

OPTIMASI PROSES AKTIVASI KATALIS ZEOLIT ALAM DENGAN UJI PROSES DEHIDRASI ETANOL

Dini Andinar Maygasari*, Hantoro Satriadi, Widayat, Afria Happy Jestyssa

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro

Jln. Prof. Sudharto, Tembalang, Semarang, 50239, Telp/Fax: (024)7460058

A. Roesyadi, dan M. Rachimullah

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh November

Abstrak

Zeolit alam yang akan digunakan sebagai katalis perlu diaktivasi terlebih dahulu, yaitu melalui proses dealuminasi dan kalsinasi. Penelitian ini bertujuan melakukan proses aktivasi katalitik zeolit dengan mempelajari pengaruh diameter zeolit alam dan molaritas pelarut NH_4Cl terhadap konversi etanol pada uji katalitik dengan proses dehidrasi etanol. Penelitian terdiri dari 3 tahap yaitu dealuminasi, kalsinasi dan dehidrasi etanol. Variabel tetap dalam penelitian ini adalah berat katalis (35 gr), perbandingan berat katalis (1:1), waktu dealuminasi, kalsinasi, dan dehidrasi (masing-masing 10 jam, 5 jam, dan 15 menit), suhu dealuminasi, kalsinasi, dan dehidrasi (masing – masing 90°C , 600°C , dan 180°C), dan suhu preparasi tiap alat ($30\text{-}50^\circ\text{C}$). Sedangkan variabel berubah dalam penelitian ini adalah diameter zeolit alam ($0,25\text{ mm}$ dan $0,6\text{ mm}$) dan molaritas pelarut NH_4Cl (2 dan 4 M). Dalam pemilihan variabel yang berpengaruh, didapatkan persamaan matematika:

$Y = -74,48 + 209,85X_1 + 33,11X_2 - 183,08X_1^2 - 4,58X_2^2 - 15,61X_1X_2$, dengan Y adalah konversi etanol, X_1 adalah diameter zeolit alam, dan X_2 adalah molaritas pelarut NH_4Cl .

Kata kunci : aktivasi katalitik, dehidrasi etanol, zeolit alam

Pendahuluan

Salah satu jenis katalis yang banyak digunakan saat ini adalah zeolit. 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. 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 pengembunan dengan logam Cr (Setyawan dan Handoko, 2002), pengembunan 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 pengembunan 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 $200\text{-}600\text{ m}^2/\text{gram}$, volume pori $0,2\text{-}0,7\text{ cm}^3/\text{gram}$, dan diameter rata-rata $33\text{-}150\text{ \AA}$ (Wheeler, 1950 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. 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 fosfat), 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

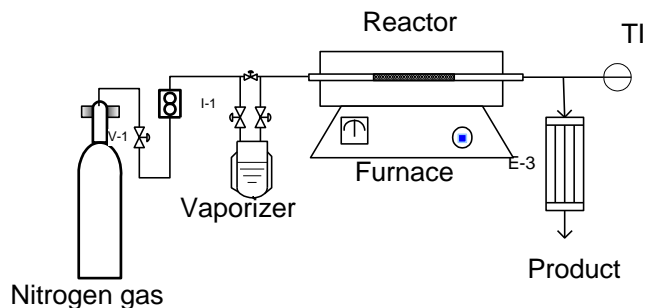
penggunaan H-modernite dengan perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 90 lebih bagus atau stabil dibandingkan dengan H-modernite yang memiliki perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sekitar 20.

Dalam penelitian ini akan dipelajari pengaruh diameter zeolit alam dan konsentrasi NH_4Cl terhadap konversi etanol pada aktivasi katalis zeolit alam yang akan digunakan untuk proses dehidrasi etanol menjadi dietil eter.

Bahan dan Metode Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam kabupaten Malang dan Gunung Kidul dengan perbandingan 1:1, NH_4Cl grade industrial, etanol teknis 96%, dan gas N_2 . Zeolit alam dihaluskan hingga diameternya sesuai dengan variabel yang diinginkan.

Proses penelitian dilakukan dalam tiga tahap, yaitu dealuminasi, kalsinasi, dan uji katalitik dengan proses dehidrasi etanol. Dealuminasi dilakukan dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan sebuah pendingin balik dan termometer. Kalsinasi dilakukan dengan meletakkan zeolit di dalam pipa nuccel dan dipanaskan dengan furnace. Dalam proses ini dialirkan pula gas N_2 untuk mendorong impuritas keluar dari pori-pori katalis. Uji katalitik dilakukan dengan mengalirkan uap etanol dalam reaktor alir bentuk pipa yang di dalamnya terdapat katalis. Hasil reaksi dialirkan ke dalam pendingin agar terkondensasi. Rangkaian alat yang digunakan untuk uji katalitik dalam penelitian tersaji dalam gambar di bawah ini.



Gambar 1. Rangkaian Alat Uji Katalitik dalam Penelitian

Penelitian dilakukan dengan variabel tetap yang digunakan adalah berat katalis (35 gr), perbandingan berat katalis (1:1), waktu dealuminasi, kalsinasi, dan dehidrasi (masing-masing 10 jam, 5 jam, dan 15 menit), suhu dealuminasi, kalsinasi, dan dehidrasi (masing-masing 90°C , 600°C , dan 180°C), dan suhu preparasi tiap alat ($30-50^\circ\text{C}$). Sedangkan variabel berubah dalam penelitian ini adalah konsentrasi pelarut NH_4Cl (2 dan 4 M) dan diameter partikel zeolit alam ($0,25\text{ mm}$ dan $0,6\text{ mm}$).

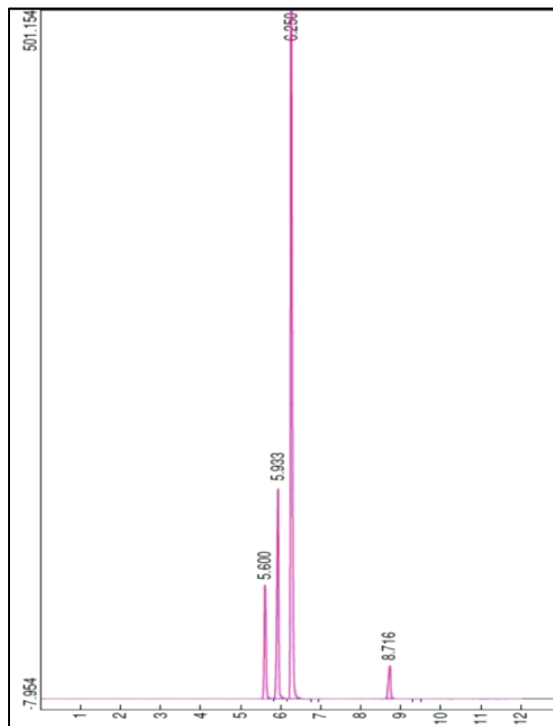
Proses pembuatan katalis H Zeolit dilakukan melalui tahap dealuminasi, pencucian, pengeringan, dan kalsinasi. Proses dealuminasi dilakukan dengan mencampur zeolit alam sebanyak 35 gram dengan pelarut NH_4Cl sebanyak 700 ml. Campuran dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan magnetic stirrer, pendingin balik dan campuran dipanaskan hingga suhu 90°C dengan air pemanas dalam waterbath. Setelah suhu tercapai, waktu pengadukan dihitung selama 10 jam. Setelah pengadukan selesai, zeolit alam kemudian dicuci dengan aquadest hingga semua ion Cl^- hilang, lalu zeolit dikeringkan dengan oven. Proses kalsinasi dilakukan dengan memasukkan zeolit hasil dealuminasi ke dalam pipa nuccel. Zeolit ini kemudian dipanaskan di dalam furnace bersuhu 600°C selama 5 jam. Waktu kalsinasi dihitung setelah tercapai suhu 600°C . Selama proses kalsinasi dialirkan pula gas N_2 dengan laju alir 1L/menit.

Uji katalitik dilakukan dengan mendidihkan etanol dalam vaporizer lalu mengalirkan uapnya ke dalam reaktor alir bentuk pipa yang di dalamnya terdapat katalis zeolit yang sudah dikalsinasi. Suhu operasi diatur 180°C . Reaksi dimulai saat suhu operasi tercapai. Hasil reaksi dikondensasikan dengan pendingin bersuhu 5°C lalu ditampung dalam botol untuk proses analisis.

Hasil dan Pembahasan

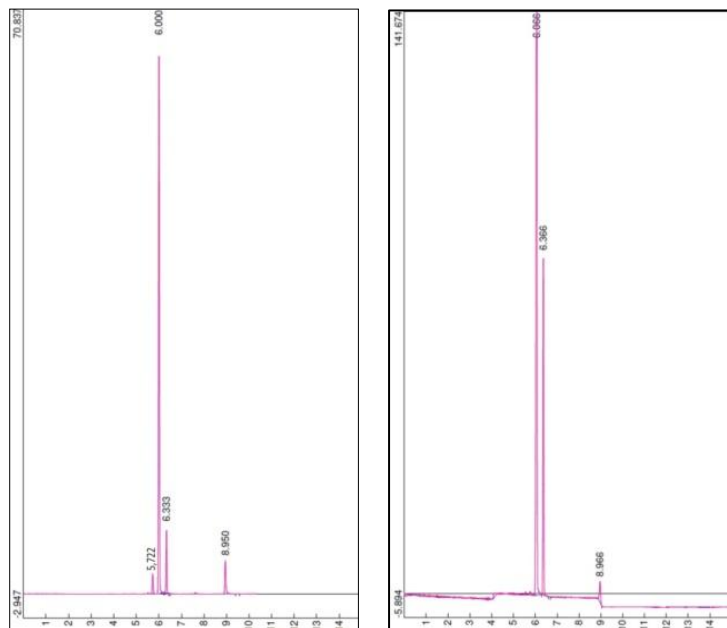
Hasil Analisis Kualitatif untuk Larutan Standar

Hasil analisis Gas Kromatografi untuk larutan standar metanol, etanol, dietil eter, dan butanol dengan kadar dietil eter 30% menggambarkan 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. Hasil analisis dapat dilihat pada gambar berikut ini :



Gambar 2. Hasil Analisis Gas Kromatografi untuk Larutan Standar

Hasil Analisis Kualitatif untuk Sampel Gas dan Cairan



Gambar A

Gambar B

Gambar 3. 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.

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 1. Hasil Konversi Etanol Model dan Pengamatan

Kode Variabel		Nilai Aktual		KONVERSI	
X ₁	X ₂	D	M	model	aktual
0	0	0,425	3	19,86	19,02
-1	1	0,25	4	10,13	14,27
0	0	0,425	3	19,86	20,70
1	1	0,6	4	7,25	12,08
1	-1	0,6	2	14,69	9,88
√2	0	0,672	3	10,47	10,32
-1	-1	0,25	2	6,64	1,14
0	-√2	0,425	1,59	12,11	19,26
-√2	0	0,178	3	6,82	7,64
0	√2	0,425	4,41	9,31	2,82

$$x_1 = \frac{D - 0,425}{(0,6 - 0,25) / 2} \quad (1)$$

$$x_2 = \frac{M - 3}{(4 - 2) / 2} \quad (2)$$

dengan X₁ = variabel kode untuk diameter
X₂ = variabel kode untuk molaritas NH₄Cl
D = diameter
M = molaritas NH₄Cl

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

Tabel 2. Hasil Analisa Koefisien Regresi

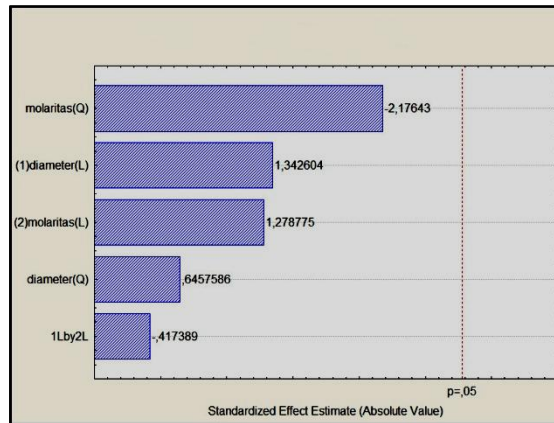
Regr. Coefficients; Var.:konversi; R-sqr=.53891; Adj:0, (tabel1) 2 factors, 1 Blocks, 10 Runs; MS Residual=47,32583 DV: konversi						
Factor	Regressn Coeff.	Std.Err.	t(4)	p	-95,% Cnf.Limt	+95,% Cnf.Limt
Mean/Interc.	-74,478	45,3542	-1,64215	0,175904	-200,402	51,4451
(1)diameter(L)	209,848	107,9129	1,94461	0,123721	-89,766	509,4622
diameter(Q)	-183,082	105,0623	-1,74260	0,156362	-474,781	108,6182
(2)molaritas(L)	33,107	21,1752	1,56350	0,192976	-25,684	91,8991
molaritas(Q)	-4,577	3,2175	-1,42248	0,227961	-13,510	4,3564
1L by 2L	-15,614	19,6554	-0,79440	0,471430	-70,186	38,9578

Persamaan matematika yang diperoleh adalah :

$$Y = -74,48 + 209,85X_1 + 33,11X_2 - 183,08X_1^2 - 4,58X_2^2 - 15,61X_1X_2 \quad (3)$$

Harga p untuk semua variabel pada tabel koefisien regrasi di atas besarnya lebih dari 0,5. Hal ini menunjukkan bahwa semua data masuk dalam daerah penerimaan (p>0,05) H₀ sehingga 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:

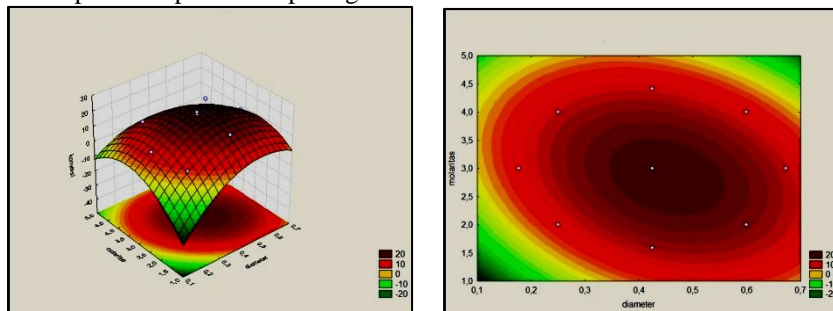


Gambar 6. Diagram Pareto Pengaruh Variabel terhadap Konversi Etanol

Gambar menunjukkan bahwa efek dari semua variabel dalam penelitian masih di bawah batas signifikan minimum dengan taraf keberartian 95% ($p=0,05$). Dapat dilihat bahwa kombinasi kedua variabel (1Lby2L) menunjukkan efek yang cukup kecil. Dengan demikian efek interaksi dapat dikatakan kurang memuaskan.

Profil Optimasi Proses

Profil optimasi proses dapat dilihat pada gambar di bawah ini :



Gambar 7. 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).

Harga kritis dari masing- masing variabel dapat dilihat pada tabel 3 di bawah ini :

Tabel 3. Nilai Kritis untuk Diameter dan Molaritas terhadap Konversi

Critical values; Variable: konversi (tabel1)			
Solution: maximum			
Predicted value at solution: 20,0348			
Factor	Observed Minimum	Critical Values	Observed Maximum
diameter	0,177513	0,451727	0,672487
molaritas	1,585786	2,846262	4,414214

Dari tabel di atas, terlihat harga kritis untuk masing- masing variabel. Harga kritis untuk diameter zeolit alam adalah 0,45mm dan untuk molaritas NH_4Cl adalah 2,85M dengan prediksi konversi optimum sebesar 20,03%.

Kesimpulan

Hasil analisis kualitatif menunjukkan adanya proses dehidrasi etanol menjadi dietil eter. Model matematika yang diperoleh adalah : $Y = -74,48 + 209,85X_1 + 33,11X_2 - 183,08X_1^2 - 4,58X_2^2 - 15,61X_1X_2$, dengan Y adalah konversi etanol, X_1 diameter zeolit alam, dan X_2 adalah molaritas pelarut NH_4Cl yang dapat menghasilkan konversi etanol sebesar 20,03%.

Daftar Pustaka

- De Boer, JH., RB Fahim, BG Linsen, WJ Vissere dan WFNM deVlesschauwer, 1967, "Kinetics of the Dehydration of Alcohol on Alumina", *Journal of Catalysis*, 7, hal. 16-17.
- Fogler, Scott H, 1992, "*Elements of Chemical Reaction Engineering*", University of Michigan, USA.
- Levenspiel, O., 1999, "*Chemical Reaction engineering*", John Wiley and Sons, New York.
- Setiadi dan A. Pertiwi, 2007, "Preparasi dan Karakteristik Zeolit Alam untuk Konversi Senyawa ABE menjadi Hidrokarbon", *Prosiding Kongres dan Simposium Nasional kedua MKICS*, ISSN: 0216 – 4183, hal. 5-6.
- Setyawan D dan P. Handoko, 2002, "Preparasi Katalis Cr/Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam", *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol 3, hal. 15-23.
- Smith, J.M., 1967, "*Chemical Engineering Kinetics*", McGraw-Hill Book Co, Singapura.
- Takahara I., M Saito, M Inaba, dan K. Murata, 2005, "Dehydration of Ethanol into Ethylene over Solid Acid Catalysts", *Catalysis Letters*, Vol 105, hal. 249-252.
- Trisunaryanti, W., S. Purwono, dan Hastanti, 2007, "Preparasi Dan Karakterisasi Katalis Fe₂O₃ Yang Diembankan Pada Zeolit Alam Teraktivasi HCl Atau Na₂EDTA", *Prosiding Symposium dan Konggres Masyarakat Katalis Indonesia Kedua*, Jurusan Teknik Kimia FT UNDIP dan Jurusan Kimia MIPA UNNES Semarang, hal. 6-7.
- Van Bekkum, H., E.M. Flaningen, dan J.C. Jansen, 1991, "*Introduction to Zeolite Science and Practice*", New York : Elsevier, USA.
- Widayat, 2006, "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, hal 5-6.
- Zaki, T, 2005. "Catalytic Dehydration of Ethanol using Transition Metal Oxide Catalysts". *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, hal. 606-613.