

Pembuatan HZSM-5 Mesopori : Pengaruh Agen Desilikasi Sodium Hidroksida dan Potasium Hidroksida

Jimmy, Dhiyaul Helmy Susanti, Achmad Roesyadi, Suprpto

*Departemen Teknik Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Kampus ITS Sukolilo, Surabaya, Jawa Timur, Indonesia – 60111
Email : j_roring@yahoo.com*

Abstrak. Biomassa, batubara dan gas alam dapat dikonversi menjadi gas sintesis (CO dan H_2), untuk selanjutnya dikonversi menjadi biofuel yang identik dengan bahan bakar fosil (gasoline, kerosin dan solar) sehingga dapat digunakan langsung pada kendaraan dan permesinan tanpa modifikasi. Proses ini dikenal dengan sintesis Fischer-Tropsch. Zeolit HZSM-5 mikropori gagal dalam melakukan katalisis molekul-molekul besar, karena keterbatasan difusi pada kanal mikropori dan deposisi karbon dalam sistem pori. Zeolit mesopori dikenal juga sebagai zeolit hirarki karena mengandung campuran mikropori dan mesopori dalam strukturnya. Desilikasi alkali merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk meningkatkan mesoporositas zeolit melalui pengurangan kadar silikon dalam zeolit. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan HZSM-5 mesopori dari amonium ZSM-5 dengan variasi agen desilikasi (KOH dan NaOH). Katalis HZSM-5 dibuat dari ammonium ZSM-5 melalui proses kalsinasi, desilikasi menggunakan larutan NaOH dan KOH dan pembentukan fase amorf menggunakan larutan HNO_3 . Impregnasi Fe dan Co pada HZSM-5 dengan loading 10% dan variasi kadar Fe dalam Fe-Co sebesar 10, 20, 30, 40, 50%. Hasilnya direduksi dengan aliran gas hidrogen. Kesimpulannya, (1) Desilikasi NaOH berhasil mempertahankan struktur kristal HZSM-5, sedangkan KOH mengubah struktur kristal HZSM-5; (2) Desilikasi NaOH menghasilkan HZSM-5 dengan kenaikan diameter pori dari 2,104 nm menjadi 3,029 nm, kenaikan luas permukaan dari 266,28 m^2/g menjadi 526,03 m^2/g , peningkatan volume pori dari 0,14 cc/g menjadi 0,486 cc/g ; (3) Impregnasi dengan metode Incipient Wetness (IW) menghasilkan logam terimpregnasi yang mendekati kuantitas logam yang diimpregnasikan; (4) Reduksi katalis menghasilkan mayoritas logam Fe dan Co serta sedikit oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 ; (5) Sintesis Fischer-Tropsch secara kontinyu dengan katalis 30Fe-70Co/HZSM-5, rasio $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, temperatur 250°C, tekanan 20 bar menghasilkan fraksi cair yang mengandung 2-propanol dan propena.

Kata kunci: biofuel, Fischer-Tropsch, impregnasi, katalis, Fe-Co/HZSM-5.

1. Pendahuluan

Biomassa merupakan salah satu sumber energi baru dan terbarukan generasi kedua yang tersedia dalam jumlah besar dan mampu menjaga siklus karbon di atmosfer. Biomassa dapat dikonversi menjadi sumber energi melalui berbagai rute menghasilkan bioetanol, biokerosin, biodiesel, biogas maupun biofuel. Permasalahan yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah konversi gas sintesis menjadi biofuel dan dalam satu tahapan sehingga dapat menyederhanakan jalannya proses dan mengurangi biaya produksi. Rancangan proses satu tahapan dilakukan dengan membangun sistem katalis baru yang merupakan penggabungan katalis polimerisasi (logam) dan perengkahan (HZSM-5). Dari sisi katalis terdapat beberapa parameter yang berpengaruh yaitu komposisi logam Co dan Fe, loading katalis logam terhadap HZSM-5, teknik preparasi katalis dan ukuran katalis. Dari sisi reaksi terdapat beberapa parameter seperti kondisi operasi (temperatur, tekanan, waktu), rasio CO/H_2 , laju alir gas reaktan dan jenis reaktor. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pembuatan HZSM-5 mesopori dari amonium ZSM-5 dengan variasi agen desilikasi. Katalis ini akan diujicoba pada reaksi Fischer-Tropsch. Zeolit digunakan secara luas dalam proses adsorpsi, pemisahan dan katalitik karena sifatnya yang unik dan memiliki mikropori yang homogen, stabilitas termal yang tinggi, bersifat asam, dan kemampuan unik untuk menstabilkan spesies logam [1]. Zeolit HZSM-5 mikropori gagal dalam melakukan katalisis molekul-molekul besar, karena keterbatasan difusi pada kanal mikropori dan deposisi karbon dalam sistem pori. Konstruksi material HZSM-5 dengan ukuran pori yang berbeda dapat meningkatkan efisiensi reaksi dan meminimalkan penutupan kanal. Ukuran pori material dapat dibedakan menjadi mikropori (diameter pori lebih kecil dari 2 nm), mesopori (diameter pori 2-50 nm) dan makropori (diameter pori lebih besar dari 50 nm). Struktur mesopori memberikan ruang yang lebih besar kepada katalis logam agar lebih banyak menempati pori-pori penyangga. Konsentrasi, distribusi, kekuatan dan stabilitas hidrotermal situs asam juga merupakan faktor

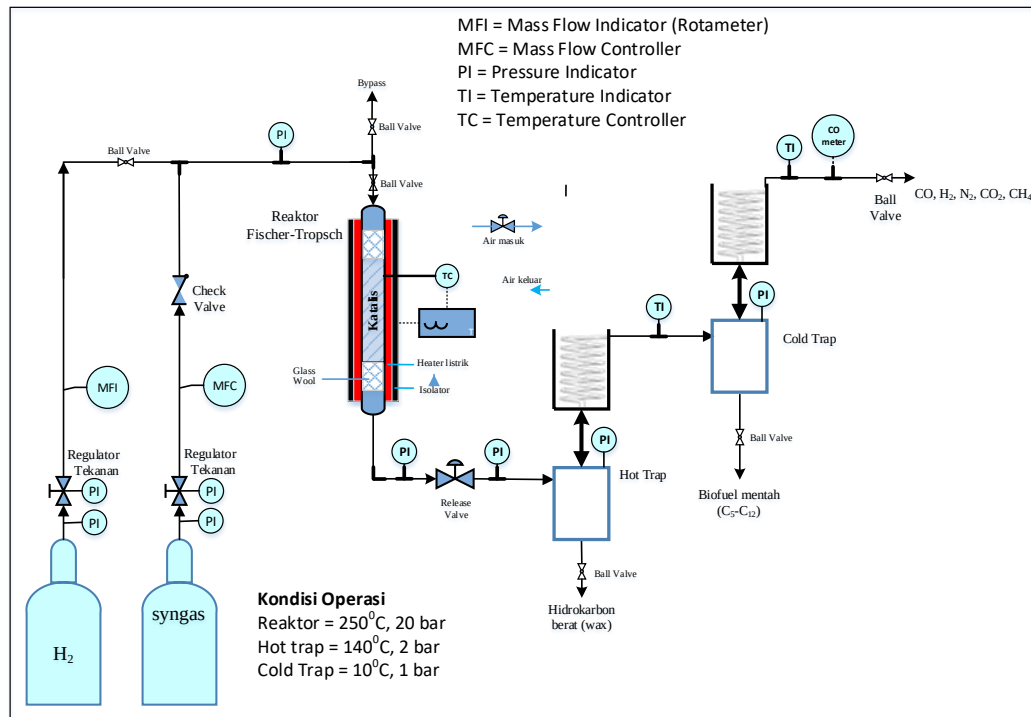
keputusan untuk aplikasi katalis zeolit terdesilikasi. Informasi lengkap terhadap keasaman zeolit hasil perlakuan alkali dapat diperoleh dari analisis daerah vibrasi peregangan stretching hidroksil dari spektrum IR. Penggunaan katalis bifungsi akan menyatukan dua tahapan reaksi Fischer-Tropsch dan perengkahan dalam sebuah reaktor. Hidrokarbon panjang (*wax*) yang terbentuk dari CO dan H₂ pada sisi katalis logam, dapat dilanjutkan pada proses perengkahan pada sisi asam dari zeolite sehingga dihasilkan hidrokarbon cair yang merupakan fraksi gasoline, kerosin dan solar [2]. Bhuana et al menggunakan Fe/HZSM-5 dan menyatakan bahwa pencampuran fisik Fe dan zeolite tidak terlalu berpengaruh pada aktivitas katalitik dan distribusi produk [3]. Pour et al menggunakan katalis Fe/HZSM-5 menghasilkan konversi CO 79,8% dan kadar C₅₋₁₉ mencapai 24,2% dengan susunan logam dan penyangga berupa pelet. Pencampuran kedua katalis memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan penggunaan katalis secara terpisah. Namun selektivitas terhadap CH₄ (15,1%) dan CO₂ (43,5%) masih cukup tinggi [4]. Penggunaan katalis Co/HZSM-5 menghasilkan konversi CO 55% dan produk hidrokarbon C₅₋₁₁ sebesar 48%, selektivitas CO₂ 1%; CH₄ 21% [5]. Konsentrasi produk samping tinggi memerlukan perbaikan agar selektivitas terhadap hidrokarbon C₅-C₁₉ meningkat, selektivitas CO₂ dan CH₄ menurun. Salah satunya adalah melalui modifikasi katalis baru.

Metode

Penelitian dilakukan di laboratorium Teknik Reaksi Kimia, ITS Surabaya. Pengumpulan data dilakukan dengan metode eksperimen melalui serangkaian percobaan yang dilakukan pada peralatan kalsinasi, hotplate magnetic stirrer, hot air oven dan peralatan gelas standar. Bahan baku yang digunakan adalah garam zeolit amonium ZSM-5 (Amberlyst International, rasio SiO₂/Al₂O₃ = 40), asam nitrat p.a. (Merck), Co(NO₃)₂·6H₂O p.a. (Merck), Fe(NO₃)₃·9H₂O p.a. (Merck), NaOH p.a. (Merck). Katalis HZSM-5 dibuat dari ammonium ZSM-5 melalui proses kalsinasi, desilikasi menggunakan larutan NaOH dan KOH dan pembentukan fase amorf menggunakan larutan HNO₃. Impregnasi Fe dan Co pada HZSM-5 dengan loading 10% dan variasi kadar Fe dalam Fe-Co sebesar 10, 20, 30, 40, 50%. Hasilnya direduksi dengan aliran gas hidrogen. Pengujian kinerja katalis dilakukan menggunakan serangkaian reaktor Fischer-Tropsch (Gambar 1).

2. Pembahasan

Garam amonium ZSM-5 (rasio Si/Al = 40) dikonversi menjadi HZSM-5 mikropori melalui proses kalsinasi pada 550°C selama 5 jam dengan aliran udara. Pembentukan struktur mesopori dilakukan melalui proses desilikasi. Desilikasi merupakan proses pengurangan silikon pada kerangka zeolit. Secara teori, silikon dan alumunium dalam kerangka zeolit dapat larut dalam basa kuat (NaOH dan KOH). Namun Si lebih banyak larut dalam NaOH dan KOH membentuk Si(OH)₄. Aluminium lebih sedikit larut dalam larutan basa kuat karena muatan negatif pada tetrahedral alumunium membatasi interaksi Al dan basa kuat. Proses desilikasi akan menurunkan rasio Si/Al pada HZSM-5 (Groen et al, 2004). Desilikasi HZSM-5 mikropori dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH dan KOH 1M, diaduk pada 70°C selama 1 jam. Filtrat dipisahkan dari kristalit HZSM-5 filtrasi vakum pada tekanan 0,4 bar, selanjutnya sampel dicuci, difiltrasi berulang sampai pH netral. Sampel didiamkan 24 jam pada 50°C dan dikeringkan pada 120°C selama 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam. Perlakuan terakhir menghasilkan HZSM-5 mesopori. Untuk mengetahui efektivitas pembentukan mesopori, dilakukan analisis BET dan XRD.

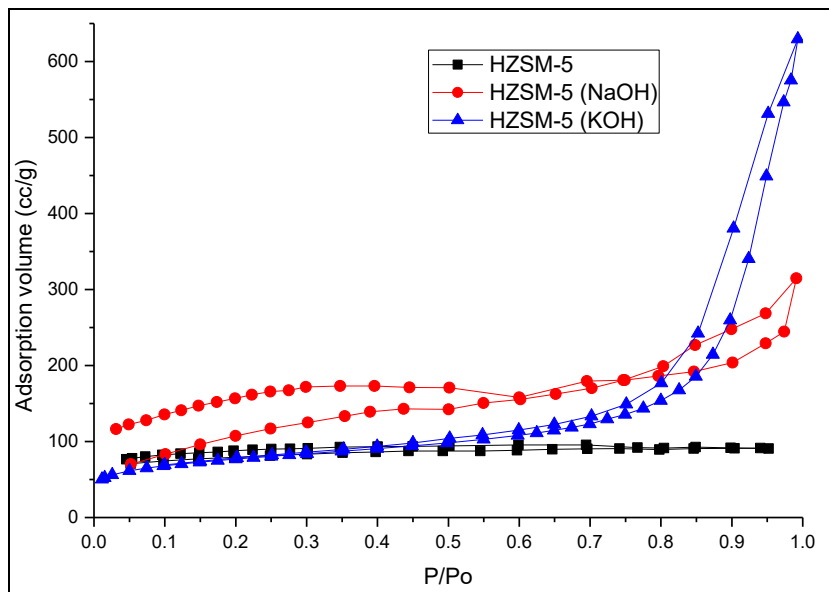
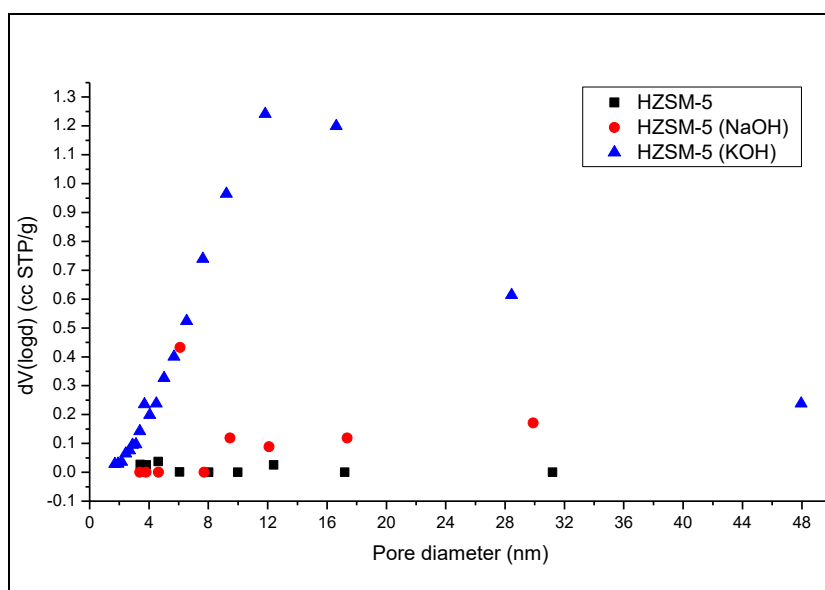


Gambar 1. Skema peralatan reaktor fixed bed kontinyu untuk sintesis Fischer-Tropsch dengan bahan baku gas sintesis CO dan H₂ menggunakan katalis Fe-Co/meso-HZSM-5

Analisis BET (*Branauer-Emmett-Teller*) digunakan untuk menentukan luas permukaan, ukuran pori dan isotherm adsorpsi pada HZSM-5 mikropori dan mesopori yang dihasilkan. Kondisi mesopori tercapai apabila diameter pori berada di kisaran 2-50 nm. Hasil uji BET terhadap HZSM-5 mikropori dan HZSM-5 mesopori disajikan pada Tabel 1. Selama proses desilikasi dengan larutan NaOH, diameter pori mengalami kenaikan dari 3,4-12,4 nm menjadi 6,1-147,6 nm. Volume mesopori juga mengalami kenaikan cukup besar dari 0,0161 menjadi 0,3496 cc/g. Luas permukaan pori naik dari 266,288 menjadi 526,035 cc/g. Gambar 2 menunjukkan profil adsorpsi isotherm N₂ pada HZSM-5 sebelum dan sesudah proses desilikasi. Profil HZSM-5 menunjukkan volume adsorpsi yang kecil dan cenderung konstan pada berbagai tekanan, yang merupakan konfirmasi karakter mikropori. Karakter mesopori pada HZSM-5 hasil desilikasi NaOH dan KOH ditunjukkan dengan kenaikan volume adsorpsi gas N₂ dengan kenaikan tekanan. Hal ini merupakan indikasi pembentukan sistem pori gabungan antara mikropori dan mesopori. Awalnya, HZSM-5 hasil kalsinasi sudah memiliki struktur mesopori meskipun distribusinya kecil. Volume mesopori meningkat dari 0,0161 cc/g menjadi 0,3496 cc/g (desilikasi NaOH) dan menjadi 0,8887 cc/g (desilikasi KOH). Volume mesopori hasil desilikasi KOH lebih besar dibandingkan desilikasi NaOH karena KOH melarutkan lebih banyak Si pada struktur HZSM-5. Pembentukan mesopori yang ditunjukkan dengan kenaikan volume mesopori tersebut disebabkan ion OH⁻ alkali yang berikatan secara selektif pada kerangka silikon [6]. Berdasarkan Tabel 2, rasio Si/Al yang dihasilkan juga mengalami penurunan dari bahan baku awal (amonium ZSM-5) yang sebesar 40 menjadi 27,9832 setelah kalsinasi membentuk HZSM-5, kemudian mengalami penurunan lebih lanjut menjadi 22,1059 pada desilikasi NaOH dan menjadi 16,3032 pada desilikasi KOH. Kekuatan basa KOH (pK_b = 0,5) lebih besar dibandingkan NaOH (pK_b = 0,2) sehingga larutan KOH lebih kuat dalam hal melarutkan Si dalam kerangka struktur zeolit HZSM-5. Semakin besar pK_b, semakin banyak ion OH⁻ yang terlepas dan melarutkan Si pada kerangka zeolit HZSM-5 dan menghasilkan volume mesopori yang lebih besar.

Tabel 1. Perbandingan hasil uji BET untuk luas dan volume pori pada HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH)

Sampel	S_{total} m^2/g	V_{total} cc/g	V_{mikro} cc/g	V_{meso} cc/g	d_{meso} nm
HZSM-5	266.288	0.1401	0.124	0.0161	3.4-12.4
meso-HZSM-5 (NaOH)	526.035	0.4866	0.137	0.3496	6.1-147.6
meso-HZSM-5 (KOH)	258.47	0.9737	0.085	0.8887	1.7-99.8

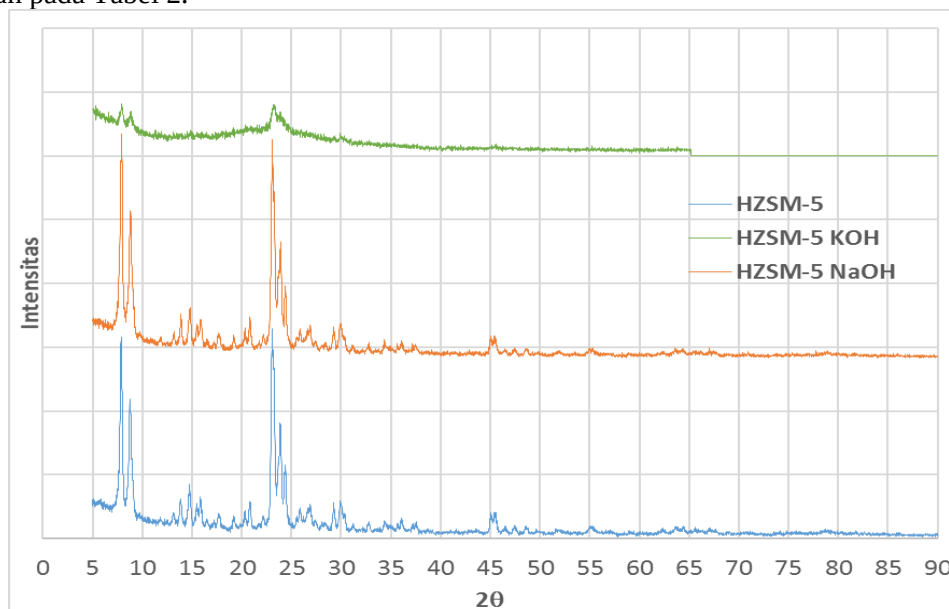
Gambar 2. Profil isoterm N_2 pada 77 K HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH)

Gambar 3. Profil distribusi ukuran pori adsorpsi BJH pada HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH)

Tabel 2. Rasio Si/Al HZSM-5 sebelum dan setelah desilikasi NaOH dan KOH (Uji EDX)

Sampel	Unsur	% Berat rata-rata	Rasio Si/Al
HZSM-5	O	39.7900	27.9832
	Al	2.0775	
	Si	58.1350	
meso-HZSM-5 (NaOH)	O	37.8425	22.1059
	Al	2.6900	
	Si	59.4650	
meso-HZSM-5 (KOH)	O	38.3575	16.3032
	Al	3.5625	
	Si	58.0800	

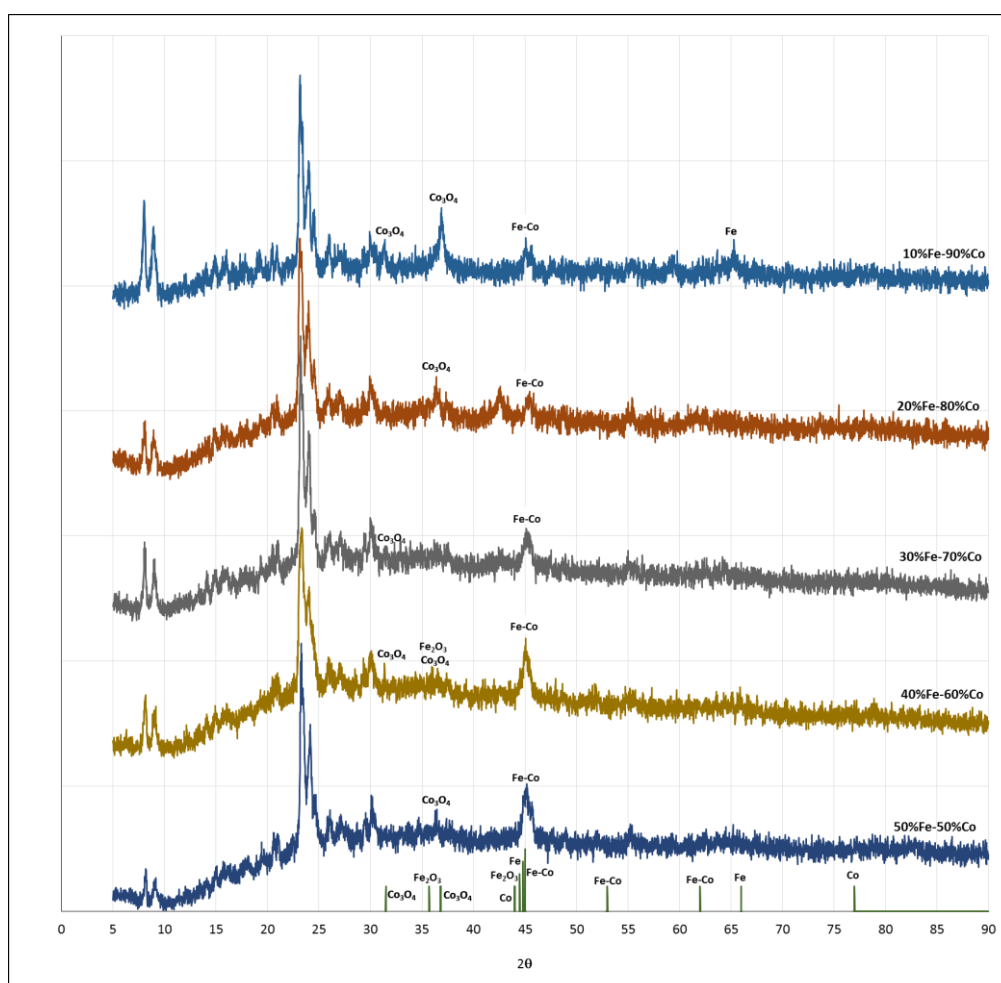
Pengujian XRD dilakukan untuk menganalisis kristalinitas dan jenis komponen berdasarkan sudut 2θ pada spektra difraksi sinar-X. Pengujian XRD dilakukan pada HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori (desilikasi NaOH dan KOH) serta Fe-Co/HZSM-5 hasil impregnasi dan reduksi. Perbandingan kristalinitas HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori (desilikasi NaOH dan KOH) dapat dilihat pada Gambar 4. Kristalinitas HZSM-5 mikropori dan HZSM-5 mesopori (desilikasi NaOH) menunjukkan pola spektra yang identik dengan puncak-puncak tajam terbentuk pada sudut 2θ sebesar $7,89^\circ$; $8,08^\circ$; 23° ; $23,27^\circ$ dan $23,91^\circ$. Hasil ini Spektra ZSM-5 dan HZSM-5 standar dengan area puncak-puncak tajam terjadi pada kisaran sudut 2θ sebesar $7-8^\circ$ dan $23-24^\circ$ yang merupakan puncak khas HZSM-5 [7]. Hasil ini menunjukkan bahwa desilikasi HZSM-5 menggunakan larutan NaOH 1 M tetap mempertahankan struktur kristal seperti semula. Fenomena yang berbeda ditunjukkan hasil desilikasi HZSM-5 menggunakan larutan KOH 1 M. Meskipun puncak-puncak spektra memiliki posisi sudut 2θ yang sama dengan spektra sebelumnya, namun intensitasnya jauh lebih kecil. Hal ini menunjukkan kristalinitas HZSM-5 yang didesiliasi dengan larutan KOH menurun cukup besar karena penyerapan Si yang cukup besar yang ditunjukkan dengan penurunan rasio Si/Al dari 40 menjadi 16,3032 seperti ditunjukkan pada Tabel 2.



Gambar 4. Spektra XRD pada HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH)

Pembentukan fase amorf pada fraksi mesopori HZSM-5 menggunakan larutan HNO_3 1 M pada 70°C selama 2 jam pengadukan. Selanjutnya, sampel dicuci dengan air deionisasi, dikeringkan dan dikalsinasi dengan prosedur yang sama pasca proses desilikasi di atas. Terbentuknya fasa amorf ditandai dengan spektra XRD dengan puncak-puncak tajam yang tersebar pada semua sudut 2θ seperti ditunjukkan Gambar 3.

HZSM-5 mesopori terimpregnasi selanjutnya direduksi untuk mendapatkan katalis logam pada permukaan aktif. Reduksi dilakukan dalam furnace menggunakan aliran hidrogen berlebih pada 400°C selama 8 jam. Analisis XRD digunakan untuk mengamati hasil reduksi. Posisi sudut difraksi puncak-puncak logam mengacu pada database spektrum dari Tavasoli [8]. Gambar 5 menunjukkan spektra logam Fe, Co dan paduan Fe-Co yang terbentuk. Selain itu juga masih terlihat adanya oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 yang masih ada pada katalis, yang mengindikasikan proses reduksi yang kurang sempurna. Hasil reduksi pada komposisi 30, 40 dan 50% Fe dalam Fe-Co menunjukkan terbentuknya paduan Fe-Co yang dominan terhadap oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 . Fe dan Co tidak terlihat pada spektra karena ada kemungkinan muncul di sekitar sudut difraksi 45° yang dekat sekali dengan sudut difraksi Fe-Co. Hasil sebaliknya diperoleh pada hasil pada komposisi 10% dan 20% Fe dalam Fe-Co. Keberadaan oksida Co_3O_4 lebih dominan dibandingkan paduan logam Fe-Co yang terbentuk. Apabila dilihat secara keseluruhan, hanya oksida Co_3O_4 yang cenderung terbentuk. Hal ini menunjukkan bahwa kondisi reduksi yang digunakan lebih sesuai untuk reduksi Fe dibandingkan Co.



Gambar 5. Spektra XRD katalis Fe-Co/HZSM-5 (NaOH) hasil reduksi dengan variasi komposisi logam Fe dan Co

Ujicoba katalis pada reaksi Fischer-Tropsch dilakukan menggunakan katalis 30%Fe-70%Co/HZSM-5. Proses berjalan steady state selama 3 jam, pendinginan kondensor menggunakan sirkulasi air dingin. Proses dihentikan dan didiamkan selama 8 jam untuk menyempurnakan kondensasi produk cair. Produk cair diperoleh sebanyak sekitar 1,5 mL, diencerkan dengan heksana kemudian dianalisis menggunakan GCMS menggunakan kolom HP5-MS. Produk yang dihasilkan sebagian besar berupa senyawa 2-propanol dan sedikit senyawa lain yang kemungkinan propena. Reaksi samping

pembentukan alkohol lebih dominan dibandingkan pembentukan hidrokarbon linier. Produksi senyawa oksigenasi seperti alkohol terjadi karena konversi CO yang masih rendah [9].

3. Kesimpulan

Desilikasi NaOH berhasil mempertahankan struktur kristal HZSM-5, sedangkan KOH mengubah struktur kristal HZSM-5. Volume mesopori meningkat dari 0,0161 cc/g menjadi 0,3496 cc/g (desilikasi NaOH) dan menjadi 0,8887 cc/g (desilikasi KOH). Volume mesopori hasil desilikasi KOH lebih besar dibandingkan desilikasi NaOH karena KOH melarutkan lebih banyak Si pada struktur HZSM-5. Reduksi katalis menghasilkan mayoritas logam Fe dan Co serta sedikit oksida Fe_2O_3 dan Co_3O_4 . Sintesis Fischer-Tropsch secara kontinyu dengan katalis 30Fe-70Co/HZSM-5, rasio $\text{H}_2/\text{CO} = 2$, temperatur 250°C , tekanan 20 bar menghasilkan fraksi cair yang mengandung 2-propanol dan propena

Ucapan Terima Kasih

Terimakasih disampaikan kepada Ristekdikti yang membantu pembiayaan melalui skema Penelitian Disertasi Doktor (SP DIPA- 042.06.1.401516/2018, tanggal 05 Desember 2017)

Daftar Pustaka

- [1] Y. Wang *et al.*, "Effect of hierarchical crystal structures on the properties of cobalt catalysts for Fischer-Tropsch synthesis," *Fuel*, 2016.
- [2] L. V. Sineva, E. Y. Asalieva, and V. Z. Mordkovich, "The Role of Zeolite in The Fischer-Tropsch Synthesis over Cobalt-Zeolite Catalysts," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 84, no. 11, pp. 1176–1189, 2015.
- [3] "Bhuana (2015)]Development of Hybrid Fischer-Tropsch Synthesis Catalyst for Direct Production of Synthetic Gasoline from Coal-Based Syngas An Indonesian Perspective.pdf." .
- [4] A. N. Pour, M. Zare, S. M. Kamali Shahri, Y. Zamani, and M. R. Alaei, "Catalytic behaviors of bifunctional Fe-HZSM-5 catalyst in Fischer-Tropsch synthesis," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 2009.
- [5] M. J. Valero-Romero *et al.*, "Carbon/H-ZSM-5 composites as supports for bi-functional Fischer-Tropsch synthesis catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, 2016.
- [6] J. C. Groen, L. A. A. Peffer, J. A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez, "Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium," *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 241, no. 1–3, pp. 53–58, 2004.
- [7] R. A. Al-Thawabeia and H. A. Hodali, "Use of Zeolite ZSM-5 for Loading and Release of 5-Fluorouracil," *J. Chem.*, vol. 2015, 2015.
- [8] A. Tavasoli, M. Trépanier, R. M. Malek Abbaslou, A. K. Dalai, and N. Abatzoglou, "Fischer-Tropsch synthesis on mono- and bimetallic Co and Fe catalysts supported on carbon nanotubes," *Fuel Process. Technol.*, 2009.
- [9] L. Xu, S. Bao, D. J. Houpt, S. H. Lambert, and B. H. Davis, "Role of CO_2 in the initiation of Chain Growth During the Fischer-Tropsch Synthesis," *Catal. Today*, vol. 36, pp. 347–355, 1997.