Daerah antar lapisan *clay* jika dimasuki oleh gugus meruah dan dilanjutkan dengan kalsinasi akan membentuk tiang-tiang penyangga lapisan (Darmawan, et al., 2004). Sehingga, *clay* yang terpillar atau termodifikasi tersebut dapat dimanfaatkan sebagai katalis atau sebagai pengembangan katalis pada proses hidorengkah.

Modifikasi *clay* akan meningkatkan sifat-sifat fisika-kimia yang meliputi *basal spacing*, luas permukaan spesifik, porositas dan keasaman permukaan, serta stabilitas *clay* terutama stabilitas termalnya menjadi lebih tinggi (Leonard, 1995). Semakin baik sifat fisik dan kimia yang dimiliki *clay* termodifikasi maka aktivitas katalitiknya akan semakin meningkat (Leonard, 1995). Menurut Pirkanniemi dan Sillanpaa (2002), logam transisi yang sering digunakan diantaranya Cr, Ag, V, Fe, Ti, Ce, Pd, Cu dll. Pengembangan logam transisi ini dilakukan untuk menciptakan situs aktif setiap reaksi katalisis, selain itu dapat memperluas permukaan katalis (Setiadi & Fitriana, 2006). Jumlah sisi aktif (*active site*) yang besar menyebabkan kontak reaktan dengan katalis juga semakin besar, laju pembentukan produk semakin cepat (Anderson & Boundart, 1981). Beberapa katalis Cu yang dikembangkan untuk hidroksilasi benzena seperti Cu/Na-Montmorillonite, Cu/Al-PILCs, Cu/SiO₂, Cu/Al₂O₃ dan lain-lain (Pan, et al., 2008). Logam Cu yang dimodifikasi dalam Al/*Clay* diyakini mampu meningkatkan aktivitas katalisnya, karena memiliki derajat keasaman dan luas permukaan spesifik katalis (Wulansari, 2004). Selain itu, logam Cu memiliki jari-jari atom kecil sehingga dapat terdifusi merata pada pori katalis yang dapat meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis.

II. BAHAN DAN METODE

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang akan digunakan dalam penelitian ini antara lain: set alat, neraca analitik, oven.

Bahan yang diperlukan dalam penelitian ini antara lain: 1-oktadekanol, *clay*, CuSO₄.5H₂O, gas O₂, gas H₂, akuademin.

B. Prosedur Penelitian

1. Preparasi Katalis

a. Preparasi *Clay*

Sebanyak 50 g lempung dicuci dengan 1000 mL aquademin dan kemudian disaring. Residu yang didapatkan dikeringkan dalam oven pada temperatur 110°C selama 24 jam (Wijaya 2006).

b. Preparasi *Clay* termodifikasi Cu

Selanjutnya *clay* termodifikasi Cu dikarakterisasi dengan melakukan analisis kandungan logam dengan XRF, keasaman dengan analisis adsorpsi-desorpsi N₂ (FTIR Piridin), kristalinitas dengan XRD.

2. Perengkahan Termal

Sebanyak 10 mL 1-oktadekanol dimasukkan ke dalam kolom evaporator yang disusun pada alat hidorengkah, kemudian dipanaskan pada temperatur 375°C, 400°C dan 425°C selama 30 menit. Produk yang dihasilkan ditampung dan dianalisis dengan GC-MS.

3. Uji Aktivitas

Katalis Cu diambil sebanyak 5 gram dan ditempatkan dalam kolom reaktor sistem *flow fixed bed* kemudian dipanaskan dengan menggunakan variasi temperatur 375°C, 400°C dan 425°C. Gas hidrogen dengan laju alir 20 mL/menit selanjutnya dialirkan melalui 10 mL senyawa umpan sehingga melewati 5 gram katalis dalam kolom. Proses dilakukan selama 30-60 menit dan produk yang diperoleh dianalisis menggunakan GC-MS (Junaidi, 2012).

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakteristik Katalis

1. Karakterisasi Katalis

a. Kandungan logam dalam katalis

Data hasil analisis XRF terhadap katalis *clay* dan *clay* termodifikasi yang disajikan dalam Tabel 1.

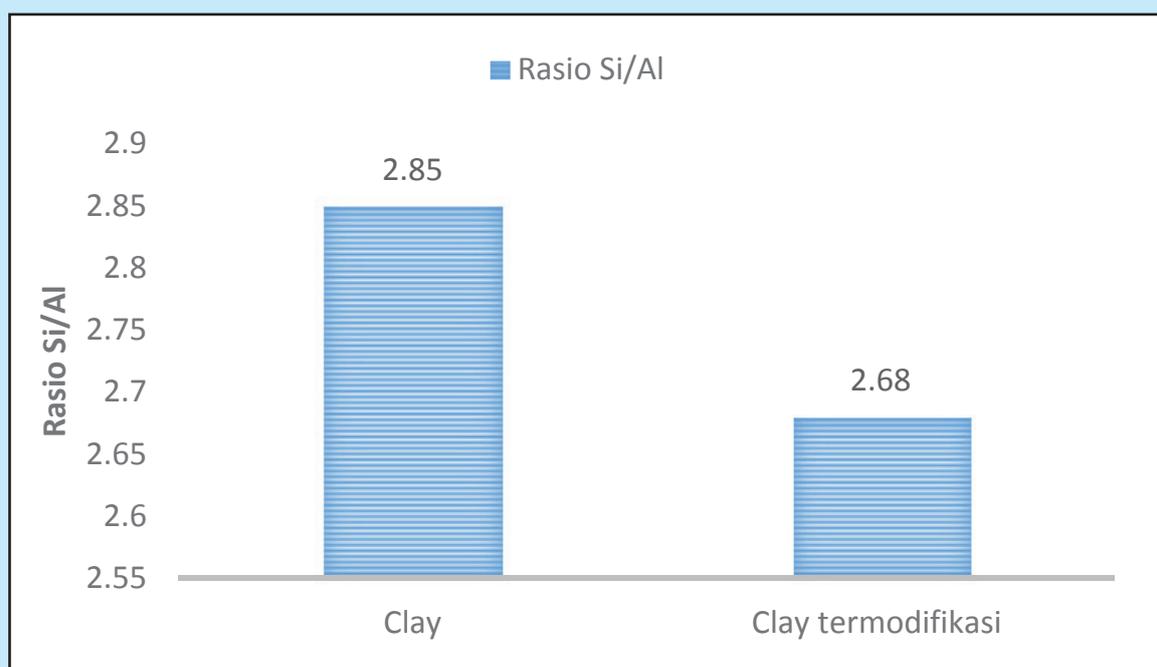
Tabel 1 menunjukkan bahwa modifikasi Cu yang dilakukan pada katalis *clay* telah berhasil dilakukan. Hal tersebut dibuktikan dengan adanya peningkatan persentase oksida logam CuO dan logam Cu yaitu secara berturut-turut 9.30% dan 7.43%. Selain itu analisis menggunakan XRF ini juga dapat digunakan untuk mengetahui rasio Si/Al dalam katalis tersebut. Rasio Si/Al digunakan untuk mengetahui sifat kepolaran suatu katalis. Rasio Si/Al disajikan dalam Gambar 1.

Rasio Si/Al *clay* maupun *clay* termodifikasi Cu berdasarkan Gambar 1 adalah 2.85 dan 2.68, masing-masing yang termasuk dalam rasio rendah.

Hal tersebut sesuai dengan pernyataan Sutarti dan Rachmawati (1994) rasionya tinggi jika suatu katalis memiliki rasio Si/Al antara 10 sampai 100 dan rendah jika rasionya kurang dari 10. Menurut Hamdan (1992) katalis dengan rasio Si/Al tinggi bersifat nonpolar, sebaliknya jika rasio Si/Al rendah karena dealuminasi karena katalis tersebut bersifat polar keadaan ini dikarenakan semakin banyak Al dan semakin sedikit Si dalam kerangka zeolite maka bersifat polar. Berdasarkan data tersebut maka baik *clay* maupun *clay* termodifikasi CuO dalam penelitian ini bersifat polar.

Tabel 1
Data hasil analisis kandungan logam *clay* dan *clay* termodifikasi CuO

		Clay	Clay termodifikasi CuO
Oksida logam	SiO ₂	47.04	35.73
	Al ₂ O ₃	14.56	11.77
	CuO	0.05	9.3
Logam	Si	21.99	16.7
	Al	7.71	6.23
	Cu	0.04	7.43



Gambar 1
Rasio Si/Al antara *clay* dan *clay* termodifikasi CuO.

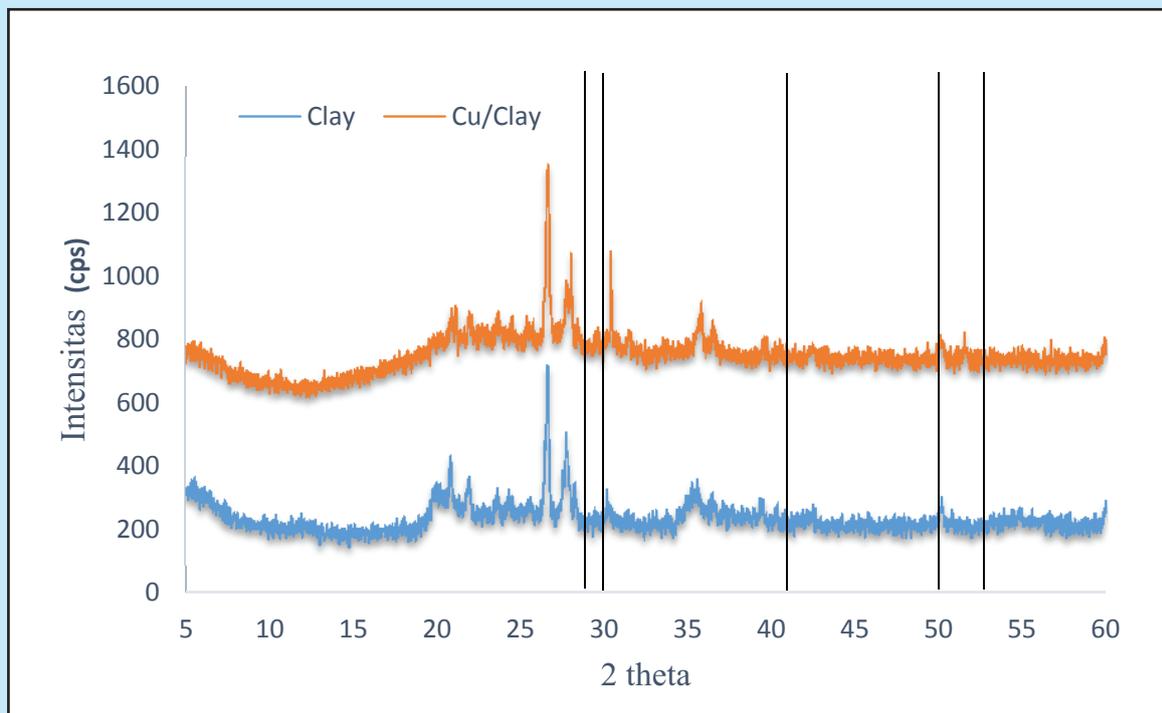
b. Struktur kristal katalis

Struktur kristal *clay* dan *clay* termodifikasi Cu selanjutnya diuji dengan menggunakan *X-Ray Diffraction* atau XRD pada sudut $2\theta = 5-60^\circ$. Pola-pola difraksi dari kedua katalis ditunjukkan dalam Gambar 2.

Gambar 2 menunjukkan puncak dengan intensitas tertinggi *clay* dan *clay* termodifikasi Cu pada sudut berturut-turut yaitu 2θ 26.6584° dan 26.5677° . Hal tersebut sesuai penelitian yang dilakukan Firda et al. (2014) menunjukkan puncak maksimum ditunjukkan

pada sudut $2\theta = 26.6289^\circ$ dengan jarak spasi 3.34484\AA merupakan *clay* jenis kaolin. Sehingga bisa dikatakan bahwa katalis yang digunakan baik *clay* maupun *clay* termodifikasi Cu memiliki jenis yang sama yaitu jenis kaolin.

Proses pemiliran menggunakan agen pemilar dengan ukuran partikel besar (Darmawan et al. 2005). Semakin besar ukuran partikel pemilar *basal spacing* akan meningkat. Peningkatan *basal spacing* *clay* dan *clay* termodifikasi Cu ditampilkan dalam Tabel 2.



Gambar 2
Puncak difraksi *clay* dan *clay* termodifikasi Cu.

Tabel 2
Data puncak tertinggi *clay*

	Pos [2θ .]	d-spacing [\AA]	Relative Intensity [%]	FWHM Left [2θ .]
Clay	26.6584	3.34396	100	0.1338
	27.754	3.21441	55.42	0.1338
	23.641	3.76349	22.88	0.1338
Cu/Clay	26.5677	3.35517	100	0.0836
	27.7334	3.21674	40.87	0.1004
	23.6093	3.76847	16.45	0.1673

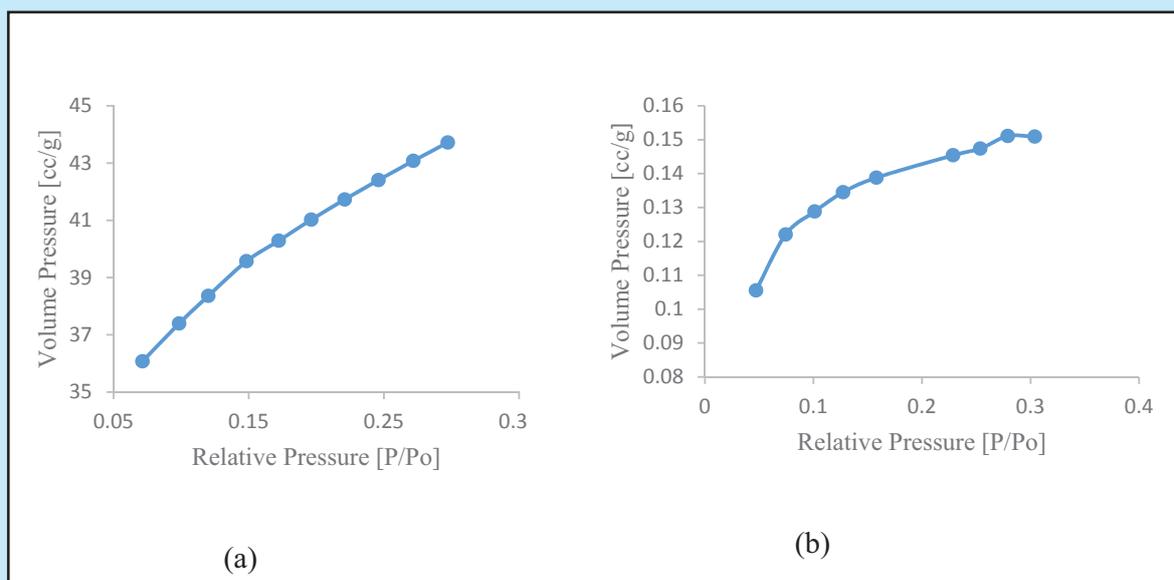
Tabel 2 menunjukkan perbandingan karakteristik ditiga puncak tertinggi antara *clay* dengan *clay* termodifikasi CuO. Struktur *clay* dan *clay* termodifikasi Cu memiliki nilai basal spacing yang mirip pada 3 puncak utamanya. Hal tersebut menunjukkan bahwa Cu yang dimodifikasikan tidak masuk dalam struktur antar lapis *clay*. Namun, dimungkinkan Cu menempel pada permukaan *clay*. Karena jika mengacu pada analisis unsur dengan XRF CuO berhasil dimodifikasikan pada struktur *clay* sebesar 9.30%.

Selain itu muncul 4 puncak baru pada *clay* termodifikasi Cu yaitu pada sudut 31,4705; 42,6062; 51,5909; dan 55,0068° serta peningkatan yang signifikan pada sudut 30,4285°. Data tersebut sesuai dengan penelitian Kinanti dan Murwanti (2012), difraktogram CuO muncul pada 2θ 32,5 dan 38,7°. Hal tersebut memperkuat modifikasi dengan CuO yang dilakukan telah berhasil.

c. Luas permukaan katalis

Analisis luas permukaan katalis dilakukan terhadap katalis *clay* dan *clay* termodifikasi Cu. Kedua katalis tersebut dilakukan uji isothermal adsorpsi-desorpsi N_2 untuk mengetahui luas permukaan dan volume pori-pori dari masing-masing katalis. Proses adsorpsi gas nitrogen yang terjadi bersifat reversibel yang memungkinkan adanya desorpsi pada suhu yang sama yang melibatkan energi aktivasi. Hasil pengujiannya disajikan dalam Gambar 3 dan Tabel 3.

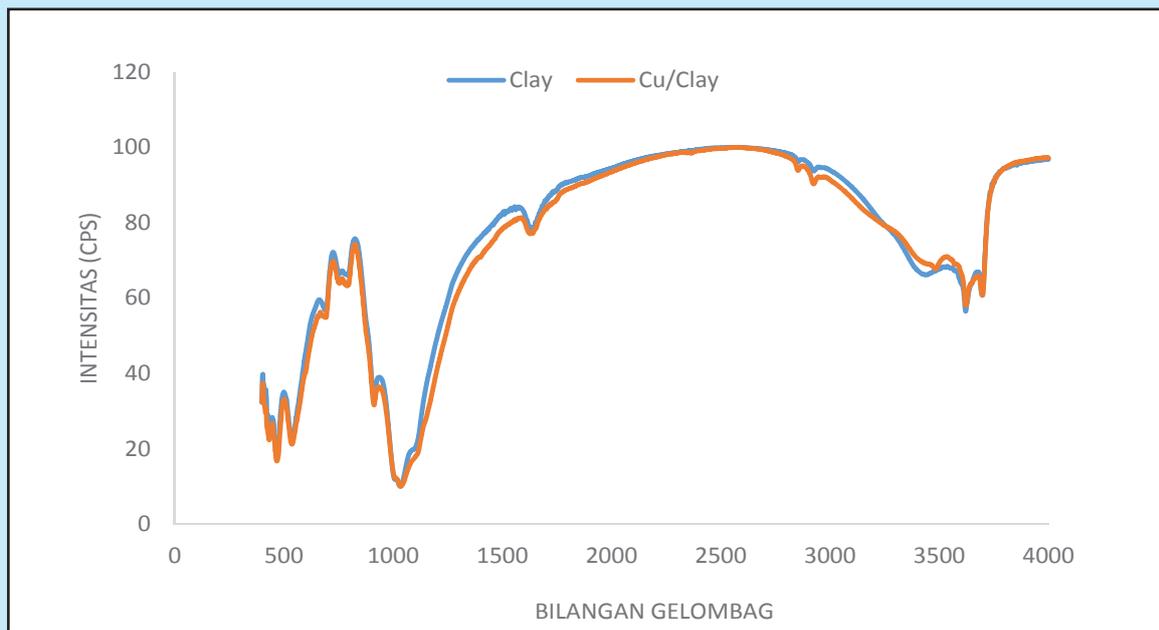
Tabel 3 menunjukkan bahwa modifikasi katalis *clay* yang dilakukan dengan logam Cu meningkatkan luas permukaan spesifik dan volume porinya jika dibandingkan dengan *clay* tanpa modifikasi. Peningkatan tersebut memperkuat pernyataan bahwa Cu berhasil dimodifikasikan pada *clay*. Namun, karena peningkatan luas permukaan dan volume pori yang sangat kecil tersebut menunjukkan



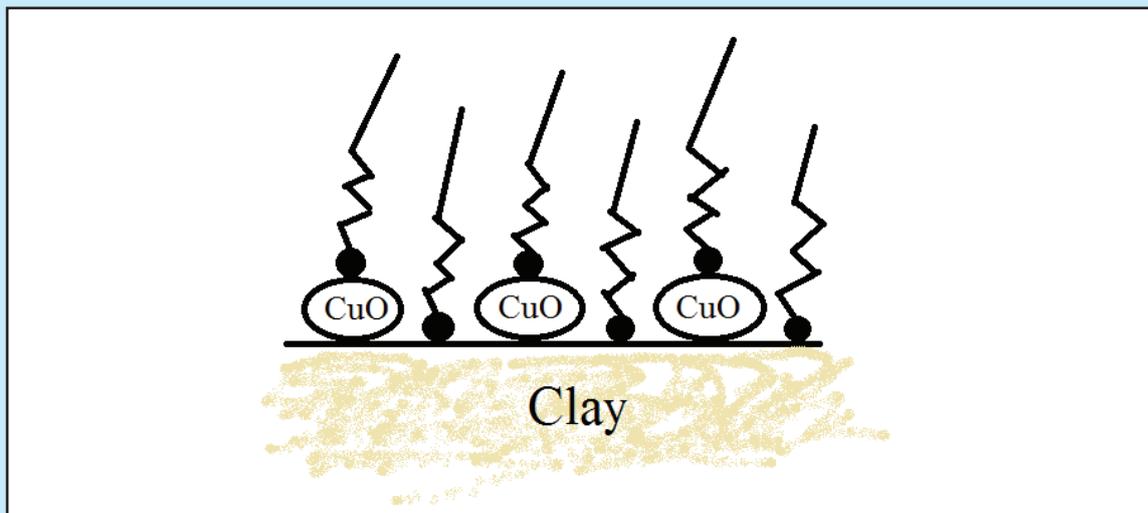
Gambar 3 Isothermal N_2 (a) *Clay* dan (b) *Clay* termodifikasi Cu.

Tabel 3 Luas permukaan spesifik dan volume pori *clay* dan *clay* termodifikasi Cu

Jenis sampel	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume Pori (cm^3/g)
<i>Clay</i>	132.747	0.127
<i>Clay</i> termodifikasi Cu	178.466	0.136



Gambar 4
Puncak spektra katalis *clay* dan puncak spektra katalis *clay* termodifikasi Cu.



Gambar 5
Model katalis hidrorengkah 1-oktadekanol oleh *clay* termodifikasi Cu.

Tabel 4
Produk hasil hidrorengkah

	Clay	Cu/Clay
Hidrokarbon >C ₁₂	51,59%	58%
Hidrokarbon C ₆ -C ₁₂	9,64%	6,25%
Non Hidrokarbon	1,17%	2,99%

bahwa Cu terdistribusi pada permukaan *clay*. Hal ini sesuai dengan hasil karakterisasi berdasarkan XRD.

d. Keasaman katalis

Hasil spektra yang dihasilkan dapat digunakan untuk mengetahui jenis situs asam lewis atau asam bronsted dalam suatu katalis. Spektra inframerah *clay* dan *clay* termodifikasi hasil pengujian ditunjukkan dalam Gambar 4.

Gambar 4 menunjukkan bahwa munculnya puncak pada daerah bilangan gelombang 1638.6 dan 1627.03 cm^{-1} pada *clay* dan *clay* termodifikasi Cu, berturut-turut. Puncak tersebut merupakan puncak khas dari sisi asam lewis material. Nilai tersebut sesuai dengan hasil penelitian Santi dan Mega (2011) yang menunjukkan bahwa puncak daerah 1635,64 cm^{-1} merupakan puncak sisi asam lewis. Sisi asam lewis terbentuk dari ikatan koordinasi piridin melalui pemasangan elektron bebas atom nitrogen dengan pusat sisi asam lewis padatan (Fatimah, et al., 2008).

2. Uji aktivitas Katalis

Produk hasil hidrorengkah menggunakan katalis *clay* dan *clay* termodifikasi Cu memiliki karakteristik hampir sama, yaitu berwarna kuning dan berbau menyengat seperti minyak bumi. Produk tersebut selanjutnya dilakukan analisis jenis senyawa dengan menggunakan kromatografi gas (GC-MS). Kedua produk hasil hidrorengkah masing-masing mengandung fraksi hidrokarbon rantai panjang, hidrokarbon rantai pendek, dan fraksi non-hidrokarbon. Hasilnya ditampilkan dalam Tabel 4.

Tabel 4 menunjukkan bahwa hidrorengkah 1-oktadekanol dengan *clay* dan *clay* termodifikasi Cu menghasilkan produk yang paling banyak adalah hidrokarbon $>C_{12}$ dibanding C_6-C_{12} . Tingginya produk hidrokarbon $>C_{12}$ menunjukkan bahwa interaksi antara 1-oktadekanol dengan katalis terjadi pada daerah polar. Hal tersebut mengacu pada rasio Si/Al rendah (<10) yang menyebabkan material mempunyai kecenderungan bersifat polar, sehingga akan berinteraksi dengan gugus polar 1-oktadekanol (gugus -OH). Selain itu sisi keasaman lewis material cenderung lebih mudah menangkap pasangan elektron bebas dari atom oksigen 1-oktadekanol. Dampaknya, pemutusan ikatan lebih mungkin terjadi pada gugus -OH dari 1-oktadekanol dibandingkan pada daerah rantai karbon yang bersifat lebih non-polar.

Fakta lain yang dapat diamati adalah tingginya hidrokarbon $>C_{12}$ dan rendahnya hidrokarbon

C_6-C_{12} pada *clay* termodifikasi Cu dibanding *clay*. Hal tersebut juga diperkuat dengan luas permukaan dan volume pori *clay* termodifikasi Cu yang lebih besar dibanding *clay*. Semakin besar luas permukaan menunjukkan semakin besar daerah polar pada material, sehingga daerah kontak dengan 1-oktadekanol semakin besar. Secara hipotetik dapat digambarkan model katalis hidrorengkah 1-oktadekanol oleh *clay* termodifikasi Cu pada Gambar 5.

IV. KESIMPULAN

Modifikasi dengan logam aktif mempengaruhi karakteristik suatu katalis. Kandungan logam Cu dalam *clay* termodifikasi meningkat dari 0.04% menjadi 7,43%; penurunan Rasio Si/Al dari 2,85 menjadi 2,68 yang membuat sifat *clay* termodifikasi lebih polar dari pada *clay*; struktur kristal *clay* dan *clay* termodifikasi sama yaitu jenis kaolin, namun muncul beberapa puncak baru yang menandakan Cu berhasil dimodifikasikan; luas permukaan dan volume pori katalis *clay* termodifikasi meningkat yaitu berturut-turut 45,719 m^2/g dan 0.009 cm^3/g ; dan sifat asam yang dimiliki antara *clay* dan *clay* termodifikasi Cu adalah asam lewis. Uji aktivitas katalis *clay* termodifikasi Cu menghasilkan produk Hidrokarbon $>C_{12}$ 58%; hidrokarbon C_6-C_{12} 6,25%, dan non-hidrokarbon 2,99%.

KEPUSTAKAAN

- Anderson, J. & Boundart, M., 1981. Catalytic Activation of Dioxygen. Berlin: Springer-Verlag.
- Darmawan, A., 2005. Hidrorengkah Fraksi Berat Minyak Bumi Menggunakan Katalis Lempung Terpillar Aluminium Berpengembangan Nikel. Jurnal Sains, 7(1), pp. 1-10.
- Darmawan, A., Suseno, A. & Purnomo, S., 2004. Sintesis Lempung Terpillar Titania. Jurnal Sains Kimia, 8(3), pp. 1-12.
- Fatimah, I., Rubiyanto, D. & Huda, T., 2008. Peranan Katalis $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ -Montmorillonit pada Reaksi Konversi Sitronelal menjadi Isopulego. 12(2), pp. 83-89.
- Hamdan, S., 1992. Introduction to Zeolite: Synthesis, Characterization, and Modification. s.l.:Universitas Teknologi Malaysia.
- Handoko, P., 2001. Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirai, Yogyakarta: Pasca Sarjana UGM..
- Junaidi, H. F., 2012. Uji aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H5NZA dalam Proses Hidrorengkah

- Metil Ester Minyak Kelapa Sawit (MEPO) Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek, Jember: Jember. Universitas Jember.
- Kinanti, C. A. & Murwani, I. K.**, 2012. Pengamatan Struktur CuO/CaF₂ dengan Berbagai Loading Cu. *Jurnal Sains dan Seni ITS.*, 1(1), pp. C10-C13.
- Leonard, V.**, 1995. *Material Chemistry an Emerging Discipline*. Washington: ACS.
- Pan, J.** et al., 2008. Cu Supported Over Al-Pillared Interlayer Clays Catalysts for Direct Hydroxylation of Benzene to Phenol. *Jurnal Sains*, 9(1), pp. 176-181.
- Santi, D. & Trisunaryanti, W.**, 2011. Preparasi, Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalis NiOMoO/Zeolit Alam Aktif dalam Reaksi Hidrorengkah Minyak Kulit Jambu Mete (*Anacardium Occidentale*). Yogyakarta, UGM Yogyakarta.
- Setiadi & Fitria, R. M.**, 2006. Proses Katalitik Sintesis Hidrokarbon Fraksi Bensin dari Minyak Sawit Menggunakan Katalis B₂O₃/Zeolit. Depok, Universitas Indonesia.
- Setiadi & Pertiwi, A.**, 2007. Preparasi dan Karakterisasi Zeolit Alam untuk Konversi senyawa ABE menjadi Hidrokarbon. Depok, Universitas Indonesia.
- Sutarti, M. & Rachmawati, M.**, 1994. *Zeolit: Tinjauan Literatur*. Jakarta: Pusat Dokumentasi dan Informasi LIPI.
- Tan, K.**, 1982. *Dasar Kimia Tanah edisi pertama*. Yogyakarta: Gadjah Mada University Press.
- Wijaya, K.**, 2002. Bahan Berlapis dan Berpori sebagai Bahan Multifungsi. *Indonesian Journal of Chemistry*, 2(3), pp. 142-154.
- Wijaya, K., Tahir, I. & M., L. A.**, 2006. Preparasi dan Uji Kualitatif Cu-Al₂O₃-Montmorillonit sebagai Bahan Antibakteri *Staphylococcus aureus*. s.l., s.n.
- Wulansari, D.**, 2004. Studi Aktivitas Katalis Ni/ZAAH5 pada Konversi Minyak Goreng Jelantah menjadi Fraksi Bahan Bakar Cair, Jember: Universitas Jember.