



UNIVERSITAS INDONESIA

**PRODUKSI BENZENA, TOLUENA, DAN XYLENA DARI
MINYAK JARAK MELALUI PROSES PERENKAHAN
MENGUNAKAN KATALIS Cu/ZSM-5**

SKRIPSI

Falah Fakhriyah

0606076343

Fakultas Teknik Universitas Indonesia

Program Studi Teknik Kimia

Depok, Juli 2010



UNIVERSITAS INDONESIA

**PRODUKSI BENZENA, TOLUENA, DAN XYLENA DARI
MINYAK JARAK MELALUI PROSES PERENKAHAN
MENGUNAKAN KATALIS Cu/ZSM-5**

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

Falah Fakhriyah

0606076343

Fakultas Teknik Universitas Indonesia

Program Studi Teknik Kimia


Depok, Juli 2010

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Falah Fakhriyah

NPM : 0606076343

Tanda Tangan : 

Tanggal : 8 Juli 2010

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Falah Fakhriyah
NPM : 0606076343
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Produksi Benzena, Toluena, dan Xylena dari Minyak
Jarak Melalui Proses Perengkahan Menggunakan Katalis
Cu/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. M. Nasikin, M.Eng (.....)

Penguji : Ir. Setiadi, M.Eng (.....)

Penguji : Ir. Bambang Heru Susanto, M.T. (.....)

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 8 Juli 2010

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan penulisan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, sangat sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Mohammad Nasikin, M.Eng, selaku dosen pembimbing yang telah bersedia menyediakan waktu untuk memberikan pengarahan, diskusi, bimbingan, dan semangat, sehingga saya dapat menyelesaikan penelitian dan skripsi dengan baik.
2. Orangtua dan keluarga saya yang telah memberikan dukungan moral dan material. Terima kasih khusus kepada Faiz yang kehadirannya di keluarga besar Teknik Kimia semakin memotivasi saya untuk menjadi teladan yang baik.
3. Teman-teman kelompok skripsi: Ayu Dahliyanti, Nerissa Arviana, dan Kak Sugiarti, yang senantiasa memberikan saran dan tutorial untuk kemajuan penelitian yang lebih baik.
4. Sahabat-sahabat saya: Fira, Tachil, Hadi, Anin, teman-teman yang selalu menemani dan mendukung dalam menjalani penelitian dan proses penulisan skripsi.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini memberikan kontribusi dalam pengembangan ilmu serta peningkatan daya saing bangsa Indonesia.

Depok, 8 Juli 2010



Falah Fakhriyah

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

Sebagai civitas akademika Universitas Indonesia, saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Falah Fakhriyah
NPM : 0606076343
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 Xylena dari Minyak Jarak Melalui Proses
Perengkahan Menggunakan Katalis Cu/ZSM-5**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan **Hak Bebas Royalti Noneksklusif** ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmediakan/formatkan, 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 : 8 Juli 2010

Yang menyatakan,



(Falah Fakhriyah)

ABSTRAK

Nama : Falah Fakhriyah
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Produksi Benzena, Toluena, dan Xylena dari Minyak Jarak
Melalui Proses Perengkahan Menggunakan Katalis Cu/ZSM-5

Konversi minyak jarak menjadi benzena, toluena, xylena (BTX) dilakukan pada reaktor *batch* atmosferik pada fasa cair dengan menggunakan Cu/ZSM-5. Cu/ZSM-5 digunakan untuk mengoptimalkan sifat bifungsi katalis dalam jalur reaksi perengkahan-aromatisasi. Karakterisasi 3 macam katalis Cu/ZSM-5 dengan EDX memberikan hasil *loading* sebesar 21,6%, 33,6%, dan 36,5%. Reaksi utama dilakukan dengan katalis ber*loading* 36,6% pada rasio massa katalis/umpan 1:75, 1:100, 1:125, dan suhu reaksi 310°C, 300°C, 290°C. Produk gas dianalisis dengan GC-FID. Hasil analisis menunjukkan kandungan fraksi ringan C₅ dan BTX dengan selektivitas BTX maksimum 14,43%, diperoleh pada rasio massa katalis/umpan 1:75 dan suhu reaksi 310°C. Uji pengaruh *loading* tembaga menunjukkan selektivitas maksimum BTX sebesar 7,65% diperoleh pada *loading* 33,5%.

Kata kunci: Cu/ZSM-5, BTX, aromatik, minyak jarak, perengkahan, aromatisasi

ABSTRACT

Name : Falah Fakhriyah
Study Program : Teknik Kimia
Title : Benzene, Toluene, and Xylene Production from Castor Oil
Through Cracking Mechanism by Using Cu/ZSM-5
Catalyst

Conversion of castor oil to BTX was conducted on batch-atmospheric reactor in liquid phase by using Cu/ZSM-5. Cu/ZSM-5 was used to optimize bifunctionality of catalyst in cracking and aromatization reaction pathway. The synthesized catalysts were characterized using EDX, obtaining 21,6%, 33,6% and 36,5% copper loading. The main reactions were conducted using 36,5%-loading catalyst, with catalyst/feed mass ratio varying from 1:75 to 1:125 and reaction temperature varying from 310°C to 290°C. The products were analyzed by GC-FID, showed maximum selectivity of 14,43% volume at 310°C and 1:75 catalyst/feed ratio. The effect of metal content was also examined, resulted in maximum selectivity of 7,65% volume on 33,5% copper-loading catalyst.

Keywords: Cu/ZSM-5, BTX, aromatics, Oleum ricini, cracking, aromatization

DAFTAR ISI

Halaman Sampul	i
Halaman Judul	ii
Halaman Pernyataan Orisinalitas	iii
Halaman Pengesahan	iv
Kata Pengantar	v
Halaman Pernyataan Persetujuan Publikasi Tugas Akhir	vi
Abstrak	vii
Daftar Isi	ix
Daftar Gambar	xi
Daftar Tabel	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Tempat dan Waktu Penelitian	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	5
2.1 Bahan Baku	5
2.2 Proses Perengkahan Katalitik	7
2.3 Proses Aromatisasi	10
2.4 Katalis	11
2.4.1 Katalis ZSM-5	11
2.4.2 Tembaga	13
2.5 Metode Preparasi Katalis	14
2.6 Metode Karakterisasi Katalis	16
2.7 Metode Analisis Produk	17
2.7.1 <i>Gas Chromatography</i>	17
2.7.2 <i>Fourier Transform Infrared (FTIR)</i>	19
2.8 Produk Perengkahan	20
2.8.1 Benzena	20

2.8.2 Toluena	21
2.8.3 Xylena	22
BAB 3 RANCANGAN PENELITIAN	24
3.1 Variabel Bebas dan Variabel Terikat	24
3.2 Alat dan Bahan	25
3.3 Prosedur Penelitian	26
3.3.1 Preparasi Katalis Cu/ZSM-5	26
3.3.2 Karakterisasi Katalis	27
3.3.3 Percobaan Pendahuluan	28
3.3.4 Reaksi Perengkahan Katalitik dan Aromatisasi	29
3.3.5 Analisis Produk Gas dengan GC	30
3.3.6 Analisis Produk Cair dengan FTIR	31
3.3.7 Pengukuran Densitas	31
BAB 4 HASIL PERCOBAAN DAN PEMBAHASAN	33
4.1 Analisis Penelitian	33
4.1.1 Preparasi Katalis dan Karakterisasi Katalis	33
4.1.2 Percobaan Pendahuluan	33
4.1.3 Reaksi Perengkahan dan Aromatisasi	34
4.2 Selektivitas Katalis pada Reaksi Perengkahan	35
4.3 Selektivitas Katalis pada Reaksi Aromatisasi	40
4.4 Pengaruh Jumlah <i>Loading</i> Logam terhadap Produk	45
4.5 Hasil Analisis Residu dengan FTIR	45
4.6 Pengaruh Kondisi Operasi pada Konversi Reaksi	49
4.7 Pengaruh Kandungan Logam pada Konversi Reaksi	50
4.7 Hasil Analisa Uji Densitas	52
4.8 Kondisi Operasi Optimum	54
BAB 5 KESIMPULAN	55
DAFTAR PUSTAKA	56
LAMPIRAN	60

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Molekul Trigliserida	5
Gambar 2.2 Proses Perengkahan Katalitik	7
Gambar 2.3 Jalur Reaksi Perengkahan Minyak <i>Canola</i>	9
Gambar 2.4 Jalur Reaksi Perengkahan Minyak Kelapa Sawit	10
Gambar 2.5 Perubahan Asam Bronsted-Lewis pada ZSM-5	12
Gambar 2.6 Atom Alumunium pada Katalis ZSM-5	12
Gambar 2.7 Struktur 3 Dimensi dari ZSM-5	13
Gambar 2.8 Bifungsionalitas Katalis Logam-Zeolite	14
Gambar 2.9 Tahapan Impregnasi Komponen Aktif Katalis	15
Gambar 2.10 Prinsip Kerja Instrumen EDX	16
Gambar 2.11 Konfigurasi Instrumen GC	17
Gambar 2.12 Layout Sederhana Instrumen Spektrometer	19
Gambar 2.13 Struktur Senyawa Benzena	20
Gambar 2.14 Struktur Senyawa Toluena	22
Gambar 2.15 Struktur Senyawa Xylene dan Isomernya	23
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	24
Gambar 3.2 Langkah Kerja Metode Impregnasi	27
Gambar 3.3 Rancangan Peralatan dan Pengambilan Data	30
Gambar 4.1 Perbandingan Selektivitas Proses Perengkahan Termal dan Katalitik	35
Gambar 4.2 Perbandingan Selektivitas ZSM-5 dan Cu/ZSM-5 dalam Proses Perengkahan pada Suhu 310°C	36
Gambar 4.3 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi Produk C ₅ dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:75	38
Gambar 4.4 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi Produk C ₅ dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:100	39
Gambar 4.5 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi Produk C ₅ dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:125	39
Gambar 4.6 Perbandingan Selektivitas ZSM-5 dan Cu/ZSM-5 dalam	

Proses Aromatisasi pada Suhu 310°C	40
Gambar 4.7 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi BTX dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:75	42
Gambar 4.8 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi BTX dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:100	42
Gambar 4.9 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi BTX dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:125	43
Gambar 4.10 Selektivitas BTX dan C ₅ pada Rasio Massa Katalis/Feed 1:75 dan Suhu Reaksi 310°C	44
Gambar 4.11 Pengaruh <i>Loading</i> Cu terhadap Selektivitas BTX	45
Gambar 4.12 Spektra FTIR Minyak Jarak Murni	46
Gambar 4.13 Spektra FTIR Produk Cair pada Suhu Reaksi 300°C dan Rasio Massa Katalis/Feed 1:75	47
Gambar 4.14 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Konversi	50
Gambar 4.15 Pengaruh Kandungan Logam Tembaga terhadap Konversi	51

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Kandungan Asam Lemak pada Minyak Kelapa Sawit dan Jarak	6
Tabel 2.2 Jalur Reaksi Aromatisasi <i>n</i> -Heksana	11
Tabel 2.3 Sifat-Sifat Fisika Benzena	21
Tabel 2.4 Sifat-Sifat Fisika Toluena	22
Tabel 2.5 Sifat-Sifat Fisika Xylena	23
Tabel 4.1 Gugus Fungsi dan Absorbansi Minyak Jarak serta Produk Reaksi	48
Tabel 4.2 Bilangan Gelombang FTIR untuk Gugus Fungsi Benzena Tersubstitusi	49
Tabel 4.3 Luas Permukaan Katalis ZSM-5 dan Logam/ZSM-5	52
Tabel 4.4 Sifat Fisika-Kimia HZSM-5 dan Cu-ZSM-5	52
Tabel 4.5 Densitas Minyak Jarak Murni dan Produk Cair	53
Tabel 4.6 Kondisi Operasi Optimum Reaksi	54

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak terpisahkan dari hidup manusia. Selain digunakan sebagai bahan bakar, minyak bumi merupakan sumber utama senyawa benzena, toluena, dan xylene (BTX) yang digunakan secara luas sebagai bahan baku petrokimia. Pada tahun 2002, tercatat permintaan dunia terhadap benzena mencapai 33,6 juta ton dengan pertumbuhan rata-rata sebesar 6,7% per tahun, toluena mencapai 15 juta ton dengan pertumbuhan rata-rata sebesar 2,1% per tahun, dan xylene mencapai 23,3 juta ton dengan pertumbuhan rata-rata sebesar 3,4% per tahun (Manufacturing Industries Bureau).

Bertolak belakang dengan meningkatnya kebutuhan manusia, minyak bumi diperkirakan mulai mengalami penurunan produksi pada tahun 2010. Cadangan minyak bumi di dunia yang telah berstatus *proven* per 1 Januari 2009 diperkirakan hanya tinggal 1,342 trilyun barrel (Oil & Gas Journal, 2009). Indonesia sendiri telah melewati masa puncak produksi pada tahun 1993 sebesar 1,5 juta barrel per hari, dan kini produksi minyak bumi hanya mencapai 900 ribu barrel per hari (U.S Embassy Jakarta, 2009). Oleh sebab itu, dirasakan sangat penting untuk mengganti kebutuhan minyak bumi yang tidak dapat diperbaharui dengan suatu sumber bahan baku petrokimia yang dapat diperbaharui.

Salah satu bahan yang memenuhi spesifikasi ini adalah minyak nabati. Minyak nabati memiliki struktur panjang trigliserida yang dapat diputuskan melalui proses perengkahan katalitik untuk memperoleh fraksi hidrokarbon yang lebih ringan. Penelitian mengenai perengkahan katalitik minyak nabati telah dilakukan, di antaranya konversi minyak kelapa sawit menjadi bahan bakar hidrokarbon menggunakan berbagai jenis katalis zeolite (Twaiq, 1999). Penelitian tersebut menyimpulkan bahwa katalis HZSM-5 memberikan performa yield hidrokarbon yang paling baik, yaitu produk gas sebesar 41,8% dan produk cair sebesar 43,6%.

Penelitian yang dikembangkan untuk mengaromatisasi hidrokarbon murni juga telah sukses dilakukan. Aromatisasi yang dilakukan pada *n*-butana

menghasilkan konversi maksimum untuk katalis Ni-ZSM-5-Red sebesar 64,91% dengan yield sebesar 48,04% (Kumar, 1996). Konversi nafta ringan menjadi BTX juga berhasil dilakukan dengan menggunakan katalis HZSM-5 yang ditambahkan logam Zn-Al-Si, dengan selektivitas hingga 63% (Viswanadham, 2004). Penelitian-penelitian ini menunjukkan bahwa katalis berbasis zeolite yang dimodifikasi dengan penambahan logam lebih disukai karena sifatnya yang dapat meningkatkan aktivitas aromatisasi (Shu, 2000).

Penelitian di atas telah menunjukkan keberhasilan proses aromatisasi dari hidrokarbon berat dan ringan. Namun perengkahan katalitik minyak nabati yang dilakukan selama ini hanya memperoleh yield senyawa aromatik yang relatif kecil. Meskipun dalam jumlah yang kecil, hal ini mengindikasikan bahwa dapat diperoleh senyawa aromatik dari perengkahan katalitik minyak nabati. Dengan menambahkan unsur logam transisi ke dalam katalis zeolite, diharapkan akan diperoleh yield senyawa aromatik yang lebih besar.

Penelitian mengenai perengkahan katalitik telah banyak dilakukan dengan menggunakan minyak kelapa sawit. Namun dikhawatirkan penggunaan kelapa sawit sebagai bahan baku akan bersaing dengan kebutuhannya sebagai bahan pangan. Baru-baru ini mulai dikembangkan perengkahan katalitik dengan bahan baku minyak jarak. Minyak jarak merupakan minyak nabati yang berasal dari tanaman jarak. Tanaman ini dapat tumbuh pada lahan kritis dan memiliki daya tahan yang kuat terhadap kekeringan dan serangan hama, sehingga tidak memerlukan perawatan khusus. Jarak dapat tumbuh pada jenis tanah marginal dan kritis (Firdaus, 2003). Keuntungan lainnya adalah minyak jarak tidak dapat dimakan (*non-edible*), sehingga penggunaannya sebagai bahan baku petrokimia tidak akan bersaing dengan penggunaannya sebagai bahan baku pangan.

Dalam penelitian ini akan dikembangkan metode perengkahan katalitik untuk memecah senyawa trigliserida minyak jarak menjadi BTX, dimana metode ini belum pernah dilakukan sebelumnya. Penelitian ini dikembangkan dengan menggabungkan kedua ide proses di atas, yaitu melakukan perengkahan katalitik dengan memanfaatkan katalis ZSM-5 dengan impregnasi logam yang digunakan pada proses aromatisasi. Logam akan menjadi inti aktif yang dapat membantu proses dehidrogenasi. Logam/ZSM-5 bersifat bifungsi, yaitu memiliki asam

Bronsted yang digunakan untuk memecah rantai panjang hidrokarbon dan logam yang digunakan untuk pembedakan aromatik (Shu, 2000). Selain itu, penambahan logam pada katalis ZSM-5 tidak akan mengubah struktur dasar zeolite (Kumar, 1996).

Logam yang digunakan sebagai inti aktif biasanya adalah gallium, tembaga, zinc, dan platinum (Suwanprasop, 2003). Penelitian yang dikembangkan oleh Kumar (1996) berhasil mengaromatisasi *n*-butana dengan menggunakan katalis Cu-ZSM-5, dengan selektivitas sebesar 49,10% berat. Hal ini mengindikasikan bahwa logam tembaga merupakan inti aktif yang cukup baik untuk proses aromatisasi. Selanjutnya pada penelitian ini akan digunakan katalis Cu/ZSM-5 untuk proses perengkahan katalitik.

1.2 Rumusan Masalah

Masalah yang diuji dalam penelitian ini adalah bagaimana aktivitas dan selektivitas katalis Cu/ZSM-5 dalam memproduksi BTX dari minyak jarak melalui proses perengkahan katalitik.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Memproduksi senyawa BTX dari minyak jarak kaliki (*Oleum ricini*) melalui proses perengkahan katalitik
2. Mengetahui kondisi operasi yang optimum untuk menghasilkan konversi dan yield senyawa BTX maksimum
3. Mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis Cu/ZSM-5 dalam menghasilkan produk BTX
4. Mengetahui pengaruh jumlah *loading* logam pada katalis terhadap selektivitas katalis

1.4 Batasan Masalah

Masalah yang dibahas dalam penelitian ini dibatasi sebagai berikut.

1. Proses perengkahan dan aromatisasi minyak jarak dilakukan dengan metode perengkahan katalitik, dengan menggunakan katalis Cu/ZSM-5.

2. Minyak jarak yang digunakan merupakan minyak jarak kaliki (*Oleum ricini*) yang telah diolah untuk menghilangkan warna, bau, dan keasaman.
3. Reaksi perengkahan dilakukan dengan menggunakan reaktor *batch* pada tekanan atmosferik dan fasa cair.
4. Identifikasi produk gas dilakukan dengan analisis *Gas Chromatography* (GC) dengan tipe detektor *Flame Ionization Detector* (FID).
5. Identifikasi produk cair dilakukan dengan analisis *Fourier Transform Infrared* (FTIR).

1.5 Tempat dan Waktu Penelitian

Tempat : Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (RPKA)
Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia

Waktu : 5 Maret – 18 Juni 2010



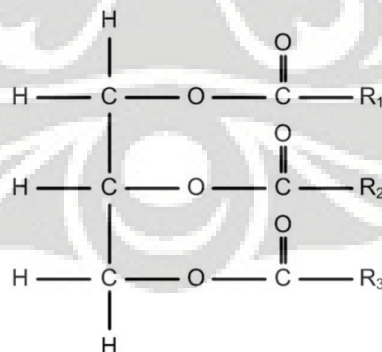
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Bahan Baku

Oleum ricini merupakan minyak yang dihasilkan dari biji tanaman jarak kaliki (*Ricinus communis*). *Ricinus communis* merupakan tanaman perdu yang dapat tumbuh di daerah tropis maupun subtropis dengan curah hujan rendah dan temperatur ambien yang cukup tinggi. Tanaman ini berkembang sangat cepat, tidak bergantung pada musim, serta dapat memperbanyak diri dalam waktu singkat melalui biji-bijinya yang tanggal dan tersebar dengan sendirinya. Tanaman jarak mampu berproduksi selama 5 sampai 8 tahun dengan pemanenan dapat dilakukan sebanyak 4 sampai 5 kali dalam setahun. Dalam pertumbuhannya, tanaman jarak tidak memiliki persyaratan jenis tanah dan iklim tertentu. (Firdaus, 2003)

Sebagian besar minyak nabati, termasuk minyak jarak, berbentuk cair karena mengandung asam lemak tak jenuh oleat dan linoleat dengan titik cair yang rendah. Struktur minyak jarak serupa dengan minyak nabati lainnya, yaitu berupa trigliserida yang terdistribusi. Trigliserida merupakan suatu ester gliserol yang terdiri dari tiga asam lemak dan suatu gliserol (Ketaren, 1987). Struktur molekul trigliserida ditunjukkan pada gambar berikut.



Gambar 2.1 Struktur Molekul Trigliserida

Pada gambar di atas, R_1 , R_2 , dan R_3 merupakan asam-asam lemak. Asam lemak terdiri atas asam lemak jenuh yang tidak memiliki ikatan rangkap dan asam

lemak tak jenuh yang memiliki ikatan rangkap. Oleh karena itu, asam lemak tak jenuh bersifat lebih reaktif. Kandungan asam lemak pada minyak jarak dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Kandungan Asam Lemak pada Minyak Kelapa Sawit (Alamsyah, 2005) dan Minyak Jarak (Ketaren, 1987)

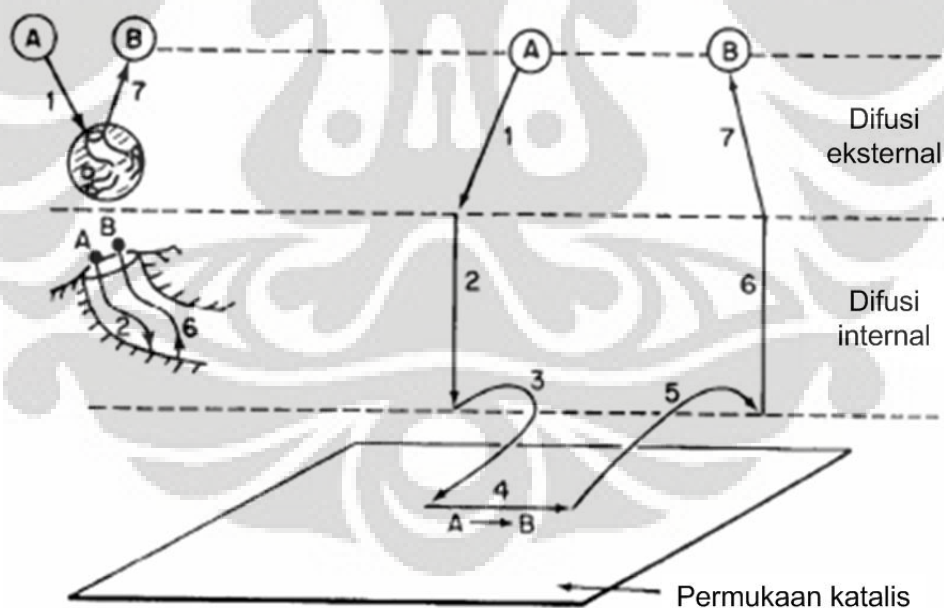
Asam Lemak	Minyak Kelapa Sawit	Minyak Jarak
Asam Lemak Jenuh		
Asam kaproat	0,20	-
Asam kaprilat	6,10	-
Asam kaprat	8,60	-
Asam laurat	50,50	-
Asam miristat	16,18	-
Asam palmitat	7,50	-
Asam stearat	1,50	2,0
Asam arachnidat	0,02	-
Asam Lemak Tak Jenuh		
Asam palmitoleat	0,20	-
Asam oleat	6,50	8,5
Asam linoleat	2,70	3,5
Asam risinoleat	-	86

Pada Tabel 2.1 dapat dilihat bahwa minyak jarak mengandung asam lemak tak jenuh yang lebih banyak daripada minyak kelapa sawit. Kandungan asam lemak tak jenuh yang lebih banyak menunjukkan terdapatnya ikatan rangkap yang lebih banyak, sehingga proses perengkahan terjadi relatif lebih mudah. Pada proses perengkahan minyak jarak, ikatan-ikatan hidrokarbon pada asam lemak berusaha untuk diputuskan. Proses perengkahan minyak jarak memerlukan energi yang lebih rendah karena ikatan rangkap lebih mudah direngkah daripada ikatan jenuh. Dengan bantuan katalis zeolite-logam, perengkahan dapat dilakukan untuk memperoleh rantai hidrokarbon yang lebih pendek dan membentuk cincin aromatik.

2.2 Proses Perengkahan Katalitik

Secara teori, reaksi katalitik heterogen terdiri atas 7 tahap, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.2. Tahapan-tahapan tersebut dijelaskan sebagai berikut.

1. Difusi reaktan dari fasa homogen ke permukaan eksternal katalis
2. Difusi reaktan dari mulut pori katalis melalui pori katalis menuju permukaan internal katalis
3. Adsorpsi reaktan pada permukaan katalis
4. Terjadinya reaksi dimana reaktan yang teradsorpsi terkonversi menjadi molekul produk
5. Desorpsi molekul produk dari permukaan katalis
6. Difusi produk dari dalam katalis ke mulut pori pada permukaan luar katalis
7. Transfer massa produk dari permukaan eksternal katalis ke aliran proses



Gambar 2.2 Proses Perengkahan Katalitik (Fogler, 1999)

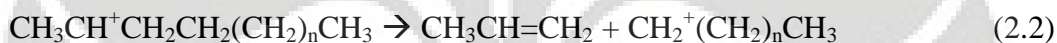
Pada perengkahan katalitik, telah diketahui bahwa keberadaan asam Bronsted yang kuat pada katalis menyebabkan reaksi oligomerisasi etilen dan propilen untuk membentuk olefin C_4-C_{10} , yang kemudian bereaksi dehidrogenasi

membentuk diolefin. Reaksi ini kemudian akan diikuti dengan reaksi siklisasi dan dehidrogenasi lebih lanjut, yang akan menghasilkan produk hidrokarbon aromatik.

Molekul intermediet yang diketahui reaktif dalam mekanisme perengkahan adalah ion karbenium. Pembentukan ion karbenium paling sederhana adalah melalui mekanisme berikut.

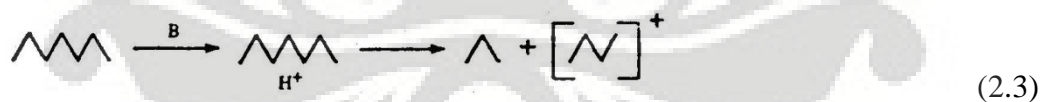


Ion ini dapat menginisiasi berbagai reaksi, termasuk isomerisasi, perengkahan, dan transfer hidrogen. Distribusi produk yang diobservasi menunjukkan sebagian besar ion karbenium menyebabkan perengkahan pada posisi β , seperti ditunjukkan pada mekanisme berikut.

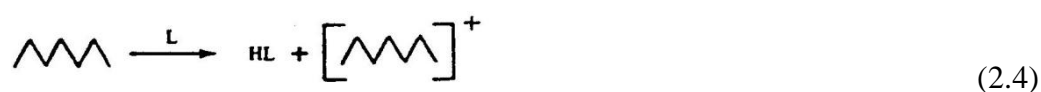


Stabilitas relatif ion karbenium menurun sesuai urutan tersier > sekunder > primer > etil > metil. Ion karbenium yang lebih kecil yang terbentuk pada reaksi di atas akan menginisiasi reaksi isomerisasi, menghasilkan struktur yang lebih stabil.

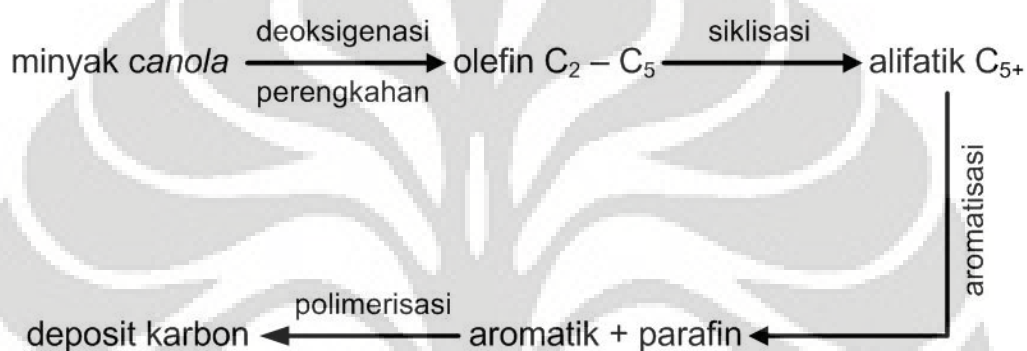
Dari sebuah alkana, ion karbonium dapat terbentuk dari transfer proton dari asam Bronsted dan selanjutnya menyebabkan β -scission untuk membentuk alkana dan ion karbenium yang lebih stabil, seperti reaksi berikut.



Pada asam Lewis, transfer proton dari alkana dapat membentuk ion karbenium yang juga menyebabkan β -scission, seperti yang ditunjukkan oleh reaksi berikut. (Satterfield, 1991)



Pada tahun 1985, Prasad et.al mengusulkan jalur reaksi sederhana untuk konversi minyak *canola* menjadi gasoline dengan menggunakan HZSM-5 sebagai katalis, seperti yang dapat dilihat pada Gambar 2.3. Deoksigenasi minyak *canola* melalui dekarboksilasi dan dehidrasi terjadi karena adanya perengkahan primer melalui pemisahan ion hidrida sehingga membentuk bagian yang lebih kecil. Perengkahan kedua terjadi ketika molekul yang lebih kecil masuk ke pori katalis HZSM-5, membentuk olefin. Terakhir, terjadi siklisasi dan aromatisasi melalui mekanisme transfer hidrogen.



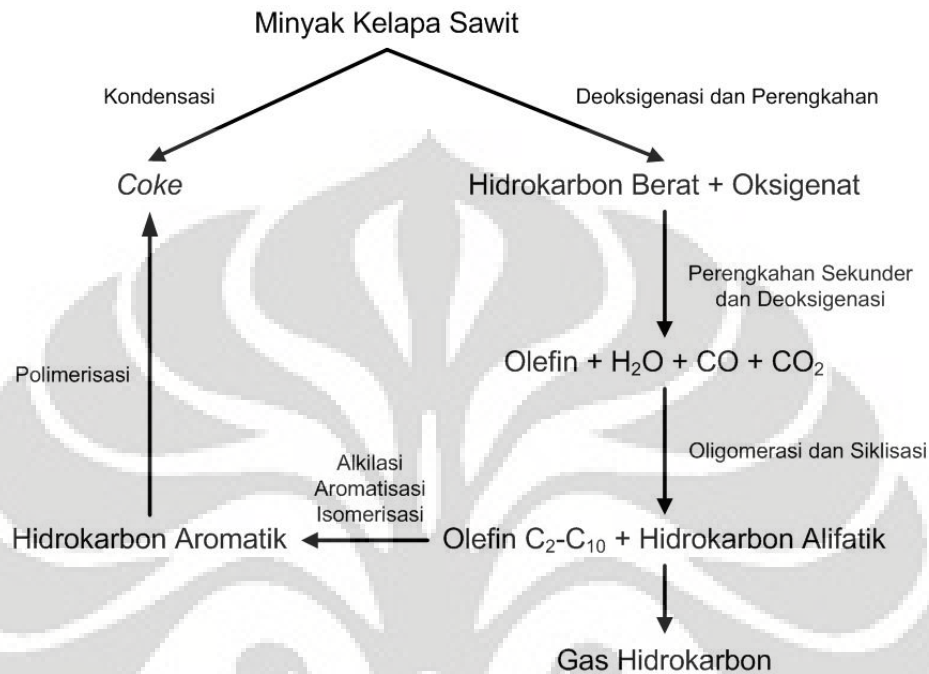
Gambar 2.3 Jalur Reaksi Perengkahan Minyak *Canola* (Prasad,1985)

Gambar 2.4 menunjukkan jalur reaksi perengkahan dan aromatisasi pada minyak kelapa sawit, yang diusulkan oleh Tan et.al (1999). Proses ini meliputi deoksigenasi, perengkahan, dan aromatisasi. Minyak kelapa sawit dikonversi melalui 2 reaksi simultan, yaitu deoksigenasi dan perengkahan. Pada proses perengkahan, perengkahan termal dan katalitik terjadi pada permukaan luar katalis. Proses ini menghasilkan komponen dengan ukuran molekul yang lebih kecil, terutama produk hidrokarbon cair berat dan oksigenat.

Hidrokarbon berat akan menjalani perengkahan sekunder untuk menghasilkan olefin ringan, parafin ringan, alkohol, CO, CO₂, dan air. Olefin ringan akan mengalami reaksi oligomerisasi menghasilkan campuran olefin berat dan parafin. Olefin ringan memiliki kemungkinan membentuk fraksi parafin yang lebih berat, seperti kerosene dan diesel.

Olefin berat dan parafin akan mengalami reaksi aromatisasi dan membentuk hidrokarbon aromatik. Reaksi ini sendiri meliputi siklisasi, transfer

hidrogen, dan isomerisasi yang terjadi melalui mekanisme ion karbonium. Disini, *coke* terbentuk melalui 2 cara, yaitu polikondensasi langsung dari minyak kelapa sawit dan polimerisasi hidrokarbon aromatik.



Gambar 2.4 Jalur Reaksi Perengkahan Minyak Kelapa Sawit (Tan, 1999)

2.3 Proses Aromatisasi

Aromatisasi merupakan proses yang banyak digunakan oleh industri petrokimia, terutama pada *aromatic center*. Proses ini menggunakan prinsip *reforming* dengan umpan parafin atau olefin untuk memperoleh senyawa aromatik terutama benzena, toluena, dan xylene. Proses ini diikuti dengan dehidrogenasi, karena senyawa aromatik memiliki atom hidrogen yang lebih sedikit daripada parafin dan olefin.

Aromatisasi parafin menjadi aromatik dengan menggunakan katalis HZSM-5 telah berhasil dilakukan oleh Bhattacharya (1996). Dengan katalis yang sama yang digunakan untuk perengkahan ini, Bhattacharya mengusulkan jalur reaksi aromatisasi *n*-heksana seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2. Reaksi melibatkan disproporsionasi 2 buah molekul *n*-heksana menjadi senyawa aromatik, parafin, dan pelepasan hidrogen (reaksi 11). Jalur lain reaksi

disproporsionasi juga menghasilkan senyawa aromatik, parafin, dan olefin (reaksi 12).

Tabel 2.2 Jalur Reaksi Aromatisasi *n*-Heksana (Bhattacharya, 1996)

No.	Reaksi	ΔG_r (kcal)
1.	$n-C_6 \rightarrow n-C_6^- + H_2$	4,83
2.	$n-C_6^- \rightarrow C_3^- + C_3^-$	-8,27
3.	$n-C_6 \rightarrow C_3^- + C_3^-$	-7,81
4.	$n-C_6 \rightarrow C_2^- + C_4^-$	-7,83
5.	$C_3^- + H_2 \rightarrow C_3^-$	-4,37
6.	$C_4^- + H_2 \rightarrow C_4^-$	-5,13
7.	$2C_3^- \rightarrow n-C_6^-$	8,27
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.	$2n-C_6 \rightarrow Tol + C_2^- + 3H_2$	-37,42
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

Ikatan jenuh dinotasikan dengan “-“ dan olefin dengan “=”

Bz = Benzena, Tol = Toluena, Xyl = Xylena, TMB = 1,2,4-trimetilbenzena

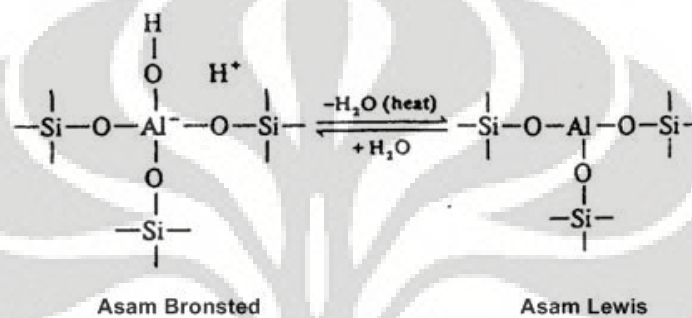
2.4 Katalis

2.4.1 Katalis ZSM-5

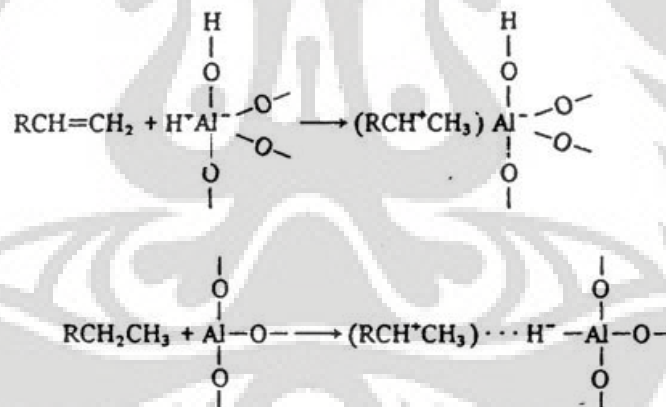
Katalis ZSM-5 merupakan zeolite dengan rasio silika-alumina yang tinggi dan digunakan secara luas untuk interkonversi hidrokarbon. Substitusi secara isomorfous ion alumunium yang memiliki struktur trivalent dengan ion silikon yang quadrivalent menyebabkan terjadinya muatan negatif, sehingga harus distabilkan dengan ion positif seperti proton. Jika muatan diberikan dalam bentuk H^+ , maka penambahan ini memberikan derajat keasaman yang cukup tinggi bagi zeolite. Hal ini menyebabkan alumunium dan silikon memiliki struktur tetrahedral

terkoordinasi yang disebut dengan asam Bronsted. Inilah alasan mengapa zeolite memiliki aktivitas yang tinggi.

Jika struktur ZSM-5 dipanaskan, konstituen H_2O akan lepas dan situs asam Bronsted akan terkonversi menjadi situs asam Lewis seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.5. Atom aluminium bersifat elektrofilik dan dapat bereaksi dengan hidrokarbon untuk membentuk ion karbenium, seperti yang diilustrasikan oleh Gambar 2.6. (Satterfield, 1991).

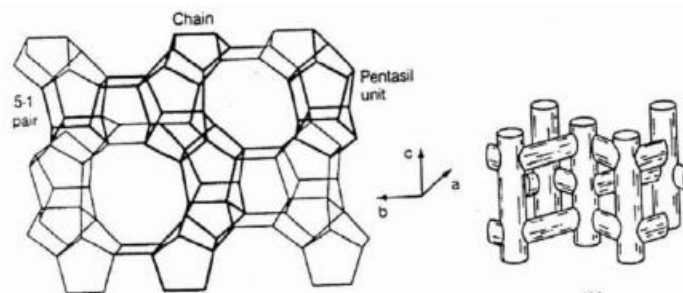


Gambar 2.5 Perubahan Asam Bronsted-Lewis pada ZSM-5 (Satterfield, 1991)



Gambar 2.6 Atom Aluminium pada Katalis ZSM-5 (Satterfield, 1991)

ZSM-5 merupakan material kristal yang sangat porous dan memiliki pertemuan antara struktur dua dimensi di seluruh bagiannya. Rasio Si/Al yang besar menyebabkan stabilitas katalis pada temperatur yang tinggi. Struktur ZSM-5 dapat dilihat pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Struktur 3 Dimensi dari ZSM-5

HZSM-5 diketahui mengandung asam Bronsted dengan kekuatan asam yang tinggi, serta sedikit asam Lewis. Situs asam pada HZSM-5 terletak pada permukaan interkristalin dari zeolite dan semua permukaan ini dapat dicapai dengan mudah oleh reaktan. Diketahui pula bahwa molekul seperti sikloheksana dan trimethylbenzena dapat berdifusi dengan mudah melalui pori-pori HZSM-5. Penelitian Idem (1997) menunjukkan bahwa HZSM-5 memberikan yield hidrokarbon aromatik lebih besar dibandingkan katalis lain seperti silika-alumina dan γ -alumina.

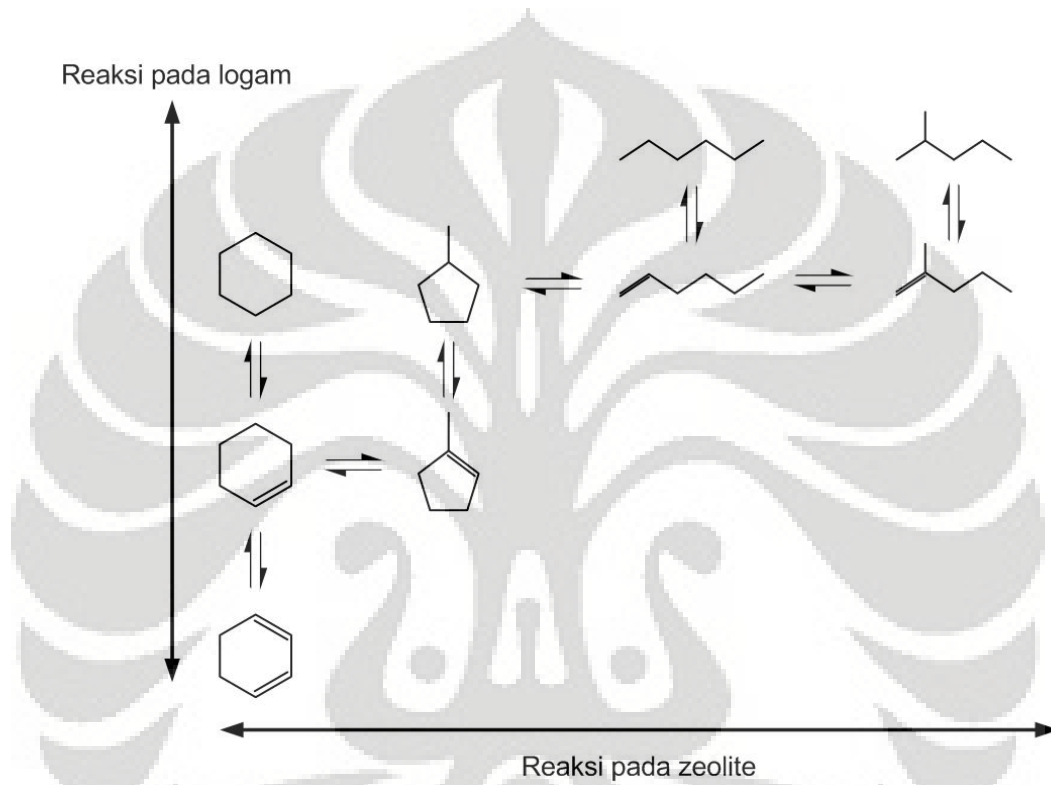
Penelitian yang dilakukan oleh Twaiq (1999) menunjukkan bahwa HZSM-5 dengan rasio Si/Al yang cukup rendah akan menghasilkan yield produk BTX yang tinggi. Penggunaan rasio Si/Al sebesar 50 dapat memperoleh total BTX hingga 53% berat.

2.4.2 Tembaga

Katalis zeolite biasanya ditambahkan logam sebagai inti aktif katalis. Logam yang ditambahkan adalah logam golongan transisi yang dipercaya dapat membantu proses dehidrogenasi, yaitu proses pengambilan hidrogen dari senyawa hidrokarbon. Proses ini dapat terjadi karena adanya mekanisme adsorpsi yang terjadi di dalam orbital d milik logam transisi yang kosong.

Tembaga memiliki orbital d yang penuh, namun tembaga dalam bentuk oksidanya dapat menginisiasi proses dehidrogenasi karena daya adsorpsi dan desorpsi hidrogennya yang cukup lemah. Hal ini telah dibuktikan oleh penelitian Kumar et.al (1996), yang menunjukkan bahwa aromatisasi n -butana dengan katalis Cu-ZSM-5 menghasilkan yield aromatik hingga 49,10% berat.

Bifungsionalitas dari katalis logam-zeolite ditunjukkan oleh Gambar 2.8. Dapat dilihat bahwa katalis zeolite mengakibatkan reaksi polimerisasi-siklisasi, yang ditunjukkan ke arah reaksi horizontal. Sedangkan katalis logam menyebabkan reaksi hidrogenasi-dehidrogenasi, yang ditunjukkan arah reaksi vertikal. Pertemuan dari aktivitas kedua katalis ini memberikan hasil hidrokarbon aromatik, yang ditunjukkan pada bagian kiri bawah.



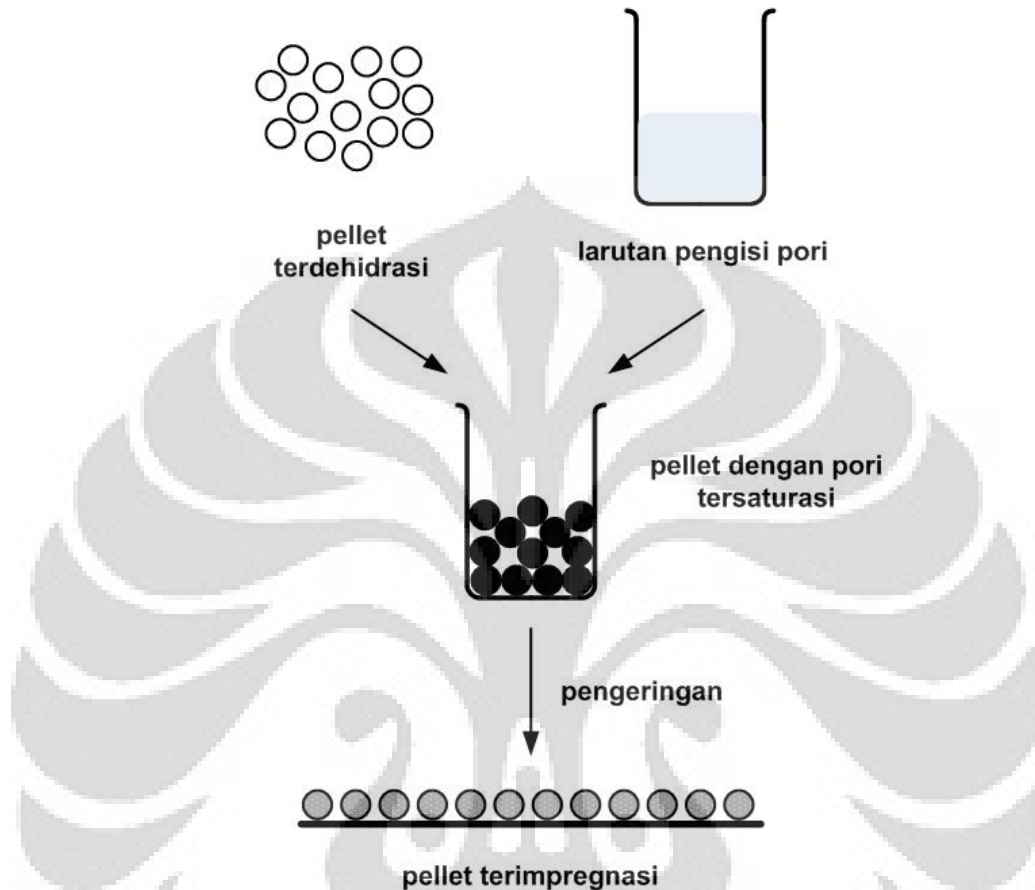
Gambar 2.8 Bifungsionalitas Katalis Logam-Zeolite (Satterfield, 1991)

2.5 Metode Preparasi Katalis

Preparasi katalis Cu/ZSM-5 dilakukan dengan metode impregnasi. Metode impregnasi merupakan metode preparasi katalis paling sederhana, dengan tujuan mengisi pori katalis ZSM-5 dengan larutan logam garam berkonsentrasi tertentu untuk memperoleh *loading* tertentu. Tahapan impregnasi katalis ditunjukkan oleh Gambar 2.9.

Katalis yang berperan sebagai *support*, biasanya berbentuk partikel, dipanaskan terlebih dahulu untuk menghilangkan kandungan uap airnya. Pemanasan bukanlah tahapan mutlak dalam impregnasi, namun langkah ini dapat mempercepat proses difusi solute ke dalam pori katalis. Kemudian larutan solute

dicampurkan dengan *support* dalam jumlah yang cukup untuk mengisi pori dan membasahi permukaan luar partikel *support*.



Gambar 2.9 Tahapan Impregnasi Komponen Aktif Katalis (Satterfield, 1991)

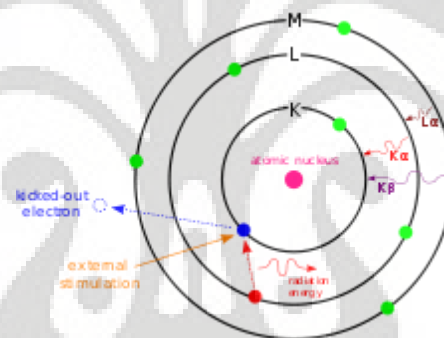
Selanjutnya dilakukan pengeringan untuk mengkristalisasi garam pada permukaan pori. Pengeringan yang tidak dilakukan dengan baik dapat berakibat pada distribusi konsentrasi *solute* yang tidak seragam. Jika laju pengeringan terlalu lambat, evaporasi terjadi pada meniskus sehingga menutup pori. Deposit garam tetap terjadi, namun sebagian besar *solute* terkonsentrasi di dalam pori. Ketika akhirnya terkristalisasi, garam *solute* berada di bagian bawah pori. Jika laju pengeringan terlalu cepat, terjadi gradien temperatur. Evaporasi di dalam pori akan mendorong larutan ke luar, dimana sebagian besar deposit garam terjadi.

Kondisi ideal yang diinginkan adalah ketika kristalisasi cukup pelan untuk membentuk deposit *solute* yang seragam. Namun, karena katalis *support* memiliki distribusi ukuran pori, mencapai kondisi ideal adalah hal yang tidak mungkin.

Dalam hal ini, tahap kalsinasi menjadi sangat penting. Garam terkristal akan melarut kembali ketika katalis kering terekspos kembali ke lingkungan lembab, dan tahap pengeringan lanjutan hanya akan merusak kondisi optimum katalis. Proses kalsinasi akan mengkonversi garam menjadi bentuk oksida atau logam dan “membekukan” distribusi kristal. (Richardson, 1989)

2.6 Metode Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis dilakukan dengan uji EDX (*Energy Dispersive X-Ray*). EDX merupakan teknik untuk analisis elemen ataupun karakterisasi kimia sampel. Analisis ini menggunakan prinsip penumbukan sinar-X pada benda dan menganalisa sinar yang diemisikan oleh benda. Kemampuan karakterisasi ini disebabkan oleh prinsip dasar bahwa setiap elemen memiliki struktur atom yang unik yang dapat dilewati oleh sinar-X.



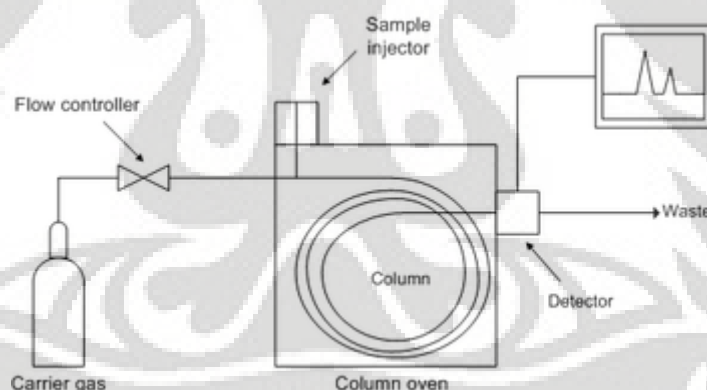
Gambar 2.10 Prinsip Kerja Instrumen EDX

Prinsip kerja instrumen EDX diberikan oleh Gambar 2.10. Untuk menstimulasi karakteristik emisi sinar-X dari sebuah sampel, cahaya berenergi tinggi dengan partikel bermuatan (elektron atau proton) difokuskan pada sampel. Pada keadaan awal, atom pada sampel berada pada *ground state*. Cahaya yang ditembakkan pada sampel akan menyebabkan eksitasi elektron pada subkulit terdalam, menyebabkan elektron keluar dari subkulit ini. Elektron dari subkulit luar kemudian mengisi kekosongan subkulit ini, dan perbedaan energi antara subkulit berenergi tinggi dan subkulit berenergi rendah akan dilepaskan dalam bentuk sinar-X. Energi sinar-X yang dilepaskan dari sampel dapat diukur dengan *energy dispersive spectrometer*.

2.7 Metode Analisis Produk

2.7.1 Gas Chromatography

Gas Chromatography (GC) merupakan instrumen analisis kimia untuk memisahkan senyawa pada sampel kompleks. GC menggunakan kolom dimana senyawa kimia berbeda dibawa oleh *carrier gas* pada kecepatan yang berbeda, bergantung pada interaksi senyawa dengan kolom. *Carrier gas* disebut sebagai fase mobile, sedangkan kolom disebut sebagai fase stasioner. Pada analisis GC, analit gas atau cair diinjeksikan pada *head* kolom dengan menggunakan *microsyringe*. *Carrier gas* akan membawa molekul melewati kolom, dimana gerakan ini akan diperlambat oleh mekanisme adsorpsi molekul analit pada dinding/*packing* kolom. Laju pergerakan molekul di dalam kolom bergantung pada kekuatan adsorpsi, yang bergantung pada tipe molekul dan material fase stasioner. Karena setiap molekul memiliki laju yang berbeda-beda, komponen ini akan terpisah dan mencapai ujung kolom pada waktu (*retention time*) yang berbeda-beda. Instrumentasi GC dapat dilihat pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Konfigurasi Instrumen GC

Gas pembawa yang digunakan harus bersifat inert. Gas yang biasanya digunakan meliputi nitrogen, helium, argon, dan karbon dioksida. Pemilihan gas pembawa biasanya bergantung pada tipe detektor yang digunakan.

Detektor digunakan untuk memonitor aliran keluaran kolom, sehingga waktu yang dibutuhkan setiap komponen untuk mencapai akhir kolom dan jumlah komponen tersebut dapat diketahui. Terdapat berbagai macam detektor yang digunakan untuk GC. Detektor yang paling umum digunakan adalah FID (*Flame*

Ionization Detector) dan TCD (*Thermal Conductivity Detector*). Keduanya sensitif pada range konsentrasi dan komponen yang luas. TCD bersifat non-destruktif dan universal, dapat digunakan untuk mendeteksi komponen apapun selain *carrier gas* selama konduktivitas termal komponen tersebut berbeda dengan *carrier gas*. FID bersifat destruktif dan sensitif terhadap hidrokarbon.

a. Detektor FID

FID sangat baik digunakan untuk mendeteksi hidrokarbon dan komponen lainnya yang mudah terbakar. FID bersifat destruktif karena hampir semua komponen dibakar dan tidak memungkinkan adanya deteksi lanjutan. Analisis FID melibatkan deteksi ion yang bersumber dari pembakaran komponen dengan menggunakan hidrogen-udara. Nyala komponen yang dihasilkan akan memproduksi ion bermuatan positif dan elektron.

Untuk mendeteksi ion-ion ini, didesain sebuah elektrode tubular. Ion yang tertarik ke elektrode ini akan menginduksi arus. Arus yang terukur sebanding dengan proporsi atom karbon yang tereduksi pada nyala. Respons dari detektor ditentukan dari jumlah atom karbon yang menabrak detektor per unit waktu. Hal ini menjadikan detektor lebih sensitif terhadap massa daripada konsentrasi.

b. Analisis Kualitatif

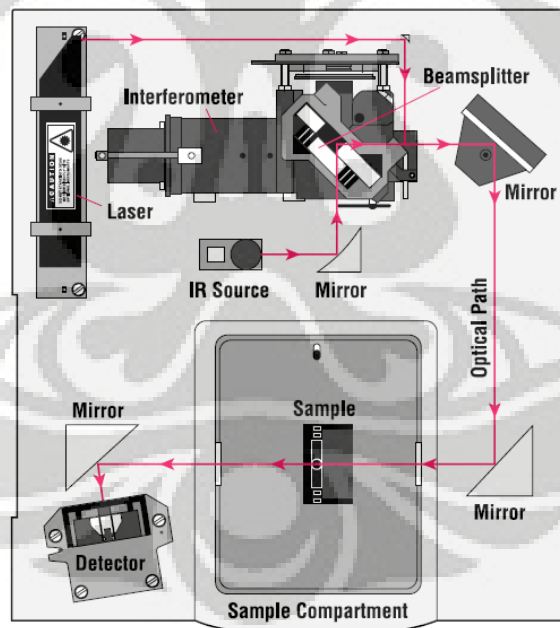
Biasanya, data GC disajikan sebagai grafik respons detektor (sumbu y) terhadap *retention time* (sumbu x), yang disebut sebagai kromatogram. Kromatogram menyediakan spektrum *peak* yang merepresentasikan analit pada sampel. Pada kondisi metode yang konstan, *retention time* dapat digunakan untuk mengidentifikasi analit.

c. Analisis Kuantitatif

Area dibawah sebuah *peak* sebanding dengan jumlah analit yang terdapat pada kromatogram. Dengan menghitung area *peak* dengan menggunakan fungsi matematika integral, konsentrasi analit pada sampel dapat ditentukan. Konsentrasi dapat dihitung dengan kurva kalibrasi yang dibuat dengan menemukan respons analit pada konsentrasi tertentu.

2.7.2 Fourier Transform Infrared (FTIR)

FTIR merupakan uji non-destruktif yang biasa digunakan untuk mengidentifikasi tipe ikatan kimia (gugus fungsi). FTIR terdiri atas sumber inframerah, interferometer, *sample compartment*, detektor, dan komputer, seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.12. Spektrum inframerah merepresentasikan “sidik jari” dari sebuah sampel dengan *peak* absorpsi yang berhubungan dengan frekuensi vibrasi antara ikatan-ikatan atom yang menyusun material tersebut. Prinsip kerja alat ini adalah dengan meradiasikan inframerah melewati sampel. Sebagian radiasi inframerah ini akan diabsorb sampel, dan sebagian akan diteruskan. Panjang gelombang yang terabsorb merupakan karakteristik unik dari ikatan kimia. Dengan menginterpretasikan spektrum absorpsi inframerah, ikatan kimia pada suatu molekul dapat ditentukan. Untuk senyawa-senyawa yang umum, spektrum yang tidak diketahui dapat diidentifikasi dengan membandingkannya dengan *library* senyawa yang diketahui.



Gambar 2.12 Layout Sederhana Instrumen Spektrometer

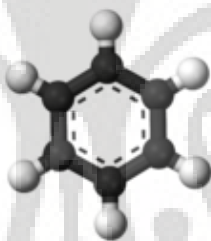
Ikatan kimia molekul bervibrasi pada frekuensi tertentu bergantung pada setiap elemen dan tipe ikatan. Untuk ikatan tertentu, terdapat frekuensi spesifik dimana molekul dapat bervibrasi. Menurut mekanika kuantum, frekuensi ini

berhubungan dengan *ground state* (frekuensi paling kecil) dan keadaan tereksitasi (frekuensi lebih besar). Salah satu cara untuk menyebabkan molekul bervibrasi adalah mengeksitasi ikatan dengan membuatnya mengabsorb energi cahaya. Untuk setiap transisi tertentu antara dua keadaan, energi cahaya (dinyatakan dengan panjang gelombang) harus sama dengan perbedaan energi antara dua keadaan (biasanya *ground state* E_0 dan keadaan tereksitasi pertama E_1).

2.8 Produk Perengkahan

2.8.1 Benzena

Benzena merupakan senyawa hidrokarbon aromatik dengan rumus molekul C_6H_6 . Benzena merupakan cairan tidak berwarna dan mudah terbakar. Benzena terkandung dalam minyak bumi secara alami dan dapat pula disintesis dari senyawa lain turunan minyak bumi. Struktur benzena memiliki ikatan rangkap karbon seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.13.



Gambar 2.13 Struktur Senyawa Benzena

Semua ikatan C-C pada benzena memiliki panjang yang sama, yaitu 140 pm. Panjang ikatan ini lebih besar daripada ikatan rangkap (135 pm), tetapi lebih pendek daripada ikatan tunggal (147 pm). Pada benzena, elektron pada ikatan C-C terdistribusi di antara enam karbon. Delokalisasi elektron ini menyebabkan benzena memiliki stabilitas yang tinggi, yang merupakan karakteristik utama senyawa aromatik yang membedakannya dengan senyawa hidrokarbon biasa. Sifat-sifat benzena secara umum diberikan oleh Tabel 2.3.

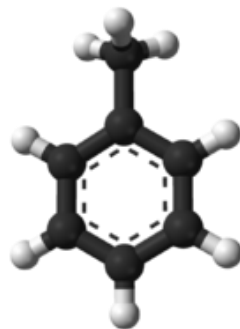
Tabel 2.3 Sifat-Sifat Fisika Benzena

Parameter	Nilai
Rumus molekul	C ₆ H ₆
Massa molar	78.11 g/mol
Densitas	0.8765 g/cm ³
Viskositas	0.652 cP (20°C)
Kelarutan dalam air	0.8 g/L (15°C)
Titik lebur	5.5°C, 279 K, 42°F
Titik didih	80.1°C, 353 K, 176°F

Benzena digunakan secara luas sebagai senyawa intermediet untuk memproduksi bahan kimia lain. Senyawa turunan benzena yang diproduksi secara luas diantaranya stirena yang digunakan untuk membuat polimer dan plastik, fenol yang digunakan untuk resin dan bahan perekat, dan sikloheksana yang digunakan untuk produksi nilon. Benzena juga digunakan untuk membuat karet, pelumas, detergen, bahan peledak, dan pestisida.

2.8.2 Toluena

Toluena, juga dikenal sebagai metilbenzena, merupakan cairan bening yang tidak larut dalam air. Toluena merupakan senyawa aromatik yang dibentuk dari substitusi elektrofilik benzena, seperti ditunjukkan oleh Gambar 2.14. Gugus metilnya membuat toluena 25 kali lebih reaktif daripada benzena. Toluena terkandung dalam minyak bumi secara alami dalam jumlah yang rendah dan biasanya diproduksi pada proses pembuatan *gasoline* pada *catalytic reformer*, pada *ethylene cracker*, atau pada proses pembuatan *coke* dari batubara. Sifat fisik toluena ditunjukkan oleh Tabel 2.4.



Gambar 2.14 Struktur Senyawa Toluen

Tabel 2.4 Sifat-Sifat Fisika Toluen

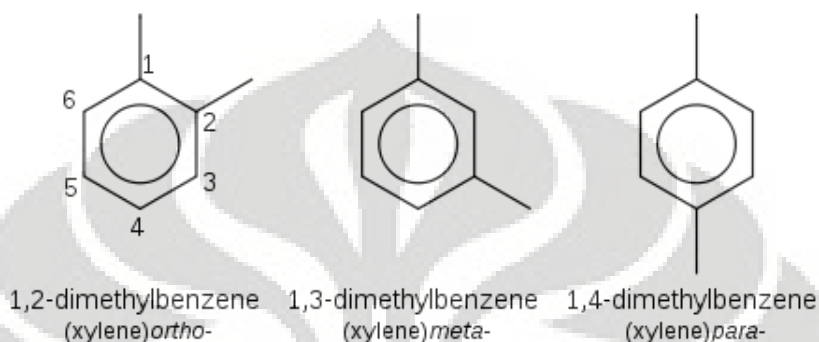
Parameter	Nilai
Rumus molekul	C_7H_8 atau $C_6H_5CH_3$
Massa molar	92.14 g/mol
Densitas	0.8669 g/cm ³
Viskositas	0.590 cP (20°C)
Kelarutan dalam air	0.47 g/L (20-25°C)
Titik lebur	-93°C
Titik didih	110.6°C

Toluen merupakan hidrokarbon aromatik yang secara luas digunakan sebagai bahan baku industri petrokimia. Toluen digunakan sebagai pelarut, bahan baku karet, tinta printer, bahan perekat, pernis, dan disinfektan. Toluen merupakan bahan baku untuk produksi polyurethane, trinitrotoluen (TNT), dan digunakan sebagai *octane booster* pada bahan bakar gasoline. Toluen juga digunakan sebagai sumber karbon untuk membuat Multi-Wall Carbon Nanotube, pemecah sel darah merah untuk ekstraksi hemoglobin, dan pendingin dalam sistem reaktor nuklir. Oksidasi toluen akan menghasilkan benzaldehid dan asam benzoate, yang merupakan dua senyawa intermediet penting dalam proses kimia.

2.8.3 Xilena

Xilena merupakan cairan bening yang terbentuk melalui proses katalitik dari fraksi minyak naftenik. Xilena merupakan benzena dengan dua gugus metil dengan rumus molekul C_8H_{10} atau $C_6H_4C_2H_6$. Xilena memiliki 3 isomer, yaitu

ortho-, meta-, dan para-, yang menunjukkan posisi gugus metil pada atom karbon. Notasi *o*-, *m*-, dan *p*- menunjukkan pada atom karbon yang mana kedua gugus fungsi metil terikat. Gambar 2.15 menunjukkan struktur ketiga isomer xylene. Setiap isomer memiliki perbedaan sifat fisika yang tidak terlalu jauh, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.5.



Gambar 2.15 Struktur Senyawa Xylene dan Isomernya

Tabel 2.5 Sifat-Sifat Fisika Xylene

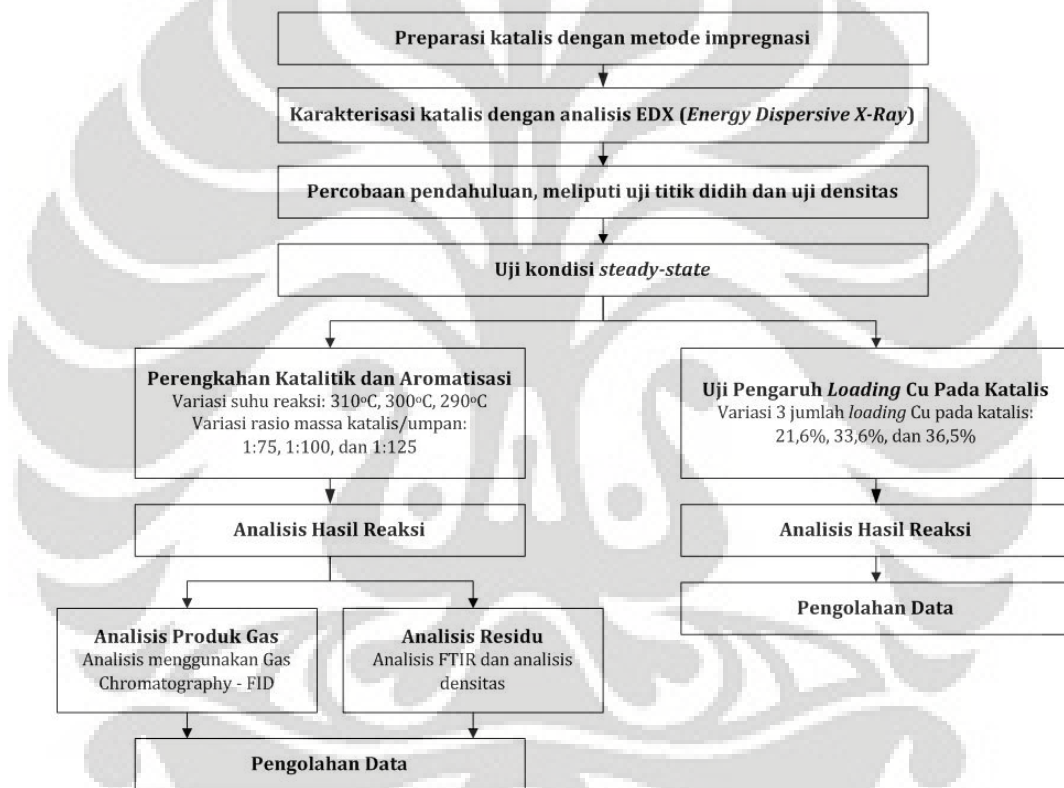
Parameter	<i>o</i> -xylene	<i>m</i> -xylene	<i>p</i> -xylene
Nama sistematis	1,2-dimethylbenzene	1,3-dimethylbenzene	1,4-dimethylbenzene
Rumus molekul	C_8H_{10} , $C_6H_4(CH_3)_2$, atau $C_6H_4C_2H_6$		
Massa molar	106.16 g/mol		
Densitas	0.88 g/mL	0.86 g/mL	0.86 g/mL
Viskositas	0.812 cP (20°C)	0.62 cP (20°C)	0.34 cP (30°C)
Kelarutan dalam air	Tidak larut dalam air		
Titik lebur	-25°C, 248 K	-48°C, 225 K	13°C, 286 K
Titik didih	144°C, 417 K	139°C, 412 K	138°C, 411 K

Selain digunakan sebagai pelarut, xylene juga digunakan pada industri percetakan, karet, dan kulit. Para-xylene digunakan sebagai bahan baku produksi *terephthalic acid*, yaitu monomer yang digunakan untuk memproduksi polimer. Xylene juga digunakan sebagai agen pembersih untuk baja dan lempengan serta chip dari silikon, sebagai pestisida, thinner untuk cat, serta untuk pernis. Sejumlah kecil xylene juga ditemukan dalam bahan bakar pesawat dan gasoline.

BAB 3

RANCANGAN PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan dengan metode eksperimental murni. Penelitian ini dilakukan dalam 5 tahap utama, yaitu preparasi katalis, karakterisasi katalis, percobaan pendahuluan, perengkahan katalitik dan aromatisasi, uji pengaruh *loading* logam pada katalis, analisis hasil reaksi, dan pengolahan data. Diagram alir penelitian ditunjukkan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.1 Variabel Bebas dan Variabel Terikat

Kondisi operasi yang divariasikan atau variabel bebas pada penelitian ini adalah:

1. Suhu reaksi perengkahan katalitik dan aromatisasi minyak jarak
Suhu reaksi perengkahan ditentukan berada di bawah titik didih minyak jarak karena reaksi akan dilakukan pada fasa cair. Suhu perengkahan

divariasikan pada 20°C, 30°C, dan 40°C di bawah titik didih. Variasi ini dilakukan untuk menentukan kondisi operasi optimum.

2. Rasio massa katalis/minyak jarak

Rasio massa katalis/minyak jarak divariasikan untuk mengetahui rasio yang paling optimum dalam memproduksi BTX. Variasi yang digunakan adalah 1:75, 1:100, dan 1:125.

Adapun variabel terikat pada penelitian ini adalah:

1. Konversi minyak jarak
2. Selektivitas terhadap produk fraksi ringan C₅ dan BTX

3.2 Alat dan Bahan

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

- Reaktor kaca 100 ml
- *Magnetic stirrer*
- *Urine bag*
- Selang silikon
- Botol sampel
- *Stopwatch*
- Gelas beaker
- Corong kaca
- Spatula besi
- Pengaduk kaca
- Gelas ukur
- Kertas saring
- Cawan pemanas
- Desikator
- Termometer
- Termokopel
- Kondenser
- *Gas sampling*
- *Hotplate*
- Timbangan elektronik
- Piknometer
- *Furnace*
- Instrumen SEM-EDX
- *Syringe*
- Instrumen GC-FID
- Instrumen FTIR

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah:

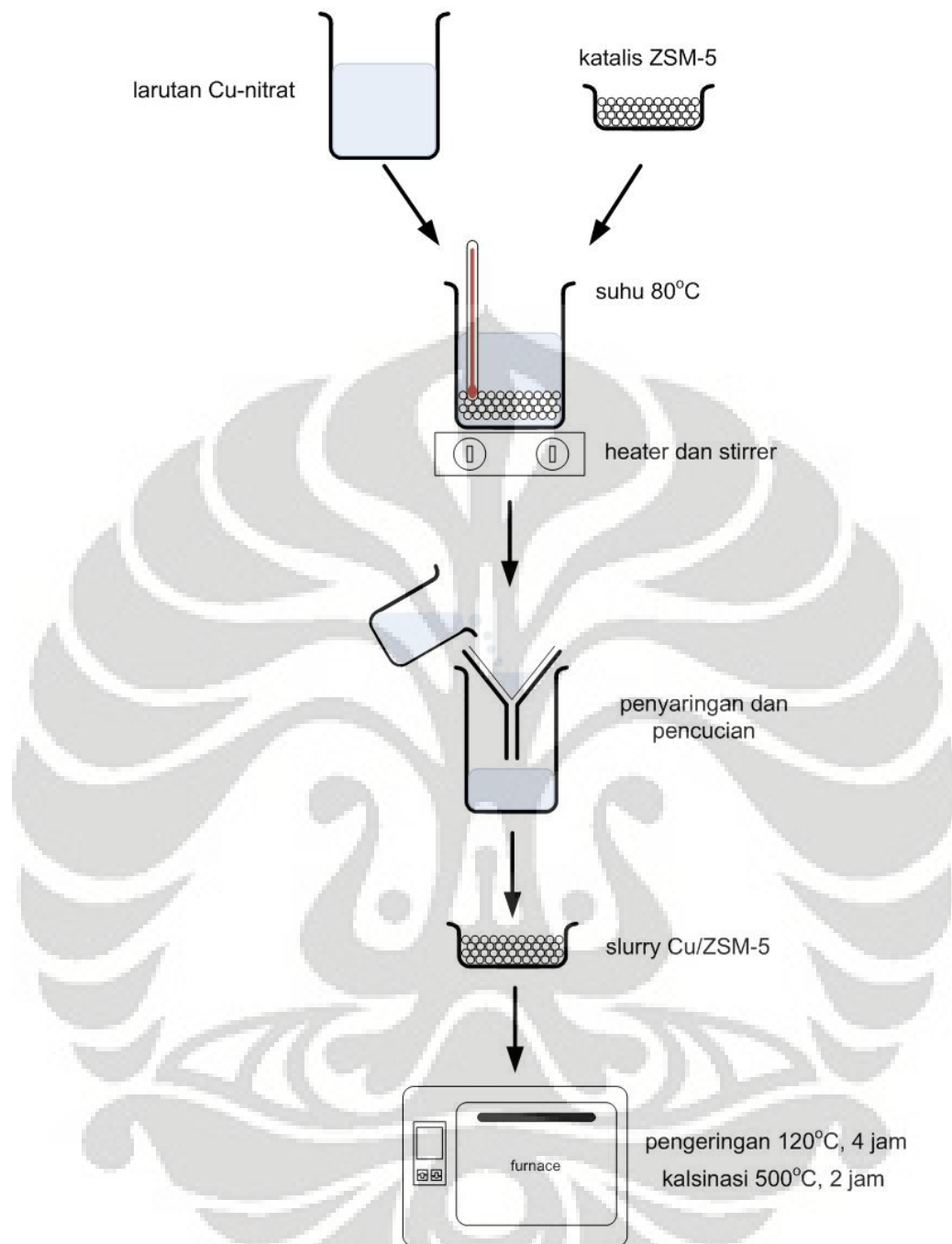
- *Oleum ricini*
- Katalis ZSM-5
- Tembaga nitrat trihidrat
- Aquades
- Air demin

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Preparasi Katalis Cu/ZSM-5

Tahap preparasi katalis dilakukan untuk mempersiapkan katalis Cu/ZSM-5 dengan menggunakan metode impregnasi. Pada penelitian ini, dibuat 3 macam katalis dengan besar *loading* tembaga yang berbeda-beda. 1 katalis dengan *loading* paling besar akan digunakan pada reaksi perengkahan katalitik dan aromatisasi, sedangkan 2 macam katalis lainnya akan digunakan sebagai pembandingan pada uji pengaruh *loading* logam pada katalis. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut (Kumar et.al., 1996 dan Viswanadham et.al., 2004).

3. Membuat 20 ml larutan jenuh tembaga nitrat
4. Mencampur larutan tembaga nitrat dengan 6 g katalis ZSM-5 untuk menghasilkan *loading* tembaga
5. Mengaduk larutan dengan cepat pada suhu 80°C selama 2 jam
6. Memfiltrasi larutan dengan menggunakan kertas saring hingga diperoleh *slurry* berwarna kebiruan pada kertas saring
7. Mencuci *slurry* dengan air demin untuk menghilangkan ion nitrat pada katalis
8. Mengeringkan katalis di oven pada suhu 120°C selama 4 jam. Pengeringan dilakukan untuk mengkristalkan garam pada permukaan pori katalis.
9. Mengkalsinasi katalis di *furnace* pada suhu 500°C selama 2 jam, kemudian menyimpannya dalam desikator. Kalsinasi akan mengkonversi garam menjadi bentuk oksidanya sehingga menstabilkan distribusi logam.
10. Melarutkan 10 g dan 2 g tembaga nitrat trihidrat masing-masing dalam 40 ml aquadest
11. Mencampurkan masing-masing larutan dengan 1,5 g katalis ZSM-5
12. Mengulangi prosedur 3-6 untuk kedua larutan



Gambar 3.2 Langkah Kerja Preparasi Katalis

3.3.2 Karakterisasi Katalis

Tahapan ini bertujuan untuk mengetahui karakteristik katalis yang dibuat pada tahap sebelumnya. Jenis analisis yang digunakan adalah EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) untuk mengetahui kandungan logam yang terdapat pada katalis Cu/ZSM-5.

3.3.3 Percobaan Pendahuluan

Tahap percobaan pendahuluan mencakup uji titik didih minyak jarak dan uji keadaan *steady-state*. Titik didih minyak jarak merupakan suhu acuan untuk reaksi perengkahan, dimana reaksi perengkahan akan dilakukan pada fasa cair untuk pemakaian energi yang lebih rendah, sehingga suhu reaksi ditetapkan lebih rendah daripada suhu titik didih minyak jarak. Prosedurnya adalah sebagai berikut.

1. Mengambil 50 ml minyak jarak dalam reaktor kaca dan menimbang massa awal minyak jarak
2. Memasang termokopel dan kondenser pada reaktor
3. Memanaskan minyak jarak pada *hotplate* hingga mencapai titik didihnya (minyak jarak terlihat membentuk gelembung)
4. Mencatat suhu yang terbaca pada termokopel

Uji keadaan *steady-state* dilakukan untuk mengetahui waktu tercapainya keadaan *steady-state*, yaitu keadaan dimana semua variabel tidak berubah terhadap waktu. Uji dilakukan karena data hanya dapat dikatakan valid jika reaksi telah mencapai keadaan *steady-state*-nya. Dalam hal ini, variabel yang dijaga konstan (variabel bebas) adalah suhu, sedangkan variabel ingin dicapai kestabilannya (variabel terikat) adalah selektivitas produk. Pengujian keadaan *steady-state* dilakukan sebagai berikut.

1. Mengambil 50 ml minyak jarak dalam reaktor kaca dan menimbang massa awal minyak jarak
2. Memasang termokopel pada reaktor
3. Memanaskan minyak jarak pada *hotplate* hingga suhu 150°C, kemudian memasukkan katalis dan *magnetic stirrer*
4. Memasang kondenser pada reaktor dan selang silikon pada kondenser
5. Menaikkan suhu minyak jarak hingga 10°C di bawah titik didihnya, kemudian menahan reaksi selama 1 jam
6. Menampung produk gas setiap 10 menit selama 60 menit dengan menggunakan *vacuum gas sampling* dan menginjeksikan produk gas ke GC-FID

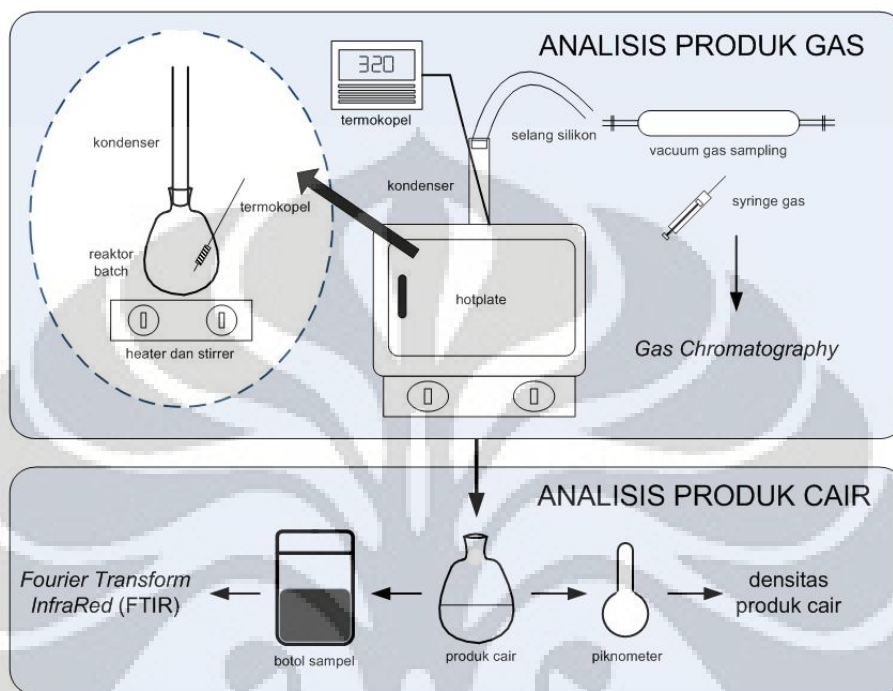
7. Menghitung selektivitas produk dari hasil analisis GC
8. Membuat grafik waktu sebagai sumbu x dan selektivitas sebagai sumbu y . Dari grafik ini dapat dilihat bahwa keadaan *steady-state* tercapai ketika selektivitas tidak berubah terhadap waktu.

3.3.4 Tahap Reaksi Perengkahan Katalitik dan Aromatisasi

Tujuan dari tahap ini adalah merengkah minyak jarak menjadi produk aromatik dengan menggunakan katalis Cu/ZSM-5. Reaksi dilakukan pada reaktor *batch* dengan tekanan atmosferik. Variasi yang digunakan adalah variasi suhu perengkahan beserta variasi rasio massa katalis/minyak jarak. Prosedur yang dilakukan adalah sebagai berikut (Diyanto, 2009).

1. Memasukkan 50 ml minyak jarak ke dalam reaktor dan menimbang massa awal minyak jarak pada 60°C
2. Menimbang katalis Cu/ZSM-5 dengan variasi rasio massa katalis/umpan 1:75
3. Memasang termokopel pada reaktor dan memanaskan secara bersamaan minyak jarak dalam reaktor dan katalis Cu/ZSM-5 dalam cawan di atas *hot plate*
4. Setelah suhu mencapai 150°C, memasukkan katalis dan *magnetic stirrer* ke dalam reaktor kemudian memasang kondenser pada reaktor
5. Menaikkan suhu hingga mencapai T_{reaksi} yaitu 20°C di bawah titik didih minyak jarak
6. Setelah mencapai keadaan *setady-state*, menampung produk gas setiap 10 menit selama 50 menit dengan menggunakan *vacuum gas sampling* dan menginjeksikan produk gas ke GC-FID
7. Mematikan *hot plate* dan mendinginkan sisa minyak jarak dalam reaktor (residu) hingga suhu 60°C kemudian menimbang massanya
8. Mengukur densitas residu pada 29°C dengan menggunakan piknometer
9. Mengambil sampel residu untuk menganalisis komposisinya dengan instrumen FTIR

10. Mengulangi prosedur 1-8 untuk variasi suhu reaksi 30°C dan 40°C di bawah titik didih minyak jarak dan variasi rasio massa katalis/umpan 1:100 dan 1:125



Gambar 3.3 Rancangan Peralatan dan Pengambilan Data

3.3.5 Analisis Produk Gas dengan GC

Analisis *Gas Chromatography* bertujuan untuk mengetahui jenis dan komposisi dari komponen yang terdapat dalam sampel. Instrumen yang dipakai adalah GC tipe Shimadzu 9A dengan detektor FID (*Flame Ionization Detector*) karena bersifat sensitif terhadap hidrokarbon. Kolom yang digunakan untuk mendeteksi BTX adalah kolom PEG dengan suhu operasi 150°C-220°C. Gas pembawanya adalah nitrogen sehingga *peak-peak noise* berupa komponen udara tidak akan muncul. Prosedur kalibrasinya adalah sebagai berikut.

1. Menyalakan instrumen GC dengan memutar saklar ke posisi ON
2. Mengatur laju alir gas pembawa N₂
3. Mengatur temperatur kolom pada 100°C dan temperatur injektor pada 130°C, kemudian menekan tombol *start*
4. Menunggu proses pemanasan GC selama 2 jam

5. Menyalakan kompresor untuk suplai udara dan mengatur laju alir gas H₂
6. Menyalakan api dengan pemantik pada bagian atas GC
7. Menyalakan *recorder* dan mengatur *zero point* serta *attenuation*
8. Mengambil gas sampel senyawa referensi dengan 5 volume yang berbeda-beda dengan menggunakan *syringe* lalu menginjeksikannya ke bagian atas kolom GC
9. Mencatat hasil pembacaan berupa kromatogram yang dihasilkan, terutama kisaran waktu retensi setiap senyawa dan luas area di bawah puncak untuk setiap volume senyawa yang diinjeksikan
10. Membuat kurva kalibrasi dengan luas area di bawah puncak pada sumbu *x* terhadap volume senyawa referensi yang diinjeksikan pada sumbu *y* untuk setiap senyawa referensi yang dianalisis. Akan diperoleh persamaan garis lurus untuk setiap kurva kalibrasi.

Prosedur penggunaan GC untuk analisis produk gas adalah sebagai berikut.

1. Mengambil 1 ml sampel produk gas menggunakan *syringe* lalu menginjeksikannya perlahan ke bagian atas kolom GC
2. Menganalisis kromatogram yang dihasilkan dan menghitung konsentrasi senyawa-senyawa yang terdeteksi berdasarkan kurva kalibrasi yang telah dibuat sebelumnya

3.3.6 Analisis Produk Cair dengan Instrumen FTIR

Analisis FTIR bertujuan untuk mengetahui jenis ikatan kimia dari senyawa-senyawa yang terkandung dalam sampel. Analisis ini digunakan untuk mengetahui senyawa yang dihasilkan dari reaksi perengkahan dan aromatisasi dan membandingkannya dengan keadaan minyak jarak murni sebelum reaksi.

3.3.7 Pengukuran Densitas

Pengukuran densitas dilakukan terhadap minyak jarak murni dan residu hasil reaksi. Tujuannya adalah mengetahui terjadinya reaksi perengkahan katalitik dan aromatisasi dengan menganalisis perubahan densitas. Pengukuran densitas

dilakukan pada suhu 29°C. Densitas ditentukan dengan menggunakan alat piknometer (10 ml) dengan prosedur sebagai berikut.

1. Menimbang massa piknometer kosong
2. Memasukkan sampel bersuhu 29°C ke dalam piknometer hingga penuh
3. Menutup piknometer dan memastikan tidak ada gelembung udara
4. Menimbang massa piknometer berisi sampel
5. Menghitung densitas dengan persamaan berikut:

$$\rho = \frac{\text{massa piknometer berisi sampel} - \text{massa piknometer kosong}}{\text{volume sampel (10 ml)}}$$

(3.1)



BAB 4

HASIL PERCOBAAN DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam 5 tahap utama, yaitu preparasi katalis, karakterisasi katalis, percobaan pendahuluan, perengkahan katalitik dan aromatisasi, uji pengaruh *loading* logam pada katalis, dan analisis hasil reaksi.

4.1.1 Preparasi Katalis dan Karakterisasi Katalis

Tahap preparasi katalis dilakukan untuk mempersiapkan katalis Cu/ZSM-5 dengan menggunakan metode impregnasi. Pada penelitian ini, dibuat 3 macam katalis dengan besar *loading* tembaga yang berbeda-beda. 1 katalis dengan *loading* paling besar (selanjutnya disebut sebagai katalis A) akan digunakan pada reaksi perengkahan katalitik dan aromatisasi, sedangkan 2 macam katalis lainnya (selanjutnya disebut katalis B dan C) akan digunakan sebagai pembanding pada uji pengaruh *loading* logam pada katalis.

Sebelum melakukan preparasi katalis, dilakukan perhitungan neraca massa sederhana untuk menentukan jumlah katalis ZSM-5 yang akan digunakan. Katalis A dibuat dalam jumlah lebih banyak karena akan digunakan sebagai katalis utama dalam reaksi perengkahan dan aromatisasi, sedangkan katalis B dan C dibuat dalam jumlah lebih sedikit untuk uji pengaruh *loading* logam.

Karakterisasi katalis dilakukan dengan analisis EDX (*Energy Dispersive X-Ray*) di CMPFA (*Centre for Material Processing and Failure Analysis*) Departemen Teknik Metalurgi&Material FTUI. Hasil analisis EDX menunjukkan kandungan logam tembaga sebesar 36,5% pada katalis A, 33,6% pada katalis B, dan 21,6% pada katalis C. Hasil ini menunjukkan bahwa preparasi katalis melalui metode impregnasi berhasil.

4.1.2 Percobaan Pendahuluan

Tahap percobaan pendahuluan mencakup uji titik didih minyak jarak dan uji keadaan *steady-state*. Titik didih (*bubble point*) memiliki pengertian suhu dimana suatu zat akan berubah menjadi uap, sehingga data suhu diambil ketika

minyak jarak mulai membentuk gelembung-gelembung gas di permukaan atas. Berdasarkan percobaan yang dilakukan, 50 ml minyak jarak (*Oleum ricini*) mulai mendidih pada suhu 330°C.

Uji keadaan *steady-state* dilakukan untuk mengetahui waktu tercapainya keadaan *steady-state*. Dalam hal ini, variabel yang dijaga konstan (variabel bebas) adalah suhu, sedangkan variabel ingin dicapai kestabilannya (variabel terikat) adalah selektivitas produk. Uji dilakukan dengan mereaksikan minyak jarak pada suhu 320°C (di bawah titik didihnya) dengan menggunakan katalis ZSM-5. Dari data yang diperoleh, disimpulkan bahwa keadaan *steady-state* tercapai setelah menit ke-25.

4.1.3 Reaksi Perengkahan dan Aromatisasi

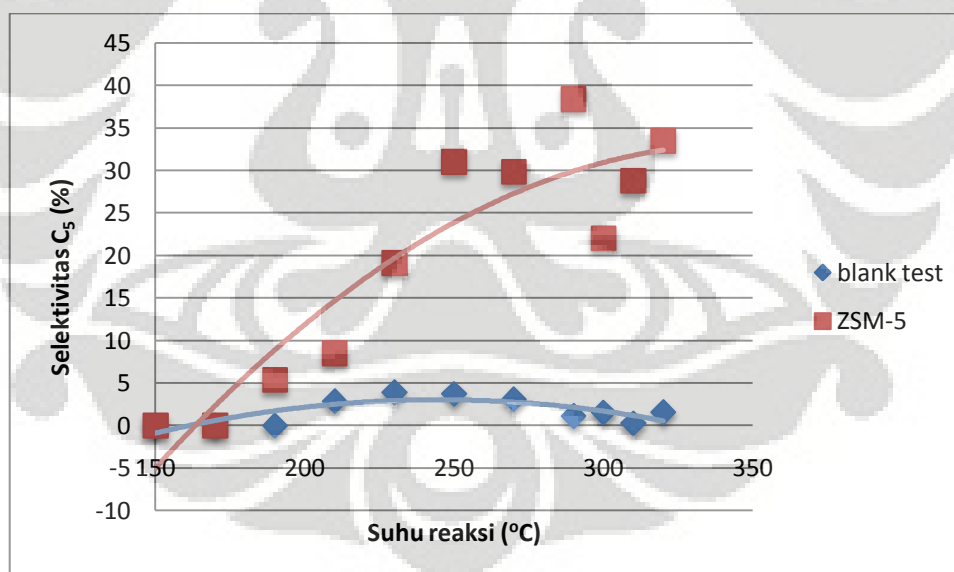
Tahap ini merupakan inti dari penelitian, dimana pada tahap ini minyak jarak ingin dikonversi menjadi produk aromatik dengan menggunakan katalis Cu/ZSM-5. Reaksi perengkahan dilakukan pada fasa cair sehingga digunakan suhu di bawah titik didih minyak jarak. Penelitian ini menggunakan 3 variasi suhu, yaitu 310°C, 300°C, dan 290°C, agar dapat diperoleh hubungan antara suhu reaksi perengkahan dengan jumlah produk yang dihasilkan. Untuk masing-masing suhu, digunakan variasi rasio massa katalis/umpan sebesar 1:75, 1:100, dan 1:125 sehingga diketahui hubungan antara rasio massa katalis/umpan dengan jumlah produk yang dihasilkan.

Reaksi perengkahan dan aromatisasi dilakukan pada reaktor *batch* dengan memanaskan minyak jarak pada *hot plate*. Pengambilan data dilakukan dengan menggunakan *vacuum gas sampling*. Produk gas yang terbentuk akan tertarik ke dalam *gas sampling* karena adanya perbedaan tekanan antara lingkungan dengan *gas sampling*. Untuk memastikan kevalidan data, pada setiap pengambilan data *valve gas sampling* dibuka selama 10 detik, kemudian produk gas langsung dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography*. Pengambilan data dilakukan sebanyak 5 kali dengan interval waktu selama 10 menit untuk mengakomodir waktu deteksi instrumen GC dan persiapan *gas sampling* untuk pengambilan data selanjutnya. *Gas Chromatography* yang digunakan adalah tipe FID (*Flame Ionization Detector*) dengan *carrier gas* N₂ karena bersifat sensitif

terhadap hidrokarbon. Dengan menggunakan tipe FID, *peak-peak noise* berupa komponen udara (N_2 , O_2 , CO_2 , CO) tidak akan muncul sehingga hasil interpretasi GC lebih akurat.

4.2 Selektivitas Katalis pada Reaksi Perengkahan

Telah banyak penelitian yang dilakukan untuk merengkah minyak nabati menjadi rantai lebih pendek dengan menggunakan ZSM-5. Misalnya penelitian yang dilakukan oleh Bathia (2004) berhasil merengkah *palm oil* menjadi fraksi gasoline dengan yield hingga 44 %berat. Penelitian lain yang dilakukan oleh Twaiq (1999) berhasil merengkah *canola oil* menjadi hidrokarbon dengan konversi hingga 44%berat. Pada penelitian ini, perengkahan terjadi karena keberadaan katalis ZSM-5 yang bersifat asam. Hal ini ditunjukkan pada Gambar 4.1 (Arviana, 2009) dimana reaksi dengan menggunakan katalis ZSM-5 memberikan selektivitas produk ringan C_5 yang jauh lebih besar dibandingkan reaksi perengkahan yang dilakukan secara termal.

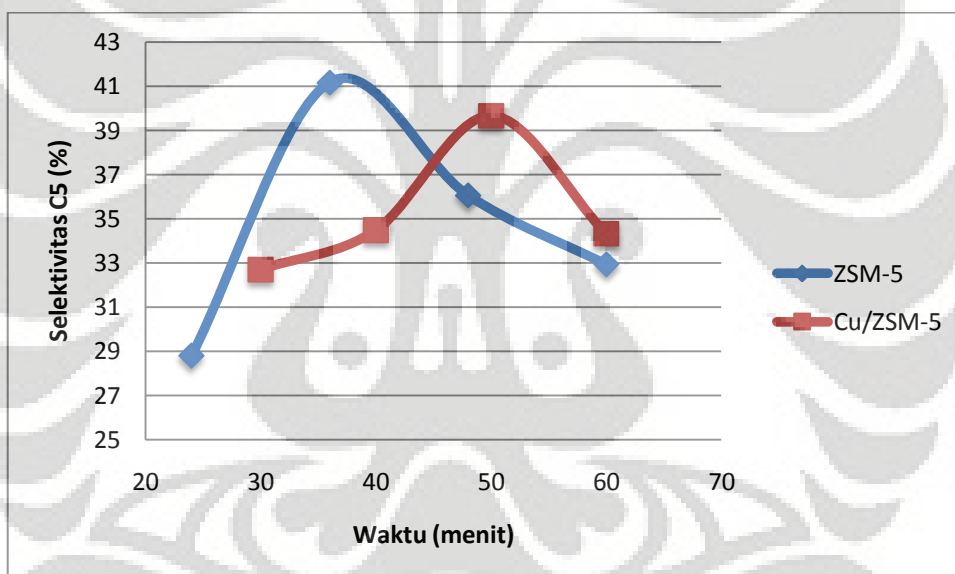


Gambar 4.1 Perbandingan Selektivitas Proses Perengkahan Termal dan Katalitik

Dari gambar di atas, dapat diketahui bahwa proses perengkahan terutama terjadi karena keberadaan katalis ZSM-5. Perengkahan molekul trigliserida yang panjang menjadi rantai yang lebih pendek terjadi pada permukaan katalis ZSM-5, karena ukuran molekul trigliserida yang besar tidak memungkinkan molekul ini

masuk ke pori katalis. Hal ini dijelaskan oleh Tan (1999) pada penelitian perengkahan katalitik minyak kelapa sawit. Perengkahan primer terjadi secara termal dan katalitik pada permukaan luar katalis. Proses ini menghasilkan molekul yang lebih kecil, terutama hidrokarbon cair berat dan oksigenat. Molekul yang lebih kecil kemudian dapat berdifusi ke dalam pori katalis dimana logam tembaga berada sehingga dapat terjadi reaksi dehidrogenasi-aromatisasi.

Pada tahap reaksi katalitik dengan menggunakan Cu/ZSM-5, terjadi reaksi perengkahan yang dibuktikan dengan keberadaan fraksi ringan C₅ pada produk gas. Gambar 4.2 menunjukkan selektivitas fraksi ringan C₅ sebagai hasil reaksi dengan menggunakan katalis Cu/ZSM-5. Sebagai perbandingan, digunakan data selektivitas C₅ dengan menggunakan katalis ZSM-5 (Dahliyanti, 2009).

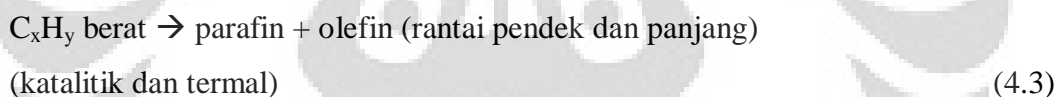
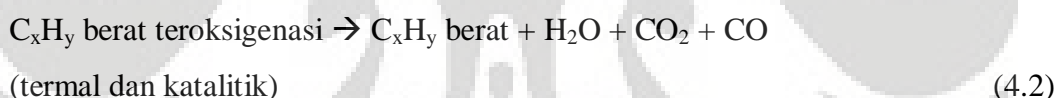
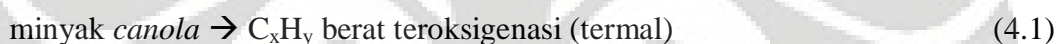


Gambar 4.2 Perbandingan Selektivitas ZSM-5 dan Cu/ZSM-5 dalam Proses Perengkahan pada Suhu 310°C

Penelitian ini menggunakan katalis Cu/ZSM-5, dimana penambahan inti aktif tembaga diharapkan dapat menginisiasi pembentukan senyawa aromatik. ZSM-5 sebagai *support* selain memiliki peranan dalam menyediakan luas permukaan katalis yang besar, juga memiliki sifat aktif sebagai katalis perengkah. Oleh karena itu, produk gas yang dihasilkan dalam reaksi masih mengandung fraksi ringan C₅ seperti yang ditunjukkan dalam Gambar 4.2. Namun, jika dibandingkan dengan kinerja katalis ZSM-5, katalis yang telah ditambahkan inti

aktif memiliki selektivitas yang lebih rendah untuk perengkahan. Hal ini terlihat dari fraksi produk ringan C_5 yang lebih rendah untuk Cu/ZSM-5.

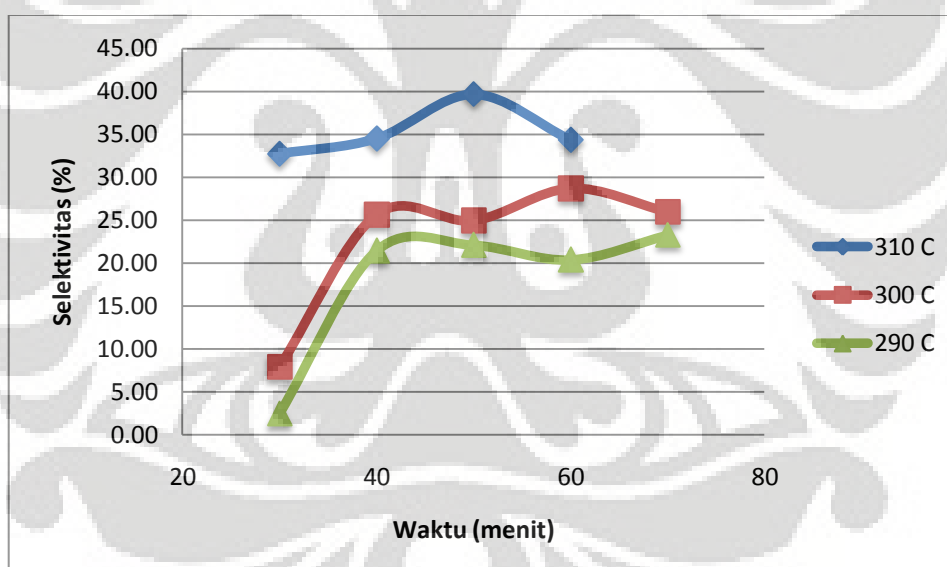
Selektivitas yang rendah terhadap produk perengkahan disebabkan oleh berkurangnya asam Bronsted pada katalis Cu/ZSM-5. Konversi *palm oil* menjadi fraksi gasoline menggunakan katalis Cu/ZSM-5 yang dilakukan oleh Siregar (2006) menunjukkan bahwa keasaman Bronsted katalis ZSM-5 berkurang setelah dilakukan *loading* logam tembaga, sedangkan keasaman Lewis bertambah secara signifikan. Hal ini dikarenakan terdapat sejumlah kation hidrogen yang digantikan oleh ion logam Cu^{2+} . Pengurangan ion H^+ pada katalis mengurangi keasaman Bronsted, sedangkan peningkatan keasaman Lewis merupakan peran dari ion Cu^{2+} . Dengan *loading* tembaga yang cukup besar yaitu sekitar 36,5%, katalis Cu/ZSM-5 yang digunakan dalam penelitian ini mengalami penurunan asam Bronsted yang cukup signifikan sehingga menurunkan selektivitas katalis, seperti yang terjadi pada penelitian Siregar (2006).



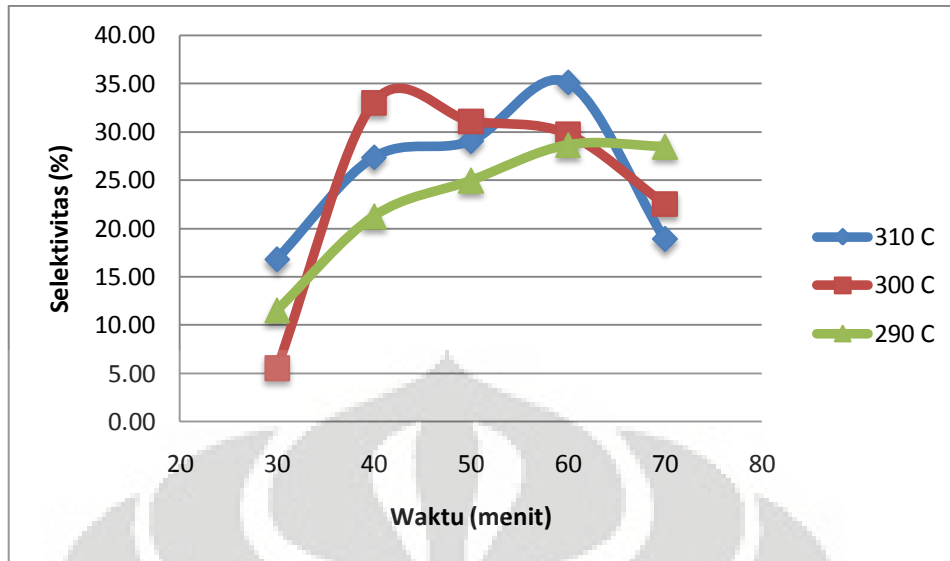
Mekanisme perengkahan minyak nabati dijelaskan oleh Katikaneni (1996) seperti yang ditunjukkan pada Persamaan 4.1-4.7. Mekanisme pertama adalah dekomposisi termal molekul minyak nabati menjadi hidrokarbon oksigenat berat (Persamaan 4.1), yang selanjutnya mengalami deoksigenasi menjadi hidrokarbon berat (Persamaan 4.2). Pada tahap ini, campuran antara hidrokarbon berat dan hidrokarbon oksigenat berat disebut sebagai *residual oil*. Tahap selanjutnya melibatkan perengkahan sekunder hidrokarbon berat untuk memperoleh rantai

pendek dan panjang parafin dan olefin (Persamaan 4.3). Dalam Persamaan 4.4, olefin ringan C_2-C_4 teroligomerasi menjadi olefin C_2-C_{10} . *Coke* terbentuk baik karena kondensasi molekul minyak nabati maupun polimerisasi hidrokarbon aromatik berat di dalam pori katalis zeolite.

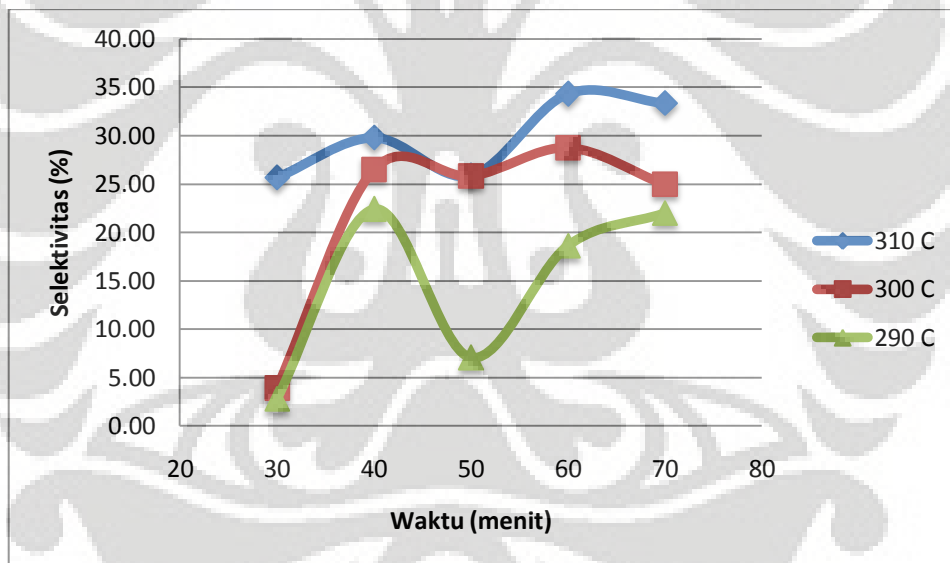
Perbedaan kinerja katalis ZSM-5 dan Cu/ZSM-5 akibat perbedaan keasaman katalis dapat dijelaskan melalui Persamaan 4.1-4.7 di atas. Katalis ZSM-5 memiliki kekuatan asam yang lebih besar sehingga mendorong lebih banyak reaksi perengkahan hidrokarbon berat menjadi parafin dan olefin dengan rantai lebih pendek, seperti yang diperlihatkan pada Persamaan 4.3. Oleh karena itu, produk parafin rantai pendek (C_5) memberikan selektivitas yang besar pada penggunaan katalis ini. Sedangkan katalis Cu/ZSM-5 memberikan laju reaksi yang lebih lambat untuk reaksi pada Persamaan 4.3 dan mendorong terjadinya reaksi pada Persamaan 4.4 dan 4.5.



Gambar 4.3 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi Produk C_5 dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:75



Gambar 4.4 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi Produk C_5 dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:100



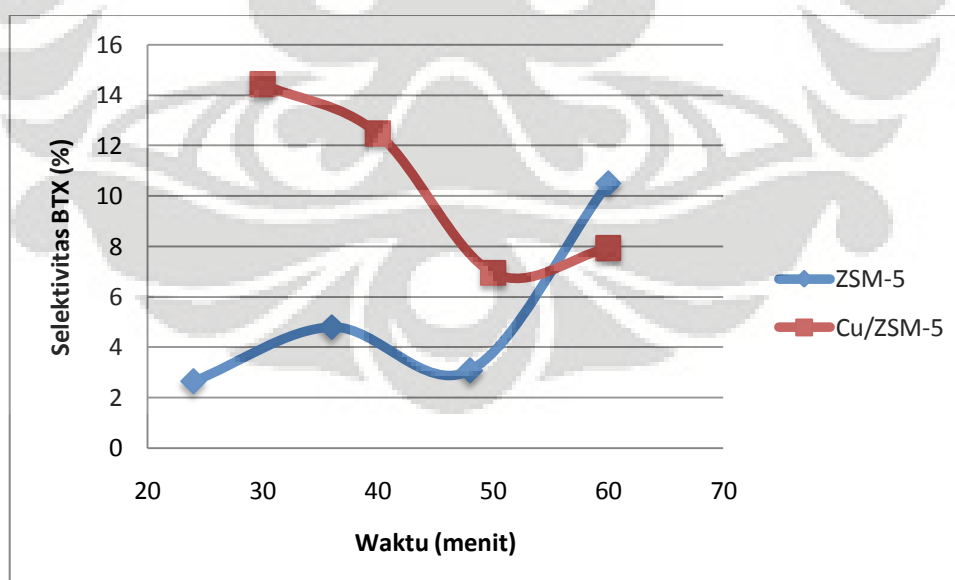
Gambar 4.5 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi Produk C_5 dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:125

Gambar 4.3-4.5 menunjukkan trend penurunan selektivitas produk C_5 seiring dengan penambahan waktu reaksi. Selektivitas produk mencapai titik optimum pada menit ke-50 dan 60, kemudian mengalami penurunan pada menit ke-70. Hal ini mengindikasikan terjadinya penurunan aktivitas katalis sebagai

akibat dari terjadinya *fouling*, yaitu penutupan pori dan permukaan katalis oleh produk hasil reaksi.

4.3 Selektivitas Katalis pada Reaksi Aromatisasi

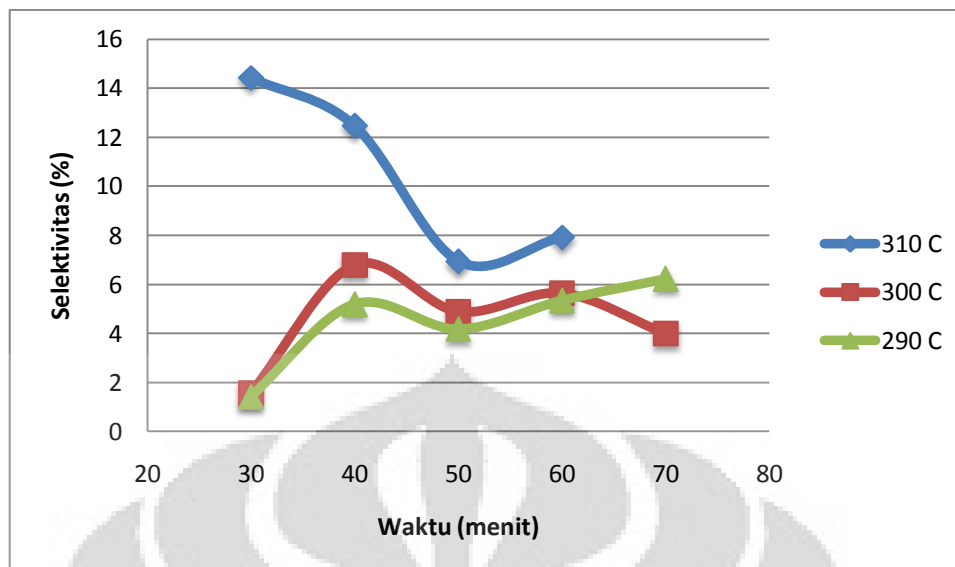
Baik katalis ZSM-5 maupun Cu/ZSM-5 memiliki peran dalam membentuk senyawa aromatik, namun penambahan logam tembaga dalam katalis ZSM-5 meningkatkan kinerja aromatisasi. Logam yang memiliki orbital *d* yang kosong merupakan katalis yang baik untuk reaksi hidrogenasi-dehidrogenasi. Kosongnya orbital *d* pada logam memicu terjadinya adsorpsi hidrogen, namun aktivitas katalis maksimum dapat diperoleh dengan logam yang tidak membentuk ikatan kimia yang terlalu kuat, sehingga produk dapat dilepaskan oleh katalis dengan mudah. Kekuatan ikatan dengan hidrogen meningkat dengan semakin besar orbital *d* yang kosong. Aktivitas katalis dapat mencapai maksimum dengan logam yang memiliki satu orbital *d* kosong atau kekurangan satu elektron pada orbital *d*-nya. Logam dengan banyak orbital *d* yang kosong cenderung tidak aktif dalam bentuk logamnya karena mengadsorpsi reaktan dengan sangat kuat, namun aktif dalam bentuk oksidanya. Keberadaan atom oksigen mengurangi jumlah orbital *d* yang kosong sehingga aktif untuk proses dehidrogenasi.



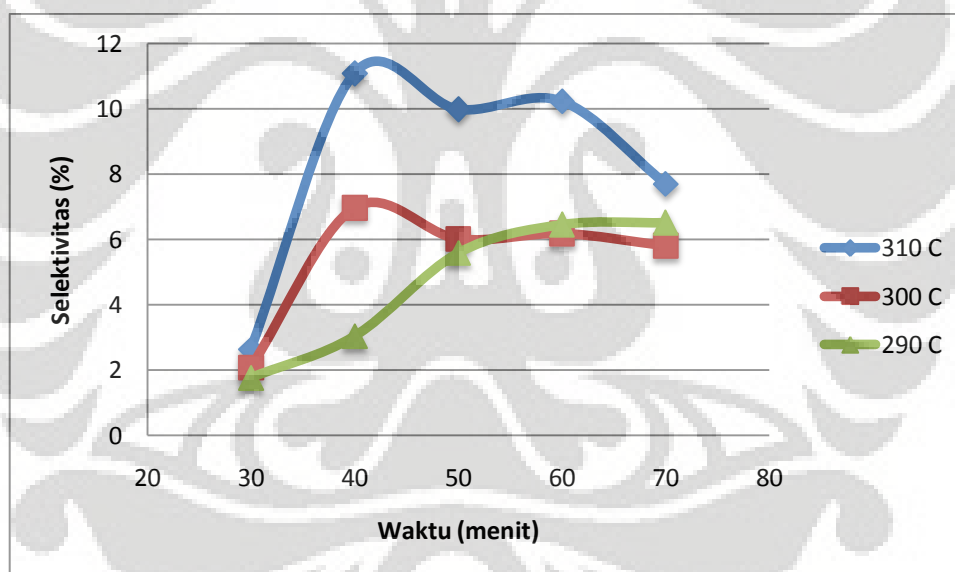
Gambar 4.6 Perbandingan Selektivitas ZSM-5 dan Cu/ZSM-5 dalam Proses Aromatisasi pada Suhu 310°C

Tembaga merupakan logam yang tidak memiliki orbital d yang kosong, sehingga tembaga dipakai dalam bentuk CuO. Tembaga dalam bentuk oksidanya diperoleh dengan mengkalsinasi katalis Cu/ZSM-5. Katalis ini memicu pembentukan senyawa aromatik seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6. Pada gambar tersebut juga ditampilkan data reaksi dengan menggunakan katalis ZSM-5 pada suhu operasi 310°C (Dahliyanti, 2009) sebagai perbandingan. Dari gambar tersebut dapat disimpulkan bahwa produk BTX yang dihasilkan dari katalis ZSM-5 relatif lebih sedikit dibandingkan produk BTX dari katalis Cu/ZSM-5. Perbedaan jumlah produk BTX ini menunjukkan bahwa penambahan inti aktif logam meningkatkan selektivitas katalis.

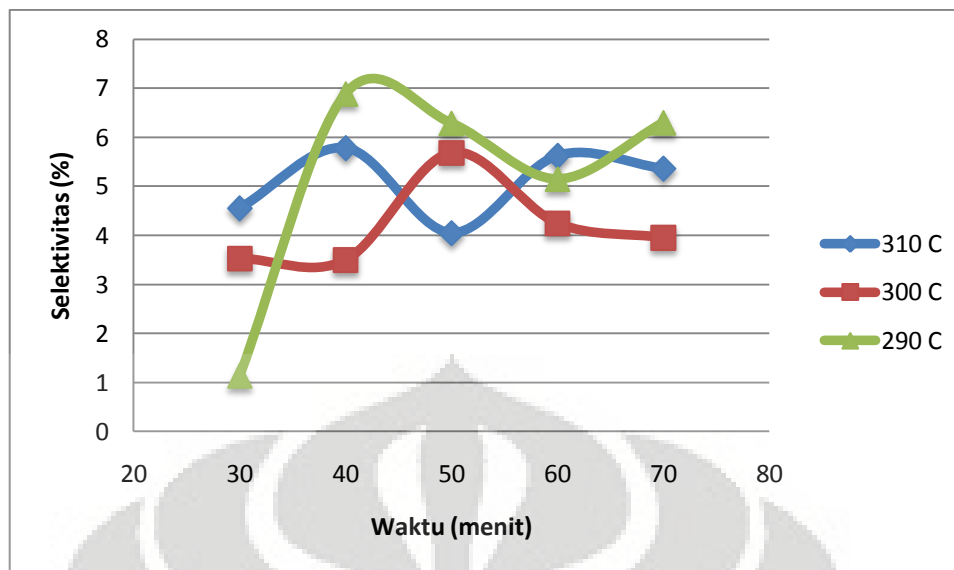
Katalis ZSM-5 dengan impregnasi logam memiliki keasaman sedang yang meminimalkan reaksi perengkahan. Kation logam sebagai asam Lewis menyebabkan dehidrogenasi alkana menjadi alkena dan oligomer menjadi oligomer dengan ikatan rangkap, mengurangi terjadinya β -scission (pemutusan ikatan karbon-karbon pada posisi sekunder dari muatan positif karbokation), menyebabkan penarikan hidrogen sehingga mendorong pelepasan atom hidrogen, dan mencegah hidrogenasi alkena yang berperan pada proses siklisasi, sehingga dapat membentuk aromatik. Sedangkan HZSM-5 bersifat monofungsi, sehingga lebih berperan dalam proses perengkahan, isomerisasi, dan reaktif pada posisi β yang menyebabkan pembentukan produk yang tidak diinginkan. Penolakan hidrogen dari permukaan terjadi karena transfer hidrogen menjadi alkana yang membatasi yield aromatik pada katalis HZSM-5. (Asaftei, 2009)



Gambar 4.7 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi BTX dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:75



Gambar 4.8 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi BTX dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:100



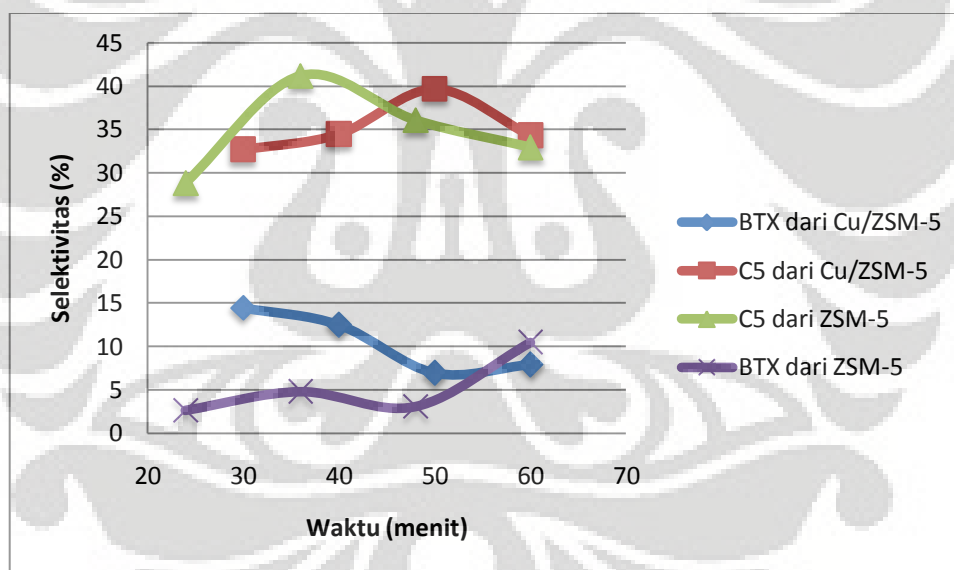
Gambar 4.9 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Fraksi BTX dengan Rasio Massa Katalis/Feed 1:125

Gambar 4.7-4.9 menunjukkan selektivitas produk BTX pada berbagai variasi suhu. Secara umum, grafik tersebut menunjukkan peningkatan suhu reaksi akan menyebabkan peningkatan selektivitas BTX. Grafik juga menggambarkan selektivitas yang meningkat kemudian mengalami penurunan seiring dengan waktu reaksi. Namun, peningkatan selektivitas terhadap peningkatan suhu tidak terjadi secara linear karena terdapat beberapa grafik yang menunjukkan ketidakkonsistenan. Fenomena di atas dijelaskan oleh Urda (2008) sebagai efek dari reaksi sekunder dan disproporsionasi. Senyawa benzena dapat teralkilasi menjadi toluena, selanjutnya toluena dapat teralkilasi menjadi ethylbenzena ataupun xylene. Reaksi sekunder ini tidak berhenti sampai pada xylene, melainkan dapat terkonversi menjadi produk lain yang tidak diidentifikasi pada penelitian ini. Hal ini ditegaskan oleh Al-Khattaf (2006) dimana dealkilasi xylene merupakan reaksi sekunder yang sering terjadi pada katalis dengan keasaman yang tinggi. Transalkilasi xylene membentuk trimetil benzena (TMB) dan dealkilasi xylene membentuk produk gas lainnya.

Mekanisme disproporsionasi toluena pada katalis ZSM-5 juga dilaporkan oleh Xiong (1995). Xiong mengusulkan dua jalur reaksi, yaitu mekanisme transfer metil (pembentukan *methoxy group* pada permukaan zeolite) dan mekanisme difenil metana. Penelitian ini menyatakan bahwa disproporsionasi toluena tidak

membutuhkan asam Bronsted dengan kekuatan asam tinggi, dan laju reaksi dikontrol oleh konsentrasi situs asam. Berdasarkan hal di atas, maka disproporsionasi toluena pada katalis Cu/ZSM-5 yang memiliki kekuatan asam sedang sangat mungkin untuk terjadi.

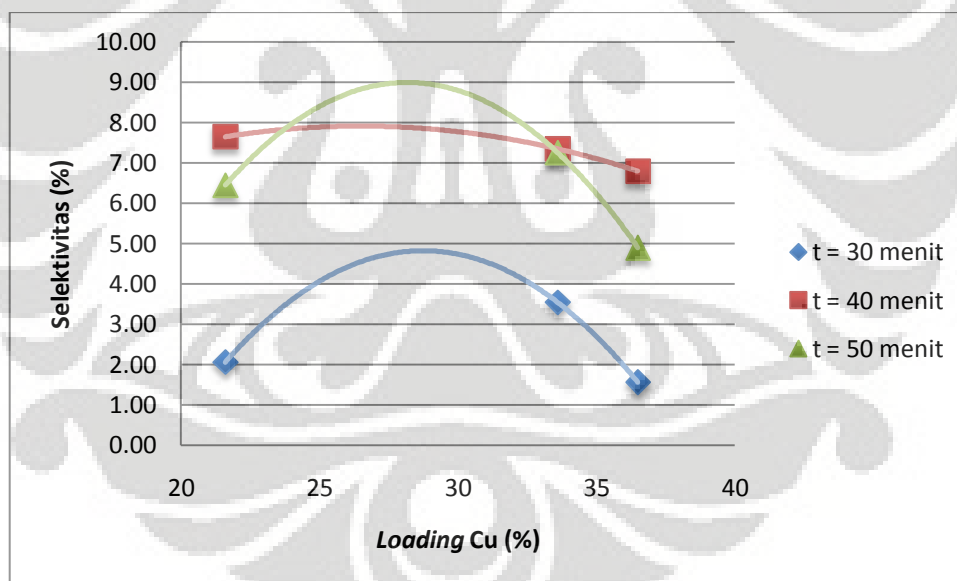
Alasan yang sama juga mendasari mengapa rasio massa katalis/umpan tidak menunjukkan hubungan yang linear terhadap selektivitas produk BTX. Pada Gambar 4.7, rasio massa katalis/umpan 1:75 tidak menunjukkan selektivitas yang paling tinggi. Hal ini dikarenakan pada kondisi ini, aktivitas katalis terlalu kuat sehingga menyebabkan reaksi sekunder atau reaksi alkilasi lanjutan. Kemungkinan lainnya adalah katalis lebih memicu aktivitas perengkahan daripada proses aromatisasi. Hal ini dibuktikan oleh Gambar 4.10 yang menunjukkan selektivitas BTX mengalami penurunan ketika selektivitas produk ringan C₅ mengalami peningkatan.



Gambar 4.10 Selektivitas BTX dan C₅ pada Rasio Massa Katalis/Feed 1:75 dan Suhu Reaksi 310°C

4.4 Pengaruh Jumlah *Loading* Logam terhadap Produk

Pengaruh jumlah *loading* logam terhadap produk ditunjukkan oleh Gambar 4.11. Uji pengaruh jumlah *loading* logam dilakukan pada suhu 300°C dan rasio massa katalis/umpan 1:75. Dari grafik di bawah, dapat disimpulkan bahwa jumlah *loading* tidak memberikan hubungan yang linear terhadap selektivitas produk BTX. Selektivitas produk mengalami kenaikan pada peningkatan *loading* hingga mencapai titik optimum tertentu, kemudian selektivitas mengalami penurunan. Hal ini dapat dijelaskan melalui mekanisme perengkahan minyak nabati yang telah ditunjukkan pada Persamaan 4.1-4.7 (Katikaneni, 1996). Keberadaan logam tembaga yang terlalu besar menyebabkan proses dehidrogenasi yang terlalu kuat, sehingga mengakibatkan terbentuknya *coke*, baik dari minyak nabati secara langsung (Persamaan 4.6) maupun dari polimerisasi senyawa aromatik yang telah terbentuk pada mekanisme reaksi sebelumnya (Persamaan 4.7).



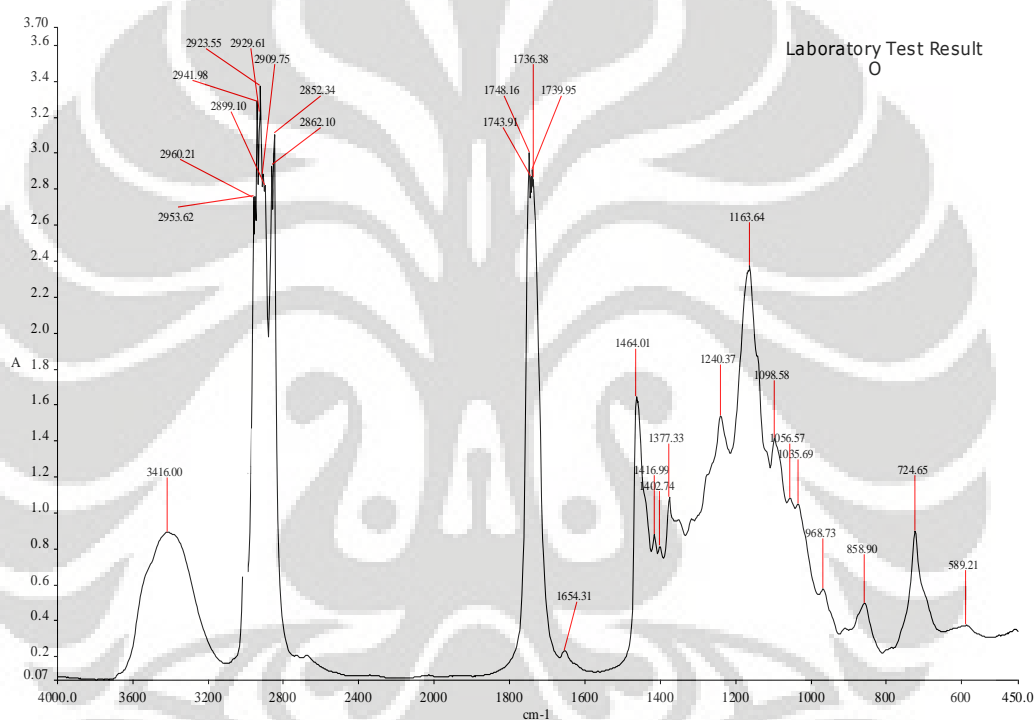
Gambar 4.11 Pengaruh *Loading* Cu terhadap Selektivitas BTX

4.5 Hasil Analisis Residu dengan FTIR

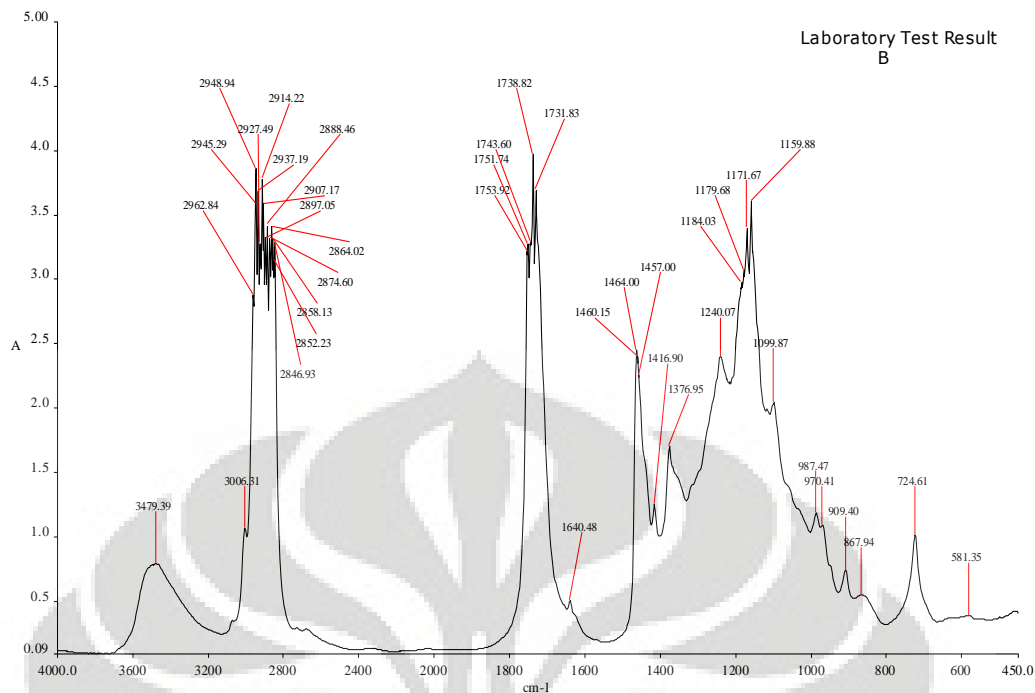
Analisis FTIR dilakukan untuk membandingkan ikatan-ikatan kimia dan gugus fungsi dalam senyawa sebelum reaksi (minyak jarak murni) dan senyawa setelah reaksi (produk cair). Berdasarkan hasil FTIR yang diperoleh, beberapa jenis ikatan kimia utama pada sampel berdasarkan bilangan gelombangnya

dirangkum pada Tabel 4.1. Hasil uji FTIR minyak jarak murni dan produk reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.12 dan 4.13.

Spektra FTIR minyak jarak sebelum dan sesudah reaksi secara umum menunjukkan *peak-peak* utama berupa gugus OH, C-H alkana, dan ikatan rangkap C=C. Namun terdapat perbedaan pada absorbansi dan pada beberapa gugus aromatik. Nilai absorbansi menunjukkan banyaknya kandungan ikatan kimia tersebut di dalam sampel, sehingga berdasarkan nilai absorbansi ini dapat dilihat terjadinya proses perengkahan dan aromatisasi secara kualitatif.



Gambar 4.12 Spektra FTIR Minyak Jarak Murni



Gambar 4.13 Spektra FTIR Produk Cair pada Suhu Reaksi 300°C dan Rasio Massa Katalis/Feed 1:75

Tabel 4.1 menunjukkan absorbansi ikatan C=C yang lebih besar pada produk reaksi dibandingkan pada minyak jarak, diikuti dengan kenaikan absorbansi pada ikatan C-H alkana. Hal ini menunjukkan terjadinya perengkahan rantai panjang alkana menjadi alkana dengan rantai lebih pendek dan olefin. Penurunan absorbansi gugus OH menunjukkan kadar air dalam minyak yang berkurang setelah dilakukan pemanasan pada suhu tinggi.

Pada Tabel 4.1 dapat dilihat bahwa terdapat ikatan rangkap C=C (bilangan gelombang 1460 cm⁻¹) baik pada minyak jarak maupun pada residu. Ikatan rangkap ini menunjukkan ikatan cincin aromatik jika terdapat *peak* C-H aromatik yang muncul pada bilangan gelombang 3006 cm⁻¹, dimana *peak* ini tidak muncul pada hasil FTIR minyak jarak. Hal ini menunjukkan bahwa proses aromatisasi terjadi pada minyak jarak.

Tabel 4.1 Gugus Fungsi dan Absorbansi Minyak Jarak serta Produk Reaksi

Jenis ikatan	Rentang panjang gelombang (cm ⁻¹)	Minyak jarak	Absorbansi								
			Residu 1:75, 310 C	Residu 1:75, 300 C	Residu 1:75, 290 C	Residu 1:100, 310 C	Residu 1:100, 300 C	Residu 1:100, 290 C	Residu 1:125, 310 C	Residu 1:125, 300 C	Residu 1:125, 290 C
O-H	3416.00-3480.47	0.75	0.6	0.6	0.57	0.5	0.7	0.8	0.75	0.6	0.87
C-H aromatik	3006.31-3007.88	-	0.8	1.05	0.7	-	-	0.62	-	1.1	0.8
C-H alkana (<i>stretch</i>)	2846.98-2962.95	3.4	2.7	3.8	3.4	2.1	0.61	3.4	1.6	3.25	3.1
C=C	1640.37-1654.31	0.2	0.3	0.5	0.2	0.6	-	0.25	0.58	0.5	0.25
cincin aromatik C=C	1456.23-1464.31	1.6	1.5	2.4	1.25	2.1	0.58	1.3	1.65	2.5	1.6
C-H alkana (<i>bend</i>)	1376.82-1377.46	1	1.1	1.75	0.9	1.75	-	1.5	1.55	1.8	1.25
C-O	1159.82-1171.64	2.3	2.3	3.4	2.1	2.3	0.6	2.2	1.8	3.5	2.6
(CH ₂) _n	724.46-724.65	0.9	0.7	1	0.6	1.1	-	0.5	1	1	0.8

Produk aromatik ini memang tidak selalu ditemui pada semua hasil reaksi, hanya 6 dari 9 sampel yang menunjukkan terdapatnya produk aromatik. Produk aromatik ini diperkirakan merupakan senyawa yang lebih berat daripada benzena, toluena, dan xylene karena tidak menguap menjadi produk gas. Hal ini diperkuat dengan fakta bahwa tidak munculnya *peak-peak* pada bilangan gelombang monosubstitusi dan disubstitusi benzena, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.2. Beberapa hasil FTIR sampel seperti Gambar 4.13 menunjukkan munculnya *peak* di sekitar 865 cm^{-1} , yaitu *peak* yang menunjukkan keberadaan benzena tetrasubstitusi ataupun pentasubstitusi sesuai Tabel 4.2.

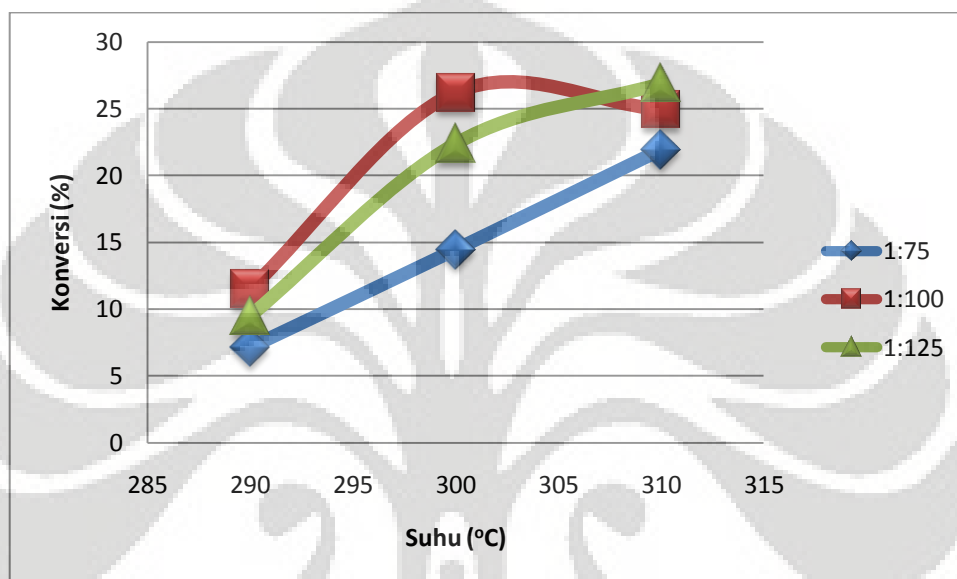
Tabel 4.2 Bilangan Gelombang FTIR untuk Gugus Fungsi Benzena Tersubstitusi (Smith, 1924)

Gugus Fungsi	Bilangan Gelombang (cm^{-1})
monosubstitusi benzena	735-765, 685-710
1,2-disubstitusi (ortho)	740-760
1,3-disubstitusi (meta)	770-790, 680-705
1,4-disubstitusi (para)	800-803
1,2,3-trisubstitusi	760-780, 705-745
1,2,4-trisubstitusi	870-885, 805-825
1,3,5-trisubstitusi	830-850, 680-700
1,2,3,4-tetrasubstitusi	~820
1,2,3,5- tetrasubstitusi	~865
1,2,4,5- tetrasubstitusi	~865
1,2,3,4,5-pentasubstitusi	~865

4.6 Pengaruh Kondisi Operasi pada Konversi Reaksi

Pengaruh variasi rasio massa katalis/umpan dan suhu reaksi terhadap konversi reaksi dapat dilihat pada Gambar 4.14. Gambar 4.14 menyatakan konversi reaktan menjadi produk gas, dengan cara perhitungan massa minyak jarak sebelum reaksi dikurangi dengan massa minyak jarak setelah reaksi. Massa yang hilang menjadi gas dianggap sebagai produk. Dari grafik yang terbentuk, dapat dilihat bahwa konversi menunjukkan peningkatan pada kenaikan suhu.

Reaksi perengkahan dan aromatisasi merupakan reaksi endotermis, sehingga kenaikan suhu menyebabkan meningkatnya laju reaksi ke arah produk, dan secara langsung mengakibatkan kenaikan konversi. Semakin tinggi suhu reaksi, maka semakin besar energi yang diberikan ke dalam proses reaksi sehingga tumbukan antara molekul-molekul reaktan semakin besar. Hal ini mendorong terbentuknya produk yang lebih besar pula.



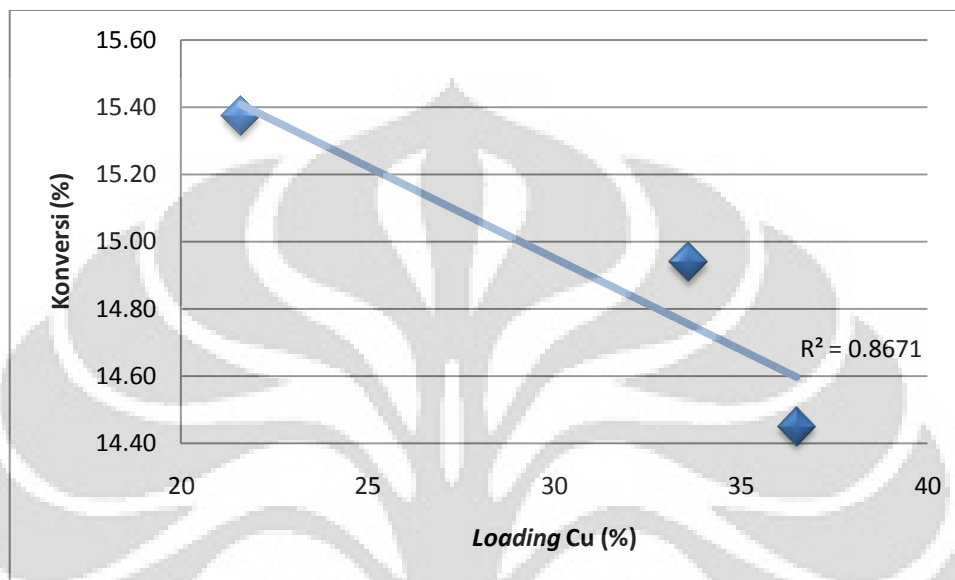
Gambar 4.14 Pengaruh Suhu Reaksi terhadap Konversi

Grafik di atas juga menggambarkan pengaruh rasio massa katalis/umpan terhadap konversi. Secara umum, tidak ada trend khusus pada peningkatan rasio massa katalis/umpan. Rasio massa katalis/umpan paling besar (1:75) justru menunjukkan konversi yang paling kecil. Secara umum, pengaruh rasio massa katalis/umpan tidak dapat ditunjukkan pada grafik ini. Hal ini dikarenakan perhitungan konversi ini tidak melibatkan konversi minyak jarak ke produk cair, karena hanya dilakukan analisa kualitatif pada produk cair.

4.7 Pengaruh Kandungan Logam pada Konversi Reaksi

Gambar 4.15 menunjukkan pengaruh jumlah *loading* tembaga terhadap konversi reaksi. Secara umum, peningkatan kandungan logam pada katalis menyebabkan penurunan konversi reaksi. Hubungan serupa juga ditunjukkan oleh penelitian Siregar (2006) dimana konversi minyak kelapa sawit mengalami

penurunan dengan meningkatnya kandungan tembaga pada katalis. Hal ini disebabkan oleh penurunan luas permukaan katalis ZSM-5 karena tertutupi oleh tembaga. Penurunan luas permukaan menyebabkan berkurangnya permukaan kontak untuk reaksi katalitik heterogen.



Gambar 4.15 Pengaruh Kandungan Logam Tembaga terhadap Konversi

Penurunan luas permukaan katalis akibat impregnasi logam Cu juga dilaporkan oleh Amin (2005) seperti yang ditunjukkan oleh Tabel 4.3. Penurunan luas permukaan ZSM-5 dengan impregnasi logam mengindikasikan terjadinya interaksi yang kuat antara permukaan zeolite dengan spesi logam, yang juga menunjukkan dispersi logam yang baik pada permukaan.

Tabel 4.3 Luas Permukaan Katalis ZSM-5 dan Logam/ZSM-5 (Amin, 2005)

Katalis	Luas Permukaan BET (m ² /g)	Area Mikropori (m ² /g)
HZSM-5	403	373
W/HZSM-5	280	257
W/0.5Cu/HZSM-5	266	243
W/1.0Cu/HZSM-5	286	261
W/1.5Cu/HZSM-5	267	244
W/2.0Cu/HZSM-5	285	260
W/3.0Cu/HZSM-5	236	213

Selain akibat penurunan luas permukaan katalis, penurunan konversi juga disebabkan penurunan keasaman katalis akibat impregnasi logam. Sebelumnya telah dijelaskan bahwa pada mekanisme perengkahan (Persamaan 4.1-4.7), reaksi aromatisasi terjadi setelah minyak nabati terengkah menjadi hidrokarbon rantai lebih pendek pada permukaan katalis. Dengan rantai yang lebih pendek, reaktan relatif lebih mudah untuk mencapai pori katalis, dimana terdapat dispersi logam tembaga sehingga terjadi reaksi dehidrogenasi-aromatisasi. Siregar (2005) menyatakan bahwa aktivitas perengkahan Cu-ZSM-5 berkurang akibat penurunan konsentrasi asam Bronsted, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.4. Penurunan konsentrasi asam Bronsted dan peningkatan konsentrasi asam Lewis disebabkan oleh ion H⁺ yang digantikan oleh Cu²⁺.

Tabel 4.4 Sifat Fisika-Kimia HZSM-5 dan Cu-ZSM-5 (Siregar, 2005)

Katalis	Keasaman Bronsted ($\mu\text{mol/g}$)	Keasaman Lewis ($\mu\text{mol/g}$)
H-ZSM-5	134	61
Cu-ZSM-5	68	363

4.7 Hasil Analisa Uji Densitas

Dari uji densitas yang dilakukan pada minyak jarak murni pada suhu 29°C, diperoleh densitas minyak jarak sebelum reaksi adalah 0,9569 g/mL. Pengukuran

densitas juga dilakukan pada minyak jarak setelah reaksi, seperti yang ditunjukkan pada Tabel 4.5. Pada tabel tersebut, dapat dilihat bahwa densitas minyak jarak sebelum reaksi lebih kecil daripada densitas minyak jarak setelah reaksi. Perubahan densitas menunjukkan bahwa reaksi yang terjadi mempengaruhi komposisi fluida yang digunakan. Densitas residu yang lebih tinggi daripada densitas BTX (sekitar 0,86 – 0,88 g/mL) menunjukkan bahwa benzena, toluena, dan xylene bukan merupakan komposisi dominan pada produk cair.

Tabel 4.5 Densitas Minyak Jarak Murni dan Produk Cair

No.	Komponen	Densitas (g/mL)
1.	Minyak jarak murni	0.9569
2.	Produk reaksi 1:75, 310°C	0.9615
3.	Produk reaksi 1:75, 300°C	0.9763
4.	Produk reaksi 1:75, 290°C	0.9673
5.	Produk reaksi 1:100, 310°C	0.9801
6.	Produk reaksi 1:100, 300°C	0.0000
7.	Produk reaksi 1:100, 290°C	0.9597
8.	Produk reaksi 1:125, 310°C	0.9972
9.	Produk reaksi 1:125, 300°C	0.9833
10.	Produk reaksi 1:125, 290°C	0.9648
11.	Produk reaksi dengan katalis 21,6% (1:75, 300°C)	0.9670
12.	Produk reaksi dengan katalis 33,6% (1:75, 300°C)	0.9697

Proses perengkahan akan memotong rantai hidrokarbon yang terdapat pada trigliserida dan menghasilkan radikal bebas. Pada proses *hydrocracking*, suplai hidrogen dilakukan untuk mengikat radikal bebas ini dengan atom hidrogen. Namun dalam kasus perengkahan tanpa suplai hidrogen, radikal-radikal bebas ini dapat saling bertemu dan berikatan sehingga menciptakan struktur hidrokarbon yang lebih panjang dan berat. Struktur hidrokarbon yang lebih panjang menyebabkan meningkatnya densitas molekul.

4.8 Kondisi Operasi Optimum

Berdasarkan hasil reaksi antara minyak jarak dengan katalis Cu/ZSM-5 pada reaktor atmosferik *batch*, diperoleh kondisi optimum seperti yang ditunjukkan Tabel 4.6. Kondisi optimum ini dipilih karena menghasilkan selektivitas produk benzena, toluena, dan xylena tertinggi. Selain itu, produk fraksi ringan C₅ juga bernilai minimum pada kondisi tersebut.

Tabel 4.6 Kondisi Operasi Optimum Reaksi

Parameter	Nilai
Suhu Reaksi	310°C
Waktu Reaksi	30 menit
Rasio Massa Katalis/Umpan	1:75
Konversi	21,93%
Selektivitas BTX	14,43%
Selektivitas Fraksi Ringan C ₅	32,70%
Selektivitas Benzena	10,97%
Selektivitas Toluena	2,44%
Selektivitas Xylena	1,02%

BAB 5

KESIMPULAN

1. Hidrokarbon aromatik benzena, toluena, dan xylene dapat diproduksi dari minyak jarak melalui reaksi perengkahan dan dehidrogenasi yang dilakukan pada reaktor *batch* fasa cair dan tekanan atmosferik menggunakan katalis Cu/ZSM-5.
2. Terjadinya reaksi aromatisasi dibuktikan dengan terdapatnya produk benzena, toluena, dan xylene yang dianalisis melalui instrumen GC-FID.
3. Penambahan inti aktif logam tembaga pada katalis ZSM-5 memberikan pengaruh penurunan aktivitas perengkahan dan peningkatan aktivitas aromatisasi.
4. Peningkatan jumlah *loading* logam tembaga pada katalis tidak menunjukkan hubungan yang linier terhadap selektivitas produk, melainkan mencapai nilai optimum tertentu kemudian turun sebagai akibat dari proses dehidrogenasi yang terlalu kuat.
5. Peningkatan jumlah *loading* tembaga pada katalis menyebabkan penurunan konversi reaksi akibat penurunan luas permukaan katalis dan penurunan konsentrasi asam Bronsted.
6. Densitas residu hasil reaksi perengkahan dan aromatisasi minyak jarak lebih besar jika dibandingkan densitas minyak jarak murni karena pengaruh polimerisasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Al-Khattaf, S. (2006). Catalytic Transformation of Toluene over High Acidity Y-Zeolite Based Catalyst. *King Fahd University of Petroleum & Minerals*, 1-32.
- Asaftei, Iuliean V., et.al. (2009). Aromatization of Industrial Feedstock Mainly With Butanes and Butenes Over HZSM-5 and Zn/HZSM-5 Catalysts. *Acta Chemica Iasi*, 17, 5-34.
- Balai Besar Penelitian dan Pengembangan Pascapanen Pertanian. (2005). *Minyak Kelapa Murni: Harapan Nilai Tambah yang Menjanjikan*. 15 Juni 2010.
- Bhattacharya, N. & S. Siavsanker. (1996). Aromatization of n-Hexane over HZSM-5: Influence of Promoters and Added Gas. *Applied Catalysis*, 141, 105-115.
- Chemical Division Manufacturing Industries Bureau, Ministry of Economy, Trade and Industry. (2004). *Forecast of Global Supply and Demand Trends for Petrochemical Products*. 8 Juni 2009. <http://www.meti.go.jp/english/information/downloadfiles/c0404PetroProe.pdf>
- CMAI. (n.d.). *Benzene Uses and Market Data*. 15 Juni 2010. <http://www.icis.com/v2/chemicals/9075159/benzene/uses.html>
- CMAI. (n.d.). *Toluene Uses and Market Data*. 15 Juni 2010. <http://www.icis.com/v2/chemicals/9076550/toluene/uses.html>
- Cornelia, Melanie. (2007). *Telaah tentang Kemungkinan Memproduksi Biodiesel dari Minyak Jarak Pagar Sebagai Bahan Pengganti Automotive Diesel Oil*. Thesis. Institut Teknologi Bandung.
- Dahliyanti, Ayu. (2009). *Konversi Minyak Jarak Menjadi Benzene Toluene dan Xylene Menggunakan Katalis Ni/ZSM-5*. Skripsi. Departemen Teknik Kimia UI.
- Diyanto, Teguh. (2009). *Pengolahan Minyak Jarak Menjadi Fraksi Hidrokarbon C₃ dan C₄ Melalui Reaksi Perengkahan Katalitik dengan Katalis Zeolite*. Skripsi. Departemen Teknik Kimia UI.
- Energy Information Administration. (2007). *U.S. Crude Oil, Natural Gas, and Natural Gas Liquids Reserves, 2007 Annual Report*. 9 Juni 2009.

- Exova. (n.d.). *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. 15 Juni 2010. <http://www.wcaslab.com/tech/tbftir.htm>
- Fogler, H.S. (1999). *Elements of Chemical Reaction Engineering*. New Jersey: Prentice Hall
- Idem, Raphael O., et.al. (1997). *Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemicals: Roles of Catalyst Acidity, Basicity, and Shape Selectivity on Product Distribution*. *Fuel Processing Technology*, 51, 101.
- Iskandar, Utomo Pratama. (2007). *Konversi Katalitik Minyak Jarak dan Senyawa ABE Menjadi Bahan Bakar Setaraf Fraksi Gasoline Menggunakan Katalis Hibrida YSZ/HZSM-5*. Skripsi. Departemen Teknik Kimia UI.
- Katikaneni, Sai P.R., et.al. (1996). *Catalytic Conversion of Canola Oil Over Potassium-Impregnated HZSM-5 Catalysts: C₂-C₄ Olefin Production and Model Reaction Studies*. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 35, 3332-3346.
- Ketaren, S. (1986). *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI Press.
- Kumar, N., et.al. (1996). Aromatization of n-Butane over Ni-ZSM-5 and Cu-ZSM-5 Zeolite Catalyst Prepared by Using Ni and Cu Impregnated Silica Fiber. *Elsevier*, 61, 297.
- Ooi, Yean-Sang, et.al. (2004). Catalytic Conversion of Palm Oil-Based Fatty Acid Mixture to Liquid Fuel. *Biomass & Bioenergy*, 27, 477.
- Ooi, Yean-Sang, et.al. (2004). Catalytic Cracking of Used Palm Oil and Palm Oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modelling. *Energy & Fuels*, 18, 1555.
- PennWell Corporation. (2008). *World Proved Reserves of Oil and Natural Gas*. *Oil & Gas Journal*, 106.
- Prasad, Y.S. & Bakhshi, N.N. (1985). Effect of Pretreatment HZSM-5 Catalyst on Its Performance in Canola Oil Upgrading. *Applied Catalysis*, 18, 71.
- PT Nawapanca Adhi Cipta. (2003). *Analisa Investasi Jarak Kaliki*. 15 Juni 2010.
- Richardson, J.T. (1989). *Principles of Catalyst Development*. 1989. New York: Plenum Press.
- Satterfield, Charles N. (1991). *Heterogenous Catalysis in Industrial Practice 2nd edition*. USA: Mc-Graw Hill, Inc.

- Sheffield Hallam University. (n.d.). *Gas Chromatography*. 9 Juni 2009. <http://teaching.shu.ac.uk/hwb/chemistry/tutorials/chrom/gaschr.htm>
- Shu, Yuying, et.al. (2000). Methane Dehydro-Aromatization over Mo/MCM-22 Catalyst: A High Selective Catalyst for the Formation of Benzene. *Science Publishers*, 67.
- Siregar, Tirenah Bahur & Nor Aishah Saidina Amin. (2006). Catalytic Cracking of Palm Oil to Gasoline Over Pretreated Cu-ZSM-5. *Jurnal Teknologi Universiti Teknologi Malaysia*, 44, 69.
- Smithe, A. Lee. (1924). *Applied Infrared Spectroscopy Volume 5: Fundamentals, Techniques, and Analytical Problem Solving*. New York: John Wiley&Sons.
- Suwanprasop, Sonsaluay, et.al. (2003). Continuous Process for the Production of Aromatic Hydrocarbons from n-Hexane and C₅₊ Natural Gas Liquid Over Pd-Loaded ZSM-5 Zeolite. *American Chemical Society*, 7, 577.
- Tan, Y.L., et.al. (1999). Catalytic Conversion of Palm Oil to Fuels and Chemicals. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, 77, 156.
- Thermo Nicolet Corporation. (n.d.) *Introduction to Fourier Transform InfraRed Spectrometry*. 9 Juni 2009. <http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf>
- Twaiq, Farouq A., et.al. (1999). Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalyst. *Ind.Eng.Chem.Res.*, 38, 3230.
- Twaiq, Farouq A., et.al. (2003). Catalytic Conversion of Palm Oil over Mesoporous Aluminosilicate MCM-41 for the Production of Liquid Hydrocarbon Fuels. *Fuel Processing Technology*, 684, 105.
- Twaiq, Farouq A., et.al. (2003). Liquid Hydrocarbon Fuels from Palm Oil by Catalytic Cracking Over Aluminosilicate Mesoporous Catalyst with Various Si/Al Ratios. *Fuel Processing Technology*, 64, 95.
- Twaiq, Farouq A., et.al. (2004). Performance of Composite Catalysts in Palm Oil Cracking for the Production of Liquid Fuels and Chemicals. *Fuel Processing Technology*, 85, 1283.

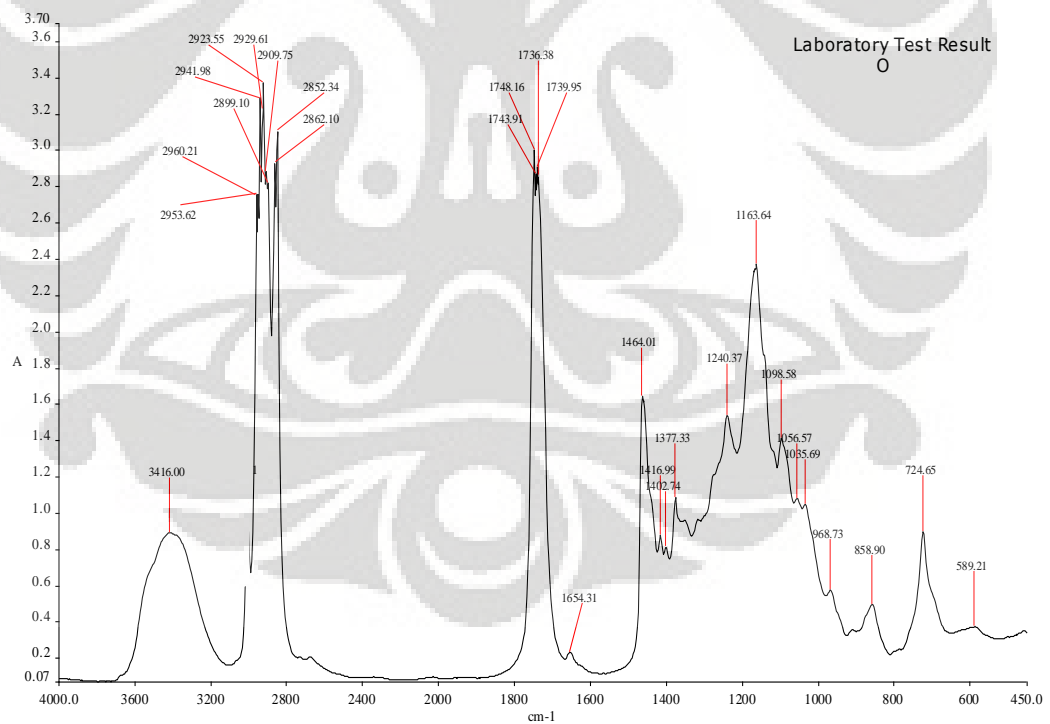
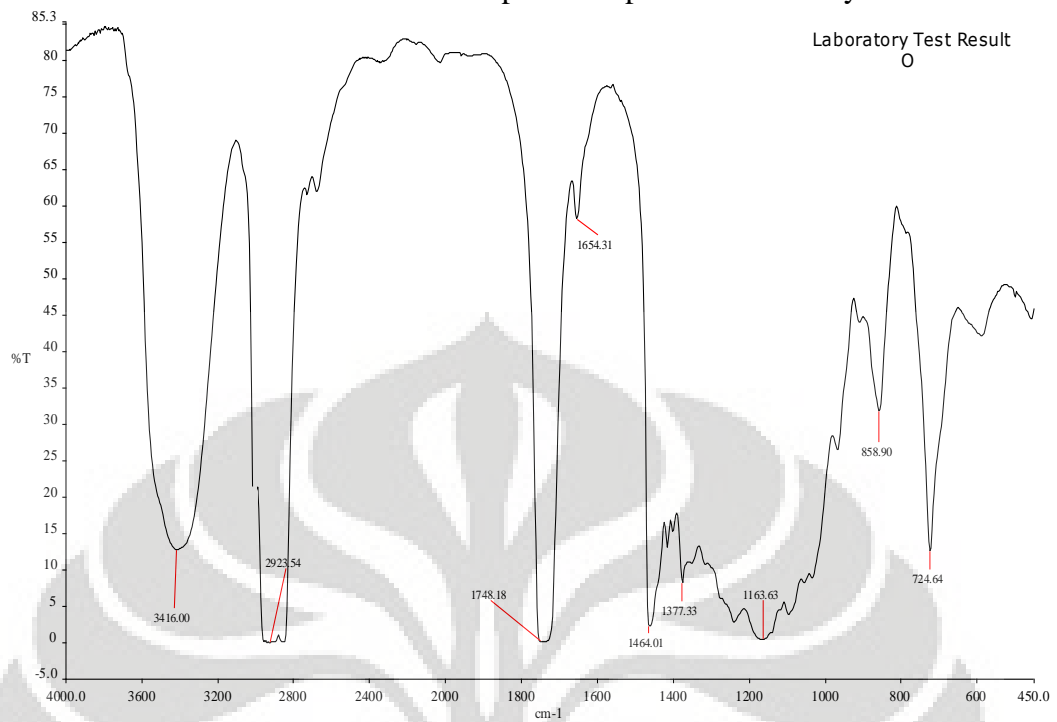
Urda, Adriana, Rodica Zavoianu, dan I. Sandulescu. (n.d.). Aromatization of C₆ Hydrocarbons on Zn/H-ZSM-5 Catalyst. *Analele Universitații din București*, 1, 317-324.

U.S. Embassy Jakarta. (2003). *Indonesia 2003 Oil Production Drops 8 Percent*. 15 Juni 2010.

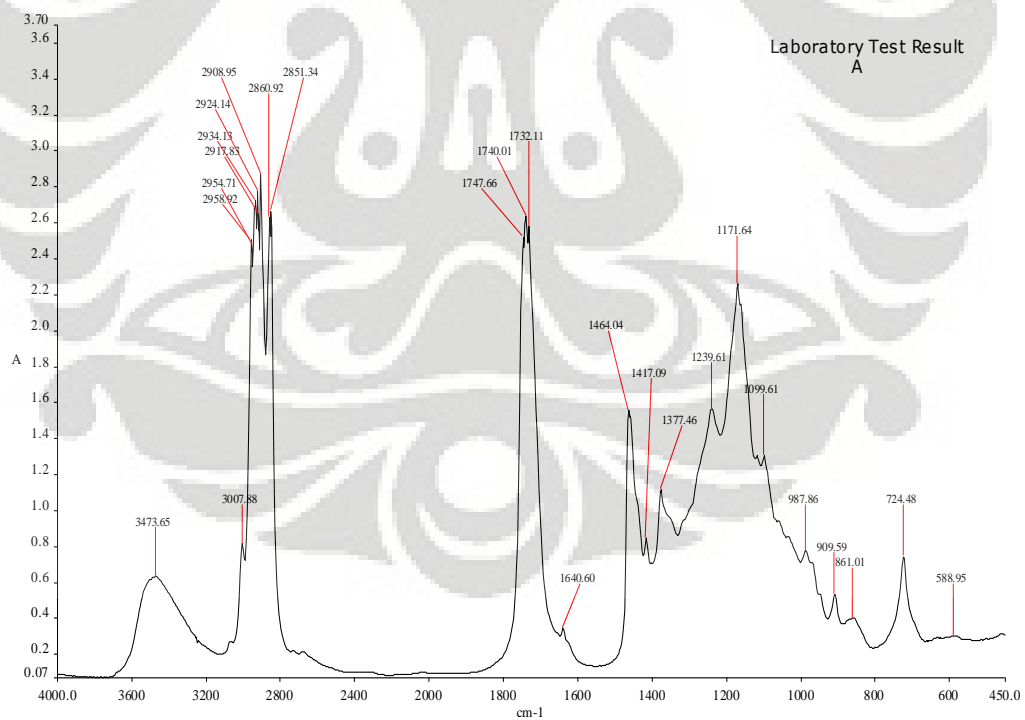
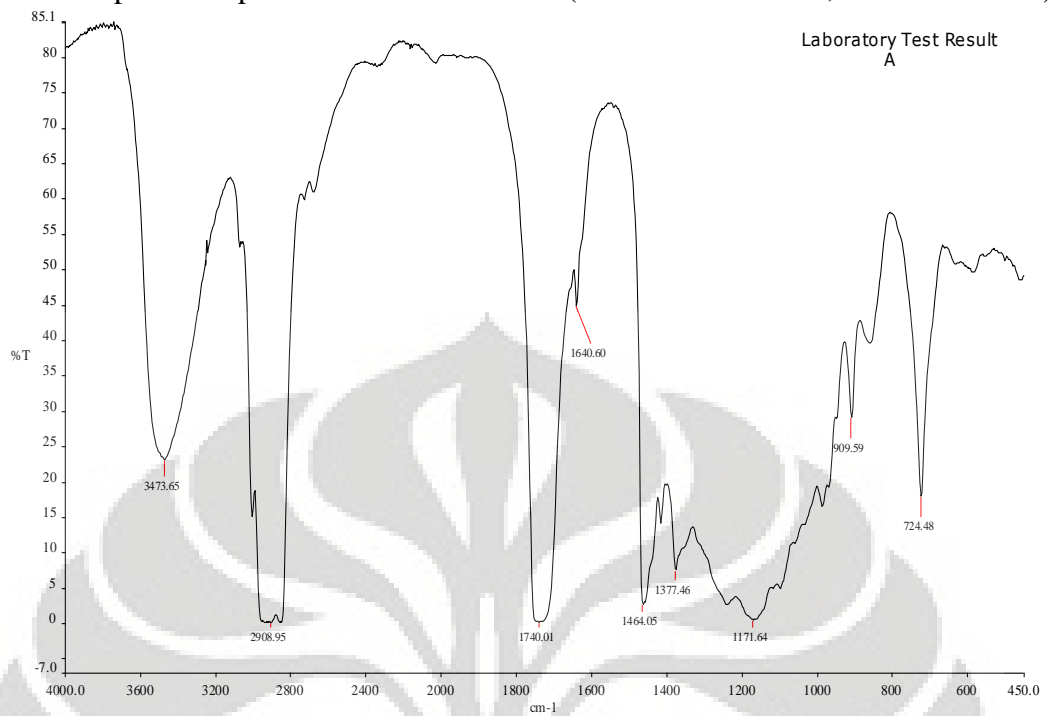
Viswanadham, N., et.al. (2004). Cracking and Aromatization Properties of Some Metal Modified ZSM-5 Catalyst for Light Alkane Conversions. *Elsevier*.



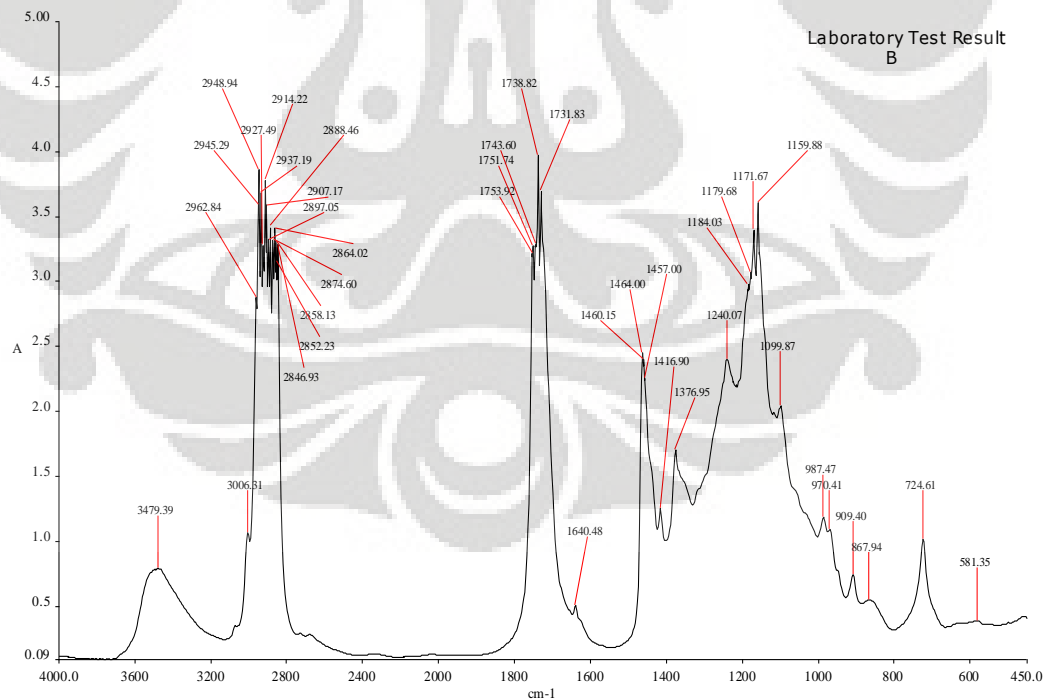
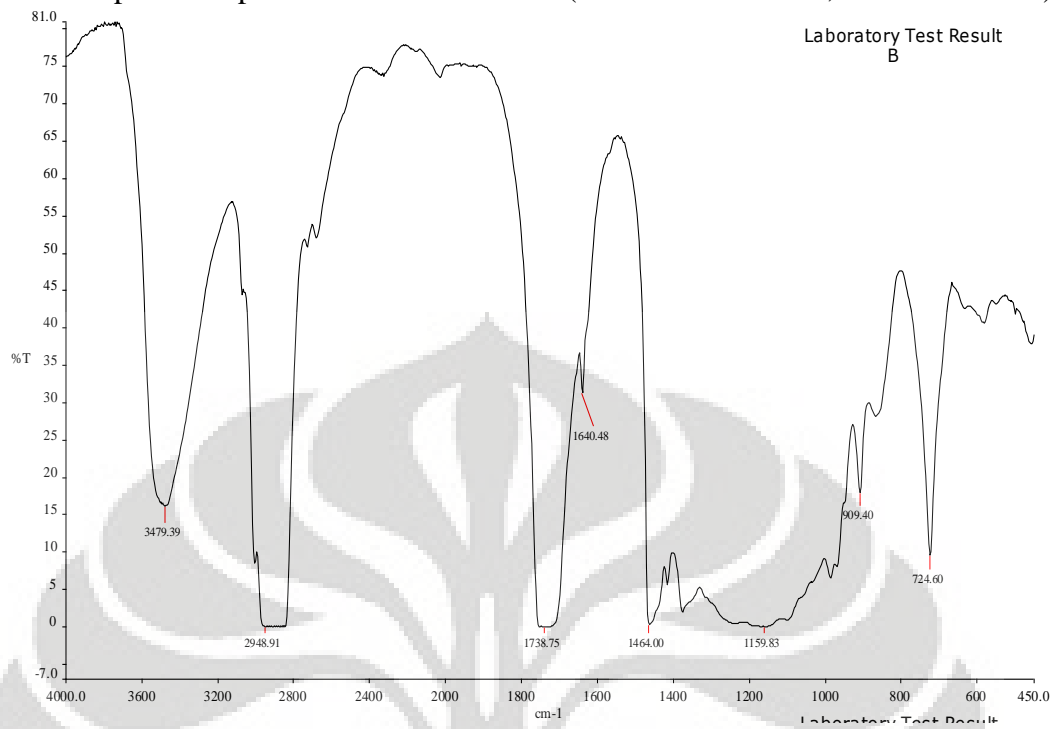
Lampiran 1. Spektra FTIR Minyak Jarak Murni



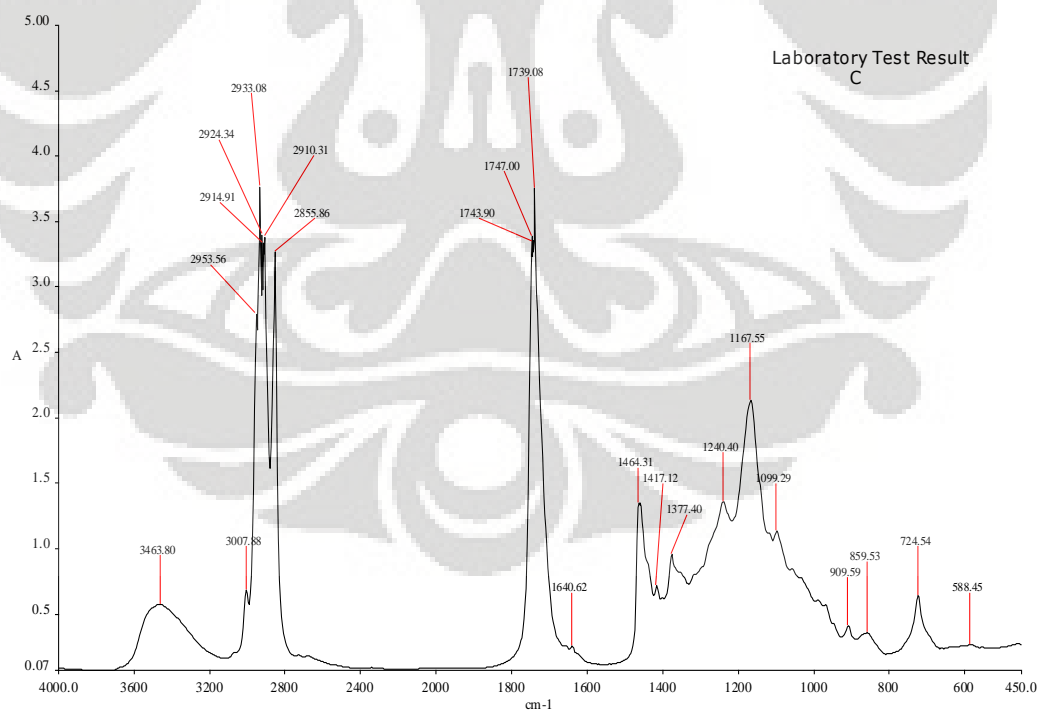
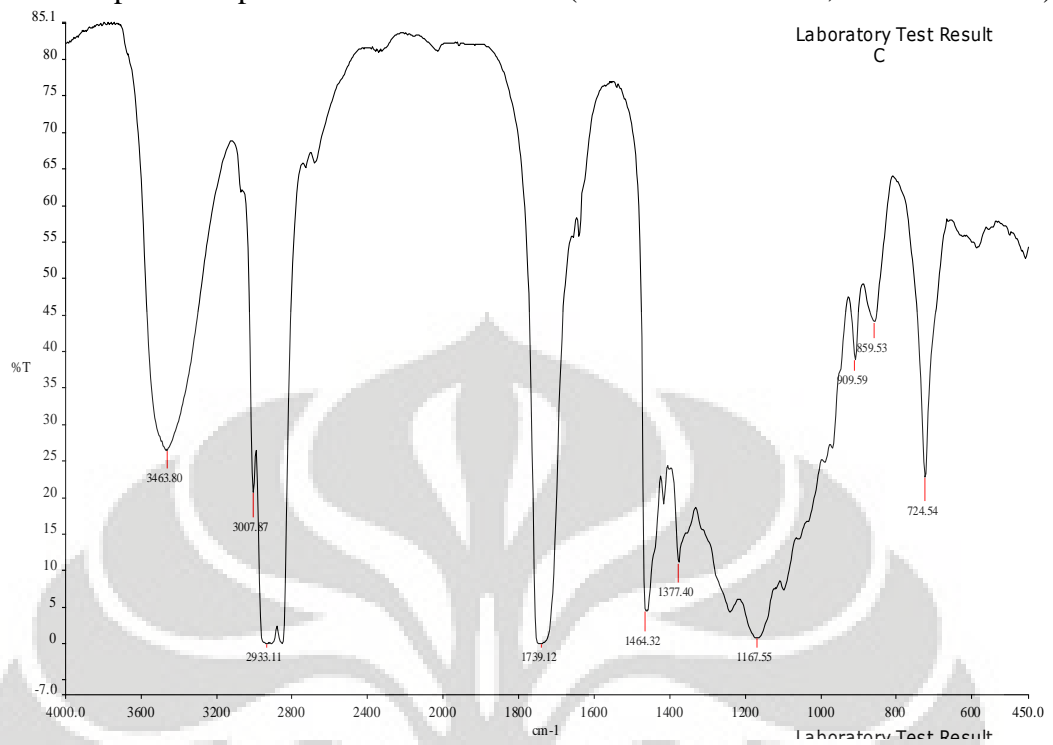
Lampiran 2. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 310°C, Rasio K/U 1:75)



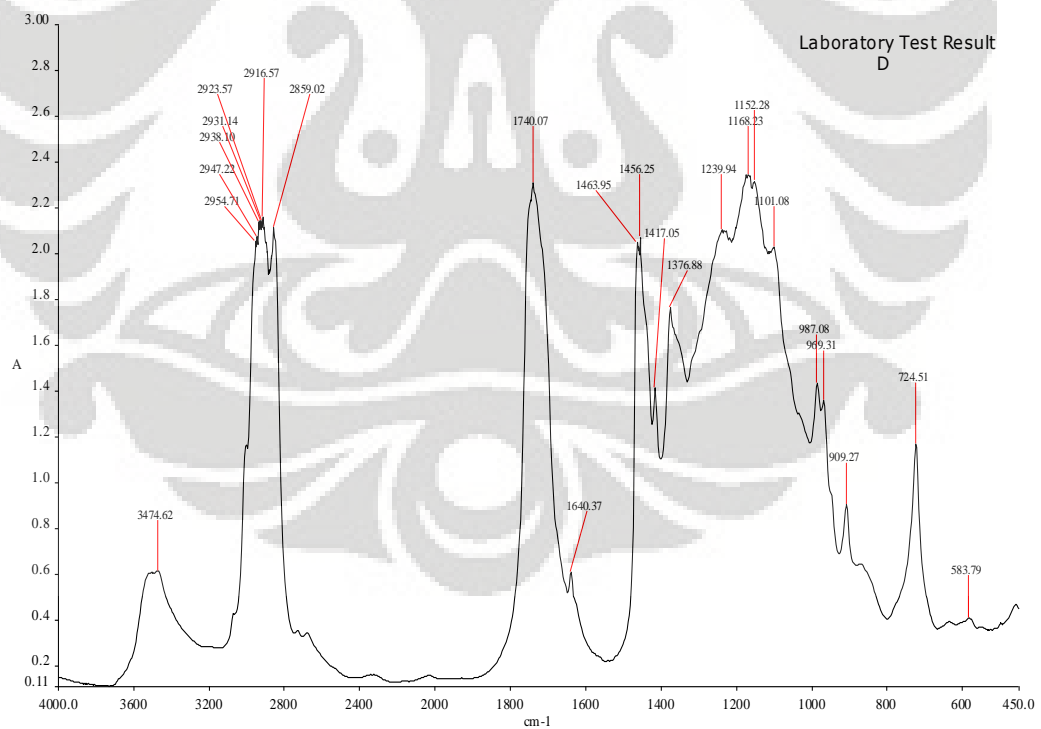
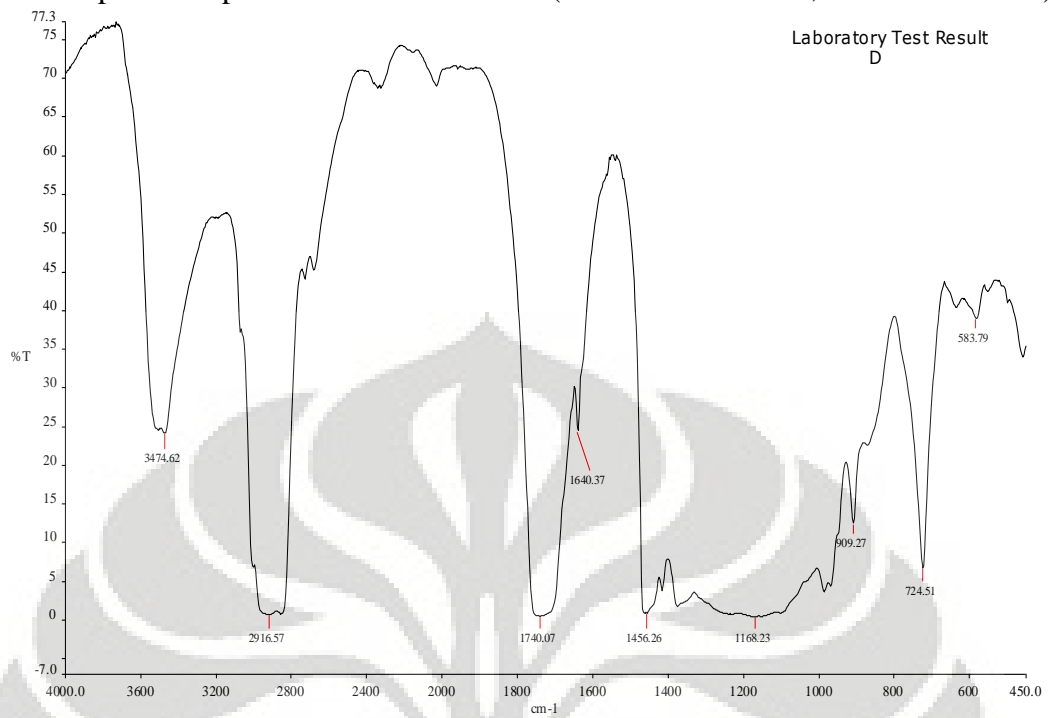
Lampiran 3. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 300°C, Rasio K/U 1:75)



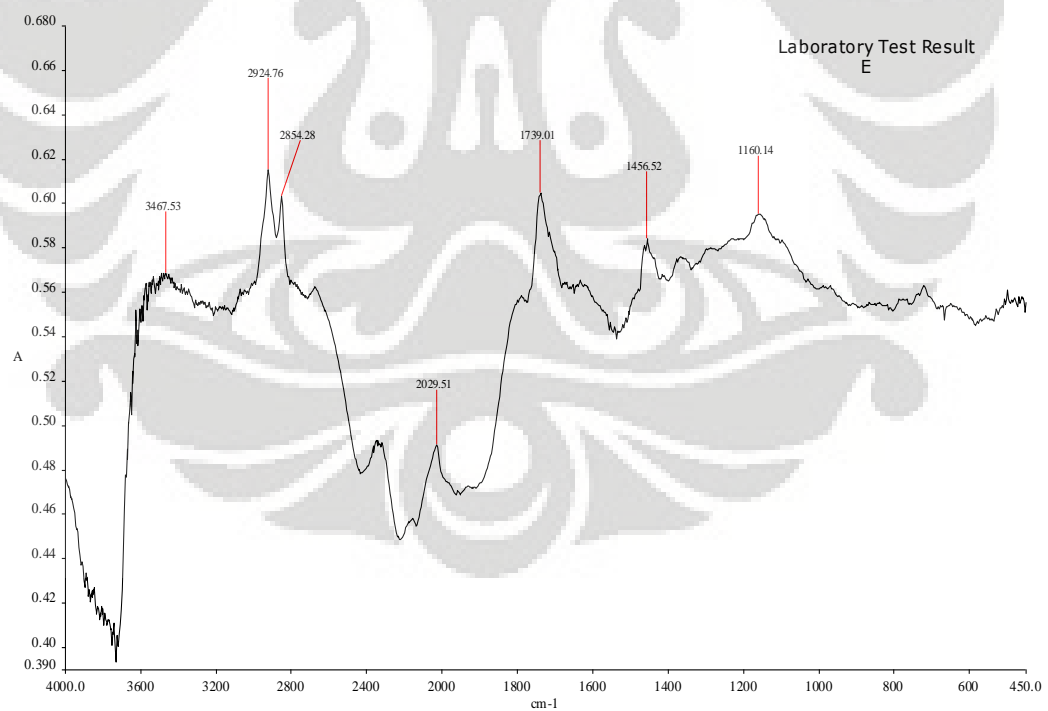
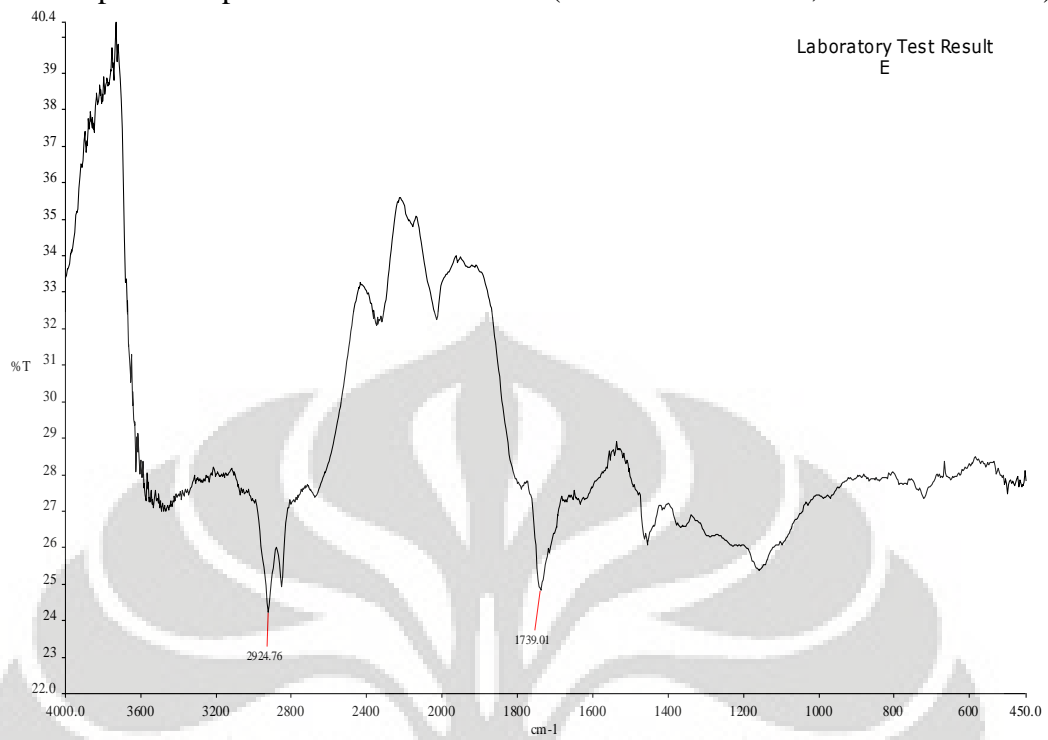
Lampiran 4. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 290°C, Rasio K/U 1:75)



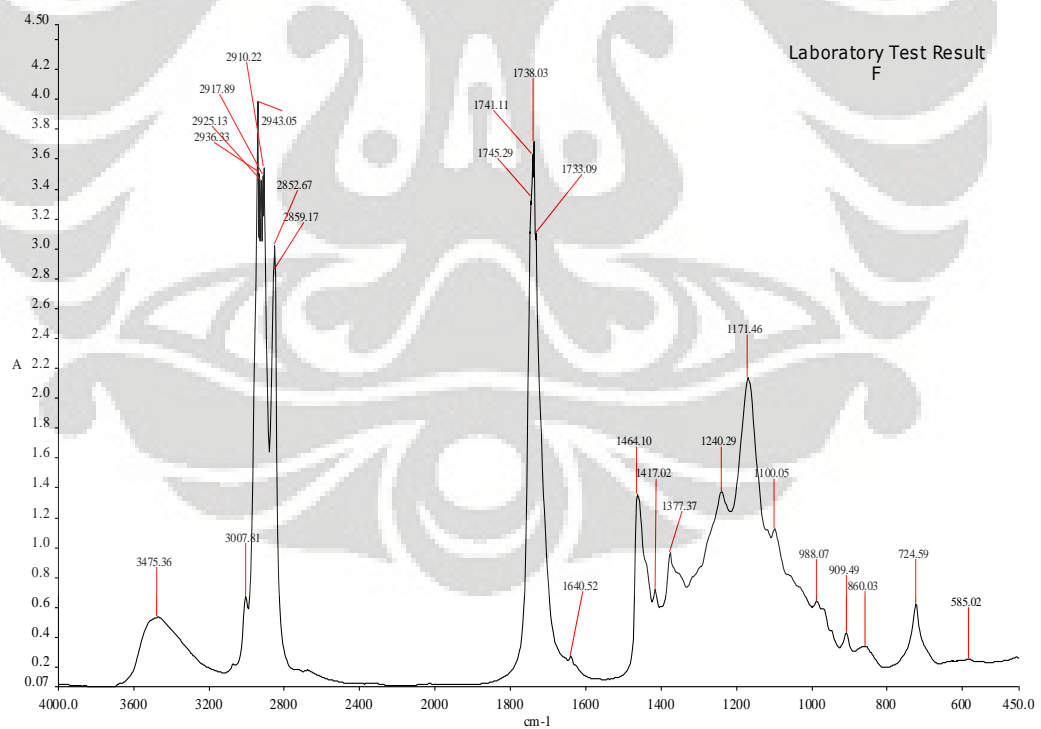
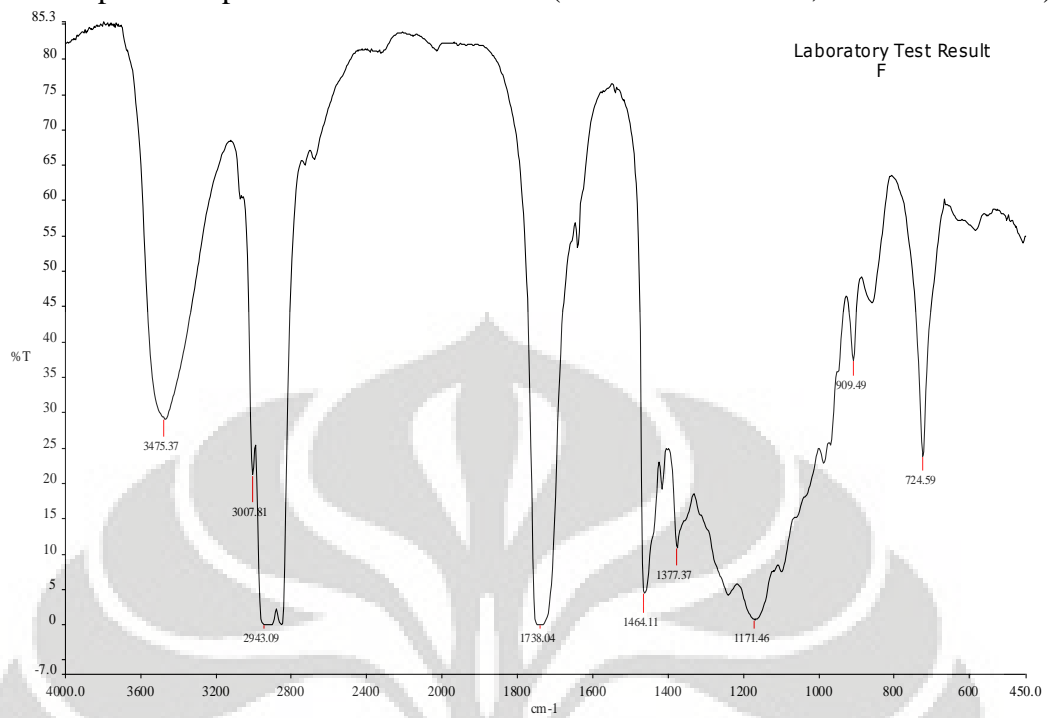
Lampiran 5. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 310°C, Rasio K/U 1:100)



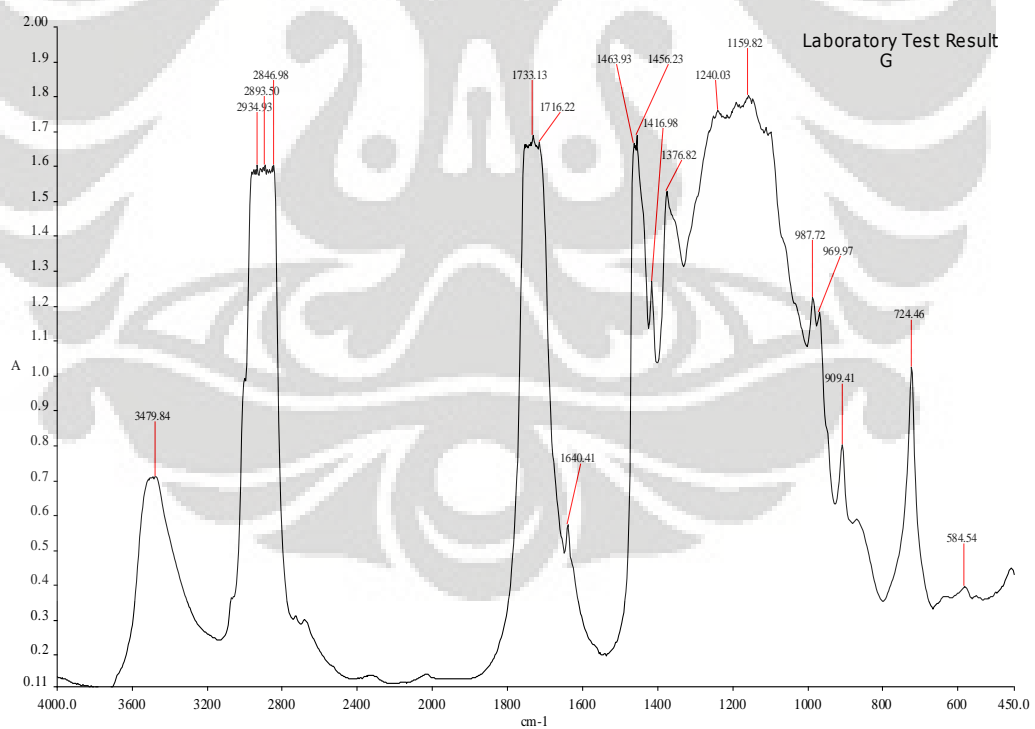
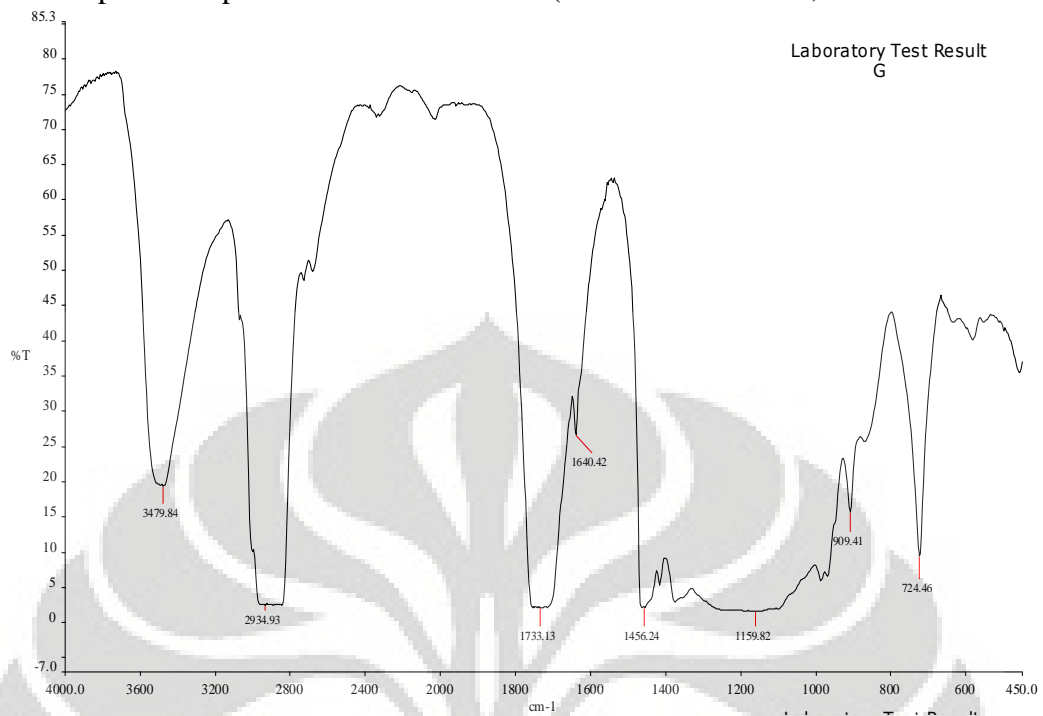
Lampiran 6. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 300°C, Rasio K/U 1:100)



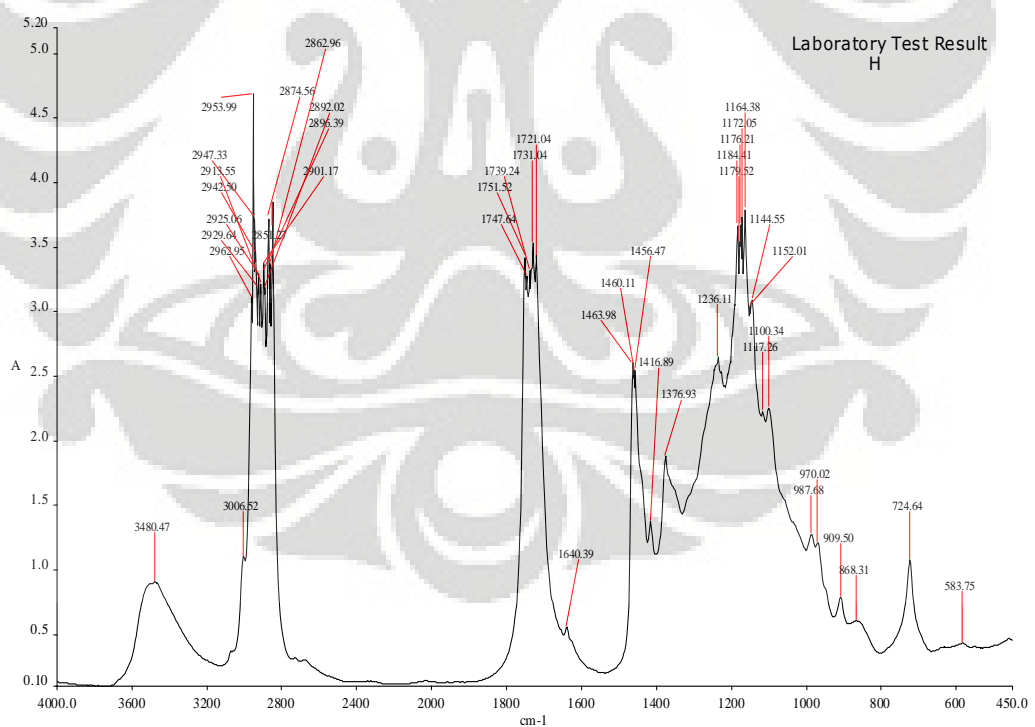
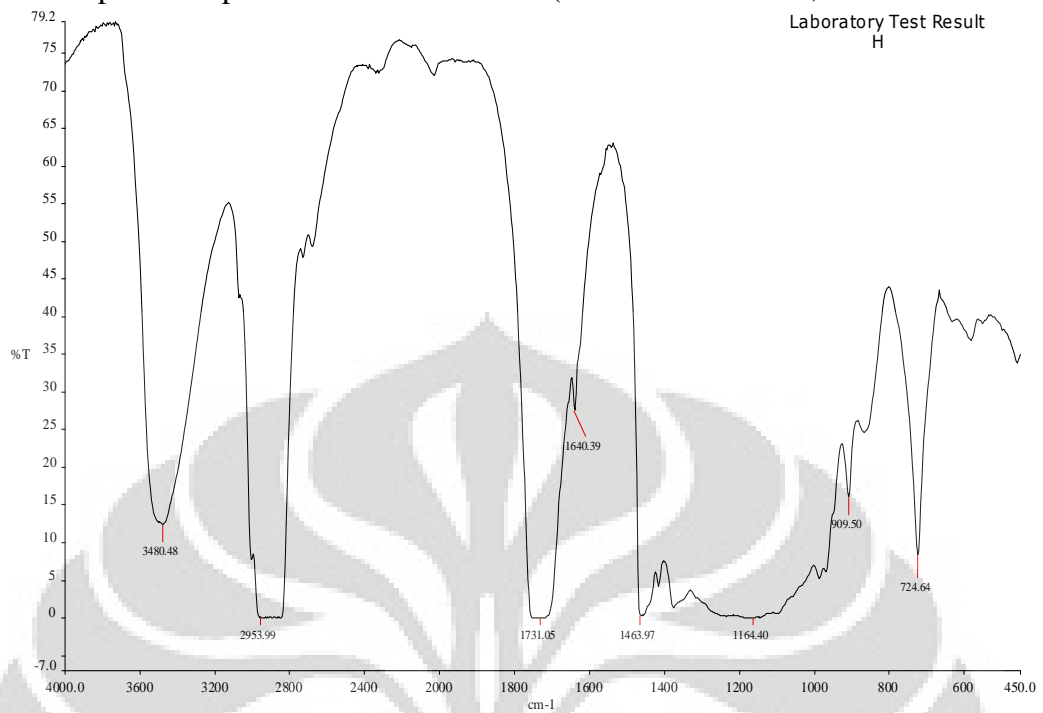
Lampiran 7. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 290°C, Rasio K/U 1:100)



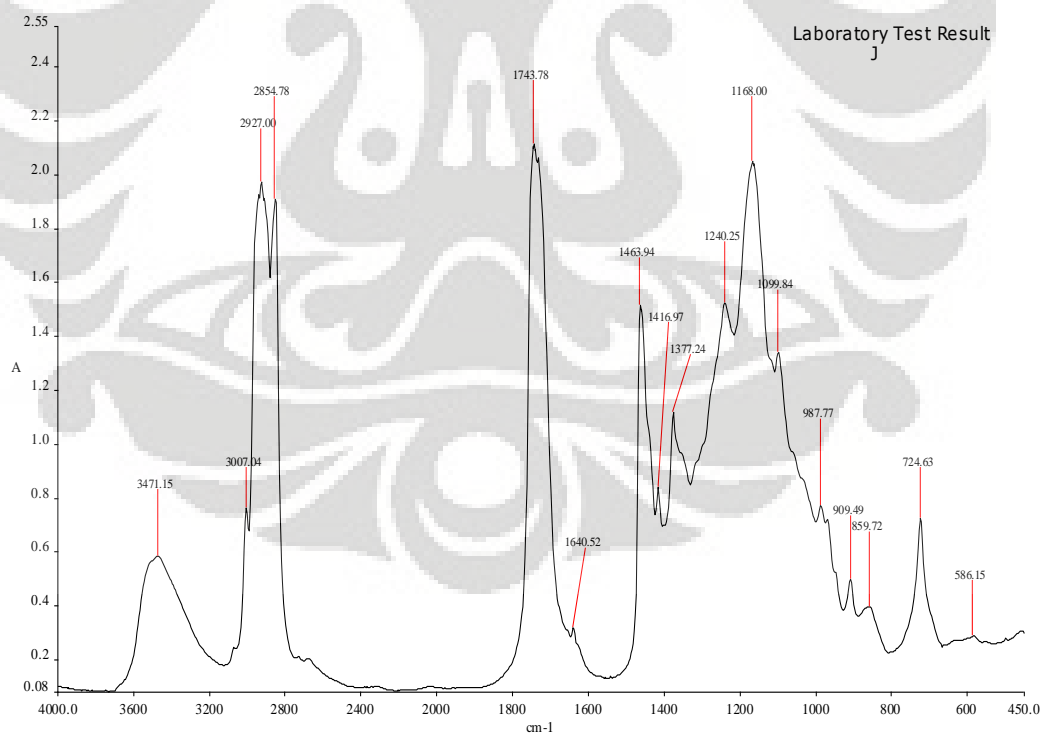
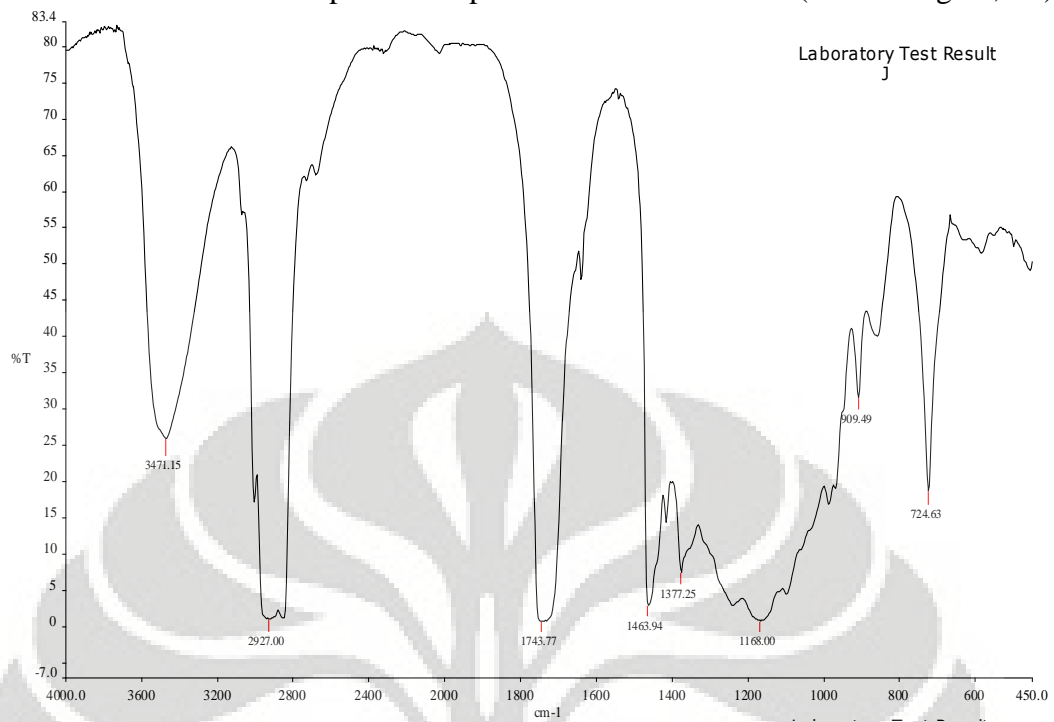
Lampiran 8. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 310°C, Rasio K/U 1:125)



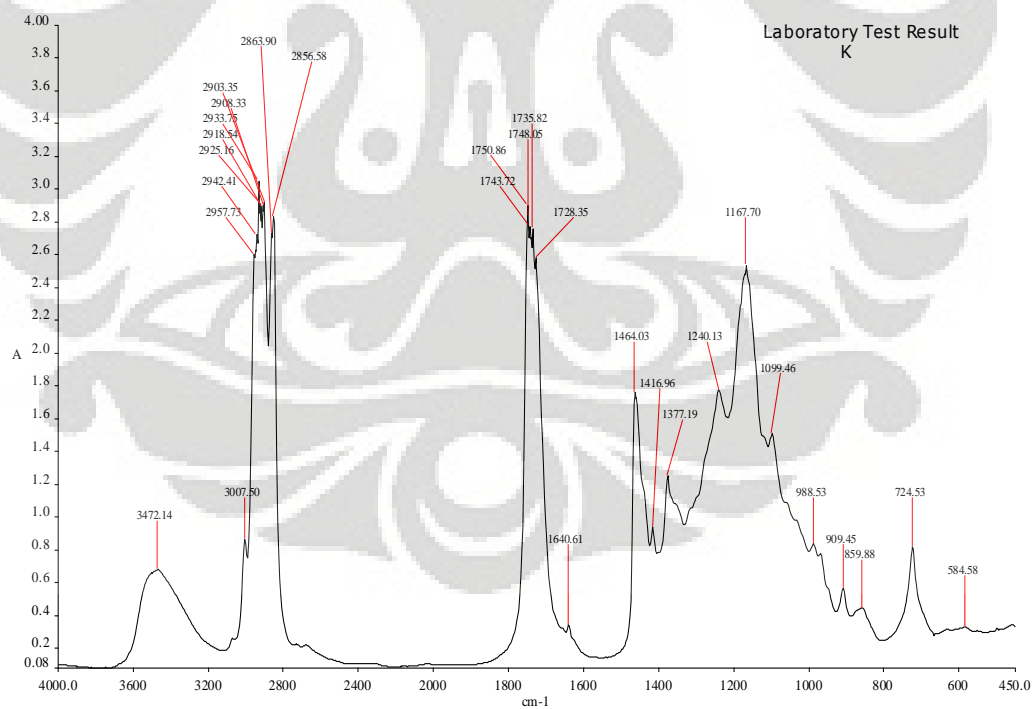
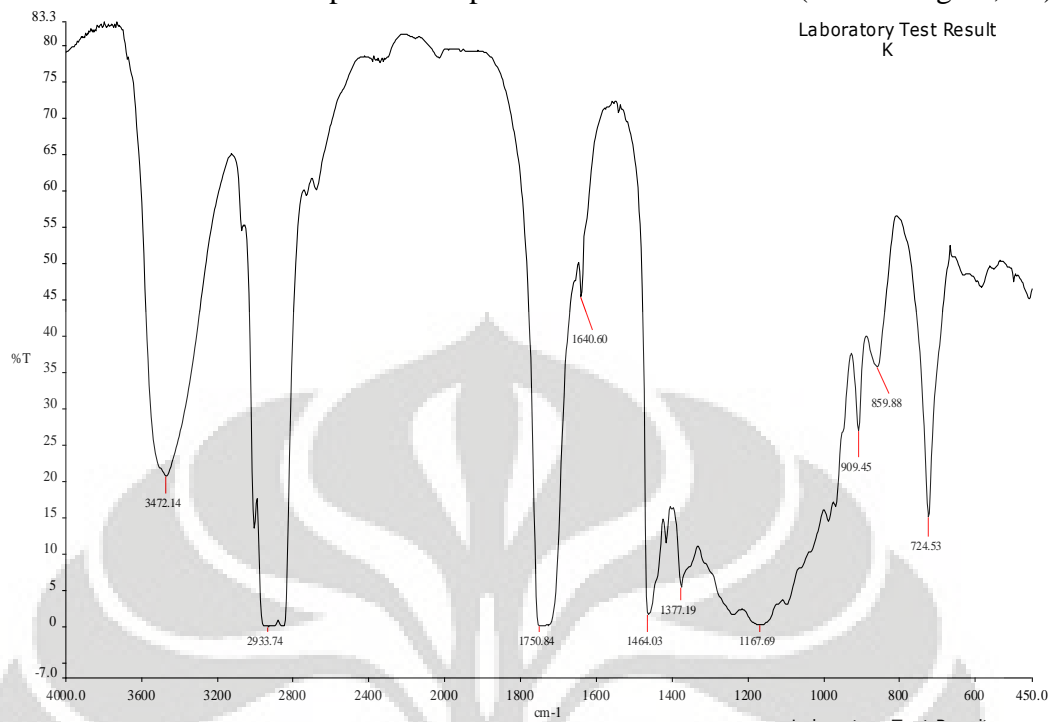
Lampiran 9. Spektra FTIR Produk Cair (Suhu Reaksi 300°C, Rasio K/U 1:125)



Lampiran 11. Spektra FTIR Produk Cair (Cu-loading 21,6%)



Lampiran 12. Spektra FTIR Produk Cair (Cu-loading 33,6%)



Lampiran 13. Hasil Analisa FTIR Produk Cair

