

## CHARACTERIZATION AND MODIFICATION OF NATURAL ZEOLITE AND ITS CRACKING PROPERTIES ON PETROLEUM FRACTION

### *Karakterisasi dan Modifikasi Zeolit Alam dan Sifat Perengkahannya terhadap Fraksi Minyak Bumi*

MUKHAMAD NURHADI, WEGA TRISUNARYANTI, M. UTORO YAHYA, BAMBANG SETIAJI  
*Chemistry Department, Faculty of Mathematics and Natural Sciences, Gadjah Mada University*

#### ABSTRACT

Preparation of natural zeolite catalyst consist of dealumination using acid (HF 1% (v/v), HCl 1M), steaming at calcination temperature and both treatments were carried out.

The modification of the zeolite catalyst was done by loading a small amount of chromium (3% b/b) on the zeolite by ion exchange method. Ion exchange was processed by immersing the zeolite in 0,115 M chromium nitrate solution, followed by oxydation with oxygen gas and reduction by hydrogen gas.

The characterization of the zeolite catalyst by mean of Si/Al ratio, acidity, metal contents (Na, K, Ca, Fe and Cr) and surface area including pore size distribution were determined by gravimetric method, ammonia adsorption, Atomic Adsorption Spectroscopy (AAS) and nitrogen gas sorption analyzer (NOVA-1000), respectively.

The result of characterization showed that dealumination process increased the Si/Al ratio, acidity and decreased the metal content.

The result of cracking process showed that modification of the natural zeolite catalyst enhanced the catalysis property, it showed relatively high cracking activity of petroleum fraction and low kokass formation.

Key words: Chromium-natural zeolite, Characterization, Dealumination, Steaming

#### PENDAHULUAN

**Z**eolit adalah kristal aluminium-silikat, disusun oleh tetrahedral  $\text{AlO}_4^-$  dan  $\text{SiO}_4$ . Zeolit mempunyai peranan penting, yaitu sebagai katalis asam dalam proses di Pertamina dan industri petrokimia, yang meliputi perengkahan dan isomerisasi hidrokarbon. Oleh sebab itu berbagai metoda telah dikembangkan untuk memodifikasi sifat asam dan untuk menunjukkan daya katalitik, yaitu dealuminasi asam, dealuminasi uap air dan pengembanan ion logam [1,2].

Di lain pihak, zeolit alam sangat melimpah di bumi ini. Kegunaan mereka sebagai katalis telah dikembangkan. Kenyataannya zeolit sangat efektif sebagai katalis dan dapat memberi kontribusi untuk mengurangi biaya produksi dalam industri [3,4].

Mengingat zeolit alam dapat digunakan sebagai katalis, akan dilakukan karakterisasi dan aktivasi zeolit alam dari Wonosari dan Padalarang. Zeolit alam dimodifikasi melalui perlakuan perendaman dalam larutan asam (HF dan HCl) dilanjutkan perlakuan uap air pada suhu kalsinasi (*steaming*) dan dipertukarkan dengan ion logam Cr sebagai

tahap selanjutnya. Uji aktivitas katalis dilakukan untuk perengkahan fraksi minyak bumi [5].

#### EKSPERIMEN

##### Sampel zeolit

Dua macam zeolit alam didapat dari Wonosari (Zw) dan Padalarang (Zp). Kedua sampel diambil molekulnya yang berukuran 100 mesh, sebelum dipakai.

##### Dealuminasi

###### Perlakuan asam

Seratus gram setiap zeolit alam direndam dalam larutan HF 1% (v/v), kemudian direndam dalam HCl 1M selama 24 jam. Setelah perlakuan asam, sampel disaring dan dicuci dengan akuades sehingga pH filtratnya netral, setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 130 °C selama 3 jam. Setelah kering direndam dalam larutan NaOH 2M selama 24 jam, sampel disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH filtratnya netral, setelah itu dikeringkan dalam oven pada suhu 130 °C selama 3 jam untuk mendapatkan Na-zeolit alam. Untuk memperoleh bentuk katalis

H-zeolit, Na-zeolit alam kemudian direndam dalam larutan  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  1 M selama 24 jam, setelah itu sampel disaring dan dicuci dengan akuade hingga pH filtratnya netral. Kemudian dikeringkan kembali dalam oven pada suhu  $130^\circ\text{C}$  selama 3 jam. H-zeolit yang didapat, sampel zeolit dikalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 5 jam dengan aliran gas  $\text{N}_2$ , dioksidasi pada suhu  $350^\circ\text{C}$  selama 2 jam dengan aliran gas  $\text{O}_2$  dan direduksi selama 2 jam dengan aliran gas  $\text{H}_2$ .

**Perlakuan uap air pada suhu kalsinasi (steaming)**

Zeolit alam dikalsinasi dengan aliran uap air pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 5 jam, kemudian dialiri gas  $\text{N}_2$  selama 5 jam pada suhu yang sama. Dilanjutkan oksidasi pada suhu  $350^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan direduksi pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 2 jam. Katalis yang didapat adalah zeolit alam steam (Zs).

Katalis H-zeolit aktif dikalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  selama 5 jam dengan aliran uap air. Katalis yang dihasilkan adalah H-zeolit alam steam (H-Zs).

**Penempelan logam Cr**

Sebagian sampel baik yang berbentuk H-Z maupun H-Zs drendam dalam 250 ml larutan  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  0,115 M (3% berat logam Cr), selama 24 jam sambil digojog setiap 1 jam sekali. Sampel zeolit disaring, dicuci dengan akuades, selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu  $120^\circ\text{C}$  selama 3 jam dilanjutkan kalsinasi pada suhu  $550^\circ\text{C}$  dengan aliran gas  $\text{N}_2$ , dioksidasi pada suhu  $350^\circ\text{C}$  dan direduksi pada suhu  $400^\circ\text{C}$ . akhirnya didapatkan katalis Cr-HZ dan Cr-HZs.

**Perengkahan fraksi minyak bumi**

Sebanyak 2 gram fraksi minyak bumi Arimbi dengan titik didih  $150\text{-}250^\circ\text{C}$  (VGO=Vacum Gas Oil) bersama 2 gram katalis zeolit dimasukkan dalam reaktor perengkah, kemudian diisi gas nitrogen hingga tekanan  $1\text{ kg/cm}^2$ , dipanaskan pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 1 jam. Reaktor didinginkan, gas yang terbentuk ditampung dalam penampung gas dan ditimbang. Hasil perengkahan dan kokas dalam reaktor diambil dengan tetrahidrofuran atau diklorometana, kemudian disaring untuk memisahkan hasil perengkahan yang larut dalam THF dan kokas yang tidak larut dalam THF. Kokas beserta katalis ditimbang, untuk menentukan berat kokasnya. Filtrat campuran Tetrahidrofuran, hasil perengkahan dan sisa VGO didestilasi pada titik didih THF ( $67^\circ\text{C}$ ) untuk mengambil THF-nya. Untuk menentukan hasil perengka-

han secara kuantitatif, setelah THF terambil seluruhnya kemudian didestilasi kembali pada temperatur  $<150^\circ\text{C}$ , sehingga dapat dipisahkan hasil perengkahan yang titik didihnya  $<150^\circ\text{C}$  dan sisa fraksi minyak bumi yang tidak terengkah yang titik didihnya  $>150^\circ\text{C}$ .

**Analisis**

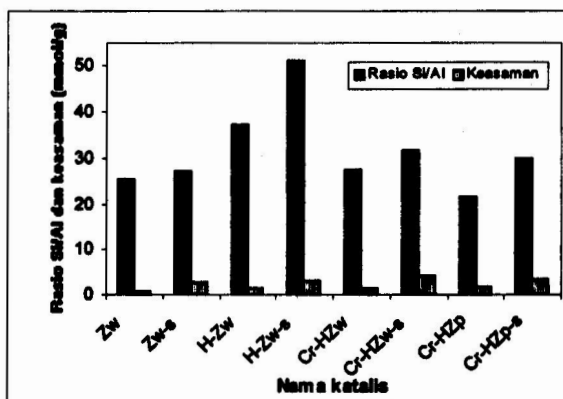
Penentuan kandungan Si dan Al, yang selanjutnya untuk menentukan rasio Si/Al dengan metode gravimetri. Kandungan kation-kation Na, K, Ca, Fe dan Cr dengan AAS. Keasaman katalis diukur melalui adsorpsi gas  $\text{NH}_3$ . Luas permukaan dan distribusi ukuran pori ditentukan dengan analisis serapan gas NOVA-1000 di BATAN Yogyakarta.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Rasio Si/Al dan keasaman**

**Tabel 1. Rasio Si/Al dan keasaman**

Nama katalis	Rasio Si/Al	Keasaman
Zw	25,4787	0,7358
Zw-s	26,9804	2,8369
H-Zw	37,1805	1,2810
H-Zw-s	51,0666	3,2815
Cr-HZw	27,6540	1,5252
Cr-HZw-s	31,8072	4,0882
Cr-HZp	21,7299	1,9109
Cr-HZp-s	29,9224	3,6272



**Gambar 1. Diagram rasio Si/Al dan keasaman katalis**

Terangkum dalam Tabel 1 dan Gambar 1 di atas, dealuminasi dengan perlakuan asam, uap air maupun gabungan keduanya terhadap zeolit alam menyebabkan meningkatnya rasio Si/Al maupun keasaman katalis. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya

perlakuan asam maupun perlakuan uap air pada suhu kalsinasi dapat menyebabkan berubahnya Al dalam kerangka menjadi Al di luar kerangka. Pengaruh perlakuan modifikasi yaitu pengembunan logam Cr dalam zeolit alam menyebabkan meningkatnya keasaman. Ini menunjukkan bahwa adanya logam Cr yang masuk dalam katalis zeolit alam menambah jumlah situs-situs asam aktif. Rasio Si/Al tertinggi dimiliki oleh katalis zeolit H-Zw-s yaitu 51,0666. Sedangkan keasaman paling besar dimiliki katalis Cr-HZw-s yaitu 4,0882. Dalam Tabel dan Gambar 1 terlihat makin besar rasio Si/Al, ternyata makin besar pula keasamannya.

**Kandungan logam-logam Na, K, Ca, Fe dan Cr**

**Tabel 2.** Kandungan Kromium (Cr), Natrium (Na), Kalium (K), Kalsium (Ca) dan Besi (Fe)

Nama katalis	Kandungan logam (%)				
	Na	K	Ca	Fe	Cr
Zw	1,8240	1,9890	0,1653	44,9220	Nihil
Zw-s	1,8420	1,7870	1,1139	32,7340	Nihil
H-Zw	2,0920	1,3190	0,1153	39,8430	Nihil
H-Zw-s	1,9490	1,3780	0,1238	26,3120	Nihil
Cr-HZw	2,2350	1,2630	0,1011	37,8125	0,2250
Cr-HZw-s	1,6280	1,2540	0,0754	43,2340	0,1125
Cr-HZp	1,6990	7,0170	1,0521	32,7340	0,1313
Cr-HZp-s	1,8780	6,8080	0,6349	36,4530	0,0281

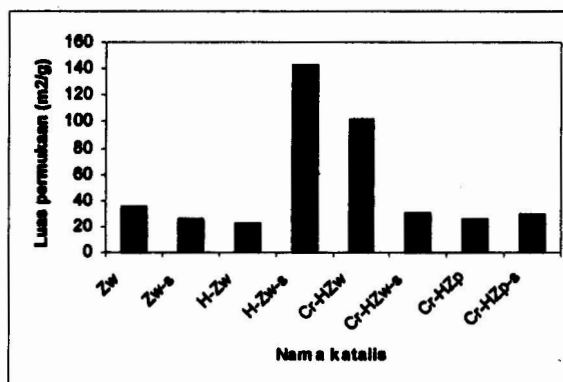
Dari Tabel terlihat bahwa pengaruh dealuminasi dengan perlakuan pengasaman, uap air dan kombinasi perlakuan keduanya, dapat mengurangikandungan logam-logam katalis zeolit alam. Kecuali kandungan logam Na cenderung meningkat, hal ini dikarenakan pada proses aktivasi zeolit alam dilakukan perendaman dalam larutan NaOH.

Pengaruh perlakuan uap air pada suhu kalsinasi, terhadap jumlah logam Cr yang bisa bertukar dalam zeolit alam adalah cenderung menurunkan. Penurunan kandungan logam-logam dalam katalis zeolit alam, menunjukkan bahwa dalam katalis zeolit alam terjadi perubahan Al kerangka menjadi Al non kerangka. Kation-kation logam dalam katalis zeolit alam keberadaannya terikat oleh Al kerangka.

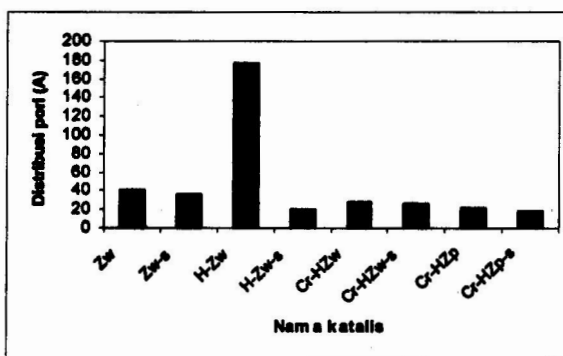
**Luas permukaan dan distribusi ukuran pori**

**Tabel 3.** Luas permukaan dan distribusi ukuran pori

Nama katalis	Luas permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Distribusi pori (A)
Zw	34,716	40,9
Zw-s	25,513	35,8
H-Zw	21,797	176,2
H-Zw-s	142,849	20,1
Cr-HZw	101,613	27,9
Cr-HZw-s	30,175	26,3
Cr-HZp	25,966	22,2
Cr-HZp-s	29,714	19,0



**Gambar 2.** Diagram luas permukaan katalis



**Gambar 3.** Diagram distribusi ukuran pori

Dealuminasi dengan cara pengasaman cenderung menurunkan luas permukaan, tetapi meningkatkan distribusi ukuran pori, seperti terlihat pada Tabel 3 dan Gambar 2 serta 4. Zeolit alam sebelum direndam asam (Z) luas permukaannya 34,716 (m<sup>2</sup>/g); distribusinya 40,9 (A), tetapi setelah diasamkan (H-Z) luas permukaannya 21,797 m<sup>2</sup>/g; distribusi ukuran porinya 176,255 (A). Sedangkan dealuminasi dengan perlakuan

uap air pengaruhnya terhadap perubahan luas permukaan dan distribusi ukuran pori berkebalikan dengan perlakuan pengasaman. Seperti yang terlihat pada Tabel dan Gambar di atas, katalis H-Z luas permukaannya 21,797450 m<sup>2</sup>/g; distribusi ukuran pori 176,255185 (A), setelah mengalami perlakuan uap air (H-Z<sub>s</sub>) luas permukaannya 142,849623 m<sup>2</sup>/g; distribusi ukuran porinya

20, 194625 (A). pengaruh masuknya logam Cr pada katalis H-Z yang tidak mengalami perlakuan uap air cenderung memperluas luas permukaan pori dan memperkecil distribusi ukuran pori. Tetapi sebaliknya pengaruh masuknya logam Cr pada katalis H-Z yang mengalami perlakuan uap air akan memperkecil luas permukaan dan memperbesar distribusi pori.

Tabel 4. Hasil perengkahan fraksi minyak bumi dengan berbagai katalis

Nama katalis	Berat katalis (g)	VGO (g)	Gas (g)	Destilat (g)	Kokas (g)	Sisa VGO (g)	Konversi total (%)
Zw	1,9918	1,9835	0,0023	0,0031	0,5977	1,3804	30,4058
Zw-s	1,9804	2,0000	0,0023	0,0248	0,6150	1,3579	32,1050
H-Zw	1,9998	1,9952	0,0049	0,0205	0,6207	1,3491	32,3827
H-Zw-s	1,9966	1,9884	0,0041	0,0564	1,1108	0,8181	58,8563
Cr-HZw	2,0013	1,9608	0,0039	0,0232	0,5414	1,3923	28,9932
Cr-HZw-s	1,9985	1,9506	0,0019	0,0516	0,4995	1,3976	283502
Cr-HZp	1,9947	1,9823	0,0011	0,0055	0,7161	1,2596	36,4576
Cr-HZp-s	1,9989	1,9507	0,0043	0,0662	0,4817	1,3985	28,3077
Thermal	-	1,9866	0,0769	0,0022	0,4998	1,4077	29,1402

#### Perengkahan fraksi minyak bumi dengan berbagai katalis

Dari Tabel 4 di atas terlihat bahwa perengkahan secara termal ternyata mampu menghasilkan fraksi gas (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) sangat dominan. Perengkahan dengan katalis fraksi C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> relatif kecil dihasilkan. Perengkahan menggunakan katalis H-Zw-s dapat menghasilkan fraksi gasoline (fraksi bensin) sangat dominan tetapi pembentukan kokasnya juga dominan. Pembentukan kokas inilah dalam reaksi katalitik yang harus dihindari. Dengan memasukkan logam Cr pada katalis H-Zw-s yang hasilnya disebut katalis Cr-H-Zw-s, ternyata dalam aktivitasnya dapat mengurangi terbentuknya kokas. Hal yang sama untuk katalis Cr-H-Zp-s. jadi dari tabel di atas terlihat bahwa adanya logam Cr dalam katalis tidak mengurangi hasil perengkahan, melainkan dapat mengurangi pembentukan kokas, yang akhirnya deaktivasi katalis bisa dikurangi.

#### KESIMPULAN

Usaha untuk menggunakan zeolit alam sebagai katalis, karakterisasi dan modifikasi telah dilakukan untuk katalis zeolit alam dari Wonosari dan Padalarang. Sebagai hasilnya dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Dealuminasi dengan perlakuan asam, uap air pada suhu kalsinasi atau kombinasi

dari kedua perlakuan, ternyata dapat meningkatkan keasaman dan rasio Si/Al.

2. Perlakuan dealuminasi dapat menyebabkan berkurangnya kation-kation mono, di dan trivalen dalam zeolit alam.
3. Zeolit alam yang didealuminasi kemudian dimodifikasi dengan memasukkan logam Cr akan menghasilkan katalis, yang memiliki aktivitas merengkah fraksi minyak bumi yang besar dengan pembentukan kokas yang relatif kecil.

#### DAFTAR PUSTAKA

1. Robert, A.L., 1996, "Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist", Marcel Dekker, Inc., First Edition, New York.
2. Dyer, A., 1988, "An Introduction to Zeolite Molecular Sieves", Wiley & Sons, New York.
3. Flanigen, E.M., 1991, "Introduction to Zeolite Science and Practice", Elsevier, New York.
4. Hamdan, H., 1992, "Introduction to Zeolite Synthesis, Characterization and Modification", University Technology Malaysia, Kuala Lumpur.
5. Wega, T.S., 1996, "Modifikasi, Karakterisasi dan Pemanfaatan Zeolit Alam", Tesis S2, UGM, Yogyakarta.