

**PRODUKSI BENZENA, TOLUENA, DAN XILENA (BTX)  
DARI MINYAK JARAK MELALUI REAKSI SIMULTAN  
PERENKAHAN DAN DEHIDROGENASI  
MENGUNAKAN KATALIS Zn-ZSM-5**

**SKRIPSI**

**NERISSA ARVIANA  
0606076646**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
DESEMBER 2009**

**PRODUKSI BENZENA, TOLUENA, DAN XILENA (BTX)  
DARI MINYAK JARAK MELALUI REAKSI SIMULTAN  
PERENKAHAN DAN DEHIDROGENASI  
MENGUNAKAN KATALIS Zn-ZSM-5**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana**

**NERISSA ARVIANA  
0606076646**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
DESEMBER 2009**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.**

**Nama : Nerissa Arviana**

**NPM : 0606076646**

**Tanda Tangan :**

**Tanggal : 28 Desember 2009**

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :  
Nama : Nerissa Arviana  
NPM : 0606076646  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul Skripsi : Produksi Benzena, Toluena, dan Xilena (BTX)  
dari Minyak Jarak Melalui Reaksi Simultan  
Perengkahan dan Dehidrogenasi Menggunakan  
Katalis Zn-ZSM-5

**Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia**

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng ( )  
Penguji : Dr. Ir. Slamet, M.T. ( )  
Penguji : Ir. Setiadi, M.Eng. ( )

Ditetapkan di : Depok  
Tanggal : 28 Desember 2009

## KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M. Eng. selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
- (2) Ayu Dahliyanti dan Falah Fakhriyah sebagai rekan penelitian yang selalu mendukung dalam penelitian, Kang Djajat dan Mang Ijal sebagai penanggung jawab laboratorium yang selalu mendampingi penelitian ini;
- (3) Ellen, Yeni, Daniel, Cynthia, Catherine, Anny, M. Arif Alfat, Siti Fauziyah, Shilfa, Witta, Linna, Refani, Francy, Didit, dan Mei Linda atas bantuan dan dukungannya selama melaksanakan penelitian di laboratorium RPKA;
- (4) Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan bantuan serta dukungan material dan moral; dan
- (5) Semua teman-teman yang tidak dapat disebutkan satu demi satu, yang selalu memberikan bantuan semangat di kala susah.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, 28 Desember 2009

Nerissa Arviana

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Nerissa Arviana  
NPM : 0606076646  
Program Studi : Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Teknik  
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**Produksi Benzena, Toluena, dan Xilena (BTX) dari Minyak Jarak  
Melalui Reaksi Simultan Perengkahan dan Dehidrogenasi  
Menggunakan Katalis Zn-ZSM-5**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : 28 Desember 2009  
Yang menyatakan

(Nerissa Arviana)

## ABSTRAK

Nama : Nerissa Arviana  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul : Produksi Benzena, Toluena, dan Xilena (BTX) dari Minyak Jarak Melalui Reaksi Simultan Perengkahan dan Dehidrogenasi Menggunakan Katalis Zn-ZSM-5

Dalam penelitian ini, minyak jarak dikonversi menjadi BTX melalui reaksi simultan perengkahan dan dehidrogenasi. Katalis yang digunakan adalah ZSM-5 yang diimpregnasi dengan logam Zn (Zn-ZSM-5) dengan tujuan untuk memadukan fungsi asam ZSM-5 dan fungsi dehidrogenasi logam Zn. Reaksi dilangsungkan secara *semi-batch* pada fasa cair dan tekanan atmosferik dengan rasio massa katalis/minyak jarak 1:75. Variasi yang digunakan adalah suhu reaksi (300°C, 310°C, dan 320°C). Produk gas yang diperoleh dianalisis dengan menggunakan GC. Hasil penelitian menunjukkan bahwa produk gas mengandung BTX dan C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> dengan fraksi produk BTX tertinggi sebesar 45,18% volume diperoleh pada waktu 48 menit dari suhu optimum 310°C.

Kata kunci:

Minyak jarak, BTX, perengkahan dan dehidrogenasi, katalis Zn-ZSM-5

## ABSTRACT

Name : Nerissa Arviana  
Study Program: Chemical Engineering  
Title : Benzene, Toluene, and Xylene (BTX) Production From Castor Oil  
Through Simultaneous Reaction of Cracking and  
Dehydrogenation By Using Zn-ZSM-5 Catalyst

In this research, castor oil is converted into BTX through simultaneous reaction of cracking and dehydrogenation. The catalyst used is ZSM-5 impregnated with Zn metal (Zn-ZSM-5) in order to combine acid function of ZSM-5 and dehydrogenation function of Zn metal. The reaction is conducted in a semi-batch reactor in liquid phase and atmospheric pressure with catalyst/oil mass ratio 1:75. Variation to be used is reaction temperature (300°C, 310°C, and 320°C). Gas product is analyzed by using GC. The result shows that gas product mainly consists of BTX and C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>. The maximum BTX fraction is obtained at 48 minute from 310°C optimum temperature with the result of 45,18% volume.

Key words:

Castor oil, BTX, cracking and dehydrogenation, Zn-ZSM-5 catalyst



## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....	ii
HALAMAN PENGESAHAN .....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH .....	v
ABSTRAK .....	vi
ABSTRACT .....	vii
DAFTAR ISI .....	viii
DAFTAR TABEL .....	x
DAFTAR GAMBAR .....	xi
DAFTAR LAMPIRAN .....	xiii
DAFTAR SINGKATAN .....	xiv
<b>BAB 1. PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang Masalah .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	4
1.3 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Batasan Masalah .....	4
1.5 Sistematika Penulisan .....	5
<b>BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA .....</b>	<b>6</b>
2.1 Bahan Baku dan Produk .....	6
2.1.1 Minyak Jarak ( <i>Castor Oil</i> ) .....	6
2.1.2 Benzena .....	8
2.1.3 Toluena .....	9
2.1.4 Xilena .....	10
2.1.5 Katalis Zeolit .....	11
2.1.6 Katalis Zeolit ZSM-5 .....	12
2.1.7 Logam Seng (Zn) .....	14
2.2 Modifikasi Katalis .....	16
2.3 Proses Konversi Katalitik .....	18
2.3.1 Aromatisasi .....	18
2.3.2 Konversi Katalitik Hidrokarbon .....	20
2.3.3 Konversi Minyak Nabati .....	22
2.4 Metode Karakterisasi Katalis .....	24
2.4.1 Metode AAS .....	24
2.5 Metode Analisis .....	26
2.5.1 Metode GC .....	26
2.5.2 Metode FTIR .....	28
<b>BAB 3. METODE PENELITIAN .....</b>	<b>33</b>
3.1 Variabel Bebas dan Variabel Terikat .....	34
3.2 Alat dan Bahan .....	34
3.3 Prosedur Penelitian .....	35
3.3.1 Preparasi Katalis .....	35
3.3.2 Karakterisasi Katalis .....	35

3.3.3 Tes Pendahuluan .....	36
3.3.4 <i>Blank Test</i> .....	36
3.3.5 Tahap Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Katalitik Minyak Jarak.....	38
3.3.6 Tahap Analisis Produk .....	39
3.3.7 Tahap Penyajian dan Pengolahan Data .....	41
3.4 Gambar Peralatan.....	43
3.5 Pelaksanaan Penelitian .....	43
<b>BAB 4. PEMBAHASAN .....</b>	<b>44</b>
4.1 Analisis Percobaan.....	44
4.1.1 Preparasi Katalis .....	44
4.1.2 Karakterisasi Katalis .....	44
4.1.3 Tes Pendahuluan .....	45
4.1.4 <i>Blank Test</i> .....	45
4.1.5 Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Katalitik.....	45
4.2 Analisis Reaksi Perengkahan .....	46
4.3 Analisis Reaksi Dehidrogenasi (Aromatisasi).....	49
4.4 Analisis Pengaruh Suhu Terhadap Produk C1-C5 dan Aromatik .....	52
4.5 Analisis Mekanisme Reaksi Katalitik.....	54
4.6 Analisis Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik BTX.....	54
4.7 Analisis Produk Reaksi pada <i>Blank Test</i> Tanpa Katalis .....	57
4.8 Analisis Pengaruh Waktu Reaksi dan Suhu Terhadap Yield Produk ..	59
4.9 Analisis Pengaruh Suhu Terhadap Konversi Minyak Jarak.....	61
4.10 Analisis Perbandingan Densitas Sebelum dan Sesudah Reaksi .....	62
4.11 Analisis Perbandingan Hasil FTIR Sebelum dan Sesudah Reaksi ...	63
4.12 Kondisi Optimum Reaksi .....	66
<b>BAB 5. KESIMPULAN .....</b>	<b>67</b>
DAFTAR PUSTAKA.....	68
LAMPIRAN.....	71

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Kandungan Asam Lemak pada Minyak Jarak dan Minyak Kelapa Sawit .....	7
Tabel 2.2. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Jarak.....	7
Tabel 2.3. Sifat Benzena .....	9
Tabel 2.4. Sifat Toluena.....	10
Tabel 2.5. Sifat Xilena .....	11
Tabel 2.6. Distribusi Produk pada Aromatisasi propana Menggunakan H-ZSM-5 dan Zn-ZSM-5 .....	19
Tabel 2.7. Detektor untuk GC .....	27
Tabel 4.1. Distribusi Produk Aromatisasi n-heksana pada Katalis H-ZSM-5 dengan <i>Promoter</i> Logam .....	52
Tabel 4.2. Reaksi yang Terjadi pada Aromatisasi n-heksana .....	56
Tabel 4.3. Konversi Perengkahan Minyak Kelapa Sawit Menggunakan H-ZSM-5 .....	62
Tabel 4.4. Rentang Frekuensi Minyak Jarak Sebelum dan Sesudah Reaksi.....	64
Tabel 4.5. Kondisi Optimum Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Minyak Jarak dengan Katalis Zn-ZSM-5.....	66

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Struktur Trigliserida.....	6
Gambar 2.2. Struktur Benzena .....	8
Gambar 2.3. Struktur Toluena .....	9
Gambar 2.4. Isomer Xilena .....	10
Gambar 2.5. Struktur 3 Dimensi dari ZSM-5.....	12
Gambar 2.6. Skema Pembentukan Sisi Asam Brönsted dan Lewis pada Zeolit	13
Gambar 2.7. Diagram Interaksi Hidrogen dengan Logam Transisi .....	14
Gambar 2.8. Bifungsionalitas Zeolit yang Dimodifikasi dengan Logam .....	15
Gambar 2.9. Tahapan Impregnasi Komponen Aktif .....	17
Gambar 2.10. Jalur Reaksi yang Diusulkan oleh Prasad dan Rekannya .....	22
Gambar 2.11. Jalur Reaksi Perengkahan Minyak Kelapa Sawit yang Diusulkan oleh Tan <i>Et Al.</i> .....	23
Gambar 2.12. Proses Transformasi Atom Tingkat Dasar Menjadi Tereksitasi pada AAS .....	24
Gambar 2.13. Skema Instrumentasi pada AAS.....	25
Gambar 2.14. Skema Instrumentasi pada GC .....	26
Gambar 2.15. Interferometer Michelson.....	28
Gambar 2.16. Skema Instrumentasi pada FTIR .....	30
Gambar 2.17. Spektrum IR untuk Benzena .....	30
Gambar 2.18. Spektrum IR untuk Toluena .....	30
Gambar 2.19. Spektrum IR untuk Xilena .....	31
Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian .....	33
Gambar 3.2. Spektrum IR untuk Minyak Jarak.....	40
Gambar 3.3. Gambar Peralatan .....	43
Gambar 4.1. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> .....	47
Gambar 4.2. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> pada Suhu Konstan 310°C .....	47
Gambar 4.3. Mekanisme Perengkahan Katalitik Minyak Canola .....	48
Gambar 4.4. Ilustrasi Reaksi Perengkahan Hidrokarbon pada Katalis ZSM-5..	49
Gambar 4.5. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk BTX .....	50
Gambar 4.6. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk BTX pada Suhu Konstan 310°C .....	50
Gambar 4.7. Diagram Interaksi Hidrogen dengan Logam Transisi Zn .....	51
Gambar 4.8. Mekanisme Reaksi Perengkahan Katalitik dengan ZSM-5 .....	53
Gambar 4.9. Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik pada T = 300°C .....	55
Gambar 4.10. Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik pada T = 310°C .....	55
Gambar 4.11. Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik pada T = 320°C .....	56
Gambar 4.12. Fraksi Produk ada <i>Blank Test</i> Tanpa Katalis .....	58
Gambar 4.13. Mekanisme Reaksi Perengkahan Termal Trigliserida .....	58
Gambar 4.14. Mekanisme Reaksi Perengkahan Termal Trigliserida Jenuh dan Tak Jenuh .....	59
Gambar 4.15. Pengaruh Waktu Reaksi dan Suhu Terhadap Fraksi Produk C <sub>1</sub> -C <sub>5</sub> .....	60

Gambar 4.16. Pengaruh Waktu Reaksi Dan Suhu Terhadap Fraksi Produk BTX .....	60
Gambar 4.17. Pengaruh Suhu Terhadap Konversi Minyak Jarak .....	61
Gambar 4.18. Tahapan Polimerisasi Trigliserida .....	63
Gambar 4.19. Analisis FTIR Minyak Jarak (Sebelum Reaksi).....	64
Gambar 4.20. Analisis FTIR Residu Minyak Jarak (Sesudah Reaksi).....	64



## DAFTAR LAMPIRAN

Hasil Karakterisasi AAS .....	71
Data Kalibrasi GC.....	72
Analisis GC Produk Gas .....	74
Analisis FTIR Minyak Jarak dan Residu Cair.....	77



## DAFTAR SINGKATAN

C	Karbon
H	Hidrogen
O	Oksigen
Si	Silika
Al	Alumina
Zn	Seng
BTX	Benzena, Toluena, dan Xilena
CPO	<i>Crude Palm Oil</i>
WHSV	<i>Weight Hourly Space Velocity</i>
GC	<i>Gas Chromatography</i>
FTIR	<i>Fourier Transform Infra Red</i>
Laboratorium RPKA	Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam

# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang Masalah

Benzena, toluena, dan xilena (BTX) sebagai bagian dari golongan hidrokarbon aromatik merupakan senyawa kimia yang sudah lama dikenal sebagai bahan baku dalam industri petrokimia. Aplikasinya yang luas kini telah mencakup sintesis berbagai senyawa turunan hidrokarbon aromatik yang penting dalam pembuatan produk-produk untuk memenuhi kebutuhan masyarakat termasuk di dalamnya plastik, polimer, detergen, dll. Karenanya kebutuhan akan ketiga jenis hidrokarbon aromatik ini terus meningkat setiap tahunnya.

Permintaan global BTX pada tahun 2008 di negara-negara ASEAN menunjukkan bahwa untuk benzena, permintaan globalnya sebesar 2,4 juta ton dengan tingkat pertumbuhan 8,5 % selama periode 2002 - 2008. Sementara itu, untuk toluena, sebesar 0,7 juta ton dengan tingkat pertumbuhan 10,3 % selama periode yang sama. Lalu untuk xilena, sebesar 1,3 juta ton dengan tingkat pertumbuhan 3,7 % masih pada periode yang sama (Chemical Division Manufacturing Industries Bureau, 2004). Dengan nilai permintaan dan tingkat pertumbuhan yang tinggi ini, tentunya penambahan kapasitas produksi BTX menjadi suatu hal yang menjanjikan.

Namun, saat ini potensi tersebut sulit terealisasi mengingat sumber utama BTX ini diperoleh dari minyak bumi yang merupakan sumber daya alam tak dapat diperbaharui yang kini cadangannya sudah semakin menipis. Di Indonesia, cadangan minyak bumi kini hanya sekitar 8,3 milyar barel yang terdiri atas 4,3 milyar barel yang sudah terbukti dan 4 milyar barel potensial. Jumlah cadangan demikian kemungkinan hanya dapat diproduksi untuk jangka waktu 20 tahun.

Karenanya, perlu dipikirkan suatu cara dan sumber bahan baku alternatif yang dapat menunjang ketersediaan BTX untuk berbagai industri petrokimia. Salah satunya yang mungkin dapat digunakan adalah minyak nabati. Minyak nabati pada dasarnya tersusun atas trigliserida yang mengandung hidrokarbon seperti halnya minyak bumi. Oleh karena itu, trigliserida dalam minyak nabati juga dapat diolah menjadi produk-produk turunan minyak bumi misalnya seperti



pada proses aromatisasi yang dilakukan di kilang minyak untuk mengkonversi senyawa alkana menjadi BTX. Hal ini juga sudah diperkuat dengan penelitian mengenai konversi alkana ringan yang diujicobakan di *Indian Institute of Petroleum* untuk bahan baku n-heptana. Dari sini, diperoleh konversi sebesar 90% untuk katalis HZSM-5 dengan selektivitas BTX sebesar 13,9 % berat (Viswanadham, 2004).

Untuk konversi minyak nabati sendiri, sudah terdapat beberapa penelitian yang dilakukan. Pada proses konversi minyak kelapa sawit yang dilakukan di Universiti Sains Malaysia dengan menggunakan HZSM-5, telah berhasil diperoleh BTX dengan selektivitas sebesar 3,8 % untuk benzena; 11,8 % untuk toluena; dan 11,5 % untuk xilena. Konversi yang diperoleh di sini sebesar 99% pada kondisi suhu 350°C dan WHSV 1 h<sup>-1</sup> (Twaiq, 1999). Kemudian, terdapat penelitian lain yang juga menggunakan HZSM-5 untuk mengkonversi minyak kelapa sawit pada suhu 500°C. Pada kondisi demikian, dihasilkan konversi sebesar 95,81 % dengan produk BTX sebesar 1,57 % (Siregar, 2005).

Pada penelitian yang diusulkan, minyak nabati akan dikonversi secara katalitik untuk memperoleh BTX. Prosesnya sendiri meliputi 3 tahapan utama yaitu perengkahan, dehidrogenasi, dan konversi dari benzena menjadi toluena dan xilena yang dilakukan secara katalitik. Proses ini telah diujicobakan pada minyak kelapa sawit dengan menggunakan 6 g katalis zeolit USY pada suhu 425°C. Pada kondisi demikian, dihasilkan produk benzena sebesar 8,80 % berat, toluena sebesar 29,60 % berat dan xilena sebesar 18,40 % berat (Mahmud, 2004).

Dari hasil-hasil penelitian yang sudah disebutkan di atas, terlihat bahwa *yield* BTX yang dihasilkan belum terlalu besar. Hal ini disebabkan katalis zeolit yang digunakan (dalam penelitian yang diusulkan, digunakan ZSM-5) belum dimodifikasi untuk melakukan fungsi aktif sebagai katalis aromatisasi seperti yang dilakukan di kilang minyak. Pada kilang minyak sendiri, katalis ZSM-5 yang digunakan dimodifikasi dengan logam Zn ataupun Ga untuk meningkatkan kinerja katalis dalam menghasilkan hidrokarbon aromatik (Marcilly, 2002). Kedua jenis logam ini digunakan dalam kilang minyak karena dapat melakukan fungsi aktif aromatisasi sebagai implikasi dari 2 fungsi yang dimilikinya (asam dan logam). Di samping itu, keberadaan logam ini dalam katalis zeolit dapat mendorong

terbentuknya sisi asam Lewis. Karenanya, logam Zn ataupun Ga merupakan logam yang tepat untuk digunakan dalam proses modifikasi katalis zeolit ZSM-5. Pada penelitian yang diusulkan ini, akan digunakan logam Zn sebagai logam modifikasi.

Logam Zn pada dasarnya memiliki keadaan teroksidasi +2 yang berperan aktif dalam mengikat hidrogen pada tahapan proses transfer hidrogen (jalur aromatisasi). Logam Zn juga dapat menghasilkan redistribusi kekuatan sisi asam dan pembentukan sisi asam yang relatif kuat saat digunakan untuk memodifikasi katalis zeolit (Rojasova, 1998). Karenanya, kehadiran Zn dalam kisi zeolit akan berkontribusi dalam meningkatkan produksi hidrokarbon aromatik dan diharapkan pada penelitian yang diusulkan, *yield* BTX yang dihasilkan akan menjadi besar.

Selanjutnya, minyak nabati yang akan digunakan pada penelitian yang diusulkan adalah minyak jarak. Minyak jarak pada dasarnya memiliki kemiripan komposisi dengan minyak kelapa sawit. Karenanya, minyak jarak seharusnya juga dapat dikonversi secara katalitik menjadi BTX, seperti yang sudah dibuktikan dengan berbagai penelitian yang sudah disebutkan di atas. Di sini, salah satu perbedaan yang dimiliki oleh minyak jarak adalah jumlah ikatan rangkapnya yang lebih banyak jika dibandingkan dengan CPO/minyak kelapa sawit (Meyer, 2008). Ikatan rangkap ini memiliki kestabilan yang kurang jika dibandingkan dengan ikatan tunggal sehingga pemutusan ikatan rangkap akan membutuhkan energi yang lebih sedikit. Dengan demikian, tahapan pertama reaksi konversi katalitik yang berupa perengkahan katalitik akan lebih mudah dilakukan pada minyak jarak sehingga menunjang tahapan-tahapan reaksi selanjutnya. Oleh karena itu, dengan penggunaan minyak jarak diharapkan akan diperoleh BTX dengan *yield* yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan menggunakan bahan baku CPO.

Keistimewaan lain yang dimiliki oleh jarak dibandingkan dengan kelapa sawit adalah pertumbuhannya yang cepat, tidak tergantung pada musim, kemampuannya untuk tumbuh pada lingkungan yang ekstrim, dan penggunaannya yang masih jarang (Firdaus, 2007). Dengan karakteristik seperti ini, dapat diperkirakan bahwa pengembangan minyak jarak sebagai sumber BTX akan mudah dilakukan dan tidak dihalangi oleh keterbatasan bahan baku.

## 1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dari penelitian ini adalah bagaimana kinerja katalis Zn-ZSM-5 dalam menghasilkan hidrokarbon aromatik benzena, toluena, dan xilena (BTX) dari minyak jarak melalui reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik pada fasa cair, tekanan atmosferik, dan reaktor *semi-batch*.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Mensintesis produk benzena, toluena, dan xilena (BTX) dari minyak jarak melalui reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik yang dilangsungkan secara *semi-batch* pada fasa cair dan tekanan atmosferik, menggunakan katalis Zn-ZSM-5.
2. Mengetahui produk-produk yang dihasilkan pada reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik melalui analisis produk gas dan residu cair.
3. Mengetahui kondisi operasi (suhu reaksi) yang optimum sehingga diperoleh nilai konversi dan *yield* benzena, toluena, dan xilena (BTX) yang tinggi sebagai parameter efektivitas dari reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik.
4. Mengetahui kinerja dan selektivitas katalis Zn-ZSM-5 dalam menghasilkan produk benzena, toluena, dan xilena (BTX).

## 1.4 Batasan Masalah

Pada penelitian ini, penulis membatasi masalah sebagai berikut :

1. Konversi minyak jarak dilakukan dengan metode perengkahan dan dehidrogenasi katalitik menggunakan katalis zeolit ZSM-5 yang diimpregnasi dengan logam Zn.
2. Minyak jarak yang digunakan merupakan *castor oil* komersial yang telah diolah untuk menghilangkan warna, bau, dan keasaman.
3. Reaksi perengkahan dan dehidrogenasi dilakukan dengan menggunakan reaktor *semi-batch* pada fasa cair dan tekanan atmosferik.
4. Pengidentifikasian zat yang terbentuk dilakukan dengan analisis *Gas Chromatography* (GC).

## 1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan skripsi ini adalah sebagai berikut :

### BAB 1 PENDAHULUAN

Berisi pendahuluan yang terdiri dari latar belakang masalah, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan

### BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Berisi tinjauan pustaka yang membahas tentang minyak jarak/*castor oil*, hidrokarbon aromatik benzena, toluena, dan xilena (BTX) serta kegunaannya, sumber-sumber dan pengolahan BTX dari minyak dan gas bumi, katalis zeolit ZSM-5 yang digunakan dalam reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik, logam Zn yang digunakan untuk memodifikasi katalis ZSM-5, serta metode analisis dan karakterisasi katalis yang digunakan dalam penelitian.

### BAB 3 METODE PENELITIAN

Berisi tentang diagram alir penelitian, peralatan, bahan dan prosedur yang digunakan dalam penelitian

### BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisi tentang penyajian data penelitian yang diperoleh, analisis kecenderungan pada berbagai variasi variabel bebas, dan pembahasan mengenai fenomena yang terjadi dalam proses perengkahan dan dehidrogenasi.

### BAB 5 KESIMPULAN

Berisi tentang kesimpulan yang dapat diambil berdasarkan percobaan yang dilakukan terkait dengan tujuan dari penelitian ini.

## BAB 2

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Bahan Baku dan Produk

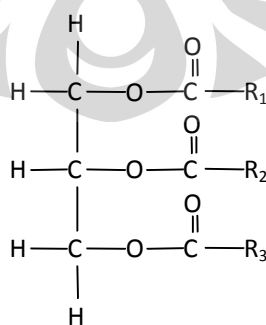
##### 2.1.1 Minyak Jarak (*Castor oil*)

Minyak jarak adalah minyak nabati yang diekstrak dari biji tanaman jarak (*Ricinus Communist*) yang banyak tumbuh di daerah tropis dan subtropis. Di Indonesia, minyak jarak sudah diproduksi sejak zaman penjajahan Belanda yang diekspor untuk bahan baku pelumas. Namun fungsi minyak jarak sebagai bahan baku pelumas kini sudah digantikan oleh minyak bumi.

Tanaman jarak merupakan salah satu tanaman yang mudah tumbuh di Indonesia dan memiliki potensi yang cukup besar untuk dikembangkan sebagai bahan baku perindustrian di masa depan. Tanaman ini berkembang sangat cepat, tidak bergantung pada musim, dan dapat memperbanyak diri dalam waktu singkat melalui bijih-bijihnya yang tanggal dan tersebar dengan sendirinya.

Tanaman jarak pada dasarnya dapat tumbuh di tempat yang kurang sesuai bagi tanaman lain dalam persyaratan tumbuhnya, seperti dapat tumbuh di tanah yang kering dan gersang serta dapat juga dikembangkan pada lahan kritis. Bijih jarak umumnya terdiri dari 75% daging buah dan 25% kulit. Dua pertiga dari berat biji tersebut mengandung minyak, karbohidrat, dan protein.

Pada dasarnya, struktur minyak jarak sama dengan minyak nabati lainnya yaitu berupa trigliserida (gliserol dan asam lemak). Trigliserida ini mengandung hidrokarbon yang secara umum dapat dikonversi menjadi BTX seperti halnya dalam kilang minyak. Berikut adalah struktur trigliserida secara umum.



Gambar 2.1. Struktur Trigliserida

Lalu, untuk asam lemaknya sendiri, kandungannya secara keseluruhan mirip dengan minyak kelapa sawit, dengan sedikit perbedaan komposisi di mana asam lemak minyak jarak lebih banyak terdiri atas asam lemak tak jenuh seperti ditunjukkan dalam tabel komposisi asam lemak berikut ini.

**Tabel 2.1. Kandungan Asam Lemak pada Minyak Jarak dan Minyak Kelapa Sawit (Meyer, 2008; Wikipedia, 2009)**

Asam lemak	Karakteristik asam lemak	Minyak jarak	Minyak kelapa sawit
Ricinoleic	18:1	86	
Palmitic	16:0	1	40,3
Palmitoleic	16:1	-	-
Stearic	18:0	1	3,1
Oleic	18:1	6	43,4
Linoleic	18:2	5	13,2
Linolenic	18:3	1	-
Arachidic	20:0	-	-
Behenic	22:0	-	-
Asam lemak jenuh		8	43,4
Asam lemak tak jenuh		92	56,6

Asam lemak tak jenuh yang lebih banyak ini memungkinkan dilakukannya proses perengkahan dengan lebih mudah. Hal ini disebabkan asam lemak tak jenuh memiliki kestabilan yang kurang sehingga untuk merengkahnya, dibutuhkan energi yang lebih sedikit (Fessenden, 2004). Karenanya proses perengkahan dapat berlangsung lebih mudah dan diharapkan dapat dihasilkan hidrokarbon aromatik dalam jumlah yang setara dengan hasil konversi minyak kelapa sawit bahkan lebih banyak. Berikut ditunjukkan sifat fisika dan sifat kimia dari minyak jarak.

**Tabel 2.2. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Jarak (Safey Data for Castor Oil, 2007)**

Parameter	Nilai
Densitas pada 25°C (g/cm <sup>3</sup> )	0,96
Titik didih (°C)	313
Titik leleh (°C)	-10 – (-18)
Titik <i>flash</i> (°C)	229

Pada penelitian ini, digunakan minyak jarak komersial yang merupakan minyak jarak yang telah diolah terlebih dahulu untuk menghilangkan kadar keasamannya.

### 2.1.2 Benzena

Benzena ( $C_6H_6$ ) merupakan senyawa aromatik yang berupa cairan bening pada temperatur ruang. Senyawa ini memiliki ikatan rangkap dan ikatan jenuh pada gugusnya dengan struktur yang beresonansi.



Gambar 2.2. Struktur Benzena

Benzena merupakan komponen alami dalam minyak mentah dengan jumlah sekitar 1-5 % volume, namun umumnya benzena dihasilkan lagi dari senyawa-senyawa lain yang terdapat dalam minyak bumi. Secara umum, benzena diproduksi dalam jumlah besar dari sumber minyak bumi dan digunakan untuk mensintesis berbagai senyawa seperti etilbenzena, fenol, sikloheksana, dan hidrokarbon aromatik tersubstitusi lainnya.

Benzena pernah digunakan sebagai pelarut dengan aplikasi yang luas namun sekarang tidak lagi karena toksisitasnya yang tinggi dan sifatnya yang karsinogenik. Sekarang, benzena lebih banyak digunakan sebagai bahan mentah untuk memproduksi stirena, fenol, sikloheksana, anilin, dan alkil benzena yang banyak digunakan untuk menghasilkan plastik, resin, dan detergen. Selain itu, benzena kini juga digunakan dalam sintesis pestisida dan obat-obatan serta industri ban dan sepatu. Aplikasinya yang luas ini menyebabkan permintaan benzena dunia cenderung terus meningkat dan diperkirakan pada periode tahun 2006 – 2011, tingkat pertumbuhan permintaan benzena mencapai 3 %/tahun yang setara dengan 1,3m ton tambahan permintaan setiap tahunnya. (CMAI, 2006).

Benzena bersifat sedikit larut dalam air (kelarutannya sekitar 1,8 g/liter pada  $25^{\circ}C$ ) dan larut dengan sebagian besar pelarut organik. Uapnya beracun dan

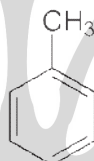
mudah terbakar. Tekanan uapnya yang tinggi yaitu sekitar 9,95 kPa pada 20°C menyebabkan benzena dapat menguap secara cepat pada temperatur ruang. Sifat-sifat benzena secara umum ditunjukkan pada tabel di bawah ini.

**Tabel 2.3. Sifat Benzena (*Safety Data for Benzene, 2006*)**

Titik leleh	5,5°C
Titik didih	80°C
<i>Specific gravity</i>	0,87
Tekanan uap	74,6 mmHg pada 20°C
Titik <i>Flash</i>	-11°C

### 2.1.3 Toluena

Toluena atau metilbenzena merupakan senyawa aromatik yang dibentuk dari substitusi elektrofilik benzena.



**Gambar 2.3. Struktur Toluena**

Toluena berupa cairan tidak berwarna yang berbau manis dan menyengat seperti benzena. Senyawa ini berada secara alami sebagai komponen dalam minyak mentah dan diproduksi pada pengilangan minyak serta operasi *gas coke oven*. Meskipun demikian, saat ini senyawa toluena lebih banyak diproduksi melalui pembentukan katalitik nafta dan pirolisis bensin. Toluena jika dioksidasi akan menghasilkan benzaldehid dan asam benzoat, yang merupakan dua senyawa intermediet penting dalam proses kimia.

Kegunaan utama dari toluena adalah untuk membuat benzena dan xilena melalui berbagai jenis teknologi. Selain itu, toluena juga digunakan sebagai pelarut tapi aplikasi ini diperkirakan akan terus menurun dikarenakan adanya peraturan baru dalam hal lingkungan dan kesehatan yang membatasi emisi pelarut toluena ini. Kegunaan lainnya mencakup pembuatan toluena diisosianat, fenol, kaprolaktam, nitrobenzena, asam benzoat, dan benzil klorida. Lalu untuk



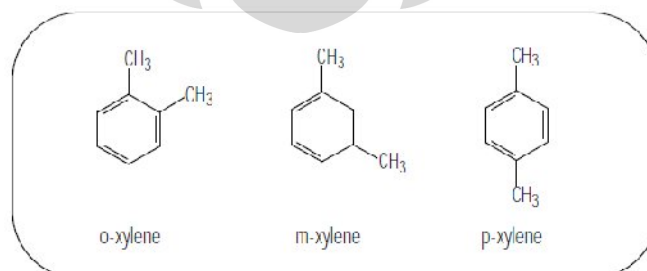
penggunaan nonkimianya, toluena digunakan sebagai *octane booster* dalam bensin (HSDB, 1999). Permintaan toluena dunia pada tahun 2006 adalah sebesar 23m ton dengan permintaan di Asia melampaui Amerika Utara (menurut US-based consultant CMAI). Berikut adalah sifat-sifat toluena.

**Tabel 2.4. Sifat Toluena (Wikipedia, 2009)**

Densitas	0,8669 g/mL
Titik leleh	-9,3 °C
Titik didih	110,6 °C
Kelarutan dalam air	0,47 g/l (20-25°C)
Viskositas	0,590 cP pada 20°C
Titik <i>Flash</i>	4°C/ 39,2 °F

#### 2.1.4 Xilena

Xilena merupakan zat cair tanpa warna dari kelompok aromatik dengan rumus molekul  $C_8H_{10}$  ( $C_6H_4C_2H_6$ ). Senyawa ini terdapat dalam jumlah kecil pada minyak bumi dan tar batu bara. Secara umum, xilena dibentuk melalui proses katalitik dari fraksi minyak naftenik. Xilena memiliki sifat mudah terbakar dan berbau harum. Isomernya sendiri terdiri atas 3 jenis yaitu orto, meta, dan para. Karena ketiga isomer ini memiliki karakteristik yang hampir sama, maka mereka biasanya diisolasi secara bersama-sama dari sumber hidrokarbonnya. Dalam campuran xilena, biasanya terdapat meta-xilena dengan proporsi sekitar 45 – 55 % serta orto-xilena dan para-xilena dengan proporsi masing-masing sekitar 20 % (dan sisanya berupa etilbenzena).



**Gambar 2.4. Isomer Xilena**

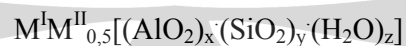
Xilena banyak digunakan sebagai bahan pengencer cat, minyak pernis, pelarut karet pada industri ban, produksi kertas dan percetakan, pelarut dalam industri plastik, dan sebagai komponen dalam bensin serta minyak bakar. Kemudian, campuran dari para, meta, dan orto-xilena digunakan untuk memproduksi asam isoftalat dan asam tereftalat dengan penggunaan yang paling banyak dihasilkan dari para dan orto-xilena.

Tabel 2.5. Sifat Xilena (Wikipedia, 2009)

Nama Umum	<i>o</i> -Xilena	<i>m</i> -Xilena	<i>p</i> -Xilena
Densitas dan fasa	0.88 g/mL, cair	0.86 g/mL, cair	0.86 g/mL, cair
Titik Lebur	-25°C	-48°C	13°C
Titik Didih	144°C	139°C	138°C
Viskositas	0.812 cP pada 20 °C (68 °F)	0.62 cP pada 20 °C (68 °F)	0.34 cP pada 30 °C (86 °F)

### 2.1.5 Katalis Zeolit

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat yang mengandung air dan berasal dari sumber alam ataupun sintetik. Katalis ini terdiri atas tetrahedra  $\text{SiO}_4$  dan  $\text{AlO}_4^-$  yang terhubung dengan atom oksigen sehingga katalis ini memiliki jaringan 3 dimensi yang berupa saluran panjang. Pada bagian dalam saluran ini, terdapat molekul air dan ion logam alkali yang bersifat *mobile* dan dapat dipertukarkan dengan kation lain. Rumus umum zeolit adalah:



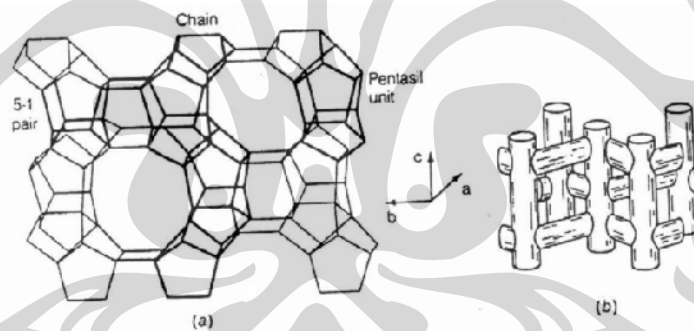
di mana  $\text{M}^{\text{I}}$  dan  $\text{M}^{\text{II}}$  adalah logam alkali dan alkali tanah. Indeks  $x$  dan  $y$  melambangkan variabel oksida dan  $z$  adalah jumlah molekul air yang diperoleh dari hidrasi. Secara umum, komposisi zeolit dikarakterisasi melalui perbandingan atom Si/Al dan ukuran pori dari zeolit tersebut.

Pada tahun 1962, zeolit diperkenalkan oleh *Mobil Oil Corporation* sebagai katalis perengkahan yang baru dalam teknologi pengilangan. Katalis zeolit ini dikarakterisasi oleh aktivitas dan selektivitas yang tinggi dalam *cracking* dan *hydrocracking*. Pada akhir tahun 1960-an, konsep katalisis selektivitas bentuk

dengan menggunakan zeolit diperkenalkan dalam industri petrokimia. Sejak saat itu, zeolit menjadi topik yang penting dalam penelitian dan penerapan katalisis, misalnya ZSM-5 yang banyak digunakan dalam proses aromatisasi untuk menghasilkan hidrokarbon aromatik (Mravec, 2003).

### 2.1.6 Katalis Zeolit ZSM-5

ZSM-5 (Zeolit Socony Mobil-5) merupakan salah satu tipe zeolit yang ditemukan pada awal tahun 60-an. Tipe zeolit yang dikenal dengan nama MFI ini kini sudah banyak digunakan untuk aplikasi komersial seperti isomerisasi xilena, sintesis etilbenzena, disproporsionasi toluena, *dewaxing* distilat dan metanol sampai kepada proses aromatisasi. Pada dasarnya, ZSM-5 merupakan zeolit dengan kandungan silika yang tinggi dan tersusun atas unit pembangun dengan 10-membered ring. Unit pembangun ini akan terhubung satu sama lain untuk membentuk suatu rantai. Interkoneksi dari rantai-rantai tersebut kemudian akan membentuk sistem saluran pada ZSM-5.

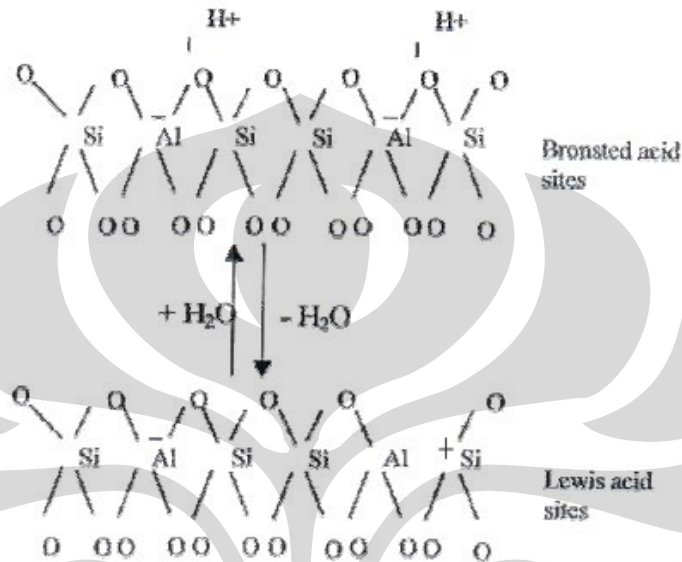


Gambar 2.5. Struktur 3 Dimensi dari ZSM-5

(a) Struktur yang Dibentuk oleh Serangkaian Lapisan Zeolit (b) Struktur Pori Interkristalin

ZSM-5 pada dasarnya memiliki karakteristik asam dengan keberadaan 2 jenis sisi asam, yaitu sisi asam Brønsted dan sisi asam Lewis. Pembentukannya sendiri dapat dijelaskan sebagai berikut. Saat disintesis secara normal, zeolit biasanya akan memiliki ion  $\text{Na}^+$  yang akan menyeimbangkan muatan dalam rangkanya. Ion ini dapat ditukarkan melalui reaksi langsung dengan menggunakan asam sehingga diperoleh gugus hidroksil pada permukaannya, yang dikenal dengan nama sisi asam Brønsted. Selanjutnya, pemanasan yang ekstrim dari sisi

asam Brønsted akan menghilangkan air dan menghasilkan ion Al yang memiliki orbital kosong. Inilah yang disebut dengan sisi asam Lewis. Berikut adalah gambar yang menunjukkan skema pembentukan sisi asam Brønsted dan sisi asam Lewis pada zeolit (Smart dan Moore, 1992).



Gambar 2.6. Skema Pembentukan Sisi Asam Brønsted dan Lewis Pada Zeolit (Smart dan Moore, 1992)

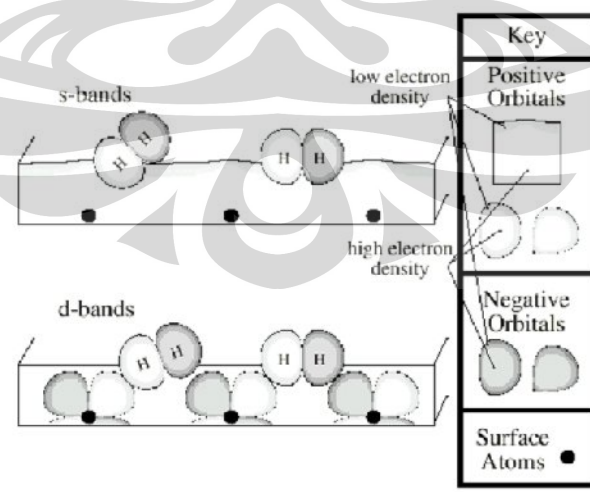
Sisi yang sangat asam ini membuat ZSM-5 dikenal sebagai katalis yang ideal untuk industri pengilangan. Selain itu, ZSM-5 juga memiliki struktur dan dimensi pori unik yang menjadikannya cocok digunakan sebagai katalis untuk melakukan konversi menjadi hidrokarbon aromatik (Mravec, 2003). Satu hal yang perlu dilakukan untuk meningkatkan selektivitas ZSM-5 terhadap hidrokarbon aromatik adalah dengan melakukan modifikasi pemasukan logam-logam seperti Ga, Cu, Co, Na, Zn, Mo, dan Ni ke dalam struktur ZSM-5. Hal inilah yang akan dilakukan dalam penelitian ini dan diharapkan modifikasi yang dilakukan dapat meningkatkan kinerja ZSM-5 dalam menghasilkan hidrokarbon aromatik BTX. Apalagi logam yang akan digunakan adalah logam Zn yang memang banyak digunakan dalam kilang minyak untuk memodifikasi katalis ZSM-5 pada proses aromatisasi.

### 2.1.7 Logam Seng (Zn)

Seng merupakan salah satu jenis logam transisi. Logam transisi seperti diketahui merupakan kelompok logam yang memiliki orbital d yang tidak penuh ataupun dapat membentuk ion stabil dengan orbital d tersebut. Dengan orbital yang tidak penuh ini, logam transisi dapat mengikat berbagai ion, salah satunya adalah ion  $H^+$ . Ion  $H^+$  pada proses aromatisasi sangat penting peranannya karena jika ion ini terikat oleh logam transisi, maka hidrokarbon dapat membentuk ikatan rangkap yang selanjutnya dapat menghasilkan hidrokarbon aromatik.

Secara umum, kita mengetahui bahwa seng memiliki orbital d yang penuh, tidak seperti logam transisi lainnya. Karenanya seng tidak memiliki karakteristik peranan yang serupa dengan logam transisi lainnya dalam proses aromatisasi. Namun, perlu diketahui di sini bahwa seng memiliki keistimewaan yang menjadikannya sebagai logam modifikasi yang banyak digunakan dalam pengilangan minyak, selain logam Galium (Marcilly, 2002).

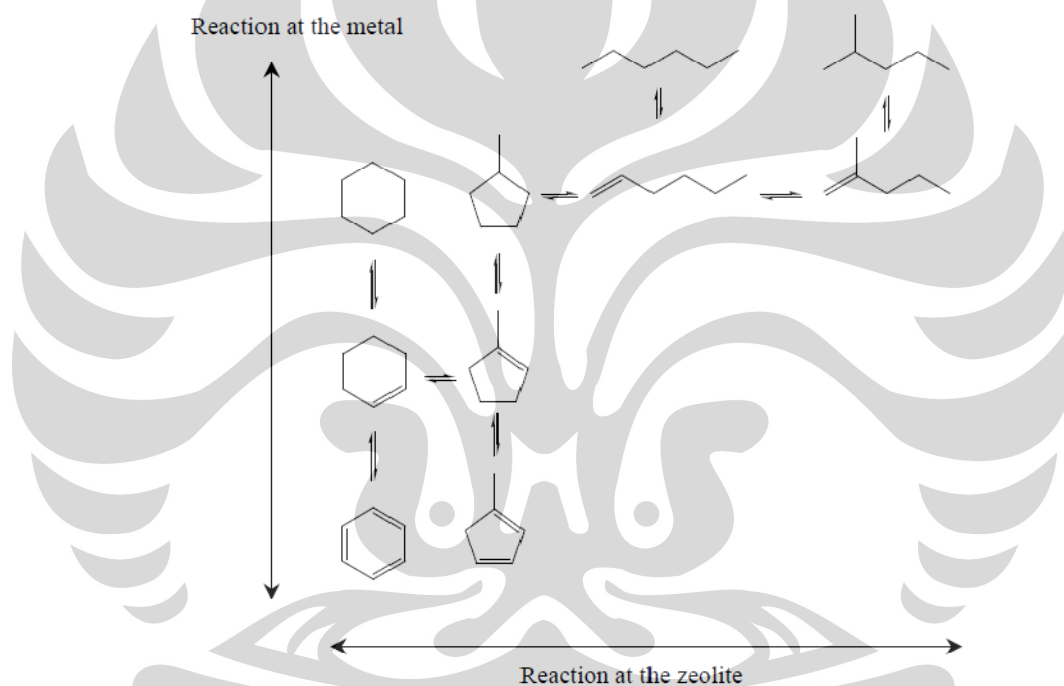
Pada logam Zn, aktivitas katalitik untuk proses aromatisasi sebagian besar dilakukan oleh spesi ionik  $Zn^{2+}$ .  $Zn^{2+}$  memiliki orbital d yang penuh namun ia dapat mengalami *splitting* elektron sehingga diperoleh orbital d yang kosong. Orbital d yang kosong ini mampu mengikat hidrogen dengan kuat pada reaksi dehidrogenasi (Asaftei *et al*, 2009) seperti ditunjukkan pada gambar berikut ini.



Gambar 2.7. Diagram Interaksi Hidrogen dengan Logam Transisi

Dengan orbital yang kosong,  $Zn^{2+}$  dapat mengikat hidrogen pada tahapan proses transfer hidrogen (jalur aromatisasi).

Pada dasarnya, katalis zeolit yang dimodifikasi dengan logam seng (Zn) akan menghasilkan redistribusi kekuatan sisi asam dan pembentukan sisi asam yang relatif kuat pada zeolit tersebut (Rojasova, 1998). Karenanya, kehadiran Zn dalam kisi zeolit akan berkontribusi dalam meningkatkan produksi hidrokarbon aromatik. Di samping itu, zeolit yang mengandung logam transisi Zn akan memiliki 2 fungsi yaitu fungsi asam (perengkahan) pada zeolit dan fungsi dehidrogenasi pada logam seperti digambarkan dalam Gambar 2.8 di bawah ini.



**Gambar 2.8. Bifungsionalitas Zeolit yang Dimodifikasi dengan Logam**

Pemanfaatan sifat ini sendiri telah dilakukan pada berbagai proses katalitik seperti reaksi *de*-NO<sub>x</sub> (Iwamoto, *et al.*, 1981), aromatisasi alkana ringan menjadi BTX (Louis dan Mike, 2002), oksidasi fenol pada reaksi *water gas shift* (Souza T.R., 1999), dan perengkahan FCC nafta (Wang, *et al.*, 2006).

Seng merupakan logam yang berwarna putih kebiruan. Sifatnya rapuh pada temperatur ruang. Walaupun demikian, saat dipanaskan ia akan menjadi lunak. Logam seng bersifat reaktif dan dalam bentuk logam murninya, umumnya

ia tidak beracun. Seng memiliki konfigurasi elektron  $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$  dan didominasi oleh keadaan teroksidasi +2 sehingga memiliki kemiripan dengan logam alkali tanah. Seng menyusun sekitar 75 ppm (0,007 %) dari kerak bumi yang menjadikannya unsur paling melimpah ke 24 di bumi. Unsur ini umumnya ditemukan berikatan bersama logam dasar lainnya seperti tembaga dan timah.

## 2.2 Modifikasi katalis

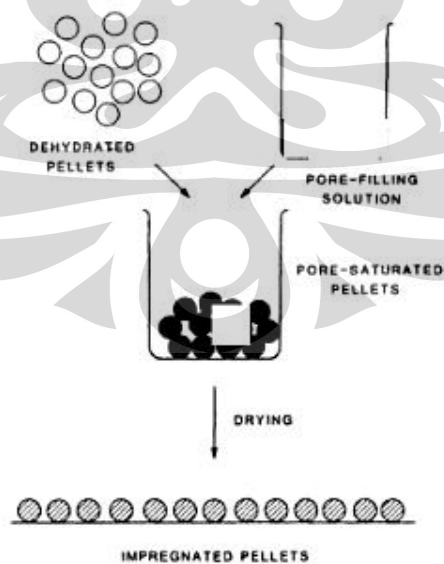
Modifikasi katalis dilakukan untuk memperoleh katalis dengan bentuk kationik, komposisi kerangka, dan sifat-sifat lainnya yang berbeda sehingga katalis tersebut cocok digunakan pada aplikasi spesifik yang diinginkan. Secara umum, substansi unsur dapat dimasukkan pada zeolit melalui sintesis secara langsung ataupun *post*-sintesis. Dalam sintesis langsung, unsur dimasukkan pada awal metode. Sementara pada *post*-sintesis, unsur dimasukkan setelah dilakukan kristalisasi baik melalui pertukaran ion ataupun impregnasi.

Pada dasarnya, logam transisi seperti Ni, Cu, Cr dan kelompok logam lainnya seperti Ga, Al, dan juga nonlogam seperti F dan Cl dapat dimasukkan ke dalam struktur kerangka zeolit melalui pertukaran ion kation ke dalam struktur (Sharif 1999; Mao *et al.*, 1999). Namun perlu diperhatikan di sini bahwa metode ini tidak cocok digunakan ketika dibutuhkan konsentrasi yang tinggi dari logam ataupun nonlogam. Di samping itu, untuk zeolit dengan kapasitas pertukaran yang rendah seperti ZSM-5, diperlukan metode pemasukan logam ataupun nonlogam dengan cara yang lain, misalnya dengan metode impregnasi.

Untuk metode impregnasi, logam yang digunakan harus dilarutkan dalam pelarut yang cocok, biasanya berupa air, larutan amonia ataupun fosforit encer di mana larutan akan dicampurkan dengan bubuk zeolit ataupun dikocok bersama dengan *extrudates*. Terdapat 2 jenis metode impregnasi yaitu: *incipient wetness impregnation* dan *dipping impregnation (wet soaking impregnation)*. Di sini, *incipient wetness impregnation* merupakan metode yang lebih mudah digunakan karena katalisnya mudah dipersiapkan dan membutuhkan peralatan yang lebih sedikit. Persiapan untuk metode ini dilakukan dengan menambahkan senyawa logam dalam larutannya dengan air, pada jumlah yang tepat ke dalam zeolit. Campuran yang dihasilkan kemudian diaduk dan dikeringkan. Sementara itu,

*dipping impregnation* adalah metode di mana penunjang dicelupkan ke dalam larutan senyawa logam. *Slurry* yang terbentuk lalu diaduk untuk waktu yang telah ditentukan sebelumnya, kemudian disaring dan dikeringkan (Weber *et al.*, 1996). Berdasarkan karakteristik metode yang sudah disebutkan di atas, maka pada penelitian ini akan digunakan metode impregnasi berupa *incipient wetness impregnation* untuk memasukkan Zn ke dalam struktur katalis ZSM-5.

Pada dasarnya, *incipient wetness impregnation* merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk memodifikasi katalis heterogen. Tujuan dari metode ini adalah mengisi pori katalis dengan larutan garam logam dalam konsentrasi yang cukup sehingga dapat diperoleh kandungan logam yang sesuai. Pada metode ini, awalnya partikel padatan katalis dipanaskan untuk menghilangkan uap air pada pori sehingga dapat mempercepat difusi zat terlarut ke dalam pori. Kemudian, larutan dalam jumlah yang cukup untuk mengisi pori dan membasahi bagian luar partikel katalis, dicampurkan dengan katalis. Aksi kapiler selanjutnya akan menarik larutan ke dalam pori. Berikutnya, katalis dikeringkan untuk mengkristalisasi garam pada permukaan pori dan dikalsinasi untuk mengkonversi garam menjadi oksida atau logam. Dari sini, diperoleh hasil berupa deposit oksida atau logam pada permukaan katalis. Berikut adalah tahapan-tahapan proses *incipient wetness impregnation*.



Gambar 2.9. Tahapan Impregnasi Komponen Aktif



## 2.3 Proses Konversi Katalitik

### 2.3.1 Aromatisasi

Aromatisasi merupakan proses yang digunakan untuk mengkonversi parafin menjadi hidrokarbon aromatik. Dalam industri pengilangan, proses ini secara umum digunakan untuk mentransformasi hidrokarbon dengan jumlah atom karbon rendah ( $C_2 - C_6$ ) menjadi hidrokarbon aromatik. Terdapat beberapa proses aromatisasi komersial yang dikenal dalam industri pengilangan di antaranya proses Cyclar (BP-UOP), M-2 forming (Mobil), dan Aroforming (IFP/SALU/TEC). Katalis yang digunakan untuk berbagai proses ini adalah zeolit ZSM-5 yang dimodifikasi dengan logam dehidrogenasi. Pentingnya keberadaan logam dehidrogenasi ini dipengaruhi oleh terbatasnya pembentukan hidrokarbon aromatik jika hanya menggunakan katalis ZSM-5 saja sesuai dengan hal-hal berikut (Viswanadham, 2004):

- ❖ Data termodinamika menunjukkan bahwa secara umum, konversi alkana menjadi aromatik menjadi semakin sulit seiring dengan semakin menurunnya ukuran alkana dan pembentukan aromatik tidak terlalu disukai dari segi termodinamika dibandingkan dengan pembentukan alkana yang setara.
- ❖ Pada ZSM-5, aromatisasi alkana dibatasi secara kinetik oleh pembentukan senyawa olefin. Pembentukan ini terjadi melalui *scission* ion karbonium menjadi ion karbenium dan hidrogen atau alkena.
- ❖ Pembentukan aromatik terjadi melalui transfer hidrida dari naftena menjadi olefin yang lebih rendah dalam langkah terakhir reaksi. Dalam proses ini, 3 mol parafin yang lebih rendah (biasanya dalam rentang LPG) terbentuk secara simultan bersama dengan 1 mol aromatik yang tentunya akan membatasi rasio *yield* aromatik terhadap parafin.
- ❖ Rintangan sterik dalam struktur pori ZSM-5 membatasi transfer hidrogen dari naftena menjadi senyawa olefin.

Karenanya, untuk meningkatkan pembentukan hidrokarbon aromatik dan menghasilkan konversi parafin yang efektif, dilakukan penambahan logam dehidrogenasi ke dalam katalis ZSM-5 (modifikasi katalis). Pada dasarnya, ion logam dalam katalis ZSM-5 akan menyediakan jalur alternatif bagi pembentukan

olefin dan aromatik serta mengontrol pembentukan parafin dengan atom karbon rendah dari reaksi perengkahan dan transfer hidrogen.

Aktivitas aromatisasi dari zeolit yang dimodifikasi dengan logam bergantung pada aktivitas hidrogenasi-dehidrogenasinya yang secara umum bergantung pada karakteristik elektron dari logam tersebut. Inui *et al.* dan Krupina *et al.* mempelajari aromatisasi propana dan n-butana menggunakan katalis ZSM-5 yang dimodifikasi dengan berbagai logam transisi dan diperoleh bahwa logam Zn dan Ga mengungguli logam lainnya dalam hal pembentukan hidrokarbon aromatik. Hal ini jugalah yang menyebabkan Zn dan Ga banyak dipakai dalam industri pengilangan untuk mengaktifkan fungsi aromatisasi dari ZSM-5. Karakteristik seperti inilah yang akan dimanfaatkan dalam penelitian yang diusulkan untuk menghasilkan hidrokarbon aromatik BTX dengan konversi dan *yield* yang tinggi seperti yang dapat dihasilkan pada aromatisasi propana menggunakan H-ZSM-5 (Si/Al = 23) dan 1,8 % berat Zn/H-ZSM-5 dengan kondisi suhu 550°C, 101 kPa, dan W/F 10,8 g.jam/mol (Tabel II.6).

**Tabel 2.6 Distribusi Produk pada Aromatisasi Propana Menggunakan H-ZSM-5 Dan Zn-ZSM-5 (Gilson, 2003)**

Parameter	Katalis	
	H-ZSM-5	Zn/H-ZSM-5
Konversi, %	56,3	72,5
<i>Yield</i> aromatik, %	16,9	36,1
Distribusi produk, %		
CH <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	43,0	42,3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> + C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	21,8	7,0
C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	4,1	0,7
C <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1,1	0,1
Aromatik	30,0	49,9
Distribusi aromatik, %		
Benzena	25,4	42,2
Toluena	46,2	36,8
Alkilaromatik C <sub>8</sub>	26,0	14,1
C <sub>9</sub> <sup>+</sup>	2,4	6,9

### 2.3.2 Konversi Katalitik Hidrokarbon

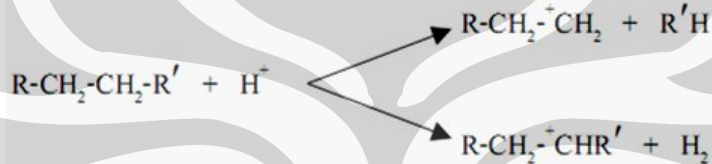
Secara umum, konversi katalitik hidrokarbon dalam kilang minyak berlangsung melalui 3 tahapan mekanisme yaitu inisiasi rantai (pembentukan ion karbenium), isomerisasi, dan transfer hidrogen.

#### 1. Inisiasi Rantai-Pembentukan Ion Karbenium

- a. Sisi asam Lewis memisahkan ion hidrida ( $H^-$ ) dari hidrokarbon jenuh sehingga terbentuk ion karbenium



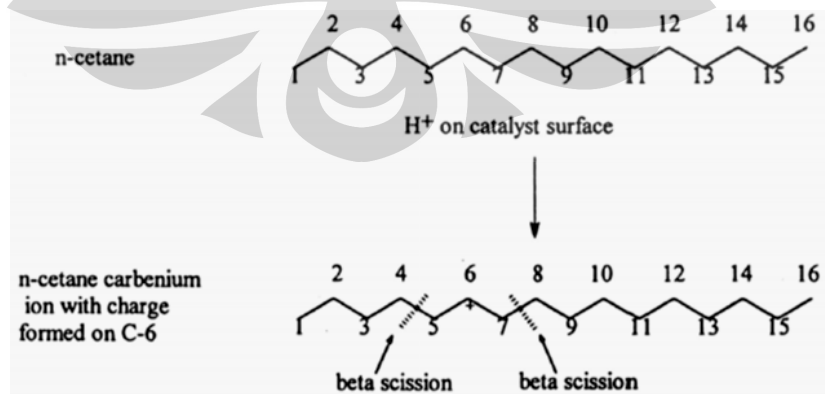
- b. Sisi asam Bronsted memprotonasi hidrokarbon jenuh menghasilkan ion karbenium dan molekul hidrogen

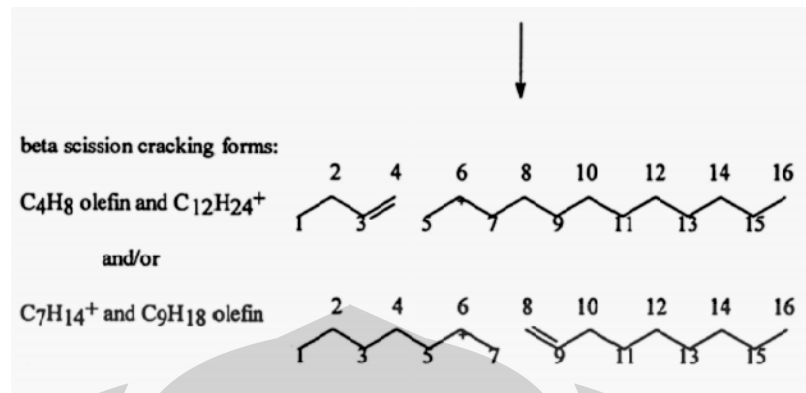


- c. Sisi asam Bronsted memprotonasi olefin membentuk ion karbenium



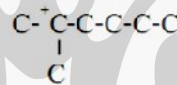
Pada tahapan ini, pembentukan ion karbenium akan diikuti oleh pemutusan ikatan karbon-karbon pada posisi sekunder dari muatan positif. Reaksi ini disebut *beta scission*. Contoh: *beta scission* yang terjadi pada setana/n-heksadekana ( $C_{16}H_{34}$ ). Ion karbenium setana akan terengkah pada posisi atom karbon 4 ke 5 atau 7 ke 8 saat muatan positif berada pada atom karbon ke-6. Berikut adalah ilustrasinya.





## 2. Isomerisasi

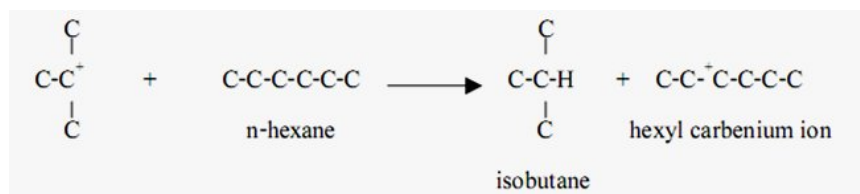
Setelah tahapan inisiasi terjadi, akan diperoleh olefin dan ion karbenium yang baru. Ion karbenium yang baru ini disebut ion karbenium sekunder karena muatannya terletak pada atom karbon yang terhubung pada 2 atom karbon lainnya. Ion karbenium sekunder kemudian akan mengalami isomerisasi menjadi ion karbenium yang lebih stabil. Dari sini, diperoleh muatan positif yang berada pada atom karbon yang dikelilingi oleh 3 atom karbon lainnya seperti contoh berikut:



Ion ini selanjutnya akan terengkah membentuk propilena dan ion karbenium tersier butil.



Ion karbenium tersier inilah yang banyak berperan dalam menghasilkan isomer pada perengkahan katalitik. Sebagai contoh, ion karbenium tersier yang paling sederhana, *t*-butil, akan bereaksi dengan hidrokarbon lain untuk membentuk ion karbenium yang baru dan isobutana.



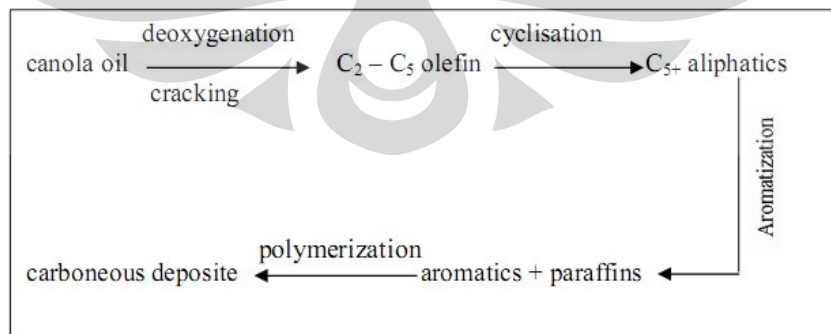
### 3. Transfer hidrogen

Setelah reaksi pertama perengkahan dan reaksi kedua isomerisasi, maka terjadilah transfer hidrogen. Transfer hidrogen ini terbilang sama pentingnya dalam menentukan selektivitas dari katalis perengkahan modern. Reaksi dasar yang terjadi antara olefin (yang terbentuk pada tahapan pertama) dan sikloparafin (yang terdapat dalam masukan/*feed*) akan menghasilkan parafin dan aromatik sebagai produk. Misalnya, butilena bereaksi dengan sikloheksana menghasilkan butana dan benzena.



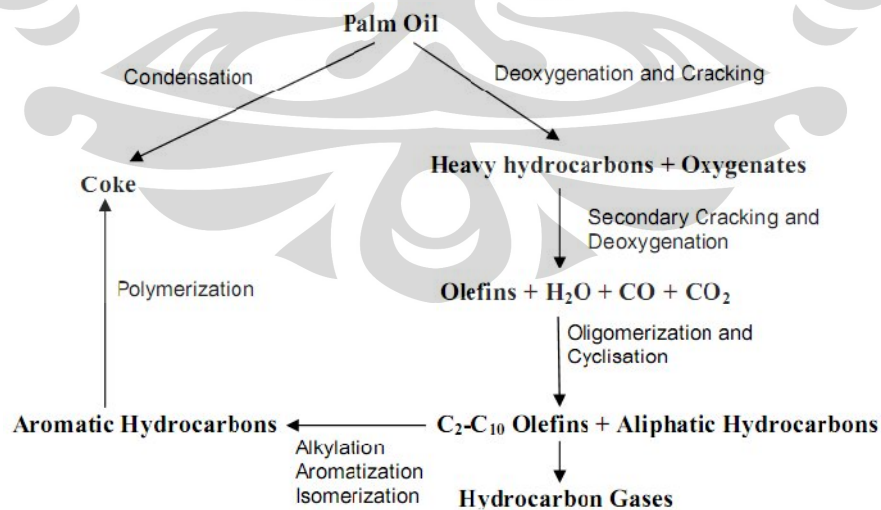
#### 2.3.3 Konversi Minyak Nabati

Prasad dan rekannya (1985) mengusulkan jalur reaksi sederhana berdasarkan hasil kerja mereka menggunakan H-ZSM-5 yang dimodifikasi sebagai katalis untuk proses konversi minyak kanola menjadi bensin. Pertama-tama, proses dimulai dengan deoksigenasi melalui dekarboksilasi dan dehidrasi yang terjadi karena adanya perengkahan pertama melalui pemisahan ion hidrida, membentuk bagian yang lebih kecil untuk memasuki pori katalis H-ZSM-5. Setelah itu, terjadi perengkahan kedua untuk membentuk olefin. Terakhir, terjadi siklisasi dan aromatisasi melalui transfer hidrogen. Skema prosesnya dapat digambarkan sebagai berikut.



Gambar 2.10. Jalur Reaksi yang Diusulkan oleh Prasad dan Rekannya (1985)

Selain jalur di atas, terdapat jalur alternatif yang diusulkan oleh Tan *et al.* (1999). Jalur yang diusulkan oleh Tan *et al.* ini meliputi 3 tahap yaitu deoksigenasi, perengkahan, dan aromatisasi. Pada proses ini, minyak kelapa sawit dikonversi melalui 2 reaksi berkelanjutan yaitu deoksigenasi dan perengkahan. Dalam proses perengkahan, terjadi perengkahan termal dan katalitik pada permukaan luar dari katalis di mana dihasilkan komponen dengan ukuran molekul yang kecil dan tersusun atas hidrokarbon cair berat serta oksigenat. Di sini, hidrokarbon lebih berat yang dihasilkan dari deoksigenasi dan perengkahan akan menjalani perengkahan sekunder untuk menghasilkan olefin ringan, parafin ringan, karbon dioksida, alkohol, karbon monoksida, dan air. Olefin ringan lalu mengalami reaksi tipe oligomerisasi untuk menghasilkan campuran olefin yang lebih berat dan parafin. Dari sini akan dihasilkan olefin dengan ukuran molekul yang besar dan terdapat kemungkinan olefin ringan akan bergabung dan membentuk fraksi parafin yang lebih berat seperti kerosin dan diesel. Selanjutnya, olefin yang lebih berat dan parafin akan menjalani reaksi aromatisasi dan membentuk hidrokarbon aromatik. Reaksi ini sendiri meliputi siklisasi, transfer hidrogen, dan isomerisasi yang terjadi melalui mekanisme ion karbonium. Di sini, *coke* terbentuk melalui dua cara, yaitu polikondensasi langsung dari minyak kelapa sawit dan polimerisasi hidrokarbon aromatik. Berikut adalah skema yang menunjukkan terjadinya proses ini.



**Gambar 2.11. Jalur Reaksi Perengkahan Minyak Kelapa Sawit yang Diusulkan oleh Tan *et al.***

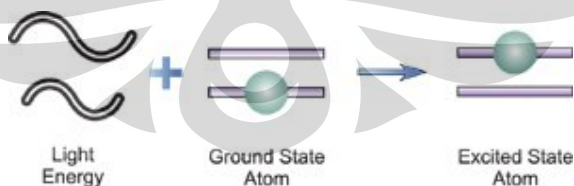
Berdasarkan mekanisme reaksi yang telah disebutkan, terlihat bahwa konversi minyak nabati menjadi hidrokarbon aromatik memang dapat dilakukan dan potensi ini tentunya tidak hanya terbatas pada minyak kanola dan minyak kelapa sawit, mengingat minyak nabati lain juga mengandung trigliserida seperti halnya kedua jenis minyak nabati tersebut. Karenanya, minyak jarak yang akan digunakan dalam penelitian ini juga berpotensi menghasilkan hidrokarbon aromatik. Apalagi diketahui bahwa minyak jarak memiliki kemiripan komposisi khususnya dengan minyak kelapa sawit seperti ditunjukkan dalam Tabel 2.1.

## 2.4 Metode Karakterisasi Katalis

### 2.4.1 Metode AAS

AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*) merupakan metode analisis yang didasarkan pada absorpsi radiasi cahaya pada tingkat atomik. Metode ini dilakukan dengan cara mendesolvasi dan menguapkan larutan sampel terlebih dahulu lalu mengatomisasinya dengan menggunakan nyala api, pembakar grafit, plasma, ICP (*Inductively Coupled Plasma*), hidrida, ataupun uap dingin, sehingga sampel bertransformasi menjadi atom tingkat dasar yang tidak tereksitasi dan akan menyerap radiasi cahaya pada panjang gelombang spesifik. Cahaya berasal dari sumber radiasi lampu katode yang terbuat dari unsur yang sedang ingin diketahui, laser diode, ataupun lampu katode berongga (*hollow cathode lamp*).

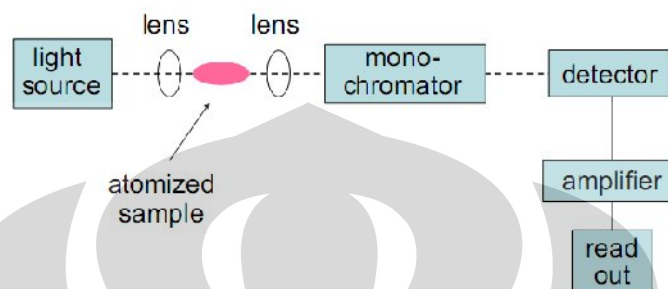
Radiasi yang dipancarkan oleh sumber radiasi kemudian diabsorpsi sehingga atom tingkat dasar menjadi tereksitasi seperti ditunjukkan pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12. Proses Transformasi Atom Tingkat Dasar Menjadi Tereksitasi pada AAS

Radiasi yang telah melewati sampel dan terabsorpsi ini kemudian menuju monokromator yang akan mengisolasi garis spektrum spesifik dan memfokuskannya pada detektor *photomultiplier* yang selanjutnya akan

mengkonversi sinyal radiasi cahaya menjadi sinyal listrik. Pemrosesan sinyal listrik dilakukan oleh penguat sinyal (*amplifier*) sehingga sinyal dapat ditampilkan pada pembacaan (*readout*). Berikut adalah skema instrumentasi pada AAS.



**Gambar 2.13. Skema Instrumentasi pada AAS**

Pada metode AAS, absorpsi pada panjang gelombang yang dipilih diukur melalui perubahan intensitas cahaya yang mencapai detektor dan secara langsung berhubungan dengan jumlah unsur dalam sampel yang selanjutnya dapat ditentukan dari kurva kalibrasi, penerapan hukum Lambert Beer (untuk absorbansi hingga 1,0) ataupun pembacaan langsung dari instrumen. Selain itu, dapat juga dilakukan analisis kualitatif dengan membandingkan absorbansi sampel dengan absorbansi kalibrasi standar.

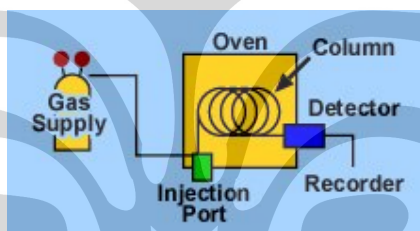
Secara umum, metode AAS dapat digunakan untuk analisis kualitatif dan kuantitatif dengan aplikasi yang luas dan sensitivitas yang tinggi untuk unsur logam (lebih dari 60 jenis logam dan metaloid) di mana untuk atomisasi nyala api dapat mengukur konsentrasi pada tingkat ppm sementara atomisasi elektrotermal (pembakar grafit) dapat mengukur pada tingkat ppb. Prinsip pengukurannya mudah dipahami, teknologinya relatif tidak mahal, peralatannya relatif mudah digunakan, rentang konsentrasi penerapannya luas, dan tidak membutuhkan temperatur yang sangat tinggi untuk eksitasi dengan sedikit gangguan matriks dan gangguan lainnya. Di samping itu, AAS juga memiliki kecepatan dan tingkat keakuratan tinggi yang menjadikan metode ini sebagai metode paling populer untuk penentuan kandungan logam dan karenanya cocok digunakan untuk menentukan kandungan logam dalam struktur katalis zeolit.



## 2.5 Metode Analisis

### 2.5.1 Metode GC

*Gas Chromatography* (GC) merupakan metode analisis yang didasarkan pada partisi analit antara fasa gerak gas dan fasa cair yang terimmobilisasi pada permukaan padatan inert ataupun pada dinding kolom. GC bekerja dengan prinsip campuran akan memisah menjadi substansi tunggal ketika dipanaskan. Gas yang dipanaskan dibawa sepanjang kolom dengan menggunakan gas inert (misalnya helium, nitrogen, argon atau karbon dioksida, terkadang mengandung *molecular sieve* untuk menghilangkan air dan pengotor lain) sehingga terjadi pemisahan karena perbedaan daya pencampuran di mana molekul akan keluar dalam waktu yang berbeda dari kolom (memiliki waktu retensi yang berbeda). Berikut adalah instrumentasi umum untuk GC.



Gambar 2.14. Skema Instrumentasi pada GC

Pada instrumen GC, sistem masukan (*injection port*) digunakan untuk memasukkan sampel ke dalam kolom pada temperatur yang biasanya diatur sekitar 50°C lebih tinggi dari titik didih komponen sampel yang paling rendah volatilitasnya. Kemudian, oven digunakan untuk memanaskan kolom pada temperatur tertentu sehingga mempermudah proses pemisahan komponen sampel. Selanjutnya, kolom merupakan tempat terjadinya pemisahan komponen sampel. Secara umum, terdapat 2 jenis kolom yaitu *packed column* dan *capillary column*. Berikutnya, detektor digunakan untuk mengukur berbagai komponen sampel saat mereka keluar dari kolom. Terdapat beberapa jenis detektor seperti ditunjukkan pada Tabel 2.7.

Tabel 2.7 Detektor untuk GC (Skoog, 2004)

Tipe Detektor	Jenis Sampel	Limit Deteksi
<i>Thermal Conductivity</i>	Detektor universal	500 pg/mL
<i>Flame Ionization</i>	Hidrokarbon	2 pg/s
<i>Electron Capture</i>	Senyawa terhalogenasi	5 fg/s
<i>Thermionic (Nitrogen-phosphorus)</i>	Senyawa nitrogen dan fosfor	0,1 pg/s (P) 1 pg/s (N)
<i>Electrolytic Conductivity (Hall)</i>	Senyawa yang mengandung halogen, sulfur, atau nitrogen	0,5 pg Cl/s 2 pg S/s 4 pg N/s
<i>Photoionization</i>	Senyawa yang diionisasi menggunakan radiasi UV	2 pg C/s
<i>Fourier Transform IR (FTIR)</i>	Senyawa organik	0,2 hingga 40 ng
<i>Mass Spectroscopy (MS)</i>	Cocok untuk berbagai spesi	0,25 hingga 100 pg

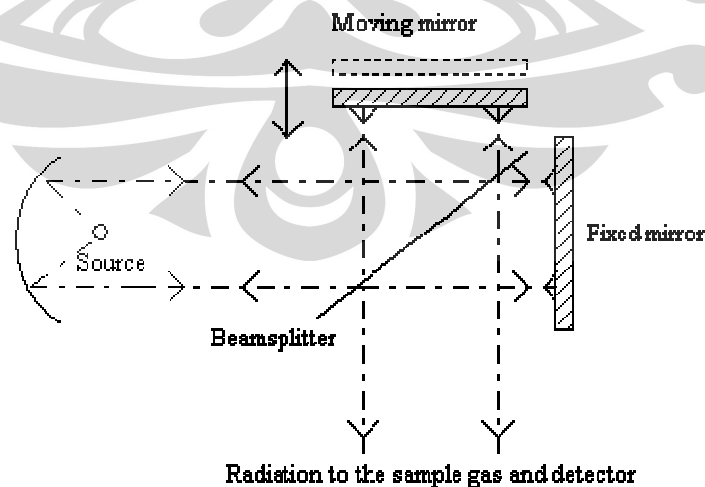
Untuk memperoleh waktu retensi yang cukup wajar di dalam kolom, maka komponen sampel harus menunjukkan berbagai tingkatan kelarutan dengan fasa diam. Di sini, diterapkan prinsip polar melarutkan polar dan nonpolar melarutkan nonpolar dengan polaritas fasa diam yang harus sesuai dengan komponen sampel. Saat kesesuaian ini tercapai, urutan elusi (keluar kolom) akan ditentukan oleh titik didih dari komponen sampel. Selanjutnya, dapat diperoleh data kromatogram untuk melakukan analisis kuantitatif berdasarkan pada perbandingan tinggi ataupun luas area puncak/*peak* dengan satu atau lebih standar. Secara umum, kedua parameter ini berhubungan secara linear dengan konsentrasi saat kondisi operasi dalam kolom dikontrol dengan baik.

Metode GC pada dasarnya memiliki selektivitas, efisiensi, dan kecepatan yang tinggi (biasanya waktu analisisnya sekitar 1 – 30 menit), sistem yang otomatis dan sederhana, serta ketersediaan peralatan. Di samping itu, metode ini juga dapat diterapkan untuk analisis substansi dalam rentang yang luas. Karenanya metode ini sangatlah tepat untuk digunakan dalam menganalisis berbagai sampel gas, khususnya untuk digunakan dalam penelitian yang akan dilakukan.

### 2.5.2 Metode FTIR

*Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR) merupakan metode analisis yang berdasarkan pada fakta bahwa setiap gas memiliki spektrum absorpsi infra merah unik yang dikenal dengan spektrum sidik jari (umumnya berada pada rentang 2,5 hingga 15  $\mu\text{m}$ ). FTIR dapat digunakan untuk melakukan analisis kualitatif dan kuantitatif. Analisis kualitatifnya dapat berupa analisis gugus fungsi ataupun analisis pola melalui perbandingan dengan spektrum standar. Sementara itu, analisis kuantitatifnya berupa pengukuran absorbansi dari pita absorpsi yang sebanding dengan jumlah material dalam sampel. Secara umum, instrumen untuk metode FTIR meliputi:

- ❖ Sumber (*source*): energi infra merah dipancarkan dari sumber radiasi yang umumnya berupa padatan inert yang dipanaskan menggunakan listrik hingga mencapai suhu 1500-2000 K. Sumber ini sendiri dapat berupa *Nernst glower* (silinder oksida *rare earth* dengan kawat platina), *Globar source* (batangan karbida silikon), dan *incandescent wire source* (kawat nikrom). Sinar ini akan melewati suatu lubang yang akan mengontrol jumlah energi yang ditujukan pada sampel (dan juga detektor).
- ❖ Interferometer: sinar akan memasuki interferometer di mana terjadi *spectral encoding*. Sinyal interferogram yang dihasilkan kemudian keluar dari interferometer. Interferometer pada FTIR umumnya berupa cermin berjenis Michelson seperti ditunjukkan dalam gambar berikut.

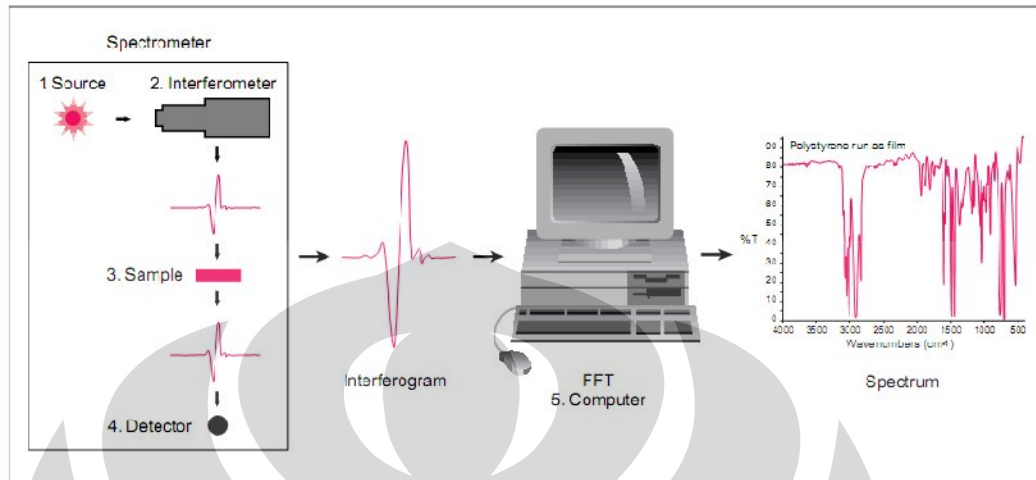


Gambar 2.15. Interferometer Michelson

Radiasi infra merah dari sumber dikumpulkan dan dibuat sejajar sebelum mencapai *beamsplitter*. *Beamsplitter* idealnya akan mentransmisikan sebagian radiasi dan memantulkan sebagian lagi. Kedua sinar baik yang ditransmisikan ataupun dipantulkan akan menyentuh cermin sehingga kedua sinar akan dipantulkan kembali menuju *beamsplitter*. Mekanismenya adalah sebagai berikut. Sebagian radiasi infra merah yang akhirnya menuju sampel pertama-tama akan dipantulkan dari *beamsplitter* menuju cermin yang bergerak/*moving mirror* dan kembali lagi ke *beamsplitter*. Sebagian lagi radiasi yang menuju sampel pertama-tama akan menuju *beamsplitter*, dipantulkan dari cermin tetap/*fixed mirror* dan kembali ke *beamsplitter*. Ketika 2 jalur optis ini bergabung kembali, interferensi akan terjadi pada *beamsplitter* karena perbedaan jalur optis yang disebabkan pembacaan sekilas cermin yang bergerak.

- ❖ Sampel: sinar memasuki wadah sampel dan ditransmisikan atau dipantulkan pada permukaan sampel, bergantung pada jenis analisis yang digunakan. Dalam tahap inilah, frekuensi energi spesifik yang merupakan karakteristik khusus sampel diabsorpsi.
- ❖ Detektor: sinar lalu memasuki detektor untuk proses pengukuran akhir. Detektor akan mengukur sinyal interferogram khusus. Detektor ini dapat berupa termal, piroelektrik ataupun fotoelektrik.
- ❖ Komputer: sinyal yang terukur kemudian didigitalkan dan dikirim ke komputer di mana transformasi Fourier dilakukan. Spektrum infra merah akhir yang diperoleh lalu digunakan untuk menginterpretasi jenis molekul.

Berikut adalah instrumentasi umum pada FTIR.

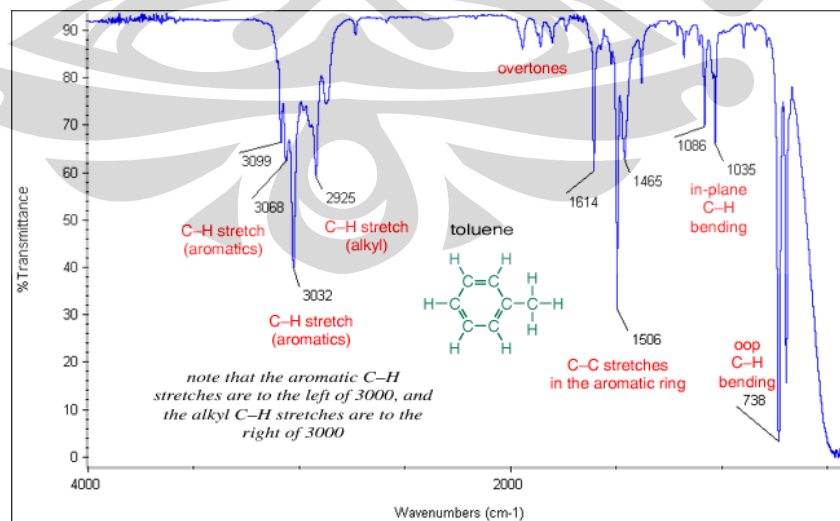


Gambar 2.16. Skema Instrumentasi pada FTIR

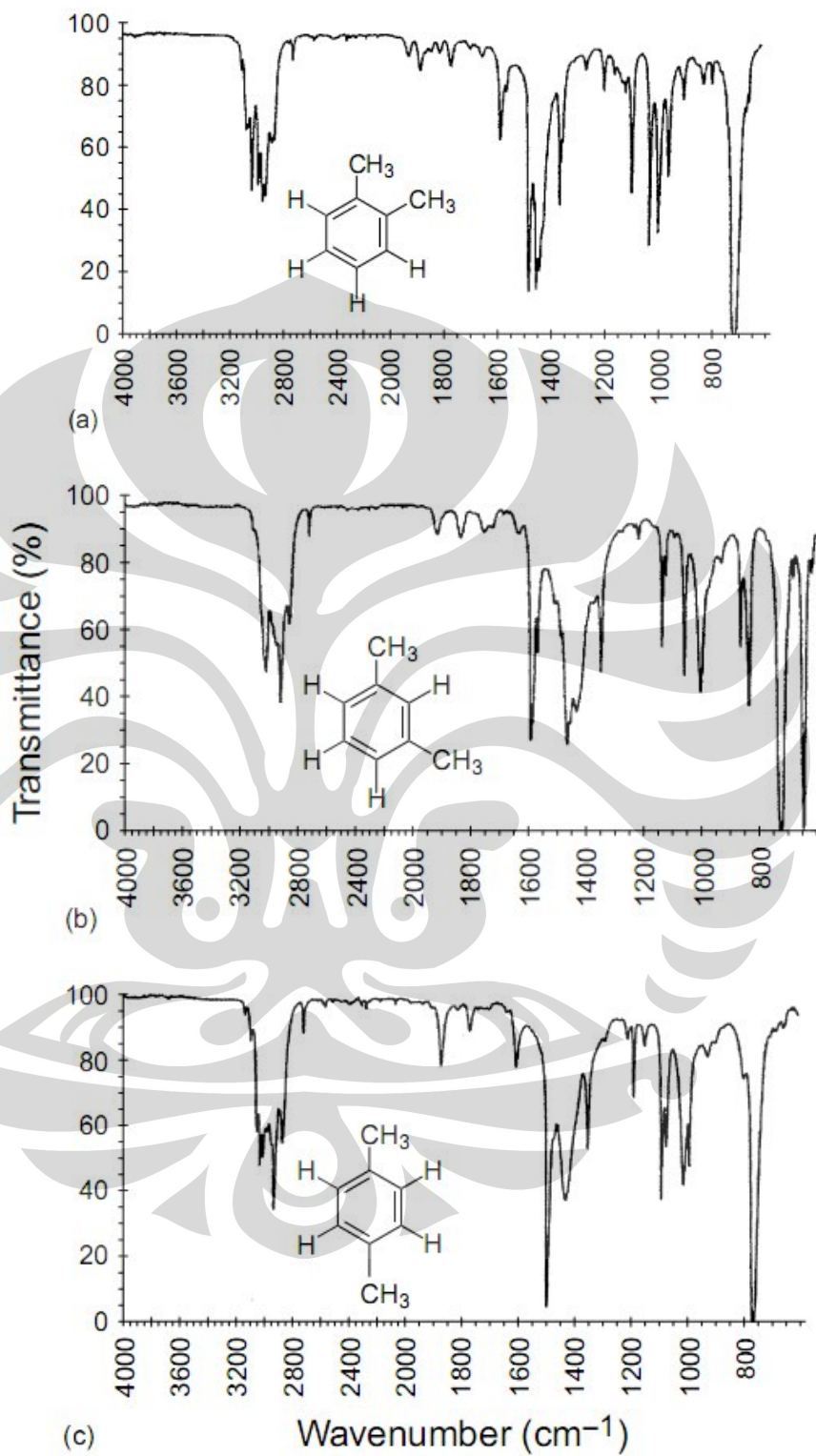
Berikut adalah contoh spektrum IR yang dapat diperoleh dari instrumen FTIR.



Gambar 2.17. Spektrum IR untuk Benzena

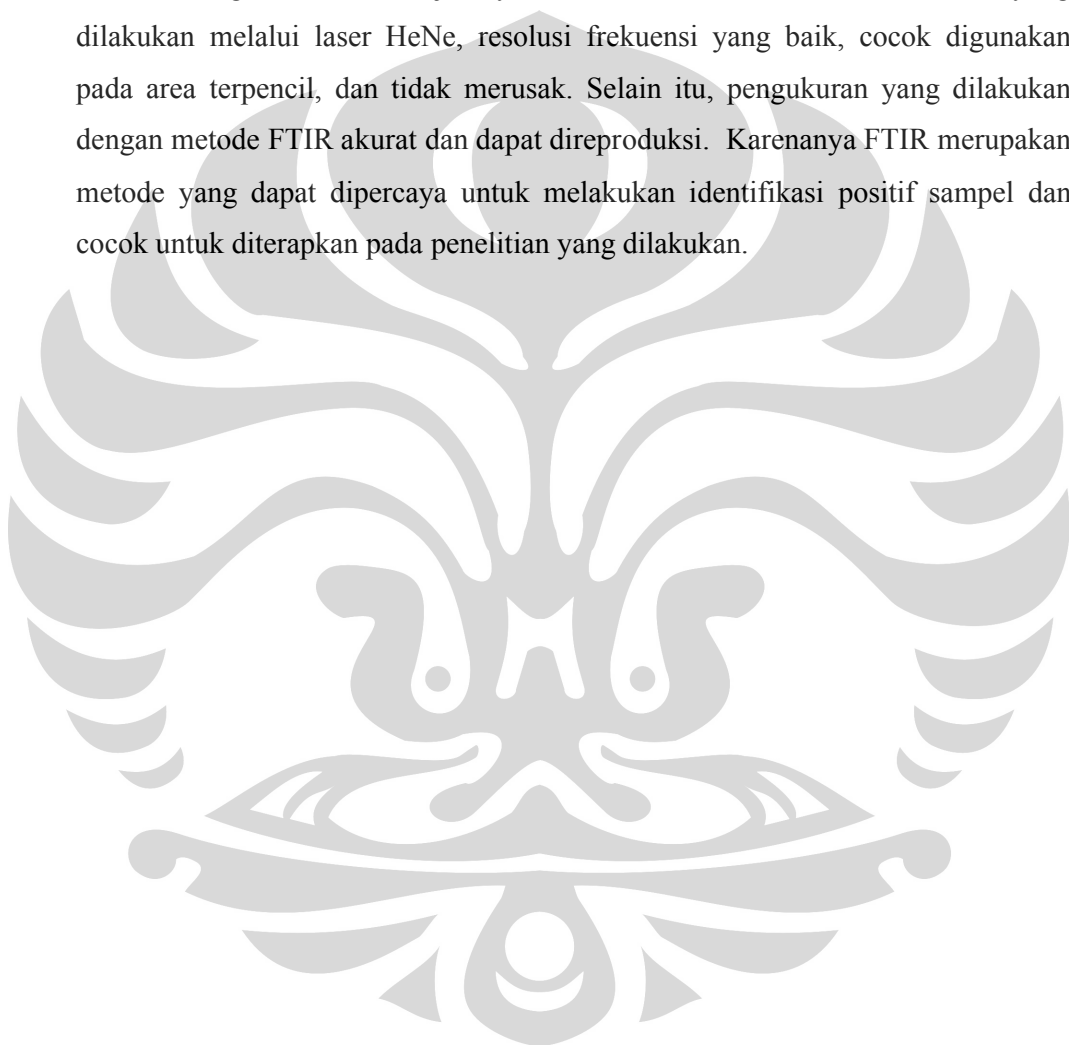


Gambar 2.18. Spektrum IR untuk Toluena



Gambar 2.19. Spektrum IR untuk Xilena (a) *o*-xilena; (b) *m*-xilena; (c) *p*-xilena

FTIR dibandingkan teknik dispersif pada spektroskopi infra merah (teknik konvensional) memiliki keunggulan di antaranya cepat karena seluruh frekuensi diukur secara berkesinambungan (dalam hitungan detik), sensitivitas yang baik dan tingkat gangguan yang rendah, sederhana secara mekanis karena kaca yang bergerak merupakan satu-satunya alat yang bergerak dalam instrumen sehingga kecil kemungkinan untuk terjadinya kerusakan mekanis, kalibrasi internal yang dilakukan melalui laser HeNe, resolusi frekuensi yang baik, cocok digunakan pada area terpencil, dan tidak merusak. Selain itu, pengukuran yang dilakukan dengan metode FTIR akurat dan dapat direproduksi. Karenanya FTIR merupakan metode yang dapat dipercaya untuk melakukan identifikasi positif sampel dan cocok untuk diterapkan pada penelitian yang dilakukan.



### BAB 3

## RANCANGAN PENELITIAN

Penelitian ini terdiri atas tahap preparasi katalis, karakterisasi katalis, tes pendahuluan, *blank test*, reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik, analisis produk gas dan residu cair, serta pengolahan data. Alur penelitian ditunjukkan pada bagan di bawah ini.



Gambar 3.1. Diagram Alir Penelitian



### 3.1 Variabel Bebas dan Variabel Terikat

Variabel dalam penelitian ini meliputi variabel bebas dan variabel terikat. Variabel bebasnya terdiri atas kondisi operasi yang diubah yaitu berupa:

#### 1. Suhu reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik minyak jarak

Suhu reaksi ini awalnya ditentukan berdasarkan suhu pertama kalinya terbentuk distilat pada tes pendahuluan (titik didih awal minyak jarak). Suhu reaksi selanjutnya divariasikan sebesar 10°C lebih tinggi dan 10°C lebih rendah dari suhu awal reaksi tersebut.

Parameter yang ingin diketahui pada berbagai kondisi operasi atau sebagai variabel terikat pada penelitian ini adalah:

1. Konversi
2. Fraksi produk

### 3.2 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- |                               |                                     |
|-------------------------------|-------------------------------------|
| - Reaktor kaca 100 mL         | - Desikator                         |
| - Pengaduk ( <i>stirrer</i> ) | - Plat pemanas ( <i>hot plate</i> ) |
| - Gelas beaker                | - Rangka insulator                  |
| - Gelas ukur                  | - Stopwatch                         |
| - Pipet                       | - Termokopel                        |
| - Piknometer                  | - Statip                            |
| - Cawan                       | - AAS                               |
| - Sendok                      | - GC                                |
| - Oven                        | - FTIR                              |
| - <i>Furnace</i>              | - <i>Syringe</i>                    |
| - Penyaring                   | - Timbangan elektronik              |

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah

- Minyak jarak
- Katalis zeolit ZSM-5
- Seng nitrat

- *Demineralized water*
- Larutan standar yang mengandung Zn

### 3.3 Prosedur Penelitian

#### 3.3.1 Preparasi Katalis

Tahapan ini bertujuan untuk mempersiapkan katalis dengan modifikasi oleh logam Zn sehingga katalis yang digunakan dapat berperan aktif untuk melakukan fungsi aromatisasi dalam reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik minyak jarak. Modifikasi ini dilakukan dengan menambahkan logam Zn ke dalam struktur zeolit ZSM-5 melalui metode impregnasi. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut (Viswanadham, 2004):

1. Mencampurkan 15 g katalis ZSM-5 dengan larutan jenuh seng nitrat dan mengaduknya selama 2 jam.
2. Mencuci campuran dengan *demineralized water*.
3. Mengeringkan katalis selama 3 jam dalam oven pada suhu 120°C
4. Mengkalsinasi katalis dengan *furnace* pada suhu 500°C selama 4 jam.
5. Menyimpan katalis di dalam desikator.

#### 3.3.2 Karakterisasi Katalis

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik dari katalis zeolit ZSM-5 yang sudah dimodifikasi dengan logam Zn. Pada tahapan ini, ditentukan kandungan logam dalam katalis dengan menggunakan AAS, yang bertujuan untuk mengetahui keberhasilan impregnasi yang dilakukan terhadap ZSM-5 dan kesesuaian kandungan logam dalam katalis dengan kandungan logam yang diinginkan. Prosedur AAS yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Membuat 3 buah larutan standar yang mengandung Zn dengan konsentrasi 1 M, 3 M, dan 6 M.
2. Menganalisis 2 mL setiap larutan standar dengan AAS tipe *flame atomizer* dan radiator *hollow cathode lamp*.
3. Mencatat hasil pembacaan AAS untuk larutan standar dan membuat kurva kalibrasi dengan metode standar eksternal.

4. Mengambil 2 mL sampel katalis Zn-ZSM-5 yang telah dilarutkan.
5. Mencatat hasil pembacaan AAS untuk sampel dan menganalisis hasilnya.

### 3.3.3 Tes Pendahuluan

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui suhu pertama kalinya terbentuk distilat yaitu suhu yang menunjukkan titik didih awal dari minyak jarak dan kemudian dijadikan sebagai suhu reaksi. Kemudian, ditentukan pula densitas dari minyak jarak murni. Suhu ini selanjutnya akan digunakan sebagai suhu untuk pengukuran densitas pada keseluruhan penelitian. Di sini, densitas yang diperoleh akan digunakan sebagai pembanding dengan produk reaksi untuk mengetahui apakah konversi telah terjadi. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Memasukkan 100 mL minyak jarak dalam gelas beaker dan kemudian mencelupkan termokopel ke dalamnya.
2. Memanaskan minyak jarak dalam gelas beaker di atas plat pemanas (*hot plate*) hingga suhu 120°C selama 1 jam sehingga hilang kandungan airnya.
3. Mendinginkan minyak jarak hingga suhu 50°C untuk kemudian diukur densitasnya dengan piknometer (pada suhu 50°C).
4. Mengambil sampel minyak jarak dan meletakkannya pada wadah sampel untuk dianalisis dengan menggunakan FTIR.
5. Memasukkan 20 mL minyak jarak (50°C) ke dalam reaktor dan memasang termokopel pada reaktor.
6. Memanaskan reaktor berisi minyak jarak di atas plat pemanas (*hot plate*) untuk mengetahui titik didih awal dari minyak jarak yang selanjutnya akan dijadikan sebagai suhu reaksi. Titik didih awal dari minyak jarak merupakan suhu pertama kalinya terbentuk distilat pada proses pemanasan minyak jarak..

### 3.3.4 Blank Test

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui hasil konversi minyak jarak tanpa menggunakan katalis. Hasil yang diperoleh pada tahapan ini kemudian akan dibandingkan dengan hasil konversi dengan menggunakan katalis dan selanjutnya digunakan untuk proses analisis. Pada tahapan ini, dilakukan reaksi perengkahan dan dehidrogenasi tanpa menggunakan katalis dan dengan katalis ZSM-5 pada

rentang kenaikan suhu mulai dari 150°C hingga suhu reaksi yang sudah ditentukan sebelumnya dalam tahapan tes pendahuluan serta variasi suhu 10°C lebih tinggi dan 10°C lebih rendah dari suhu reaksi tersebut. Reaksi akan dilangsungkan secara *semi-batch* pada fasa cair dan tekanan atmosferik. Di sini, hasil konversi dan residu yang diperoleh akan ditentukan berat dan komposisinya untuk mengetahui nilai konversi yang terjadi dan melakukan perbandingan dengan hasil reaksi yang menggunakan katalis Zn-ZSM-5. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Memasukkan 20 mL minyak jarak (50°C) ke dalam reaktor dan menimbang massa awal minyak jarak.
2. Menimbang katalis ZSM-5 dengan rasio massa katalis/minyak jarak sebesar 1:75.
3. Memasang termokopel pada reaktor dan memanaskan secara bersamaan reaktor berisi minyak jarak dan katalis dalam cawan di atas plat pemanas (*hot plate*).
4. Setelah suhu minyak jarak mencapai 150°C, katalis dan pengaduk dimasukkan ke dalam reaktor.
5. Menaikkan suhu minyak jarak hingga mencapai suhu 10°C lebih tinggi dari suhu reaksi yang telah ditentukan pada tahap tes pendahuluan (titik didih awal dari minyak jarak) selama rentang waktu 30 menit..
6. Mengambil sampel produk gas yang terbentuk dengan *syringe* pada tiap kenaikan suhu 20°C dimulai dari suhu 150°C hingga mencapai suhu 290°C dan dilanjutkan untuk suhu 300°C, 310°C, dan 320°C untuk kemudian diinjeksikan ke dalam instrumen GC dan dianalisis.
7. Mematikan plat pemanas (*hot plate*) dan mendinginkan sisa minyak jarak dalam reaktor (residu cair) hingga suhu 50°C, kemudian menimbang massanya.
8. Mengukur densitas residu cair (pada suhu 50°C) menggunakan piknometer.
9. Mengambil sampel residu cair dan meletakkannya pada wadah sampel untuk dianalisis dengan menggunakan FTIR.
10. Mengulangi prosedur 1, 5-9 untuk blank test tanpa katalis.

### 3.3.5 Tahap Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Katalitik

Tahapan ini bertujuan untuk mengkonversi minyak jarak menjadi produk-produk yang diinginkan dengan menggunakan katalis Zn-ZSM-5. Reaksi dilakukan secara *semi-batch* pada fasa cair dan tekanan atmosferik. Variasi yang digunakan adalah variasi suhu. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Memasukkan 20 mL minyak jarak cair (50°C) ke dalam reaktor dan menimbang massa awal minyak jarak.
2. Menimbang katalis Zn-ZSM-5 dengan variasi rasio massa katalis/ minyak jarak sebesar 1:75.
3. Memasang termokopel pada reaktor dan memanaskan secara bersamaan reaktor berisi minyak jarak dan katalis dalam cawan di atas plat pemanas (*hot plate*).
4. Setelah suhu minyak jarak mencapai 150°C, katalis dan pengaduk dimasukkan ke dalam reaktor kemudian kondenser dipasangkan pada reaktor.
5. Menaikkan suhu minyak jarak hingga mencapai suhu reaksi yang telah ditentukan pada tahap tes pendahuluan (titik didih awal dari minyak jarak) selama rentang waktu 30 menit.
6. Mengambil sampel produk gas yang terbentuk dengan *syringe* pada tiap kenaikan suhu 20°C dimulai dari suhu 150°C hingga mencapai suhu reaksi untuk kemudian diinjeksikan ke dalam instrumen GC dan dianalisis.
7. Menahan reaksi selama 1 jam pada suhu reaksi.
8. Mengambil sampel produk gas pada tiap kateter dengan *syringe* setiap 12 menit selama 1 jam reaksi untuk kemudian diinjeksikan ke dalam instrumen GC dan dianalisis.
9. Mendinginkan sisa minyak jarak dalam reaktor (residu cair) hingga suhu 50°C, kemudian menimbang massanya.
10. Mengukur densitas residu cair (pada suhu 50°C) dengan menggunakan piknometer.
11. Mengambil sampel residu cair dan meletakkannya pada wadah sampel untuk dianalisis dengan menggunakan FTIR.
12. Mengulangi prosedur 1-11 untuk variasi suhu reaksi 10°C lebih tinggi dan 10°C lebih rendah dari suhu reaksi awal (titik didih awal dari minyak jarak).

### 3.3.6 Tahap Analisis Produk

Tahapan ini bertujuan untuk mendapatkan data yang berguna dalam perhitungan hasil dan analisis. Berdasarkan pengukuran sifat fisik dan titik didih serta hasil dari analisis GC (jenis dan komposisi komponen yang terkandung dalam sampel) dan FTIR (jenis ikatan kimia yang terkandung dalam sampel), maka dapat ditentukan perubahan jumlah dan komposisi senyawa yang terkandung dalam minyak jarak sebelum dan sesudah reaksi perengkahan dan dehidrogenasi (konversi) dengan katalis berlangsung. Hasil yang diperoleh ini selanjutnya dibandingkan dengan konversi tanpa menggunakan katalis dari *blank test* dan dianalisis untuk mengetahui pengaruh katalis terhadap reaksi yang terjadi. Analisis yang dilakukan terhadap produk gas dan residu cair antara lain:

#### A. Analisis dengan GC

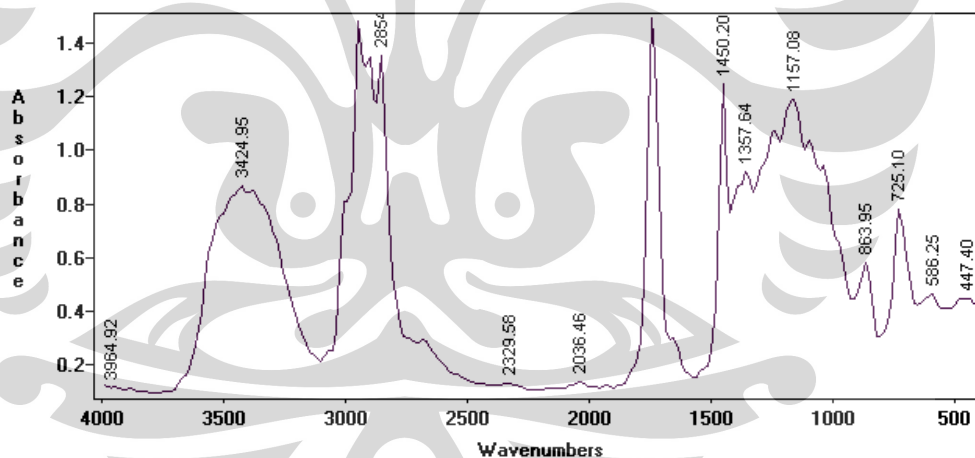
Analisis GC bertujuan untuk mengetahui jenis dan komposisi dari komponen yang terdapat dalam sampel. Instrumen yang digunakan adalah GC dengan detektor GC-FID (*Flame Ionization Detector*) dan gas pembawa Nitrogen. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Menyalakan instrumen GC dengan memutar saklar ke posisi ON. Kolom GC yang digunakan adalah PEG dengan suhu kolom 100°C dan suhu injektor 130°C.
2. Mengatur laju alir gas pembawa Nitrogen yang akan digunakan pada 6 kgf/cm<sup>2</sup>.
3. Mengkalibrasi instrumen GC dengan menggunakan komponen-komponen senyawa C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> dan BTX dengan volume 0,1 mL; 0,4 mL; 0,7 mL; dan 1 mL.
4. Mengambil sampel produk gas sebanyak 1 mL dengan *syringe* lalu menginjeksikan sampel tersebut ke dalam sistem masukan kolom GC.
5. Melakukan analisis terhadap hasil pembacaan kromatogram yang diperoleh dengan cara memplot grafik luas area /*peak* sebagai fungsi dari volume.
6. Dari hasil plot grafik, akan diperoleh persamaan untuk menentukan jumlah komponen senyawa yang dimaksud.

## B. Analisis dengan FTIR

Analisis FTIR bertujuan untuk mengetahui jenis ikatan kimia dari senyawa-senyawa yang terkandung dalam sampel. Analisis ini digunakan untuk membandingkan ikatan kimia yang terdapat dalam residu cair dan minyak jarak murni. Analisis FTIR dilakukan di laboratorium RPKA. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut:

1. Menyalakan instrumen FTIR dengan memutar saklar ke posisi ON.
2. Mengambil sampel sekitar 1 mL dan meletakkannya dalam wadah sampel. Jika sampel terlalu kental, maka sampel perlu diencerkan dengan menggunakan sedikit aseton.
3. Memasukkan sampel yang berada pada wadah ke dalam instrumen FTIR.
4. Melakukan analisis terhadap hasil pembacaan spektrum infra merah yang diperoleh. Misalnya untuk spektrum IR minyak jarak sebagai berikut:



Gambar 3.2. Spektrum IR untuk Minyak Jarak

5. Interpretasi data spektrum dilakukan dengan cara membandingkan spektrum-spektrum yang muncul pada hasil pembacaan untuk minyak jarak murni dan residu cair. Bila terdapat perbedaan pada spektrum ataupun nilai absorbansi yang muncul, maka diketahui bahwa terdapat perubahan jenis ataupun komposisi senyawa setelah reaksi.

### C. Pengukuran Densitas

Pengukuran densitas dilakukan terhadap minyak jarak murni dan minyak jarak hasil reaksi (residu). Tujuannya adalah untuk mengetahui terjadinya reaksi perengkahan dan dehidrogenasi dengan menganalisis perubahan densitas. Pengukuran densitas dilakukan pada suhu 50°C dengan menggunakan alat piknometer (10 mL) sesuai dengan prosedur sebagai berikut:

1. Menimbang massa piknometer kosong.
2. Memasukkan sampel bersuhu 50°C ke dalam piknometer hingga hampir penuh.
3. Menutup piknometer dan memastikan tidak ada gelembung udara.
4. Menimbang massa piknometer berisi sampel.
5. Menentukan densitas melalui persamaan berikut:

$$= \frac{\text{massa piknometer berisi sampel} - \text{massa piknometer kosong}}{\text{volume sampel (10 mL)}} \dots\dots\dots(3.1)$$

#### 3.3.7 Tahap Penyajian dan Pengolahan Data

Data yang diperoleh akan disajikan dalam bentuk parameter sebagai berikut:

1. Reaktan
  - a. Massa, densitas, dan titik didih minyak jarak pada awal tahap reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik.
2. Produk
  - a. Massa minyak jarak pada awal tahap reaksi perengkahan dan dehidrogenasi dikurangi dengan massa residu.
  - b. Produk gas ditentukan dari sejumlah massa yang hilang pada saat reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik minyak jarak. Kandungan dan komposisi dari produk gas tersebut ditentukan berdasarkan hasil analisis GC.



### 3. Residu

- a. Residu ditentukan dari massa cairan yang diperoleh setelah reaksi perengkahan dan dehidrogenasi terjadi. Kandungan dan komposisi residu ditentukan berdasarkan hasil analisis FTIR.
- b. Densitas residu setelah reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik minyak jarak.

Pengolahan data dilakukan dengan perhitungan sebagai berikut :

$$\text{Konversi} = \frac{\text{massa reaktan} - \text{massa residu}}{\text{massa reaktan}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3.2)$$

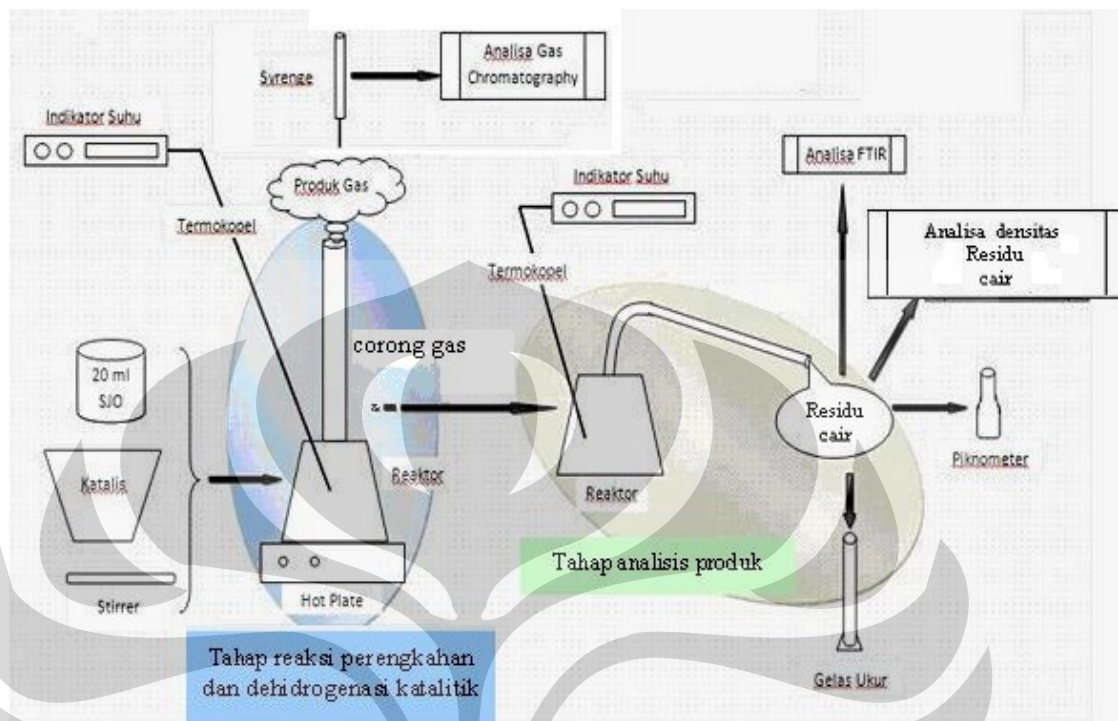
$$\text{Fraksi volume} = \frac{\text{volume produk BTX}}{\text{volume produk total}} \times 100\% \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

$$\begin{aligned} \text{Yield (\% volume)} &= \text{konversi} \times \text{selektivitas} \\ &= \text{konversi} \times \text{fraksi volume} \quad \dots\dots\dots(3.4) \end{aligned}$$

Di mana:

- ❖ massa reaktan = massa minyak jarak pada awal tahap reaksi perengkahan dan dehidrogenasi
- ❖ massa residu = massa cairan yang diperoleh setelah reaksi perengkahan dan dehidrogenasi minyak jarak
- ❖ volume produk BTX = volume BTX dalam aliran produk gas
- ❖ volume produk total = volume aliran produk gas total
- ❖ fraksi volume = selektivitas produk

### 3.4 Gambar Peralatan



Gambar 3.3. Gambar peralatan

### 3.5 Pelaksanaan Penelitian

Keseluruhan penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (RPKA), Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.

## BAB 4 PEMBAHASAN

### 4.1 Analisis Percobaan

Penelitian ini terdiri atas 5 tahap utama yaitu preparasi katalis, karakterisasi katalis, tes pendahuluan, *blank test*, serta reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik.

#### 4.1.1 Preparasi Katalis

Tahapan ini bertujuan untuk mempersiapkan katalis dengan modifikasi oleh logam Zn sehingga katalis yang digunakan dapat berperan aktif untuk melakukan fungsi aromatisasi dalam reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik minyak jarak. Modifikasi ini dilakukan dengan menambahkan logam Zn ke dalam struktur zeolit ZSM-5 melalui metode impregnasi. Pertama-tama katalis ZSM-5 dicampurkan dengan larutan jenuh seng nitrat dan diaduk untuk mempercepat proses pencampuran. Campuran yang dihasilkan lalu dicuci dengan *demineralized water* untuk memperoleh slurry katalis yang telah terimpregnasi oleh seng nitrat. Katalis yang telah terimpregnasi ini lalu dikeringkan selama 3 jam dalam oven untuk menghilangkan kandungan air yang masih tersisa (dengan suhu di atas titik didih air yaitu 120°C). Selanjutnya katalis dikalsinasi selama 4 jam pada suhu 500°C. Tujuannya adalah untuk menghilangkan nitrat pada katalis sehingga diperoleh logam dalam bentuk oksidanya. Digunakan logam dalam bentuk oksida karena ZnO memiliki aktivitas katalitik yang lebih tinggi untuk proses dehidrogenasi dibandingkan logam Zn. Hasil yang diperoleh pada tahap ini adalah perubahan warna katalis menjadi putih agak krem sebagai akibat dari keberadaan oksida logam Zn dalam ZSM-5.

#### 4.1.2 Karakterisasi Katalis

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik dari katalis zeolit ZSM-5 yang sudah dimodifikasi dengan logam Zn. Hal ini dilakukan melalui uji AAS untuk mengetahui apakah impregnasi yang dilakukan berhasil dan terdapat kandungan logam Zn dalam katalis sehingga hasil reaksi dengan katalis nantinya

merupakan hasil yang diperoleh dengan pengaruh keberadaan logam Zn. Dari hasil AAS, diperoleh bahwa kandungan logam Zn dalam katalis adalah 7,17%. Hasil ini menunjukkan bahwa impregnasi logam Zn terhadap ZSM-5 pada tahap preparasi katalis berhasil.

#### **4.1.3 Tes Pendahuluan**

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui suhu pertama kalinya terbentuk distilat yaitu suhu yang menunjukkan titik didih awal dari minyak jarak dan kemudian dijadikan sebagai suhu reaksi (310°C). Minyak jarak yang telah mendidih ditandai dengan terbentuknya gelembung gas yang cukup banyak dan asap. Kemudian, ditentukan pula densitas dari minyak jarak untuk melakukan perbandingan dengan hasil reaksi agar diketahui apakah reaksi yang diharapkan memang terjadi. Densitas ini diukur pada suhu 50°C (suhu referensi yang diambil dan akan dijadikan sebagai basis suhu pengukuran densitas pada keseluruhan penelitian) agar memudahkan dalam perbandingan densitas dengan suhu referensi yang sama.

#### **4.1.4 Blank Test**

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui hasil konversi minyak jarak tanpa menggunakan katalis dan menggunakan katalis ZSM-5 tanpa modifikasi logam Zn. Hasil yang diperoleh pada tahapan ini kemudian akan dibandingkan dengan hasil konversi dengan menggunakan katalis Zn-ZSM-5 dan selanjutnya digunakan untuk proses analisis, khususnya untuk melihat pengaruh keberadaan logam terhadap fraksi produk yang dihasilkan dan mengidentifikasi terjadinya reaksi perengkahan serta dehidrogenasi. Pada *blank test* ini, minyak hampir tidak mengalami perubahan warna ataupun kekentalan yang menunjukkan bahwa tidak terdapat banyak perubahan komposisi dan tidak banyak terbentuk produk berat.

#### **4.1.5 Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Katalitik**

Tahap reaksi bertujuan untuk mengkonversi minyak jarak menjadi produk BTX menggunakan katalis Zn-ZSM-5. Pertama-tama minyak jarak dan katalis dipanaskan hingga suhu 150°C untuk menghilangkan kandungan airnya dan

mengaktifkan katalis. Pada dasarnya katalis ZSM-5 dapat diaktivasi melalui proses desorpsi termal molekul air dari kisi kristalnya dengan cara memanaskan zeolit tersebut (*Gas Adsorption Group*, 2008).

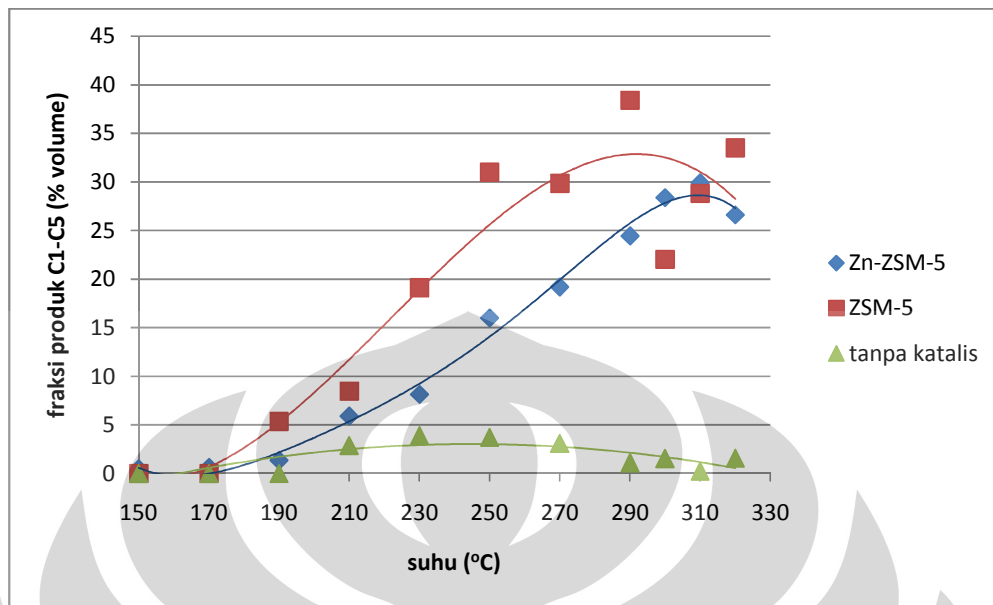
Setelah mencapai suhu 150°C, katalis bersama pengaduk dimasukkan ke dalam reaktor. Digunakan pengaduk di sini agar reaktan dan katalis dapat berkontak dengan baik. Kemudian suhu dinaikkan hingga mencapai suhu reaksi. Data GC lalu diambil setiap 20°C untuk melihat pengaruh suhu terhadap fraksi produk dan mengidentifikasi suhu mulai terbentuknya produk reaksi yang diinginkan. Saat mencapai suhu reaksi, reaksi ditahan selama 1 jam dan data GC diambil setiap 12 menit untuk melihat pengaruh waktu reaksi terhadap fraksi produk. Data ini diambil setiap 12 menit untuk mengakomodir waktu deteksi instrumen GC yang digunakan.

Residu yang diperoleh lalu ditimbang massanya untuk mengetahui jumlah produk gas yang dihasilkan dalam reaksi dan diukur densitasnya untuk dibandingkan dengan sebelum reaksi. Reaksi lalu diulang kembali untuk variasi suhu yang berbeda (10°C lebih rendah dan lebih tinggi dari suhu reaksi) untuk mengetahui suhu optimal reaksi dari fraksi produk yang dihasilkan.

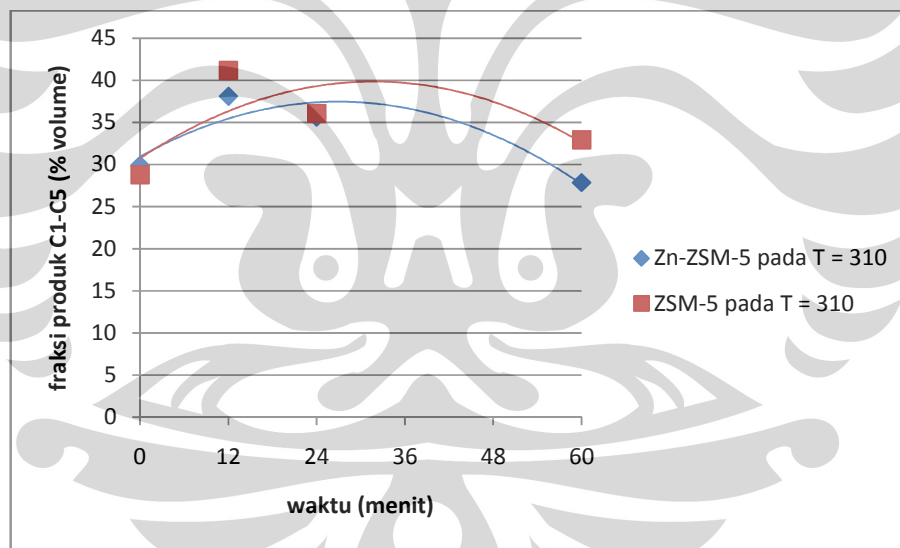
Pada tahap reaksi ini, minyak dalam bentuk residu mengalami perubahan warna dan kekentalan yang menunjukkan bahwa terdapat perubahan komposisi dan terbentuk produk berat.

#### **4.2 Analisis Reaksi Perengkahan**

Analisis terjadinya reaksi perengkahan pada minyak jarak dapat dilakukan dengan membandingkan produk hidrokarbon alkana C1-C5 pada *blank test* dan pada reaksi katalitik. Data GC untuk fraksi produk C1-C5 ini diolah sebagai berikut.



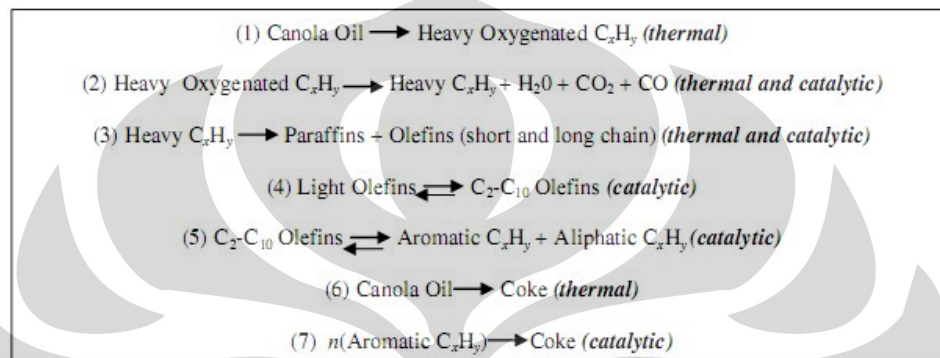
Gambar 4.1. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk C1-C5



Gambar 4.2. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk C1-C5 pada Suhu Konstan 310°C

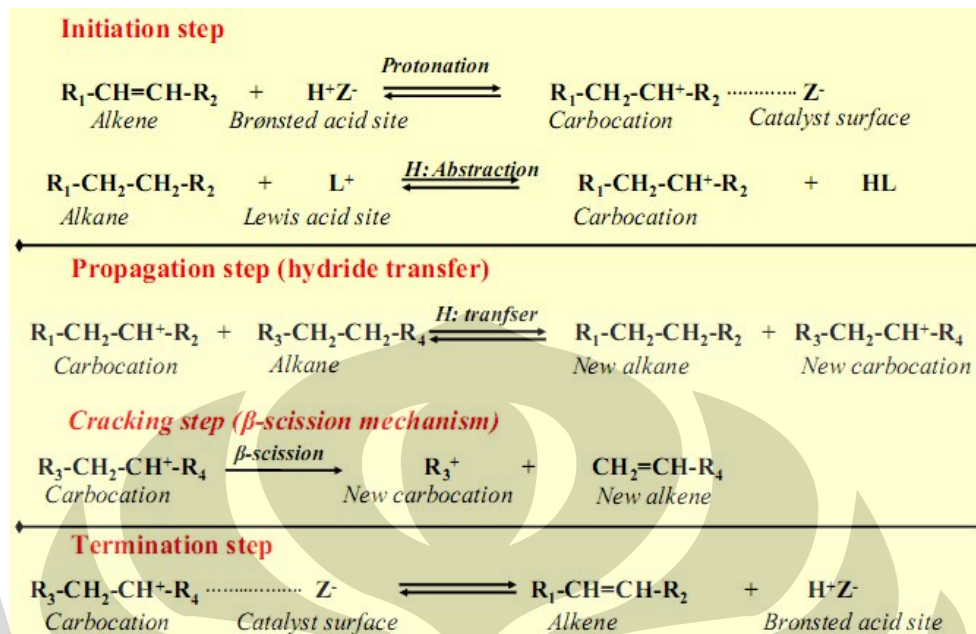
Dari Gambar 4.1 di atas, terlihat bahwa fraksi produk hidrokarbon C1-C5 lebih besar dan terus meningkat untuk reaksi dengan katalis bila dibandingkan tanpa katalis. Hal ini menunjukkan bahwa katalis yang digunakan memfasilitasi terjadinya reaksi perengkahan minyak jarak menjadi hidrokarbon C1-C5 yaitu dengan keberadaan ZSM-5 yang bertindak sebagai katalis perengkahan. ZSM-5 pada dasarnya merupakan katalis dengan tingkat keasaman tinggi (sebagai akibat

dari keberadaan sisi asam Bronsted dan Lewis) yang mampu mengkatalisis terjadinya reaksi perengkahan pada minyak bumi menjadi fraksi bensin dan hidrokarbon ringan lainnya. Tidak hanya itu, ZSM-5 juga telah dibuktikan mampu mengkatalisis terjadinya reaksi perengkahan pada minyak nabati seperti minyak kelapa sawit (Twaiq, 1999; Nasikin, 2009), minyak jarak pagar (Diyanto, 2008), dan minyak canola (Katikaneni *et al.*, 1996) dengan mekanisme sebagai berikut:



Gambar 4.3. Mekanisme Perengkahan Katalitik Minyak Canola (Katikaneni *et al.*, 1996)

Berdasarkan mekanisme di atas, terlihat bahwa minyak nabati memang dapat terengkah menjadi hidrokarbon alkana (parafin) menggunakan katalis ZSM-5 seperti yang terlihat juga dari hasil reaksi. Proses perengkahan ini dimulai dengan perengkahan minyak hingga terbentuk alkena (olefin). Selanjutnya mekanisme yang terjadi dapat dijelaskan menggunakan analogi proses perengkahan minyak bumi yaitu protonasi alkena pada sisi asam Bronsted (bertindak sebagai donor proton) menghasilkan karbokation yang terikat pada permukaan katalis serta pemisahan hidrogen dari alkana oleh sisi asam Lewis (penerima elektron) menghasilkan karbokation. Karbokation yang terbentuk akan mengalami transfer hidrogen dan *beta scission* (pemutusan ikatan karbon-karbon pada posisi sekunder dari muatan positif karbokation) menghasilkan alkana dan alkena. Sementara karbokation yang terikat pada permukaan katalis akan mengalami reaksi membentuk alkena dan sisi asam Bronsted kembali. Berikut adalah ilustrasinya.



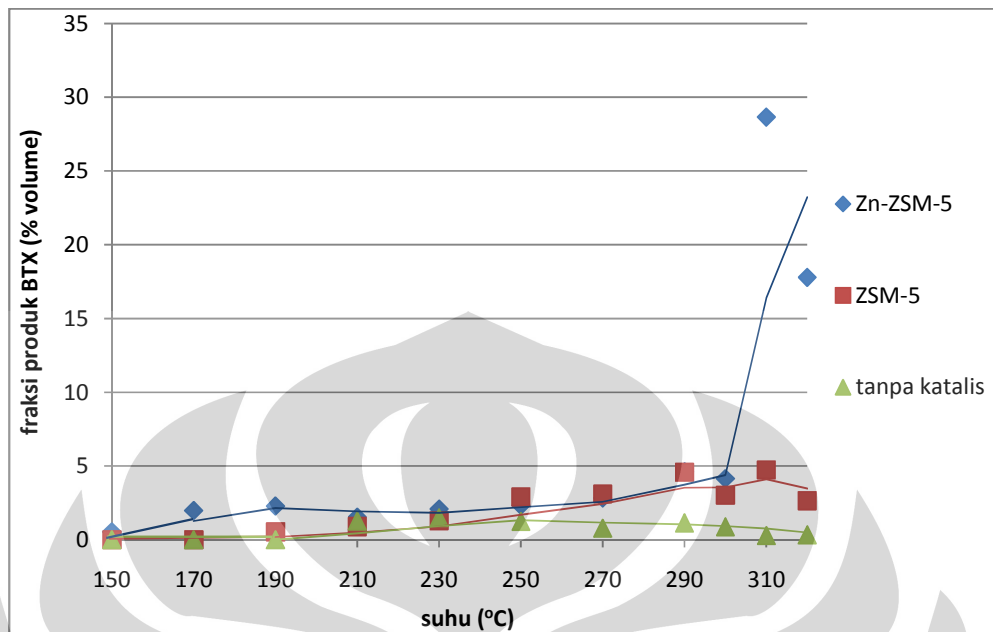
Gambar 4.4. Ilustrasi Reaksi Perengkahan Hidrokarbon pada Katalis ZSM-5 (Triantafyllidis dan Lappas, 2007)

Kemudian jika kita membandingkan antara fraksi produk C1-C5 pada reaksi dengan katalis Zn-ZSM-5 dan katalis ZSM-5 (Gambar 4.1 dan Gambar 4.2), terlihat bahwa fraksi produk pada reaksi dengan katalis Zn-ZSM-5 lebih sedikit dibandingkan dengan katalis ZSM-5. Hal ini disebabkan katalis yang telah dimodifikasi dengan Zn (Zn-ZSM-5) akan memiliki tingkat keasaman yang berkurang sehingga aktivitasnya akan menurun untuk proses perengkahan yang memang membutuhkan tingkat keasaman tinggi (Asaftei *et al*, 2009). Selain itu, keberadaan logam Zn dalam katalis ZSM-5 akan menyebabkan permukaan katalis sebagian tertutupi oleh logam Zn sehingga sisi aktif katalis ZSM-5 menurun dan proses perengkahan yang terjadi menjadi berkurang. Akibatnya fraksi produk perengkahan (C1-C5) yang dihasilkan akan lebih kecil pada katalis Zn-ZSM-5.

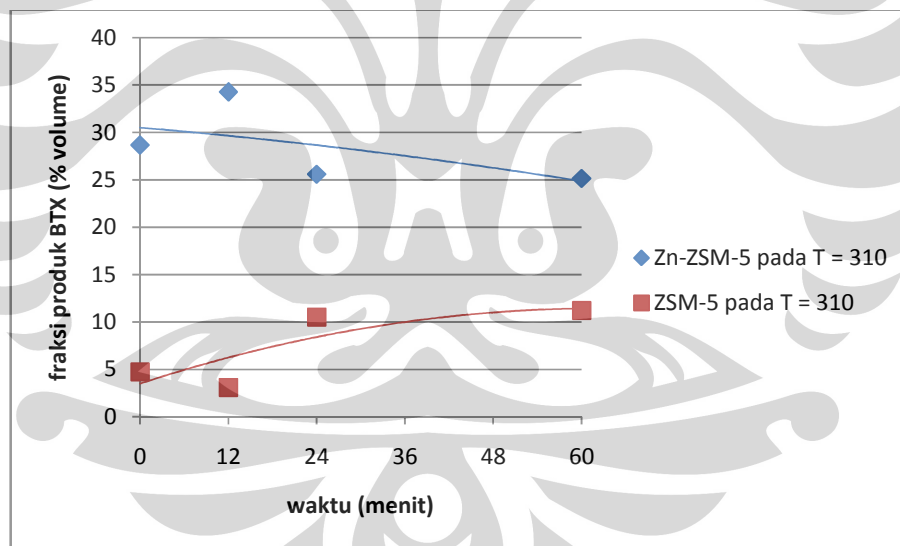
### 4.3 Analisis Reaksi Dehidrogenasi (Aromatisasi)

Analisis terjadinya reaksi aromatisasi pada minyak jarak dapat dilakukan dengan membandingkan produk hidrokarbon aromatik BTX pada *blank test* dan pada reaksi katalitik. Data GC untuk fraksi produk BTX ini diolah sebagai berikut.





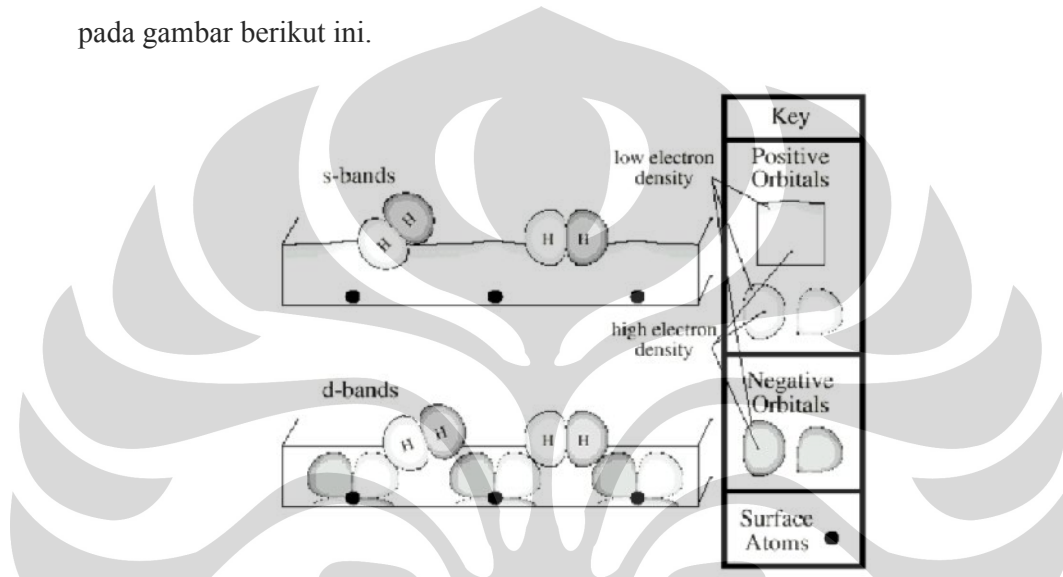
Gambar 4.5. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk BTX



Gambar 4.6. Pengaruh Katalis Terhadap Fraksi Produk BTX pada Suhu Konstan 310°C

Dari kedua grafik di atas, terlihat bahwa hidrokarbon aromatik BTX terbentuk dalam jumlah yang besar pada reaksi dengan katalis Zn-ZSM-5 jika dibandingkan reaksi dengan katalis ZSM-5 dan tanpa katalis pada *blank test*. Hal ini menunjukkan bahwa keberadaan logam Zn akan memicu terjadinya aromatisasi produk hasil perengkahan untuk menghasilkan lebih banyak BTX.

Logam Zn pada dasarnya merupakan logam transisi yang memang banyak digunakan untuk mengkatalisis reaksi dehidrogenasi. Kemampuannya untuk mengkatalisis reaksi dehidrogenasi merupakan hasil dari keberadaan orbital d yang kosong (akibat dari kecenderungan *splitting electron* seperti yang disebutkan oleh Mattheson, 2008). Orbital d yang kosong ini mampu mengikat hidrogen dengan kuat pada reaksi dehidrogenasi (Asaftei *et al*, 2009) seperti ditunjukkan pada gambar berikut ini.



Gambar 4.7. Diagram Interaksi Hidrogen dengan Logam Transisi Zn

Fungsi logam Zn sebagai katalis dehidrogenasi juga dapat dianalogikan dengan proses *catalytic reforming* pada industri pengilangan minyak untuk mengubah bahan baku nafta (yang terdiri atas alkana, alkena, dan hidrokarbon siklik) menjadi hidrokarbon aromatik di mana digunakan katalis logam (dengan fungsi dehidrogenasi) dan support zeolit ZSM-5 (dengan fungsi perengkahan, isomerisasi, dan siklisasi).

Penelitian yang telah dilakukan oleh Bhattacharya dan Sivasanker (2003) pada aromatisasi n-heksana juga telah menunjukkan kemampuan Zn sebagai logam dehidrogenasi seperti terlihat pada tabel berikut:

**Tabel 4.1. Distribusi Produk Aromatisasi n-heksana pada Katalis H-ZSM-5 dengan Promoter Logam (Bhattacharya dan Sivasanker, 2003)**

Product distribution (wt%)	H-ZSM-5	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H-ZSM-5	ZnO / H-ZSM-5	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H-ZSM-5	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / H-ZSM-5
C <sub>1</sub>	0.6	3.5	3.9	2.8	4.3
C <sub>2</sub> (=)	3.0	6.0	7.3	1.4	3.5
C <sub>2</sub>	15.8	13.9	13.3	10.0	15.6
C <sub>3</sub> (=)	3.3	3.4	4.5	6.4	3.7
C <sub>3</sub>	31.9	18.4	17.7	37.0	36.0
i-C <sub>4</sub>	1.7	2.0	1.1	7.3	3.3
n-C <sub>4</sub>	1.8	2.2	1.2	7.9	4.5
C <sub>4</sub> (=)	1.7	2.6	1.8	3.8	1.8
C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub> (alip)	1.0	0.9	0.3	2.4	7.0
Benzene	8.5 (0.23) <sup>b</sup>	12.5 (0.26)	14.9 (0.31)	3.8 (0.18)	3.9 (0.19)
Toluene	16.9 (0.44)	20.1 (0.43)	19.2 (0.40)	8.0 (0.39)	8.1 (0.41)
Xylenes	8.3 (0.21)	9.2 (0.20)	9.5 (0.19)	5.7 (0.28)	6.1 (0.31)
Ethyl benzene	0.8	0.6	0.3	0.5	0.4
C <sub>8</sub> <sup>+</sup>	4.7 (0.12)	4.7 (0.10)	5.0 (0.10)	3.0 (0.15)	1.8 (0.09)
Σ Aromatics	39.2	47.1	48.9	21.0	20.3

<sup>a</sup> Reaction conditions: 793 K, 1 atm, WHSV = 2 h<sup>-1</sup>, TOS = 1 h, N<sub>2</sub>: n-C<sub>6</sub> (mole) = 1.5. n-C<sub>6</sub> conversion was 100% in all experiments.

Dari tabel di atas, terlihat bahwa katalis dengan tambahan logam Zn akan menghasilkan hidrokarbon aromatik BTX dalam jumlah yang lebih besar dibandingkan dengan H-ZSM-5 saja. Hal ini juga diperkuat dengan pernyataan bahwa katalis ZSM-5 bukan merupakan katalis dehidrogenasi yang baik. Hal ini disebabkan penolakan hidrogen dari katalis terjadi melalui transfer hidrogen ke olefin yang akan membatasi selektivitas terhadap hidrokarbon aromatik, biasanya ≤ 30% (Asaftei *et al.*, 2009). Karenanya fraksi produk hidrokarbon aromatik yang diperoleh pada reaksi dengan katalis ZSM-5 lebih kecil dibandingkan katalis Zn-ZSM-5.

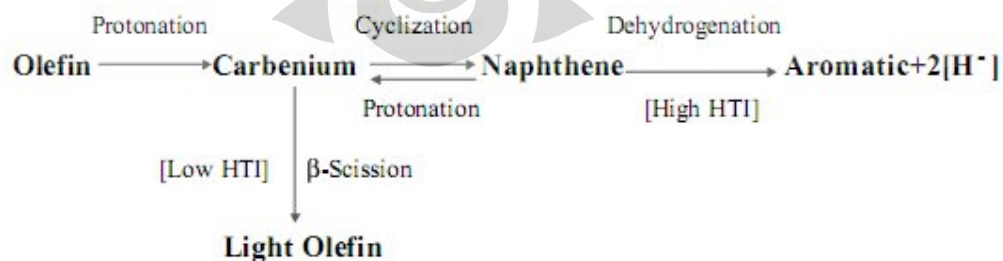
#### 4.4 Analisis Pengaruh Suhu Terhadap Produk C1-C5 dan Aromatik

Analisis pengaruh suhu pada reaksi minyak jarak dapat dilakukan dengan melihat kecenderungan fraksi produk yang dihasilkan terhadap perubahan suhu. Perubahan suhu yang diamati adalah setiap kenaikan 20°C dari 150°C hingga 290°C dan dilanjutkan dengan variasi suhu reaksi yaitu 300°C, 310°C, dan 320°C.

Grafik kecenderungan fraksi produk ini dapat dilihat pada Gambar 4.1 untuk fraksi produk C1-C5 dan Gambar 4.5 untuk fraksi produk BTX.

Dari kedua grafik di atas, terlihat bahwa untuk konversi minyak tanpa katalis, fraksi produk (C1-C5 dan hidrokarbon aromatik) mengalami peningkatan dan penurunan secara silih berganti. Hal ini disebabkan reaksi yang berlangsung adalah reaksi perengkahan termal yang cenderung terjadi melalui pemutusan ikatan karbon C-C membentuk radikal bebas. Karena proses perengkahan dan reaksi antar-radikal bebas ini terjadi secara acak maka produk perengkahan yang dihasilkan juga bervariasi dan cenderung kurang stabil sehingga terus mengalami perubahan jumlah (Clark, 2003).

Sementara itu fraksi produk (C1-C5 dan hidrokarbon aromatik) untuk reaksi dengan katalis cenderung mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya suhu. Hal ini disebabkan dengan meningkatnya suhu, energi yang diberikan ke sistem semakin banyak sehingga laju reaksi akan menjadi semakin cepat dan produk yang terbentuk menjadi semakin banyak (sesuai dengan prinsip reaksi perengkahan dan dehidrogenasi yang secara keseluruhan bersifat endotermis). Di samping itu pada proses perengkahan katalitik, reaksi terjadi melalui pembentukan intermediet ion karbonium (karbokation) oleh sisi asam zeolit ZSM-5. Proses perengkahan ini terjadi secara lebih selektif sehingga seiring dengan meningkatnya suhu, fraksi produk cenderung mengalami peningkatan. Pada reaksi dengan katalis ZSM-5 ini juga dihasilkan BTX dalam jumlah kecil. Hal ini terjadi melalui mekanisme pembentukan alkena yang dapat mendorong terbentuknya cincin aromatik melalui proses siklisasi dan aromatisasi.



Gambar 4.8. Mekanisme Reaksi Perengkahan Katalitik dengan ZSM-5 (Liu *et al.*, 2004)

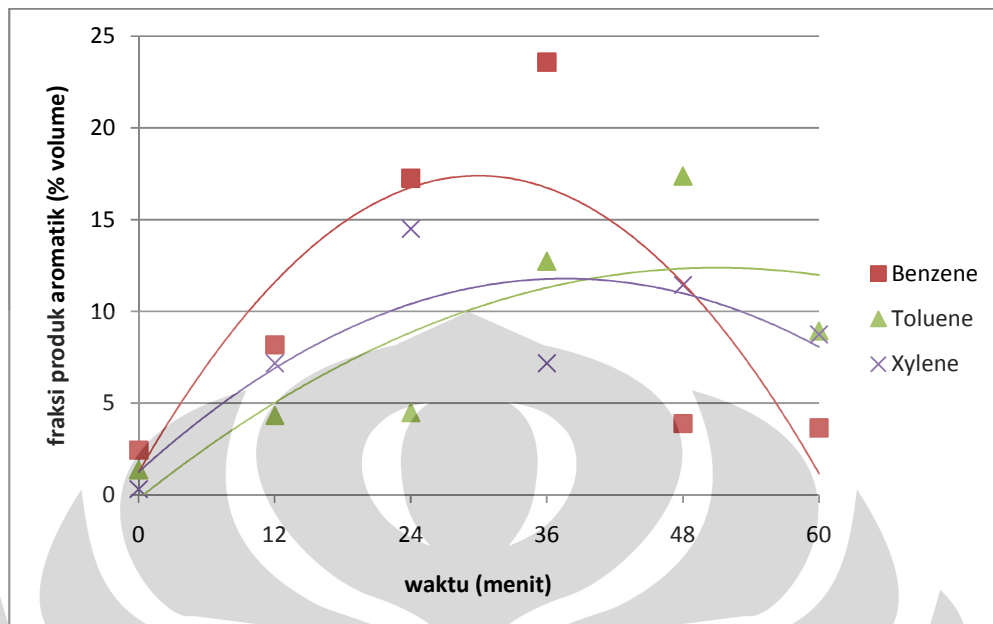
Namun perlu diperhatikan bahwa untuk reaksi dengan katalis, pada suhu 320°C, fraksi produk mengalami penurunan. Hal ini kemungkinan disebabkan pada suhu tersebut, minyak sudah mencapai titik didihnya sehingga banyak reaktan yang sudah menguap dan tidak mengalami kontak dengan katalis. Kemungkinan lainnya adalah terdeaktivasinya katalis akibat coking pada suhu yang lebih tinggi ataupun sintering akibat volatilitas logam Zn yang memang memiliki titik leleh rendah (sehingga menjadi kurang efektif lagi dalam mengkatalisis reaksi).

#### **4.5 Analisis Mekanisme Reaksi Katalitik**

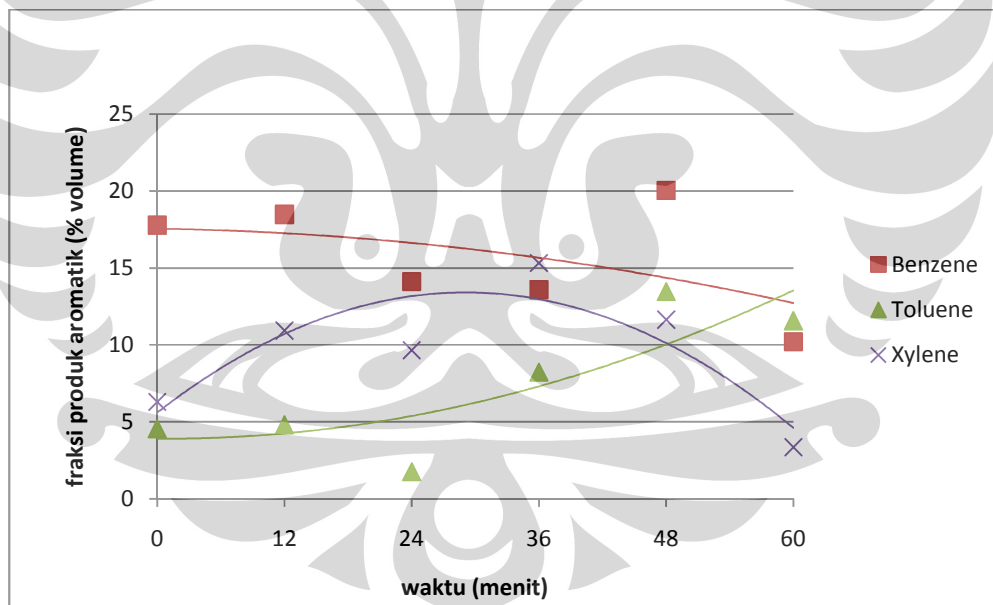
Berdasarkan penjelasan yang telah diutarakan sebelumnya mengenai reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik, dapat disimpulkan bahwa pada reaksi konversi minyak jarak menjadi BTX ini, pertama-tama minyak jarak akan terengkah menjadi molekul hidrokarbon, mengalami protonasi, dan siklisasi sebagai akibat dari fungsi asam ZSM-5 (seperti sudah ditunjukkan sebelumnya dalam Gambar 4.8) lalu mengalami dehidrogenasi (aromatisasi) menjadi hidrokarbon aromatik BTX sebagai akibat dari fungsi logam Zn.

#### **4.6 Analisis Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik BTX**

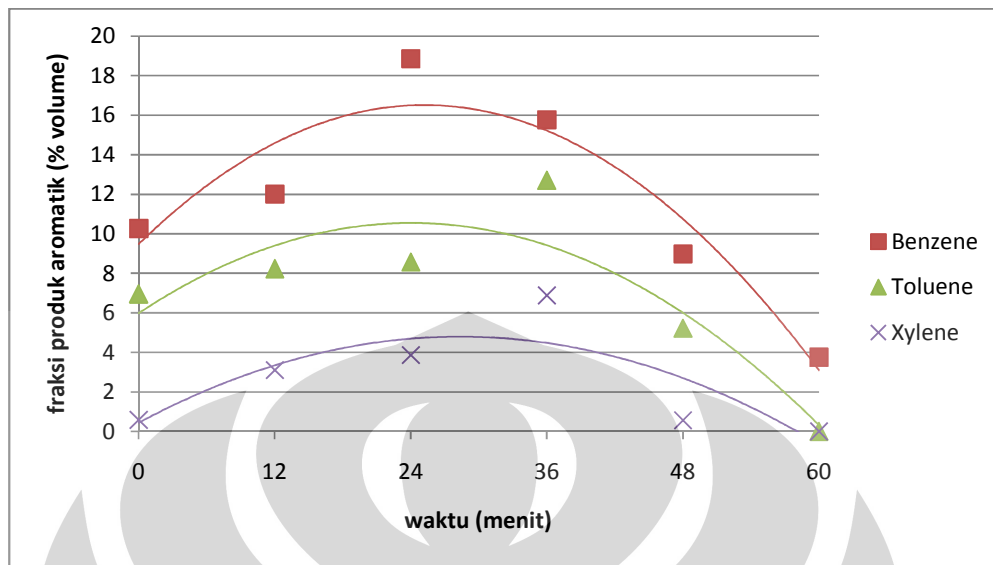
Analisis distribusi produk hidrokarbon aromatik BTX pada reaksi minyak jarak dapat dilakukan dengan melihat kecenderungan fraksi masing-masing produk BTX yang dihasilkan pada berbagai suhu reaksi. Berikut adalah data GC produk BTX yang telah diolah menjadi fraksi produk.



Gambar 4.9. Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik pada T = 300°C



Gambar 4.10. Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik pada T = 310°C



Gambar 4.11. Distribusi Produk Hidrokarbon Aromatik pada T = 320°C

Secara umum dapat terlihat bahwa produk hidrokarbon aromatik utama yang diperoleh adalah benzena dan xilena. Hal ini berkaitan dengan mekanisme reaksi yang terjadi. Untuk analoginya, diambil contoh mekanisme reaksi yang terjadi pada aromatisasi n-heksana menggunakan Zn-ZSM-5 (Bhattacharya dan Sivasanker, 2003).

Tabel 4.2. Reaksi yang Terjadi pada Aromatisasi n-heksana (Bhattacharya dan Sivasanker, 2003)

No.	Reaction	$\Delta G_r$ (Kcal)	Equilibrium conversion (x)		
			1 bar	1 bar (H <sub>2</sub> )	15 bar (H <sub>2</sub> )
1	$n-C_6 \rightarrow n-C_6^- + H_2$	4.83	0.214	0.073	0.005
2	$n-C_6^- \rightarrow C_3^- + C_3^-$	-8.27			
3	$n-C_6 \rightarrow C_3^- + C_3^-$	-7.81	0.996	0.998	0.970
4	$n-C_6 \rightarrow C_2^- + C_4^-$	-7.83			
5	$C_3^- + H_2 \rightarrow C_3^-$	-4.37	0.755	0.906	0.995
6	$C_4^- + H_2 \rightarrow C_4^-$	-5.13	0.804	0.938	~ 1
7	$2C_3^- \rightarrow n-C_6^-$	8.27	0.003	0.002	0.027
8	$C_3^- + C_4^- \rightarrow n-C_7^-$	8.19			
9	$2C_4^- \rightarrow n-C_8^-$	8.11			
10	$n-C_6 \rightarrow Bz + 4H_2$	-20.24			
11	$2n-C_6 \rightarrow Bz + 2C_3^- + 3H_2$	-32.42			
12	$2n-C_6 \rightarrow Tol + C_2^- + C_3^- +$	-37.82			
13	$2n-C_6 \rightarrow Xyl + 2C_2^- + 3H_2$	-40.32			
14	$2Tol \rightarrow Bz + m-Xyl$	2.90			
15	$m-Xyl \rightarrow TMB + Tol$	0.05			

Keterangan: analogi ini diambil karena pada dasarnya reaksi perengkahan minyak jarak akan menghasilkan hidrokarbon C1-C5 (alkana) yang akan mengalami

mekanisme reaksi hampir sama dengan C6 (juga termasuk dalam golongan alkana).

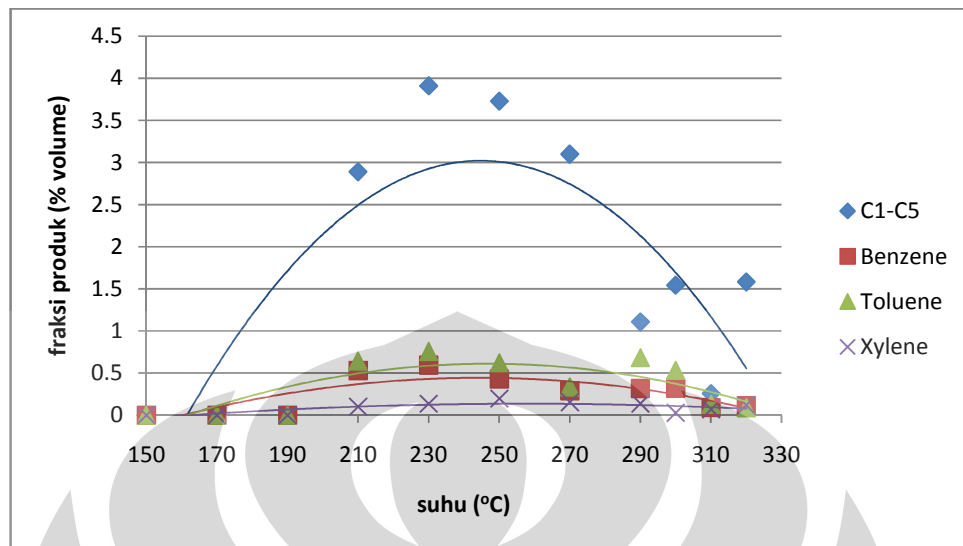
Berdasarkan mekanisme reaksi di atas, terlihat bahwa reaksi pembentukan hidrokarbon aromatik BTX yang ditunjukkan oleh reaksi nomor 10 – 15 memiliki nilai perubahan energi bebas ( $\Delta G_f$ ) yang berbeda-beda. Jika dibandingkan nilai  $\Delta G_f$  reaksi 10 – 13, terlihat bahwa pembentukan hidrokarbon aromatik akan semakin meningkat dengan urutan xilena < toluena < benzena sesuai dengan semakin besarnya nilai  $\Delta G_f$ . Namun pada kondisi suhu reaksi, juga akan terjadi reaksi disproporsionasi seperti ditunjukkan oleh reaksi 14 (toluena menjadi benzena dan xilena) dan reaksi 15 (xilena menjadi trimetilbenzena dan toluena). Karenanya produk yang dihasilkan secara umum akan didominasi oleh benzena dan xilena seperti yang ditunjukkan oleh hasil penelitian konversi minyak jarak menjadi BTX ini. Namun kondisi ini tidak mutlak terjadi di mana dapat juga terjadi penyimpangan hasil reaksi seperti yang terlihat pada suhu reaksi 320°C yaitu benzena dan toluena yang lebih banyak dihasilkan. Hal ini disebabkan reaksi disproporsionasi kurang efektif pada suhu yang terlalu tinggi (Khattaf, 2006).

Produk aromatik yang dihasilkan mengandung toluena dan xilena. Hal ini disebabkan terjadi reaksi alkilasi benzena menjadi toluena dan xilena yang dikatalisis oleh zeolit ZSM-5 (Olah dan Molnar, 2003). Bila hal ini dianalogikan dengan mekanisme reaksi yang disebutkan sebelumnya pada Tabel 4.2, maka reaksi nomor 12 (pembentukan toluena dari n-heksana) dan 13 (pembentukan xilena dari n-heksana) dapat dinyatakan sebagai reaksi alkilasi benzena yang didahului dengan pembentukan benzena dari n-heksana (reaksi 10 dan 11).

#### 4.7 Analisis Produk Reaksi pada *Blank Test* Tanpa Katalis

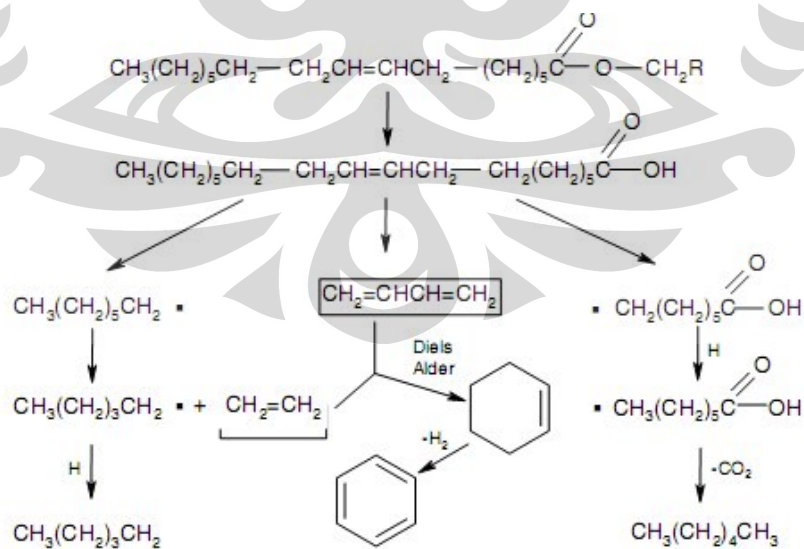
Analisis produk reaksi pada *blank test* tanpa katalis dapat dilakukan dengan melihat fraksi produk yang diperoleh. Berikut adalah hasil pengolahan data GC-nya.





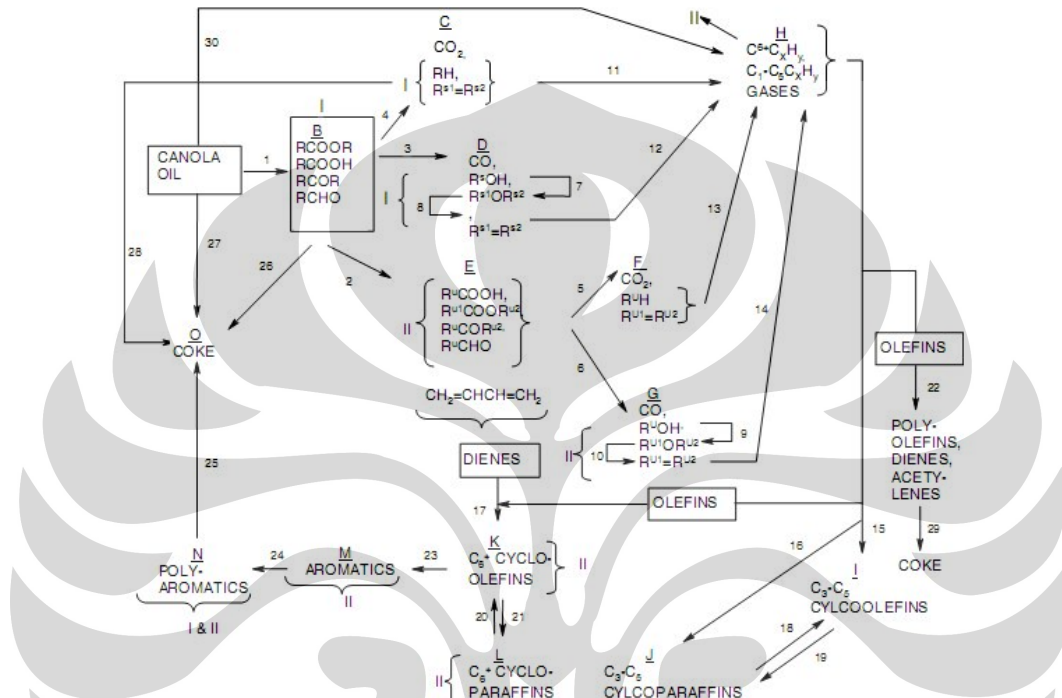
Gambar 4.12. Fraksi produk pada *blank test* tanpa katalis

Dari grafik di atas, terlihat bahwa konversi minyak jarak tanpa katalis mampu menghasilkan produk C1-C5. Hal ini disebabkan terjadi proses perengkahan termal akibat pemanasan pada suhu tinggi. Di sini dihasilkan juga produk BTX dalam jumlah kecil. Hal ini disebabkan oleh mekanisme Diels Alder yang mampu menghasilkan sikloheksena yang selanjutnya terhidrogenasi menjadi hidrokarbon aromatik, seperti diilustrasikan pada mekanisme reaksi perengkahan termal trigliserida berikut.



Gambar 4.13. Mekanisme Reaksi Perengkahan Termal Trigliserida (Schwab *et al.*, 1988)

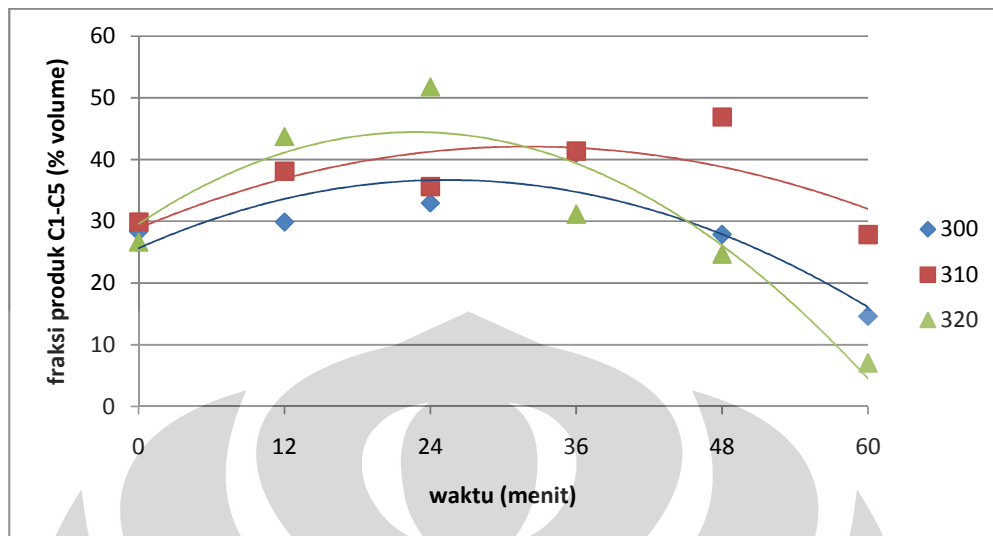
Mekanisme lain dengan hasil yang sama ditunjukkan pada perengkahan termal minyak canola yang mengandung trigliserida jenuh dan tak jenuh (sama halnya seperti minyak jarak) sebagai berikut.



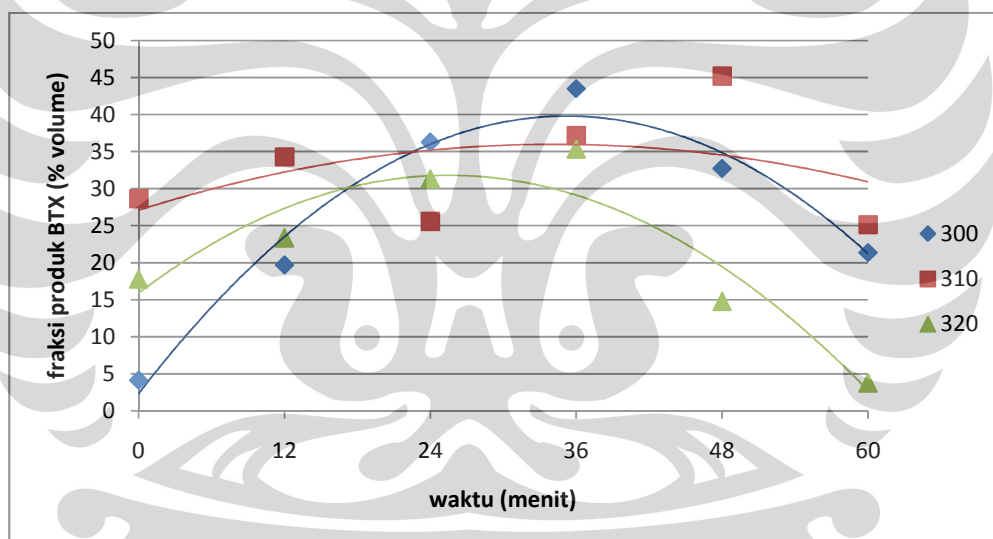
Gambar 4.14. Mekanisme Reaksi Perengkahan Termal Trigliserida Jenuh dan Tak Jenuh (Idem *et al.*, 1996)

#### 4.8 Analisis Pengaruh Waktu Reaksi dan Suhu Terhadap Fraksi Produk

Analisis pengaruh waktu reaksi terhadap fraksi produk dapat dilakukan dengan membandingkan fraksi produk untuk berbagai suhu reaksi. Data GC untuk fraksi produk berdasarkan waktu reaksi pada berbagai suhu diolah sebagai berikut.



Gambar 4.15. Pengaruh Waktu Reaksi dan Suhu Terhadap Fraksi Produk C1-C5



Gambar 4.16. Pengaruh Waktu Reaksi dan Suhu Terhadap Fraksi Produk BTX

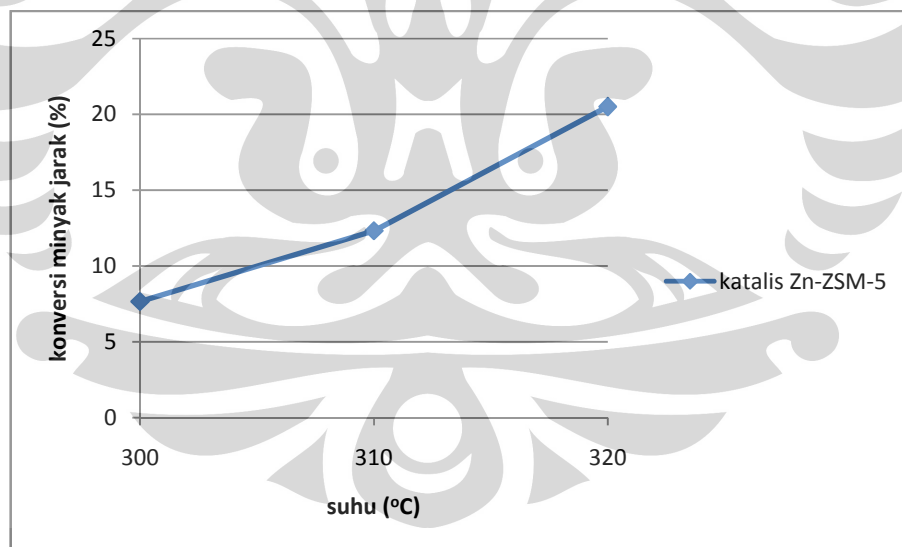
Jika dilihat dari waktu reaksi, fraksi produk yang dihasilkan (C1-C5 dan hidrokarbon aromatik BTX) cenderung mengalami peningkatan sampai waktu tertentu dan kemudian mengalami penurunan. Peningkatan ini terjadi karena pada awal reaksi masih terdapat cukup banyak ikatan rangkap tidak stabil yang mudah terenkah dan terdehidrogenasi. Seiring dengan berjalannya waktu, ikatan rangkap ini semakin berkurang dan digantikan oleh ikatan tunggal yang lebih sulit

terengkah dan terdehidrogenasi, ditambah lagi dengan proses deaktivasi katalis oleh coking. Karenanya fraksi produk kemudian mengalami penurunan.

Lalu bila dilihat dari suhu reaksi, maka penurunan fraksi produk terjadi lebih cepat pada suhu reaksi 320°C. Hal ini disebabkan oleh menguapnya komponen-komponen reaktan (sebagai akibat dari titik didih yang terlampaui) sehingga reaksi menjadi tidak efektif lagi. Selanjutnya, penurunan fraksi produk untuk suhu 310°C lebih lambat terjadi dibandingkan 300°C. Hal ini disebabkan energi yang diberikan untuk reaksi pada suhu 310°C lebih besar sehingga reaksi berjalan dengan lebih baik.

#### 4.9 Analisis Pengaruh Suhu Terhadap Konversi Minyak Jarak

Analisis pengaruh suhu reaksi terhadap konversi minyak jarak dapat dilakukan dengan membandingkan konversi untuk berbagai suhu reaksi. Berikut adalah grafik yang menunjukkan nilai konversi yang diplot terhadap perubahan suhu.



Gambar 4.17. Pengaruh Suhu Terhadap Konversi Minyak Jarak

Berdasarkan grafik pengaruh suhu terhadap konversi di atas, terlihat bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka semakin tinggi juga konversi yang terjadi. Hal ini disebabkan dengan semakin tingginya suhu reaksi maka semakin banyak

energi yang diberikan ke dalam proses reaksi sehingga reaktan yang bereaksi juga akan semakin banyak karena semakin intensnya tumbukan yang terjadi antar-molekul reaktan. Kecenderungan ini juga diperkuat dengan reaksi perengkahan dan dehidrogenasi yang bersifat endotermis. Reaksi endotermis pada dasarnya akan mengalami peningkatan konversi saat suhunya ditingkatkan seperti hasil yang diperoleh dari proses perengkahan minyak kelapa sawit menggunakan H-ZSM-5 sebagai berikut.

**Tabel 4.3. Konversi Perengkahan Minyak Kelapa Sawit Menggunakan H-ZSM-5 (Twaiq, 1999)**

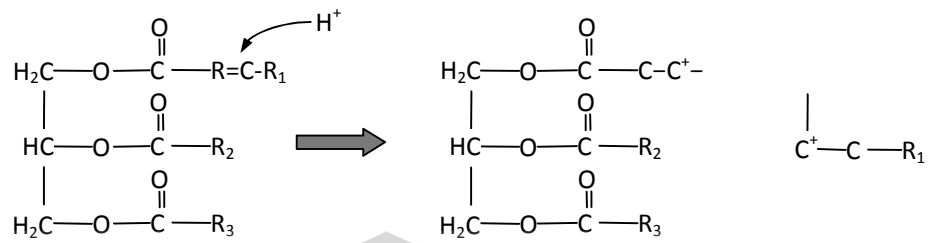
WHSV (jam <sup>-1</sup> )	Konversi (%)		
	T = 350°C	T = 400°C	T = 450°C
2,5	80,3	89,6	91,6
4	77,4	78,7	86,1

#### 4.10 Analisis Perbandingan Densitas Sebelum dan Sesudah Reaksi

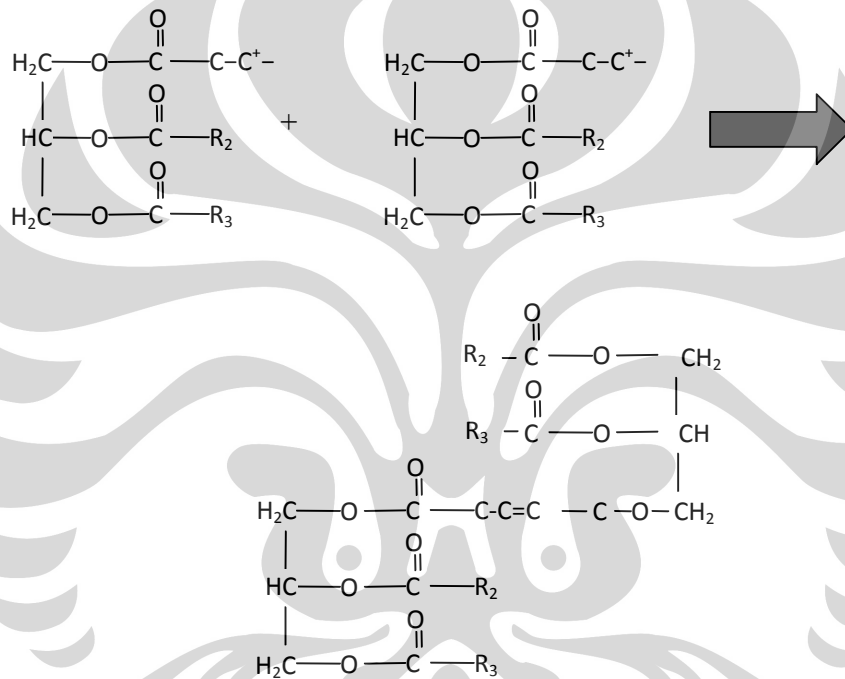
Dari tes pendahuluan yang dilakukan terhadap minyak jarak, diperoleh bahwa densitas minyak sebelum reaksi adalah 0,84 g/cm<sup>3</sup> (pada suhu 50°C). Sementara itu densitas residu minyak setelah reaksi adalah 0,88 g/cm<sup>3</sup> (pada suhu 50°C). Peningkatan densitas ini menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi mempengaruhi komposisi fluida yang digunakan di mana dihasilkan densitas residu yang berada dalam rentang densitas BTX (berkisar antara 0,86 – 0,88 g/cm<sup>3</sup>).

Proses perengkahan pada dasarnya akan memotong rantai hidrokarbon yang terdapat pada trigliserida dan menciptakan radikal bebas yang dapat berikatan dengan radikal bebas lainnya. Ikatan-ikatan radikal bebas tersebut akan saling bertemu dan berikatan sehingga menciptakan struktur hidrokarbon yang lebih panjang dan lebih berat, dan selanjutnya meningkatkan densitas molekul. Salah satu kemungkinan yang terjadi adalah rantai ester trigliserida saling berpolimerisasi menciptakan ester yang lebih kompleks dan lebih rumit.

## Tahap Inisiasi



## Tahap Propagasi

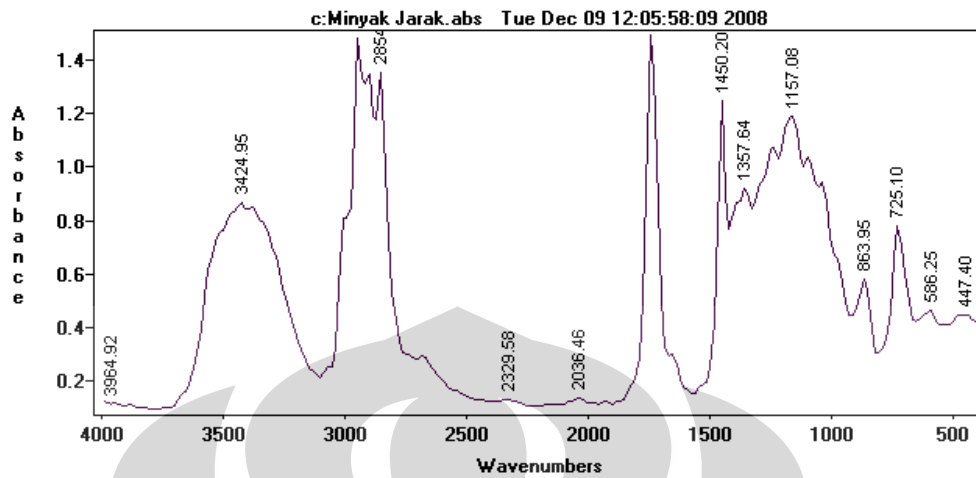


Gambar 4.18. Tahapan Polimerisasi Trigliserida (Diyanto, 2008)

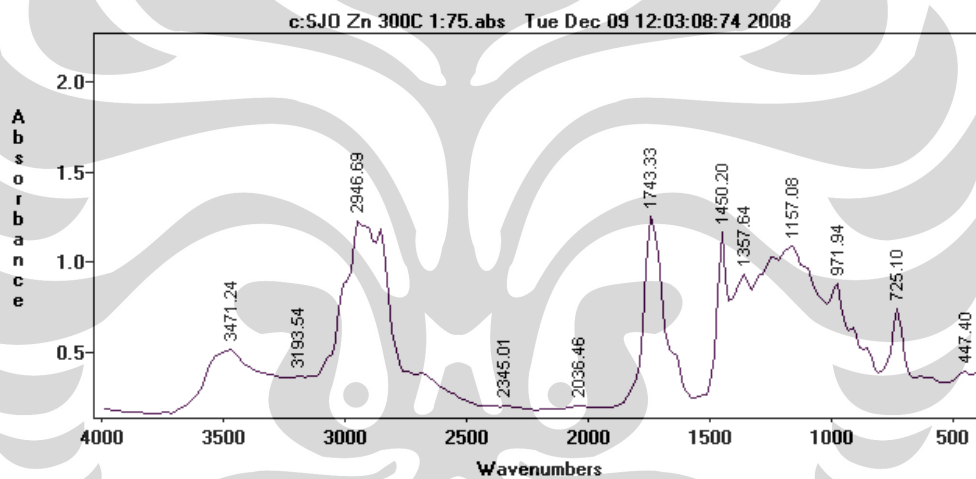
Dapat dilihat bahwa akibat efek polimerisasi yang terjadi seiring dengan waktu, densitas produk cair akan semakin berat dan warnanya akan menjadi semakin hitam dan pekat.

#### 4.11 Analisis Perbandingan Hasil FTIR Sebelum dan Sesudah Reaksi

Dari analisis FTIR yang dilakukan untuk minyak jarak (sebelum reaksi) dan residu minyak jarak (sesudah reaksi), diperoleh hasil sebagai berikut:



Gambar 4.19. Analisis FTIR Minyak Jarak (Sebelum Reaksi)



Gambar 4.20. Analisis FTIR Residu Minyak Jarak (Sesudah Reaksi)

Analisis FTIR dapat menunjukkan jenis ikatan kimia atau gugus fungsi yang terkandung dalam sampel. Berdasarkan hasil FTIR yang diperoleh di atas, dapat dirangkum beberapa jenis ikatan kimia utama pada sampel berdasarkan panjang gelombangnya sebagai berikut.

Tabel 4.4. Rentang Frekuensi Minyak Jarak Sebelum dan Sesudah Reaksi

Jenis ikatan	Rentang frekuensi komponen minyak jarak/sebelum reaksi ( $\text{cm}^{-1}$ )	Rentang frekuensi komponen residu minyak jarak/sesudah reaksi ( $\text{cm}^{-1}$ )
O-H	3424,95	3471,24
C-H cincin aromatik	-	3193,54

C-H alkana ( <i>stretch</i> )	2854,13	2946,69
C-C	2329,58 - 2036,46	2345,01 - 2036,46
C=O	1712,47	1743,33
C-H alkana ( <i>bend</i> )	1450,20 - 1357,64	1450,20 - 1357,64
C-O	1157,08	1157,08
C-H alkana ( <i>bend</i> )	863,95 - 725,10	971,94 - 725,10

Dari hasil di atas, terlihat bahwa residu yang dihasilkan mengandung ikatan C-H cincin aromatik yang tidak terdapat pada minyak jarak. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi yang dilakukan pada minyak jarak menggunakan katalis Zn-ZSM-5, akan mengubah jenis ikatan yang terdapat pada minyak di mana reaksi akan menghasilkan hidrokarbon aromatik yang sebelumnya memang tidak terdapat pada minyak jarak.

Kemudian dapat dianalisis juga nilai absorbansi dari setiap panjang gelombang yang ada. Nilai absorbansi ini menunjukkan banyaknya kandungan ikatan kimia tersebut dalam sampel. Berdasarkan perubahan nilai absorbansi ini, kita dapat menganalisis terjadinya proses perengkahan dan dehidrogenasi dalam reaksi. Dari hasil yang diperoleh, terlihat bahwa setelah reaksi, terjadi penurunan jumlah ikatan O-H, C-H alkana, C-C, C=O, dan C-H alkana sementara jumlah ikatan C-O tidak mengalami perubahan.

Penurunan jumlah ikatan C-H alkana, C-C, C=O, dan C-H alkana diikuti dengan munculnya C-H cincin aromatik, menunjukkan bahwa reaktan terengkah lalu terhidrogenasi menjadi hidrokarbon aromatik. Perengkahan ikatan C=O dapat diidentifikasi melalui CO<sub>2</sub> yang terdeteksi pada hasil analisis GC. Lalu penurunan jumlah ikatan OH menunjukkan bahwa kadar air dalam minyak berkurang setelah dipanaskan hingga suhu reaksi yang tinggi.

Selanjutnya ikatan C-O sama sekali tidak mengalami perubahan absorbansi. Hal ini menunjukkan bahwa tidak ada ikatan C-O yang terengkah yang terjadi karena ikatan C-C lebih mudah direnkah dibandingkan dengan ikatan C-O (Rase, 2000) sehingga inti asam pada katalis lebih selektif dalam memotong ikatan C-C. Hal ini juga dapat disebabkan sisi asam pada katalis kurang kuat untuk memotong ikatan C-O.



#### 4.12 Kondisi Optimum Reaksi

Berdasarkan hasil reaksi perengkahan dan dehidrogenasi minyak jarak dengan katalis Zn-ZSM-5 dalam reaktor *semi-batch* bertekanan atmosferik pada rasio massa katalis/minyak jarak 1:75, diperoleh kondisi optimum sebagai berikut.

**Tabel 4.5. Kondisi Optimum Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Minyak Jarak dengan Katalis Zn-ZSM-5**

Suhu Reaksi	310°C	
Waktu Reaksi	48 menit	
Konversi	12,31 %	
Komponen Produk Gas	Fraksi Produk (% volume)	Yield Produk (% volume)
C1-C5	46,89	5,77
Benzena	20,05	2,47
Toluena	13,48	1,66
Xilena	11,65	1,43
Produk lain	7,93	0,98

Kondisi optimum reaksi tersebut dipilih karena menghasilkan fraksi produk BTX tertinggi. Di samping itu, produk lain yang dihasilkan juga bernilai minimum pada kondisi tersebut.

## BAB 5

### KESIMPULAN

1. Hidrokarbon aromatik BTX dan fraksi C1-C5 dapat disintesis dari minyak jarak melalui reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik yang dilangsungkan secara *semi-batch* pada fasa cair dan tekanan atmosferik, menggunakan katalis Zn-ZSM-5.
2. C1-C5 merupakan produk reaksi perengkahan sementara BTX merupakan produk reaksi dehidrogenasi sikloalkena menjadi benzena yang diikuti dengan alkilasi benzena menjadi toluena dan xilena.
3. Terjadinya proses dehidrogenasi (aromatisasi) ditunjukkan dengan munculnya absorbansi ikatan C-H cincin aromatik pada analisis FTIR yang diikuti dengan penurunan absorbansi ikatan C-H alkana, C-C, C=O, dan C-H alkana.
4. Hasil optimum untuk reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik ini diperoleh pada reaksi dengan suhu 310°C dengan fraksi BTX sebesar 45,18% volume pada waktu 48 menit.
5. Peningkatan suhu sampai 310°C akan meningkatkan fraksi produk BTX, namun terjadi penurunan fraksi produk BTX pada 320°C yang disebabkan oleh penguapan komponen reaktan dan diektivasi katalis.
6. Densitas residu hasil reaksi perengkahan dan dehidrogenasi katalitik minyak jarak akan meningkat jika dibandingkan densitas minyak jarak mula-mula karena pengaruh polimerisasi/*coupling*.
7. Keberadaan logam Zn dalam ZSM-5 mampu meningkatkan kemampuan katalis dalam melakukan reaksi dehidrogenasi (aromatisasi) namun Zn juga menurunkan aktivitas katalis dalam melakukan reaksi perengkahan.

**DAFTAR PUSTAKA**


- Asaftei, I.V., Nicolae B., Lucian M.B. & Gheoghe I. (2009). Aromatization of Industrial Feedstock Mainly with Butanes and Butenes over HZSM-5 and Zn/HZSM-5 Catalysts. *Acta Chemica IASI*, 17, 5 – 34.
- Bhattacharya, D. & S. Sivasanker. (1996). Aromatization of n-hexane over H-ZSM-5: Influence of Promoters and Added Gases. *Applied Catalysis A: General*, 141, 105 – 115.
- Chemical Division Manufacturing Industries Bureau. (2004). *Forecast of Global Supply And Demand Trends for Petrochemical Products*.
- Diyanto, T. (2008). *Pengolahan Minyak Jarak Menjadi Fraksi Hidrokarbon C<sub>3</sub> dan C<sub>4</sub> Melalui Reaksi Perengkahan Katalitik dengan Katalis Zeolit*. Skripsi. Depok: Departemen Teknik Kimia FTUI.
- Firdaus, I.U. (2007). *Analisis Investasi Jarak (Kaliki)*. 3 November 2009. [http://wonogiri/public\\_html/nguntoronadi/mod/poll/poll.php](http://wonogiri/public_html/nguntoronadi/mod/poll/poll.php)
- Gilson, P. & M. Guisnet. (2003). *Zeolites for Cleaner Technologies*. USA: Imperial College Press.
- Idem, R.O., S.P.R. Katikaneni & N.N. Bakhshi. (1997). Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals: Roles of Catalysts Acidity, Basicity and Shape Selective on Product Distribution. *Fuel Processing Technology*, 51: 101125.
- Katikaneni, S.P.R., J.D. Adjaye & N.N. Bakhshi. (1996). Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals over Various Cracking Catalyst. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 73, 484 – 497.
- Khataf, S. & K.A. Mahgoub. (2004). *The Catalytic Cracking of Hydrocarbons in Riser Simulator*. Skripsi. Saudi Arabia: Department of Chemical Engineering.
- Liu, C., Youquan D., Yuanqing P., Yusheng G., Botao Q. & Xionghou G. (2004). Effect of ZSM-5 on The Aromatization Performance in Cracking Catalyst. *Journal of Molecular Catalysis*, 19, 273 – 277.

- Maher, K.D. & D.C. Bressler. (2007). Pyrolysis of Triglyceride Materials for The Production of Renewable Fuels and Chemicals. *Bioresource Technology*, 89, 2351 – 2368.
- Mahmud, H.N.M.E., Nor A.S.A. & Ahmad R.S. (2004). Catalytic Decomposition of Palm Oil to Liquid Fuels And Chemicals. *Session C2-6*.
- Mao, L.V., T.S. Lee, M. Fairbairn, A. Muntasar, S. Xiao & G. Denes. (1999). ZSM-5 Zeolite with Enhanced Acidic Properties. *Applied Catalysis A: General*, 185, 41 – 52.
- Marcilly, C. (2003). Present Status And Future Trends in Catalysis for Refining And Petrochemicals. *Journal of Catalysis*, 216, 47 – 62.
- Mravec, D., Hudec J. & I. Janotka. (2003). Some Possibilities of Catalytic and Noncatalytic Utilization of Zeolites. *Chem. Pap.*, 59, 62 – 69.
- Nasikin, M, Bambang H., Muhammad A.H. & Anondho W. (2009). Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over Nimo/zeolite Catalyst. *World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment)*: 74 – 79.
- Olah, G.A. & Arpad M. (2003). *Hydrocarbon Chemistry Second Edition*. USA: John Wiley & Sons, Inc.
- Prasad, Y.S., N.N. Bakhshi, J.F. Mathews & R.L. Eager. (1986.). Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 64, 278 – 284.
- Schwab, A.W., G.J. Dykstra, E. Selke, S.C. Sorenson & E.H. Pryde, (1988). Diesel Fuel from Thermal-Decomposition of Soybean Oil. *JAACS*, 65, 1781 – 1786.
- Sharif, H.S.Z. (1999). *Synthesis, Characterization, and Catalytic Testing of Modified HZSM-5 Catalyst for Single Step Conversion of Methane to Gasoline*. Tesis. Universiti Teknologi Malaysia.
- Siregar, T.B.. (2005). *Catalytic Cracking of Palm Oil to Gasoline Using Zeolite Catalysts*. Disertasi. Malaysia: Chemical And Natural Resources Engineering.
- Skoog, D.A. (1999). *Analytical Chemistry: An Introduction, Seventh Edition*. USA: Thomson Learning.

- Smart, L. & Moore. (1992). *Solid State Chemistry: An Introduction*. London: Chapman and Hall.
- Triantafyllidis, K.S. & Angelos A.L. (2007). *Clean Fuels from the Catalytic Cracking of Fischer-Tropsch Waxes*. Seminar yang dipresentasikan pada 18 Mei 2007.
- Twaiq, F.A. (1999). Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38, 3230 – 3237.
- Viswanadham, N., Muralidhar G. & Prasada R.T.S.R. (2004). Cracking And Aromatization Properties of Some Metal Modified ZSM-5 Catalysts for Light Alkane Conversions. *Journal of Molecular Catalysis*, 223, 269 – 274.
- Web Bahan Ajar Kuliah Kimia. (n.d.). *Cracking*. 3 Maret 2009. [http://kimia.upi.edu/utama/bahanajar/kuliah\\_web/2008/Riski%20Septiadeva%20na%200606249 IE6.0/halaman\\_12.html](http://kimia.upi.edu/utama/bahanajar/kuliah_web/2008/Riski%20Septiadeva%20na%200606249%20IE6.0/halaman_12.html)
- Web Chemical Analysis Method. (n.d.). *Gas Chromatography*. 3 Maret 2009. [http://www.stacsinc.com/gc\\_methods.htm](http://www.stacsinc.com/gc_methods.htm)
- Web Chemical Experiment. (n.d.). *AAS Experiment*. 3 Maret 2009. <http://www.chemistry.adelaide.edu.au/external/soc-rel/content/expts/aasexpt.htm>
- Web FTIR Analysis Method. (n.d.). *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry*. 3 Maret 2009. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
- Wikipedia, the free encyclopedia. (n.d.). *Benzene*. 3 Maret 2009. <http://en.wikipedia.org/benzene>
- Wikipedia, the free encyclopedia. (n.d.). *Castor Oil*. 3 November 2009. [http://en.wikipedia.org/castor\\_oil](http://en.wikipedia.org/castor_oil)
- Wikipedia, the free encyclopedia. (n.d.). *Toluene*. 3 Maret 2009. <http://en.wikipedia.org/toluene>
- Wikipedia, the free encyclopedia. (n.d.). *Zinc*. 5 Juni 2009. <http://en.wikipedia.org/zinc>
- Wikipedia, the free encyclopedia. (n.d.). *Xylene*. 3 Maret 2009. <http://en.wikipedia.org/xylene>

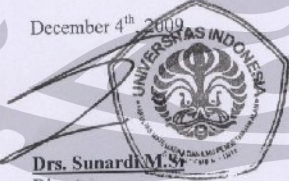
## LAMPIRAN

## Hasil Karakterisasi AAS

  
**Lab. Afiliasi**

<b>LABORATORY TEST RESULTS</b>					
Job. Number : 349 / XI / 009			Date : 04 - 12 - 2009		
Customer : Ayu. D			Attention :		
Date Received : 25- 11 - 2009			Sample Matrix : Solid		
No	Sample Code	Parameter	Result	Unit	Method
1.	Ni - ZSM - 5 Ayu	Nickel (Ni)	<b>9.88</b>	%	<b>AAS</b>
2.	Zn - ZSM - 5 Nerissa	Zinc (Zn)	<b>7.17</b>	%	

December 4<sup>th</sup> 2009

  
**Drs. Sunardi M.Sc**  
Director

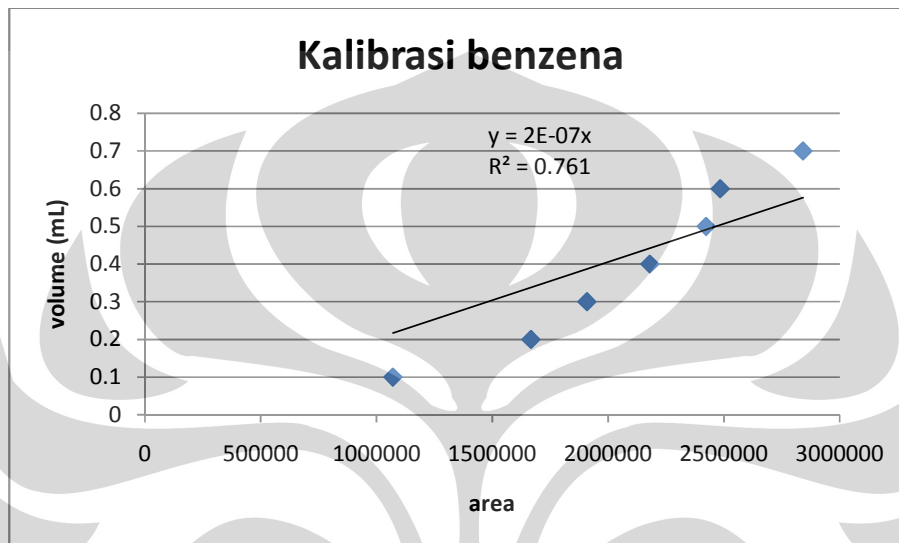
**UI Affiliation Laboratory**  
Department of Chemistry, Faculty of Mathematic and Science,  
University of Indonesia, Depok 16424  
Phone 021-7872720, Fax 021-7872720.

**Data Kalibrasi GC**

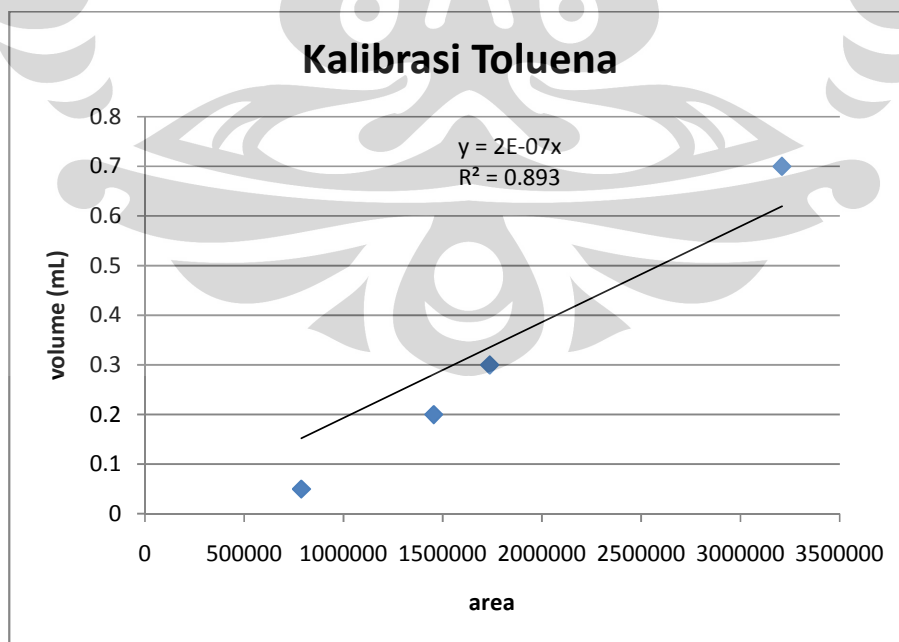
Suhu kolom = 100°C; suhu injektor = 130°C; atenuasi = 7

**Benzena**

Waktu retensi = 1,15 – 1,3

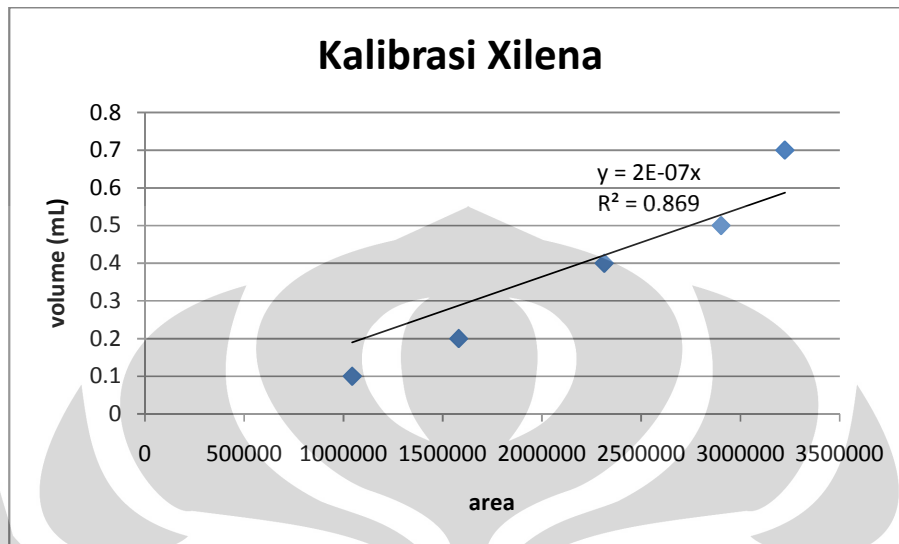
**Toluena**

Waktu retensi = 1,7 – 1,8



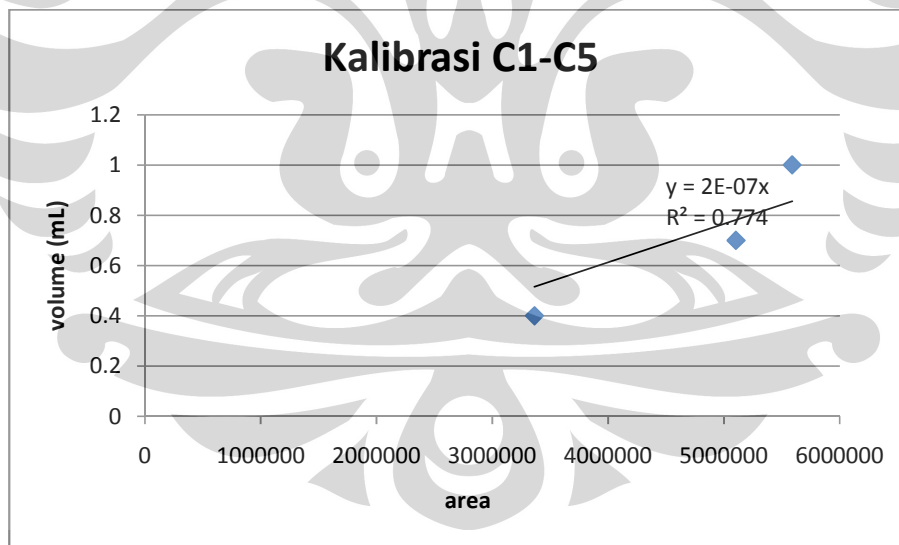
### Xilena

Waktu retensi = 2,6 – 2,85



### C1-C5

Waktu retensi = 0,45 – 0,6





## Analisis GC Produk Gas

### Tahap Blank Test

#### 1. Tanpa Katalis

Massa reaktan = 45,32 gr

Massa residu = 39,5 gr

Massa produk gas = 5,82 gr

Konversi = 12,84%

fraksi komponen (%)	Suhu (°C)										
	150	170	190	210	230	250	270	290	300	310	320
C1-C5	0	0	0	2.88608	3.90974	3.72646	3.09768	1.10632	1.54116	0.25656	1.58178
Benzena	0	0	0	0.52922	0.59376	0.42844	0.29026	0.31474	0.31688	0.08962	0.11162
Toluena	0	0	0	0.64072	0.75606	0.62176	0.334	0.6822	0.53046	0.1278	0.08646
Xilena	0	0	0	0.09858	0.1358	0.1957	0.15462	0.13684	0.02854	0.069	0.1189
total aromatic	0	0	0	1.26852	1.48562	1.2459	0.77888	1.13378	0.87588	0.28642	0.31698

#### 2. Katalis ZSM-5

Massa reaktan = 45,32 gr

Massa residu = 33,15 gr

Massa produk gas = 12,17 gr

Konversi = 26,85%

fraksi komponen (%)	Suhu (°C)										
	150	170	190	210	230	250	270	290	300	310	320
C1-C5	0	0	5.36262	8.48414	19.10928	30.99558	29.84932	38.39894	22.03178	28.7995	33.49602
Benzena	0	0	0.18492	0.34782	0.39292	1.16986	1.0943	1.5275	1.17042	1.42598	1.38744
Toluena	0	0	0.23662	0.37806	0.52526	1.36124	1.4149	1.6822	1.84748	3.16214	1.25626
Xilena	0	0	0.11418	0.16504	0.36698	0.3714	0.58808	1.3615	0	0.1415	0
total aromatic	0	0	0.53572	0.89092	1.28516	2.9025	3.09728	4.5712	3.0179	4.72962	2.6437

### Tahap Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Katalitik

Rasio massa katalis/minyak jarak = 1:75

#### 1. Peningkatan Suhu

Massa reaktan = 45,32 gr

fraksi komponen (%)	Suhu (°C)										
	150	170	190	210	230	250	270	290	300	310	320
C1-C5	0.44962	0.6304	1.36388	5.92338	8.1361	15.99344	19.16852	24.42884	28.37502	29.88046	26.6106
Benzena	0.25004	0.93136	1.22008	0.701	0.82762	0.7734	1.19966	1.99404	2.44782	17.78926	10.2633
Toluena	0.24974	0.87868	0.90636	0.69568	0.94044	0.95684	1.3569	1.99404	1.37072	4.55428	6.94596
Xilena	0.03514	0.16966	0.15482	0.13446	0.31516	0.59086	0.26064	0.62802	0.32048	6.30276	0.58334
total aromatik	0.53492	1.9797	2.28126	1.53114	2.08322	2.3211	2.8172	4.6161	4.13902	28.6463	17.7926

## 2. Reaksi pada suhu 300°C

Massa reaktan = 45,32 gr

Massa residu = 41,85 gr

Massa produk gas = 3,47 gr

Konversi = 7,66%

fraksi komponen (%)	Waktu reaksi (menit)					
	0	12	24	36	48	60
C1-C5	28.37502	29.8601	32.9307	41.00372	27.8567	14.60006
Benzena	2.44782	8.18802	17.25328	23.57974	3.8968	3.6568
Toluena	1.37072	4.33626	4.49028	12.73626	17.3819	8.94172
Xilena	0.32048	7.17524	14.50142	7.17524	11.44406	8.75318
total aromatik	4.13902	19.69952	36.24498	43.49124	32.72276	21.3517

## 3. Reaksi pada suhu 310°C

Massa reaktan = 45,32 gr

Massa residu = 39,74 gr

Massa produk gas = 5,58 gr

Konversi = 12,31%

fraksi komponen (%)	Waktu reaksi (menit)					
	0	12	24	36	48	60
C1-C5	29.88046	38.10388	35.61324	41.35936	46.88994	27.8566
Benzena	17.78926	18.49456	14.1192	13.59216	20.04752	10.20872
Toluena	4.55428	4.8204	1.77216	8.23992	13.48068	11.57222
Xilena	6.30276	10.9461	9.672	15.3295	11.64858	3.36194
total aromatik	28.6463	34.26106	25.56336	37.16158	45.17678	25.14288

## 4. Reaksi pada suhu 320°C

Massa reaktan = 45,32 gr

Massa residu = 36,03 gr

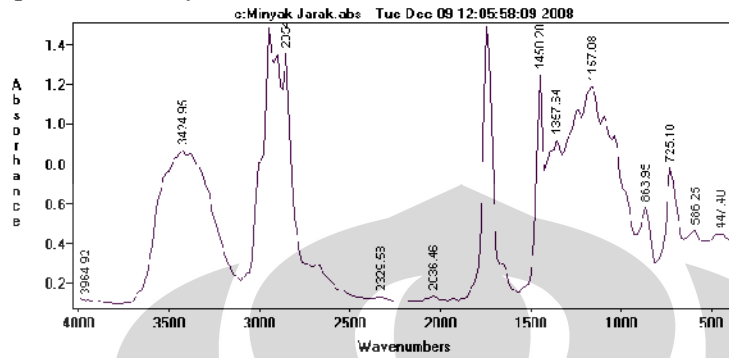
Massa produk gas = 9,29 gr

Konversi = 20,5%

fraksi komponen (%)	Waktu reaksi (menit)					
	0	12	24	36	48	60
C1-C5	26.6106	43.71634	51.76204	31.1431	24.68738	7.04644
Benzena	10.2633	12.00444	18.84998	15.76564	8.9797	3.74998
Toluena	6.94596	8.22516	8.5651	12.6968	5.22414	0
Xilena	0.58334	3.0991	3.86784	6.87924	0.56258	0
total aromatik	17.7926	23.3287	31.28292	35.34168	14.76642	3.74998

## Analisis FTIR Minyak Jarak dan Residu Cair

### Spektra IR Minyak Jarak



### Spektra IR Residu Cair

