PROSES PRODUKSI KATALIS γ-Al₂O₃ MENGGUNAKAN METODE IMPREGNASI

Riza Alviany, Maja Pranata Marbun, Firman Kurniawansyah dan Achmad Roesyadi*

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh November Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia *e-mail* author: aroesyadi@yahoo.com

Abstrak

Alumina (Al2O3) merupakan salah satu material keramik yang paling banyak penggunaanya sebagai katalis, support katalis. Penelitian ini bertujuan mempelajari pembuatan nano catalys γ -Al $_2$ O $_3$ dengan metode impregnasi. Pada proses impregnasi dilakukan variasi berupa rasio logam Cr dengan Co (1:1, 1:2, 2:1) dan % loading logam promotor tehadap jumlah total katalis Cr-Co/ γ -Al $_2$ O $_3$ (5% dan 10%). Dari analisa XRD diketahui bahwa kristal γ -Al $_2$ O $_3$ hasil sintesis berukuran 17,82 nm, kemudian dari analisa BET didapatkan hasil luas permukaan sebesar 162,840 m 2 g. Berdasarkan analisa XRF diketahui bahwa logam yang terkandung dalam katalis Cr-Co/ γ -Al $_2$ O $_3$. Uap keluaran reaktor dikondensasikan dan dilakukan analisa gas kromatografi (GC). Dari hasil analisa produk didapatkan bahwa katalis GACrCo1021 memiliki aktivitas yang lebih baik dari katalis lainnya berdasarkan hasil konversi etanol dan yield dietil eter

Kata kunci: Impregnation, katalis γ-Al₂O₃, katalis GACrCo1021

PRODUCTION OF γ-Al₂O₃ CATALYSTS USING IMPREGNATION METHOD

Abstract

Alumina (Al_2O_3) is one of the most widely used ceramic materials as catalyst, support catalyst. This research aims to study manuafakture nanocatalys γ - Al_2O_3 by impregnation method. In the impregnation process, variations in the ratio of Cr metal to Co (1:1, 1:2, 2:1) and %loading metal promoter to the total amount of Cr- Co/γ - Al_2O_3 catalyst (5% and 10%). The resulting Cr-Co $/\gamma$ - Al_2O_3 catalysts were characterized by XRD, BET, XRF and SEM-EDX. From XRD analysis it is known that the crystal γ - Al_2O_3 of the synthesis is 17.82 nm, then from BET analysis obtained surface area of 162.840 m²/g. Based on the XRF analysis it is known that the metals contained in Cr-Co/ γ - Al_2O_3 catalysts are Co_3O_4 and Cr_2O_3). The vapor from reactor output is connected to the condenser to condense the product which will then be analyzed by gas chromatography (GC). From the product analysis, it was found that the GACrCo1021 catalyst had better activity than other catalysts based on ethanol conversion results and the yield of diethyl ether

Keywords: Impregnation, catalyst γ-Al₂O₃, catalyst GACrCo1021

PENDAHULUAN

Pengurangan secara cepat dari cadangan minyak dan pemanasan global adalah masalah yang paling penting sekarang dan di abad yang akan datang. Penggunaan yang berlebihan dari bahan bakar fosil sebagai sumber energi utama adalah alasan utama kedua permasalahan di atas. Di antara bahan bakar fosil lain, minyak bumi adalah bahan bakar yang paling mudah untuk digunakan dalam

transportasi. Oleh karena itu, diperkirakan cadangan minyak bumi akan habis dalam jangka waktu 40 tahun sedangkan 70 tahun untuk gas alam (Varışlı, 2007).

Untuk memenuhi kebutuhan bahan bakar terbarukan sebagai pengganti bahan bakar fosil, diperlukan usaha-usaha untuk membuat bahan bakar baru. Dietil eter merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang bisa menggantikan bahan bakar fosil. Senvawa dietil eter umumnya dibuat dengan proses dehidrasi senyawa etanol (proses Barbet) dengan katalis asam sulfat (homogen). Dietil eter seringkali digunakan sebagai (DEE) pencampur untuk mengatasi kelemahan bahan bakar etanol. Sebagai bahan bakar, etanol umumnya dicampur dengan bensin (gasohol) (Widayat, 2011). Gasohol merupakan campuran bensin atau gasolin dengan etanol grade bahan bakar 20%. Selain itu. DEE bisa digunakan sebagai aditif pada bahan bakar diesel yang terbukti dapat meningkatkan performa mesin dan menurunkan konsumsi bahan bakar (Ibrahim, 2016).

Etanol dan sejumlah eter memiliki angka oktan sangat tinggi, lebih dari 100 (Doğu dan Varişli, 2007). Etanol dengan angka oktan 113 dan tekanan uap Reid yang rendah dianggap sebagai alternatif yang sangat baik untuk bensin. Nilai pemanasan volumetrik etanol sekitar 21 MJ/l. Meskipun tekanan uap yang rendah dari etanol adalah keuntungan selama pengisian bahan bakar mobil, hal ini juga menyebabkan beberapa masalah dalam menyalakan mesin dalam keadaan dingin.

Senyawa dietil eter umumnya dibuat dengan proses dehidrasi senyawaetanol (proses Barbet) dengan katalis asam sulfat (homogen). Kelemahan dari proses ini adalah pemisahan katalis masih sulit dan mahal serta katalis bersifat korosif. yang bersifat korosif membutuhkan Katalis investasi dalam peralatan cukup mahal (Scott Fogler, 1987). Dengan demikian diperlukan suatu penelitian untuk mengatasi kelemahan ini. Salah satu usaha untuk mengatasi kelemahan ini adalah mengembangkan katalis heterogen. Salah satu komponen terpenting dalam katalis heterogen adalah support katalis. Support katalis merupakan komponen katalis yang memiliki luas permukaan vang tinggi, porositas, sifat-sifat mekanik, dan kestabilan yang baik.

Terkait dengan katalis di d indonesia, masih minim karna ini memerlukan hal yang baru. Penggunaanya baru Sebatas pada reaksi pembuatan energi yang merupakan sumber energi utama. Selain itu, metode pembuatan yang saat ini dikembangkan di Indonesia belumlah cukup ekonomis jika kita lihat dari aspek bahwa pencapaian produk harus lah muda, murah, dan efisien.

METODE PENELITIAN

Bahan

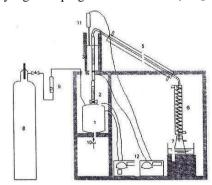
Bahan bahan baku peneltian ini yaitu zeolite alam (Alumina y, HCl teknis, AgNO₃, Aquades, Cr-Co, Gas Hidrogen H₂ Gas Nitrogen N₂ dan Ethanol.

Peralatan

Untuk proses dealamunasi digunakan alat labu leher tiga, pengadukan, pendingin balik dan temperatur. Alat untuk kalsinasi digunakan furnance, peralatan kalsinasi juga dapat digunakan reduksi. Rangkaian proses produksi dietil eter terdiri dari tangki penguapan etanol vavorizer, reaktor unggun tetap dengan diameter1/2 inci, kondensor, pemanas, heater, dan pengendali temperatur serta unit adsorpsi.

Prosedur Pembuatan Katalis

Membuat larutan precursor Al(NO₃)₃.9H₂O dengan konsentrasi 1 M dengan pelarut HCl 0.5 M kemudian ditambahkan NH4OH kedalam larutan Al(NO₃)₃.9H₂O hingga pH larutan mencapai 9. Setelah itu diaduk presipitat (108.7 rpm) pada suhu 70°C selama 3 jam. Disaring dan kemudian mencuci presipitat dengan akuades dan etanol lalu dikeringkan pada suhu 75°C selama 24 jam. Setelah di keringkan dibuat granulari dengan memakai Clay sebagai pelangket ditambahkan air sebanyak 5 ML. Dikalsinasi granulari presipitat pada suhu 600°C selama 6 jam dengan mengalirkan udara. Dilakukan analisa XRD dan BET pada γ-Al₂O₃ yang dihasilkan dilakukan untuk mengetahui fasa kristal pada katalis Cr-Co γ-Al₂O₃, Selain di lakukan Analisa XRD, dilakukan juga Analisa XRF dengan tujuan untuk mengetahui keberadaan logam baik dalam bentuk unsur maupun dalam bentuk oksida. Kemudian Analisa ADX dilakukan untuk mengetahui jumlah logam yang terimpregnasikan kedalam γ-Al₂O₃.



Gambar 1 Rangkaian uji katalitik

- 1. Tangki Vaporizer
- 2. Kolom adsorpsi

Riza Alviany, Maja Pranata Marbun, Firman Kurniawansyah dan Achmad Roesyadi*: proses produksi katalis γ-al₂O₃ menggunakan metode impregnasi

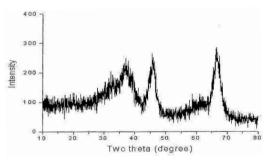
- 3. Furnace
- 4. Reaktor
- 5. Liebig condenser
- 6. Graham condenser
- 7. Akumulator
- 8. Tangki gas N2
- 9. Rotameter
- 10. Kerangan
- 11. Termokopel
- 12. Thermoregulator

HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa X-ray Diffraction (XRD) γ-Al2O3

γ-Al2O3 hasil sintesis selanjutnya dikarakterisasi menggunakan analisa XRD dimana analisa XRD digunakan untuk mengidentifikasi fasa material kristalin, kristalinitas dan untuk mengetahui ukuran kristal dari partikel hasil sintesis. Tiap-tiap kristal memberikan pola khusus sehingga posisi puncak dalam difraktogram merupakan petunjuk akan kehadiran senyawa tertentu. Dari difraktogram γ-Al₂O₃ hasil sintesis yang terlihat pada Gambar 2 menunjukkan bahwa secara kualitatif terbentuk Al₂O₃ dengan fasa γ. Hal ini ditandai dengan munculnya peak khas γ -Al₂O₃, yakni pada 2 θ = 39.59°, $2\theta = 46.14$ °, dan $2\theta = 66.815$, dimana Gambar 2 merupakan difraktogram γ-Al₂O₃ hasil kalsinasi dari boehmite selama 6 jam pada suhu 600° C yang memiliki peak pada $2\theta = 38^{\circ}$, $2\theta = 45^{\circ}$, dan $2\theta = 67^{\circ}$. Peak γ -Al₂O₃ pada Gambar 2 juga sesuai dengan peak y-Al₂O₃ dalam database pola XRD dengan kode referensi 00-010-0425 yang memiliki peak pada $2\theta = 39.492^{\circ}$, $2\theta = 45.86^{\circ}$, dan $2\theta = 67.03^{\circ}$.

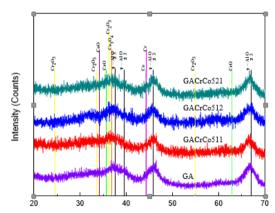
Analisa Xray-Diffraction (XRD) Katalis



Gambar 2 Difraktogram γ -Al₂O₃ hasil kalsinasi dari boehmite selama 6 jam pada suhu 600°C.

 ${\bf Cr}$ - ${\bf Co}/\gamma$ - ${\bf Al_2O_3}$ γ - ${\bf Al_2O_3}$ sebelum dan sesudah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dilakukan analisa X-Ray Difraction untuk mengetahui informasi struktur dan mengidentifikasi fasa material dari katalis. Tiap-tiap kristal memberikan pola khusus sehingga posisi puncak

dalam difraktogram merupakan petunjuk akan kehadiran senyawa tertentu (Fransisca, 2012). Dari difraktogram GA yang terlihat pada Gambar 3 menunjukkan bahwa secara kualitatif terbentuk partikel γ -Al₂O₃. Hal ini ditandai dengan munculnya peak khas γ -Al₂O₃, yakni pada $2\theta = 37.16^{\circ}$, $2\theta = 46.44^{\circ}$, dan $2\theta = 66.9^{\circ}$. Peak GA sesuai dengan peak γ -Al₂O₃ dalam US Patent 2009/010418 AI (Jun, 2009) yang memiliki peak pada $2\theta = 38^{\circ}$, $2\theta = 45^{\circ}$, dan $2\theta = 67^{\circ}$ (Gambar 3) dan database pola XRD dengan kode referensi 00-010-0425 yang memiliki peak pada $2\theta = 37.6^{\circ}$, $2\theta = 45.86^{\circ}$, dan $2\theta = 67.03^{\circ}$.



Gambar 3 Difraktogram γ -Al $_2$ O $_3$ hasil sintesisp pada sampel GA, GACrCo511, GACrCo512, dan GACrCo521

Gambar 3 memperlihatkan bahwa seluruh katalis memiliki peak khas yang sama tanpa ada kemunculan peak baru. Tidak ditemukannya peak khas dari logam Cr maupun Co dalam bentuk senyawa oksida (Cr₂O₃ dengan references code: 00-038-1479; CrO dengan references code: 00-006-0532; Co₃O₄ dengan references code: 00-042-1467; CoO dengan references code: 00-042-1300) dan dalam bentuk unsur (Cr dengan references code: 01-085-1336; Co dengan references code: 00-015-0806) pada difraktogram GACrCo511, GACrCo512 dan GACrCo521. γ-Al₂O₃ setelah proses impregnasi (GA) masih memiliki struktur karakteristik yang sama dengan γ-Al₂O₃ sebelum proses impregnasi (GACrCo511, GACrCo512 dan GACrCo521), vaitu pada sekitar $2\square = 37.16^{\circ}$, $2\theta = 46.44^{\circ}$, dan 2θ

 $=66.9^{\circ}$.

Loading logam Cr dan Co tidak merubah struktur GA dan hanya terjadi sedikit pergeseran dan penurunan intensitas pada masing-masing peak difraksi. Hal diatas menunjukkan bahwa logam telah terdistribusi merata pada γ -Al₂O₃ dan ukuran partikelnya berada di bawah batas deteksi teknik XRD (~5 nm). Hasil ini sesuai dengan yang dilaporkan oleh (K Vishwakarma, 2007). Selain itu menurut (Marsih dkk, 2012) intensitas rendah dan puncak difraksi yang luas menyiratkan kristalinitas

rendah atau ukuran kristal yang kecil dari partikel.

Dari Tabel dapat dilihat bahwa seluruh katalis mengalami penurunan luas permukaan setelah dilakukan proses impregnasi dengan logam Cr dan Co. Fenomena yang terlihat adalah kenaikan volume pori dan diameter pori rata-rata, kenaikan volume pori dan penurunan diameter pori rata-rata serta penurunan volume pori dan diameter pori rata-rata pada penurunan luas permukaan dari katalis setelah dilakukan proses impregnasi dengan logam Cr dan Co. Fenomena yang terjadi bisa dijelaskan dengan asumsi sebagai berikut:

Uji Katalitik Reaksi Dehidrasi Etanol

Pada proses produksi dietil eter ini menggabungkan dua proses yaitu proses adsorpsi dan reaksi katalitik. Proses adsorpsi bertujuan untuk mengurangi kadar air yang ada di dalam umpan etanol. Proses adsorpsi ini menggunakan silica gel. Untuk mengetahui pencapaian penggunaan kolom adsorpsi dilakukan analisa terhadap feed sebelum melewati kolom adsorpsi maupun produk keluaran kolom adsorpsi. Proses analisa dilakukan dengan menggunakan kromatografi gas.

Dari hasil analisa GC terjadi peningkatan konsentrasi etanol dari 95,9% menjadi 96,47%. Peningkatan konsentrasi etanol terjadi karena sebagian air yang ada dalam larutan etanol di absorp oleh *silica gel*. Konsentrasi etanol 96% terdeteksi pada waktu retensi 0,516 menit sedangkan etanol 96,47% terdeteksi pada waktu retensi 0,475 menit.

Proses uji katalitik dilakukan pada reaktor dengan berat katalis sebanyak 3 gram. Feed diuapkan dari vaporizer pada temperatur 110°C, temperatur dalam reaktor dijaga sesuai variabel operasi yang dikehendaki. Nitrogen digunakan sebagai gas pendorong reaktan melewati reaktor. Produk keluaran reaktor kemudian dikondensasikan. Media pendingin yang digunakan pada kondensor adalah air es. Selanjutnya produk cair dianalisa menggunakan kromatografi gas.

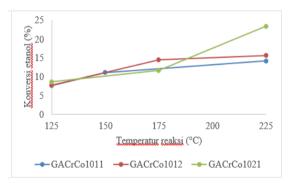
Analisa Gas Chromatography dilakuan di Laboratorium Teknologi Air (TAKI) Jurusan Teknik Kimia ITS. Alat GC yang digunakan adalah merk HP 6890 dengan HP-1 *Crossed Linked Methyl Siloxane Chromatographic Column* dan detektor FID. Gas pendorong yang digunakan adalah helium dengan laju alir 27,4 mL/min, temperatur 125-250 °C dan temperatur detektor 250 °C.

Proses konversi etanol yang mungkin terjadi adalah proses dehidrasi (pembentukan senyawa dietil eter dan pembentukan senyawa etilen). Dari hasil kromatogram terdeteksi terbentuknya senyawa dietil eter serta etanol sisa reaksi sedangkan air tidak terdeteksi pada kromatogram dikarenakan pada alat GC menggunakan detektor FID sehingga tidak dapat mendeteksi senyawa air (Widayat, 2011).

Efek dari Temperatur Reaksi Terhadap Konversi Etanol

Salah satu parameter utama yang dapat mempengaruhi konversi etanol adalah temperatur reaksi. Untuk alasan ini, reaktor *fixed bed* diisi dengan 3 gram katalis dengan laju alir gas nitrogen sebesar 200 ml/menit. Temperatur reaksi yang digunakan yaitu pada range 125-225 °C dan hasilnya dievaluasi. Dua produk utama yang diperoleh dalam reaksi dehidrasi etanol adalah DEE dan etanol sedangkan etilen tidak diamati.

Hasil percobaan menunjukkan semakin tinggi temperatur reaksi maka semakin tinggi pula konversi dari etanol (Gambar 4. Hasil konversi terendah terjadi ketika temperatur reaksi 125°C dengan nilai konversi 7,69%, yang diperoleh menggunakan katalis GACrCo1011. Sedangkan hasil konversi tertinggi terjadi ketika temperatur reaksi 225 °C dengan nilai konversi 23,48%, yang diperoleh dengan menggunakan katalis GACrCo1021. Peningkatan temperatur dapat meningkatkan konversi etanol sesuai dengan persamaan Arrhenius. Dalam persamaan tersebut, peningkatan temperatur akan meningkatkan konstanta kecepatan reaksi sehingga akan meningkatkan laju reaksi (Scott Fogler, 1987).



Gambar 4 Grafik hubungan antara konversi etanol terhadap temperatur reaksi

Efek dari Temperatur Reaksi Terhadap *Yield* Dietil Eter

Selain konversi etanol, dilakukan juga pengamatan *yield* dietil eter pada berbagai katalis di berbagai temperatur reaksi. Hasil yield dietil eter ditampilkan pada Gambar 4 Terlihat dari Gambar 4 bahwa yield DEE yang rendah dikarenakan konversi yang terjadi juga rendah. Pada jurnal yang ditulis oleh (Kamsuwan dan Jongsomjit, 2016), Chen dkk mempelajari penambahan beberapa zat kimia promotor seperti titania, niobia, molibdenum oksida dan silika untuk meningkatkan dehidrasi katalitik. Pada penelitian ini dipelajari penambahan promotor Cr dan Co ke dalam γ-Al₂O₃ dimana tidak terjadi peningkatan pada dehidrasi katalitik. Pernyataan diatas diperkuat dengan penelitian yang telah dilakukan oleh (Wahyudi, 2014) didapatkan konversi etanol sebesar 94.7069% pada temperatur Riza Alviany, Maja Pranata Marbun, Firman Kurniawansyah dan Achmad Roesyadi*: proses produksi katalis γ-al₂o₃ menggunakan metode impregnasi

225 °C dan *yield* DEE sebesar 11.29% pada temperatur 175°C dengan menggunakan katalis γ -Al₂O₃ tanpa penambahan logam Cr dan Co. Dimana katalis γ -Al₂O₃ yang digunakan memiliki sifat fisik (luas permukaan BET, volum pori, dan diameter ratarata) yang hampir sama dengan katalis γ -Al₂O₃ hasil sintesis pada penelitian ini.

Profil *yield* DEE terhadap temperatur reaksi tidak sama pada tiap katalis, dimana ini menunjukkan bahwa tiap katalis memiliki temperatur optimum dalam menghasilkan *yield* DEE. Pada katalis GACrCo1011 dan GACrCo12 belum terlihat dimana letak temperatur optimumnya sehingga perlu melakukan range temperatur yang lebih luas untuk penelitian karena reaksi pembentukan DEE merupakan reaksi eksotermis.

Reaksi yang terjadi pada proses uji katalitik ini bukanlah reaksi tunggal. Reaksi-reaksi kimia vang mungkin terjadi pada proses reaksi katalitik etanol ini selain pembentukan DEE adalah reaksi pembentukan etilen (Kamsuwan & Jongsomjit 2016): $2C_2H_5OH \subseteq C_2H_5OC_2H_5 + H_2O-25.1 \text{ kJ/mol}$ (4.6) $C_2H_5OH \subseteq C_2H_4 + H_2O+44.9$ kJ/mol(4.7) Reaksi (4.6) adalah dehidrasi etanol menjadi DEE (reaksi eksotermis), sedangkan reaksi (4.7) adalah dehidrasi etanol menjadi etilen. Dimana DEE akan diproduksi dengan jumlah banyak pada temperatur rendah dan berkebalikan untuk produksi etilen. Hal diatas dapat menjelaskan hasil yang kontradiksi yang terjadi pada proses reaksi dengan katalis GACrCo1021, dimana terjadi penurunan yield DEE meningkatnya konversi etanol. Senyawa etilen terjadi pada fase gas, namun pada penelitian ini produk gas tidak dilakukan analisis kromatografi karena kesulitan dalam pengambilan sampel. Hasil vield tertinggi terjadi ketika temperatur reaksi 125 °C dengan nilai 1,323%, yang diperoleh dengan menggunakan katalis GACrCo1021.

SIMPULAN

Pada penelitian ini didapatkan ukuran diameter kristal nanokatalis γ -Al $_2$ O $_3$ sebesar 17,82 nm menggunakan metode presipitasi dengan luas permukaan 162,840 (m 2 /g). Konversi etanol meningkat dengan peningkatan temperatur pada rentang temperatur 125-250°C, dimana konversi etanol terbesar yakni 23.48% terjadi pada temperatur reaksi 225°C dengan menggunakan katalis GACrCo1021. *Yield* DEE terbesar dihasilkan

dengan menggunakan katalis GACrCo1021 pada temperatur reaksi 125°C yakni sebesar 1.32%.

DAFTAR PUSTAKA

- Doğu, T. dan Varişli, D. (2007), "Alcohols as alternatives to petroleum for environmentally clean fuels and petrochemicals", *Turkish Journal of Chemistry*, Vol. 31, No. 5, hal. 551–567.
- Fransisca, G. A. (2012), Sintesis Renewable Diesel dengan Metode Deoksigenasi Menggunakan Katalis Pd/C dan Nimo/C, Skripsi, Universitas Indonesia, Depok.
- Ibrahim, A. (2016), "Investigating the effect of using diethyl ether as a fuel additive on diesel engine performance and combustion", *Applied Thermal Engineering*, Vol. 107, hal. 853–862.
- Kamsuwan, T. dan Jongsomjit, B. (2016), "A Comparative Study of Different Al-Based Solid Acid Catalysts for Catalytic Dehydration of Ethanol", *Engineering Journal*, Vol. 20, No. 3, hal. 63–75.
- K. ishwakarma, S. (2007), Performances and Kinetic Studies on Hydrotreatment of Light Gas Oil, Tesis M.Sc., University of Saskatchewan, Saskatoon
- Marsih, I. N., Makertihartha, I., Praserthdam, P. dan Panpranot, J. (2012), "γ- Alumina Nanotubes Prepared by Hydrothermal Method as Support of Iron, Cobalt and Nickel for Fischer-Tropsch Catalysts", *Chemistry and Materials Research*, Vol. 2, No. 3, hal. 31–39
- Scott Fogler, H, (1987), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 1St edition, Prentice-Hall, New Jersey.
- Varışlı, D. (2007), Kinetic Studies For Dimethyl Ether And Diethyl Ether Production, Tesis Ph.D., Middle East Technical University, Ankara
- Widayat (2011), Studi Proses Produksi Dietil Eter Dari Etanol Dengan Katalis Zeolit Berbasis Zeolit Alam, Disertasi Dr., Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Wahyudi, A. (2014), Studi Preparasi Nanokatalis γ-Al2O3 dengan Metode Presipitasi Serta Penggunaannnya dalam Produksi Dietil Eter, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.