



Sintesis Katalis Zeolit H-ZSM-5 dari Zeolit Alam Wonosari untuk Konversi Etanol Menjadi Olefin

Herizal

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi “LEMIGAS”
Jl. Ciledug Raya Kav. 109, Cipulir, Kebayoran Lama, Jakarta Selatan 12230

Artikel Info:

Naskah Diterima:
21 September 2020
Diterima setelah
perbaikan:
11 November 2020
Disetujui terbit:
30 Desember 2020

Kata Kunci:

Katalis zeolit H-ZSM-5
Etanol
Olefin

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan mensintesis katalis zeolit H-ZSM-5 dan mempelajari aktivitas katalis zeolit H-ZSM-5 untuk konversi etanol menjadi olefin, khususnya menggunakan jalur alternatif dan murah. Etanol muncul sebagai sumber terbarukan untuk produksi olefin. Zeolit alam Wonosari digunakan sebagai bahan baku sintesis katalis H-ZSM-5. Katalis ini memiliki karakteristik penting untuk jenis reaksi dehidrasi etanol menjadi olefin, seperti nilai SAR (rasio Si/Al), keasaman, luas permukaan dan ukuran partikel. Sintesis dilakukan menggunakan *template* tetrapropyl ammonium bromine (TPABr), dengan perlakuan hidrotermal pada temperatur 180°C dan waktu kristalisasi 12, 24 dan 36 jam. Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan beberapa teknik (XRD, BET, SEM dan EDXS). Reaksi katalitik katalis H-ZSM-5 dilakukan untuk mempelajari pengaruh SAR (rasio Si / Al) terhadap konversi, selektivitas dan *yield* produk pada kondisi operasi temperatur 350°C, tekanan atmosfer, WHSV (*weight hourly space velocity*) 3,2 J⁻¹ selama 3,5 jam. Produk reaksi yang dihasilkan dianalisa menggunakan gas *chromatography* GC *Agilent* -7890 A yang dilengkapi *detector* TCD dan FID. Perolehan produk etilen tertinggi sebesar 66,483% sedangkan produk propilen tertinggi sebesar 7,258%.

© LPMGB - 2020

PENDAHULUAN

Olefin merupakan senyawa utama yang digunakan oleh industri petrokimia, misalnya etilen, propilen, benzen, dan toluen, saat ini disintesis dengan cara memecahkan fraksi nafta. Bagaimanapun, sumber daya minyak terbatas, baik secara kuantitas maupun geografis. Apalagi pembakaran minyak bumi menghasilkan CO₂ yang dapat meningkatkan efek gas rumah kaca. Baru-baru ini, banyak perhatian telah diberikan pada biomassa sebagai sumber daya alternatif untuk pengganti minyak bumi, karena

biomassa adalah sumber daya terbarukan dan netral karbon yang banyak tersedia.

Etanol merupakan salah satu produk biomassa utama yang dapat diperoleh dengan cara fermentasi. Produksi katalitik hidrokarbon dari etanol telah dilaporkan oleh banyak peneliti. Konversi etanol melalui proses dehidrasi katalitik dengan bantuan katalis zeolit H-ZSM-5 pada temperatur 450°C dan tekanan atmosfer, telah dapat menghasilkan produk olefin sebagai etilen dan propilen (Megumu Inaba dkk, 2012). Peneliti lain juga melaporkan bahwa penggunaan katalis zeolit H-ZSM-5 pada temperatur 240 - 350°C dapat juga mengkonversikan etanol menjadi etilen dan propilen (Chung-Yen Wu & Ho-Shing Wu., 2017). Keberhasilan yang

Korespondensi:

E-mail: herizal.1964@esdm.go.id (Herizal)

dilaporkan para peneliti tersebut memberikan tantangan terbaik untuk produksi aromatik dan olefin dari sumber biomassa terbarukan yang dapat mencegah penambahan pembentukan CO₂ dalam atmosfer dimana merupakan salah satu dari permasalahan penting pada teknologi berbasis hijau (Makarfi, dkk., 2008).

Penggunaan zeolit ZSM-5 sebagai katalisator untuk konversi etanol menjadi olefin ringan menjadi pilihan karena sifatnya yang keasaman, struktur dan bentuk yang selektif. Sifat tekstur zeolit ZSM-5, terutama kerangka Si/Al, yang terkait dengan keasaman katalis, memainkan peran penting dalam menentukan sifat produk. Dalam sintesis ZSM-5, templat digunakan untuk stabilitas struktural yang lebih baik dan zat ini dapat netral atau bermuatan, organik atau anorganik dan digunakan untuk menginduksi kristalisasi dan membantu untuk menentukan struktur (Salbego, dkk., 2015). Zeolit ZSM-5 dapat dipreparasi menggunakan bahan-bahan sintesis maupun dari zeolit alam yang memiliki sumber silika dan alumina. Salah satu jenis zeolit yang banyak digunakan di industri adalah Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5). Zeolit ZSM-5 sebagai katalis memiliki stabilitas termal yang tinggi, banyak situs asam, selektivitas tinggi, sifat adsorpsi yang baik, dan memiliki aktivitas tinggi dalam konversi katalitik tertentu, terutama dalam proses isomerisasi, alkilasi, dan aromatisasi. Sintesis secara hidrotermal dalam larutan asam terhadap zeolit alam Palygorskite menggunakan TPABr sebagai template pada suhu 180°C selama 48 jam telah berhasil mendapat zeolit ZSM-5. Zeolit ZSM-5 juga telah berhasil disintesis dari sumber silika-alumina alami dalam larutan alkali melalui sistem submolten.

Di Indonesia, zeolit alam dapat ditemukan dalam jumlah yang melimpah. Namun karena kemurniannya yang rendah, pemanfaatan mineral ini terbatas pada aplikasi teknologi rendah. Dengan meningkatnya penggunaan zeolit maka diusulkan untuk memanfaatkan silika dan alumina yang terdapat pada zeolit alam sebagai sumber Al dan Si untuk mensintesis zeolit dengan kemurnian tinggi. Penggunaan sumber silika dan alumina dari bahan alam seperti zeolit alam, kaolin, *fly ash* dan sekam padi sedang dikembangkan oleh banyak peneliti.

Dalam penelitian ini, kami fokus pada sintesis zeolit ZSM-5 menggunakan sumber silika dan alumina dari zeolit alam Wonosari. Sebelum sintesis zeolit Wonosari tersebut di dealuminasi

dalam larutan asam HCl terlebih dahulu untuk mengotimalkan kandungan Aluminium dalam zeolit. Zeolit tersebut kemudian mengalami depolimerisasi melalui sistem submolten dalam larutan basa. Sintesis ZSM-5 dilakukan melalui metode templat tunggal menggunakan tetrapropyl ammonium bromine (TPABr) sebagai agen pengarah struktur. Untuk mendapatkan bentuk asam (H-ZSM-5), kemudian dilakukan pertukaran ion dengan ditambahkan larutan ammonium klorida (NH₄Cl) (Yaripour, dkk., 2015).

Dengan demikian tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan informasi tentang pengaruh nilai SAR (rasio Si/Al) dari katalis zeolit H-ZSM-5 terhadap konversi etanol menjadi olefin etilen dan propilen. Kegiatan yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi preparasi dan karakterisasi katalis, uji aktivitas dan analisa produk. Dalam makalah ini akan dilaporkan tentang penggunaan katalis zeolit H-ZSM-5 yang memiliki beberapa nilai SAR (rasio Si/Al), di mana uji aktivitas katalis dilakukan menggunakan reaktor *fixed bed* pada temperatur 350°C, WHSV 3,2 Jam⁻¹ selama 3,5 jam.

BAHAN DAN METODE

A. Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan dalam penelitian ini adalah, Natrium Hidroksida (NaOH 98 %, Sigma Aldrich), *Tetrapropylammonium Bromide* (TPABr 98%, Sigam Aldrich), padatan Amonium Klorida (NH₄Cl 99%, Merck), aquabides, Barium Klorida (BaCl₂.2H₂O 99%, Sigma Aldrich), Perak Nitrat (AgNO₃ 98 %, Merck), Larutan SiO₂ 40% (Ludox SiO₂ 40% *suspension in water*, Sigam Aldrich), Asam Sulfat (H₂SO₄ 99%, Merck), Asam Klorida 35 % (HCl Teknis), Etanol (CH₃CH₂OH 99,99%, Merck), Zeolit Alam Wonosari, Gas Nitrogen (N₂), Nitrogen Cair dari PT. Aneka Gas, Gas Etilen dan Propilen standar dari Agilent, Gas (iC₄, C₄ dan C₅) dari Standar Gas TBP (*True Boiling Point*) dari LEMIGAS.

B. Preparasi Katalis

Zeolit ZSM-5 yang digunakan dalam penelitian ini disintesis secara hidrotermal. Sumber silika dan alumina yang digunakan dalam pembuatannya bersumber dari bahan zeolit alam yang berasal dari Wonosari zeolit alam ini terlebih dahulu diayak menggunakan saringan dengan ukuran 100 mesh, kemudian dicuci dengan aquades sambil dipanaskan

sampai jernih dan selanjutnya disebut sampel Zeolit Alam Wonosari. Zeolit alam yang telah bersih dilakukan dealuminasi dengan larutan HCl 6 N dalam suatu sistem *refluq* selama 5 jam pada temperatur 80°C. Dealuminasi menjadi langkah penting yang berhubungan dengan fungsi zeolite sebagai katalis. Tujuan dealuminasi adalah untuk mengoptimalkan kandungan aluminium dalam zeolite, sehingga zeolite menjadi stabil pada temperatur tinggi dan mengontrol keasaman serta selektivitas zeolite. Dealuminasi adalah proses perusakan struktur kerangka zeolite dimana terjadi pemutusan Al dalam kerangka (Al *framework*) menjadi Al luar kerangka (Al *non-framework*) akibatnya nilai SAR (rasio Si / Al) akan menjadi meningkat (Lestari, 2010). Zeolit hasil dealuminasi kemudian di saring dan endapan yang diperoleh dicuci dengan aquades sampai bebas klorida. Bebas klorida ditandai tidak terbentuknya endapan putih jika ditetaskan AgNO₃ pada filtrat hasil pencucian zeolit hasil dealuminasi dan selanjutnya disebut Zeolit Alam Dealuminasi.

Kondisi sintesis untuk metode menggunakan TPABr mengikuti Yaripour, dkk. (2015). Zeolit alam dealuminasi tersebut disiapkan untuk pembentukan zeolit ZSM-5 melalui langkah-langkah, yang pertama menyiapkan larutan A yaitu melarutkan NaOH dalam aquades. Larutan B yaitu zeolit yang telah dealuminasi dilarutkan dalam aquades. Dan larutan C disiapkan dengan melarutkan TPABr kedalam aquades. Kemudian ke dalam larutan B ditambahkan sedikit demi sedikit larutan Ludox SiO₂ 40% sambil diaduk. Setelah campuran tersebut homogen, maka ditambahkan larutan A sedikit demi sedikit, kemudian terakhir ditambahkan larutan C sehingga campuran yang dihasilkan pH-nya berkisar 13. Untuk memperoleh pH 11, ke dalam larutan tersebut ditambahkan H₂SO₄ 1 N setetes demi setetes hingga pH 11. Campuran akhir berupa gel yang berwarna putih. Gel yang dihasilkan dimasukkan ke dalam autoklaf dan dipanaskan pada temperatur tetap 180°C dengan tekanan autogenus sambil diaduk dan divariasikan waktunya kristalisasinya selama 12 jam, 24 jam dan 36 jam. Endapan putih yang terbentuk, disaring dan dicuci sampai bebas SO₄⁻ yang ditandai dengan terbentuknya endapan putih jika ditambahkan BaCl pada filtratnya. Endapan putih kemudian dikeringkan di dalam oven selama 5 jam pada temperatur 110°C. Kemudian dikalsinasi pada suhu 450°C selama 5 jam untuk menghilangkan efek dari TPA⁺ dari endapan.

Untuk mendapatkan bentuk asam (H-ZSM-5), dilakukan pertukaran ion dengan ditambahkan larutan ammonium klorida (NH₄Cl). Pertukaran ion dilakukan dengan metode refluk dengan kondisi reaksi menggunakan suhu ±80°C, waktu reaksi 3 jam sambil di aduk. Kemudian produk hasil proses refluk tersebut dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C semalaman, selanjutnya dikalsinasi kembali pada temperatur 500°C selama 8 jam. Berdasarkan waktu kristalisasi (12 jam, 24 Jam dan 36 Jam) pada saat preparasi katalis tersebut, maka katalis tersebut diberi nama katalis zeolit H-ZSM-5 (12 Jam), H-ZSM-5 (24 Jam) dan HZSM-5 (36 Jam).

C. Karakterisasi Katalis

Padatan katalis zeolit H-ZSM-5 12 jam, 24 jam dan 36 jam dan dikarakterisasi fase kristalnya dengan menggunakan teknik difraksi sinar-X (PANalytical x'pert PRO PW 3040 *X-ray Diffractometer*) menggunakan radiasi CuK α pada panjang gelombang $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, tagangn 40 kV, dan arus 30 mA dengan rentang sudut $2\theta = 5-60^\circ$. Hasil difraktogram dibandingkan dengan difraktogram H-ZSM-5 standar yang berasal dari *Zeolyst Internasional*.

Ketiga katalis zeolit H-ZSM-5 yang dihasilkan dan H-ZSM-5 standar dianalisa morfologi kristalnya dengan menggunakan SEM (*Scanning Electron Microscope*). Sebelumnya sampel harus di *coating* terlebih dahulu dengan campuran Carbon (C) dan Emas (Au). Kemudian sample dipasang ke dalam *specimen holder* dan dimasukkan kedalam *specimen exchange chamber*. Setelah itu kristal pada zeolit dilihat dengan mengatur perbesaran foto (*Magnification*) yang diinginkan. Gambar kristal dan partikel padatan yang terlihat *dispot* pada bagian tertentu untuk dianalisa Si/Al dengan menggunakan EDXS (*Energy Dispersion X-ray Spectrometer*) sebagai detektor. Kemudian bandingkan dengan morfologi kristal H-ZSM-5 standar.

Kemudian ketiga katalis zeolit H-ZSM-5 yang dihasilkan dan H-ZSM-5 standar dianalisa luas permukaannya dengan Isoterm *adsorption nitrogen* diamati dengan menggunakan suatu instrument *Quantachrome* (Nova-1200). Sebelum melakukan analisa luas permukaan, sampel harus di *digessing* terlebih dahulu dengan gas N₂ selama 14 jam pada suhu 320°C. Selanjutnya analisa luas permukaan, dilakukan dengan gas N₂ dialirkan dan diadsorp pada temperature -23°C (di dalam nitrogen cair) dalam tekanan vakum. Luas permukaan material yang

dianalisa (sampel) diukur dari jumlah molekul yang terdeposit (*ter-adsorp*) dengan metode BET.

D. Uji Aktivitas Katalis

Uji aktivitas katalis dehidrasi etanol menjadi olefin dilakukan dalam mikroreaktor *fixed-bed* dengan spesifikasi panjang 350 mm, diameter dalam 6,50 mm. Reaktor dilengkapi dengan tiga termokopel untuk mengontrol suhu reaksi yang dikendalikan oleh komputer, dan reaktor dilengkapi juga dengan *back pressure regulator* yang dapat mengontrol tekanan yang diinginkan. Sejumlah 3 gr katalis ditempatkan dibagian tengah *reactor*, terlebih dahulu dipanaskan pada temperatur 350°C dengan aliran gas Nitrogen 20 mL/men selama 1 jam, dengan tujuan untuk mengaktifasi katalis dan menghilangkan kemungkinan air yang teradsorpsi di permukaan katalis. Reaksi dehidrasi etanol dilakukan pada temperatur 350°C tekanan atmosferis dengan WHSV (*weight hourly space velocity*) 3,2 J⁻¹ selama 3,5 jam. Produk reaksi dehidrasi etanol menjadi olefin yang dihasilkan dianalisa menggunakan gas *chromatography* GC Agilent -7890 A yang dilengkapi *detector* TCD dan FID. Konversi Etanol dan selektivitas produk hidrokarbon dihitung

menggunakan persamaan (1) dan (2). Diagram alir mikroreaktor *fixed bed* yang digunakan untuk uji aktivitas katalis disajikan dalam Gambar 1.

Konversi CO(%) =

$$\frac{\text{mol Etanol masuk} - \text{mol Etanol keluar}}{\text{mol Etanol masuk}} \times 100 \quad (1)$$

Selektivitas produk hidrokarbon (%) =

$$\frac{\text{mol produk hidrokarbon}}{\text{total mol produk hidrokarbon}} \times 100 \quad (2)$$

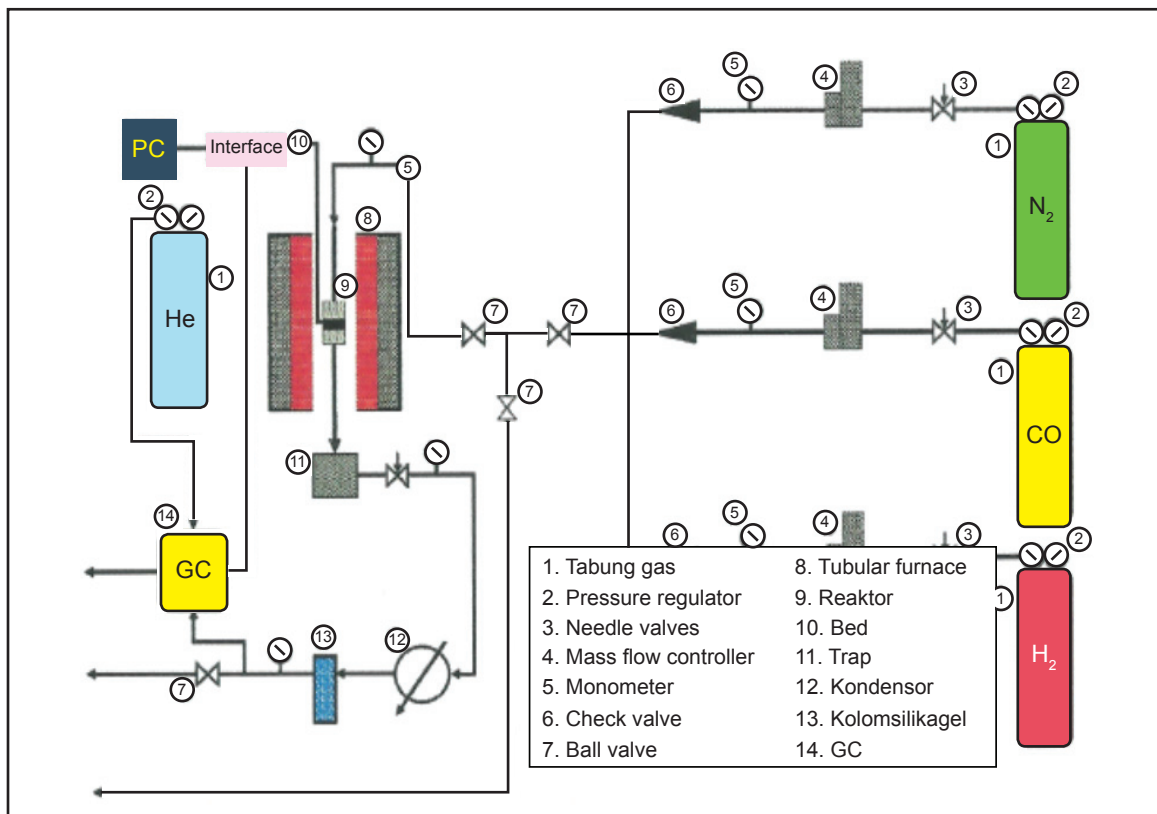
Yield produk hidrokarbon (%) =

$$\frac{\text{mol produk hidrokarbon}}{\text{mol Etanol masuk}} \times 100 \quad (3)$$

HASIL DAN DISKUSI

A. Karakterisasi Katalis

Keberhasilan dari modifikasi zeolite alam Wonosari menjadi H-ZSM-5 ditandai dengan terbentuknya kristal MFI yang dikarakterisasi dengan XRD (*X-Ray Diffraction*). Teknik XRD dipakai untuk mengidentifikasi fase kristal, struktur kristal dan kristalinitas (Purnamasari & Prasetyoko, 2010).



Gambar 1
Diagram alir mikro reaktor *fixed-bed*.

Pada karakterisasi menggunakan XRD, diamati difraktogram H-ZSM-5 yang terbentuk pada waktu kristalisasi selama 12, 24 dan 36 jam. Pola difraktogram katalis zeolit H-ZSM-5 yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 2.

Kristal katalis zeolite H-ZSM-5 yang dihasilkan menunjukkan puncak-puncak difaksi $2\theta = 7,9^\circ; 8,8^\circ; 23,1^\circ; 23,3^\circ; 23,7^\circ; 23,9^\circ$ dan $24,4^\circ$ yang merupakan pola difraksi kristal dengan struktur MFI (Tao, dkk., 2017). Berdasarkan data percobaan di atas ZSM-5 yang telah disintesis dengan proses hidrotermal selama (a) 12 jam, (b) 24 jam dan (c) 36 jam ini mengindikasikan bahwa ketiga H-ZSM-5 tersebut sudah menunjukkan puncak di 2θ yang sama dengan hasil literatur dan

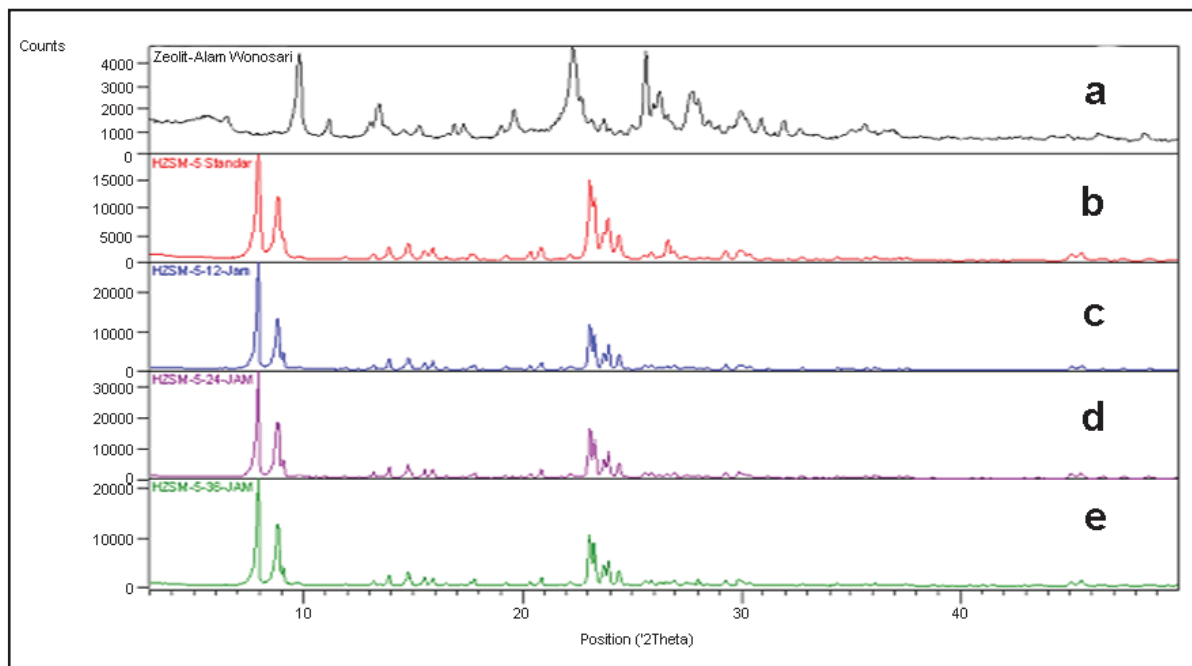
hasil H-ZSM-5 standar yang berasal dari Zeolit Internasional. Berikut puncak-puncak difraktogram spesifik dari H-ZSM-5 standar hasil sintesis adalah seperti terlihat pada Tabel 1.

Karakterisasi SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi, bentuk kristal dan ukuran kristal. Sedangkan EDXS berguna untuk mengetahui kadar-kadar unsur atau mengetahui nilai SAR (rasio Si/Al) yang menyusun H-ZSM-5. Morfologi H-ZSM-5 hasil modifikasi zeolite alam Wonosari dapat dilihat pada Gambar 3.

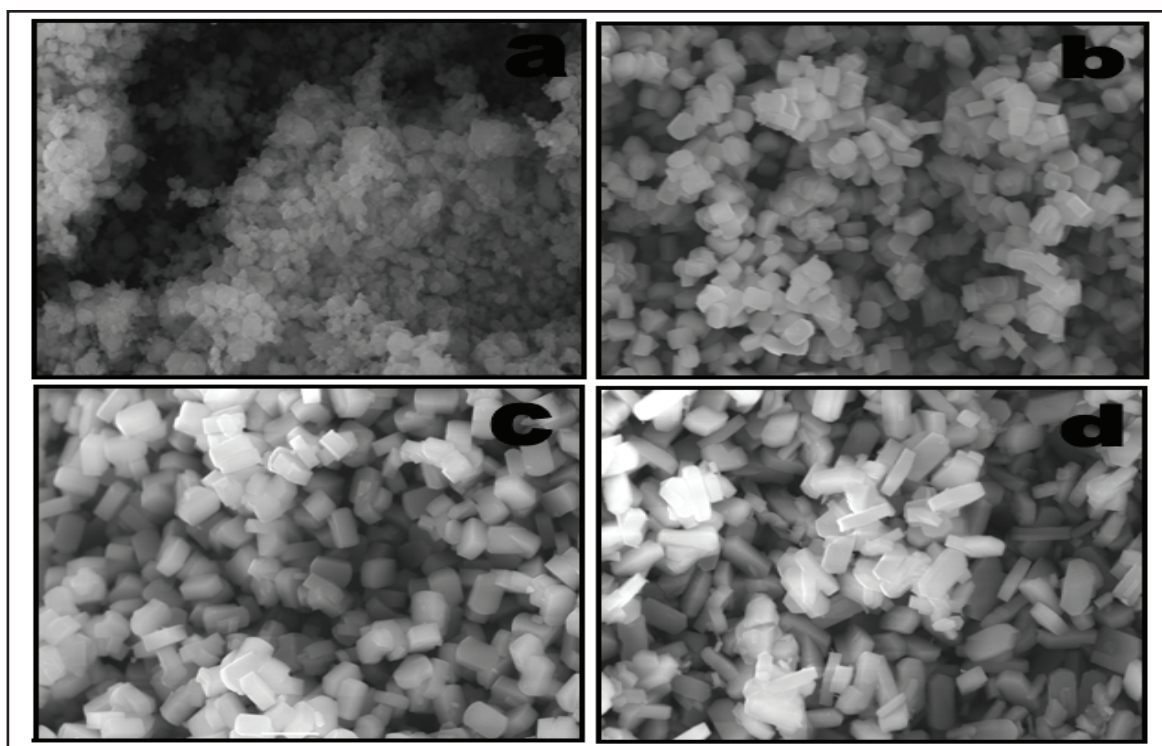
Morfologi dari H-ZSM-5 hasil proses hidrotermal akan membentuk suatu kristal heksagonal (Yaripour, dkk., 2015). Berdasarkan hasil pencitraan

Tabel 1
Puncak-puncak difraktogram spesifik dari H-ZSM-5 standar dan H-ZSM-5 dari zeolit alam

Puncak Utama	H-ZSM-5 (Standar)		H-ZSM-5 (12 Jam)		H-ZSM-5 (24 Jam)		H-ZSM-5 (36 Jam)	
	2θ	d-spacing (Å)	2θ	d-spacing (Å)	2θ	d-spacing	2θ	d-spacing (Å)
1	7,95	11,11	7,92	11,16	7,93	11,15	7,92	11,16
2	8,84	10,00	8,83	10,02	8,85	9,99	8,83	10,01
3	23,08	3,85	23,09	3,85	23,08	3,85	23,08	3,85
4	23,31	3,82	23,30	3,82	23,31	3,81	23,29	3,82
5	23,70	3,75	23,72	3,75	23,72	3,75	23,72	3,75
6	23,94	3,72	23,94	3,72	23,95	3,72	23,93	3,72
7	24,41	3,65	24,42	3,64	24,42	3,64	24,41	3,64



Gambar 2
Difraktogram (a) Zeolit alam Wonosari (b) H-ZSM-5 (standar) (c) H-ZSM-5 (12 Jam) (d) H-ZSM-5 (24 jam) dan (e) H-ZSM-5 (36 jam).



Gambar 3
Morfologi (a) H-ZSM-5 (standar) (b) H-ZSM-5 (12 jam) (c) H-ZSM-5 (24 jam) (d) H-ZSM-5 (36 jam).

Tabel 2
Nilai SAR (rasio Si / Al) katalis zeolit H-ZSM-5

Katalis Zeolit	Kadar Silika		Kadar Aluminium		SAR
	SiO ₂	Si	Al ₂ O ₃	Al	Si / Al
H-ZSM-5 (12 jam)	97,29	45,63	1,96	1,01	45
H-ZSM-5 (24 jam)	99	46.35	1	0.53	87
H-ZSM-5 (36 jam)	99.09	46.32	0.91	0.48	96

menggunakan SEM H-ZSM-5 hasil modifikasi zeolite alam Wonosari, ketiganya memiliki bentuk morfologi kristal heksagonal yang mirip dengan morfologi Kristal H-ZSM-5 (standar). Adapun nilai SAR (rasio Si / Al) dari katalis zeolit H-ZSM-5 yang dihasilkan, berdasarkan hasil analisa EDXS adalah seperti terlihat pada pada Tabel 2.

Karakterisasi dengan *surface area analyzer* sangat penting dalam menentukan luas permukaan, volume pori-pori dengan metode Branauer-Emmett-Teller (BET) dan diameter pori-pori yang dapat dilakukan dengan metode BJH. Berikut hasil analisa *surface area/luas permukaan, total pore volume*, diameter pori dan *density* pada ketiga katalis zeolite H-ZSM-5 dan H-ZSM-5 Standar disajikan dalam Tabel 3.

Dari hasil Tabel 2 dan 3 di atas terlihat bahwa katalis zeolit H-ZSM-5 (12 jam) memiliki nilai SAR (rasio Si / Al) lebih kecil dan luas permukaan yang lebih besar dibandingkan dengan H-ZSM-5 (24 jam) dan H-ZSM-5 (36 jam). Katalis zeolit H-ZSM-5 dengan nilai SAR (rasio Si/Al) yang lebih kecil memiliki luas permukaan yang lebih besar karena memiliki partikel dengan ukuran yang lebih kecil (Salbego, dkk., 2015).

B. Uji Aktivitas Katalis

Untuk mempelajari pengaruh nilai SAR (rasio Si/Al) terhadap konversi etanol menjadi olefin, uji aktivitas katalis dilakukan terhadap katalis zeolit H-ZSM-5 (12 jam), H-ZSM-5 (24 jam) dan H-ZSM-5 (36 jam). Ketiga katalis tersebut secara

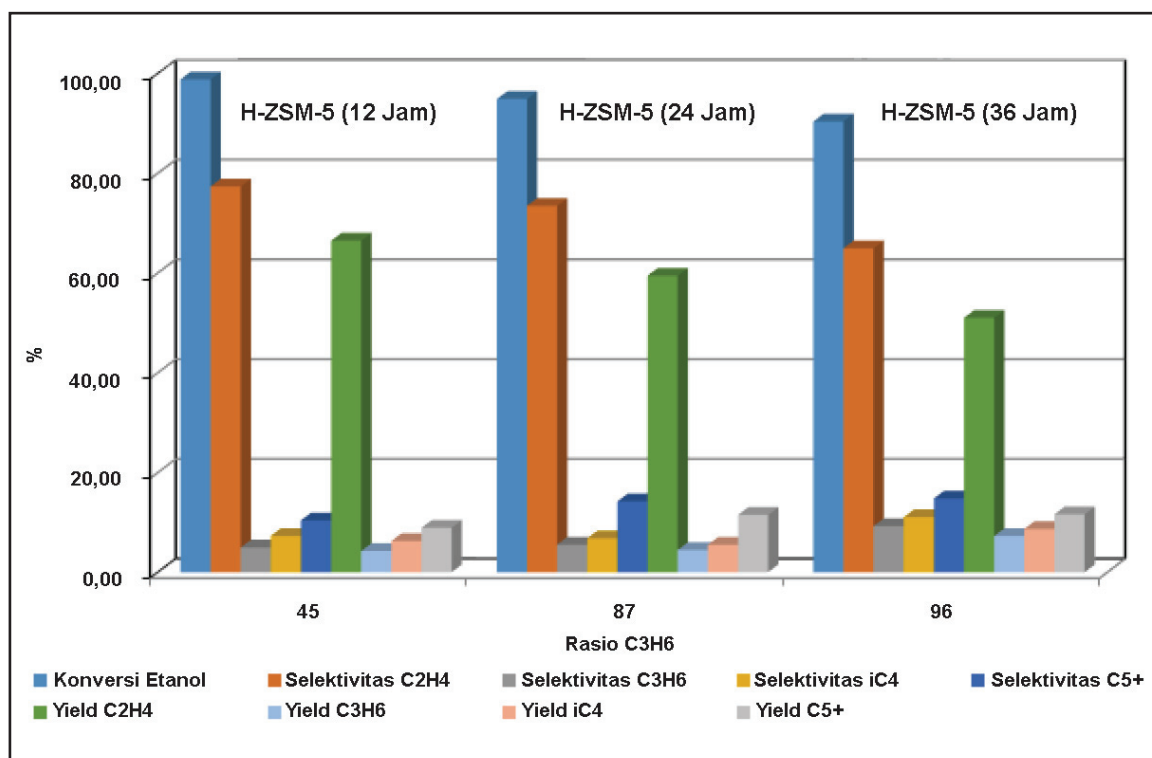
berurutan memiliki nilai SAR (rasio Si/Al) 45; 87; 96 dan memiliki luas permukaan 333; 330; 292 m²/gr. Masing-masing katalis zeolit tersebut di uji aktivitasnya pada *reactor fixed bed* pada temperatur 350°C, tekanan atmosfer, WHSV 3,2 J⁻¹ selama 3,5 jam. Gambaran dari aktivitas katalitik dari ketiga katalis tersebut adalah seperti terlihat pada Gambar 4.

Dari Gambar 4 terlihat semua katalis zeolit H-ZSM-5 dihasilkan telah menunjukkan aktivitasnya. Produk utama gas yang terdeteksi dari hasil analisa *gas chromatography* GC adalah C₂H₄, C₃H₆, iC₄ dan C₅⁺. Katalis zeolit H-ZSM-5 (12 jam) menunjukkan konversi etanol sebesar 98,802%. Selektivitas produk C₂H₄ sebesar 77,349%, selektivitas produk C₃H₆ sebesar 4,971%, selektivitas produk iC₄ sebesar 7,281%, dan selektivitas produk C₅⁺ sebesar

10,399%. *Yield* produk C₂H₄ sebesar 66,483%, *yield* produk C₃H₆ sebesar 4,273%, *yield* produk iC₄ sebesar 6,258%, dan *yield* produk C₅⁺ sebesar 8,938%. Katalis zeolit H-ZSM-5 (24 jam) menunjukkan konversi etanol sebesar 94,892%. Selektivitas produk C₂H₄ sebesar 73,450%, selektivitas produk C₃H₆ sebesar 5,516%, selektivitas produk iC₄ sebesar 6,813%, dan selektivitas produk C₅⁺ sebesar 14,221%. *Yield* produk C₂H₄ sebesar 59,460%, *yield* produk C₃H₆ sebesar 4,465%, *yield* produk iC₄ sebesar 5,515%, dan *yield* produk C₅⁺ sebesar 11,512%. Katalis zeolit H-ZSM-5 (36 jam) menunjukkan konversi etanol sebesar 94,892%. Selektivitas produk C₂H₄ sebesar 73,450%, selektivitas produk C₃H₆ sebesar 5,516%, selektivitas produk iC₄ sebesar 6,813%, dan selektivitas produk C₅⁺ sebesar 14,221%. *Yield*

Tabel 3
Luas permukaan katalis H-ZSM-5

Zeolite	Luas Permukaan (m ² /g)	Volume Pori (cc/g)	Diameter Pori (nm)
H-ZSM-5 (12 Jam)	333	201	24
H-ZSM-5 (24 Jam)	330	197	23
H-ZSM-5 (36 Jam)	292	170	23



Gambar 4
Aktivitas katalitik katalis zeolit H-ZSM-5 (12 Jam, 24 Jam dan 36 Jam) pada temperatur 350°C, tekanan atmosfer, WHSV 3,2 J⁻¹ selama 3,5 jam.

produk C_2H_4 sebesar 59,460%, *yield* produk C_3H_6 sebesar 4,465%, *yield* produk iC_4 sebesar 5,515%, dan *yield* produk C_5^+ sebesar 11,512%.

Dari Gambar 4 terlihat bahwa semua katalis zeolit H-ZSM-5 tersebut menghasilkan distribusi produk yang serupa pada semua katalis, hal ini menunjukkan bahwa distribusi produk tidak memiliki hubungan dengan nilai SAR (rasio Si/Al). Semakin tinggi nilai SAR (rasio Si/Al) konversi etanol menjadi menurun, hal ini disebabkan pada nilai SAR yang lebih besar luas permukaan katalis akan menurun karena memiliki partikel dengan ukuran yang lebih besar. Dengan lebih kecilnya luas permukaan pada nilai SAR (rasio Si/Al) yang besar menyebabkan area tempat berlangsungnya reaksi menjadi kecil (Salbego, dkk., 2015). Selain itu penurunan konversi juga disebabkan oleh pembentukan yang cepat aromatik di pinggiran kristal H-ZSM-5, yang ditransformasikan menjadi lebih banyak spesies kokas poli-aromatik di permukaan luar, sehingga mencegah difusi reaktan dan produk masuk dan keluar dari kristal katalis H-ZSM-5, akibatnya aktivitas katalis menjadi berkurang (Gayubo, dkk., 2010; Nordvang, dkk., 2015; Inaba, dkk., 2012 dan Salbego, dkk., 2015).

Dari Gambar 4 juga terlihat bahwa pada nilai SAR (rasio Si/Al) yang lebih tinggi selektivitas dan *yield* produk C_2H_4 lebih rendah sedangkan selektivitas dan *yield* produk C_3H_6 dan lainnya lebih tinggi. Nilai SAR (rasio Si/Al) juga berpengaruh terhadap jumlah situs asam lemah dan kuat yang terdapat pada katalis H-ZSM-5. Jumlah situs asam lemah dan kuat berkurang dengan meningkatnya nilai SAR (rasio Si/Al). Sebagai ilustrasi, jalur reaksi etanol menjadi etilen dan propilen diasumsikan sebagai berikut, etanol pertama diubah menjadi etilen pada situs asam lemah, hidrokarbon yang lebih tinggi seperti propilen diproduksi dari etilen melalui *oligomerization-cracking* pada situs asam kuat. Pada umumnya, katalis dengan kerapatan asam tinggi dan keasaman yang kuat dapat mengkonversikan hidrokarbon antara seperti etilen menjadi hidrokarbon yang lebih tinggi seperti spesies (alipatik C_3^+ dan aromatik) (Tao, dkk., 2017). Dengan berkurangnya situs asam lemah dan kuat pada nilai SAR (rasio Si/Al) yang tinggi menyebabkan selektivitas dan *yield* produk C_2H_4 menjadi menurun dikarenakan sebagian dari produk C_2H_4 melalui mekanisme *oligomerization-cracking* pada situs asam kuat dikonversikan menjadi

propilen dan hidrokarbon yang lebih tinggi sehingga selektivitas dan *yield* produk C_3H_6 dan lainnya menjadi meningkat.

KESIMPULAN DAN SARAN

Dari hasil karakterisasi terhadap ketiga katalis zeolit H-ZSM-5 yang telah dihasilkan, dapat disimpulkan bahwa katalis zeolit H-ZSM-5 berbahan baku zeolit alam Wonosari telah berhasil disintesis. Dari hasil uji aktivitas terhadap ketiga katalis zeolit H-ZSM-5 yang telah dihasilkan, nilai SAR (rasio Si/Al) berpengaruh terhadap konversi, selektivitas dan *yield* produk olefin yang dihasilkan. Pada nilai SAR (rasio Si/Al) yang lebih tinggi selektivitas dan *yield* produk etilen C_2H_4 lebih rendah, sedangkan selektivitas dan *yield* produk propilen C_3H_6 dan produk lainnya lebih tinggi. Namun demikian untuk lebih memahami aktivitas dari katalis H-ZSM-5 yang dapat disintesis dari zeolite alam Wonosari, maka perlu dilakukan penelitian lanjutan dengan memvariasikan temperatur reaksi dan WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*).

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada rekan-rekan Teknisi Laboratorium Proses Konversi dan Katalisa PPPTMGB "LEMIGAS" yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini.

DAFTAR ISTILAH/SINGKATAN

Simbol	Definisi	Satuan
Al	Alumina	
BET	Brunauer-Emmett-teller	
CO ₂	Carbon dioxide	
EDXS	Energy dispersive X-Ray spectrometer	
FID	Flame ionization detector	
HCl	Asam klorida	

Simbol	Definisi	Satuan
H-ZSM-5	Salah tipe katalis zeolit pada industri kimia	
NH ₄ Cl	Ammonium klorida	
Si	Silika	
SAR	Silika alumina rasio	
SEM	Scanning electron microscope	
TCD	Thermal conductivity detector	
TPABr	Tetrapropyl ammonium bromine	
WHSV	<i>Weight hourly space velocity</i>	

KEPUSTAKAAN

- Gayubo, A. G., Alonso-Vicario, A., Valle, B., Aguayo, A.T., Olazar, M. & Bilbao, J.**, 2010. Hydrothermal stability of HZSM-5 catalysts modified with Ni for the transformation of bioethanol into hydrocarbons. *Fuel*, 89(11), pp. 3365-3372.
- Inaba, M., Murata, K., Takahara, I. & Inou, K.-I.**, 2012. Production C3+ Olefins and Propylene From Ethanol by Zr-Modified H-ZSM-5 Zeolite Catalysts. *Advances in Material Science and Engineering*, Volume 3.
- Lestari, D. Y.**, 2010. Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara. Yogyakarta, UNY Yogyakarta.
- Makarfi, Y., Yakimova, M.S., Koval. L.M., Erofeev, V., I., Talyshinsky, R.M., Lermontov, A.S., & Tretyakov, V.F.**, 2008. Bioethanol-Green Feedstock For Petrochemical Industry. Rusia, IUPAC Conference on Green Chemistry.
- Nordvang, E. C., Borodina, E., Ruiz-Martinez, J., Fehrmann, R., & Weckhuysen, B.M.**, 2015. Effects of Coke Deposits on the Catalytic Performance of Large Zeolite H-ZSM-5 Crystals during Alcohol-to-Hydrocarbon Reactions as Investigated by a Combination of Optical Spectroscopy and Microscopy. *Chemistry A European Journal*, 21(48), pp. 17324-17335.
- Purnamasari, I. & Prasetyoko, D.**, 2010. Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Mesopori serta Uji Aktivitas Katalitik pada Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Stearin Kelapa Sawit. Surabaya: FMIPA ITS.
- Salbego, P. R. S., Centenaro, G.S.N.M, Klaic, R., Canabarro, N.I., Muller, T.K., Mazutti, M.A., Foletto, E.L., & Jahn, S. L.**, 2015. Conversion of Ethanol to Olefins Over H-ZSM-5 Catalysts. Florianopolis, COBEQ.
- Takahashi, A. & Fujitani, T.**, 2018. Conversion of Bioethanol to Propylene over ZSM-5 Zeolites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 61(1), pp. 20-27.
- Tao, M., Dongsen, M., Qiangsheng, G. & Zhen, M.**, 2017. Effect of the Si/Al Ratios of Nanocrystalline HZSM-5 Zeolite on the Performance in Catalytic Conversion of Ethanol to Propylene. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 17(6), pp. 3779-3785(7).
- Wu, C.-Y. & Wu, H.-S.**, 2017. Ethylene Formation from Ethanol Dehydration Using ZSM 5 Catalyst. *American Chemical Society Omega*, 2(8), p. 4287-4296.
- Yaripour, F., Shariatinia, Z., Sahebdelfar, S. & Irandoukht, A.**, 2015. Conventional hydrothermal synthesis of nanostructural H-ZSM-5 catalysts using various templates for light olefins production from methanol. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, Volume 22, pp. 260-269.
- Zhu, H., Liu, Z., Kong, D., Wang, Y., Yuan, X., & Xie, Z.**, 2009. Synthesis of ZSM-5 with Intracrystal or Intercrystal Mesopores by Polyvinyl Butyral Templating Method. *Journal of Colloid and Interface Science*, 331(2), pp. 432-438.