



UNIVERSITAS INDONESIA

**BENTONIT PILARISASI Cr DAN ZEOLIT HZSM-5 SEBAGAI
KATALIS PADA PROSES KONVERSI ETHANOL
MENJADI BIOGASOLIN**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar magister sains

ROBERT RONAL WIDJAYA

1006786663

**Program Studi Ilmu Material
Pascasarjana Fakultas Matematika Dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas Indonesia
Salemba
Juli 2012**

PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : ROBERT RONAL WIDJAYA

NPM : 1006786663

Tanda Tangan : 

Tanggal : 14 MARET 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Robert Ronal Widjaya
NPM : 1006786663
Program Studi : Ilmu Bahan-bahan / Material
Judul Tesis : Bentonit Pilarisasi Cr dan Zeolit HZSM-5 Sebagai Katalis Pada Proses Konversi Ethanol Menjadi Biogasolin.

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Sains pada Program Studi Ilmu Bahan-bahan / Material, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing 1 : Dr. Bambang Soegijono, M.Si ()

Pembimbing 2 / : Dr. Eng. Nino Rinaldi ()
Penguji 1

Penguji 2 : Dr. Azwar Manaf, M.Met ()

Penguji 3 : Dr. Muhammad Hikam ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 6 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan ke hadirat Allah SWT atas segala karunia yang telah diberikan-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Tesis ini. Penulisan Tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Sains Jurusan Ilmu Bahan-bahan / Material pada Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia.

Tesis ini berisi hasil penelitian yang didukung dasar teori dan beberapa literatur yang terkait dengan penelitian yang dilakukan oleh penulis. Penulis menyadari bahwa Tesis ini tidak dapat diselesaikan tanpa bantuan, dukungan serta dorongan dari berbagai pihak. Oleh karena itu pada kesempatan ini penulis mengucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada:

1. Ibu dan Ayah yang telah memberikan kasih sayang, dorongan serta pengorbanan yang tidak mungkin akan terbalaskan sampai kapanpun, semoga ananda dapat membahagiakan Ibu dan Ayah, amin.
2. Istriku atas segala kasih sayang, cinta, kebersamaan dan semua yang telah kita lewati bersama.
3. Dr. Bambang Soegijono, MSi. selaku dosen pembimbing, atas segala didikan, pengajaran, serta bimbingan sehingga penulis mampu menyelesaikan Tugas Akhir ini dengan baik.
4. Dr. Eng. Nino Rinaldi. selaku Co-Promotor, atas segala didikan, pengajaran, serta bimbingan sehingga penulis mampu menyelesaikan Tugas Akhir ini dengan baik.
5. Bapak Priambodo, atas bantuan untuk pengujian XRD dan TGA di laboratorium terpadu UIN Ciputat.
6. Ibu Eva, atas bantuan dalam pengujian GCMS di laboratorium terpadu Mabes POLRI.
7. Semua pihak yang telah berperan dalam pengerjaan Tesis ini yang tidak mungkin disebutkan satu persatu.

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

Penulis
2012

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

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

Nama : Robert Ronal Widjaya
NPM : 1006786663
Program Studi : Ilmu Bahan-bahan / Material
Departemen : Fisika
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis karya : Tesis

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

Bentonit Pilarisasi Cr dan Zeolit HZSM-5 Sebagai Katalis Pada Proses Konversi Ethanol Menjadi Biogasolin.

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Serpong
Pada tanggal : 14 Maret 2012

Yang menyatakan



(Robert Ronal Widjaya)

ABSTRAK

Nama : Robert Ronal Widjaya
Program Studi : Ilmu Material
Judul Tesis : Bentonit Pilarisasi Cr dan Zeolit HZSM-5 Sebagai Katalis
Pada Proses Konversi Ethanol Menjadi Biogasolin.

Karakterisasi Bentonit-Cr dan Zeolit komersial HZSM-5 sebagai katalis pada proses konversi ethanol menjadi biogasolin. Bentonit-Cr memiliki sifat keasaman yang tinggi serta tahan terhadap kandungan air yang banyak, sehingga selain mampu memproses umpan yang mengandung kadar air yang cukup besar dari campuran ethanol-air, juga mempunyai umur katalis yang panjang. Bentonit-Cr yang kemudian digunakan sebagai material katalis yang hasilnya akan dibandingkan dengan Zeolit HZSM-5, serta dilakukan karakterisasi kedua katalis tersebut dengan XRD, SEM, BET, TGA, *Catalytic Muffler*, dan GC-MS. Dari hasil analisa tingkat keasaman dengan menggunakan metode gravimetri dapat diketahui bahwa tingkat keasaman dari Bentonit-Cr yang paling tinggi dan juga dari hasil XRD dapat diketahui adanya pergeseran sudut 2θ pada Bentonit-Cr, hal tersebut mengindikasikan bahwa proses pilarisasi berhasil dilakukan, serta didukung dengan data BET yang menunjukkan bahwa adanya penambahan luas permukaan spesifik pada Bentonit-Cr dibandingkan dengan bentonit yang belum dipilarisasi. Selanjutnya dilakukan uji aktivitas katalis dan hasil yang didapatkan diuji dengan GC-MS. Dari Hasil GC-MS dapat diketahui ethanol telah berubah menjadi Butanol dan kemungkinan terbentuk Hexanol, Decane, Undecane, serta Dodecane. Kesemua senyawa tersebut dalam range gasolin yaitu C_4 sampai dengan C_{12} .

Kata Kunci : *katalis asam, biogasolin, ethanol, pilarisasi*

ABSTRACT

Name : Robert Ronal Widjaya
Study Program : Ilmu Material
Title : Bentonit Cr-Pillared and Zeolite HZSM-5 Catalysts For Conversion Process Ethanol to be Biogasoline

Characterization of Bentonit-Cr and commercial Zeolit HZSM-5 as catalysts for ethanol conversion to biogasoline. Bentonit-Cr has high acidity and resistant to a lot of moisture, so in addition to being able processing feedback which a lot of moisture from the concentration of ethanol-water mixture, also it's not easy deactivated. Bentonit-Cr which is used as catalyst material for ethanol conversion to biogasoline and the result will be compared using Zeolit catalyst HZSM-5 and performed characterization of both catalyst with XRD, BET, TGA, Catalytic Muffler, and GC-MS. The result of this acidity test using gravimetric method are shown in acidity level of Bentonit-Cr is the highest and also the result of XRD testing are known that shift angle 2θ on Bentonit-Cr, it's indication that Cr element on the Bentonit can interaction, and those supported by BET data are shown that the addition of specific surface area in Bentonit-Cr compared with Bentonit which not pillared yet. As for the ETG testing results analyzed by GC-MS, there has been conversion of ethanol into biogasoline, in which butanol and possibly also hexanol, decane, dodecane, undecane were form. Those compounds are included in the gasoline range C_4 until C_{12} .

Keywords : Acidity Catalyst, Biogasoline, Ethanol, Pillarization.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	v
ABSTRAK	vi
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN	xii
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Hipotesa Penelitian	4
1.5 Batasan Penelitian	4
2. TINJAUAN KEPUSTAKAAN	5
2.1 Proses ethanol to gasoline (ETG)	5
2.2 Lempung (Tanah liat/ <i>Clays</i> /Bentonit) dan Modifikasinya sebagai Katalis	6
2.3 Katalis dengan dua oksida (Bi- / <i>Mixed-Oxides</i>)	8
2.4 <i>Clays</i> atau Lempung	8
2.4.1 Proses Pilarisasi Pada Lempung Alam	10
2.5 Klasifikasi Bentonit	11
2.5.1 Montmorilonit (Tipe 2 : 1)	16
2.6 Zeolit	18
3. METODOLOGI PENELITIAN	20
3.1 Tempat Penelitian	20
3.2 Bahan dan Metode Penelitian	20
3.3 Persiapan Sampel	21
3.4 Karakterisasi Katalis dan Metode Analisa	21
3.5 Pengujian Aktivitas Katalis pada reaksi konversi ethanol menjadi Biogasolin (ETG)	22
3.6 Rancangan (<i>design</i>) Penelitian	22
3.7 Hasil Yang Diharapkan	23
4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	25
4.1 Pengujian tingkat keasaman katalis (<i>acidity</i>)	25
4.2 Pengukuran Luas Permukaan Spesifik (LPS)	27
4.3 Pengukuran Difraksi Sinar-x (XRD)	29
4.4 Hasil Analisa Dengan Menggunakan SEM	35

4.5 Hasil Analisa Thermogravimetry Analysis (TGA)	37
4.6 Hasil Analisa GC-MS dari Pengujian Aktivitas Katalis Pada Reaksi ETG	39
5. KESIMPULAN DAN SARAN	43
5.1 Kesimpulan	43
5.2 Saran	44
DAFTAR REFERENSI	45



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. Mekanisme reaksi Ethanol menjadi Bio-gasolin	5
Gambar 2.2. Skema sederhana pilarisasi	7
Gambar 2.3. Struktur Dasar dari Lempung. Setiap lapisan terdiri dari 2 lapisan tetrahedral melapisi satu larutan oktahedral	9
Gambar 2.4. Struktur skematik dari liat berpilar A-Lapisan lempung; B-Permukaan Internal; C-Cross Linking Unit (Pilar); D-Ruang antar lapisan; E-Jarak Antar Pilar; F-Gugus Fungsi; M^+ -exchangeable cation sisa	10
Gambar 2.5. (A) Struktur kristal tiga arah di dalam ruang menurut sumbu x, y, z. (B) Satu satuan sel yang membentuk kristal kubus.....	13
Gambar 2.6. Struktur tunggal silika tetraeder (atas), penyusunan beberapa silika tetraeder ke dalam bentuk lembar dengan bekerjasama atom-atom oksigen	14
Gambar 2.7. (a) Model struktur montmorilonit menurut Edelman dan Favajee, dan (b) Model struktur menurut Hofmann dan Endell	17
Gambar 3.1. Skema prosedur analisa keasaman (<i>acidity</i>) dengan metode gravimetri	21
Gambar 3.2. Skema Instrumen Penguji Katalis	22
Gambar 3.3. Diagram Alir Pelaksanaan Penelitian	23
Gambar 4.1. Hasil pengujian keasaman dengan menggunakan metoda gravimetri	25
Gambar 4.2. Grafik hasil analisa XRD antara bentonit dengan bentonit-Cr	30
Gambar 4.3. Grafik Hasil XRD Bentonit	31
Gambar 4.4. Grafik Montmorillonit dari Software Match.....	32
Gambar 4.5. Grafik Hasil XRD Bentonit-Cr	33
Gambar 4.6. Grafik Hasil XRD HZSM-5	34
Gambar 4.7. Grafik Zeolit-L dari Software Match.....	34
Gambar 4.8. Morfologi Bentonit dengan SEM	35
Gambar 4.9. Morfologi Bentonit-Cr dengan SEM	36
Gambar 4.10. Morfologi HZSM-5 dengan SEM	36
Gambar 4.11. Grafik Hasil Analisa Thermogravimetry Analysis (TGA) untuk Material Bentonit-Cr	37
Gambar 4.12. Grafik Perbandingan Hasil Analisa XRD antara Bentonit, Bentonit-Cr, dan Bentonit-Cr Furnace	38
Gambar 4.13. Grafik Hasil Analisa Thermogravimetry Analysis (TGA) untuk Material HZSM-5	38
Gambar 4.14. Grafik Hasil Analisa GC-MS Katalis Bentonit-Cr	39
Gambar 4.15. Grafik Hasil Analisa GC-MS Katalis HZSM-5	40

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Formula jenis-jenis clays yang umum	9
Tabel 2.2. Mineral-mineral Filosilikat Utama dalam Tanah	12
Tabel 2.3. Tipe struktur Tanah Liat	15
Tabel 4.1. Hasil Analisa BET	27
Tabel 4.2. Data Puncak untuk Bentonit	29
Tabel 4.3. Data 3 Puncak Tertinggi untuk Bentonit	29
Tabel 4.4. Data Puncak untuk Bentonit-Cr	29
Tabel 4.5. Data 3 Puncak Tertinggi untuk Bentonit-Cr	30
Tabel 4.6. Data Puncak untuk Bentonit	31
Tabel 4.7. Data Puncak untuk Bentonit-Cr	33
Tabel 4.8. Data Puncak untuk HZSM-5	35
Tabel 4.9. Data Puncak Dari Hasil Analisa GC-MS Untuk Bentonit-Cr	40
Tabel 4.10. Data Puncak Dari Hasil Analisa GC-MS Untuk HZSM-5	41



DAFTAR LAMPIRAN

1. Uji Keasaman Dengan Metode Gravimetri	47
2. Data Pengujian Thermogravimetry Analisis (TGA) Untuk Bentonit-Cr Oven	47
3. Data Pengujian Thermogravimetry Analisis (TGA) Untuk Zeolit HZSM-5	48
4. Data XRD Sudut 2theta 3-10° Untuk Bentonit	50
5. Data XRD Sudut 2theta 3-10° Untuk Bentonit-Cr	52
6. Data XRD Sudut 2theta 3-10° Untuk Bentonit-Cr Furnace.....	54



BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latarbelakang Permasalahan

Energi merupakan salah satu kebutuhan pokok manusia sehari-hari, baik untuk keperluan transportasi, rumah tangga serta industri. Kebutuhan energi tersebut terutama dipenuhi dari mengkonversi sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui seperti minyak bumi, gas alam dan batubara untuk mendapatkan bahan bakar fosil, seperti *gasoline* (setara bensin) dan minyak solar (*diesel*). Namun, kebutuhan akan bahan bakar ini terus meningkat setiap tahunnya. Sebagai contoh, pada tahun 2000, kebutuhan domestik Indonesia akan bahan bakar fosil sebanyak 54,8 juta liter, dan jumlah tersebut terus meningkat menjadi 67.6 juta liter di tahun 2004, yang semuanya habis dikonversikan menjadi energi untuk kebutuhan sehariannya (Trisnamurti et.al., 2003). Peningkatan kebutuhan ini diikuti juga dengan peningkatan impor minyak bumi setiap tahunnya. Menyikapi hal tersebut, pemerintah mencoba untuk mengurangi ketergantungan minyak bumi sebagai sumber energi berupa bahan bakar dengan mengembangkan sumber energi baru dan terbarukan, salah satu diantaranya adalah penggunaan bioetanol sebagai bahan bakar campuran atau pengganti pada bensin (*gasoline*).

Hingga saat ini kebutuhan dunia akan bioethanol sebesar 51 juta kilo liter pada tahun 2006 dan kebutuhan bioethanol ini akan terus meningkat pada tahun-tahun mendatang. Bioethanol secara umum diperoleh dari hasil konversi tumbuhan yang berselulosa, seperti tebu atau ubi. Namun, seiring dengan peningkatan kebutuhan akan bioethanol setiap tahunnya, sumber alternatif lain telah dan sedang diujicobakan atau digunakan untuk menghasilkan bioethanol. Sumber alternatif ini kebanyakan berasal dari sampah material yang berselulosa, seperti batang ubi, bonggol jagung, tandan kosong kelapa sawit dan lainnya. Seperti diketahui bahwa hasil konversi tumbuhan atau sampah material yang berselulosa selain menghasilkan ethanol juga dihasilkan air yang tercampur secara azeotrop. Dan tahapan berikutnya pada proses ini adalah pemurnian campuran ethanol-air untuk mendapatkan ethanol yang mempunyai konsentrasi yang tinggi (> 96%), biasanya

melalui proses distilasi. Namun, proses pemurnian secara distilasi umumnya membutuhkan jumlah energi yang tidak sedikit.

Inilah salah satu kelemahan pada proses produksi bioetanol yaitu kebutuhan energi yang besar untuk digunakan pada proses distilasi. Kecuali bioethanol yang diproduksi dari tebu, dimana bagasse-nya dapat dipakai sebagai energi termal untuk proses distilasi. Selain kebutuhan energi yang besar, pemurnian campuran azeotrop ethanol-air juga membutuhkan jumlah kolom distilasi yang banyak sehingga berdampak pada konstruksi kolom distilasi yang tinggi guna mendapatkan konsentrasi etanol yang tinggi. Adapun beberapa metode baru untuk pemurnian etanol (*fuel grade*) telah dicobakan, seperti menggunakan *molecular sieve* dan membran. Walaupun mungkin energi digunakan tidak sebesar distilasi, namun tetap sejumlah energi dibutuhkan untuk proses tersebut. Salah satu alternatif pemanfaatan langsung bioethanol dari tumbuhan atau sampah material yang berselulosa adalah dengan melakukan proses konversi ethanol menjadi biogasolin secara katalitik (*ethanol-to-gasoline*, ETG).

Penggunaan proses katalitik ETG ini sangat menjanjikan karena berapapun konsentrasi campuran ethanol-air yang dihasilkan dari proses bioethanol, langsung dapat digunakan sebagai *feed* atau umpan pada proses konversi ethanol menjadi gasolin. Sehingga proses pemurnian ethanol dengan menggunakan distilasi ataupun membran dapat dieliminasi. Namun, tantangan yang dihadapi pada penggunaan proses katalitik ETG secara langsung setelah proses bioethanol ini adalah deaktivasi atau umur katalis pada reaksi ETG. Seperti diketahui bahwa proses ETG umumnya menggunakan katalis yang memiliki keasaman atau *acidity* yang tinggi (*solid acid catalyst*). Dan kebanyakan katalis yang telah dicobakan pada proses katalitik ETG ini adalah katalis zeolit ZSM-5 karena memiliki tingkat keasaman atau *acidity* yang cukup tinggi (Johansson et.al., 2008:1-6). Namun, katalis ini cepat terdeaktivasi atau mati jika *feed* atau umpan yang digunakan banyak mengandung air. Sehingga, campuran ethanol-air yang umumnya digunakan pada umpan proses ETG dengan menggunakan katalis ZSM-5 ini tidak lebih dari 5% kadar air yang terkandung dalam campuran ethanol-air.

Berdasarkan hal tersebut diatas, pada penelitian ini akan dilakukan pemilihan katalis yang sesuai untuk proses katalitik ethanol menjadi biogasolin (setara bensin) dengan menggunakan katalis lain yang memiliki sifat keasaman atau *acidity* yang tinggi serta tahan terhadap kandungan air yang banyak, sehingga selain mampu memproses umpan yang mengandung kadar air yang cukup besar (>15%) dari campuran ethanol-air, juga mempunyai umur katalis yang panjang. Ada beberapa jenis katalis seperti katalis *bi-oxide* katalis (Al/Fe, Cr/Zr), lempung berpilar, alumina dengan penambahan senyawa aditif serta masih banyak lagi jenis-jenis katalis yang dapat dipreparasi dengan memiliki sifat keasaman yang tinggi dan tahan terhadap air.

Kegiatan penelitian ini akan mengkarakterisasi katalis yang akan digunakan untuk proses pembuatan biogasolin dari bioethanol, serta karakterisasi hasil proses konversi tersebut. Tahap awal dalam penelitian ini yaitu dengan melakukan *screening* atau pemilihan tipe katalis yang aktif dan berumur panjang untuk reaksi ETG beserta metode preparasi dan data-data awal tentang karakterisasi dari katalis tersebut.

1.2 Perumusan Masalah

Material yang akan dikarakterisasi pada penelitian ini adalah katalis lempung alam yang sudah dipilarisasi dengan logam Cr, yang kemudian dapat diperoleh katalis yang memiliki sifat keasaman yang tinggi dan tahan terhadap air yang hasilnya akan dibandingkan dengan material referensi, yaitu katalis HZSM-5. Selanjutnya katalis yang telah dikarakterisasi dengan berbagai metode, sehingga didapatkan informasi propertis fisika dan kimianya guna memahami detail mekanisme dan sisi aktif dari katalis ini pada reaksi ETG. Kemudian katalis bentonit terpilarisasi dengan logam Cr dan katalis yang berbasis zeolit (HZSM-5) tersebut harapan nantinya akan dapat digunakan

1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan dari kegiatan penelitian ini untuk mengkarakterisasi material katalis Bentonit yang sudah dipilarisasi dengan logam Cr dan katalis komersial

zeolit HZSM-5, sehingga dapat diketahui karakter dari katalis Bentonit-Cr dan HZSM-5 yang dapat digunakan untuk proses konversi ethanol menjadi biogasolin.

1.4 Hipotesa Penelitian

Reaksi konversi ethanol menjadi biogasolin membutuhkan katalis yang bersifat asam, dengan tujuan dapat mendonorkan ion H^+ . Untuk material katalisnya digunakan lempung alam yang sudah dipilarisasi dengan logam Cr kemudian hasilnya akan dibandingkan dengan material zeolit (HZSM-5).

1.5 Batasan Penelitian

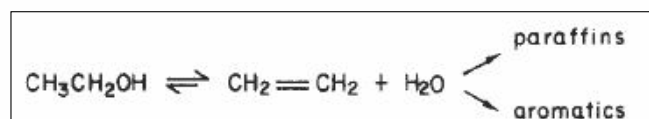
Pada penelitian ini hanya membahas karakterisasi material katalis berbasis lempung alam atau bentonit terpilarisasi dengan logam Cr dibandingkan dengan katalis berbasis zeolit (HZSM-5) yang digunakan sebagai katalis pada proses konversi ethanol menjadi biogasolin. Metode pembuatan katalis lempung alam tersebut dilakukan dengan proses pilarisasi.

BAB 2 TINJAUAN KEPUSTAKAAN

2.1 Proses ethanol to gasoline (ETG)

Proses katalitik ETG ini sangat menjanjikan karena proses ini tetap dapat dilakukan pada konsentrasi campuran ethanol-air yang rendah. Selain itu, proses ETG ini tidak membutuhkan proses atau reaksi lain untuk menghilangkan senyawa pengotor seperti yang dilakukan pada pengolahan minyak bumi sebelum menjadi bensin (setara gasolin). Pada minyak bumi, dilakukan proses pemurnian dari beberapa senyawa pengotor seperti sulfur, nitrogen, logam berat sebelum diproses menjadi bensin. Namun, walaupun sudah dilakukan proses pemurnian senyawa pengotor, tetap saja senyawa pengotor tersebut tidak dapat dihilangkan secara total. Masih terdapat kandungan senyawa pengotor, seperti sulfur, pada bensin walaupun konsentrasinya sangat kecil. Sebagai contoh pada bensin, senyawa pengotor sulfur masih terkandung dengan konsentrasi dibawah 10 ppm.

Sebaliknya hal ini tidak dijumpai pada biogasolin yang berasal dari ethanol. Senyawa pengotor tidak terdeteksi pada gasolin yang merupakan produk dari ethanol. Hal ini memberi nilai tambah pada proses ETG ini, selain sebagai proses alternatif guna memproduksi biogasolin, dapat membantu mengatasi masalah polusi udara akibat senyawa pengotor yang terkandung dari bensin (setara gasolin) yang dihasilkan dari minyak bumi. Untuk dapat mengubah ethanol menjadi biogasolin ada beberapa reaksi yang terlibat, seperti reaksi dehidrasi ethanol menjadi ethylen. Kemudian dari ethylen akan terjadi reaksi oligomerisasi/isomerisasi, *cracking* dan aromatik, sehingga dari ethylen akan menghasilkan berbagai jenis hidrokarbon baik paraffin (ethene, propene, butene, dll) maupun aromatik (benzen, toulene, C₈₋₁₀, gasoline). Secara umum mekanisme reaksi katalitik ethanol to gasolin adalah sebagai berikut: (Costa et.al.,1984:239)



Gambar 2.1. Mekanisme reaksi Ethanol menjadi Bio-gasolin

Proses yang terjadi dari ethanol menjadi ethylen adalah reaksi dehidrasi ethanol. Gugus $-OH$ diputus oleh suatu donor proton (ion $-H^+$) yang kemudian akan membentuk H_2O , sedangkan ethanol akan menjadi ikatan rangkap ethylen. Begitu juga reaksi sesudahnya, ethylen menjadi paraffin dan aromatik, reaksi-reaksi yang terjadi adalah isomerisasi, *cracking* dan aromatik. Reaksi-reaksi ini dapat berlangsung jika ada donor proton ($-H^+$) yang terlibat. Donor proton (ion $-H^+$) ini diperoleh dari katalis yang akan digunakan, dengan kata lain katalis yang dipakai pada reaksi ETG adalah katalis-katalis yang bersifat asam (*solid acid*).

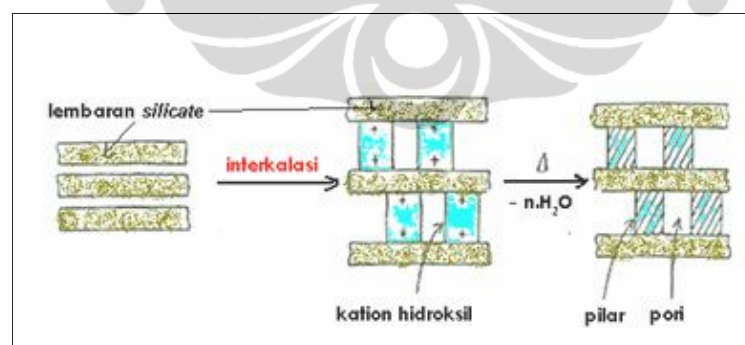
Beberapa artikel menuliskan bahwa katalis asam (*solid acid*) yang umum digunakan pada proses ETG adalah katalis Zeolit ZSM-5 yang merupakan jenis zeolit sintesis. Selain memiliki keasaman yang cukup tinggi sehingga dapat memberikan donor proton (ion $-H^+$) yang cukup banyak, katalis zeolit ZSM-5 ini memiliki distribusi struktur pori yang teratur. Namun, katalis ini cepat terdeaktivasi atau mati jika campuran ethanol-air yang digunakan sebagai *feed* atau umpan banyak mengandung konsentrasi air ($>5\%$), (Johansson et.al., 2008:1-6; Indarto, 2006; Costa et.al.,1984:239). Sehingga, campuran ethanol-air yang umumnya digunakan pada umpan proses ETG dengan menggunakan katalis zeolit ZMS-5 ini tidak lebih dari 5% kadar air yang terkandung dalam campuran ethanol-air. Oleh karena itu perlu dilakukan pengembangan jenis katalis lain untuk proses ETG yang memiliki sifat keasaman atau *acidity* yang tinggi serta tahan terhadap kandungan air yang tinggi. Akan dilakukan pengembangan jenis katalis asam lain yang berasal dari tanah liat (lempung /*clays/bentonite*) yang dipilarisasi dan katalis dengan dua oksida (*bi-oxide*) pada penelitian ini. Digunakan lempung/tanah liat sebagai bahan baku katalis untuk reaksi ETG adalah selain bahan baku lempung ini tersedia banyak dan melimpah di alam Indonesia, katalis dari lempung dapat diatur tingkat keasaman serta ukuran pori tertentu melalui suatu metode pilarisasi.

2.2 Lempung (Tanah liat/Clays/Bentonit) dan Modifikasinya sebagai Katalis

Tanah liat adalah mineral paling umum dipermukaan bumi dan dapat digunakan sebagai adsorbents, katalis (termasuk sebagai penyangga katalis), penukar ion,

agent pehilangan warna, dan lain-lainnya, yang tergantung pada sifat-sifat spesifiknya. Montmorillonit disebut juga mineral liat 2:1, artinya struktur bangun lembarannya terdiri dari 2 lapisan tetrahedral yang disusun unsur utama Si(O,OH) yang mengapit satu lapisan oktahedral yang disusun oleh unsur M(O,OH) (M= Al, Mg, Fe). Montmorillonit merupakan jenis tanah liat yang paling banyak terkandung di dalam bentonit, yang digunakan sebagai bahan awal dalam penelitian ini. Diantara lembaran montmorillonit terdapat suatu ruang yang dapat mengembang dan diisi oleh molekul-molekul air dan kation-kation lain yang dapat dipertukarkan.

Struktur dari lempung yang alami dapat dimodifikasi dengan menggunakan suatu larutan logam polikation yang dikenal sebagai pilar. Liat berpilar (PILC, *pillared clays*) merupakan hasil proses pertukaran kation yang terletak di antara lembaran-lembaran *phyllosilicate* dengan suatu polikation logam. Hasil pertukaran tersebut kemudian dikalsinasi sehingga membentuk struktur oksida *cluster* seperti halnya suatu pilar yang menopang lembaran-lembaran *phyllosilicate* satu dari yang lainnya. Lempung terpilar akan memiliki tekstur dan sifat-sifat asam ataupun basa yang cocok untuk bermacam-macam aplikasi katalitik, termasuk diantaranya sebagai katalis.



Gambar 2.2. Skema sederhana pilarisasi

Ukuran pori, tipe dan kekuatan pusat asam serta kestabilan termal sebuah lempung terpilarisasi bergantung kepada jenis atom pilar yang digunakan. Ada beberapa jenis logam besar yang sudah biasa digunakan sebagai pilar, antara lain : Titanium, Lantanum, Serium, Galium dan masih banyak lagi dengan keunikannya

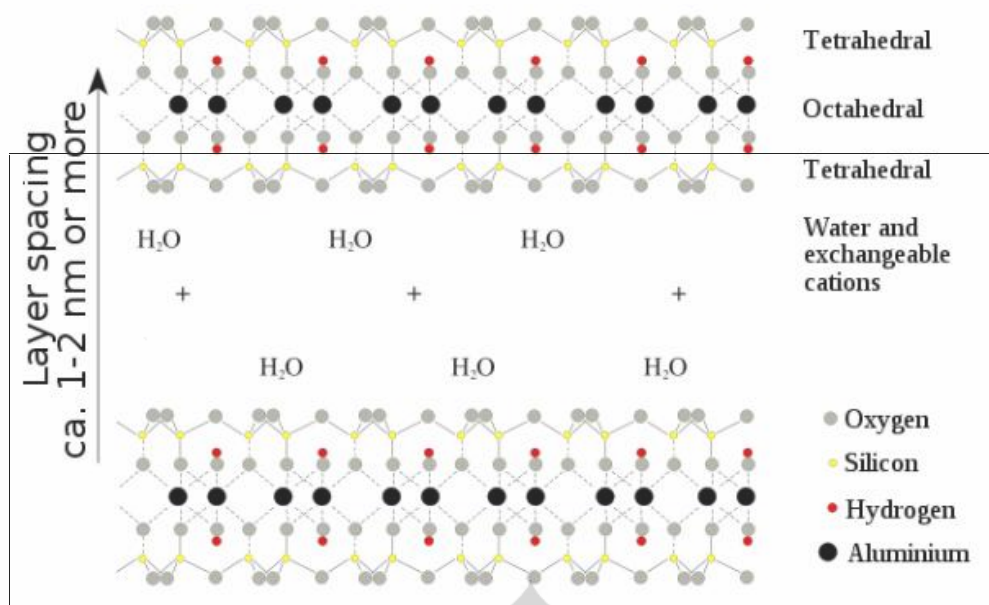
masing-masing (Tsuchida et.al., 2008:1-10; Molina et.al., 2006:29-35; Farfan et.al., 1992:515-526; Bartley, 1988:233-241). Ada juga beberapa jenis logam pilar yang dapat digunakan untuk proses pilarisasi katalis yang mungkin bisa diuji cobakan, jenis logam sebagai pilar tersebut diantaranya: Aluminium, Ferrum, Zirkonium, serta Cromium. Dipilih jenis-jenis logam ini dikarenakan akan memberikan sumber ion $-H^+$ yang tinggi setelah dipilarisasi (Molina et.al., 2006:29-35; Letaief et.al., 2002:263-277; Farfan et.al., 1992:515-526; Bartley, 1988:233-241)..

2.3 Katalis dengan dua oksida (Bi- /Mixed-Oxides)

Secara umum kita ketahui bahwa katalis hanya satu oksida kadang kala tidak cukup efektif pada suatu reaksi, diperlukan oksida tambahan agar konversi serta selektivitas pada reaksi itu menjadi meningkat. Sebagai contoh, katalis hanya satu oksida logam Zr saja memiliki luas permukaan yang kecil serta tidak kuat pada suhu tinggi walaupun memiliki tingkat keasaman yang tinggi. Namun, apabila dimodifikasi dengan menambahkan jenis oksida logam lain seperti Fe, campuran oksida Zr-Fe ini mampu tahan terhadap temperatur yang tinggi, luas permukaan yang meningkat tajam serta tingkat kekuatan asam yang semakin bertambah (Molina et.al., 2006:29-35). Oleh karena itu, preparasi katalis dengan dua jenis oksida adalah merupakan salah satu cara untuk mengatur tingkat keasaman (sumber ion $-H^+$) sebagai sumber proton untuk reaksi ETG.

2.4 Clays atau Lempung

Lempung merupakan suatu struktur lembaran-lembaran aluminasilikat (*phillosilicate*) yang mengandung air (Letaief et.al., 2002:263-277). Setiap lembaran terdiri dari lapisan tetrahedral yang disusun oleh unsur Si (sebagian Al), dan lapisan oktahedral yang disusun oleh unsur Al, Mg dan Fe. Diantara lembaran-lembaran tersebut terdapat molekul-molekul air serta kation yang dapat dipertukarkan.



Gambar 2.3. Struktur Dasar dari Lempung. Setiap lapisan terdiri dari 2 lapisan tetrahedral melapisi satu larutan oktahedral (Supeno, 2009)

Berdasarkan jumlah lapisan penyusun lembaran dan kandungan unsur yang ada diantara lembaran, menjadikan lempung atau *clays* ini terbagi beberapa kelompok, diantaranya saponite, hectorite, montmorillonite, dan stevensite. Berikut adalah beberapa jenis lempung dan rumus kimianya.

Tabel 2.1 Formula jenis-jenis clays yang umum (Supeno, 2009)

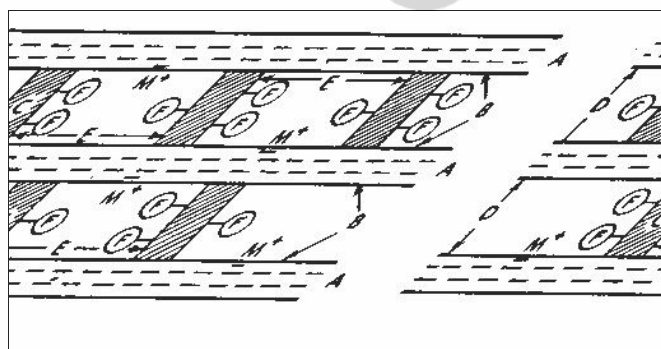
Kelompok	Nama	Komposisi Umum
Dioktahedral	Montmorillonite	$M_x^{n+} [Si_4]^{IV} [Al_{2-x}Mg_x^{2+}]^{VI} O_{10} (OH)_2 \cdot yH_2O$, $x \cong 1$
	Beidellite	$M_x^{n+} [Al_2]^{VI} [Si_{4-x}Al_x]^{IV} O_{10} (OH)_2 \cdot yH_2O$, $x \cong 0.5$
Trioktahedral	Hectorite	$M_x^{n+} [Si_4]^{IV} [Mg_{3-x}Li_x]^{VI} O_{20} (OH)_2 \cdot yH_2O$, $x \cong 0.7$
	Saponite	$M_x^{n+} [R_3^{2+}]^{VI} [Si_{4-x}Al_x]^{IV} O_{10} (OH)_2 \cdot yH_2O$, $x \cong 0.6$ ($R^{2+} = Mg^{2+}, Fe^{2+}$)
	Vermiculite	$M_{x-y}^{n+} [R_{3-y}^{2+} R_y^{3+}]^{VI} [Si_{4-x}Al_x]^{IV} O_{10} (OH)_2 \cdot yH_2O$ ($x \cong 1$, $y = \text{variabel}$)

Tanah liat atau lempung juga merupakan mineral paling banyak ditemukan pada permukaan bumi dan dapat digunakan sebagai adsorbents, katalis (termasuk sebagai penyangga katalis), penukar ion, agent pehilangan warna, dan lain-lainnya, tergantung pada sifat-sifat spesifiknya. Umumnya jenis tanah liat atau lempung yang sering menjadi topik untuk diteliti adalah montmorillonit karena mudah melakukan pertukaran ion diantara lembaran aluminasilikatnya.

Montmorillonit termasuk jenis tanah liat yang terdiri atas tiga lapisan pada setiap lembarannya. Setiap lembaran *phillosilicate*-nya terdiri atas 2 buah lapisan tetrahedral yang melapisi (*sandwich*) sebuah lapisan oktahedral. Lapisan oktahedral umumnya mengandung ion Al^{3+} , Mg^{2+} , dan Fe^{3+} , sedang lapisan tetrahedral umumnya mengandung Si^{4+} . Ketebalan lapisan sekitar 9,3 Å (Supeno, 2009). Secara alami, lempung mengalami proses substitusi isomorfik dimana Mg^{2+} mensubstitusi Al^{3+} (pada oktahedral), dan juga Al^{3+} mensubstitusi Si^{4+} (pada tetrahedral). Sehingga lapisan (*layer*) lempung alami menjadi bermuatan negatif (namun masih rendah) karena proses substitusi ini.

2.4.1 Proses Pilarisasi Pada Lempung Alam

Proses pertukaran kation yang terkandung didalam lempung alam dengan polikation yang terkandung didalam larutan logam yang digunakan sebagai pilarnya yang kemudian dilakukan proses pemanasan sehingga membentuk struktur oksida seperti suatu pilar yang menopang lembaran-lembaran *phillosilicate* satu dari yang lainnya. Lempung yang terpilarisasi oleh material logam sebagai penyangganya tersebut mempunyai kemampuan untuk meningkatkan daya katalitik dan sifat asam-basa yang dapat diaplikasikan untuk membantu proses-proses katalitik, misalnya dalam proses konversi ethanol ke biogasolin tersebut, tetapi tidak merusak reaksi dari proses konversi ethanol ke biogasolin yang akan digunakan sebagai bahan bakar tersebut. Untuk struktur dari lempung alam yang dilakukan pilarisasi dapat dilihat pada gambar berikut ini :



Gambar 2.4. Struktur skematik dari liat berpilar A-Lapisan lempung; B-Permukaan Internal; C-Cross Linking Unit (Pilar); D-Ruang antar lapisan; E-Jarak Antar Pilar; F-Gugus Fungsi; M^+ -exchangeable cation sisa

Logam-logam yang digunakan sebagai pilar mempunyai ciri-ciri dan sifat yang berbeda-beda untuk setiap perbedaan logam pilarnya, tergantung sifat mana yang paling tepat digunakan sebagai katalis suatu proses kimia. Karena setiap logam memiliki ukuran pori, tipe dan kekuatan pusat asam serta kestabilan termal yang berbeda-beda. Sebagai contoh apabila kita akan melakukan proses konversi ethanol ke biogasolin, maka diperlukan material katalis yang mempunyai sifat asam yang cukup tinggi, karena diharapkan material tersebut mempunyai kandungan ion H^+ yang banyak, sehingga dapat mendonorkan ion tersebut ke struktur yang membutuhkan ion H^+ . Untuk berhasilnya proses konversi biogasolin dibutuhkan penyerapan ion H^+ yang cukup banyak. Misalnya jenis logam Cromium-lempung terpillarisasi dilaporkan mempunyai pori yang besar, diharapkan akan mampu menyerap air yang terkandung didalam ethanol, Zr-*montmorillonite* terpillarisasi kaya akan pusat asam Bronsted dan meningkatkan kestabilan termal, sedangkan Al-*montmorillonite* terpillarisasi kaya akan pusat asam Lewis. Gabungan asam Bronsted dan Lewis sangat diperlukan dalam proses pembuatan katalis ini, karena asam Bronsted mempunyai kemampuan untuk mendonorkan ion H^+ , sedangkan asam Lewis memiliki banyak ruang kosong yang mampu menerima ion H^+ .

Untuk penelitian kali ini menggunakan lempung atau *clays* yang dipillarisasi oleh polikation aluminum. Polikation aluminum ini dapat meningkatkan ruang basal dari 0,8 – 0,9 nm menjadi 1,6 – 1,9 nm sehingga mempunyai luas permukaan area sebesar 200 hingga 400 m^2/g , juga meningkatkan struktur mikropori yang mengandung sisi-sisi asam lewis dan Bronsted, serta mampu meningkatkan kestabilan termal sampai suhu di atas 500 °C (Kasmui et.al., 2011).

2.5 Klasifikasi Bentonit

Tanah liat memegang peranan penting dalam kimia tanah, karena sifat permukaannya yang berbeda dengan butir-butir mineral yang ukurannya lebih besar. Kebanyakan mineral tanah liat berstruktur kristal, sedangkan fraksi lain memperlihatkan perkembangan kristal yang sangat lemah (*poorly exhibit crystal*) atau tidak mengkristal sama sekali. Beberapa tipe tanah liat dapat pula berbentuk

amorf, misalnya gel silika, alumina, oksida besi dan sebagainya. Fraksi tanah liat yang lain dapat disebutkan poligorskit (mineral berstruktur rantai), misalnya kuarsa dengan ukuran butir $<2\mu\text{m}$. Tanah liat kebanyakan berwujud kristal ataupun amorf. Jika tanah liat itu bersifat amorf, maka bentuknya sukar dikenal. Dengan metode analisis yang canggih dapat dilihat perbedaan yang jelas antara tanah liat mengkristal dan amorf (Supeno, 2009).

Dalam ilmu tanah tanah liat dianggap amorf jika mineral memperlihatkan bentuk yang tidak dibatasi bidang-bidang datar, jika diperiksa dengan sinar-x, penyusunan atom dalam tanah liat amorf tidak beraturan, sehingga difraktogram yang dihasilkan sinar-x tidak memperlihatkan bentuk yang jelas. Berbeda dalam sistem kristal, penyusunan atom biasanya berulang-ulang beraturan (*regular pattern*) dengan arah tiga dimensi. Dalam bahan yang bersifat amorf seperti gelas, ikatan kimia dan komponen-komponen atom biasanya hanya pengulangan unit-unitnya. Untuk klasifikasi bentonit berdasarkan tipe lapisan dan mineral filosilikat utama dalam tanah dapat dikelompokkan seperti tabel 2.2 dibawah ini.

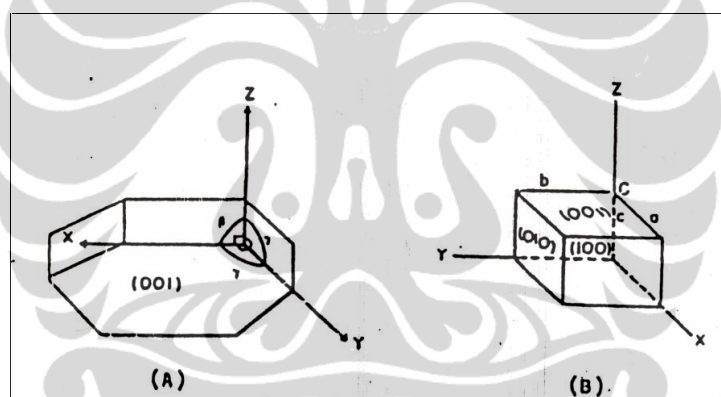
Tabel 2.2 Mineral-mineral Filosilikat Utama dalam Tanah (Supeno, 2009)

Tipe Lapisan	Nama Kelompok	Mineral
1 : 1	Kaolinit	Kaolinit Haloisit Khrisotil Lizardit Antogorit
2 : 1	Montmorilonit	Montmorilonit Beidelit Saponit Hektorit Saukonit
	Mika	Muskovit Paragonit

Lanjutan

Tipe Lapisan	Nama Kelompok	Mineral
		Biotit Flogopit
	Ilit	Ilit
	Vermikulit	Vermikulit
2 : 2	Khlorit	Khlorit

Penyusunan atom-atom akan menghasilkan satu unit bangunan kristal yang disebut sel satuan, bangunan seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.5 dibawah ini memperlihatkan pola kelompok atom-atom yang posisinya berulang-ulang dalam arah tiga dimensi dalam ruang menurut sumbu x, y dan z.

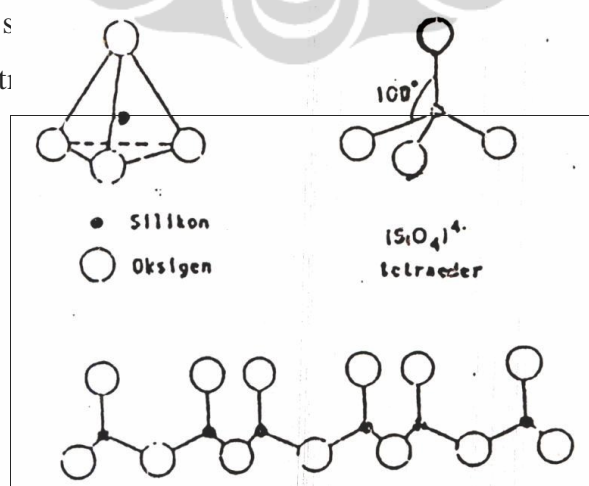


Gambar 2.5. (A) Struktur kristal tiga arah di dalam ruang menurut sumbu x, y, z. (B) Satu satuan sel yang membentuk kristal kubus (Supeno, 2009)

Sumbu z kadang-kadang disebut sumbu c, ukuran atau panjang pinggiran (*edges*) sel satuan pada tiap arah dinyatakan dengan istilah-istilah a, b, dan c yang masing-masing memiliki panjang tertentu menurut kristalnya. Dalam kristal berbentuk kubus, panjang a, b, dan c adalah sama dan sudut-sudut α , β dan γ masing-masing 90° . Dalam tanah liat sudut-sudut ini bervariasi menurut struktur, dengan menempatkan beberapa sel satuan secara bersama-sama susunan kristal akan menghasilkan apa yang disebut struktur kisi. Sebuah kristal yang sempurna dapat terdiri dari beberapa sel satuan, yang masing-masing satuan selnya mempunyai volume lebih kurang $1 \mu\text{m}^3$. Kelompok-kelompok atom di

dalam kisi kristal dapat tersusun dalam bidang-bidang pada jarak yang sama di sepanjang arah kristal. Beberapa tipe bidang atom dapat digambarkan di dalam kristal dengan jarak antar bidang yang disebut dengan jarak d (d -spacing). Bidang yang dibatasi oleh a dan b paralel dengan sumbu-sumbu x dan y (Gambar 2.5) memotong sumbu z dan c , tetapi tidak memotong sumbu x dan y . Menurut sistem “Indeks” dari Miller bidang ini diberi kode 001, jarak dasar (Basal (001) Spacing) memegang peranan penting dalam mengidentifikasi mineral liat dengan analisis difraksi sinar-x. Bidang yang memotong sumbu a sejajar sumbu b dan c diberi kode 100, sedangkan yang memotong sumbu a dan c diberi kode 010.

Silikat dibangun menurut silika tetrahedral, dalam hal ini setiap atom oksigen menerima satu valensi dari atom silikon. Agar kebutuhan divalensinya tercapai, maka atom-atom oksigen dapat mengadakan ikatan dengan kation lainnya (Gambar 2.6). Ikatan silika tetrahedral menghasilkan tiga kelompok penyusunan struktur dari silikat-silikat: rantai, lembar, dan struktur jaringan (*frame work structure*). Mineral-mineral silikat tanah liat dicirikan oleh struktur lembar. Kebalikan dengan silikat lainnya, struktur tanah liat tidak menggambarkan kerangka tiga dimensi dari ikatan sederhana dari unit-unit silikon-oksigen. Akan tetapi ia dibangun oleh lapisan mampat (*Stacked layer*) dari lembar-lembar silika tetrahedral dan oktahedral. Lembar-lembar ini dibangun oleh pengikatan tiga atom oksigen di dalam silika tetrahedral yang berhadapan, silika tetrahedral yang



Gambar 2.6. Struktur tunggal silika tetraeder (atas), penyusunan beberapa silika tetraeder ke dalam bentuk lembar dengan bekerjasama atom-atom oksigen (Supeno, 2009).

Dalam pola silika tetrahedral seperti ini, satu atom oksigen dalam tiap tetrahedral secara elektrik tetap tidak berimbang. Agar tercapai kebutuhan valensi dua, maka yang terakhir diikatkan pada Al dalam koordinasi oktahedral. Dengan susunan serupa ini yakni lapisan dan lembar-lembar silika tetrahedral dan Al oktahedral, maka struktur berlapis dari tanah liat terbentuk. Beberapa lapisan lembar silika tetra dan aluminium oktahedral dapat lengket satu sama lainnya. Namun setiap lapisan merupakan satuan yang bebas dan dianggap sebagai satuan kristal. Ikatan lapisan-lapisan secara relatif kuat, misalnya kaolinit, atau relatif lemah seperti montmorilonit. Di dalam tiap lapisan, kelompok atom tertentu akan berulang-ulang atomnya dalam arah lateral. Kelompok ini atau unit lapisan (*Unit Layer*) disebut satuan sel, sementara jumlah lapisan ditambah dengan bahan antar lapisan disebut struktur unit. Dengan dasar jumlah lembar-lembar tetraeder dan oktaeder dalam satu lapis, maka dikenal tipe struktur tanah liat sebagai berikut (Supeno, 2009):

Tabel 2.3 Tipe struktur Tanah Liat (Supeno, 2009)

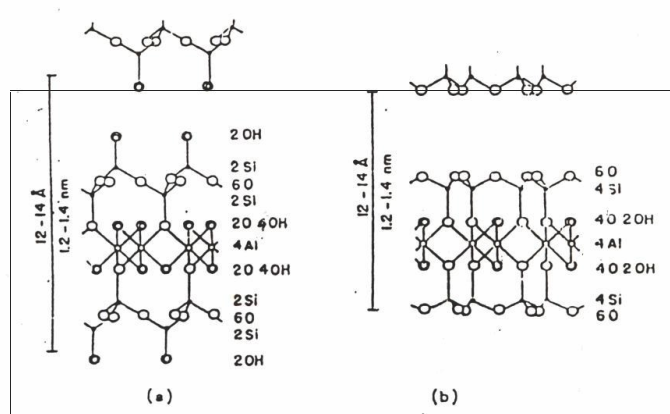
Tipe Lapisan	Struktur Tanah Liat
1:1	Diamorfik
2:1	Trimorfik
2:2	Tetramorfik
2:1:1	Tetramorfik

Golongan kaolinit termasuk kedalam tipe 1 : 1 karena komposisinya terdiri atas satu lembar Si-tetraeder dan satu lembar Al-oktaeder, golongan montmorilonit termasuk kedalam tipe 2 : 1, karena strukturnya terbangun dari dua lembar Si-tetraeder dan satu lembar Al-oktaeder. Golongan klorit adalah contoh dari tipe 2 : 2. Sedangkan paligorskit dan sepiolit termasuk tipe 2 : 1 : 1. Setiap golongan mineral tanah liat dapat dibagi menjadi 2 kelompok yakni: dioktaeder dan trioktaeder. Jika dua dari tiga posisi oktaeder diduduki oleh Al^{3+} , maka keadaan ini disebut dioktaeder, jika semua posisi oktaeder diduduki Mg^{2+} , maka ini disebut trioktaeder. Sebagai tambahan dari uraian diatas, pelekatan (*stacking*) dari lapisan-lapisan dapat juga dilakukan oleh tipe yang berbeda dari satuan lapisan-

lapisan didalam pola beraturan ataupun tidak, gejala ini menghasilkan mineral bertingkat (*interstratified group*) atau mineral lapisan tercampur. Struktur mineral ini amat beragam jika dua atau lebih tipe berbeda dari satuan lapisan dapat melekatkan bersama-sama. Misalnya unit-unit vermikulit dengan khlorit dengan smektit, mika dengan smektit, dan kaolinit dengan smektit.

2.5.1 Montmorilonit (Tipe 2 : 1)

Mineral dalam kelompok ini kadang-kadang disebut smektit dan mempunyai komposisi beragam. Namun rumus umum dinyatakan sebagai $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + x\text{H}_2\text{O}$. Nama montmorilonit diperuntukkan bagi jenis aluminosilikat berhidrasi dengan substitusi rendah. Tipe tanah liat ini sering pula disebut bentonit. Montmorilonit memiliki ion-ion Mg^{2+} dan Fe^{3+} di dalam posisi oktaeder, sementara beidelit yang baik tidak mengandung Mg dan Fe di dalam lembar oktaeder. Beidelit dicirikan oleh kandungan Al yang tinggi. Muatan lapisan silika semua berasal dari penggantian Si^{4+} oleh Al^{3+} . Dua macam teori struktur dari montmorilonit ialah menurut Hofmann dan Endell serta menurut Edelman dan Favajee. Kedua teori itu menunjukkan kemiripan yakni dalam hal struktur unit sel yang dianggap simetris, sehingga berlawanan dengan kaolinit. Satu lembar aluminium oktaeder terselip atau terjepit di antara dua lembar silika tetraeder. Ikatan antara lapisan relatif lemah dan mempunyai ruang antar lapisan yang dapat mengembang jika kandungan air meningkat. Perbedaan antara struktur Hofmann dan Endell dengan struktur menurut Edelman dan Favajee adalah dalam penyusunan jaringan silika tetraeder seperti yang dilukiskan pada Gambar 2.7. Edelman dan Favajee berpendapat bahwa susunan alternatif dari silika tetraeder terwujud dengan ikatan Si-O-Si bersudut 180° , dengan bidang dasar terdiri dari gugusan OH yang diikat oleh silika di dalam tetraeder (Supeno, 2009). Dapat digambarkan sebagai berikut :



Gambar 2.7. (a) Model struktur montmorilonit menurut Edelman dan Favajee, (b) Model struktur menurut Hofmann dan Endell (Supeno, 2009)

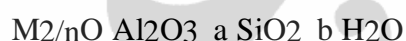
Muatan negatif montmorilonit umumnya berasal dari substitusi isomorfik yaitu penggantian kation bervalensi tinggi dengan kation valensi yang lebih rendah dengan syarat jari-jari atom relatif sama. Hanya terdapat sedikit muatan berubah, karena semua gugusan hidroksil berlokasi dalam bidang permukaan yang ditutupi oleh jaringan atom-atom oksigen. Van Olphen (1977) mengemukakan nilai KTK monmorilonit kira-kira 70 me/ 100g, luas permukaan antara 700–800 m²/g dan oleh karena besarnya nilai ini maka montmorilonit memperlihatkan sifat plastis dan melekat kuat jika basah (Supeno, 2009). Montmorilonit umumnya berukuran sangat halus, sedangkan komponen-komponen dalam lapisan tidak terikat kuat. Jika mengadakan persentuhan dengan air, maka ruang di antara lapisan mineral mengembang, menyebabkan volume tanah liat dapat berlipat ganda. Terdapat tanda bahwa jarak dasar (*basal spacing*) montmorilonit meningkat secara seragam jika terjadi penyerapan air. Beberapa peneliti mencatat bahwa meningkatnya jarak dasar dapat berlangsung perlahan-lahan, yaitu pertanda pembentukan kulit hidrasi di sekeliling kation-kation yang terdapat di antara lapisan. Tingginya daya mengembang atau mengerut dari montmorilonit menjadi alasan kuat, mengapa mineral ini dapat menyerap dan memfiksasi ion-ion logam dan persenyawaan organik. Persenyawaan organik menjurus pembentukan kompleks organo-mineral. Ion-ion organik dipercaya dapat menggantikan kedudukan kation-kation organik di dalam ruang antar sel.

Persenyawaan organik seperti gliserol dan etilen glikol merupakan penciri dalam mengidentifikasi montmorilonit dengan analisa difraksi sinar-x. Jika montmorilonit dipanaskan dalam oven pada suhu 105°C, maka biasanya

mineral ini mempunyai ciri yang antara lain puncak difraksi dari jarak dasar 10 \AA , sedangkan nilai untuk kondisi kering udara adalah $12,4 - 14 \text{ \AA}$ (Supeno, 2009). Dari keanekaragaman jenis tanah liat, montmorilonit ditemukan dalam bentuk tanah kebanyakan montmorilonit termasuk oktaeder, dan banyak ditemukan pada jenis tanah Vertisol, Mollisol, Affisol maupun Entisol. Tingginya daya plastis, mengembang dan mengkerut mineral ini menyebabkan tanah menjadi plastis jika basah dan keras jika kering. Retakan- retakan pada permukaan tanah akan terlihat jika permukaan tanah mengering.

2.6 Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensi (Kasmui et.al., 2011). Kation-kation tersebut dapat diganti oleh kation lain tanpa merusak struktur zeolit dan dapat menyerap air. Zeolit biasa ditulis dengan rumus kimia berdasarkan satuan sel kristal sebagai berikut :



Dengan : n adalah valensi logam

a adalah jumlah molekul silikat

b adalah jumlah molekul air

Zeolit mempunyai luas permukaan yang besar dan mempunyai saluran yang dapat menyaring ion/molekul (*molecular sieving*). Bila atom Al dinetralisir dengan kation polivalen, misalnya Pt atau Cu, zeolit dapat berfungsi sebagai katalis yang banyak digunakan pada reaksi-reaksi kimia. Kation-kation penyeimbang muatan dalam zeolit dapat mengalami pertukaran ion. Sedangkan komponen lain yaitu air kristal yang mengisi saluran-saluran dan rongga dapat dihilangkan dengan pemanasan. Perpindahan atau pengeluaran air dari zeolit menyebabkan zeolit dapat digunakan untuk menyerap air dari tempat lain, molekul- molekul organik dan anorganik, sehingga zeolit banyak digunakan sebagai penyaring molekul. Struktur zeolit yang sangat berpori ini diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Sebelum

mengetahui lebih lanjut tentang ukuran pori, perlu mengenal beberapa istilah yang digunakan pada struktur zeolit, yaitu jendela (*window*), sangkar (*cages*), rongga (*cavities*), saluran (*channel*).

- (1) Jendela (*window*) yaitu n-ring yang melukiskan muka pori-pori polihedral.
- (2) Sangkar (*cages*) yaitu suatu polihedral yang jendelanya terlalu sempit untuk dimasuki spesies asing yang lebih besar dari H₂O.
- (3) Rongga (*cavities*) yaitu suatu pori polihedral yang mempunyai sedikitnya satu muka, digambarkan oleh cincin besar yang cukup untuk dimasuki spesies asing.
- (4) Saluran (*channel*) yaitu suatu pori-pori yang tidak terbatas diperluas dalam satu dimensi dan cukup besar untuk memperbolehkan spesies asing masuk. Saluran dapat tumpang tindih untuk membentuk 2 atau 3 dimensi sistem saluran.

Untuk beberapa aplikasi, ukuran pori mempunyai manfaat yang besar karena berperan sebagai mikroreaktor. Ukuran pori (*pore size*) didefinisikan lebar pori (diameter) yaitu jarak antara dua dinding yang berlawanan dari pori itu sendiri (Kasmui et.al., 2011). Ukuran pori dibedakan menjadi 3 :

- (1) *Micropores*, mempunyai diameter lebih kecil dari 2 nm.
- (2) *Mesopores*, mempunyai diameter antara 2 sampai 50 nm.
- (3) *Macropores*, mempunyai diameter lebih besar dari 50 nm.

ZSM-5 merupakan contoh dari zeolit yang mempunyai pori sedang dengan unit sel orthombik. Saluran ini ditentukan oleh jumlah ring yang membentuk selektifitas zeolit. Selektifitas ZSM-5 sangat penting pada reaksi katalis seperti pemecahan parafin, perubahan olefin, aromatisasi dan hidrogenasi minyak. ZSM-5 sebagai katalis lebih menarik karena terdiri dari Al yang sedikit dimodifikasi dan perbedaan variasi kenaikan aktivitas katalis (Kasmui et.al., 2011). Zeolit ZSM-5 biasa ditulis dengan rumus kimia oksida sebagai berikut :



Perubahan ion merupakan metode yang paling sederhana dan paling penting untuk memodifikasi unsur zeolit. Nama zeolit menunjukkan kationnya, sebagai contoh, dalam HZSM-5, kationnya ialah H⁺.

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Peralatan Penelitian

Peralatan yang akan digunakan berupa peralatan gelas untuk keperluan preparasi dan peralatan analisa uji keasaman yang tersedia di Puslit Kimia-LIPI, analisa difraksi sinar-x (XRD) untuk sudut 10° – 80° mengetahui distribusi oksida dilakukan di Pusat Teknologi Bahan Industri Nuklir –BATAN Puspipstek Serpong, sedangkan untuk XRD sudut 3° – 10° dan analisa TGA dilakukan di Pusat Laboratorium Terpadu kampus UIN Syarif Hidayatullah Jakarta, mikroskop elektronik SEM untuk mengetahui konsentrasi spesies / karakteristik oksida di Laboratorium Fisika Universitas Indonesia Salemba, Pengujian luas permukaan spesifik material dengan BET dilakukan di Laboratorium Teknik Kimia Universitas Indonesia Depok, alat uji aktivitas katalis *Catalytic Muffler* (Vinci Technologies, Prancis) dilakukan di Pusat Penelitian Kimia LIPI Puspipstek Serpong, serta GCMS untuk mengetahui kandungan produk cair hasil dari proses konversi ethanol menjadi biogasolin di Pusat Laboratorium Forensik Mabes POLRI.

3.2 Bahan dan Metode Penelitian

Pada kegiatan penelitian ini, bahan yang akan digunakan adalah lempung alam atau bentonit dari Trenggalek yang telah dipilarisasi dengan logam Cr dan zeolit HZSM-5 dari *Zeolyst International*, Ethanol dengan kadar 90% sebagai bahan baku yang akan dikonversi, Gas Nitrogen sebagai flushing ketika running alat uji aktivitas katalis.

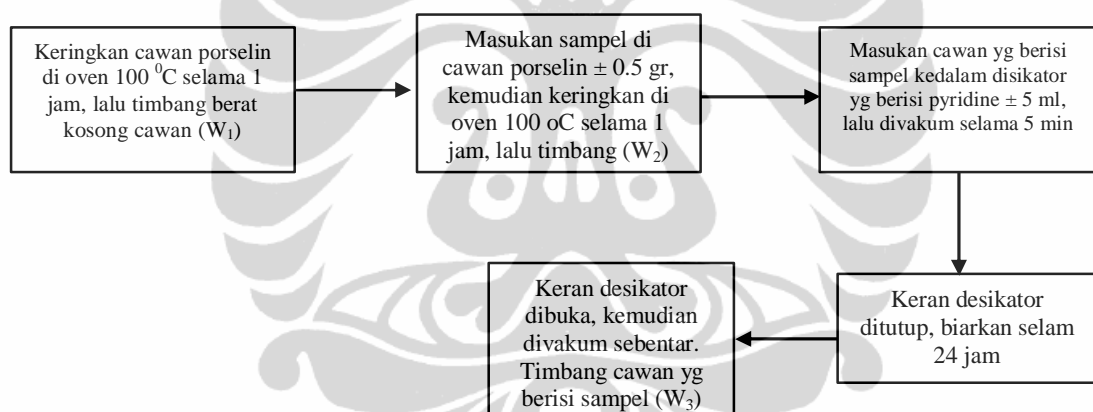
Kegiatan penelitian difokuskan pada karakterisasi lempung alam yang sudah dipilarisasi dengan logam Cr dengan salah satunya membandingkan luas permukaan spesifik bentonit yang belum dipilarisasi dan karakterisasi Zeolit sintetis HZSM-5 sebagai material referensinya. Dimulai dengan kajian literatur mengenai katalis yang telah digunakan untuk proses ETG dilanjutkan dengan pemilihan tipe-tipe katalis yang akan dikarakterisasi beserta metode atau peralatan yang digunakan. Selanjutnya, katalis yang telah dikarakterisasi ini akan dapat

dipilih sebagai katalis yang sesuai untuk proses reaksi ETG, karena sudah diketahui sifat fisik maupun kimianya, sebagai contoh kandungan unsur didalam katalis tersebut dapat mereaksikan ethanol menjadi biogasolin dengan mendonorkan kationnya. Lebih lanjut, katalis yang telah dikarakterisasi ini juga akan dibandingkan baik morfologi, sifat-sifat kimia dan fisika serta aktifitasnya dengan katalis pembanding dalam hal ini katalis zeolit HZMS-5.

3.3 Persiapan Sampel

Material katalis yaitu bentonit dan HZSM-5 yang akan digunakan pada proses konversi ethanol menjadi biogasolin (setara bensin) akan dipreparasi dengan metode gravimetri untuk mengetahui tingkat keasaman dari material tersebut.

Secara detail, prosedur analisa keasaman (*acidity*) suatu katalis dengan metode gravimetri sebagai berikut:



Gambar 3.1. Skema prosedur analisa keasaman (*acidity*) dengan metode gravimetri

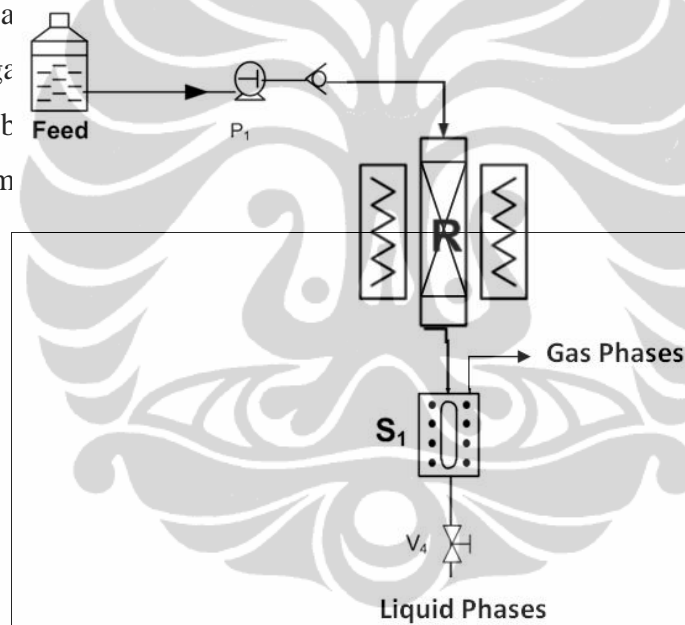
3.4 Karakterisasi Katalis dan Metode Analisa

Setelah diperoleh calon katalis baik yang aktif maupun yang kurang aktif pada reaksi ETG, selanjutnya katalis tersebut akan dikarakterisasi yang salah satunya dengan cara melakukan pengukuran luas permukaan spesifik dengan menggunakan alat uji BET, jadi apabila luas permukaan bentonit yang sudah terpillarisasi lebih besar, maka bisa diindikasikan bentonit tersebut berhasil dipillarisasi, karena menjadi semakin lebar. Untuk mengetahui distribusi oksida pada permukaan katalis, akan dilakukan analisa dengan menggunakan difraksi sinar-x (XRD). Untuk mengetahui morfologi material akan dilakukan analisa

dengan menggunakan analisa SEM. Sedangkan untuk mengetahui ketahanan terhadap temperatur tinggi dari material katalis akan di uji dengan TGA, selain itu juga dapat diketahui perubahan berat dan fasa dari material tersebut.

3.5 Pengujian Aktivitas Katalis pada reaksi konversi ethanol menjadi Biogasolin (ETG)

Uji aktivitas katalis dilakukan dengan menempatkan katalis dalam suatu reaktor unggun tetap (*fixed bed reactor*) berkapasitas katalis 3 ml yang berpemanas listrik yang dapat diatur panasnya dengan pengatur suhu. Sebelum katalis digunakan, katalis terlebih dahulu dioksidasi secara *in-situ* dengan aliran gas oksigen yang bertujuan agar katalis yang akan diuji benar-benar bebas dari kandungan air. Umpan berupa etanol pada laju alir tertentu dengan laju aliran cair yang dipisahkan set dengan laju aliran gas yang akan diuji *off-line* pada GC-MS. Skema

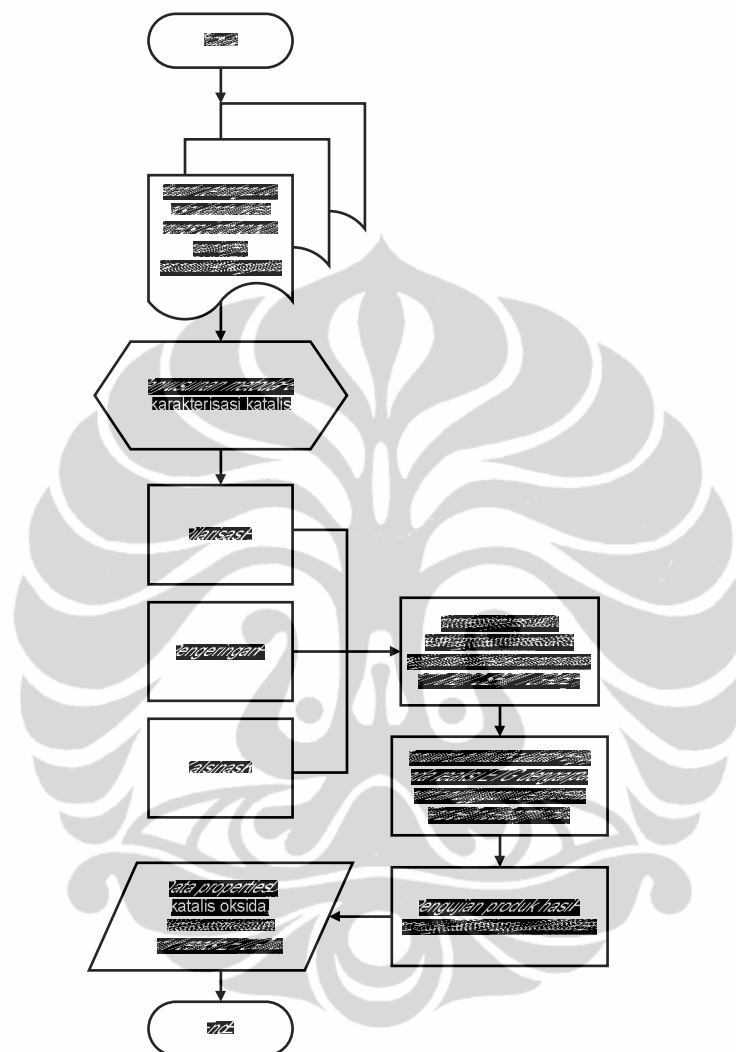


Gambar 3.2. Skema Instrumen Penguji Katalis

3.6 Rancangan (*design*) Penelitian

Kegiatan penelitian ini akan dilaksanakan sepenuhnya dengan melakukan percobaan di laboratorium. Dimulai dari preparasi katalis logam oksida kemudian dilanjutkan dengan uji aktivitas katalis tersebut pada reaksi yang telah ditentukan. Analisa dari katalis yang telah dipilih bertujuan untuk mendapatkan karakteristik, sifat atau propertis fisika dan kimia katalis guna mendapatkan informasi yang lebih detail mengenai struktur dan sisi aktif serta fenomena lainnya yang

berhubungan dengan aktivitas katalis tersebut secara ilmiah berdasarkan data karakterisasi katalis selama proses pembuatannya. Diagram alir di bawah ini memperlihatkan secara garis besar dari alur pikir pelaksanaan kegiatan penelitian :



Gambar 3.3. Diagram Alir Pelaksanaan Penelitian

3.7 Hasil Yang Diharapkan

Melalui kegiatan penelitian ini diharapkan akan diperoleh katalis yang efektif dan efisien untuk proses konversi biogasolin dari bioethanol (ETG). Sehingga diharapkan katalis yang telah dikarakterisasi dapat diketahui sifat – sifat fisika dan kimianya yang sesuai untuk digunakan dalam proses ETG, sehingga dapat memproduksi biogasolin dari proses tersebut secara mandiri dengan menggunakan

bahan baku yang tersedia di Indonesia dan produk biogasolin ini siap dipakai pada kendaraan bermotor sebagai salah satu bahan bakar alternatif.

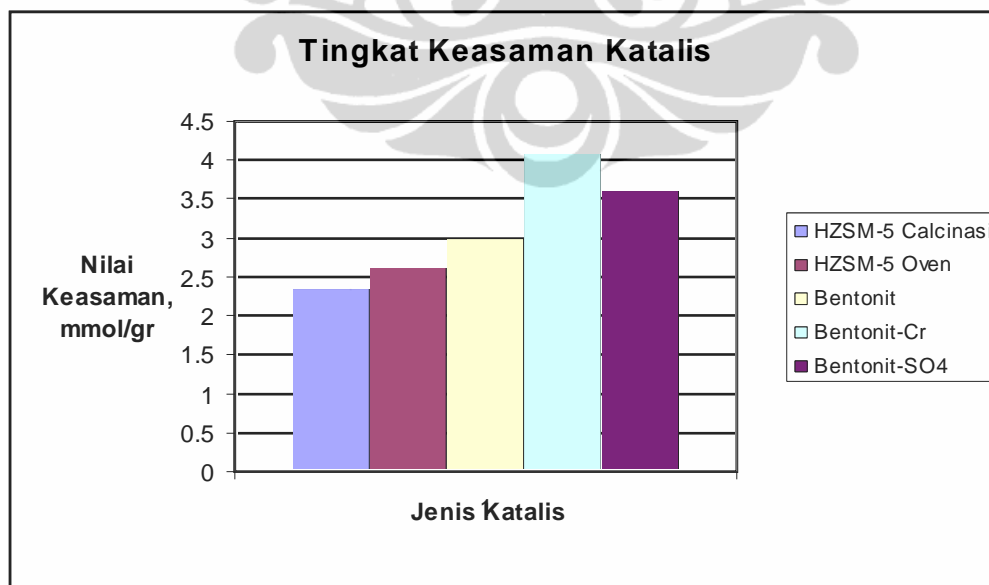


BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Pengujian tingkat keasaman katalis (*acidity*)

Pada tahap awal kegiatan penelitian ini akan dilakukan pengujian tingkat keasaman. Seperti dijelaskan pada bagian pendahuluan, katalis yang dapat digunakan pada proses reaksi ethanol menjadi biogasolin ini adalah katalis yang bersifat asam (*solid acid*). Namun tidak diketahui seberapa besar tingkat kekuatan asam yang dibutuhkan pada reaksi ETG ini, mengingat apabila kekuatan asam yang dimiliki oleh suatu katalis ETG sangat tinggi, dikhawatirkan tidak terbentuk produk gasolin seperti yang diinginkan, namun produk-produk ringan hidrokarbon lainnya seperti propana. Hal ini disebabkan terlalu banyaknya donor proton (ion – H^+) yang terdapat pada katalis tersebut mengakibatkan reaksi *cracking* yang lebih cenderung terjadi.

Pengujian tingkat keasaman (*acidity*) ini dilakukan dengan cara gravimetri dan dengan menggunakan pyridine. Pengujian keasaman ini dilakukan pada lempung atau bentonit serta HZSM-5 sebagai pembanding. Adapun hasil pengujian keasaman dengan menggunakan metode gravimetri terlihat pada grafik berikut ini:



Gambar 4.1. Hasil pengujian keasaman dengan menggunakan metoda gravimetri

Bentonit-Cr merupakan lempung alam atau bentonit yang telah dipilarisasi dengan logam Cr, sedangkan HZSM-5 merupakan zeolit komersial. Dari hasil pengujian diatas terlihat bahwa lempung atau bentonit-Cr mempunyai tingkat keasaman yang lebih tinggi dibanding dengan katalis HZSM-5. Hal tersebut merupakan salah satu indikator bahwa proses pertukaran ion/kation diantara lembaran-lembaran alumina-silika terjadi dengan baik dikarenakan dari tabel periodik tingkat oksidasi dari logam pilar Cr lebih besar, sehingga memudahkan logam pilar Cr untuk melakukan pertukaran ion dan mengakibatkan terjadinya kenaikan tingkat keasaman. Jika dibandingkan dengan bentonit yang ditreatment dengan H_2SO_4 , bentonit-Cr juga mempunyai tingkat keasaman yang lebih tinggi, jadi untuk proses ETG ini akan dipakai katalis bentonit-Cr tersebut, karena material yang mempunyai keasaman tinggi mengandung kation H^+ yang cukup banyak, sehingga diharapkan dapat mendonorkan kation H^+ tersebut dan akan menghasilkan produk biogasolin.

Untuk perbandingan tingkat keasaman antara HZSM-5 kalsinasi dengan HZSM-5 oven, dari grafik dapat dilihat bahwa HZSM-5 oven mempunyai keasaman yang lebih tinggi, jadi dapat dipilih HZSM-5 oven sebagai katalis proses ETG ini seperti yang telah dijelaskan diatas bahwa proses ini membutuhkan tingkat keasaman yang cukup. HZSM-5 kalsinasi tingkat keasamannya lebih rendah, dikarenakan banyaknya ion-ion yang terlepas saat dilakukan kalsinasi dengan suhu yang cukup tinggi ($550^{\circ}C$), pada saat kalsinasi akan terjadi proses pelepasan kandungan H_2O baik secara fisika maupun kimia, sedangkan pada saat dioven terjadi pelepasan H_2O secara fisika saja, sehingga ion-ion H^+ tidak terlepas dan material masih mempunyai tingkat keasaman yang cukup tinggi.

Perbandingan tingkat keasaman antara bentonit dengan bentonit- SO_4 dari grafik diatas dapat dijelaskan sebagai berikut, bentonit- SO_4 merupakan bentonit alam yang sudah mengalami *treatment* dengan H_2SO_4 dengan perlakuan tertentu, setelah dilakukan *treatment* dengan H_2SO_4 , terlihat terjadi kenaikan tingkat keasaman yang cukup tinggi dari bentonit alam. Hal tersebut dikarenakan kation-kation yang ada diantara lapisan-lapisan alumina-silikat dari bentonit alam ini

yang belum homogen (masih terdapat kation-kation pengotor lain seperti Mg, Fe, Ca) yang dapat tertarik atau bertukar dengan mudah dengan larutan asam H_2SO_4 sehingga menjadi homogen. Hal inilah yang menyebabkan tingkat keasaman dari bentonit alam menjadi meningkat. Tetapi untuk proses pilarisasi yang akan dipilih adalah material bentonit-Cr, karena mempunyai tingkat keasaman yang lebih tinggi dibandingkan dengan yang lainnya.

4.2 Pengukuran Luas Permukaan Spesifik (LPS)

Tabel 4.1 Hasil Analisa BET

No.	Material	LPS (m^2/gr)	Lebar Pori (Å)	Diameter Pori (Å)	Volume Micro Pori (cc/gr)
1	Bentonit	79,44	101,9	26,39	$3,86 \cdot 10^{-2}$
2	Bentonit-Cr	153,03	102	26,67	$7,44 \cdot 10^{-2}$
3	Bentonit- SO_4	168,01	103,8	26,57	$8,09 \cdot 10^{-2}$
4	HZSM-5 Oven	289,05	50,22	25,65	$1,49 \cdot 10^{-1}$
5	HZSM-5 Kalsinasi	301,71	62,45	26,30	$1,54 \cdot 10^{-1}$

Dari tabel 4.1 dapat diketahui bahwa bentonit alam mempunyai luas permukaan spesifik sekitar $79,44 m^2/gr$. Setelah dilakukan pilarisasi dengan polikation Cr, terjadi peningkatan yang signifikan, sehingga luas permukaan spesifik menjadi $153,03 m^2/gr$ untuk katalis bentonit-Cr. Disamping luas permukaan spesifik, juga dapat dilihat bahwa lebar pori antara bentonit dengan bentonit-Cr mengalami peningkatan dari $101,9 \text{ Å}$ menjadi 102 Å , sedangkan diameter pori juga mengalami peningkatan dari $26,39 \text{ Å}$ menjadi $26,67 \text{ Å}$, serta volume pori dari $0,039 cc/gr$ menjadi $0,074$. Berdasarkan hasil pengukuran pada tabel tersebut, dapat dikatakan bahwa proses pilarisasi telah berhasil dilakukan, khususnya untuk logam oksida Cr.

Jika dibandingkan dengan HZSM-5 oven luas permukaan spesifik dari bentonit dan bentonit-Cr nilainya masih jauh dibawah HZSM-5 oven, dan perlu diketahui HZSM-5 merupakan zeolit sintetis (bukan zeolit alam) yang sering digunakan sebagai material katalis, jadi zeolit HZSM-5 ini sudah dilakukan *treatment* atau perlakuan aktivasi tertentu. Disamping luas permukaan spesifik, kita juga dapat

membandingkan lebar pori dari bentonit-Cr dengan HZSM-5 oven yang nilainya masing-masing 102 Å dengan 50,22 Å, dan diameter pori masing-masing 26,67 Å dengan 25,65 Å, jadi untuk lebar dan diameter pori nilainya masih lebih besar bentonit-Cr, hal tersebut sangat penting karena dengan lebar dan diameter pori yang cukup besar, maka bentonit-Cr tidak mudah terdeaktivasi (mati) ketika sudah cukup banyak menyerap air. Sedangkan untuk HZSM-5 oven mempunyai lebar dan diameter pori yang jauh lebih kecil, sehingga sudah banyak dikenal bahwa zeolit sebagai material katalis yang mudah terdeaktivasi ketika sudah menyerap cukup banyak air.

Perbandingan nilai volume *micro* pori antara bentonit-Cr dengan HZSM-5 oven masing-masing $7,44 \cdot 10^{-2}$ cc/gr dan $14,94 \cdot 10^{-2}$ cc/gr, nilai tersebut sangat wajar, karena nilai volume *micro* pori berbanding lurus dengan nilai luas permukaan spesifik yang nilai dari HZSM-5 hampir dua kali lipat dari nilai luas permukaan spesifik bentonit-Cr. Berdasarkan hasil pengujian dengan BET dapat diketahui bahwa bentonit-SO₄ mempunyai luas permukaan yang sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan bentonit-Cr masing-masing nilainya 168,01 m²/gr dan 153,03 m²/gr, disamping itu nilai lebar dan volume *micro* pori juga sedikit lebih tinggi yaitu 103,8 Å dan 102 Å, sedangkan nilai volume *micro* pori masing-masing $8,09 \cdot 10^{-2}$ cc/gr dan $7,44 \cdot 10^{-2}$ cc/gr, hal tersebut dikarenakan luas permukaan spesifik yang sedikit lebih luas, tetapi diameter pori nilainya masih lebih tinggi bentonit-Cr yaitu 26,67 Å. Sedangkan jika kita membandingkan antara hasil pengujian BET antara bentonit-SO₄ dengan HZSM-5 kalsinasi untuk luas permukaan spesifik HZSM-5 kalsinasi mempunyai nilai yang jauh lebih tinggi yaitu 301,71 m²/gr sedangkan bentonit-SO₄ mempunyai nilai 168,01 m²/gr, tetapi untuk nilai lebar, diameter pori nilainya masih lebih tinggi bentonit-SO₄, hal tersebut dikarenakan pada saat dilakukan kalsinasi terhadap HZSM-5 terjadi pelepasan ion-ion atau kandungan air pada HZSM-5 secara fisika maupun kimiawi. Untuk volume *micro* pori nilainya jauh lebih tinggi HZSM-5, karena HZSM-5 mempunyai luas permukaan spesifik hampir dua kali lipatnya luas permukaan spesifik dari bentonit-SO₄.

Hasil analisa BET juga dapat menunjukkan perbandingan nilai luas permukaan spesifik, lebar, diameter, volume *micro* pori antara HZSM-5 yang dioven dengan yang dikalsinasi dan kesemua hasilnya masih lebih tinggi HZSM-5 yang dikalsinasi, tetapi selisih nilainya tidak terlalu signifikan dan dapat dikatakan hanya sedikit sekali perbandingannya, antara keduanya akan dipilih HZSM-5 yang dioven, karena memiliki tingkat keasaman yang lebih tinggi untuk proses konversi ethanol menjadi biogasolin ini.

4.3 Pengukuran Difraksi Sinar-x (XRD)

Karakterisasi difraksi sinar-x pada penyangga bertujuan untuk mengetahui jarak ruang basal (d_{001}) dari bentonit alam dan lempung yang telah dipilarisasi dengan logam oksida pilar Cr. Pengukuran ruang basal (d_{001}) dilakukan pada sudut difraksi $2\theta = 10^\circ$.

Tabel 4.2. Data Puncak untuk Bentonit

Peak No.	2Theta(deg)	d (Å)	I/I1	Intensity (Counts)
1	3.49	25.30	3	8
2	4.42	19.98	13	37
3	6.07	14.56	100	282
4	7.44	11.87	20	55
5	9.88	8.95	23	66

Tabel 4.3 Data 3 Puncak Tertinggi untuk Bentonit

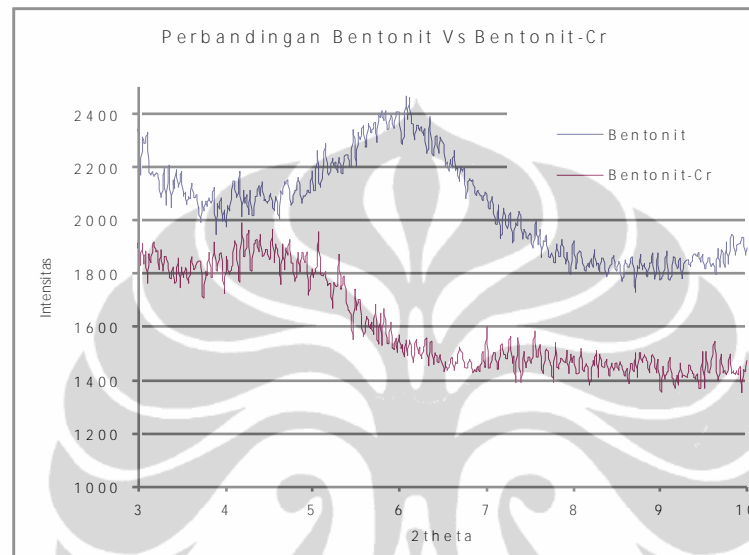
No	Peak No.	2Theta(deg)	d (Å)	I/I1	Intensity (Counts)
1	3	6.07	14.56	100	282
2	5	9.88	8.95	23	66
3	4	7.44	11.87	20	55

Tabel 4.4 Data Puncak untuk Bentonit-Cr

Peak No.	2Theta(deg)	d (Å)	I/I1	Intensity (Counts)
1	2.51	35.24	3	4
2	4.76	18.57	100	120
3	7.60	11.63	33	40
4	8.81	10.03	38	46
5	9.64	9.17	33	39

Tabel 4.5 Data 3 Puncak Tertinggi untuk Bentonit-Cr

No	Peak No.	2Theta(deg)	d (Å)	I/I1	Intensity (Counts)
1	2	4.76	18.57	100	120
2	4	8.81	10.03	38	46
3	3	7.60	11.63	33	40

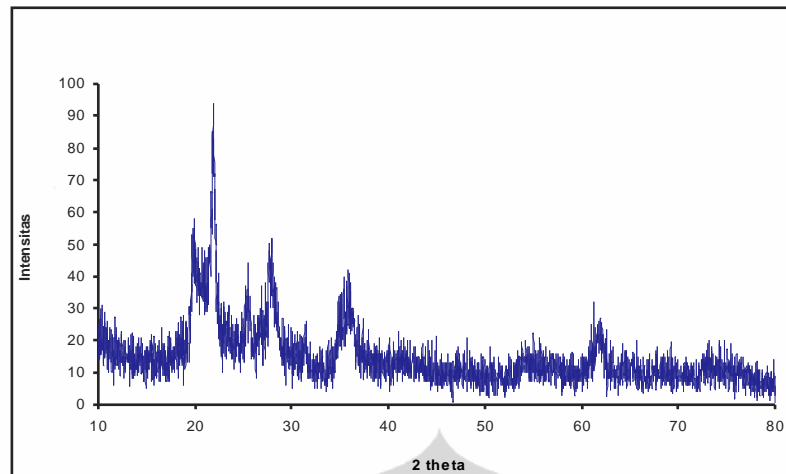


Gambar 4.2. Grafik hasil analisa XRD antara bentonit dengan bentonit-Cr

Informasi yang didapatkan dari gambar diatas adalah:

1. Telah terjadinya pergeseran puncak reflaktan d_{001} dari sudut 2-theta $6,07^{\circ}$ pada bentonit menjadi $4,76^{\circ}$ pada lempung yang telah dipilarisasi dengan logam pilar Cr. Pergeseran puncak reflaktan d_{001} ini menunjukkan adanya peningkatan jarak ruang basal setelah dilakukan proses pilarisasi.
2. Adanya perubahan intensitas puncak reflaktan d_{001} setelah dipilarisasi. Hal ini menyatakan bahwa telah terjadi interaksi antara salah satu sisi kristal dari bentonit dengan larutan polikation Cr sebagai pilar, dapat juga dikarenakan adanya logam yang tertarik.

Selain itu, kalau diperhatikan lebih seksama sepertinya terdapat puncak reflaktan d_{001} baru pada $2\theta = 7^{\circ}$ pada lempung yang telah dipilarisasi. Berdasarkan hasil karakterisasi sinar-x, dapat dinyatakan bahwa proses pilarisasi atau penambahan pilar Cr diantara lembaran-lembaran alumina-silikat bentonit alam telah berhasil dilakukan.

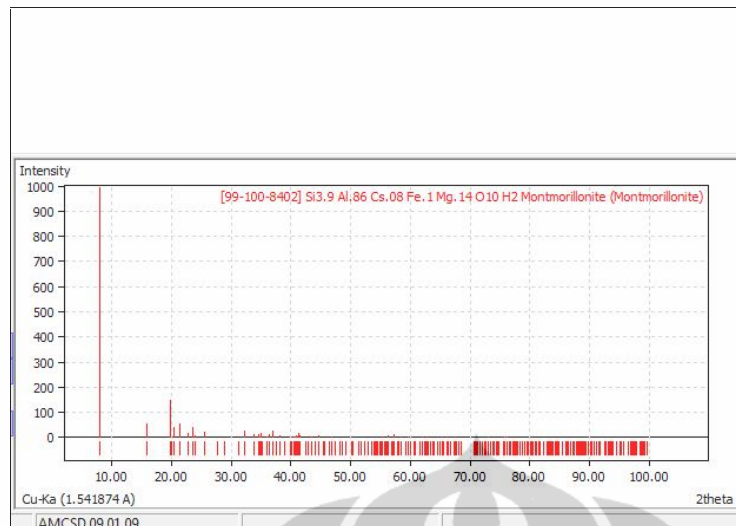


Gambar 4.3. Grafik Hasil XRD Bentonit

Tabel 4.6 Data Puncak untuk Bentonit

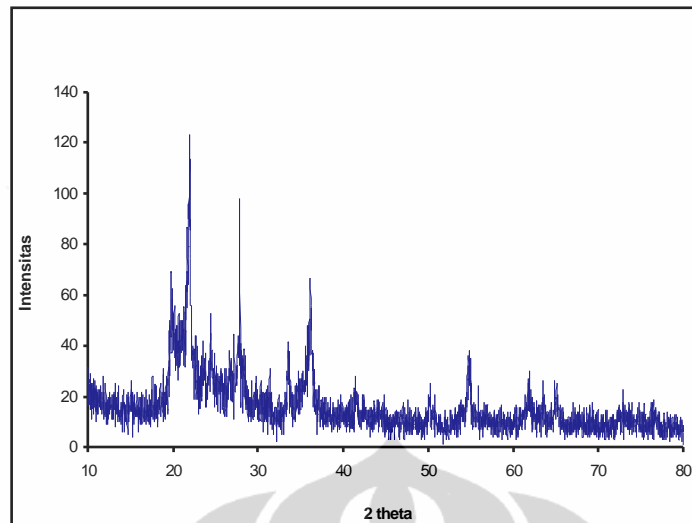
No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cts]
1	19.80	4.48	60.09	39.53
2	21.93	4.05	100	65.78
3	25.60	3.48	31.54	20.75
4	27.86	3.20	46.94	30.88
5	35.83	2.51	39.99	26.31
6	61.86	1.50	26.09	17.16

Pada gambar 4.3 merupakan hasil pengujian XRD pada pada sudut tinggi (10° - 80°) pada bentonit dengan mineral montmorillonit dan jika dilihat dengan software match untuk mineral montmorillonit ini didapatkan grafik seperti pada gambar 4.4. Dari software match dapat diketahui unsur-unsur yang terkandung didalam montmorillonit ini, antara lain Silikon, Aluminium, Cesium, Ferrum, Magnesium, Oksigen dan Hidrogen. Ion-ion yang bercampur dengan H_2O yang berada diantara lembaran Si dan Al dapat dipertukarkan, jadi dapat disisipkan logam lain dalam hal ini logam Cr agar membentuk suatu pilar yang mampu memperbesar pori yang ada dalam montmorillonit.



Gambar 4.4. Grafik Montmorillonit dari Software Match

Dari gambar grafik 4.3 dan 4.4 dapat kita lihat kesamaan antara dua gambar grafik tersebut untuk memastikan bahwa bentonit yang dipakai dalam penelitian ini merupakan bentonit dengan jenis montmorillonit, karena banyak sekali jenis bentonit, tetapi yang paling sesuai untuk penelitian ini hanya montmorillonit, karena montmorillonit mudah melakukan pertukaran ion untuk merubah struktur dan ukuran pori. Jika diperhatikan puncak yang tertinggi terjadi pada sudut 2theta kurang dari 10°, karena pada jenis clay memang terjadinya perubahan pada ruang basal d001, disamping itu juga terjadi puncak pada sudut 2theta antara 20° sampai 40°. Kemudian juga bisa dibandingkan dengan gambar 4.5 yang merupakan bentonit yang sudah dipolarisasi dengan logam Cr, dari grafik 4.5 ini dapat terlihat beberapa puncak baru pada 2theta 34°, 55°, dan 65°, hal tersebut mengindikasikan logam baru telah bertambah yaitu logam Cr yang disisipkan untuk membentuk ikatan diantara lembaran alumina-silika. Logam Cr ini mengandung kation-kation H⁺, sehingga dapat menambah keasaman pada montmorillonit ini dan nantinya akan mendonorkan kation H⁺ yang dapat juga membantu memotong rantai -OH pada ethanol, sehingga ethanol akan berikatan dengan rantai C yang lain untuk dapat menjadi biogasolin.

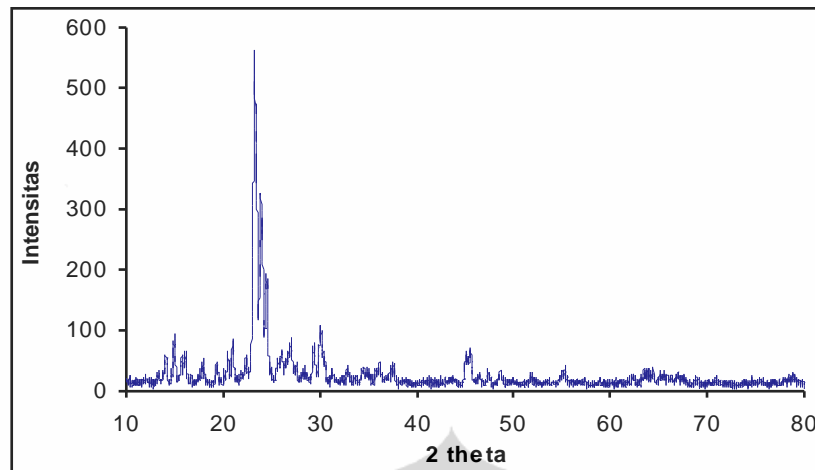


Gambar 4.5. Grafik Hasil XRD Bentonit-Cr

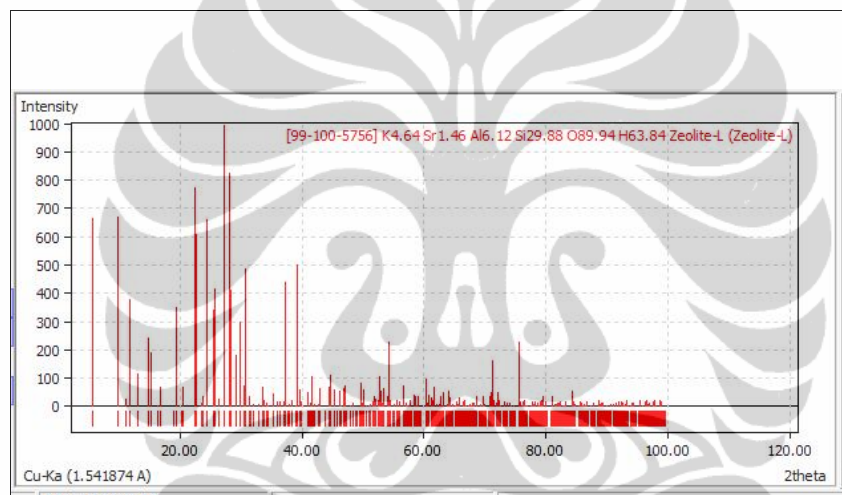
Tabel 4.7 Data Puncak untuk Bentonit-Cr

No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cts]
1	15.13	5.85	20.11	17.55
2	19.87	4.47	41.29	36.04
3	21.94	4.05	100	87.27
4	24.46	3.64	26.28	22.94
5	27.85	3.20	29.49	25.74
6	33.59	2.67	26.87	23.45
7	36.16	2.48	53.07	46.31
8	50.17	1.82	16.03	13.99
9	54.85	1.67	32.05	27.97
10	61.69	1.50	13.44	11.73
11	65.10	1.43	14.93	13.03
12	73.28	1.29	8.87	7.74

Gambar 4.5 diatas merupakan hasil analisa XRD pada sudut 2 theta 10-80⁰ pada katalis bentonit alam dan bentonit yang telah dipilarisasi dengan logam Cr. Walaupun dari analisa xrd sudut 2 theta 10-80⁰ tidak secara langsung mewakili ruang basal (d₀₀₁) pada lempung, namun bisa dilihat dari hasil analisa XRD pada gambar tersebut bahwa terjadi kenaikan intensitas spectra difraksi pada 2θ = 22⁰, 28⁰ dan 55⁰ pada lempung pilar Cr. Ini menjelaskan terjadinya pertukaran atau interaksi antara logam pilar Cr dengan bentonit alam yang cukup besar, sehingga mengindikasikan bahwa terjadi pergeseran ruang basal (d₀₀₁) akibat proses pilarisasi dengan logam Cr. Data lain yang mendukung adalah terjadinya peningkatan keasaman pada bentonit alam setelah dipilarisasi dengan logam Cr.



Gambar 4.6 Grafik Hasil XRD HZSM-5



Gambar 4.7 Grafik Zeolit-L dari Software Match

Grafik pada gambar 4.7 merupakan gambar grafik dari Zeolit tipe L, walaupun yang dipakai dalam penelitian ini Zeolit yang berbeda tipe tetapi secara umum ada kesamaan kandungan unsur yang ada didalamnya, karena Zeolit HZSM-5 merupakan zeolit sintesis yang dibuat oleh perusahaan. Dari gambar 4.7 dapat diketahui beberapa unsur yang terkandung didalam zeolit antara lain Kalium, Stronsium, Aluminium, Silikon, Oksigen dan Hidrogen. Pada Zeolit HZSM-5 sudah mengandung keasaman yang cukup untuk proses ETG ini, karena sudah sering dipakai untuk penelitian sebagai material katalis yang membutuhkan tingkat keasaman yang relatif tinggi $\pm 2,7$ mmol/gram, sehingga sesuai juga digunakan pada proses konversi ethanol menjadi biogasolin.

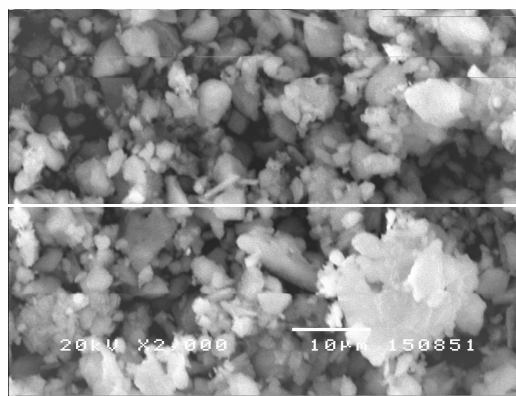
Apabila kita bandingkan antara Bentonit-Cr dengan HZSM-5 berdasarkan hasil XRD pada gambar 4.5 diatas, maka dapat kita ketahui bahwa HZSM-5 mempunyai intensitas yang jauh lebih tinggi, karena HZSM-5 mempunyai luas permukaan spesifik yang cukup besar dibandingkan dengan ukuran luas permukaan spesifik dari bentonit-Cr, selain itu HZSM-5 juga memiliki kandungan yang didominasi Alumina dan Silika. Untuk data puncak HZSM-5 dari hasil pengujian dengan menggunakan XRD dapat ditunjukkan juga dengan tabel 4.8 dibawah ini.

Tabel 4.8 Data Puncak untuk HZSM-5

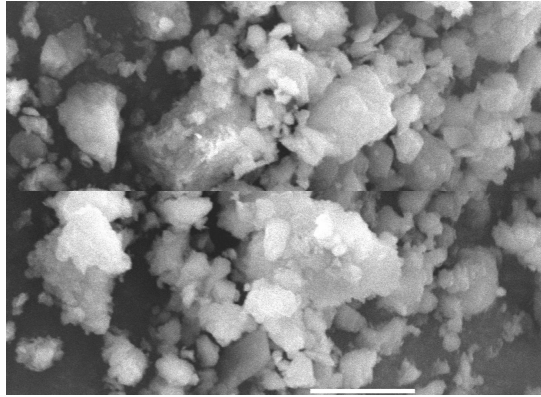
No.	Pos. [°2Th.]	d-spacing [Å]	Rel. Int. [%]	Height [cts]
1	14.97	5.92	14.42	71.52
2	23.24	3.83	100	496.14
3	24.11	3.69	47.47	235.5
4	24.54	3.63	32.44	160.93
5	27.05	3.30	12.98	64.38
6	30.11	2.97	16.86	83.64

4.4 Hasil Analisa Dengan Menggunakan SEM

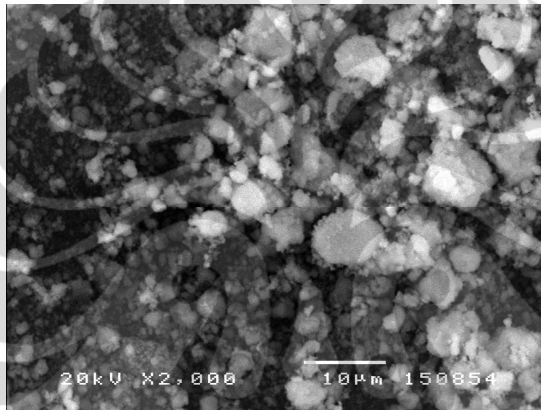
Untuk material katalis yang digunakan pada proses konversi etanol menjadi biogasolin ini selain dianalisa dengan menggunakan XRD juga di analisa dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy untuk mengetahui perbedaan ukuran partikel pada Bentonit, Bentonit yang sudah dipilarisasi dengan logam Cr dan juga partikel pada zeolit HZSM-5 seperti yang bisa dilihat pada gambar – gambar dibawah ini.



Gambar 4.8. Morfologi Bentonit dengan SEM



Gambar 4.9. Morfologi Bentonit-Cr dengan SEM

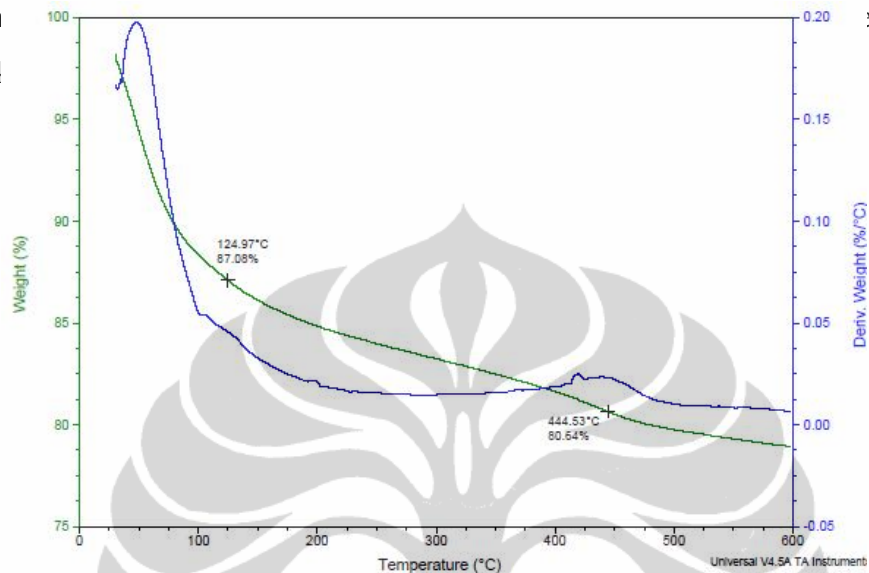


Gambar 4.10. Morfologi HZSM-5 dengan SEM

Dari hasil analisa dengan menggunakan SEM didapatkan morfologi bentonit, bentonit-Cr, dan HZSM-5. Ketiga gambar tersebut jika diamati akan menunjukkan perbedaan yaitu bentonit mempunyai morfologi yang rapat dan ukuran partikel yang lebih kecil dibandingkan dengan bentonit-Cr. Pada bentonit-Cr mempunyai ukuran partikel yang besar dan rongganya juga terlihat lebih lebar, hal tersebut menandakan bahwa telah homogen dan telah terjadi pilarisasi dari logam Cr, sehingga luas permukaan spesifiknya lebih besar, sehingga volume *micro* porinya juga lebih besar, hal tersebut memperkuat pernyataan hasil analisa dari BET diatas. Sedangkan jika kita bandingkan dengan morfologi pada HZSM-5 ukuran partikelnya lebih kecil dan rongganya cukup banyak, hal tersebut HZSM-5 mempunyai luas permukaan spesifik yang lebih besar dan volume *micro* porinya juga lebih besar.

4.5 Hasil Analisa Thermogravimetry Analysis (TGA)

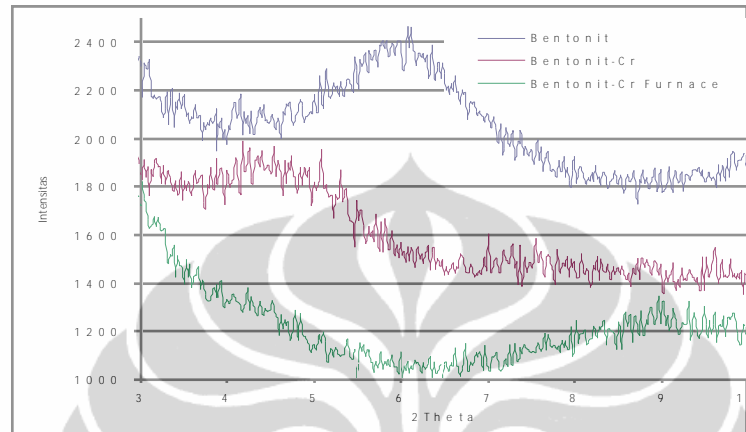
Pengujian dengan TGA dilakukan pada bentonit untuk mengetahui kerusakan struktur pada material tersebut pada saat dilakukan pemanasan pada suhu tinggi (lebih dari 400°C), karena dapat memberikan gambaran terjadinya proses perubahan berat, dan dari grafik tersebut, didapatkan



Gambar 4.11. Grafik Hasil Analisa Thermogravimetry Analysis (TGA) untuk Material Bentonit-Cr

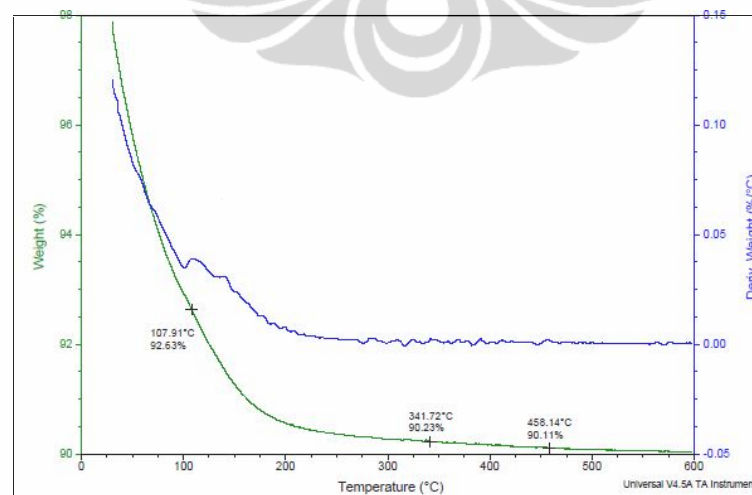
Dari hasil pengujian TGA pada bentonit-Cr seperti pada Gambar diatas, didapat bahwa penurunan persentase berat dari bentonit-Cr terjadi pada temperatur $\pm 124,97$ °C, hal tersebut mengindikasikan molekul air terlepas dari struktur kristal pada bentonit. Kemudian terjadi penurunan lagi yang merupakan perubahan fasa sempurna terjadi pada temperatur sekitar 444,53°C. Perubahan berat pertama merupakan hilangnya molekul air yang terkandung dalam struktur kristal. Sedangkan perubahan berat kedua yang signifikan diindikasikan adalah perubahan struktur pada material bentonit-Cr dan hilangnya molekul air secara kimiawi. Ketika dilakukan kalsinasi pada temperatur 550°C, maka banyak terjadi molekul-molekul yang ada didalam bentonit terlepas, sehingga ada bagian dari pilar yang terlepas juga, hal tersebut dapat dilihat seperti gambar 4.12 hasil XRD dibawah ini. Berdasarkan data temperatur dari alat uji TGA tersebut, dapat diketahui bahwa kemampuan tahan pemanasan pada suhu tinggi yang dimiliki oleh bentonit-Cr ini kurang dari 450 °C, karena jika dikalsinasi pada temperatur diatas 500 °C yang kemudian hasil kalsinasi bentonit-Cr tersebut diuji dengan XRD, maka puncak-

puncak yang sebelumnya telah terbentuk menjadi hilang yang menandakan material tersebut telah mengalami kerusakan struktur dan tidak bisa digunakan sebagai material katalis untuk membantu proses konversi ethanol menjadi biogasolin. Secara fisik dapat juga dilihat bahwa material yang telah dikalsinasi pada temperatur 550 °C warnanya menjadi kehitaman.



Gambar 4.12. Grafik Perbandingan Hasil Analisa XRD antara Bentonit, Bentonit-Cr, dan Bentonit-Cr *Furnace*

Pada gambar hasil XRD diatas dapat dilihat untuk bentonit-Cr *furnace* mengalami pergeseran puncak ke arah 2theta yang lebih besar, sehingga hal tersebut dapat diindikasikan bahwa ukuran pori semakin kecil, hal tersebut merupakan salah satu indikator pilar yang ada diantara lapisan-lapisan pada bentonit-Cr terlepas, akibat dari pemanasan yang terlalu tinggi.

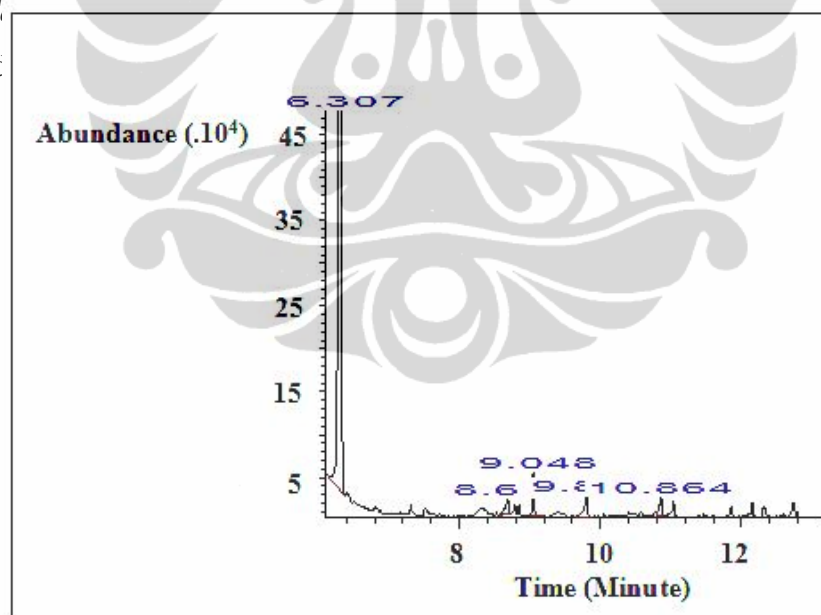


Gambar 4.13. Grafik Hasil Analisa Thermogravimetry Analysis (TGA) untuk Material HZSM-5

Dari hasil pengujian TGA pada HZSM-5 seperti pada Gambar diatas, didapat bahwa perubahan fasa sempurna terjadi pada temperatur sekitar 458,14°C, Jadi sedikit lebih tinggi dibandingkan dengan perubahan fasa sempurna pada bentonit-Cr. Sama seperti pada bentonit-Cr, yaitu perubahan berat pertama pada temperatur sekitar 107,91 °C merupakan hilangnya molekul air yang terkandung dalam struktur kristal. Sedangkan perubahan berat kedua yang signifikan diindikasikan adalah perubahan struktur pada material HZSM-5 dan hilangnya molekul air secara kimiawi. Ketika dilakukan kalsinasi pada temperatur 550 °C, maka banyak terjadi molekul-molekul yang ada didalam HZSM-5 terlepas, sehingga akan berpengaruh pada perubahan ukuran pori. Jadi untuk proses uji katalis pada reaktor dengan pemanas listrik dan sekaligus proses konversi ethanol menjadi gasolin dilakukan pada temperatur 400 °C.

4.6 Hasil Analisa GC-MS dari Pengujian Aktivitas Katalis Pada Reaksi ETG

Setelah dilakukan uji coba katalis dengan menggunakan bahan baku ethanol pada alat uji C... cairan sebagai berikut :



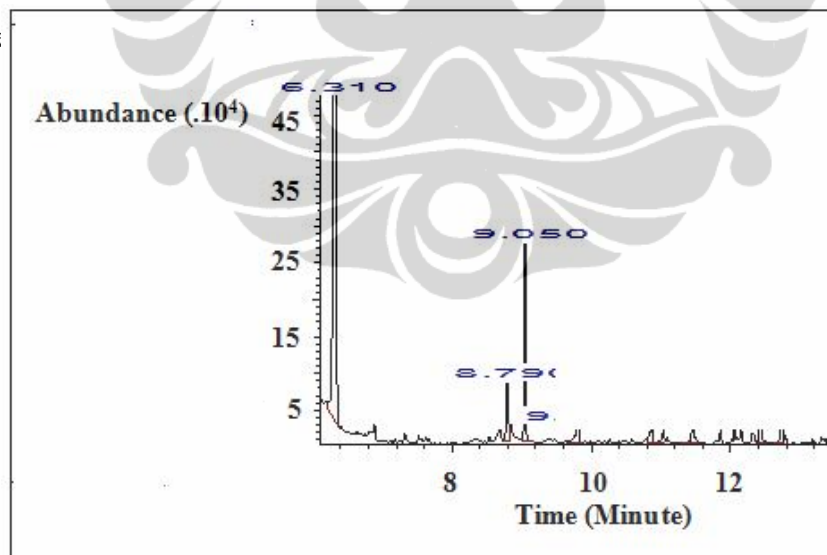
Gambar 4.14. Grafik Hasil Analisa GC-MS Katalis Bentonit-Cr

Dari grafik diatas dapat diketahui kandungan dari setiap puncaknya (Data lengkap dilampiran), yaitu :

Tabel 4.9. Data Puncak Dari Hasil Analisa GC-MS Untuk Bentonit-Cr

No.	Retention Time	Area (%)	Library/ID	Referensi	CAS
1	6,31	13,49	1-Butanol, 3-methyl (impure)	4900	000123-51-383
2	8,70	0,32	Decane, n-Decane, n-C ₁₀ H ₂₂	54605	000124-18-560
3	9,05	0,43	1-Hexanol, 2-Ethylhexanol	26907	000104-76-790
4	9,80	0,45	Undecane, n-Undecane, n-C ₁₁ H ₂₄	56237	001120-21-489
5	10,86	0,29	Dodecane, n-Dodecane, n-C ₁₂ H ₂₆	74403	000112-40-393

Ethanol mempunyai rumus kimia C₂H₅OH, sedangkan gasolin dalam range C₄ sampai dengan C₁₂, jadi dari hasil analisa dengan GC-MS, ethanol telah mengalami proses *cracking* dengan bantuan material katalis berupa bentonit-Cr, sehingga ethanol menjadi ikatan Butanol (C₄H₁₀OH), atau kemungkinan juga dapat terbentuk senyawa - senyawa antara lain Decane (C₁₀H₂₂), Hexanol (C₆H₁₃OH), Undecane (C₁₁H₂₄), Dodecane (C₁₂H₂₆). Senyawa-senyawa tersebut merupakan golongan dari gasolin, sehingga dapat dikatakan ethanol telah terkonversi menjadi senyawa-senyawa tersebut.



Gambar 4.15. Grafik Hasil Analisa GC-MS Katalis HZSM-5

Dari grafik diatas dapat diketahui kandungan dari setiap puncaknya (Data lengkap dilampiran), yaitu :

Tabel 4.10. Data Puncak Dari Hasil Analisa GC-MS Untuk HZSM-5

No.	Retention Time	Area (%)	Library/ID	Referensi	CAS
1	6,31	6,13	1-Butanol, 3-methyl (impure)	4900	000123-51-383
2	8,79	0,37	1-Hexanol, 2-Ethyl-1-hexanol	26925	000104-76-780
3	9,05	0,84	1-Hexanol, 2-Ethyl, 2-Ethyl-1-hexanol	26918	000104-76-790
4	9,81	0,21	Undecane, n-Undecane, n-C ₁₁ H ₂₄ , Hendecane	80498	001120-21-476
5	10,87	0,14	Dodecane, n-Dodecane, n-C ₁₂ H ₂₆	74403	000112-40-393

Dari data diatas dapat diketahui bahwa telah terjadi reaksi konversi dari ethanol dengan material katalis HZSM-5, sehingga ethanol menjadi ikatan Butanol (C₄H₁₀OH), atau kemungkinan juga dapat terbentuk senyawa - senyawa antara lain Hexanol (C₆H₁₃OH), Undecane (C₁₁H₂₄), Dodecane (C₁₂H₂₆). Senyawa-senyawa tersebut diatas merupakan golongan gasolin.

Dari grafik diatas dapat diketahui diambil pada retention time dibawah 11 menit, karena gasolin mempunyai titik didih rendah, sedangkan untuk retention time diatas 11 menit merupakan senyawa yang mempunyai titik didih tinggi dan bukan termasuk golongan gasolin, karena mempunyai kandungan C yang lebih besar dari C₁₂. Reaksi kimia yang terjadi pada saat pengujian aktivitas katalis didalam reaktor yang ada pada unit *catalytic muffler* dapat dituliskan sebagai berikut :

Bentonit-Cr atau HZSM-5

(Katalis)



Kandungan Cr pada bentonit berfungsi sebagai katalis untuk membantu mempercepat reaksi, tetapi tidak mengganggu reaksi tersebut dan juga meningkatkan keasaman pada bentonit tersebut, begitu juga dengan Al dan Si yang ada dalam bentonit. Keasaman atau kation H⁺ yang terkandung dalam bentonit-Cr berfungsi sebagai pemutus ikatan -OH pada ethanol, ketika ikatan -OH menggantung, C dari ethanol akan terikat dengan C yang lain. Kemudian -

OH yang menggantung atau terlepas akan berikatan dengan H dari bentonit, sehingga terbentuk H_2O . Untuk bentonit yang tanpa pilarisasi tidak terjadi reaksi, karena tingkat keasamannya sangat rendah, sehingga tidak mempunyai kandungan kation H^+ yang cukup, dan bentonit tanpa pilarisasi tidak tahan pada temperatur tinggi, sehingga ketika dilakukan pemanasan $400^\circ C$, bentonit tersebut akan rusak.

Reaksi terjadi didalam pori dan juga pada permukaan material katalis, bila kita amati tujuan dari pilarisasi yaitu untuk meningkatkan luas permukaan spesifik dan jumlah pori yang semakin banyak dan bertujuan untuk mempermudah ethanol masuk kedalam katalis untuk bereaksi, serta dipermukaan terjadi reaksi juga, sehingga luas permukaan spesifik pada bentonit yang telah dipilarisasi akan semakin besar yang berarti kontak antara ethanol dengan katalis semakin banyak, maka reaksi yang terjadi akan semakin cepat dan banyak juga.

Bila kita membandingkan dengan katalis antara yang dicoating pada permukaan saja dengan yang dipilarisasi, perbedaannya yaitu untuk material yang dipilarisasi kandungan logam Cr -nya masuk kedalam struktur dari bentonit, sehingga dapat terikat lebih kuat dan tahan terhadap pemanasan pada temperatur tinggi, sedangkan untuk material katalis yang hanya dicoating tidak tahan ketika dipanaskan pada temperatur tinggi, karena ikatannya tidak sekuat katalis yang melalui proses pilarisasi.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

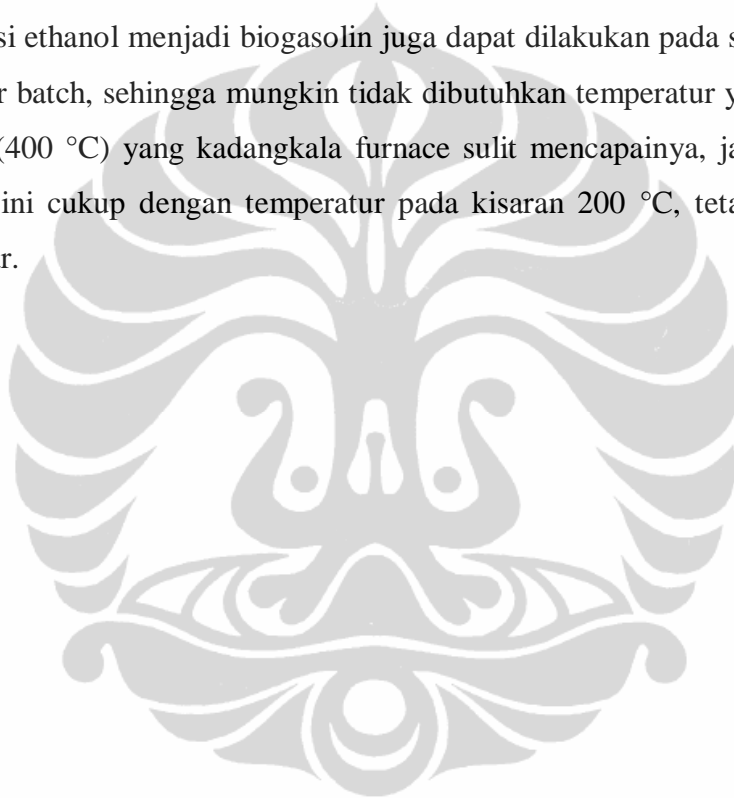
Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Proses konversi ethanol menjadi biogasolin memerlukan katalis dengan tingkat keasaman yang cukup tinggi dan berkisar antar 2 mmol/gram sampai 5 mmol/gram.
2. Bentonit yang dipilarisasi dengan Cr memiliki tingkat keasaman yang relatif tinggi yaitu 4,09 mmol/gram, sedangkan HZSM-5 yang merupakan zeolit komersial memiliki nilai keasaman sebesar 2,62 mmol/gram.
3. Dari pengujian dengan BET didapatkan hasil bahwa HZSM-5 mempunyai luas permukaan spesifik dan volume mikro pori yang lebih besar dibandingkan dengan bentonit-Cr, sehingga mampu untuk menyerap air dan mereaksikan ethanol menjadi biogasolin.
4. Dari hasil pengujian XRD dapat diketahui adanya pergeseran sudut 2theta antara bentonit dengan bentonit-Cr yang menandakan proses pilarisasi Cr diantara lembaran alumina-silika telah berhasil, karena adanya interaksi antara bentonit dan logam Cr.
5. Hasil analisa TGA menunjukkan bahwa bentonit-Cr mengalami kerusakan, jika dilakukan pemanasan dengan temperatur diatas 450°C, karena pada temperatur 124,09°C terjadi pelepasan molekul air dan ketika pemanasan mencapai 444,53°C terjadi pelepasan logam Cr dari ikatan lambaran alumina-silika pada bentonit.
6. Dengan foto SEM terlihat perbedaan partikel pada Bentonit-Cr lebih besar dibandingkan dengan bentonit, karena adanya interaksi logam Cr yang berinteraksi dengan lembaran alumina-silika, sehingga partikelnya lebih besar.
7. Katalis Bentonit-Cr dan Zeolit HZSM-5 mampu mengkonversi ethanol menjadi biogasolin yang dibuktikan dari hasil analisa produk cair dengan GC-MS, yaitu didapatkan butanol dan kemungkinan juga terbentuk

hexanol, decane, dodecane, undecane, yang mana senyawa-senyawa tersebut termasuk dalam range gasolin ($C_4 - C_{12}$).

5.2 Saran

Pada proses konversi ethanol menjadi biogasolin ini bisa memakai katalis – katalis selain bentonit yang dipilarisasi Cr dan zeolit HZSM-5, yang mungkin bisa dicobakan antara lain dengan menggunakan bentonit yang dipilarisasi dengan Fe, Zr, Al karena dengan pilarisasi tersebut tingkat keasamannya akan meningkat. Proses konversi ethanol menjadi biogasolin juga dapat dilakukan pada skala batch dengan reaktor batch, sehingga mungkin tidak dibutuhkan temperatur yang relatif sangat tinggi ($400\text{ }^{\circ}\text{C}$) yang kadangkala furnace sulit mencapainya, jadi dengan reaktor batch ini cukup dengan temperatur pada kisaran $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, tetapi dengan tekanan ± 3 bar.



DAFTAR REFERENSI

- Bartley,G.J.J. (1988). Zirconium Pillared Clays. *Catalysis Journal*, Elsevier, 2, 233-241.
- Costa, E., Uguina, A., Aguado, J., Hernandez, J. (1983, September 30). Ethanol to gasoline Process : Effect of Variabels Mechanism and Kinetics. American Chemical Society, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. (24)239. February 21, 1984.
- Farfan-Torres,E.M., Sham,E., Grange,P. (1992). Pillaared Clays: Preparation and Characterization of Zirconium Pillared Montmorillonite. *Catalysis Journal*, Elsevier, 15, 515-526.
- Indartono, Y. S., (2006). Mengenal Biodisel: Karakteristik, Produksi Hingga Performasi Mesin. Artikel IPTEK- Bidang Energi dan Sumber Daya Alam.
- Johansson, R. Hruby, S.L., Rass-Hansen, J., Christensen, C.H. (2008, September 26). The Hydrocarbon Pool in Ethanol-to-Gasoline over HZSM-5 Catalysts. Springer Science, (127), 1-6. November 11, 2008.
- Kasmui, Nanik, S., Subiyanto, H.S., Perubahan Ukuran Rongga Pada Modifikasi Molekul Zeolit ZSM-5 Dengan Variasi Rasio Si/Al dan Variasi Kation Menggunakan Metode Mekanika Molekuler. Artikel, dalam (<http://www.kimia.unnes.ac.id/kasmui/komputasi/artikel-nanik.pdf>) diakses Juli 2011.
- Letaief S., Casal B., Aranda P., Martin-Luengo A.M., Ruiz-Hitzky E. (2002, March 22). Fe-containing pillared clays as catalysts for phenol hydroxylation, *Aplied Clay Science Journal*, Elsevier, (22) 263-277. November 26, 2002.
- Molina,C.B., Casas,J.A., Zazo,J.A., Rodriguez,J.J.(2006, December 2). A comparison of Al-Fe and Zr-Fe pillared clays for catalytic wet peroxide oxidation. *Chemical Engineering journal*, Elsevier, (118) 29-35. January 20, 2006.
- Nguyen,D., Honnery,D. (2007). Combustion of Bio-Oil Ethanol Blends at Elevated Pressure. *Fuel Journal*, Elsevier, 87, 232-242.

Occelli, M. L., Rennard, R. J. (1988). Hydrotreating catalyst containing Pillare Clays. *Catalysis Today*, Elsevier Science, 309-319.

Program Studi Teknik Kimia, Universitas Indonesia. *Portfolio bahan bakar cair*. Jakarta: UI Press, 2001.
(<http://www.docstoc.com/docs/43846667/PROGRAM-STUDI-TEKNIK-KIMIA>) diakses September 2011.

Selli, E., Forni, L. (1999). Comparison between the surface acidity of solid catalysts determined by TPD and FTIR analysis of pre-adsorbed pyridine, *Micro & Meso Material* 31:129.

Supeno Minto. (2009). *Bentonit Terpillar dan Aplikasi*, Medan : USU Press.

Theo Kloprogge, J., Evans, R., Hickey, L., Frost, R. L., (2002). Characterisation and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia), *Journal of Applied Clay Science*, Elsevier Science, 157-163.

Trisnamurti, R.H., Rahayu, W.S., Haerudin, H., Rinaldi, N., (2003, Agustus). Peluang CPO Sebagai Bahan Baku Dalam Penyediaan Bahan Bakar Bensin, Prosiding Seminar Nasional Daur Bahan Bakar, Serpong, Indonesia.

Tsuchida, T., Yoshioka, T., Sakuma, S., Takeguchi, T., Ueda, W. (2007, November 20). Synthesis of Biogasoline from Ethanol over Hydroxyapatite Catalyst. *American Chemical Society*, (9), 1-10. January 17, 2008.

Vaughan, D.E.W., (1988). Pillared Clays – A Historical Perspective. *Catalysis Journal*, Elsevier, 2, 187-198.

LAMPIRAN

1. UJI KEASAMAN DENGAN METODE GRAVIMETRI

No.	Bahan	Berat W1(gr)	Berat W2(gr)	Berat W3(gr)	(W3-W2) (gr)	mol	mmol	(mmol/gr)
1	HZSM-5 (Kalsinasi 550 C, 5 Jam)	12.23	12.72	12.81	0.09	0.0012	1.18	2.36
2	HZSM-5 (Oven 120 C, 12 jam)	13.32	13.81	13.91	0.10	0.0013	1.31	2.62
3	Bentonit	13.11	13.61	13.73	0.12	0.0015	1.49	2.99
4	Bentonit-Cr	13.22	13.72	13.88	0.16	0.0020	2.05	4.09
5	Bentonit-SO4	13.18	13.68	13.82	0.14	0.0018	1.80	3.61

2. DATA PENGUJIAN GCMS UNTUK BENTONIT-Cr

Library Search Report

Data Path : D:\DATA GCMS\LIPI SERPONG\ADEP\
 Data File : Bentonit-Cr.D
 Acq On : 01 Feb 2012 13:31
 Operator : EVA
 Sample : Bentonit-Cr
 Misc : LIPI SERPONG
 ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.l Minimum Quality: 80
 C:\Database\Wiley8th.L Minimum Quality: 80
 C:\Database\WILLEY09TH.L

Unknown Spectrum: Apex
 Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	6.311	13.49	C:\Database\wiley7n.l 1-Butanol, 3-methyl- (impure) (CAS) \$\$ 3-Methyl-1-butanol \$\$ Isopentanol \$\$ 3-Methylbutanol \$\$ Fusel oil \$\$ Isoamylol \$\$ Isoamyl alcohol \$\$ Isobutyl carbinol \$\$ Isopentyl alcohol \$\$ 2-Methyl-4-butanol \$\$ Fermentation amyl alcohol \$\$ iso-Amyl alcohol	4900	000123-51-3	83
2	8.693	0.32	C:\Database\WILLEY09TH.L Decane \$\$ n-Decane \$\$ n-C10H22 Octane, 3,5-dimethyl- \$\$ 3,5-Dimethyl octane Decane (CAS) \$\$ n-Decane \$\$ Isodecane \$\$ n-C10H22 \$\$ DECAN \$\$ DECYL HYDRIDE	54605 54676 54613	000124-18-5	60 55 55
3	9.046	0.43	C:\Database\wiley7n.l 1-Hexanol, 2-ethyl- (CAS) \$\$ 2-Ethylhexanol \$\$ 2-Ethyl-1-hexanol \$\$ Ethylhexanol \$\$ 2-Ethylhexan-1-ol \$\$ 2-Ethylhexyl alcohol 2 ETHYL HEXANOL 1-Hexanol, 2-ethyl-	26907 27011 26914	000104-76-7	90 90 90
4	9.803	0.45	C:\Database\wiley7n.l Undecane (CAS) \$\$ n-Undecane \$\$ Heptadecane \$\$ n-C11H24 \$\$ UN 2330 Undecane (CAS) \$\$ n-Undecane \$\$ Heptadecane \$\$ n-C11H24 \$\$ UN 2330	56237 56224	001120-21-4	89 76

```

Undecane (CAS) $$ n-Undecane $$ He 5623-001120-2121-4 76
ndecane $$ n-C11H24 $$ UN 2330

5 10.861 0.29 C:\Database\wiley7n.1
Dodecane $$ n-Dodecane $$ Adakane 74403 000112-40-3 93
12 $$ Ba 51-090453 $$ CH3(CH2)10CH
3 $$ Bihexyl $$ Dihexyl $$ n-Dodec
ane min $$ Duodecane $$ Isododecan
Dodecane 74390 000112-40-3 93
Dodecane (CAS) $$ n-Dodecane $$ Ba 74397 000112-40-3 86
51-090453 $$ Adakane 12 $$ Isodod
ecane $$ CH3(CH2)10CH3 $$ Bihexyl
$$ Dihexyl $$ n-Dodecane min $$ N-
Dodecan $$ Duodecane $$ ACETIC ACI
D 3-HYDROXY-7-ISOPROPENYL-1,4A-DIM
ETHYL-2,3,4,4A,5,6,7,8-OCTAHYDRO-N
AP

```

3. DATA PENGUJIAN GCMS UNTUK HZSM-5

Library Search Report

```

Data Path : D:\DATA GCMS\LIPI SERPONG\ADEP\
Data File : HZSM-5.D
Acq On : 01 Feb 2012 14:08
Operator : EVA
Sample : HZSM-5
Misc : LIPI SERPONG
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

```

```

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum Quality: 80
C:\Database\Willey8th.L Minimum Quality: 80
C:\Database\WILLEY09TH.L

```

```

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: ChemStation Integrator - events.e

```

PK#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
1	6.311	6.13	C:\Database\wiley7n.1 1-Butanol, 3-methyl- (impure) (CAS) \$\$ 3-Methyl-1-butanol \$\$ Isopent anol \$\$ 3-Methylbutanol \$\$ Fusel o il \$\$ Isoamylol \$\$ Isoamyl alcohol \$\$ Isobutyl carbinol \$\$ Isopentyl alcohol \$\$ 2-Methyl-4-butanol \$\$ Fermentation amyl alcohol \$\$ iso-A myl alcohol \$\$ 1- 3-methyl butanol 1-Butanol, 3-methyl-, formate	4900 4955 16577	000123-51-3 000000-00-0 000110-45-2	90 78 78
2	8.788	0.37	C:\Database\wiley7n.1 1-Hexanol, 2-ethyl- (CAS) \$\$ 2-Eth ylhexanol \$\$ 2-Ethyl-1-hexanol \$\$ Ethylhexanol \$\$ 2-Ethylhexan-1-ol \$\$ 2-Ethylhexyl alcohol \$\$ 2-Ethyl -hexanol-1 \$\$ Ethylhexyl alcohol \$ \$ Octyl alcohol \$\$ 2-ETHYL-HEXAN-1 -OL \$\$ 2-Ethylhexanol-1 1-Hexanol, 2-ethyl- 1-Hexanol, 2-ethyl- (CAS) \$\$ 2-Eth ylhexanol \$\$ 2-Ethyl-1-hexanol \$\$ Ethylhexanol \$\$ 2-Ethylhexan-1-ol \$\$ 2-Ethylhexyl alcohol \$\$ 2-Ethyl -hexanol-1 \$\$ Ethylhexyl alcohol \$ \$ Octyl alcohol \$\$ 2-ETHYL-HEXAN-1 -OL \$\$ 2-Ethylhexanol-1	26925 26909 26921	000104-76-7 000104-76-7 000104-76-7	80 80 72

3 9.046 0.84 C:\Database\wiley7n.1
 1-Hexanol, 2-ethyl- (CAS) \$\$ 2-Eth 26918 000104-76-7 90
 ylhexanol \$\$ 2-Ethyl-1-hexanol \$\$
 Ethylhexanol \$\$ 2-Ethylhexan-1-ol
 \$\$ 2-Ethylhexyl alcohol \$\$ 2-Ethyl
 -hexanol-1 \$\$ Ethylhexyl alcohol \$
 \$ Octyl alcohol \$\$ 2-ETHYL-HEXAN-1
 -OL \$\$ 2-Ethylhexanol-1
 1-Hexanol, 2-ethyl- 26909 000104-76-7 90
 1-Hexanol, 2-ethyl- (CAS) \$\$ 2-Eth 26925 000104-76-7 90
 ylhexanol \$\$ 2-Ethyl-1-hexanol \$\$
 Ethylhexanol \$\$ 2-Ethylhexan-1-ol
 \$\$ 2-Ethylhexyl alcohol \$\$ 2-Ethyl
 -hexanol-1 \$\$ Ethylhexyl alcohol \$
 \$ Octyl alcohol \$\$ 2-ETHYL-HEXAN-1
 -OL \$\$ 2-Ethylhexanol-1

4 9.812 0.21 C:\Database\WILLEY09TH.L
 Undecane (CAS) \$\$ n-Undecane \$\$
 Hendecane \$\$n-C11H24 \$\$ UNDECAN
 80500001120-21-4 76
 Undecane \$\$ n-Undecane \$\$ Hendecane 80498 001120-21-4 76
 \$\$ n-C11H24
 Undecane (CAS) \$\$ n-Undecane \$\$ He 80502 001120-21-4 70
 ndecane \$\$ n-C11H24 \$\$ UNDECAN

5 10.870 0.14 C:\Database\wiley7n.1
 Dodecane \$\$ n-Dodecane \$\$ Adakane 74403 000112-40-3 92
 12 \$\$ Ba 51-090453 \$\$ CH3(CH2)10CH
 3 \$\$ Bihexyl \$\$ Dihexyl \$\$ n-Dodec
 ane min \$\$ Duodecane \$\$ Isododecan
 Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 74402 000112-40-3 91
 51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
 ecane \$\$ CH3(CH2)10CH3 \$\$ Bihexyl
 \$\$ Dihexyl \$\$ n-Dodecane min \$\$ N-
 Dodecan \$\$ Duodecane \$\$ ACETIC ACI
 D 3-HYDROXY-7-ISOPROPENYL-1,4A-DIM
 ETHYL-2,3,4,4A,5,6,7,8-OCTAHYDRO-N
 AP
 Dodecane (CAS) \$\$ n-Dodecane \$\$ Ba 74408 000112-40-3 90
 51-090453 \$\$ Adakane 12 \$\$ Isodod
 ecane \$\$ CH3(CH2)10CH3 \$\$ Bihexyl
 \$\$ Dihexyl \$\$ n-Dodecane min \$\$ N-
 Dodecan \$\$ Duodecane \$\$ ACETIC ACI
 D 3-HYDROXY-7-ISOPROPENYL-1,4A-DIM
 ETHYL-2,3,4,4A,5,6,7,8-OCTAHYDRO-N
 AP

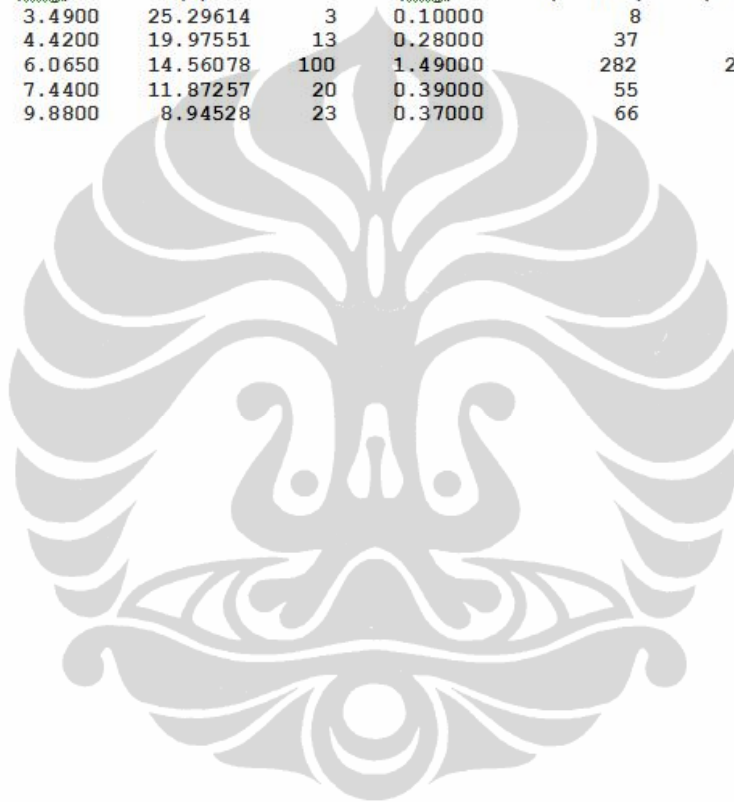
4. DATA XRD SUDUT 2THETA 3-10° UNTUK BENTONIT

*** Basic Data Process ***

Group : 01-12
 Data : Pb-Na

# Strongest 3 peaks								
no.	peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated (Counts)	Int
1	3	6.0650	14.56078	100	1.49000	282	21930	
2	5	9.8800	8.94528	23	0.37000	66	1360	
3	4	7.4400	11.87257	20	0.39000	55	1376	

# Peak Data List								
peak no.	2Theta (deg)	d (Å)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated (Counts)	Int	
1	3.4900	25.29614	3	0.10000	8	46		
2	4.4200	19.97551	13	0.28000	37	1030		
3	6.0650	14.56078	100	1.49000	282	21930		
4	7.4400	11.87257	20	0.39000	55	1376		
5	9.8800	8.94528	23	0.37000	66	1360		



```

Lanjutan
*** Basic Data Process ***
# Data Information
  Group           : 01-12
  Data            : Fb-Na
  Sample Nmae    : Fb-Na
  Comment        :
  Date & Time    : 01-02-12 13:20:02

# Measurement Condition
  X-ray tube
  target          : Cu
  voltage         : 40.0 (kV)
  current        : 30.0 (mA)

  Slits
  Auto Slit: not Used
  divergence slit :1.00000 (deg)
  scatter slit   :1.00000 (deg)
  receiving slit  :0.30000(mm)

  Scanning
  drive axis     : Theta-2Theta
  scan range     : 2.0000 - 10.0000 (deg)
  scan mode      : Continuous Scan
  scan speed     :0.5000(deg/min)
  sampling pitch :0.0200 (deg)
  preset time    : 2.40 (sec)

# Data Process Condition
  Smoothing      [ MANUAL ]
  smoothing points : 21
  B.G.Subtruction [ AUTO ]
  sampling points : 29
  repeat times    : 30
  Kal-a2 Separate [ MANUAL ]
  Kal a2 ratio    : 50 (%)
  Peak Search     [ AUTO ]
  differential points : 51
  FWHM threshold  : 0.050 (deg)
  intensity threshold : 30 (par mil)
  FWHM ratio      (n-1)/n : 2
  System error Correction [ NO ]
  Precise peak Correction [ NO ]

```

5. DATA XRD SUDUT 2THETA 3-10° UNTUK BENTONIT-Cr

*** Basic Data Process ***

Group : 01-12
Data : Cr-Oven

# Strongest 3 peaks		2Theta	d	I/I1	FWHM	Intensity	Integrated Int
no. peak	no.	(deg)	(Å)		(deg)	(Counts)	(Counts)
1	2	4.7560	18.56502	100	1.34210	120	8273
2	4	8.8114	10.02757	38	0.21280	46	775
3	3	7.5950	11.63062	33	0.23000	40	928

# Peak Data List		2Theta	d	I/I1	FWHM	Intensity	Integrated Int
peak no.		(deg)	(Å)		(deg)	(Counts)	(Counts)
1		2.5050	35.24028	3	0.07000	4	20
2		4.7560	18.56502	100	1.34210	120	8273
3		7.5950	11.63062	33	0.23000	40	928
4		8.8114	10.02757	38	0.21280	46	775
5		9.6387	9.16867	33	0.25750	39	706

(lanjutan)

```

*** Basic Data Process ***
# Data Information
  Group           : 01-12
  Data            : Cr-Oven
  Sample Nmae    : Cr-Oven
  Comment        :
  Date & Time    : 01-02-12 15:10:35
# Measurement Condition
  X-ray tube
  target         : Cu
  voltage        : 40.0 (kV)
  current        : 30.0 (mA)
  Slits
  Auto Slit      : not Used
  divergence slit : 1.00000 (deg)
  scatter slit   : 1.00000 (deg)
  receiving slit  : 0.30000(mm)
  Scanning
  drive axis     : Theta-2Theta
  scan range     : 2.0000 - 10.0000 (deg)
  scan mode      : Continuous Scan
  scan speed     : 0.5000 (deg/min) sampling
  pitch         : 0.0200 (deg) preset time
                : 2.40 (sec)
# Data Process Condition
  Smoothing      [ MANUAL ]
  smoothing points : 21
  B.G.Subtruction [ AUTO ]
  sampling points : 21
  repeat times   : 30
  Kal-a2 Separate [ MANUAL ]
  Kal a2 ratio   : 50 (%)
  Peak Search    [ AUTO ]
  differential points : 51
  FWHM threshold : 0.050 (deg)
  intensity threshold : 30 (par mil)
  FWHM ratio      (n-1)/n : 2
  System error Correction [ NO ]
  Precise peak Correction [ NO ]

```

6. DATA XRD SUDUT 2THETA 3-10° UNTUK BENTONIT-Cr Furnace

*** Basic Data Process ***

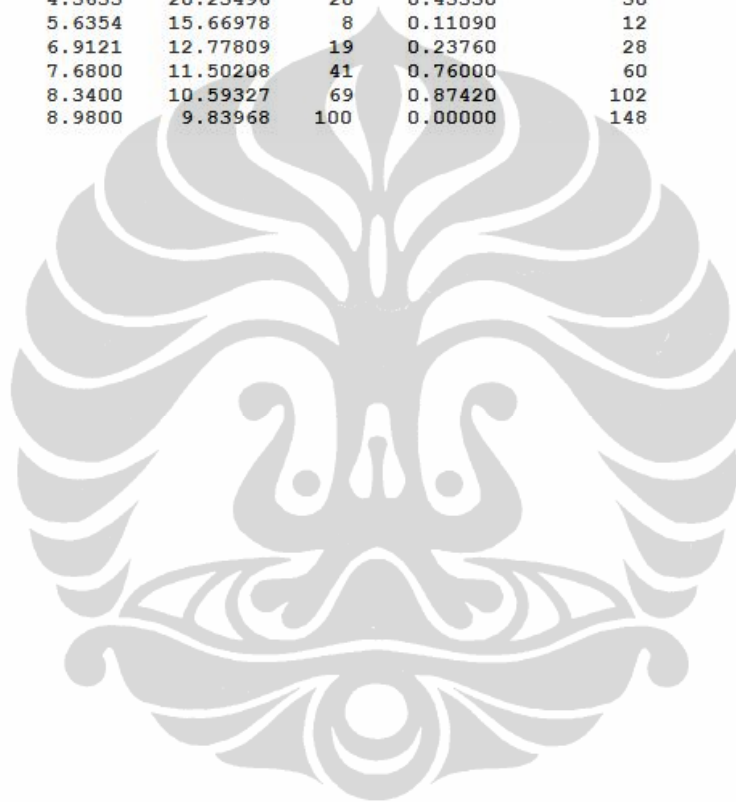
Group : 01-12
 Data : Cr-Furn

Strongest 3 peaks

no.	peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated (Counts)	Int
1	6	8.9800	9.83968	100	0.00000	148	0	
2	5	8.3400	10.59327	69	0.87420	102	5089	
3	4	7.6800	11.50208	41	0.76000	60	1932	

Peak Data List

peak no.	2Theta (deg)	d (A)	I/I1	FWHM (deg)	Intensity (Counts)	Integrated (Counts)	Int
1	4.3633	20.23496	20	0.43330	30	759	
2	5.6354	15.66978	8	0.11090	12	113	
3	6.9121	12.77809	19	0.23760	28	373	
4	7.6800	11.50208	41	0.76000	60	1932	
5	8.3400	10.59327	69	0.87420	102	5089	
6	8.9800	9.83968	100	0.00000	148	0	



(lanjutan)

```

*** Basic Data Process ***
# Data Information
      Group           : 01-12
      Data            : Cr-Furn
      Sample Nmae    : Cr-Furn
      Comment         :
      Date & Time    : 01-02-12 14:09:16
# Measurement Condition
  X-ray tube
    target           : Cu
    voltage          : 40.0 (kV)
    current          : 30.0 (mA)
  Slits
    Auto Slit       : not Used
    divergence slit : 1.00000 (deg)
    scatter slit    : 1.00000 (deg)
    receiving slit   : 0.30000(mm)
  Scanning
    drive axis      : Theta-2Theta
    scan range      : 2.0000 - 10.0000 (deg)
    scan mode       : Continuous Scan
    scan speed      : 0.5000 (deg/min)
    sampling pitch  : 0.0200 (deg)
    preset time     : 2.40 (sec)
# Data Process Condition
  Smoothing [ MANUAL ]
  smoothing points : 21
  B.G.Subtraction [ AUTO ]
  sampling points : 31
  repeat times    : 30
  Kal-a2 Separate [ MANUAL ]
  Kal a2 ratio    : 50 (%)
  Peak Search     [ AUTO ]
  differential points : 51
  FWHM threshold  : 0.050(deg)
  intensity threshold : 30 (par mil)
  FWHM ratio      (n-1)/n : 2
  System error Correction [ NO ]
  Precise peak Correction [ NO ]

```