



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGARUH KANDUNGAN AIR DAN LAJU UMPAN
TERHADAP PERILAKU DEAKTIVASI KATALIS HZSM-5
DALAM REAKSI ASETON MENJADI HIDROKARBON**

SKRIPSI

**DAMAR WIBISONO
0806367840**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENGARUH KANDUNGAN AIR DAN LAJU UMPAN
TERHADAP PERILAKU DEAKTIVASI KATALIS HZSM-5
DALAM REAKSI ASETON MENJADI HIDROKARBON**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

**DAMAR WIBISONO
0806367840**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JANUARI 2011**

Universitas Indonesia

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : DAMAR WIBISONO

NPM : 0806367840

Tanda Tangan :

Tanggal : 10 Januari 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Damar Wibisono
NPM : 0806367840
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Pengaruh Kandungan Air dan Laju Umpan Terhadap Perilaku Deaktivasi Katalis HZSM-5 dalam Reaksi Aseton Menjadi Hidrokarbon.

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 : Ir. Setiadi, M.Eng. ()
Penguji : Prof. Dr. Ir. Slamet, MT. ()
Penguji : Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD. ()
Penguji : Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng. ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 10 Januari 2011

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah serta puji dan syukur tak hentinya penulis panjatkan kepada Allah SWT serta shalawat dan salam kepada Nabi besar Muhammad SAW atas segala rahmat dan Hidayah-Mu sehingga penulis dapat menyelesaikan makalah seminar ini dengan sebaik-baiknya.

Seminar dengan judul “Pengaruh Kandungan Air Dan Laju Umpan Terhadap Perilaku Deaktivasi katalis HZSM-5 Dalam Reaksi Aseton Menjadi Hidrokarbon” ini disusun sebagai salah satu prasyarat dalam menyelesaikan studi program sarjana pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Dalam penulisan makalah ini, penulis sadar akan bantuan dan dukungan yang telah diberikan oleh berbagai pihak kepada penulis. Maka dari itu, penulis secara khusus ingin mengucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada :

1. Bapak Ir. Setiadi, M.Eng. selaku pembimbing dan koordinator mata kuliah Seminar atas segala ide, kritikan, serta sarannya kepada penulis.
2. Bapak Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA. selaku Ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Bapak Ir. Sukirno, M.Eng. selaku Pembimbing Akademik penulis.
4. Papa, mama, kakak dan adik tersayang atas semua dukungan doa dan kasih sayang serta segala yang telah diberikan.
5. Rekan-rekan mahasiswa GPE '08 terimakasih atas semua kerjasamanya.
6. M. Gondang A. K sebagai ketua angkatan yang membantu proses akademik selama perkuliahan.
7. Altha Marissa, rekan laboratorium, teman satu bimbingan. Yasir Fama, selamat bergabung.
8. The Dream Team Futsal, Arman, Kuda, Ian, Friady, John, Binyo, Olan, Gondang, Sonny, Pay, Canggih, Bung Budi, Vino, Ka Sul, Richo, Rudi, Ardha dll, permainan sepakbola yang menghibur dan berkualitas.
9. The Tun Tun Bike, Sonny, LubiQ dan Andri, aktivitas selain kuliah adalah bersepedah.

10. Bioprocess Team, Canggih, Lia, Anthony, Tating, Dipang, Ardha, Nova, Daus dan Maudi, lembur dilaboratorium hingga akhir pekan.
11. Ika, Mila, Krisna, Anggi, Novi, Mba Ika, Mba Nani, Nanda, Elin, Ratna, Rahmi dll terimakasih semuanya.
12. Kang Jajat, Mas Eko dan Bung Izal, segala bantuan ditangan anda sangat membantu teman-teman penelitian.
13. Nova Chisilia Zahara, suatu dukungan, semangat dan doa.
14. Serta berbagai pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu untuk segala kontribusinya.

Penulis berharap bahwa makalah ini dapat berguna suatu saat kelak bagi setiap orang yang membacanya. Kritik dan saran yang membangun sangat diharapkan oleh penulis untuk mencapai hasil yang lebih baik lagi.

Depok, Januari 2011

Penulis

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

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

Nama : Damar Wibisono
NPM : 0806367840
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:

**Pengaruh Kandungan Air dan Laju Umpan Terhadap Perilaku Deaktivasi
Katalis HZSM-5 dalam Reaksi Aseton Menjadi Hidrokarbon**

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/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.

Demikia pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 10 Januari 2011

Yang menyatakan

(Damar Wibisono)

ABSTRAK

Nama : Damar Wibisono
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Pengaruh Kandungan Air dan Laju Umpan Terhadap Perilaku Deaktivasi Katalis HZSM-5 Dalam Reaksi Aseton Menjadi Hidrokarbon

Penambahan air dalam umpan dapat menghambat deaktivasi katalis. Kandungan umpan 60% air memberikan deaktivasi katalis yang lebih lambat dibandingkan kandungan umpan 30% dan 15 % air. Selain itu, dengan laju umpan yang besar didapatkan konversi jauh lebih besar, namun akan terjadi penurunan konversi yang signifikan yang menyebabkan katalis terdeaktivasi. Penurunan aktivitas katalis (*deactivation*) tersebut dikarenakan penutupan inti aktif asam oleh kokas (*coke*). Hal ini dapat diketahui dengan uji keasaman katalis yang mengalami penurunan dan hasil FTIR didapatkan ikatan coke pada bilangan gelombang 1540-1600 cm^{-1} .

Kata Kunci : Deaktivasi, HZSM-5, Aseton, Kandungan Air, Laju Umpan

ABSTRACT

Name : Damar Wibisono
Study : Chemical Engineering
Title : The Effect of Water Content and Feed Flow Rate to Deactivation of HZSM-5 Catalyst's Behaviour in Reaction of Aceton to be Hydrocarbon

Adding water to feed may inhibit deactivation of the catalyst. Sixty percent of water content in feed giving catalyst's deactivation which is slower than the feed with 30% and 15% water content. Besides that, the more faster of feed flowrate given, the more bigger conversion that earned, but there will be a significant decrease of the conversion that caused deactivation of catalyst. Deactivation of catalyst is due to the closure of the active core acid by the coke. This can be identified by testing catalyst's acidity value which has decreased and the FTIR test that contains a bond coke at a wave numbers of 1540-1600 cm^{-1} .

Keyword: Deactivation, HZSM-5, Aceton, Water Content, Feed Flowrate,

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang Masalah	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Masalah	3
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Sistematika Penulisan	4
2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Aseton.....	6
2.2 Zeolit.....	6
2.2.1 Struktur Kerangka Zeolit	7
2.2.2 Penggunaan Zeolit	8
2.3 ZSM-5.....	12
2.4 Efek Keberadaan Air	14
2.5 Pengaruh Laju Umpan.....	18
2.6 Mekanisme Reaksi	19
2.7 Deaktivasi Katalis Zeolit	20
2.7.1 <i>Coking</i>	21
2.7.2 Pembentukan <i>Coke</i>	22
3. METODOLOGI PENELITIAN	24
3.1 Rancangan Penelitian	24
3.2 Lokasi Penelitian	25
3.3 Alat dan Bahan.....	25
3.4 Model Penelitian	26
3.5 Variabel Penelitian	27
3.6 Prosedur Penelitian.....	27
3.6.1 Persiapan Sampel, Katalis dan Reaktor	27
3.6.2 Uji Reaksi dan Kinerja Katalis	28
3.6.3 Karakterisasi Katalis	29
3.6.4 Uji Keasaman	29
3.7 Teknik Pengumpulan Data dan Analisis Data	31
3.7.1 Analisis Gas Chromatography.....	31
3.7.2 Cara Perhitungan	31
3.7.3 Karakterisasi Katalis	32
3.8 Penafsiran dan Hasil yang Diharapkan.....	32
4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	35

4.1 Hasil Uji Konversi Katalitik	35
4.1.1 Tahap <i>Blank Test</i>	35
4.1.2 Pengaruh Kandungan Air	36
4.1.3 Pengaruh Laju Umpan	37
4.2 Karakterisasi Katalis.....	40
4.2.1 Uji Keasaman	40
4.2.2 FTIR.....	41
5. PENUTUP	46
DAFTAR PUSTAKA	47
LAMPIRAN	49



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Aluminosilikat	7
Gambar 2.2 Susunan Tetrahedral SiO_4 dan AlO_4	7
Gambar 2.3 Posisi kation dan molekul air dalam rongga zeolit	8
Gambar 2.4 Dekomposisi thermal ion ammonium.....	11
Gambar 2.5 Perubahan keasaman zeolit	11
Gambar 2.6 Struktur ZSM-5	14
Gambar 2.7 Perbandingan katalis HZSM-5 dengan γ -Alumina terhadap penambahan air.....	15
Gambar 2.8 Aktivitas aromatisasi (WHSV-1=1 h; T=400oC).....	13
Gambar 2.9 Deposit coke	15
Gambar 2.10 Distribusi hidrokarbon	15
Gambar 2.11 Kurva konversi aseton pada suhu 375°C.....	18
Gambar 2.12 Efek dari space velocity dalam distribusi produk.....	19
Gambar 2.13 Skema reaksi untuk konversi dari aseton	20
Gambar 2.14 Grafik konversi menunjukkan penurunan aktivasi katalis	21
Gambar 2.15 Coke formation	21
Gambar 2.16 Model deaktivasi Zeolit HZSM-5.....	23
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian	24
Gambar 3.2 Susunan reaktor Uji Katalis Fixed Bed Reactor.....	27
Gambar 3.3 Prakiraan perilaku deaktivasi terhadap variasi kadar air	33
Gambar 3.4 Prakiraan perilaku deaktivasi terhadap variasi laju umpan.....	33
Gambar 4.1 Pengaruh Kandungan Air Dengan Laju N_2 60 mL/min.....	36
Gambar 4.2 Pengaruh Kandungan Air Dengan Laju N_2 100 mL/min.	37
Gambar 4.3 Pengaruh Laju Umpan Dengan Campuran Umpan 60% Air	38
Gambar 4.4 Pengaruh Laju Umpan Dengan Campuran Umpan 30% Air	38
Gambar 4.5 Pengaruh Laju Umpan Dengan Campuran Umpan 15% Air	39
Gambar 4.6 Keasaman Total Katalis dengan Laju N_2 60 ml/min	40
Gambar 4.7 Hasil FTIR Katalis HZSM-5 Baru.....	41
Gambar 4.8 Hasil FTIR Katalis HZSM-5 Bekas dengan laju N_2 60 ml/min	42
Gambar 4.9 Hasil FTIR Katalis HZSM-5 Bekas dengan laju N_2 100 ml/min	43
Gambar 4.10 Spektrum FTIR dari coke catalyst 0.4Pt/La-X.....	44
Gambar 4.11 Spektum FTIR untuk deposit coke.....	45

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat fisis aseton	6
Tabel 3.1 Data kondisi operasi GC-FID	31
Tabel 4.1 Luas Area dari Ikatan Asam Bronsted.....	44



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Material hayati (biomassa) merupakan salah satu sumber daya alternatif yang menjanjikan di masa yang akan datang. Sumber alternatif biomassa ini berupa aseton yang dapat dikonversi menjadi hidrokarbon. Senyawa aseton dapat dihasilkan dari fermentasi material hayati yang mengandung zat tepung ataupun gula misalnya pati, singkong, molase (tetes tebu) dan lain-lain. Proses pembentukan aseton dibantu oleh bakteri *Clostridium acetobutylicum*. Hasil produk fermentasi mengandung aseton yang rendah (8–10%). Untuk menaikkan konsentrasi aseton dilakukan proses destilasi dengan memisahkan aseton dari senyawa lainnya (Fatticianita, 2006).

Namun proses destilasi memerlukan energi yang besar untuk memurnikan aseton. Sebenarnya dari hasil fermentasi dapat digunakan untuk menghasilkan senyawa hidrokarbon sehingga mengurangi penggunaan energi yang besar untuk pemurnian aseton. Konversi aseton merupakan salah satu sumber daya alternatif terbarukan yang dapat dijadikan sebagai bahan baku industri petrokimia terutama untuk menghasilkan senyawa BTX. Apabila teknologi konversi hasil fermentasi menjadi senyawa hidrokarbon terus dikembangkan, maka teknologi berbasis biomassa dapat menjadi teknologi masa depan yang menjanjikan (Linna, 2009).

Untuk mendukung reaksi aseton menjadi hidrokarbon diperlukan katalis yang sesuai terhadap reaksi tersebut. Dalam penelitian ini digunakan katalis zeolit sintetik jenis HZSM-5. Katalis HZSM-5 mempunyai permukaan inti asam dan struktur jaringan pori yang luas serta homogen. Struktur kerangka jenis bahan alumino-silikat tersebut terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium (Bhatia, 1990). Kemampuan selektivitas HZSM-5 terhadap terbentuknya senyawa hidrokarbon sangat tinggi berdasarkan ukuran dan struktur pori (Weitkamp, 2000). HZSM-5 mampu bersifat sebagai inti aktif asam Bronsted, Si-O(H)-Al maupun asam Lewis pada kerangka HZSM-5 pada atom oksigen yang dekat atom aluminium (Setiadi, 2005). Selain itu HZSM-5 memiliki

ketahanan yang baik terhadap air karena sifat hidrofobik yang dihasilkan dari rasio Si/Al yang tinggi (Jun, 2003).

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa hidrokarbon yang mengandung oksigen seperti golongan alkohol dan keton dapat diubah menjadi hidrokarbon C₁-C₁₀. Konversi katalitik metanol dan etanol menjadi hidrokarbon dilakukan oleh Chang dan Silvestri (1977). Untuk konversi katalitik butanol dan aseton menjadi hidrokarbon pernah dilakukan oleh Enrique Costa (1992) dan Setiadi (2005). Reaksi konversi aseton menjadi hidrokarbon C₁-C₁₀ secara pasti telah dapat dilakukan dengan baik pada suhu 678 K, SV 4 h⁻¹ pada tekanan atmosferik. Konversi aseton yang didapat mendekati 100% selama rentang waktu uji reaksi 17 jam (Setiadi, 2005).

Tetapi katalis jenis zeolit mudah mengalami deaktivasi, tidak terkecuali untuk HZSM-5. Tergantung jenis reaksi, jenis zeolit dan kondisi reaksi yang digunakan, maka kemampuan katalis dalam menahan aktivitas dan selektivitas dalam rentang waktu tertentu sangat dipengaruhi oleh faktor-faktor tersebut (Richardson, 1989). Terjadinya penurunan aktivitas katalis (deactivation) disebabkan karena terjadinya penutupan pori oleh kokas yang pembentukannya diduga berasal dari hasil samping reaksi konversi aseton, yakni reaksi multiple condensation terjadi pada permukaan external ZSM-5 (Setiadi, 2005).

Air akan mempengaruhi perilaku deaktivasi katalis dalam konversi katalitik aseton menjadi hidrokarbon. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan menyebutkan bahwa keberadaan air bisa membawa perubahan dalam keseimbangan antara sisi asam Lewis dan asam Bronsted. Adanya kandungan air dalam umpan akan mempengaruhi kestabilan dari aktivitas katalis, dengan adanya H⁺ dan OH⁻ maka akan membentuk suatu asam Bronsted dalam zeolit, dengan demikian dapat menstabilkan jumlah inti aktif asam Bronsted. Kemampuan zeolit HZSM-5 untuk mengakselerasi berbagai jenis reaksi sangat berkaitan dengan sifat keasamannya terutama pada sisi inti aktif asam Bronsted. Sehingga diharapkan keberadaan air ini membawa pengaruh yang baik terhadap aktivitas kinerja katalis HZSM-5. Beberapa penulis lain menyimpulkan bahwa penonaktifan katalis dapat dikurangi secara signifikan dengan penambahan air (Lucas, 2001).

Variasi laju alir umpan akan mempengaruhi lamanya kontak antara reaktan aseton dengan katalis (1/WHSV). Dari hasil penelitian dapat diketahui bahwa konversi didapat semakin besar dengan semakin tingginya waktu kontak reaktan aseton dengan katalis HZSM-5 (1/WHSV) karena semakin lama kontak antara reaktan dan katalis maka jumlah reaksi yang terjadi akan semakin meningkat (Linna, 2009). Selain itu, laju umpan juga memberikan dampak terhadap kinerja katalis. Laju umpan yang besar akan menyebabkan kinerja katalis cepat menurun (terdeaktivasi).

Berdasarkan uraian diatas maka penelitian ini bermaksud mempelajari pengaruh kandungan air dan laju umpan terhadap perilaku deaktivasi katalis HZSM-5 dalam reaksi aseton menjadi hidrokarbon. Perilaku deaktivasi tersebut dapat diketahui dari produk hidrokarbon yang dihasilkan dengan menggunakan uji GC (*Gas Chromatography*) serta karakterisasi katalis untuk mengetahui sifat kimia-fisik dari katalis, baik sebelum maupun sesudah direaksikan. Karakterisasi katalis yang dilakukan dengan FTIR untuk mengetahui ikatan-ikatan pada katalis dan TPD-Amonia untuk mengetahui keasaman katalis.

1.2 Rumusan Masalah

Secara umum kinerja katalis zeolit akan mengalami deaktivasi. Diduga penyebab deaktivasi karena terjadinya penutupan pori oleh *coke* yang pembentukannya berasal dari hasil samping reaksi konversi aseton.

- Bagaimana pengaruh kandungan air dan laju alir umpan aseton terhadap perilaku deaktivasi katalis HZSM-5 yang digunakan dalam reaksi aseton menjadi hidrokarbon.
- Bagaimanakah karakterisasi untuk dapat mengetahui sifat kimia-fisik dari katalis pada kondisi awal maupun yang sudah terdeaktivasi.

1.3 Tujuan Penelitian

- Mengamati pengaruh kandungan air dan laju umpan terhadap proses perilaku deaktivasi katalis HZSM-5 dalam reaksi aseton menjadi hidrokarbon.

- Mempelajari pengaruh kandungan air dan laju umpan terhadap produk hidrokarbon (% konversi).
- Mempelajari karakterisasi katalis yaitu katalis baru dan katalis yang terdeaktivasi dengan metode FTIR, dan Uji keasaman.

1.4 Batasan Masalah

Ruang lingkup permasalahan dalam penelitian ini adalah :

1. Bahan baku yang digunakan adalah aseton dengan berbagai kadar air 15%, 30%, dan 60%.
2. Katalis yang digunakan adalah Zeolit HZSM-5 komersial Pertamina.
3. Variasi laju umpan dengan N₂ sebagai *carrier gas* yaitu 60 mL/min dan 100 ml/min.
4. Reaksi konversi katalitik aseton dilakukan di dalam reaktor unggun tetap (*Fixed Bed Reactor*) dengan temperature 400°C.
5. Analisa produk menggunakan GC-FID (*Gas Chromatography Flame Ionization Detector*) untuk identifikasi komposisi produk.
6. Karakterisasi katalis dengan metode FTIR, dan Uji keasaman.
7. Deaktivasi disebabkan karena pembentukan *coke* pada katalis.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan terdiri dari :

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini menerangkan permasalahan secara umum, terutama yang menyangkut latar belakang masalah, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisikan informasi dan teori-teori yang melandasi dan mendukung penelitian tentang pengaruh kandungan air dan laju umpan perilaku deaktivasi katalis HZSM-5 dalam reaksi aseton menjadi hidrokarbon

BAB III METODE PENELITIAN

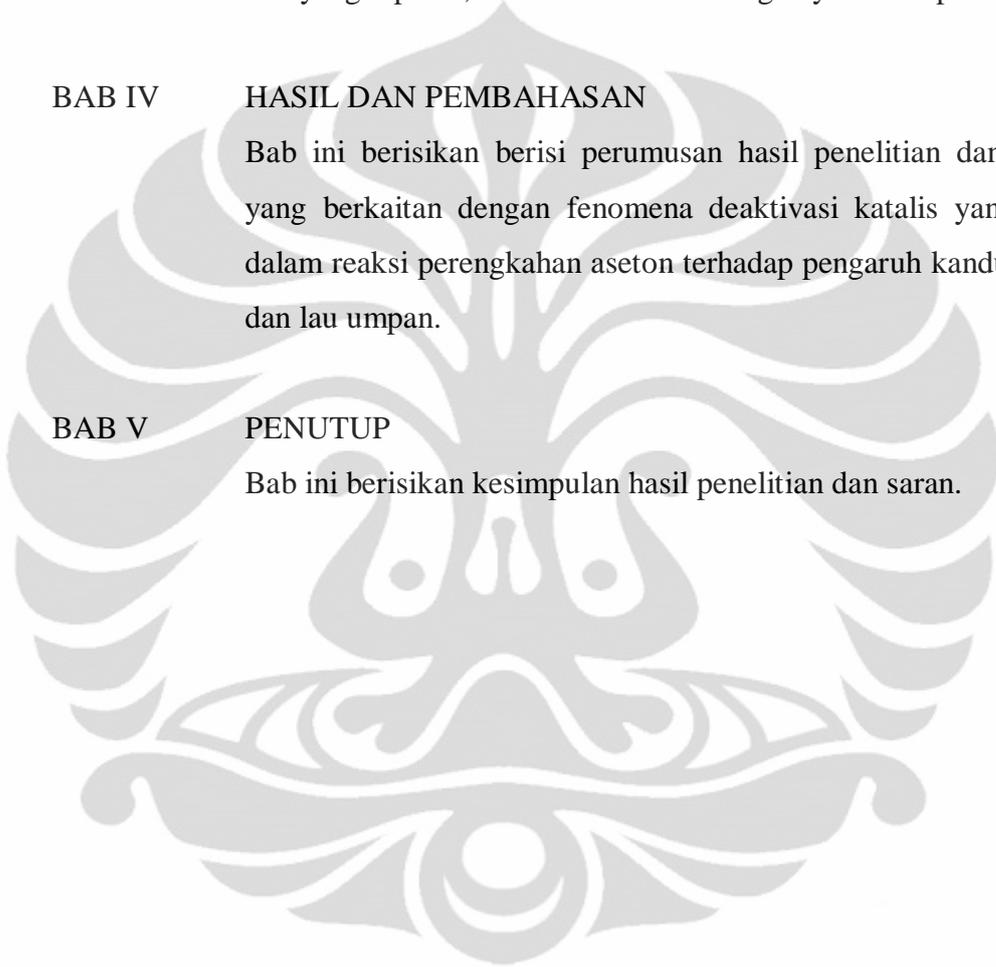
Bab ini berisi tahapan-tahapan yang digunakan dalam penelitian yang mencakup metode pengumpulan data hingga pengolahan data, diagram alir penelitian, prosedur percobaan, jenis bahan dan alat yang dipakai, serta susunan dan fungsinya dalam percobaan.

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisikan berisi perumusan hasil penelitian dan analisis yang berkaitan dengan fenomena deaktivasi katalis yang terjadi dalam reaksi perengkahan aseton terhadap pengaruh kandungan air dan lau umpan.

BAB V PENUTUP

Bab ini berisikan kesimpulan hasil penelitian dan saran.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Aseton

Pada tahun 1912, Chaim Wieszman melakukan penelitian untuk mempelajari fermentasi. Dia menemukan organisme *Clostridium acetobutylicum* yang menghasilkan aseton dari proses fermentasi bijih-bijih padi. *Clostridium acetobutylicum* memiliki enzim *amyolytic* dan *saccarolytic* yang dibutuhkan untuk menghirolisis gelatin dari padi-padian menjadi glukosa dan maltose. Selanjutnya glukosa ini akan dirubah menjadi aseton (Fatticianita, 2006).

Tabel 2.1 Sifat Fisis Aseton

Rumus molekul	C ₃ H ₆ O atau CH ₃ COCH ₃
Berat molekul	58,08 g/mol
Penampilan	Cairan tidak berwarna
Densitas	0,79 g/cm ³ , cair
Titik beku	-94,6°C
Titik didih	56,53 °C (329,4 K)
Kelarutan dalam air	<u>larut</u> dalam berbagai perbandingan
Viscositas	0,32 cP pada 20 °C

Sumber : <http://id.wikipedia.org/wiki/Aseton>

2.2 Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan oleh seorang ahli mineral berkebangsaan Swedia, Baron Freiherr Alex Cronsted ketika menemukan suatu mineral pada tahun 1756. Zeolit secara umum didefinisikan sebagai suatu mineral Aluminosilikat dengan struktur kristal berongga, yang berisi ion-ion logam dan molekul air. Ion logam dan molekul air ini dapat bergerak bebas sehingga dapat terjadi pertukaran ion dan dehidrasi yang *reversible* tanpa ada perubahan bentuk (Sumanti, 2008).

2.2.1 Struktur Kerangka Zeolit

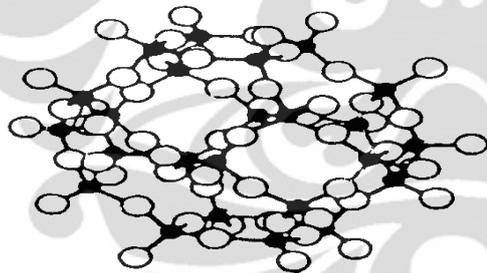
Zeolit terdiri atas sejumlah tetrahedral [SiO₄]⁴⁻ dan [AlO₄]⁴⁻ yang saling berhubungan melalui atom O dan dalam struktur tersebut Si⁴⁺ dapat diganti dengan Al³⁺ (Gambar 2.1.b). Zeolit merupakan struktur tiga dimensi dengan ukuran molekul 3-4 Å dan bersifat makroskopis.

Jika atom Si sebagai atom pusat, muatan listrik akan netral. Namun jika beberapa atom Si yang bervalensi empat diganti dengan alumina yang bervalensi tiga, maka akan timbul muatan negatif dalam strukturnya. Muatan negatif ini akan dinetralkan oleh logam alkali atau alkali tanah. Rangka zeolit yang terbentuk dari ikatan 4 atom O dengan 1 atom Si (Gambar 2.1.a)



Gambar 2.1 Struktur Aluminosilikat (Sumanti, 2008)

Struktur zeolit adalah kompleks yaitu merupakan polimer kristal anorganik didasarkan kerangka tetrahedral yang diperluas tak terhingga dari AlO_4 dan SiO_4 dan dihubungkan satu dengan lainnya melalui pembagian bersama ion oksigen (Gambar 2.2).



Keterangan

- Menunjukkan atom Al atau Si
- Menunjukkan atom Oksigen

Gambar 2.2 Susunan Tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang membentuk Rongga Kubus-Oktahedral dalam

zeolit (struktur pembentuk sekunder) (Sumanti, 2008).

Jika zeolit didasarkan pada satu unit sel kristal dapat dituliskan sebagai :

$$M_{x/n} [(AlO_2)_x(SiO_2)_y] \cdot wH_2O \quad (2.1)$$

dimana :

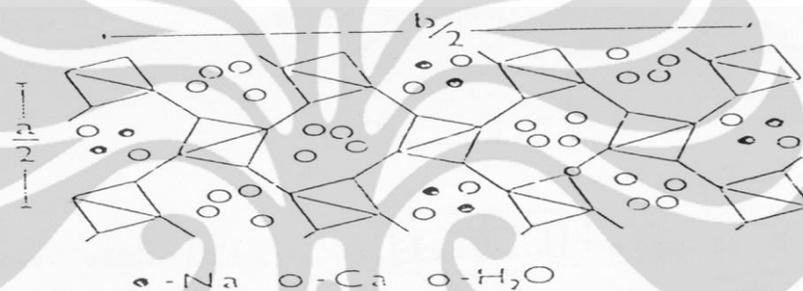
$M_{a/n}$: merupakan kation bervalensi n yang dapat ditukar dan tidak termasuk struktur rangka aluminosilikat.

[] : melambangkan struktur rangka aluminosilikat.

w : menunjukkan jumlah molekul air di dalam stuktur zeolit.

a & b : menyatakan jumlah tetrahedron $(\text{SiAl})\text{O}_4$ di dalam satu unit sel dimana $b > a$.

Struktur zeolit merupakan gabungan dari beberapa unit pembangun sekunder yang tersusun sehingga membentuk rongga-rongga dan saluran. Rongga-rongga dan saluran ini berisikan kation dan molekul air. Kation-kation bergerak bebas dalam rongga zeolit sehingga kation tersebut digantikan dengan kation lain tanpa merusak struktur dari zeolit. Molekul air juga dapat bergerak bebas dalam rongga, maka zeolit dapat menyerap air secara *reversible*. Posisi kation dan molekul air dalam rongga zeolit dapat dilihat pada Gambar 2.3.



Gambar 2.3 Posisi kation dan molekul air dalam rongga zeolit (Sumanti, 2008).

2.2.2 Penggunaan Zeolit

1. Zeolit sebagai Penukar Ion (Ion Exchange)

Sifat-sifat pertukaran ion dipengaruhi oleh factor-faktor sebagai berikut :

- Ukuran rongga zeolit, semakin besar ukuran rongga zeolit semakin besar pula kemampuan pertukaran ion zeolit.
- Rasio Si terhadap Al, kapasitas tukar kation zeolit merupakan fungsi rasio Si/Al karena muatan negaif dari zeolit merupakan fungsi dari jumlah Al^{3+} . Gugus $(\text{AlO}_4)^-$ menyebabkan zeolit bermuatan negative. Semakin kecil rasio Si/Al, semakin besar kapasitas tukar kation zeolit.
- Volume ion, ukuran ion yang dapat masuk dapat mempengaruhi laju dan jumlah pertukaran ion. Contohnya, ion NH_4^+ mengalami proses pertukaran ion yang cukup lambat karena ukuran molekulnya hampir sama atau setara dengan ukuran rongga zeolit.

- d. Selektivitas ion, pada umumnya tiap jenis zeolit memiliki ukuran selektivitas ion yang berbeda-beda. Ion dengan selektivitas yang tinggi akan lebih mudah masuk kedalam rongga zeolit.
- e. Temperatur, semakin tinggi temperature akan mempercepat laju pertukaran ion.

2. Zeolit sebagai Katalisator

Zeolit merupakan katalis yang cukup efektif untuk proses hydrocarbon alkylation, isomerzation dan cracking. Tiga sifat zeolit yang berperan dalam fungsinya sebagai katalis adalah :

1. Penyaring molekul, sifat ini menyeleksi pereaksi, hasil antara dan produk akhir yang terlibat dalam proses katalisis oleh zeolit.
2. Pusat asam, adanya pusat asam ini memberikan medium yang kondusif (lebih reaktif) untuk proses katalisis.
3. Si/Al yang rendah menyebabkan keasaman tinggi. Setiap jenis zeolit mempunyai batas Si/Al yang optimum untuk bahan kaalis.

Salah satu proses kimia yang menggunakan katalis adalah proses perengkahan hidrokarbon. Katalis yang digunakan adalah katalis yang bersifat asam, yaitu sebuah katalis yang dapat menghasilkan karbokation pada permukaannya. Larutan asam dapat digunakan tetapi dalam operasi mengalami banyak masalah seperti korosi, pemisahan produk dan katalis ada yang hilang.

Zeolit dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi katalitik. Ciri paling khusus dari zeolit adalah adanya ruang kosong yang membentuk saluran didalamnya. Bila zeolit digunakan pada proses katalisis maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas antar kristal dan reaksi kimia juga terjadi di permukaan saluran tersebut.

Pada rangka zeolit yang mengandung air, kationnya dapat bergerak dan digantikan oleh kation lain. Sifat ini dapat dimanfaatkan untuk mempertukarkan kation pengotor pada permukaan zeolit.

Zeolit dimanfaatkan sebagai katalis karena tersedianya pusat aktif dalam system pori katalis dan pori tersusun atas satu atau lebih ukuran yang seragam. System pori ini berhubungan dengan sifat kristal dari zeolit. Ukuran pori yang

sesungguhnya terbentuk dari struktur cincin pada prakteknya menjadi lebih kecil (bervariasi dengan adanya kation-kation pada permukaan zeolit).

3. Zeolit sebagai Katalis Asam

Zeolit dapat berfungsi sebagai katalis asam, karena kationnya dapat dipertukarkan. Sebagai contoh zeolit asam, umumnya memiliki kation jenis alkali (misalnya Na^+), jika kation ini dipertukarkan dengan NH_4^+ yang diikuti pemanasan, maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion H^+ . Secara katalitik ion berfungsi sebagai pusat aktif.

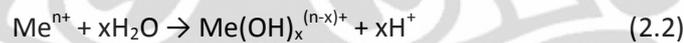
Kemampuan zeolit sebagai katalis dikarenakan zeolit memiliki sifat-sifat tertentu, diantaranya yaitu :

1. Keasaman zeolit

Keasaman pada kerangka zeolit dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu pusat asam Bronsted dan pusat asam Lewis.

- a. Asam Bronsted, yaitu spesies yang dapat memberikan proton H^+ . bila AlO_4^- mengikat proton maka akan timbul suatu asam Bronsted. Proton ini menempel pada atom-atom oksigen framework yang berikatan dengan atom-atom silicon dan aluminium. Asam Bronsted dapat timbul melalui beberapa cara :

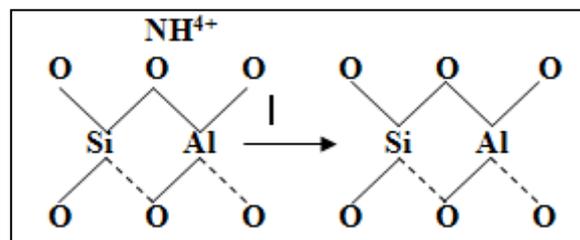
- Ionisasi air oleh kation-kation polivalen



- Perlakuan dengan larutan asam



- Dekomposisi thermal dari zeolit hasil pertukaran ion dengan garam ammonium.

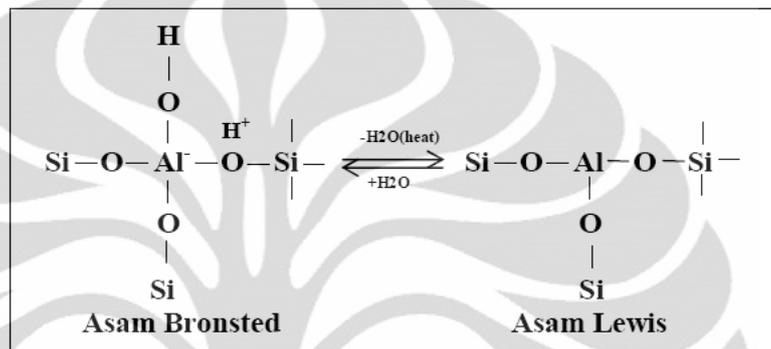


Gambar 2.4 Dekomposisi thermal ion ammonium (Bhatia, 1990)

- Reduksi logam dengan hydrogen oleh kation-kation logam transisi dalam zeolit dengan tujuan untuk membentuk H-zeolit.



- b. Asam Lewis, yaitu spesies yang dapat menerima sepasang electron bebas yang dikombinasikan dengan zat kedua yang mempunyai sepasang electron bebas. Keasaman Bronsted dapat diubah menjadi keasaman Lewis dengan memanaskan pada suhu tinggi.



Gambar 2.5 Perubahan keasaman zeolit (Bhatia, 1990)

Pada gambar 2.5 terlihat bahwa Al mempunyai sisi yang dapat menerima sepasang electron bebas sehingga dapat bertindak sebagai asam Lewis. Asam Lewis ini dapat berubah menjadi asam Bronsted dengan hadirnya H₂O pada zeolit dengan disertai pemanasan. Zeolit yang telah melalui tahap pengasaman akan memiliki luas permukaan yang lebih tinggi sehingga perannya sebagai katalis ataupun penyangga dapat lebih baik.

2. Sifat pori mikronya dapat ditentukan
Zeolit yang berbentuk kristal memiliki banyak ruang kosong yang dapat memegang peranan penting dalam proses katalisis.
3. Ukuran kristal dan morfologinya yang dapat diubah-ubah
Secara umum aktivitas zeolit menurun dengan semakin meningkatnya ukuran kristal. Ukuran kristal yang besar menyebabkan distribusi Al pada kristal tidak merata terutama pada permukaannya sehingga keasaman dari katalis menurun.
4. Kestabilan thermal
Kestabilan thermal adalah kemampuan zeolit untuk berfungsi pada temperature tinggi.
5. Kemampuan penggabungan dengan logam dan logam kompleks

Pertukaran ion logam atau logam kompleks yang diikuti prosedur reduksi yang sesuai dapat menghasilkan zeolit yang mengandung logam sebagai katalis bagi reaksi tertentu. Partikel logam kompleks yang berukuran kecil dan sesuai dengan ukuran pori atau saluran zeolit dapat dipertukarkan ke dalam zeolit dan memberikan sifat selektivitas tertentu pada zeolit.

2.3 ZSM-5

ZSM-5 merupakan salah satu dari beberapa jenis zeolit. Zeolit sintesis jenis ZSM-5 dikembangkan oleh peneliti-peneliti Mobile Oil Corp sekitar tahun 1960. Material ini biasanya terbuat dari sistem campuran yang terdiri kation logam alkali dalam kation organik atau kompleks. ZSM-5 bermanfaat sebagai katalis untuk berbagai jenis reaksi, sebagai contoh ZSM-5 banyak digunakan sebagai katalis untuk mengkonversi methanol menjadi hidrokarbon (Linna, 2009).

ZSM-5 dikenal sebagai jenis zeolit sintetik yang mempunyai permukaan inti asam dan struktur jaringan pori yang luas serta homogen. Struktur kerangka jenis bahan alumino-silikat tersebut terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium. Kemampuan ZSM-5 untuk mengakselerasi berbagai jenis reaksi sangat berkaitan dengan sifat keasamannya, dan parameter penting ZSM-5 ini bisa dikontrol dengan rasio Si/Al. Namun beragamnya variasi Si/Al ini sama sekali tidak akan mempengaruhi struktur kerangka ZSM-5 (Bhatia, 1990).

Secara umum, ZSM-5 memiliki 2 jenis sisi asam, yaitu sisi asam Bronsted dan sisi asam Lewis. Pembentukannya sendiri dapat dijelaskan sebagai berikut. Saat disintesis secara normal, zeolit biasanya akan memiliki ion Na^+ yang akan menyeimbangkan muatan dalam rangkanya. Ion ini dapat ditukarkan melalui reaksi langsung dengan menggunakan asam sehingga diperoleh gugus hidroksil pada permukaannya, yang dikenal dengan nama sisi asam Bronsted. Selanjutnya, pemanasan yang ekstrim dari sisi asam Bronsted akan menghilangkan air dan menghasilkan ion Al yang memiliki orbital kosong. Inilah yang disebut dengan sisi asam Lewis.

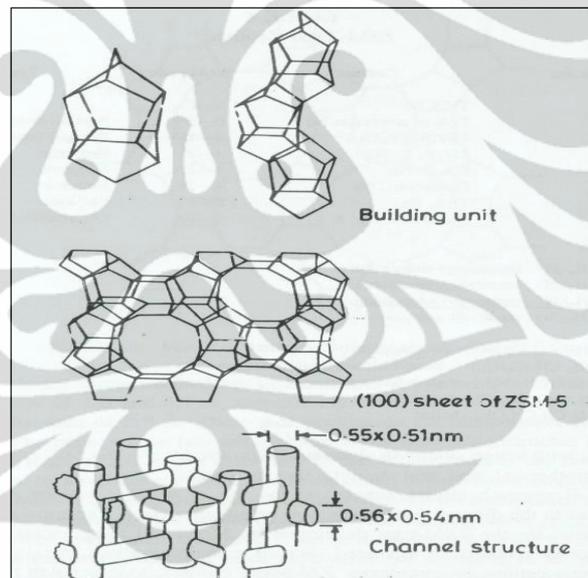
Disamping itu, kemampuan selektivitas HZSM-5 terhadap terbentuknya senyawa hidrokarbon sangat tinggi berdasarkan ukuran dan struktur pori. Berbagai penelitian menyimpulkan bahwa ZSM-5 mempunyai kemampuan

selektivitas yang tinggi berdasar bentuk dan ukuran pori (*shape selective catalyst*) kearah terbentuknya berbagai jenis molekul yang berdiameter kinetik maksimal sekitar 0.6 nm, yang mana sangat sesuai dengan hidrokarbon aromatik (benzene, toluene dan xilena) (Fatticianita, 2006).

2.3.1 Struktur ZSM-5

Struktur ZSM-5 memiliki kerangka tiga dimensi dari tetrahedral yang sangat berhubungan dengan atom O dan didalam struktur Si⁺ dapat diganti dengan Al³⁺. Sifat unik ZSM-5 adalah bersifat asam dan system tiga dimensi dari saluran yang berpotongan yaitu saluran lurus yang berbentuk ellipsis (0.51x0.55 nm) dan saluran zig-zag bundar (0.54x0.5 nm) (Bhatia, 1990).

Kerangka ZSM-5 terdiri atas konfigurasi baru yang berhubungan dengan tetrahedral. Unit ZSM-5 tersebut melewati pinggir rantai seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.6 dibawah ini.



Gambar 2.6 Struktur ZSM-5 (Bhatia, 2000)

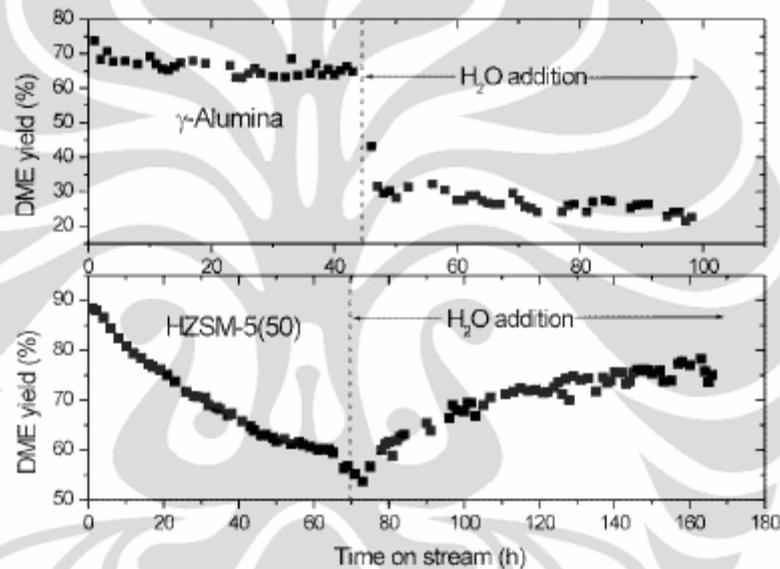
Rantai-rantai dapat dihubungkan ke bentuk lembaran dan lembaran tersebut memegang peranan penting dalam struktur kerangka tiga dimensi. Struktur ZSM-5 menunjukkan bahwa atom Si dapat tersubstitusi untuk aluminium tanpa dipengaruhi struktur dasar hingga kisi-kisi yang terdiri dari SiO₂ murni (Bhatia, 2000).

Sifat keasaman ZSM-5 dipengaruhi juga oleh ratio Si/Al, biasanya ratio Si/Al bervariasi dari 10-100. Variasi Si/Al dalam zeolit tidak berpengaruh pada struktur, tetapi

diharapkan menyebabkan perubahan dalam keasaman, distribusi asam dan akibatnya perubahan dalam sifat katalitik (Bhatia, 2000).

2.4 Efek Keberadaan Air

Katalis HZSM-5 merupakan jenis zeolit yang sangat higroskopis. HZSM-5 memiliki ketahanan yang baik terhadap air karena sifat hidrofobik yang dihasilkan dari rasio Si/Al yang tinggi (Jun, 2003). HZSM-5 ini memiliki kemampuan toleran terhadap keberadaan air, hal ini dapat dilihat pada gambar 2.7.



Gambar 2.7 Perbandingan katalis HZSM-5 dengan γ -Alumina terhadap penambahan air (Ki-Won Jun, 2003)

Gambar 2.7 Merupakan perbandingan katalis HZSM-5 dengan γ -Alumina dalam reaksi dehidrasi methanol menjadi dimetil eter terhadap penambahan air. Aktivitas katalis HZSM-5 memiliki dampak yang baik setelah dilakukan penambahan air, % yield DME meningkat dengan adanya air. Dalam kasus γ -Alumina, aktivitas katalis itu stabil karena tidak ada air, tapi cepat terdeaktivasi dengan penambahan air (Ki-Won Jun, 2003).

Beberapa peneliti lain [Oudejans dan Anunziata] telah mengamati bahwa penonaktifan katalis dapat dikurangi secara signifikan dengan penambahan air. Kehadiran air bisa membawa perubahan keseimbangan antara situs asam Lewis dan Bronsted. Pembentukan coke berhubungan dengan sifat asam-basa dari system katalis reaktan. Beberapa peneliti menyatakan bahwa asam kuat lebih

cenderung mengakibatkan pembentukan coke dari pada asam lemah dan begitupula asam Lewis daripada asam Bronsted. Penumpukan coke menjadi lebih banyak pada sisi asam kuat silica-alumina.

Air yang memiliki struktur H₂O akan terionisasi menjadi ion H⁺ dan OH⁻.

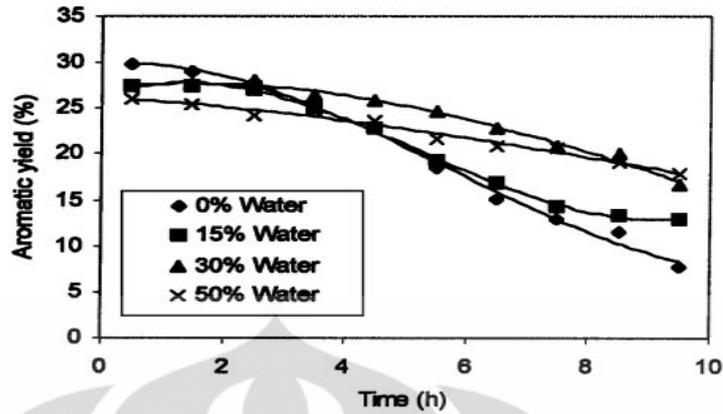


Adanya kandungan air dalam umpan akan mempengaruhi kestabilan dari aktivitas katalis, dengan adanya H⁺ dan OH⁻ maka akan membentuk suatu asam Bronsted dalam zeolit, dengan demikian dapat menstabilkan jumlah inti aktif asam Bronsted. Kemampuan zeolit HZSM-5 untuk mengakselerasi berbagai jenis reaksi sangat berkait dengan sifat keasamannya terutama pada sisi inti aktif asam Bronsted. Diharapkan keberadaan air ini membawa pengaruh yang baik terhadap aktivitas kinerja katalis HZSM-5. Perubahan pusat asam Bronsted menjadi pusat asam Lewis atau sebaliknya dapat dilihat pada gambar 2.5.

Karakterisasi keasaman zeolit dapat diketahui dengan metode adsorpsi-desorpsi NH₃, dimana kuantitas NH₃ yang terserap pada temperatur tertentu merupakan temperatur tingkat keasamannya. NH₃ bersifat basa sehingga dapat dijadikan barometer atau ukuran tingkat keasaman suatu katalis untuk asam Bronsted (Fatticianita, 2006).

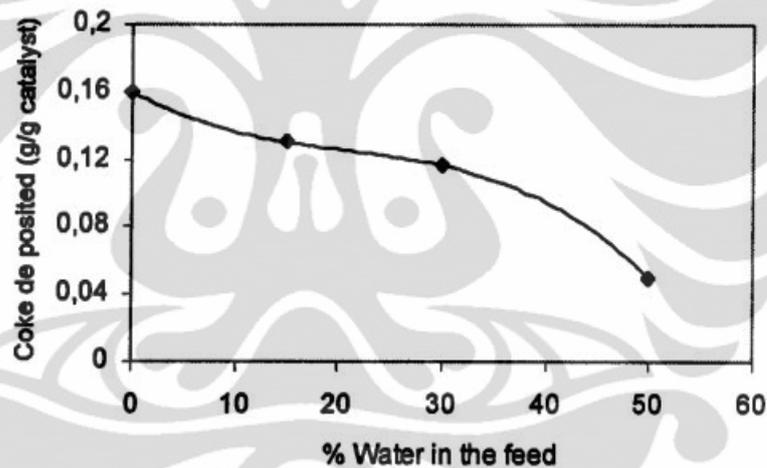
Suatu dampak positif diperoleh dari penambahan air pada perilaku deaktivasi yang dilakukan reaksi katalitik dengan jumlah air dalam umpan dari 15 hingga 50%. Selain itu, distribusi hidrokarbon tetap hampir tidak berubah dengan sejumlah keberadaan air (Lucas, 2001).

Hasil yang ditunjukkan pada Gambar 2.8 merupakan penurunan yield hidrokarbon aromatik. Yield aromatik mengalami penurunan bila kadar air dalam umpan meningkat.



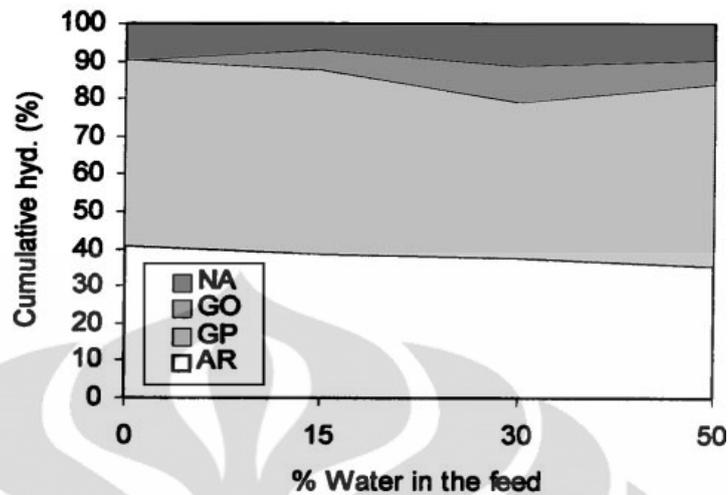
Gambar 2.8 Aktivitas aromatisasi ($WHSV^{-1}=1$ h; $T=400^{\circ}C$) (Lucas, 2001)

Seperti yang diharapkan, stabilitas katalis ini meningkat ketika jumlah air ditingkatkan. Pengukuran deposit coke (Gambar 2.9) menunjukkan tingkat yang lebih rendah dari pembentukan kokas dengan adanya air.



Gambar 2.9 Deposit coke (Lucas, 2001)

Distribusi hidrokarbon tetap hampir konstan tanpa memperhatikan jumlah air yang ditambahkan. Hasil yang sama ditemukan oleh Comelli dan Figoli untuk transformasi metanol menjadi hidrokarbon pada catalyts silika-alumina amorf. Dalam kasus ini, yield aromatik awal sedikit berkurang dengan jumlah air (Gambar 2.10).

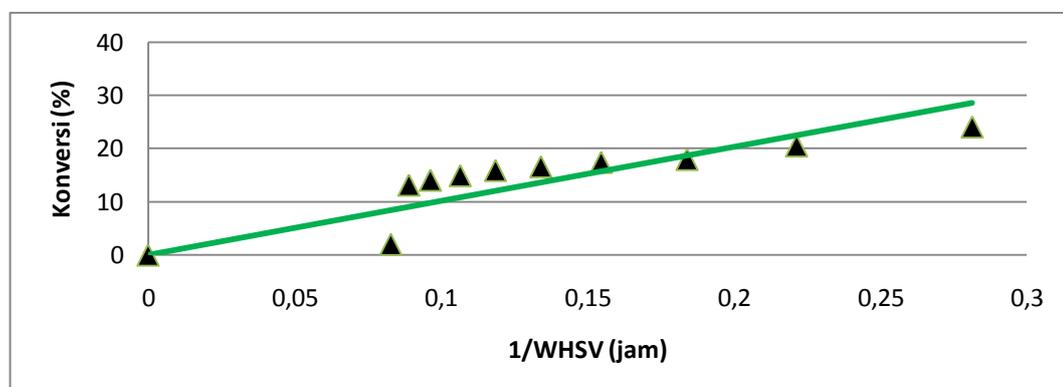


Gambar 2.10 Distribusi hidrokarbon (AR=Aromatic; GP=Gas Paraffin; GO=Gas Olefin; NA=Non-Aromatik) (Lucas, 2001)

2.5 Pengaruh Laju Umpan

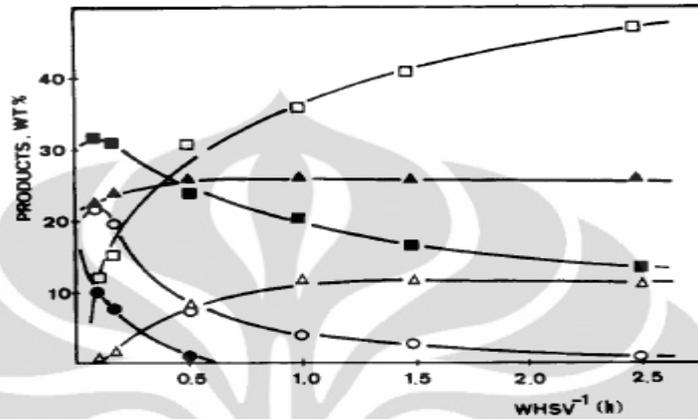
Variasi laju alir umpan akan mempengaruhi lamanya kontak antara reaktan aseton dengan katalis ($1/WHSV$). $1/WHSV$ didefinisikan sebagai perbandingan antara berat katalis dalam gram dengan berat aseton per jam yang akan bertemu dengan katalis. Laju umpan yang besar mengakibatkan waktu kontak molekul reaktan dengan katalis akan semakin kecil sehingga didapatkan konversi produk yang rendah.

Dari hasil penelitian dapat diketahui bahwa konversi didapat semakin besar dengan semakin tingginya waktu kontak reaktan aseton dengan katalis HZSM-5 ($1/WHSV$) karena semakin lama kontak antara reaktan dan katalis maka jumlah reaksi yang terjadi akan semakin meningkat (Linna, 2009). Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.11.



Gambar 2.11 Kurva konversi aseton pada suhu 375°C (Linna, 2009)

Selain itu, dengan semakin lamanya waktu kontak antara reaktan aseton dengan katalis maka jumlah produk aromatik yang terbentuk akan semakin tinggi. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.12 (Costa, 1992)



Gambar 2.12 Efek dari *space velocity* dalam distribusi produk ($T=375^{\circ}\text{C}$). \circ , ($\text{C}_2=\text{ to } \text{C}_4$) GO; Δ , ($\text{C}_1\text{-C}_4$) GP; \square , ($\text{C}_6\text{-C}_{10}$) AR; \blacksquare , ($\text{C}_5\text{-C}_9$) NA; \blacktriangle , $\text{CO-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$; \bullet , acetone. (Costa, 1992)

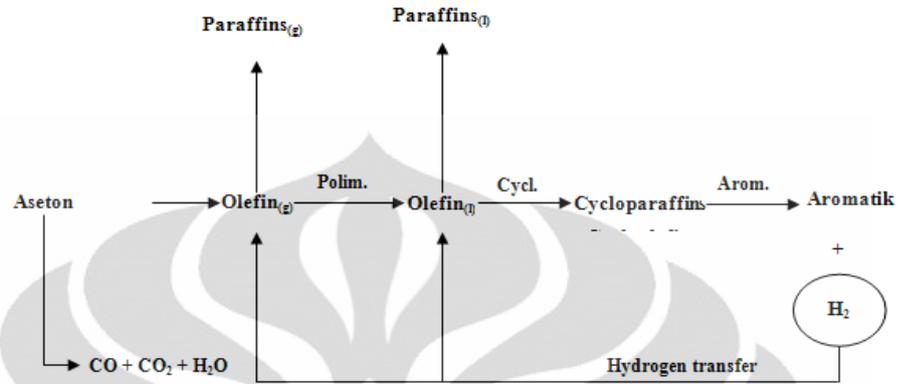
Gambar 2.12 di atas menunjukkan distribusi produk pada suhu 375°C dengan waktu kontak antara reaktan aseton dengan katalis ($1/\text{WHSV}$) sebesar 0,08 jam s/d 2,5 jam.

2.6 Mekanisme Reaksi

Reaksi konversi katalitik Aseton menjadi hidrokarbon pada penelitian ini melibatkan banyak reaksi, yang meliputi reaksi *perengkahan*, reaksi polimerisasi, siklisasi, hidrogenasi, aromatisasi dan pembentukan *coke*.

Olefin C₂-C₄ fasa gas yang merupakan produk intermediate akan dihasilkan dari perengkahan aseton. Olefin dengan berat molekul lebih besar akan terbentuk dari reaksi polimerisasi. Setelah itu akan mengalami siklisasi membentuk sikloparafin / sikloolefin kemudian mengalami reaksi aromatisasi sehingga menghasilkan hidrokarbon aromatik dan melepaskan hidrogen. Hydrogen yang dilepaskan ini akan bereaksi dengan olefin membentuk paraffin melalui reaksi hidrogenasi. Hidrogenasi merupakan suatu penambahan senyawa hidrogen, salah satunya terjadi pada olefin sesuai dengan skema reaksi konversi katalitik pada gambar berikut, dimana olefin akan berubah menjadi *paraffin*.

Pembentukan aromatik hidrokarbon, campuran polisiklik dan polialkilnaphtha dapat menyebabkan *coke*. *Coke* yang terbentuk dapat menyebabkan katalis terdeaktivasi.



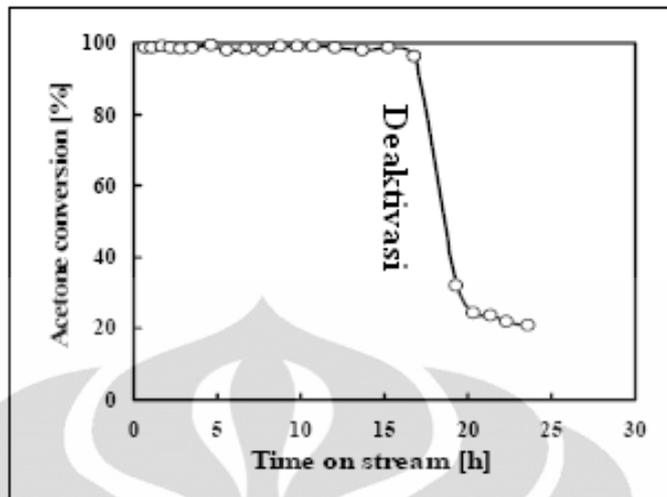
Gambar 2.13 Skema reaksi untuk konversi dari aseton menjadi hidrokarbon dengan menggunakan HZSM-5 (Costa, 1992)

2.7 Deaktivasi Katalis Zeolit

Idealnya katalis dapat berfungsi selamanya. Tapi pada kenyataannya katalis dapat terdeaktivasi setelah digunakan akibat berbagai macam hal yang dapat menghilangkan kemampuan mereka. Deaktivasi zeolit dapat disebabkan beberapa hal:

1. Peracunan situs aktif baik oleh komponen umpan dan pengotor, atau oleh non-desorbed produk berat (*coke*).
2. Penyumbatan akses reaktan ke situs aktif (atau dari adsorbat ke pori) oleh *coke*, atau oleh spesies kerangka tambahan yang dihasilkan dari dealuminasi, dll
3. Perubahan struktur.
4. Sintering dari logam pendukung (misalnya, dalam katalis bifunctional).

Coking biasanya penyebab utama penonaktifan katalis zeolit. Pertama, kokas dapat meracuni situs aktif atau memblokir akses mereka. Kedua, regenerasi katalis zeolit mengharuskan penghapusan kokas, biasanya melalui perlakuan oksidatif pada suhu tinggi. Perawatan ini memiliki efek yang merugikan seperti dealuminasi dan degradasi zeolit, sintering logam pendukung, dll (Guisnet, 1997).



Gambar 2.14 Grafik konversi menunjukkan penurunan aktivasi katalis (Linna, 2009)

2.7.1 Coking

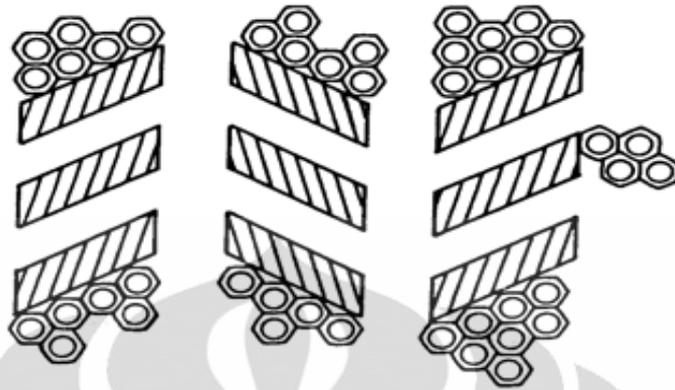
Istilah *coke* diberikan pada residu terkarbonasi yang ada pada permukaan katalis. Deposit *coke* ditemukan dalam jumlah sampai 20% berat katalis. Semua jenis katalis mengalami peristiwa *coking* ini. Dalam kondisi ekstrim, permukaan katalis tertutupi oleh lapisan deposit coke sehingga menurunkan luas permukaan yang dapat diakses, komponen aktif akan terbungkus dalam karbon dan pori katalis akan tertutup (*blocked*). Katika efek ini sangat signifikan, maka katalis harus segera diganti atau diregenerasi.

- *Acid Coking*

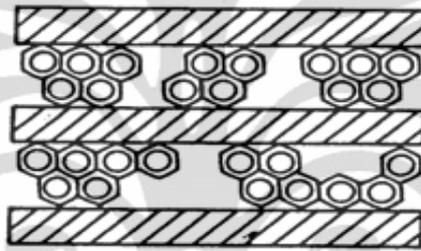
Acid coking terbentuk pada katalis *cracking* silica-alumina, zeolit dan pada support yang bersifat asam. Kecenderungan pembentukan coke ini berhubungan langsung dengan keasaman. Ada dua jenis utama struktur karbon sebagai fasa yang terdispersi sangat tinggi pada pori. Sebagian besar coke ada dalam bentuk *pseudografitic* atau *turbostatic* dan *random-layer lattice*, mirip dengan grafit dengan komposisi $CH_{0,4}$ sampai $CH_{0,5}$.

Olefin terbentuk melalui reaksi dehidrogenasi dan bertindak sebagai akseptor hydrogen untuk membentuk ion karbonium. Molekul yang belum jenuh diadsorp sangat kuat dan menaikkan pengurangan hydrogen, yang pada akhirnya membentuk coke melalui pembentukan cincin (siklisasi) (linna, 2009).

A. Pentasil zeolites



B. Mordenite (and other large pore zeolites)



Gambar 2.15 Coke formation (Bhatia, 1990)

2.7.2 Pembentukan Coke

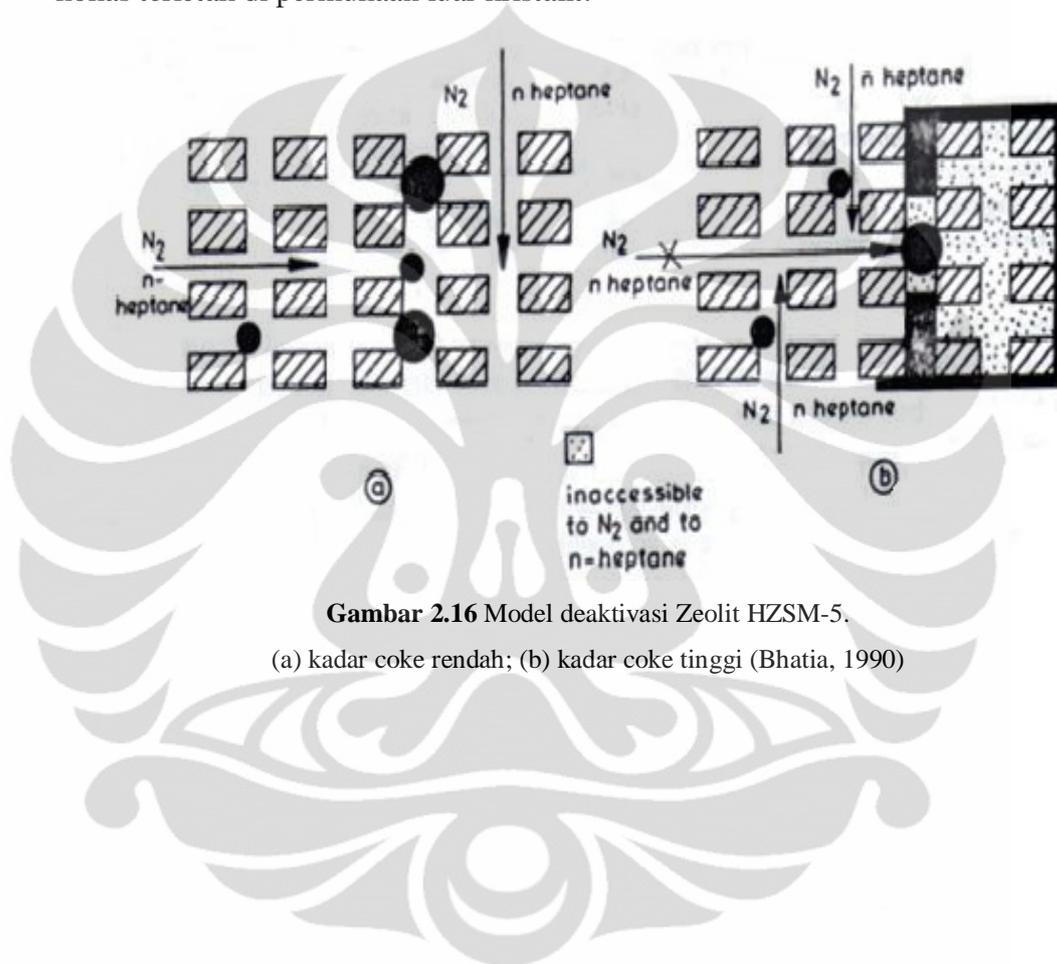
Model deaktivasi katalis zeolit diketahui selama cracking n-heptana pada 450°C dalam zeolit asam dengan struktur yang berbeda: monodimensional dan tridimensional. Deaktivasi bisa disebabkan oleh: (a) pembatasan akses reaktan ke situs aktif di rongga atau di persimpangan pori yang terdapat molekul coke, atau (b) penyumbatan akses; (c) dan (d) pembatasan atau penyumbatan akses reaktan ke situs aktif di rongga, di persimpangan pori atau bagian dari saluran di mana molekul kokain tidak berada.

Dalam model a dan b pembatasan atau penyumbatan karena difusi reaktan dalam rongga atau di persimpangan pori menjadi terbatas atau diblokir, atau molekul kokas teradsorpsi secara reversibel atau kuasi-ireversibel di situs asam (cakupan situs). Dalam model ini deaktivasi zeolit umumnya menjadi terbatas karena hanya situs yang terletak di rongga atau di persimpangan saluran (seringkali hanya satu situs) yang sebagian atau seluruhnya dinonaktifkan.

Model c dan d umumnya disebut penyumbatan pori. Dalam model ini efek deaktivasi molekul coke karena sebagian besar situs aktif umumnya terletak di

dalam pori-pori. Akses dari reaktan ke pori-pori tersebut menjadi terbatas atau diblokir (Guisnet, 1997).

Zeolit tridimensional seperti HZSM-5, hanya memiliki cakupan situs (model a) yang teramati pada kadar coke rendah, sementara penyumbatan pori (model b) muncul pada kadar coke yang tinggi yang disebabkan oleh molekul kokas terletak di permukaan luar kristalit.



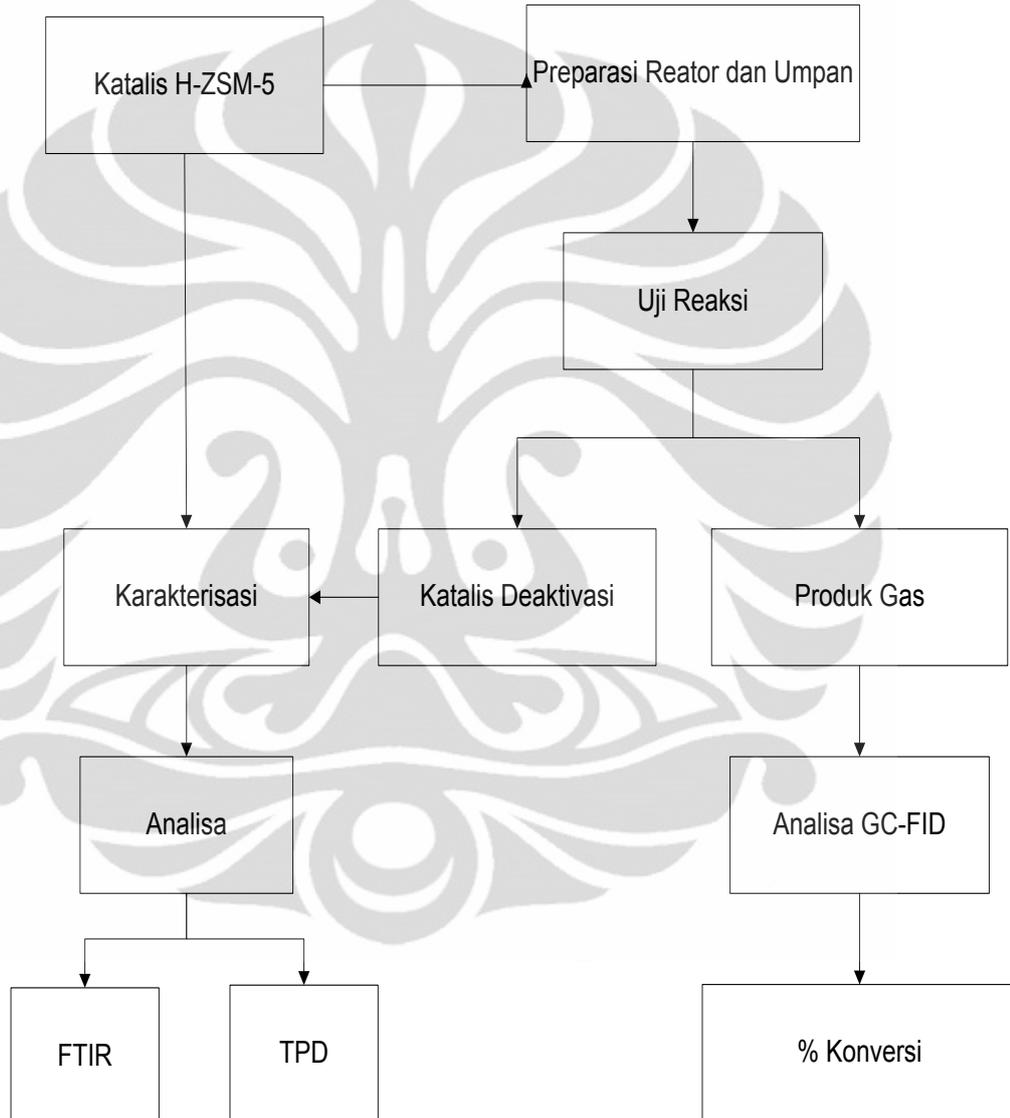
Gambar 2.16 Model deaktivasi Zeolit HZSM-5.

(a) kadar coke rendah; (b) kadar coke tinggi (Bhatia, 1990)

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

Diagram alir penelitian secara umum dapat dilihat pada diagram berikut :



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Lokasi Penelitian

Aktivitas utama penelitian ini adalah uji keasaman dan uji reaksi dan kinerja katalis yang dilakukan di Laboratorium Dasar Proses Kimia (DPK), Departemen Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok. Karakterisasi katalis dengan FTIR dilakukan di laboratorium Afiliasi Departemen Kimia, Universitas Indonesia, Depok.

3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Alat

- Thermometer
- Spatula
- Kertas timbang
- Gelas ukur 100 ml
- Labu takar 100 ml
- Pipet volume
- Reactor fixed bed
- Beaker glass 250 ml
- Syringe Gas Tight
- Erlemeyer 500 ml

3.3.2 Bahan

- Aseton : sebagai reaktan
- N₂ : sebagai carrier gas bagi aseton yang teruapkan agar dapat masuk ke reactor
- Air distilat : untuk membuat variasi komposisi aseton
- HZSM-5 : sebagai katalis dalam proses konversi aseton menjadi hidrokarbon
- NH₃ : sebagai bahan untuk uji keasaman katalis
- HCl : sebagai bahan yang menangkap NH₃ pada uji keasaman
- KOH : sebagai bahan penitrasi HCl

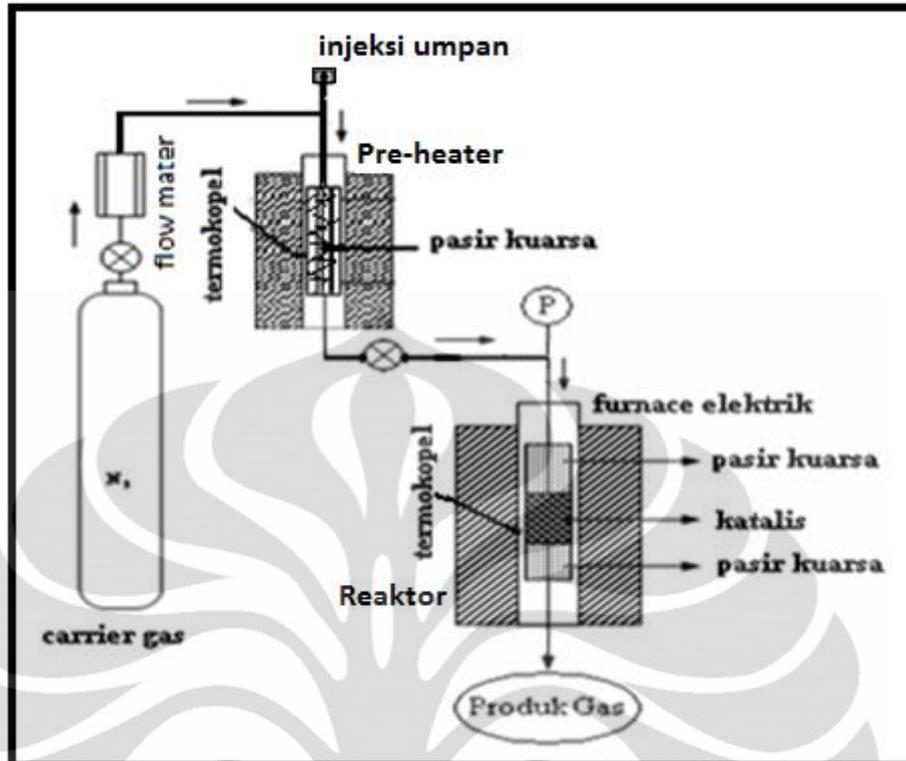
3.4 Model Penelitian

Teknik penginjeksian umpan dilakukan dengan cara penyuntikkan umpan dengan syringe kedalam reaktor. Teknik ini dinamakan *Pulse Technique* dimana umpan yang diinjeksikan saja yang akan berkontak dengan katalis. Umpan yang diinjeksikan akan dihitung sebagai akumulasi dari jumlah umpan yang masuk kedalam reaktor. Tempat injeksi berada diatas pre-heater umpan.

Pre-heater digunakan untuk meguapkan umpan yang masih dalam fasa cair. Pre-heater umpan berisikan pasir kuarsa didalam pipa stainless steel yang berfungsi untuk menahan cairan umpan hingga berubah menjadi gas .Gas yang terbentuk kemudian terbawa oleh gas nitrogen untuk memasuki reaktor.

Reaktor yang digunakan adalah reaktor pipa berukuran 6 mm i.d dengan panjang 130 mm terbuat dari stainless steel (SS 316). Susunan reaktor untuk tahap konversi katalitik adalah :

- Unggun katalis yang berupa katalis HZSM-5 ditahan dengan lapisan *quartz wool* agar ungun katalis berada pada posisi yang tetap.
- Unggun katalis dibuat dengan cara mencampurkan 0,5 gram katalis dengan 5 gram quartz sand.
- Tepat di sisi luar ungun katalis, disematkan pipa kecil untuk peletakan ujung termokopel sebagai monitoring suhu katalis selama reaksi.
- Reaktor yang telah disiapkan dengan susunan tersebut diatas kemudian ditempatkan pada sistem aliran uji reaksi seperti terlihat pada gambar 3.2.



Gambar 3.2 Susunan Reaktor Uji Katalis

Kondisi reaksi pada reactor :

1. Tekanan operasi : atmosferik
2. Laju alir carrier gas : 60 dan 100 cc/min
3. Katalis sampel unggul : 0.5 gram (variable konstan)

3.5 Variabel Penelitian

Adapun variable yang akan terkait pada tahapan ini adalah sebagai berikut :

1. Variabel bebas : laju umpan dan kadar umpan air.
2. Variabel terikat : konversi aseton.

3.6 Prosedur Penelitian

3.6.1 Persiapan Umpan, Katalis dan Reaktor

Tahap persiapan umpan terdiri dari penyiapan aseton murni dan aquades. Dibuat campuran umpan aseton dengan kadar air sebesar 15%, 30% dan 60%

dalam beberapa wadah. Katalis yang digunakan sebesar 0,5 gram kemudian dimasukkan ke dalam reaktor. Untuk persiapan reaktor dilakukan pretreatment katalis pada 400°C dalam aliran nitrogen sebesar 30 ml/min selama sedikitnya 1 jam untuk menghilangkan kemungkinan adanya kandungan komponen air akibat penyimpanan maupun penyusunan unggun katalis.

3.6.2 Uji Reaksi dan Kinerja Katalis

Pada tahap ini campuran umpan aseton dan air direaksikan dengan katalis HZSM-5 menggunakan reaktor uji seperti pada gambar 3.2. Prosedur penelitian tahap reaksi ini adalah sebagai berikut :

1. Persiapan Umpan
 - a. Disiapkan aseton murni dan aquades.
 - b. Dibuat campuran umpan aseton dengan kadar air sebesar 15%, 30% dan 60% dalam beberapa wadah.
2. Persiapan Alat
 - Pre-heater Umpan
 - a. Dimasukkan quartz sand secukupnya dalam tabung.
 - b. *Furnace electric* dinyalakan dan diset pada temperatur 180°C.
 - Reaktor
 - a. Pada reaktor, dimasukkan katalis sebanyak 0,5 gram dan quartz sand sekitar 5 gram.
 - b. *Furnace electric* dinyalakan dan diset pada temperatur reaksi 400°C.
3. Proses Reaksi
 - a. Untuk *start up*, N₂ dialirkan terlebih dahulu sedikitnya 1 jam untuk membersihkan reaktor sehingga bebas dari kemungkinan adanya kandungan komponen air akibat selama penyimpanan maupun penyusunan unggun katalis.
 - b. Pada saat temperatur pre-heater umpan dan reaktor telah tercapai, umpan sebanyak 0.5 ml diinjeksikan setiap 15 menit menggunakan *syringe*.
 - c. Umpan yang menguap akan dibawa oleh carrier gas ke dalam reaktor sehingga terjadi reaksi didalam reaktor.

- d. Produk yang diperoleh ditampung dalam sebuah *urine bag*.
 - e. Analisa produk yang diperoleh dengan GC-FID
4. Prosedur 1-4 diulangi untuk laju *carrier gas* N₂ 60 ml/min dan 100 ml/min dan variasi umpan aseton dengan kadar air 15%, 30% dan 60%.

3.6.3 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis ini dilakukan untuk mengetahui perbedaan sifat fisis dan kimia katalis sebelum dan sesudah katalis terdeaktivasi. Karakterisasi katalis sebelum reaksi cukup dilakukan satu kali dan dapat dijadikan data karakterisasi untuk setiap katalis yang digunakan karena katalis yang digunakan adalah sama yaitu katalis komersial HZSM-5. Karakterisasi katalis yang dilakukan adalah FTIR dan Uji Keasaman

3.6.4 Uji Keasaman

Uji keasaman dilakukan dengan metode yang menggunakan prinsip adsorpsi-desorpsi ammonia yaitu TPD (*Temperature Programmed Desorption*). Prosedur yang dilakukan dalam tahap uji keasaman, yaitu :

A. Persiapan larutan amonia dan larutan HCl.

1. Disiapkan larutan HCl 0,005 M sebanyak 200 ml dalam erlemeyer dan ditambahkan 2 tetes indikator PP. Larutan HCl ini berfungsi sebagai penangkap gas amonia yang keluar dari reaktor.
2. Disiapkan larutan amonia 25 % yang akan diambil uapnya. Uap amonia ini diinjeksikan ke dalam reaktor.

B. Persiapan reaktor dan katalis H-ZSM-5.

1. *Quartz wool* disusun pada bagian bawah unggun katalis untuk menjaga katalis dari kemungkinan *entrainment* akibat umpan gas yang masuk selama operasi pengujian.
2. Disiapkan 1 gram katalis H-ZSM-5 dan quartz sand sekitar 5 gram. Katalis H-ZSM-5 yang digunakan berbentuk serbuk yang sangat lembut, oleh karena itu sebelum dimasukkan ke dalam reaktor katalis tersebut dicampur dengan *quartz sand* untuk menghindari terjadinya *pressure drop* yang berlebihan pada unggun katalis tersebut.

3. Reaktor dipasang dalam *furnace* elektrik dan pastikan semua sambungannya telah terpasang dengan baik.

C. Tahapan adsorpsi-desorpsi ammonia.

1. Katup gas N₂ dibuka dan atur laju alir gas sebesar 60 cc/min.
2. *Furnace* reaktor dinyalakan, *setting* pada T = 400°C dan *furnace preheat* dinyalakan, *setting* pada T=180 °C , alirkan gas N₂, laju alirnya diatur. Setelah tercapai T = 400°C dan stabil, didiamkan selama 1 jam. Hal ini dilakukan untuk menghilangkan kemungkinan adanya kandungan komponen air selama penyimpanan maupun penyusunan unggun katalis. Tahapan ini disebut juga *Purging*.
3. Setelah 1 jam, *setting* diturunkan temperatur pada T = 100°C dan ditunggu hingga stabil.
4. Pada saat mencapai T = 100°C dan stabil, NH₃ diinjeksikan sebanyak 0.5 ml ke dalam reaktor setiap 20 menit sebanyak 4 kali. Jadi, total uap amonia yang diinjeksikan adalah 2 cc. Dibiarkan selama 1 jam untuk proses absorpsi.
5. Setelah 1 jam dinaikkan temperatur menjadi 250°C dan ditunggu hingga stabil, tahap ini merupakan proses desorpsi amoniak secara fisik.
6. Setelah suhu stabil naikkan suhu menjadi 450 °C. Gas yang keluar ditampung dengan *urine bag*.

D. Tahap Titration

- 1 Dilakukan proses *bubbling*, dimana gas amonia dalam *urine bag* direaksikan kedalam larutan HCl dalam erlemeyer. Skematik alur proses *bubbling* dapat dilihat pada lampiran D.
- 2 Diamati apakah terjadi perubahan warna.
- 3 Jika tidak ada perubahan warna, dilakukan tahap titrasi dengan larutan KOH 0.005 M.
- 4 Catat volume KOH setelah terjadi perubahan warna dari bening ke *pink*.

3.7 Teknik Pengumpulan Data dan Analisis Data

3.7.1 Analisis Gas Chromatography (GC)

Proses pemisahan komponen-komponen produk dalam kromatografi gas berlangsung didalam kolom berdasarkan pada interaksi komponen produk dan fasa diam. Proses pemisahannya dapat dipandang sebagai serangkaian peristiwa partisi, dimana produk masuk ke dalam fasa cair dan selang beberapa waktu akan teruapkan.

Interaksi antara produk dan fasa diam (cair) sangat menentukan berapa lama komponen-komponen akan ditahan. Komponen-komponen yang mempunyai afinitas lebih rendah (tidak suka) terhadap fasa diam, akan keluar dari kolom terlebih dahulu. Sedangkan komponen-komponen dengan afinitas lebih besar (larut dengan baik) terhadap fasa diam akan keluar lebih lama dari kolom. Dalam kromatografi gas, dikenal istilah waktu retensi (t_r) yaitu komponen sampel ditahan oleh kolom.

Produk gas dianalisis dengan GC jenis FID (*Flame Ionization Detector*) dari GC-FID Shimazu 9A. Kondisi operasi GC-FID dapat dilihat pada tabel 3.1.

Tabel 3.1 Data Kondisi Operasi GC-FID

Column	PEG
Carrier	Nitrogen
Column Temp.	100 ⁰ C
Injector Temp.	130 ⁰ C

Sumber : Linna, 2009

3.7.2 Cara Perhitungan

$$\% \text{ Konversi} = \frac{\text{aseton dalam umpan} - \text{aseton dalam produk}}{\text{aseton dalam umpan}} \times 100\% \dots\dots\dots(3.1)$$

3.7.3 Karakterisasi katalis

Adapun karakterisasi katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah dengan menggunakan uji FTIR dan Uji Keasaman.

3.7.3.1 Karakterisasi FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) digunakan untuk menganalisa secara kualitatif ikatan-ikatan yang terdapat pada katalis yang

bertujuan untuk mengidentifikasi kandungan dari sampel, dalam hal ini katalis HZSM-5.

Tujuan dari analisis FTIR adalah untuk melihat dengan jelas ikatan-ikatan apa saja yang dimiliki oleh sampel yang dihasilkan dari proses konversi katalitik.

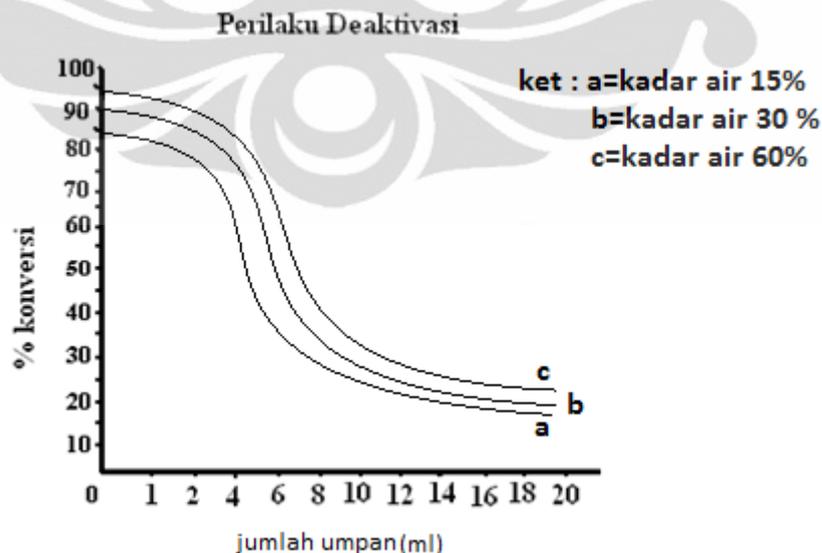
Grafik hasil FTIR yang terbentuk ini kemudian dianalisa dengan memperkirakan ikatan apa yang terbentuk pada suatu *peak* yang mengacu pada referensi. Kemudian dibandingkan ikatan apa saja yang ada pada katalis sebelum dan setelah operasi.

3.7.3.2 Uji Keasaman

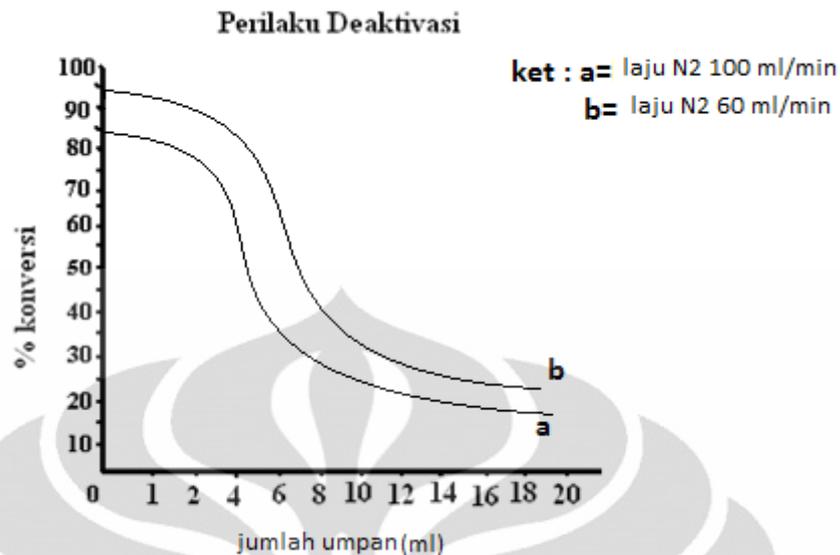
Kekuatan asam HZSM-5 dapat diukur dengan adsorpsi-desorpsi ammonia. Asam Bronsted akan mengadsorb NH_3 membentuk NH_4^+ . Semakin banyak NH_4^+ yang terserap oleh katalis menunjukkan semakin kuat asam dari katalis HZSM-5 serta menunjukkan semakin tinggi pula kereaktifannya.

3.8 Penafsiran dan Hasil yang Diharapkan

- Data produk yang didapat dari analisis GC pada setiap variasi laju umpan dan kadar air yang dilakukan akan dibuat ke dalam grafik % konversi produk.



Gambar 3.3 Prakiraan Perilaku Deaktivasi terhadap variasi kadar air



Gambar 3.4 Prakiraan Perilaku Deaktivasi terhadap variasi laju umpan

- Analisis deaktivasi katalis HZSM-5 dilakukan dengan menggunakan grafik konversi tersebut. Pada saat terjadi penurunan konversi aseton berarti telah mulai terjadi deaktivasi pada HZSM-5.
- Grafik diatas merupakan hubungan antara % konversi terhadap jumlah umpan yang diinjeksikan untuk berkontak dengan katalis. Umpan yang diinjeksikan akan dihitung sebagai akumulasi dari jumlah umpan yang masuk kedalam reaktor.
- Deaktivasi pada HZSM-5 dibuktikan pula dengan karakterisasi FTIR dan uji keasaman terhadap katalis HZSM-5 tersebut.
- Dari grafik dan data karakterisasi katalis dapat disimpulkan pengaruh kandungan air dan laju alir umpan terhadap perilaku deaktivasi katalis yang terjadi.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas semua hasil penelitian yang telah diperoleh meliputi pengujian katalis H-ZSM-5 pada konversi katalitik senyawa aseton untuk menghasilkan senyawa hidrokarbon yang dilanjutkan dengan karakterisasi katalis menggunakan metode adsorpsi-desorpsi ammonia (TPD-NH₃) dan FTIR. Pengaruh kandungan air dalam umpan dan laju umpan terhadap kinerja katalis akan dibahas pada bab ini.

4.1 Hasil Uji Konversi Katalitik

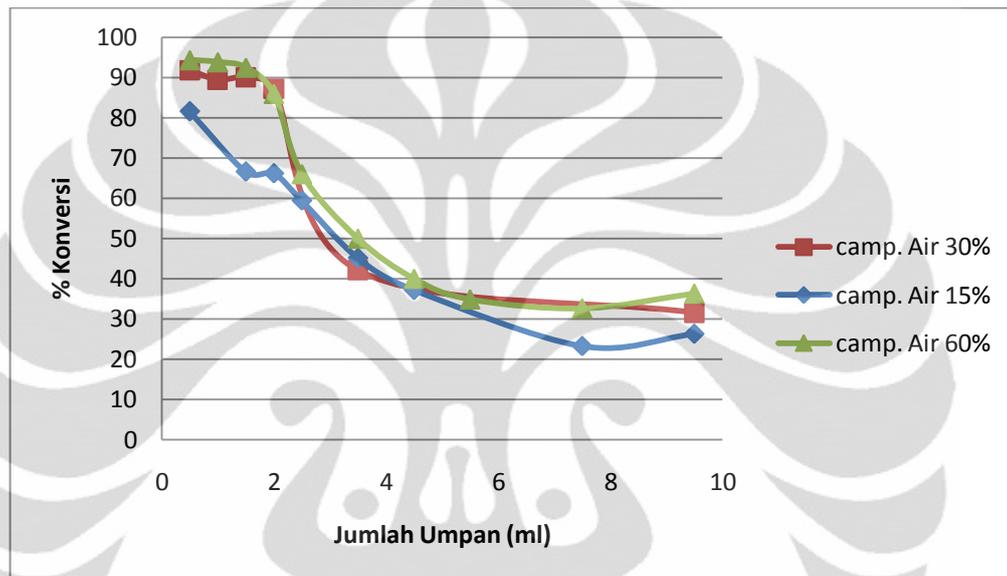
Uji konversi katalitik dilakukan pada aseton dengan menggunakan katalis HZSM-5 dengan variasi 2 variabel bebas yaitu campuran umpan dan laju alir *carrier gas*. Adapun variasi yang ada pada campuran umpan adalah 15%, 30% dan 60% air. Variasi yang dilakukan pada laju alir *carrier gas* N₂ adalah 60 ml/menit dan 100 ml/menit. Variasi kandungan air akan mempengaruhi proses deaktivasi katalis, sedangkan variasi laju alir *carrier gas* akan mempengaruhi lamanya kontak antara reaktan aseton dengan katalis dan mempengaruhi terhadap deaktivasi katalis. Berat katalis yang digunakan bernilai tetap yaitu 0,5 gram. Produk reaksi dalam fasa gas dianalisis dengan *Gas Chromatography* (GC) untuk mengetahui komposisinya. Komposisi produk digunakan untuk mengetahui pengaruh kandungan air dan laju umpan terhadap konversi aseton.

4.1.1 Tahap *Blank Test*

Pada tahap ini dilakukan reaksi aseton tanpa katalis di dalam reaktor *fixed bed*. Di dalam reaktor hanya diisi dengan quartz sand seberat 5, 0040 gram. Tujuannya adalah mengetahui apakah pada saat tidak terdapat katalis tetap didapatkan aseton yang terkonversi menjadi hidrokarbon. Data yang digunakan sebagai perbandingan adalah komposisi produk yang dihasilkan. Pada reaksi aseton tanpa katalis didapat produk berupa 100 persen aseton. Hal ini berarti bahwa tanpa katalis HZSM-5 maka tidak terjadi reaksi konversi.

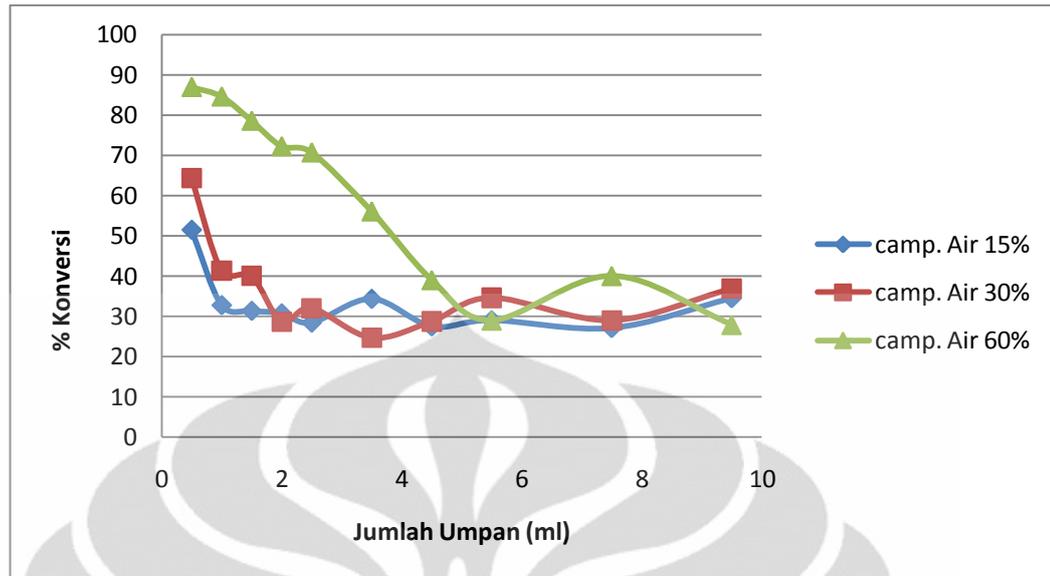
4.1.2 Pengaruh Kandungan Air Terhadap Deaktivasi Katalis

Dari hasil analisa produk gas dengan menggunakan GC FID didapat bahwa masih ada aseton yang tidak terkonversi. Data peak area aseton yang didapat dari hasil GC FID dapat digunakan untuk mengetahui aseton yang tidak terkonversi sehingga kita dapat mengetahui konversi reaktan aseton tersebut.



Gambar 4.1 Pengaruh Kandungan Air Dalam Umpam Dengan Laju N_2 60 ml/min.

Gambar 4.1 merupakan grafik pengaruh kandungan air dalam umpam dengan laju *carrier gas* N_2 60 ml/min. Diperoleh bahwa kandungan 60% air mempunyai konversi yang tinggi dibandingkan kandungan 30% dan 15% air. Aktivitas katalis dengan campuran umpam air yang semakin besar memberikan konversi yang besar dan memberikan deaktivasi katalis yang lebih lambat.



Gambar 4.2 Pengaruh Kandungan Air Dalam Umpan Dengan Laju N_2 100 ml/min.

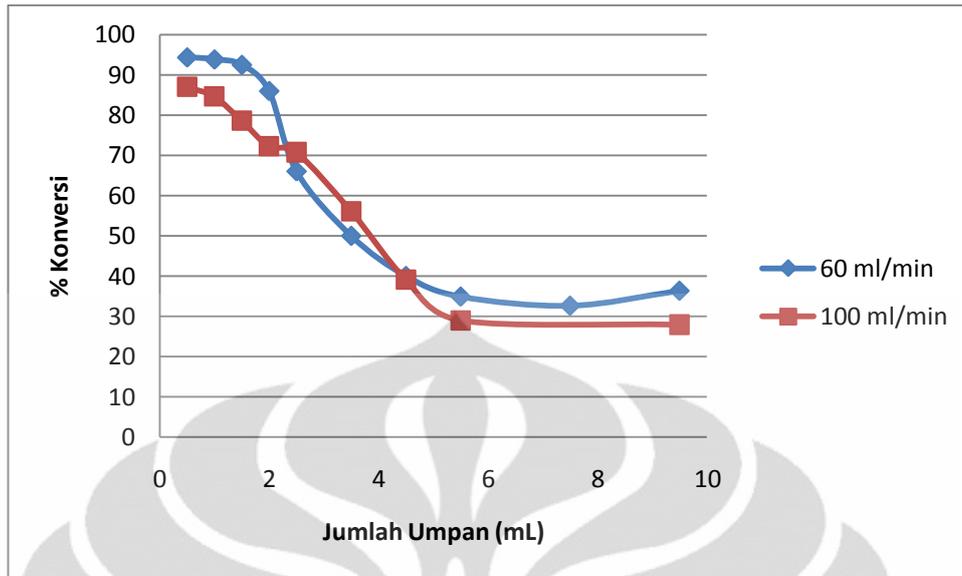
Gambar 4.2 merupakan grafik pengaruh kandungan air dalam umpan dengan laju *carrier gas* N_2 100 ml/min. Deaktivasi katalis dengan kandungan umpan 60% air secara bertahap mengalami deaktivasi, berbeda dengan kandungan air 15% dan 30% yang cepat mengalami deaktivasi.

Penambahan air dalam umpan dapat menghambat deaktivasi katalis. Kehadiran air bisa membawa perubahan keseimbangan antara inti aktif asam Lewis dan Bronsted. Asam Bronsted merupakan spesies yang dapat memberikan proton H^+ . Secara katalitik ion H^+ berfungsi sebagai pusat aktif.

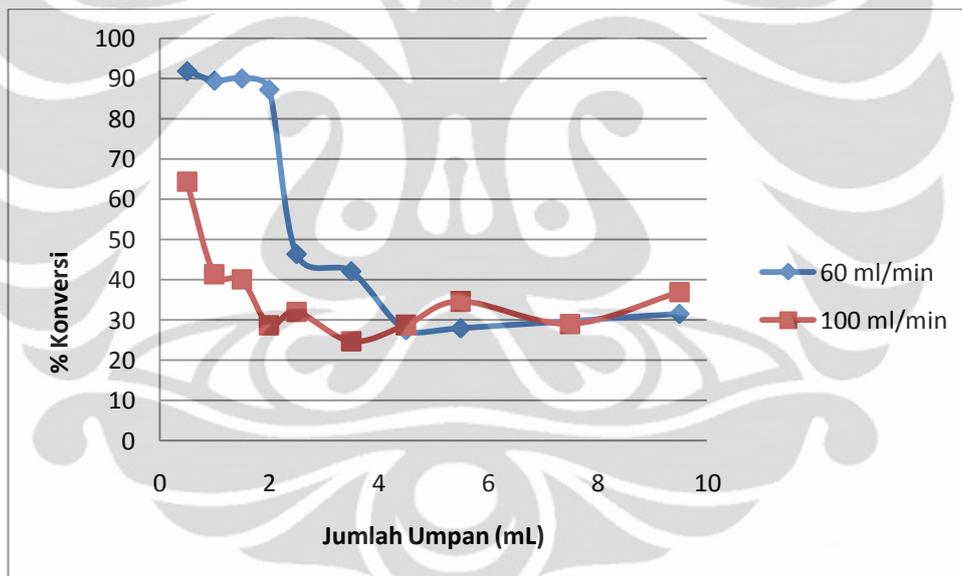
Adanya kandungan air dalam umpan akan mempengaruhi kestabilan dari inti aktif katalis. Proton ini menempel pada atom-atom oksigen framework yang berikatan dengan atom-atom silicon dan aluminium. Bila AlO_4^- mengikat proton maka akan timbul suatu asam Bronsted, dengan demikian dapat menstabilkan inti aktif asam Bronsted.

4.1.3 Pengaruh Laju Umpan Terhadap Deaktivasi Katalis

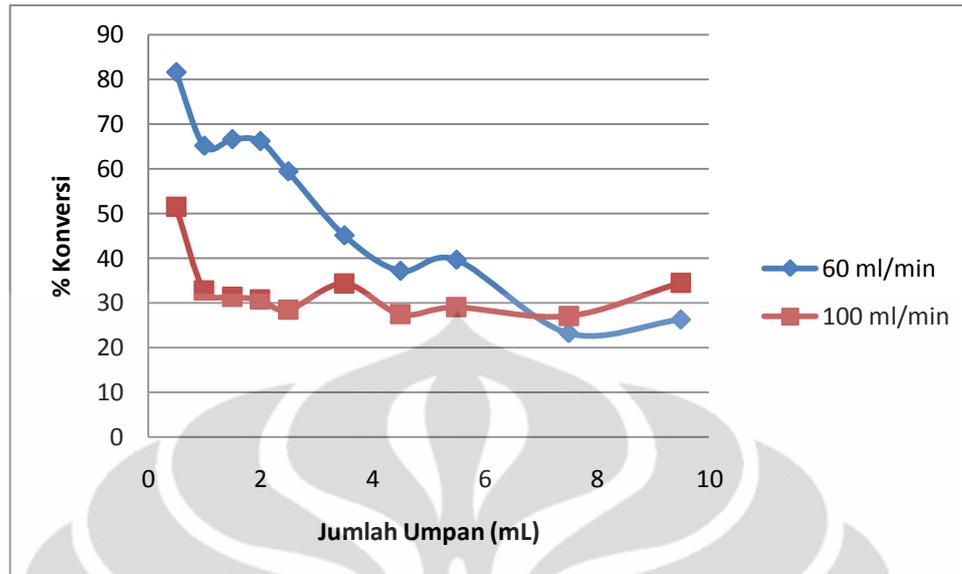
Dari analisis produk gas hasil reaksi antara aseton dengan katalis HZSM-5 dihasilkan produk juga masih terdapat aseton yang tidak bereaksi. Aseton yang tidak bereaksi ini dapat digunakan untuk menghitung konversi dari reaktan aseton.



Gambar 4.3 Pengaruh Laju Umpan Dengan Campuran Umpan 60% Air



Gambar 4.4 Pengaruh Laju Umpan Dengan Campuran Umpan 30% Air



Gambar 4.5 Pengaruh Laju Umpan Dengan Campuran Umpan 15% Air

Pada Gambar 4.3 terlihat antara laju *carrier gas* 60 ml/min dan 100 ml/min tidak berbeda secara signifikan. Hal ini disebabkan adanya tahanan yang besar dari molekul H₂O yang menyebabkan % konversi tidak dipengaruhi oleh laju alir umpan. Sedangkan Gambar 4.4-4.5 dapat dilihat bahwa konversi lebih besar dengan laju *carrier gas* 60 ml/min dari pada 100 ml/min. Laju *carrier gas* akan mempengaruhi waktu kontak antara umpan dengan katalis. Dengan laju *carrier gas* yang besar akan mengakibatkan waktu kontak menjadi singkat. Dengan laju *carrier gas* yang besar akan menyebabkan penurunan laju difusi eksternal sehingga molekul umpan sulit untuk berdifusi ke permukaan katalis. Selain itu, dengan laju *carrier gas* yang besar membuat laju umpan menjadi kecil karena konsentrasi umpan yang terbawa lebih sedikit. Hal ini menyebabkan % konversi menjadi lebih rendah.

Dengan laju *carrier gas* 100 ml/min, aktivitas katalis tidak memberikan konversi yang besar dan akan stabil walaupun dilakukan penambahan umpan. Untuk laju *carrier gas* 60 ml/min, konversi jauh lebih besar, namun terjadi penurunan konversi yang signifikan yang menyebabkan katalis terdeaktivasi.

4.2 Karakterisasi Katalis

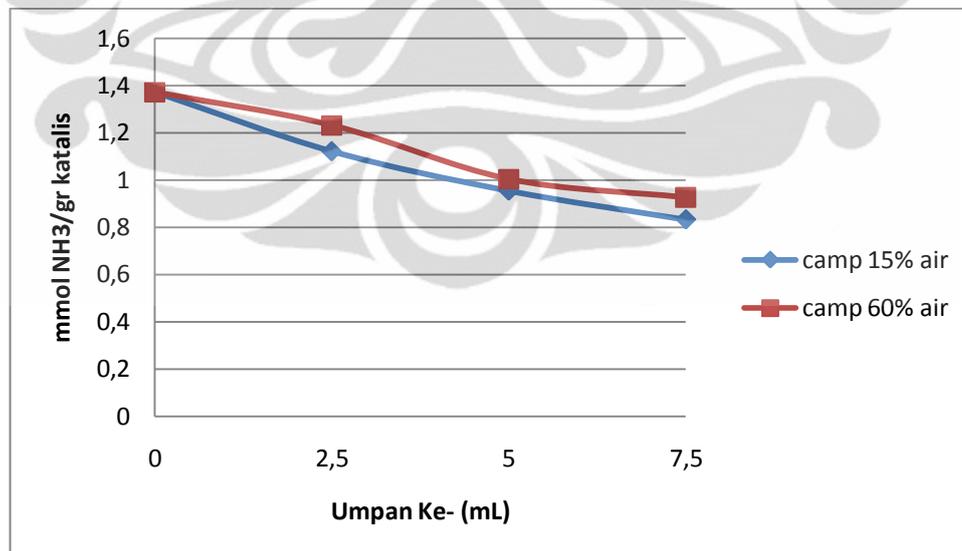
Karakterisasi katalis yang dilakukan pada penelitian ini adalah FTIR digunakan untuk menganalisa secara kualitatif ikatan-ikatan yang terdapat pada katalis yang bertujuan untuk mengidentifikasi kandungan dari sampel, dalam hal ini katalis HZSM-5 dan uji keasaman dengan metode adsorpsi-desorpsi amonia yaitu TPD untuk mengetahui keasaman dari katalis H-ZSM-5 yang digunakan.

4.2.1 Uji Keasaman

Kemampuan zeolit HZSM-5 untuk mengakselerasi berbagai jenis reaksi sangat berkait dengan sifat keasamannya terutama pada sisi inti aktif asam Bronsted. Zeolit HZSM-5 dapat berfungsi sebagai katalis asam, karena pada permukaan zeolit terdapat proton (H^+) yang berfungsi sebagai pusat inti aktif.

Karakterisasi keasaman zeolit dapat diketahui dengan metode adsorpsi-desorpsi NH_3 , dimana kuantitas NH_3 yang terserap mengindikasikan jumlah keasaman katalis. NH_3 bersifat basa sehingga dapat dijadikan barometer atau ukuran tingkat keasaman suatu katalis untuk asam Bronsted.

Asam Bronsted akan mengadsorb NH_3 membentuk NH_4^+ . Semakin banyak NH_4^+ yang terserap oleh katalis menunjukkan semakin kuat asam dari katalis HZSM-5 serta menunjukkan semakin tinggi pula kereaktifannya.



Gambar 4.6 Keasaman Total Katalis dengan Laju N_2 60 ml/min

Dari hasil TPD- NH_3 yang ditunjukkan oleh Gambar 4.6 terlihat bahwa keasaman katalis mengalami penurunan untuk masing-masing campuran umpun setelah mengalami reaksi katalitik. Hasil uji keasaman ini berhubungan dengan uji

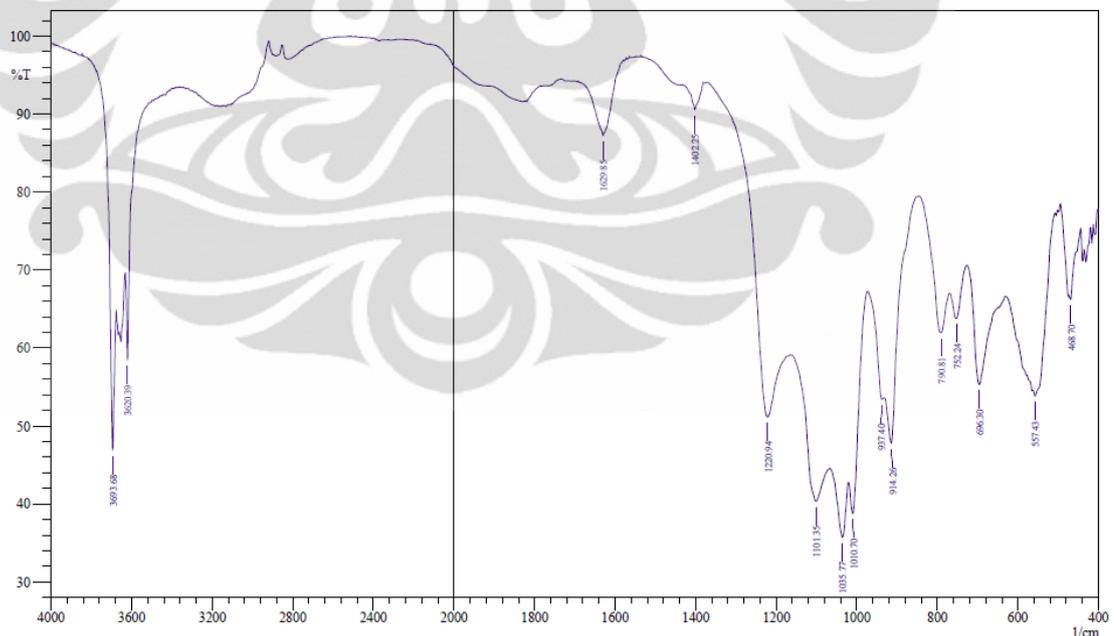
katalitik yang telah dilakukan. Dimana dengan kandungan umpan 15% air keasaman katalis lebih rendah menyebabkan katalis lebih dulu mengalami deaktivasi daripada kandungan umpan 60% air. Kemungkinan coke penyebab utama penurunan keasaman katalis, karena terjadi penyumbatan akses ke situs aktif. Komponen aktif terbungkus dalam karbon dan pori katalis mengalami penyumbatan (*blocked*).

4.2.2 Karakterisasi Dengan FTIR

Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) digunakan untuk menganalisa secara kualitatif ikatan-ikatan yang terdapat pada katalis yang bertujuan untuk mengidentifikasi kandungan dari sampel, dalam hal ini katalis HZSM-5.

4.2.2.1 FTIR HZSM-5 baru

Hasil pengujian FTIR untuk katalis HZSM-5 baru sebelum proses ditunjukkan pada Gambar 4.7.



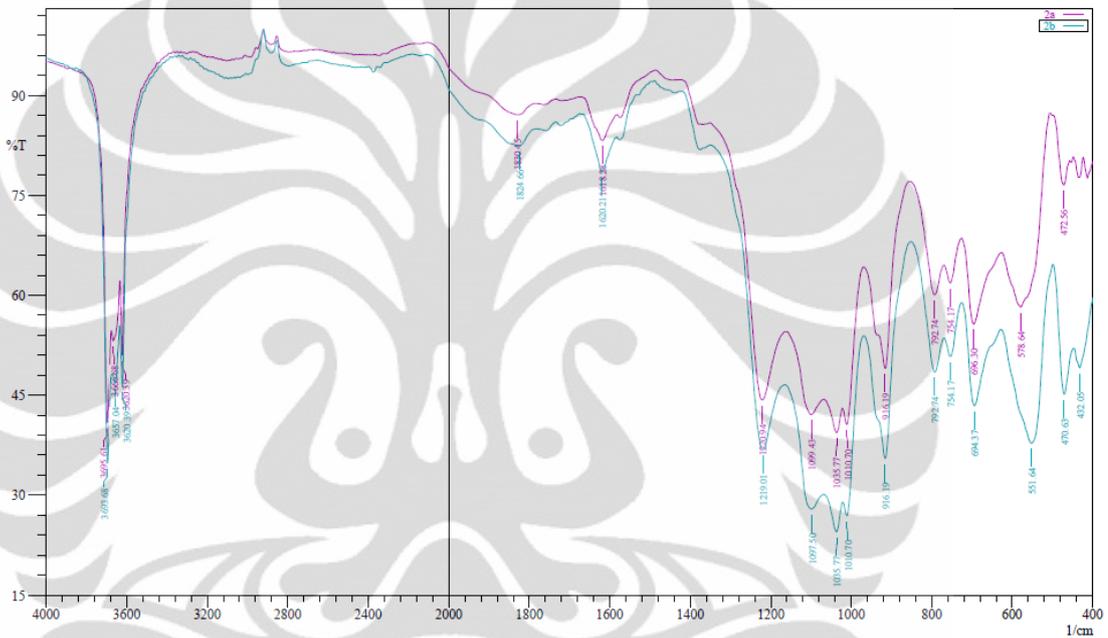
Gambar 4.7 Hasil FTIR untuk Katalis HZSM-5 Baru

Dari hasil pengujian FTIR pada katalis HZSM-5 sebelum proses konversi ini spectra yang diperoleh pada bilangan gelombang 1000-1130 cm^{-1} menunjukkan keberadaan ikatan Si-H, ikatan Si-O maupun ikatan kimia dengan

Si lainnya yang merupakan senyawa penyusun HZSM-5. Selain itu juga terdapat *peak* pada 1400 yang merupakan *peak* dari ikatan H-Si sedangkan untuk *peak* 1630 cm^{-1} merupakan *peak* dari ikatan Al. Untuk bilangan gelombang disekitar 3600 cm^{-1} merupakan ikatan O-H yang menunjukkan suatu ikatan asam Bronsted.

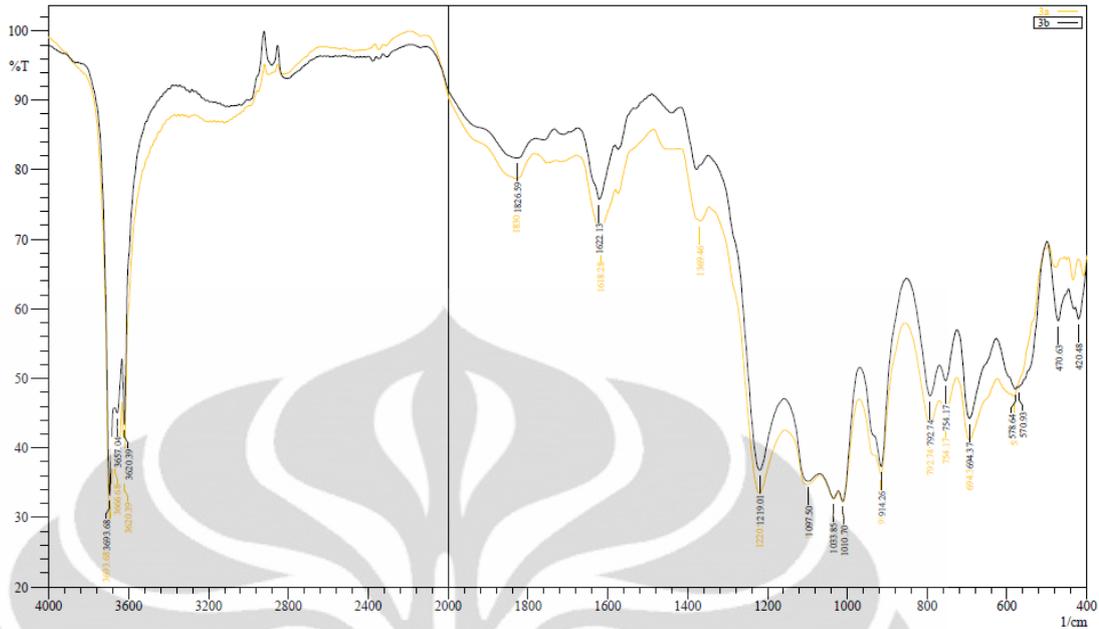
4.2.2.2 FTIR HZSM-5 bekas

Hasil pengujian FTIR untuk katalis HZSM-5 bekas setelah digunakan dalam reaksi ditunjukkan pada Gambar 4.8 dan Gambar 4.9



Gambar 4.8 Hasil FTIR untuk Katalis HZSM-5 Bekas dengan laju N_2 60 ml/min

- Warna pink adalah campuran umpan 15% air
- Warna biru adalah campuran umpan 60% air



Gambar 4.9 Hasil FTIR untuk Katalis HZSM-5 Bekas dengan laju N₂ 100 ml/min

- a. Warna hitam adalah campuran umpan 15% air
- b. Warna emas adalah campuran umpan 60% air

Pada hasil pengujian untuk katalis yang telah digunakan pada proses konversi aseton ini ditemukan *peak* pada bilangan gelombang lain yang tidak ditemukan pada pengujian pada katalis baru. Berdasarkan data-data FTIR, pada rentang bilangan gelombang 3600 cm⁻¹ mengindikasikan adanya penambahan luas area ikatan O-H yang merupakan ikatan asam Bronsted dan pembentukan ikatan coke pada bilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹. Selain itu juga terdapat *peak* pada 1400 cm⁻¹ yang merupakan *peak* dari ikatan H-Si yang mengalami pergeseran.

Identifikasi ikatan asam Bronsted pada kisaran bilangan 3600 cm⁻¹ mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Martin *et al.*, 2008. Penambahan ikatan O-H mengindikasikan bahwa adanya pengaruh terhadap umpan air yang digunakan, dimana terdapat proton H⁺ terikat pada katalis membentuk suatu asam Bronsted. Untuk kandungan air 60% memiliki luas area yang lebih besar daripada kandungan air 15% untuk setiap laju *carrier gas* N₂.

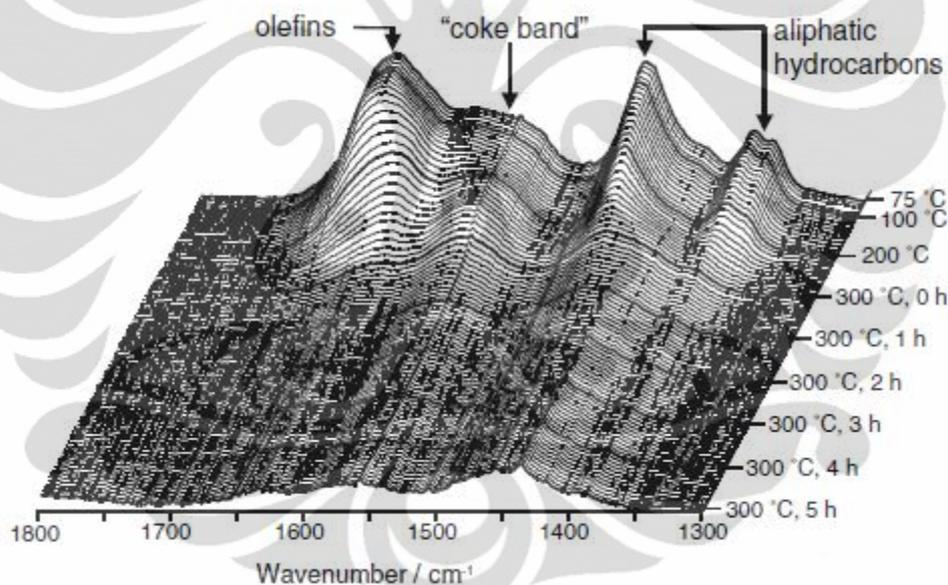
Tabel 4.1 Luas Area dari Ikatan Asam Bronsted

Katalis Baru

Site (cm ⁻¹)	Area
3620,39	8,627
3693,68	11,611

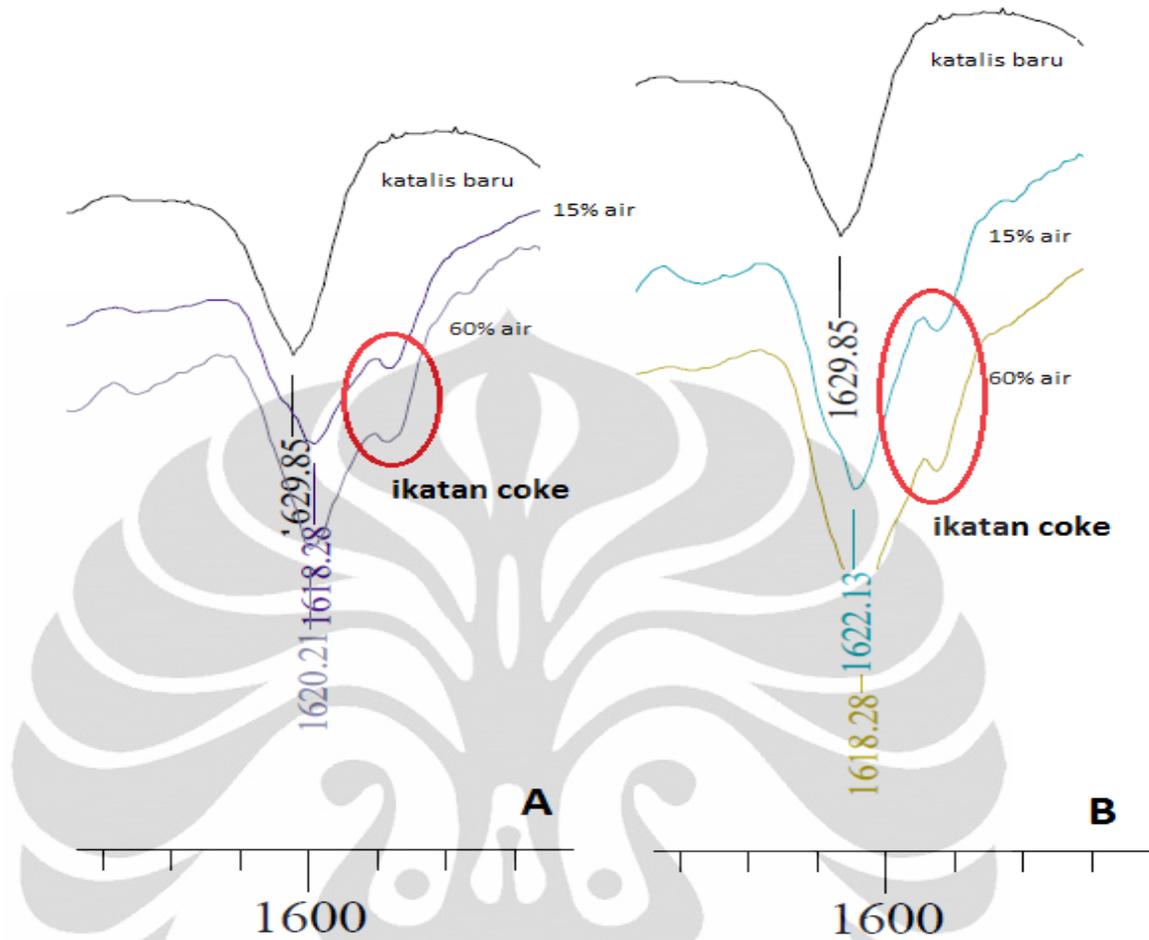
Laju N ₂ 100 ml/min				Laju N ₂ 60 ml/min			
60% Air		15% Air		60% Air		15% Air	
Site (cm ⁻¹)	Area	Site (cm ⁻¹)	Area	Site (cm ⁻¹)	Area	Site (cm ⁻¹)	Area
3620,39	27,064	3620,59	17,321	3620,39	17,103	3620,45	14,326
3666,68	15,998	3657,39	20,836	3657,04	11,768	3666,68	10,334
3693,45	26,892	3693,66	22,057	3693,68	21,236	3695,61	19,056

Identifikasi ikatan coke mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Weitkamp *et al.*, 2004. Ikatan coke berada pada bilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹. Dapat dilihat pada Gambar 4.10 dibawah ini.



Gambar 4.10 Spektrum FTIR dari coke catalyst 0.4Pt/La-X (Weitkamp, 2004)

Mengacu pada gambar 4.10, bahwa hasil FTIR pada penelitian ini terbentuk ikatan coke di bilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹ untuk setiap laju *carrier gas* N₂ dengan setiap campuran umpan air. Hal ini sesuai terhadap apa yang telah dilakukan oleh Weitkamp *et al.*, 2004 dimana terbentuk ikatan coke di bilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹.



Gambar 4.11 Spektrum FTIR untuk deposit coke

A. Laju carrier gas N₂ 60 ml/min B. Laju carrier gas N₂ 100 ml/min

Dapat diketahui bahwa deaktivasi katalis disebabkan pembentukan coke pada permukaan katalis. Terjadi penutupan komponen inti aktif sehingga molekul reaktan tidak dapat bereaksi dengan inti aktif pada permukaan katalis menyebabkan katalis terdeaktivasi.

BAB 5

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

1. Penambahan air dalam umpan dapat menghambat deaktivasi katalis. Kandungan umpan 60% air memberikan deaktivasi katalis yang lebih lambat dibandingkan kandungan umpan 30% dan 15 % air.
2. Dengan laju *carrier gas* 100 ml/min, aktivitas katalis tidak memberikan konversi yang besar dan akan stabil walaupun dilakukan penambahan umpan. Untuk laju *carrier gas* 60 ml/min, konversi jauh lebih besar namun terjadi penurunan konversi yang signifikan yang menyebabkan katalis terdeaktivasi.
3. Sifat keasaman katalis berada pada sisi inti aktif asam Bronsted. Dengan kandungan umpan 15% air, keasaman katalis lebih menurun daripada kandungan umpan 60% air. Penurunan keasaman katalis dikarenakan komponen aktif tertutup oleh coke (*blocked*) yang menyebabkan katalis terdeaktivasi.
4. Dari hasil FTIR menunjukkan bahwa deaktivasi katalis disebabkan oleh pembentukan coke yang berada pada bilangan gelombang 1540-1600 cm^{-1} . Kemungkinan terjadi penyumbatan pori sehingga komponen aktif terbungkus dalam karbon.

5.2 Saran

1. Diperlukan identifikasi lebih lanjut terhadap pembentukan senyawa kokas, perlu dilakukan karakterisasi katalis yang lebih banyak agar dapat diketahui senyawa-senyawa pembuat kokas.
2. Perancangan sistem injeksi. Untuk penelitian selanjutnya, perlu dirancang sistem injeksi dibuat secara *continue* atau tetap secara *pulse*. Ini diperlukan untuk mempermudah dalam penelitian berikutnya.
3. Perlu dikembangkan secara mendalam, fungsi air terhadap deaktivasi katalis. Perlu dilakukan pengembangan terhadap mekanisme reaksi hingga pembentukan produk.

DAFTAR PUSTAKA

- Bhatia, Subhash 1990. “*Zeolite Catalysis : Principles and Applications*”, CRC Press, inc, Boca Raton : Florida.
- Campbell, M. Ian 1988. “*Catalysis at Surfaces*”. Chapman and Hall : New York.
- Costa, E., Aquado, J., Ovejero, G., Canizares, P. 1992. “ *Conversion of n-Butanone-Acetone Mixtures to C₁-C₁₀ Hydrocarbon on H-ZSM-5 Type Zeolites*”. Jurnal : Spanyol.
- Fatticianita, P. 2006. “Skripsi : Konversi Katalitik Senyawa Aseton-Butanol-Etanol (ABE) Menjadi Hidrokarbon Menggunakan Katalis HZSM-5 Dengan Variasi Rasio Si/Al”. Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia UI : Depok.
- Fessenden, J. R and Fessenden J. S. 1984. “Kimia Organik”. Jilid 2. 2nd ed. Erlangga : Jakarta.
- Guisnet, M., Magnoux, P. 1997. “Deactivation By Coking Of Zeolite Catalysts. Prevention Of Deactivation. Optimal Condition For Regeneration”. Journal of Catalysis Today. Elsevier : France. Hal. 477-483.
- <http://id.wikipedia.org/wiki/Aseton> diakses tanggal 19-02-2010.
- Ki-Won Jun 2003. *Highly Water-Enhanced HZSM-5 Catalysts For Dehydration Of Methanol To Dimethyl Ether*. Bull. Korean Chem. Vol. 24. No. 1.
- Linna 1997. “Skripsi : Pengaruh Kondisi Operasi Terhadap Konversi Aseton Menjadi Hidrokarbon Aromatik Menggunakan Katalis HZSM-5”. Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia UI : Depok.
- Lucas, A., Canizares, P., Duran, A. 2001. *Improving deactivation behaviour of HZSM-5 catalysts*. *App.Catal. A : General*, 206, hal. 87-93.
- Martin, G. V. A, Berlier, G., Bisio, C., Coluccia, S., Pastore, H. O., Marchese, L. 2008. “Quantification of Bronsted Acid Sites in Microporous Catalysts by a Combined FTIR and NH₃-TPD Study”. Journal Phys. Chem. C2008, 112, hal. 7193-7200.
- Meier, W.M and D.H. Olson 1992.”*Atlas of Zeolite Structure Types*”. Third Revised Ed. Butterworth-Heinemann:London-Boston-Singapore-Sidney-

Toronto.

Mulja, M dan Suharman 1995. *Analisis Intrumental*. Surabaya: Air Langga University Press.

Okuhara, Toshio 2002. *Water-Tolerant Solid Acid Catalusts*. Jurnal : Japan.

Rahayu, S. 2003. "Skripsi : Study Pembuatan Zeolit HZSM-5 Menggunakan Zat Pengarah 1,2 Diaminoetana Dan Uji Daya Katalitiknya". Jurusan Kimia MIPA UI : Depok

Setiadi 2005. "Konversi Katalitik Aseton menjadi Hidrokarbon C₁-C₁₀ Menggunakan Katalis ZSM-5". Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia : Jakarta.

Setiadi, S., Tsutsui, T., Kojima, T. 2003. "*Conversion of Acetone to Aromatic Chemicals With H-ZSM-5*". *Journal of the Japan Institute of Energy*, 82 : hal. 926-932.

Sumanti, I. 2008. "Laporan Kerja Praktek : Preparasi Dan Karakterisasi Zeolit Sebagai Adsorben Pengurangan Sulfur Dalam Minyak Solar". Jurusan Kimia MIPA UI : Depok.

Sunarti, M dan Minta R. 1994. "Zeolit Tinjauan Literatur". Pusat Dokumentasi dan Formasi Ilmiah, LIPI : Jakarta.

Weitkamp, J., Josl, R., Klingmann, R., Traa, Y., Glaser, R. 2004. "Regeneration of Zeolite Catalysts Deactivated in Isobutane/Butane Alkylolation : An in Situ FTIR Investigation at Elevated H₂ Pressure". *Journal of Catalysis Communication*, 5(2004), hal. 239-241.

LAMPIRAN A

Data pengamatan variasi kandungan air dengan laju alir N₂ 60 ml/min

injeksi	konversi		
	air 15%	air 30%	air 60%
1	81,55428	91,80114	94,39063
2	65,112	89,42894	93,87296
3	66,57111	89,98451	92,52942
4	66,13643	87,22992	86,02217
5	59,3746	46,38303	66,07137
7	45,08084	42,0797	50,01747
9	37,14081	27,42765	40,03461
11	39,62754	27,92192	34,91298
15	23,20435	44,86626	32,65126
19	26,25538	31,52135	36,37091
23	25,10879	20,53102	31,30651
27	6,318846	21,322	34,57127
30	3,268203	19,17322	32,21778

Data pengamatan variasi kandungan air dengan laju alir N₂ 100 ml/min

injeksi	konversi		
	air 15%	air 30%	air 60%
1	51,50897	64,35593	86,99751
2	32,76391	41,33975	84,63335
3	31,34492	40,03807	78,61403
4	30,72547	28,6546	72,27634
5	28,41146	31,99958	70,74999
7	34,31598	24,63988	56,09613
9	27,47526	28,70283	39,03697
11	29,0008	34,5782	28,9744
15	27,06749	28,974	40,04708
19	34,48908	36,85197	27,89988

LAMPIRAN B
DATA UJI KEASAMAN

katalis yang digunakan 0.5 gram

15% campuran air						
jumlah umpan ke-	mL HCl	mL KOH	mmol HCl	mmol KOH	mmol NH ₃ /0,5 gr kat	mmol NH ₃ /gr kat
0	200	62,9	1	0,3145	0,6855	1,371
5	200	87,9	1	0,4395	0,5605	1,121
10	200	104,6	1	0,523	0,477	0,954
15	200	116,8	1	0,584	0,416	0,832

60% campuran air						
jumlah umpan ke-	mL HCl	mL KOH	mmol HCl	mmol KOH	mmol NH ₃ /0,5 gr kat	mmol NH ₃ /gr kat
0	200	62,9	1	0,3145	0,6855	1,371
5	200	76,9	1	0,3845	0,6155	1,231
10	200	99,6	1	0,498	0,502	1,004
15	200	107,4	1	0,537	0,463	0,926

LAMPIRAN C

DATA FTIR

Katalis baru

No	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	468,7	66,18	1,733	472,56	443,63	4,309	-0,003
2	557,43	53,815	2,383	561,29	509,21	10,441	0,881
3	696,3	55,332	13,09	725,23	651,94	15,336	2,93
4	752,24	63,8	4,553	767,67	727,16	7,136	0,572
5	790,81	61,966	8,573	844,82	769,6	11,906	1,593
6	914,26	47,752	10,599	929,69	846,75	15,273	1,264
7	937,4	53,391	2,157	972,12	931,62	8,984	0,179
8	1010,7	38,737	9,162	1020,34	974,05	13,54	1,44
9	1035,77	35,688	7,476	1066,64	1022,27	17,683	1,647
10	1101,35	40,337	9,262	1163,08	1068,56	30,414	3,088
11	1220,94	51,159	17,424	1371,39	1165	28,586	5,232
12	1402,25	90,546	3,42	1436,97	1381,03	1,874	0,352
13	1629,85	87,234	8,49	1691,57	1579,7	4,071	1,874
14	3620,39	58,429	13,4	3630,03	3537,45	8,627	0,924
15	3693,68	46,875	23,519	3772,76	3676,32	11,611	2,976

Laju 100 mL/min

Kandungan 60% air

No	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	582,5	47,443	2,255	590,22	505,35	21,598	1,254
2	694,37	41,156	8,91	725,23	624,94	34,055	3,892
3	754,17	44,92	2,945	767,67	727,16	13,301	0,562
4	792,74	43,298	6,531	854,47	769,6	26,008	1,96
5	916,19	36,241	6,649	931,62	856,39	24,775	1,274
6	1010,7	32,178	4,49	1022,27	972,12	20,895	1,05
7	1033,85	32,645	1,443	1068,56	1024,2	20,695	0,333
8	1097,5	34,721	3,415	1155,36	1070,49	36,018	1,526
9	1220,94	33,5	19,884	1346,31	1157,29	56,987	10,778
10	1369,46	72,654	4,668	1413,82	1348,24	7,968	1,099
11	1618,28	70,217	8,854	1676,14	1581,63	11,486	2,097
12	1402,25	78,756	6,004	2112,05	1784,15	19,496	5,373
13	3620,39	35,63	13,258	3631,96	3448,72	27,064	1,447
14	3666,68	38,136	2,482	3674,39	3633,89	15,998	1,113
15	3693,68	28,615	14,928	3911,64	3676,32	26,892	2,779

Kandungan 15% air

No	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	420,48	58,519	3,576	428,2	399,26	6,107	0,465
2	470,63	58,284	7,615	497,63	447,49	10,377	1,308
3	570,93	48,713	1,153	574,79	499,56	18,887	1,533
4	578,64	48,44	0,868	626,87	574,79	15,078	0,319
5	694,37	44,22	12,316	723,31	628,79	28,21	4,614
6	754,17	49,671	3,822	767,67	725,23	11,83	0,643
7	792,74	47,503	7,971	850,61	769,6	21,34	2,047
8	914,26	37,333	20,219	968,27	852,54	35,467	7,876
9	1010,7	32,35	5,444	1022,27	970,19	20,523	1,197
10	1033,85	32,734	1,596	1068,56	1024,2	20,6	0,37
11	1097,5	35,184	4,477	1157,29	1070,49	35,212	1,957
12	1402,25	36,812	21,343	1348,24	1159,22	47,806	9,971
13	1622,13	75,791	8,769	1674,21	1583,56	8,51	1,978
14	1826,59	81,688	4,652	2104,34	1782,23	17,321	4,02
15	3620,39	43,315	11,575	3631,96	3437,15	20,836	1,092
16	3657,04	45,044	2,756	3666,68	3633,89	10,562	0,505
17	3693,68	33,166	18,538	3834,49	3674,39	22,057	3,125

Laju 60 mL/min

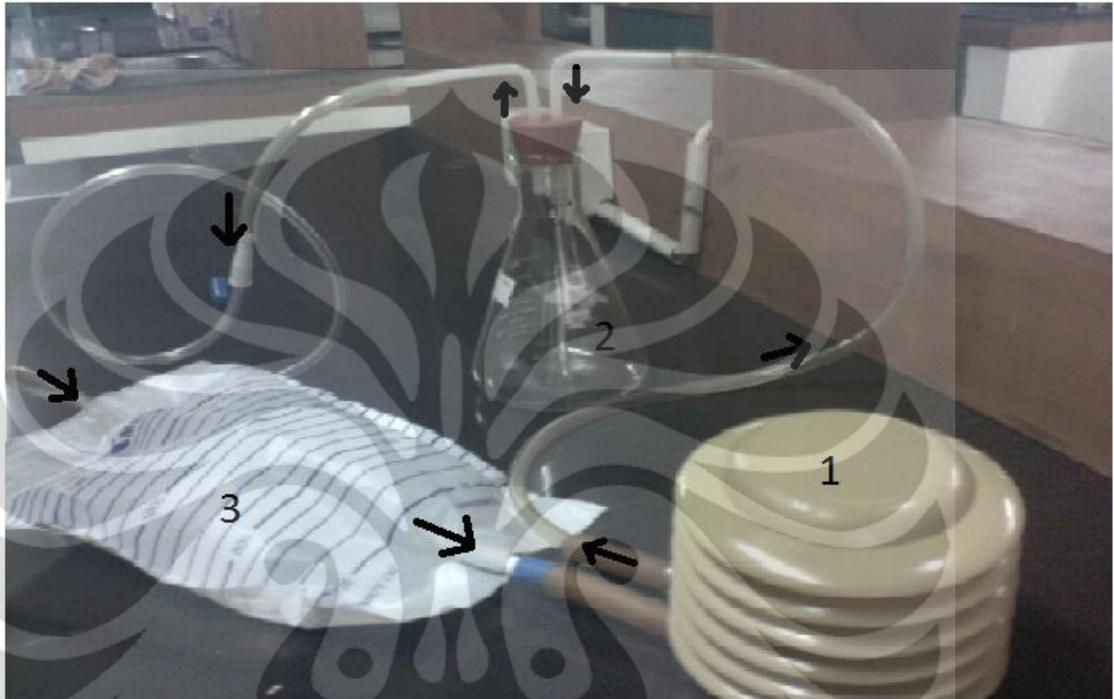
Kandungan 60% air

No	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	432,05	49,115	5,095	445,56	399,26	12,808	1,089
2	470,63	45,147	12,664	497,63	447,49	14,423	2,454
3	551,64	37,809	22,796	626,87	499,56	41,728	13,112
4	694,37	43,399	14,209	725,23	628,79	28,697	5,009
5	754,17	50,799	4,479	767,67	727,16	10,87	0,745
6	792,74	48,459	9,239	850,61	769,6	20,026	2,26
7	916,19	35,514	24,761	968,27	852,54	34,565	9,487
8	1010,7	26,92	6,842	1020,34	970,19	20,839	1,395
9	1035,77	24,506	4,767	1066,64	1022,27	25,078	1,539
10	1097,5	27,901	7,243	1163,08	1068,56	43,97	3,74
11	1219,01	36,797	20,367	1348,24	1165	45,007	8,703
12	1402,25	78,474	6,775	1666,5	1583,56	7,014	1,327
13	1824,66	82,481	3,881	2108,2	1784,15	17,449	3,324
14	3620,39	46,239	11,193	3631,96	3437,15	17,103	1,053
15	3657,04	46,865	4,187	3672,47	3633,89	11,768	0,762
16	3693,68	34,787	18,954	3830,63	3674,39	21,236	3,066

Kandungan 15% air

No	Peak	Intensity	Corr. Inte	Base (H)	Base (L)	Area	Corr. Are
1	472,56	76,552	6,249	497,63	457,13	3,821	0,658
2	578,64	58,246	16,384	624,94	507,28	21,609	7,796
3	696,3	55,246	12,231	725,23	626,87	20,41	3,582
4	754,17	61,833	4,119	769,6	727,16	8,048	0,548
5	792,74	60,067	7,674	852,54	771,53	13,837	1,546
6	916,19	49,037	9,591	931,62	854,47	15,067	1,313
7	1010,7	40,607	6,437	1020,34	970,19	14,596	1,014
8	1035,77	39,347	4,091	1066,64	1022,27	16,825	0,859
9	1099,43	42,071	5,701	1161,15	1068,56	30,637	2,1
10	1220,94	44,273	19,978	1350,17	1163,08	37,464	7,84
11	1618,28	83,22	4,993	1670,35	1579,7	5,892	1,038
12	1402,25	87,078	3,014	2096,62	1786,08	11,66	2,254
13	3620,39	50,988	13,168	3631,96	3444,87	14,326	1,044
14	3666,68	53,169	2,905	3674,39	3633,89	10,334	0,889
15	3695,61	40,834	17,601	3878,85	3676,32	19,056	2,487

LAMPIRAN D
SKEMATIK PROSES *BUBBLING*



Keterangan :

1. Pompa udara/kompresor untuk mengalirkan fluida gas terdapat aliran masuk dan aliran keluar.
2. Tabung Erlenmeyer merupakan tempat untuk proses *bubbling*. Didalam Erlenmeyer terdapat larutan HCl dan indikator PP
3. Urine bag merupakan tempat menampung gas amonia dari reactor.