

Metode Pembuatan Katalis Perengkahan Pada Kilang Minyak Dengan Lempung Sebagai Bahan Dasar

Oleh :
Bambang Setiaji
Djaka Sasmita

SARI

Diajukan metode pemanfaatan lempung sebagai pengganti zeolit untuk katalis pada kilang minyak.

Dipelajari sifat dan karakteristik lempung seperti perbandingan silika terhadap alumina ditentukan dengan analisis kimia. Kestabilan struktur dengan variasi pemanasan aliran gas nitrogen dan melihat proses pengkristalan pada kalsinasi.

Luas permukaan dan ukuran pori ditentukan dengan cara adsorpsi gas nitrogen. Pemanasan mengakibatkan perubahan dari bentuk amorf menjadi kristal.

Keasaman permukaan padatan lempung ditentukan dengan cara adsorpsi fasa gas dan termogravimetri (TG) untuk keperluan kuantitatif, sedangkan secara kualitatif dengan spektroskopi infra merah dan diferensial termal analisis (DTA). Dengan demikian dapat ditentukan kekuatan asam dan keasaman total dari gugus asam menurut Bronsted maupun Lewis.

Aktivitas katalitis untuk perengkahan hidrokarbon dapat ditentukan dengan menggunakan reaktor mikro pada variasi temperatur, dan hasil yang diperoleh kemudian dilewatkan alat kromatografi gas.

ABSTRACT

The method of making use clay as a substitute of zeolith as a refinery catalyst in is being discussed. The clay characteristics such as silica and alumina comparison are decided with analytical chemistry. The structural stability with nitrogen gas flow and watching crystalation process causing the changed of amorphous calsination are being studied.

The surface acidity of clay solid is being fixed with the method of gas phase adsorbition and thermogravitated for the quantitative necessities, whereas quantitavely with infra-red spectroscopy and thermal differencial method. As such the acidity power and total acidity from acid solution according to Bronsted or Lewis.

The catalyst activities for hydrocarbon cracking could be detected by using micro reactor at varied temperature, and the result gained should be passed on to the gas chromatography.

I. PENDAHULUAN

Sebagian besar proses kimia pada kilang minyak dan industri kimia berdasarkan pada "kata-

lisis heterogen". Sistem katalisis heterogen umumnya terdiri atas logam-logam atau oksida logam. Kristal alumina-silika yang dikenal sebagai zeolite dipilih sebagai katalis perengkahan

karena memiliki sifat: luas permukaan sangat besar, keasaman tinggi, aktivitas katalis tinggi dan sangat selektif terutama untuk perengkahan hidrokarbon. Sifat keasaman, luas permukaan dan ukuran pori katalis sangat menentukan aktivitas reaksi perengkahan.

Pada tulisan ini diajukan metoda pembuatan katalis perengkahan itu dari bahan dasar lempung. Alasan pemilihan bahan dasar ini, adalah karena kelimpahannya yang cukup tinggi, mudah didapat dan harganya sangat murah bahkan dapat dikatakan tanpa biaya bahan dasar itu dapat diperoleh.

Dengan pengolahan tertentu lempung dapat menghasilkan produk yang memiliki sifat serupa zeolite. Hal ini dimungkinkan karena komposisi lempung agak mirip dengan zeolite. Hingga kini, Indonesia masih mengimpor zeolite yang harganya cukup tinggi. Melalui proses pengaktifan, lempung diharapkan dapat digunakan sebagai katalis perengkahan pada kilang minyak.

II. PENGAKTIFAN LEMPUNG

Perbedaan aktivitas, selektivitas dan stabilitas aksi katalitik digunakan sebagai dasar kriteria untuk konversi dan sintesa hidrokarbon. Dalam banyak hal, sifat donor proton dari gugus hidroksil dianggap menentukan sifat-sifat katalitik yang khas dari katalis tersebut.

Keasaman gugus-gugus hidroksil itu sangat tergantung kepada elektronegativitas struktur katalis dan telah diketahui tergantung juga kepada kandungan total atom-atom aluminium di dalamnya.

Aktivitas katalitik akan naik pada rasio silika alumina yang sangat tinggi. Kenaikan aktivitas ini berbanding lurus dengan berkurangnya kandungan alumina, sehingga perlu diperelajari kemungkinan pembuatan alumina-silika dengan keasaman kuat dengan cara mengadakan pengkristalan ke dalam kerangka alumina-silika itu. Yang akan mudah terjadi pada jarak alumina yang cukup jauh.

III. PENGUKURAN LUAS MUKA

Cara yang sangat umum untuk mengukur luas muka adalah menggunakan adsorpsi gas. Adsorpsi disebabkan oleh adanya gaya interaksi

antara permukaan padatan (*adsorben*) dengan molekul-molekul gas atau uap (*adsorbat*).

Berdasarkan kuat interaksinya, semua adsorpsi gas dapat digolongkan menjadi dua golongan yaitu adsorpsi fisika dan adsorpsi kimia. Adsorpsi kimia juga disebut adsorpsi tak terbalikkan (*irreversible*), ditandai dengan besarnya potensial interaksi yang menyebabkan tingginya panas adsorpsi. Keadaan ini jika dilihat dengan metoda spektrofotometri berdasarkan resonansi *spin* elektron dan magnetiknya, memberikan kenyataan bahwa adsorpsi kimia melibatkan ikatan kimia yang jelas antara gas atau uap dengan permukaan itu. Adanya ikatan ini menyebabkan adsorpsi kimia tidak dapat terjadi pada temperatur kritis adsorbat.

Adsorpsi fisika yang sering disebut juga adsorpsi *Vander Walls* adalah adsorpsi terbalikkan (*reversible*) dan terjadi karena adanya gaya interaksi antarmolekul. Adsorpsi fisika adalah proses terbalikkan yang dapat dihilangkan dengan menurunkan tekanan.

Untuk pengukuran luas muka, perlu dilibatkan persamaan BET (Brunauer, Emmet dan Teller)

$$\frac{1}{\{W(P/P_0) - 1\}} = \frac{1}{W_n C} + \frac{C-1}{W_n C} \left(\frac{P}{P_0}\right)$$

dengan ketentuan :

W = berat gas teradsorpsi

W_n = berat monolayer adsorpsi.

P, P₀ = tekanan adsorbat, tekanan uap jenuh adsorbat

C = tetapan.

Dari persamaan ini, jika dibuat grafik

$$\left\{ \frac{1}{W(P - P_0) - 1} \right\} \text{ lawan } \frac{P}{P_0}$$

diperoleh nilai slope (lereng) s dan intersep i

$$s = \frac{C-1}{W_n C}$$

$$i = \frac{1}{W_n C}$$

Persamaan-persamaan ini memberikan :

$$W_n = \frac{1}{s+1} \quad \text{dan} \quad C = \frac{s}{i+1}$$

Luas permukaan total dapat ditentukan dengan

persamaan :

$$S_t = \frac{W_n N Q}{M}$$

dengan ketentuan :

S_t = luas muka total

N = bilangan Avogadro

Q = luas tampang rata-rata

M = berat molekul adsorbat

Luas muka jenis (spesifik) dapat ditentukan dengan membagi S_t dengan berat sampel.

IV. PENGUKURAN KEASAMAN

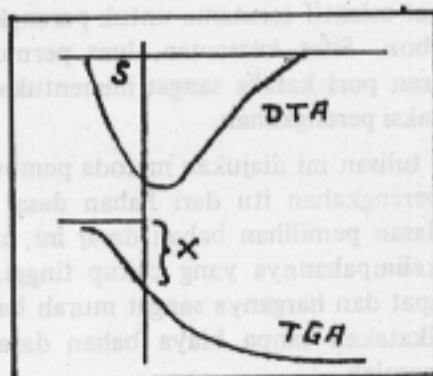
Sifat asam atau basa permukaan padatan adalah hal yang sangat penting dan menarik, karena dengan mengetahui sifat asam atau basa itu kita dapat mengetahui bentuk struktur permukaan padatan tersebut yang memegang peranan penting dalam fungsinya sebagai katalis heterogen.

Pengukuran keasaman muka padatan meliputi penentuan jumlah gugus yang terdapat pada muka itu, penentuan kekuatan asam dan perhitungan pusat pada berbagai muka padatan. Untuk keperluan ini digunakan metoda absorpsi gas yang bersifat basa dengan menggunakan alat timbang, spektrofotometer infra merah dan DTA (Differential Thermal Analysis) yang digabungkan dengan Termogravimetri (TG).

Jumlah asam pada permukaan biasanya dinyatakan sebagai jumlah mol asam per satuan berat atau per satuan luas permukaan padatan, dan ini diperoleh melalui pengukuran jumlah basa yang bereaksi dengan asam padat. Jumlah basa yang dapat diserap oleh padatan asam secara kimia dari fasa gas merupakan ukuran dari banyaknya asam pada permukaan. Basa yang sejauh ini digunakan sebagai adsorbat adalah quinolin, piridin, piperidin, trimetilamin, n-butilamin, pirol dan ammonia. Berbagai macam basa tersebut diadsorpsi dengan hasil yang berbeda oleh katalis yang sama.

Dengan metoda diferensial termal analisis dapat dihitung jumlah asam sekaligus kekuatan asam dari suatu padatan. Dengan DTA dan TGA, dari sampel tanah pemucat yang mengadsorpsi piridin, n-butilamin atau aseton. Shirasaki (28) mendapatkan harga dari jumlah basa (x) yang tersimpan pada permukaan padatan (dari kurva TGA), dan jumlah yang sesuai dari panas penye-

rapan (dari luasan s dengan kurva DTA). Lihat gambar berikut :



Skema kurva DTA dan TG

Dari kurva s lawan x diperoleh ds/dx . Dengan membuat grafik x lawan ds/dx diperoleh banyaknya atau jumlah asam pada berbagai variasi kekuatan asam (panas yang diperlukan untuk desorpsi dari basa).

A. Gugus asam Bronsted dan Lewis.

Metoda yang digunakan untuk penentuan kekuatan dan jumlah asam seperti yang telah disebutkan di muka tidak dibedakan antara gugus asam Bronsted dan gugus asam Lewis. Jumlah asam yang terukur adalah jumlah total dari asam Bronsted dan asam Lewis (disingkat menjadi asam B dan asam L) pada kekuatan asam tertentu. Untuk menerangkan aksi katalitik padatan asam perlu dibedakan antara asam B dan asam L.

Salah satu metoda untuk pengukuran asam B dan asam L yang tidak saling tergantung satu sama lain adalah dengan menggunakan spektroskopi infra merah (IR), di mana juga dapat ditentukan kekuatan asam B dan asam L secara terpisah. Dari tuisan atau paper oleh Mopes dan Eischans yang mendapatkan spektra IR dari ammonia yang terserap pada silika-alumina menunjukkan dua bentuk adsorpsi, pertama menunjukkan NH_3 yang teradsorpsi pada gugus asam L, dan yang satunya NH_4^+ pada gugus asam B. Basila dan Katner menunjukkan bahwa ammonia yang teradsorpsi secara fisika, sebagai NH_3 yang terikat secara koordinasi, dan sebagai NH_4^+ , masing-masing dapat terdeteksi melalui puncak-puncak serapannya. Intensitas relatif da-

ri puncak-puncak tersebut menunjukkan perbandingan dari gugus asam L terhadap gugus asam B sebesar 4 : 1.

B. Testing Katalis

Dalam tahun-tahun belakangan ini penggunaan reaktor-reaktor kecil makin berkembang penerapannya dalam mempelajari reaksi-reaksi katalitik heterogen dalam hubungannya dengan penelitian dari reaksi-reaksi katalitik yang diperoleh selama analisis dengan kromatografi gas (30). Reaksi katalis dapat dipelajari langsung dengan teknik reaktor kecil, uap reaktan dimasukkan dalam gas pembawa dan dialirkan melalui kolom katalis. Hasil-hasil reaksi dapat dicatat secara kontinu selama pengaliran reaktan melalui kolom. Kromatografi gas hanya digunakan seperti alat analitik dalam mempelajari kuantitatif sederhana di mana hanya reaksi-reaksi order pertama. Hal ini disebabkan tekanan parsial dari reaktan bervariasi dari titik ke titik melalui reaktan, dan hanya untuk reaksi-reaksi order pertama yang perubahan kecil reaktan menjadi produk tidak tergantung pada tekanan (31).

Jika kecepatan alir gas dalam reaktor F ml/detik pada temperatur-temperatur kolom dan tekanan-tekanan rata-rata, waktu menetap pulsa reaktan dalam kolom katalis adalah $(V_g + V_R) \times w/F$, di mana w adalah berat total katalis. Dengan mengganti t dan k pada persamaan 4), maka :

$$K = F/w \ln 1/(1-x)$$

Dalam program pengujian ini, testing katalis-katalis pada temperatur yang berbeda, menggunakan nilai konstanta F/W . Jika temperatur tergantung pada konstanta kecepatan dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius :

$$K = A e^{-E/RT}$$

Kemudian energi aktivasi E diberikan oleh :

$$-E = R \frac{d(\ln K)}{d(1/T)}$$

Skema dari alat untuk aktivitas pemecahan dapat dilihat seperti gambar 2.2. Reaktor kecil katalis berukuran panjang 30 cm dan diameter dalam 1,5 cm. Reaktor ini berupa tabung yang dihubungkan dengan 2 tabung atau pipa lain,

yang pertama menuju kolom kromatografi gas dan yang kedua menuju botol heksan yang berfungsi sebagai tempat injeksi kontinu. Reaktor sampel terdiri dari tabung dengan panjang 20 cm dan diameter 1 cm dan tabung dalam berukuran panjang 15 cm dan diameter 0,5 cm.

Cairan hidrokarbon (n-heksana) dialirkan atau diinjeksikan secara kontinu dengan nitrogen sebagai gas pembawa dengan kecepatan alir rata-rata 20 ml/menit. Campuran gas nitrogen dan uap heksana ini akan mengalir secara kontinu melewati sampel katalis pada reaktor kecil. Dengan memvariasi temperatur reaktor kecil, akan terlihat besarnya temperatur saat mulai terjadi pemecahan pada pencatat dari kromatografi.

Kromatografi gas yang digunakan adalah model DSM-23978 dengan detektor ionisasi nyala (Flame Ionisation Detektor/FID), di mana pada detektor ionisasi nyala gas atau komponen komponen yang keluar dari kolom dicampur dengan gas H_2 dan dibakar oleh O_2 atau udara. Kolom yang digunakan adalah Porapak Q dan pencatat model BD 40 04/06.

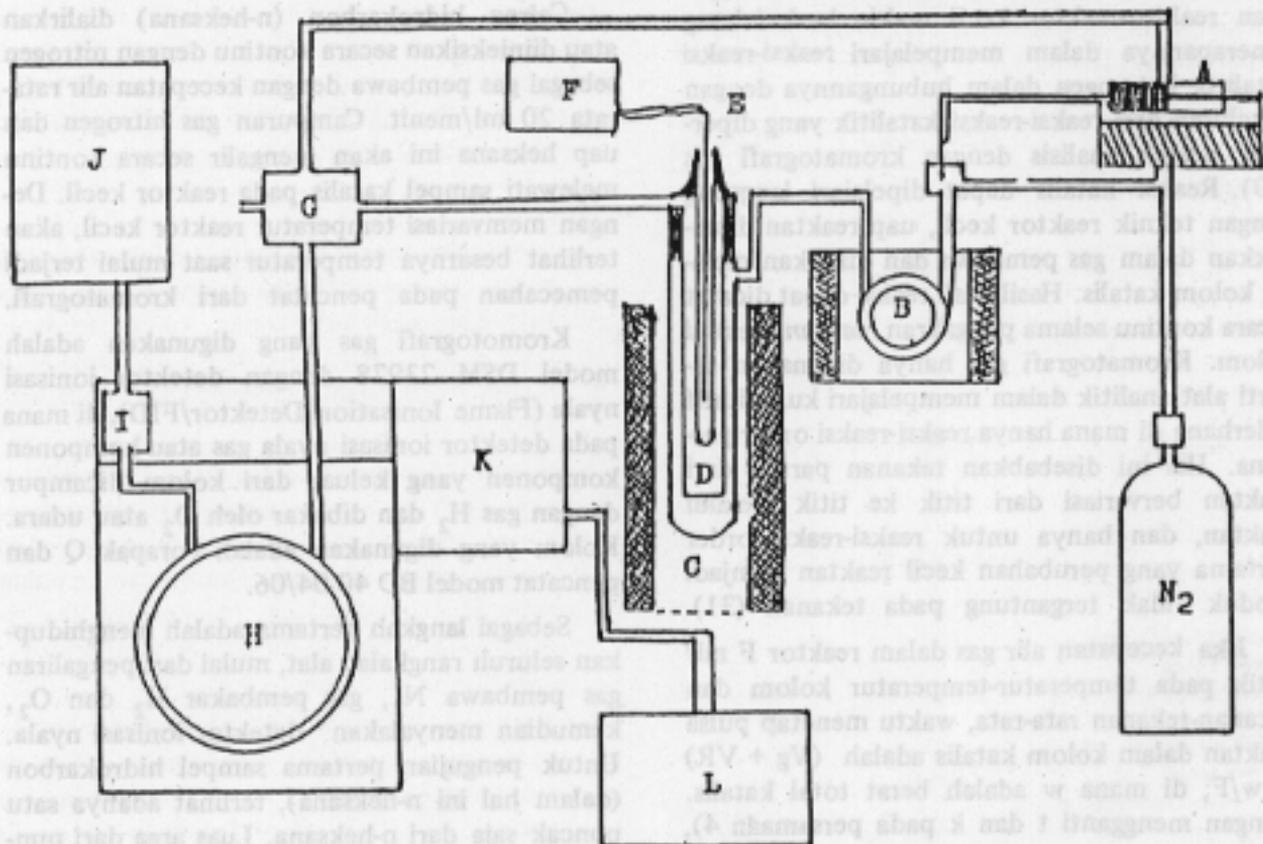
Sebagai langkah pertama adalah menghidupkan seluruh rangkaian alat, mulai dari pengaliran gas pembawa N_2 , gas pembakar H_2 dan O_2 , kemudian menyalakan detektor ionisasi nyala. Untuk pengujian pertama sampel hidrokarbon (dalam hal ini n-heksana), terlihat adanya satu puncak saja dari n-heksana. Luas area dari puncak ini kita beri simbol C mula.

Selanjutnya 1 gram katalis dimasukkan pada reaktor kecil. Campuran gas N_2 dan uap heksana dialirkan melalui reaktor dan tanur dipanaskan sekitar $250^\circ C$, kemudian temperatur divariasi dengan perbedaan $50^\circ C$ sampai temperatur $650^\circ C$.

Setelah terjadi puncak-puncak sebagai hasil pemecahan dari n-heksana, maka luas dari puncak n-heksana yang sebelah kiri pada kertas pencatat kita beri nama C akhir.

Hasil dari katalis dapat dituliskan dengan rumus di bawah ini.

$$\% \text{ perubahan} = \frac{C \text{ mula} - C \text{ akhir}}{C \text{ mula}} \times 100\% = C \%$$



- A - Injeksi otomatis
- B - Pemanas sampel (penguapan)
- C - Tanur
- D - Sampel
- E - Termokopel
- F - Pengatur suhu
- G - Kran sampel
- H - Kolom Gas Kromatografi
- I - FID
- J - Tangki Hidrogen dan Udara
- K - Amplifier GC
- L - Pencatat

Gambar : Diagram peralatan untuk testing katalis.

C. Percobaan

1. Pengambilan Sampel

Pengambilan sampel lempung dilakukan di Daerah Istimewa Yogyakarta dan Propinsi Jawa Tengah, terutama di daerah-daerah yang merupakan sentral industri kerajinan keramik. Waktu pengambilan, lokasi serta jenis/warna sampel dapat dilihat dari daftar di bawah ini :

Lokasi	Waktu/tanggal	Jenis/Warna
Kabupaten Bantul, DIY		
- Desa Wanatawang	28 Februari '86	Hitam
- Desa Kalangan		Putih
- Desa Ngentak		Coklat
- Desa Waranponcoh		Coklat/hitam
- Desa Gendol		Abu-abu
Kabupaten Kulon progo, DIY		
- Nanggulan	9 Maret '86	Putih Abu-abu Coklat.
Kabupaten Sleman DIY		
Kecamatan Godean	10 Maret '86	Coklat Muda
Kabupaten Klaten, Jawa Tengah		
Kecamatan Bayat	12 Maret '86	Coklat/merah
Kabupaten Kebumen Jawa tengah		
- Desa Sruweng	17 Juli '86	Coklat muda
- Djatisari		Coklat-Muda
- Muktisari		Coklat muda
Jawa tengah		
- Desa Pekandangan	17 September '86	Abu-abu
- Desa Serayu		Coklat
Kabupaten Wonosobo, Jawa Tengah		
- Desa Kaliwiro	17 September '86	Putih.

2. Seleksi Sampel

Sampel berupa lempung dicuci dengan air, disaring beberapa kali sampai diperoleh lempung yang benar-benar telah bebas dari kotoran, seperti kerikil, akar, ranting pohon dan sebagainya. Langkah selanjutnya sampel dipanaskan di atas kompor untuk menguapkan sisa air cucian kemudian dikeringkan selama beberapa jam di dalam oven pada suhu 100°C . Sampel yang sudah kering digerus, dan siap untuk diaktifkan.

3. Aktivisasi Tanah Pemucat

Pada prinsipnya metoda aktivasi dilakukan dengan cara mereaksikan alumina-silika yang mengandung silika berkadar tinggi dengan larutan HF encer. Selanjutnya kedalam reaktor yang telah diisi sampel alumina silika, dilewatkan uap AlCl_3 sambil dipanaskan. Sampel teraktivasi kemudian dicuci dengan larutan garam amonium untuk mengusir sisa-sisa AlCl_3 yang tidak bereaksi, sebelum dilakukan kalsinasi terhadap hasil akhir.

Prosedur

1. Ke dalam sampel lempung ditambahkan larutan encer 1% HF, dibiarkan selama 10 menit pada temperatur kamar, kemudian dicuci dengan air dingin, setelah itu dikeringkan di dalam oven selama beberapa jam pada temperatur 130°C .
2. Sampel yang telah kering direaksikan dengan uap AlCl_3 di dalam reaktor. Di dalam eksperimen tersebut beberapa gram sampel diletakkan di atas glasswool, kemudian ke dalam reaktor dilewatkan gas N_2 kering. Reaktor dipanaskan hingga mencapai temperatur $+500^{\circ}\text{C}$ selama 5 jam.
3. Sampel yang telah diaktifkan direndam dengan amonium nitrat 1 M, selama 4 jam untuk mengusir sisa-sisa AlCl_3 pada permukaannya, setelah itu dicuci dengan air dingin dan akhirnya dikeringkan di dalam oven pada temperatur 130°C .

D. Hasil Percobaan

1. Analisis Kimia

Seleksi sampel setelah dibersihkan dari kotoran dihasilkan Tabel 3.1 yang meliputi warna, macam partikel dan berat jenis dari lempung itu sendiri. Sebagian besar lempung yang dipakai dalam industri keramik maupun genting adalah jenis lempung lembut dan warna kecoklat-coklatan, sedang jenis hitam maupun putih dipakai untuk penguat karena ukuran cukup besar dan kasar.

Hasil analisis kimia sebelum diaktifkan ditunjukkan pada Tabel 3.1 dan sesudah diaktifkan pada Tabel 3.2. Dari kedua tabel tersebut dapat terlihat bahwa kandungan tanah lempung paling besar adalah alumina dan silika yang masing-

masing sebesar 40,97 dan 55,02%.

Tanah pemucat yang belum diaktifkan dengan yang sudah diaktifkan akan terlihat ada perbedaan yang jelas, sehingga dapat dipahami bahwa proses aktivasi adalah untuk mengubah komposisi dari lempung alam itu sendiri. Diharapkan bahwa komposisi ini akan mendekati komposisi dari zeolit standar.

Analisis tersebut menunjukkan bahwa perbandingan Si/Al dalam sampel yang sudah diaktifkan adalah antara 1,19 sampai dengan 31,68%. Perbandingan yang paling rendah pada sampel B1, sedangkan yang paling tinggi adalah

Tabel 1: Temperatur puncak maksimum DTA untuk beberapa basa pada beberapa sampel.

Sampel	Ammonia °C	Temperatur maksimum desorpsi dari basa	
		N-Butilamin °C	Piridin °C
K ₁	150	460	375
K ₃	127	435	400
N ₃ B	125	445	385
B ₁	250	450	400
B ₃	105	400	365
G ₁	185	450	285

Tabel 2: Jumlah gugus asam ditentukan dalam gram padatan dengan TG.

Sampel	Ammonia mmol/gr	n-Butilamin mmol/gr	Piridin mmol/gr
K ₁	0,9043	0,2644	0,1672
K ₃	1,2040	0,8003	0,6421
N ₃ B	2,0312	0,8119	0,4630
B ₁	1,4120	0,7532	0,5005
B ₃	1,2247	0,5050	0,3210
G ₁	0,8002	0,4125	0,0669

sebelum sampel setelah diaktifkan dari ko-
toren dibagikan Tabel 3.1 yang meliputi warna
sampel N3B. Hal ini berarti bahwa sampel N3B mengandung sangat sedikit aluminium dan juga sampel yang lain mengandung aluminium yang lebih sedikit dari kandungan dalam sampel B1. Dari hasil tersebut diharapkan bahwa sampel-sampel ini akan menjadi katalisator yang baik karena perbandingan Si/Al dalam sampel ini lebih tinggi dari katalis pemecah standar dan juga lebih rendah dari zeolit ZSM-5.

Dari hasil analisis Si/Al sebelum diaktifkan untuk sampel K misalnya sebesar 6,103%, kemudian sesudah diaktifkan menjadi 11,06%

adalah menunjukkan akibat pelakuan sampel dengan AlCl₃. Uap AlCl₃ pada temperatur tinggi akan bereaksi dengan gugus Silikat internal, sehingga kandungan Si tereduksi.

2. Pemurnian Tanah Pemucat

Hasil pemurnian tanah pemucat dapat terlihat pada tabel 3.5. Dari data ini terlihat pada proses pemurnian garam-garam atau kation-kation yang ada pada tanah lempung merupakan proses penukar ion, dan terlihat pada filtratnya bahwa Ca⁺⁺ dan Mg⁺⁺ sudah dapat teranalisis sedangkan kation-kation yang lain belum bisa ditentukan dalam waktu ini dan percobaannya masih dilakukan. Diharapkan akan dapat terlihat pengaruh kotoran ion-ion dalam lempung aktif tersebut terhadap aktivitas katalisnya.

3. Luas Permukaan

Pengukuran luas permukaan baru dapat dikerjakan sebagian kecil dari sampel yang ada. Hal ini disebabkan alat pengukurannya rusak dan masih belum selesai diperbaiki.

Hasil pengukuran luas permukaan dapat terlihat pada tabel 3.4 untuk sampel yang berasal dari kasongan saja. Dari hasil ini menunjukkan bahwa untuk sampel K₁, K₂, K₃, K₄ dan K₅ keaktifan menurunkan luas permukaan jenis, sedangkan untuk sampel N₁, pengaktifan menaikkan luas permukaan jenis sampai lebih dari tiga kalinya semula.

Untuk reaksi permukaan, seperti pada reaksi pemecahan ini, jika kita hanya meninjau pengaruh luas permukaan terhadap kecepatan reaksi, maka tindakan pengaktifan justru merugikan karena menurunkan luas permukaan, sedangkan untuk sampel N₁, pengaktifan memberi manfaat yang besar untuk menaikkan luas permukaan. Diharapkan bahwa luas permukaan yang makin besar akan memberikan nilai konstanta kecepatan untuk reaksi pemecahan yang makin besar pada temperatur yang tetap (sama).

Pada sampel setelah diaktifkan (Tabel 3.3) sampel k₄ mempunyai luas permukaan jenis tertinggi yaitu 95,166 sedangkan k₂ mempunyai luas permukaan terkecil yaitu 17,754 m²/g. Berdasarkan ini diramalkan bahwa untuk sampel

ELNUSA

GEOCO

(A SUBSIDIARY OF COMPAGNIE
GENERALE DE GEOPHYSIQUE)

A. PROCESSING CENTER

- Jl. S.Parmen 105, Jakarta
- Division Manager : AISYAH
 - Project Manager : BARALDI, S.
 - Technical Manager : BELISSENT, M.

B. GEOPHYSICAL OPERATIONS

- Jl. T.Cik Ditiro 81-83, Jakarta
Phone : 351.454
Telex : 45194 GEOCO IA
- Division Manager : BAMBANG SANTOSO
 - Project Manager : BRUEL, M.
 - Operations Supervisor : 1. RUDIMAN
2. ROSSET, P.
3. DUFOULON, G.



patra tani

PRODUSEN BENIH BERMUTU TINGGI
JL. SENOPATI NO. 43A TELP. 582746 - 714668 - JAKARTA

TERSEDIA BENIH:

- TANAMAN INDUSTRI:
 - kelapa hibrida
 - butiran
 - kitri
 - PALAWIJA:
 - kacang kedelai
 - kacang tanah
 - kacang hijau
 - jagung Arjuna
 - MUTU TERJAMIN - BERSERTIFIKAT
 - MEMBANTU PETANI MENINGKATKAN HASIL PRODUKSI
 - MEMBANTU PEMERINTAH BERSWASEMBAWA PANGAN
 - PEMINAT DISARANKAN MENGHUBUNGI PATRA TANI JAUH HARI SEBELUM PELAKSANAAN PENANAMAN
- ## HUBUNGI PERWAKILAN KAMI:
- SUMATERA SELATAN:
Jl. Talang Kerangga No. 12
Telp. 22356 - 20581, PALEMBANG
 - JAWA TENGAH: Telp. 21563
Jl. Prawatan - Jombanglan - KLATEN
 - ★ JAWA TIMUR:
Jl. Yos Sudarso No. 179 Telp. 21039
JEMBER - Tromol Pos 1 Ballung.



**Our Sincere Greetings and Best
Wishes for Continued Prosperity**

to

PERTAMINA
on the 30th Anniversary
of its establishment

*With the Compliments
of*

**PERTA OIL MARKETING
LIMITED**

(A Pertamina Joint Venture)



JAKARTA LIAISON OFFICE

Gedung Jaya 5th Floor, 12 Jalan M.H. Thamrin, Jakarta, Indonesia
Telp.: 324296, 331888, 327608 (Ext. 221)
Telex: 46227 POML IA, Fax No.: GIII/GII 331811



P.T. TRIAS JAYAGUNA
ENGINEERING • CONSULTANT • SERVICES

**SERVICES OIL, GAS, MINNING &
GEOTHERMAL**

- Geological, geophysical, geochemical & Petroleum Engineering Services
- Mapping & design
- Seismic, shallow & directional drilling

Office :

Jl. Tebet Barat Dalam Raya No. 18 Jakarta 12810, Telp. (021) 8293734
Jl. Meratus Baru 29 No. 23 Balikpapan 76112 Kaltim, Telp. (0542) 22615
Jl. Lagan By Pass No. 160 Pangkalan Brandan, Sumut, Telp. (061) 20953
Jl. Nakula No. 6 Cirebon 45123 Jaber, Telp. (0231) 2891



**A SYMBOL OF COOPERATION
FOR
THE PROGRESS AND DEVELOPMENT
OF
INDONESIA**



RATU PLAZA Office Tower - 7TH Floor
Jl. Jendral Sudirman, Senayan
JAKARTA
Tel. 737344 (Hunting System)
Telex No. 47335 UNION IA

PASIR RIDGE
P.O.Box 76
BALIKPAPAN
EAST KALIMANTAN

**Perubahan, Konstanta Kecepatan Dan Energi
Aktifasi Pemecahan n-Hexana.**

Sampel	Temperatur Mikroreaktor °C	Perubahan %	Konstanta Kecepatan K menit ⁻¹	Energi Aktifasi Kkal/mol
G ₁	500	37,70	14,77	3,974
	550	41,98	16,99	
	600	48,65	20,80	
	650	50,78	22,12	
MS	500	20,83	5,87	5,961
	550	23,92	6,87	
	600	23,81	6,83	
	650	24,73	7,13	
K ₄	450	50,50	3,76	10,487
	500	63,76	5,42	
	550	29,76	8,53	
	600	84,38	9,92	
K ₅	650	94,94	15,94	7,948
	350	41,91	4,61	
	450	54,26	6,63	
	500	44,89	5,05	
	550	76,77	12,37	

sampel k₁, k₂, k₃, k₄, k₅, N₁, tetapan kecepatan reaksi k₄ adalah tertinggi sedangkan untuk k₂ adalah terendah pada temperatur tetap.

Bila dibandingkan sampel k₄ dan k₅ di mana luas permukaan jenis setelah pengaktifan adalah 95,166 dan 34,827 m²/g. Berdasarkan ini, diharapkan bahwa besarnya tetapan kecepatan reaksi pemecahan pada k₄ adalah 8,53 menit⁻¹ sedangkan untuk k₅ adalah 12,37 menit⁻¹. Ternyata fakta eksperimen sesuai dengan ramalan, biarpun luas permukaan jenis ini dipengaruhi juga oleh temperatur, di mana perubahan temperatur ini dapat mengakibatkan perubahan struktur padatan. Pengukuran luas permukaan padatan diukur pada temperatur yang berbeda-beda mulai dari 400–700°C, akan dilakukan percobaan selanjutnya. Sedangkan reaksi pemecahan dijalankan pada 550°C dalam hal ini harga tetapan reaksi dapat dipengaruhi juga oleh zat-zat lain yang ada di dalam padatan ini.

4. Pengukuran Keamanan

Data kurva adsorpsi ammonia, piridin dan

n-butilamin tampak pada Gambar 3.1, 3.2, dan 3.3. Temperatur puncak maksimum DTA untuk semua basa pada beberapa sampel yang dipelajari dinyatakan pada Tabel 3.6. Hasil perhitungan jumlah gugus asam untuk setiap sampel didapatkan dari jumlah basa yang teradsorpsi dengan menggunakan kurva TG pada temperatur di atas 100°C, diberikan pada tabel 3.7. Sedangkan perhitungan banyaknya basa yang teradsorpsi menggunakan alat timbang ditunjukkan pada Tabel 3.8.

Jumlah ammonia yang teradsorpsi pada sampel-sampel yang telah dikalsinasi pada temperatur 400°, 450°, 500°, 550° dan 600°C ditunjukkan pada tabel 3.9, dan hasil ini diperjelas dengan bentuk kurvanya pada Gambar 3.4. Untuk membuktikan adanya adsorpsi secara kualitatif diberikan bentuk kurva infra merah dari adsorpsi ammonia, piridin dan n-butilamin yang terdapat pada Gambar 3.5, 3.6 dan 3.7.

Data DTA pada Gambar 3.1, 3.2 dan 3.3 untuk semua basa ternyata mempunyai bentuk yang hampir sama, endotermis pada tempera-

tur rendah dari 75° – 125°C . Hal ini berarti bahwa ketiga basa tersebut mempunyai kesamaan adsorpsi pada sisi atau gugus yang sama atau kekuatan asam yang sama pada gugus tersebut. Pada adsorpsi piridin dan n-butilamin terlihat adanya puncak endotermis pada suhu 365° dan 400°C . Pada ammonia puncak ini tidak kelihatan. Dari sisi dapat diamati bahwa ammonia telah terdesorpsi secara komplit pada temperatur rendah hal ini juga disebabkan n-butilamin adalah basa yang lebih kuat dari ammonia (pK_b n-butilamin 3,23 sedang pK_b ammonia 4,75).

Bentuk kurva desorpsi ammonia hanya memiliki satu puncak lebar, hal ini disebabkan jumlah ammonia yang terdesorpsi lebih banyak dibandingkan dengan piridin dan n-butilamin yang kurvanya lebih sempit dan runcing.

Dari Tabel 3.7 terlihat jumlah gugus asam pada ammonia adalah 1.2247 mmol/g. Sedang n-butilamin sebesar 0.5050 mmol/g dan piridin sebesar 0.3210 mmol/g. Perhitungan tersebut didasarkan atas kurva TG yang dapat terlihat jelas pada Gambar 3.1, 3.2 dan 3.3. Pada Tabel 3.7 dapat terlihat bahwa jumlah gugus asam pada sampel yang sama memberikan jumlah asam yang berbeda dengan basa yang berbeda; ternyata hal itu banyak tergantung pada kekuatan asam atau pK_a dari basa itu sendiri. Sehingga terlihat bahwa jumlah asam pada ammonia asam n-butilamin piridin. Untuk bermacam-macam sampel juga terdapat jumlah gugus yang berbeda tergantung dari pada jumlah gugus aktif dari sample padatan tersebut. Dari Tabel 3.8 terlihat perhitungan jumlah asam dari sampel yang sama memberikan harga yang berbeda. Seperti halnya yang ditunjukkan pada Tabel 3.7 hanya metoda pengukuran dengan termal analisis memberikan hasil yang berbeda dibandingkan dengan metoda alat timbang.

Pada Tabel 3.8 terlihat bahwa jumlah gugus asam pada sampel yang sama akan berbeda besarnya dengan absorpsi basa yang sama (ammonia). Hal ini disebabkan pengaruh kalsinasi yang dilakukan terhadap sampel tersebut dengan berbagai variasi temperature: yaitu pada temperatur 400° , 450° , 500° , 550° dan 600°C . Keadaan ini diperjelas dengan kurva pada Gambar 3.4.

Analisis secara kualitatif menggunakan spek-

tra infra merah pada Gambar 3.5 dengan adsorpsi ammonia terdapat puncak-puncak pada frekuensi 3250, 1623 dan 1645 cm. Dimana 1465 adalah karakteristik ion ammonium untuk gugus asam Bronsted dan 1623 untuk ammonia koordinasi pada asam Lewis (33). Adsorpsi piridin terlihat puncak pada frekuensi 1610, 1480 dan 1440 cm menunjukkan adanya piridin koordinasi, sedang 1540 menunjukkan adanya ion piridin (34). Sedangkan pada n-butilamin puncak muncul pada frekuensi 1620 cm menunjukkan adanya NH_2 bending vibrasi.

5. Testing Katalis

Dalam penelitian ini dicoba dan dipelajari pada proses pemecahan hidrokarbon n-heksana dengan lempung aktif sebagai katalis, untuk selanjutnya akan dicobakan pada hidrokarbon yang lain, umumnya bentuk alifatis atau campuran antara alifatis dan aromatis. *Cumene* (*isopropil benzen*) merupakan suatu model dari campuran tersebut yang banyak dipakai pada *testing* katalis pada reaksi pemecahan. Bahkan kalau mungkin perlu dicoba langsung pada crude oil dari sampel Pertamina untuk dapat menentukan selektivitas reaksi pemecahan.

Hasil yang baru dapat dicapai adalah *testing* untuk pemecahan n-heksana lebih dahulu, karena sudah cukup banyak referensi yang memperbincangkan tentang n-heksana ini. Dapat dilihat hasil kromatogram pada Gambar 3.8 sampai dengan 3.23. Dari data terlihat bahwa untuk setiap sampel tanah pemucat akan mempunyai bentuk kromatogram yang berbeda pada variasi temperatur dari mikro reaktor. Pada temperatur rendah akan terjadi hanya tiga buah puncak, sedangkan untuk temperatur yang lebih tinggi terlihat semakin banyak puncak yang terjadi, misalnya mulai dari 500°C akan terlihat enam puncak sedang untuk temperatur lebih tinggi lagi akan terlihat jumlah hasil pemecahan yang semakin besar tetapi jumlah puncak tidak berubah.

Secara kualitatif ternyata bahwa semua sampel dapat memecah n-heksana yang ditunjukkan dengan timbulnya puncak-puncak hasil pemecahan pada kromatogram. Sedang secara kuantitatif ditentukan dengan mengukur luasan kro-

matogram untuk kemudian ditentukan energi aktivasi dari proses pemecahan tersebut. Aktivitas katalis dapat ditunjukkan dengan besarnya energi aktivasi, di mana energi aktivasi rendah menunjukkan katalis lebih baik.

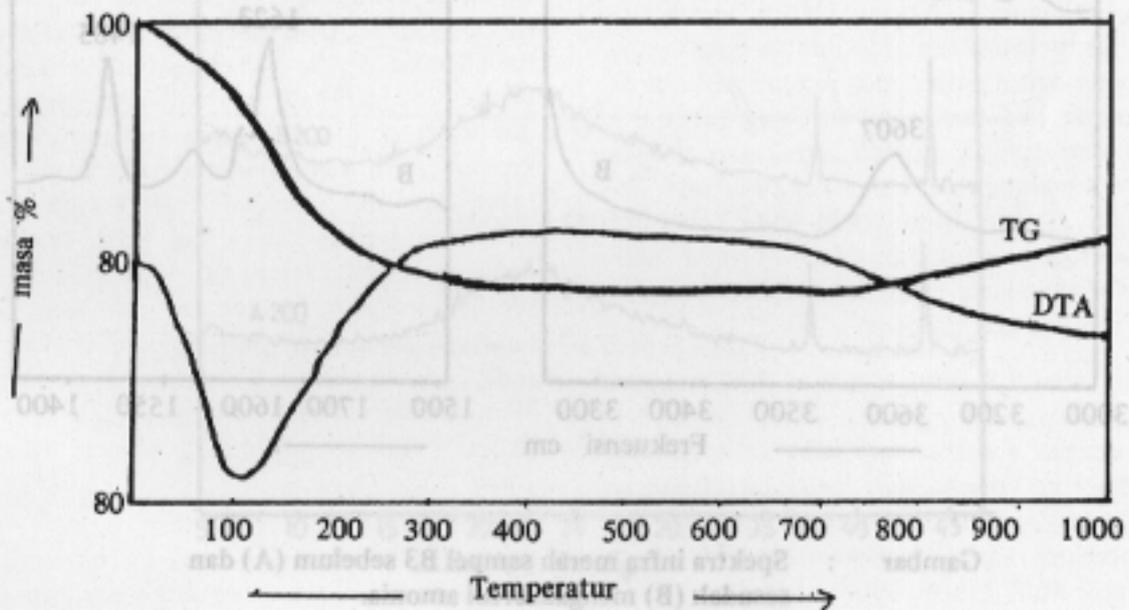
Dari data hasil perhitungan pada tabel 3.10, dapat dilihat bahwa sampel-sampel dari daerah Kebumen (S1, S2, D1, D2 dan MS) lebih baik dibandingkan dengan sampel-sampel dari daerah Bantul (K4, K5). Ternyata sampel G1 mempunyai energi aktivasi sangat kecil (3,974 kkal/mol), hal ini disebabkan konversi/perubahan yang terjadi di atas 40% yang berarti terjadi *overcracking* yang mengakibatkan perhitungan konversi besar dan energi aktivasinya lebih kecil dari yang sebenarnya. Sedangkan sampel MS dan D2 di samping harga energi aktivasi yang rendah (5,961 dan 7,153 kkal/mol) juga mempunyai harga konversi pada daerah antara 20–30% perubahan n-heksana, jadi sampel MS dan D2 lebih efektif sebagai katalis dibandingkan dengan sampel G1.

KESIMPULAN

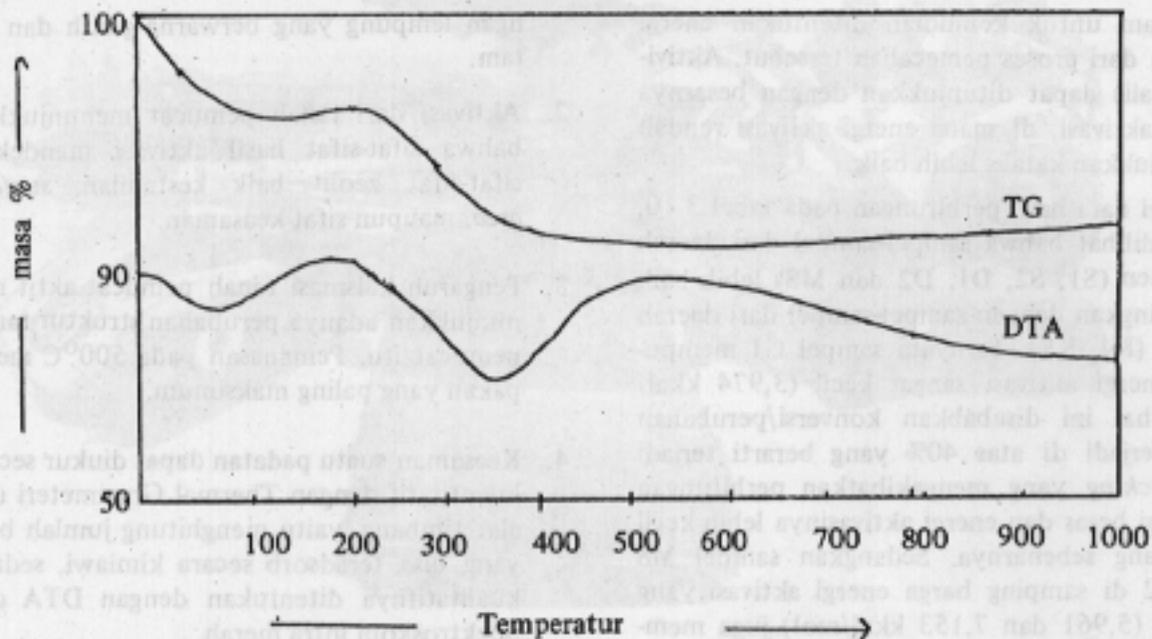
1. Hasil selektivitas dari tanah pemucat menunjukkan bahwa lempung yang berwarna kecoklat-coklatan lebih aktif dibandingkan de-

ngan lempung yang berwarna putih dan hitam.

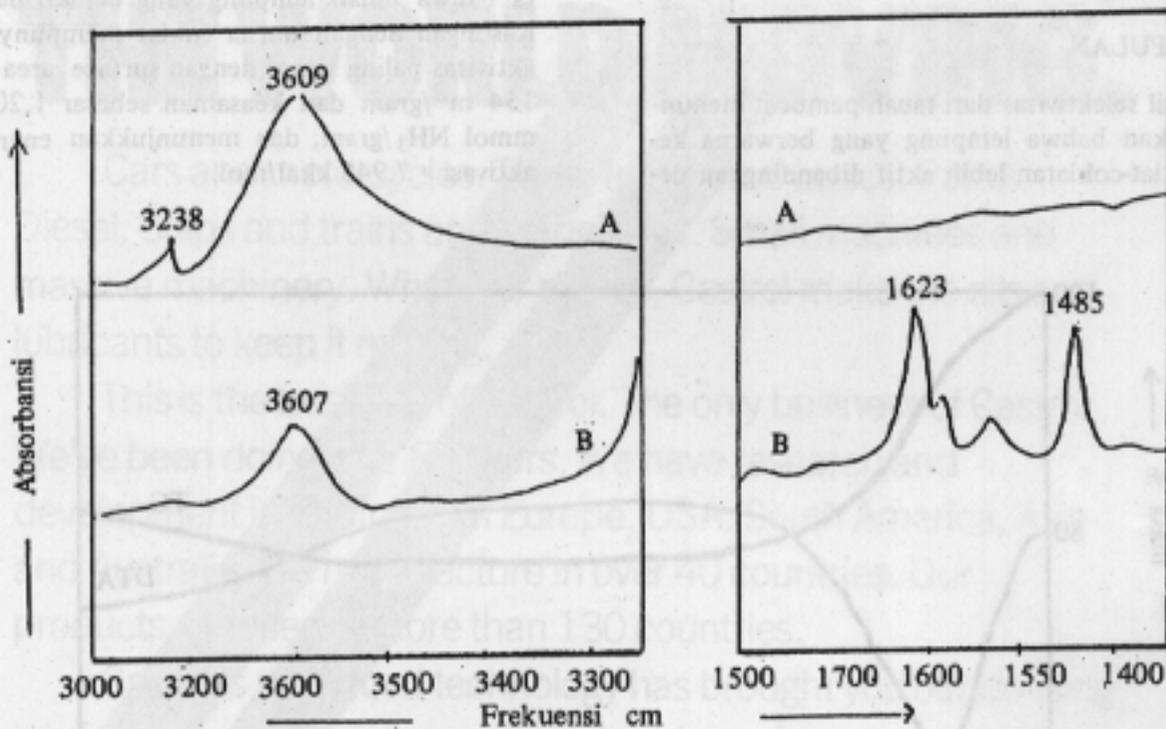
2. Aktivasi dari tanah pemucat menunjukkan bahwa sifat-sifat hasil aktivasi mendekati sifat-sifat zeolit baik kestabilan, *surface area*, maupun sifat keasaman.
3. Pengaruh kalsinasi tanah pemucat aktif menunjukkan adanya perubahan struktur tanah pemucat itu. Pemanasan pada 500°C merupakan yang paling maksimum.
4. Keasaman suatu padatan dapat diukur secara kuantitatif dengan Thermal Gravimetri dan alat timbang, yaitu menghitung jumlah basa yang bisa teradsorb secara kimiawi, sedang kualitatifnya ditentukan dengan DTA dan Spektroskopi infra merah.
5. Aktivitas katalis tanah lempung ditunjukkan dengan reaksi pemecahan n-heksana. Ternyata bahwa tanah lempung yang berasal dari Kasongan dengan warna coklat mempunyai aktivitas paling tinggi dengan *surface area* = 154 m²/gram dan keasaman sebesar 1,204 mmol NH₃/gram, dan menunjukkan energi aktivasi = 7,948 kkal/mol.



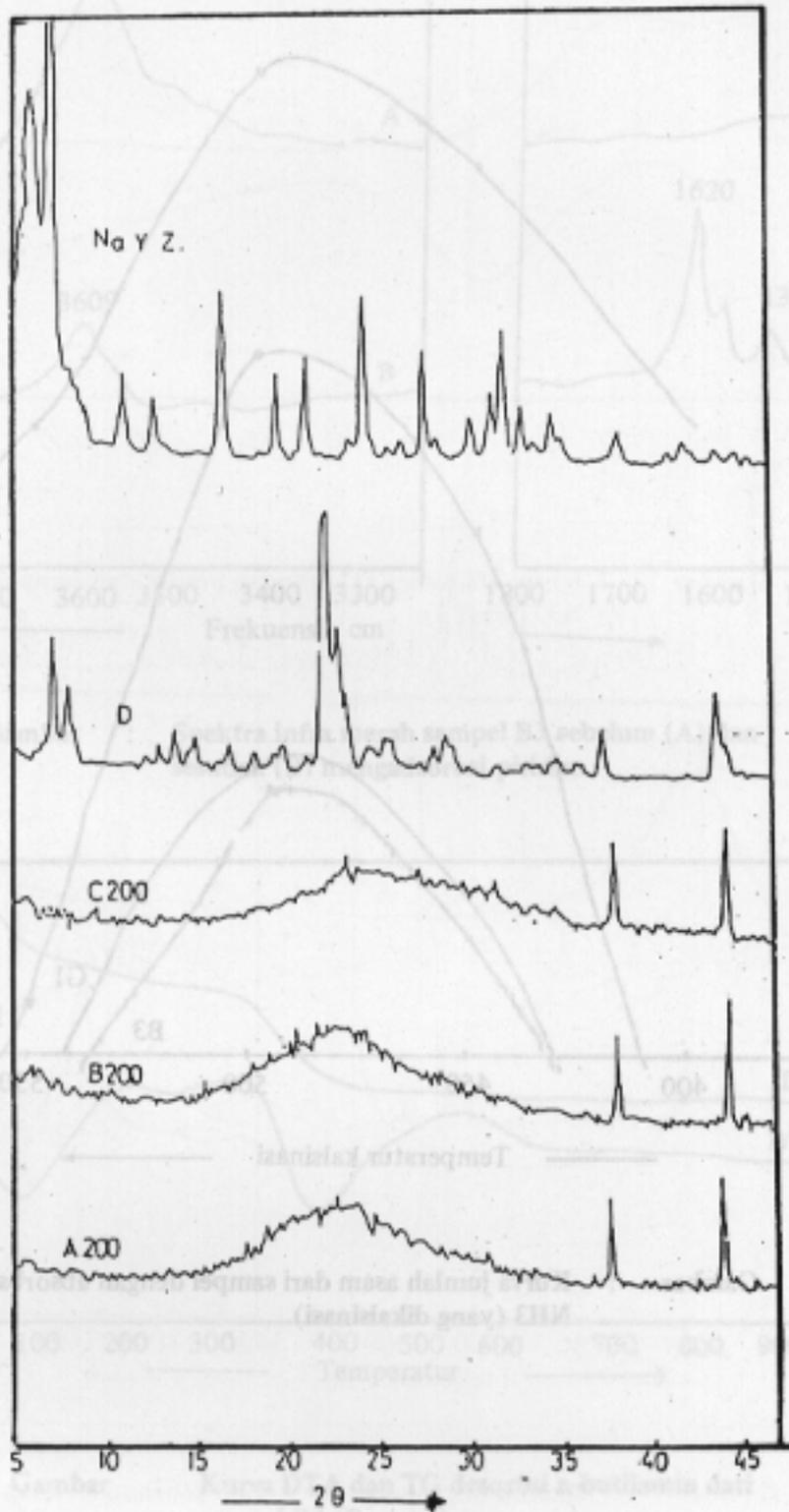
Gambar : Kurva DTA dan TG desorpsi Ammonia dari sampel B3 (Bayat 3).



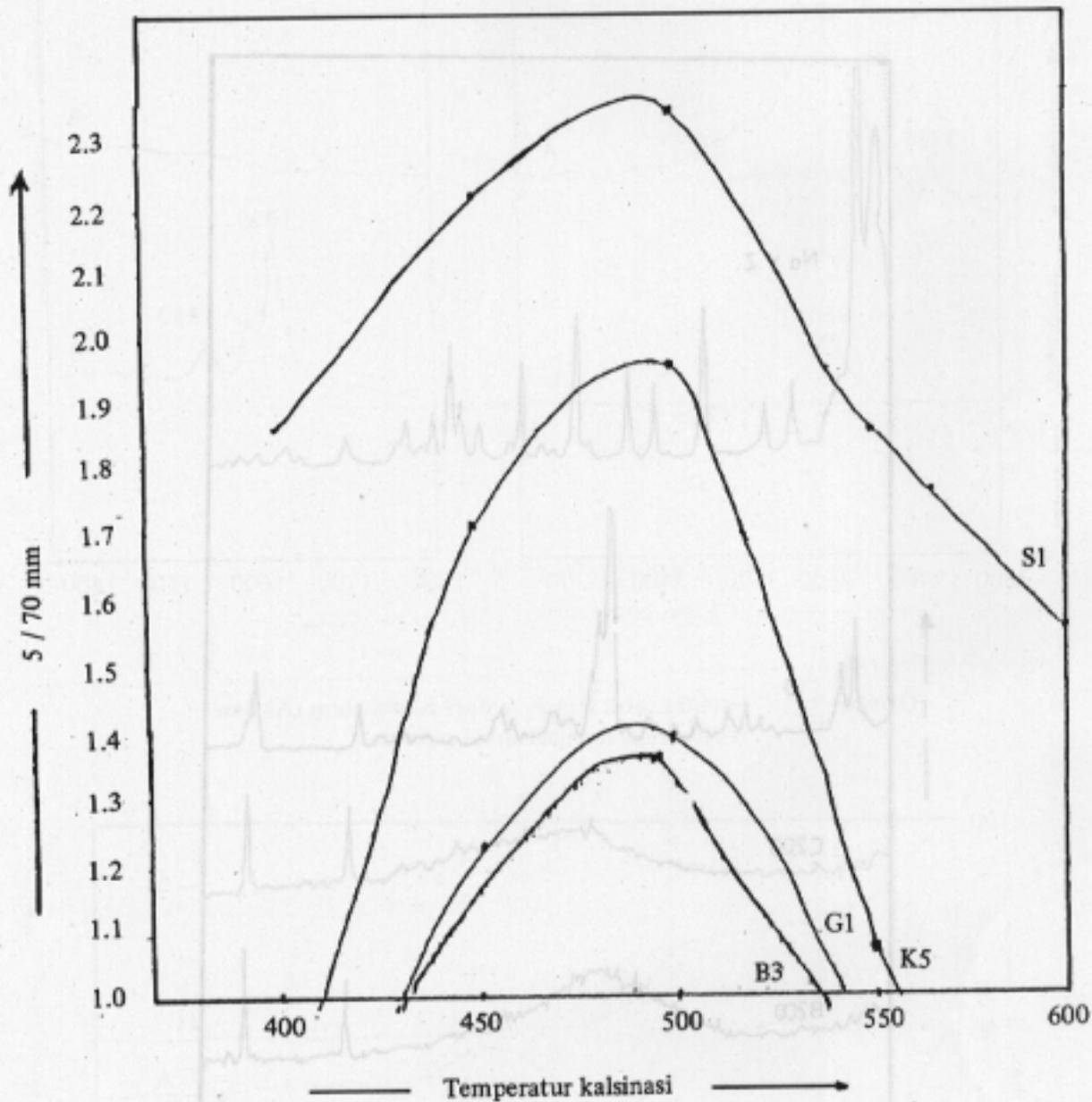
Gambar : Kurva DTA dan TG desorpsi piridin dari sampel B3 (Bayat 3).



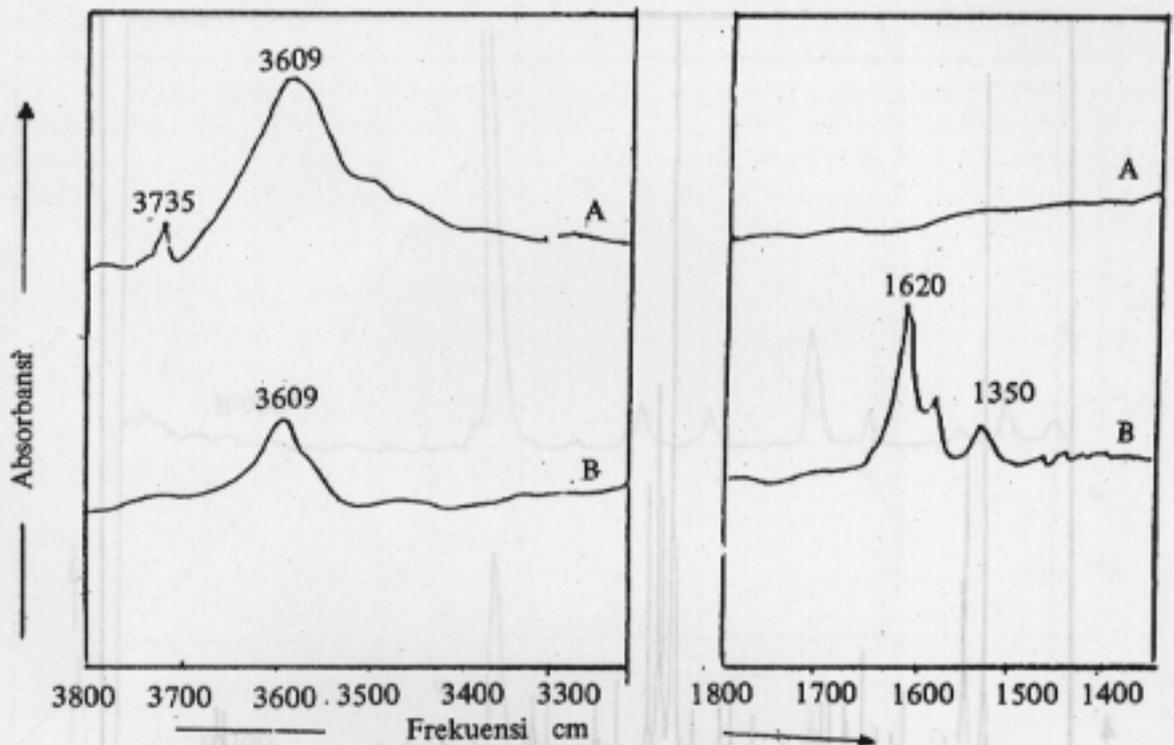
Gambar : Spektra infra merah sampel B3 sebelum (A) dan sesudah (B) mengadsorpsi amonia.



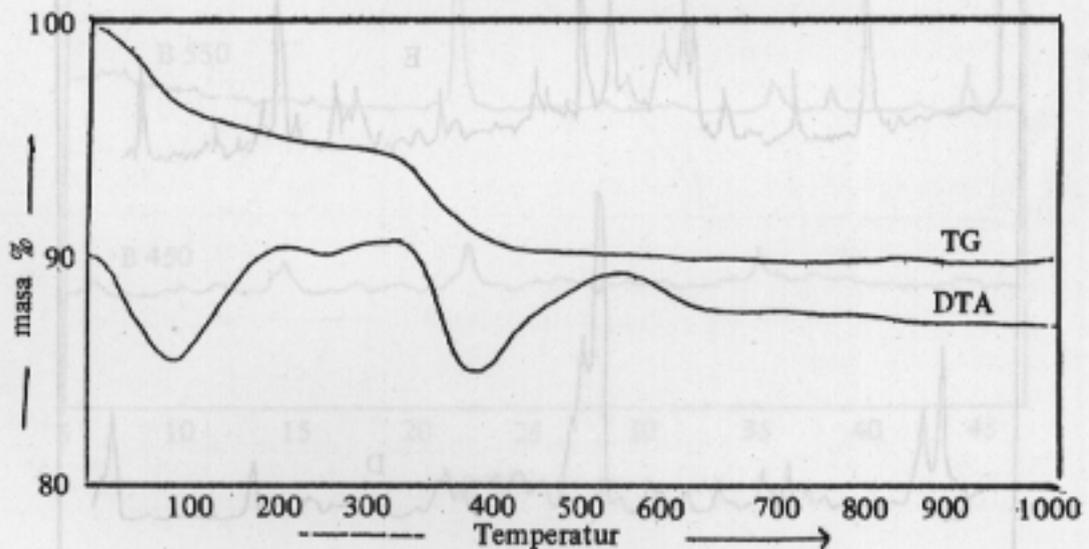
Gambar : 2.4 X-ray diffraction patterns of samples A, B, C, D and NaY Zeolite.



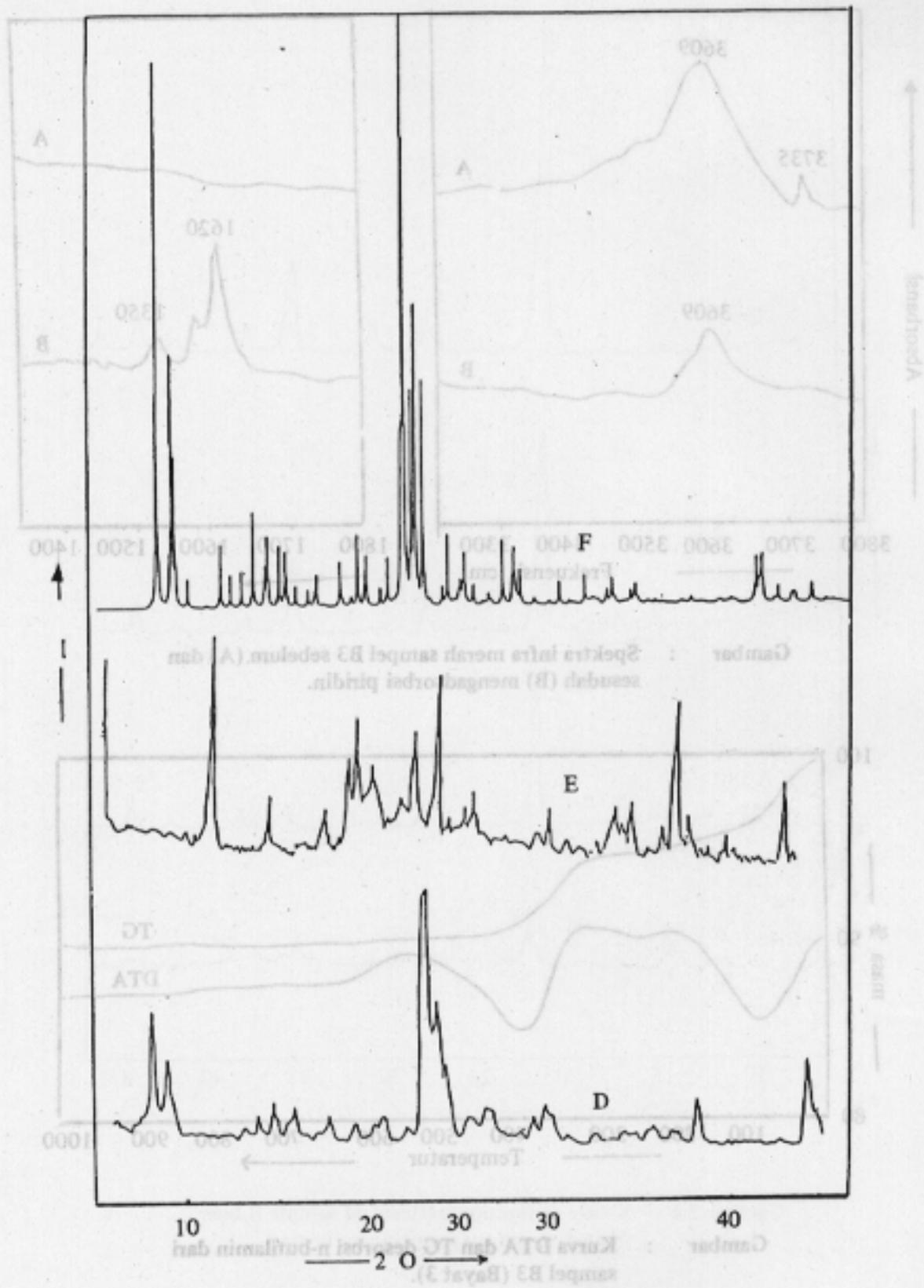
Gambar : Kurva jumlah asam dari sampel dengan absorpsi NH3 (yang dikalsinasi).



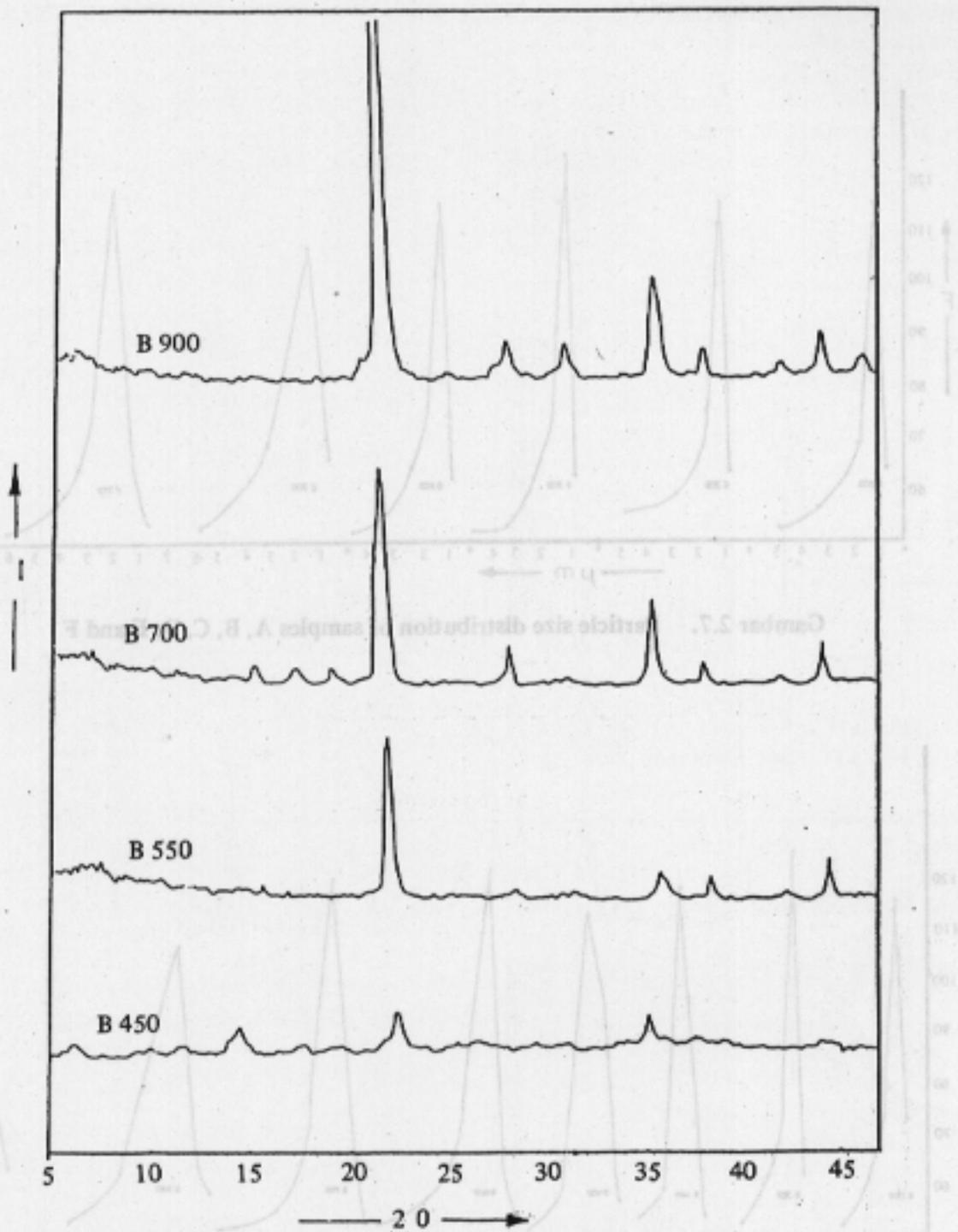
Gambar : Spektra infra merah sampel B3 sebelum (A) dan sesudah (B) mengadsorpsi piridin.



Gambar : Kurva DTA dan TG desorpsi n-butilamin dari sampel B3 (Bayat 3).



Gambar 2.5 X-ray diffraction patterns of activated sample, standard cracking catalyst IUPAC and ZSM-5.



Gambar 2.6. X-ray diffraction patterns of sample B heat treated at various temperature in air.

DAFTAR KEPUSTAKAAN

1. Allen, T., 1974 "Particle Size Measurement" Chapman and Hall, Second Edition, London, p 361.
2. Anderson, R.B., Stein, K.C., Feenan, J. and Hofer, L.J., 1961 Ind. Eng. Chem., 53,809
3. Bucknam H.O, Brady N.C. 1969, "The Nature and Properties of soils", The Macmillan Co, New York.
4. Barrer, R.M. and Kerr, G.T., Zeolites 4,315 (1984)
5. Breck, R and Klinowski, J. 1979, J. Chem Soc. Faraday Trans. I., 71,690.
6. Brunauer, S., Emmett, P.H., and Teller E. 1938, J. Amer. Chem. Soc., 60,309 (1938, 60,309
7. Bell, R.P. 1952, "Acid and Bases", Mathew p 5
8. Bronsted, 1926, J.N., J. Physc. Chem., 30, 777.
9. Brenner, H. and Steinberg, K.H. 1968, Intern. Congr. Catal. 4th, Moskow, 76.
10. Brusin, M.R., Franceschetto, M. and Andue P., 1967, Scien. Intr., 44,1046
11. Cook, D., 1961, Can. J. Chem., 39, 2009
12. Emmett, P.H. and Brunauer, S., 1957, J. Amer. Chem. Soc., 59, 1553
13. Eischen, R.P. and Pliskin, W.A., 1958 Advan. Catal., 10,1
14. Eischen, R.P. and Uytterhoeven, J.B., 1972, J. Catal., 26,175
15. Chosh, A.K. and Curthoys, G. 1984, J. Chem. Soc. Farad. Trans. I., 80,99, J. Phys Chem. 88, 1130
16. Chos, A.K. and Curthoys, G., 1957 J. Phys. Chem., 29,1273
17. Hammet, L.P. 1935 Chem. Rev., 16,67
18. Hall, W.K., Mc. Iver, D S and Weber, H.P. 1960 J. Ind. Chem., 52, 421
19. Hattori, T. and Murakami, Y., 1968 J. Catal., 10,114
20. Hall, W.K., Emmet, P.H., 1957 J. Am. Chem. Soc., 79,2091
21. Haag, W.O., Logo, R.M. and Weisz, P.B. Nature, 1984, 309, 589.
22. Jackson, M.L dan Kitlick, J.A, 1969, "Montmorillonite University of Wesconsen Press.
23. Klinowski, J., Anderson, M.W and Thomas, J.M., 1984, J. Chem Soc. Comm., 525
24. Kokes, T.J., Tobin, H. Jr., Emmet, P.H. 1955, J. Am. Chem. Soc., 77,5860.
25. Langmuir, I., 1918 Amer. Chem. Soc., 40,1368
26. Lewis, G.N, J. Franklin Instr., 226, 293 (1938), "Valency and Structures of Atoms and Molecules", Chemical Catalog Co (1923).
27. Mikhail, R.Sh., Robens, E., 1983 "Microstructure and Thermal Analysis of Solid Surface", John Wiley & Sons.
28. Mapes, J.E. and Eischens, R.R., 1954, J. Phys. Chem. 58, 1059
29. Oblad, A.G, Oil gas Journal, 70,84 (1972)
30. Planck, C.J and Rosinski, E.J. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., 73,26 (1967)
31. Plank, C.J., Rosinki, E.J. and Huwthorne, W.P., 1972, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 3, 165
32. Robens, E., 1980, J. Vacuum Sci. Techn., 17,92
33. Rastelli, H. Jr., Lok, B.W., Duisman, J.A., Earls, D.E. and Mullhampt JT., 1982, Can. J. Chem. Eng., 60,44
34. Steele, W.A., 1974, "The Interaction of Gases with Solid Surfaces", Pergamon, Press, Oxford.
35. Sanders, R.B., 1983, U.S. Patent 4,436,708 March
36. Shaled, S.L., Mc. Vicker, G.B. and Rites, B., 1981 Proc. 11 th North Amer. Thermal Anal. Soc., New Orlands, p 417.
37. Shirasaki, T., Minura, M. and Mukaida, K., Bunseki kiki, 1968, 5,59
38. Stein, K.C., Feenan, J., Thompson, G.P., Shultz, F., Hofer, L J, Anderson, R.B., 1960, Ind. Eng. Chem., 51,671
39. Uchida, H. and Temma, M., Bull, 1965, Chem. Soc. Jpn., 38, 485
40. Wang, I., Chen, K., Chao, K., and Tsai, T., 1979 J. Catal., 60,140
41. Walling, C., 1950, J. Amer. Chem. Soc., 72, 1164