

Pengaruh Air dan Etanol terhadap Reaktivitas Hidrogenolisis Isoamil Alkohol pada Katalis Ni/Zeolit

Oleh:

Triyono⁽¹⁾ dan Oberlin Sidjabat⁽²⁾

S A R I

Air, etanol (etilalkohol) dan isoamil-alkohol dapat membentuk larutan azeotroph. Di dalam limbah cair, keberadaan alkohol selalu didapatkan bersama-sama dengan larutan berair. Minyak fusel mengandung berbagai macam senyawa alkohol, seperti etanol dan isoamilalkohol.

Di dalam penelitian ini, dilakukan proses hidrogenolisis antara campuran isoamil-alkohol dengan air dan juga campuran antara isoamil-alkohol dan etanol dengan masing-masing kadar air atau etanol yang divariasikan. Katalis yang digunakan adalah Ni/Zeolit dengan kandungan Nikel 0,4% berat yang dibuat dengan metoda impregnasi basah.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa bila jumlah kadar air meningkat (bertambah) maka konversi isoamil-alkohol akan menurun (berkurang). Di lain pihak, bila jumlah kadar etanol meningkat (bertambah) maka konversi isoamil-alkohol akan meningkat (bertambah).

Kata kunci: minyak fusel, hidrogenolisis, alkohol, katalis

ABSTRACT

Water, ethanol and isoamyl alcohol can form an azeotroph solution. In liquid waste, the existence of alcohols are always found together with aqueous solution. Fusel oil contains of many kinds of alcohol compound such as ethanol and isoamyl alcohol.

In this experiment, hydrogenolysis processing was conducted either for a mixture of isoamyl alcohol and water or isoamyl alcohol and ethanol by the varied concentration of water or ethanol, respectively. Ni/Zeolite was used as a catalyst which was prepared by wet impregnation with the content of nickel 0.4%-wt.

The result of this research indicates that if the amount of water content increasing then the conversion of isoamyl alcohol will be decreased. On the other hand, if the amount of ethanol content increasing then the conversion of isoamyl alcohol will be increased.

Keywords: fusel oil, hydrogenolysis, alcohol, catalyst

I. PENDAHULUAN

Minyak fusel merupakan suatu campuran senyawa alkohol. Isoamil-alkohol merupakan salah satu senyawa alkohol yang paling besar jumlahnya (60-70%) di dalam minyak fusel sebagai limbah pabrik gula. Keberadaannya di dalam minyak fusel

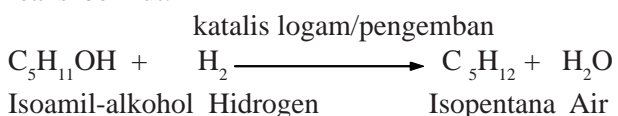
bercampur dengan beberapa alkohol yang lain, senyawa organik lain dan air (Reksohadiprojo, 1981). Minyak fusel digunakan sebagai pelarut pada pabrik lak atau pernis dan cat. Minyak fusel mempunyai pengaruh yang dapat merusak pada sistem tubuh manusia.

⁽¹⁾. Laboratorium Kimia Fisika, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu, Pengetahuan Alam, Universitas Gadjah Mada.

⁽²⁾. Kelompok Teknologi Proses Konversi dan Katalisa, PPPTMGB-LEMIGAS

Isoamil-alkohol dapat dikonversikan menjadi senyawa isopentana dengan bantuan katalis logam. Senyawa isopentana adalah suatu senyawa hidrokarbon yang bermanfaat terutama sebagai komponen untuk menaikkan angka okтана bahan bakar kendaraan bermotor dan pesawat terbang (Purwono dkk., 1999). Oleh karena itu, untuk mengurangi limbah pabrik gula yang mengandung minyak fusel dan juga dapat membahayakan lingkungan atau kesehatan manusia maka limbah tersebut dapat diolah menjadi produk yang bernilai tambah. Selain itu isopentana dapat juga digunakan sebagai suatu pelarut dan bahan peniup (*blowing agent*) polimer dan sintesa kimia organik.

Konversi isoamil-alkohol menjadi isopentana lebih dikenal sebagai salah satu dari reaksi hidrogenolisis yang dapat dituliskan dalam persamaan reaksi berikut:



Pada reaksi di atas, logam aktif pada katalis, selain berfungsi untuk mendisosiasikan molekul hidrogen yang stabil menjadi atom hidrogen aktif juga dapat mengadsorpsi isoamil-alkohol (Augustine, 1996). Sedangkan pengemban atau pendukung, yang biasanya dalam bentuk oksida atau karbon, berfungsi sebagai medium dispersi logam dan untuk mengadsorpsi isoamilalkohol. Bilamana mekanisme reaksi mengikuti Langmuir-Hinshelwood (Fogler, 1992; Le Page dkk., 1987) maka hidrogen aktif teradsorpsi pada logam dan bereaksi dengan isoamil-alkohol yang teradsorpsi pada pengemban ataupun pada logam. Isoamil-alkohol di dalam fasa fluida juga dapat langsung bereaksi dengan hidrogen aktif teradsorpsi bila mengikuti mekanisme Eley-Rideal (Fogler, 1992; Coulson dkk., 1979).

Campuran alkohol dan air di dalam minyak fusel dapat dipisahkan namun tidak dalam keadaan murni sehingga di dalam proses hidrogenolisis isoamil-alkohol juga terikut senyawa alkohol lain dan air. Berdasarkan latar belakang tersebut maka di dalam makalah ini dibahas tentang pengaruh kadar air dan etanol terhadap aktivitas hidrogenolisis.

Selain isoamil-alkohol, alkohol dan air merupakan basa Lewis sehingga dapat menggunakan pasangan elektron pada oksigen untuk membentuk ikatan dengan asam Lewis (katalis). Dengan adanya

komponen lain yang juga teradsorpsi pada katalis maka kapasitas adsorpsi terhadap isoamilalkohol berkurang, sehingga mengakibatkan laju reaksi hidrogenolisis isoamil-alkohol menjadi berkurang (Herald, 2001). Di dalam penelitian ini etanol dan air ditambahkan ke dalam sistem reaksi untuk mengetahui pengaruh masing-masing terhadap laju hidrogenolisis isoamil-alkohol.

Pada temperatur kamar etanol larut sempurna di dalam isoamil-alkohol maupun di dalam air, sedangkan isoamil-alkohol larut sebagian di dalam air. Kelarutan air di dalam isoamil-alkohol dan sebaliknya bertambah dengan naiknya suhu sehingga pada penelitian ini campuran dipanaskan pada titik didihnya sebelum diumpankan ke dalam reaktor.

II. EKSPERIMENTAL

A. Sintesis Katalis

Prosedur preparasi atau pembuatan katalis meliputi beberapa tahapan yaitu: aktivasi pengemban (pendukung), impregnasi, kalsinasi, oksidasi dan reduksi. Pengemban atau pendukung yang digunakan adalah zeolit alam Wonosari, Gunung Kidul, DIY. Zeolit alam diaktifkan dengan perlakuan asam. Impregnasi dilakukan dengan merendam zeolit aktif di dalam larutan prekursor nikel (Ni) dalam pelarut air dan kemudian direfluks selama 12 jam, diuapkan pelarutnya dan dikeringkan di dalam tanur pada temperatur 110°C. Kalsinasi dilakukan dengan memanaskan hasil impregnasi pada temperatur 500°C di bawah aliran nitrogen selama 4 jam. Oksidasi dilakukan dengan memanaskan hasil kalsinasi pada temperatur 500°C di bawah aliran oksigen selama 2 jam, sedangkan reduksi dilakukan dengan memanaskan hasil oksidasi pada temperatur 400°C di bawah aliran hidrogen selama 2 jam.

B. Karakterisasi Katalis

Karakter katalis yang ditentukan meliputi: luas permukaan, distribusi ukuran pori dan volume total pori dengan adsorpsi nitrogen pada temperatur didih nitrogen serta keasaman dengan adsorpsi amoniak.

C. Proses Hidrogenolisis.

Hidrogenolisis dilakukan dengan menggunakan reaktor diferensial sistem alir. Panjang reaktor 50 cm, diameter dalam 2,54 cm yang dilengkapi termokopel Chromel-Alumel (diameter luar 0,762 mm) untuk memonitor temperatur selama reaksi berlangsung.

Berat katalis di dalam reaktor 2 gram, dan diganti bilamana umpan yang digunakan berbeda.

1. Hidrogenolisis Isoamil-alkohol

Campuran gas hidrogen dan uap isoamil-alkohol dialirkan ke dalam reaktor pada temperatur 400°C. Waktu pembukaan katup dicatat sebagai waktu awal reaksi, kemudian setelah uap reaktan mengalir di dalam reaktor selama 10 menit produk reaksi diambil untuk kemudian dianalisis dengan kromatografi gas..

2. Hidrogenolisis campuran Isoamil-alkohol dan Air

Campuran gas hidrogen dan uap isoamil-alkohol dan uap air dalam berbagai konsentrasi air dialirkan ke dalam reaktor pada temperatur 400°C. Waktu pembukaan katup dicatat sebagai waktu awal reaksi, kemudian setelah uap reaktan mengalir di dalam reaktor selama 10 menit maka produk reaksi diambil untuk kemudian dianalisis.

3. Hidrogenolisis campuran Isoamil-alkohol dan Etanol

Campuran gas hidrogen dan uap isoamil-alkohol dan uap etanol dalam berbagai konsentrasi etanol dialirkan ke dalam reaktor pada temperatur 400°C. Waktu pembukaan katup dicatat sebagai waktu awal reaksi, kemudian setelah uap reaktan mengalir di dalam reaktor selama 10 menit maka produk reaksi diambil untuk kemudian dianalisis.

D. Perhitungan Konversi

Karena reaktor dioperasikan dengan cara yang sama untuk setiap pengujian konversi maka persentase berkurangnya konsentrasi isoamil-alkohol merupakan ukuran konversi, baik dengan dan tanpa adanya pengaruh dari air ataupun etanol. Variasi konsentrasi air dan etanol adalah variasi konsentrasi di dalam fasa cair, sehingga variasi konsentrasi (tekanan uap parsial) di dalam fasa uap baik air ataupun etanol berbeda dengan yang ada di dalam larutan.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

A. Karakterisasi Katalis

Katalis yang digunakan adalah katalis Ni/Zeolit dengan sifat-sifat atau karakter sebagaimana terangkum di dalam tabel berikut (Tabel 1):

Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa katalis Ni/Zeolit mempunyai luas permukaan dan volume pori serta keasaman yang besar sehingga memenuhi syarat dasar sebagai katalis padat pada proses hidrogenolisis. Dengan rerata jejari pori sebesar 34,73 Angstrom maka semua molekul reaktan yang terlibat reaksi dapat masuk ke dalam pori karena ukuran molekul reaktan (isoamil-alkohol, etanol dan air) mempunyai ukuran radius molekul yang lebih kecil dari radius pori katalis. Dispersi sebesar 40,60% berarti bahwa logam Ni yang terdapat pada permukaan katalis sebesar 0,4 bagian dari total logam yang diimpregnasikan. Bilangan tersebut juga merupakan angka yang cukup besar karena katalis standar (*base catalyst*) yang biasa digunakan untuk proses hidrogenolisis (*EuroNi-1*) mempunyai dispersi 60%.

B. Konversi Isoamil-alkohol (IAA)

1. Konversi Isoamil-alkohol tanpa Air dan Etanol

Konversi isoamil-alkohol tanpa penambahan air dan etanol disajikan di dalam tabel berikut (Tabel 2).

Sebagaimana disebutkan pada bagian eksperimental bahwa pengujian I dan II menggunakan katalis 2 gram. Namun demikian pada penimbangan sebelum dimasukkan ke dalam reaktor, berat tertimbang adalah sebagaimana dituliskan di dalam tabel di atas (Tabel 2). Perbedaan berat katalis memberikan konsekuensi perbedaan konversi terukur, namun konversi dari setiap gram katalis adalah sama, yaitu $(4,918 \pm 0,027)\%$.

2. Pengaruh Air

Konversi isoamil-alkohol (IAA) di dalam campurannya dengan air disajikan dalam Tabel 3 dan Gambar 1.

Tabel 1
Hasil Karakterisasi Katalis yang dipreparasi

No.	Karakter	Besarnya
1	Luas permukaan	129,140 m ² /g
2	Keasaman	4,87 mmol NH ₃ /g.katalis
3	Volume total pori	0,224 cc/g
4	Rerata jejari pori	34,73 Angstrom
5	Dispersi	40,60%
6	Kandungan logam Ni	0,40%

Dari Tabel 3 dan Gambar 1 tersebut terlihat bahwa dengan adanya air sejumlah 2 mL atau 10%(v/v) terhadap isoamil-alkohol maka penurunan konversi isoamil-alkohol terjadi secara drastis yakni menjadi sekitar 31,58% ($3,67/10,78 \times 100\%$) dari konversi semula. Jadi semakin bertambah kadar air dalam campuran akan menyebabkan konversi isoamil-alkohol menjadi semakin kecil walaupun perbedaannya tidak sebesar keberadaan air 10% pertama. Berkurangnya reaktivitas isoamil-alkohol secara drastis oleh air tersebut mendukung prediksi bahwa molekul air terikat lebih kuat pada permukaan katalis dibandingkan dengan isoamil-alkohol.

Untuk terjadinya reaksi hidrogenolisis isoamil-alkohol maka kedua reaktan, IAA dan hidrogen harus teradsorpsi pada permukaan katalis. Dengan adanya air, kapasitas adsorpsi terhadap reaktan menjadi berkurang sehingga laju reaksinya menjadi lebih rendah.

Laju reaksi hidrogenolisis bila tidak ada air:

$$\text{Rate-1} = k_a \theta_{\text{isoamilalkohol}} \theta_H \quad (1)$$

Laju reaksi hidrogenolisis bila ada air:

$$\text{Rate-2} = k_a \theta_{\text{isoamilalkohol}} \theta_{\text{air}} \theta_H \quad (2)$$

dimana:

k_a = tetapan laju reaksi hidrogenolisis

$\theta_{\text{isoamilalkohol}}$, θ_{air} , dan θ_H = berturut-turut kapasitas adsorpsi terhadap IAA, air dan hidrogen.

Sebagaimana dijelaskan di atas, dengan adanya air, kapasitas adsorpsi terhadap isoamil-alkohol menjadi berkurang: $\theta_{\text{isoamilalkohol}}$ pada persamaan (1) > $\theta_{\text{isoamilalkohol}}$ pada persamaan (2). Dengan semakin banyaknya molekul air yang teradsorpsi maka θ_{air} semakin besar. Dengan semakin besarnya θ_{air} maka $\theta_{\text{isoamilalkohol}}$ menjadi semakin kecil dan sebagai akibatnya laju reaksi atau konversi selama waktu reaksi tertentu semakin kecil.

Alasan yang kedua adalah karena menurut persamaan reaksi hidrodoksigenasi isoamil-alkohol:



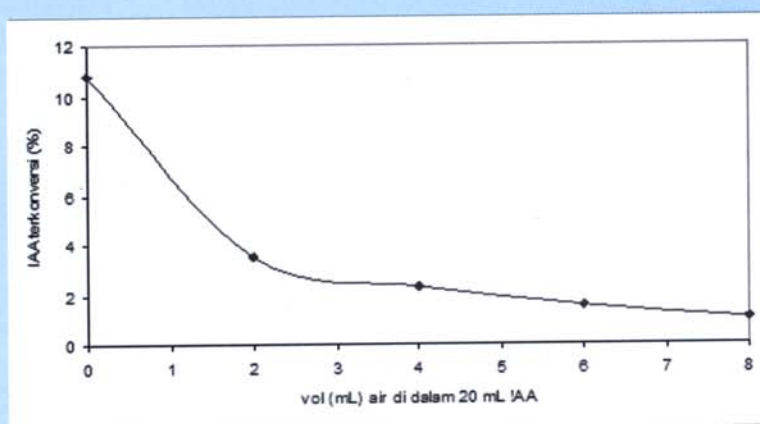
menunjukkan bahwa air merupakan produk reaksi,

Tabel 2
Konversi isoamil-alkohol tanpa penambahan air dan etanol

Penguji	Berat katalis (Gr)	Konversi (%)	Keterangan
I	2,18	10,78	Dilakukan sebelum pengujian pengaruh air
II	1,94	9,49	Dilakukan sebelum pengujian pengaruh etanol

Tabel 3
Konversi isoamil-alkohol menjadi isopentana dengan adanya air

Volume isoamil-alkohol (mL)	Volume air (mL)	Konversi (%)
20	0	10,78
	2	3,67
	4	2,49
	6	1,88
	8	1,06



Gambar 1
Konversi IAA yang tercampur air. (Volume IAA 20 mL, $T_{\text{reaktor}} 400^\circ\text{C}$, waktu reaksi 10 menit)

sehingga berdasarkan prinsip kesetimbangan maka reaksi akan terhambat (memperkecil konversi) bila ke dalam sistem reaksi ditambahkan produk reaksi, di dalam hal ini air.

Berdasarkan kerapatan molekul-molekul di dalam fasa cair, dengan asumsi bahwa molekul berbentuk bola sferis maka luas tampang lintang molekul berbagai macam alkohol dan air dapat ditentukan. Dari data luas tampang lintang molekul maka dapat dihitung ukuran radius molekulnya. Dengan cara tersebut diperoleh besaran radius ukuran molekul isoamil-alkohol (Allinger, 1976). Dengan cara tersebut diperoleh ukuran radius molekul isoamil-alkohol, etanol dan air sebagai berikut.

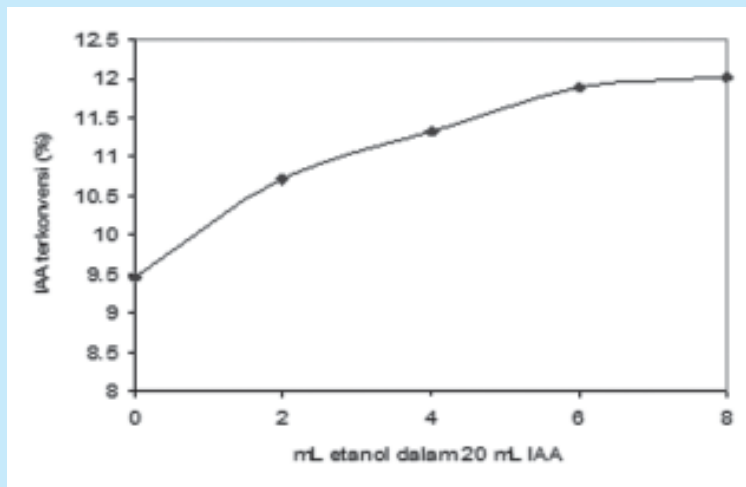
- Isoamil-alkohol : 21,23
- Etanol : 12,78 Å
- Air : 3,14 Å

Dari data tersebut diketahui bahwa ukuran molekul air adalah yang paling kecil sehingga akan paling mudah teradsorpsi pada situs aktif katalis pada permukaan dalam (*internal surface*). Karena situs aktif katalis pada permukaan dalam mudah mengadsorpsi molekul air maka situs yang tersisa menjadi sangat sedikit, itupun belum tentu dapat terjangkau oleh molekul isoamil-alkohol yang berukuran lebih besar. Dengan dasar tersebut memperkuat alasan bahwa keberadaan air di dalam sistem reaksi mengganggu hidrogenolisis isoamil-alkohol.

3. Pengaruh Etanol

Konversi isoamil-alkohol (IAA) di dalam campurannya dengan etanol disajikan dalam Tabel 4 dan Gambar 2.

Dari Tabel 4 dan Gambar 2 terlihat bahwa etanol meningkatkan konversi isoamil-alkohol (IAA) dengan peningkatan yang sangat berarti yakni bertambah lebih dari 26% $\{ (12,03-9,49)/9,49 \times 100\% \}$ untuk penambahan etanol 8 mL atau kurang dari 50% (v/v) terhadap isoamilalkohol. Etanol mempunyai ukuran yang lebih kecil dibandingkan dengan isoamil-alkohol sehingga lebih mudah masuk ke dalam pori untuk



Gambar 2
 Konversi IAA yang tercampur etanol. (Volume IAA 20 mL,
 $T_{reaktor}$ 400°C, waktu reaksi 10 menit)

Tabel 4
 Konversi isoamil-alkohol menjadi isopentana dengan adanya etanol

Volume isoamil-alkohol (mL)	Volume etanol (mL)	Konversi (%)
20	0	9,49
	2	10,71
	4	11,33
	6	11,89
	8	12,03

mencapai situs aktif di dalam pori. Keberadaan etanol di dalam pori akan mempermudah isoamil-alkohol masuk ke dalam pori karena interaksi yang baik antara keduanya. Setelah isoamil-alkohol dan etanol terdapat di dalam pori maka molekul isoamil-alkohol yang lebih mudah teradsorpsi pada situs aktif (asam lewis) sebagai akibat dari sifat elektron donor pada oksigen isoamil-alkohol yang lebih besar (Naito, 1997). Dengan tanpa adanya air maka tidak ada pengganggu bagi etanol untuk membantu isoamil-alkohol teradsorpsi pada permukaan aktif internal (*internal surface active sites*) dan tidak ada kompetitor bagi keduanya untuk teradsorpsi pada permukaan aktif eksternal

(*external surface active sites*). Untuk teradsorpsi pada permukaan luar maka isoamil-alkohol lebih mampu berkompetisi dibanding etanol sebagai akibat panjangnya rantai hidrokarbon (sebagai gugus donor elektron) sebagai faktor pendukung terjadinya adsorpsi pada permukaan katalisator. Dengan kedua alasan tersebut dapat dimengerti bahwa etanol meningkatkan konversi isoamil-alkohol.

IV. KESIMPULAN & SARAN

Dari hasil penelitian dan pembahasan sebagaimana diuraikan di atas maka dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

- a. Perlakuan dengan etanol menunjukkan konversi isoamil-alkohol yang paling besar menjadi isopentana.
- b. Air menghambat konversi isoamil-alkohol sebagai akibat dari adsorpsi kompetitif antara air dan isoamil-alkohol.
- c. Etanol meningkatkan konversi isoamil-alkohol sebagai akibat dari kelarutan yang baik antara keduanya dan lebih mudahnya isoamil-alkohol teradsorpsi pada katalis dibanding etanol.
- d. Salah satu cara untuk mengolah limbah pabrik gula yang mengandung minyak fusel menjadi produk yang bernilai tambah adalah proses katalitik.

SARAN:

Untuk meningkatkan nilai tambah yang lebih besar dari limbah minyak fusel yang mengandung isoamil-alkohol maka perlu penelitian lebih lanjut untuk

mendapatkan kondisi proses dan formula katalis yang lebih baik.

KEPUSTAKAAN

1. Allinger, N.L., 1976, Organic Chemistry, 2nd ed, Worth Publisher, Inc, New York.
2. Augustine, R.L., 1996, Heterogeneous Catalysis for Chemist, Marcel Dekker Inc, New York.
3. Coulson, J.M., and Richardson, J.F., 1979, Chemical Engineering, Vol 3, 2nd edition, Pergamon Press, Oxford
4. Fogler, H.S., 1992, Elements of Chemical Reaction Engineering, 2nd ed, Prentice Hall, New Jersey
5. Herald, E., 2001, Studi Hidrodeoksigenasi Campuran 3-metil-1-Butanol dan 1-Propanol Menggunakan katalis Pt/Zeolit Alam, Tesis, Program Pasca Sarjana, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
6. Le Page, J. F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Franck, J.P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., 1987, Applied Heterogeneous Catalysis, Editions Technip, Paris
7. Reksohadiprojo, M.S., 1981, Transformation of Fusel Oil from Indonesian Alcohol Factories into Product of Higher Value, Dissertation, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.
8. Naito, S., Karaki, T. and Iriani, T., 2002, Synthesis of Benzene from Methane and Carbon monoxide over Silica-Supported Rh, Ni and Pd Catalysts, *Chemistry Letters*, The Chemical Society of Japan. 1004-1009. ✓