

PREPARATION, CHARACTERIZATION, ACTIVITY, DEACTIVATION, AND REGENERATION TESTS OF CoO-MoO/ZnO AND CoO-MoO/ZnO-ACTIVATED ZEOLITE CATALYSTS FOR THE HYDROGEN PRODUCTION FROM FUSEL OIL

Preparasi, Karakterisasi, Uji Aktivitas, Deaktivasi, dan Regenerasi Katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA untuk Produksi Hidrogen dari Minyak Fusel

Wega Trisunaryanti* and Ignatius Emmanuel

Department of Chemistry, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Universitas Gadjah Mada, Sekip Utara, Yogyakarta, 55281, Indonesia

Received June 12, 2009; Accepted July 24, 2009

ABSTRACT

Preparation, characterization, activation, deactivation, and regeneration tests of CoO-MoO/ZnO and CoO-MoO/ZnO-Activated Zeolite (AZ) catalysts for the hydrogen production using steam reforming of alcohols in fusel oil have been conducted. Both catalysts were prepared by impregnation of Co and Mo onto ZnO or ZnO-AZ powder then followed by calcination at 400 °C for 5 h under N₂ stream. The BET method and pyridine adsorption were used for catalysts characterization. The study of activation, deactivation, and regeneration of catalysts were conducted by using steam reforming method in the semi flow reactor. The reaction condition were: weight ratio of catalysts/feed = 0.1, temperature: 450 °C, duration: 45 min. The gas product was trapped in a 250 mL vacuum pyrex bottle filled with 50 mL of 4 M NaOH solution and analyzed by GC with TCD system to determine H₂ existence and HCl titration to determine CO₂ produced during the process that was dissolved in NaOH solution. The results showed that CoO-MoO/ZnO-AZ catalyst produced higher gas conversion than CoO-MoO/ZnO catalyst. However, it had short catalyst lifetime due to its high amount of coke deposited during the process. The regeneration test could enhance the catalyst activity. The gas product consisted of H₂ (14.70%) and CO₂ (24.41%).

Keywords: fusel oil, steam reforming, deactivation, regeneration, hydrogen production.

PENDAHULUAN

Salah satu sumber energi alternatif yang sedang dikembangkan saat ini adalah hidrogen. Hidrogen merupakan bahan bakar yang cukup menguntungkan karena dapat digunakan pada pembakaran dalam mesin serta menghasilkan efisiensi yang cukup tinggi dan ramah terhadap lingkungan. Hidrogen merupakan salah satu reaktan yang digunakan dalam aplikasi *fuel cell*.

Hidrogen dapat diproduksi dari bahan-bahan hidrokarbon yang berasal dari bahan bakar fosil seperti metana, propana, propena, dan n-butana [1]. Hal ini menunjukkan bahwa hidrogen yang ada saat ini masih bersifat *non renewable*. Oleh karena itu perlu dicari bahan-bahan lain yang bersifat *renewable* sebagai penghasil hidrogen.

Salah satu bahan alternatif yang diharapkan dapat menjadi bahan penghasil hidrogen adalah minyak fusel yang berasal dari limbah proses distilasi spiritus. Senyawa penyusun minyak fusel berbeda-beda tergantung dari proses yang mendahuluinya dan bahan baku awal yang digunakan [2]. Isoamil alkohol, etanol dan isobutanol menjadi komponen utama dalam minyak fusel [2,3].

Hidrogen dapat disintesis dari proses *steam reforming* katalitik. Proses *steam reforming* katalitik pada dasarnya yaitu mereaksikan reaktan yang berupa senyawa hidrokarbon ataupun senyawa organik dengan uap air untuk menghasilkan karbon monoksida, karbon dioksida, dan hidrogen secara endotermik dengan keberadaan katalis heterogen [4,5]. Penggunaan reaktan berupa alkohol seperti metanol dan etanol untuk produksi hidrogen telah banyak dilakukan [6,7].

Katalis yang dapat digunakan pada proses *steam reforming* salah satunya adalah katalis logam. Logam-logam transisi seperti Fe, Co, Ni, Rd, Ru, Pd, Os, Ir, dan Pt dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi *steam reforming* [8]. Katalis logam tunggal yang digunakan pada proses *steam reforming* belum cukup mampu untuk mengkatalisis reaksi ini secara optimum. Kebanyakan logam yang aktif secara katalitik akan mengalami *sintering* pada temperatur di atas 100 °C [9]. Reaksi *steam reforming* pada kondisi temperatur 500-950 °C dan tekanan uap parsial yang tinggi akan menyebabkan terjadinya deaktivasi katalis akibat *sintering* pada situs aktif katalis. Hal ini dapat

* Corresponding author. Tel/Fax : +62811282985
Email address : wegatri@yahoo.com

menyebabkan turunnya aktivitas atau bahkan selektivitas katalis [10].

Cara untuk meminimalisasi deaktivasi katalis akibat *sintering* pada katalis logam adalah dengan mendispersikan komponen aktif logam ke dalam pengemban (padatan pendukung) yang berpori dan stabil secara termal [9]. Pengemban yang diperlukan harus mempunyai luas permukaan yang besar, stabil terhadap panas dan zat kimia, kuat secara mekanis, dan harus mampu mendistribusikan logam dengan baik [11]. Reaksi *steam reforming* dengan katalis Co yang diimbangkan pada ZnO memiliki aktivitas katalitik paling baik tanpa terjadi deaktivasi [12]. Pengembanan oksida logam ZnO pada zeolit juga mengakibatkan peningkatan luas permukaan spesifik dan volume total pori dari ZnO yang cukup besar.

Deaktivasi katalis selain akibat *sintering* logam, juga dapat terjadi karena peracunan katalis, proses termal dan *sintering*, serta penghilangan bagian dari situs aktif katalis akibat penguapan, serta terbentuknya deposit karbon atau kokas [13]. Deposit karbon ini dapat diatasi dengan penggunaan promotor pada katalis logam [14]. Penggunaan Mo sebagai promotor pada katalis berbasis kobalt yang diimbangkan pada ZnO untuk mengkonversi isoamil alkohol melalui reaksi *steam reforming* menunjukkan bahwa logam Mo mampu meningkatkan konversi terbentuknya gas dan mampu mengurangi terbentuknya deposit kokas pada permukaan katalis [15]. Salah satu metode mengurangi deposit kokas dalam permukaan katalis adalah dengan mengalirkan gas yang mampu mengoksidasi kokas [16].

Kajian terhadap deaktivasi dan regenerasi katalis sistem logam/pengemban untuk *steam reforming* belum banyak dilakukan. Berdasarkan pemaparan di atas, maka pada penelitian ini dilakukan preparasi, karakterisasi, dan uji aktivitas, deaktivasi, dan regenerasi katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA untuk proses produksi hidrogen dari limbah minyak fusel.

METODE PENELITIAN

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah Zeolit alam Klaten, larutan HCl 3 N, larutan NH₄Cl 0,1 N, larutan AgNO₃, Co(NO₃)₂·6H₂O (Merck), (NH₄)₆(Mo)₇O₂₄·4H₂O (Merck), ZnO (Merck), minyak fusel (P.S. Maduksimo), akuabides (Laboratorium PAU UGM), piridin (*p.a.*, Merck), HCl 37% (*p.a.*, Merck), gas nitrogen (teknis, P.T. Samator Gas), gas oksigen (teknis, P.T. Samator Gas), metanol 99,5% (*p.a.*, Merck), Combititrant 5 (*p.a.*, Merck), aqua demin (PT. Indesso).

Alat

Peralatan yang digunakan antara lain: alat-alat gelas, *hot plate-stirrer*, penangas minyak, pengaduk magnet, timbangan (GR 200), ayakan 100 mesh, krus porselin, evaporator (Stuart RE 300), oven listrik, tanur pemanas (*Tube Furnace*), kolom kalsinasi dan oksidasi, kolom katalis, termometer raksa, termometer digital (*Thermolyne*), termokopel, *flowmeter*, desikator, pompa vakum, pompa kompresor, kolom pendingin ulir, pH meter 526 WTW, *Gas Sorption Analyzer* NOVA-1000 (Quantachrome Corporation), FTIR, kromatografi gas (HP 5890 II) dan GCMS-QP2010S Shimadzu, Karl Fischer Titration Titrimo 701, GC 550 P dilengkapi dengan detektor TCD.

Prosedur Kerja

Pembuatan katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA

Pembuatan katalis diawali dengan aktivasi zeolit alam Klaten dengan HCl 3 M dan proses kalsinasi padatan ZnO. Kedua padatan Zeolit Alam Aktif (ZAA) dan ZnO diayak 100 mesh. Kemudian logam Mo (0,5% b/b) diimbangkan terlebih dahulu pada padatan ZnO atau ZnO-ZAA (1:2). Setelah itu dilanjutkan dengan pengembanan padatan Co (0,5% b/b). Pengembanan kedua logam menggunakan metode impregnasi basah. Setelah itu kedua katalis dievaporasi vakum dan dikalsinasi. Kalsinasi dilakukan pada 400 °C selama 5 jam dengan aliran gas N₂.

Karakterisasi katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA

Keasaman katalis diukur dengan adsorpsi basa piridin dengan metode gravimetri. Luas permukaan spesifik, jejari pori, dan volume total pori diukur dengan metode BET dengan adsorpsi gas nitrogen pada NOVA-1000.

Identifikasi komponen penyusun minyak fusel

Identifikasi komponen-komponen penyusun dalam minyak fusel dilakukan dalam dua tahapan yaitu penentuan komponen senyawa organik dari penyusun minyak fusel dengan menggunakan metode Kromatografi Gas- Spektrometri Massa dengan GCMS-QP2010S Shimadzu dan penentuan kandungan airnya dengan menggunakan Titrasi Karl-Fischer dengan instrumen KFT Titrimo 701.

Uji aktivitas katalis

Uji aktivitas dilakukan terhadap dua katalis yaitu CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA. Umpan berupa minyak fusel dengan perbandingan berat dengan katalis 10:1 dimasukkan ke dalam labu leher

tiga yang ditempatkan dalam penangas minyak. Katalis seberat $\pm 1,5$ g dimasukkan dalam tempat katalis yang terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran panjang 6 cm dan diameter dalam 2 cm. Tempat katalis dimasukkan dalam reaktor uji aktivitas yang terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran panjang 63 cm dan diameter dalam 2,5 cm. Tanur pemanas dinyalakan hingga mencapai temperatur 400 °C, sedangkan larutan umpan dipanaskan pada temperatur 80-135 °C dalam penangas minyak. Selanjutnya gas nitrogen dialirkan dengan laju alir 20 mL/menit untuk mengalirkan uap minyak fusel yang terbentuk selama proses pemanasan. Proses ini dibiarkan berlangsung selama ± 45 menit atau sampai umpan tersisa sedikit sekali dan sulit untuk diuapkan lagi. Uap dialirkan melewati pendingin ulir, uap yang terkondensasi ditampung kemudian dianalisis dengan kromatografi gas GC HP5890 II.

Untuk mengetahui berat kokas yang dihasilkan, katalis yang digunakan dalam uji aktivitas tersebut dioksidasi dengan 20 mL/menit aliran gas oksigen pada temperatur 500 °C selama 1 jam. Oleh karena itu, besarnya konversi produk gas, cair, dan kokas dapat dihitung dalam persamaan berikut :

$$\text{Konversi produk cair (\% b/b)} = \frac{\text{produk cair}}{\text{umpan awal}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{Konversi Produk kokas (\% b/b)} = \frac{\text{berat katalis akhir} - \text{berat katalis awal}}{\text{berat umpan mula-mula}} \times 100\% \quad (2)$$

$$\text{Produk gas} = [100 - (\text{produk cair} + \text{produk kokas})]\% \quad (3)$$

Uji deaktivasi dan regenerasi katalis

Pada uji deaktivasi katalis, katalis yang telah digunakan pada uji aktivitas diuji kembali aktivitasnya sampai 3 kali. Persen pembentukan produk gas dan cair dicatat. Data persen pembentukan produk gas dan waktu yang telah digunakan selama proses dipakai sebagai pembentuk grafik persen produk gas lawan waktu.

Untuk uji regenerasi katalis, katalis yang telah digunakan untuk uji deaktivasi katalis dioksidasi terlebih dahulu dengan aliran 20 mL/menit gas oksigen dan pemanasan pada tanur pemanas pada suhu 500 °C selama 1 jam. Setelah katalis teroksidasi, katalis diuji aktivitasnya dan dicatat persen pembentukan produk gas, cair, dan kokas.

Analisis kandungan produk gas

Pengambilan contoh gas dengan metode Giggenbach dan Goguel [17] yaitu tabung vakum pyrex silindris dengan satu *stop-cock* ukuran 250 mL dan telah diisi dengan larutan 4 N NaOH dengan volume 50 mL. Tabung vakum lalu dihubungkan dengan pipa silika yang telah dimasukkan ke dalam lobang solfatara beberapa saat sebelumnya. Dengan membalik posisi tabung (*stop-*

cock di bagian bawah) lalu membuka *stop-cock* pelan-pelan maka gas dari solfatara akan masuk ke dalam tabung membentuk bulatan-bulatan gas di dalam larutan NaOH.

Pengambilan contoh gas dihentikan setelah gas tidak bisa masuk lagi ke dalam tabung vakum. Hal ini berarti tekanan gas sudah seimbang dengan tekanan udara luar. *Stop-cock* kemudian harus ditutup rapat-rapat untuk menghindari kebocoran.

Produk gas yang didapat kemudian dianalisis dengan GC 550 P yang telah dilengkapi dengan detektor TCD, gas pembawa Argon dan kolom *packed molecular sieve 5 A* yang baik dalam pemisahan gas. Sementara itu, gas CO₂ yang terlarut dalam larutan 4 N NaOH dianalisis dengan cara titrasi. Larutan cuplikan 5 mL dioksidasi dengan H₂O₂ sebanyak 0,5 mL lalu diencerkan dengan akuades sampai volume 50 mL. Kemudian diambil 10 mL untuk dianalisis dan ditambahkan akuades 40 mL dan ditambah AgNO₃ 1 mL. Larutan sampel tersebut kemudian diatur pH-nya sampai 8,25 dengan larutan HCl 2 N sampai 0,1 N. Kemudian dilakukan titrasi dengan HCl 0,1 N sampai pH-nya menjadi 3,8. Volume HCl yang digunakan untuk menitrasi dicatat.

$$\text{Berat CO}_2 \text{ (mg)} = (V_a - V_b) \times N_{\text{HCl}} \times Mr \text{ CO}_2 \times \frac{V_c}{V_p} \times P \quad (4)$$

Keterangan :

V_a : volume HCl yang diperlukan untuk titrasi contoh, V_b : volume HCl yang diperlukan untuk titrasi blanko, V_c : volume cuplikan gas vulkanik, V_p : volume contoh yang dioksidasi, P : faktor pengenceran.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Keasaman katalis

Hasil perhitungan keasaman katalis CoO-MoO/ZnO sebesar 0,94 mmol/g sedangkan CoO-MoO/ZnO-ZAA sebesar 1,34 mmol/g. Perhitungan ini menunjukkan bahwa katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA memiliki nilai keasaman yang relatif lebih besar dibandingkan katalis CoO-MoO/ZnO. Kontribusi situs asam dari logam Zn merupakan situs asam Lewis. Sedangkan kontribusi situs asam zeolit, merupakan kontribusi dari situs asam Brønsted dan Lewis. Besarnya keasaman yang dimiliki oleh zeolit ini merupakan situs asam total, yaitu jumlah situs asam Brønsted dan situs asam Lewis.

Situs asam Brønsted pada zeolit terletak pada proton yang diikat oleh oksigen yang berada dalam gugus alumina (-AlO₄-). Proton ini berasal dari perlakuan aktivasi menggunakan asam, baik HCl maupun NH₄Cl. Perlakuan asam melalui metode pertukaran ion menggunakan NH₄Cl akan

menyebabkan ion NH_4^+ terikat pada atom-atom bermuatan parsial negatif di dalam kerangka zeolit dan dengan perlakuan termal seperti kalsinasi maka situs asam Brönsted dari zeolit akan terbentuk. Situs asam Lewis dari zeolit berasal dari atom Al dalam kerangka zeolit dan terbentuk dengan lepasnya molekul air dari situs asam Brönsted. Situs asam Lewis ini dapat dihasilkan dengan melakukan pemanasan di atas temperatur 200 °C. Pada temperatur tinggi, zeolit yang *framework*-nya terprotonasi mudah mengalami reaksi dekomposisi yang melepaskan air. Akibat dari reaksi dekomposisi ini adalah rusaknya struktur kerangka zeolit, yang pada akhirnya terbentuk situs-situs asam Lewis [18]. Penjelasan tersebut menunjukkan bahwa keberadaan zeolit dalam sistem katalis mampu berkontribusi dalam peningkatan keasaman katalis.

Luas permukaan spesifik, rerata jejari pori, dan volume total pori

Penentuan luas permukaan, volume total pori dan rerata jejari pori didasarkan pada perhitungan adsorpsi monolayer gas nitrogen dengan teori BET. Hasil pengukuran disajikan pada Tabel 1.

Berdasarkan hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik logam oksida ZnO cenderung meningkat setelah logam oksida ZnO diimbangkan ke dalam zeolit alam aktif (ZAA). Hal ini kemungkinan karena logam oksida ZnO terdistribusi secara merata di dalam pori-pori zeolit. Zeolit alam mempunyai luas permukaan yang besar, sehingga pengembanan logam ke dalam pori-pori zeolit akan meningkatkan luas permukaan logam oksida tersebut. Berkurangnya jumlah Al di dalam kerangka zeolit akibat adanya proses aktivasi dengan HCl diharapkan mampu meningkatkan stabilitas termal zeolit. Dengan demikian adanya pengembanan logam ZnO ke dalam pori-pori zeolit diharapkan akan menghasilkan dispersi logam yang aktif secara katalitik dan meminimalkan terjadinya *sintering* yang menyebabkan deaktivasi katalis.

Tabel 1 juga menunjukkan bahwa pengembanan logam Co dan Mo ke dalam pengembanan ZnO ataupun Zeolit mampu meningkatkan luas permukaan spesifik. Hal ini dapat dimungkinkan karena logam-logam tersebut terdispersi dengan baik pada permukaan padatan ZnO atau Zeolit, sehingga permukaan logam memberikan kontribusi positif terhadap luas permukaan spesifik padatan katalis. Akan tetapi terjadi penurunan nilai luas permukaan spesifik pada pengembanan logam Co dan Mo ke dalam pengembanan ZnO-ZAA. Hal ini dimungkinkan karena pendispersian logam-logam tersebut tidak merata yang mengakibatkan tertutupnya pori-pori dari pengembanan.

Tabel 1. Luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori

Katalis	Luas permukaan spesifik (m^2/g)	Volume total (e-03 cc/g)	rerata jejari pori (Å)
ZnO ¹	4,19	5,07	24,20
CoO/ZnO	6,13	7,53	24,58
CoO-MoO/ZnO	6,88	7,45	21,64
ZnO/ZAA ^{2,3}	20,66	20,22	19,57
CoO/ZnO-ZAA ^{2,3}	22,31	22,41	20,09
CoO-MoO/ZnO-ZAA	19,93	21,02	21,09

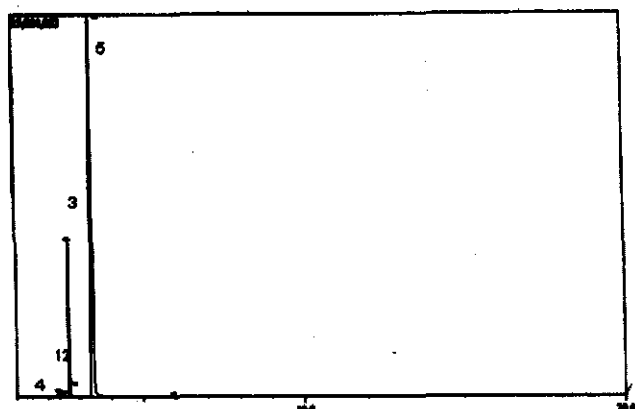
Keterangan : 1 Agustaf [19], 2,3 Ediningsih dan Anjarsari [20-21]

Pengembanan logam tunggal Co ke dalam ZnO atau ZnO/ZAA dapat menaikkan volume total pori. Hal ini kemungkinan karena logam Co yang diimbangkan banyak terdispersi di permukaan ZnO atau ZnO/ZAA. Akan tetapi pada pengembanan logam Co dan Mo justru terjadi penurunan volume total pori. Hal ini dimungkinkan karena setelah logam Mo yang diimbangkan masuk ke dalam pori-pori pengembanan, penambahan logam Co ke dalam pengembanan lebih lanjut menyebabkan terjadinya penumpukan logam pada saluran pori pengembanan, sehingga mengakibatkan pendangkalan pori pengembanan, yang pada akhirnya menyebabkan volume total pori semakin kecil.

Berbeda dengan luas permukaan spesifik dan volume total pori, pendispersian logam ke dalam pori-pori pengembanan mengakibatkan rerata jari-jari pori semakin besar. Rerata jari-jari pori berhubungan erat dengan saluran-saluran pori. Semakin banyak logam yang terimpregnasi ke dalam pori-pori pengembanan yang berukuran kecil, maka saluran-saluran poridengan jari-jari kecil yang tersumbat semakin banyak, sehingga rerata jari-jari porinya meningkat.

Identifikasi komponen penyusun minyak fusel

Identifikasi komponen-komponen penyusun minyak fusel dilakukan secara kualitatif dan kuantitatif. Komponen-komponen yang akan dianalisis sebagai penyusun minyak fusel yaitu senyawa golongan alkohol dan air. Identifikasi senyawa alkohol dalam minyak fusel dilakukan dengan metode Kromatografi Gas Spektrometri Massa [3]. Kandungan komponen yang ada dalam minyak fusel antara pabrik gula yang satu dengan yang lain secara kuantitatif berbeda, sedangkan senyawa yang merupakan komponen terbesar dalam minyak fusel adalah isoamil alkohol [2]. Kromatogram dari minyak fusel yang diambil pada November 2007 di Pabrik Spiritus Madukismo, Yogyakarta ditampilkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Kromatogram minyak fusel

Tabel 2. Komponen penyusun minyak fusel

No.	Komponen	Persen Area Kromatogram
1	Etanol	0,39
2	Propanol	0,22
3	Isobutanol	12,92
4	n-butanol	0,17
5	Isoamil alkohol	76,30
6	Isoamil asetat	0,06

Tabel 3. Analisis kandungan air dalam minyak fusel

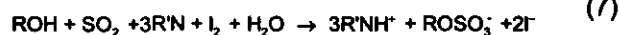
No.	Berat sampel (g)	Kandungan air (%)	Rata-rata (%)	S-rel (%)
1	0,0277	9,84		
2	0,0284	9,98	9,94	0,84
3	0,0279	9,99		

Berdasarkan puncak-puncak dari Gambar 1 yang dikonfirmasi dengan spektra massa maka komponen-komponen dalam minyak fusel dapat disajikan pada Tabel 2.

Oleh karena proses produksi Hidrogen menggunakan *steam reforming* melibatkan air sebagai salah satu reaktan selain alkohol maka diperlukan analisis kandungan air yang terdapat dalam minyak fusel sebelum dilakukan uji aktivitas katalis. Titrasi Karl Fischer merupakan metode yang cepat dan efektif dalam penentuan kandungan air dalam beberapa senyawa [22]. Selain cepat dan efektif, metode ini tidak memerlukan jumlah sampel yang banyak karena untuk tiap penentuan kandungan air dalam tiap sampelnya paling tidak dibutuhkan sebanyak 0,02-0,07 g sampel. Dasar dari metode Titrasi Karl Fischer adalah reaksi sebagai berikut [23]:



Reaksi total :



dimana: R'N = basa, R = -CH₃ atau -C₂H₅

Berdasarkan reaksi tersebut maka kandungan air dalam sampel setara dengan banyaknya Iodine yang digunakan. Tabel 3 menunjukkan perhitungan kandungan air dalam minyak fusel.

Berdasarkan hasil analisis komponen-komponen dalam minyak fusel, tampak bahwa proses produksi hidrogen dari hasil reaksi *steam reforming* antara senyawa alkohol dan air yang terkandung dalam minyak fusel secara teoritik dapat dilakukan. Hasil penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Agustaf, Anjarsari, dan Ediningsih [19-21] menunjukkan bahwa katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA berpotensi digunakan untuk proses *steam reforming* alkohol karena menghasilkan konversi produk gas yang relatif tinggi.

Uji aktivitas katalis

Uji aktivitas katalis dilakukan pada reaksi *steam reforming* minyak fusel. Larutan umpan yang digunakan berupa minyak fusel yang mempunyai perbandingan berat dengan katalis yang akan digunakan sebesar 10:1. Reaksi *steam reforming* minyak fusel dilakukan pada temperatur 400-450 °C, aliran gas nitrogen 20 mL/menit, selama 45 menit. Temperatur 400-450 °C digunakan sebagai temperatur reaksi sesuai dengan yang telah dilakukan oleh Batista dkk. [24] yang menggunakan temperatur sebesar 400-450 °C pada reaksi *steam reforming* etanol menggunakan katalis berbasis logam kobalt dengan hasil konversi gas melebihi 70%. Lamanya reaksi sekitar 45 menit karena pada rentang waktu tersebut sebanyak 15 g umpan minyak fusel akan habis akibat pemanasan 80-135 °C dan adanya gas pembawa N₂ dengan laju alir 20 mL/menit.

Produk reaksi yang dihasilkan berupa produk gas, cair, dan kokas. Produk cair yang terbentuk ini kemudian dianalisis menggunakan kromatografi gas. Terbentuknya kokas tampak dari warna katalis yang cenderung berubah lebih gelap setelah reaksi berlangsung. Banyaknya kokas yang terbentuk ditentukan dengan cara mengoksidasi katalis bekas reaksi pada temperatur 500 °C selama 1 jam dalam aliran gas oksigen 20 mL/menit. Temperatur oksidasi sebesar 500 °C dan waktu selama 1 jam tersebut dipilih karena pada kondisi tersebut umumnya seluruh kokas telah teroksidasi menjadi CO₂. Adanya oksidasi kokas tersebut tampak pada warna katalis yang kembali terang seperti semula saat belum digunakan pada proses reaksi.

Hasil uji aktivitas dari kedua katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA dapat dilihat pada Tabel 4. Berdasarkan Tabel 4 tampak bahwa adanya pengembangan zeolit pada CoO-MoO/ZnO-ZAA mampu memberikan konversi produk gas yang lebih besar

Tabel 4. Uji aktivitas katalis

Katalis	Produk gas (% b/b)	Kokas (% b/b)	Produk cair (% b/b)
CoO-MoO/ZnO	27,85	0,18	71,98
CoO-MoO/ZnO-ZAA	47,21	0,44	52,36

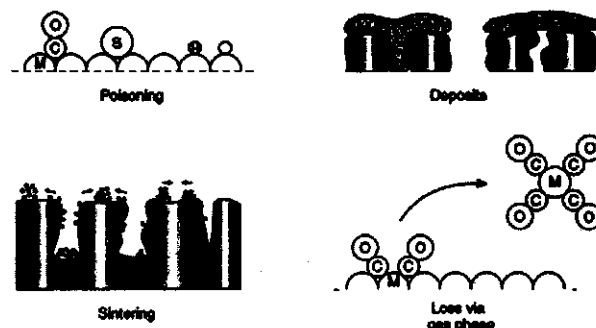
dibandingkan pada CoO-MoO/ZnO. Hal ini dapat terjadi karena pengemban zeolit memberikan lebih banyak situs aktif pada proses reaksi. Situs-situs aktif tersebut dapat berasal dari situs-situs asam zeolit seperti situs asam Brønsted dan situs asam Lewis. Hal tersebut dapat dilihat dari perbedaan harga keasaman dari kedua katalis yang menunjukkan bahwa keasaman CoO-MoO/ZnO-ZAA lebih besar dibandingkan katalis CoO-MoO/ZnO. Hal lain yang juga berperan dalam perbedaan besarnya produk gas yang terbentuk adalah akibat perbedaan berdasarkan luas permukaan spesifik dan volume total pori dari kedua katalis tersebut. CoO-MoO/ZnO-ZAA memiliki luas permukaan spesifik dan volume total pori yang hampir tiga kali lebih besar dibandingkan katalis CoO-MoO/ZnO. Perbedaan ini menyebabkan probabilitas terjadinya reaksi di dalam situs aktif dari katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA menjadi lebih besar. Akibatnya produk gas yang diharapkan juga semakin besar.

Konversi gas yang besar pada katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA diikuti pula dengan besarnya harga pembentukan kokas bila dibandingkan katalis CoO-MoO/ZnO. Pembentukan kokas ini ke depannya akan mengganggu kinerja katalis bila katalis akan digunakan kembali. Besarnya pembentukan kokas ini dapat terjadi karena banyaknya situs aktif pada katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA dibanding dengan distribusi pembentukan kokas pada tiap sisi aktif katalis tersebut.

Uji deaktivasi dan regenerasi katalis

Data yang didapat dari proses uji aktivitas berulang-ulang untuk kedua katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA ditunjukkan dalam Gambar 3. Untuk dua katalis tersebut pada titik kedua dari Gambar 3 telah mengalami proses oksidasi terlebih dahulu untuk menentukan produk kokasnya terlebih dahulu.

Akibat adanya proses oksidasi, produk gas yang terbentuk pada penggunaan katalis CoO-MoO/ZnO mengalami peningkatan bila dibandingkan penggunaan katalis baru. Hal ini dapat terjadi karena pada proses oksidasi katalis partikel-partikel kokas yang menutupi pori-pori katalis dapat dihilangkan. Selain itu, proses pembersihan katalis dengan oksidasi ini juga memungkinkan terbentuknya atau terbukanya pori-pori katalis. Adanya pori-pori baru dalam katalis inilah yang dapat menyebabkan produk gas yang terbentuk menjadi semakin besar.

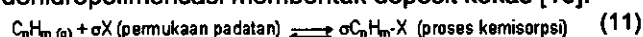


Gambar 2. Mekanisme deaktivasi katalis [13]

Akan tetapi, pada penggunaan katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA produk gas yang terbentuk tidak mengalami peningkatan seperti pada penggunaan katalis CoO-MoO/ZnO. Hal ini dapat disebabkan karena lebih banyaknya kokas yang terdeposit pada katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA dibandingkan katalis CoO-MoO/ZnO. Distribusi kokas yang lebih banyak pada katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA memperbesar kemungkinan terperangkapnya kokas pada pori-pori katalis. Hal ini dapat menyebabkan turunnya aktivitas dari katalis sehingga produk gas yang dihasilkan mengalami penurunan.

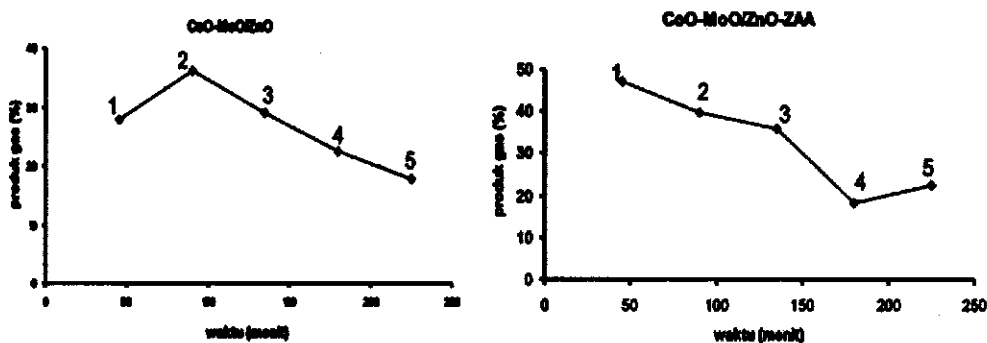
Deaktivasi katalis dapat terjadi karena penggunaan katalis dalam jangka waktu tertentu. Katalis yang digunakan akan mengalami penurunan aktivitas seiring dengan bertambahnya waktu penggunaan. Mekanisme terjadinya proses deaktivasi katalis dapat diilustrasikan pada Gambar 2.

Proses pembentukan kokas diawali dengan proses kemisorpsi dari senyawa hidrokarbon yang dilanjutkan dengan dehidrogenasi hidrokarbon membentuk senyawa alifatik tidak jenuh pada permukaan padatan yang kemudian diteruskan dengan dehidropolimerisasi membentuk deposit kokas [16].



Kokas yang terdeposit terdiri dari kokas yang reaktif (C_a-X) yang berstruktur alifatik atau tidak jenuh dan kokas yang tidak reaktif (C_p-X) yang dapat berstruktur alifatik maupun aromatik [16].

Pada titik kedua sampai titik keempat dari Gambar 3 dapat diamati proses penurunan aktivitas dari katalis yang ditandai dengan turunnya persen produk gas yang diinginkan. Proses penurunan aktivitas katalis ini menandakan adanya tren terjadinya deaktivasi katalis. Proses deaktivasi terjadi pada kedua katalis yang digunakan. Akan tetapi proses deaktivasi pada katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA lebih cepat terjadi bila dilihat dari tren penurunan produk gas yang terben-



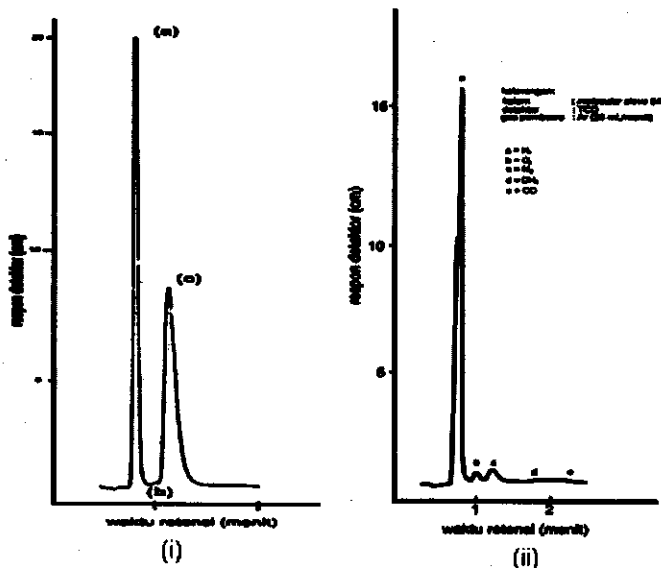
Keterangan:
Titik 1 : uji aktivitas katalis, Titik 2-4 : uji deaktivasi katalis, Titik 5 : uji regenerasi katalis

Gambar 3. Grafik konversi gas dari katalis CoO-MoO/ZnO dan CoO-MoO/ZnO-ZAA

Tabel 5. Perubahan Keasaman Katalis

Katalis	Keasaman (mmol/gram)
CoO-MoO/ZnO	0,94
CoO-MoO/ZnO-ZAA	1,34
deakt-CoO-MoO/ZnO	0,38
deakt-CoO-MoO/ZnO-ZAA	0,53
reg-CoO-MoO/ZnO	0,27
reg-CoO-MoO/ZnO-ZAA	0,22

Keterangan : deakt = deaktivasi, reg = regenerasi



Gambar 4. (i) Kromatogram produk gas dari uji aktivitas CoO-MoO/ZnO-ZAA : (a) H₂, (b) O₂, (c) N₂, (ii) Kromatogram gas standar

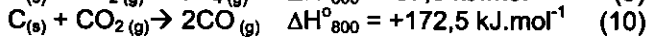
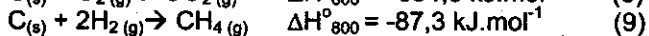
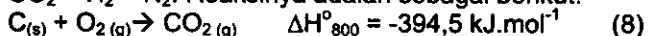
tuk. Hal ini akibat semakin banyaknya deposit kokas pada padatan katalis sehingga mempengaruhi aktivitasnya. Tabel 5 akan menunjukkan bahwa adanya deposit kokas akan mengurangi nilai keasaman dari katalis yang digunakan.

Setelah titik keempat dari Gambar 3, kedua katalis diregenerasi dengan dioksidasi kembali dengan aliran 20 mL/menit gas O₂ pada temperatur 500 °C selama

1 jam. Setelah itu, katalis diuji kembali. Hasil uji pada katalis yang telah diregenerasi tampak pada Gambar 3 pada titik kelima dari grafik. Pada uji regenerasi ini, tampak kenaikan konversi produk gas pada katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA. Hal ini dapat disebabkan berkurangnya deposit kokas pada permukaan katalis akibat adanya oksidasi dengan gas O₂ pada permukaan katalis. Proses regenari ini menyebabkan terbukanya pori-pori katalis. Akan tetapi, kenaikan produk gas tersebut tidak cukup signifikan. Hal ini dapat disebabkan masih adanya kokas yang bersifat tidak reaktif (C_p-X) yang tertinggal pada permukaan katalis yang menutupi sisi-sisi aktif dari katalis.

Sementara itu pada katalis CoO-MoO/ZnO tidak terjadi peningkatan produk gas yang terbentuk akibat dari proses regenerasi katalis. Akan tetapi, proses oksidasi pada katalis dengan gas O₂ mampu memperlambat terjadinya deaktivasi katalis. Hal ini dapat terlihat dari Gambar 3. Pada Gambar 3 tampak bahwa penurunan produk gas memang terjadi tetapi tidak terlalu drastis seperti pada tiga titik sebelumnya.

Alenazey dkk [16] memaparkan bahwa agen pengoksidasi katalis yang dapat digunakan yaitu O₂, N₂, CO₂, H₂, maupun udara. Akan tetapi reaktivitas dari agen pengoksidasi tersebut dalam mengurangi jumlah deposit kokas cukup berbeda. Urutan reaktivitas agen pengoksidasi yang dapat digunakan dalam mengurangi jumlah deposit kokas pada katalis yaitu O₂ > udara > CO₂ > H₂ > N₂. Reaksinya adalah sebagai berikut:



Perbedaan nilai ΔH_{800}° menunjukkan bahwa semakin negatif nilainya maka reaksi yang terjadi akan semakin spontan karena harga ΔG° juga akan semakin negatif.

Analisis kandungan produk gas

Analisis kandungan produk gas dilakukan pada produk gas hasil uji aktivitas katalis CoO-MoO/ZnO-

ZAA karena katalis ini memberikan konversi gas yang relatif besar dibandingkan katalis CoO-MoO/ZnO. Pada tahapan ini produk gas yang dihasilkan akan dianalisis lewat dua tahapan. Tahapan pertama adalah analisis gas itu sendiri dengan metode kromatografi gas dan yang kedua yaitu analisis kandungan CO₂ yang terlarut dalam NaOH dengan titrasi HCl [17].

Berdasarkan perhitungan dari perbandingan kromatogram standar gas dan sampel pada Gambar 4 serta hasil titrasi CO₂, maka didapatkan persen mol dari tiap komponen produk gas berturut-turut yaitu 59,87% N₂, 24,41% CO₂, 14,7% H₂, dan 0,97% O₂. Keberadaan gas H₂ dan CO₂ memberikan bukti bahwa telah terjadi reaksi *steam reforming* alkohol pada komponen-komponen minyak fusel. Sedangkan munculnya gas N₂ karena gas ini digunakan sebagai gas pembawa (*carrier gas*) dalam sistem reaktor dan adanya gas O₂ karena tingkatan gas N₂ yang digunakan merupakan tingkatan teknis sehingga masih dimungkinkan keberadaan O₂ dalam jumlah yang relatif sedikit.

KESIMPULAN

Adanya Zeolit Alam Aktif (ZAA) mampu meningkatkan karakter dari katalis dan persen konversi produk gas yang dihasilkan pada uji aktivitasnya. Tetapi ZAA juga berkontribusi pada banyaknya deposit kokas yang dihasilkan pada permukaan katalis karena ZAA memberikan tambahan sisi aktif pada katalis sehingga distribusi kokas pada permukaan katalis semakin besar.

Katalis CoO-MoO/ZnO-ZAA relatif lebih cepat terdeaktivasi dibandingkan CoO-MoO/ZnO. Proses regenerasi katalis dengan gas O₂ mampu mengurangi deposit kokas dan meningkatkan aktivitas katalis. Hasil analisis GC sistem TCD untuk penentuan gas H₂ dan titrasi HCl untuk penentuan CO₂ menunjukkan komposisi produk gas terdiri dari H₂ (14,7%), dan CO₂ (24,41%).

DAFTAR PUSTAKA

- Igarashi, A., Ohtaka, T., and Motoki, S., 1991, *Catal. Lett.*, 13, 189-194.
- Sihto, E., Nykanen, L., and Suomalainen, H., 1964, *Plant Foods Hum Nutr*, 11, 2-4, 211-228.
- Martin, G.E. and Caress, E.A., 1971, *J. Sci. Food Agric.*, 22, 11, 587-589.
- Brown, L.F., 2001, *Int. J. Hydrogen Energy*, 26, 381-397.
- Agrell, J., Birgersson, H., Boutonnet, M., Cabrera, I.M., Navarro, R.M., and Fierro, J.L.G., 2003, *J. Catal.*, 219, 389-403.
- Breen, J.P., Meunier, F.C., and Ross, J.R.H., 1999, *Chem. Commun.*, 2247-2248.
- Llorca, J., Homs, N., Sales, J., and de la Piscina, P.R., 2002, *J. Catal.*, 209, 306-317.
- Al-Qahtani, H., 1997, *J. Chem. Eng.*, 66, 51-56.
- Augustine, R.L., 1996, *Heterogenous Catalysis for the Synthetic Chemist*, Marcel Dekker. Inc., New York.
- Teixeira, A.C.S.C. and Giudici, R., 1999, *Chem. Eng. Sci.*, 54, 3609-3618.
- Bell, A.T., 1987, *Support and Metal Support Interactions in Catalyst Design*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Llorca, J., Homs, N., Sales, J., Fierro, J.L.G., and de la Piscina, P.R., 2004, *J. Catal.*, 222, 470-480.
- Hagen, J., 2006, *Industrial Catalysis. Practical Approach*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Grzegorzcyk, W., Denis, A., and Borowiecki, T., 2002, *Catal. Commun.*, 3, 293-297.
- Rahiem, F., 2005, *Preparasi dan Karakterisasi Katalis Co-Mo/ZnO untuk Konversi Isoamil Alkohol dengan Metode Steam Reforming*, Skripsi, FMIPA UGM, Yogyakarta.
- Alenazey, F., Cooper, C.G., Dave, C.B., Elnashale, S.S.E.H, Susu, A.A., and Adesina, A.A., 2009, *Catal. Commun*, 10, 406-411.
- Giggenbach, W.F. and Goguel, R.L., 1989, *Collection and Analysis of Geothermal and Volcanic Water and Gas Discharges*, Chemistry Division, Departement of Scientific and Industrial Reaserach, New Zealand.
- Hamdan, H., 1992, *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization and Modification*, University Teknologi Malaysia, Johor.
- Trisunaryanti, W., Handirofa, G., Triyono, and Purwono, S., 2009, *Indo. J. Chem.*, 9, 2, 195-200.
- Trisunaryanti, W., Edingsih, Triyono, Purwono, S., 2009, *Preparation, Characterization, and Catalytic Activity Test of CoO-MoO/ZnO-activated Natural Zeolite Catalyst for Steam Reforming of Ethanol*, *Taibah International Chemistry Conference*, Al-Madinah, Saudi Arabia.
- Trisunaryanti, W., Triyono, and Anjarsari, S., 2008, *J. Sains MIPA*, 14, 3, 150-156.
- Felgner, A., Schlink, R., Kirschenbuhler, P., Faas, B., and Isengard, H.D., 2008, *Food Chem.*, 106, 1379-1384.
- Scholz, E., 1984, *Karl Fischer Titration. Determination of Water*, Berlin: Springer.
- Batista, M.S., Santos, R.K.S., Assaf, E.M., Assaf, J.M., and Ticianelli, E.A., 2004, *J. Power Sources*, 134, 27-32.