

Peran Temperatur-Laju Alir Umpan pada Konversi Metanol Menggunakan Zeolit-TMA

Oleh :

Chairil Anwar

I. PENDAHULUAN

Proses MTG (Methanol to Gasoline) adalah salah satu contoh penerapan sifat selektif dari katalis terhadap produk reaksi. Proses ini merupakan bagian dari proses pengubahan gas bumi menjadi bahan bakar cair. Hidrokarbon yang dihasilkan dalam proses ini berupa senyawa aromatik dan alifatik, dan terutama sekali adalah senyawa dengan daerah titik didih bensin. Produk ini mempunyai angka oktana 90 sampai 95 sehingga dapat digolongkan dalam kategori berkualitas dan hasil konversinya cukup tinggi (Chang, 1987).

Zeolit adalah kristal aluminosilikat yang mengandung asam Bronsted dan dapat mengkonversi metanol menjadi hidrokarbon. ZSM-5 merupakan salah satu jenis dari zeolit, namun pada kenyataannya tidak semua zeolit menunjukkan selektivitas seperti ZSM-5 dalam menghasilkan bensin. Adanya sifat khas selektif dari ZSM-5 yang disebabkan oleh struktur sistem saluran dan ukuran pori-porinya memberikan keunggulan-keunggulan antara lain (Gabelica, 1984):

- produk konversi berupa campuran hidrokarbon, terutama fraksi bensin sedikit sekali fraksi ringan lainnya;
- tingkat konversi yang tinggi (100 %);
- laju deaktivasi lambat dan stabilitas termal tinggi.

Proses lain untuk mendapatkan bahan bakar dari gas bumi adalah melalui proses sintesis Fischer-Tropsch, yang sejarahnya lebih tua dari proses MTG, namun hingga dewasa ini proses Fischer-Tropsch masih mempunyai masalah dengan mahalnya biaya untuk memproduksi gas sintesis. Dalam perkembangan kedua proses di atas untuk mendapatkan bahan bakar dari gas bumi, alternatif mana pun yang dipilih peranan katalis merupakan bagian terpenting. Bahkan ada usaha dan menjadikan obyek utama penelitian untuk menggabungkan katalis zeolit dari mobil dan katalis Fischer-Tropsch.

Konversi gas bumi menjadi bahan bakar cair bagi Indonesia akan sangat menarik karena kian banyak sumber-sumber gas bumi potensial yang jauh dari konsumen ditemukan. Tulisan ini merupakan hasil dari serangkaian penelitian untuk memperoleh bahan bakar cair dengan batasan meningkatkan kinerja katalis melalui proses dealuminasi-realuminasi, variasi temperatur dan laju alir umpan yang digunakan sebagai variabel dalam uji katalitik. Karakter katalis yang ditinjau antara lain adalah luas permukaan, volume pori, distribusi pori, nisbah Si/Al dan keasaman katalis.

II. TINJAUAN PUSTAKA

A. Sintesis Zeolit dengan Tetrametilamonium (TMA)

Tetrametilamonium (TMA) merupakan kation organik pertama yang digunakan dalam sintesis zeolit, kemudian berbagai molekul organik digunakan dan telah menghasilkan lebih dari 100 jenis zeolit dengan komposisi dan kondisi sintesis yang bervariasi. Penggunaan molekul organik ini tidak terbatas pada sintesis zeolit saja, tetapi telah berkembang pada penemuan struktur baru senyawa non-aluminosilikat seperti aluminofosfat (AlPO_n), ferrosilikat, borosilikat dan kromosilikat (Lok dkk., 1983). Molekul organik ini kemudian dikenal dengan istilah molekul pengarah (*template*), penggunaannya spesifik mengarahkan terbentuknya struktur tertentu, misalnya tetraetilamonium (TEA) merupakan pengarah untuk terbentuknya struktur ZSM-8, Tetrapropilamonium (TPA) untuk ZSM-5 dan tetrabutylamonium (TBA) untuk ZSM-11.

Untuk sintesis zeolit, pada awalnya para ahli mencoba meniru suatu proses hidrotermal pembentukan zeolit alam. Kebanyakan dengan proses ini hasilnya kurang memuaskan. R.M Milton pada akhir tahun 1940-an di Laboratorium Union Carbide memulai pembuatan kristal zeolit dengan proses pada temperatur

rendah. Dengan reaktivitas bahan yang tinggi (gel), dihasilkan zeolit sintetis yang baik dan juga dihasilkan beberapa tipe yang berbeda.

Gel dibuat dari larutan natrium aluminat, natrium silikat dan natrium hidroksida atau mungkin logam alkali hidroksida yang lain seperti kalium hidroksida. Zeolit terjadi bila gel dikristalisasi pada temperatur antara temperatur kamar sampai 200°C dan tekanan atmosferik atau tekanan tinggi. Metode ini adalah sangat baik untuk logam alkali, karena dapat membentuk hidroksida senyawa aluminat dan silikat yang larut, dan dapat menghasilkan campuran gel yang homogen. Struktur gel terbentuk karena proses polimerisasi anion-anion aluminat dan silikat. Komposisi dan struktur polimer gel hidrat ini ditentukan oleh ukuran dan struktur dari spesifikasi polimerisasi. Perbedaan pada struktur kimia dan distribusi berat molekul dari spesies larutan silikat asal menyebabkan pembentukan beragam struktur zeolit yang terjadi. Selama proses kristalisasi gel, ion natrium, aluminat dan komponen-komponen silikat mengalami penyusunan ulang (*re-arrangement*) sehingga terjadi struktur kristal zeolit. Hal tersebut mungkin terjadi karena depolimerisasi gel, yang disebabkan oleh adanya ion hidroksil dalam campuran reaksi (seperti, natrium hidroksida). Pembentukan inti kristal kecil, adalah penting untuk pertumbuhan menjadi bentuk kristal zeolit.

Sintesis dengan variasi parameter seperti komposisi awal gel, temperatur kristalisasi dan ragam reaktan, beberapa spesies zeolit yang berbeda telah dapat dihasilkan. Beberapa macam dari zeolit hasil sintesis itu mempunyai struktur yang mirip dengan zeolit yang terdapat di alam.

III. PERCOBAAN

A. Bahan, Alat dan Prosedur Sintesis

Bahan yang digunakan dalam sintesis adalah: *Water glass*, aluminium sulfat hidrat, aquades, Tetrametilamoniumklorida, asam sulfat, indikator barium klorida, amonium nitrat dan aluminium triklorida.

Alat yang digunakan adalah: *magnetic stirrer*, bejana gelas, termometer, oven dan alat kalsinasi.

Sintesis menggunakan aditif tetrametilamoniumklorida dengan prosedur sintesis seperti pada publikasi (Chairil Anwar, 2000). Perbedaan dengan yang dilakukan pada percobaan ini terletak pada proses akhir sintesis yaitu pada katalis dilanjutkan dengan proses dealuminasi-realuminasi.

Dealuminasi-realuminasi. TMA-Zeolit hasil preparasi yang telah dikeringkan, di oven, dan

direaksikan dengan larutan HCl 0,6 M pada temperatur kamar selama 24 jam. Selanjutnya dicuci dengan *aquabides* hingga bebas ion Cl dan dikeringkan pada temperatur 130°C selama 4 jam. Terhadap TMA-Zeolit hasil dealuminasi di dalam reaktor direaksikan dengan uap AlCl₃ ke dalam reaktor dilewatkan gas N₂ kering. Reaktor dipanaskan perlahan-lahan hingga temperatur 500°C selama 5 jam. Proses dilanjutkan dengan pencucian katalis memakai *aquabides* dan untuk pengeringan dilakukan dalam oven pada temperatur 130°C.

B. Karakterisasi

Karakterisasi katalis setelah mengalami dealuminasi-realuminasi meliputi antara lain luas permukaan, volume pori, distribusi pori dan penentuan puncak pori, *bulk density*, dan keasaman kuantitatif.

C. Pengujian Katalitik

Pengujian katalitik skala laboratorium konversi metanol ke hidrokarbon dilakukan dengan menggunakan mikroreaktor, tekanan sekitar 1 atmosfer, sehingga variasi kondisi operasi pada temperatur dan *space velocity*. Pada pengujian katalitik ini, untuk mendapatkan hasil yang diinginkan diperlukan pengaturan kondisi operasi dibuat sebagaimana tabulasi berikut.:

Kondisi	Uji 1	Uji 2	Uji 3
Laju Umpan, (ml/dt)	5/3	5/2.5	4/3.5
Temperatur, °C	395	535	590
Katalis, (gram)	1	1	1
Tekanan, (atm)	1	1	1

D. Analisis Produk

Kromatografi gas digunakan untuk mendeteksi jumlah dan jenis senyawa hidrokarbon yang dihasilkan, sedang berat molekul dideteksi melalui GC-MS (GC-MS Shimadzu LKB model GCMS-9000).

IV. HASIL PERCOBAAN DAN DISKUSI

A. Karakterisasi

Beberapa karakter yang diuji dari Zeolit-TMA hasil preparasi dirangkum pada Tabel 1. Karakter yang dirangkum dalam Tabel 1, dibandingkan dengan karakter ZMS-5 dari data literatur menunjukkan bahwa luas permukaan (BET), nisbah Si/Al yang dimiliki oleh

Zeolit-TMA hasil sintesis lebih kecil. Luas permukaan BET Zeolit-TMA adalah 178,4 m²/gram katalis. Nisbah Si/Al zeolit termasuk kelas tinggi seperti yang dimiliki oleh zeolit Y. Distribusi radius pori terletak antara 1,5-100 nm yang menunjukkan zeolit sintetis merupakan partikel mikro porous dengan distribusi pori 1,8-4,7 nm, dan puncak distribusi pada 2,1 nm.

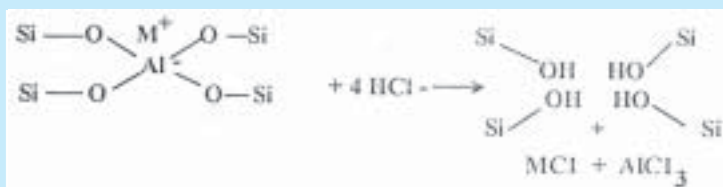
Pengujian keasaman secara kualitatif menggunakan metode spektroskopi inframerah dan penentuan kuantitatif dengan menggunakan metode alat timbang. Hasil pengujian keasaman setelah proses dealuminasi-realuminasi adalah 14,871 mmol/gr katalis.

B. Dealuminasi-Realuminasi

Dealuminasi merupakan suatu cara yang efektif untuk memodifikasi rasio Si/Al dalam jaringan sedangkan realuminasi merupakan penataan Al di jaringan yang rusak selama proses dealuminasi, sehingga dengan demikian dapat mengatur dan meningkatkan stabilitas termal, keasaman, aktivitas maupun selektivitas.

Pada perlakuan dealuminasi, atom Al

dapat dipindahkan dari jaringan tapi tidak dari kristal (dinamakan Al *nonframework* atau Al *extralattice*) dan sampai sekarang struktur kimia dari Al *nonframework* belum dapat digambarkan secara pasti. Metode yang digunakan untuk dealuminasi zeolit HZSM-5 dapat dilakukan secara termal-hidrothermal dan dengan penambahan pereaksi kimia yang mengandung silisium (SiCl₄, (NH₄)₂SiF₆) ataupun penambahan asam-asam mineral (HCl, HNO₃, HF). Metode untuk realuminasi dapat dilakukan dengan pemanasan pada temperatur tinggi antara lain dengan mengalirkan uap AlCl₃.



Gambar 1
Dealuminasi zeolit dengan asam klorida

Tabel 1
Hasil karakterisasi katalis TMA-zeolit

No.	Karakter	Satuan	Z-TMA	ZSM-5
1	Luas permukaan	m ² /gr	178,4	529
2	Volume pori	m L.gr	0,6	1,38
3	Nisbah Si/A1	Atom/atom	14-15	10-500
4	Distribusi pori	nm	1,8 - 4,7	0,75-20
	Distribusi puncak	nm	2,1	0,74
5	Luas permukaan	kum ulatif	368,08	545
6	Density	gr/ml	1,126	(a)
7	Asam kuantitatif	m m ol/gr	9,63*	5,0 (+)
			14,87**	

Keterangan :

- Z-TMA : Zeolit-TMA hasil preparasi
- ZMS-5 : Zeolit ZMS-5, data dari literature
- (a) : Harganya tergantung rasio Si/A1
- (+) : Nisbah Si/A1 = 13,6.
- (*) : Sebelum dealuminasi-realuminasi
- (**) : Setelah dealuminasi-realuminasi

Metode di atas telah banyak diterapkan oleh peneliti dan memberikan hasil yang bervariasi tergantung pada metode dealuminasi dan kondisi reaksinya. Penambahan asam mineral dengan normalitas yang bervariasi dan mengatur waktu serta suhu akan menghasilkan zeolit kaya Si. Proses dealuminasi dengan penambahan asam mineral reaksinya diilustrasikan sebagaimana disajikan pada Gambar 1

Hasil dealuminasi ini bila dipanaskan secara berlebihan ($>700^{\circ}\text{C}$) akan terjadi *outgassing* yang akan menyebabkan dehidroksilasi dari gugus OH yang bersesuaian dan membentuk ikatan Si-O-Si. Pada keadaan ini gugus hidroksil pada zeolit akan semakin berkurang. Perpindahan Al dari jaringan zeolit dalam bentuk $\text{Al}(\text{OH})_3$ atau produk dehidrasinya pada saat ikatan Al-O-Si terputus selama proses dealuminasi akan menurunkan densitas (jumlah) sisi asam tapi bukan berarti menurunkan kekuatan sisi asam. Kekosongan jaringan yang ditinggalkan oleh ion Al akan diisi oleh Si yang bermigrasi dari bagian-bagian lain zeolit. Perpindahan Si ini menyebabkan sebagian daerah dalam jaringan zeolit akan rusak (*collapse*) dan membentuk pori sekunder yang dikenal dengan mesopori. Sedangkan Al *nonframework* yang berasal dari proses dealuminasi kemungkinan dapat membentuk halangan difusi dalam pori yang berperan dalam menentukan sifat katalitik. Halangan ini dapat diuraikan dengan menambahkan asam-asam mineral tertentu (HCl, HNO_3 , HF) yang memberikan efek *acid leaching* yaitu melarutkan Al *nonframework* dari struktur zeolit kristal sehingga akan meningkatkan rasio Si/Al total. Rasio Si/Al yang tinggi akan meningkatkan aktivitas katalitik (konversi) dan terbentuknya mesopori akan memberikan selektivitas produk hidrokarbon dengan fraksi yang lebih besar. Penambahan asam HCl pada reaksi protonasi HZSM-5 (yang didapatkan dari dealuminasi $\text{NH}_4\text{ZSM-5}$) telah memindahkan hampir setengah dari jumlah ion Al yang semula ada. Penelitian menyebutkan penambahan beberapa macam asam mineral telah diketahui meningkatkan konversi dan memberikan produk berupa hidrokarbon fraksi menengah (Hamdan, 1992).

Pengujian keasaman sebelum dan setelah proses dealuminasi-realuminasi menunjukkan adanya peningkatan dari 9,632 mmol/gr katalis menjadi 14,871 mmol/gr katalis.

C. Uji Katalitik

Pengujian aktivitas katalis dilakukan dengan mengkonversikan metanol ke hidrokarbon dengan menggunakan mikro reaktor Fixed Bed pada tekanan atmosferik dan gas N_2 sebagai gas *carrier*. Dari uji katalitik ini dapat diketahui aktivitas dan selektivitas katalis. Uji katalitik dilakukan pada beberapa kondisi temperatur, yaitu 3 temperatur uji untuk katalis yang belum sebelum dealuminasi-realuminasi dan 2 temperatur uji untuk katalis setelahnya.

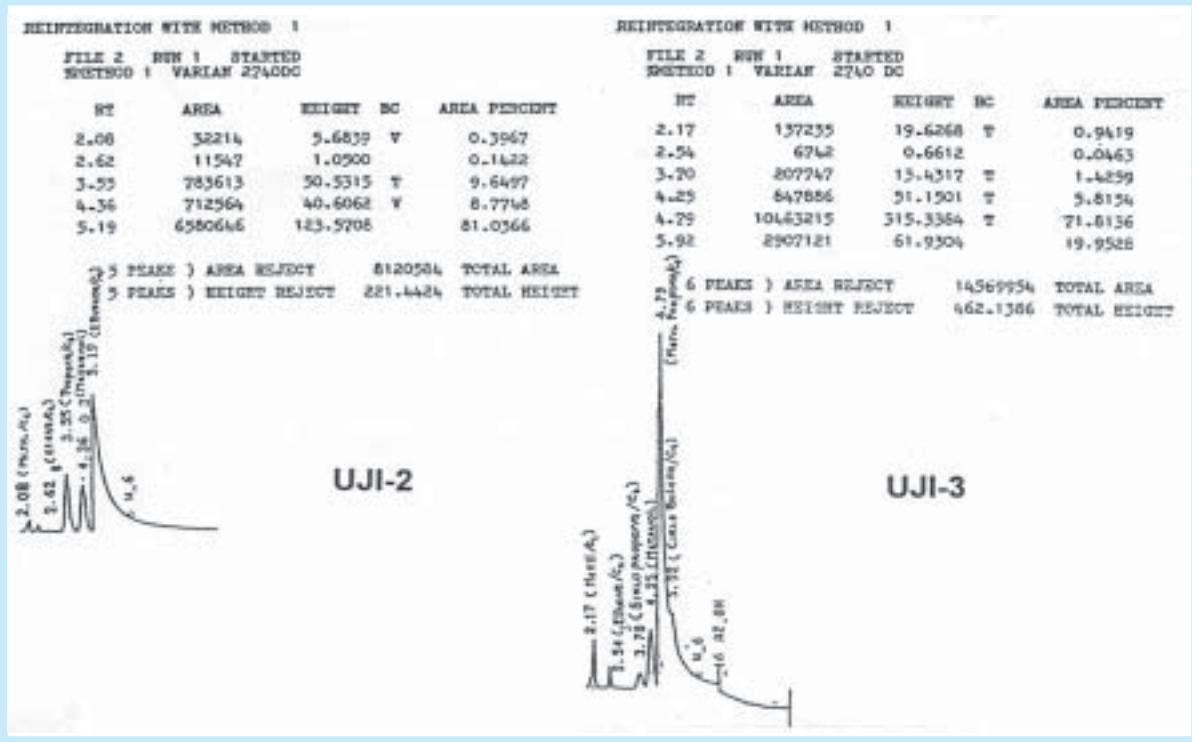
Uji Katalitik sebelum dealuminasi-realuminasi

Sifat fisik dan katalitik zeolit sangat erat hubungannya dengan kandungan unsur trivalen khususnya Al^{3+} serta distribusinya dalam jaringan. Variabel seperti periodisitas dari lokasi aluminium dalam kisi atau perpindahan parsialnya dekat fase sekelilingnya juga akan menentukan perbedaan sifat serapan dan sifat katalitik. Hasil uji katalitik sebelum dealuminasi-realuminasi pada Tabel 2 menyajikan aktivitas dan selektivitas TMA-Zeolit dari tinjauan temperatur-laju alir umpan. Analisis produk konversi dilakukan menggunakan alat GC dan membandingkan waktu retensi senyawa hasil terhadap waktu retensi senyawa standar. Gambar 2 menyajikan data khromatogram hasil konversi.

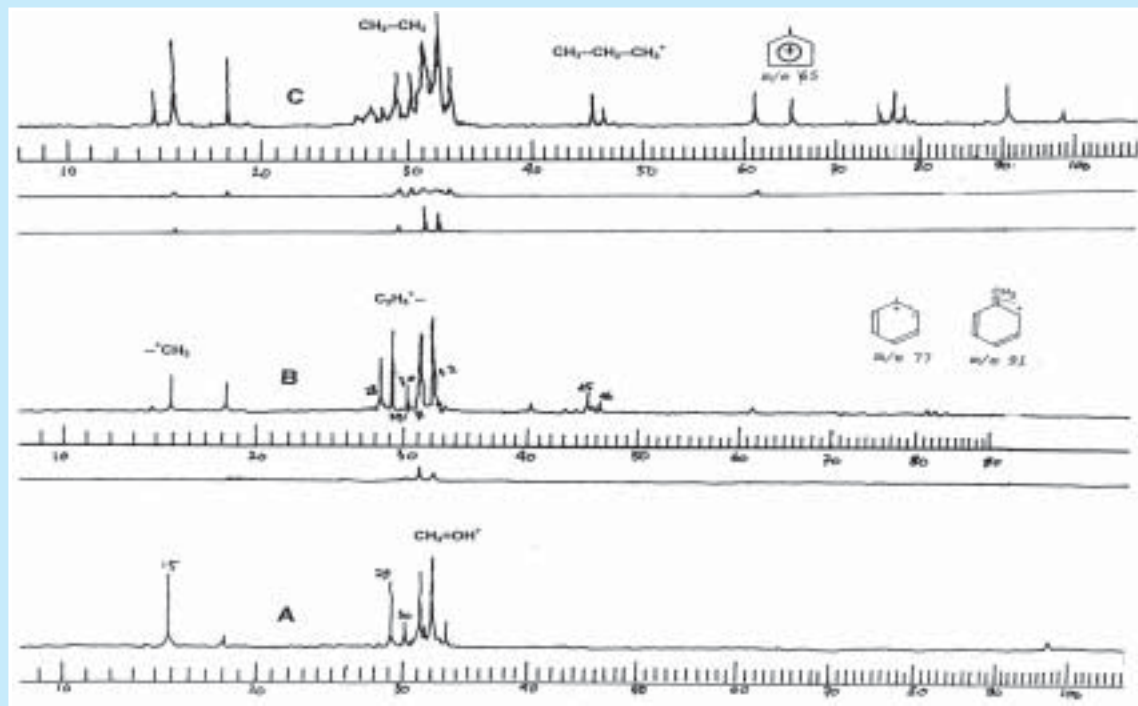
Dari Tabel 2 dapat dilihat aktivitas dan selektivitas katalis, dapat ditunjukkan peran temperatur-laju alir umpan, dan perubahan aktivitas dan selektivitas terhadap pembentukan hidrokarbon. Rantai karbon

Tabel 2
Pengaruh temperatur-laju umpan terhadap konversi

Pengujian	Uji 1	Uji 2	Uji 3
Kondisi Operasi			
Laju Umpan, (ml/dt)	3-May	5/2.5	4/3.5
Temperatur, ($^{\circ}\text{C}$)	395	535	590
Katalis, (gram)	1	1	1
Tekanan	Atmosferk	Atmosferk	Atmosferk
Konversi Metanol, %	70,2	91,23	94,12
Selektivitas			
C_1	-	0,4	1,94
C_2	0,10	0,14	0,05
C_{3+}	0,20	9,65	1,43
C_{4+}	54,07	81,04	91,76
C_{5+}	-	-	-



Gambar 2
Kromatogram GC produk konversi TMA-zeolit



Gambar 3
Kromatogram GC-MS produk konversi TMA-zeolit

yang lebih panjang terbentuk lebih banyak bersesuaian dengan meningkatnya temperatur-laju alir umpan. Produk utama adalah C₄⁺ aktivitas tertinggi mencapai 94,12 %.

Uji Katalitik setelah dealuminasi-realuminasi

Untuk analisis produk konversi digunakan alat GC-MS. Interpretasi data menunjukkan hasil yang berbeda dari analisis yang hanya dilakukan dengan GC. Untuk GC-MS berat molekul senyawa dapat diketahui. Puncak-puncak spektrum menunjukkan BM senyawa terionisasi dari M⁺ → M⁺ (*parent peak*) dan isotopnya. Gambar 3 menyajikan data hasil analisis produk konversi menggunakan GC-MS. Dari spektrum diketahui bahwa konversi metanol ke hidrokarbon tidak mencapai 100 %, karena masih bisa terdeteksi puncak M⁺ dan isotopnya pada BM 31 yang diperkirakan adalah CH₂ = OH⁺. Hal ini jelas terlihat untuk katalis sebelum perlakuan dealuminasi-realuminasi (Gambar 4.3-A) dengan aktivitas katalis yang masih kecil dan memberikan produk ringan C₁-C₂ (CH₂⁺ dan C₂H₅⁺).

Pengaruh dealuminasi memungkinkan terjadinya *intergrowth* dari struktur yang berkaitan (Kokotailo dan Meier, 1979). Karena sifat keasaman meningkat dari pertukaran atom Si⁴⁺ tetravalen dengan atom Al³⁺ dalam jaringan aluminosilikat maka jumlah sisi asam yang terbentuk akan sangat sebanding dengan kandungan Al³⁺ (nisbah Si/Al). Tetapi kekuatan asam yang diberikan oleh masing-masing ion Al³⁺ akan tergantung pada komposisi kimia, struktur atom-atom dalam kristal (Si, Al, OH, kation-kation) dan interaksi yang terjadi dalam jaringan secara keseluruhan, sedangkan realuminasi memperbaiki jaringan yang rusak pada proses dealuminasi.

Perlakuan dealuminasi-realuminasi dapat meningkatkan keasaman pada TMA-Zeolit. Secara umum kenaikan keasaman sebanding dengan kenaikan nisbah Si/Al dalam kristal dan aktivitas katalis. Spektrum GC-MS memberikan informasi katalis lebih aktif, puncak-puncak spektrum muncul pada daerah M⁺ lebih besar, dengan kata lain fraksi hidrokarbon dengan rantai karbon lebih panjang semakin banyak dihasilkan. Pada kondisi operasi 390 °C (Gambar 4.3-B), M⁺ muncul pada puncak C₃⁺/C₄⁺ dan pada kondisi operasi 535 °C (Gambar 4.3-C) puncak M⁺ dan isotopnya muncul pada daerah C₃⁺-C₅⁺ dan C₇⁺. Meningkatnya aktivitas dan selektivitas akibat dealuminasi-realuminasi dapat ditunjukkan pula dengan munculnya puncak-puncak yang lebih jelas dari C₃⁺/C₄⁺ pada kondisi operasi yang lebih ringan. Fraksi C₇⁺ yang dihasilkan dapat

diidentifikasi sebagai toluena dengan fragmentasi m/e = 65,91. yaitu bentuk resonansi dari M⁺ :



V. KESIMPULAN DAN SARAN

A. Kesimpulan

Dari hasil percobaan dan diskusi dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut :

1. Temperatur-laju alir umpan berpengaruh terhadap aktivitas dan selektivitas pembentukan hidrokarbon. Pada katalis sebelum perlakuan dealuminasi-realuminasi, aktivitas tertinggi mencapai 94,12% dengan selektivitas terhadap C₄⁺ mencapai 91,76%.
2. Perlakuan dealuminasi-realuminasi dapat meningkatkan keasaman menaikkan aktivitas dan selektivitas pada TMA-Zeolit.
3. Kondisi operasi optimum setelah perlakuan dealuminasi-realuminasi pada 535°C dengan terdapatnya puncak M⁺ pada BM 91 yang diidentifikasi sebagai toluena C₇⁺.

B. Saran

Penelitian yang masih terus perlu dikembangkan adalah bagaimana untuk mendapatkan selektivitas terhadap produk hidrokarbon cair fraksi tengahan (C₅⁺ - C₁₂⁺). Penggantian molekul pengarah dengan ukuran melekul yang lebih besar merupakan alternatif, sehingga akan diperoleh Zeolit dengan ukuran pori yang lebih sesuai.

KEPUSTAKAAN

1. Chairil Anwar, 2000, "Aktivitas Zeolit-TMA pada Umpan Metanol", *Lembaran Publikasi LEMIGAS*, Vol. 34, No. 3.
2. Chang C.D., Sylvestri, A.J., 1987, "MTG origin, Evolution, Operation", *Chemtech*, 624 – 631.
3. Gabelica, Z., 1984, "Conversion of methanol to gasoline over zeolite catalysts", *Martinus Nijhoff, Den Haag*, 529 – 544.
4. Hamdan H., 1992, "Introduction to Zeolite", *Universiti Teknologi Malaysia*.
5. Kokotailo, G.T., Meir, W.M., 1979, "Pentasil Family of High Silica Crystalline Materials", *The Chemical Society, London*, 133 – 139.
6. Lok, B.M., Cannan, T.R., Messina, C.A., 1983, "The Role of Organic Molecules in Molecular Sieve Synthesis", *Zeolites*, 3, 282 – 291. •

sehingga terjadi penurunan reaksi dehidrogenasi sikloheksana dan reaksi hidroisomerisasi n.heptana.

Penyempurnaan inti aktif asam katalis bifungsional dengan pemakaian penunjang katalis $Al_2O_3-SiO_3$ amorf dan ezolit, dan juga penurunan umpan nafta dari racun katalis normal-butilamina dengan proses penghidromurnian, umur katalis hidroisomerisasi bifungsional dapat ditingkatkan.

KEPUSTAKAAN

1. GERMAIN, J.E., 1969, Catalytic Conversion of Hydrocarbons, Academic Press.
2. DOSHER, JHON R. and CARNEY JACK T., "Sulfur Increases Seen Mostly in Heavy Fractions", *Oil and Gas Journal*, July 29, 1994, 57-76.
3. NASUTION, A.S., and JASJFI, E., 1995, "Production of Gasoline and Impact of More Stringent Specification on Catalyst Performance", 4th ASCOPE Refining Workshop, Thailand, Nopember.
4. NASUTION, A.S., JASJFI, E., dan HONO WITONO, 1999, "Peranan Proses Hidroisomerisasi untuk Pembuatan Bensin Ramah Lingkungan", *Seminar Nasional Teknologi Proses Kimia 1999*, Jakarta, 30 Maret.
5. NEWS, 1994, "California Refineries Force Hardly in Federal State RFG Rules", *Oil and Gas Journal*, October 10, 23-28.
6. SINFELT, J.H., and ROHMEN, J.C., 1961, Kinetics of the Catalytic Isomerization Dehydroisomerization of Methylcyclopentane, *J. Phys.* 65, pp. 978-981.
7. "Special Report, Fuel Quality for Year 2000 Proposed by the European Commission", 1996, *Fuels and Lubes International* Vol. 2, No. 12, October 10-11 . •