



TESIS - TK 142541

**PRODUKSI DIETIL ETER MELALUI REAKSI DEHIDRASI
ETANOL MENGGUNAKAN NANOKATALIS γ -Al₂O₃ DENGAN
PROMOTOR LOGAM Cr dan Co**

RIZA ALVIANY
02211550012005

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd.

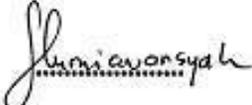
PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2018

Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Magister Teknik (M.T.)
di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh:
Riza Alviany
Nrp. 02211550010205

Tanggal Ujian : 04 Januari 2018
Periode Wisuda : Maret 2018

Disetujui oleh :

- | | | |
|--|-----------------------|---|
| 1. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
NIP:19500428 197903 1 001 | (Pembimbing I) |  |
| 2. Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd.
NIP:19510729 198603 2 001 | (Pembimbing II) |  |
| 3. Prof. Dr. Ir. M. Rachimoellah, Dipl. EST
NIP:19491117 197612 1 001 | (Penguji) |  |
| 4. Dr. Ir. Susianto, DEA
NIP:19620820 198903 1 004 | (Penguji) |  |
| 5. Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc, PhD (Penguji)
NIP:19770529 200312 1 002 | (Penguji) |  |



Dekan Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Dr. Bambang Lelono Widjiantoro, ST., MT
NIP:1990507 199512 1 001

PRODUKSI DIETIL ETER MELALUI REAKSI DEHIDRASI ETANOL MENGGUNAKAN NANOKATALIS γ -Al₂O₃ DENGAN PROMOTOR LOGAM Cr dan Co

Nama Mahasiswa : Riza Alviany
NRP : 02211550012005
Dosen Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Ko-Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd.

ABSTRAK

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 dimana digunakan sebagai campuran dengan bahan bakar lain atau digunakan sebagai komponen murninya. Dietil eter dapat diproduksi dari etanol dengan proses dehidrasi menggunakan katalis asam.

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses produksi dietil eter melalui reaksi dehidrasi etanol dengan katalis heterogen yakni nanokatalis γ -Al₂O₃ yang dipromote dengan logam Cr dan Co. Secara khusus dipelajari variabel proses yakni temperatur reaksi dalam produksi dietil eter.

Penelitian terdiri dari dua tahap. Tahap pertama diawali dengan membuat γ -Al₂O₃ berukuran nano, kemudian diimpregnasi dengan logam Cr dan Co yang berperan sebagai promotor sehingga didapatkan katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃. γ -Al₂O₃ berukuran nano didapatkan dengan menggunakan metode presipitasi, sedangkan metode impregnasi yang digunakan adalah *wet impregnation* dan *dry impregnation*. Pada proses impregnasi dilakukan variasi berupa rasio logam Cr dengan Co (1:1, 1:2, 2:1) dan % *loading* logam promotor terhadap jumlah total katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ (5% dan 10%). Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ yang terbentuk dikarakterisasi dan diuji aktivitasnya dalam memproduksi dietil eter. Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ dikarakterisasi dengan berbagai teknik seperti XRD, BET, XRF dan SEM-EDX. Dari analisa XRD diketahui bahwa kristal γ -Al₂O₃ hasil sintesis berukuran 17,82 nm, kemudian dari analisa BET didapatkan hasil luas permukaan sebesar 162,840 m²/g. Berdasarkan analisa XRF diketahui bahwa logam yang terkandung dalam katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ adalah Co₃O₄ dan Cr₂O₃. Diketahui pula melalui analisa SEM-EDX bahwa logam yang berhasil terimpregnasi sesuai dengan rasio yang diinginkan untuk masing-masing katalis. Tahap kedua adalah uji aktivitas Cr-Co/ γ -Al₂O₃ pada proses produksi dietil eter dari etanol melalui reaksi dehidrasi. Reaksi dehidrasi dilakukan dalam reaktor *fix bed* dengan suhu operasi (125, 150, 175, 200, dan 225 °C). Uap keluaran reaktor dihubungkan dengan kondensor untuk mengkondensasikan produk yang kemudian akan 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. Konversi etanol terbesar yakni 23.48% terjadi pada temperatur reaksi 225 °C dengan menggunakan katalis GACrCo1021 dimana konversi etanol meningkat dengan

peningkatan temperatur. Kemudian *yield* DEE terbesar dihasilkan dengan menggunakan katalis GACrCo1021 pada temperatur reaksi 125 °C yakni sebesar 1.32%.

Kata kunci: dehidrasi etanol, dietil eter, energi alternatif, nanokatalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃, reaktor *fixed bed*

DIETHYL ETHER PRODUCTION THROUGH THE ETHANOL DEHYDRATION REACTION USING NANOCATALYST γ -Al₂O₃ WITH Cr AND Co AS METAL PROMOTERS

Name : Riza Alviany
Student Identity Number : 02211550012005
Supervisor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Co-Supervisor : Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd.

ABSTRACT

To fulfill the needs of renewable fuels as a replacement for fuels, efforts are needed to make new fuels. Diethyl ether is one of the alternative fuels which is used as a mixture of other fuels or used as a pure component. Diethyl ether can be produced from ethanol by a dehydration process using an acid catalyst.

This study aims to study the production process of diethyl ether through dehydration reaction of ethanol with heterogeneous catalyst ie γ -Al₂O₃ promoted with metal Cr and Co. Particularly studied process variables such as reaction temperature in the production of diethyl ether.

The study consists of two stages. The first stage begins with making a nano-sized γ -Al₂O₃, then impregnated with Cr and Co metals acting as promoters to obtain Cr-Co/ γ -Al₂O₃ catalyst. The nano-sized γ -Al₂O₃ was obtained by the precipitation method, while the impregnation method used was wet impregnation and dry impregnation. 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 -Al₂O₃ catalyst (5% and 10%). The Cr-Co/ γ -Al₂O₃ catalyst were characterized and tested its activity in producing diethyl ether. The Cr-Co/ γ -Al₂O₃ were characterized using various techniques such as XRD, BET, XRF and EDX. From XRD analysis it is known that the crystal γ -Al₂O₃ 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 -Al₂O₃ catalysts are Co₃O₄ and Cr₂O₃. It is also known through SEM-EDX analysis that the metals that are succeeding are impregnated according to the desired ratio of each catalyst. The second stage is the Cr-Co/ γ -Al₂O₃ activity test in the production process of diethyl ether from ethanol through a dehydration reaction. Dehydration reactions are performed in a fixed bed reactor with operating temperature (125, 150, 175, 200, and 225 °C). 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. The largest ethanol conversion of 23.48% occurs at a reaction temperature of 225 °C using a GACrCo1021 catalyst where ethanol conversion

increases with increasing temperature. The largest DEE yield was then obtained using a GACrCo1021 catalyst at a temperature of 125 °C at 1.32%.

Keywords: alternative energy, Cr-Co/ γ -Al₂O₃ nanocatalyst, dehydration of ethanol, diethyl ether, fixed bed reactor

KATA PENGANTAR

Puji syukur saya ucapkan kepada Allah SWT, atas berkat rahmat dan karunia-Nya laporan tesis dengan judul “Produksi Dietil Eter Melalui Reaksi Dehidrasi Etanol Menggunakan Nanokatalis γ -Al₂O₃ dengan Promotor Logam Cr dan Co” yang merupakan salah satu syarat dalam rangka menyelesaikan program Magister Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember dapat terselesaikan. Selain itu, laporan tesis dapat tersusun atas hasil diskusi dan saran-saran dari tim penguji dan dosen pembimbing selama mengikuti sidang ujian proposal, sidang *progress* dan sidang ujian akhir.

Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan dietil eter dengan menggunakan nanokatalis γ -Al₂O₃ hasil sintesis yang *dipromote* dengan logam Cr dan Co untuk digunakan dalam proses dehidrasi etanol dimana dicari pengaruh kondisi proses suhu reaksi terhadap konversi etanol dan *yield* dietil eter dalam memproduksi dietil eter.

Selama penelitian, banyak sekali pihak yang telah memberikan bantuan, baik berupa bantuan moril dan atau materiil. Oleh karena itu, pada kesempatan ini saya mengucapkan terima kasih sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA selaku Kepala Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan dosen pembimbing yang telah banyak membantu dalam setiap proses pengerjaan penelitian, mengikuti seminar internasional dan proses penyusunan buku tesis ini berupa masukan, saran, dan juga *support*.
2. Ibu Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd. selaku dosen pembimbing yang telah memberikan masukan dan saran selama pengerjaan tesis.
3. Bapak Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST, Bapak Dr. Ir. Susianto, DEA dan Bapak Firman Kurniawansyah, ST., M.Eng.Sc, PhD selaku tim dosen penguji yang telah memberikan saran selama proses ujian sehingga penulis dapat menyusun buku tesis ini.

4. Bapak Juwari S.T., M.Eng., PhD selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTI-ITS dan Bapak Dr. Tantular Nurtono ST., M.Eng. selaku Kaprodi Pascasarjana Teknik Kimia FTI-ITS.
5. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Teknik Kimia FTI-ITS yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
6. Laboratorium Elektrokimia dan Korosi Departemen Teknik Kimia FTI-ITS, laboratorium Energi ITS, laboratorium Material Departemen Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS dan laboratorium Kimia LIPI Serpong yang telah membantu proses analisa sampel katalis serta laboratorium TBPL Jurusan Teknik Kimia Universitas Surabaya dan laboratorium TAKI Departemen Teknik Kimia FTI-ITS yang telah membantu analisa GC terhadap sampel produk cair hasil penelitian.
7. Ayah, Ibunda, adik, dan mbak tercinta serta seluruh anggota keluarga lainnya yang tiada hentinya memberikan semangat, kasih sayang, perhatian dan mendoakan penulis sehingga Allah SWT selalu memberikan kemudahan dalam menyelesaikan studi dan menyusun laporan tesis ini.
8. Lazuardi Khofadel Nasher yang selalu menemani hari-hari penulis dimana setia mendengarkan keluh kesah penulis dan memberikan masukan-masukan positif yang membangun (*I know you always do your best to help me even you are far away. Thanks*).
9. Rekan-rekan anggota grup riset laboratorium (yaitu: Maja, Tere dan Deni) yang telah banyak membantu dan mendukung penulis, teman-teman seperjuangan (yaitu Mbak Ety, angkatan 2015 semester genap), Mbak Via dan semua teman di Departemen Teknik Kimia ITS, Pak Tomo selaku teknisi di laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan bapak/ibu staf sekretariat Prodi Teknik Kimia ITS yang telah memberi bantuan dan kerjasamanya.
10. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu demi terselesainya penelitian dan laporan tesis ini.

Akhir kata, saya menyadari bahwa laporan ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu saran dan kritik sangat diharapkan untuk kemajuan di masa yang

akan datang. Besar harapan penulis agar laporan penelitian ini dapat bermanfaat bagi para pembaca terutama bagi rekan rekan mahasiswa.

Surabaya, Januari 2018

Penyusun

DAFTAR ISI

Halaman Judul	
Lembar Pengesahan	i
ABSTRAK	iii
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR NOTASI/SIMBOL.....	xvii
BAB 1	PENDAHULUAN
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	5
1.3 Tujuan Penelitian.....	5
1.4 Manfaat Penelitian.....	6
BAB 2	KAJIAN PUSTAKA dan DASAR TEORI
2.1 Senyawa Dietil Eter (DEE)	7
2.2 Produksi Dietil Eter.....	8
2.3 Dehidrasi Alkohol	10
2.4 Etanol	10
2.5 Katalis dan Material Pendukung	11
2.5.1 Penggolongan Katalis	12
2.5.2 Logam Kromium (Cr)	13
2.5.3 Logam Kobalt (Co)	13
2.6 Alumina	14
2.6.1 Gamma Alumina (γ -Al ₂ O ₃).....	15
2.7 Pembuatan γ -Al ₂ O ₃	15
2.7.1 Metode Presipitasi	16
2.7.2 Metode Impregnasi.....	18
2.8 Penelitian Terdahulu	18
BAB 3	METODA PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat	23
3.1.1 Bahan	23
3.1.2 Alat	24
3.2 Variabel Penelitian.....	27
3.2.1 Variabel Tetap	27
3.2.2 Variabel Berubah.....	27
3.3 Prosedur Penelitian	28
3.3.1 Pembuatan Katalis	28
3.3.2 Karakterisasi Katalis.....	32
3.3.3 Produksi Dietil Eter	33
3.4 Parameter Aktifitas Katalis.....	34
BAB 4 HASIL dan PEMBAHASAN	
4.1 Sintesis γ -Al ₂ O ₃	37
4.2 Karakterisasi γ -Al ₂ O ₃ Hasil Sintesis	38
4.2.1 Analisa <i>X-ray Diffraction</i> (XRD) γ -Al ₂ O ₃	38
4.2.2 Analisa BET γ -Al ₂ O ₃	41
4.3 Karakterisasi Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃	42
4.3.1 Analisa <i>X-ray Diffraction</i> (XRD) Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃	42
4.3.2 Analisa <i>X-ray Fluorescence</i> (XRF) Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃	44
4.3.3 Analisa BET Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃	45
4.3.4 Analisa EDX Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃	47
4.4 Uji Katalitik Reaksi Dehidrasi Etanol	48
4.4.1 Efek dari Temperatur Reaksi Terhadap Konversi Etanol.50	
4.4.2 Efek dari Temperatur Reaksi Terhadap <i>Yield</i> Dietil Eter.51	
BAB 5 KESIMPULAN	
5.1 Kesimpulan.....	53
DAFTAR PUSTAKA.....	55
LAMPIRAN A	59
LAMPIRAN B	62
BIOGRAFI PENULIS	

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Perbandingan Titik Didih Dietil Eter, Butanol dan Hidrokarbon	7
Tabel 2.2 Sifat-Sifat Fisik Dietil Eter	8
Tabel 2.3 Sifat-Sifat Fisik Etanol.....	11
Tabel 4.1 Ukuran Rata-Rata Kristal γ -Al ₂ O ₃ Hasil Sintesis Menggunakan Persamaan <i>Scherrer</i>	41
Tabel 4.2 Hasil Analisa BET γ -Al ₂ O ₃	41
Tabel 4.3 Komposisi Kimia dari γ -Al ₂ O ₃ Sesudah Proses Impregnasi dengan Logam Cr dan Co	45
Tabel 4.4 Sifat Fisik Katalis γ -Al ₂ O ₃ Sebelum dan Sesudah Proses Impregnasi dengan Logam Cr dan Co	45
Tabel 4.5 Persen Kandungan Logam pada Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃ Berdasarkan Hasil Analisa EDX.....	48
Tabel A.1 Tabel Jumlah Kebutuhan Garam Logam Cr dan Co	60
Tabel B.1 Ukuran Rata-Rata Kristal γ -Al ₂ O ₃	62

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Urutan Transformasi Termal Aluminium Hidroksida.....	14
Gambar 2.2 Dua Lapisan Pertama Struktur γ -Al ₂ O ₃	15
Gambar 2.3 Unit Operasi Dasar Dalam Preparasi Katalis Padat	16
Gambar 3.1 Diagram Blok Prosedur Penelitian	23
Gambar 3.2 Rangkaian Alat Presipitasi	24
Gambar 3.3 Rangkaian Alat Kalsinasi	25
Gambar 3.4 Rangkaian Alat Proses Dehidrasi Etanol	26
Gambar 3.5 Diagram Alir Preparasi γ -Al ₂ O ₃	30
Gambar 3.6 Diagram Alir Preparasi Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃ dengan Metode <i>Dry Impregnation</i>	31
Gambar 3.7 Diagram Alir Preparasi Katalis Cr-Co/ γ -Al ₂ O ₃ dengan Metode <i>Wet Impregnation</i>	32
Gambar 3.8 Diagram Alir Produksi Dietil Eter	35
Gambar 4.1 Difraktogram γ -Al ₂ O ₃ Hasil Sintesis	39
Gambar 4.2 Difraktogram γ -Al ₂ O ₃ Hasil Kalsinasi dari Boehmite Selama 6 jam Pada Suhu 600°C	39
Gambar 4.3 Pola Batang γ -Al ₂ O ₃ (Database XRD <i>references</i> code: 00-010-0425)	40
Gambar 4.4 Difraktogram γ -Al ₂ O ₃ Hasil Sintesis Pada Sampel GA, GACrCo511, GACrCo512, dan GACrCo521	43
Gambar 4.5 Difraktogram γ -Al ₂ O ₃ Hasil Sintesis Pada Sampel GA, GACrCo1011, GACrCo1012, dan GACrCo1021	44
Gambar 4.6 Hasil Analisa EDX dari Katalis GACrCo1011	47
Gambar 4.7 Hasil Analisa EDX dari Katalis GACrCo1012	47
Gambar 4.8 Hasil Analisa EDX dari Katalis GACrCo1021	48
Gambar 4.9 Hasil GC Feed Etanol Sebelum Melewati Kolom Adsorpsi	49
Gambar 4.10 Hasil GC Feed Etanol Setelah Melewati Kolom Adsorpsi	49
Gambar 4.10 Grafik Hubungan Antara Konversi Etanol Terhadap Temperatur	

Reaksi	51
Gambar 4.11 Grafik Hubungan Antara <i>Yield</i> Dietil Eter Terhadap Temperatur Reaksi	52

DAFTAR NOTASI/SIMBOL

F_{A0}	laju alir molar etanol pada umpan, mol/menit
F_A	laju alir molar etanol pada keluaran, mol/menit
X_A	konversi etanol
t	waktu, detik

Alfabet Yunani

β	lebar puncak pada setengah intensitas maksimum dari sampel/FWHM, °
K	<i>shape factor</i> (umumnya dipakai nilai 0.9)
θ	sudut Bragg, °
λ	panjang gelombang X-ray, nm
τ	ukuran rata-rata kristal, nm

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

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). Meskipun penemuan baru dari cadangan minyak dan gas alam dapat meningkatkan durasi untuk penghabisan secara keseluruhan dari bahan bakar fosil, masalah kekurangan bahan bakar yang signifikan diperkirakan akan terjadi pada abad mendatang. Peningkatan konsentrasi CO₂ di atmosfer dianggap sebagai alasan yang paling penting bagi pemanasan global. Peningkatan dari penggunaan energi dunia dari bahan bakar fosil diikuti juga dengan peningkatan tingkat emisi CO₂ tahunan yang terlepas ke atmosfer. Peningkatan tingkat emisi CO₂ menyebabkan peningkatan konsentrasi CO₂ di atmosfer dari sekitar 295 ppm menjadi 380 ppm selama abad terakhir. Dilaporkan juga terjadi kenaikan sekitar 0,6°C pada suhu permukaan bumi di periode yang sama (Song, 2006).

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. Dietil eter (DEE) seringkali digunakan sebagai bahan 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).

Nilai pemanasan volumetrik dan angka oktan adalah parameter yang

sangat penting untuk bahan bakar alternatif bensin. Nilai-nilai pemanasan volumetrik bensin dan solar yang merupakan dua bahan bakar transportasi utama masing-masing sekitar 32 dan 36 MJ/l (Olah dkk, 2009). Selain angka oktan, angka setana adalah parameter kunci untuk bahan bakar diesel. Angka setana yang merupakan ukuran empiris dari kemampuan penyalaan dari bahan bakar merupakan salah satu sifat bahan bakar yang penting. Bahan bakar dengan angka setana 50 atau lebih tinggi cocok untuk pengapian kompresi pada mesin diesel. Bahan bakar yang memiliki angka setana rendah tidak berkinerja baik dalam mesin siklus diesel. Untuk bahan bakar diesel konvensional, angka setana adalah sekitar 40-55. Bahan bakar dengan angka setana tinggi menyebabkan pengoperasian mesin lebih halus dan menghasilkan emisi NO_x, partikulat, hidrokarbon dan karbon monoksida lebih sedikit.

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. Disebutkan dalam peraturan bahwa bahan bakar kendaraan bermotor harus memiliki tekanan uap yang cukup untuk menyalakan mesin dalam keadaan dingin bahkan pada suhu -30°C. Dietil eter (DEE) dapat diproduksi dengan dehidrasi etanol melalui katalis asam, memiliki tekanan uap yang tinggi dan juga angka oktan sangat tinggi. Karena itu, campuran etanol-DEE dianggap sebagai pengganti bensin. Panas laten etanol adalah sekitar 3,7 kali lebih tinggi daripada bensin, yang menyebabkan suhu yang lebih rendah selama pembakaran di mesin. Penurunan suhu mesin juga menyebabkan terbentuknya lebih sedikit NO_x. Pembakaran alkohol dan eter menghasilkan hidrokarbon yang tidak terbakar, CO dan CO₂ jauh lebih sedikit dari bensin konvensional (Doğu dan Varişli, 2007).

Senyawa dietil eter umumnya dibuat dengan proses dehidrasi senyawa etanol (proses Barbet) dengan katalis asam sulfat (homogen). Kelemahan dari proses ini adalah pemisahan katalis masih sulit dan mahal serta katalis bersifat korosif. Katalis yang bersifat korosif membutuhkan 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 yang tinggi, porositas, sifat-sifat mekanik, dan kestabilan yang baik. Umumnya *support* katalis berupa oksida logam dengan *melting point* tinggi, tanah liat (*clay*) ataupun *carbon* (Richardson, 1989). Berdasarkan fungsinya tersebut, pembuatan katalis merupakan salah satu dari berbagai upaya yang dilakukan dalam rekayasa katalis untuk memaksimalkan efektifitas katalis. Katalis nano adalah katalis yang memiliki ukuran 1-100 nm. Berkurangnya dimensi katalis menjadi ukuran nano tentu akan meningkatkan luas permukaan katalis dan konsekuensinya meningkatkan aktivitas katalis dalam reaksi tertentu (Rahmanpour dkk, 2012).

Alumina (Al_2O_3) merupakan salah satu material keramik yang paling banyak penggunaannya sebagai katalis, *support* katalis, absorben dan juga digunakan sebagai *resistant coating* (Murjalili dkk, 2011). Dalam aplikasinya, alumina telah banyak digunakan untuk proses-proses pada suhu tinggi. Hal ini dikarenakan karena alumina memiliki kekuatan yang bagus dan koefisien ekspansi termal yang rendah (Khorrami dkk, 2012). Alumina terutama γ -alumina banyak digunakan sebagai katalis dan *support* katalis, karena selain memiliki luas permukaan besar juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa. Sisi aktif ini dihasilkan dari pelepasan molekul air (Wibowo dkk, 2007). Reaksi dehidrasi katalisis alkohol primer menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat menghasilkan senyawa eter dan alkena. Sedangkan reaksi alkohol sekunder dengan katalis asam akan menghasilkan alkena, tetapi dengan katalis basa menghasilkan keton melalui reaksi dehidrogenasi (Shi dan Davis, 1995).

Dalam pengembangannya nano γ -alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) *powder* sulit diperoleh. Beberapa alasan yang membuat sulitnya sintesis γ -alumina adalah: Pertama, γ -alumina merupakan fase stabil setelah kalsinasi pada suhu tinggi, yang dengan mudah mendorong pertumbuhan butiran *powder*, sehingga membuatnya sulit untuk mendapatkan partikel nanonya. Kedua, partikel γ -alumina cenderung

beraggregat selama proses dehidrasi dalam metode *wet chemistry* (Khorrami dkk, 2012).

Meningkatkan sifat katalis dengan menambahkan promotor jauh melebihi efek yang dapat dicapai oleh aksi promotor sendiri. Promotor sendiri belum tentu memiliki aktivitas katalitik. Zat yang ditambahkan ke katalis dalam jumlah kecil dalam rangka meningkatkan sifat seperti aktivitas, selektivitas atau stabilitas adalah salah satu pengertian promotor yang dapat sekaligus menyatakan kegunaannya. Secara umum, promotor dapat dikategorikan menurut tujuan mereka menjadi dua kelompok: 1) memfasilitasi reaksi yang diinginkan, yaitu, meningkatkan aktivitas katalis, dan 2) menekan proses yang tidak diinginkan, yaitu meningkatkan selektivitas katalis (Krylov, 2004). Logam mulia ditemukan sangat efektif sebagai promotor namun ketersediaannya lebih sedikit dan mahal. Karena keterbatasan diatas memerlukan penggantian dengan beberapa bahan dengan biaya murah dan mudah didapat. Logam transisi adalah kandidat yang baik dalam hal ini. Logam transisi, seperti Mn, Cu, Cr, Fe, dan Co, menjadi menarik karena biaya lebih murah dan sumbernya yang relatif melimpah (Kumar dan Rattan, 2016). Survei literatur yang intensif juga mengungkapkan bahwa kombinasi kromium dan kobalt *disupport* pada γ -alumina belum ada digunakan untuk reaksi dehidrasi etanol.

Pengembangan proses konversi etanol menjadi DEE yang biasanya dilakukan dalam suatu reaktor *batch* banyak berubah ke sistem kontinyu baik sistem reaktor *fluidized bed* maupun *fixed bed*. Kelemahan dari penggunaan reaktor *fluidized bed* biasanya menyangkut dengan ukuran partikel katalis yang harus kecil serta masalah regenerasinya. Sedangkan reaktor *fixed bed* tidak memerlukan ukuran partikel yang sangat kecil tapi dapat berbentuk bola, *pellet*, ataupun *granule*, dimana penyediannya lebih mudah demikian pula regenerasinya (Lihertlinah dkk, 2009).

Untuk studi reaksi katalitik di laboratorium, reaktor berbeda dapat digunakan. Misalnya reaksi katalitik fluida-padat dipelajari dalam (1) reaktor *packed bed* yang dipanaskan di dalam *furnace*, (2) reaktor *Carberry* yang dilengkapi dengan keranjang katalis berputar dan jaket pendingin atau pemanas atau (3) reaktor *Berty* dengan sirkulasi internal dan jaket pemanas atau pendingin (De, 2014). Reaktor laboratorium terutama digunakan untuk mengukur kinetika

reaksi dan aktivitas katalis pada kondisi suhu dan tekanan yang berbeda. Suhu reaksi adalah parameter operasi penting yang seharusnya diselidiki dalam penelitian. Efek dari parameter ini pada konversi etanol dan *yield* produk dipelajari. Pada penelitian ini dilakukan pembuatan dietil eter melalui reaksi dehidrasi etanol dalam suatu reaktor *fixed bed/ packed bed reactor* dengan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dimana logam Cr dan Co sebagai promotor.

1.2 Perumusan Masalah

Dari latar belakang yang telah diuraikan sebelumnya maka dapat dirumuskan beberapa permasalahan sebagai berikut:

1. Bagaimana proses pembuatan nanokatalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dimana logam Cr dan Co sebagai promotor
2. Bagaimana aktivitas nanokatalis Cr-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada proses produksi dietil eter dari etanol 96%
3. Bagaimana pengaruh suhu reaksi pada proses produksi dietil eter terhadap konversi etanol
4. Bagaimana pengaruh suhu reaksi pada proses produksi dietil eter terhadap *yield* dietil eter

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Menghasilkan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang *dipromote* dengan logam Cr dan Co dalam ukuran nano
2. Mempelajari aktivitas katalis Cr-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ pada proses produksi dietil eter dari etanol 96%
3. Mempelajari pengaruh suhu reaksi pada proses produksi dietil eter terhadap konversi etanol
4. Mempelajari pengaruh suhu reaksi pada proses produksi dietil eter terhadap *yield* dietil eter

1.4 Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian diharapkan memberikan masukan atau alternatif dalam menghasilkan dietil eter yakni dengan penggunaan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang dipromote dengan logam Cr dan Co.

BAB 2

KAJIAN PUSTAKA dan DASAR TEORI

2.1 Senyawa Dietil Eter (DEE)

Eter mempunyai rumus bangun R-O-R', yang R dan R'-nya bisa sama atau berbeda gugusnya dapat berupa alkil atau aril. Eter jika dilihat dari hidrokarbon jenis alkana, maka terlihat bahwa gugus -CH₂- digantikan oleh oksigen. Sebagai contoh dietil eter mempunyai rumus bangun sebagai berikut CH₃CH₂-O-CH₂CH₃ (Fessenden dan Fessenden, 1998). Titik didih hidrokarbon jenis alkana dibandingkan dengan eter juga mendekati. Hal ini seperti disajikan dalam Tabel 2.1. Jika dibandingkan dengan alkohol dengan jumlah atom C yang sama, perbedaan titik didih antara dietil eter dengan senyawa alkohol tersebut cukup signifikan.

Tabel 2.1 Perbandingan Titik Didih Dietil Eter, Butanol dan Hidrokarbon

Nama	Rumus	Titik didih (°C)	Berat Molekul (g/mol)
1-butanol	CH ₃ CH ₂ CH ₂ CH ₂ OH	178	74
Dietil eter	CH ₃ CH ₂ -O-CH ₂ CH ₃	35	74
Pentana	CH ₃ CH ₂ -CH ₂ -CH ₂ CH ₃	36	70

Sumber: Fessenden dan Fessenden, 1998

Dietil eter merupakan salah satu dari eter komersial yang paling penting. Hal ini disebabkan dietil eter memiliki nilai ekonomis yang sangat tinggi. Di bidang industri, dietil eter banyak digunakan sebagai bahan pelarut untuk melakukan reaksi-reaksi organik dan memisahkan senyawa organik dari sumber alamnya. Penggunaan sebagai pelarut diantaranya untuk pelarut minyak, lemak, getah, resin, mikroselulosa, parfum, alkaloid, dan sebagian kecil dipakai dalam industri butadiena. Di bidang kedokteran, dietil eter sangat identik dengan bahan anestesi (Sakuth dkk, 2012). Sebagai bahan bakar, dietil eter telah lama digunakan sebagai *starting fluid* pada mesin kendaraan bermotor di negara dengan cuaca dingin.

Molekul-molekul eter tidak membentuk ikatan hidrogen satu sama lain.

Hal ini menjelaskan mengapa titik didihnya rendah dibandingkan dengan isomer alkoholnya. Sekalipun eter tidak membentuk ikatan hidrogen satu sama lain, eter dapat membentuk ikatan hidrogen dengan senyawa-senyawa yang mempunyai gugus hidroksil/-OH. Sehingga alkohol dan eter dapat bercampur. Eter dengan bobot molekul rendah seperti dimetil eter benar-benar larut dalam air. Kelarutan dietil eter dalam air adalah 8 gram per 100 ml air. Semakin tinggi jumlah atom karbon suatu eter, kelarutannya dalam air makin rendah. Kerapatan eter lebih rendah daripada air (Widayat, 2011). Sifat-sifat fisik lain dari dietil eter disajikan dalam Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Sifat-Sifat Fisik Dietil Eter

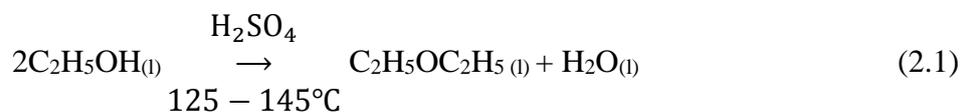
Parameter	Nilai
Berat Molekul	74,12 g/mol
Titik Didih	34,5 °C
Titik Beku	-116,3 °C
Temperatur Kritis	193,6 °C
Tekanan Kritis	3,59 Mpa
Densitas (20 °C)	713.5 kg/m ³
Viskositas (20 °C)	0.245 mPa.s
<i>Flash Point</i>	-20 °C
Kelarutan dalam air (20 °C)	69 g/L
Tekanan Uap (20 °C)	56.28 kPa
Batas Eksplosi di Udara	1,7% - 36%
Temperatur Penyalaan Sendiri	170 °C

Sumber: Sakuth dkk, 2012

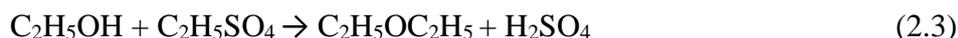
2.2 Produksi Dietil Eter

Proses produksi secara langsung dari dietil eter yang paling banyak digunakan di dunia adalah *sulfuric acid process* atau proses Barbet dan *catalytic dehydration over alumn*. Proses produksi secara tidak langsung adalah dimana dietil eter merupakan produk samping dalam proses produksi etanol dari etilen. Proses asam sulfat dilakukan dengan cara bahan baku etanol dan katalis asam sulfat (katalis homogen) dipanaskan sampai temperatur 125 °C dengan perbandingan 1:3. Proses dilakukan pada reaktor *stainless steel* yang dilapisi timbal, dilengkapi pemanas koil dan pelindung kebocoran asam. Konversi dietil eter dihasilkan sebesar 94–95%

(Ullmann, 1987). Reaksi yang terjadi dalam proses asam sulfat adalah sebagai berikut ini:



Mekanisme reaksinya adalah sebagai berikut:



Mekanisme reaksi tersebut menunjukkan bahwa gugus etil C_2H_5 dari etanol akan mengikat gugus SO_4^{-2} dari H_2SO_4 membentuk etil sulfat ($\text{C}_2\text{H}_5\text{HSO}_4$) dan H_2O dari gugus OH^- etanol dengan gugus H^+ asam sulfat. Etil sulfat yang terbentuk akan bereaksi dengan etanol kembali membentuk dietil eter dan asam sulfat (Fessenden dan Fessenden, 1998). Dalam proses ini, pemisahan katalis cukup menyulitkan dan bersifat korosif sehingga membutuhkan biaya investasi yang cukup besar. Proses yang kedua dilakukan pada katalis alumina. Bahan baku etil alkohol (etanol) diuapkan dan dialirkan ke dalam reaktor dimana di dalamnya terdapat sejumlah tumpukan katalisator alumina dan beroperasi pada suhu 180-230 °C. Panas reaksi dimanfaatkan untuk membangkitkan uap dalam *waste heat boiler*. Konversi etanol per *pass* sebesar 60-80%, dengan *yield* dietil eter sebesar 90% (Ullmann, 1987).

Reaksi – reaksi yang terjadi dalam proses pembuatan dietil eter dengan katalis alumina adalah sebagai berikut:



Persamaan reaksi (2.4) merupakan reaksi dehidrasi etanol menjadi etilen. Persamaan reaksi (2.5) merupakan reaksi pembentukan dietil eter. Persamaan (2.6) dan (2.7) merupakan reaksi lanjut dari dietil eter menjadi etanol dan etilen.

2.3 Dehidrasi Alkohol

Dalam kimia organik terdapat berbagai reaksi dehidrasi, reaksi dehidrasi pada alkohol umumnya sebagai berikut:

1. Konversi alkohol menjadi eter

Reaksi alkohol primer menjadi eter dan air terjadi jika alkohol primer dipanaskan pada suhu 140°C dengan katalis berupa asam sulfat (H₂SO₄). Mekanisme reaksi dehidrasi alkohol menjadi eter adalah sebagai berikut (Fessenden dan Fessenden, 1998):



2. Konversi alkohol menjadi alkena

Cara ini merupakan cara yang sederhana untuk membuat alkena yang berwujud gas. Jika uap alkohol sekunder dilewatkan di atas bubuk aluminium oksida (alumina) yang dipanaskan maka alkohol tersebut akan pecah mejadi alkena dan uap air. Alkohol juga dapat mengalami reaksi dehidrasi menjadi alkena dengan katalis asam sulfat (H₂SO₄). Reaksi dehidrasi alkohol menjadi alkena adalah sebagai berikut (Fessenden dan Fessenden, 1998):



2.4 Etanol

Etanol atau etil alkohol adalah salah satu turunan dari senyawa hidroksil atau gugus OH dengan rumus kimia C₂H₅OH. Istilah umum yang sering dipakai untuk senyawa tersebut adalah alkohol. Etanol merupakan cairan yang tidak berwarna, larut dalam air, eter, aseton, benzena, mudah menguap dan mudah terbakar. Etanol banyak digunakan sebagai pelarut, germisida, minuman, bahan anti beku, bahan bakar, dan senyawa intermediet untuk sintesis senyawa-senyawa

organik lainnya. Etanol sebagai pelarut banyak digunakan dalam industri farmasi, kosmetika dan resin maupun laboratorium.

Penggunaan etanol sebagai bahan bakar, mempunyai prospek yang cerah. Bahan bakar etanol merupakan sumber energi terbarukan, karena dapat dibuat dari bahan baku yang berasal dari tumbuh-tumbuhan. Etanol murni (100%) dapat digunakan sebagai cairan pencampur pada bensin. Etanol mempunyai angka oktan yang cukup tinggi, sehingga dapat digunakan untuk menaikkan angka oktan. Akan tetapi bahan bakar etanol memiliki kelemahan yaitu pada mesin yang menggunakan campuran etanol akan menjadi masalah saat cuaca dingin (musim dingin).

Tabel 2.3. Sifat-Sifat Fisik Etanol

Parameter	Nilai
Titik didih (bp), °C	78,39
Titik beku (fp), °C	-114,15
Berat jenis	0,79044
Kapasitas kalor (16-21°C), J/gK	2,415
Kalor pembentukan, kJ/mol	277,69
Kalor penguapan pada temperatur, kJ/kg	
70°C, kJ/kg	855,66
80°C, kJ/kg	900,83
100°C, kJ/kg	799,05
Kalor pembakaran pada volume konstan, kJ/mol	1370,82
Temperatur penyalaan, °C	425
Nilai kalor pembakaran, kJ/kg	
Nilai kalor pembakaran netto, kJ/kg	29895
Nilai kalor pembakaran bruto, kJ/kg	29964

Sumber: Kosaric dkk, 2012

2.5 Katalis dan Material Pendukung

Katalis adalah suatu senyawa kimia yang menyebabkan reaksi menjadi lebih cepat untuk mencapai kesetimbangan tanpa mengalami perubahan kimiawi di akhir reaksi. Katalis tidak mengubah nilai kesetimbangan dan berperan dalam menurunkan energi aktivasi. Dalam penurunan energi aktivasi ini, maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan berkurang sehingga terjadinya reaksi berjalan cepat (Gates 1992). Katalis pada umumnya mempunyai sifat-sifat sebagai berikut: aktivitas, selektivitas, umur, regenerasi dan kekuatan

mekanik. Secara umum katalis mempunyai 2 fungsi yaitu mempercepat reaksi menuju kesetimbangan atau fungsi aktivitas dan meningkatkan hasil reaksi yang dikehendaki atau fungsi selektivitas (Nasikin dkk., 2009)

2.5.1 Penggolongan Katalis

Penggolongan katalis secara umum dibagi menjadi dua yaitu:

1. Katalis Homogen

Katalis homogen adalah katalis yang berada pada fasa yang sama dengan reaktannya. Kelemahan katalis ini adalah pemisahan yang sulit dari media reaksi.

2. Katalis Heterogen

Katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya. Persyaratan dari suatu katalis heterogen adalah bahwa pereaksi gas diadsorpsi oleh katalis. Pada umumnya katalis heterogen berbentuk padatan dan memiliki permukaan metal aktif.

Pada katalis heterogen terdapat beberapa komponen penyusun. Komponen tersebut dibagi menjadi 3 yaitu senyawa aktif, penyangga dan promotor.

a. Senyawa aktif

Senyawa aktif adalah senyawa yang mengatur terjadinya reaksi kimia pada katalis, sehingga dapat merubah reaktan menjadi produk. Beberapa contoh senyawa yang dapat berfungsi sebagai senyawa aktif yaitu logam dalam bentuk murninya atau dalam bentuk oksidanya, seperti Co (kobalt), Ni (nikel), Pt (platina), dan lain-lain.

b. Penyangga

Penyangga atau *support* merupakan komponen terbesar pada katalis yang mempunyai fungsi sebagai tempat untuk mendistribusikan senyawa aktif ke pori-pori bahan penyangga secara merata sehingga terjadi dispersi senyawa aktif yang merata (Nurjannah, 2009). Bahan penyangga mempunyai sifat inert sehingga tidak mempengaruhi reaksi yang terjadi pada katalis dan tahan terhadap panas pada proses kimia di industri.

c. Promotor

Promotor merupakan bahan yang digunakan sebagai aditif untuk meningkatkan aktivitas katalis dengan menjaga dispersi fasa aktif dan

meningkatkan stabilitas termal dari pendukung serta mampu meningkatkan selektivitas.

2.5.2 Logam Kromium (Cr)

Kromium (Cr), Ar 51.9961, ditemukan oleh VAUQUELIN, dalam crocoite mineral (PbCrO_4), pada tahun 1797. Pada tahun 1798 ia mengisolasi logam kromium dengan mengurangi oksida dengan karbon. Segera setelah ditemukannya kromium, Proses komersial untuk pembuatan kromat dengan memanggang kromit dengan soda abu dikembangkan. Kromium digunakan dalam paduan besi dan nonferrous, dalam refraktori, dan bahan kimia. Bahan kimia kromium digunakan dalam berbagai aplikasi. Jumlah terbesar dikonsumsi untuk memproduksi pigmen untuk digunakan dalam cat dan tinta. Aplikasi lainnya meliputi penghambatan korosi logam, pengeboran lumpur, pewarna tekstil, katalis, dan pengolahan kayu dan air (Downing dkk, 2012). Kromium (III) oksida (Cr_2O_3) dan kromat (III) digunakan dalam kimia organik sebagai katalis, misalnya, dalam hidrogenasi ester atau aldehida untuk membentuk alkohol dan siklisasi hidrokarbon. Mereka juga mengkatalisis pembentukan amonia dari hidrogen dan nitrogen (Anger dkk, 2012).

2.5.3 Logam Kobalt (Co)

Kobalt (Co) adalah elemen logam. Seiring dengan besi dan nikel, Kobalt adalah salah satu anggota kelompok transisi-logam pertama kelompok VIII dari tabel periodik (rekomendasi IUPAC lama; sesuai dengan rekomendasi IUPAC yang baru, kobalt termasuk dalam kelompok 9). Senyawa kobalt adalah katalis serbaguna. Bahan yang mengandung kobalt telah digunakan untuk mengkatalisis jenis reaksi berikut: hidrogenasi, dehidrogenasi, hidrogenolisis termasuk hidrogenitrifikasi dan hidrodiesulfurisasi; hydrotreatment produk minyak bumi; oksidasi selektif; ammonoksidasi; oksidasi; hydroformylation; polimerisasi; dekomposisi selektif; dan sintesis amonia (Donaldson dan Beyersmann, 2012).

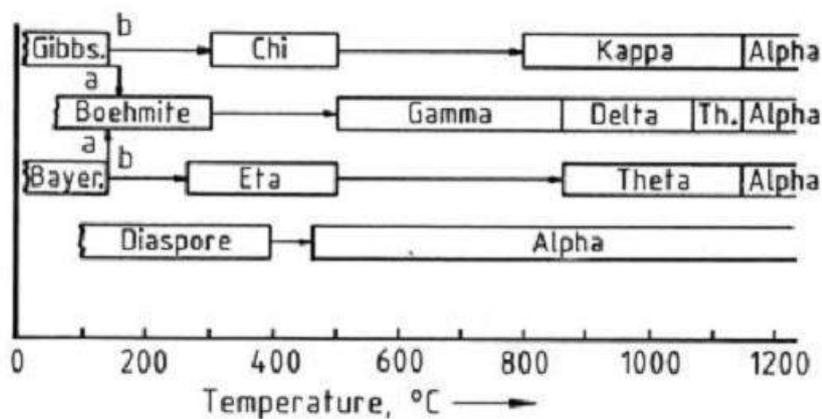
Proses industri utama yang menggunakan katalis kobalt adalah penghilangan belerang dari berbagai bahan baku berbasis minyak bumi (hidrodiesulfurisasi), oksidasi fasa cair selektif, dan hidroformilasi. Kobalt sering

dikutip dalam literatur paten sebagai aditif di hampir semua katalis oksidasi heterogen, termasuk oksidasi propena, butana, butena, dan metanol. Kobalt telah menjadi komponen katalis digunakan dalam sintesis Fischer-Tropsch dari hidrokarbon dari gas sintesis (Marsih dkk, 2012).

2.6 Alumina

Aluminium oksida adalah sebuah senyawa kimia dari aluminium dan oksigen, dengan rumus kimia Al_2O_3 . Nama mineralnya adalah alumina, dan dalam bidang pertambangan, keramik dan teknik material senyawa ini lebih banyak disebut dengan nama alumina. Umumnya alumina terdapat dalam bentuk kristalin yang disebut corundum atau α -aluminum oksida.

Alumina adalah bahan polimorfik yang terjadi dalam banyak fase, seperti fase metastabil (juga dikenal sebagai fase transisi γ , α , η , θ , δ , χ dan fase α termodinamika stabil. Fase metastabil alumina dapat disintesis dengan rute yang berbeda, yakni hidrotermal, *sol-gel processing*, deposisi uap-cair-padat kimia dan *electrospinning routines*. Fase metastabil γ -alumina biasanya diperoleh dari prekursor amorf boehmite pada interval suhu yang luas antara 350 dan 1000 °C. Sebaliknya, alumina tersebut berubah secara ireversibel menjadi α - Al_2O_3 pada pemanasan pada kisaran suhu yang relatif tinggi antara 1050 dan 1200 °C (Visakh dan Nazarenko, 2016). Jalur umum reaksi diilustrasikan pada Gambar 2.1, yang menunjukkan berbagai bentuk transisi intermediet yang telah diidentifikasi.

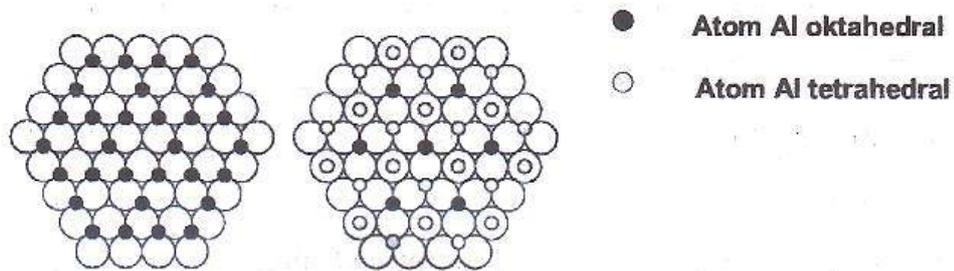


Gambar 2.1 Urutan Transformasi Termal Aluminium Hidroksida (Hudson dkk, 2012)

2.6.1 Gamma Alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Gamma alumina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) merupakan salah satu fase metastabil dari alumina yang sering digunakan adsorben dan katalis, karena memiliki luas permukaan yang besar (50-300 m^2/g), volume pori yang besar pula (0.5-1 cm^3/g). Selain itu, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ stabil dalam proses katalis dan pada suhu tinggi, mudah dibentuk dalam proses pembuatannya dan tidak mahal (Harfani, 2009).

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mempunyai struktur spinel yang cacat dimana 32 atom oksigen dan membentuk kemas kubus terjejal. Ukuran atom oksigen yang lebih besar dari atom alumina membuat atom alumina berada pada posisi tetrahedral dan oktahedral. Pada posisi tetrahedral, atom alumina dikelilingi oleh 4 atom oksigen. Sementara pada posisi oktahedral, atom alumina dikelilingi oleh 6 atom oksigen (Harfani, 2009). Berikut ini adalah struktur atom aluminium pada posisi oktahedral dan tetrahedral (Gambar 2.2).

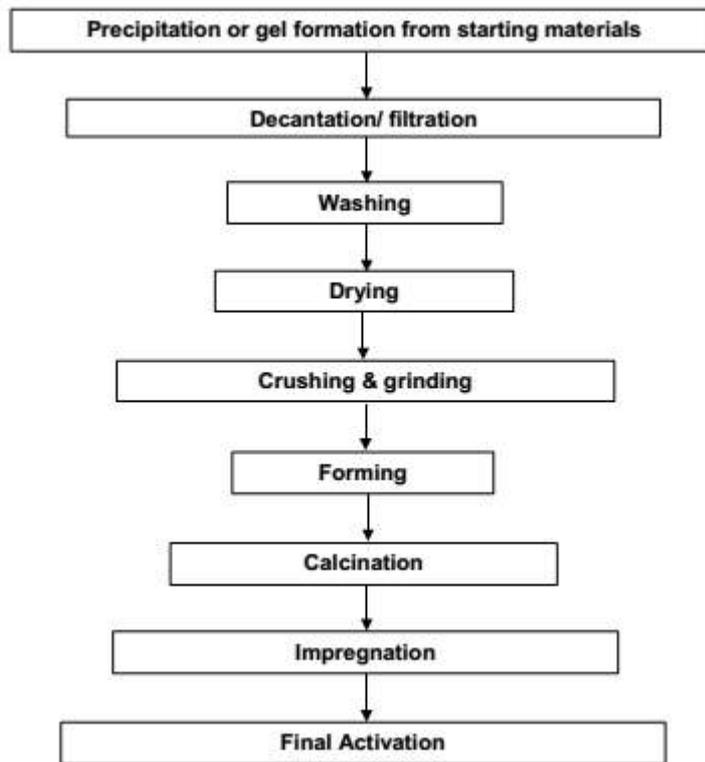


Gambar 2.2 Dua Lapisan Pertama Struktur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Harfani, 2009)

2.7 Pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat berasal dari boehmite (AlOOH) atau α -alumina monohidrat atau pseudoboehmite. Boehmite dapat berasal dari gibbsite [$\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$] atau bayerite [$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3$]. Proses perubahan gibbsite menjadi boehmite yaitu dehidrasi gibbsite (gel) dengan hidrotermal agar terbentuk struktur yang lebih kristalin, berlangsung pada tekanan yang lebih tinggi, kemudian dipanaskan dengan laju pemanasan yang cepat. Pada tekanan rendah, bayerite dapat dibuat dengan mengubahnya menjadi pseudoboehmite (Harfani, 2009). Proses sintesis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ juga melewati beberapa tahapan seperti presipitasi, *aging*, pengeringan atau kalsinasi yang ikut mempengaruhi struktur alumina, luas area permukaan dan

ukuran pori. Berikut unit operasi dasar yang terlibat dalam persiapan katalis padat (Gambar 2.3).



Gambar 2.3 Unit Operasi Dasar Dalam Preparasi Katalis Padat (De, 2014)

2.7.1 Metode Presipitasi

Metode presipitasi merupakan teknik pendekatan *bottom up* (cara merangkai atom atau molekul dan menggabungkannya melalui reaksi kimia untuk membentuk nano struktur). Metode presipitasi dilakukan dengan cara zat aktif dilarutkan ke dalam pelarut, lalu ditambahkan larutan lain yang bukan pelarut (*anti-solvent*), hal ini menyebabkan larutan menjadi jenuh dan terjadi nukleasi yang cepat sehingga membentuk partikel. Kelebihan metode ini adalah sederhana dan biaya rendah. Kelemahan metode ini adalah nanopartikel yang terbentuk harus distabilisasi untuk mencegah timbulnya kristal berukuran mikro.

Salah satu metode presipitasi yang pertama adalah teknologi pembuatan *hydrosol*. Teknologi ini dikembangkan oleh Sucker pada tahun 1988 dan merupakan hak cipta milik Sandoz (sekarang bernama Novartis). Teknologi ini

sesungguhnya merupakan metode presipitasi klasik yang dikenal sebagai “*via humida paratum*”. Pada metode ini, zat aktif dilarutkan ke dalam pelarut, lalu larutan tersebut dimasukkan ke dalam larutan lain yang bukan pelarut zat aktif tersebut sehingga menghasilkan presipitasi zat aktif yang halus. Metode presipitasi dilakukan dengan mengendalikan kelarutan bahan di dalam larutan melalui perubahan pH, suhu, atau pelarut. Endapan yang dihasilkan dari kondisi sangat jenuh memiliki banyak partikel berukuran kecil. Kelebihan metode ini adalah dapat menghasilkan partikel lebih kecil dari 100 nm dan pemakaian energi sangat rendah. Presipitasi dari larutan terdiri dari dua langkah dasar, yakni :

1. Nukleasi partikel halus

Nukleasi adalah tahap dimana molekul-molekul zat terlarut terdispersi dalam pelarut awal untuk terkumpulkan ke dalam sebuah *cluster* pada skala nanometer (meninggikan konsentrasi zat terlarut dalam suatu daerah kecil) yang menjadi stabil di bawah kondisi operasi tertentu. *Cluster* stabil ini merupakan inti partikel. Namun, ketika *cluster* tidak stabil, mereka larut kembali. Oleh karena itu, *cluster* harus mencapai ukuran kritis agar menjadi inti stabil. Ukuran kritis tersebut ditentukan oleh kondisi operasi (suhu, jenuh, dan lain-lain). Pada tahap nukleasi, atom mengatur secara jelas dan periodik struktur kristalnya. "struktur kristal" adalah istilah khusus yang mengacu pada pengaturan relatif dari atom, bukan sifat makroskopik dari kristal (ukuran dan bentuk), meskipun atom-atom tersebut terbentuk dari struktur kristal internal.

2. Pertumbuhan kristal

Pertumbuhan kristal merupakan pertumbuhan dari inti yang berhasil mencapai ukuran *cluster* kritis. Nukleasi dan pertumbuhan terus terjadi secara bersamaan ketika kondisi saturasi terjadi. Kondisi saturasi merupakan sarana pendorong kristalisasi tersebut, laju nukleasi dan pertumbuhan didorong oleh kejenuhan yang ada dalam larutan. Pada kondisi tertentu, baik nukleasi atau pertumbuhan mungkin dominan satu atas yang lain, dan sebagai hasilnya, kristal dengan berbagai ukuran dan bentuk yang akan dihasilkan (kontrol ukuran dan bentuk kristal merupakan salah satu tantangan utama dalam industri manufaktur, seperti untuk obat-obatan). Setelah saturasi selesai, sistem padat-cair mencapai kesetimbangan dan kristalisasi selesai, kecuali dilakukan modifikasi terhadap

kondisi operasi pada kesetimbangan sehingga terjadi supersaturasi pada larutan. Banyak senyawa memiliki kemampuan untuk mengkristal dengan struktur kristal yang berbeda, fenomena ini disebut *polimorfisme*.

2.7.2 Metode Impregnasi

Banyak katalis yang disintesis dengan metode ini. Metode ini merupakan teknik preparasi katalis yang paling sering digunakan daripada metode lainnya. Alasan utamanya adalah karena kemudahan dalam pengerjaannya. Tujuannya adalah untuk mengisi pori-pori menggunakan larutan garam logam dengan konsentrasi tertentu. Setelah diimpregnasi, langkah selanjutnya adalah pengeringan dan pemanasan pada suhu tinggi (kalsinasi), sehingga terjadi dekomposisi prekursor menjadi spesi aktif.

Ada dua metode impregnasi, yaitu:

1. Impregnasi basah (*wet impregnation*), pada impregnasi basah, jumlah larutan prekursor fasa aktif ditambahkan ke penyangga melebihi volume pori penyangga. Walaupun metode ini adalah yang termudah, tetapi dapat menghasilkan deposisi prekursor fasa aktif yang sangat banyak pada bagian luar penyangga setelah dikeringkan dan menghasilkan distribusi fasa aktif mirip kulit telur pada bagian luar penyangga.
2. Impregnasi kering (*incipient wetness impregnation*). Pada metode ini, jumlah larutan prekursor aktif (impregnan) yang ditambahkan sama dengan jumlah volume pori penyangga. Keuntungan dari metode ini adalah akurat dalam mengontrol komponen aktif yang akan digabungkan dalam katalis, kelemahannya sulit melakukan pembuatan dengan % berat komponen aktif yang besar.

2.8 Penelitian Terdahulu

Sifat fisikokimia katalis alumina bergantung pada metode persiapan dan kondisi kalsinasi. Ada banyak metode untuk mensintesis katalis alumina seperti metode *solvothermal*, sol-gel, *flame spray pyrolysis*, presipitasi, emulsi penguapan, sintesis microwave, sintesis hidrotermal dan perlakuan panas dari aluminium hidroksida seperti boehmite dan gibbsite (Kamsuwan dan Jongsomjit, 2016).

Pembuatan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dalam ukuran nano telah dilakukan dengan berbagai metode dan modifikasi. Dalam penelitian ini, digunakan metode presipitasi. Pemilihan kondisi operasi berupa konsentrasi aluminium prekursor 1 M, konsentrasi pelarut HCl 0.5 M, suhu presipitasi 70°C dan waktu pengadukan selama 3 jam didapatkan dari penelitian pendahuluan yang pernah dilakukan sebelumnya. Variabel-variabel di atas merupakan variabel optimum dari beberapa rangkaian penelitian yang telah dilakukan oleh (Wahyudi, 2014), dimana dengan variabel tersebut *yield* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besar dan ukuran kristal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ masih berukuran nano.

Alumina terutama γ -alumina banyak digunakan sebagai katalis dan *support* katalis, karena selain memiliki luas permukaan besar juga memiliki sisi aktif yang bersifat asam dan basa. Sisi aktif ini dihasilkan dari pelepasan molekul air (Wibowo dkk, 2007). Reaksi dehidrasi katalisis alkohol primer menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dapat menghasilkan senyawa eter dan alkena. Sedangkan reaksi alkohol sekunder dengan katalis asam akan menghasilkan alkena, tetapi dengan katalis basa menghasilkan keton melalui reaksi dehidrogenasi (Shi dan Davis, 1995). Sangat banyak katalis asam padat yang digunakan untuk menhidrasi etanol. Katalis ini meliputi alumina, silika-alumina, *heteropolyacidcatalyst* dan zeolite (Sheng dkk, 2013; Matachowski dkk, 2012). Selanjutnya, katalis logam transisi yang berbeda seperti titanium oksida, magnesium oksida, kobalt oksida, kromium oksida dan garam perak dari asam tungstofosfat (Zaki, 2005; Phung dkk, 2015) juga diselidiki untuk proses dehidrasi etanol. Aktivitas katalitik untuk dehidrasi etanol bisa berkorelasi dengan jumlah situs asam Brønsted yang kuat dalam katalis (Rahmanian dan Ghaziaskar, 2013).

Pada penelitian yang dilakukan (Kamsuwan dan Jongsomjit, 2016) dengan menggunakan katalis asam padat yang berbasis Al, reaksi dehidrasi etanol akan menghasilkan dietil eter dalam jumlah yang besar pada suhu rendah akan tetapi etilen akan terbentuk pada suhu yang lebih tinggi. Pada suhu 200°C , semua jenis katalis hanya membentuk produk dietil eter tetapi konversi etanol sangat kecil yakni kurang lebih 10%. Hasil DEE rendah disebabkan oleh konversi rendah. Untuk memperbaiki *yield* DEE, promotor kimia mungkin diperlukan. Chen dkk, 2007 mempelajari penambahan beberapa zat promotor untuk memperbaiki dehidrasi katalitik. Promotor kimia yang digunakan untuk reaksi ini seperti titania, niobia,

molibdenum oksida dan silika. Penelitian ini akan menggunakan katalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang dimpregnasi dengan logam Cr dan Co dengan reaktan etanol 96% pada suhu operasi 125-225°C melalui reaksi dehidrasi etanol untuk memproduksi dietil eter. Katalis Cr-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ akan diuji aktivitasnya dalam mengkonversi etanol pada reaksi dehidrasi dalam memproduksi dietil eter.

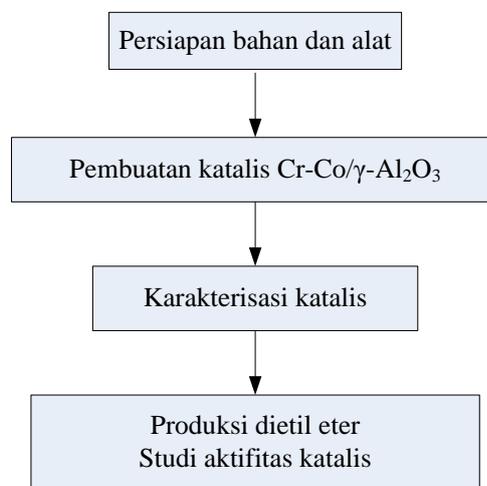
JUDUL PUBLIKASI	HASIL	PUSTAKA
Synthesis of Nanocrystalline γ -Al ₂ O ₃ by Sol-Gel and Precipitation Methods for Methanol Dehydration to Dimethyl Ether	Dengan metode presipitasi didapatkan ukuran kristal γ -Al ₂ O ₃ sebesar 4,4 nm dimana aluminium nitrat nonahydrate sebagai prekursor, air sebagai pelarut, dan kalium bikarbonat sebagai agen pengendap. Proses presipitasi dilakukan pada suhu 60 °C hingga larutan mencapai pH 7.5.	Journal of Natural Gas Chemistry, 20 (2001) 128-134, Zahra Hosseini, Majid Taghizadeh, and Fereydoon Yaripour.
Economical Synthesis of Al ₂ O ₃ Nanopowder Using a Precipitation Method	Untuk kalsinasi pada suhu 600°C didapatkan nano Al ₂ O ₃ dengan ukuran partikel rata-rata sebesar 30-95 nm serta ukuran kristal sebesar 9 nm dimana aluminium klorida heksahidrat dan bubuk Al sebagai prekursor, HCl sebagai pelarut, dan NH ₄ OH sebagai agen pengendap. Proses presipitasi dilakukan hingga larutan mencapai pH 9.	Materials Letter, 63 (2009) 2274-2276, S.A Hassanzadeh-Tabrizi, and E. Taheri-Nassaj
New Method for Synthesis Nano Size γ -Al ₂ O ₃ Catalyst for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether	Untuk kalsinasi pada suhu 550°C dihasilkan γ -Al ₂ O ₃ dengan ukuran kristal 1–2 nm dengan menggunakan metode <i>precipitation under ultrasonic vibration mixing</i> dimana aluminium nitrat nonahydrate sebagai prekursor, air sebagai pelarut, dan NH ₄ OH sebagai agen pengendap. Proses presipitasi dilakukan pada suhu 70 °C hingga larutan mencapai pH 7.5-8.5.	International Journal of Chemical Engineering and Application, 3 (2012) 125-128, Omid Rahmanpour, Ahmad Shariati, and Mohammad Reza Khosravi Nikou
Studi Preparasi Nanokatalis γ -Al ₂ O ₃ dengan Metode Presipitasi Serta Penggunaannya dalam Produksi Dietil Eter	Penggunaan pelarut HCl 0.5 M menghasilkan γ -Al ₂ O ₃ dengan ukuran lebih kecil dibanding pelarut aquadest. Ukuran partikel yang dihasilkan berbanding lurus dengan konsentrasi prekursor yang digunakan dan lamanya waktu pengadukan. Kondisi optimum dihasilkan pada suhu presipitasi 70°C dimana menghasilkan ukuran kristal terkecil, yakni 10.12907 nm. Konversi reaksi terbesar dihasilkan pada penggunaan katalis PR-C dengan suhu reaksi 225 °C sebesar 94.7069%. Yield DEE	Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. (2014), Ariffudin Wahyudi.

	terbesar dihasilkan pada penggunaan katalis PR-C dengan suhu reaksi 175 °C sebesar 11.29 %.	
JUDUL JURNAL	HASIL	PUSTAKA
A Comparative Study of Different Al-Based Solid Acid Catalyst for Catalytic Dehydration of Ethanol	Di antara ketiga katalis berbasis-Al dalam penelitian ini, katalis HBZ adalah yang paling efektif untuk mengubah etanol menjadi etilen dengan <i>yield</i> etilen 99% (pada suhu tinggi, yaitu 400°C) dan <i>yield</i> DEE 35,3% (pada suhu rendah, yaitu ±250°C). Hal ini disebabkan tingginya jumlah situs asam lemah yang ada di katalis HBZ. Produksi DEE dari etanol pada suhu rendah (250°C), dimungkinkan untuk menggunakan katalis HBZ.	Engineering Journal, 20 (2016) 64-75, Tanutporn Kamsuwan and Bunjerd Jongsomjir.
Influence of the catalyst acid/base properties on the catalytic ethanol dehydration under steady state and dynamic conditions. In situ surface and gas-phase analysis	Katalis Al ₂ O ₃ yang dimpregnasi dengan logam Mg dan etanol absolut sebagai reaktan dimana dioperasikan pada suhu 180-200 °C. Dari penelitian mereka didapatkan konversi etanol total sebesar 60% dengan selektivitas DEE 92,5%.	Chemical Engineering Science, 54 (1999) 3593-3598. Golay, S., Kiwi-Minsker, L., Doepper, R. and Renken, A.
Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts	Dari 6 jenis katalis yang digunakan, konversi etanol meningkat dengan meningkatnya suhu reaksi, tetapi selektivitas dietil eter menurun seiring dengan meningkatnya suhu. Selektivitas dietil eter tertinggi yakni sebesar 42% dengan katalis Mg-Fe/Al ₂ O ₃ pada suhu 200°C.	Journal of Colloid and Interface Science 284 (2005) 606–613. T. Zaki.
Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts. Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of Ti dan Zr	Pada operasi suhu rendah, dari katalis yang dipakai, berikut adalah tren dari selektivitas DEE: Al ₂ O ₃ >TiO ₂ >MgO–Al ₂ O ₃ . Selektivitas DEE mencapai 100% pada suhu 150°C dengan menggunakan katalis MgO–Al ₂ O ₃ .	Applied Catalysis A, General, 489 (2015), 180–187. Phung, T.K., Hernández, L.P. & Busca, G

BAB 3

METODA PENELITIAN

Penelitian dilakukan secara eksperimental di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya pada bulan Maret 2017 – Desember 2017. Penelitian dilakukan mengikuti prosedur sebagai berikut (Gambar 3.1):



Gambar 3.1 Diagram Blok Prosedur Penelitian

3.1 Bahan dan Alat

3.1.1 Bahan

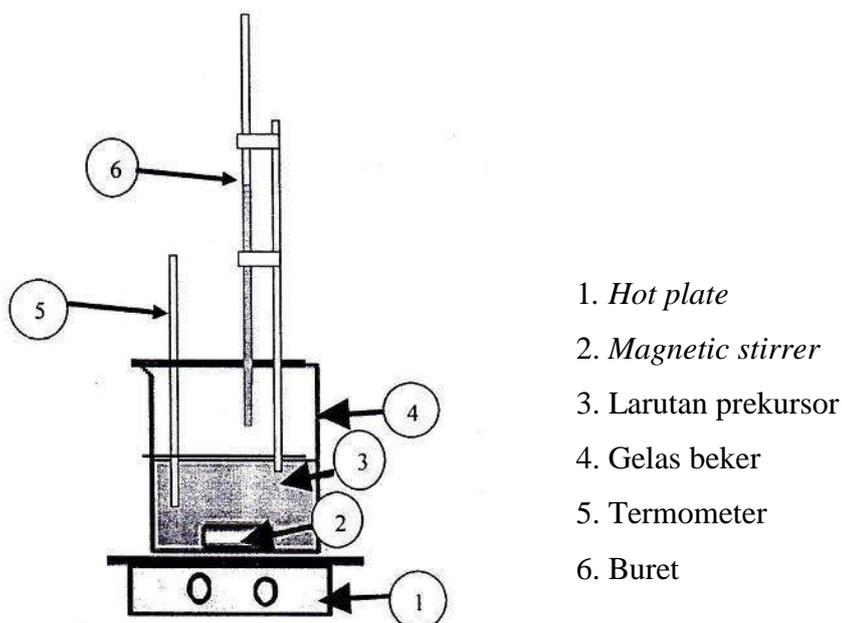
1. $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
2. NH_4OH
3. HCl
4. Etanol 96%
5. Etanol absolut
6. Akuades
7. $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
8. $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
9. Kertas saring
10. Corong gelas
11. *Silica gel*
12. *Quartz wool*
13. Gas nitrogen (N_2)
14. Gas Hidrogen (H_2)

3.1.2 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian yaitu peralatan untuk pembuatan katalis yakni peralatan presipitasi dan peralatan kalsinasi, serta peralatan proses dehidrasi etanol.

1. Peralatan presipitasi

Peralatan presipitasi pada percobaan ini ditampilkan pada Gambar 3.2 yakni berupa gelas beker 500 mL sebagai tempat larutan prekursor yang diletakkan diatas *hot plate* dan dilengkapi *magnetic stirrer* dan termometer untuk membaca suhu operasi. Untuk menambahkan agen pengendap digunakan buret ukuran 50 mL yang dirangkai diatas gelas beker larutan prekursor.

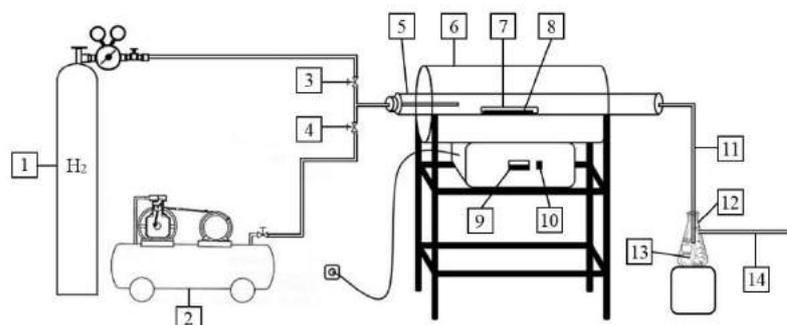


Gambar 3.2 Rangkaian Alat Presipitasi

2. Peralatan kalsinasi

Peralatan kalsinasi yang digunakan pada penelitian ini yang digambarkan pada Gambar 3.3 yakni berupa *tubular furnace* dengan merk Linn Elektro Therm Jerman. *Tubular furnace* ini memiliki panjang 80 cm dengan diameter 10 cm. *Tubular furnace* ini dilengkapi pemanas elektrik dengan kontrol suhu untuk mengatur suhu operasi kalsinasi. Untuk tempat menaruh katalis dalam *furnace* digunakan *nacelle* dari bahan kuarsa. *Nacelle* yang digunakan berdiameter ½ inci

dengan panjang 10 cm. Peralatan kalsinasi ini dilengkapi dengan kompresor udara untuk mensuplai udara pada reaktor kalsinasi dan gas hidrogen yang digunakan untuk mereduksi logam yang terdapat pada katalis hasil sintesis. Erlenmeyer diisi air digunakan sebagai penanda bahwa ada aliran gas keluar melewati reaktor kalsinasi. Berikut secara lengkap rangkaian alat kalsinasi ditampilkan pada Gambar 3.3:



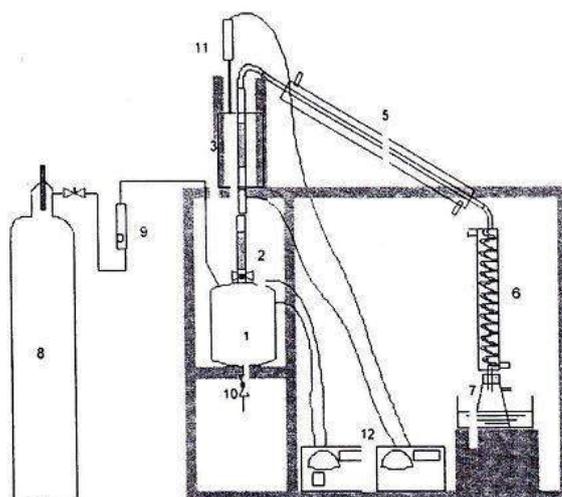
- | | |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| 1. Tabung gas H ₂ | 8. Katalis |
| 2. Kompresor | 9. Panel control suhu furnace |
| 3. Valve tube gas H ₂ | 10. Tombol <i>power</i> |
| 4. Valve tube udara | 11. Tube gas outlet reaktor kalsinasi |
| 5. Reaktor kalsinasi | 12. Erlenmeyer |
| 6. Furnace | 13. Air |
| 7. Nacelle | 14. Tube gas outlet erlenmeyer |

Gambar 3.3 Rangkaian Alat Kalsinasi

3. Peralatan Proses Dehidrasi Etanol

Proses dehidrasi etanol pada penelitian ini dilakukan dengan menggabungkan dua buah proses, yakni proses adsorpsi dan reaksi katalitik. Umpan (etanol 96%) diisikan kedalam sebuah tangki *vaporizer* dengan diameter 5 inci dan tinggi 15 cm. Tangki *vaporizer* terbuat dari bahan *stainless steel*. Tangki *vaporizer* ini dilengkapi dengan jaket pemanas berdaya 1000 watt dan *temperature control* untuk mengatur temperatur penguapan. Tangki *vaporizer* terhubung dengan tabung gas nitrogen. Gas nitrogen digunakan sebagai gas pendorong uap reaktan (etanol 96%) dengan laju 200 ml/menit untuk melewati kolom adsorpsi dan reaktor katalitik. Uap reaktan dari tangki *vaporizer* didorong mengalir menuju kolom adsorpsi yang berada diatas tangki *vaporizer*. Kolom

adsorpsi terbuat dari bahan *stainless steel* dengan diameter ½ inci dan tinggi 10 cm. Pada penelitian ini *silica gel* digunakan sebagai adsorban. Setelah melewati kolom adsorpsi, uap reaktan dilewatkan melalui reaktor katalitik. Reaktor katalitik merupakan reaktor *fixed bed* dengan katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ sebanyak 3 gram. Reaktor ini terbuat dari bahan *stainless steel* dengan diameter ½ inci dan panjang 30 cm. Reaktor terdiri dari 3 bagian dengan panjang masing-masing 10 cm, setiap bagian dihubungkan dengan sistem ulir. Bagian tengah merupakan tempat menaruh katalis. Katalis ditaruh pada bagian tengah reaktor dengan cara menaruh terlebih dahulu *quartz wool* pada bagian bawah reaktor dan kemudian ditutup kembali dengan *quartz wool* pada bagian atas reaktor. Reaktor ini dilengkapi dengan *temperature control* untuk mengatur suhu reaksi. Uap keluaran reaktor dilewatkan sebuah *Liebig condenser* berbahan *glass*. Pada kondensor ini digunakan air es sebagai media pendingin. Kondensat selanjutnya ditampung pada sebuah penampung dan dilakukan analisa. Rangkaian peralatan pada proses dehidrasi etanol ditampilkan pada Gambar 3.4.



- | | |
|---------------------|------------------------------|
| 1. Tangki Vaporizer | 7. Akumulator |
| 2. Kolom adsorpsi | 8. Tangki gas N ₂ |
| 3. Furnace | 9. Rotameter |
| 4. Reaktor | 10. Kerangan |
| 5. Liebig condenser | 11. Termokopel |
| 6. Graham condenser | 12. Thermoregulator |

Gambar 3.4 Rangkaian Proses Dehidrasi Etanol

3.2 Variabel Penelitian

3.2.1 Variabel Tetap

- Pembuatan katalis
 - ✓ Proses Presipitasi
 - Konsentrasi $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$: 1 M
 - Suhu pengadukan : 70 °C
 - Waktu pengadukan : 3 jam
 - Suhu pengeringan : 75 °C
 - Waktu pengeringan : 24 jam
 - Suhu kalsinasi : 600 °C
 - Waktu kalsinasi : 6 jam
 - ✓ Proses Impregnasi
 - Suhu pengeringan : 110 °C
 - Waktu pengeringan : 12 jam
 - Suhu kalsinasi : 550 °C
 - Waktu kalsinasi : 3 jam
 - Suhu reduksi : 600 °C
 - Waktu reduksi : 5 jam
- Produksi dietil eter
 - Bahan baku : Etanol 96%
 - Berat katalis total : 3 gram
 - Jenis katalis : Cr-Co/ γ - Al_2O_3
 - Tekanan : 1 atm

3.2.2 Variabel Berubah

- Pembuatan katalis
 - ✓ Perbandingan logam Cr-Co: (1:1), (1:2), (2:1)
 - ✓ Persentase *loading* logam terhadap katalis total: 5% dan 10%
- Produksi dietil eter
 - ✓ Suhu reaksi (°C) : 125, 150, 175, 200, 225

3.3 Prosedur Penelitian

Tahap penelitian meliputi pembuatan katalis, karakterisasi katalis, dan proses produk dietil eter.

3.3.1 Pembuatan Katalis

- Preparasi γ -Al₂O₃

Proses preparasi γ -Al₂O₃ dengan metode presipitasi yaitu menggunakan prosedur yang telah dilakukan oleh (Wahyudi, 2014) dapat dilihat pada diagram alir Gambar 3.5. Variabel-variabel proses preparasi γ -Al₂O₃ (konsentrasi aluminium prekursor 1 M, konsentrasi pelarut HCl 0.5 M, suhu presipitasi 70°C dan waktu pengadukan selama 3 jam) yang digunakan dalam penelitian ini merupakan variabel optimum dari beberapa rangkaian penelitian yang telah dilakukan oleh (Wahyudi, 2014). Tahap-tahapnya adalah sebagai berikut:

1. Membuat larutan prekursor Al(NO₃)₃·9H₂O konsentrasi 1 M dengan pelarut HCl 0.5 M
2. Menambahkan NH₄OH ke dalam larutan tahap 1 hingga pH larutan mencapai 9
3. Mengaduk larutan tahap 2 pada suhu 70°C selama 3 jam
4. Menyaring kemudian mencuci presipitat dengan akuades dan etanol lalu dikeringkan pada suhu 75°C selama 24 jam
5. Mengkalsinasi padatan presipitat pada suhu 600°C selama 6 jam dengan mengalirkan udara
6. Melakukan analisa XRD dan BET pada γ -Al₂O₃ yang dihasilkan

- Preparasi katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃

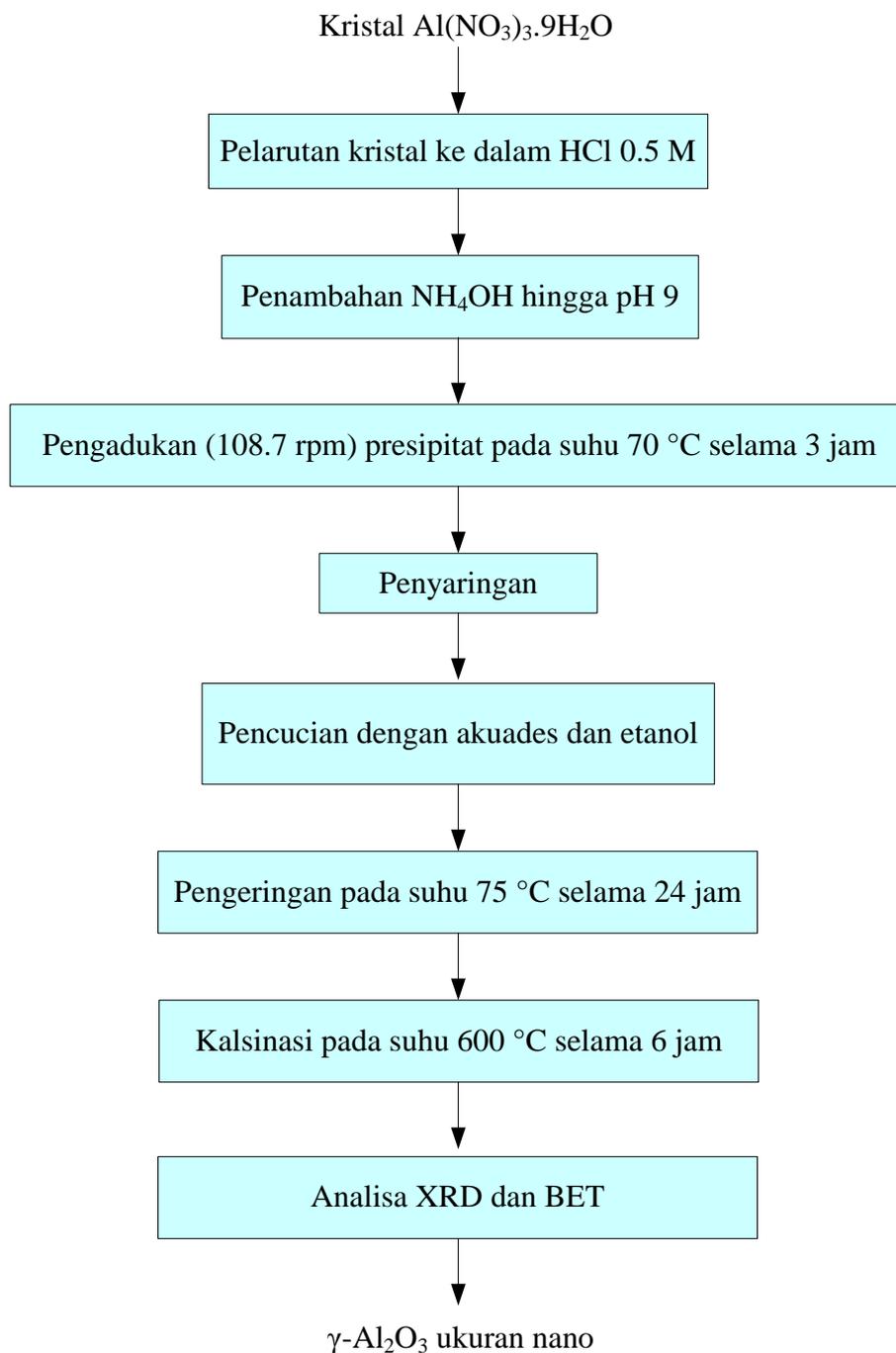
γ -Al₂O₃ sebagai *support* diimpregnasi dengan larutan garam logam yaitu Cr(NO₃)₃·9H₂O dan Co(NO₃)₂·6H₂O dengan menggunakan 2 metode yakni metode *dry impregnation* (Gambar 3.6) dan *wet impregnation* (Gambar 3.7). Metode *dry impregnation* dilakukan pada katalis dengan *loading* total logam 5%. Tahap - tahap proses *dry impregnation* pada penelitian ini secara umum mengikuti prosedur yang telah dilakukan (Haber dkk, 1995) dan variabel penelitian dari (Kumar dkk, 2016). Tahap - tahapnya adalah sebagai berikut:

1. Melakukan impregnasi larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan cara menyemprotkan larutan logam sedikit demi sedikit ke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sampai larutan habis
2. Katalis didiamkan pada suhu ruangan selama 5 jam
3. Katalis dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 12 jam
4. Melakukan impregnasi larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan cara menyemprotkan larutan logam sedikit demi sedikit ke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sampai larutan habis
5. Melakukan tahap 2 dan 3
6. Melakukan kalsinasi dengan N_2 pada suhu 550°C selama 3 jam dan dilanjutkan proses reduksi dengan gas H_2 pada suhu 600°C selama 5 jam
7. Setelah melakukan reduksi, aliran gas H_2 dan *heater* dimatikan namun gas N_2 tetap dialirkan hingga katalis mencapai suhu ruangan
8. Melakukan karakterisasi terhadap katalis

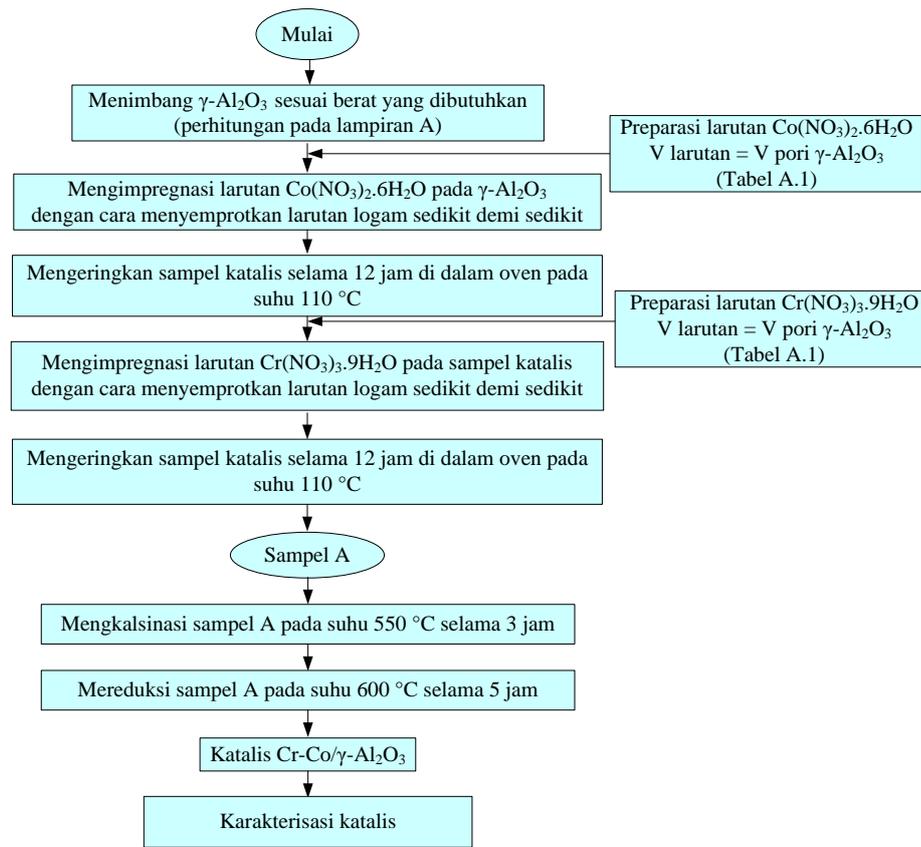
*catatan: volume larutan logam yang dibuat harus sama dengan volume pori dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (lihat lampiran A)

Metode *wet impregnation* dilakukan katalis dengan *loading* total logam 10%. Tahap - tahap proses *wet impregnation* pada penelitian ini secara umum mengikuti prosedur yang telah dilakukan oleh (Haber dkk, 1995) dan variabel penelitian dari (Kumar dkk, 2016). Tahap - tahapnya adalah sebagai berikut:

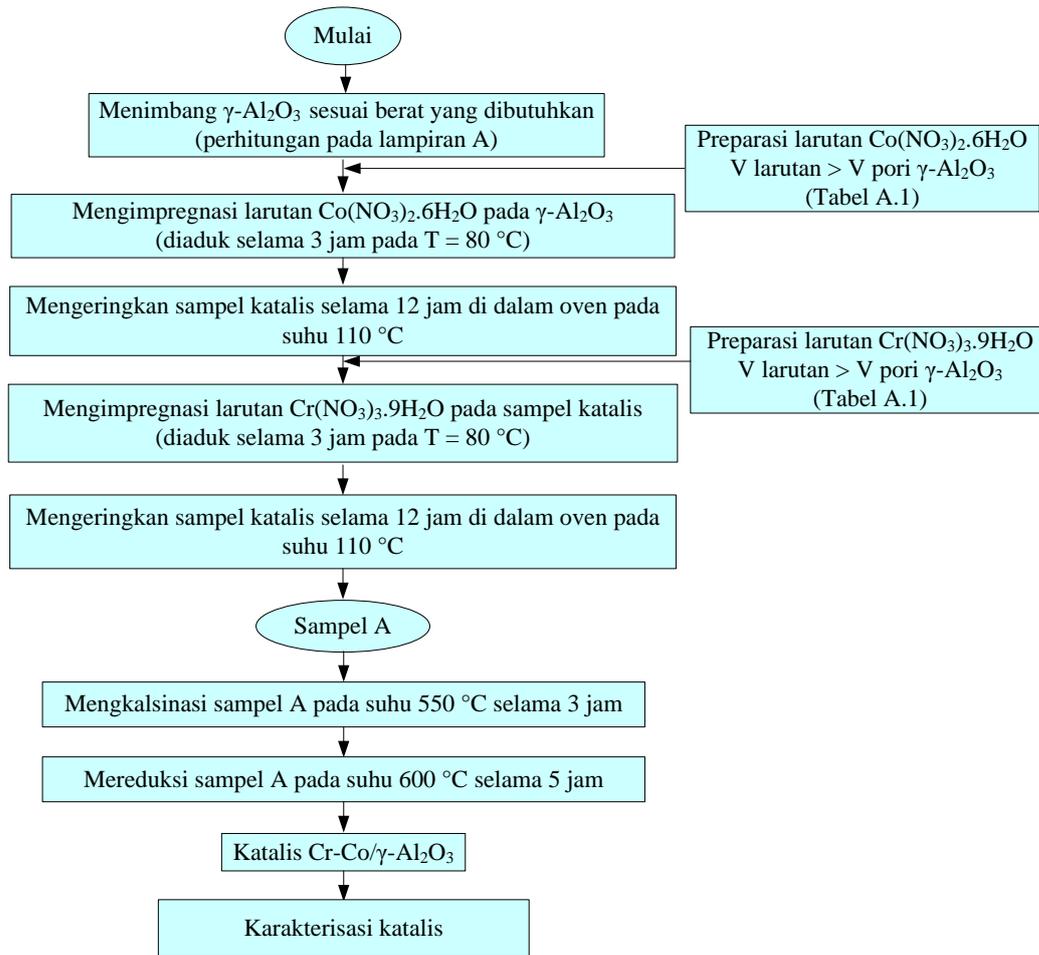
1. Melakukan impregnasi larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan cara menambahkan larutan logam ke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sampai $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ basah (terendam)
2. Melakukan pengadukan menggunakan *stirrer* pada suhu 80° selama 3 jam
3. Katalis dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C selama 12 jam
4. Melakukan impregnasi larutan $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dengan cara dengan cara menambahkan larutan logam ke $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sampai $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ basah (terendam)
5. Melakukan tahap 2 dan 3
6. Melakukan kalsinasi dengan N_2 pada suhu 550°C selama 3 jam dan dilanjutkan proses reduksi dengan gas H_2 pada suhu 600°C selama 5 jam
7. Setelah melakukan reduksi, aliran gas H_2 dan *heater* dimatikan namun gas N_2 tetap dialirkan hingga katalis mencapai suhu ruangan
8. Melakukan karakterisasi terhadap katalis



Gambar 3.5 Diagram Alir Preparasi $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$



Gambar 3.6 Diagram Alir Preparasi Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ dengan Metode *Dry Impregnation*



Gambar 3.7 Diagram Alir Preparasi Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ dengan Metode *Wet Impregnation*

3.3.2 Karakterisasi Katalis

γ -Al₂O₃ dan katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ hasil sintesis dikarakterisasi melalui analisa X-ray diffraction (XRD), Brunauer-Emmett-Teller (BET), Energy Dispersive X-ray (EDX), dan X-ray Fluorescence (XRF). Analisa XRD dilakukan untuk menentukan fase kristal dan kristalinitas dari serbuk γ -Al₂O₃ dan katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ menggunakan difraktometer XPert MPD. Difraktometer ini dilengkapi dengan sumber sinar X Cu K α dengan panjang gelombang 1.5406 Å. Difraktogram dikumpulkan dari 20° sampai 70°. Detektor sinar-X ditetapkan pada 40 kV dan 30 mA. Metode yang digunakan sebagai alternatif dalam menentukan ukuran nanokristal adalah metode *Scherrer*.

Luas permukaan diukur menggunakan metode BET menggunakan Autosorb iQ dan TriStar II 3020. Luas permukaan BET dan volume pori diukur dengan adsorpsi N₂ dan desorpsi isoterm. Distribusi ukuran pori dihitung dengan menggunakan model adsorpsi *Barrett–Joyner–Halenda (BJH)*. Volum mikropori diperoleh dari analisis t-plot.

EDX dan XRF digunakan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur logam pada katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃. Analisa EDX dilakukan menggunakan alat EDAX-AMETEX sedangkan analisa XRF menggunakan spektrometer EDX Minipal 4. Analisa XRF dilakukan tanpa standar dan filter dengan medium udara selama 60 detik serta energi 30 KV. Alur dalam proses karakterisasi katalis adalah sebagai berikut:

1. γ -Al₂O₃ hasil sintesis dikarakterisasi dengan analisa XRD untuk menentukan fase kristal dan kristalinitas. Kemudian, data hasil XRD diolah dengan menggunakan metode *Scherrer* dalam menentukan ukuran nanokristal
2. Nanokristal γ -Al₂O₃ hasil sintesis dikarakterisasi dengan analisa BET untuk mengetahui luas permukaan dan volume pori yang dimana hasil tersebut digunakan untuk proses impregnasi logam Cr dan Co ke dalam nanokristal γ -Al₂O₃.
3. Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ hasil sintesis kemudian dikarakterisasi dengan analisa BET untuk mengetahui perubahan dari luas permukaan, volume pori, dan diameter pori rata-rata yang terjadi setelah proses impregnasi dan analisa XRD dilakukan untuk mengetahui fasa kristal pada katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃. Selain analisa XRD, dilakukan juga analisa XRF untuk mengetahui keberadaan logam baik dalam bentuk unsur maupun oksida. Kemudian, analisa EDX dilakukan untuk mengetahui jumlah logam yang telah terimpregnasikan ke dalam γ -Al₂O₃

3.3.3 Produksi Dietil Eter

Proses produksi dehidrasi etanol dapat dilihat pada diagram alir Gambar 3.8 dan tahap-tahapnya juga diuraikan sebagai berikut:

1. Mengisi kolom adsorpsi dengan *silica gel*
2. Memasukkan katalis dalam reaktor katalitik sebanyak 3 gram
3. Mengisi tangki *vaporizer* dengan etanol

4. Menyalakan *heater* reaktor dengan mengatur *setting* suhu proses sesuai variabel suhu yang ditetapkan (125,150,175,200, 225 °C)
5. Mengalirkan air pendingin ke kondensor
6. Memulai proses dehidrasi etanol dengan mengalirkan gas nitrogen ke dalam reaktor sebagai gas dorong
7. Mengambil sampel keluar
8. Menganalisa sampel dengan analisa GC

3.4 Parameter Aktivitas Katalis

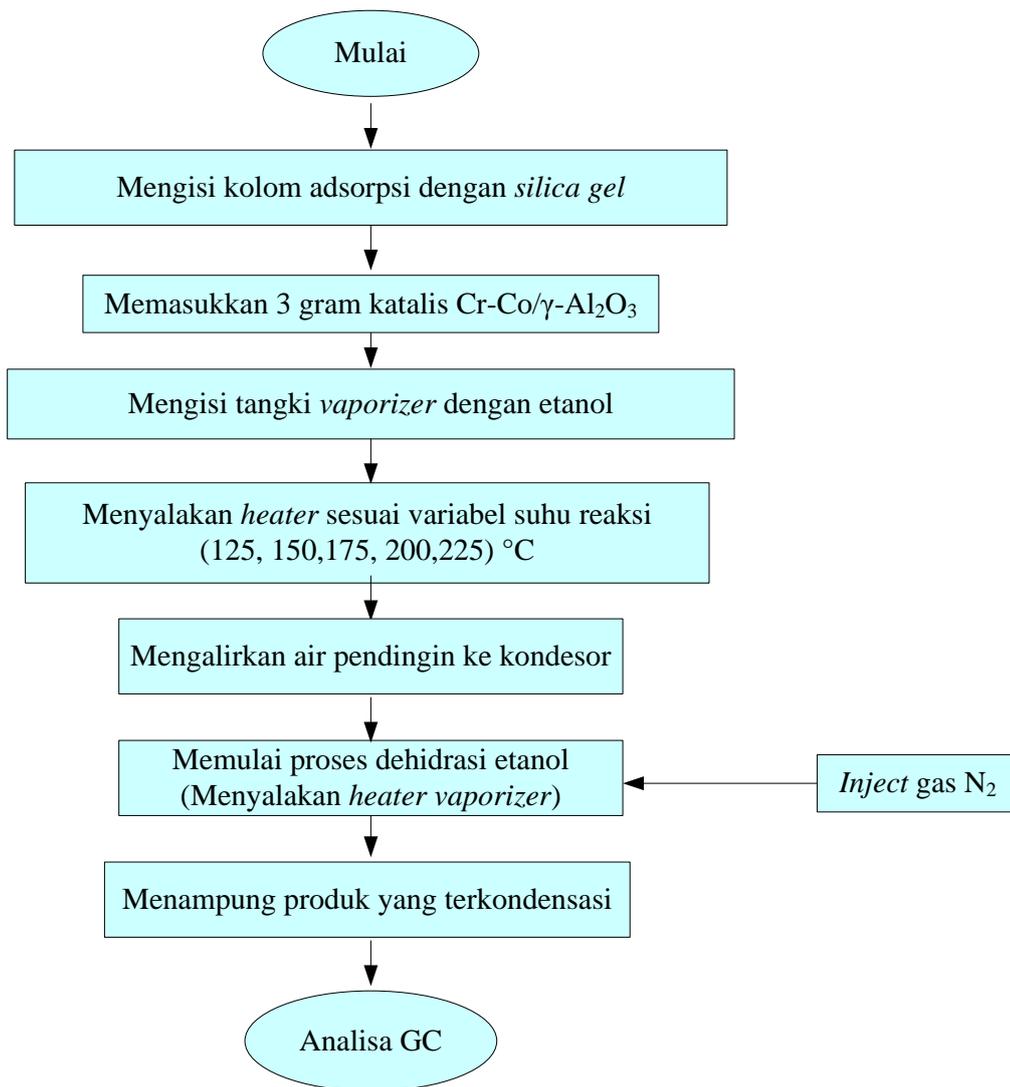
Besaran yang diukur pada proses produksi dietil eter adalah konversi etanol dan *yield* produksi dietil eter dari etanol. Sebagai parameter aktivitas katalis dihitung konversi etanol dan *yield* produksi dietil eter dari etanol. Secara matematis digunakan persamaan berikut untuk menghitung konversi etanol [persamaan (3.1)] dan *yield* dietil eter [persamaan (3.2)]:

$$X_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}} \times 100\% \quad (3.1)$$

$$\text{Yield dietil eter} = \frac{\text{DEE yang dihasilkan (mol/menit)}}{F_{A0} \text{ (mol/menit)}} \times 100\% \quad (3.2)$$

Dimana:

- F_{A0} = laju alir molar etanol pada umpan (mol/menit)
- F_A = laju alir molar etanol pada keluaran (mol/menit)
- X_A = konversi etanol



Gambar 3.8 Diagram Alir Produksi Dietil Eter

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini telah berhasil menghasilkan dietil eter melalui reaksi dehidrasi etanol dalam suatu reaktor *fixed bed/packed bed reactor* dengan nanokatalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang dipromote dengan logam Cr dan Co.

4.1 Sintesis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sintesis/pembuatan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dilakukan menggunakan metode presipitasi dimana aluminium nitrat nonahidrat ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) digunakan sebagai aluminium prekursor, asam klorida (HCl) sebagai pelarut, dan ammonium hidroksida (NH_4OH) sebagai agen pengendap.

Untuk proses sintesis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ meliputi beberapa tahap, yakni:

Tahap pertama

Padatan aluminium nitrat nonahidrat konsentrasi 1 M dilarutkan dengan larutan asam klorida konsentrasi 0.5 M sehingga membentuk larutan aluminium klorida. Kemudian larutan aluminium klorida ditambahkan dengan larutan ammonium hidroksida 0.5 M secara terus-menerus pada suhu konstan yakni 70°C hingga pH larutan mencapai 9. Reaksi selama proses presipitasi ditunjukkan melalui persamaan (4.2). Reaksi ini dikontrol dengan kenaikan pH. Naiknya pH larutan dengan penambahan ammonium hidroksida menyebabkan aluminium hidroksida menjadi tidak larut dan terendapkan di larutan. Tahap ini digambarkan dengan reaksi sebagai berikut:



Tahap kedua

Larutan yang mengandung endapan aluminium hidroksida pada tahap pertama akan berubah menjadi endapan kristal boehmite setelah dilakukan pengadukan selama 3 jam pada suhu konstan 70°C (*aging with stirring*). Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Tahap ketiga

Endapan kristal boehmite dari tahap kedua kemudian dicuci dengan air dan etanol secara berurutan untuk menghilangkan pengotor berupa anion-anion seperti ion nitrat dan ion klorida. Setelah itu endapan kristal boehmite yang telah disaring dikeringkan kemudian dikalsinasi pada suhu 600°C selama 6 jam. Endapan kering kristal boehmite yang kalsinasi membentuk γ -Al₂O₃. Berikut reaksi yang terjadi:

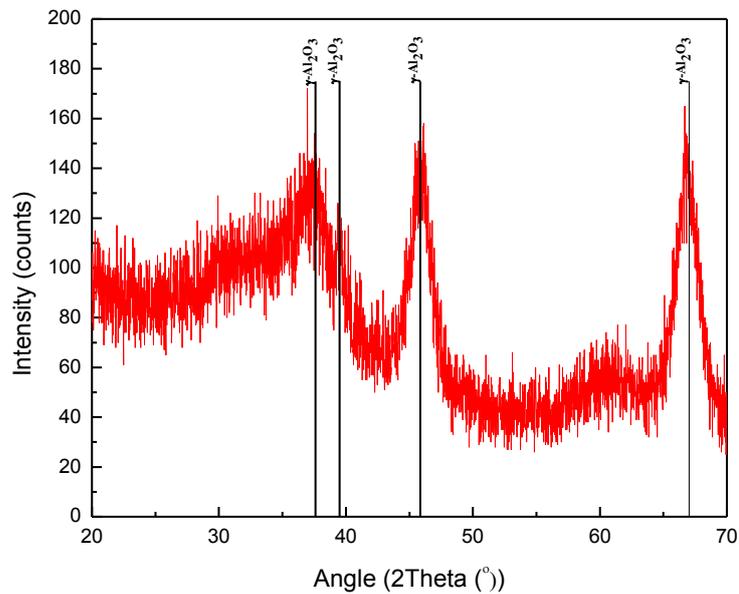


Pemilihan kondisi operasi berupa konsentrasi aluminium prekursor 1 M, konsentrasi pelarut HCl 0.5 M, suhu presipitasi 70°C dan waktu pengadukan selama 3 jam didapatkan dari penelitian pendahuluan yang pernah dilakukan oleh (Wahyudi, 2014). Variabel-variabel diatas merupakan variabel optimum dari beberapa rangkaian penelitian pendahuluan, dimana dengan variabel tersebut *yield* γ -Al₂O₃ besar dan ukuran kristal γ -Al₂O₃ masih berukuran nano.

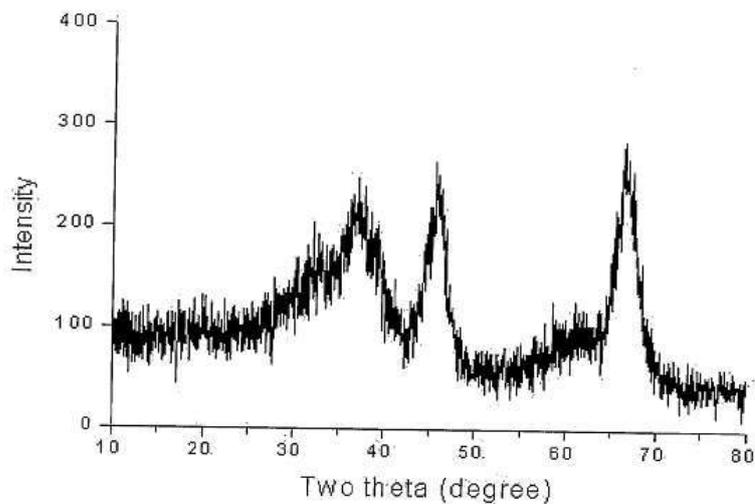
4.2 Karakterisasi γ -Al₂O₃ Hasil Sintesis

4.2.1 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 4.1 menunjukkan bahwa secara kualitatif terbentuk Al₂O₃ dengan fasa γ . Hal ini ditandai dengan munculnya *peak* khas γ -Al₂O₃, yakni pada $2\theta = 39.59^\circ$, $2\theta = 46.14^\circ$, dan $2\theta = 66.815^\circ$. *Peak* pada Gambar 4.1 sesuai dengan *peak* γ -Al₂O₃ dalam *US Patent 2009/010418 AI* (Jun, 2009) yang ditunjukkan pada Gambar 4.2. Dimana Gambar 4.2 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 4.1 juga sesuai dengan *peak* γ -Al₂O₃ dalam database pola XRD dengan kode referensi 00-010-0425 (Gambar 4.3) yang memiliki *peak* pada $2\theta = 39.492^\circ$, $2\theta = 45.86^\circ$, dan $2\theta = 67.03^\circ$.



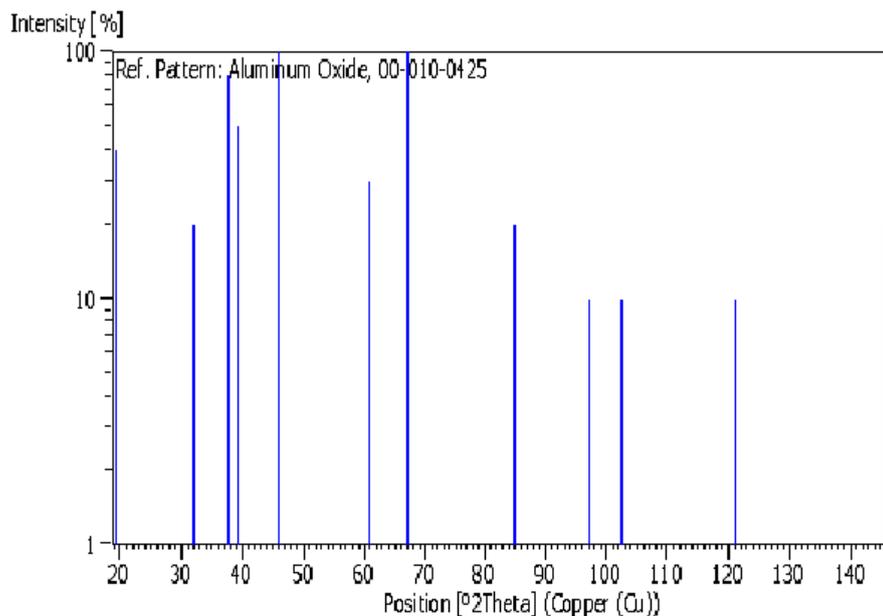
Gambar 4.1 Difraktogram γ - Al_2O_3 Hasil Sintesis



Gambar 4.2 Difraktogram γ - Al_2O_3 Hasil Kalsinasi dari Boehmite Selama 6 jam Pada Suhu 600°C (Jun, 2009)

Selain itu, dari Gambar 4.1 terlihat bahwa struktur γ - Al_2O_3 berupa amorf karena γ - Al_2O_3 termasuk dalam kelompok alumina transisi (alumina metastabil) yang memiliki butiran kristal yang sangat halus (Wibowo dkk, 2007). Diketahui bahwa γ - Al_2O_3 merupakan salah satu alumina transisi atau metastabil dari boehmite yang memiliki kristalinitas paling rendah bila dibandingkan dengan δ - Al_2O_3 dan θ - Al_2O_3 . Sedangkan α - Al_2O_3 atau biasa disebut korundum, bukan termasuk dalam

kelompok alumina transisi dimana memiliki kristalinitas tinggi. α - Al_2O_3 terbentuk dari pemanasan boehmite atau pemanasan lanjut (proses kalsinasi) alumina transisi pada suhu diatas 1200°C . Tipe atau struktur dari setiap alumina dan rentang suhu keberadaannya ditentukan oleh struktur prekursor hidroksidanya; gibbsite, bayerite, boehmite, nordstrandite atau diaspore, mereka semua berbeda (Santos dkk, 2000). γ - Al_2O_3 merupakan alumina transisi yang bisa dihasilkan dari proses kalsinasi boehmite pada suhu 600°C . Di dalam penelitian yang dilakukan oleh (Hosseini dkk, 2011) bahwa metode preparasi tidak berpengaruh besar pada fasa kristal yang dihasilkan tetapi lebih kepada suhu yang digunakan untuk proses kalsinasi. Dimana (Hosseini et al. 2011) menggunakan metode preparasi sol-gel dan presipitasi yang kemudian dikalsinasi pada suhu sama yakni 600°C .



Gambar 4.3 Pola Batang γ - Al_2O_3 (Database XRD *references* code: 00-010-0425)

Dari analisa XRD dihitung juga ukuran rata-rata kristal γ - Al_2O_3 . Terlihat pada Gambar 4.1 bahwa γ - Al_2O_3 hasil sintesis memiliki lebar puncak difraksi yang agak lebar. Semakin lebar puncak difraksi maka akan semakin kecil ukuran kristal (Fransisca, 2012). Ukuran rata-rata kristal dihitung menggunakan persamaan *Scherrer* sebagai berikut (Kumar dan Kumbhat, 2016):

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.5)$$

Dimana τ merupakan ukuran rata-rata kristal, K adalah *shape factor* (umumnya dipakai nilai 0,9), λ adalah panjang gelombang X-ray yang digunakan dalam pengukuran, β adalah lebar puncak pada setengah intensitas maksimum dari sampel/FWHM, dan θ adalah sudut Bragg (dalam derajat). Hasil perhitungan ukuran rata-rata kristal untuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil sintesis ditampilkan dalam Tabel 4.1 sebagai berikut:

Tabel 4.1 Ukuran Rata-Rata Kristal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hasil Sintesis Menggunakan Persamaan *Scherrer*

Sampel	K	λ (nm)	β ($^{\circ}2\theta$.)	θ ($^{\circ}2\theta$.)	τ (nm)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	0,9	0,15406	0,5353	67,2261	17,82

Dari tabel diatas terlihat bahwa ukuran rata-rata kristal $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil sintesis didapatkan dalam bentuk nano yakni sebesar 17,82 nm.

4.2.2 Analisa BET $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Selain XRD, dilakukan pula karakterisasi sifat fisik dari katalis meliputi luas permukaan menggunakan metode BET, diameter pori, dan volume pori yang disajikan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Hasil Analisa BET $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Sampel	Luas Permukaan BET (m^2/g)	Diameter Pori rata-rata (nm)	Volume Pori Total (cc/g)
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	162,840	3,9027	0,3178

Dari hasil analisa didapatkan luas permukaan yang cukup besar yakni 162,840 m^2/g dan diameter pori rata-rata sebesar 3,9027 nm yang berarti ukuran pori ini termasuk mesopori. Dengan luas permukaan yang besar, stabilitas mekanik dan termal yang tinggi maka $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cocok dijadikan sebagai *support* katalis yang bisa memaksimalkan paparan logam dengan reaktan gas dan dengan demikian

meningkatkan aktivitas katalitik serta stabilitas (Marsih dkk, 2012).

4.3 Karakterisasi Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃

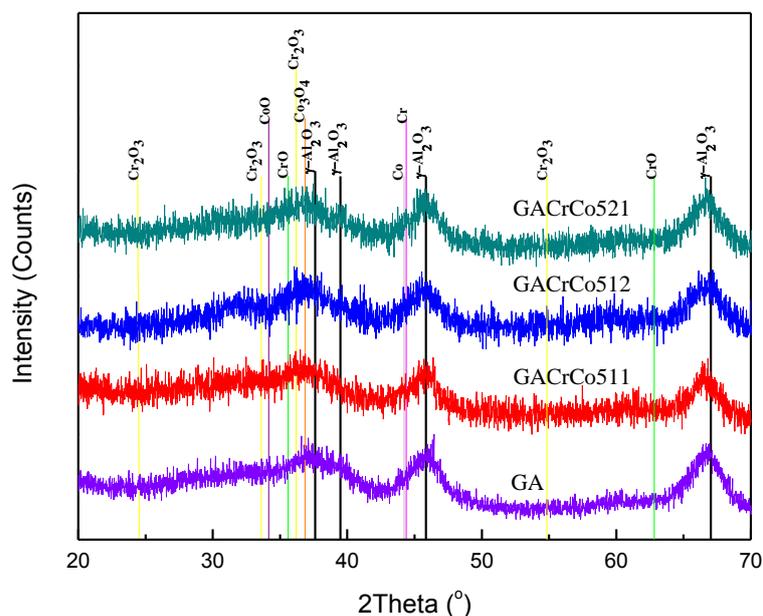
Pada penelitian ini digunakan γ -Al₂O₃ yang dipromote dengan logam Cr dan Co. γ -Al₂O₃ merupakan katalis heterogen yang telah secara luas digunakan dalam reaksi dehidrasi etanol untuk menghasilkan dietil eter. γ -Al₂O₃ dipilih dari fase alumina transisi lainnya yang dimiliki oleh Al₂O₃ karena memiliki luas permukaan yang besar. Dengan bertambah besarnya luas permukaan semakin besar reaksi yang terjadi di permukaan dan pada akhirnya konversi yang dihasilkan juga besar. Penambahan Cr dan Co sebagai promotor diharapkan akan meningkatkan *yield* dietil eter. Jumlah total logam Cr dan Co yang ditambahkan adalah 5% dan 10% berat dari keseluruhan katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ dimana dilakukan variasi rasio logam Cr dan Co yang ditambahkan yakni 1:1, 1:2, dan 2:1.

γ -Al₂O₃ sebelum proses impregnasi dengan logam Cr dan Co didenotasikan GA; γ -Al₂O₃ setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dengan loading 5% dan rasio 1:1 didenotasikan GACrCo511; γ -Al₂O₃ setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dengan loading 5% dan rasio 1:2 didenotasikan GACrCo512; γ -Al₂O₃ setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dengan loading 5% dan rasio 2:1 didenotasikan GACrCo521; γ -Al₂O₃ setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dengan loading 10% dan rasio 1:1 didenotasikan GACrCo1011; γ -Al₂O₃ setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dengan loading 10% dan rasio 1:2 didenotasikan GACrCo1012; γ -Al₂O₃ setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dengan loading 10% dan rasio 2:1 didenotasikan GACrCo1021.

4.3.1 Analisa Xray-Diffraction (XRD) Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃

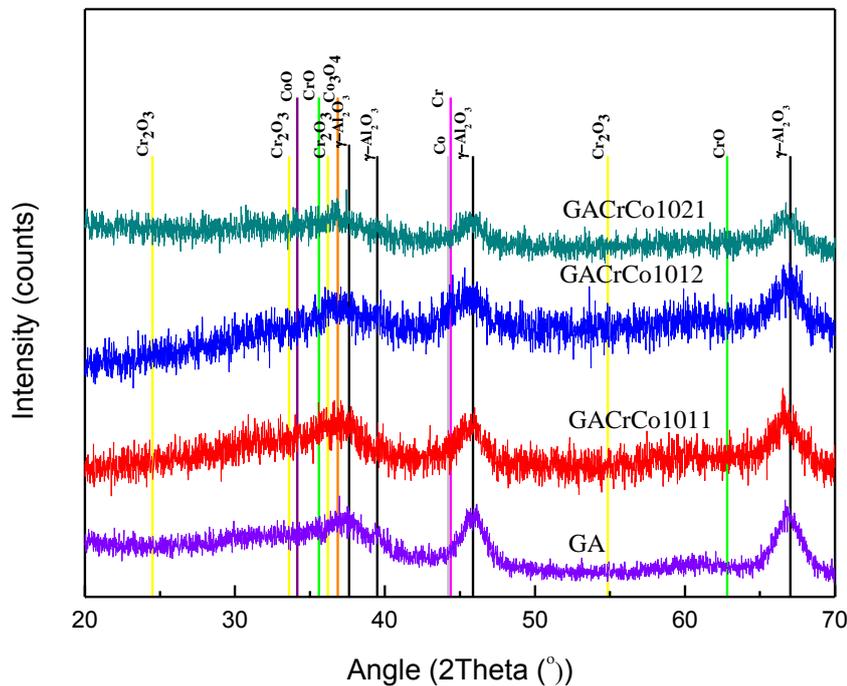
γ -Al₂O₃ sebelum dan sesudah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dilakukan analisa *X-Ray Diffraction* untuk mengetahui informasi struktur dan mengidentifikasi fasa material dari katalis. Tiap-tiap kristal memberikan pola khusus sehingga posisi puncak dalam difraktogram merupakan petunjuk akan kehadiran senyawa tertentu (Fransisca, 2012). Dari difraktogram GA yang terlihat pada Gambar 4.4 menunjukkan bahwa secara kualitatif terbentuk partikel γ -Al₂O₃.

Hal ini ditandai dengan munculnya *peak* khas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, yakni pada $2\theta = 37.16^\circ$, $2\theta = 46.44^\circ$, dan $2\theta = 66.9^\circ$. *Peak* GA pada Gambar 4.4 sesuai dengan *peak* $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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 4.2) 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 4.3).



Gambar 4.4 Difraktogram $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Hasil Sintesis Pada Sampel GA, GACrCo511, GACrCo512, dan GACrCo521

Gambar 4.4 dan 4.5 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 (Cr_2O_3 dengan *references code*: 00-038-1479; CrO dengan *references code*: 00-006-0532; Co_3O_4 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. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ setelah proses impregnasi (GA) masih memiliki struktur karakteristik yang sama dengan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebelum proses impregnasi (GACrCo511, GACrCo512 dan GACrCo521), yaitu pada sekitar $2\theta = 37.16^\circ$, $2\theta = 46.44^\circ$, dan $2\theta = 66.9^\circ$.



Gambar 4.5 Difraktogram γ -Al₂O₃ Hasil Sintesis Pada Sampel GA, GACrCo1011, GACrCo1012, dan GACrCo1021

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.

4.3.2 Analisa X-ray Fluorescence (XRF) Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃

Meskipun keberadaan logam Co dan Cr tidak terdeteksi pada katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ melalui hasil analisa XRD, hasil analisa XRF membuktikan keberadaan logam tersebut, seperti yang ditunjukkan Tabel 4.3. Logam Cr maupun Co tidak terdapat dalam bentuk unsur tetapi dalam bentuk oksidanya melainkan dipengaruhi oleh suhu reduksi yang dipakai kurang tinggi yakni sekitar suhu 600°C. Kromium oksida dapat direduksi pada 815 °C (1540 °F) jika titik embun hidrogen lebih

rendah dari -56 °C (-69 °F) (Schwartz, 2003). Untuk Co_3O_4 dapat tereduksi menjadi Co yakni pada suhu 700 °C (Fouad dkk, 2011).

Tabel 4.3 Komposisi Kimia dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sesudah Proses Impregnasi dengan Logam Cr dan Co

Komponen	Konsentrasi (%)	Komponen	Konsentrasi (%)
Al	59.6	Al₂O₃	73.4
P	0.74	P ₂ O ₅	0.94
Ca	0.41	CaO	0.31
Cr	20.6	Cr₂O₃	14.7
Mn	0.25	MnO	0.16
Fe	0.11	Fe ₂ O ₃	0.062
Co	17.8	Co₃O₄	10.3
Cu	0.27	CuO	0.14
Zn	0.069	ZnO	0.038
Ga	0.082	Ga ₂ O ₃	0.041
Zr	0.009	ZrO ₂	0.005

4.3.3 Analisa BET Katalis Cr-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis Cr-Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dianalisa lagi menggunakan analisa BET untuk mengetahui perubahan dari luas permukaan, volume pori, dan diameter pori rata-rata setelah proses impregnasi dengan logam Cr dan Co dilakukan. Hasil analisa BET dari berbagai sampel setelah proses impregnasi disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Sifat Fisik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Sebelum dan Sesudah Proses Impregnasi dengan Logam Cr dan Co

Sampel	Luas Permukaan BET (m ² /g)	Volume pori (cm ³ /g)	Diameter pori rata-rata (nm)	Ukuran Partikel rata-rata (nm)
GA PR	230.2253	0.6642	11.5393	26.0614
GACrCo511	156.0686	0.1941	4.9757	38.4446
GACrCo512	160.3335	0.8527	21.2743	37.4220
GACrCo521	162.4794	0.7982	19.6498	36.9277
GA	162,840	3,4276	0,3178	-*
GACrCo1012	91,919	4,6423	0,2134	-*
GACrCo1021	133,499	3,9027	0,2288	-*

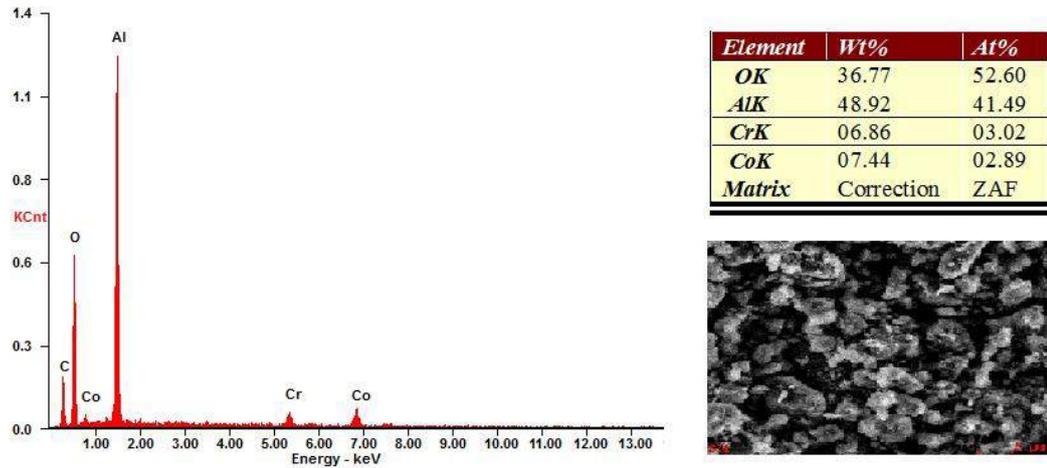
* Analisa BET untuk pengukuran partikel tidak tersedia

Dari Tabel 4.4 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:

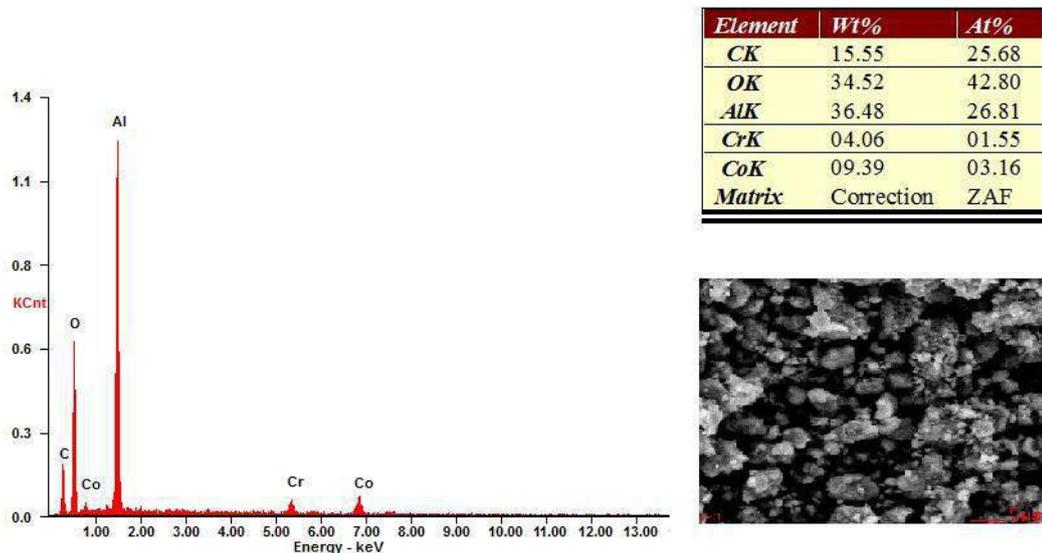
1. Penurunan luas permukaan disertai dengan penurunan volume pori dan diameter pori rata-rata: Peningkatan ukuran partikel katalis akan memperkecil luas permukaan katalis kemudian penurunan volume pori dan diameter pori rata-rata terjadi karena partikel logam telah masuk dan mengisi volume pori pada katalis serta terjadi penempelan partikel logam pada mulut pori.
2. Penurunan luas permukaan disertai dengan kenaikan volume pori dan diameter pori rata-rata: Peningkatan ukuran partikel katalis akan memperkecil luas permukaan katalis kemudian peningkatan diameter pori rata-rata terjadi karena penutupan/*blockage* dari partikel logam pada mulut pori yang memiliki diameter pori-pori kecil. Peningkatan volume pori dikarenakan ada sebagian partikel logam yang menempel di permukaan dan membuat pori baru sehingga volume pori dari katalis meningkat.
3. Penurunan luas permukaan disertai dengan kenaikan volume pori dan penurunan diameter pori rata-rata: Peningkatan ukuran partikel katalis akan memperkecil luas permukaan katalis kemudian penurunan diameter pori rata-rata terjadi karena adanya penempelan partikel logam pada mulut pori. Peningkatan volume pori dikarenakan ada sebagian partikel logam yang menempel di permukaan dan membuat pori baru sehingga volume pori dari katalis meningkat.

4.3.4 Analisa EDX Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃

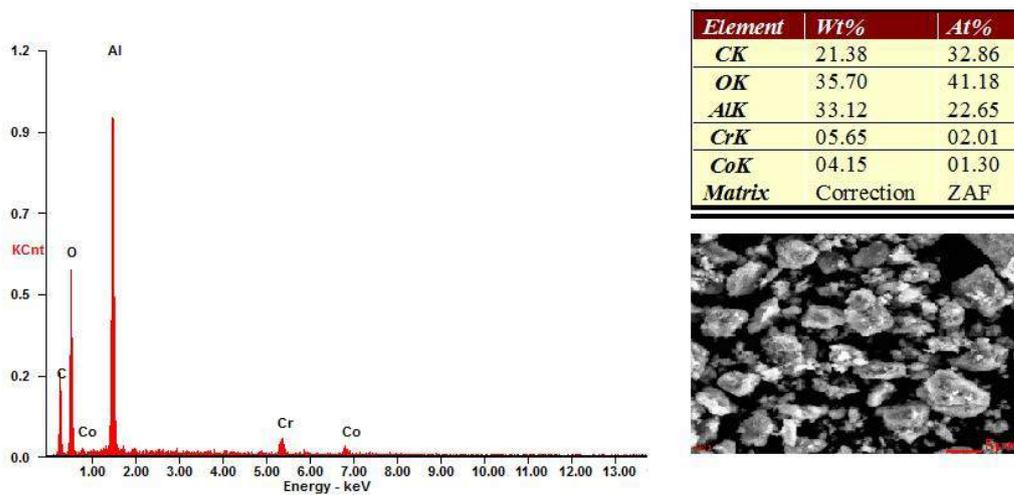
Untuk mengetahui banyaknya logam yang telah diimpregnasikan ke dalam γ -Al₂O₃ maka dilakukan analisa EDX pada katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃. Hasil analisa EDX dapat dilihat pada Gambar 4.6, Gambar 4.7 dan Gambar 4.8. Rangkuman hasil EDX disajikan dalam Tabel. 4.5.



Gambar 4.6 Hasil Analisa EDX dari Katalis GACrCo1011



Gambar 4.7 Hasil Analisa EDX dari Katalis GACrCo1012



Gambar 4.8 Hasil Analisa EDX dari Katalis GACrCo1021

Tabel 4.5 Persen Kandungan Logam pada Katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ Berdasarkan Hasil Analisa EDX

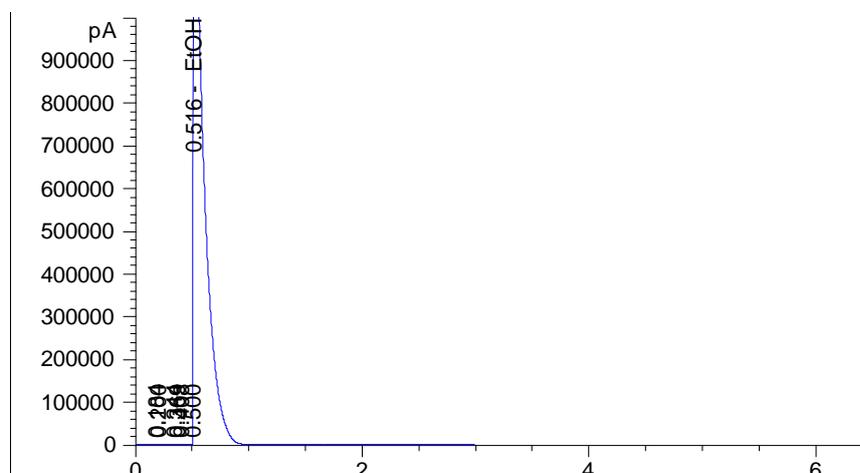
Sampel	% logam (%berat)	
	Cr	Co
GACrCo1011	6,86	7,44
GACrCo1012	4,06	9,39
GACrCo1021	5,65	4,15

Dari hasil analisa EDX, dapat diketahui bahwa logam Cr dan Co berhasil diimpregnasikan ke γ -Al₂O₃. Jumlah rasio logam yang terbaca pada hasil analisa EDX pada masing-masing katalis telah sesuai dengan rasio yang diinginkan.

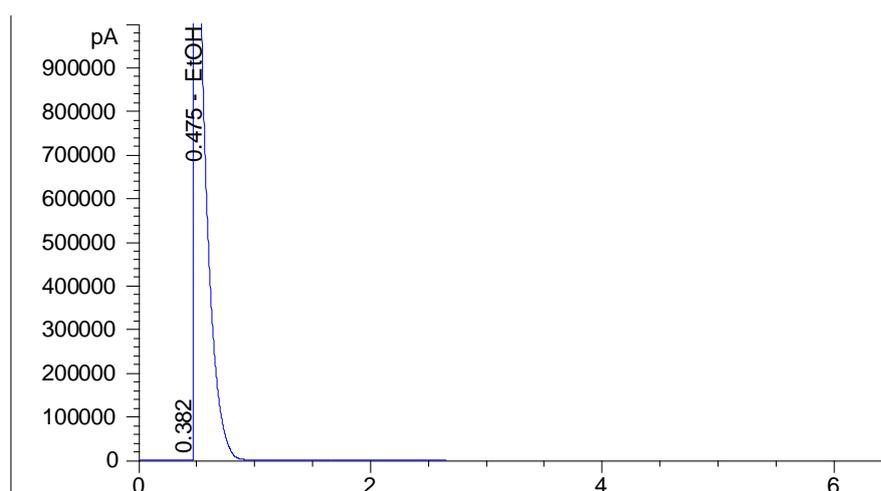
4.4 Uji Katalitik Reaksi Dehidrasi Etanol

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. Hasil analisa disajikan pada Gambar 4.9 dan Gambar 4.10.



Gambar 4.9 Hasil GC Feed Etanol Sebelum Melewati Kolom Adsorpsi



Gambar 4.10 Hasil GC Feed Etanol Setelah Melewati Kolom Adsorpsi

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.

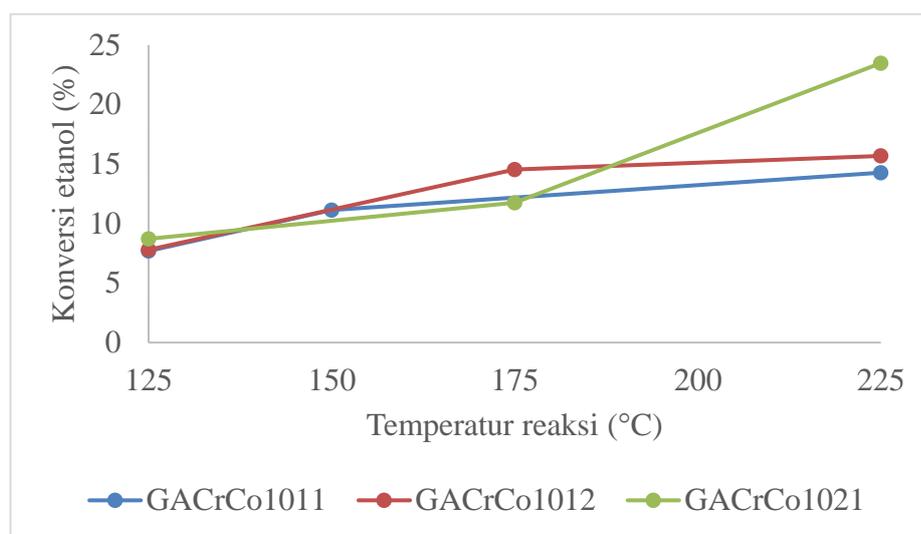
Analisa Gas Chromatography dilakukan di Laboratorium Teknologi Air (TAKI) Jurusan Teknik Kimia ITS. Alat GC yang digunakan adalah merk HP 6890 dengan HP-1 *Crossed Linked Methyl Siloxane Chromatographic Column* dan detektor FID. Gas pendorong yang digunakan adalah helium dengan laju alir 27,4 mL/min,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

4.4.1 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 bahwa semakin tinggi temperatur reaksi maka semakin tinggi pula konversi dari etanol (Gambar 4.11). Hasil konversi terendah terjadi ketika temperatur reaksi 125°C dengan nilai konversi 7,69%, yang diperoleh dengan 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).



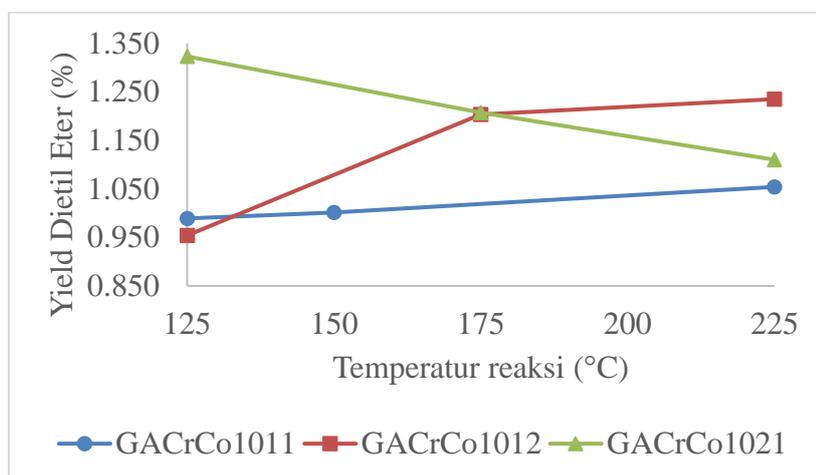
Gambar 4.11 Grafik Hubungan Antara Konversi Etanol Terhadap Temperatur Reaksi

4.4.2 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 4.12. Terlihat dari Gambar 4.12 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 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 rata-rata) 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 Gambar 4.12, 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 (persamaan 4.6).



Gambar 4.12 Grafik Hubungan Antara *Yield* Dietil Eter Terhadap Temperatur Reaksi

Reaksi yang terjadi pada proses uji katalitik ini bukanlah reaksi tunggal. Reaksi-reaksi kimia yang mungkin terjadi pada proses reaksi katalitik etanol ini selain pembentukan DEE adalah reaksi pembentukan etilen (Kamsuwan & Jongsomjit 2016):



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 *yield* tertinggi terjadi ketika temperatur reaksi 125 °C dengan nilai 1,323%, yang diperoleh dengan menggunakan katalis GACrCo1021.

BAB 5

KESIMPULAN

5.1 Kesimpulan

1. Pada penelitian ini didapatkan ukuran diameter kristal nanokatalis $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sebesar 17,82 nm menggunakan metode presipitasi dengan luas permukaan 162,840 (m^2/g).
2. 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.
3. *Yield* DEE terbesar dihasilkan dengan menggunakan katalis GACrCo1021 pada temperatur reaksi 125°C yakni sebesar 1.32%.
4. Katalis GACrCo1021 memiliki aktivitas yang lebih baik dari kedua katalis lainnya berdasarkan hasil konversi etanol dan *yield* dietil eter.

5.2 Saran

1. Penelitian selanjutnya dapat melakukan variasi pada laju alir gas nitrogen dan jumlah katalis yang digunakan dalam proses dehidrasi etanol untuk dilihat pengaruhnya terhadap konversi etanol dan *yield* dietil eter.
2. Pengambilan data pada setiap variabel penelitian akan lebih baik jika lebih dari 1 kali untuk memastikan validitas data.

DAFTAR PUSTAKA

- Anger, G., Halstenberg, J., Hochgeschwender, K., Scherhag, C., Korallus, U., Knopf, H., Schmidt, P. and Ohlinger, M. (2012), "Chromium Compounds", Vol. 9, dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, hal. 157–191.
- Chen, G., Li, S., Jiao, F. dan Yuan, Q. (2007), "Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene over $\text{TiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts in microchannel reactors", *Catalysis Today*, Vol. 125, No. 1–2, hal. 111–119.
- De, M. (2014), *Catalyst Science and Technology*, Lecture handout: Reactor types and catalyst test, Indian Institute of Technology Guwahati, Guwahati.
- 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.
- Donaldson, J. D. and Beyersmann, D. (2012), "Cobalt and Cobalt Compounds", Vol. 9, dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, hal. 429–465.
- Downing, J. H., Deeley, P. D. and Fichte, R. (2012), "Chromium and Chromium Alloys", Vol. 9, dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, hal. 131–155.
- Fessenden, R. J. dan Fessenden, J. S., (1998), *Organic Chemistry*, 6th edition, Brooks-Cole, CA.
- Fouad, O. A., Makhlouf, S. A., Ali, G. A. M. dan El-Sayed, A. Y. (2011) "Cobalt/silica nanocomposite via thermal calcination-reduction of gel precursors", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 128, No. 1–2, hal. 70–76.
- Fransisca, G. A. (2012), *Sintesis Renewable Diesel dengan Metode Deoksigenasi Menggunakan Katalis Pd/C dan NiMo/C*, Skripsi, Universitas Indonesia, Depok.
- Gates, B. C., (1992), *Catalytic Chemistry*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Golay, S., Kiwi-Minsker, L., Doepper, R. dan Renken, A. (1999), "Influence of the catalyst acid/base properties on the catalytic ethanol dehydration under steady state and dynamic conditions. In situ surface and gas-phase analysis", *Chemical Engineering Science*, Vol. 54, No. 15–16, hal. 3593–3598.
- Haber, J., Block, J. H. dan Delmon, B. (1995), "Manual of methods and procedures for catalyst characterization (Technical Report)", *Pure and Applied Chemistry*, Vol. 67, No. 8–9, hal. 1257–1306.
- Harfani, R. (2009), *Sintesis Katalis Padatan Asam Gamma Alumina Terfosfat ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{PO}_4$) dan Digunakan Untuk Sintesis Senyawa Metil Ester Asam Lemak Dari Limbah Produksi Margarin*, FMIPA Project, Universitas Indonesia, Depok.
- Hassanzadeh-Tabrizi, S.A. dan Taheri-Nassaj, E. (2009), "Economical synthesis of Al_2O_3 nanopowder using a precipitation method", *Materials Letters*, Vol. 63, No. 27, hal. 2274–2276.
- Hosseini, Z., Taghizadeh, M. dan Yaripour, F. (2011), "Synthesis of nanocrystalline $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ by sol-gel and precipitation methods for methanol dehydration to dimethyl ether", *Journal of Natural Gas Chemistry*, Vol. 20,

- No. 2, hal. 128–134.
- Hudson, L. K., Misra, C., Perrotta, A. J. dan Wefers, K. (2012), "Aluminum Oxide", dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, hal. 607-645.
- 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.
- Jun, K.W., Lee, Y.J., Kim, S.M., Kim, J.Y., (2009), *Method of Preparing Boehmite and Gamma-Alumina with High Surface Area*, US Patent, US 2009/0104108 A1.
- K Vishwakarma, S. (2007), *Performances and Kinetic Studies on Hydrotreatment of Light Gas Oil*, Tesis M.Sc., University of Saskatchewan, Saskatoon
- 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.
- Khorrami, S. A., Ahmad, M. Bin, Lotfi, R., Shameli, K., Sedaghat, S., Shabanzadeh, P. dan Baghchesara, M. A. (2012), "Preparation of γ -Al₂O₃ nanocrystallites by sol-gel auto combustion process and production of Al-Al₂O₃ aluminum matrix composites", *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 7, No. 3.
- Kosaric, N., Duvnjak, Z., Farkas, A., Sahm, H., Bringer-Meyer, S., Goebel, O. dan Mayer, D. (2012), "Ethanol", Vol. 13, dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, hal. 333-403.
- Krylov, O. V., (2004), *Heterogeneous Catalysis*, Akademkniga, Moskow.
- Kumar, M. dan Rattan, G. (2016), "Effect Of The Preparation Methods On Mn Promoted Co/ γ -Al₂O₃ Catalysts For Total Oxidation Of Methane", *Journal of Chemical Technology and Metallurgy*, Vol. 51, No. 1, hal. 63–72.
- Kumar, N. dan Kumbhat, S., (2016), *Essentials in Nanoscience and Nanotechnology*, 1st edition, Wiley, New Jersey.
- Lihertinah, Abdullah, M. dan Khairurrijal (2009), "Sintesis Nanokatalis CuO/ZnO/Al₂O₃ Untuk Mengubah Metanol Menjadi Hidrogen untuk Bahan Bakar Kendaraan Fuel Cell", *Nanosains & Nanoteknologi*, hal. 90–95.
- Marsih, I. N., Makertihartha, I., Prasertdam, 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.
- Matachowski, L., Zimowska, M., Mucha, D. dan Machej, T. (2012), "Ecofriendly production of ethylene by dehydration of ethanol over Ag₃PW₁₂O₄₀ salt in nitrogen and air atmospheres", *Applied Catalysis B: Environmental*, Vol. 123–124, hal. 448–456.
- Murjalili, F., Mohamad, H. dan Chuah, L. (2011), "Preparation of nano-scale α -Al₂O₃ powder by the sol-gel method", *Ceramics - Silikat*, Vol. 55, No. 4, hal. 378–383.
- Nasikin, M., Susanto, B. H., Hirsaman, M. A. dan Wijanarko, A. (2009), "Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation Reaction over NiMo/zeolite Catalyst", *World Applied Sciences Journal*, Vol.

- 5, hal. 74–79.
- Nurjannah, Irmawati, Roesyadi, A., Danawati (2009), “Perengkahan Katalitik Minyak Sawit untuk Menghasilkan Biofuel” *Prosiding Seminar Nasional Waste Based Energy and Chemicals, Department of Chemical Engineering Industrial Technology Faculty UPN, Surabaya*.
- Olah, G. A., Goeppert, A. dan Prakash, G. K. S. (2009), *Beyond Oil and Gas: The Methanol Economy*, 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Phung, T. K., Hernández, L. P. dan Busca, G. (2015), "General Conversion of ethanol over transition metal oxide catalysts: Effect of tungsta addition on catalytic behaviour of titania and zirconia", *Applied Catalysis A, General*, Vol. 489, hal. 180–187.
- Rahmanian, A. and Ghaziaskar, H. S. (2013), "Continuous dehydration of ethanol to diethyl ether over aluminum phosphate-hydroxyapatite catalyst under sub and supercritical condition", *Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 78, hal. 34–41.
- Rahmanpour, O., Shariati, A., Reza, M. dan Nikou, K. (2012), "New Method for Synthesis Nano Size γ -Al₂O₃ Catalyst for Dehydration of Methanol to Dimethyl Ether", *International Journal Of Chemical Engineering and Applications*, Vol. 3, No. 2, hal. 125–128.
- Richardson, J. T. (1989), *Principles of Catalyst Development*, 1st edition, Plenum Press, New York.
- Sakuth, M., Mensing, T., Schuler, J., Heitmann, W., Strehlke, G. dan Mayer, D. (2012), "Ethers, Aliphatic", Vol. 13, dalam *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, hal. 433-449.
- Santos, P.S., Santos, H.S., dan Toledo, S.P., (2000), "Standard transition aluminas. Electron microscopy studies", *Materials Research*, Vol. 3, No. 4, hal. 104–114.
- Schwartz, M. M., (2003), *Brazing, The Quarterly Review of Biology*, 2nd edition, ASM International, Ohio.
- Scott Fogler, H. (1987), *Elements of Chemical Reaction Engineering*, 1st edition, Prentice-Hall, New Jersey.
- Sheng, Q., Ling, K., Li, Z. dan Zhao, L. (2013), "Effect of steam treatment on catalytic performance of HZSM-5 catalyst for ethanol dehydration to ethylene", *Fuel Processing Technology*, Vol. 110, hal. 73–78.
- Shi, B. C. dan Davis, B. H. (1995), "Alcohol Dehydration: Mechanism of Ether Formation Using an Alumina Catalyst", *Journal of Catalysis*, Vol. 157, No. 2, hal. 359–367.
- Song, C. (2006), "Global challenges and strategies for control, conversion and utilization of CO₂ for sustainable development involving energy, catalysis, adsorption and chemical processing", *Catalysis Today*, Vol. 115, No. 1–4, hal. 2–32.
- Ullmann, (1987), *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Vol. A.10, 5th edition, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim.
- Varişlı, D. (2007), *Kinetic Studies For Dimethyl Ether And Diethyl Ether Production*, Tesis Ph.D., Middle East Technical University, Ankara.

- Visakh, P. M. dan Nazarenko, O., (2016), *Nanostructured Polymer Membranes*, 1st edition, Scrivener, Massachusetts.
- Wahyudi, A. (2014), *Studi Preparasi Nanokatalis γ -Al₂O₃ dengan Metode Presipitasi Serta Penggunaannya dalam Produksi Dietil Eter*, Tesis, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Wibowo, W., Sunardi, S. dan Yulia, I. (2007), "Studi Reaksi Konversi Katalisis 2-Propanol Menggunakan Katalis dan Pendukung Katalis γ -Al₂O₃", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, Vol. 2, No. 21, hal. 56–61.
- Widayat (2011), *Studi Proses Produksi Dietil Eter Dari Etanol Dengan Katalis Zeolit Berbasis Zeolit Alam*, Disertasi Dr., Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya.
- Zaki, T. (2005), "Catalytic dehydration of ethanol using transition metal oxide catalysts", Vol. 284, hal. 606–613.

LAMPIRAN A

A. Preparasi Katalis

1. Perhitungan pembuatan larutan prekursor/ larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$

Konsentrasi larutan prekursor/larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (M)	: 1 M
Volume larutan prekursor/ larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (V)	: 100 ml
Berat Molekul $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Mr)	: 375,13 gram/mol

$$M = \frac{m}{Mr} \times \frac{1000}{V}$$

$$1 = \frac{m}{375,13} \times \frac{1000}{100}$$

$$m = 37,51 \text{ gram}$$

Jadi, kebutuhan garam $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ yang dibutuhkan untuk membuat larutan prekursor/larutan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ adalah sebesar 37,51 gram, dimana 37,51 gram garam $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ akan dilarutkan dalam 100 ml akuades.

2. Perhitungan pembuatan larutan HCl 0,5 M

Persen berat larutan HCl awal	: 37% b/b
Densitas larutan HCl awal (ρ)	: 1,2 gram/ml
Berat Molekul HCl (Mr)	: 36,46 gram/mol
Volume larutan HCl akhir (V_2)	: 100 ml

Konsentrasi larutan HCl akhir (M_2): 0,5 M

$$M_1 = \frac{m}{Mr} \times \frac{1000}{V} = \frac{\rho \times V \times 1000}{Mr \times V} = \frac{1,2 \times 37\% \times 1000}{36,46} = 12,18 \text{ M}$$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$12,18 \times V_1 = 0,5 \times 100$$

$$V_1 = 4,11 \text{ ml}$$

Jadi, untuk membuat larutan HCl 0,5 M sebanyak 100 ml dibutuhkan 4,11 ml larutan HCl 37% (b/b) yang kemudian ditambahkan akuades hingga volume larutan mencapai 100 ml.

3. Perhitungan pembuatan larutan NH_4OH 0,5 M

Persen berat larutan awal NH_4OH : 25% b/b

Densitas larutan awal NH₄OH (ρ) : 0,9 gram/ml
 Berat Molekul NH₄OH (M_r) : 35,05 gram/mol
 Volume larutan NH₄OH akhir (V_2) : 1000 ml
 Konsentrasi larutan NH₄OH akhir (M_2) : 0,5 M

$$M_1 = \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V} = \frac{\rho \times V \times 1000}{M_r \times V} = \frac{0,9 \times 25\% \times 1000}{35,05} = 6,42 \text{ M}$$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$6,42 \times V_1 = 0,5 \times 1000$$

$$V_1 = 77,88 \text{ ml}$$

Jadi, untuk membuat larutan NH₄OH 0,5 M sebanyak 1000 ml dibutuhkan 77,88 ml larutan NH₄OH 25% (b/b) yang kemudian ditambahkan akuades hingga volume larutan mencapai 1000 ml.

4. Perhitungan pembuatan katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃

Tabel A.1 Tabel Jumlah Kebutuhan Garam Logam Cr dan Co

Loading Logam (%berat)	Rasio Cr-Co	Berat Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O (gram)	Berat Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (gram)	Volume larutan logam (ml)
5%	1:1	0,9817	0,6299	3.1548
	1:2	0,6545	0,8399	
	2:1	1,3090	0,4199	
10%	1:1	1,9634	1,2598	2.9889
	1:2	1,3090	1,6798	
	2:1	2,6179	0,8399	

Contoh perhitungan:

Variabel 5% *loading* logam dengan perbandingan Cr-Co = 1:1

Berat katalis total= 5 gram

Loading logam = 5% berat

Kadar γ -Al₂O₃ = 95% berat

Rasio Cr-Co = 1:1

Berat logam = 0,05 x 5 gram = 0,25 gram

Berat γ -Al₂O₃ = 5 gram – 0,25 gram = 4,75 gram

$$\text{Berat logam Cr} = \frac{1}{2} \times \text{berat logam} = \frac{1}{2} \times 0,25 \text{ gram} = 0,125 \text{ gram}$$

$$\text{Berat logam Co} = \frac{1}{2} \times \text{berat logam} = \frac{1}{2} \times 0,25 \text{ gram} = 0,125 \text{ gram}$$

$$\text{Mr Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 400,148 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Ar Cr} = 51,99 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Mr Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291,03 \text{ gram/mol}$$

$$\text{Ar Co} = 58,93 \text{ g/mol}$$

$$\text{Berat Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$$

$$= \frac{\text{Mr Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}{\text{Ar Cr}} \times \text{Berat logam Cr} \times \frac{100\%}{\% \text{Cr(NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{400,148}{51,99} \times 0,125 \text{ gram} \times \frac{1}{0,98} = 0,9817 \text{ gram}$$

$$\text{Berat Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$= \frac{\text{Mr Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Ar Co}} \times \text{Berat logam Co} \times \frac{100\%}{\% \text{Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}$$

$$= \frac{291,03}{58,93} \times 0,125 \text{ gram} \times \frac{1}{0,98} = 0,6299 \text{ gram}$$

Jadi untuk membuat katalis Cr-Co/ γ -Al₂O₃ dengan loading logam 5% dan rasio Cr-Co sebesar 1:1 maka untuk proses impregnasi dibutuhkan Cr(NO₃)₃·9H₂O sebesar 0,9817 gram dan Co(NO₃)₂·6H₂O sebesar 0,6299 gram. Karena metode impregnasi yang digunakan adalah *incipient wetness impregnation* maka volume larutan logam = volume pori rata-rata γ -Al₂O₃.

$$\text{Volume pori rata-rata } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 0,6642 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$\text{Volume larutan logam} = \text{berat } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \times \text{Volume pori rata-rata } \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$$

$$= 4,75 \text{ g} \times 0,6642 \text{ cm}^3/\text{g}$$

$$= 3,1548 \text{ cm}^3$$

LAMPIRAN B

B. Pengolahan Data Hasil Karakterisasi Katalis

1. Perhitungan ukuran rata-rata kristal

Menggunakan persamaan *Scherrer*:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Dimana:

τ = ukuran rata-rata kristal

K = *shape factor*, umumnya dipakai nilai 0,9

λ = panjang gelombang x-ray

β = lebar puncak pada setengah intensitas maksimum dari sampel/ FWHM

θ = sudut Bragg (dalam derajat)

Dari hasil XRD didapatkan ukuran rata-rata kristal sebagai berikut:

Tabel B.1 Ukuran Rata-Rata Kristal γ -Al₂O₃

Sampel	K	λ (nm)	β (°2Th.)	θ (°2Th.)	τ (nm)
γ -Al ₂ O ₃	0,9	0,15406	0,5353	67,2261	17,82

Contoh perhitungan:

$$\tau = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} = \frac{0,9 \times 0,15406}{0,5353 \times \frac{\pi}{180} \times \cos\left(\frac{67,2261}{2} \times \frac{\pi}{180}\right)} = 17,82 \text{ nm}$$

BIOGRAFI PENULIS



Penulis memiliki nama lengkap Riza Alviany, lahir di kota Balikpapan, 04 Januari 1994. Ia adalah anak pertama dari dua bersaudara, buah hati dari pasangan Bapak Mudhar dan Ibu Nani Rosana. Membaca buku pengembangan diri dan novel fiksi berbahasa Inggris, mendengarkan musik, menonton tayangan olahraga bola dan MotoGP adalah hobi dari penulis. Penulis telah menempuh pendidikan formal di SD Negeri 006 Balikpapan (1999-2005), SMP Negeri 5 Balikpapan (2005-2008), SMA Negeri 5 Balikpapan (2008-2011) serta studi S1 Teknik Kimia di Universitas Surabaya (2011-2015). Setelah lulus studi S1 pada tahun 2015, penulis langsung melanjutkan studi S2 Teknik Kimia di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya pada Februari 2016. Selama menempuh studi S2, penulis pernah tercatat sebagai staff PSDM Himpunan Mahasiswa Pascasarjana (2015-2016) serta aktif dalam mengikuti beberapa seminar maupun pelatihan yang diadakan oleh departemen maupun institut. Selain itu, penulis pernah memiliki pengalaman bekerja selama studi S1 dan S2 yaitu sebagai Student Employee Pusat Studi Energi Terbarukan Universitas Surabaya (2012-2014), Asisten Dosen untuk Mata Kuliah Kalkulus II di Universitas Surabaya, serta menjadi Asisten Praktikum Mata Kuliah Kimia Fisika di Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Penulis berhasil menyelesaikan program Magister Teknik Kimia selama 2 tahun dan lulus pada Maret 2018 setelah menyelesaikan tesisnya yang berfokus pada bidang *Renewable Energy*, khususnya penggunaan nanokatalis dalam reaksi katalitik untuk menghasilkan bahan bakar baru pengganti bensin dimana hasil penelitiannya telah diseminarkan pada seminar internasional The 24th Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE 2017) di kota Semarang. Sebelumnya penulis memiliki pengalaman penelitian yang berfokus pada pemurnian limbah hasil produk biodiesel yakni gliserol.

Email: rizaalviany@gmail.com