



Pembuatan dan Karakterisasi Katalis Bifungsional dari Zeolit Alam

Totok E. Suharto¹, Irfan Gustian¹, Agus Sundaryono²

¹ Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Bengkulu, Indonesia

² Jurusan Pendidikan MIPA, Fakultas Keguruan dan Ilmu Pendidikan, Universitas Bengkulu, Indonesia

Diterima 11 Mei 2007; Disetujui 5 Juni 2007

Abstract - Bifunctional zeolite catalysts have been prepared by three following steps: activation of local natural zeolite by hydrochloric acid and ammonium nitrate solutions, followed by impregnation of Cr, Ni, and Ti ions separately, and finally by calcination at 500°C for 4 hours. Characterization of catalyst properties was conducted by XRD to analyze its crystal phases, by SEM to study its surface morphology, by methylene blue to determine its surface area, and by IR spectroscopic and adsorbed ammonia gravimetric methods to analyze acidic properties. X-ray diffractograms show that all calcined catalysts have amorphous and dominant crystalline phases. The morphology of catalysts analyzed by SEM prohibited similar cracked lamellar layers on the surface characterized by a microporous material. These catalysts have high specific surface area of 110 m²/g. Acid amount measured by adsorbed ammonia gravimetric method is in a range of 3.00 – 3.70 mg NH₃/g.

Keywords: *Bifunctional zeolite catalys; characterization; palm oil cracking*

1. Pendahuluan

Faktor yang sangat menentukan keberhasilan proses *cracking* minyak adalah jenis katalis yang digunakan, yaitu katalis bifungsional berbasis zeolit. Sejumlah parameter mempengaruhi aktivitas dan selektivitas katalis zeolit bifungsional, khususnya karakteristik fungsi asam dan fungsi hidrogenasi serta keseimbangan kedua fungsi tersebut. Karakteristik katalis bifungsional zeolit sangat tergantung pada prosedur pembuatan katalis dan cara penyisipan (impregnasi) unsur logam yang dapat menimbulkan fungsi hidrogenasi [3]. Hasil penelitian sebelumnya [4][9][10] menunjukkan bahwa zeolit alam yang telah diimpregnasi dengan logam dapat digunakan sebagai katalis aktif dalam reaksi-reaksi isomerisasi, oligomerisasi dan *cracking* molekul hidrokarbon.

Dalam perengkahan katalitik cair (*fluid catalytic cracking*) dalam kilang minyak bumi dan industri petrokimia banyak digunakan katalis zeolit bifungsional [11]. Katalis bifungsional mempunyai dua jenis situs aktif, yaitu situs asam yang berfungsi untuk perengkahan (*cracking*) atau isomerisasi dan situs logam (metalik) yang berfungsi untuk hidrogenasi atau dehidrogenasi [3]. Sejumlah parameter mempengaruhi aktivitas dan selektivitas katalis zeolit bifungsional,

khususnya karakteristik fungsi asam dan fungsi hidrogenasi serta keseimbangan kedua fungsi tersebut. Karakteristik katalis bifungsional zeolit sangat tergantung pada prosedur pembuatan katalis dan cara penyisipan (impregnasi) unsur logam yang dapat menimbulkan fungsi hidrogenasi [3]. Pada artikel ini dilaporkan hasil penelitian untuk membuat katalis bifungsional dari zeolit alam dan karakterisasinya.

2. Metode Penelitian

a. Pembuatan katalis zeolit bifungsional

Katalis bifungsional katalis dibuat melalui modifikasi zeolit alam yang diambil dari daerah Bengkulu. Modifikasi zeolit alam menjadi katalis bifungsional ini dilakukan melalui tiga tahap, yaitu tahap pembentukan H-zeolit, tahap impregnasi logam aktif, dan diakhiri dengan tahap kalsinasi. Tahap pertama adalah perubahan zeolit alam menjadi H-zeolit. Reagen yang digunakan adalah larutan amonium nitrat (NH₄NO₃) dan asam klorida (HCl). Pertama-tama serbuk zeolit alam dimurnikan dengan cara perendaman dengan akuades, diaduk, disaring, dicuci dengan akuades, dan padatan yang diperoleh dipanaskan pada suhu 110°C dalam oven selama 12 jam sampai dengan 24 jam. Selanjutnya padatan zeolit kering ini ditumbuk menjadi

serbuk dan dicampur dengan larutan NH_4NO_3 2 M dengan perbandingan berat zeolit : volume larutan NH_4NO_3 adalah 1 : 2. Campuran diaduk secara kontinyu selama 2 jam sampai dengan 4 jam tanpa pemanasan. Campuran disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH filtrat netral. Padatan yang diperoleh dipanaskan pada suhu 110°C dalam oven selama 12 jam. Padatan kering ini diimpregnasi dengan logam aktif. Dengan cara yang sama H-zeolit juga diperoleh dengan mengganti larutan NH_4NO_3 dengan menggunakan larutan asam klorida (HCl).

Logam yang akan diimpregnasikan pada H-zeolit adalah masing-masing Cr, Ni, dan Ti secara terpisah. Proses impregnasi logam dilakukan dengan menggunakan serbuk H-zeolit, baik yang sudah dikalsinasi maupun yang belum dikalsinasi. Untuk itu sebanyak 10 g H-zeolit dicampur dengan 20 mL larutan yang masing-masing mengandung ion logam Cr^{3+} , Ni^{2+} , dan Ti^{4+} . Campuran diaduk selama 2 jam, kemudian dipanaskan pada suhu 90°C dalam oven selama 12 jam. Selanjutnya semua sampel zeolit terimpregnasi diaktivasi dengan cara kalsinasi pada suhu 500°C selama 4 jam dalam oven. Pada tahap ini akan dihasilkan tiga kelompok katalis zeolit bifungsional, yaitu Cr-H-zeolit, Ni-H-zeolit, dan Ti-H-zeolit.

b. Karakterisasi katalis

Kristalinitas dan fase kristal katalis dianalisis dengan difraktometri sinar-X (XRD). Sampel diukur pada sudut difraksi 2θ antara 5° dan 40° dengan interval pengukuran 120 detik. Luas permukaan katalis ditentukan dengan metode *methylene blue*. Jumlah keasaman ditentukan dengan jumlah mol amoniak yang teradsorpsi per gram katalis secara gravimetri. Kadar logam terimpregnasi ditentukan dengan analisis unsur menggunakan analisis EDX. Untuk memperoleh gambaran morfologi permukaan katalis digunakan mikroskop elektron (SEM).

3. Hasil dan Pembahasan

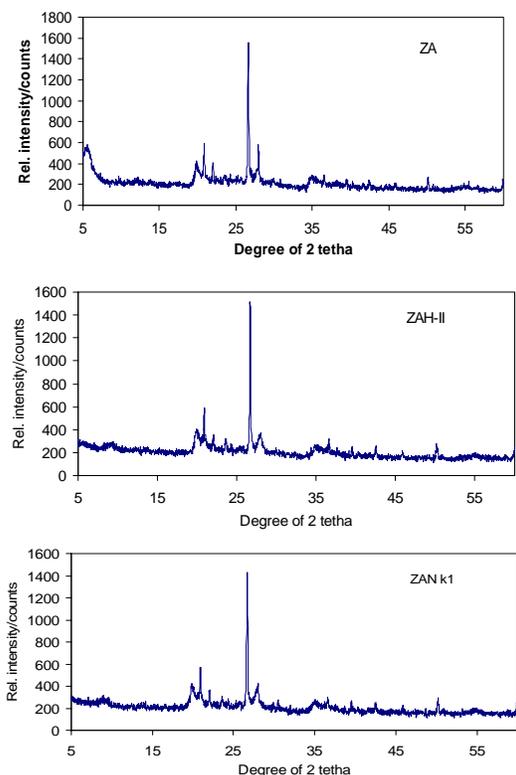
a. Komposisi kimia katalis

Komposisi kimia katalis zeolit dianalisis dengan metode EDX dan hasilnya ditunjukkan secara lengkap pada tabel 1. Penurunan kadar logam Na dalam sampel zeolit sesudah aktivasi dibandingkan dengan kadarnya dalam zeolit alam (ZA) menunjukkan, bahwa pertukaran kation telah terjadi menghasilkan zeolit dalam struktur H-zeolit. Harga rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ katalis zeolit sebesar 2,4 sampai dengan 2,5.

Tabel 1. Komposisi (persen berat) sampel katalis zeolit sebelum dan sesudah aktivasi dan impregnasi

Komponen	ZA	ZANK	Cr-ZAN-1/5	Ni-ZAN-1/5	Ti-ZAN-1/5
Na_2O	0,92	0,47	1,08	0,62	0,64
MgO	1,74	2,05	1,60	1,78	1,68
Al_2O_3	24,41	24,68	23,82	23,66	23,65
SiO_2	59,53	56,94	57,86	59,20	60,28
K_2O	2,12	1,86	1,47	1,94	2,48
CaO	1,27	0,51	0,42	0,30	0,01
FeO	8,33	13,49	8,14	9,03	7,32
TiO_2					3,94
Cr_2O_3			2,09		
NiO				3,47	

Proses aktivasi, baik dengan larutan amonium nitrat maupun dengan asam klorida, menyebabkan terjadinya penurunan kadar logam Na dan K pada zeolit alam. Hal ini sesuai dengan teori aktivasi zeolit, yang menyatakan bahwa dalam proses aktivasi terjadi penukaran ion logam Na^+ atau K^+ oleh ion H^+ . Impregnasi tiga ion logam berbeda, masing-masing adalah Ni^{2+} , Cr^{3+} dan Ti^{4+} ke dalam zeolit berhasil dilakukan. Hasil analisis kadar logam dengan EDX menunjukkan, bahwa zeolit alam (ZA) dan zeolit yang diaktivasi dengan amonium nitrat (ZANK) tidak mengandung ketiga logam tersebut, sedangkan masing-masing sampel katalis zeolit sejenis yang terimpregnasi (Cr-ZAN1/5, Ni-ZAN1/5, dan Ti-ZAN1/5) mengandung kadar logam yang diimpregnasikan. Data serupa juga ditunjukkan oleh sampel katalis zeolit yang diaktivasi dengan asam klorida dan diimpregnasi dengan masing-masing ion Ni^{2+} , Cr^{3+} , dan Ti^{4+} . Proses impregnasi ion logam Ni^{2+} , Cr^{3+} , dan Ti^{4+} ke dalam zeolit alam yang diuakti dengan proses kalsinasi pada suhu 500°C menghasilkan katalis zeolit bifungsional.



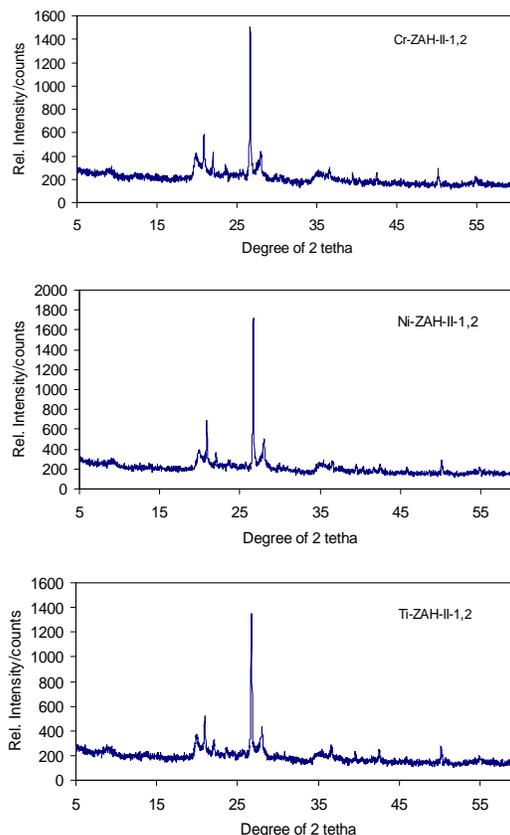
Gambar 1. Pola difraktogram (XRD) sampel zeolit alam (atas), zeolit alam diaktivasi dengan HCl (tengah), dan zeolit alam diaktivasi dengan NH_4NO_3 (bawah).

b. Fasa kristal

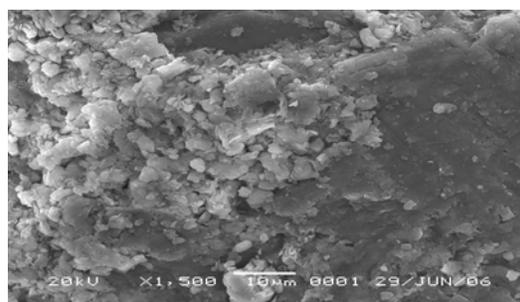
Pola difraktogram hasil analisis dengan *X-Ray Diffraction* (XRD) ditunjukkan pada gambar 1 dan 2. Pola difraktogram menunjukkan, bahwa hampir semua katalis zeolit yang dibuat dalam riset ini mempunyai fase kristal yang tercampur dengan fase amorf. Fase amorf dominan dalam zeolit alam, sedangkan bagian fase kristal meningkat setelah dilakukan aktivasi, impregnasi dan kalsinasi pada suhu 500°C.

Fase amorf pada zeolit alam diidentifikasi dengan munculnya puncak difraktogram pada daerah 2θ di sekitar $5^\circ - 10^\circ$. Adanya fase kristalin zeolit ditandai dengan puncak-puncak difraktogram yang tajam pada daerah 2θ antara 18° dan 28° . Kristalisasi padatan amorf seperti zeolit alam diikuti dengan perubahan struktur kerangka silika-alumina dan lepasnya sebagian kandungan molekul air. Zeolit dengan struktur silika-alumina kristalin merupakan bahan matriks dan

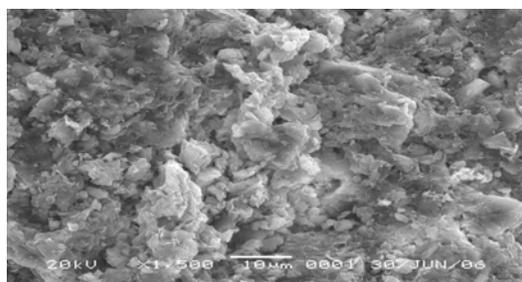
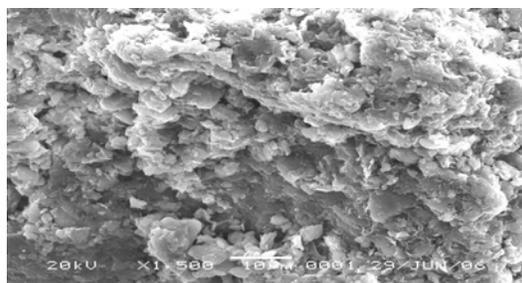
pengembangan (*support*) yang baik untuk digunakan sebagai katalis. Struktur kristal zeolit yang khas memungkinkan zeolit untuk membentuk morfologi permukaan yang khas dengan luas permukaan yang besar. Morfologi dan luas permukaan katalis zeolit yang telah dibuat dibahas lebih lanjut pada uraian berikut.



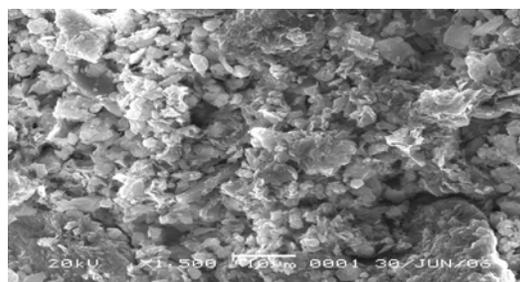
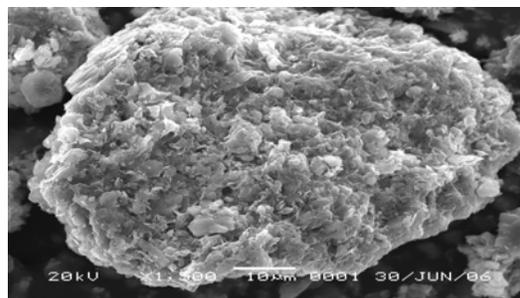
Gambar 2. Pola difraktogram (XRD) sampel zeolit alam diaktivasi dengan HCl dan diimpregnasi dengan ion logam Cr^{3+} (atas), Ni^{2+} (tengah), dan Ti^{4+} (bawah).



ZA

**ZAH-II****ZAN-k**

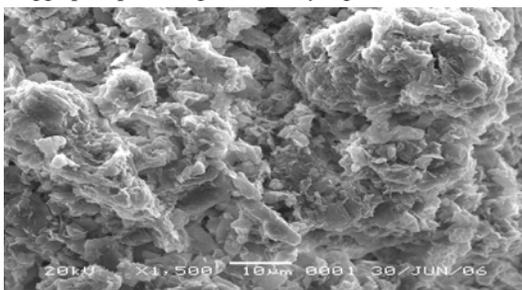
Gambar 3. Mikrograf SEM morfologi permukaan zeolit alam (atas), zeolit yang diaktifkan dengan asam klorida (tengah), dan zeolit yang diaktifkan dengan amonium nitrat (bawah).

**Ni-ZAH-II-1,5****Ti-ZAH-II-1,5**

Gambar 4. Mikrograf SEM morfologi permukaan zeolit yang diaktifasi dengan HCl dan diimpregnasi dengan Cr (atas), diimpregnasi dengan Ni (tengah), dan yang diimpregnasi dengan Ti (bawah).

c. Morfologi permukaan katalis

Morfologi permukaan padatan katalis zeolit yang terdiri dari fase kristalin yang berpori-pori (*porous*) ditunjukkan oleh mikrograf hasil identifikasi dengan *Scanning Electron Microscope* (SEM) sebagaimana disajikan pada gambar 3 dan 4. Mikrograf permukaan zeolit alam (gambar 3, atas) menunjukkan morfologi permukaan zeolit alam dengan karakter rapuh dan amorf. (gambar 3, tengah dan bawah). Zeolit yang sudah diaktifasi, diimpregnasi, dan dikalsinasi menunjukkan struktur permukaan yang berbeda dari zeolit alam; terdiri dari lamelar-lamelar yang berlapis, dan di sela-sela lamelar tersebut terdapat banyak rongga pori-pori dengan ukuran yang berbeda-beda.

**Cr-ZAH-II-1,5**

Pada gambar 4 ditunjukkan mikrograf morfologi permukaan katalis zeolit bifungsional yang dibuat dari zeolit alam yang diaktifkan dengan asam klorida, diimpregnasi dengan logam Cr, Ni, dan Ti, serta dikalsinasi. Mikrograf serupa ditunjukkan oleh katalis zeolit bifungsional yang diaktifkan dengan amonium nitrat. Kedua kelompok katalis berbasis zeolit ini mempunyai morfologi yang tidak jauh berbeda, tetapi berbeda dari zeolit alam. Morfologi permukaan katalis zeolit bifungsional terdiri dari lamelar-lamelar kristalin yang berlapis, dan di sela-sela lamelar tersebut terdapat banyak rongga pori-pori dengan ukuran yang berbeda-beda. Gambaran struktur kristalin katalis kelompok katalis zeolit ini sesuai dengan hasil analisis XRD yang sudah diuraikan sebelumnya.

Berdasarkan skala mikrografs SEM juga dapat ditentukan secara kasar diameter ukuran partikel dan diameter ukuran pori-pori katalis berbasis zeolit alam. Diameter ukuran partikel serbuk zeolit rata-rata kurang dari 100 μm . Diameter ukuran pori-pori bervariasi antara 10 dan 20 μm , yang menunjukkan bahan katalis ini termasuk dalam kelompok *microporous*. Tingkat

porositas zeolit dapat dijelaskan lebih lanjut berdasarkan hasil pengukuran luas permukaan, yang diuraikan pada bagian selanjutnya.

d. Luas permukaan katalis

Hasil pengukuran luas permukaan katalis dengan metode *metylene blue* menunjukkan bahwa sampel zeolit alam (ZA) mempunyai luas permukaan sebesar 97 m²/g, sampel zeolit teraktivasi sebesar 105 m²/g, dan contoh katalis zeolit bifungsional sebesar 110 m²/g (tabel 2).

Tabel 2. Data luas permukaan zeolit alam tanpa dan dengan perlakuan aktivasi dan impregnasi

Sampel	Luas permukaan (m ² /g)
ZA	97,26
ZANk	105,82
Cr-ZAN-1/2	99,50
Cr-ZAN-1/3	110,83
Cr-ZAN-1/5	108,63
Ni-ZAN-1/2	99,75
Ni-ZAN-1/3	98,97
Ni-ZAN-1/5	104,58
Ni-ZAN-1/2	107,50
Ti-ZAN-1/3	109,03
Ti-ZAN-1/5	107,42

Data ini menunjukkan, bahwa perlakuan aktivasi, baik dengan asam klorida maupun dengan amonium nitrat, dapat meningkatkan luas permukaan zeolit alam. Peningkatan luas permukaan ini dapat dijelaskan sebagai akibat dari sebagian bahan pengotor yang semula menutup lubang pori-pori larut dalam larutan pengaktif dan dilepaskan atau terbakar melalui kalsinasi, sehingga pori-pori menjadi terbuka. Dengan terbukanya lubang pori-pori pada sistem struktur kristal katalis zeolit, luas permukaan yang terukur menjadi lebih besar.

e. Sifat asam padatan katalis

Sifat keasaman zeolit merupakan karakter penting dan menentukan aktifitas katalis. Jumlah keasaman (kuantitatif) dalam zeolit diukur dengan metode

gravimetri, yaitu dengan mengukur selisih antara berat sampel katalis zeolit yang mengadsorpsi amoniak dan berat sampel zeolit tanpa amoniak. Jumlah keasaman zeolit termodifikasi lebih besar daripada jumlah keasaman zeolit alam (tabel 3). Analisis keasaman lebih lanjut dengan spektrofotometri IR untuk mengidentifikasi situs asam Broensted dan situs asam Lewis pada permukaan zeolit belum selesai dilakukan.

Tabel 3. Data jumlah keasaman zeolit alam tanpa dan dengan perlakuan aktivasi impregnasi

Sampel	Keasaman (mmol NH ₃ /g zeolit)
ZA	1,537
ZANk	3,222
Cr-ZAN-1/2	3,368
Cr-ZAN-1/3	3,426
Cr-ZAN-1/5	3,444
Ni-ZAN-1/2	3,361
Ni-ZAN-1/3	3,372
Ni-ZAN-1/5	3,751
Ni-ZAN-1/2	3,042
Ti-ZAN-1/3	3,355
Ti-ZAN-1/5	3,202

4. Kesimpulan

Katalis zeolit bifungsional telah berhasil dibuat dengan cara aktivasi zeolit alam menggunakan larutan asam klorida atau amonium nitrat dan diikuti dengan impregnasi logam Cr, Ni, dan Ti serta kalsinasi. Fasa katalis zeolit bifungsional yang telah dikalsinasi terdiri atas sedikit fase amorf dan lebih banyak fase kristalin porous. Morfologi permukaan padatan katalis menunjukkan bentuk kristalin yang terdiri atas lapisan lamelar dengan rongga pori-pori yang tergolong mikroporous. Diukur dengan metode metilen blue semua varian katalis yang diperoleh mempunyai luas permukaan spesifik yang cukup besar, yaitu 90 – 110 m²/g. Jumlah keasaman yang diukur dengan metode gravimetri adalah 3,00 – 3,70 mg NH₃/g.

Penelitian lebih lanjut perlu dilakukan untuk menguji aktivitas dan selektivitas katalis zeolit bifungsional

untuk mengkonversi minyak sawit melalui reaksi perengkahan menjadi hidrokarbon.

Ucapan Terimakasih

Terimakasih disampaikan kepada DP2M Ditjen Dikti Depdiknas RI yang telah membiayai Penelitian Hibah Bersaing (kontrak nomor 009/SP3/PP/DP2M/II/2006). Terimakasih juga disampaikan kepada Radi Meidiansyah dan Septi Aryanti yang telah membantu bekerja dalam penelitian ini.

Daftar Pustaka

- [1] Chang, C.D., Lang, W.H. and Smith, R.L., **1979**, Application of ZSM-5 zeolite as catalyst in the conversion of methanol to gasoline, *J. Catal.* 56, 169.
- [2] Derouane, E.G., **1984**, Conversion of methanol to gasoline over zeolite catalysts, I. Reaction mechanisms, *Zeolites, Science and Technology*, Boston, 515 – 528.
- [3] Guisnet M. and Perot G., **1984**, Zeolite Bifunctional Catalyst, *Zeolite: Science and Technology*, Boston, 397 – 420.
- [4] Suharto T.E., **1997**, Solid acid catalysts for the conversion of small hydrocarbon molecules, *PhD dissertation*, Johannes Gutenberg-University of Mainz, Germany.
- [5] Suharto T.E., Keasaman dan Aktifitas Katalis Padat Zeolit dan Zirconia Tersulfatasi, *Jurnal Kimia Andalas*, 8(2), 1 – 5.
- [6] Suharto, T.E., *Perengkahan Asam Oleat dengan Katalis Zeolit Alam Termodifikasi*, hasil sementara penelitian pendahuluan, tidak dipublikasi.
- [7] Suharto T.E., Synthesis of Catalytically Active High Surface Area Sulfated Zirconia, *Jurnal Matematika dan Sains*, 8/4, 171 – 173.
- [8] Suharto T.E., Widiyati, E., **2002**, *Zirconia Tersulfatasi sebagai Katalis untuk Oligomerisasi Propena menjadi Bahan Bakar Bensin*, Laporan Penelitian Hibah Bersaing IX, UNIB-DP3M Ditjen Dikti Depdiknas.
- [9] Suharto T.E., Widiyati, E., Gustian, I., **2003**, *Pembuatan Katalis Baru Berbasis Zeolit dan Zirconia untuk Mengubah Propena Menjadi Bahan Bakar Cair Sejenis Bensin Bebas Timbal*, Laporan Riset Unggulan Terpadu (RUT) X, UNIB-LIPI-KRT.
- [10] Trisunaryanti W., Triyono, dan Taufiyanti F., **2002**, Deaktivasi dan regenerasi katalis Sr/Zeorlit alam aktif untuk proses konversi metil isobutil keton, *Gama Sains*, IV (2), 142 – 148.
- [11] Venuto P.B. and Habib E.T., **1979**, Fluid Catalytic Cracking with Zeolite Catalysts, *Chemical Industries/1*, Dekker Inc., New York.