

Konversi Katalitik Limbah Plastik Polipropilen dengan Katalis Silica Alumina Keramik Menghasilkan Bahan Bakar Alternative Fraksi Hidrokarbon

Catalytic Conversion From Plastic Waste by Silica-Alumina-Ceramic Catalyst to Produce an Alternative Fuel Hydrocarbon Fraction

Hendro Juwono*), Shelvi Ismada, M.Arif tri Sujadmiko, Laily Fauziah, Ismi Qurrota Ayyun
Departemen Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

*E-mail: hjachmad@gmail.com

ABSTRACT

Liquid fuels from polypropylene plastic waste have been successfully performed by catalytic cracking method. The catalyst used is Al-MCM-41- Ceramics. The catalyst was characterized by XRD, SEM, Pyridine-FTIR, N₂-Adsorption-Desorption, and the product of catalytic cracking were investigated by gas chromatography-mass spectroscopy (GC-MS). The catalyst was using three times at sample notify A,B and C. The results showed liquid fuels have the largest percentage of gasoline (C₈-C₁₂) are 92.76; 91.92 and 90.58 percent fraction produced. The performance of catalyst showed that *reuseability number* were decrease, but the charactersitic of liquid fuel produced were also be agreeable to commercial gasoline standard.

Keywords: olypropylene waste plastics, liquid fuels, catalytic conversion, Al-MCM-41-Cer catalyst, *reuseability number*.

PENDAHULUAN

Bahan bakar minyak bumi merupakan salah satu kebutuhan utama. Saat ini kebutuhan bahan bakar semakin meningkat seiring dengan pertambahan jumlah penduduk dan berkembangnya teknologi, akan tetapi cadangan sumber daya minyak bumi yang berasal dari fosil semakin menipis karena sifatnya yang tidak dapat diperbaharui, maka diperlukan energi alternatif untuk memecahkan masalah tersebut. 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. *Polypropylene* (PP) merupakan plastik polimer yang mudah dibentuk, rumus molekulnya adalah (CHCH₃-CH₂)_n. Perengkahan PP merupakan salah satu cara untuk menangani limbah plastik PP. Perengkahan merupakan reaksi pemutusan ikatan karbon – karbon (C-C) dari hidrokarbon rantai panjang dengan berat molekul besar menjadi hidrokarbon rantai pendek dengan berat molekul yang kecil. Perengkahan ada dua macam yaitu proses perengkahan menggunakan suhu tinggi (*thermal cracking*) dan proses perengkahan menggunakan katalis (*catalytic cracking*) (Trisunaryanti, 2012). Berdasarkan penelitian sebelumnya (Juwono, dkk. 2017), perengkahan FAMES menggunakan katalis Al-MCM-41, pada suhu yang bervariasi, dengan aliran gas

N₂ secara terus menerus dan waktu pemanasan 30 menit, menghasilkan *gasoline* sebesar 85% dengan rasio Si/Al 30 pada suhu 300-350°C.

Salah satu katalis mesopori yang efektif untuk digunakan adalah aluminosilika, Penggunaan katalis alumino silika murni dalam perengkahan katalitik kurang efektif untuk langsung diaplikasikan dalam perengkahan katalitik sebagai katalis karena keasamannya rendah. Untuk meningkatkan keasaman material, maka salah satu cara yang dapat dilakukan adalah melakukan penyisipan logam pada kerangka aluminosilika saat sintesis material tersebut. Logam yang efektif untuk digunakan salah satunya adalah logam aluminium sehingga diperoleh material Al-aluminosilika yang memiliki situs asam Lewis dan Bronsted (Hasanzadeh, 2013); (Heydariaraghi, 2016).

Pada penelitian terdahulu (Bintarasari, 2017) digunakan Al- aluminosilika sebesar 12,0 gram merupakan hasil optimum. Katalis tersebut digunakan untuk sintesis bahan bakar hidrokarbon dari limbah plastik PP dilakukan dengan 3 variasi turn over number katalis pada suhu 200-250°C

Berdasarkan uraian di atas, maka dalam penelitian ini dilakukan sintesis bahan bakar hidrokarbon (C₈-C₁₂) melalui proses konversi katalitik dari limbah plastik PP dengan katalis Al-MCM-41-Keramik.

METODE

Alat dan Bahan

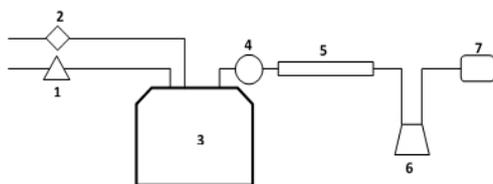
Peralatan yang digunakan untuk penelitian ini adalah: *continous reactor*, labu leher tiga 500mL, kondensor, tabung katalis, termometer, erlenmeyer 500mL, gelas ukur 100mL, hot plate, dan press pellet. Bahan yang digunakan dalam adalah: bahan bakar hidrokarbon cair dari limbah plastik dari penelitian sebelumnya, katalis Al-MCM-41 berupa serbuk berwarna putih yang diperoleh dari penelitian sebelumnya oleh Juwono, dkk (2013), keramik busi motor, gas nitrogen (N_2), *glass wool*, kassa kawat nyamuk, dan loyang. (Bintarasari, 2017).

Preparasi Katalis

Busi motor yang tidak terpakai dicuci hingga bersih, dihancurkan dan dipilah bagian keramik. Keramik dihaluskan dengan mortar dan alu besi hingga menghasilkan serbuk keramik. Katalis Al-MCM-41 dicampurkan dengan serbuk keramik dengan rasio massa 7:3. Sebanyak 11,18 gram campuran katalis-keramik yang telah *dipellet* dimasukkan ke dalam tabung katalis yang telah diisi dengan *glass wool*.

Sintesis Bahan Bakar Cair (BBC)

Sintesis bahan bakar cair dilakukan dalam reaktor jenis *continous reactor* seperti Gambar 1. Sebanyak 200mL sampel bahan bakar dari limbah plastik polipropilena (PP) dimasukkan ke dalam labu leher tiga, katalis dimasukkan ke dalam tabung katalis, proses reaksi konversi katalitik berlangsung selama 5 jam pada suhu 200-250°C. Hasil bahan bakar hidrokarbon ditampung pada erlenmeyer. Dilakukan pengulangan penggunaan katalis sehingga didapatkan sampel A, B dan C.



Gambar 1. Skema *continous reactor*, 1. Aliran Gas N_2 ; 2. Aliran *Feedstock*; 3. Tabung Reaktor; 4. Konektor; 5. Kondensor; 6. Penampung Minyak; 7. GC-MS

Karakterisasi Bahan Bakar Hidrokarbon (BBH)

Karakterisasi bahan bakar hidrokarbon meliputi uji densitas, viskositas, titik nyala, titik didih, dan nilai kalor. Metode pengujian ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Metode Pengujian Sifat Fisik

Parameter	Metode Uji
Densitas	ASTM D.4052
Titik didih	ASTM D.86
Viskositas	ASTM D.445

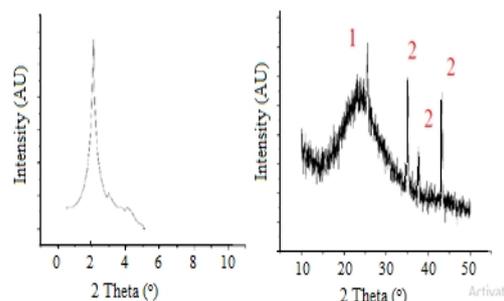
Komponen senyawa kimia dianalisa menggunakan *Gas Chromatograph-Mass Spectrophotometry* (GC-MS). Pada pengujian ini sebanyak 50 mg produk bahan bakar cair dilarutkan dalam 1 mL n-heksana,

lalu sampel diinjeksikan ke inlets kromatografi dan diproses selama 42 menit. Gas pembawa yang digunakan yaitu Helium dengan laju alir 0,51 mL/menit. Pemisahan dimulai pada suhu 50°C hingga 250°C dengan laju panas 5°C/menit.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Karakterisasi Katalis

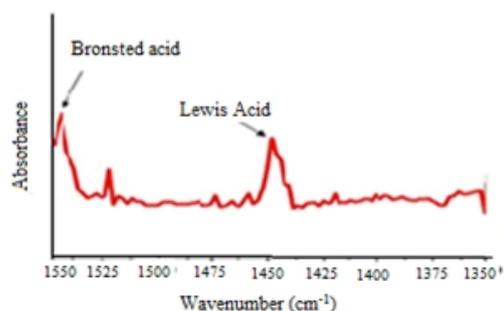
Difraksi sinar X



Gambar 2. Hasil SAXRD Al-MCM-41

Difraktogram kedua katalis seperti pada gambar 2. menunjukkan refleksi sudut rendah pada katalis merupakan bidang (100), (110) dan (200) merupakan sudut khas katalis Al-MCM-41, ($2\theta = 1 - 5^\circ$) bersamaan dengan intensitas rendah Al pada sudut $2\theta = 20^\circ$. Katalis hasil sintesis merupakan Al-MCM-41.

Keasaman FTIR Piridin



Gambar 3. FTIR Piridin

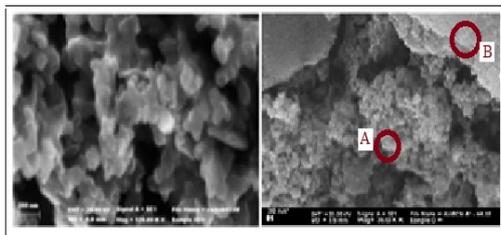
Gambar 3, nilai keasaman katalis ditentukan menggunakan metode FTIR piridin, (Fang Chen, dkk., 2011) hasilnya diperoleh seperti pada tabel 2. Nilai ini menunjukkan bahwa katalis telah memiliki situs aktif asam.

Tabel 2. Keasaman Al-MCM-41

Acid	Wavenumber (cm ⁻¹)	Total Acidity (mmol/g)
Lewis	1437-1454	0,0386
Bronsted	1537-1554	0,0670

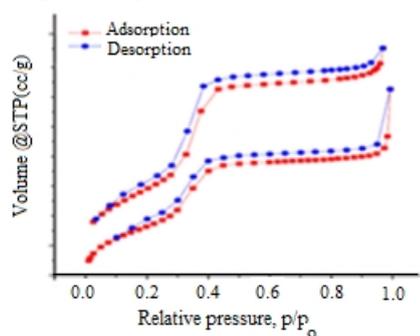
SEM

Karakterisasi SEM, menunjukkan bahwa Al terdeksi pada permukaan MCM-41, (Hendro Juwono, 2013); (PL Gai, 2011) seperti pada Gambar 4. micrograph SEM menunjukkan morfologi permukaan katalis (a) Al-MCM-41, (b) Al-MCM-41-keramik



Gambar 4. SEM katalis (a) SEM Al-MCM-41 (b) SEM Al-MCM-41-keramik

Adsorpsi nitrogen



Gambar 5. Adsorpsi nitrogen katalis

Hasil Adsorpsi-desorpsi N₂ ditunjukkan pada Gambar 5. Grafik isotherm kedua katalis merupakan grafik isotherm, yaitu struktur pori pada kedua katalis berbentuk mesopori. Bentuk tersebut merupakan bentuk khas dari Al-MCM-41.

Hasil Sintesis Bahan Bakar Hidrokarbon (BBH)

Tabel 3. Hasil Sintesis Bahan Bakar Hidrokarbon

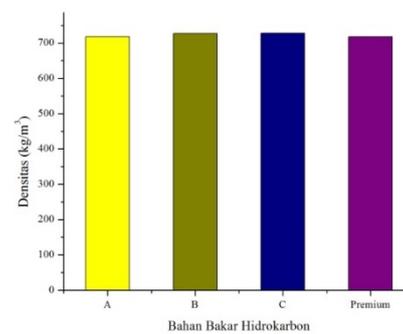
Sampel	Vol feedstock (mL)	Vol produk (mL)	Vol sisa (mL)
A	200	37	42
B	200	35,5	49
C	200	34	53

Masing-masing variasi menghasilkan bahan bakar hidrokarbon dengan volume yang berbeda setelah 5 jam proses konversi katalitik berlangsung. Adapun data hasil pengukuran volume bahan bakar hidrokarbon (BBH) hasil

perengkahan masing-masing variasi ditampilkan pada Tabel 3.

Penggunaan katalis pada variasi pertama hingga ketiga, menunjukkan adanya penurunan jumlah bahan bakar hidrokarbon cair yang dihasilkan. Penggunaan katalis secara berulang mengakibatkan pori katalis semakin banyak yang terisi oleh gas dan laju alir gas pun semakin lambat. (Pinto, dkk., 2014) Hal ini menyebabkan berkurangnya gas yang dapat mengalir keluar menuju kondensor sehingga produk cairnya pun semakin berkurang.

Hasil Penentuan Densitas



Gambar 6. Densitas Bahan Bakar Hidrokarbon

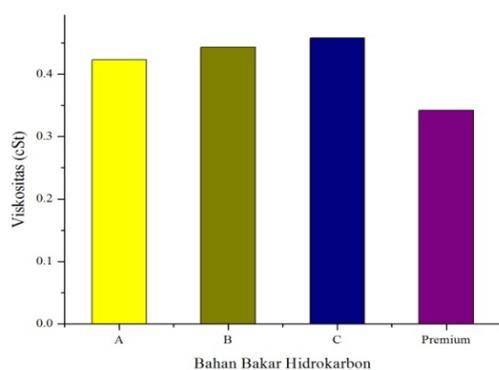
Gambar 6. menunjukkan keberulangan penggunaan katalis mempengaruhi hasil densitas dari bahan bakar hidrokarbon, terjadi peningkatan densitas sampel A, B, dan C, hal ini disebabkan karena semakin rendah komposisi hidrokarbon maka akan semakin tinggi densitasnya. Reaksi konversi katalitik yang terjadi semakin berkurang, senyawa hidrokarbon fraksi bensin pun akan semakin menurun sedangkan senyawa selain fraksi bensin yang terbentuk semakin banyak. (Juwono, dkk., 2017).

Seluruh BBH produk penelitian ini memenuhi kriteria berdasarkan SNI 06-3506-1994 tentang bahan bakar minyak jenis bensin yang menyatakan bahwa densitas minimal bahan bakar minyak 715 kg/m³ dan maksimal sebesar 770 kg/m³ pada pengukuran suhu 40°C. Densitas yang terlalu tinggi akan berpengaruh pada laju alirnya dan berdampak pada keausan apabila diaplikasikan dalam mesin. (Ratnasari, dkk., 2017)

Hasil penentuan viskositas pada Gambar 7, menunjukkan bahwa BBH hasil konversi mempunyai kecenderungan viskositas yang semakin meningkat. Penggunaan katalis pada variasi pertama (A) menghasilkan viskositas sebesar 0,423 cSt. Viskositas BBC variasi

kedua (B) dan ketiga (C) mengalami peningkatan. Disebabkan terjadi reaksi dimerisasi. Standar internasional yang dikeluarkan Hibernia Petroleum Canada tahun 2016 HIBER11Z tentang pengujian spesifikasi minyak mentah memiliki batasan terhadap nilai viskositas kinematik yang terukur pada 40°C maksimal sebesar 0,620 cSt. Seluruh BBH produk penelitian ini telah memenuhi kriteria tersebut. Bahan bakar yang memiliki viskositas tinggi akan sulit dialirkan dan berpengaruh terhadap kinerja mesin. (Hendro J. dkk.,2013).

Hasil Penentuan Viskositas



Gambar 7. Viskositas Bahan Bakar Hidrokarbon (BBH)

Hasil Pengujian Titik Nyala dan Titik Didih

Hasil pengujian titik nyala sampel A, B dan C berturut-turut sebesar 51, 54, dan 58°C. Hasil pengujian titik didih sampel A, B, dan C berturut-turut sebesar 93, 95, dan 96°C.

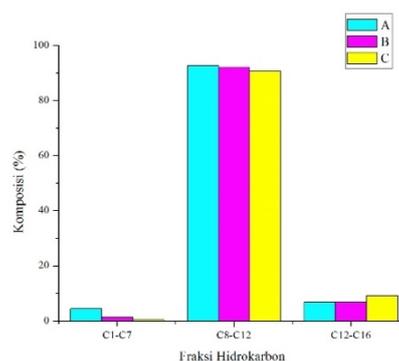
Hal ini dapat terjadi berkaitan dengan komposisi senyawa hidrokarbon rantai pendek khususnya fraksi bensin (C_8-C_{12}) yang terkandung. Bila konversi katalitik berjalan dengan maksimal akan terjadi pemutusan ikatan karbon yang semakin banyak sehingga komposisi senyawa hidrokarbon rantai pendek pun meningkat. Meningkatnya komposisi senyawa hidrokarbon rantai pendek mengakibatkan semakin kecilnya titik nyala dan semakin tingginya titik didih. Sebaliknya, bila senyawa hidrokarbon rantai pendek yang dihasilkan semakin menurun maka akan semakin meningkat senyawa hidrokarbon rantai panjang yang dihasilkan. Hasil penelitian ini memenuhi kriteria berdasarkan SNI 06-3506-1994 tentang bahan bakar minyak jenis bensin yang menyatakan bahwa titik didih akhir bahan bakar minyak maksimal sebesar 205°C. (Juwono, H. dkk., 2017).

Hasil Pengujian Nilai Kalor

Hasil pengujian nilai kalor pada sampel A, B, dan C berturut-turut adalah 25,355; 10,992; 10,984 Kkal/kg. Nilai kalor sampel B dan C memenuhi standar HIBER11Z dari Hibernia Petroleum yang memiliki batasan nilai kalor minimal sebesar 10,347 Kkal/kg. (Zhao, dkk., 2015) Nilai kalor pada variasi pertama (A) tidak memenuhi standar nilai kalor bensin jika didasarkan pada data dari Pertamina, yang menyebutkan bahwa nilai kalor bensin minimal 10.160 Kkal/kg dan maksimal 11.000 Kkal/kg. Tingginya nilai kalor bahan bakar sintesis ini dimungkinkan karena komposisi fraksi rantai hidrokarbon yang terkandung di dalam bahan bakar. Bahan bakar dengan nilai kalor yang lebih tinggi mengindikasikan bahwa komposisi fraksi hidrokarbon rantai pendek lebih banyak jumlahnya, hal ini dikuatkan dengan hasil GC-MS yang menyatakan bahwa jumlah fraksi C_1-C_7 pada sampel A memiliki komposisi yang lebih besar dibandingkan dengan sampel lainnya.

Analisa menggunakan GC-MS

Berdasarkan analisa GC-MS menunjukkan bahwa proses konversi katalitik tidak hanya menghasilkan fraksi bensin (C_8-C_{12}) saja, melainkan mengandung fraksi hidrokarbon rantai pendek (C_1-C_7) maupun fraksi hidrokarbon rantai panjang ($C_{12}-C_{16}$), komposisi setiap fraksi dapat ditunjukkan oleh Gambar 8.



Gambar 8. Komposisi Fraksi Hidrokarbon

Konversi katalitik pada variasi A menghasilkan BBH dengan komposisi fraksi bensin (C_8-C_{12}) yang lebih tinggi yaitu sebesar 92,67%, sedangkan B sebesar 91,92% dan C sebesar 90,58%. Penggunaan katalis secara berkelanjutan menyebabkan adanya penurunan komposisi fraksi bensin (C_8-C_{12}) pada setiap sampel. Hal ini disebabkan karena adanya

penurunan sisi aktif katalis Al-MCM-41 setelah digunakan secara berulang. Komposisi setiap hidrokarbon ditunjukkan pada Tabel 3. Pada penelitian ini fraksi C₉ merupakan komponen penyusun yang mendominasi.

Tabel 4. Komposisi Fraksi Hidrokarbon (C₈-C₁₂)

Fraksi Hidrokarbon	Komposisi (%)		
	A	B	C
C8	12,72	5,32	8,70
C9	52,26	81,54	68,95
C10	13,74	1,22	4,23
C11	3,17	0,75	0,56
C12	10,78	3,09	8,14
Total	92,67	91,92	90,58

Proses Konversi

Proses konversi dilakukan untuk mengubah beberapa senyawa fraksi berat menjadi fraksi ringan. Proses konversi bisa dilakukan secara perengkahan termal atau secara perengkahan katalitik. Penelitian ini menggunakan Al-MCM-41 sebagai katalis dan juga suhu tinggi dalam proses konversi. Tahap pertama perengkahan termal adalah dekomposisi termal dari molekul hidrokarbon menjadi fragmen-fragmen radikal bebas. Pembentukan radikal menyebabkan perengkahan hidrokarbon dimulai. Proses rengkah terjadi pada ikatan beta karbon yang membawa elektron tak berpasangan sehingga dihasilkan hidrokarbon alifatik berupa olefin. Pada penelitian ini sintesis bahan bakar hidrokarbon dengan katalis dipengaruhi oleh peran termal dan katalis secara bersamaan. Pengaruh katalis terjadi melalui reaksi perengkahan katalitik, siklisasi dan aromatisasi olefin serta polimerisasi olefin sehingga menimbulkan *coke* yang dapat menurunkan aktifitas katalis. Senyawa yang dihasilkan dari proses perengkahan berbeda-beda. Terbentuknya senyawa yang berbeda disebabkan oleh banyaknya kemungkinan reaksi yang dapat terjadi selama proses perengkahan katalitik limbah plastik PP.(Juwono, H. dkk.,2017).

Reuseability number

Reuseability Number (RN) dapat digunakan untuk mengetahui kinerja katalis. Dalam penelitian ini, RN komposisi bahan bakar hidrokarbon (BBH) ditunjukkan pada Gambar 9.



Gambar 9. *Reuseability Number Yield* Bahan Bakar Hidrokarbon

Reuseability Number Yield bahan bakar hidrokarbon (BBH) hasil konversi menunjukkan bahwa RN BBH hasil konversi B (0,075%/gram) dan C (0,156 %/gram) mengalami peningkatan bila dibandingkan dengan A. Tinggunya RN BBH C menunjukkan semakin sedikit volume BBH C. Nilai RN berbanding terbalik dengan kinerja katalis. RN *yield* BBH A dan B mengalami peningkatan dapat disebabkan oleh kinerja dari katalis yang semakin menurun karena semakin banyaknya sisi katalis yang terdeaktivasi setelah digunakan pada *running* sebelumnya. Akibatnya *yield* BBH yang diperoleh pun semakin menurun

KESIMPULAN

Bahan bakar hidrokarbon (C₈-C₁₂) dari limbah plastik propilena (PP) telah berhasil disintesis melalui metode konversi katalitik dengan menggunakan katalis Al-MCM-41 sebesar 11,18 gram, dilakukan juga keberulangan penggunaan katalis sebanyak tiga kali yaitu dengan kode sampel A, B, dan C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa A, B, dan C masing-masing menghasilkan bahan bakar hidrokarbon (BBH) dengan komposisi fraksi bensin (C₈-C₁₂) sebesar 92,76; 91,92; dan 90,58%. Keberulangan penggunaan katalis menyebabkan adanya penurunana komposisi pada fraksi hidrokarbon (C₈-C₁₂) dibuktikan dengan nilai TON (*Turn Over Number*) yang meningkat dari 0,075%/gram menjadi 0,156%/gram). Berdasarkan uji fisik yang telah dilakukan meliputi uji titik didih, titik nyala, densitas, viskositas, dan nilai kalor, dapat dibuktikan bahwa bahan bakar hidrokarbon A, B dan C memiliki karakteristik yang mendekati standar (bensin premium) ketika dibandingkan dengan SNI 06-3506-1994 dan standar internasional HIBER11Z.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Institut Teknologi Sepuluh Nopember atas hibah dana lokal skema Doktor Baru 2017 sehingga riset ini terselesaikan.

DAFTAR PUSTAKA

- Bintarasari, S. I. (2017). *Performance Efficiency of Catalytic Cracking of Polypropylene (PP) Plastic Waste Using Al-MCM-41 Catalyst*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Fang Chen , X. M., Feng-Shou Xiaoo (2011). Mesoporous solid acid catalyst. *Catal Surv Asia* **15**: 37-48.
- Hasanzadeh, M., N. Shadjou and E. Omidinia (2013). Mesoporous Silica (MCM-41)-Fe₂O₃ as a Novel Magnetic Nanosensor for Determination of Trace Amounts of Amino Acids. *Colloids Surf B Biointerfaces* **108**: 52-59.
- Hendro J., T., Sutarno, Endang tri Wahyuni (2013). The Influence of Pd Impregnation into Al-MCM-41 on The Characters and Activity Biogasoline Production by Catalytic hydrocracking of FAMES from Nyamplung seed Oil (calophyllum Inophyllum). *Indones.J.Chem* **13** (2): 171 - 178.
- Heydariaraghi, M., S. Ghorbanian, A. Hallajisani and A. Salehpour (2016). Fuel Properties of The Oils Produced From The Pyrolysis of Commonly-used Polymers: Effect of Fractionating Column. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **121**: 307-317.
- Juwono, H., T. Triyono, S. Sutarno, E. T. Wahyuni, H. Harmami, I. Ulfan and F. Kurniawan (2017). Production of Hydrocarbon (C7-C20) from Hydrocracking of Fatty Acid Methyl Esters on Pd/Al-MCM-41 Catalyst. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* **12**(3): 337.
- Li, Q., S. E. Brown, L. J. Broadbelt, J.-G. Zheng and N. Q. Wu (2003). Synthesis and Characterization of MCM-41-Supported Ba₂SiO₄ Base Catalyst. *Microporous and Mesoporous Materials* **59**(2-3): 105-111.
- Pinto, F., F. T. Varela, M. Gonçalves, R. Neto André, P. Costa and B. Mendes (2014). Production of bio-hydrocarbons by hydrotreating of pomace oil. *Fuel* **116**: 84-93.
- PL Gai, E. B. (2011). *Electron Microscopy in Heterogeneous Catalysis Microscopy in Materials Science.pdf*. Institute of Physics Publishing, Bristol and Phyladelphia, US.
- Ratnasari, D. K., M. A. Nahil and P. T. Williams (2017). Catalytic Pyrolysis of Waste Plastics Using Staged Catalysis for Production of Gasoline Range Hydrocarbon Oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **124**: 631-637.
- Shelly Biswas a, c., I,fl, Sachchit Majhi b, Pravakar Mohanty b, K.K. Pant b, D.K. Sharma, I. I. o. T. D. a Centre for Energy Studies, New Delhi 110016, India, I. I. o. T. D. b Department of Chemical Engineering, New Delhi 110016, India and V. T. D. R. D. S. T. U. c Department of Chemistry, Avadi, Chennai 600062, India (2014). Effect of Different Catalyst on The Co-cracking of Jatropha Oil, Vacuum Residue and High Density Polyethylene. *Fuel* **133**: 96-105.
- Trisunaryanti, W. (2002,). Optimization of Time and Catalyst/Feed Ratio in Catalytic Cracking of Waste Plastics Fraction to Gasoline Fraction Using Cr/Natural Zeolite Catalyst. *Indo. J. Chem* **2**(1),: 30-40.
- Zeynep Obali , N. A. S., and Timur Doğu (2008). *Chemical Engineering Communication* **196:1-2**, : 116-130, .
- Zhao, X., L. Wei, S. Cheng, Y. Huang, Y. Yu and J. Julson (2015). Catalytic Cracking of Camelina Oil for Hydrocarbon Biofuel Over SM- Zn Catalyst. *Fuel Processing Technology*,139.