

Peningkatan Rasio Si/Al Zeolit Alam Mordenit sebagai Bahan Dasar Zeolit Katalis

Roocyta Handhoyo, Herry Prijatama, Siti Sofiyah, Iis Nurlela, Nita Yusianita, R. Amelia, dan Ratna Komala

Puslit Geoteknologi LIPI, Kompleks LIPI
Jl. Sangkuriang, Bandung 40135

ABSTRAK

Salah satu aplikasi zeolit sebagai mineral multi fungsi adalah sebagai bahan katalis. Penelitian untuk memanfaatkan zeolit Indonesia sebagai katalis akan meningkatkan nilai tambah dan berpeluang untuk mengurangi ketergantungan terhadap bahan katalis impor. Salah satu sifat utama agar zeolit dapat berfungsi sebagai katalis adalah rasio Silika Alumina yang tinggi, dimana $Si/Al > 10$. Sebagai langkah awal untuk membentuk zeolit katalis, penelitian telah dilakukan untuk meningkatkan rasio Si/Al dari zeolit alam mordenit dari Cikancra atau Cikalong, Tasikmalaya. Metoda yang dipakai adalah dengan melakukan proses dealuminasi yang diikuti dengan proses kalsinasi dan pertukaran ion. Dengan proses tersebut diharapkan Na-zeolit dari mordenit alam dapat termodifikasi menjadi NH_4 -zeolit yang dapat dijadikan zeolit katalis. Proses dealuminasi dilakukan dengan menggunakan HNO_3 , dengan variasi konsentrasi dan waktu pada suhu $85^\circ C$. Setelah itu dilakukan proses kalsinasi pada suhu $700^\circ C$, yang diikuti dengan pertukaran ion dengan menggunakan NH_4NO_3 . Penelitian pada tahap sekarang telah berhasil meningkatkan rasio Si/Al mordenit alam dari $Si/Al \cong 5$ menjadi $Si/Al > 10$. Kondisi proses yang dilakukan adalah melalui dealuminasi dengan 8N HNO_3 , selama 24 jam pada suhu $85^\circ C$, diikuti dengan kalsinasi pada suhu $700^\circ C$ selama 2 jam. Setelah itu dilakukan proses pertukaran ion dengan 5% NH_4NO_3 selama 2 jam dan diikuti kalsinasi kembali pada suhu $400^\circ C$ selama 2 jam.

Kata kunci : Zeolit, dealuminasi, katalis

ABSTRACT

INCREASING THE Si/Al RATIO OF NATURAL ZEOLITE MORDENITE AS BASIC MATERIAL OF CATALYST. *One of the application of zeolite as a multi-function mineral is the use as catalyst. Investigation to utilize Indonesian natural zeolite as a catalyst will increase the added value and gives a chance to reduce the dependency of imported catalyst. One of the main property, which allow zeolite to be used as a catalyst, is a high silica-alumina ratio, where $Si/Al > 10$. As a preminalry stage to form a catalyst zeolite, research has been carried out to increase the Si/Al ratio of natural mordenite from Cikalong, Tasikmalaya. The method applied is dealumination process, which is followed by calcinations and ion exchange. This process is expected to modify the Na-zeolite from natural mordenit to be a NH_4 -zeolite which can be transformed to a catalyst zeolite. Dealumination process is carried out using HNO_3 , with variable concentration and time at temperature of $85^\circ C$. Thereafter, zeolite is calcined at $700^\circ C$ and is followed ion exchange process using NH_4NO_3 . The current stage of research has been succeeded to increase the Si/Al ratio of natural mordenite from $Si/Al \cong 5$ to $Si/Al > 10$. The process condition applied is dealumination with 8N HNO_3 for 24 hours at $85^\circ C$ and is followed by calcinations at $700^\circ C$ for 2 hours. Ion exchange is proceeded with 5% NH_4NO_3 for 2 hours and is followed by another calcinations at $400^\circ C$ for 2 hours.*

Keywords: Zeolite, dealumination, catalyst

PENDAHULUAN

Zeolit merupakan mineral multifungsi, salah satu fungsinya adalah sebagai katalis. Zeolit katalis umumnya mempunyai rasio Si/Al tinggi (>10) sehingga dapat digunakan sebagai katalis reaksi-reaksi organik seperti konversi hidrokarbon (misalnya *hydro-cracking*), perubahan metanol menjadi gasolin, dll. Selama ini bahan katalis yang digunakan di Indonesia masih berasal dari bahan impor, sedangkan Indonesia kaya akan bahan-bahan alam seperti zeolit yang bisa dimodifikasi menjadi bahan katalis.

Penelitian untuk melakukan sintesa zeolit katalis dilakukan terhadap zeolit alam yang banyak terdapat di Indonesia, yaitu mordenit. Alternatif pemanfaatan mordenit alam ini diharapkan akan meningkatkan potensi dan memberi nilai tambah terhadap zeolit alam. Mordenit bersifat non katalis (Si/Al rendah dan tidak punya pusat-pusat asam).

Sedangkan zeolit katalis merupakan medium yang konduktif untuk proses katalisa reaksi-reaksi kimia organik karena Si/Al >10 dan adanya pusat-pusat asam. Oleh karena itu mordenit alam harus mendapat perlakuan tertentu untuk meningkatkan rasio Si/Al yang dimilikinya, sebelum dimodifikasi menjadi zeolit katalis.

Zeolit telah memiliki bentuk kristal tertentu yang harus diubah menjadi zeolit sintetis yang baik untuk katalis, seperti zeolit X, Y atau ZSM. Untuk itu umumnya dilakukan proses penggerusan dan pemanasan temperatur tinggi untuk merusak struktur kristal dari zeolit alam dan merubahnya menjadi lebih amorf. Bahan alam dalam kondisi amorf akan sangat reaktif dan lebih mudah dimodifikasi untuk membentuk zeolit katalis. Dilain pihak zeolit alam juga telah memiliki komposisi kimia yang dibutuhkan untuk membentuk zeolit sintetis, terutama kandungan silika dan alumina. Zeolit sintetis untuk katalis biasanya memiliki rasio Si/Al yang cukup tinggi, sebagai contoh Si/Al = 4 – 8 untuk zeolit katalis dari faujasit atau Si/Al = 8 –

25 untuk zeolit katalis dari mordenit. Rasio Si/Al yang tinggi meningkatkan stabilitas termal, kekuatan asam dan konversi hidrokarbon yang sangat berpengaruh dalam proses katalis. Peningkatan rasio Si/Al antara lain dapat dilakukan dengan proses dealuminasi .

TINJAUAN PUSTAKA

Zeolit merupakan katalis yang cukup efektif untuk proses *hydrocarbon alkylation*, *isomerization* dan *cracking*. Tiga sifat zeolit yang berperan dalam fungsinya sebagai katalis adalah :

- Penyaring molekul. Sifat ini menyeleksi pereaksi, hasil antara dan produk akhir yang terlibat dalam proses katalisa oleh zeolit katalis.
- Pusat asam. Adanya pusat asam ini memberikan medium yang konduktif (lebih reaktif) untuk proses katalisa.
- Si/Al yang tinggi menyebabkan keasaman tinggi [3]. Setiap jenis zeolit mempunyai batas Si/Al yang optimum untuk bahan katalis. Untuk katalis mordenit batas Si/Al optimumnya antara 8-25, dan untuk ZSM 5 antara 5-35.

Zeolit mordenit merupakan salah satu material yang potensial untuk digunakan menjadi katalis karena dapat memiliki keasaman yang tinggi setelah melalui proses modifikasi tertentu. Mordenit yang bersifat asam antara lain dapat dihasilkan melalui pemanasan, dealuminasi dengan asam atau pertukaran ion .

Mordenit merupakan zeolite berpori besar dan memiliki struktur kristal ortorombik. Mordenit alam tidak mampu berfungsi sebagai katalis karena sifat pori dan struktur kanal yang mono-dimensional dan non-intersection. Struktur tersebut dapat menghambat masuknya molekul berukuran besar. Rasio Si/Al mordenit alam ini masih perlu ditingkatkan hingga mencapai rasio Si/Al yang optimum sebagai katalis [2]. Proses dealuminasi mordenit dengan menggunakan asam [HNO_3] merupakan salah satu alternatif untuk memodifikasi struktur, pori dan luas

permukaan agar lebih mudah digunakan untuk proses katalisis. Modifikasi tersebut dapat membuka peluang molekul berukuran besar berinteraksi dalam struktur zeolit .

Proses modifikasi mordenit yang telah mempunyai bentuk kristal tertentu untuk mendapatkan rasio Si/Al yang tinggi (bersifat asam), dapat melalui tahap-tahap berikut :

- Dealuminasi dengan perlakuan asam dapat mengurangi kandungan Al sampai 30%
- Kalsinasi mordenit terdealuminasi pada suhu tinggi dapat mengurangi Al sampai 90%
- Penukaran ion dengan NH_4^+ , mengubah Na-mordenit menjadi NH_4 -mordenit.
- Kalsinasi NH_4 -mordenit, mengubah

NH_4 -mordenit menjadi H-mordenit.

Selanjutnya H-mordenit yang terbentuk dapat digunakan sebagai katalis atau penyangga bagi katalis logam seperti Pt, Ce, Cu dan sebagainya.

METODA PENELITIAN

Sebagai bahan dasar digunakan zeolit mordenit alam dari daerah, Cikancra atau Cikalong Tasikmalaya. Mordenit alam tersebut kemudian mengalami proses Preparasi yang meliputi pencucian, pengeringan dan penggerusan. Setelah itu dilakukan Karakterisasi untuk mengetahui sifat fisik dan kimia mordenit dengan analisa secara kimia (wet analysis/major elements) dan XRD. Selanjutnya dilakukan proses modifikasi mordenit alam menjadi mordenit dengan rasio Si/Al yang tinggi melalui beberapa tahap, yaitu :

1. Pembuatan mordenit terdealuminasi dilakukan dengan mereflux 25 gram mordenit alam dalam 500 ml 8N HNO_3 pada suhu 85°C selama beberapa waktu. Hasil reflux dicuci dengan aquadest beberapa kali sampai pH air cucian tetap (pH=5) kemudian dikeringkan pada suhu 100°C
2. Proses kalsinasi. Mordenit terdealuminasi dipanaskan dalam tungku pemanas pada suhu 700°C selama 1 jam, 2 jam dan 3 jam.
3. Proses penukaran ion dengan NH_4NO_3 5%. Mordenit hasil kalsinasi dicampur dengan NH_4NO_3 5% dan diaduk diatas pengaduk magnet selama 2 jam, kemudian didekantasi. Residu dikeringkan pada suhu 100°C dan dikalsinasi pada Suhu 400°C selama 2 jam. Pada proses penukaran ion ini, 10 gram mordenit direaksikan dengan larutan NH_4NO_3 5%.
4. Analisis kandungan Si dan Al dilakukan terhadap mordenit hasil tahapan proses (1, 2, 3) untuk menentukan kondisi optimum masing-masing proses.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil analisa kimia zeolit mordenit dari daerah Cikancra, Tasikmalaya dapat dilihat pada Tabel 1 di bawah ini. Zeolit mordenit alam tersebut selanjtnya mengalami proses dealuminasi dengan 8N HNO_3 pada 85°C selama 4 jam yang diikuti dengan kalsinasi pada 700°C selama beberapa jam. Perbandingan Si/Al mordenit setelah proses dealuminasi dan kalsinasi tersebut diberikan dalam Tabel 2 dan Gambar 1 di bawah ini :

Tabel 1. Komposisi kimia mordenit alam

No	Oksida	%Berat
1	Si O ₂	64.55
2	TiO ₂	0.28
3	Al ₂ O ₃	11.22
4	Fe ₂ O ₃	1.08
5	MnO	0.09
6	MgO	0.19
7	CaO	0.05
8	Na ₂ O	1.99
9	K ₂ O	1.09
10	P ₂ O ₅	0.37
11	H ₂ O ⁻	3.16
12	H ₂ O ⁺	5.32
13	LOI	18.23
	Perbandingan SiO ₂ /Al ₂ O ₃	5.75
	Perbandingan Si/Al	5.07

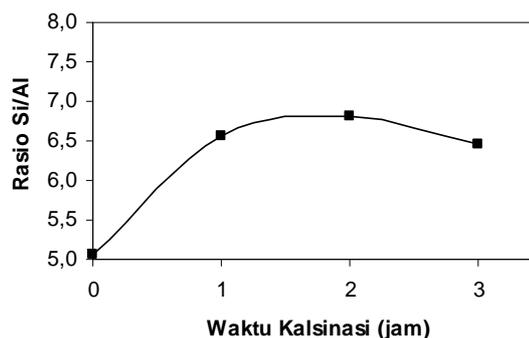
Tabel 2. Hasil dealuminasi (waktu pendek) dan kalsinasi zeolit mordenit

Waktu Kalsinasi	%SiO ₂	% Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al
1 jam	80.31	10.84	7.41	6.57
2 jam	80.94	10.52	7.69	6.82
3 jam	79.70	10.94	7.29	6.47

Tabel 3. Hasil dealuminasi (waktu panjang) dan kalsinasi zeolit mordenit

	Dealuminasi, 8N HNO ₃ , 85°C				Kalsinasi 700°C, 2 jam			
	%SiO ₂	% Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al	%SiO ₂	% Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al
1 hari	74.52	7.11	10.48	9.29	77.52	7.58	10.22	9.06
2 hari	73.63	6.42	11.47	10.17	77.85	6.90	11.28	10.00
3 hari	72.85	6.66	10.94	9.70	77.74	7.20	10.80	9.57

Berdasarkan tabel di atas dapat dilihat bahwa waktu kalsinasi yang optimum adalah selama 2 jam dan rasio Si/Al mordenit meningkat menjadi 6,82. Hasil ini sesuai dengan hasil yang dilakukan sebelumnya. Namun untuk membentuk zeolit katalis diperlukan rasio Si/Al lebih dari 10 , sehingga perlu dilakukan proses dealuminasi yang lebih lama. Waktu kalsinasi optimum ini (2 jam) selanjutnya digunakan dalam kegiatan eksperimentasi berikutnya, dimana proses dealuminasi dilakukan dengan waktu yang lebih panjang, selama 1, 2 dan 3 hari. Hasilnya dapat dilihat pada tabel 3 dan gambar 2 sebagai berikut :

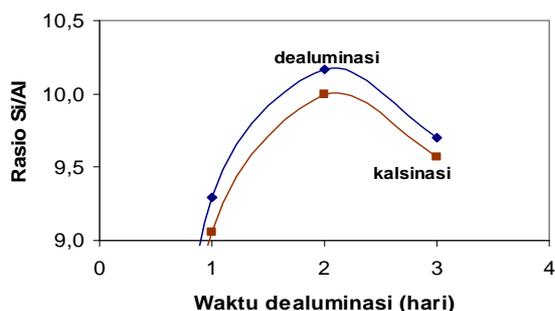


Gambar 1. Perubahan rasio Si/Al setelah proses dealuminasi (4 jam) dan diikuti kalsinasi 700°C

Tabel 4. Hasil pertukaran kation dan kalsinasi 400°C dari zeolit mordenit

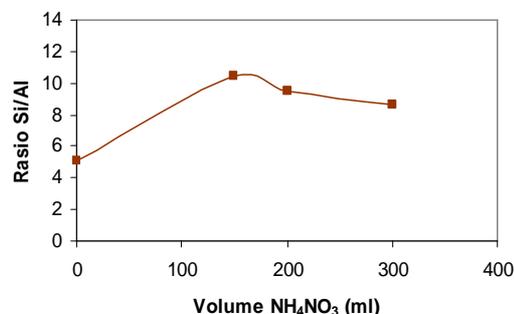
Zeolit/NH ₄ NO ₃	%SiO ₂	% Al ₂ O ₃	SiO ₂ /Al ₂ O ₃	Si/Al
10g / 150 ml	80.66	6.86	11.76	10.43
10g / 200 ml	80.06	7.48	10.70	9.50
10g / 300 ml	79.07	8.09	9.77	8.67

Hasil di atas menunjukkan bahwa dengan memperpanjang waktu dealuminasi terjadi peningkatan rasio Si/Al dari mordenit hingga diatas 10. Hal ini terjadi karena asam nitrat (HNO₃) membutuhkan waktu yang lebih lama untuk melepaskan aluminium dari zeolit bila dibandingkan dengan penggunaan asam kuat seperti HCl. Selain itu penggunaan asam dalam proses dealuminasi mengakibatkan kerusakan pada sebagian struktur zeolit, sehingga diperlukan proses kalsinasi untuk menstabilkan struktur tersebut yang diharapkan memiliki ukuran pori yang lebih besar.



Gambar 2. Perubahan rasio Si/Al setelah proses dealuminasi dan kalsinasi (2 jam).

Proses penukaran kation dengan NH₄NO₃ dilakukan pada sampel hasil dealuminasi satu hari (24 jam), demi alasan kepraktisan dan biaya. Rasio Si/Al mordenit pada kondisi ini sudah hampir mencapai 10 dan diharapkan dapat meningkat lagi setelah penukaran kation yang bertujuan membentuk NH₄-mordenit dari Na-mordenit. Hasil eksperimentasi tukar kation yang diikuti dengan kalsinasi pada suhu 400°C selama 2 jam dapat dilihat pada Tabel 4 dan gambar 3.

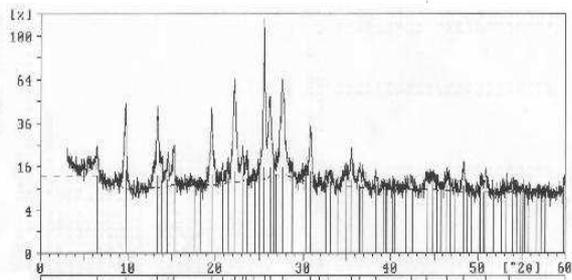


Gambar 3. Perubahan rasio Si/Al setelah proses tukar kation dan kalsinasi 400°C

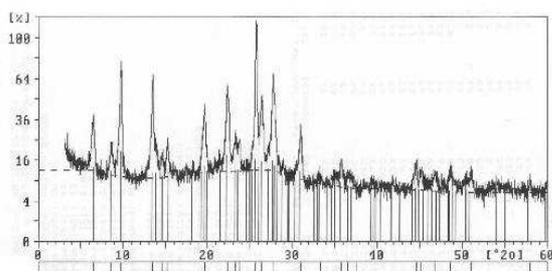
Hasil percobaan di atas menunjukkan bahwa rasio Si/Al mordenit dapat mencapai lebih besar dari 10 setelah proses tukar kation dan kalsinasi. Rasio Si/Al >10 dicapai pada konsentrasi padat (10g zeolit dalam 150 ml NH₄NO₃) dan makin menurun dengan semakin tingginya volume amonium nitrat dalam campuran. Proses pertukaran ion Na⁺ dengan NH₄⁺ semakin tidak efektif dengan meningkatnya jumlah ion NH₄⁺ dalam larutan, karena terbatasnya kisi ion Na⁺ dalam struktur zeolit yang dapat dipertukarkan dan kompetisi antar ion NH₄⁺ dalam larutan.

Untuk mengetahui kemungkinan perubahan struktur yang terjadi pada zeolit mordenit dilakukan analisa difraksi sinar X (XRD) dimana hasilnya dapat dilihat pada gambar 4 dan 5. Hasil analisa XRD mordenit alam (Gambar 4) menunjukkan adanya mineral kuarsa (SiO₂) sebagai pengotor. Proses modifikasi mordenit (dealuminasi, kalsinasi, tukar kation) ternyata tidak memberikan perubahan struktur yang signifikan pada mordenit, walaupun terjadi sedikit pergeseran posisi sudut kristalisasi (2θ) pada hasil XRD mordenit setelah proses tukar kation dan kalsinasi (Gambar 5). Hal ini menunjukkan

bahwa proses kalsinasi memang dibutuhkan untuk membuat struktur zeolit mordenit kembali stabil, setelah terjadi proses pertukaran kation antara Na^+ dan NH_4^+ .



Gambar 4. Hasil XRD zeolit alam mordenit



Gambar 5. Hasil XRD mordenit setelah proses penukaran kation dengan NH_4^+ (10g zeolit / 150 ml NH_4NO_3)

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa zeolit mordenit alam mempunyai potensi untuk digunakan sebagai zeolit katalis. Peningkatan rasio Si/Al untuk membuat mordenit bersifat lebih asam dapat dilakukan dengan serangkaian proses yang meliputi dealuminasi – kalsinasi dan prtukaran kation – kalsinasi. Rasio Si/Al > 10 dapat dicapai dalam kondisi proses dealuminasi dengan 8N HNO_3 pada suhu 85°C selama 24 jam dilanjutkan dengan kalsinasi 700°C selama 2 jam. Setelah itu dilakukan proses tukar kation dengan 5% NH_4NO_3 selama 2 jam dan diikuti kalsinasi pada suhu 400°C selama 2 jam. Hasil XRD menunjukkan bahwa struktur mordenit

tidak terganggu setelah melalui seluruh proses tersebut, dan dapat digunakan untuk modifikasi selanjutnya menjadi zeolit katalis.

DAFTAR PUSTAKA

1. Breck, D.W., 1974, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, 759 p,
2. Fernandes, L. D., et. al., 1994, The effect of cyclic dealumination of mordenite on its physicochemical and catalytic properties, *Zeolites*, Vol. 14, hal. 533-540.
3. Denise Barthomeuf, 1984, Acidic Catalysis with Zeolit, *Zeolites: Science and Technology*, Series E - *Applied Sciences*, No. 80, hal. 317-346
4. Michael M. Olken, 2001, Tuning of The Structural and catalytic properties of Mordenit via Different Dealuminatinn Treatment, *17th North American +Catalyst Society Meeting*, Toronto Ontario, Canada, 3-8 Juni, hal. 10-12.
5. Jule A. Robo, 1984, Unifying Principles in Zeolite Chemistry and Catalysis, *Science and Technology*, Series E - *Applied Science*, No. 80, hal. 291
6. Hong Yang cs., 2001, Engineering Pore Size of Mordenit by Acid and Hydrothermal Treatment, *Prosiding 17th North American Catalyst Society Meeting*, Toronto Ontario, Canada, 3-8 Juni, hal. 446-447.
7. Clifton R.A., Natural and Synthetic Zeolites, USBM circular 9140, 21 hal.
8. Edith M Flanigen, 1993, *Molecular Sieve Zeolit Technology*, The First Twenty Five Years: Zeolite Science and Technology, hal. 3-34, Martinus Nijhoff Publisher, Boston.
9. Claude Naccache, Younes Ben Taarit, 1980, Recent Developments in Catalyst by Zeolit. *Proceeding of the Fifth International Conference Zeolite*, hal. 592-606. Imperial College of Science and Technology, London, UK.