

KATALIS BIMETAL Cu-Cr/DIATOMEA UNTUK HIDROGENASI MINYAK SAWIT

BIMETALLIC Cu-Cr/DIATOMITE SUPPORTED CATALYST FOR PALM OILS HYDROGENATION

Husni Husin *¹⁾

¹⁾Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Syiah Kuala, Darussalam, Banda Aceh - 23111, Indonesia
*email: husni_husin2002@yahoo.com

ABSTRACT

A series of bimetallic Cu-Cr supported onto diatomite was synthesized using impregnation method and characterized using X-ray diffractometer (XRD) technique. The catalyst compositions were CuCrO₂, Cu₂O, Al₂O₃ and SiO₂. The catalyst contained 5, 10, 20, and 30 wt.% of Cu-Cr respectively, with Cu : Cr ratio of 1:1. The catalytic performance of the samples was evaluated based on the application to a hydrogenated palm oil at 70°C and 7 bar of pressure by measuring its iodine number. The result showed that the bimetallic Cu-Cr deposited onto diatomite was an effective catalysts for hydrogenation of palm oils and its catalytic activity was highly dependent on the composition of metals. Iodine number of palm oil decreased to 27.2 from 43.28 by using of 30 wt.% of Cu-Cr after 120 minutes reaction almost similar to the performance of commercial nickel catalyst that could decrease the iodine number to 26.1.

Keywords: hydrogenation, palm oil, copper-chromium, diatomite, impregnation.

PENDAHULUAN

Penemuan reaksi hidrogenasi katalitik minyak nabati memungkinkan minyak cair dikonversikan menjadi padat dan semi padat dengan konsistensi tertentu yang sesuai untuk aplikasi margarin dan shortening (Giraldo dkk., 2010). Dalam kondisi tidak jenuh asam lemak sangat reaktif, sehingga dikhawatirkan akan mudah sekali bereaksi dengan senyawa lain yang berakibat kurangnya mutu produk yang dihasilkan. Hidrogenasi adalah proses mereaksikan minyak dengan gas H₂ dan katalis agar ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal. Hasil reaksi akan membentuk ikatan jenuh, migrasi dari ikatan rangkap dan terbentuk trans-fatty acid (Ketaren, 1986).

Reaksi hidrogenasi minyak sawit melibatkan 3 fasa, yaitu: katalis padat, gliserol cair volatil, dan gas hidrogen. Katalis adalah salah satu komponen yang berperan penting agar hidrogenasi minyak sawit dapat berlangsung dengan baik. Produksi total minyak sawit pada tahun 2011 mencapai 21.900.000 ton, 10% dikonsumsi oleh industri oleokimia dan surfaktan. Diperkirakan kebutuhan katalis untuk reaksi hidrogenasi sebesar 25 kg per 10 ton minyak sawit (Supriyono and Susila 1995), sehingga konsumsi katalis untuk hidrogenasi di Indonesia mencapai 2,3 ribu ton. Kebutuhan katalis akan semakin meningkat seiring dengan peningkatan produksi minyak sawit dari tahun ke tahun.

Untuk mempercepat reaksi, katalis yang paling populer digunakan adalah logam nikel dengan bahan penyangga silika-alumina (Al₂O₃.SiO₂) atau kieselguhr

(Haerudin dkk., 2003). Katalis nikel didukung pada silika, alumina dan nikel Raney adalah sebuah paduan dengan aluminium yang paling sering digunakan pada reaksi komersial. Akan tetapi sisa nikel setelah reaksi dapat bersifat racun pada minyak (Alonso dkk., 2009, Gutierrez dkk., 2009, Li dkk., 2009, Sooknoi dkk., 2008). Logam-logam mulia seperti ruthenium dan palladium juga sering digunakan untuk reaksi hidrogenasi, dilaporkan sangat aktif. Akan tetapi, katalis ini harganya sangat mahal. Paladium/karbon telah digunakan dalam beberapa proses komersial hidrogenasi karena memiliki aktivitas yang tinggi (Liang dkk., 2009). Hal ini telah diklaim bahwa penggunaan paladium dapat menghemat biaya produksi margarin murni melalui rancangan reaktor khusus (Alonso dkk., 2009). Katalis platinum/karbon dilaporkan sangat aktif, tetapi memiliki selektivitas yang rendah dalam menghasilkan lemak jenuh (Han dkk., 2009). Lebih jauh lagi dilaporkan bahwa modifikasi platinum pada karbon dengan memasukkan sejumlah kecil amonia dalam hidrogen menunjukkan selektivitas tinggi dengan isomerisasi trans-rendah (Vyas dkk., 2009). Katalis lain seperti tembaga yang di support pada silika (Li dkk., 2009), nikel perak (Alonso dkk., 2009), tembaga chromite (Cetinkaya dan Karaosmanoglu 2004, Tomasevic and Siler-Marinkovic 2003) (Xie dkk., 2006) (Yan dkk., 2009) telah dilaporkan dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi minyak.

Ester yang lebih sulit untuk direduksi, biasanya digunakan katalis tembaga-kromium (Fessenden and Fessenden 1991). Katalis Cu-Cr/diatomea memiliki

harga yang relative murah dibandingkan logam mulia. Oleh karena itu, penelitian ini mengkaji tentang kemungkinan penggunaan katalis alternatif yaitu Cu-Cr/diatomea sebagai pengganti nikel. Cu-Cr berfungsi sebagai senyawa aktif, sementara diatomea digunakan sebagai support (penyangga) yang banyak terdapat di Nanggroe Aceh Darussalam. Penggunaan diatomea sebagai support dimungkinkan karena mengandung Al_2O_3 dan SiO_2 . Senyawa tersebut memiliki luas permukaan yang besar.

Tulisan ini melaporkan pengaruh waktu reaksi dan kandungan senyawa aktif Cu-Cr terhadap aktivitas katalis Cu-Cr/diatomea pada proses hidrogenasi minyak sawit. Hasil penelitian ini diharapkan dapat diperoleh sebagian informasi tentang tata cara pembuatan dan penggunaan katalis Cu-Cr/diatomea untuk hidrogenasi minyak sawit.

METODOLOGI

A. Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck KGaA, 99.99%), gas nitrogen (99.99), gas hidrogen (99.99%), tanah diatomea (Krueng Raya Aceh Besar), dan aquades untuk preparasi katalis. Sebagai pembanding digunakan katalis komersial (nikel) dari PT Flora Sawita Chemindo, Tanjung Morawa Sumut. Reaksi hidrogenasi menggunakan bahan-bahan berikut: crude palm oil (CPO) yang belum mengalami pemucatan, diperoleh dari PTP I, Tanjong Seumantouh Aceh Timur. CPO dari PTP I ini memiliki bilangan iodin 43,28. Gas Hidrogen (H_2) dan Nitrogen (N_2) diperoleh dari CV. Usaha Family, Lhokseumawe Aceh Utara.

B. Preparasi Katalis

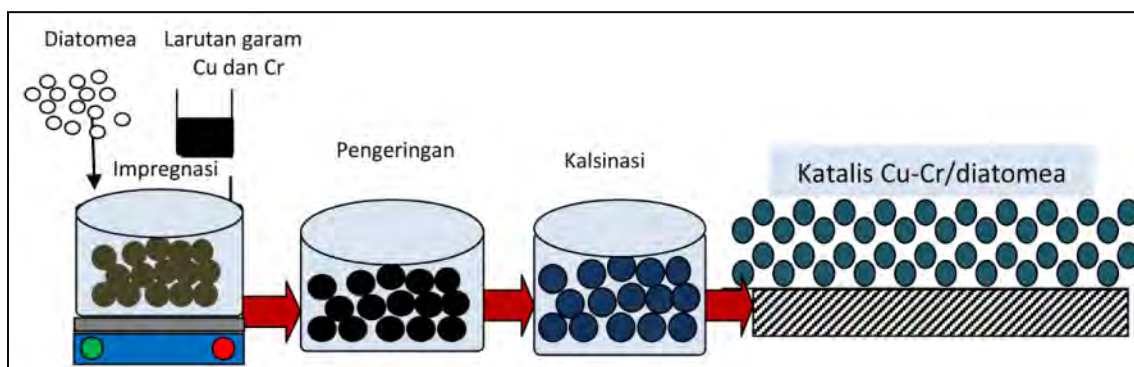
Preparasi katalis dilakukan dengan metoda impregnasi. Rasio senyawa aktif Cu:Cr 1:1. Sementara rasio Cu-Cr terhadap diatomea adalah 5:95; 10:90; 20:80; dan 30:70 % berat. Sebanyak 3,929 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ dan 7,696 g $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan

dalam aquades. Larutan Cu-Cr ditambah sedikit demi sedikit ke dalam bahan penyangga diatomea secara kontinyu dengan perbandingan berat seperti tersebut di atas, selanjutnya dilakukan pengadukan lanjut pada suhu kamar selama 1 jam. Campuran dipanaskan pada suhu 60°C sampai seluruh pelarut habis menguap. Sampel dikeringkan pada suhu 120°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada suhu 600°C selama 6 jam dengan dialiri udara. Selanjutnya katalis dikarakterisasi dengan metode X-ray difraktometer (XRD) di Jurusan Kimia UGM. Diagram alir pembuatan katalis ditampilkan pada Gambar 1.

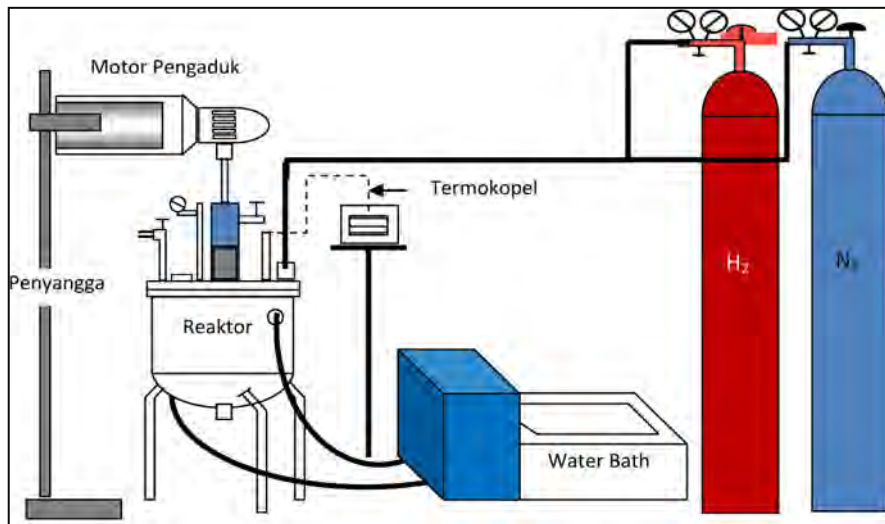
C. Pelaksanaan Reaksi

Uji kinerja katalis dilakukan menggunakan reaktor semi batch berpengaduk pada temperatur 75°C , tekanan 7 bar, kecepatan pengaduk 750 rpm dan waktu reaksi selama 2 jam. Katalis digunakan sebanyak 0,4% berat (berat Cu-Cr/diatomea terhadap minyak sawit). Selama reaksi hidrogenasi berlangsung dilakukan pengambilan sampel sebanyak 8 kali setiap selang waktu 20 menit. Urutan pelaksanaan reaksi adalah sebagai berikut:

Campuran minyak sawit dan katalis dimasukkan ke dalam reaktor. Kemudian katup tabung nitrogen dibuka untuk mengalirkan gas ke dalam reaktor agar bebas dari oksigen. Selanjutnya gas nitrogen ditutup, sementara gas hidrogen dialirkan ke reaktor. Katup reaktor ditutup setelah beberapa saat, untuk kemudian tekanan diatur pada kondisi operasi. Setelah diyakini terpasang dengan baik, valve gas pada tabung dibuka sesuai dengan tekanan dan temperatur serta kecepatan pengaduk ditentukan. Sampel diambil setiap 20 menit sekali dan didinginkan. Setelah dingin minyak sawit hasil hidrogenasi dipisahkan dan dianalisis sifat kimianya. Aktivitas katalis diukur secara tidak langsung dengan mengukur bilangan iodin minyak sawit yang terhidrogenasi secara katalitik menggunakan metoda Wijs (Siewm dan Tang 1995). Skematik diagram reaksi hidrogenasi ditampilkan pada Gambar 2.



Gambar 1. Diagram alir preparasi katalis dengan metode impregnasi



Gambar 2. Skematik diagram reaksi hidrogenasi minyak sawit.

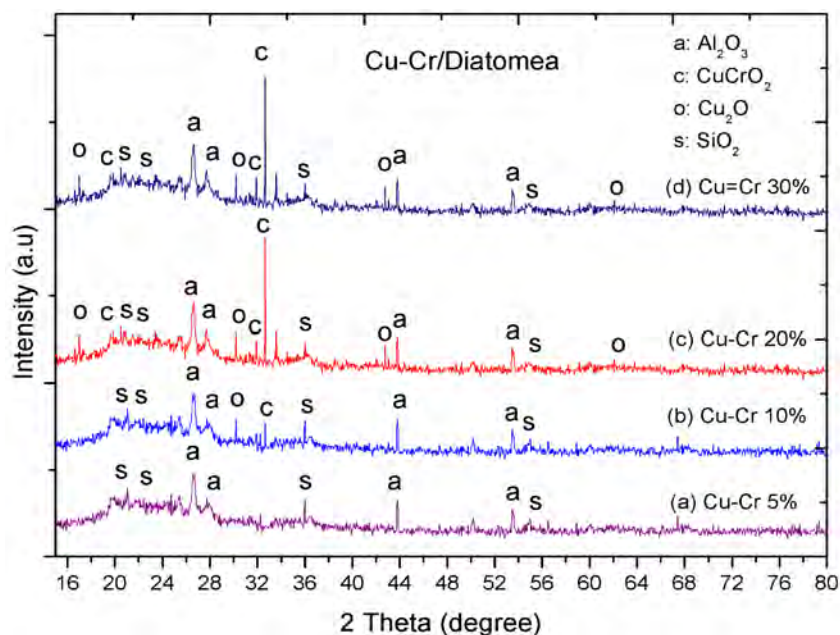
HASIL DAN PEMBAHASAN

A. X-ray Difraktometer (XRD) Analisis

Karakterisasi katalis dengan XRD bertujuan untuk mengidentifikasi komponen-komponen penyusun katalis. Analisis ini dilakukan di laboratorium XRD Jurusan Kimia UGM. Gambar 3 menampilkan diffractogram katalis Cu-Cr/diatomea dengan komposisi 5%, 10%, 20%, dan 30% Cu-Cr. Katalis terdiri dari logam aktif Cu-Cr dan penyangga diatomea. Pembacaan data XRD sampel dilakukan dengan cara membandingkan spektrum XRD katalis sintesis dengan spectrum senyawa standard powder data file JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standard) sesuai nomor katalog masing-masing komponen.

Dari pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa senyawa-senyawa yang teridentifikasi adalah: oksida logam CuCrO_2 dan Cu_2O yang merupakan komponen

aktif katalis. Selain itu terdapat senyawa Al_2O_3 dan SiO_2 yang berasal dari diatomea sebagai penyangga. Puncak-puncak karakteristik tembaga krom oksida (CuCrO_2) tampak pada 2θ 19,7; 31,4; dan 32,2 secara berurutan berdasarkan JCPDS No. 26-1113. Tembaga oksida (Cu_2O) teridentifikasi pada 2θ 17,1; 31,8; 42,5 dan 63,4; sesuai dengan JCPDS No.05-0667. Karakteristik Al_2O_3 terlihat pada 2θ 20,7; 26,2; 27,9; 44,01, dan 53,85 (JCPDS 1-1303); sedangkan spektrum SiO_2 muncul pada 2θ 21,05; 22,01; 36,3; dan 54,7 (JCPDS No. 11 – 0695). Senyawa Al_2O_3 dan SiO_2 merupakan interpretasi dari diatomea. Intensitas puncak-puncak karakteristik senyawa tersebut sangat rendah karena bersifat amorphous. Sementara intensitas CuCrO_2 dan Cu_2O terlihat tinggi dan runcing mengindikasikan banyaknya kristal yang terbentuk dari senyawa-senyawa tersebut. Dari fakta tersebut dapat dikatakan bahwa preparasi



Gambar 3. Spektrum sinar-X katalis Cu-Cr/diatomea dengan perbandingan Cu:Cr 1:1

katalis Cu-Cr/diatomea dengan metode impregnasi telah berhasil dengan baik.

B. Aktivitas Katalis

1. Hubungan antara Bilangan Iodin dan Waktu kontak

Katalis yang telah dipreparasi memiliki rasio Cu:Cr 1:1. Kinerja katalis dievaluasi berdasarkan penurunan bilangan iodine dari minyak sawit. Peningkatan jumlah asam lemak jenuh setelah minyak sawit dihidrogenasi berkaitan langsung dengan penurunan bilangan iodine. Bilangan iodine akan menurun dengan makin banyaknya asam lemak jenuh yang terbentuk. Atas dasar tersebut, maka banyaknya asam lemak jenuh yang terhidrogenasi oleh katalis dapat dihitung dari besaran bilangan iodine. Reaksi hidrogenasi berlangsung selama 120 menit. Hubungan antara bilangan iodine terhadap waktu hidrogenasi dapat dilihat pada Gambar 4.

Dari Gambar 4 tampak jelas bahwa katalis Cu-Cr/diatomea menunjukkan kinerja yang baik dalam proses hidrogenasi minyak sawit. Pada waktu hidrogenasi 0, bilangan iodine awal minyak sawit 49,28. Bilangan iodine berangsur menurun secara proporsional seiring dengan bertambahnya waktu hidrogenasi. Stabilitas Cu-Cr/diatomea terlihat meningkat secara signifikan sampai reaksi dihentikan. Akan tetapi, katalis dengan kandungan senyawa aktif 5% kestabilannya sedikit menurun pada waktu 100 sampai 120 menit.

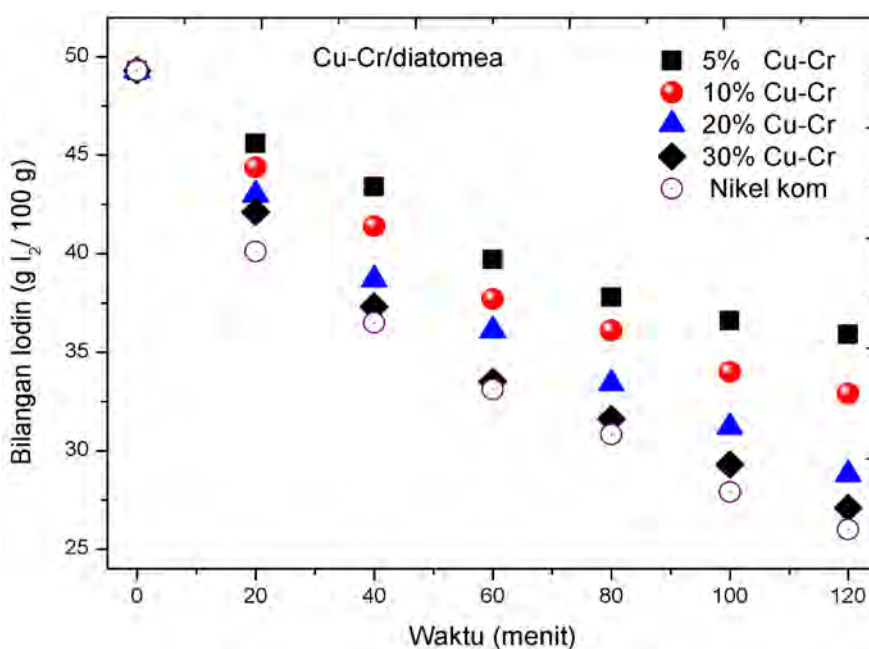
Bilangan iodine menurun hingga 27,2 setelah reaksi berlangsung selama 2 jam. Waktu sangat mempengaruhi reaksi hidrogenasi minyak sawit dalam

mengkonversi asam lemak tak jenuh menjadi jenuh, terindikasi dari penurunan bilangan iodine setelah 20 - 120 menit. Kecepatan konversi meningkat dengan waktu reaksi karena kesempatan berinteraksi antara reaktan dengan katalis semakin baik. Pernyataan yang sama disimpulkan oleh Haerudin, dkk., (2003) bahwa waktu reaksi berbanding lurus dengan pembentukan asam lemak jenuh yang dihasilkan.

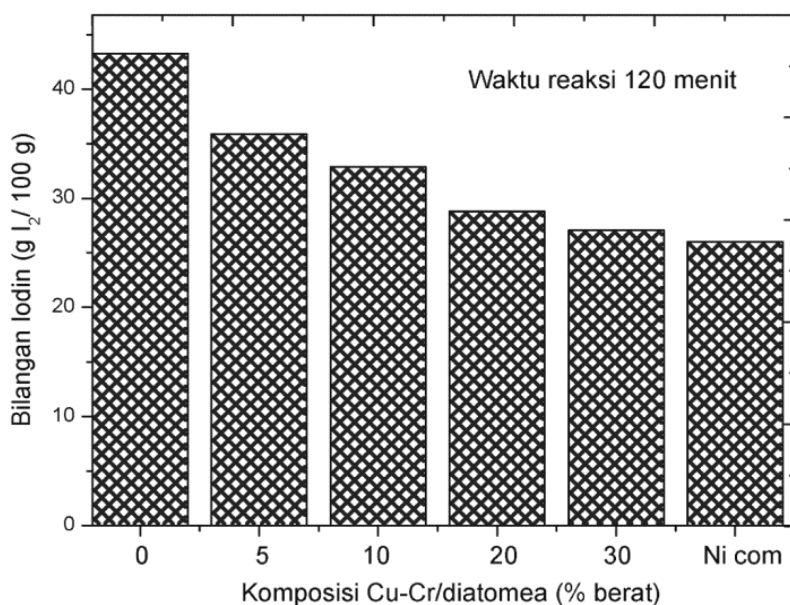
2. Hubungan antara Bilangan Iodin dan Komposisi Cu-Cr/Diatomea

Untuk mendapatkan wawasan lebih lanjut tentang katalis Cu-Cr/diatomea, pengaruh kandungan senyawa aktif (Cu-Cr) terhadap aktivitas katalitik juga dievaluasi. Kandungan senyawa aktif terhadap diatomea adalah 5%, 10%, 20%, dan 30% berat. Hubungan antara bilangan iodine dan komposisi senyawa aktif Cu-Cr/diatomea ditampilkan pada Gambar 5.

Penggunaan katalis Cu-Cr 5% dalam reaksi hidrogenasi minyak sawit dapat menurunkan bilangan iodine dari 49,36 menjadi 35,9 setelah 2 jam. Ketika kandungan Cu-Cr ditingkatkan menjadi 10, 20, dan 30%, bilangan iodine minyak menurun lebih cepat berturut-turut 32,9; 28,8; dan 27,2, di mana Cu-Cr 30% berat menunjukkan bilangan iodine terendah. Nikel komersial menghasilkan kinerja lebih baik dari katalis Cu-Cr/diatomea, dengan nilai iodine 26,1. Dari Gambar 4 dan 5 terindikasi bahwa komposisi senyawa aktif katalis berpengaruh nyata terhadap pembentukan asam lemak jenuh. Peningkatan kandungan senyawa aktif menyebabkan makin banyak ikatan rangkap asam



Gambar 4. Hubungan bilangan iodine dan waktu reaksi hidrogenasi menggunakan katalis Cu-Cr/diatomea, rasio Cu:Cr 1:1 dan nikel komersial.



Gambar 5. Hubungan antara bilangan iodin dan komposisi senyawa aktif Cu-Cr.

lemak tak jenuh dari minyak sawit terputus dan teradisi oleh hidrogen menjadi ikatan tunggal, sehingga makin banyak asam lemak jenuh yang terbentuk, terindikasi dari turunnya bilangan iodin. Fenomena ini dapat terjadi karena fungsi senyawa aktif adalah mengaktifkan zat pereaksi sehingga pada kondisi tertentu konstanta kecepatan reaksi bertambah besar. Penambahan Cu-Cr sebesar 30% tampaknya tidak berakibat pada perubahan struktur bahan penyangga, kemungkinan tersebar cukup merata pada permukaan penyangga sehingga reaktan teradsorpsi lebih sempurna pada permukaan katalis menyebabkan orientasi tumbukan molekul-molekul reaktan lebih tepat (Husin dkk., 2007).

Membandingkan kinerja katalis nikel komersial dengan Cu-Cr/diatomea hasil penelitian ini, nikel komersial menunjukkan kinerja sedikit lebih tinggi (ditunjukkan dari bilangan iodine 27,2 penggunaan Cu-Cr/diatomea dan 26,1 penggunaan nikel komersial). Bilangan iodin minyak sawit yang dilaporkan oleh peneliti lain menggunakan katalis nikel sintesis adalah 27,8 dan 25,8 (Haerudin dkk., 2003). Sementara Widiyarti dan Rahayu (2010), melaporkan bahwa Ni/kieselguhr 30% menunjukkan kinerja yang cukup baik dengan nilai iodine dari 52,3 turun menjadi 28,6. Perbedaan nilai bilangan iodin tersebut kemungkinan disebabkan oleh kondisi operasi yang digunakan dalam penelitian ini (temperatur maupun tekanan) di bawah kondisi yang dilaporkan dalam literatur. Selain itu, bilangan iodin awal dari minyak sawit yang digunakan juga lebih rendah, yaitu 43,1 dan 42,5 (Haerudin dkk., 2003). Penggunaan penyangga diatomea untuk katalis Cu-Cr dapat meningkatkan stabilitas dan luas permukaan kontak katalis Cu-Cr. Dari fakta tersebut,

dapat disimpulkan bahwa katalis berbahan dasar tembaga-kromium memungkinkan untuk dikembangkan penggunaannya untuk hidrogenasi minyak sawit.

KESIMPULAN

1. Dari pola difraksi sinar-X menunjukkan bahwa senyawa-senyawa penyusun katalis adalah: oksida logam CuCrO_2 , Cu_2O sebagai komponen aktif dan Al_2O_3 , dan SiO_2 sebagai penyangga.
2. Katalis dengan komposisi 30% Cu-Cr menunjukkan aktivitas tertinggi, terindikasi dari penurunan bilangan iodin dari 49,28 menjadi 27,2.
3. Aktivitas katalis preparasi Cu-Cr 30% hampir menyamai aktivitas katalis komersial nikel.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada saudara Yasir dan Doni Afrizal, atas semua bantuannya serta kepada semua pihak yang telah banyak membantu terlaksananya penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Alonso D.M., Granados M.L., Mariscal R., Douhal A., Surface chemical promotion of Ca oxide catalysts in biodiesel production reaction by the addition of monoglycerides, diglycerides and glycerol. *J Catal* 276: 229-236, 2009.

- Cetinkaya M., Karaosmanoglu F., Optimization of Base-Catalyzed Transesterification Reaction of Used Cooking Oil. *Energy Fuels* 18: 1888-1895, 2004.
- Fessenden RJ, Fessenden, eds. 2 *Kimia Organik* Jakarta: Erlangga, 1991.
- Giraldo L., Camargo G., Tirano J., Piraján MJC., Synthesis of Fatty Alcohols from Oil Palm Using a Catalyst of Ni-Cu Supported onto Zeolite. *E-Journal of Chemistry* 7: 1138-1147, 2010.
- Widiyarti, G., dan Rahayu, W.S., Pengaruh metode preparasi dan kandungan logam aktif terhadap Aktivitas Katalis Ni/kieselguhr. *Jurnal Sains Materi Indonesia* Vol. 11, No. 2, 2010
- Haerudin H., Tursiloadi S., Widiyarti G, Rahayu W.S., Pengaruh Metoda Preparasi Pada Katalis Nikel Dengan Penyangga Bentonit. *Indonesian Journal of Chemistry* 3: 118-125, 2003.
- Han M., Yi W., Wu Q., Liu Y., Hong Y., Wang D., Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid. *Bioresour Technology* 100: 2308-2310, 2009.
- Husin H., Zuhra, Hasfita F., Oksidasi parsial metana menjadi methanol dan formaldehida menggunakan katalis $\text{CuMoO}_3/\text{SiO}_2$: Pengaruh rasio Cu : Mo, temperatur reaksi dan waktu tinggal, *Jurnal Rekayasa Kimia & Lingkungan* 6: 21-27, 2007.
- Ketaren S., Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan, : Universitas Indonesia Press. Indonesia, 1986.
- Li H., Shen B.X., Kabalu J.C., Nchare M., Enhancing the production of biofuels from cottonseed oil by fixed-fluidized bed catalytic cracking, *Renew Energy* 34: 1033-1039, 2009.
- Liang X., Gong G., Wu H, Yang J., Highly efficient procedure for the synthesis of biodiesel from soybean oil using chloroaluminate ionic liquid as catalyst *Fuel* 88: 613-616, 2009.
- Siewm W.L., Tang TS., *Methods of Tes for Palm Oil and Product*. Palm Oil Research Institute of Malaysia, 1995.
- Supriyono W.R., Susila, *Proyeksi Minyak Sawit Mentah (CPO) Dunia 1993 – 2000*: Kompas, 1995.
- Tomasevic A.V., Siler-Marinkovic S.S, Methanolysis of used frying oil *Fuel Process Technol.* 81: 1-6, .., 2003.
- Vyas A.P., Subrahmanyam N., Patel P.A., Production of biodiesel through transesterification of Jatropha oil using $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ solid catalyst. *Fuel* 88: 625-628, 2009.
- Xie W., Peng H., Chen L., Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Appl Catal A Gen.*, 300: 67-74, 2006.
- Yan S., Salley S.O., Simon N.K.Y., Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over $\text{ZnO-La}_2\text{O}_3$ catalysts *Appl Catal A Gen.*, 353: 203-212, 2009.