



Preparasi Bentonit Terpillar Alumina dari Bentonit Alam dan Pemanfaatannya sebagai Katalis pada Reaksi Dehidrasi Etanol, 1-Propanol serta 2-Propanol

Surya Lubis

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Syiah Kuala
Jl. Tanah Abbe No.3 Darussalam Banda Aceh
e-mail: surya105@yahoo.com

Abstrak

Penelitian tentang modifikasi bentonit dari Kuala Dewa, Aceh Utara menjadi bentonit terpillar alumina dan uji aktivitasnya pada reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol telah dilakukan. Bentonit alam (Ca-bentonit) dimodifikasi melalui proses pertukaran kation menjadi Na-bentonit dan H-bentonit, kemudian dipilarisasi menggunakan AlCl_3 dan NaOH menghasilkan bentonit terpillar alumina. Bentonit terpillar alumina yang diperoleh mempunyai luas permukaan spesifik ($72,42 \text{ m}^2/\text{gram}$) yang lebih besar dibanding dengan bentonit tidak terpillar. Uji aktivitas katalitis bentonit terpillar alumina pada reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol dilakukan pada suhu 200°C - 400°C . Suhu optimum reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol menggunakan katalis bentonit terpillar alumina berturut-turut adalah 250 , 400 dan 200°C dengan konsentrasi dietil eter $25,44$; $2,31$ dan $3,29\%$. Aktivitas katalis bentonit terpillar alumina pada reaksi dehidrasi alkohol sesuai dengan urutan etanol > 2-propanol > 1-propanol.

Kata kunci: bentonit terpillar alumina, dehidrasi, etanol, 1-propanol, 2-propanol

1. Pendahuluan

Indonesia memiliki sumber daya alam mineral yang tersebar di beberapa propinsi dengan jumlah yang cukup besar. Salah satu mineral yang banyak terdapat di Indonesia adalah lempung. Berdasarkan kandungan mineralnya, tanah dibedakan menjadi montmorillonit, kaolinit, haloisit, klorit dan illit. Montmorillonit merupakan kelompok mineral filosilikat yang paling banyak menarik perhatian karena montmorillonit memiliki kemampuan untuk mengembang serta kemampuan untuk diinterkalasi dengan senyawa organik membentuk material komposit organik-anorganik. Montmorillonit juga memiliki kapasitas penukar kation yang tinggi sehingga ruang antar lapis montmorillonit mampu mengakomodasi kation dalam jumlah besar.

Bentonit merupakan salah satu jenis lempung yang mempunyai kandungan utama mineral smektit (montmorillonit) dengan kadar $85 - 95\%$, bersifat plastis dan koloidal tinggi. Berdasarkan sifat fisiknya bentonit dibedakan atas Na-Bentonit dan Ca-Bentonit. Na-bentonit memiliki kandungan Na^+ yang besar pada antar lapisnya, memiliki sifat mengembang dan akan tersuspensi bila didispersikan ke dalam air. Pada Ca-Bentonit, kandungan Ca^{2+} dan Mg^{2+} relatif lebih banyak bila dibandingkan dengan kandungan Na^+ .

Ca-bentonit bersifat sedikit menyerap air dan jika didispersikan ke dalam air akan cepat mengendap atau tidak terbentuk suspensi. Bentonit dapat digunakan sebagai penyangga katalis, sedangkan bentonit yang telah dimodifikasi dapat digunakan sebagai katalis (Riyanto, 1992).

Dewasa ini kebutuhan akan montmorillonit dalam dunia industri cenderung semakin meningkat tetapi kemampuan kerjanya umumnya tidak begitu tinggi dan modifikasi lempung sampai saat ini belum banyak dilakukan sehingga nilai jualnya masih rendah dan belum dapat dimanfaatkan secara optimal. Oleh karena itu perlu dilakukan modifikasi untuk meningkatkan kemampuan kerja lempung (Wijaya dkk., 2004).

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan kemampuan montmorillonit sebagai adsorben dan katalis. Salah satu metode yang dilakukan adalah dengan pilarisasi atau pembentukan komposit lempung dengan oksida logam. Umumnya montmorillonit dipilarkan dengan berbagai senyawa organik, senyawa kompleks dan oksida-oksida logam yang diinterkalasikan ke dalam antar lapisnya. Proses pemilaran ini dapat mengakibatkan pori-pori lempung semakin besar dan homogen, antar lapisnya pun relatif menjadi stabil daripada sebelum dipilarkan. Melalui kalsinasi diperoleh pilar

oksida logam yang akan menyangga ruang antar lapis montmorillonit (Wijaya dkk., 2004).

Modifikasi clay montmorillonit menjadi montmorillonit terpillar alumina telah dilaporkan. Hasil pilarisasi menunjukkan peningkatan luas permukaan yang besar dan aktivitas yang tinggi pada reaksi dehidrasi 2-propanol (Lin dan Ko, 2000). Berdasarkan kinetika reaksinya dilaporkan bahwa reaksi dehidrasi 2-propanol menjadi propena menggunakan clay montmorillonit terpillar alumina adalah reaksi orde satu (Young-Gou dan Ko, 2000). Montmorillonit terpillar alumina juga telah digunakan sebagai katalis pada sintesis caprolactam dari sikloheksanon (Ouyang, 2001).

Daerah Kuala Dewa, Aceh Utara memiliki cadangan bentonit alam dengan jumlah yang besar, namun belum dimanfaatkan secara maksimal. Bentonit tersebut oleh masyarakat setempat digunakan sebagai bahan timbunan jalan dan pekarangan rumah (Saifullah, 1996). Modifikasi bentonit alam Kuala Dewa, Aceh Utara menjadi Na-bentonit dan H-bentonit telah dilakukan yaitu melalui proses pertukaran kation. Hasil yang diperoleh menunjukkan meningkatnya luas permukaan bentonit yang telah dimodifikasi (Muliadi dkk., 2003). Pada penelitian ini dilakukan modifikasi bentonit tersebut menjadi bentonit terpillar alumina untuk meningkatkan luas permukaannya, sehingga kinerjanya lebih baik. Katalis bentonit terpillar alumina ini diuji aktivitasnya pada reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol.

2. Metodologi

2.1 Bahan dan Alat

Bahan yang digunakan adalah bentonit alam

yang diambil dari Kuala Dewa, Aceh Utara, NaCl, NaOH, $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NH_4Cl , aquades, gas N_2 , etanol, 1-propanol dan 2-propanol. Alat yang digunakan adalah magnetic stirrer, furnace, oven, porosimeter Quantasorb/Quantrochrome untuk uji BET.

XRD (X-pert Philips), rangkaian reaktor katalis, kromatografi gas (Shimadzu) dan peralatan kaca yang biasa digunakan di laboratorium.

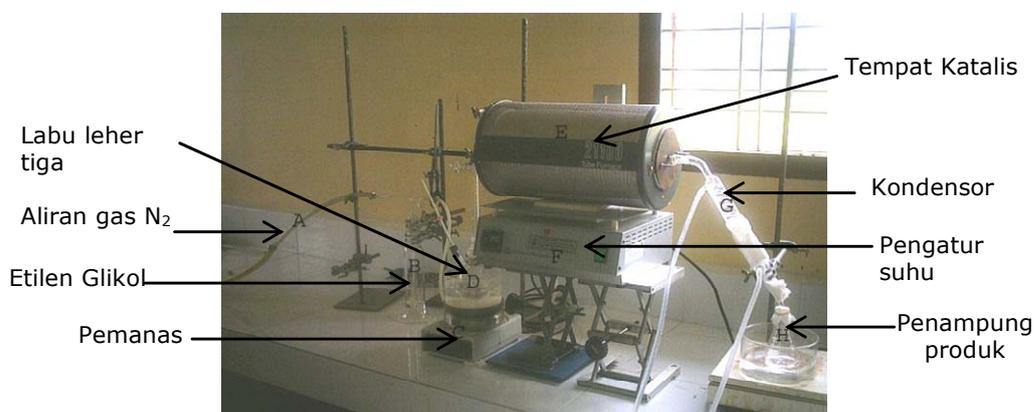
2.2 Prosedur Kerja

Proses Pertukaran Kation

Sebanyak 100 gram bentonit alam dimasukkan dalam gelas beaker dan ditambahkan 333 mL NaCl jenuh (15 gram bentonit/50 mL NaCl jenuh). Campuran diaduk dengan magnetic stirrer pada suhu ruang selama 2 jam. Kemudian ke dalam campuran tersebut ditambahkan aquades sebanyak dua kali lipat volume yang ada. Campuran diaduk selama 10 menit lalu didiamkan hingga terjadi pengendapan, kemudian campuran disaring dan filtrat dipisahkan. Selanjutnya ditambahkan NaCl jenuh yang kedua kali sebanyak 333 mL dan campuran diaduk kembali selama 2 jam. Campuran hasil pengadukan dicuci untuk membebaskan ion klorida dengan aquades panas. Setelah pencucian, campuran disentrifugasi dan filtratnya dipisahkan. Endapan yang diperoleh dikeringkan dalam furnace pada suhu 200°C selama 12 jam. Hasil yang diperoleh berupa Na-Bentonit.

Modifikasi Na-Bentonit Menjadi H-Bentonit

Sebanyak 50 gram Na-Bentonit dimasukkan ke dalam gelas beaker dan kemudian ditambahkan larutan NH_4Cl jenuh sebanyak 165 mL (15 gram Na-bentonit /50 mL NH_4Cl jenuh), campuran diaduk selama 2 jam. Kemudian ditambahkan aquades sebanyak



Gambar 1. Rangkaian alat uji aktivitas katalis

dua kali volume yang ada. Selanjutnya campuran tersebut diaduk selama 10 menit dan didiamkan hingga terjadi pengendapan. Filtrat yang terbentuk dipisahkan dari endapannya. Ke dalam endapan kembali ditambahkan larutan NH_4Cl jenuh sebanyak 165 mL dan diaduk selama 2 jam. Campuran dicuci dengan aquades panas untuk menghilangkan ion klorida. Setelah pencucian campuran disentrifugasi dan dipisahkan filtratnya. Endapannya dikeringkan pada suhu 200°C selama 12 jam. H-Bentonit yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD dan uji BET.

2.3 Pembuatan Bentonit Terpillar Alumina

Ke dalam larutan AlCl_3 0,1 M ditambahkan larutan NaOH 0,5 M tetes demi tetes sambil diaduk sehingga diperoleh perbandingan molar $\text{OH}^-/\text{Al} = 2$. Campuran dibiarkan selama 12 jam pada suhu 60°C . Larutan yang dihasilkan mengandung polioksokation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ yang kemudian ditambahkan ke dalam larutan H-bentonit (10 gram/L) dengan perbandingan molar 4 mmol Al /gram H-bentonite. Campuran dibiarkan selama 24 jam pada suhu kamar, kemudian disaring, dikeringkan dalam oven pada suhu 100°C dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 6 jam. Bentonit terpillar alumina yang diperoleh dikarakterisasi dengan XRD dan uji BET (Young-Gou dan Ko, 2000).

2.4 Uji Aktivitas Katalis Bentonit Terpillar Alumina

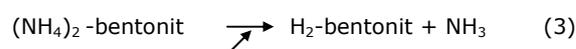
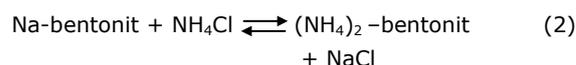
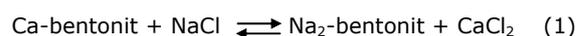
Reaksi dilakukan pada reaktor katalis (Gambar 1) pada suhu 200°C , 250°C , 300°C , 350°C dan 400°C , pada tekanan atmosfer. Sebanyak 25 mL etanol dimasukkan dalam labu leher tiga (D), salah satu leher labu dihubungkan dengan gas N_2 dan yang lainnya dihubungkan ke tabung tempat katalis serta termometer. Sebanyak 0,5 gram bentonit terpillar silika dimasukkan ke tempat katalis. Sebelum dipanaskan terlebih dahulu etanol dialiri gas N_2 (A) selama 30 menit dan alat pemanas katalis (F) diatur suhunya menjadi 200°C . Etanol kemudian dipanaskan agar membentuk uap dan reaksi dilakukan dengan terus mengalirkan gas N_2 untuk mencegah terjadinya oksidasi. Etanol dalam bentuk uap dilewatkan ke katalis (E) dan bereaksi dengan katalis. Hasil reaksi yang terbentuk akan mengalir melewati kondensor (G) dan ditampung dalam labu penampung pada wadah yang diberi es (H). Selanjutnya hasil reaksi dianalisis menggunakan kromatografi gas untuk mengetahui jumlah dietil eter yang

dihasilkan dan etanol yang dikonversi. Perlakuan diulang kembali menggunakan 1-propanol dan 2-propanol.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Modifikasi Bentonit

Modifikasi bentonit alam Kuala Dewa, Aceh Utara (Ca-bentonit) dilakukan melalui proses pertukaran kation. Ion Ca^{2+} dalam Ca-bentonit dapat digantikan oleh Na^+ atau ion lainnya karena ion-ion ini terikat lemah dalam strukturnya. Pembentukan Na_2 -bentonit dilakukan dengan penambahan NaCl jenuh pada Ca-bentonit. Penambahan NaCl jenuh bertujuan untuk mengaktifkan Na^+ dan menggantikan ion Ca^{2+} . Pembentukan H_2 -bentonit dilakukan dengan penambahan larutan NH_4Cl jenuh ke dalam Na_2 -bentonit sehingga ion meninggalkan ion H^+ pada permukaan bentonit. Reaksi dapat ditulis sebagai berikut:



Selanjutnya, modifikasi bentonit menjadi bentonit terpillar dilakukan dengan menukarkan kation-kation pada permukaan bentonit dengan kation Al-, Zr-, Cr- atau Ti-polihidroksida. Kation logam polihidroksida akan mengalami dehidrasi dan dehidroksilasi pada proses kalsinasi membentuk kelompok oksida logam yang stabil. Oksida logam yang terbentuk akan berfungsi sebagai pilar atau tiang antar lapis silikat bentonit. Pembuatan bentonit terpillar alumina dilakukan dengan menggunakan zat pemilar (*pillaring agent*) polioksokation $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$ yang berasal dari larutan NaOH dan AlCl_3 . Setelah kalsinasi polioksokation aluminium akan berubah menjadi Al_2O_3 .

Bentonit alam yang telah dimodifikasi menjadi Na-bentonit, H-bentonit dan bentonit terpillar alumina dikarakterisasi menggunakan difraksi sinar-X dan uji BET. Hasil karakterisasi menggunakan difraksi sinar-X menunjukkan telah terjadi proses pilarisasi yaitu terjadinya perubahan nilai 2θ dan jarak antar lapis (d) puncak-puncak pada difraktogram Ca-bentonit dan bentonit hasil modifikasi. Nilai 2θ untuk setiap jenis senyawa pada bentonit hasil modifikasi lebih kecil dari Ca-bentonit, sedangkan jarak antar lapis (d) semakin besar. Hal ini menunjukkan

bahwa telah terjadi pilarisasi pada Ca-bentonit sehingga terjadi perubahan struktur. Perubahan struktur menyebabkan perubahan luas permukaan spesifik. Hasil uji BET menunjukkan luas permukaan bentonit terpillar lebih tinggi daripada bentonit tidak terpillar sedangkan jari-jari pori rata-rata bentonit alam dan bentonit yang telah dimodifikasi tidak mengalami perubahan yang signifikan seperti yang terlihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Luas permukaan spesifik dan jari-jari pori rata-rata bentonit dan bentonit yang telah dimodifikasi

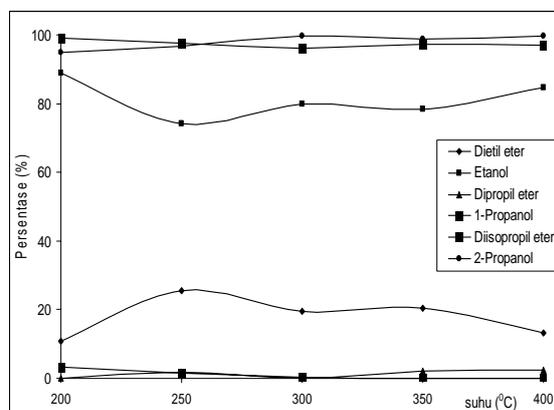
No.	Sampel	Luas Permukaan Spesifik (m ² /gram)	Jari-jari pori rata-rata (nm)
1	Ca-bentonit	32,80	1,08
2	Na-bentonit	36,48	1,09
3	H-bentonit	42,36	1,08
4	Bentonit terpillar alumina	72,42	1,08

3.2 Uji Aktivitas Katalis Bentonit Terpillar Alumina

Bentonit terpillar alumina diuji aktivitas katalitiknya pada reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol menghasilkan dietil eter, dipropil eter dan diisopropil eter. Reaksi dilakukan pada suhu 200°C, 250°C, 300°C, 350°C dan 400°C. Hasil reaksi yang diperoleh dianalisis dengan kromatografi gas dengan cara membandingkan waktu retensi hasil reaksi yang diperoleh dengan waktu retensi etanol, dietil eter, 1-propanol, dipropil eter, 2-propanol dan diisopropil eter standar. Konsentrasi hasil reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol yang diperoleh pada berbagai variasi suhu diberikan pada Tabel 2.

Gambar 2. menunjukkan bahwa semakin tinggi suhu reaksi maka konversi etanol yang terjadi semakin meningkat dan konsentrasi dietil eter yang dihasilkan semakin besar. Pada suhu 250°C dicapai suhu optimum dimana konsentrasi dietil eter yang diperoleh paling tinggi yaitu 25,44%. Pada suhu 300°C, 350°C dan 400°C konversi etanol yang terjadi dan konsentrasi dietil eter yang dihasilkan semakin menurun. Hal ini berbeda dengan hasil yang diperoleh pada reaksi menggunakan 1-propanol dan 2-propanol. Aktivitas tertinggi bentonit terpillar alumina terhadap 1-propanol terjadi pada suhu 400°C, sedangkan 2-propanol pada suhu 200°C. Dengan demikian dapat dinyatakan bahwa aktivitas katalis bentonit terpillar alumina

pada reaksi dehidrasi etanol lebih tinggi daripada terhadap 1-propanol dan 2-propanol. Perbedaan hasil yang diperoleh ini disebabkan karena adanya perbedaan sifat dan ukuran molekul dari alkohol yang digunakan.



Gambar 2. Konsentrasi dietil eter, dipropil eter dan diisopropil eter dari hasil reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol menggunakan katalis bentonit terpillar alumina pada berbagai suhu

Reaksi dehidrasi alkohol menggunakan katalis bentonit terpillar alumina dapat terjadi melalui reaksi intermolekuler maupun intramolekuler. Reaksi intermolekuler terjadi pada suhu relatif lebih rendah dan molekul air dihasilkan dari dua reaksi molekul alkohol. Hasil reaksi dehidrasi alkohol intermolekuler adalah suatu eter sedangkan reaksi intramolekuler menghasilkan alkena.

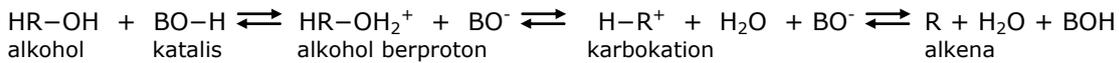
Reaksi dehidrasi alkohol berlangsung karena adanya interaksi antara katalis dengan alkohol. Mekanisme reaksi yang terjadi kemungkinan adalah adsorpsi alkohol pada sisi asam bronsted pada katalis menghasilkan ion oksonium. Interaksi ion oksonium dengan molekul alkohol lainnya diikuti dengan dehidrasi dan perpindahan H⁺ sehingga terbentuk dietil eter, dipropil eter dan diisopropil eter. Mekanisme reaksi yang terjadi sebagaimana digambarkan pada Gambar 3.

4. Kesimpulan

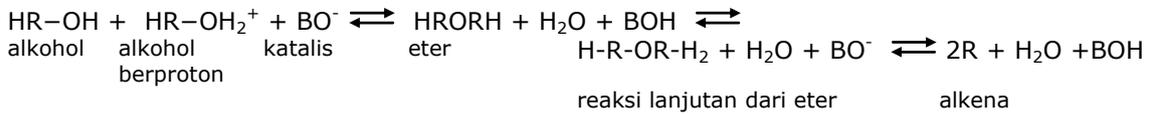
Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

Modifikasi yang dilakukan terhadap bentonit alam menjadi Na-bentonit, H-bentonit dan bentonit terpillar alumina menyebabkan meningkatnya luas permukaan spesifik.

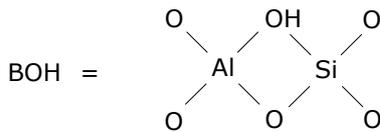
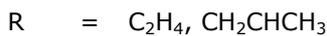
Reaksi intramolekuler:



Reaksi intermolekuler:



Keterangan:



Gambar 3. Mekanisme reaksi dehidrasi alkohol menggunakan katalis bentonit terpillar alumina

Suhu optimum reaksi dehidrasi etanol, 1-propanol dan 2-propanol menggunakan katalis bentonit terpillar alumina berturut-turut adalah 250, 400 dan 200°C dengan konsentrasi dietil eter = 25,44; 2,31 dan 3,29%.

Tingkat keaktifan katalis bentonit terpillar alumina pada reaksi dehidrasi alkohol sesuai dengan urutan etanol > 2-propanol > 1-propanol.

Daftar Pustaka

- Gil, A., Vincente, M. A., Gandia, L. M. (2000) Main factors controlling the texture of zirconia and alumina pillared clays, *Microporous and Mesoporous Material*, 34, 115 - 125.
- Grim, R. E. (1968) *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill Book Co. Inc., New York.
- Kwon, O. Y., Kyeong, W. P., Soon, Y. J. (2001) Preparation of porous silica-pillared Montmorillonite: Simultaneous intercalation of amine-tetraethyl-orthosilicate into H-Montmorillonite and intra-gallery amine-catalyzed hydrolysis of tetraethylorthosilicate, *Bulletin Korean of Chemical Society*, 22, 678 - 684.
- Lin, H. E., Ko, A. N. (2000) Alcohol dehydration over ZSM-5 type zeolites, montmorillonite clays and pillared Montmorillonite, *Journal of Chinese Chemical Society*, 47, 509- 518.
- Muliadi, R., Azmy, N., Lubis, S. (2003) Karakteristik bentonit alam Kuala Dua, Aceh Utara, dan modifikasinya sebagai bahan dasar pembuatan katalis, *Laporan Penelitian, FMIPA, Unsyiah*, Banda Aceh.
- Ouyang, K. H., Chen, C. W., Ko, A. N. (2001) Synthesis of caprolactam from cyclohexanone oxime using zeolites H, HZSC-5 and alumina pillared montmorillonite, *Journal of Chinese Chemical Society*, 48, 137 - 144.
- Riyanto, A. (1992) *Bahan Galian Industri Bentonit*, PPTM, Bandung.
- Saifullah, Mukhlisin, Faisal, Marwan (1996) Aktivasi bentonit Kuala Dewa Aceh Utara dan pemanfaatannya untuk penjernihan minyak kelapa sawit (CPO), *Laporan Penelitian, Unsyiah*, Banda Aceh.
- Soedjoko, T. S., Bobby, A. (1987) Penelitian pemanfaatan bentonit Indonesia, *Bulletin PPTM*, 9.
- Wijaya, K., Sugiharto, E., Mudasir, Iqmal Tahir, I., Liawati, I. (2004) Sintesis komposit oksida besi montmorillonit dan uji stabilitas strukturnya terhadap asam sulfat, *Indonesian Journal of Chemistry*, 4, 33 - 42.
- Young-Gou, C., Ko, A. N. (2000) Kinetics of 2-propanol dehydration over montmorillonite clays and pillared montmorillonite, *Journal of Chinese Chemical Society*, 47, 1205 - 1210.