



UNIVERSITAS INDONESIA

**REGENERASI KATALIS CAMPURAN Al_2O_3 DAN HZSM-5
MELALUI REAKSI OKSIDASI BERBASIS UDARA BEBAS
DARI REAKSI ETANOL MENJADI HIDROKARBON**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

**EKO PRASETYA
0806456493**


**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM SARJANA TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : EKO PRASETYA

NPM : 0806456493

Tanda Tangan : 

Tanggal : 25 JUNI 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Eko Prasetya
NPM : 0806456493
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Metode Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5
melalui Reaksi Oksidasi Berbasis Udara Bebas dari
Reaksi Etanol menjadi Hidrokarbon

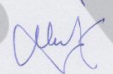
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

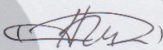
Pembimbing : Ir. Setiadi, M. Eng.

()

Penguji : Dr. Ir. Sukirno, M.Eng

()

Penguji : Bambang Heru S., ST. MT

()

Penguji : Ir. Rita Arbianti, Msi

()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 2 Juli 2012

KATA PENGANTAR

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

- (1) Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI;
- (2) Ir. Setiadi, M. Eng. selaku dosen pembimbing akademik yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
- (3) Para dosen Departemen Teknik Kimia FTUI yang telah memberikan ilmu dan membagi wawasannya;
- (4) Ayah, Ibu dan Kakak selalu memberi dukungan dan semangat;
- (5) Semua teman-teman yang tidak dapat disebutkan satu demi satu yang selalu memberikan informasi dan bantuan semangat dikala susah;
- (6) Semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan skripsi ini secara langsung maupun tidak langsung.

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

Depok, 2 Juli 2012

Eko Prasetya

Universitas Indonesia

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

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

Nama : Eko Prasetya
NPM : 0806456493
Program studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Fakultas Teknik
Jenis Karya : Skripsi

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

Metode Regenerasi Katalis Hybrid Al_2O_3 dan H ZSM-5 melalui Reaksi Oksidasi Berbasis Udara Bebas dari Reaksi Etanol menjadi Hidrokarbon

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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 2 Juli 2012

Yang menyatakan



(Eko Prasetya)

ABSTRAK

Nama : Eko Prasetya
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Metode Regenerasi Katalis Hybrid Al_2O_3 dan H ZSM-5 Melalui Reaksi Oksidasi Berbasis Udara Bebas dari Reaksi Etanol menjadi Hidrokarbon

Katalis merupakan doping suatu reaksi dengan maksud memperbesar kecepatan reaksi. Katalis terlibat dalam reaksi tetapi tidak mengalami perubahan kimiawi yang permanen sehingga pada akhir reaksi katalis akan dijumpai kembali dalam bentuk dan jumlah yang sama seperti sebelum reaksi. Namun katalis tidak dapat digunakan selamanya. Deaktivasinya aktivitas katalis diduga disebabkan karena terjadi penutupan pori oleh kokas (coke). Regenerasi merupakan proses yang dilakukan untuk menghilangkan kandungan kokas di dalam katalis. Regenerasi ini dilakukan dengan menggunakan udara sehingga terjadi reaksi oksidasi. Kondisi optimum dalam regenerasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 yaitu suhu 450°C dan laju alir udara 150 mL/menit. Selain itu, telah dilakukan pula uji reaksi kembali untuk katalis teregenerasi agar dapat diketahui tingkat regenerasi katalis.

Kata Kunci : Kokas, Deaktivasi, Regenerasi, H ZSM-5, Al_2O_3

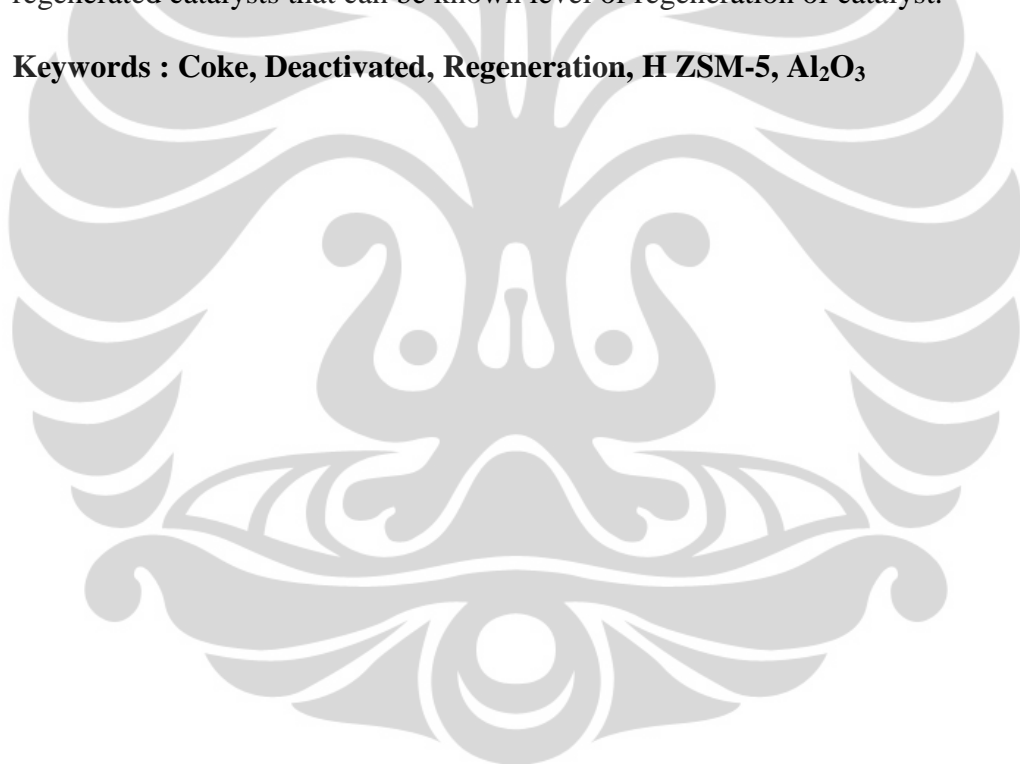


ABSTRACT

Nama : Eko Prasetya
Program Studi : Chemical Engineering
Judul : Regeneration Methods Al_2O_3 / H ZSM-5 Hybrid Catalyst over Oxidation Based on Free Air from Ethanol to Hydrocarbon

The catalyst is a reaction with the intention of doping increase the reaction rate. Catalyst in the reaction but not a permanent chemical change so that at the end of the catalytic reaction will be found back in shape and the same number as before the reaction. However, the catalyst can not be used forever. Deactivated catalyst activity alleged to be caused due to the closure of pores by coke. Regeneration is a process to eliminate the content of coke in the catalyst. In this case regeneration is using air resulting in oxidation reactions. Optimum conditions in the regeneration of the catalyst Al_2O_3 and H ZSM-5 is 450°C temperature and air flow rate 150 mL/minute. Additionally, rereaction have been done also for regenerated catalysts that can be known level of regeneration of catalyst.

Keywords : Coke, Deactivated, Regeneration, H ZSM-5, Al_2O_3

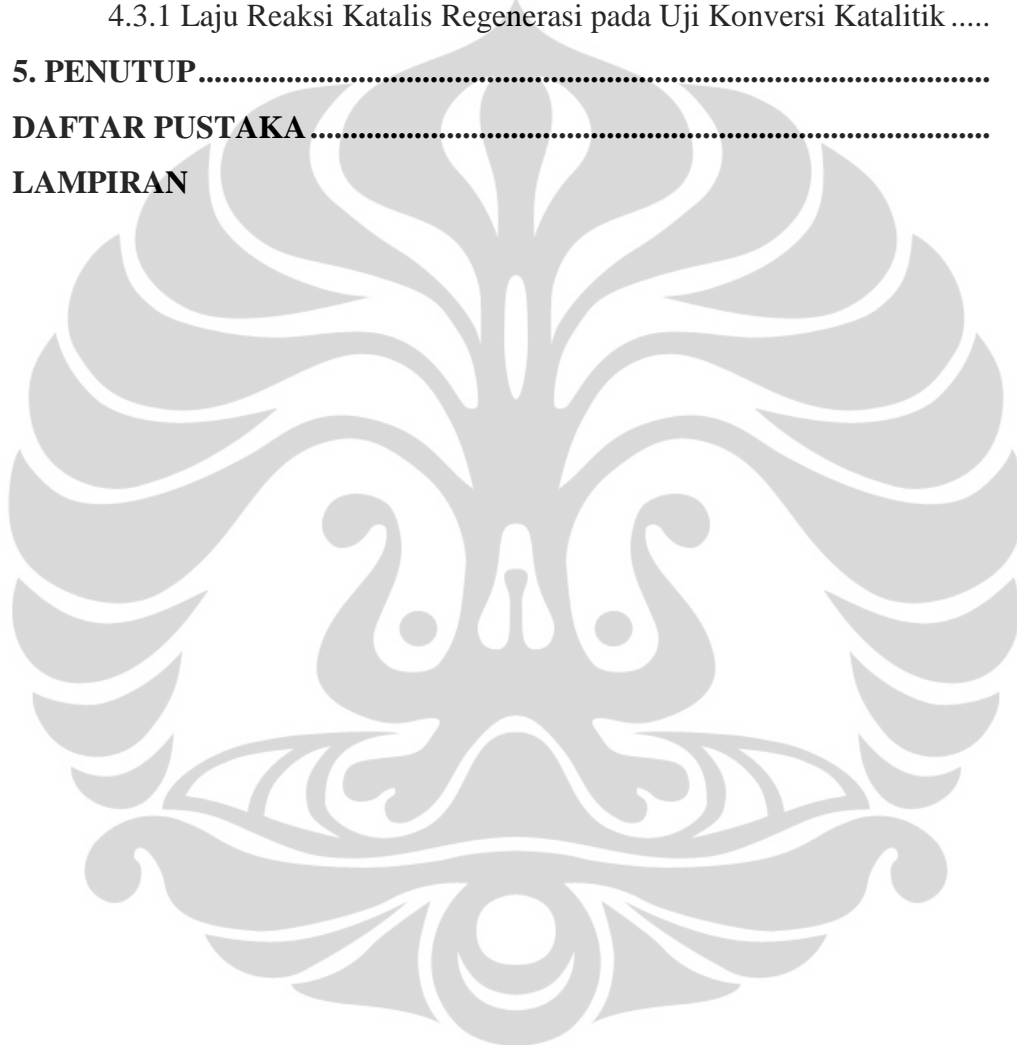


DAFTAR ISI

JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT	vii
DAFTAR ISI	viii
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xiii
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Sistematika Penulisan	5
2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Katalis	6
2.2 Zeolit	7
2.2.1 Jenis-jenis Zeolit	7
2.2.2 Struktur Zeolit	8
2.2.3 Penggunaan Zeolit	12
2.2.3.1 Zeolit Sebagai Penukar Ion	12
2.2.3.2 Zeolit Sebagai Katalisator	13
2.2.3.3 Zeolit sebagai katalis selektif bentuk	16
2.2.3.4 ZSM 5	17
2.2.3.4.1 Struktur ZSM 5	17
2.3 Al ₂ O ₃	19
2.4 Deaktivasi	21

2.4.1 Deaktivasi Katalis Zeolit.....	22
2.4.1.1 Coking	24
2.4.1.1.1 Acid Coking.....	24
2.4.1.1.2 Pembentukan Coke	26
2.4.1.1.2.1 Sifat Reaktan dan Laju Coking.....	27
2.4.1.1.2.2 Struktur Pori dan Laju Coking.....	27
2.4.1.1.2.3 Keasaman dan Laju Coking.....	27
2.4.1.1.2.4 Kondisi Operasi dan Laju Coking	28
2.5 Mekanisme Reaksi	29
2.6 Regenerasi.....	30
2.7 Meminimalisir Efek Deaktivasi Coke.....	32
3. METODOLOGI PENELITIAN	34
3.1 Tahap Penelitian.....	34
3.1.1 Rancangan Penelitian	34
3.2 Uraian Terperinci Penelitian	35
3.2.1 Alat dan Bahan.....	35
3.2.1.1 Alat.....	35
3.2.1.2 Bahan	35
3.2.2 Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5	35
3.2.2.1 Regenerasi Dengan Dua Suhu Berbeda	36
3.2.2.1.1 Pengaruh Temperatur	37
3.2.2.1.2 Pengaruh Laju Alir.....	37
3.2.3 Analisa GC-MS untuk Identifikasi Produk Cair	38
3.2.4 Analisa GC-FID untuk Identifikasi Konversi Etanol.....	38
3.2.5 Analisa FT-IR untuk Identifikasi Ikatan Kokas dalam Katalis ...	39
3.3 Data-Data Hasil Regenerasi	39
4. HASIL DAN PEMBAHASAN	40
4.1 Karakteristik Katalis.....	40
4.1.1 Karakterisasi dengan FT-IR	41
4.2 Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5	45
4.2.1 Hasil Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5	45
4.2.2 Kinetika Laju Reaksi Oksidasi dalam Regenerasi Katalis	

Al ₂ O ₃ / H ZSM-5	48
4.2.3 Pengaruh Suhu Reaksi dalam Regenerasi Katalis Al ₂ O ₃ / H ZSM-5	50
4.2.4 Pengaruh Laju Alir Udara dalam Regenerasi Katalis Al ₂ O ₃ / H ZSM-5	52
4.3 Uji Reaksi Konversi Katalitik Katalis Regenerasi	53
4.3.1 Laju Reaksi Katalis Regenerasi pada Uji Konversi Katalitik	54
5. PENUTUP	56
DAFTAR PUSTAKA	57
LAMPIRAN	



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Unit pembentukan primer.....	9
Gambar 2.2 Unit pembentukan sekunder.....	10
Gambar 2.3 Polyhedron simetris.....	11
Gambar 2.4 Reaksi pembentukan NH_4 - Zeolit	13
Gambar 2.5 Perubahan keasaman zeolit	15
Gambar 2.6 Rongga selektif reaktan zeolit.....	16
Gambar 2.7 Rongga selektif produk	17
Gambar 2.8 Perbandingan Antara Zeolit Type Faujasite dengan ZSM-5.....	18
Gambar 2.9 Struktur ZSM-5	18
Gambar 2.10 Grafik Konversi Menunjukkan Penurunan Aktivitas Katalis	21
Gambar 2.11 Formasi Coke	25
Gambar 2.12 Hubungan karbon dengan tingkat konversi.....	25
Gambar 2.13 Laju coking dan rasio C/P selama cracking n-heptan sebagai fungsi % exchange dari kation Na^+	28
Gambar 2.14 Diagram Alir Konversi Alkohol.....	30
Gambar 2.15 Hubungan antara teknologi reaktor dan kecepatan deaktivasi katalis dalam berbagai variasi.....	31
Gambar 2.16 Model deaktivasi zeolit dengan saluran saling berhubungan dan tanpa rongga (co HZSM-5)	32
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	34
Gambar 3.2 Reaktor Uji	36
Gambar 4.1 Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 Terdeaktivasi dan Regenerasi	40
Gambar 4.2 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 10%, 400°C	41
Gambar 4.3 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 15%, 400°C	42
Gambar 4.4 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 15%, 450°C	42
Gambar 4.5 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 5%, 350°C	43
Gambar 4.6 Spektrum FT-IR pada Kokas 0,4/La-X.....	44
Gambar 4.7 Penurunan Kokas dan Regenerasi Katalis (20% H ZSM-5) dengan Laju Udara 150 ml/menit	45

Gambar 4.8 Penurunan Kokas dan Regenerasi Katalis (5% H ZSM-5) dengan Laju Udara 150 ml/menit	46
Gambar 4.9 Kinetika Laju Reaksi dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 20%	49
Gambar 4.10 Kinetika Laju Reaksi dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 5%	49
Gambar 4.11 Pengaruh Suhu Operasi pada Proses Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 20% dengan Laju Udara 150 ml/menit	51
Gambar 4.12 Pengaruh Suhu Operasi pada Proses Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 5% dengan Laju Udara 150 ml/menit	51
Gambar 4.13 Pengaruh Laju Alir Udara pada Proses Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5 dengan Suhu Operasi 450°C	52
Gambar 4.14 Perbandingan Distribusi Produk pada Komposisi H ZSM-5 15%, 450°C	53
Gambar 4.15 Perbandingan Nilai k pada Uji Reaksi Konversi Etanol di Katalis Fresh dan Regenerasi	55

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Alumina	19
Tabel 2.2 Ketentuan Umum untuk Meminimalisir Efek Deaktivasi Coke	28
Tabel 3.1 Data Kondisi Operasi GC-FID.....	39
Tabel 4.1 Kondisi Katalis Al ₂ O ₃ / H ZSM-5	47



BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Katalis sebagai bahan percepat reaksi terkadang ikut terlibat dalam reaksi tetapi tidak mengalami perubahan kimiawi yang permanen, dengan kata lain pada akhir reaksi katalis akan dijumpai kembali dalam bentuk dan jumlah yang sama seperti sebelum reaksi. Dengan menurunnya energi pengaktifan maka pada suhu yang sama reaksi dapat berlangsung lebih cepat.

Seharusnya katalis dapat berfungsi selamanya. Namun yang terjadi kenyataannya katalis menjadi tidak aktif setelah digunakan dalam beberapa reaksi, itu diakibatkan oleh berbagai macam hal yang dapat menghilangkan kemampuan mereka. Kemampuan bertahan katalis berbeda-beda, beberapa katalis hanya dapat bertahan beberapa menit saja, sedangkan ada juga yang dapat bertahan selama 10 tahun (Richardson 1982). Hampir seluruh kebutuhan katalis diimpor dan sebagian kecil diproduksi di Indonesia dengan lisensi dari luar negeri. Hal ini membuat harga katalis menjadi sangat mahal dan merupakan objek perhatian dalam melakukan reaksi (Hidayat 2007).

Di dalam penelitian ini katalis yang digunakan yaitu Al_2O_3 dan H ZSM-5. Al_2O_3 dan H ZSM-5 merupakan salah satu jenis katalis heterogen karena fasanya padat berbeda dengan zat yang bereaksi maupun zat hasil reaksi yang berfase cair.

Zeolit H ZSM-5 dikenal sebagai zeolit sintetik yang mempunyai permukaan inti asam dan stuktur jaringan pori yang luas serta homogen. Stuktur kerangka jenis bahan alumina silika tersebut terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium.

Penelitian-penelitian sintesis hidrokarbon seperti golongan alkohol dan keton dapat diubah menjadi hidrokarbon telah banyak dilakukan. Konversi katalitik methanol dan ethanol menjadi hidrokarbon telah banyak dilakukan, misalnya yang dilakukan oleh Chang and Silvestri pada tahun 1977.

Terjadi penurunan aktivitas (deaktivasi) setelah 17 jam karena penutupan pori katalis oleh kokas yang pembentukannya berasal dari reaksi konversi aseton (Setiadi 2005).

Umumnya katalis mudah mengalami deaktivasi, tidak terkecuali untuk Al_2O_3 dan H ZSM-5. Tergantung jenis reaksi, jenis katalis dan kondisi reaksi yang digunakan maka kemampuan katalis dalam menahan aktivitas dan selektivitas dalam rentang waktu tertentu sangat dipengaruhi oleh faktor-faktor tersebut (Richardson 1982).

Penelitian yang dilakukan banyak orang menunjukkan bahwa deaktivasi katalis zeolit berasal dari pembentukan residu karbon, dikenal sebagai *coke*. Pembentukan deposito karbon dan tindakan deaktivasi atas zeolit tergantung tidak hanya pada karakteristik katalis zeolit tapi juga pada sifat reaktan yang terlibat dan kondisi operasi terkait. Aktivitas katalis zeolit dapat dikontrol dengan regenerasi oleh pembakaran kokas pada suhu tinggi. Oksidatif tersebut merupakan proses yang biasanya dilakukan dibawah aliran udara atau diencerkan tergantung pada karakteristik kokas dan stabilitas termal katalis zeolit (Guisnet 1997).

Begitu juga pada reaksi etanol menggunakan katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 akan mengalami deaktivasi walaupun konversi etanol menjadi hidrokarbon sudah dapat dilakukan dengan menggunakan katalis H ZSM-5. Selain struktur pori-pori, meskipun secara tidak langsung kondisi operasi juga dapat mempengaruhi efek deaktivasi molekul *coke*. Dengan kondisi yang mendukung pembentukan *coke* dengan cepat, molekul *coke* akan terbentuk dan disimpan dalam pori-pori bagian luar kristalit katalis jika katalis bukan monodimensional dan tidak memiliki rongga perangkap. Molekul-molekul *coke* ini memblokir proses difusi dari molekul reaktan ke inti situs asam dari kristalit, dengan efek deaktivasi yang besar dari molekul *coke*. Mulut pori (atau shell) mengalami penyumbatan (Guisnet 1997).

Untuk menghilangkan *coke* karena proses deaktivasi katalis, berbagai hasil penelitian (S.J. Jong 1997) telah dilakukan. Regenerasi zeolit H ZSM-5 yang diakibatkan oleh adanya *coke* (kokas), dalam regenerasi katalis dilakukan selektifitas penghapusan dan transformasi senyawa karbon selama pengaktifan kembali dengan menggunakan udara 0,5% O_2 dan N_2 pada suhu 500°C . Dalam penelitiannya ditemukan bahwa pengotor katalis yang diregenerasi dengan udara berada pada dua tempat, yang pertama berada didalam kristal kokas hadir didekat situs asam Bronsted sedangkan yang kedua berada diluar permukaan kristal.

Pada suhu yang lebih tinggi yaitu 375°C dihasilkan produk hidrokarbon menjadi 13%. Kemudian pada suhu 400°C hidrokarbon yang dihasilkan melonjak hingga 27%. Dan pada akhirnya hidrokarbon yang dihasilkan mendekati konversi 100% pada suhu 425°C tetapi penelitian ini tidak menguji keasaman selama proses berlangsungnya reaksi aseton menjadi hidrokarbon pada berbagai suhu tersebut. Padahal katalis H ZSM-5 yang digunakan sangat rentan terhadap terjadinya deaktivasi terutama disebabkan oleh terbentuknya coke pada permukaan katalis yang mengakibatkan tertutupnya inti aktif asam.

Berdasarkan uraian diatas maka penelitian ini dilakukan penelitian ini dilakukan agar dapat mengetahui dan mempelajari kondisi optimal selama proses berlangsungnya reaksi etanol menjadi hidrokarbon sebagai fokus utama. Mengkaji karakteristik Al₂O₃ dan H ZSM-5 pada keadaan awal (*fresh*) dan setelah diregenerasi dengan menggunakan FT-IR. Juga identifikasi GC-MS untuk mengetahui produk hasil reaksi dari katalis fresh maupun regenerasi yang ada dalam produk cair tersebut dan GC-FID mengetahui kadar etanol yang berada didalam produk gas.

1.2 Perumusan Masalah

Seharusnya katalis dapat berfungsi selamanya. Namun yang terjadi kenyataannya katalis menjadi tidak aktif setelah digunakan dalam beberapa reaksi, salah satunya diakibatkan oleh terbentuknya *coke* (kokas) di permukaan dan menutupi pori-pori katalis Al₂O₃ dan H ZSM-5. Untuk mengetahui karakteristik Al₂O₃ dan H ZSM-5 pada keadaan awal (*fresh*) dan setelah diregenerasi dalam reaksi etanol menjadi hidrokarbon maka berbagai hal yang harus diketahui dalam penelitian ini adalah:

1. Bagaimanakah karakterisasi FT-IR Al₂O₃ dan H ZSM-5 pada kondisi belum terdeaktivasi dan sesudah digunakan sebagai katalis dalam reaksi mengalami perubahan.
2. Bagaimana suhu reaksi dan laju alir udara mempengaruhi proses regenerasi katalis Al₂O₃ dan H ZSM-5 terdeaktivasi dalam reaksi etanol.
3. Bagaimanakah regenerasi katalis Al₂O₃ dan H ZSM-5 setelah mengalami deaktivasi dapat dikembalikan kinerjanya seperti kondisi semula (awal).

1.3 Tujuan Penelitian

1. Mengkaji metode regenerasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 dari reaksi etanol menjadi hidrokarbon melalui reaksi oksidasi berbasis udara bebas.
2. Menentukan variable penelitian yaitu laju alir udara bebas, dan suhu reaksi yang optimum dalam penelitian ini.
3. Untuk memperoleh katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 seperti saat masih dalam keadaan fresh atau mendekati fresh.
4. Karakterisasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 dalam keadaan awal (*fresh*) dan setelah regenerasi terjadi dengan menggunakan FT-IR.
5. Mengetahui kinerja katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 setelah diregenerasi dengan menggunakan udara memakai GC-FID.
6. Identifikasi GC-MS untuk mengetahui produk hasil reaksi dari katalis fresh maupun regenerasi yang ada dalam produk cair tersebut.

1.4 Batasan Masalah

Pada penelitian ini penulis membatasi permasalahan yang akan di angkat agar lebih fokus serta sesuai dengan perumusan dan tujuan penelitian maka dilakukan pembatasan masalah sebagai berikut:

1. Bahan baku yang digunakan dalam penelitian adalah etanol 95% murni.
2. Katalis yang digunakan dalam reaksi etanol menjadi hidrokarbon adalah Al_2O_3 dan H ZSM-5.
3. Variasi laju alir dalam penelitian ini adalah 75, 150, 250, dan 350 ml/menit.
4. Karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan metode FT-IR.
5. Reaksi konversi katalitik etanol dilakukan di dalam reaktor tabung yaitu jenis unggun tetap (*Fixed bed reactor*).
6. Temperatur yang di gunakan dalam reaksi ini adalah 400 dan 450°C.
7. Analisis produk yang dihasilkan dari reaksi konversi katalitik dengan menggunakan GC-FID untuk mengetahui kadar etanol yang berada didalam produk gas dan GC-MS untuk identifikasi jenis ikatan yang terbentuk dalam produk cair.
8. Regenerasi dengan menggunakan proses pembakaran dengan komposisi udara tetap yaitu 21% O_2 dan 79% N_2 .

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan terdiri dari :

BAB I PENDAHULUAN

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

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisikan informasi dan teori-teori yang melandasi dan mendukung penelitian tentang pengaruh coke dalam perilaku deaktivasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 dalam reaksi etanol menjadi hidrokarbon

BAB III METODE PENELITIAN

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

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisikan berisi perumusan hasil penelitian dan analisis yang berkaitan dengan fenomena regenerasi katalis yang terjadi dalam reaksi oksidasi katalis terhadap pengaruh suhu dan laju alir.

BAB V PENUTUP

Bab ini berisikan kesimpulan hasil penelitian dan saran.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

Minyak bumi merupakan salah satu jenis sumber energi yang tidak dapat diperbaharui (non renewable). Perlu dicari alternatif lain pengganti bahan baku minyak bumi tersebut dengan yang ketersediaannya lebih terjamin. Cadangan minyak Indonesia saat ini juga diperkirakan tersisa sekitar 4,2 miliar barrel atau 10 tahun. Sumur-sumur minyak di Indonesia mayoritas sudah tua, yaitu 70 persen diantaranya, dan kini minim eksplorasi baru. Oleh karena itu diperlukan sumber energi alternatif yang cukup memadai untuk mengatasi terbatasnya minyak bumi ini, salah satunya dengan memanfaatkan etanol sebagai bahan baku energi terbarukan.

Berdasarkan penelitian-penelitian yang telah dilakukan, diketahui bahwa golongan alcohol dan keton dapat diubah menjadi hidrokarbon dengan menggunakan katalis zeolit misalnya yang dilakukan oleh Chang and Silvestri pada tahun 1997.

Kemampuan katalis dalam menahan aktivitas dan selektivitas dalam rentang waktu tertentu sangat dipengaruhi oleh jenis reaksi, jenis zeolit dan kondisi reaksi (Richardson 1982).

2.1 Katalis

Katalis pertama kali diperkenalkan oleh Berzellius pada tahun 1935. Katalis adalah zat yang meningkatkan laju reaksi kimia, tetapi zat itu tidak mengalami perubahan kimia yang permanen. Katalis membuat jalan pintas bagi berlangsungnya reaksi dengan membuat energi aktivasi reaksi menjadi lebih rendah. Dengan demikian, laju kesetimbangan menjadi lebih cepat. Katalis sendiri berperan dalam reaksi dan karena itu dapat menjalani perubahan fisik (misalnya berubah menjadi serbuk). Efek katalis sangatlah besar bagi industri. Sejumlah kecil katalis dapat mempercepat reaksi dalam jumlah besar. Beberapa katalis juga sangat spesifik untuk jenis reaksi yang dikatalisisnya, terutama dalam reaksi biokimia. Biasanya, katalis yang mempercepat reaksi dinamakan *katalis positif*, sedangkan yang memperlambat reaksi dinamakan *katalis negatif* (Oxford 1994).

Katalis memiliki beberapa parameter yang harus diperhatikan untuk menilai kualitas suatu katalis sebagai berikut:

1. Aktifitas, yaitu kemampuan katalis untuk mengkonversi reaktan menjadi produk yang diinginkan.
2. Selektifitas, yaitu kemampuan katalis untuk mempercepat suatu reaksi diantara beberapa reaksi yang terjadi sehingga produk yang diinginkan dapat diperoleh dengan produk samping seminimal mungkin.
3. Stabilitas, yaitu lamanya katalis memiliki aktifitas dan selektifitas seperti pada keadaan semula.
4. Yield, yaitu jumlah produk tertentu untuk setiap satuan reaktan yang dikonsumsi.
5. Kemudahan diregenerasi, yaitu proses pengembalian aktifitas dan selektifitas katalis pada keadaan semula.

2.2 Zeolit

2.2.1 Jenis-Jenis Zeolit

Zeolit memiliki beraneka ragam bentuk dan jenis, tergantung pada cara perolehannya. Ada yang berasal dari alam dan ada yang sintetis (Darius 2005). Untuk itu, berdasarkan cara perolehannya, zeolit dapat dikelompokkan menjadi 2 bagian, yaitu :

1. Zeolit alam, yang diperoleh dari alam.

Zeolit alam terbentuk melalui proses alam, zeolitisasi batuan vulkanik dengan air lingkungan (air hidrologi) pada sistem terbuka maupun tertutup. Kondisi batuan, tanah dan lingkungan tempat pembentukannya mempengaruhi sifat-sifat fisik, kimia dan struktur mineral zeolit alam sehingga muncul beragam spesies. Batuan yang sangat jenuh dengan silika misalnya, membentuk zeolit alam jenis *faujasit*, *khabasit* dan *gmelin*. Spesies yang banyak ditemukan pada batuan sedimen adalah *klonoptilolit*, *khabasit*, *heulandit*, *mordenit*, *filipsit*, *analkim*, *laumontit*, dan *wairakit* (Darius 2005).

2. Zeolit sintetis, yang diperoleh melalui proses sintesis dan rekayasa.

Zeolit sintesis diproduksi dengan cara hidrothermal. Pembuatan zeolit sintesis sangat tergantung pada pemanfaatannya. Sifat-sifatnya dimodifikasi, dengan memvariasikan kadar unsur alumunium (Al) dan silika (Si) (Darius 2005).

Biasanya zeolit sintesis terbagi menjadi empat kelompok, yaitu:

- a. Zeolit sintesis berkadar Si rendah ($\text{Si/Al} = 1$).

Kadar Si yang rendah menyebabkan harga rasio Si/Al mendekati 1. Kadar Si yang rendah menyebabkan daya penukaran kation dari zeolit maksimum. Contoh : Zeolit A dan X.

- b. Zeolit sintesis berkadar Si sedang ($\text{Si/Al} = 5$).

Jika dibandingkan dengan zeolit alam, zeolit sintesis ini termasuk jenis *klinoptilolit*, *mordenit* dan *erionit*.

- c. Zeolit sintesis berkadar Si tinggi ($\text{Si/Al} = 10-100$).

Mampu menyerap molekul-molekul non polar dan baik digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon. Contoh : ZSM-5, ZSM-11 dan ZSM-21.

- d. Zeolit Si (100%).

Sama sekali tidak mengandung unsur Al, dapat mengeluarkan atau memisahkan suatu molekul organik dari suatu campuran air. Contoh : zeolit silikat.

2.2.2 Struktur Zeolit

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat yang dibentuk oleh struktur pori seragam yang memiliki minimum diameter saluran sekitar 0.3-1,0 nm. Ukuran zeolit tergantung pada jenis zeolit. Zeolit memiliki aktivitas dan selektivitas yang tidak biasa untuk berbagai variasi reaksi katalis asam. Sebagian besar ini disebabkan sifat keasaman zeolit (Bahtia 2000).

Struktur zeolit terdiri atas kerangka tiga dimensi SiO_4 atau tetrahedral AlO_4 . Masing-masing terdiri dari atom Sillikon dan Alumunium di pusat. Atom oksigen terletak berdampingan membentuk tetrahedral, dimana dapat berada pada berbagai rasio dan tersusun dengan berbagai cara. Kerangka yang terbentuk terdiri atas pori-pori, saluran-saluran dan ruang kosong (Bahtia 2000). Rumus kimia unit sel zeolit adalah sebagai berikut :



dengan,

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

[] : melambangkan struktur rangka aluminasilikat.

w : menunjukkan jumlah molekul air di dalam stuktur zeolit.

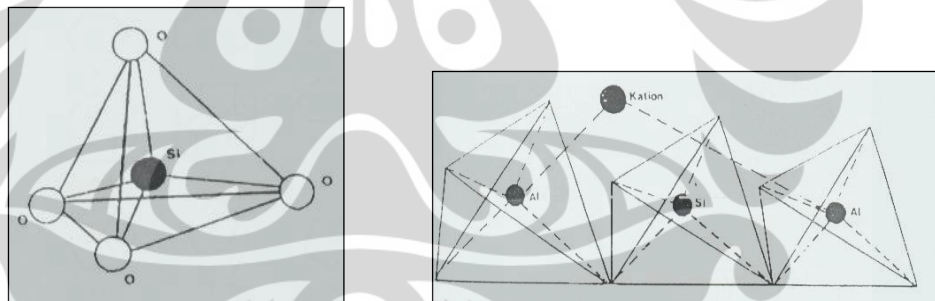
a & b : menyatakan jumlah tetrahedron (Si, Al)O₄ di dalam satu unit sel dimana b>a.

Berdasarkan rumus tersebut dapat disimpulkan bahwa zeolit terbagi menjadi tiga komponen yaitu :

1. Kerangka aluminosilikat.
2. Kation-kation.
3. Molekul air.

Kation-kation dan molekul-molekul air tidak termasuk pada kerangka aluminosilikat, tetapi mengisi rongga diantara kerangka. Kerangka aluminosilikat sebagai inti dari zeolit yang secara keseluruhan sangat kompleks tersusun menjadi unit-unit pembentuk sebagai berikut :

1. Unit pembentuk primer, yaitu tetrahedron yang mengandung (Si, Al)O₄. Di keempat sudut tetrahedronnya terdapat atom-atom oksigen yang digunakan bersama-sama oleh dua tetrahedron yang berdekatan, dimana atom-atom oksigen tersebut mengelilingi pusat-pusat silicon atau alumunium (Darius 2005). Hal ini dapat dilihat pada Gambar 1 sebagai berikut :



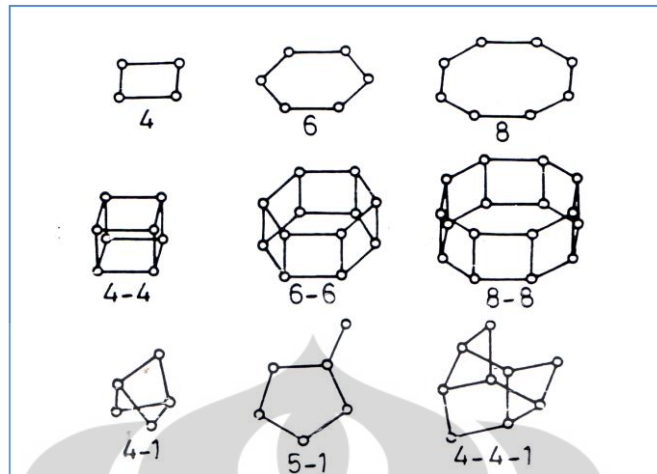
a. Tetrahedron dengan pusat atom Si

b. Rangkaian beberapa tetrahedron

Gambar 2.1 Unit Pembentuk Primer (Darius 2005)

Unit pembentuk sekunder, yaitu merupakan penggabungan unit-unit pembentuk primer dengan cara menyusun atom-atom pusat hingga membentuk sudut-sudut tertentu yang membagi atom-atom oksigennya (Bahtia 2000). Hal ini dapat dilihat pada Gambar 2. Unit pembentuk sekunder terbagi menjadi tiga jenis, yaitu:

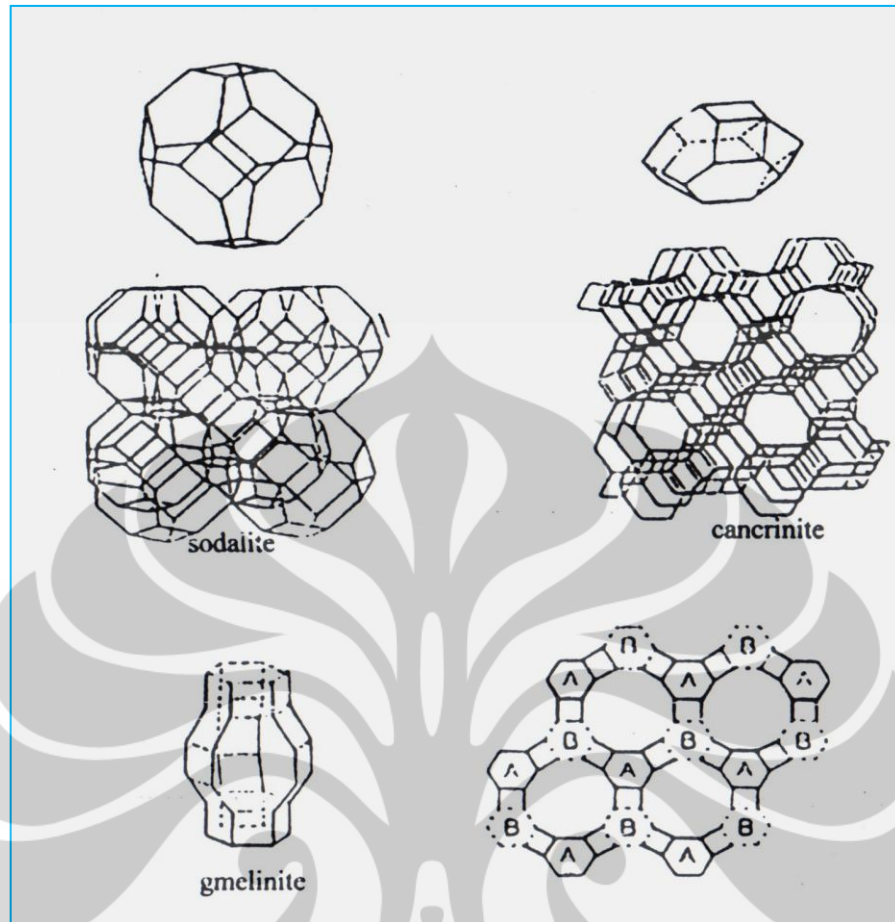
- a. *Single ring* ; S4R, S6R, S8R, S10R, S12R
- b. *Double ring* ; D4R, D6R, D8R
- c. *Complex ring* ; 4-1, 5-1, 4-4-i



Gambar 2.2 Unit Pembentuk Sekunder (Bahtia 2000)

Polyhedron simetris, yaitu unit pembentuk sekunder bergabung membentuk satu polyhedron simetris yang arah pertumbuhannya sesuai dengan tiap-tiap bidang kristal unit pembentuk sekunder yang dapat dilihat pada Gambar 3 polyhedron simetris terbagi menjadi tiga jenis, yaitu :

- a. *Truncated octahedron* (T, O) atau unit *sodalite*.
- b. 11-Hedron atau unit *cancrinite*.
- c. 14-Hedron atau unit *gmelinite* (Meier 1992).



Gambar 2.3 Polyhedron Simetris (Meier 1992)

2. Struktur zeolit secara keseluruhan, merupakan gabungan polihedron-polihedron simetris sehingga membentuk jaringan rongga teratur ke segala arah yang dapat terisi oleh kation-kation dan molekul air.

Zeolite mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu dan bisa dimodifikasikan. Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molecular, penukar ion, penyerap bahan, dan katalisator. Karena adanya pusat aktif dalam porinya, zeolit mampu mengkonversikan suatu reaktan menjadi bermacam-macam produk ((Tanabe 1989); (Dharmawan 1998)).

Ukuran pori diklasifikasi berdasarkan diameter porinya (D). Yang terkecil adalah mikro pori ($D < 2$ nm). Yang medium adalah meso pori ($2 \text{ nm} \leq D \leq 50$ nm), dan yang terbesar adalah makro pori ($D > 50$ nm). Beberapa material seperti zeolit dan mineral tanah liat seluruhnya adalah mikro pori. Material lain seperti arang dan silika-alumina mempunyai pori yang tidak beraturan dengan interval

diameter yang lebar ((Tanabe 1989); (Dharmawan 1998)).

Zeolit merupakan kristal aluminasilika yang terbentuk oleh struktur pori seragam. Struktur zeolit terdiri atas tiga dimensi SiO_4 atau tetrahedral AlO_4 . Masing-masing terdiri dari atom Silikon dan Aluminium di pusat. Atom oksigen terletak berdampingan membentuk tetrahedral, dimana dapat berada pada berbagai rasio dan tersusun dengan berbagai cara (Prilly 2006).

Treatment dealumination steam mempengaruhi keasaman dan kekuatan distribusi. Total keasaman berkurang dengan penambahan temperature steam dari 300-600⁰C. Densitas dari daerah asam berkurang dengan penambahan kekuatan steam dealumination. Aromatic nature of coke utamanya lebih bergantung pada densitas daerah asam daripada kekuatan distribusi (I.D Singh 2005).

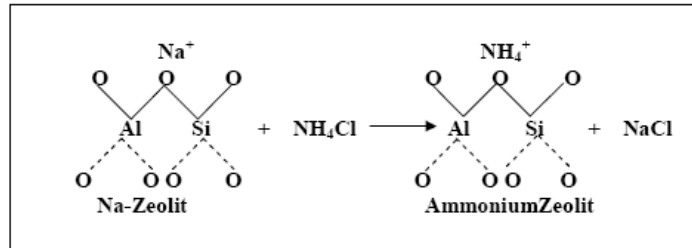
2.2.3 Penggunaan Zeolit

2.2.3.1 Zeolit sebagai Penukar Ion (*Ion Exchange*)

Zeolit maupun resin dapat dipakai sebagai penukar ion. Akan tetapi penggunaan resin lebih terkenal daripada zeolit dan zeolit baru dipakai bila pemakaian resin sudah tidak layak lagi (Bahtia 2000).

Kemampuan zeolit sebagai penukar ion tergantung pada banyaknya kation tukar pada zeolit. Banyaknya kation tukar pada zeolit ditentukan oleh banyaknya kation Si^{4+} yang diganti oleh kation lain yang bervalensi tiga atau lima. Pada zeolit alam Si^{4+} biasanya digantikan oleh kation Al^{3+} sehingga kapasitas tukar kation ditentukan oleh perbandingan Si terhadap Al. Kation tukar pada zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dari logam alkali atau alkali tanah yang lain karena kation tukar tidak terikat dalam rangka zeolit oleh empat atom oksigen seperti Si^{4+} dan Al^{3+} (Bahtia 2000). Contoh pertukaran kation, dengan Na sebagai logam alkali :





Gambar 2.4 Reaksi Pembentukan NH₄-Zeolit (Bahtia 2000)

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

- Ukuran rongga zeolit, semakin besar ukuran rongga zeolit semakin besar pula kemampuan pertukaran ion zeolit.
- Rasio Si terhadap Al, kapasitas tukar kation zeolit merupakan fungsi dari rasio Si/Al karena muatan negatif dari zeolit merupakan fungsi dari jumlah Al³⁺. Gugus (AlO₄)⁻ menyebabkan zeolit bermuatan negatif. Semakin kecil rasio Si/Al, semakin besar kapasitas tukar kation zeolit.
- Volume ion, ukuran ion yang masuk dapat mempengaruhi laju dan jumlah pertukaran ion. Contohnya, ion NH₄⁺ mengalami proses pertukaran ion yang cukup lambat karena ukuran molekulnya hampir sama atau setara dengan ukuran rongga zeolit.
- Selektivitas ion, pada umumnya tiap jenis zeolit memiliki ukuran selektivitas ion yang berbeda-beda. Ion dengan selektivitas yang tinggi akan lebih mudah masuk ke dalam rongga zeolit.
- Temperatur, semakin tinggi temperatur akan mempercepat laju pertukaran ion.

2.2.3.2 Zeolit sebagai Katalisator

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

- Penyaring molekul. Sifat ini menyaring pereaksi, hasil antara produk akhir yang terlibat dalam proses katalisis oleh zeolit katalis.
- Pusat asam. Adanya pusat asam ini memberikan medium yang konduktif (lebih reaktif) untuk proses katalisis.
- Si/Al yang tinggi menyebabkan keasaman yang tinggi. Setiap zeolit memiliki batasan Si/Al yang optimum untuk bahan katalis.

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

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

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

1. Keasaman zeolit

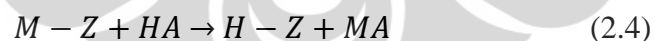
Keasaman dalam kerangka zeolit dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu pusat asam Bronsted dan pusat asam lewis.

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

- ✚ Ionisasi air oleh kation-kation polivalen.

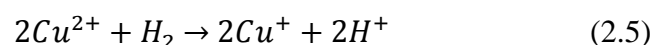


- ✚ Perlakuan dengan larutan asam



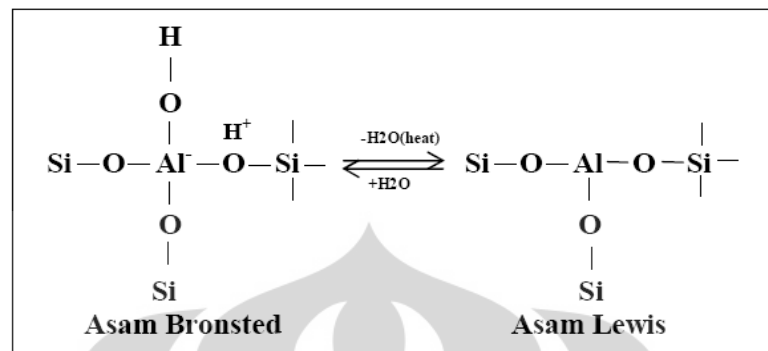
- ✚ Dekomposisi thermal dari zeolit hasil pertukaran ion dengan garam ammonium.

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



- b. Asam Lewis, yaitu spesies yang dapat menerima sepasang elektron bebas yang dikombinasikan dengan zat kedua yang mempunyai sepasang

elektron bebas. Keasaman Bronsted dapat diubah menjadi keasaman lewis dengan memanaskan pada suhu tinggi.



Gambar 2.5 Perubahan keasaman zeolit (Bahtia 2000)

Pada gambar 5 terlihat bahwa Al mempunyai sisi yang dapat menerima sepasang elektron bebas sehingga dapat bertindak sebagai asam lewis. Asam lewis ini dapat berubah menjadi asam Bronsted dengan hadirnya H₂O pada zeolit dengan disertai pemanasan. Zeolit yang telah melalui tahap pengasaman akan memiliki luas permukaan yang lebih tinggi sehingga perannya sebagai katalis ataupun penyangga dapat lebih baik.

2. Sifat pori mikronya dapat ditentukan.

Zeolit yang berbentuk kristal memiliki banyak ruang kosong yang dapat memegang peranan penting dalam proses katalisis.

3. Ukuran kristal dan morfologinya yang dapat diubah-ubah.

Secara umum aktivitas zeolit menurun dengan semakin meningkatnya ukuran kristal. Ukuran kristal yang besar menyebabkan distribusi Al pada kristal yang tidak merata terutama pada permukaan sehingga keasaman dari katalis menurun.

4. Kestabilan termal.

Kestabilan termal adalah kemampuan zeolit untuk berfungsi pada temperatur tinggi.

5. Kemampuan penggabungan dengan logam dan logam kompleks.

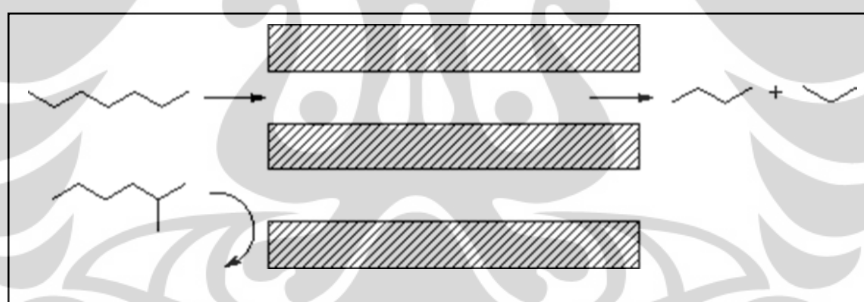
Permukaan ion logam atau ion kompleks yang diikuti prosedur reduksi yang sesuai dapat menghasilkan zeolit yang mengandung logam sebagai katalis bagi reaksi tertentu. Partikel logam kompleks yang berukuran kecil atau sesuai dengan ukuran pori atau saluran zeolit dapat dipertukarkan ke dalam zeolit dan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

2.2.3.3 Zeolit sebagai Katalis Selektif Bentuk

Zeolit dimanfaatkan sebagai katalis karena tersedianya pusat aktif dalam sistem pori katalis dan pori tersusun atas satu atau lebih ukuran yang seragam. Sistem pori ini berhubungan dengan sifat kristal dari zeolit. Ukuran pori yang sesungguhnya terbentuk dari struktur cincin pada prakteknya menjadi lebih kecil (bervariasi dengan adanya kation-kation pada permukaan zeolit) (Bahtia 2000). Katalis selektivitas dikelompokkan dalam beberapa kelompok berikut, yaitu :

1. Selektivitas reaktan.

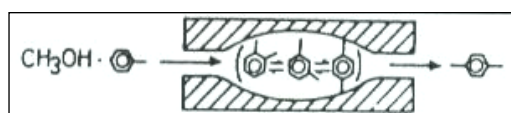
Hal ini berlaku pada umpan yang terdiri dari beberapa molekul, sementara sebagian saja yang selektif reaktan. Contoh yang paling populer adalah reaksi dari umpan yang berisi campuran karbon berantai lurus dan rantai bercabang. Dengan kemampuan selektivitas bentuk dari zeolit, maka hanya rantai lurus saja yang dapat dilewatkan sementara rantai bercabang tidak (Bahtia 2000). Proses ini dapat dilihat pada Gambar 6 berikut.

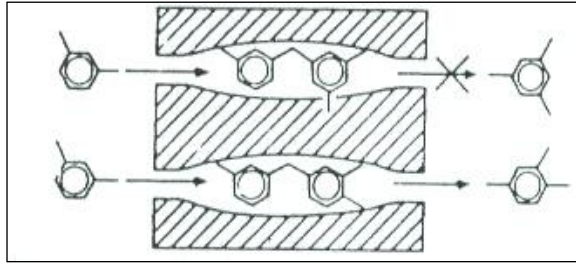


Gambar 2.6 Rongga Selektif Reaktan Zeolit (Bahtia 2000)

2. Selektivitas Produk.

Fungsi ini bermanfaat manakala produk yang dihasilkan dari suatu reaksi di dalam sistem pori terlalu beragam ukuran molekulnya, sementara hanya molekul dengan ukuran tertentu yang bisa melewati mulut pori, molekul yang tidak dikehendaki akan tersaring. Selanjutnya molekul yang tidak bisa melewati mulut pori tadi akan bereaksi menjadi reaktan yang lebih kecil (Bahtia 2000). Proses selektivitas produk dapat dilihat pada Gambar 7 berikut ini.





Gambar 2.7 Rongga Selektif Produk (Bahtia 2000)

2.2.3.4 ZSM-5

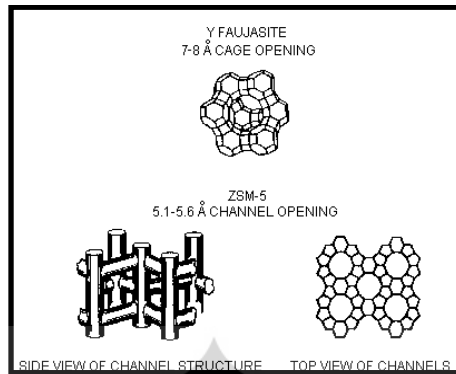
Zeolit sintetis jenis ZSM-5 dikembangkan oleh peneliti-peneliti *Mobile Oil Corp* sekitar tahun 1960. Zeolit ZSM-5 dikenal sebagai jenis zeolit sintetik yang mempunyai permukaan inti asam dan stuktur jaringan pori yang luas serta homogen. Stuktur kerangka jenis bahan alumino silika tersebut terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium. Kemampuan ZSM-5 untuk mempercepat berbagai jenis reaksi sangat berkaitan dengan rasio keasamannya dan parameter penting ZSM-5 yang bisa dikontrol dengan rasio Si/Al. Namun beragamnya variasi Si/Al ini sama sekali tidak akan mempengaruhi stuktur kerangka ZSM-5 tetapi diharapkan menyebabkan pertukaran dalam asam dan distribusi kekuatan asam (Bahtia 2000).

2.2.3.4.1 Stuktur ZSM-5

Zeolit ZSM-5 mempunyai sifat unik yaitu mempunyai ukuran pori 0,54 x 0,57 nm (\leq ukuran molekul hidrokarbon C_{11}), berstruktur dimensi tiga dan bersifat organofil. Kombinasi ketiga sifat diatas menyebabkan ZSM-5 bersifat selektif terhadap pembentukan hidrokarbon $\leq C_{11}$, mempunyai umur katalis yang panjang serta tahan terhadap perlakuan asam dan panas.

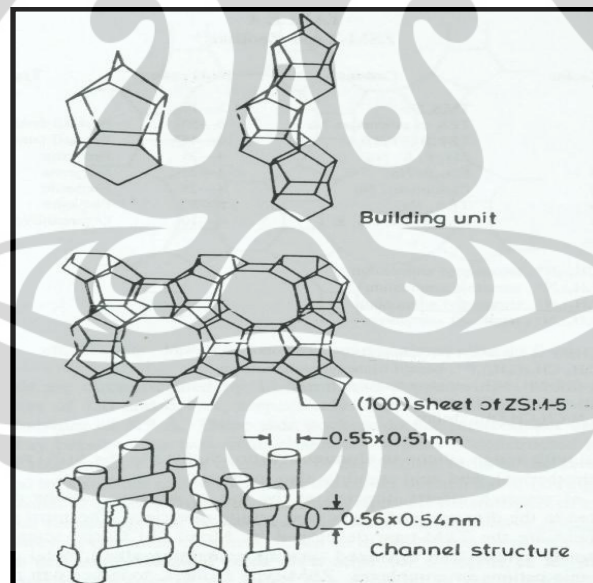
ZSM-5 adalah jenis zeolit sintesis berpori sedang dan mempunyai sistem saluran berpori tiga dimensi yang terbentuk dari 10 cincin oksigen. Ukuran pori ZSM-5 adalah 5,4 x 5,6 Å (straight) dan 5,1 x 5,5 Å.

ZSM-5 termasuk kelompok baru dalam katalis dengan stuktur yang berbeda dengan pori besar faujasite dan pori kecil zeolit seperti tipe A dan erionite. ZSM-5 memiliki sifat katalitik yang tidak biasa dan memiliki stabilitas termal yang tinggi. Perbandingan antara ZSM-5 dengan zeolit tipe faujasite dapat dilihat pada gambar 8 dibawah ini.



Gambr 2.8 Perbandingan antara zeolit tipe faujasite dengan ZSM-5 (Bahtia 2000).

Kerangka ZSM-5 terdiri atas konfigurasi baru yang berhubungan dengan tetrahedral. Unit ZSM-5 tersebut melewati pinggiran rantai seperti yang ditunjukkan pada gambar 8. Rantai-rantai dapat dihubungkan ke bentuk lembaran-lembaran dan lembaran-lembaran tersebut memegang peranan penting dalam struktur kerangka tiga dimensi. Struktur ZSM-5 menunjukkan bahwa atom Si dapat tersubstitusi untuk aluminium tanpa dipengaruhi struktur dasar hingga kisi-kisi yang terdiri dari SiO_2 murni (Bahtia 2000).



Gambar 2.9 Struktur ZSM-5 (Bahtia 2000)

Sifat keasaman ZSM-5 dipengaruhi juga oleh rasio Si/Al, biasanya rasio Si/Al bervariasi dari 10-100. Variasi rasio Si/Al dalam zeolit tidak berpengaruh pada struktur, tetapi diharapkan menyebabkan perubahan dalam keasaman, distribusi asam dan akibatnya perubahan dalam sifat katalitik (Bahtia 2000).

Umumnya katalis jenis zeolit mudah mengalami deaktivasi, tidak terkecuali untuk ZSM-5. Menurut Richardson kemampuan katalis dalam menahan aktivitas dan selektivitas dalam rentang waktu tertentu tergantung dari jenis reaksi, jenis zeolit dan kondisi reaksi. Oleh karenanya Loffer menyarankan agar *durability test* atau *time on stream reaction test* tetap diperhatikan dalam memilih dan menentukan jenis katalis sesuai dengan reaksi dan kondisi reaksi (Setiadi 2005).

2.3 Al₂O₃

Aluminium oksida atau alumina adalah senyawa kimia dengan rumus molekul Al₂O₃ yang terdiri atas unsur aluminium dan oksigen. Katalis alumina merupakan katalis asam yang dapat diaplikasikan dalam reaksi perengkahan katalitik. Pada katalis ini, atom aluminium adalah sumber kekuatan utama dari sisi katalis. Aluminium dengan keasamaan yang tinggi, dikelilingi oleh atom oksigen yang memiliki keelektronegatifan yang relatif baik. Alumina terdiri dari alumina amorf dan alumina dengan struktur trigonal. Alumina dalam bentuk amorf memiliki kekuatan asam yang lebih rendah daripada alumina dengan struktur trigonal. Distribusi atom alumina yang tidak merata adalah penyebab lemahnya kekuatan asam alumina amorf..

Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Alumina (Prasetya et al., 2006)

Rumus Molekul	Al ₂ O ₃
Bentuk	Bubuk kristal padat berwarna putih
Titik Leleh	2303 K
Titik Didih	3250 K
Massa Jenis	3.97x10 ³ kg/m ³
Berat Molekul	101.96

Berdasarkan strukturnya, maka alumina juga dapat dibedakan menjadi 2, yaitu :

- Alumina Stabil

Jika alumina termasuk dalam struktur stabil, maka alumina ini adalah α -alumina. Struktur dari kristal ini dikenal sebagai *gibbsite* atau *hidrargillite* yang

merupakan komponen utama dalam bauksit. Dalam industri, α -alumina dihasilkan melalui pemanasan *bayerit*, *boehmite*, *gibbsite*, dan *disapore* pada suhu diatas 1100 °C. Kristal α -alumina ini banyak digunakan sebagai bahan keramik, ampelas, dan bahan lain yang tahan api, karena sifat dari kristak ini yang memiliki titik leleh tinggi (2100 °C), inert terhadap zat kimia, keras, dan kuat.

- Alumina Metastabil

Alumina metastabil juga dapat disebut sebagai alumina transisi. Hal ini disebabkan karena alumina ini dapat membentuk alumina dengan fase α -alumina jika dilakukan pemanasan lebih lanjut. Alumina metastabil ini merupakan bentuk kristal alumina anhidrat yang tidak ditemukan secara alami, tetapi dapat dihasilkan dengan dehidrasi *gibbsite* atau *boehmite* pada suhu rendah untuk menghilangkan kandungan airnya, atau dehidrasi ammonium alum pada suhu sekitar 800-1000 °C .

Klasifikasi alumina transisi secara sistematis pertama kali diusulkan oleh Ginsberg dan dilanjutkan oleh Lippens (1961). Mereka mengklasifikasikan alumina transisi menjadi dua kelompok berdasarkan kisaran temperatur pemanasannya, yaitu:

- Kelompok γ

Kelompok ini berbentuk $Al_2O_3 \cdot x \cdot H_2O$ ($x = 0$ sampai dengan $x = 0.6$), yang diperoleh dengan pemanasan *boehmite* dibawah temperatur 600 °C. Hasilnya meliputi alumunium oksida berstruktur χ -alumina, η -alumina, dan γ -alumina.

- Kelompok δ

Kelompok ini berbentuk alumina anhidrat, diperoleh dengan pemanasan pada temperatur 900 °C sampai 1000 °C. Kelompok ini meliputi alumunium oksida berstruktur κ -alumina, θ -alumina, dan δ -alumina.

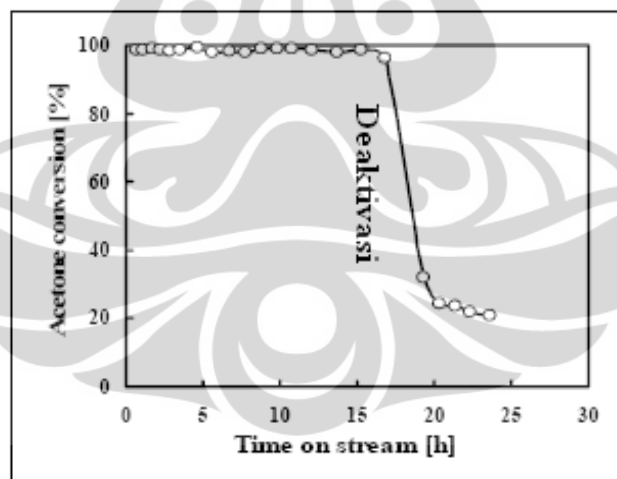
2.4 Deaktivasi

Teorinya katalis seharusnya berfungsi selamanya. Namun di kondisi real katalis dapat terdeaktivasi setelah digunakan akibat berbagai macam hal yang dapat menghilangkan kemampuan mereka. Beberapa katalis hanya bertahan beberapa menit sedangkan yang lain bisa mencapai 10 tahun. Perancang katalis dapat

membuat katalis berumur lebih panjang tetapi saat masalah ditemukan untuk memperpanjang umur, masalah lain muncul (Richardson 1982).

Sifat alami deaktivasi katalis dapat dihilangkan baik selama proses operasi atau dengan cara regenerasi terpisah. Kecepatan deaktivasi adalah faktor penting yang menentukan proses ini. Berbagai alasan yang dapat menyebabkan katalis dapat kehilangan aktifitasnya adalah keracunan atau penghambatan katalis oleh kotoran di *feed* atau dari reaksi produk samping, pengendapan material polimer, hasil samping katalis (*coke*) dan hilangnya katalis dispersi oleh *sintering* partikel kecil bahan aktif. Selain itu katalis dapat dinonaktifkan oleh hilangnya komponen aktif oleh *leaching* (penguapan) atau dengan perubahan tekstur pori mereka. Perubahan tekstur pori dapat mempengaruhi kinerja suatu katalis dengan hilangnya luas permukaan spesifik melalui *sintering* carrier atau hilangnya permeabilitas melalui *plugging* dari pori-pori (Sie 2001).

Dalam pengukuran laboratorium, deaktivasi merupakan suatu masalah dan dapat menghasilkan data yang salah jika tidak diidentifikasi. Suatu permukaan katalis yang masih bersih akan mulai terdeaktivasi segera setelah katalis bertemu dengan molekul reaktan.



Gambar 2.10 Grafik konversi menunjukkan penurunan aktivasi katalis (Linna 2005) Pengurangan (dalam beberapa kasus peningkatan) temperatur, meningkatnya tekanan hidrogen, seringkali cukup untuk menurunkan laju deaktivasi. Pendekatan lain adalah dengan mempertahankan konversi yang konstan dengan cara meningkatkan temperatur secara berkala sejalan dengan turunnya katalis. Tetapi ini dibatasi oleh *sensitivitas* peralatan proses terhadap temperatur tinggi, kapasitas

furnace dan *heat exchanger*, dan kemungkinan adanya reaksi samping (Richardson 1982). Beberapa metode modifikasi katalis yang paling umum digunakan untuk mengatasi deaktivasi yang terjadi adalah sebagai berikut:

1. Mengurangi keaktifan atau mengganti komponen aktif yang berbeda atau support yang lain yang bertujuan untuk memperpanjang umur katalis walaupun hal ini dapat menurunkan aktivitas.
2. Optimasi kombinasi komponen aktif dengan support. Suatu support yang berbeda dapat digunakan untuk meningkatkan interaksi, yang juga menurunkan *Sintering*. Support dengan keasaman yang lebih kecil dapat digunakan untuk mengurangi pembentukan coke.
3. Penambahan promotor untuk menghambat deaktivasi. Contohnya, stabilitas support yang lebih besar pada alumina dicapai dengan penambahan sedikit silika atau zirkonia, *Sintering* dan coking pada platina dikurangi dengan penambahan rhenium, dan sisi asam dinetralkan dengan kalium.
4. Penambahan promotor untuk menghilangkan deactivating agent. Contohnya pada steam reforming dimana karbon dihilangkan dengan cara reaksi dengan steam, yang dikatalisasi oleh aditif alkali.
5. Penambahan promotor untuk menetralkan racun katalis. Poisoning sulfur terhadap nikel dikurangi dengan menambahkan copper chromite, karena ion copper dan chromium lebih mudah membentuk sulfide (Guisnet 1997).

2.4.1 Deaktivasi Katalis Zeolit

Deaktivasi dapat terjadi akibat dioperasikan pada temperature tinggi (meskipun tidak terlalu tinggi) dalam jangka waktu panjang. Deaktivasi pada temperature tinggi disebabkan karena dekomposisi komponen aktif dalam katalis.

Deaktivasi katalis zeolit terutama berasal dari pembentukan residu karbon, dikenal sebagai *coke*. Pembentukan deposito karbon dan tindakan deaktivasi atas zeolit tergantung tidak hanya pada karakteristik katalis zeolit, juga pada sifat reaktan yang terlibat dan kondisi operasi terkait. Investigasi yang luas telah dibuat pada *coking* dan zeolit deaktivasi. Aktivitas katalis zeolit dapat dikontrol dengan regenerasi oleh pembakaran kokas pada suhu tinggi. Oksidatif tersebut merupakan proses yang biasanya dilakukan dibawah aliran udara atau diencerkan tergantung pada karakteristik kokas dan stabilitas termal katalis zeolit .

Karena sifat asam yang luar biasa dan selektivitas bentuknya, zeolit adalah katalis yang banyak digunakan dalam proses pemurnian (*cracking*, perengkahan, hydroisomerization, dll) dan proses petrokimia (alkilasi, isomerisasi dan ketidakseimbangan aromatik, dll (Guisnet 1997).

Deaktivasi zeolit diamati selama proses industri didapatkan penyebab yang berbeda:

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

Coking biasanya penyebab utama penonaktifan katalis zeolit. Pertama, kokas dapat meracuni situs aktif atau memblokir akses mereka. Deposit *coke* ditemukan dalam jumlah sampai 20% berat ekstrim, permukaan katalis tertutupi oleh lapisan deposit *coke* sehingga menurunkan luas permukaan yang dapat diakses, komponen aktif akan terbungkus dalam karbon, dan pori katalis akan tertutup (*blocked*). Ketika efek ini sangat signifikan, maka katalis harus segera diganti atau diregenerasi (Richardson 1982). Kedua, regenerasi katalis zeolit mengharuskan penghapusan *coke*, biasanya melalui perlakuan oksidatif pada suhu tinggi. Perawatan ini memiliki efek yang merugikan seperti dealuminasi dan degradasi zeolit, sintering logam pendukung (Guisnet 1997).

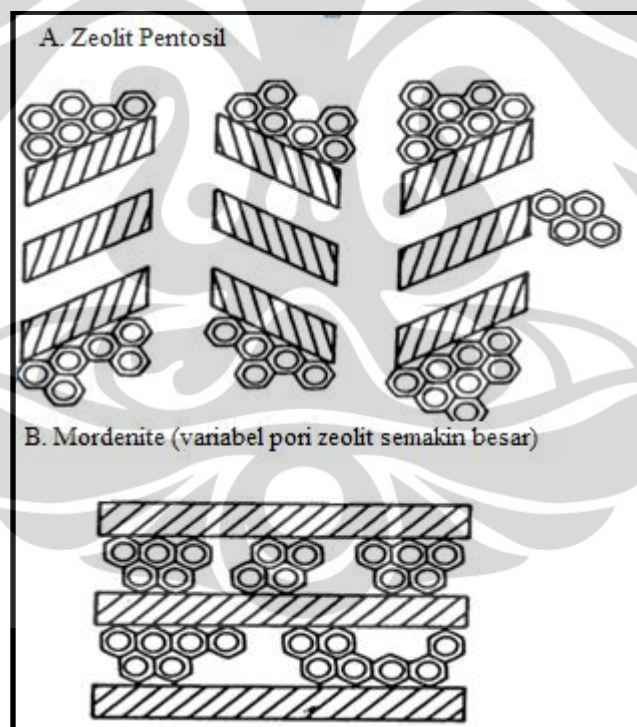
2.4.1.1 Coking

Istilah *coke* diberikan kepada residu terkarbonasi yang ada pada permukaan katalis. Deposit *coke* ditemukan dalam jumlah sampai 20% berat ekstrim, permukaan katalis tertutupi oleh lapisan deposit *coke* sehingga menurunkan luas permukaan yang dapat diakses, komponen aktif akan terbungkus dalam karbon, dan pori katalis akan tertutup (*blocked*). Ketika efek ini sangat signifikan, maka katalis harus segera diganti atau diregenerasi (Richardson 1982).

2.4.1.1.1 Acid Coking

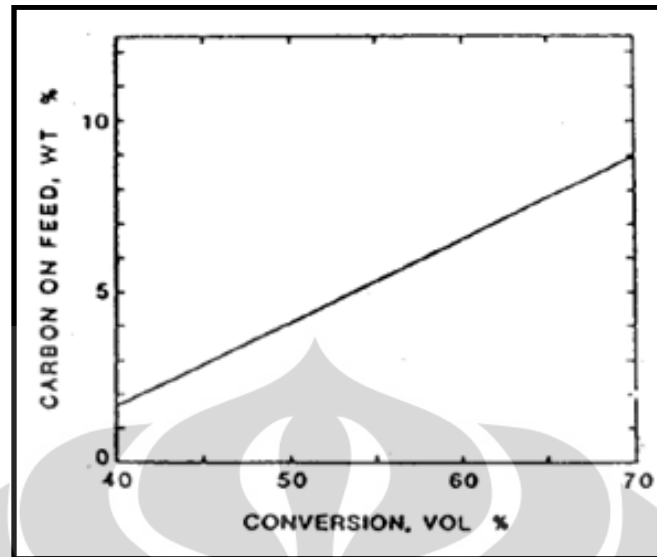
Acid coke terbentuk pada katalis perengkahan silica-alumina, zeolit, dan pada support yang bersifat asam. Kecenderungan pembentukan *coke* ini berhubungan langsung dengan keasaman. Ada dua jenis utama stuktur karbon sebagai fasa yang terdispersi sangat tinggi pada pori. Sebagian besar *coke* ada dalam bentuk *pseudografitic* atau *turbostatic* dan *random-layer lattice*, mirip dengan grafit dengan komposisi $CH_{0,4}$ sampai $CH_{0,5}$ (Richardson 1982).

Olefin terbentuk melalui reaksi dehidrogenasi dan bertindak sebagai akseptor hydrogen untuk membentuk ion karbonium. Molekul yang belum jenuh diadopsi sangat kuat dan menaikan pengurangan hydrogen, yang pada akhirnya membentuk *coke* melalui pembentukan cincin (siklisasi). Kenaikan kekuatan asam dan densitas membantu pembentukan *coke*, yang merupakan fakta dalam katalis. Namun katalis dapat dimodifikasi untuk menunda pembentukan *coke* (Richardson 1982).



Gambar 2.11 Formasi *Coke* (Bahtia 2000)

Pembentukan *coke* berpengaruh pada kandungan karbon yang berhubungan dengan tingkat konversi atau kekuatan operasi, seperti ditunjukkan pada gambar 12 berikut:



Gambar 2.12 Hubungan karbon dengan tingkat konversi (Richardson 1982)

Penambahan sejumlah kecil zeolit (5-10%) kedalam katalis dapat memperlambat deaktivasi. Hal ini merupakan konsekuensi dari *shape selectivity*, dimana pembentukan *coke* dibatasi oleh ukuran rongga zeolit (Richardson 1982).

Dengan mengetahui pengaruh dari susunan dalam reaksi asam, memungkinkan untuk mengontrol geometri dan mencegah pembentukan spesies dengan molekul besar tanpa menyebabkan pemutusan menjadi molekul yang lebih kecil. Apabila katalis asam tidak diinginkan sementara *coke* terbentuk pada support, maka memungkinkan mengontrolnya dengan cara mengganti support asam dengan support yang bersifat non-asam seperti magnesia menggantikan silica atau alumina. Jika ini tidak dilakukan, mungkin saja asam tersebut meracuni dirinya sendiri. Hal ini biasanya diselesaikan dengan sejumlah kecil kalium. Unsur-unsur alkali dan alkali tanah lainnya dapat berfungsi sama, akan tetapi kaliumlah yang paling umum digunakan (Richardson 1982).

2.4.1.1.2 Pembentukan Coke

Coke hasil katalitik dari transformasi reaktan, hasil reaksi, kotoran dari umpan melalui berbagai langkah yang berurutan, sebagian besar merupakan reaksi bimolecular seperti kondensasi, transfer hydrogen (Guisnet 1997).

Oleh karena itu, laju coking tergantung pada parameter yang biasanya mempengaruhi laju reaksi katalitik, yaitu:

- a. Karakteristik dari reaktan hidrokarbon-pasangan situs aktif;

- b. Karakteristik dari struktur pori zeolit: khususnya ukuran dan bentuk rongga (atau saluran persimpangan) yang terletak di situs asam dan dapat dianggap sebagai mikroreaktor; dan
- c. Kondisi operasi: suhu, tekanan, konsentrasi dari berbagai varians.

Namun, coke memiliki kekhasan sebagai produk non-desorbed. Oleh karena itu, dalam pembentukannya, selain memerlukan langkah-langkah reaksi, molekul coke dapat tertahan didalam pori-pori zeolit atau pada permukaan luar kristalit. Retensi ini terjadi karena molekul-molekul coke tidak cukup mudah menguap untuk dihilangkan dari zeolit di bawah kondisi operasi atau karena ukurannya lebih besar dari lubang pori (terjebak dalam rongga atau di persimpangan saluran) (Guisnet 1997).

2.4.1.1.2.1 Sifat Reaktan dan Laju Coking

Pada katalis asam, reaktan mengalami transformasi cepat ke dalam pembuat molekul *coke*. Sebuah korelasi memuaskan ditemukan *Appleby et al*, yang menyatakan bahwa antara jumlah deposit kokain dalam silika alumina dan kebasaaan dari reaktan aromatik: semakin besar kebasaaan semakin cepat pembentukan kokain (Guisnet 1997).

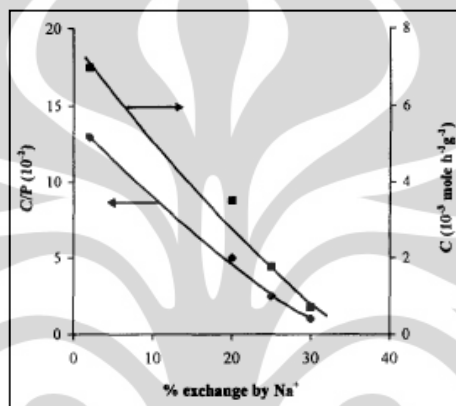
2.4.1.1.2.2 Struktur Pori dan Laju Coking

Selektivitas tinggi untuk *coke* dengan zeolit pori kecil, disebabkan oleh penyumbatan cepat molekul kokas atau para pendahulu mereka yang terperangkap dalam rongga dari pori kecil zeolit. Tingkatan yang sangat lambat dari *coking* ditemukan dalam H ZSM-5 disebabkan densitas yang rendah dari situs asam dan bukan ukuran rata-rata dari pori. Pengaruh struktur pori pada selektivitas *coking* tampaknya lebih terbatas dari pada pengaruh keasaman dan khususnya densitas situs asam (Guisnet 1997).

2.4.1.1.2.3 Keasaman dan Laju Coking

Seperti ditunjukkan dalam literatur, tingkat coking dan selektivitas untuk kokas (misalnya rasio coking / laju reaksi yang diinginkan : C/P) banyak tergantung pada kekuatan dan densitas dari situs asam. Jadi, tingkat pembentukan kokas selama cracking n-heptana pada 450°C dalam USHY yang dipertukarkan dengan

kation natrium dan rasio coking/laju cracking (C / P) menurun dengan meningkatnya konten natrium (Gambar 13), yang disebabkan penurunan dari kekuatan dan densitas situs asam. Dampak positif dari densitas situs asam di rasio C / P jelas ditunjukkan dalam kasus dealuminasi zeolit HY yang memiliki kekuatan asam yang serupa. Selain itu, rasio ini lebih besar ketika dealuminasi sampel Y hadir di spesies kerangka tambahan, yang berhubungan dengan peningkatan kekuatan dari situs protonic zeolit, hal ini disebabkan oleh interaksi mereka dengan kerangka ekstra aluminium spesies Lewis (Guisnet 1997).



Gambar 2.13 Laju coking dan rasio C/P selama cracking n-heptan sebagai fungsi % exchange dari kation Na⁺ (Guisnet 1997).

2.4.1.1.2.4 Kondisi Operasi dan Laju Coking

Laju *coking* tergantung pada kondisi operasi dan khususnya pada suhu reaksi (T). Perilaku kompleks ini dapat dihubungkan dengan fakta bahwa *coking* membutuhkan langkah-langkah reaksi, retensi prekursor *coke* dan molekul *coke* di dalam pori, kedua sifat ini merupakan tahapan kimia dan penyebab *coke* terjebak di dalam pori-pori tergantung pada suhu reaksi. Laju *coking* umumnya meningkat dengan tekanan reaktan. Penggunaan hidrogen dalam reaktan ditemukan untuk mengurangi pembentukan kokas dan meningkatkan stabilitas zeolit untuk reaksi khas katalis asam. Jelas, pembentukan *coke* lebih signifikan berkurang ketika ada perubahan dari asam untuk mekanisme bifunctional (Guisnet 1997).

Table 2.2 Ketentuan Umum untuk Meminimalisir Efek Deaktivasi Coke

Pilihan (atau adaptasi) dari struktur pori-pori	Zeolit dengan tiga dimensi tanpa rongga perangkap
Penyesuaian dari kadar keasaman	Distribusi homogen dalam kekuatan situs asam
Pilihan dengan kondisi operasi	Kondisi menghindari pembentukan sisi produk pembuat coke (alkena, polyaromatics) Penggunaan dari hidrogen (tekanan tinggi atau diaktifkan oleh komponen redoks) untuk mengurangi coke

Ketika ketidaklarutan coke hadir dalam zeolite H ZSM-5 meningkat, misalnya ketika temperature akhir meningkat, perubahan lokasi coke dapat diamati. Pada temperature yang lebih rendah dan daya larut tinggi, coke lebih suka berada di sistem mikropori dari H ZSM-5 tapi ketika temperature meningkat, bagian dari coke menahan permukaan yang lebih luar. Analisis adsorpsi isothermal nitrogen menunjukkan perbedaan kelakuan antara H ZSM-5 dan USY coke zeolite (A. Marcilla 2008).

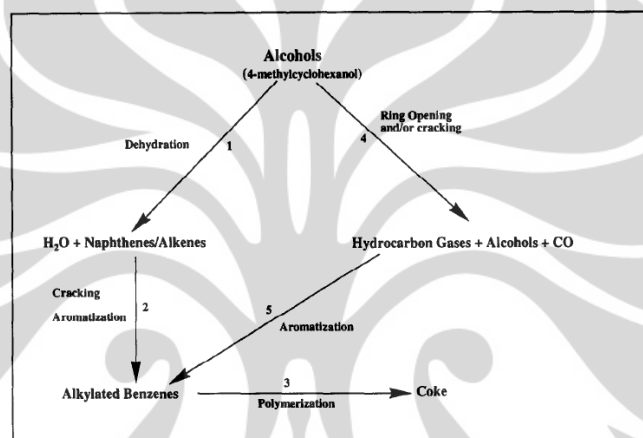
Peningkatan temperature reaksi sangat kecil menurunkan laju deaktivasi. Tetapi ketika coking temperature ditingkatkan, coke yang terbentuk memiliki berat molekul tinggi dan struktur yang sangat condensed (Bhatia 2010).

2.5 Mekanisme Reaksi

Konversi etanol menjadi hidrokarbon diawali dengan proses dehidrasi etanol. Tahap pertama dalam dehidrasi etanol adalah pembentukan ion karbonium. Secara umum, katalitik cracking yang terjadi pada zeolit diawali dengan pembentukan ion-ion karbonium pada permukaan zeolit. Asam bronsted dari katalis akan berikatan dengan gugus oksigen dari alkohol, sedangkan bagian basanya akan berikatan dengan hidrogen yang terdapat pada karbon α dari senyawa alkohol tersebut.

Tahapan selanjutnya ion karbonium akan berikatan dengan alkohol membentuk suatu eter. Eter yang terbentuk dalam kondisi asam akan langsung terkonversi menjadi olefin dan suatu senyawa alkohol.

Tahap akhir adalah pembentukan hidrokarbon paraffin, aromatik, sikloparafin serta C_6 dan olefin rantai panjang. Proses ini terjadi karena ion karbonium bereaksi dengan olefin dan mengalami penataan ulang. Selain itu, beberapa ion radikal akan melakukan polimerisasi sehingga menghasilkan molekul yang berukuran lebih besar. Polimerisasi molekul yang lebih besar ini walaupun jumlah n hanya sekitar 20 namun menjadi cukup besar bagi pori-pori katalis untuk dapat mengeluarkannya. Molekul ini yang kemudian menjadi coke dan menyebabkan katalis terdeaktivasi. Berikut diagram alir pembentukan coke dari konversi alcohol.



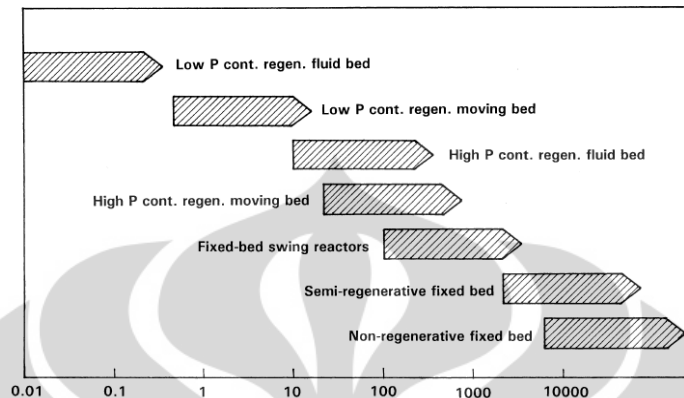
Gambar 2.14 Diagram Alir Konversi Alkohol (Bakhshi 1995)

2.6 Regenerasi

Regenerasi atau peremajaan adalah istilah umum yang digunakan untuk mengembalikan kondisi ke keadaan semula, jika regenerasi tidak dilakukan katalis bentuk harus dihentikan. Dalam pemakaian katalis terdapat dua pilihan yang dilakukan, membuang dan memaksimalkan kerja katalis sebagai bahan bernilai ekonomi tinggi dan pencarian berbagai informasi penting untuk menunjang langkah desain, penentuan jenis reactor maupun metode operasi regenerasi katalis (Sie 2001).

Laju deaktivasi katalis berkaitan erat dengan teknologi reaktor yang akan digunakan dalam regenerasi. Jika tingkat penonaktifan dalam *fix bed reactor* cukup rendah, tidak akan ada fasilitas tempat khusus untuk regenerasi dilakukan, dan ketika proses telah dilakukan, katalis dapat dibuang atau digunakan di tempat

lain untuk digunakan kembali. Ini dilakukan untuk katalis yang memiliki kinerja katalis selama 1 tahun atau lebih (Sie 2001).



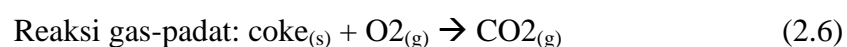
Gambar 2.15 Hubungan antara teknologi reaktor dan kecepatan deaktivasi katalis dalam berbagai variasi (Sie 2001).

Ketika aktifitas katalis menjadi lebih pendek, misalnya sekitar setengah tahun, fasilitas khusus untuk regenerasi ditempat menjadi penting, terutama jika menyangkut mahalanya katalis. Pada metode operasi semi-regeneratif, katalis tetap berada dalam reaktor selama regenerasi berlangsung. Fasilitas yang dibutuhkan untuk melakukan regenerasi adalah kompresor untuk sirkulasi gas inert dan dosis udara menjadi bagian unit permanen (Sie 2001).

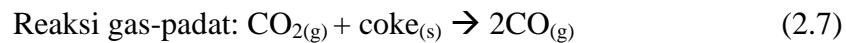
Tujuan dari regenerasi katalis ialah mengembalikan katalis ke keadaan semula untuk kembali memperoleh kinerja yang tinggi dengan menghilangkan deaktivatornya. Katalis hasil regenerasi harus memiliki sifat-sifat berikut ini:

1. Luas permukaan harus besar
2. Logam harus berada dalam fasa tereduksi
3. Logam harus terdispersi pada permukaan penyangga
4. Halogen atau fungsi asam katalis harus berada pada tingkat yang sesuai

Berbagai hasil penelitian (S.J. Jong 1997), regenerasi zeolit H ZSM-5 yang diakibatkan oleh adanya *coke* (kokas), dalam regenerasi katalis dilakukan selektifitas penghapusan dan transformasi senyawa karbon selama pengaktifan kembali dengan menggunakan udara 0,5% O₂ dan N₂ pada suhu 500°C.



Pada suhu tinggi terbentuk karbon dioksida bereaksi dengan coke (karbon) lain untuk membentuk karbon monoksida.

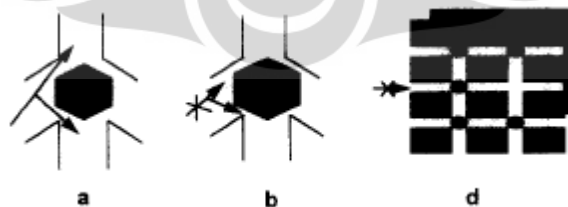


Dalam penelitiannya ditemukan bahwa pengotor katalis yang diregenerasi dengan udara berada pada dua tempat, yang pertama berada didalam kristal kokas hadir didekat situs asam Bronsted sedangkan yang kedua berada diluar permukaan kristal. Tampilan ini akan lebih jelas ketika H₂ digunakan sebagai gas regenerasi. Selama penghapusan oksidatif kokas dengan udara atau 0,5% O₂ di N₂, sebagian dari senyawa karbon berubah ke struktur yang lebih kental sebelum mendapatkan sepenuhnya teroksidasi. Adanya H₂ didalam kokas internal berfungsi untuk mengembalikan pemutusan hidrokarbon selektivitas sedangkan untuk kokas eksternal terjadi pemutusan senyawa alkil poliaromatik, sedikit poliaromatik dan banyak mengamati selektivitas peningkatan paradiethylbenzen.

Parameter paling penting ketika pembakaran coke dalam kehadirannya di zeolite adalah pengaruh temperature pembakaran dan strukturnya (A. Marcilla 2008). Heavy coke lebih tahan pembakaran dari light coke, seperti ditemukan dari energi aktivasi yang lebih tinggi dari pembakaran heavy coke (Bhatia 2010).

2.7 Meminimalisir Efek Deaktivasi Coke

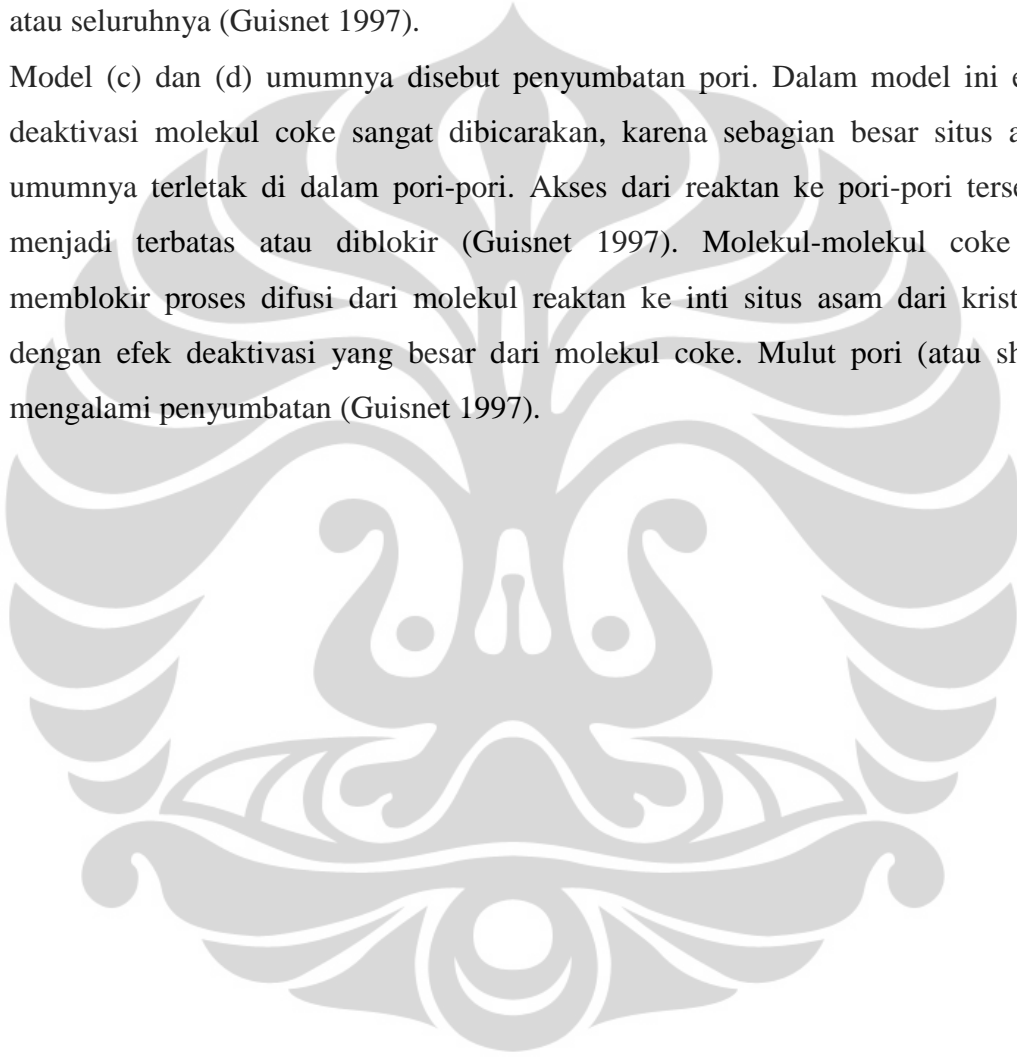
Deaktivasi bisa disebabkan oleh: (a) pembatasan akses reaktan ke situs aktif di rongga atau di persimpangan pori yang terdapat molekul coke, atau (b) penyumbatan akses; (c) dan (d) pembatasan atau penyumbatan akses reaktan ke situs aktif di rongga, di persimpangan pori atau bagian dari saluran di mana molekul kokain tidak berada (Guisnet 1997).



Gambar 2.16 Model deaktivasi zeolit dengan saluran saling berhubungan dan tanpa rongga (co HZSM-5). (a dan b) cakupan situs; (d) penyumbatan pori (Guisnet 1997).

Dalam model (a) dan (b) pembatasan atau penyumbatan karena alasan sterik, yaitu difusi reaktan dalam rongga atau di persimpangan pori menjadi terbatas atau diblokir, atau alasan kimia - molekul kokas teradsorpsi secara reversibel atau kuasi-ireversibel di situs asam (cakupan situs). Dalam model ini deaktivasi zeolit umumnya menjadi terbatas karena situs yang terletak di rongga atau di persimpangan saluran (seringkali hanya satu situs) yang dinonaktifkan sebagian atau seluruhnya (Guisnet 1997).

Model (c) dan (d) umumnya disebut penyumbatan pori. Dalam model ini efek deaktivasi molekul coke sangat dibicarakan, karena sebagian besar situs aktif umumnya terletak di dalam pori-pori. Akses dari reaktan ke pori-pori tersebut menjadi terbatas atau diblokir (Guisnet 1997). Molekul-molekul coke ini memblokir proses difusi dari molekul reaktan ke inti situs asam dari kristalit, dengan efek deaktivasi yang besar dari molekul coke. Mulut pori (atau shell) mengalami penyumbatan (Guisnet 1997).



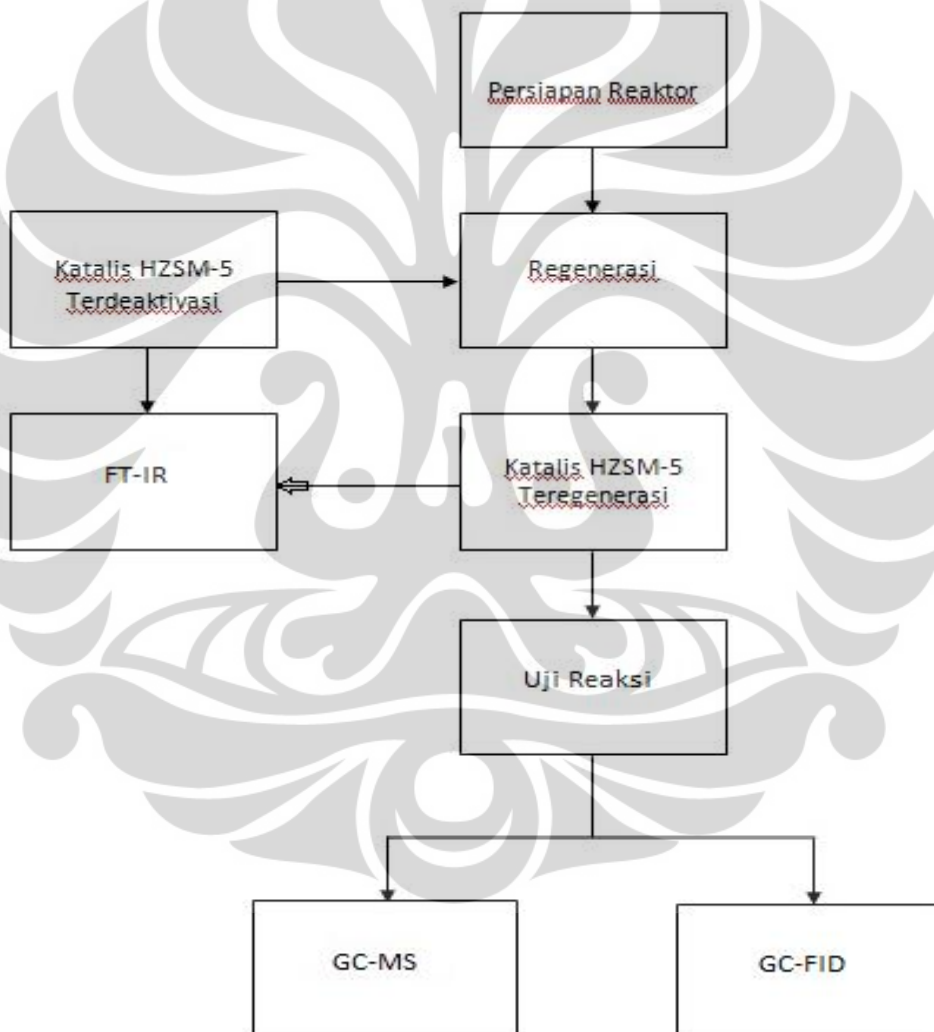
BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Tahap Penelitian

Secara garis besar penelitian ini dilakukan untuk melihat regenerasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 dalam reaksi etanol menjadi hidrokarbon.

3.1.1 Rancangan Penelitian

Diagram alir penelitian secara umum dapat dilihat pada diagram berikut :



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Uraian Terperinci Penelitian

Mulai dari tahap awal, ketika katalis belum direaksikan, direaksikan dan ketika katalis mengalami regenerasi kembali dan direaksikan lagi untuk melihat kualitas regenerasi katalis tersebut.

3.2.1 Alat dan Bahan

3.2.1.1 Alat

- Termometer
- Spatula
- Kertas Timbang
- Gelas ukur 100 ml
- Labu takar 100 ml
- Pipet volume
- Reaktor *Fixed Bed*
- *Beaker glass* 250 ml
- *Erlenmeyer* 500 ml
- *Buret* 50 ml
- *Bubble soap*
- *Bubbling gas*
- *Compressor*
- *Gas bag*

3.2.1.2 Bahan

- N_2 : sebagai carrier gas bagi etanol yang teruapkan agar dapat masuk ke reaktor
- Al_2O_3 dan H ZSM-5
- Larutan etanol

3.2.2 Regenerasi Katalis Al_2O_3 / H ZSM-5

Pada tahap ini katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 direaksikan dengan udara agar terjadi reaksi oksidasi menggunakan reaktor uji seperti pada gambar 3.3. Reaksi berlangsung dalam reaktor *fixed bed* dimana laju alir umpan dan temperaturnya diatur pada kondisi tertentu.



Gambar 3.2 Reaktor Uji

3.2.2.1 Regenerasi Dengan Dua Suhu Berbeda

1. Persiapan Sampel

- a. Disiapkan katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5.
- b. Ambil katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 yang akan direaksikan,
 - Timbang katalis 0.5 gram, kemudian dimasukkan ke dalam unggun kaca yang sebelumnya telah ditimbang berat kosongnya (w_0).
 - Sampel + unggun kaca (w_1) ditimbang
 - Maka, berat sampel dapat dihitung sebesar : $w = w_1 - w_0$
 - Unggun kaca dimasukkan ke dalam furnace.

2. Persiapan Alat

- a. Untuk start up, unggun yang telah berisi katalis dimasukkan ke dalam reaktor kemudian furnace elektrik dinyalakan hingga suhu yang diinginkan.
- b. Pada saat temperature reaktor telah tercapai, kompresor udara di nyalakan dengan laju alir 150 mL/min.
- c. Dilakukan pengambilan data setiap 30 min dengan mengeluarkan unggun dari reactor kemudian timbang berat unggun tersebut.
- d. Setelah berat unggun tidak bekurang, katalis dikeluarkan kemudian ditimbang beratnya.

3. Prosedur 1-2 diulangi untuk variasi suhu reaktor 400°C , dan 450°C

3.2.2.1.1 Pengaruh Temperatur

1. Persiapan Sampel

- c. Disiapkan katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5.
- d. Ambil katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 yang akan direaksikan,
 - Timbang katalis 0.5 gram, kemudian dimasukkan kedalam unggun kaca yang sebelumnya telah ditimbang berat kosongnya (w_0).
 - Sampel + unggun kaca (w_1) ditimbang
 - Maka, berat sampel dapat dihitung sebesar : $w = w_1 - w_0$
 - Unggun kaca dimasukan ke dalam furnace.

2. Persiapan Alat

- e. Untuk start up, unggun yang telah berisi katalis dimasukan ke dalam reaktor kemudian furnace elektrik dinyalakan hingga suhu 400°C .
- f. Pada saat temperature reaktor telah tercapai, kompresor udara di nyalakan dengan laju alir 150 mL/min.
- g. Setelah 15 menit dilakukan pengambilan data dengan mengeluarkan unggun dari reaktor kemudian timbang berat unggun tersebut.
- h. Kemudian suhu dinaikan hingga 500°C dengan inkremen 20°C .
- i. Dilakukan poin (g) disetiap inkremennya.

3. Prosedur 1-2 diulangi untuk berbagai sampel

3.2.2.2 Pengaruh Laju Alir

1. Persiapan Sampel

- a. Disiapkan katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5.
- b. Ambil katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 yang akan direaksikan,
 - Timbang katalis 0.5 gram, kemudian dimasukkan kedalam unggun kaca yang sebelumnya telah ditimbang berat kosongnya (w_0).
 - Sampel + unggun kaca (w_1) ditimbang
 - Maka, berat sampel dapat dihitung sebesar : $w = w_1 - w_0$
 - Unggun kaca dimasukan ke dalam furnace.

2. Persiapan Alat

- a. Untuk start up, unggun yang telah berisi katalis dimasukkan ke dalam reaktor kemudian furnace elektrik dinyalakan hingga suhu 450°C .
- b. Pada saat temperature reaktor telah tercapai, kompresor udara di nyalakan dengan laju udara awal 75 mL/min.
- c. Setelah 15 menit dilakukan pengambilan data dengan mengeluarkan unggun dari reaktor kemudian timbang berat unggun tersebut.
- d. Kemudian laju udara dinaikan hingga 350 mL/min dengan inkremen 25 mL/min
- e. Dilakukan poin (g) disetiap inkremennya.

3.2.3 Analisa GC-MS untuk Identifikasi Produk Cair

Produk yang diperoleh nantinya akan dianalisis dengan menggunakan metode GCMS. Analisis GCMS dilakukan untuk melihat senyawa apa saja yang terdapat pada sampel yang dihasilkan dari proses konversi katalitik. Tujuannya untuk memperoleh nilai angka oktan dari produk akhir melalui kalkulasi dari formula yang telah ada berdasarkan data kuantitatif hasil dari GCMS.

3.2.4 Analisa GC-FID untuk Identifikasi Konversi Etanol

Proses pemisahan komponen-komponen produk dalam kromatografi gas berlangsung di dalam kolom berdasarkan pada interaksi komponen produk dan fasa diam. Interaksi antara produk dan fasa diam (cair) sangat menentukan berapa lama komponen-komponen akan ditahan. Komponen-komponen yang mempunyai afinitas lebih rendah (tidak suka) terhadap fasa diam, akan keluar dari kolom terlebih dahulu. Sedangkan komponen-komponen dengan afinitas lebih besar (larut dengan baik) terhadap fasa diam akan keluar lebih lama dari kolom. Produk cair dan gas dianalisa dengan GC jenis FID (*Flame Ionization Detector*) dari GC-FID Shimazu 9A. Kondisi operasi GC-FID dapat dilihat pada tabel B.

Tabel 3.1 Data Kondisi Operasi GC-FID

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

3.2.5 Analisa FT-IR untuk Identifikasi Ikatan Kokas dalam Katalis

Metode FT-IR ini dilakukan dengan melakukan scanning sampel menggunakan software untuk mendapatkan peak-peak ikatan kimia dalam produk cair.

3.3. Data-Data Hasil Regenerasi

Didapatkan data-data hasil regenerasi katalis setelah reaksi dan sebelum reaksi.

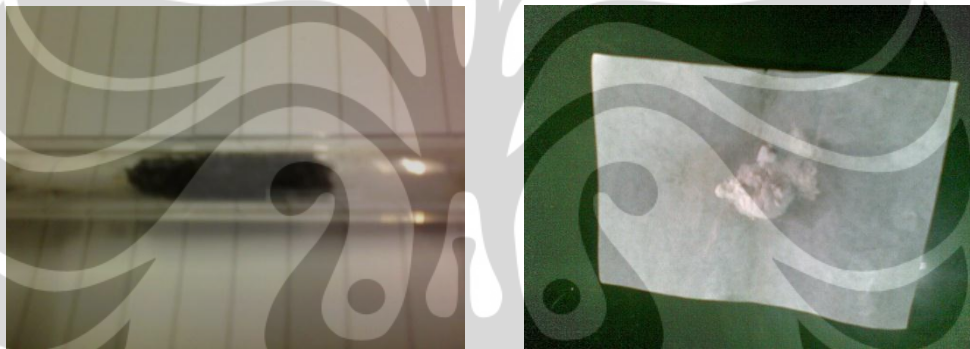
1. Data Hasil Regenerasi

Regenerasi ini bertujuan untuk mengetahui apakah katalis dapat iregenerasi setelah terdeaktivasi.

2. Data Hasil Pengaruh Temperatur Dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan HZSM-5
3. Pengaruh Temperatur ini bertujuan untuk mengetahui suhu optimum dalam proses regenerasi katalis Al_2O_3 dan HZSM-5.
4. Data Hasil Pengaruh Laju Udara Dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan HZSM-5
5. Pengaruh laju udara ini bertujuan untuk mengetahui laju alir udara optimum dalam proses regenerasi katalis Al_2O_3 dan HZSM-5

BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas hasil penelitian yang telah dilakukan, meliputi hasil regenerasi berbagai komposisi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 untuk konversi katalitik senyawa etanol. Karakterisasi katalis menggunakan metode FT-IR serta uji konversi kembali pada katalis hasil regenerasi. Hasil reaksi konversi etanol berupa produk hidrokarbon telah dikerjakan dalam riset grup penelitian konversi etanol bersama Rezhi dan Dessy dengan menggunakan *gas chromatografi mass spectrometer* (GC-MS) serta *flame ionization detector* (FID). Selama uji reaksi, katalis mengalami deaktivasi yaitu penurunan aktivitasnya dalam mengkonversi etanol.



Gambar 4.1 Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 Terdeaktivasi (Kiri) dan Regenerasi (Kanan)

Fokus penelitian yang dilakukan adalah regenerasi katalis dengan mengalirkan udara pada unggun katalis. Kokas yang merupakan persenyawaan karbon bisa dihilangkan ketika bereaksi dengan udara yang menghasilkan CO_2 dan H_2O . Keberhasilan regenerasi ditandai dengan perubahan fisik warna katalis, katalis yang terdeaktivasi berwarna hitam pekat menjadi putih bersih kembali setelah diregenerasi seperti terlihat pada gambar 4.1. Berat katalis juga mengalami penurunan dibandingkan berat ketika katalis terdeaktivasi.

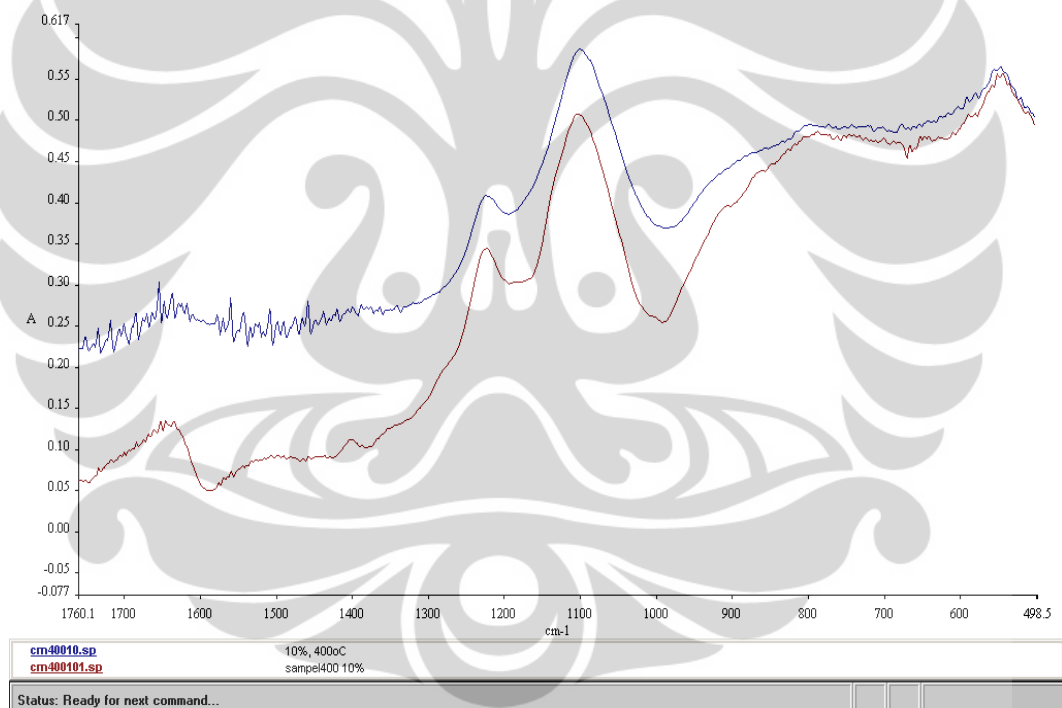
4.1 Karakteristik Katalis

Karakteristik katalis yang dilakukan baik untuk katalis terdeaktivasi maupun katalis yang teregenerasi dimaksudkan untuk mengetahui karakteristik katalis dan menjelaskan perilaku regenerasi dari katalis. Uji FT-IR digunakan

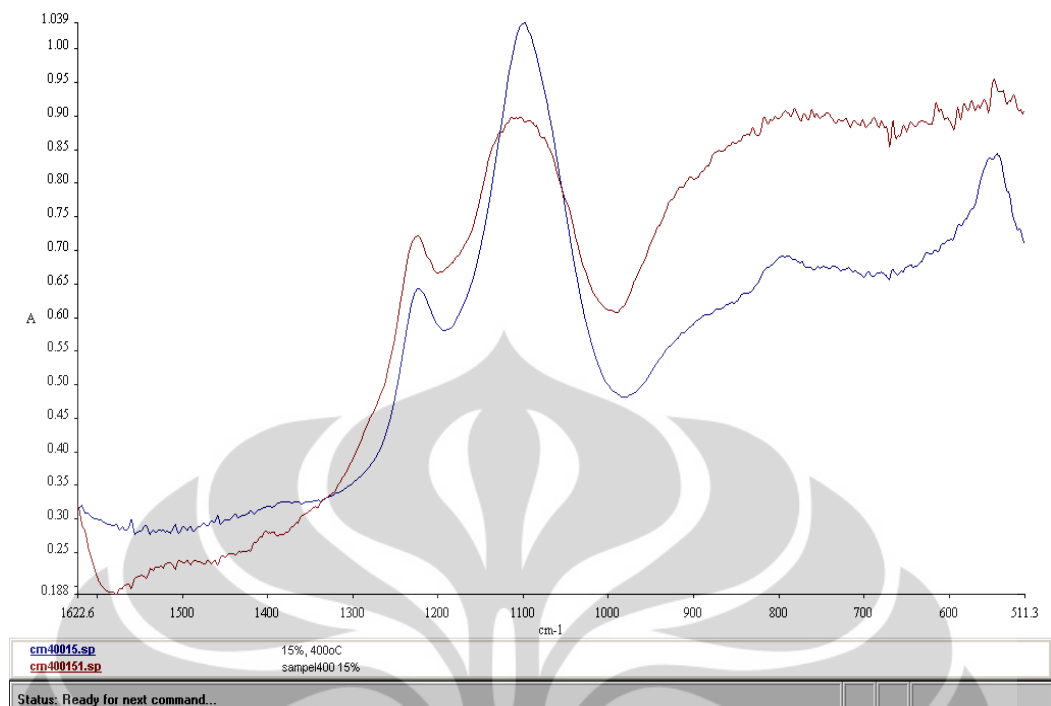
dalam karakterisasi ini untuk mengetahui perubahan katalis setelah digunakan dalam reaksi konversi etanol, khususnya untuk mengetahui keberadaan kokas pada katalis. Uji FT-IR dilakukan untuk mengetahui secara kualitatif ikatan-ikatan yang terdapat pada katalis, bertujuan untuk mengidentifikasi kandungan sampel katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 terdeaktivasi dan yang telah diregenerasi.

4.1.1 Karakterisasi dengan FT-IR

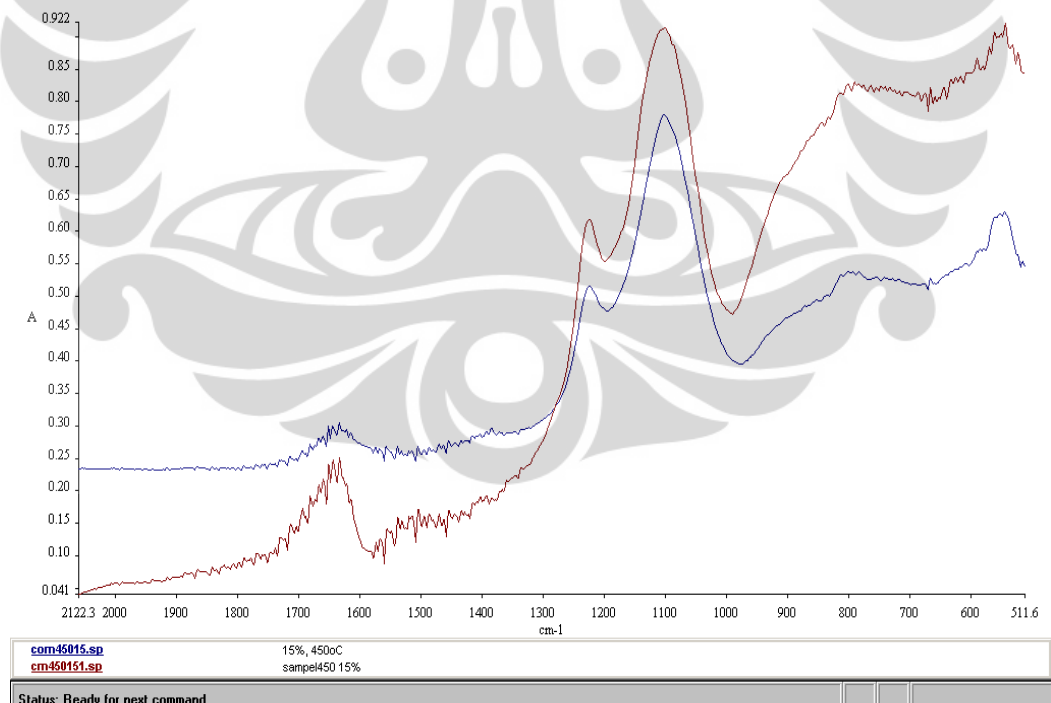
Fourier Transform Infra Red (FT-IR) digunakan untuk menganalisis ikatan-ikatan yang terdapat pada katalis khususnya untuk mengamati keberadaan kokas yang terbentuk dan terjadi perubahan-perubahan pada saat bereaksi. Sampel katalis yang diidentifikasi dengan menggunakan FT-IR adalah Al_2O_3 dan H ZSM-5 pada berbagai komposisi.



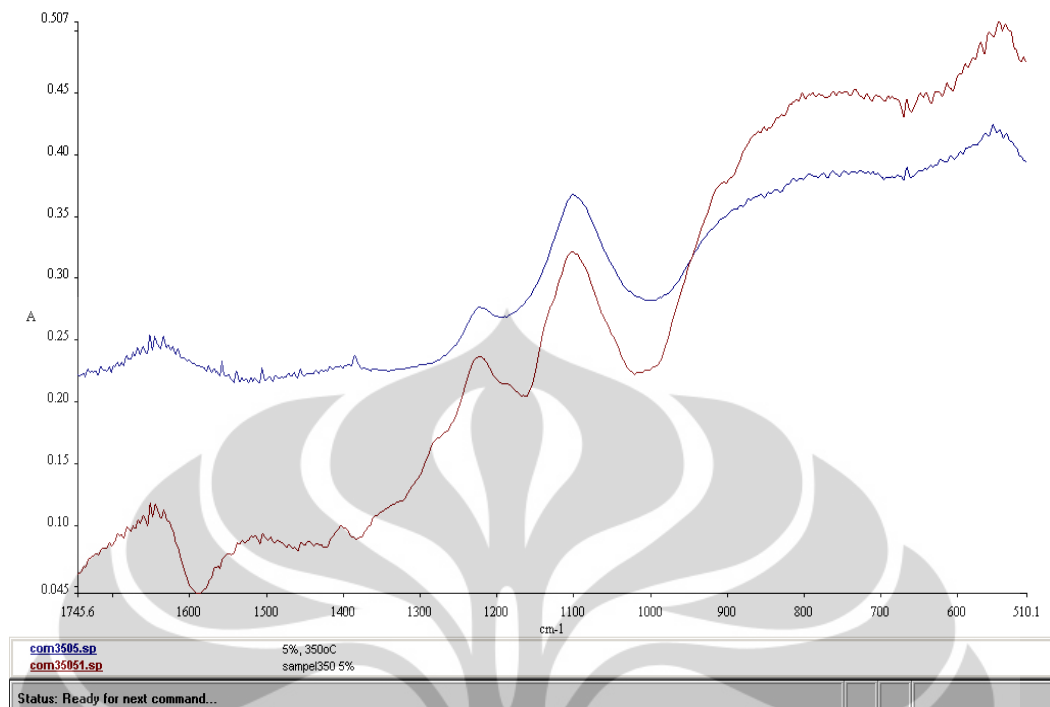
Gambar 4.2 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 10%, 400°C
Warna Biru adalah Katalis Deaktivasi
Warna Merah adalah Katalis Regenerasi



Gambar 4.3 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 15%, 400°C
Warna Biru adalah Katalis Deaktivasi
Warna Merah adalah Katalis Regenerasi



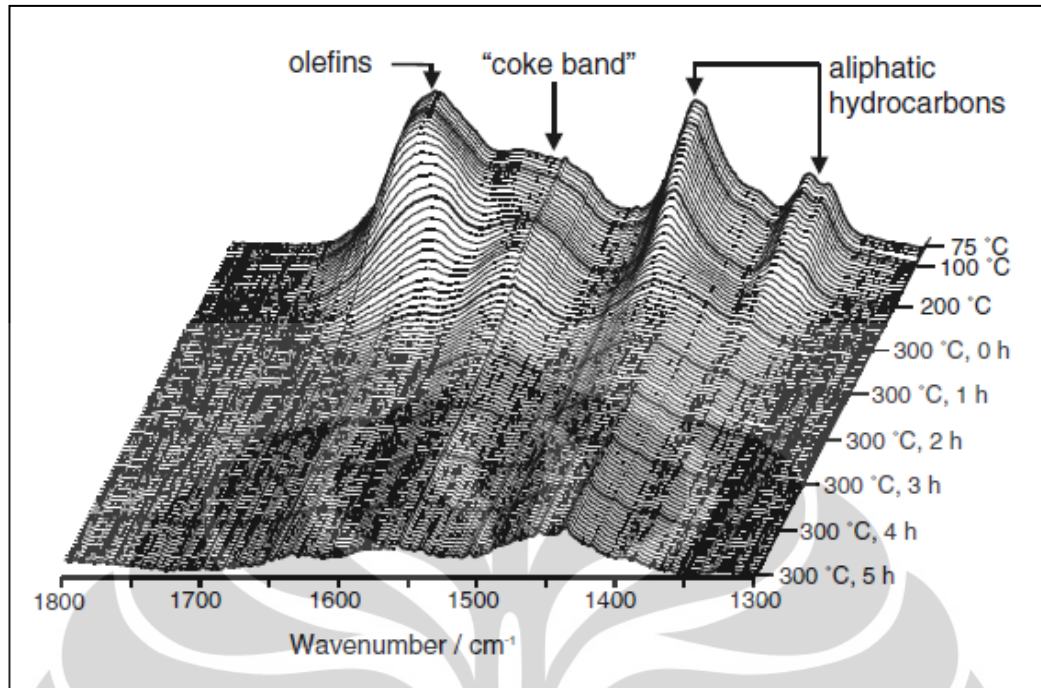
Gambar 4.4 Komparasi FT-IR Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 15%, 450°C
Warna Biru adalah Katalis Deaktivasi
Warna Merah adalah Katalis Regenerasi



Gambar 4.5 Komparasi FT-IR Katalis Al₂O₃ dan H ZSM-5 5%, 350°C
 Warna Biru adalah Katalis Deaktivasi
 Warna Merah adalah Katalis Regenerasi

Gambar 4.2 – 4.5 menunjukkan hasil pengujian FT-IR pada katalis Al₂O₃ dan H ZSM-5 berbagai rasio komposisi. Pada gambar terlihat ada bilangan gelombang yang berbeda pada saat katalis terdeaktivasi dan setelah di regenerasi. Bilangan gelombang yang berbeda terlihat pada transmisi pita kokas (1540-1600 cm⁻¹). Ini menunjukkan bahwa memang terdeaktivasinya (ditunjukkan oleh perbedaan peak katalis terdeaktivasi dan regenerasi) katalis disebabkan oleh kokas.

Identifikasi ikatan kokas mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Weitkamp *et al.*, 2004. Ikatan kokas berada pada bilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹ dapat dilihat pada gambar dibawah.



Gambar 4.6 Spektrum FT-IR pada Kokas Katalis 0,4Pt/La-X (Weitkamp, 2004).

Mengacu pada gambar 4.6 bahwa hasil FT-IR pada penelitian ini terbentuk ikatan kokas dibilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹ untuk setiap laju carrier gas N₂. Hal ini sesuai terhadap apa yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya Weitkamp *et al.*, 2004. bahwa terbentuk ikatan kokas pada bilangan gelombang 1540-1600 cm⁻¹.

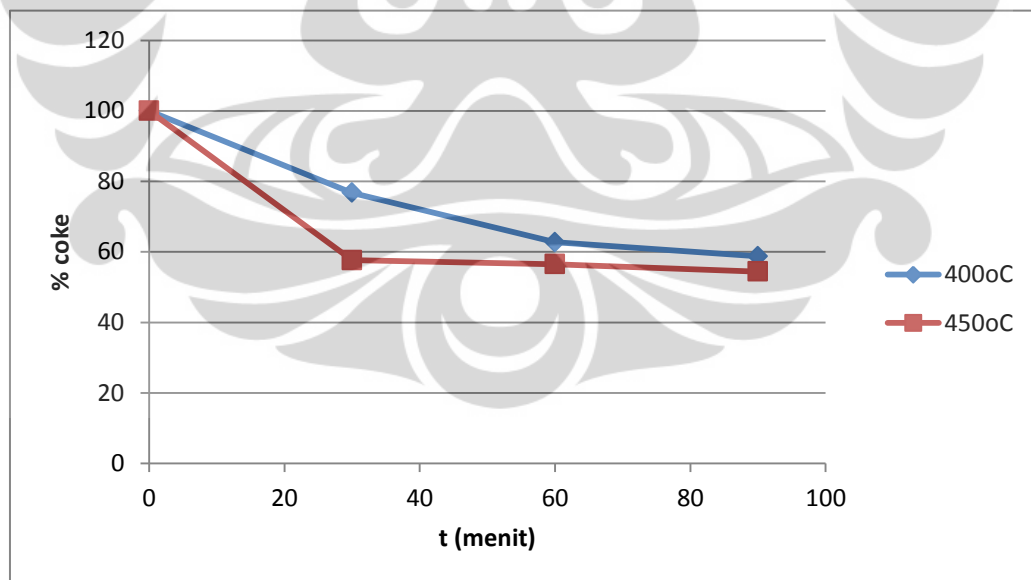
Upaya penghilangan kokas pada katalis dengan cara regenerasi katalis menggunakan oksidasi udara. Pita spektrum pada FT-IR yang mengalami regenerasi katalis berada di atas spektrum katalis yang terdeaktivasi. Dari data percobaan, hasil regenerasi belum bisa mengembalikan katalis seperti katalis baru. Pada katalis regenerasi masih terdapat ikatan kokas khususnya yang terlihat pada puncak gelombang 1568 cm⁻¹ (daerah resapan kokas). Posisi pada *peak* sedikit berbeda dengan *peak* yang muncul pada katalis yang terdeaktivasi, hal ini diperkirakan ikatan senyawa kokas mengalami perubahan akibat oksidasi oleh udara pada suhu 450°C, tetapi dapat menghilangkan ikatan senyawa kokas pada rentang 1573 cm⁻¹.

4.2 Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5

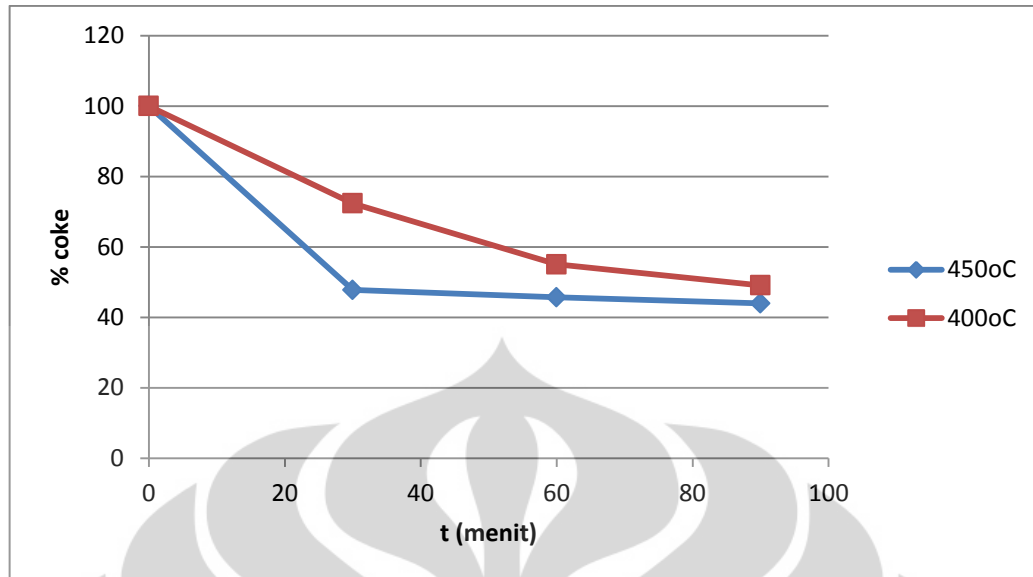
Regenerasi dilakukan pada katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 yang terdeaktivasi dengan variasi 2 variabel bebas yaitu suhu operasi dan laju alir udara. Adapun variasi suhu operasi adalah 400°C dan 450°C . Sedangkan variasi yang dilakukan pada laju alir udara (N_2 dan O_2) adalah 75 ml/menit, 150 ml/menit, 250 ml/menit, dan 350 ml/menit. Variasi suhu operasi akan mempengaruhi proses menghilangkan kokas pada katalis sedangkan variasi laju alir udara akan mempengaruhi lamanya kontak antara udara dengan katalis yang mempengaruhi reaksi oksidasi. Pengambilan data dilakukan setiap 30 menit dengan mengukur berat katalis hingga beratnya tidak berkurang.

4.2.1 Hasil Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5

Dari hasil pengukuran berat didapat pengurangan persen (%) berat coke sebesar 50% hingga 60% tetapi masih terdapat kokas yang tidak bereaksi. Data pengukuran berat yang didapat digunakan untuk mengetahui berapa berat kokas yang dapat dihilangkan guna mengaktifasi kembali katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 atau bisa disebut sebagai regenerasi. Berikut ini adalah hasil uji dari beberapa kondisi deaktivasi yang berbeda dengan suhu reaksi 400°C , dan 450°C .



Gambar 4.7 Penurunan Kokas dan Regenerasi Katalis (20% H ZSM-5) dengan Laju Udara 150 ml/menit



Gambar 4.8 Penurunan Kokas dan Regenerasi Katalis (5% H ZSM-5) dengan Laju Udara 150 ml/menit

Diperoleh bahwa suhu reaksi 450°C mempunyai tren yang lebih baik dan lebih cepat menghilangkan kandungan kokas. Suhu yang lebih tinggi dapat mempercepat proses menguapnya kokas dan berdifusi di dalam struktur pori katalis tetapi tidak semua kokas dapat dihilangkan dengan metode ini. Terdapat sedikit kokas yang sulit untuk dioksidasi, data kokas yang tidak teroksidasi dapat di lihat di tabel berikut ini:

Tabel 4.1 Kondisi Katalis Al₂O₃ dan H ZSM-5

Katalis dan Suhu	Waktu (menit)	Mass of Deactivated Catalyst	Co	Losses of Coke (gram) MDt0 - MDtt	C C0t0 - LCtt	% coke
350, 20 (400)	0	0,49	0,04			100
	30	0,4807		0,0093	0,0307	76,75
	60	0,4751		0,0149	0,0251	62,75
	90	0,4735		0,0165	0,0235	58,75
	120	0,4728		0,0172	0,0228	57
450, 20 (450)	0	0,759	0,0531			100
	30	0,7365		0,0225	0,0306	57,62712
	60	0,7359		0,0231	0,03	56,49718
	90	0,7348		0,0242	0,0289	54,42561
400, 5 (450)	0	0,738	0,0571			100
	30	0,7082		0,0298	0,0273	47,81086
	60	0,707		0,031	0,0261	45,70928
	90	0,706		0,032	0,0251	43,95797
350, 5 (400)	0	0,7365	0,0456			100
	30	0,7239		0,0126	0,033	72,36842
	60	0,716		0,0205	0,0251	55,04386
	90	0,7133		0,0232	0,0224	49,12281

Tabel 4.1 merupakan data yang didapat dari hasil percobaan dimana terdapat data kondisi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 terdeaktivasi dan data hasil katalis HZSM-5 teregenerasi. Dapat dilihat persentasi (%) kandungan kokas di dalam katalis terdeaktivasi dan persentasi kandungan kokas di dalam katalis setelah regenerasi. Terlihat bahwa rata-rata masih terdapat kokas yang sulit dioksidasi. Pada prosesnya kokas akan berdifusi dalam struktur pori katalis sebelum terbakar habis. Sulitnya proses difusi dikarenakan terdapat senyawa di dalam kokas yang memiliki volatilitas rendah.

4.2.2 Kinetika Laju Reaksi Oksidasi dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5

Dari dua penelitian yang telah dilakukan Yan Rend dkk. pada tahun 2007 dan Niken Taufiqurrahmi dkk pada tahun 2010, diketahui bahwa oksidasi atau pembakaran kokas dalam katalis dapat dihitung kinetika laju reaksi yang terjadi. Penelitian tersebut memodelkan kinetika reaksi oksidasi kokas menggunakan persamaan arhenius dengan penurunan rumus sebagai berikut:

$$R_c = \frac{-dC_c}{dt} = kP_{O_2}^m C_c^n \quad (1)$$

Dimana, R_c merupakan laju pembakaran kokas, C_c adalah jumlah kokas pada waktu tertentu yang terkandung di dalam katalis, k merupakan konstanta laju, P_{O_2} adalah tekanan parsial O_2 , dan m dan n merupakan orde reaksi.

Konstanta laju reaksi, k , merupakan fungsi dari suhu (T) dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$k = A_r \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

Penelitian tersebut mengasumsikan orde reaksi n dan m adalah 1 dan perubahan tekanan parsial O_2 sangat kecil sehingga dapat diabaikan maka dapat dinyatakan sebagai berikut:

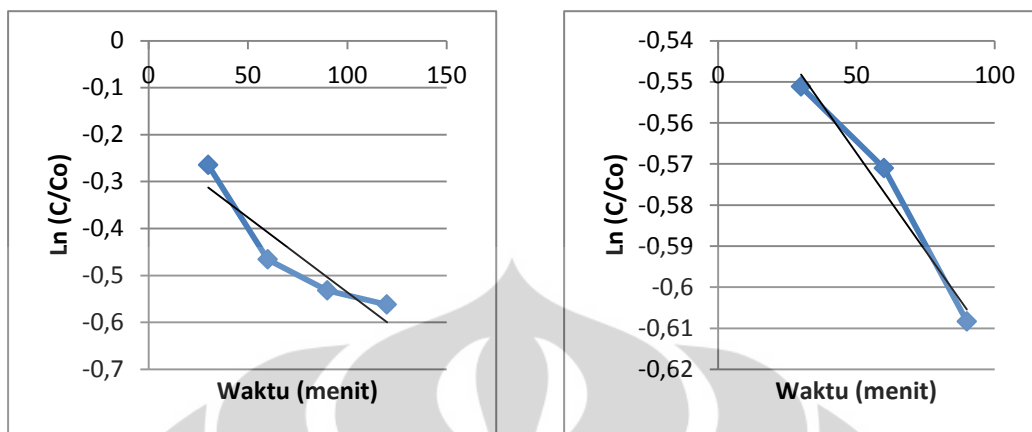
$$\frac{-dC_c}{dt} = k_1 C_c \quad (3)$$

$$\ln\left(\frac{C_c}{C_c^0}\right) = k_1 t \quad (4)$$

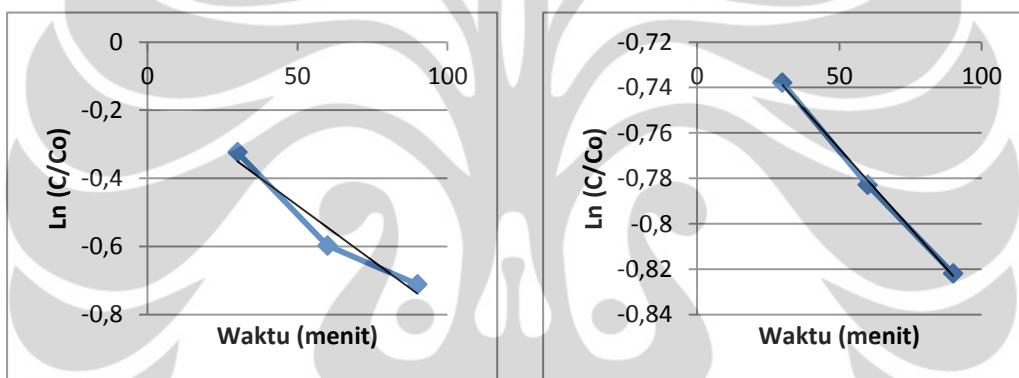
Dimana k_1 = konstanta orde *pseudofirst*, C_c^0 = jumlah kokas sebelum diregenerasi.

Jika semua asumsi diatas diterapkan pada penelitian ini, maka kinetika laju

reaksinya dapat dilihat pada gambar berikut ini:



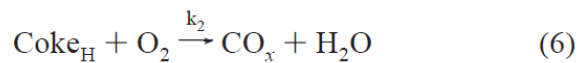
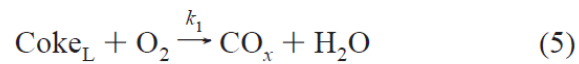
Gambar 4.9 Kinetika Laju Reaksi dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 20%. Oksidasi pada 400°C (Kiri), Oksidasi pada 450°C (Kanan)



Gambar 4.10 Kinetika Laju Reaksi dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 5%. Oksidasi pada 400°C (Kiri), Oksidasi pada 450°C (Kanan)

Freitag dan Exelby mengukur H / C rasio untuk kokas yang dibuat pada temperatur yang berbeda dan menyimpulkan bahwa pembentukan kokas yang mewakili lebih dari rentang suhu ekstrim mungkin memerlukan dua pseudocomponents kokas. Yan Ren, Nader Mahinpey dan Norman Freitag dalam penelitiannya, pengamatan dari oksidasi dan pirolisis nonisothermal juga menegaskan bahwa kokas yang dihasilkan pada temperatur yang berbeda tidak berperilaku sama. Diasumsikan bahwa kokas diperoleh pada temperatur yang berbeda tidak sama, dan bahwa ada dua pseudocomponent: kokas diperoleh pada suhu rendah (375°C) dan kokas diperoleh pada suhu tinggi (600°C), atau light coke dan heavy coke. Sampel kokas yang diperoleh pada 400 sampai 550°C dapat dianggap sebagai campuran dengan persentase yang berbeda dari kokas ringan

dan berat. Pembakaran kokas sampel langsung memproduksi Co_x dan air, sebagai dinyatakan sebagai persamaan berikut.

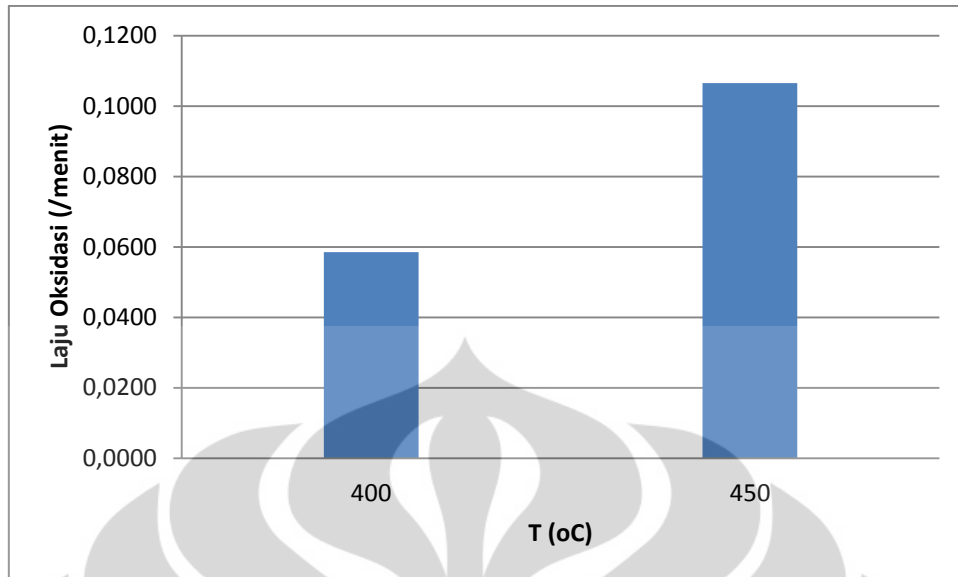


Dari hasil yang didapat pada gambar 4.9 – 4.10 merupakan kurva kinetika laju reaksi oksidasi pada regenerasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5. Gambar di atas memperlihatkan terjadi beberapa pergeseran pada laju reaksi yang berarti terdapat dua laju reaksi di dalam oksidasi kokas. Pergeseran ini dimungkinkan terjadi karena kokas memiliki persenyawaan yang sangat kompleks. Senyawa yang memiliki jumlah atom C yang lebih sedikit akan mengalami oksidasi terlebih dahulu sedangkan senyawa yang memiliki jumlah atom C yang lebih banyak mengalami oksidasi setelahnya. Hal ini menunjukkan sangat kompleksnya persenyawaan yang membentuk kokas pada permukaan katalis. Kokas yang terbentuk sangat berbeda-beda tergantung pada katalis yang digunakan (rasio komposisi) dan kondisi reaksi (suhu dan laju alir).

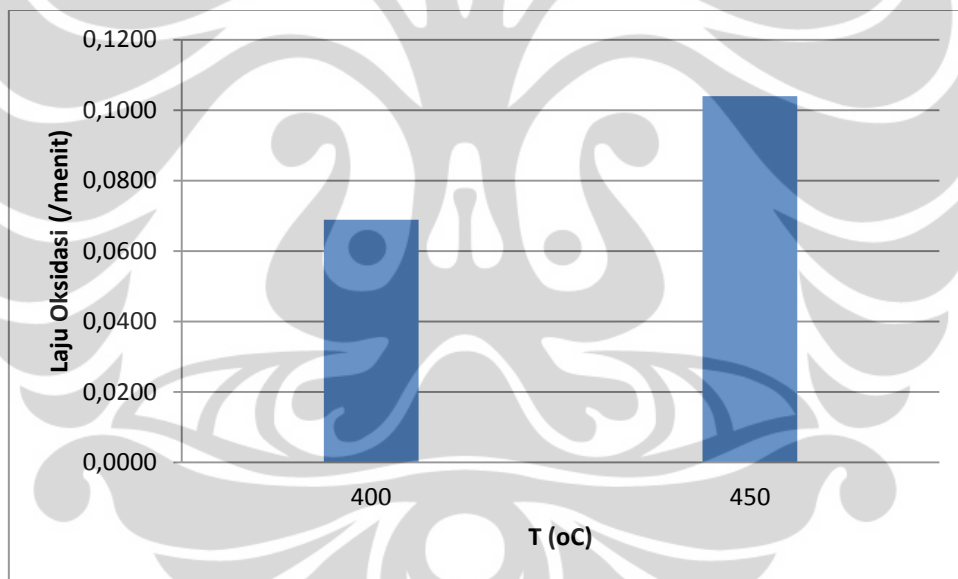
Dalam literatur, atas dasar percobaan kenaikan suhu, De'chelette et al. mengusulkan skema reaksi yang juga melibatkan dua jenis kokas untuk menggambarkan pengamatan dari analisis kromatografi. Mereka mengasumsikan bahwa kokas diperoleh dari reaksi dan proses perengkahan termal pertama kali dioksidasi untuk menghasilkan intermediate coke lalu selanjutnya dibakar untuk membentuk Co_x dan air selama pembakaran kedua.

4.2.3 Pengaruh Suhu Reaksi dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5

Proses regenerasi dapat dipengaruhi oleh suhu reaksi di dalam reaktor. Subbab ini dilakukan untuk mengetahui suhu reaksi optimal dalam regenerasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5. Ada beberapa suhu reaksi yang digunakan dalam percobaan ini yaitu 400°C dan 450°C . Hasil percobaan ini akan ditampilkan dalam grafik berikut:



Gambar 4.11 Pengaruh Suhu Operasi pada Proses Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 20% dengan Laju Udara 150 ml/menit



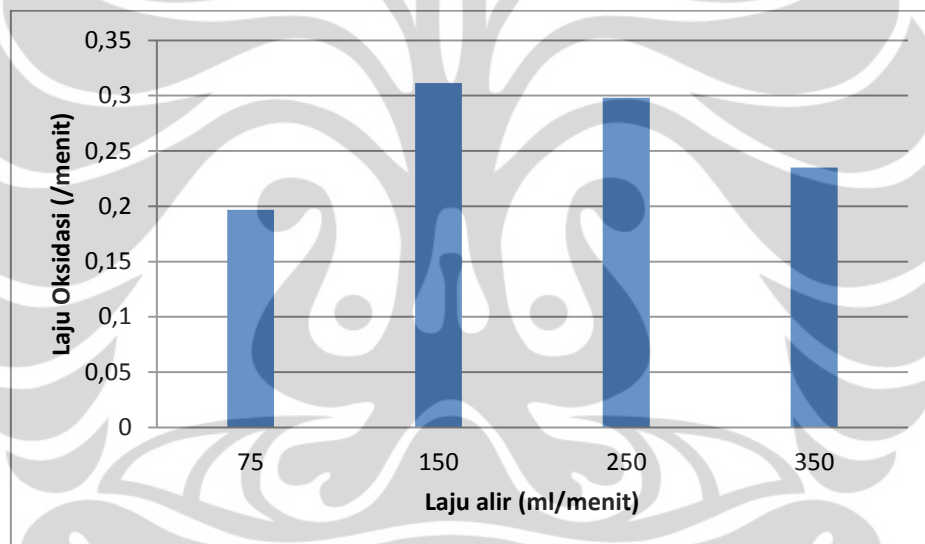
Gambar 4.12 Pengaruh Suhu Operasi pada Proses Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 5% dengan Laju Udara 150 ml/menit

Gambar 4.11 dan 4.12 menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka semakin tinggi laju oksidasi, hal ini laju oksidasi maksimum terlihat pada suhu 450°C . Ini karena senyawa dengan jumlah atom C yang lebih tinggi memiliki volatilitas yang lebih rendah sehingga oksidasi pada suhu yang lebih tinggi dapat memudahkan senyawa tersebut menguap dan berdifusi di dalam struktur katalis. Tetapi perlu dicatat bahwa katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 akan mudah mengalami

kehancuran struktur pori akibat reaksi oksidasi pada suhu tinggi. Tahap regenerasi membutuhkan kontrol yang tepat dari operasi variabel dalam pembakaran kokas untuk menghindari melebihi batas suhu sekitar 843 K, dimana H ZSM-5 zeolit yang cukup besar mengalami dealuminasi. (Andrés T. Aguayo et al).

4.2.4 Pengaruh Laju Alir Udara dalam Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5

Proses regenerasi dapat dipengaruhi oleh laju udara yang akan berkontak dengan katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 di dalam reaktor. Subbab ini dilakukan untuk mengetahui laju udara optimal dalam regenerasi katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5. Ada beberapa laju udara yang digunakan dalam percobaan ini yaitu 75 mL/menit - 350 mL/menit. Hasil percobaan ini akan ditampilkan dalam grafik berikut:



Gambar 4.13 Pengaruh Laju Alir Udara pada Proses Regenerasi Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 dengan Suhu Reaksi 450°C

Gambar 4.13 menunjukkan bahwa terdapat laju alir udara optimal yang efektif untuk mengoksidasi kokas di katalis yaitu pada 150 mL/menit. Sebagai konsekuensi dari kepekaan katalis, regenerasi harus dilakukan perlahan dan waktu regenerasi tidak harus lebih kecil dari 120 menit untuk kondisi percobaan yang terbaik, yang berarti bahwa tahap regenerasi sangat penting dari proses dalam siklus reaksi-regenerasi (Andrés T. Aguayo, et al). Hal ini disebabkan karena waktu kontak antara udara dan katalis semakin singkat. Pada laju udara 350 mL/menit membuat proses difusi udara kedalam pori katalis tidak maksimal

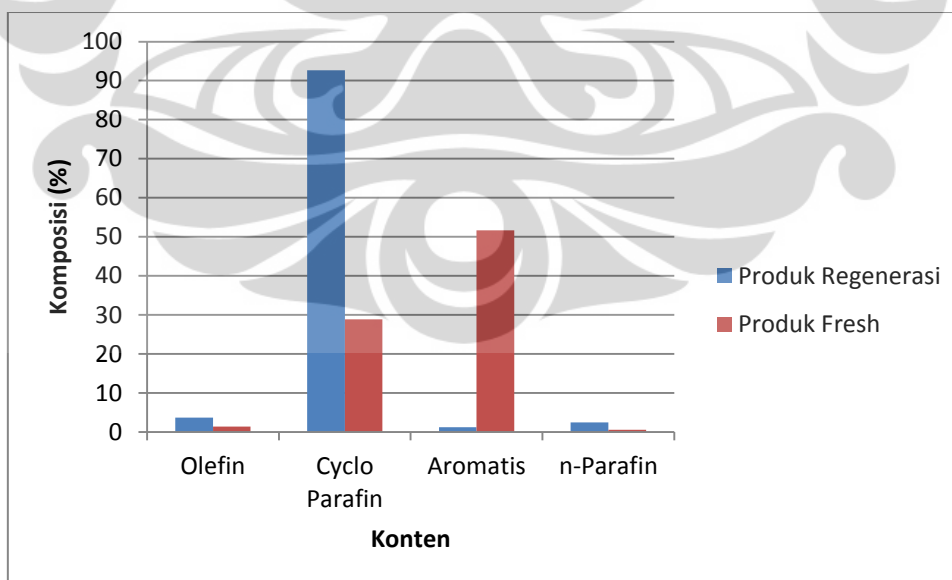
sehingga proses oksidasi terjadi di permukaan katalis. Sedangkan pada laju udara dibawah 150 ml/menit, laju oksidasi cenderung meningkat yaitu sekitar 0.2/menit.

4.3 Uji Reaksi Konversi Katalitik Katalis Regenerasi

Konversi etanol menjadi hidrokarbon diawali dengan proses dehidrasi etanol. Dehidrasi etanol menjadi olefin dan eter dapat dipengaruhi oleh katalis asam. Reaksi tersebut memerlukan katalis asam yang kuat untuk mengimbangi sifat kepolaran molekul tersebut pada gugus hidroksilnya, agar reaksi bisa berjalan lebih efektif.

Tahap akhir adalah pembentukan hidrokarbon paraffin, aromatik, sikloparafin serta C₆ dan olefin rantai panjang. Proses ini terjadi karena ion karbonium bereaksi dengan olefin dan mengalami penataan ulang. Selain itu, beberapa ion radikal akan melakukan polimerisasi sehingga menghasilkan molekul yang berukuran lebih besar.

Pada gambar 4.14, uji GC-MS terlihat bahwa produk hasil konversi katalitik Al₂O₃ dan H ZSM-5 fresh dan regenerasi memiliki kemiripan produk yaitu tetap mengandung olefin, cyclo parafin, aromatis, dan n-parafin walaupun persentase komposisi produknya mengalami perbedaan di konten aromatis. Ini menyebabkan angka oktan yang didapat pada produk hasil katalis regenerasi mengalami kemunduran sedikit angka oktan.



Gambar 4.14 Perbandingan Distribusi Produk Komposisi H ZSM-5 15%, 450°C

4.3.1 Laju Reaksi Katalis Regenerasi pada Uji Konversi Katalitik

Pada subbab ini akan dilihat nilai konstanta laju reaksi yang merepresentasikan nilai energi aktivasi (E_a) pada katalis regenerasi dan membandingkannya dengan katalis fresh untuk melihat tingkat pengembalian regenerasi katalis sebagai katalis konversi katalitik etanol. Produk yang dihasilkan dari konversi etanol dianalisis dengan menggunakan *Gas Chromatography Flame Ionization Detector* (GC-FID). Pada GC-FID akan diketahui etanol yang tidak terkonversi. Dari peak area etanol yang tidak terkonversi dapat diketahui etanol yang terkonversi menjadi hidrokarbon, dengan cara perhitungan konversi antara luas peak area blank dengan luas area etanol sisa.

Laju reaksi didefinisikan sebagai perubahan konsentrasi reaktan atau produk per satuan waktu. Satuan laju reaksi adalah M/s (Molar per detik). Sebagaimana yang diketahui, reaksi kimia berlangsung dari arah *reaktan* menuju produk. Ini berarti, selama reaksi kimia berlangsung, reaktan digunakan (dikonsumsi) bersamaan dengan pembentukan sejumlah produk. Dengan demikian, laju reaksi dapat dikaji dari sisi pengurangan konsentrasi reaktan (lihat gambar 4.16).

Laju reaksi dapat dinyatakan dalam persamaan :

$$v = - \Delta [A] / \Delta t. \quad (7)$$

Penyelesaian dengan kalkulus, akan diperoleh persamaan berikut :

$$\ln \{ [A]_t / [A]_0 \} = - kt \quad (8)$$

dimana:

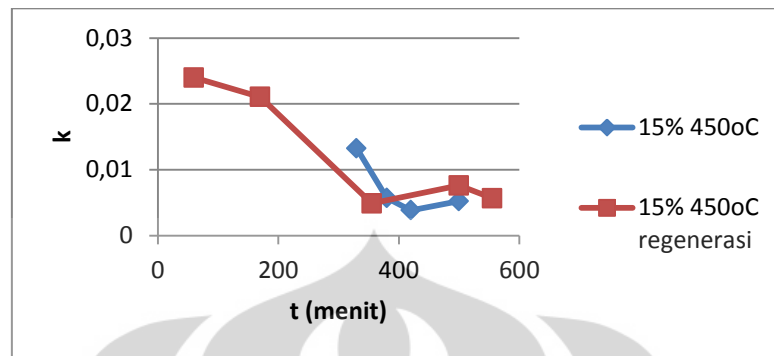
\ln = logaritma natural (logaritma dengan bilangan pokok e)

$[A]_0$ = konsentrasi saat $t = 0$ (konsentrasi awal sebelum reaksi)

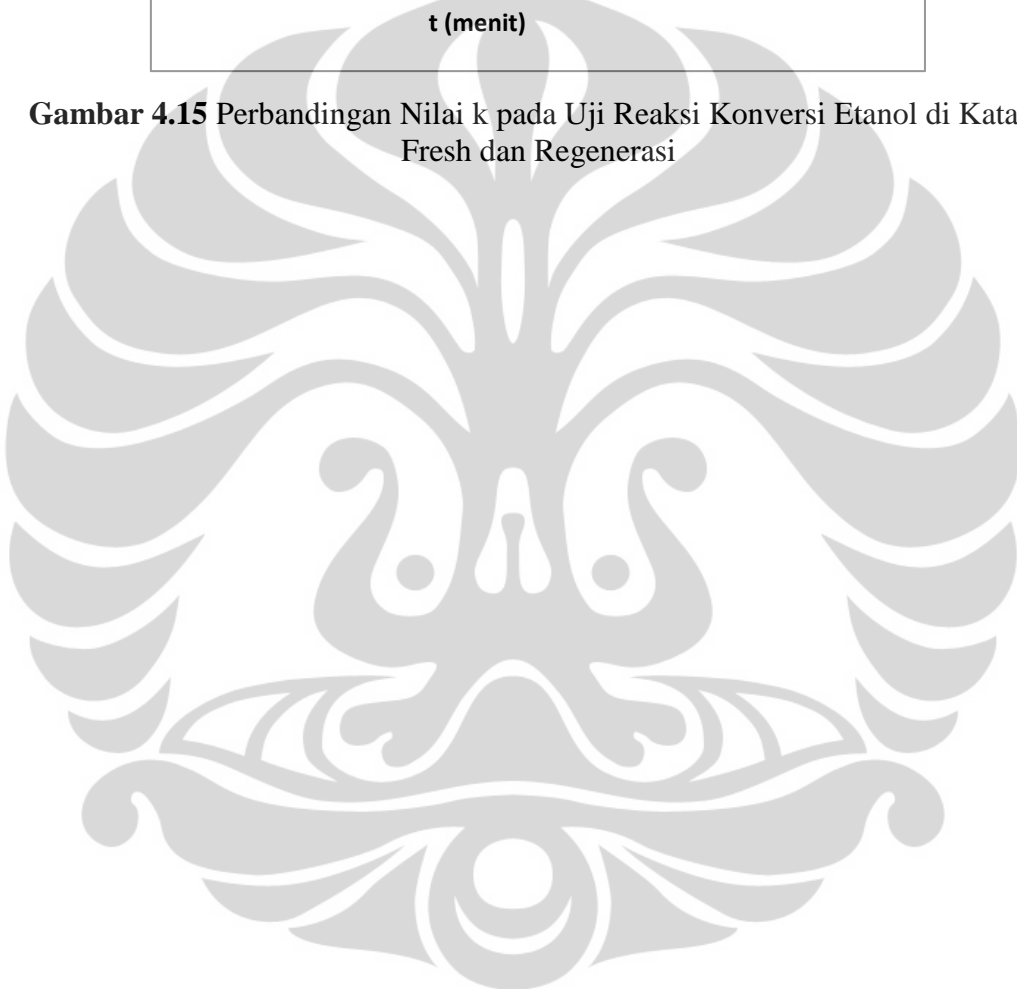
$[A]_t$ = konsentrasi saat $t = t$ (konsentrasi setelah reaksi berlangsung selama t detik)

Pada perhitungan laju reaksi etanol menjadi hidrokarbon didapat perbandingan nilai k antara katalis fresh dan katalis regenerasi. Dalam gambar 4.15 terlihat bahwa nilai k dari katalis regenerasi telah mendekati nilai k katalis fresh. Ini membuktikan bahwa katalis telah teregenerasi dan siap untuk mengkonversikan / melakukan reaksi kembali. Nilai E_a yang menjadi kecil karena

faktor katalis membuat nilai k menjadi semakin besar dan mendekati nilai k pada katalis fresh.



Gambar 4.15 Perbandingan Nilai k pada Uji Reaksi Konversi Etanol di Katalis Fresh dan Regenerasi



BAB V

PENUTUP

5.1 Kesimpulan

1. Katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5 terdeaktivasi dapat diregenerasi dengan reaksi oksidasi menggunakan udara.
2. Suhu optimum dalam penelitian ini adalah 450°C namun tidak semua kokas dapat dihilangkan dari katalis Al_2O_3 dan H ZSM-5.
3. Laju alir udara optimum dalam penelitian ini adalah 150 ml/menit. Laju alir yang lebih tinggi dari 150 ml/menit dapat menurunkan laju oksidasi karena waktu kontak antara udara dan katalis sangat singkat dan udara sulit untuk berdifusi ke dalam struktur pori katalis.
4. Reaksi oksidasi ini dapat menghilangkan kandungan kokas sebesar 50% hingga 60%.
5. Sifat keasaman katalis berada pada sisi inti aktif asam Bronsted. Regenerasi dapat mengembalikan nilai keasaman katalis H ZSM-5 karena menghilangkan kokas yang menutupi komponen aktif katalis.
6. Sulitnya sisa kokas dioksidasi dikarenakan bervariasinya volatilitas senyawa tersebut.
7. Keberadaan kokas terlihat munculnya pita spektrum FT-IR pada rentang $1540\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$.

5.2 Saran

1. Diperlukan identifikasi lebih lanjut terhadap penghilangan senyawa kokas agar kokas dapat hilang seluruhnya dari katalis.
2. Perlu dikaji lebih lanjut untuk uji keasaman katalis karena merupakan salah satu parameter penting dalam reaksi.
3. Perlu dilakukan karakterisasi pemetaan (mapping) pada penelitian selanjutnya agar diketahui bagaimana pola pertumbuhan kokas.
4. Uji deaktivasi dan regenerasi harus dilakukan pengujian secara siklus untuk mengetahui sampai berapa kali siklus reaksi masih bisa berjalan dengan baik.

DAFTAR PUSTAKA

- Aguayo, Andrés T et al. 2002. "Study of the regeneration stage of the MTG process in a pseudoadiabatic fixed bed reactor". Departamento de Ingenier'ia Qu'ımica, Universidad del Pa'ıs Vasco : Bilbao, Spain.
- Bakhshi, N.N., Adjaye, J.D.. 1995. *Catalytic Conversion of A Biomass-Derived Oil to Fuels and Chemical I: Model Compound Studies and Reaction Pathways*. Biomass and Bioenergy, 8, 131-149
- Bhatia, Subhash. 2000. "Zeolite Catalysis : Principles and Applications", CRC Press, inc, Boca Raton: Florida
- Bhatia, Subhash, Taufiqurrahmi, Niken, dan Mohamed, Abdul Rahman. 2010. *Deactivation and Coke Combustion Studies of Nanocrystalline Zeolite Beta in Catalytic Cracking of used Palm Oil*. Chemical Engineering Journal, 163, 413-421
- Clark, J. (2000). *Explaining the Dehydration Of Alcohols* <http://www.chemguide.co.uk/mechanisms/elim/dhethanoltt.html> [diakses 20 Maret 2011].
- Darius, 2005. Skripsi: *Konversi Katalitik n-Butanol menjadi Hidrokarbon C₂-C₄ menggunakan Katalis B₂O₃/Zeolit Alam*. Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia UI: Depok
- De'chelette, B, Christensen, J, Heugas, O, Quenault, G, Bothua, J. 2006. *Air Injection - Improved Determination of the Reaction Scheme with Ramped Temperature Experiment and Numerical Simulation*. J. Can. Pet. Technol. 45 (1), 41-47.
- Dharmawan, Y. 1998. Skripsi: *Preparasi, Karakteristik dan Kinerja Katalis CuO/ZnO/ZSM-5 untuk Reaksi Hidrogenasi CO₂*. Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia UI: Depok
- Freitag, N. P, Exelby, D. R. 2006. *A SARA-based model for simulating the pyrolysis reactions that occur in high-temperature EOR processes*. J. Can. Pet. Technol. 45 (3), 38-44.
- Goldstein, J. 2003. Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis
- Guisnet, M dan Magnoux, P. 1997. *Deactivation by Coking of Zeolit Catalysts. Prevention of Deactivation. Optimal Conditions for Regeneration*.

- Catalysis Today, 36, 477-483
- Hidayat, W. 2007. Katalis dan Produksinya di Indonesia
- Linna. 2005. Skripsi: *Pengaruh Kondisi Operasi terhadap Konversi Aseton Menjadi Hidrokarbon Aromatik menggunakan Katalis H ZSM-5*. Jurusan Teknik Kimia UI: Depok
- Marcilla, A., Gomez-Siurana, A., dan Valdes, F.J. 2008. *Influence of the Final 'Ageing' Temperature on the Regeneration Behavior and Location of the Coke obtained in the H ZSM-5 and USY Zeolites during the LDPE Cracking*. Applied Catalysis A, 334, 20-25
- Meier, W.M and D.H. Olson 1992. "Atlas of Zeolite Structure Types". Third Revised Ed. Butterworth-Heinemann: London-Boston-Singapore-Sidney-Toronto.
- Oxford. 1994. *Kamus Lengkap Kimia*. Erlangga: Jakarta
- Prilly. 2006. Skripsi: *Konversi Katalitik Senyawa Aseton-Butanol-Etanol (ABE) menjadi Hidrokarbon menggunakan Katalis H ZSM-5 dengan Variasi Rasio Si/Al*. Jurusan Teknik Kimia UI: Depok
- Ren, Yan et al. 2006. "Kinetic Model for the Combustion of Coke Derived at Different Coking Temperatures". Faculty of Engineering, University of Regina : Canada
- Richardson, J. 1982. *Principles of Catalyst Development*. Plenum Press. New York and London
- Jong, S.J., Pradhan, A.R., Wu, J.F., Tsai, T.C. and Liu, S.B. 1997. *On The Regeneration of Coked HZSM-5 Catalysts*. Institute of Atomic and Molecular Sciences: China
- Singh, I.D., Sahoo, S.K., Viswanadham, N., Ray, N. and Gupta, J.K. 2001. *Studies on Acidity, Activity and Coke Deactivation of ZSM-5 during n-Heptane Aromatization*. Applied Catalysis A, 205, 1-10
- Setiadi. 2005. *Uji Kinerja Katalis ZSM-5 dalam Konversi Aseton menjadi Hidrokarbon Aromatik*. Simposium dan Kongres Teknologi Katalis Indonesia. Serpong
- Sie, S.T. 2001. *Consequences of Catalyst Deactivation for Proces Design and Operation*. Delft University of Technology: Netherlands

- Tanabe, Kozo, Makoto Misono, et al. 1989. *New Solid Acids and Bases. Their Catalytic Properties*. Kondansha LTD and Elsevis Science Publisher: Tokyo
- Taufiqurrahmi, Niken et al. 2010. “*Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil*”. School of Chemical Engineering, Universiti Sains Malaysia : Malaysia.
- Weitkamp, J., Josl, R., Klingmann, R., Traa, Y., and Roger. (2004). *Regeneration of Zeolite Catalysts Deactivated in Isobutane/Butene Alkylation: an in Situ FTIR Investigation at Elevated H₂ Pressure*. Journal of Catalysis Communication, 5, 239-241.

