

BAB I

PENDAHULUAN

I.1. Latar Belakang Masalah

Katalisator adalah suatu bahan yang mempengaruhi laju reaksi kimia tetapi pada akhirnya keluar tanpa mengalami perubahan (Fogler, 1992; Levenspiel, 1999). Katalis memegang peranan penting dalam perkembangan industri kimia. Dewasa ini, hampir semua produk industri dihasilkan melalui proses yang memanfaatkan jasa katalis, baik satu atau beberapa proses. Katalis tidak terbatas pada bagian proses konveksi, bahkan juga untuk bagian proses pemisahan. Penggunaan katalis di industri sekitar 50% (Levenspiel, 1999). Katalis berdasarkan fase reaksinya dapat digolongkan menjadi katalis homogen dan heterogen. Katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fase dengan fase reaktan dan fase produknya. Katalis heterogen mempunyai kelebihan dalam pemisahan dari sisa reaktan dan produk serta tahan terhadap temperatur tinggi.

Salah satu jenis katalis yang banyak digunakan saat ini adalah zeolit. Katalis zeolit dapat digunakan dalam proses dehidrasi, isomerisasi, polimerisasi, perengkahan, alkilasi, dan lain-lain. Zeolit adalah Kristal alumina-silika yang mempunyai struktur berrongga atau pori yang mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Sejarah zeolit dimulai dengan penemuan stilbite pada tahun 1756 oleh ahli mineral Swedia, Cronsted. Ahli mineral ini menemukan zeolit alam yang berkembang dari kristal zeolit di dalam batuan gua melalui proses aktivitas mineralisasi seperti penjebaran atau adanya sirkulasi solution pada matriks alkali. Di Indonesia, deposit zeolit alam cukup besar dan kemurniannya cukup tinggi. Daerah-daerah yang mempunyai tambang zeolit di antaranya adalah Lampung Selatan, Bayah, Cikembar, Cipatujah, Jawa Barat Nangapada, Kabupaten Ende NTT, Kabupaten Malang, dan Kabupaten Gunung Kidul. Konsentrasi silika dalam zeolit alam sekitar 60%, sedangkan pemanfaatannya masih terbatas untuk pengolahan air, pertanian, bahan tambahan pada pakan hewan, sebagai bahan imbuhan pada tanah dan kompos, sebagai pembawa herbisida dan pestisida, dan sebagai media tanam.

Pemakaian zeolit sebagai katalis telah banyak digunakan, di antaranya sebagai katalis dalam perengkahan minyak goreng (Widayat, 2005 dan 2006), sebagai katalis dalam proses konversi senyawa ABE menjadi hidrokarbon (Setiadi dan Pratiwi, 2007). Pengolahan zeolit alam menjadi katalis juga telah banyak dilakukan di antaranya dengan pengembanan dengan logam Cr (Setyawan dan Handoko, 2002), pengembanan dengan Fe_2O_3 untuk meningkatkan keasamannya (Trisunaryanti dkk, 2007). Pada umumnya zeolit yang ditambang langsung dari alam masih mengandung pengotor- pengotor organik berwujud kristal maupun amorf. Untuk meningkatkan kualitas zeolit alam, terutama sebagai pengembanan katalis, harus dilakukan aktivasi terhadap zeolit alam. Katalis yang digunakan untuk proses hidrasi dan dehidrasi adalah alumina dan MgO (Fogler, 1992) serta silika-alumina dan WO_3 (Thomas, 1970 dalam Smith, 1981). Karakteristik silika-alumina sebagai katalis dalam proses perengkahan mempunyai luas permukaan antara 200-600 m^2/gram , volume pori 0,2-0,7 cm^3/gram , dan diameter rata-rata 33-150 Ao (Wheeler, 1950 dalam Smith, 1981). Dalam penelitian ini akan dipelajari pengaruh diameter katalis (zeolit) dan konsentrasi NH_4Cl terhadap perbandingan Si/Al pada aktivasi katalis zeolit alam yang akan digunakan untuk proses dehidrasi etanol menjadi dietil eter.

Dalam perkembangannya, banyak peneliti yang mengembangkan zeolit sebagai katalis dalam proses dehidrasi, di antaranya adalah dehidrasi etanol yang menggunakan komponen silika oksida, alumunium oksida, dan magnesium. Di etil eter selama ini dibuat dengan proses dehidrasi etanol dengan katalis asam sulfat (homogen). Penggunaan katalis heterogen juga sudah mulai dikembangkan, seperti katalis alumina, SAPO (silika alumina phospat), dan amberlyst. Katalis amberlyst sudah banyak digunakan untuk produksi MTBE (metil tersier butil eter) dari isobutene dan metanol. Katalis alumina telah banyak digunakan untuk pembuatan di etil eter oleh de Boer, dkk, 1967. Zeolit juga telah digunakan seperti yang digunakan oleh Takahara, dkk, 2005, yaitu penggunaan H-modernite dengan perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 90 lebih bagus atau stabil dibandingkan dengan H-modernite yang memiliki perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sekitar 20.

I.2. Rumusan Masalah

Katalisator adalah suatu bahan yang mempengaruhi laju reaksi kimia tetapi pada akhirnya keluar tanpa mengalami perubahan (Fogler, 1992; Levenspiel, 1999). Katalis memegang peranan penting dalam perkembangan industri kimia. Salah satu jenis katalis yang banyak digunakan saat ini adalah zeolit. Katalis zeolit dapat digunakan dalam proses dehidrasi, isomerisasi, polimerisasi, perengkahan, alkilasi, dan lain-lain. Indonesia memiliki potensi zeolit alam yang cukup besar. Untuk meningkatkan kualitas zeolit alam, terutama sebagai pengemban katalis, harus dilakukan aktivasi terhadap zeolit alam. Katalis yang digunakan untuk proses hidrasi dan dehidrasi adalah alumina dan MgO (Fogler, 1992) serta silika-alumina dan WO_3 (Thomas, 1970 dalam Smith, 1981). Dalam perkembangannya, banyak peneliti yang mengembangkan zeolit sebagai katalis dalam proses dehidrasi, di antaranya adalah dehidrasi etanol yang menggunakan komponen silika oksida, aluminium oksida, dan magnesium.

I.3. Tujuan Penelitian

Melakukan proses aktivasi katalitik zeolit dengan mempelajari pengaruh diameter partikel zeolit dan konsentrasi pelarut NH_4Cl terhadap konversi etanol untuk proses dehidrasi etanol menjadi dietil eter.

I.4. Manfaat Penelitian

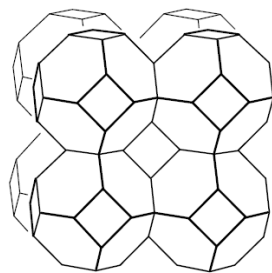
Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pengetahuan dalam mengatasi kelemahan bahan bakar etanol dengan mengkonversi menjadi produk yang juga dapat berfungsi sebagai bahan bakar. Selain itu juga dapat meningkatkan pemanfaatan sumber daya alam berupa zeolit menjadi katalis yang mempunyai nilai guna dan nilai ekonomis yang lebih tinggi.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1. Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal alumiosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Zeolit pertama kali ditemukan pada tahun 1756 oleh Cronstedt, ahli mineral dari Swedia. Zeolit merupakan kristal alumina-silika yang mempunyai struktur berongga atau berpori dan mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Zeolit terdiri atas gugusan alumina dan gugusan silika-oksida yang masing-masing berbentuk tetrahedral dan saling dihubungkan oleh atom oksigen sedemikian rupa sehingga membentuk kerangka tiga dimensi. Karakteristik umum dari sebuah zeolit adalah memiliki 3-dimensi, 4-struktur kerangka penghubung dari TO_4 tetrahedra (unit bangunan dasar), dimana T adalah kation yang terkoordinasi secara tetrahedral (T=Si atau Al). Zeolit digunakan sebagai pengemban karena struktur kristalnya berpori dan memiliki luas permukaan yang besar, tersusun oleh kerangka silika-alumina seperti yang terlihat pada Gambar 1. Zeolit alam memiliki stabilitas termal yang tinggi, harganya murah serta keberadaannya cukup melimpah.



Gambar 2.1. Contoh Kerangka Zeolit Alam (jenis SOD)

Komposisi zeolit dibangun oleh tiga komposisi seperti kerangka berikut ini : $M_n^{m+} \cdot [Si_{1-n}Al_nO_2] \cdot nH_2O$

Penggunaan zeolit secara umum digunakan untuk detergen, industri petrokimia dan pertambangan minyak, katalis, adsorben, pemisah gas, agrikultural dan hortikultural, pigmen, dan perhiasan. (Bekkum, 2003)

Penggunaan zeolit alam sebagai katalis sudah dikembangkan dalam berbagai percobaan. Salah satu aplikasinya adalah pada penggunaan katalis yang digunakan dalam proses hidrasi dan dehidrasi diantaranya pada senyawa alumina dan MgO (Fogler, 1992) serta silika alumina dan WO₃ (Thomas, 1970 dalam Smith, 1981). Karakteristik katalis silika alumina sebagai katalis proses perengkahan mempunyai luas permukaan antara 200 – 600 m²/gram, volume pori 0,2 – 0,7 cm³/gram dan diameter rata-rata 33 – 150 Å (Wheeler, 1950 dan Smith, 1981). Dalam perkembangannya banyak peneliti yang mengembangkan zeolit sebagai katalis dalam proses dehidrasi. Komposisi dari zeolit alam adalah silika oksida, aluminium oksida, dan magnesium. Komponen ini dapat dikembangkan sebagai katalis dalam proses dehidrasi etanol.

Di Indonesia sendiri deposit zeolit alam cukup besar dan kemurniannya cukup tinggi. Daerah-daerah yang mempunyai tambang zeolit diantaranya adalah daerah Lampung Selatan, Bayah, Cikembar, Cipatujah, Jawa Barat Nangapada, Kabupaten Ende NTT, Kabupaten Malang, dan Kabupaten Gunung Kidul. Konsentrasi kandungan silika yang ada sekitar 60 %. Pada percobaan ini, dipakai zeolit alam dari Kabupaten Malang.

II.2. Pembentukan Zeolit Alam

Proses pembentukan zeolit disebabkan oleh perkembangan kristal zeolit batuan di dalam gua dan pembentukan pun dilakukan dengan aktivitas mineralisasi seperti penjebakan atau adanya sirkulasi larutan pada matriks alkali. Diversifikasi dan kecantikan zeolit alam menyebabkan eksploitasi industri besar-besaran.

Menurut M. Barrer dalam bukunya yang berjudul *Hydrothermal Chemistry of Zeolit* (1982), pembuatan zeolit bukan berada pada matriks batuan basalt. Hal ini sudah diobservasi bahwa sejak 1950-an lebih dari 1000 pembuatan mineral zeolit dari sumber sedimentasi sudah dilaporkan lebih dari 40 negara. Beberapa deposit monomineralik sudah disiapkan untuk ditambang

karena letak mereka dekat dengan permukaan sehingga besar kemungkinannya untuk ditambang.

Sebagai hasil dari eksplorasi geologis, pembentukan formasi zeolit dilakukan tergantung pada tipe genetis :

1. Kristal yang dihasilkan dari hidrotermal atau aktivitas sumber air panas termasuk reaksi antara larutan dan aliran lava dengan batuan basalt.
2. Deposit terbentuk dari sedimentasi vulkanis pada sistem alkali dan danau asin tertutup.
3. Formasi dari sistem danau air tawar atau air bawah tanah terjadi pada sedimentasi vulkanis.
4. Deposit terbentuk dari material vulkanis pada alkali tanah.
5. Deposit yang dihasilkan dari Hidrotermal atau perubahan temperatur rendah dari sedimentasi laut.
6. Formasi dari hasil dari metamorfosis pembakaran dengan level rendah.

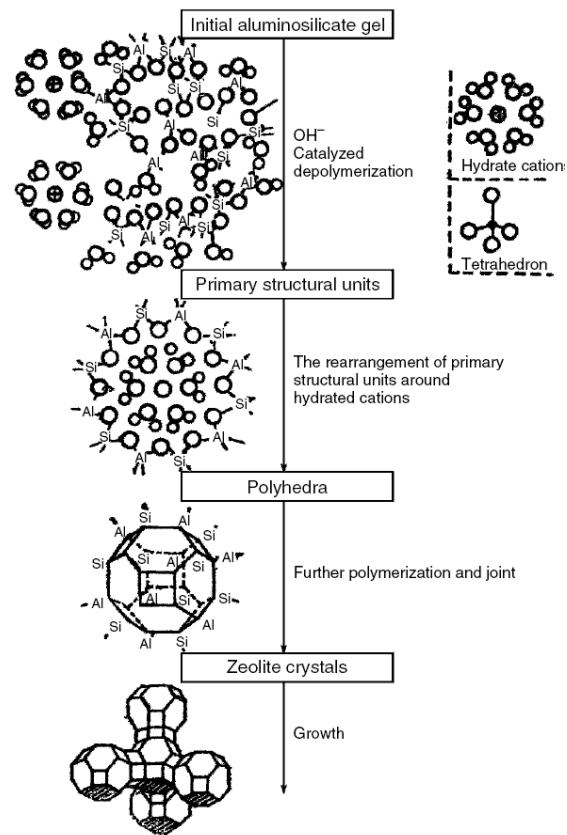
Zeolit yang dibentuk dengan perubahan hidrotermal dari aliran lava *basalt* dan batu *hyaloclastic* yang bersambungan dalam daerah geotermal ditemukan di berbagai belahan dunia. Pada daerah tersebut ditemukan berbagai macam mineral, baik zeolit maupun non zeolit pada suhu berkisar 100-220⁰C, seperti *Mordenite*, *Heulandite*, *analcime*, dan *wairakite*.

Zeolit yang dibentuk dari sedimentasi biasanya terdiri dari massa kristal yang berdimensi sangat kecil dan sering berkembang menjadi permukaan kristal yang buruk. Akan tetapi, memiliki deposit yang besar dan menarik minat industri untuk mengeksplorasi. Pada zeolit ini, terdapat alkali dan alkali tanah kation logam biasanya ditemukan dalam larutan mineral. Secara geologis, batuan pembawa memiliki umur yang lebih tinggi dari umur zeolit yang membentuk mereka, karena transformasi menjadi zeolit dapat terjadi lebih baru dan karena zeolit tertentu dapat digantikan yang lain secara perlahan dalam reaksi berikutnya.

Ketebalan daerah zeolit sangat besar, beberapa kilometer pada diagnosa pembakaran dan juga beberapa meter/feet di air asin. Kristal yang

besar yang terbentuk secara hidrotermal pada rongga di basalt berkembang dengan proses deposit larutan, karena berkembangnya permukaan sering berjalan tidak baik yang disebabkan oleh matriks basalt yang menyokong dan memberikan nutrisi kimia untuk pertumbuhan mereka. (Barrer, 1982)

Pada permulaan tahun 1960-an, Flanigen dan Breck mengidentifikasi kristalisasi dari zeolit NaA (LTA) dan NaX(FAU) pada kondisi di bawah hidrotermal. Mereka menunjukkan gambar pertumbuhan tipe-S yang meliputi periode induksi dengan pertumbuhan yang mendadak. Percobaan mereka menghasilkan perubahan morfologi yang dijelaskan sebagai perubahan progresif pada distribusi acak pada proses kristalisasi, sehingga disimpulkan bahwa pertumbuhan kristal mendominasi pada fase padat.



(Reproduced with permission from R. Xu et al, 2004)

(Bekkum, 2007)

Gambar 2.2. Mekanisme Transformasi Fase Padat

Mekanisme transformasi padat dapat dilihat pada Gambar 1. Struktur gel didepolimerisasi dengan ion hidroksid dan kemudian anion aluminosilikat dan silikat berada pada susunan gel tersusun sekitar kation terhidrasi untuk membentuk unit polihedral dasar. Unit polihedral ini kemudian lebih jauh membentuk kristal zeolit. Pada umumnya, mekanisme transformasi fase padat memberikan susunan depolimerisasi dari gel amorf. Pertumbuhan nukleasi dan kristal ditujukan untuk membentuk fase padat tanpa partisipasi dari fase cair. (Bekkum, 2007)

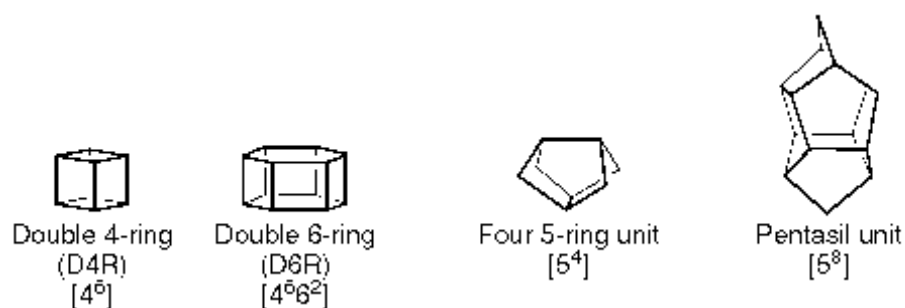
II.3. Karakteristik Katalis Zeolit Alam

Terdapat beberapa macam klasifikasi sesuai karakteristik zeolit alam :

II.3.1. Struktur zeolit

Karakteristik umum dari sebuah zeolit adalah memiliki 3-dimensi, 4-struktur kerangka penghubung dari TO_4 tetrahedra (unit bangunan dasar), dimana T adalah kation yang terkoordinasai secara tetrahedral (T=Si atau Al). Dalam penjelasan struktur zeolit hampir selalu didahului dengan penjelasan tipe kerangka dalam pembukaan pori-pori dan dimensionalitas dari sistem saluran.

Terbukanya pori-pori ditandai dengan ukuran cincin, n adalah jumlah dari atom-T (biasanya juga jumlah dari atom O) di cincin. Banyaknya bentuk struktural seperti sangkar, saluran, rantai, dan lembaran adalah tipe dari beberapa kerangka zeolit, jadi desainnya pun seperti –rongga, dan –sangkar, unit segi delapan, poros, dan rantai double poros. Sebagai contoh :



Gambar 2.3. Contoh Struktur n-Cincin

Karakteristik yang dapat dilihat dari struktur zeolit adalah tipe kerangkanya, yang dijelaskan dalam susunan sangkar, dimensionalitas dari sistem saluran dan perkiraan ukuran dari bukaan pori-pori.

Untuk mengerti secara dalam mengenai material zeolit sesungguhnya, tidak hanya meninjau tipe kerangka, tapi juga harus mengeksplorasi komposisi dan geometri kerangka, lokasi dan sifat dasar dari kerangka extra, jumlah dan tipe kerusakan yang ada. (Cejka dan Bekkum, 2007)

II.3.2. Sintesis Zeolit

Jumlah dari silika dalam sebuah zeolit sangat mempengaruhi ukuran dan morfologi dari kristal zeolit, dan alumina mempengaruhi kristalisasi dari zeolit. Rasio Si/Al mempunyai peran yang penting dalam menentukan struktur dan komposisi dari produk kristal. Penentuan rasio Si/Al dapat dilakukan dengan alat Spektroskopi Serapan Atom (AAS). Beberapa jenis Ratio Si/Al yang mempengaruhi zeolit adalah :

a. Zeolit dengan ratio Si/Al yang rendah ($\text{Si/Al} \leq 5$)

Pada umumnya, zeolit ini hampir jenuh oleh aluminium pada kerangkanya dengan perbandingan Si/Al mendekati satu. Bentuk kerangka molekul merupakan tetrahedral aluminosilikat. Banyak mengandung panukar kation. Kedua sifat ini menimbulkan permukaan yang heterogen. Permukaan sangat efektif untuk air, senyawa polar, dan berguna untuk pengeringan dan pemurnian. Volume pori-pori dapat mencapai $0,5 \text{ cm}^3 / \text{vol zeolit (cm}^3\text{)}$.

b. Zeolit dengan ratio Si/Al sedang ($\text{Si/Al} = 5$)

Zeolit jenis ini lebih stabil terhadap panas dan asam daripada zeolit dengan silika rendah dan mempunyai perbandingan Si/Al = 5. permukaannya masih heterogen dan sangat efektif untuk air dan molekul polar lainnya.

c. Zeolit dengan ratio Si/Al tinggi (Si/Al > 5)

Zeolit ini mempunyai perbandingan kadar Si/Al antara 10-100, bahkan lebih. Permukaannya mempunyai karakteristik lebih homogen dan selektif dalam organofilik dan hidrofobic. Zeolit ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik kepolarannya dan hanya sedikit bereaksi dengan air dan molekul yang kepolarannya tinggi.

Dari pembagian rasio Si/Al, maka dapat disebutkan beberapa tipe zeolit yang ditulis berdasarkan aturan dari *IUPAC committee on chemical nomenclature of zeolit*, yaitu ditulis dengan kode tiga huruf. Sebagai contoh: analcime disingkat menjadi ANA. Seperti terlihat pada tabel 2.1 di bawah ini:

Tabel 2.1. Klasifikasi Zeolit Berdasarkan Rasio Si/Al

Si/Al ≤ 2 Silika rendah	2 < Si/Al ≤ 5 Silika Sedang	5 < Si/Al Silika Tinggi
ABW, Li-A(BW)	BHP, linde Q	ASV, ASU-7
AFG, afghanitea	BOG, boggsitea	BEA, zeolite β
ANA, analcimea	BRE, brewsteritea	CFI, CIT-5
BIK, bikitaitea	CAS, Cs-aluminosilicate	CON, CIT-1
CAN, cancrinitea	CHA, chabazitea	DDR, decadodelcasil
EDI, edingtonitea	CHI, chiavennite	DOH, dodecasil
FAU, NaX	DAC, dachiarditea	DON, UTD-1F
FRA, franzinite	EAB, EAB ESV	ESV, ERS-7
GIS, gismondinea	EMT, hexagonal faujasite	EUO, EU-1
GME, gmelinitea	EPI, epistilbitea	FER, ferrieritea
JBW, NaJ	ERI, erionitea	GON, GUS-1
LAU, laumonitea	FAU, faujasitea	IFR, ITQ-4
LEV, levynea	FER, ferrieritea	ISV, ITQ-7
LIO, liottitea	GOO, goosecreekitea	ITE, ITQ-3
LOS, losod	HEU, heulanditea	LEV, NU-3

LTA, linde Type A	KFI, ZK-5	MEL, ZSM-11
LTN, NaZ-21	LOV, lovdariteb	MEP, melanopholgitea
NAT, natrolitea	LTA, ZK-4	MFI, ZSM-5
PAR, partheitea	LTL, linde L	MFS, ZSM-57
Si/Al \leq 2	2 < Si/Al \leq 5	5 < Si/Al
TSC, tschortnerit	OFF, offretitea	MTT, ZSM-23
THO, thomsonitea	PAU, paulingitea	MTW, ZSM-12
PHI, phillipsitea	RHO, rho	MWW, MCM-22
ROG, roggianitea	SOD, sodalite	NON, nonasil
SOD, sodalite	STI, stilbitea	NES, NU-87
WEN, wenkitea	YUG, yugawaralitea	RSN, RUB-17
	MOR, mordenitea	RTE, RUB-3
	MAZ, mazzitea	RTH, RUB-13
	MEI, ZSM-18	MSO, MCM-61
	MER, merlinoitea	MTF, MCM-35
	MON, montasommaitea	MTN, dodecasil 3C
		RUT, RUB-10

(Sumber: Handbook of Zeolit Science and Technology, Payra and Dutta, 2003)

II.4. Aktivasi katalis

Pada penelitian terdahulu terdapat beberapa eksperimen untuk mengaktifkan katalis. Pada tahun 1756, ahli mineral, *Cronstedt* menemukan zeolit alam pertama *stilbite* (STI) ketika ia memanaskan mineral silika yang belum teridentifikasi dan menemukan mineral yang sudah siap bergabung. Sintesis silikat dibawah kondisi hidrotermal diperkenalkan oleh *schafhautle* pada 1845, yang melaporkan persiapan *quartz* dengan memanaskan gel silika dengan air di dalam autoclave. Pada tahun 1862, *St Claire Deville* melaporkan sintesis zeolit hidrotermal pertama *Levynite* (LEV). Sintesis *analcime* (ANA) dilaporkan pada tahun 1882 oleh *Schulten*. Sintesis lainnya dari beberapa zeolit

dilaporkan sukses beberapa tahun berikutnya. Bagaimanapun, percobaan pada sintesis pertama tidak begitu sukses karena kurangnya data untuk diidentifikasi. Pada awal 1940-an, Barrer memulai pekerjaannya dalam merancang sistematis untuk sintesis zeolit. Investigasi pertama kali dilakukan pada konversi fase mineral dalam larutan garam kuat pada suhu tinggi (sekitar 170-270⁰ C). Pada tahun 1948, Barrer menggunakan cara ini untuk mensintesa zeolit pertama dengan bahan sintesis.

Pada tahun 1940 terakhir, Milton dan rekannya dapat mensintesis zeolit A (LTA), X (FAU), dan P (GIS) dengan cara kristalisasi hidrotermal dari gel aluminosilikat logam alkali reaktif pada suhu 100⁰ C dan tekanan (autogenus) dibawah kondisi alkali tanah (pH biasanya diatas 12). Pada 1953, mereka mensintesis 20 zeolit, dimana 14-nya merupakan asil sintesis. Metodologi sintesis skala besar yang dilakukan Milton dan rekannya dalam mengenalkan teknologi zeolit.

Pada tahun 1961, Barrer dan Denny melaporkan penggunaan kation amonium empat bagian dalam sintesis zeolit. Analog silikat intermediet dari Zeolit A (LTA) disintesis menggunakan kation tetramethylammonium (TMA). Kerangka ratio Si/Al ditingkatkan dengan penambahan komponen organik pada gel aluminosilikat. Peran ini penting untuk mengetahui perkembangan yang signifikan dari sintesis zeolit. Banyak zeolit bersilika tinggi dikristalisasi secara sukses menggunakan kation organik dengan gel aluminosilikat pada 100-200⁰C. Sebagai contoh, zeolit silika tinggi (BEA) dengan ratio Si/Al dengan batas antara 5 samapai 100 dibuat menggunakan kation tetraethylammonium. Zeolit silika tinggi ZSM-5 (MFI) disiapkan menggunakan kation tetrapropilammonium. (C~ ejka dan Bekkum, 2007)

Aktivasi katalis biasanya diikuti dengan karakterisasi zeolit yang bertujuan untuk mengetahui luas permukaan total, volume pori total, dan jari-jari pori rata-rata. Luas permukaan merupakan luas total permukaan per gram katalis. Luas permukaan dipengaruhi oleh besar atau kecilnya pori pada permukaan katalis. Semakin kecil pori, luas permukaan akan semakin besar sehingga aktivitas zeolit dapat meningkat. Dalam reaksi katalitik, luas permukaan sangat mempengaruhi laju reaksi, karena semakin besar luas

permukaan menyebabkan semakin banyak reaktan yang dapat teradsorpsi pada sisi aktif katalis.

II.5. Proses Dealuminasi dan Kalsinasi Zeolit

Proses dealuminasi merupakan suatu metode untuk menjaga stabilitas struktur pori dan menghilangkan alumina dari framework zeolit agar katalis ini tidak mudah mengalami deaktivasi. Proses dealuminasi biasanya dilakukan dengan menambah sejumlah asam (misalnya amonium klorida, asam klorida, asam florida, dan sebagainya) pada zeolit. Pelarut yang dipilih dalam proses dealuminasi pada penelitian ini adalah ammonium klorida. Pemilihan amonium klorida didasarkan pada luas permukaan spesifik katalis yang didapat dan yield dietil eter apabila dibandingkan dengan pelarut yang biasa digunakan yaitu asam klorida. Hasil yang diperoleh dari penelitian terdahulu dapat dilihat pada tabel 2 dan tabel 3 berikut:

Tabel 2.2. Perbandingan Luas Permukaan Spesifik dan Volume Pori Total pada Proses Dealuminasi Zeolit dengan Berbagai Solvent

The catalyst type	Specific surface area (m ² /g)	Pore total volume (cc/g) x 10 ³
ZCAA	172,9295	101,763
ZCBB	41,2455	23.141
ZCCC	10,9391	4.735

Tabel 2.3. Perbandingan Konversi Etanol dan Yield Dietil Eter pada Berbagai Jenis Katalis

Catalyst Type	Plant water as coolant		Ice water as coolant	
	Ethanol conversion (%)	Yield of DEE (%)	Ethanol conversion (%)	Yield of DEE (%)
ZCAA	39.28	0.85	21.87	35.22
ZCBB	72.80	0.18	19.36	35.02
ZCCC	18.19	2.41	25.81	22.30

ZCAA : produk katalis yang diaktifkan dengan solvent asam klorida (HCl)

ZCBB : produk katalis yang diaktifkan dengan solvent amonium klorida (NH₄Cl)

ZCCC : produk katalis yang diaktifkan dengan solvent sodium EDTA

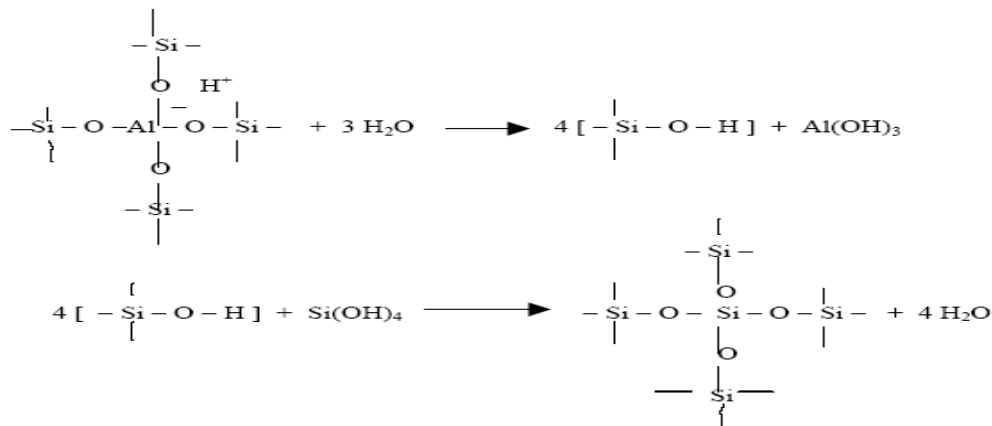
Dari kedua tabel di atas, luas permukaan spesifik terbesar ditunjukkan oleh pelarutan zeolit alam dengan asam klorida. Dengan membandingkan luas permukaan spesifik pada pelarutan zeolit alam menggunakan asam klorida dan amonium klorida yang jauh lebih kecil, yield dietil eter yang didapat sebanding. Dapat diasumsikan bahwa pada luas permukaan spesifik yang sama, yield dietil eter akan meningkat cukup tinggi.

Penambahan amonium klorida akan menyebabkan pertukaran ion dalam zeolit, khususnya logam yang mudah membentuk garam klorida. Komponen yang mungkin larut dalam pertukaran ion ini adalah $MgCl_2$, $CaCl_2$, KCl , $NaCl$, dan $FeCl_3$. Dengan demikian, rasio perbandingan SiO_2 dan Al_2O_3 pada zeolit akan meningkat.

Tabel 2.4. Hasil Dealuminasi Zeolit

Parameter	Komposisi awal (%) berat	Hasil analisa		Konversi pelarutan (%)
		Padatan, %	Cairan, ppm	
SiO_2	74,07	85,00	5,15	22,97
Al_2O_3	0,21	0,53	354,79	69,41
Fe_2O_3	0,00	0,00	21,26	0
CaO	2,59	1,14	3.416,00	70,45
MgO	12,05	7,21	841,99	59,84
Na_2O	0,37	0,54	120,51	2,03
K_2O	0,55	0,61	192,80	25,55

Sedangkan proses kalsinasi adalah proses hidro-thermal yang dilakukan untuk menjaga agar katalis yang diperoleh relatif stabil pada suhu tinggi. Proses ini dilakukan dengan mengalirkan uap air dan gas nitrogen ke dalam zeolit pada suhu sekitar $600^\circ C$. Dengan adanya uap air, zeolit akan terhidrolisis sehingga mengalami perubahan struktur pada frameworknya. Penambahan gas nitrogen (inert) bertujuan untuk mengisi rongga pada zeolit sehingga membentuk template tertentu dan memudahkan reaktan terabsorpsi oleh zeolit.



Gambar 2.4. Reaksi Perubahan Ikatan dalam Zeolit

Variabel yang digunakan adalah konsentrasi pelarut ammonium klorida (2M dan 4 M) dan diameter partikel katalis (0,25 mm dan 0,6 mm). Pemilihan jenis dan batas nilai pada kedua variabel ini didasarkan pada penelitian terdahulu (Widayat, Mustafa, A Roesyadi, dan M Rachimullah) yang ditampilkan pada tabel berikut.

Tabel 2.5. Perbandingan Si/Al Produk Katalis dan Luas Permukaan Spesifik dengan Diameter Partikel Katalis (mm)

No.	Variabel Proses	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)	Kadar Al (%)	Kadar Si (%)	Luas Permukaan Spesifik (m ² /gr)
1	< 0,045	90,88	0,56	0,30	42,41	25,305
2	0,045	93,11	0,32	0,17	43,45	26,480
3	0,25	94,21	0,28	0,15	43,96	29,659
4	0,6	96,00	0,39	0,21	44,80	41,248
5	0,85	96,54	0,17	0,09	45,05	41,458

Dari tabel di atas, lonjakan luas permukaan spesifik didapatkan pada variasi diameter 0,25 mm dan pada variasi diameter lebih dari 0,6 mm tidak ada peningkatan luas permukaan spesifik yang besar. Optimasi dalam penelitian ini dimaksudkan untuk mendapatkan hasil terbaik (yield maupun konversi terbesar) dari kedua variabel yang digunakan, serta merumuskan pemodelan matematika yang dapat digunakan sebagai referensi dalam penelitian selanjutnya.

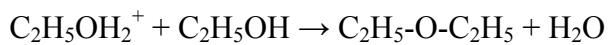
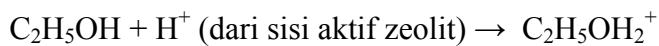
Analisa yang dilakukan terdiri dari analisa luas permukaan spesifik, analisa kadar etanol setelah uji katalitik, dan analisa kadar dietil eter. Analisa luas permukaan spesifik dilakukan menggunakan metode Bruner, Emmet, Teller (BET) dengan alat Nova 1000 Quantachrome dan metode absorpsi gas

dalam sampel katalis. Analisa kadar etanol dan dietil eter dilakukan untuk mengetahui konversi etanol dan yield dietil eter setelah proses dehidrasi, dilakukan dengan kromatografi gas (GC).

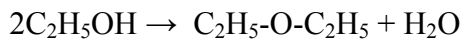
II.6. Proses Dehidrasi Etanol

Proses dehidrasi etanol adalah proses penghilangan senyawa hidrat pada etanol untuk menghasilkan di etil eter. Reaksi yang terjadi adalah reaksi katalitik dengan katalis zeolit. Mula-mula satu molekul etanol akan teradsorbsi pada sisi aktif zeolit. Adsorbsi ini akan menghasilkan senyawa intermediet berupa ion etoxonium ($C_2H_5OH_2^+$). Setelah itu, ion etoxonium akan yang mengandung gugus H^+ akan berikatan dengan gugus OH^- molekul etanol yang lain, sehingga terbentuklah dietil eter.

Skema reaksi dapat digambarkan sebagai berikut:



Reaksi keseluruhan:



BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1. Variabel Operasi

III.1.1. Variabel tetap

- Suhu operasi dealuminasi : 90°C
- Berat zeolit Alam : 35 gram
- Perbandingan zeolit : NH₄Cl : 1:20
- Perbandingan zeolit campuran : 1:1
- Waktu operasi kalsinasi : 5 jam
- Suhu operasi kalsinasi : 600°C
- Waktu operasi dehidrasi : 15 menit
- Suhu operasi dehidrasi : 180°C
- Suhu Preparasi : 30-50°C

III.1.2. Variabel Berubah

- Molaritas NH₄Cl : 2 & 4 M
- Diameter Zeolit : 0,25 & 0,6mm

Tabel 3.1. Rancangan Penelitian Optimasi Metode Respon Permukaan

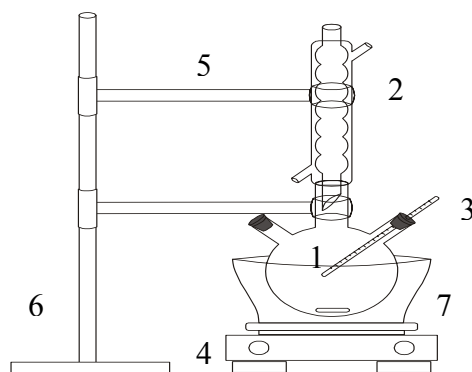
Run	Bilangan Tak Berdimensi		Nilai Variabel		Konversi Etanol
	X1	X2	M	D	
1	-1	-1	2	0,25	
2	1	-1	4	0,25	
3	-1	1	2	0,6	
4	1	1	4	0,6	
5	$-\sqrt{2}$	0	1,59	0,425	
6	$\sqrt{2}$	0	4,41	0,425	
7	0	$-\sqrt{2}$	3	0,178	
8	0	$\sqrt{2}$	3	0,672	
9	0	0	3	0,425	
10	0	0	3	0,425	

III.2. Bahan dan Alat

III.2.1. Bahan

- Zeolit Alam Kabupaten Malang dan G.Kidul
- Pelarut NH_4Cl
- Aquades
- Etanol 96%
- Gas N_2
- Glass wool

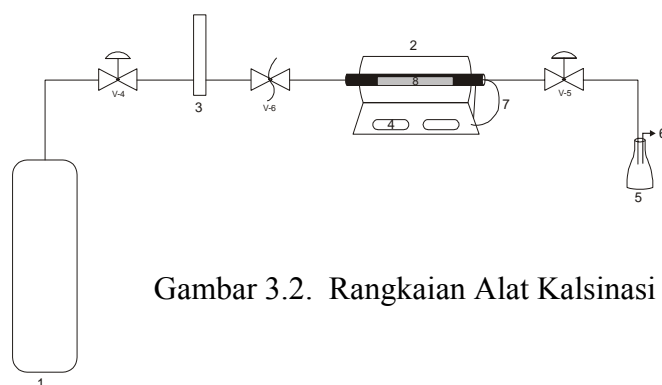
III.2.2. Alat Utama dan Alat Uji Katalitik



Keterangan :

1. Labu leher tiga
2. Pendingin balik
3. Termometer
4. Magnetic Stirrer + pemanas
5. Klem
6. Statif
7. Waterbath

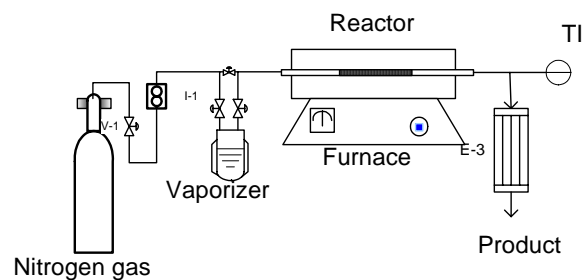
Gambar 3.1. Rangkaian Alat Dealuminasi



Keterangan :

1. Gas N_2
2. Furnace
3. Pipa nuccel
4. Valve
5. Penampung gas
6. Exhaust gas

Gambar 3.2. Rangkaian Alat Kalsinasi



Gambar 3.3. Rangkaian Alat Uji Katalitik

III.3. Prosedur Penelitian

III.3.1. Persiapan peralatan untuk dealuminasi zeolit alam

III.3.2. Dealuminasi katalis zeolit alam

1. Zeolit alam ditimbang sesuai sebanyak 35 gram
2. Zeolit alam dicampurkan dengan NH_4Cl sesuai dengan perbandingan zeolit : NH_4Cl = 1:20
3. Campuran diaduk dan dipanasi dengan magnetic stirer hingga suhu 90°C
4. Waktu pengadukan ke-0 dihitung mulai dari suhu 90°C selama 10 jam
5. Campuran disaring dengan saringan penghisap, kemudian dicuci dengan aquades sampai ion Cl^- habis. Uji dengan AgNO_3 untuk mengetahui ada tidaknya Cl^-
6. Endapan hasil penyaringan dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 1 jam
7. Zeolit yang telah kering ditimbang
8. Hasil dealuminasi siap untuk dikalsinasi

III.3.3. Kalsinasi Zeolit alam

1. Zeolit hasil dealuminasi diletakkan dalam pipa nuccel yang dimasukkan ke dalam furnace, dilengkapi dengan sistem pemipaan terkontrol
2. Alirkan gas nitrogen ke dalam sistem pada aliran 1l/menit
3. Furnace dihidupkan dan diatur suhunya konstan 600°C
4. Waktu kalsinasi dihitung mulai suhu 600°C selama 5 jam
5. Katalis didinginkan dan siap untuk dilakukan uji katalitik

III.3.4. Uji Katalitik dengan Proses Dehidrasi Etanol

1. Persiapan peralatan untuk dehidrasi etanol
2. Dua gram katalis zeolit alam dimasukkan dalam reaktor pipa, kemudian dimasukkan ke dalam furnace
3. Etanol 96 % dimasukkan kedalam vaporizer dan sistem pemipaan dipasang terkontrol
4. Nyalakan furnace hingga suhu reaktor pipa mencapai 180°C dan biarkan proses dehidrasi berlangsung pada temperatur konstan selama 15 menit

5. Alirkan gas nitrogen ke dalam system dengan laju alir 500 ml/menit
6. Tampung produk yang dihasilkan
7. Hasil dehidrasi diukur volume dan densitasnya
8. Hasil dehidrasi dianalisa dengan Gas Chromatography

III.4. Respon Penelitian

Respon yang diamati dalam penelitian ini adalah luas permukaan, konsentrasi Dietileter (yield), dan konversi Etanol.

Data hasil percobaan dan variabel bebas diplotkan dalam sebuah model matematis dan selanjutnya dioptimasi dengan menggunakan software STATISTICA 6 dengan metode Response Surface yang meliputi:

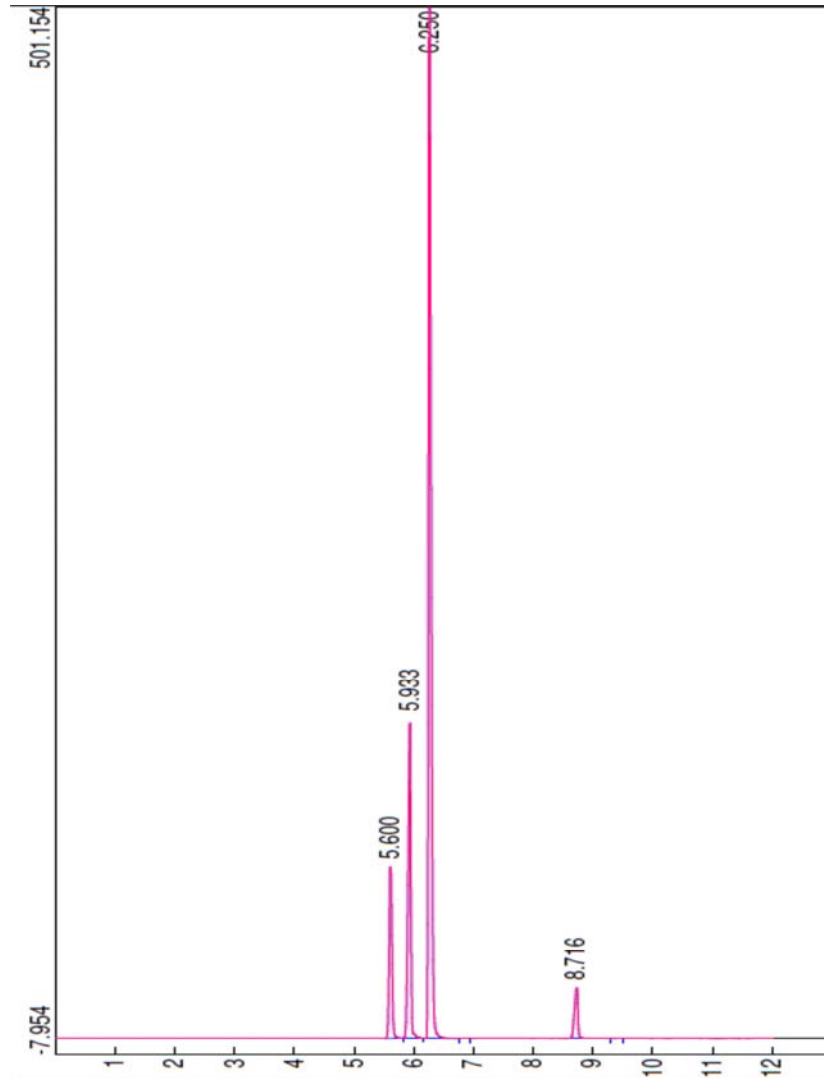
1. Perancangan percobaan
2. Pengembangan Model Matematis
3. Penentuan harga optimum untuk variabel berubah sehingga diperoleh hasil maksimum.

Dengan metode Response Surface, diperoleh persamaan polinomial kuadratik yang dapat digunakan untuk memperkirakan hasil yang merupakan fungsi variabel berubah serta interaksinya.

Kurva tiga dimensi (Three dimensional response surface dan Contour plot) digunakan untuk menguji kebenaran pengaruh variable percobaan pada hasil yang diperoleh. Individual Response Surface dan Contour plot dibuat dengan cara memilih 1 variabel dari 2 variabel tidak bebas kemudian diplotkan pada center pointnya. Koefisien – koefisien pada model empirik diestimasi dengan menggunakan analisis regresi multiarah. Kesesuaian model empirik dengan data eksperimen dapat ditentukan dari koefisien determinasi (R^2). Untuk menguji signifikan/tidaknya model empiric yang dihasilkan digunakan ANOVA.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

IV.1. Hasil Analisis Kualitatif untuk Larutan Standar

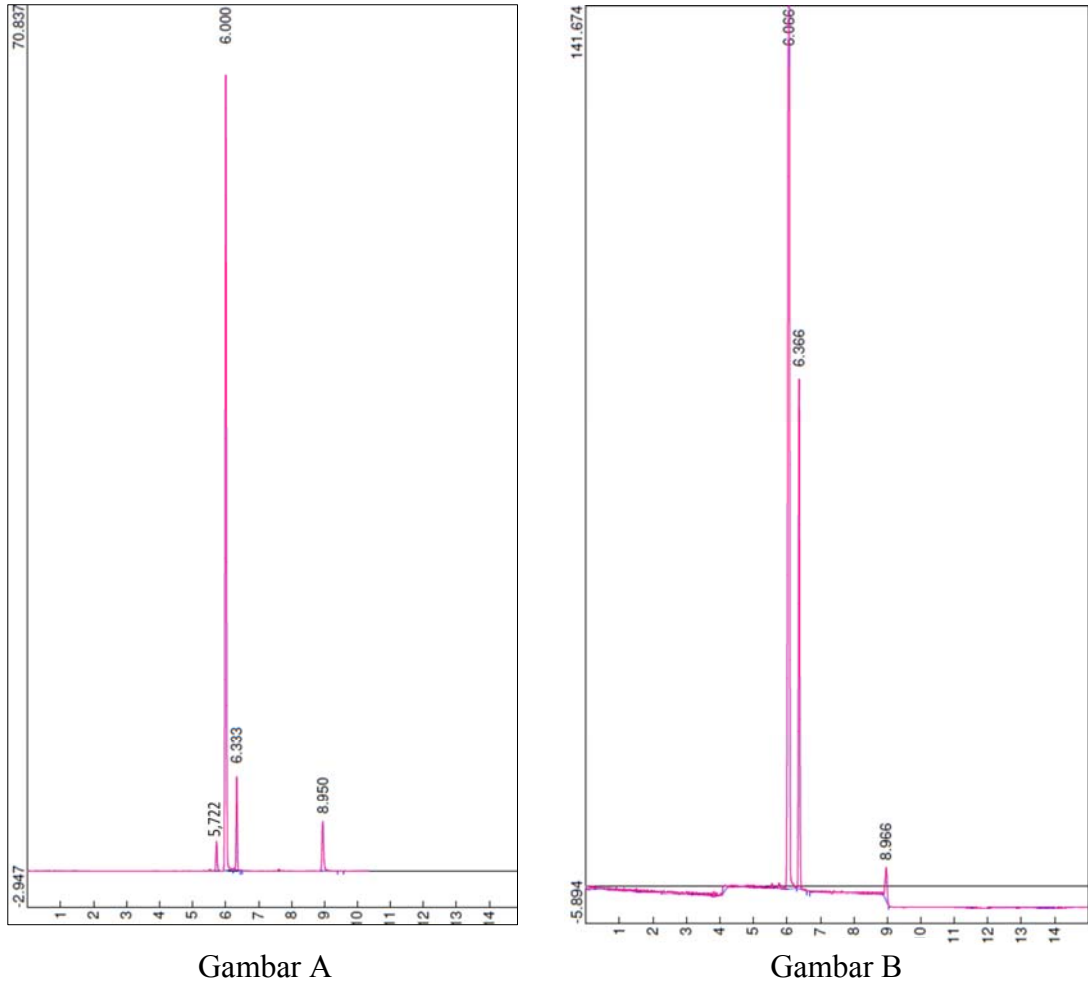


Gambar 4.1. Hasil Analisis Gas Kromatografi untuk Larutan Standar

Gambar di atas adalah hasil analisis Gas Kromatografi untuk larutan standar metanol, etanol, dietil eter, dan butanol dengan kadar dietil eter 30%. Dalam gambar, terdapat peak- peak yang menunjukkan waktu retensi untuk masing- masing komponen. Waktu retensi adalah waktu yang diperlukan untuk pembakaran komponen oleh gas hidrogen dalam alat Gas Chromatograph. Setelah terjadi pembakaran, gas – gas ini akan terdeteksi oleh FID dan dapat tampak peak pada komputer. Senyawa yang lebih cepat

terbakar akan memiliki waktu retensi yang lebih kecil. Dalam gambar dapat dilihat bahwa waktu retensi untuk metanol adalah 5,600 menit, etanol 5,933 menit, dietil eter 6,250 menit, dan butanol 8,716 menit.

IV.2. Hasil Analisis Kualitatif untuk Sampel Gas dan Cairan



Gambar 4.2. Hasil Analisis Gas Kromatografi untuk Sampel Gas (A) dan Cairan (B)

Gambar di atas adalah hasil analisis gas kromatografi untuk sampel cairan dan gas. Dalam sampel fase gas (gambar A) terdapat empat buah peak yang mirip dengan peak pada larutan standar. Dapat diidentifikasi bahwa komponen yang ada dalam sampel gas adalah metanol dengan waktu retensi 5,772 menit, etanol dengan waktu retensi 6,000, dietil eter dengan waktu retensi 6,333, dan zat tambahan butanol dengan waktu retensi 8,950. Dalam sampel fase cair (gambar B) terdapat tiga buah peak yang dapat diidentifikasi sebagai etanol dengan waktu retensi 6,066, dietil eter dengan waktu retensi

6,366, dan zat tambahan butanol dengan waktu retensi 8,966. Baik dalam sampel fase gas maupun cairan terdapat dietil eter. Hal ini menunjukkan adanya proses dehidrasi etanol menjadi dietil eter.

IV.3. Pengaruh Variabel terhadap Konversi Etanol

Pada penelitian optimasi ini digunakan dua variabel berubah yaitu konsentrasi pelarut dan diameter katalis. Respon yang diamati adalah konversi etanol. Hasil konversi dapat dilihat dalam tabel berikut ini:

Tabel 4.1. Hasil Konversi Etanol Model dan Pengamatan

Bilangan tak Berdimensi		Nilai Aktual		KONVERSI	
X1	X2	M	D	model	aktual
0	0	3	0,425	89,56	89,14
-1	1	4	0,25	79,79	87,42
0	0	3	0,425	89,56	89,97
1	1	4	0,6	74,49	84,05
1	-1	2	0,6	87,54	80,17
1,41	0	3	0,672	83,98	82,42
-1	-1	2	0,25	69,95	60,64
0	-1,41	1,59	0,425	77,49	89,25
-1,41	0	3	0,178	75,33	76,46
0	1,41	4,41	0,425	75,23	63,02

Korelasi antara bilangan tak berdimensi dengan nilai aktual variabel adalah :

$$X_i = \frac{X_0 - X_t}{\left(\frac{X_a - X_b}{2}\right)}$$

dengan X_i = nilai bilangan tak berdimensi

X_0 = nilai aktual variabel

X_a = nilai atas aktual (tertinggi) variabel

X_b = nilai bawah aktual (terendah) variabel

X_t = nilai tengah aktual variabel

Dengan bantuan software statistica-6, diperoleh tabel koefisien regresi untuk merumuskan model matematika terhadap variabel sebagai berikut:

Tabel 4.2. Hasil Analisa Koefisien Regresi

Regr. Coefficients; Var.:konversi; R-sqr=.43008; Adj:0, (Spreadsheet1)						
2 factors, 1 Blocks, 10 Runs						
DV: konversi						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(4)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	89,55500	8,528006	10,50128	0,000465	65,8775	113,2325
(1)konsentrasi(L)	3,07359	4,264003	0,72082	0,510897	-8,7652	14,9124
konsentrasi(Q)	-4,98688	5,640746	-0,88408	0,426591	-20,6481	10,6743
(2)diameter(L)	-0,80435	4,264003	-0,18864	0,859561	-12,6431	11,0344
diameter(Q)	-6,63937	5,640746	-1,17704	0,304437	-22,3006	9,0218
1L by 2L	-5,72500	6,030211	-0,94939	0,396184	-22,4676	11,0176

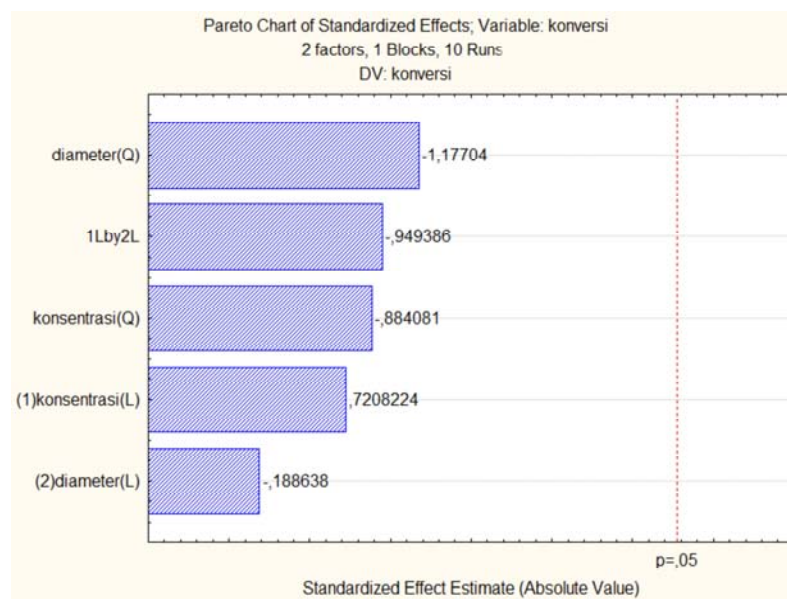
Persamaan matematika yang diperoleh adalah :

$$Y = 89,56 + 3,07X_1 - 0,80X_2 - 4,98X_1^2 - 6,64X_2^2 - 5,725X_1X_2$$

dengan Y adalah konversi etanol, X_1 adalah nilai bilangan tak berdimensi untuk konsentrasi pelarut NH_4Cl , dan X_2 adalah nilai bilangan tak berdimensi untuk diameter partikel katalis.

Harga p untuk semua variabel pada tabel koefisien regresi di atas besarnya lebih dari 0,5. Hal ini menunjukkan bahwa semua data masuk dalam daerah penerimaan ($p > 0,05$) sehingga H_0 dapat diterima dan semua koefisien dapat digunakan. Dapat dikatakan pula bahwa model matematika yang didapat valid.

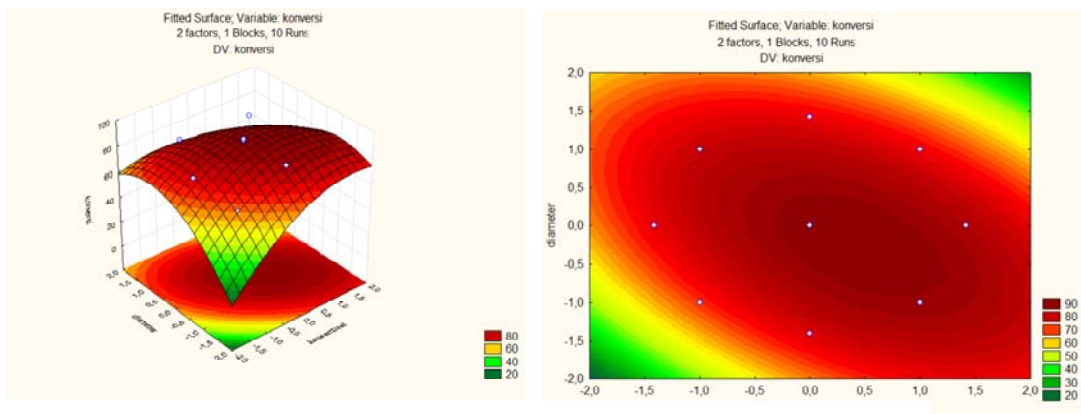
Tabel koefisien regresi di atas dapat diperjelas dengan diagram pareto (pareto chart) untuk setiap variabel. Pareto chart yang dihasilkan adalah sebagai berikut:



Gambar 4.3. Diagram Pareto Pengaruh Variabel terhadap Konversi Etanol

Gambar menunjukkan bahwa efek dari semua variabel dalam penelitian masih di bawah batas signifikan minimum dengan taraf keberartian 95% ($p=0,05$). Variabel dengan model kuadrat (Q) memberikan hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan model linear (L). Sedangkan kombinasi kedua variabel (1Lby2L) menunjukkan efek yang cukup besar. Hal ini menunjukkan bahwa pengaruh suatu variabel dipengaruhi oleh variabel yang lain dan tidak dapat berdiri sendiri. Dengan demikian efek interaksi dapat dikatakan memuaskan.

IV.4. Profil Optimasi Proses



Gambar 4.4. Profil Response Fitted Surface dan Contour Plot dengan Respon Konversi Etanol

Grafik response fitted surface yang dihasilkan berupa parabola dan contour plot berbentuk oval. Hal ini menunjukkan bahwa jenis optimasi proses adalah maksimasi (memberikan hasil maksimum).

Nilai kritis untuk setiap variabel ditunjukkan pada tabel berikut:

Tabel 4.3. Nilai Kritis untuk Diameter dan Normalitas terhadap Konversi

Critical values; Variable: konversi (Spreadsheet1)			
Solution: maximum			
Predicted value at solution: 90,35873			
Factor	Observed Minimum	Critical Values	Observed Maximum
konsentrasi	-1,41421	0,455718	1,414214
diameter	-1,41421	-0,257053	1,414214

Dari tabel di atas, terlihat harga kritis bilangan tidak berdimensi untuk masing- masing variabel. Harga kritis bilangan tak berdimensi untuk normalitas pelarut NH_4Cl adalah 0,455718 dan untuk diameter katalis adalah -0,257053.

Nilai aktual untuk masing – masing variabel apabila dihitung adalah 2,544 M untuk konsentrasi pelarut NH_4Cl dan 0,469 mm untuk diameter katalis dengan prediksi konversi maksimum yaitu 90,359%.

BAB V PENUTUP

V.1 Kesimpulan

V.1.1. Hasil analisis kualitatif menunjukkan adanya proses dehidrasi etanol menjadi dietil eter.

V.1.2. Model matematika variabel terhadap respon yang diperoleh adalah :

$$Y = 89,56 + 3,07X_1 - 0,80X_2 - 4,98X_1^2 - 6,64X_2^2 - 5,725X_1X_2$$

dengan Y adalah konversi etanol, X_1 adalah nilai bilangan tak berdimensi untuk konsentrasi pelarut NH_4Cl , dan X_2 adalah nilai bilangan tak berdimensi untuk diameter partikel katalis.

V.1.3. Titik optimum untuk masing – masing variabel adalah 2,544 M untuk konsentrasi pelarut dan 0,469 mm untuk diameter katalis yang dapat menghasilkan konversi etanol sebesar 90,359%

V.2 Saran

V.2.1. Pendinginan pada proses dehidrasi hendaknya menggunakan air atau pendingin bersuhu rendah , yaitu suhu $< 0^\circ\text{C}$ agar kondensasi sempurna.

V.2.2. Penyimpanan sampel harus ditutup rapat karena hasil dietil eter yang sangat volatil, misalnya disimpan dalam botol vial.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. *Laporan Tahunan Kegiatan Penelitian*. BPPT Jakarta. 2007.
- Boveri M, C Ma'rquez-A' lvarez, M.A Laborde, dan E Sastre. *Steam And Acid Dealumination Of Mordenite Characterization And Influence On The Catalytic Performance In Linear Alkylbenzene Synthesis*. *Catalysis Today*. 2006. pp 217-255.
- De Boer, JH, RB Fahim, BGLinsen, WJ Vissere and WFNM deVlesschauwer. *Kinetics of the Dehydration of Alcohol on Alumina*. *Journal of Catalysis* 7. 1967. pp163-17.
- Fogler, Scott H. *Elements of Chemical Reaction Engineering* . University of Michigan, USA. 1991.
- Fouad O.A., R.M. Mohamed, M.S. Hassanand I.A. Ibrahim. *Effect of template type and template_silica mole ratio on the crystallinity of synthesized nanosized ZSM-5*. Central Metallurgical Research and Development Institute. Cairo, Mesir. 2006.
- Lopez Gonzalez, J.D dan J Cano Luiz. *Surface Area Changes of a Vermiculite by Acid and Thermal Treatment*. Prosiding sixth National Conference on Clays and Clay Mineral. 1967. pp 1-6.
- Haber J., K. Pamin, L. Matachowski, B. Napruszewska, and J. Pol_towicz. *Potassium and Silver Salts of Tungstophosphoric Acid as Catalysts in Dehydration of Ethanol and Hydration of Ethylen*. *Journal of Catalysis*. 2006. pp 207, 296–306.
- Levenspiel, O. *Chemical Reaction engineering* . John Wiley and Sons. New York. 1999.
- Mahfud , MD, L Qadariyah, dan A Hayani. *Preparasi Katalis Zsm-5 Dengan Template Ethanol Untuk Reaksi Dehidrasi Methanol Menjadi Dimethyl Ether*. Prosiding Symposium dan Kongres Masyarakat Katalis Indonesia Kedua, Jurusan Teknik Kimia FT UNDIP dan Jurusan Kimia MIPA UNNES Semarang. 2007. pp 8-10.
- Qadariyah, L. *Preparasi dan karakterisasi Cu/Ni/Ga-HZSM-5 untuk konversi metana*. Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Jurusan Teknik Kimia, ITS. 2003.
- Smith, J.M. *Chemical Engineering Kinetics*. McGraw-Hill Book Co, Singapura. 1967.
- Trisunaryanti, W, S Purwono, dan Hastanti, 2007, *Preparasi Dan Karakterisasi Katalis Fe₂O₃ Yang Diembankan Pada Zeolit Alam Teraktivasi HCl Atau Na₂EDTA*. Prosiding Symposium dan Kongres Masyarakat Katalis Indonesia

Kedua, Jurusan Teknik Kimia FT UNDIP dan Jurusan Kimia MIPA UNNES Semarang.2007. pp 6-7.

Van Bekkum, H, E.M Flaningen, and J.C. Jansen, *Introduction to Zeolite Science and Practice*. New York : Elsevier.USA. 1991.

Widayat. *Pembuatan Bahan Bakar Biodiesel Dengan Proses Perengkahan Berkatalis Zeolit Dan Bahan Baku Minyak Goreng Berbahan Dasar Crude Palm Oil*, Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia Jurusan Teknik Kimia FTI Institut Teknologi Surabaya, Surabaya, 23-24 Nopember 2005 , ISSN: 1410-5667.

Widayat. *Pembuatan Bahan Bakar Cair dari Minyak Goreng Bekas dengan Proses Catalytic Cracking*. Prosiding Seminar Nasional Masyarakat Katalis Indonesia (MKICS) Indonesian Catalyst Society 2006, Departemen Kimia MIPA UI, Departemen Gas dan Petrokimia FT UI, Pusat Penelitian Kimia LIPI MKI, 26-27 Juni 2006 ISSN: 979-8768-05-1.

Lampiran

I. Lampiran Perhitungan

I.1. Pembuatan Reagen

II.1.1. Pembuatan Pelarut NH₄Cl 1,59 M, 2 M, 3 M, 4 M, dan 4,41 M

- Kemurnian NH₄Cl = 63,89%
- BM NH₄Cl = 53,5 gram/mol
- Basis larutan = 1 L

$$M = \frac{\text{massa NH}_4\text{Cl} \times \text{kadar NH}_4\text{Cl}}{\text{BM NH}_4\text{Cl}} \times \frac{1000}{V}$$

Contoh perhitungan untuk NH₄Cl 1,59 M :

$$1,59 = \frac{\text{massa NH}_4\text{Cl gram} \times 0,6389}{53,5 \text{ gram/mol}} \times \frac{1000}{1000 \text{ ml}}$$

Massa NH₄Cl yang diperlukan = 133,14 gram

Tabel L.1. Massa NH₄Cl yang Diperlukan untuk Konsentrasi Tertentu

Konsentrasi Pelarut (M)	Massa NH ₄ Cl (gram)
1,59	133,14
2	167,48
3	251,21
4	334,95
4,41	369,28

I.2. Pembuatan Larutan Standar Untuk Analisis Gas Kromatografi

I.2.1. Larutan Standar Etanol

- Standar etanol yang diinginkan : 70%, 80%, 85%, 90%, dan 95%
- Massa etanol absolut untuk tiap larutan standar : 2,739 gram
- Analisis Area Larutan Standar Dilakukan dengan Gas Kromatografi
- Persamaan standar yang diperoleh digunakan untuk menghitung konversi etanol
- Perhitungan kadar etanol :

$$\text{kadar etanol (\% berat)} = \frac{\text{massa etanol}}{\text{massa etanol} + \text{massa air}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan untuk larutan etanol standar 70% :

$$70\% = \frac{2,739}{2,739 + \text{massa air}} \times 100\%$$

Massa air yang ditambahkan = 1,17 gram

Tabel L.2. Massa Air yang Diperlukan untuk Membuat Larutan Standar

Kadar etanol (%)	Massa etanol (gr)	Massa air (gr)	Massa total (gr)
70	2,739	1,17	3,909
80	2,739	0,68	3,419
85	2,739	0,48	3,219
90	2,739	0,31	3,049
95	2,739	0,14	2,879

- Perhitungan rasio berat dan area etanol :

$$\text{rasio berat} = \frac{\text{berat etanol}}{\text{berat butanol}} \quad \text{rasio area} = \frac{\text{area etanol}}{\text{area butanol}}$$

Contoh perhitungan rasio berat dan area untuk etanol standar

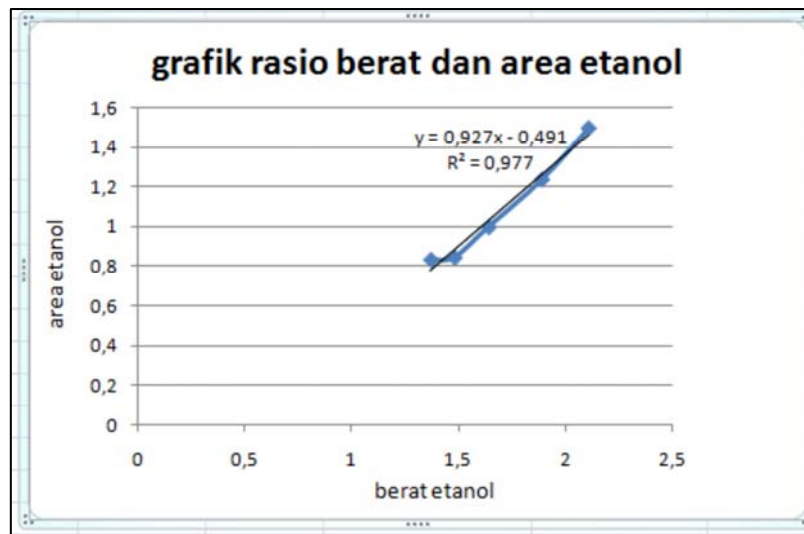
70% :

$$\begin{aligned} \text{rasio berat} &= \frac{2,739}{2} & \text{rasio area} &= \frac{4849,988}{5800,225} \\ &= 1,3695 & &= 0,83617239 \end{aligned}$$

Tabel L.3. Hasil Analisis GC untuk Area Etanol dan Butanol pada Larutan Standar

SAMPSEL	BERAT (gr)		AREA		RATIO ETANOL	
	BUTANOL	ETANOL	BUTANOL	ETANOL	BERAT	AREA
Standar 70%	2	2,739	5800,225	4849,988	1,369	0,836
Standar 80%	1,85	2,739	4409,655	3733,331	1,481	0,847
Standar 85%	1,67	2,739	4100,796	4099,342	1,640	0,999
Standar 90%	1,45	2,739	3556,824	4400,225	1,889	1,237
Standar 95%	1,3	2,739	3154,262	4722,610	2,107	1,497

Grafik dan persamaan matematika yang diperoleh:



Gambar L.1. Grafik Rasio Berat dan Area Etanol

I.3. Perhitungan Sampel Hasil Dehidrasi Etanol

- Data area sampel diperoleh dari analisis gas kromatografi
- Zat yang ditambahkan : butanol
- Terdapat konversi rasio berat yang berdasarkan persamaan matematika $y = 0,927x - 0,491$

$$\text{rasio area} = \frac{\text{area etanol}}{\text{area butanol}}$$

$$\text{rasio berat} = \frac{\text{rasio area etanol} + 0,491}{0,927}$$

$$\text{Berat etanol terhitung} = \frac{\text{rasio berat}}{\text{berat butanol}}$$

$$\% \text{ berat etanol} = \frac{\text{berat terhitung}}{\text{berat sampel}} \times 100 \%$$

Contoh perhitungan untuk sampel dengan diameter 0,25 mm dan konsentrasi pelarut 2 M

$$\begin{aligned} \text{rasio area} &= \frac{835,724}{216,385} \\ &= 3,8622 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{rasio berat} &= \frac{3,8622 + 0,491}{0,927} \\ &= 3,6366 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat etanol terhitung} &= \frac{3,6366}{1} \\ &= 3,6366 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\% \text{ berat etanol} = \frac{3,6366}{5} \times 100 \%$$

= 72,73 %

Tabel L.4. Hasil Analisis GC untuk Sampel

SAMPEL		BERAT (gr)		AREA		RATIO ETANOL		BERAT ETANOL	
M	D	BUTANOL	SAMPEL	ETANOL	BUTANOL	AREA	BERAT	GR(hitung)	%
3	0,425	1	5	7771,568	1661,190	4,68	4,52	4,52	90,34
4	0,25	1	5	555,314	79,760	6,96	6,98	6,98	139,62
3	0,423	1	5	8042,987	1090,270	7,38	7,43	7,43	148,57
4	0,6	1	5	9695,185	3008,850	3,22	2,95	2,95	58,93
2	0,6	1	5	1449,612	161,160	8,99	9,17	9,17	183,47
3	0,672	1	5	172,001	29,790	5,77	5,69	5,69	113,98
2	0,25	1	5	835,724	216,385	3,86	3,64	3,64	72,73
1,59	0,425	1	5	313,312	42,290	7,41	7,46	7,46	149,25
3	0,178	0,2	10	758,216	21,161	35,83	38,12	7,62	76,25
4,41	0,425	0,2	10	126,788	5,225	24,27	25,65	5,13	51,29

I.4. Perhitungan Konversi Etanol

- Data area sampel didapat dari analisa gas kromatografi
- Zat tambahan : butanol
- Kalibrasi volume vaporizer = 60,515 ml/cm
- Kadar etanol umpan = 96%
- BM etanol = 46,05 gram/mol
- ρ etanol umpan : 0,796 gram/ml
- Mol etanol sisa didapatkan dari massa etanol dalam sampel (gram terhitung)

Volume etanol mula-mula = volume (cm) x 60,515

$$\text{mol etanol mula - mula} = \frac{\text{volume etanol mula - mula} \times \rho \text{ etanol} \times \text{kadar etanol}}{\text{BM etanol}}$$

$$\text{mol etanol sisa} = \frac{\text{massa etanol dalam sampel}}{\text{BM etanol}}$$

$$\text{Mol etanol bereaksi} = \text{mol etanol (mula-mula - sisa)}$$

$$\text{konversi} = \frac{\text{mol etanol bereaksi}}{\text{mol etanol mula - mula}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan untuk sampel dengan diameter 0,178 mm dan konsentrasi pelarut NH_4Cl 3 M :

$$\text{mol etanol mula - mula} = \frac{42,36 \text{ ml} \times 0,796 \text{ gram/ml} \times 0,96}{46,05}$$

$$=0,70 \text{ mol}$$

$$\text{mol etanol sisa} = \frac{7,62 \text{ gram}}{46,05 \text{ gram/mol}}$$

$$= 0,17 \text{ mol}$$

$$\text{Mol etanol bereaksi} = 0,70 \text{ mol} - 0,17 \text{ mol}$$

$$= 0,53 \text{ mol}$$

$$\text{konversi} = \frac{0,54 \text{ mol}}{0,70 \text{ mol}} \times 100\%$$

$$= 76,46\%$$

Tabel L.5. Hasil Perhitungan Konversi

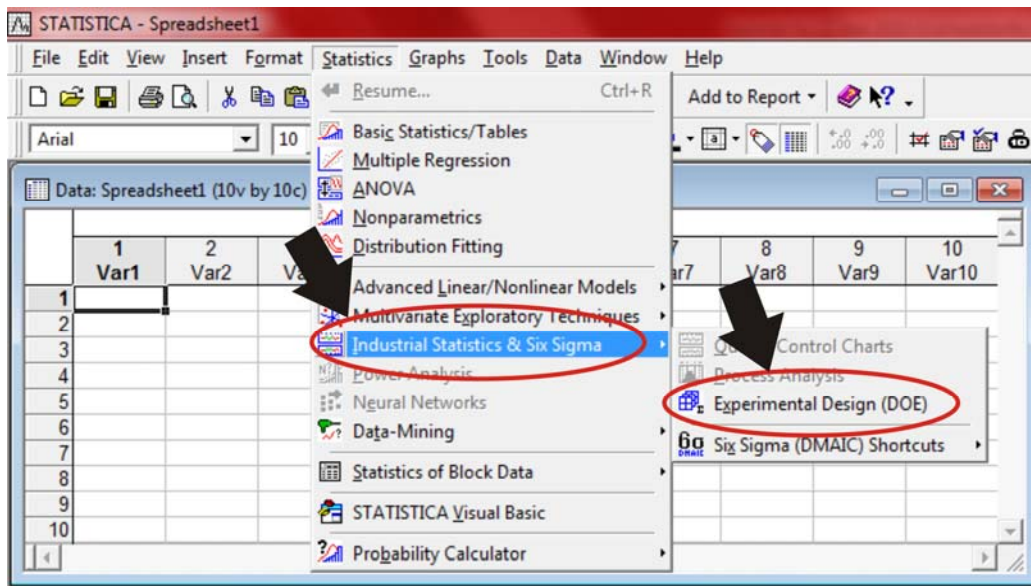
SAMPEL		Penurunan volume	Volume mula-mula	Mol mula-mula	Berat etanol	Mol sisa	Mol bereaksi	KONVERSI (%)
M	D							
3	0,425	0,9	54,46	0,90	4,52	0,098154	0,805621	89,13953
4	0,25	1,2	72,62	1,21	6,98	0,151574	1,053459	87,42156
3	0,423	1,6	96,82	1,61	7,42	0,161129	1,445581	89,97149
4	0,6	0,4	24,21	0,40	2,95	0,064061	0,337617	84,05169
2	0,6	1	60,52	1,00	9,17	0,199131	0,805063	80,17003
3	0,672	0,7	42,36	0,70	5,69	0,123561	0,579375	82,4221
2	0,25	0,2	12,10	0,20	3,64	0,079045	0,121794	60,64281
1,59	0,425	1,5	90,77	1,51	7,46	0,161998	1,344293	89,24525
3	0,178	0,7	42,36	0,70	7,62	0,165472	0,537464	76,45983
4,41	0,425	0,3	18,15	0,30	5,13	0,111401	0,189858	63,02154

II. Lampiran Operasi Optimasi dengan Software Statistika 6

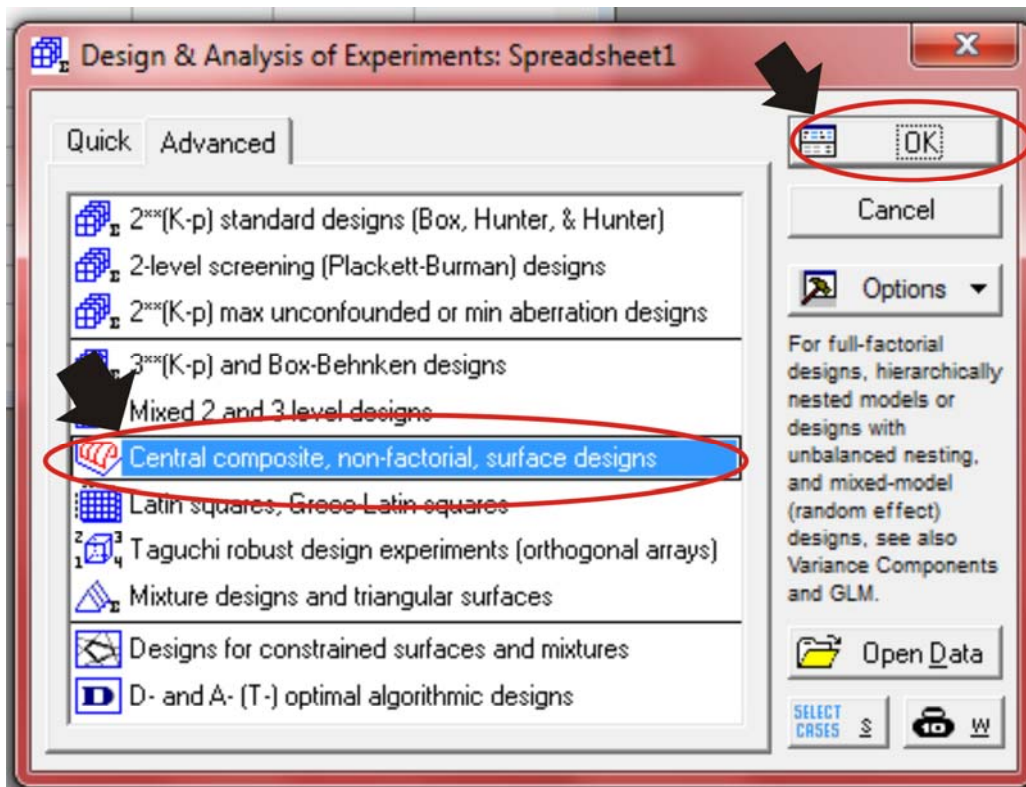
II.1. Langkah Pendahuluan

1. Model penelitian yang digunakan dalam software Statistika 6 adalah model Central Composite Design
2. Dalam menu, klik statistica dan pilih *Industrial Statistics & Six Sigma*
3. Pilih *Experimental Design (DOE)*
4. Pilih *Central Composite Design, non-factorial, surface design*, lalu klik OK

Langkah visualnya sebagai berikut :



Gambar L.2. Langkah Pendahuluan (2) dalam Operasi Software Statistika 6

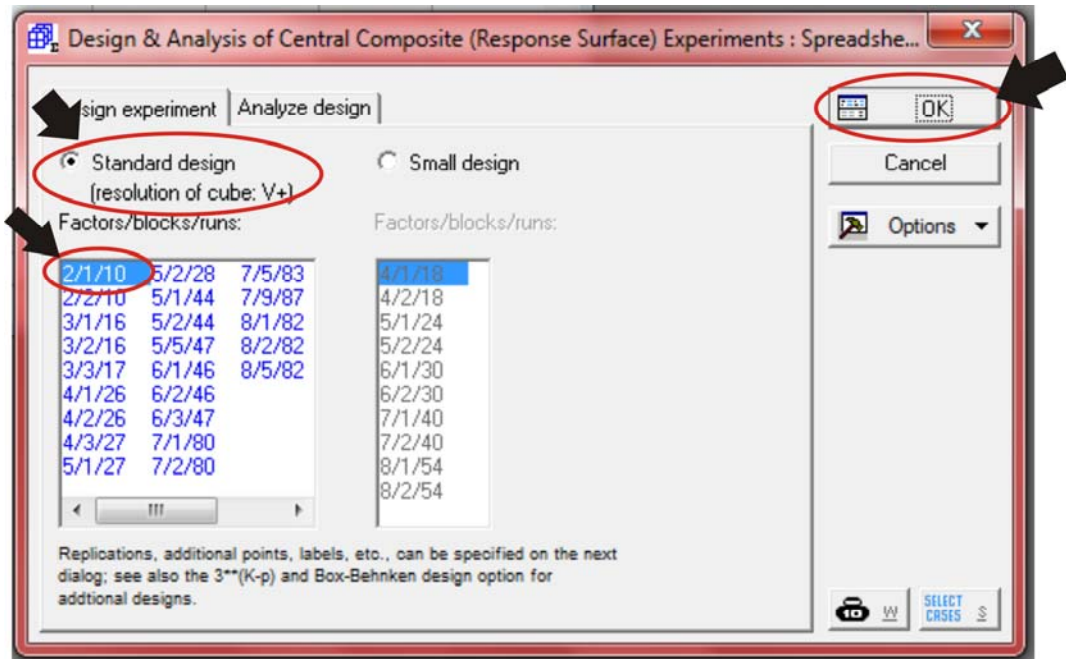


Gambar L.3. Langkah Pendahuluan (4) dalam Operasi Software Statistika 6

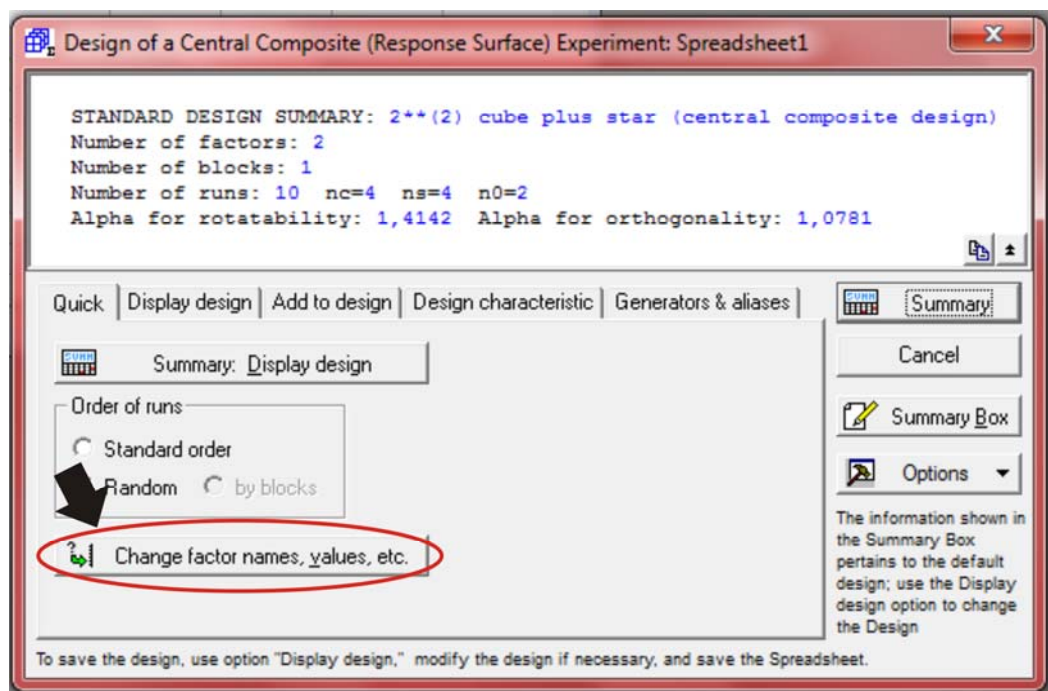
II.2. Langkah Merancang Run Penelitian

1. Pilih *design experiment*, pilih *standard design 2/1/10* (2 variabel, 1 respon, 10 run), lalu klik OK
2. Klik *change factor name, values, etc.* untuk mengatur variabel
3. Inputkan nama variabel, nilai bawah, nilai tengah, dan nilai atas
4. Akan tampil rancangan run penelitian

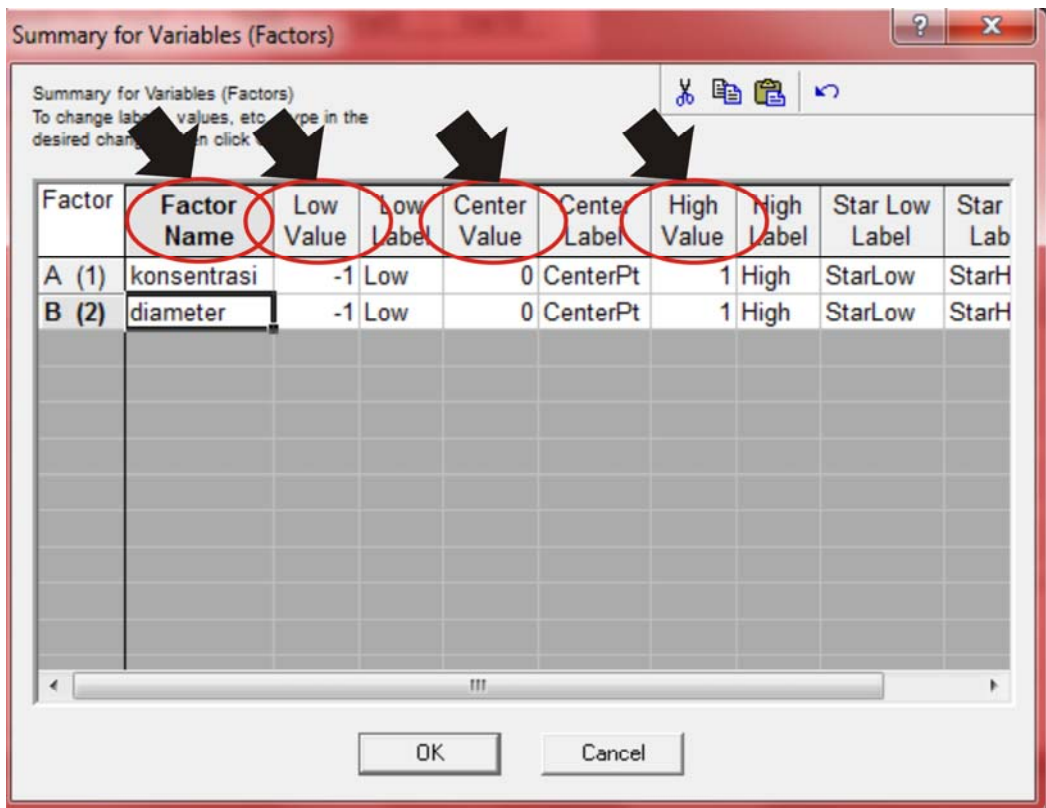
Langkah visualnya sebagai berikut :



Gambar L.4. Langkah Merancang Run (1) dalam Operasi Software Statistika 6



Gambar L.5. Langkah Merancang Run (2) dalam Operasi Software Statistika 6



Gambar L.6. Langkah Merancang Run (3) dalam Operasi Software Statistika 6

2**(2) central composite, nc=4 ns=4 n0=2 Runs=10 (Spreadsheet1)	
Standard Run	konsentrasi diameter
7	0,00000 -1,41421
9 (C)	0,00000 0,00000
10 (C)	0,00000 0,00000
3	1,00000 -1,00000
5	-1,41421 0,00000
4	1,00000 1,00000
2	-1,00000 1,00000
1	-1,00000 -1,00000
8	0,00000 1,41421
6	1,41421 0,00000

Gambar L.7. Langkah Merancang Run (4) dalam Operasi Software Statistika 6

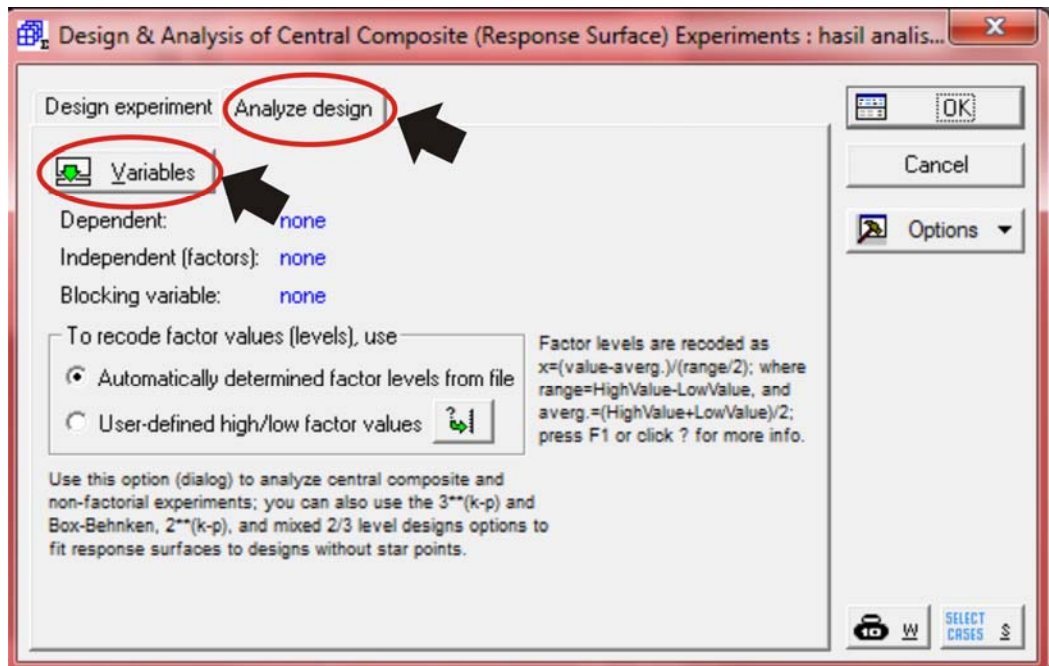
II.3. Langkah Menganalisis Hasil Percobaan

1. Menginputkan data hasil percobaan pada spreadsheet
2. Pilih *statistica*, lalu pilih *industrial statistic & six sigma*, *central composite*, *non-factorial*, *surface design* (seperti langkah II.1)
3. Pilih *analyze design*, lalu klik *variable*
4. Pilih *dependent variable* (konversi) dan *independent variable* (normalitas dan diameter) lalu klik OK
5. Tampilkan analisis hasil yang diinginkan

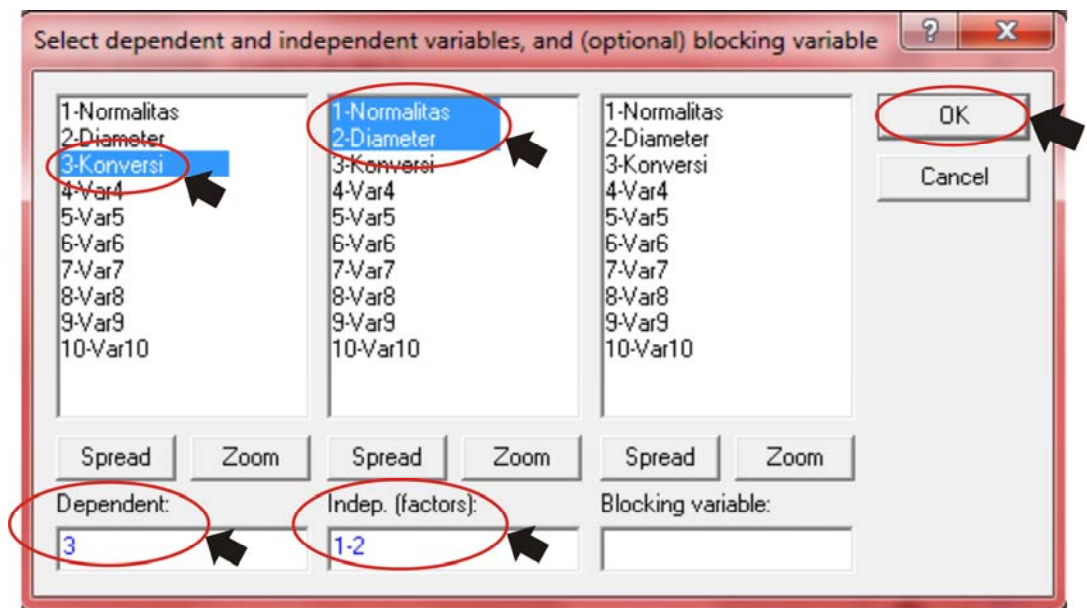
Langkah visualnya sebagai berikut :

	1 konsentrasi	2 diameter	3 konversi	4 Var4
1	0,00000	-1,41421	76,44	
2	0,00000	0,00000	89,15	
3	0,00000	0,00000	89,96	
4	1,00000	-1,00000	87,42	
5	-1,41421	0,00000	89,24	
6	1,00000	1,00000	84,07	
7	-1,00000	1,00000	80,16	
8	-1,00000	-1,00000	60,67	
9	0,00000	1,41421	82,39	
10	1,41421	0,00000	63,02	

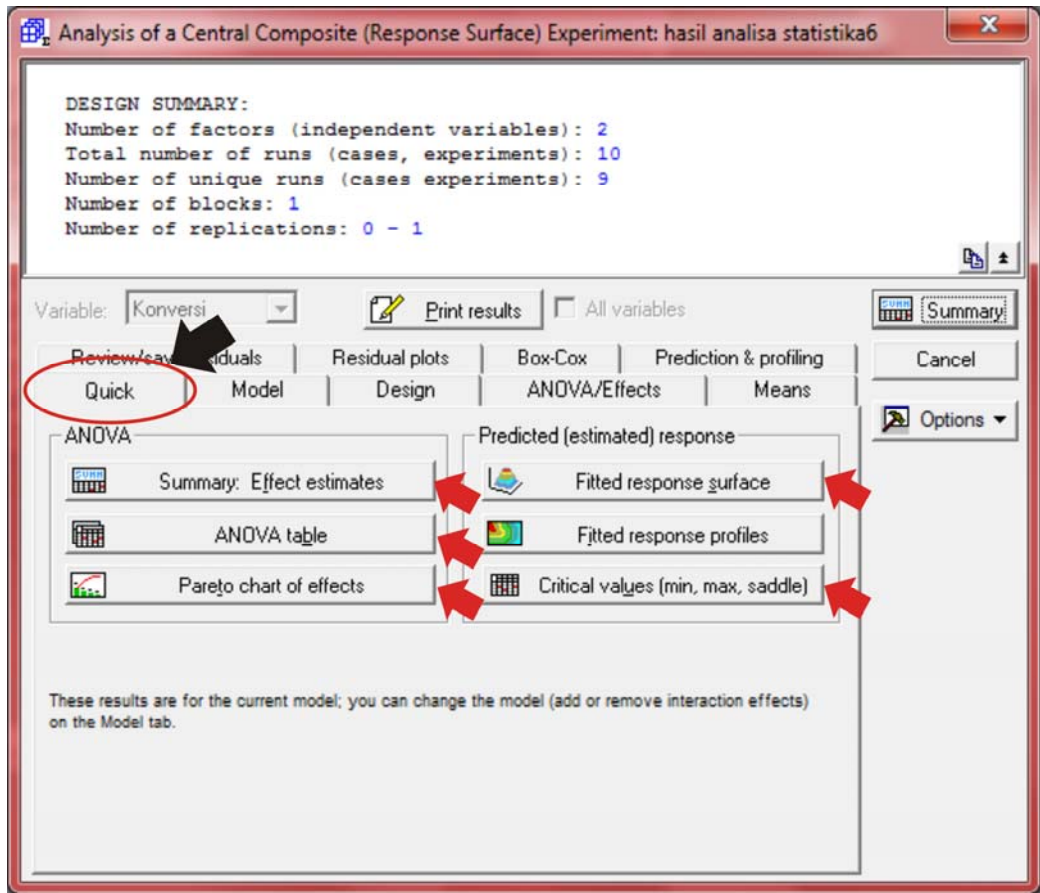
Gambar L.8. Langkah Menganalisa Hasil (1) dalam Operasi Software Statistika 6



Gambar L.9. Langkah Menganalisa Hasil (3) dalam Operasi Software Statistika 6



Gambar L.10. Langkah Menganalisa Hasil (4) dalam Operasi Software Statistika 6



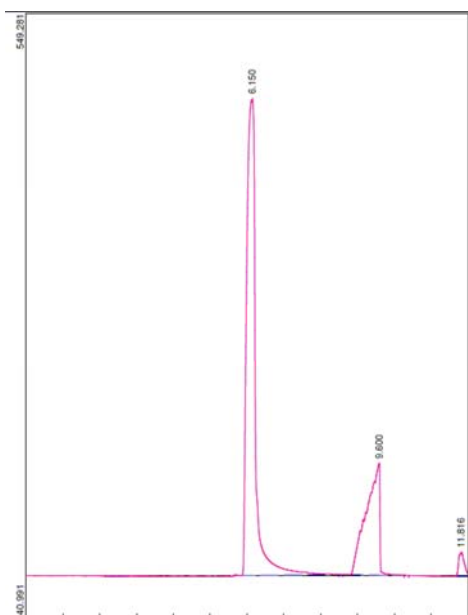
Gambar L.11. Langkah Menganalisa Hasil (5) dalam Operasi Software Statistika 6

III. Lampiran Prosedur Analisis Gas Kromatografi

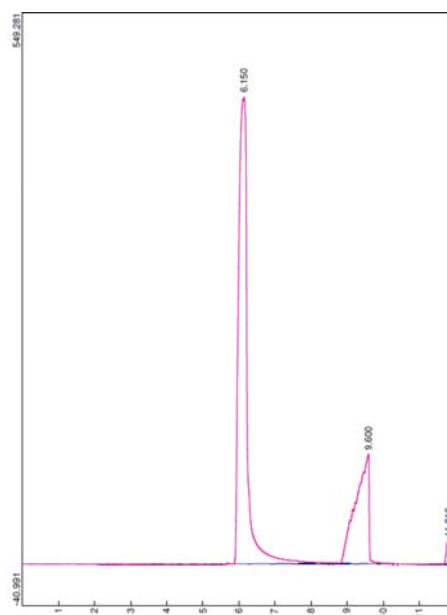
- Alat yang digunakan adalah SRI Gas Chromatograph dengan gas helium sebagai carrier gas
- Gas helium, hidrogen, nitrogen, dan oksigen dialirkan ke dalam alat. Tekanan gas diatur sebagai berikut: helium diatur pada 10 psi, oksigen pada 5 psi, hidrogen pada 19 psi, dan nitrogen pada 6 psi.
- Sebelum dioperasikan, alat harus dipanaskan selama kurang lebih satu jam dengan setting suhu seperti yang diinginkan, misalnya 120°C
- Setelah pemanasan selesai, alat dapat siap beroperasi. Suhu operasi diatur tetap 50°C
- Holding time alat diatur selama 30 menit
- Analisis secara berurutan adalah analisis larutan standar dan analisis sampel.

Langkah analisis yang dilakukan:

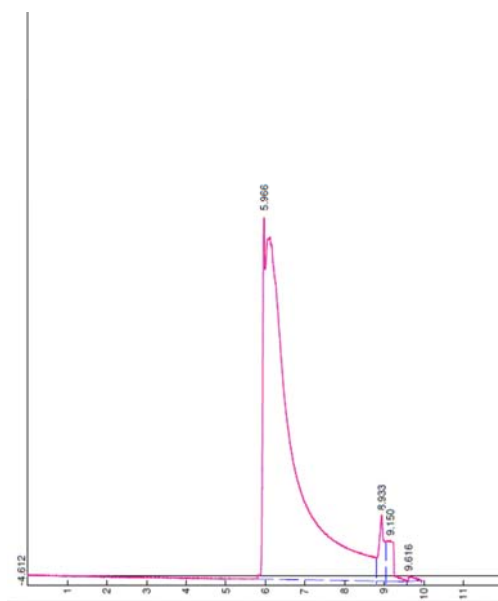
1. Siapkan larutan standar etanol 70, 80, 85, 90, dan 95%
2. Ambil larutan masing- masing 0,1 μ L dengan syringe
3. Injeksikan larutan ke dalam alat GC dan tunggu sampai sekitar 10 menit sehingga tampak peak- peak pada monitor komputer.
4. Perhatikan waktu retensi (RT) dari setiap larutan yang dianalisis.
5. Untuk sampel, gunakan prosedur yang sama dengan prosedur analisis larutan standar.
6. Hasil analisis untuk setiap sampel ditunjukkan pada gambar berikut ini:



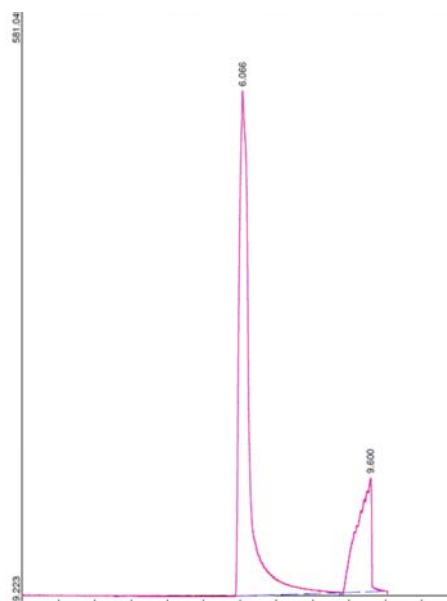
Gambar L.12. Analisis Sampel 0,25 mm – 2 M



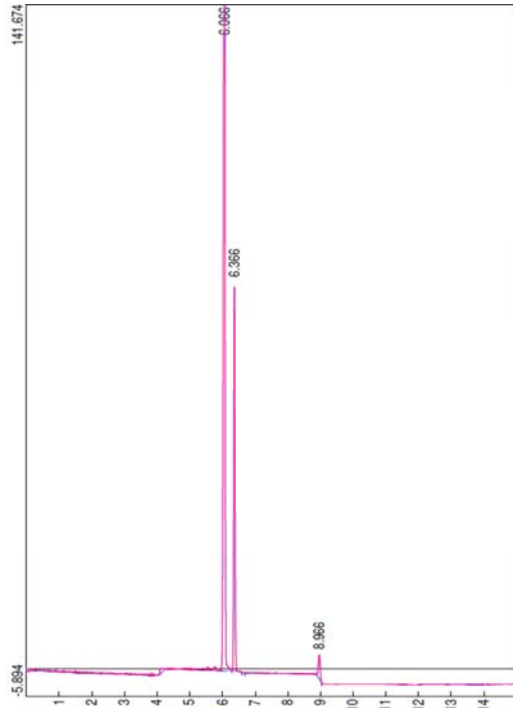
Gambar L.13. Analisis Sampel 0,25 mm – 4 M



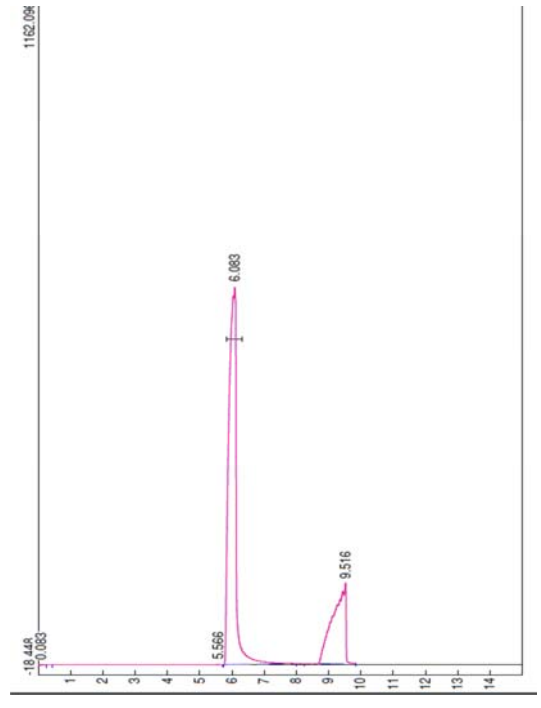
Gambar L.14. Analisis Sampel 0,6 mm – 2 M



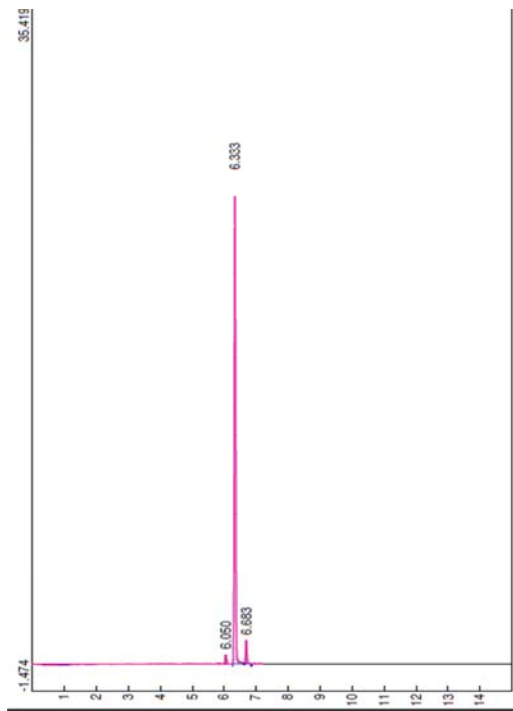
Gambar L.15. Analisis Sampel 0,6 mm – 4 M



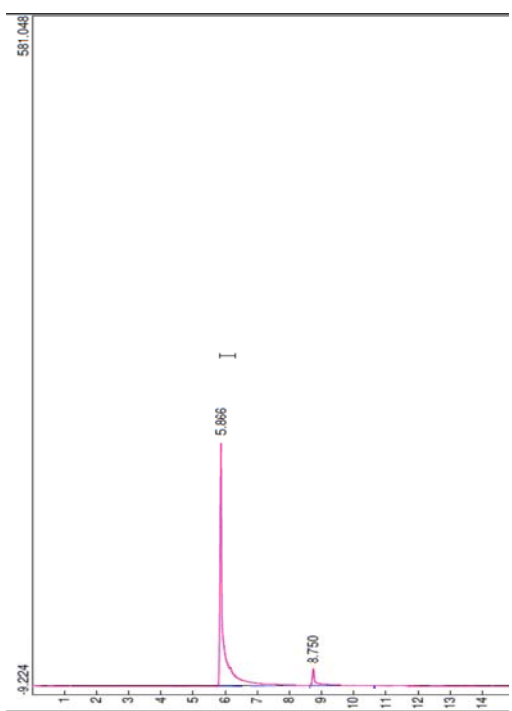
Gambar L.16. Analisis Sampel 0,178 mm – 3 M



Gambar L.17. Analisis Sampel 0,672 mm – 3 M



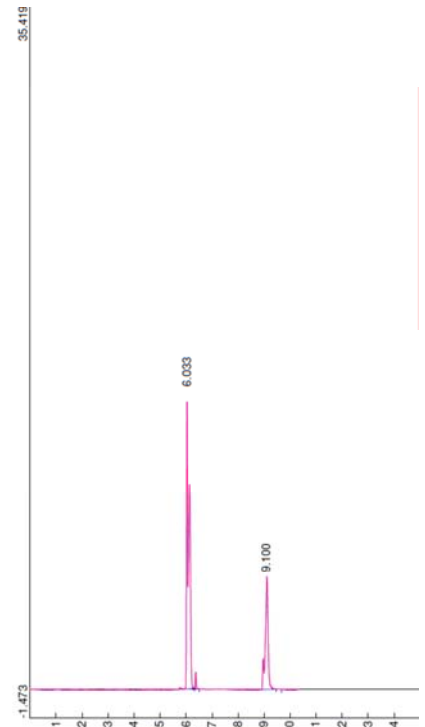
Gambar L.18. Analisis Sampel 0,425 mm –1,59 M



Gambar L.19. Analisis Sampel 0,425 mm –4,41 M



Gambar L.20. Analisis Sampel 0,425 mm -3 M (1)



Gambar L.21. Analisis Sampel 0,425 mm -3 M (2)