

SELECTIVITY OF AN ACTIVE NATURAL ZEOLITE IN CATALYTIC CONVERSION PROCESS OF BANGKIRAI, KRUIING AND KAMPER WOODS BIOFUEL TO GASOLINE FRACTION

Selektivitas Zeolit Alam Aktif pada Proses Katalitik Konversi Asap Cair Kayu Bangkirai, Kruing dan Kamper Menjadi Fraksi Bensin

Wega Trisunaryanti

Department of Chemistry
Faculty of Mathematics and Natural Sciences
Gadjah Mada University

ABSTRACT

The selectivity of an active natural zeolite (ZAAH) in catalytic conversion process of Bangkirai, Kruing and Kamper woods biofuels has been studied. The ZAAH catalyst was prepared from a natural zeolite (ZA) treated with acids solution (1% HF and 6M HCl) and hydrothermal then calcined at 500°C and oxidized at 400°C under nitrogen and oxygen gas stream, respectively. Characterizations of the catalysts including Si/Al ratio and acidity were determined by atomic adsorption spectroscopy (AAS) and ammonia gas adsorption method, respectively. The conversion process was carried out in a flow reactor system at 400°C, under N₂ stream (20 mL/min). The biofuel was vaporized from the pyrolysis zone to the catalytic reactor. A liquid product was covered and analysed by gas chromatograph (GC) and that connected with mass spectroscopy (GC-MS).

The characterization results showed that the Si/Al ratio and acidity of the ZAAH were higher than that of the ZA catalyst. The GC-MS data showed that the highest product selectivity was 2,4-dimethyl heptane and 1,2-dimethyl benzene. The total product selectivity using the ZAAH catalyst (bangkirai = 68.10%; kruing = 54.76%; kamper = 50.72%) was higher than that of the ZA catalyst (bangkirai = 39.24%; kruing = 44.38%; kamper = 46.11%).

Keywords: active natural zeolite, selectivity, biofuel, gasoline fraction.

PENDAHULUAN

Indonesia merupakan negara kepulauan yang di dalamnya terdapat hutan sebagai penghasil berbagai jenis pohon/kayu. Kayu merupakan sumber *biofuel* yang dapat diolah menjadi fraksi bensin. Limbah pengolahan kayu di Indonesia biasanya digunakan sebagai kayu bakar, karbon aktif dan dimanfaatkan asap cairnya sebagai pengawet daging [5] yang secara ekonomis belum dimanfaatkan secara optimal. Asap cair/minyak kayu

mengandung senyawa aldehid, fenol, keton dan senyawa oksigenasi lainnya, yang disebut sebagai *biofuel* dan telah diteliti merupakan sumber hidrokarbon [4].

Hasil penelitian terhadap konversi *biofuel* dari *maple wood* dengan katalis silika-alumina dan HZSM-5 menunjukkan bahwa silika-alumina menghasilkan produk yang mayoritas terdiri dari hidrokarbon alifatis, sedangkan HZSM-5 menghasilkan senyawa aromatis yang dominan [1]. Penelitian selanjutnya terhadap konversi

minyak kayu kanola (*canola oil*) dengan katalis campuran antara silika-alumina+HZSM-5 atau silika-alumina+zeolit HY menunjukkan produk hidrokarbon yang dihasilkan memiliki struktur yang bervariasi. Literatur lain menunjukkan pada proses *fluid catalytic cracking* (FCC), penambahan sejumlah kecil zeolit ke dalam katalis silika-alumina amorphus dapat meningkatkan produksi fraksi bensin berangka oktan tinggi [3]. Ukuran pori katalis berperan dalam proses tersebut. Bahan katalis lain yang sering ditambahkan pada silika-alumina amorphus untuk peningkatan angka oktan fraksi bensin adalah zeolit-Y, ZSM-5, mordenit atau zeolit dengan ukuran pori kecil dan sedang.

Di Laboratorium Kimia Fisika, jurusan Kimia, FMIPA-UGM, telah dilakukan penelitian selama bertahun-tahun terhadap zeolit alam Indonesia [6,8]. Zeolit alam Indonesia mengandung silika-alumina amorphus dan kristal mordenit, yang setelah diaktivasi dan dimodifikasi mempunyai aktifitas katalitis perengkahan yang baik [7].

Berdasarkan kenyataan di atas, dimungkinkan untuk membuat katalis dari bahan zeolit alam Indonesia yang relatif murah dan berlimpah, dengan sifat kimia fisika yang bervariasi. Pada penelitian ini digunakan katalis zeolit alam (ZA) dan hasil modifikasinya dengan perlakuan asam dan hidrotermal (ZAAH) diuji selektivitasnya pada proses perengkahan asap cair (*biofuel*) limbah kayu bangkirai, kamper dan kruing menjadi fraksi bensin.

METODE PENELITIAN

1. Pirolisis asap cair kayu

Potongan-potongan kayu yang berasal dari perusahaan pengolahan kayu, dibersihkan dari kulit kerasnya dan dibuat homogen ukurannya kemudian dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis yang terbuat dari bahan *stainless steel* dan dilakukan pirolisis pada temperatur 400°C hingga 450°C. Pirolisis dilakukan selama 120 menit

dengan berat umpan (berupa potongan kayu) 4 kg, didapatkan asap cair dengan volume rerata 1200 mL dan berat arang 800 gram.

2. Preparasi katalis zeolit alam Wonosari (ZA)

Sampel zeolit berasal dari penambangan di daerah Wonosari, Gunung Kidul Yogyakarta. Sebanyak 25 gram zeolit alam Wonosari (ZA) berukuran 100 mesh lolos saring, dicuci dengan akuades dan dikeringkan di dalam oven pada temperatur 90°C selama 3 jam, kemudian dikalsinasi pada temperatur 500°C selama 5 jam dengan aliran gas nitrogen. Proses dilanjutkan dengan oksidasi pada temperatur 350°C hingga 400°C selama 2 jam dengan aliran gas oksigen.

3. Aktivasi zeolit alam

Pengasaman zeolit alam

Sampel zeolit alam dihaluskan dengan menggunakan mortar porselin hingga diperoleh butiran-butiran lembut, kemudian diayak sehingga didapatkan ukuran homogen 100 mesh lolos saring. Hasil ayakan kemudian diambil sebanyak 25 gram, dikeringkan di dalam oven sampai air dan senyawa-senyawa pengotor diperkirakan sudah teruapkan semua. Setelah kering kemudian direndam di dalam larutan asam fluorida (HF) 1% (b/b) selama rentang waktu 5 hingga 20 menit, kemudian disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH filtrat netral. Sampel dikeringkan kembali di dalam oven pada temperatur 130°C.

Sampel yang telah direndam HF 1% dan telah kering tersebut, kemudian direndam dengan larutan HCl 6 N selama 30 menit pada temperatur 50°C sambil diaduk dengan *stirrer* dan dilanjutkan dengan penyaringan dan dicuci kembali dengan akuades hingga pH filtrat netral. Sampel dikeringkan kembali di dalam oven pada temperatur 130°C selama 3 jam dengan penurunan tekanan 0,5 atm. Hal ini dilakukan dengan harapan dekomposisi yang

terjadi pada struktur zeolit yang telah terasamkan dapat diminimalkan.

Sampel kemudian dihaluskan dan direndam di dalam larutan NH_4Cl 1 N pada temperatur 90°C selama satu minggu dengan penggojokkan 2 hingga 3 jam sehari. Setelah itu disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH filtrat kembali netral, kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur 200°C selama 3 jam. Hal ini dimaksudkan agar NH_3 yang terbentuk dapat hilang. Setelah kering dikalsinasi di dalam tanur (*furnace*) selama 5 jam dengan aliran gas nitrogen pada temperatur 500°C.

Perlakuan hidrotermal

Proses ini dilakukan agar terjadi dealuminasi dan dekationisasi menghasilkan zeolit aktif dengan stabilitas termal yang tinggi. Zeolit alam yang telah diasamkan dan dimurnikan, dimasukkan ke dalam reaktor dari *stainless steel* yang berada di dalam tanur pemanas. Kemudian uap air jenuh (110°C hingga 125°C) dialirkan menuju reaktor yang berisi zeolit alam dengan kondisi temperaturnya mencapai 450°C. Proses dilakukan selama 5 jam, katalis yang dihasilkan disebut ZAAH. Katalis ZAAH kemudian di kalsinasi menggunakan gas nitrogen selama 5 jam pada temperatur 500°C dan dilanjutkan dengan oksidasi menggunakan gas oksigen selama 2 jam pada temperatur 350°C hingga 400°C.

4. Proses katalitik pengolahan asap cair

Proses dilakukan pada tekanan atmosfer di dalam reaktor *fixed-bed* sistem alir *downward flow* yang kontinyu pada temperatur antara 300°C hingga 450°C dengan WHSV (*weight hour space velocity*) = $2,5 \text{ jam}^{-1}$. Reaktor konversi yang berisi zeolit terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran panjang 400 mm, diameter dalam 20 mm, diletakkan di dalam tanur pemanas. Sedangkan reaktor umpan (asap cair), terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran panjang 200 mm dan diameter

dalam 70 mm, juga diletakkan di dalam tanur pemanas. Kedua reaktor dihubungkan dengan jembatan *stainless steel* yang telah dilapisi *aluminium foil* dan dihubungkan dengan listrik. Partikel-partikel zeolit berukuran 100 mesh lolos saring dengan berat 2 gram ditempatkan di dalam reaktor dan ditahan penahan yang dialasi *glasswool*. Sedangkan umpan berupa asap cair diletakkan dalam reaktor umpan sebanyak 5 mL.

Asap cair diuapkan dan dialirkan dengan gas pembawa (nitrogen) menuju reaktor konversi dan dibiarkan terjadi kontak dengan katalis selama 30 menit waktu proses. Produk yang dihasilkan berupa cairan, kokas dan gas yang kemudian dipisahkan. Hasil berupa cairan langsung ditampung ke dalam tabung yang direndam dengan es bercampur garam, di mana kondensasi produk dapat dimaksimalkan. Gas yang dihasilkan dibuang ke udara. Setelah produk cairan didapatkan, ternyata didapat dua lapisan yang terdiri dari fraksi produk konversi dan air. Produk dipisahkan dari air dengan dietil eter dan selanjutnya dianalisis menggunakan GC dan GC-MS.

Katalis yang sudah digunakan dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C, kemudian ditimbang berulang kali sampai konstan. Selisih berat katalis setelah dan sebelum digunakan pada proses perengkahan merupakan berat kokas yang dihasilkan.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

1. Analisis Kimia Untuk Menentukan Rasio Si/Al zeolit

Hasil analisis kimia kandungan Si sebagai SiO_2 dan Al sebagai Al_2O_3 dari sampel-sampel zeolit dapat dilihat pada Tabel 1 berikut:

Tabel 1. Rasio Si/Al untuk masing-masing katalis

No	Kode Sampel	Si/Al
1	ZA	4,75
2	ZAAH	10,25

Hasil analisis kimia kandungan silika dan alumina menunjukkan bahwa katalis zeolit sebagian besar terbentuk dari persenyawaan silika-alumina ($\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$) yang cenderung berubah dalam kadarnya karena perlakuan asam dan hidrotermal (proses aktivasi) terhadap sampel zeolit tersebut. Perlakuan asam akan menyebabkan terjadinya dealuminasi terhadap zeolit, dimana kandungan Al dalam kerangka akan berubah menjadi Al di luar kerangka. Adanya perlakuan hidrotermal membuat dealuminasi lebih lanjut terhadap zeolit sehingga penurunan kandungan Al dalam kerangka semakin besar.

Pengaruh dealuminasi terhadap kandungan Si dan Al di dalam zeolit dapat terlihat pada Tabel 2 Zeolit alam Wonosari tanpa perlakuan (ZA), mengandung Al yang paling besar (6,50 % b/b) dibandingkan dengan zeolit alam Wonosari yang telah didealuminasi dengan perlakuan asam dan hidrotermal, (ZAAH), yang turun hingga 49 % menjadi 3,16% (b/b). Akibatnya rasio Si/Al akan meningkat dari 4,75 (ZA) menjadi 10,25 (ZAAH).

2. Keasaman Zeolit

Keasaman zeolit yang ditentukan dalam penelitian ini adalah keasaman total, diperoleh melalui pengukuran jumlah milimol basa amoniak yang bereaksi dengan gugus asam padatan, dimana jumlah basa amoniak dari fasa gas yang diadsorpsi oleh permukaan padatan ekuivalen dengan jumlah asam menyerap basa tersebut. Keasaman zeolit dapat berasal dari situs asam Lewis yaitu dari Al dan juga dapat berasal dari situs asam Brønsted yaitu H^+ . Akibatnya, zeolit yang memiliki kandungan Al besar dalam kerangkanya

akan memiliki situs asam Lewis yang besar, demikian juga dengan zeolit yang memiliki kandungan H^+ besar, maka akan semakin besar pula situs asam Brønsted yang dimilikinya. Pengukuran keasaman pada penelitian ini dilakukan dengan metoda adsorpsi fasa gas dari basa amoniak, dan diperoleh data seperti disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2 Keasaman zeolit berdasarkan kapasitas adsorpsinya terhadap amoniak

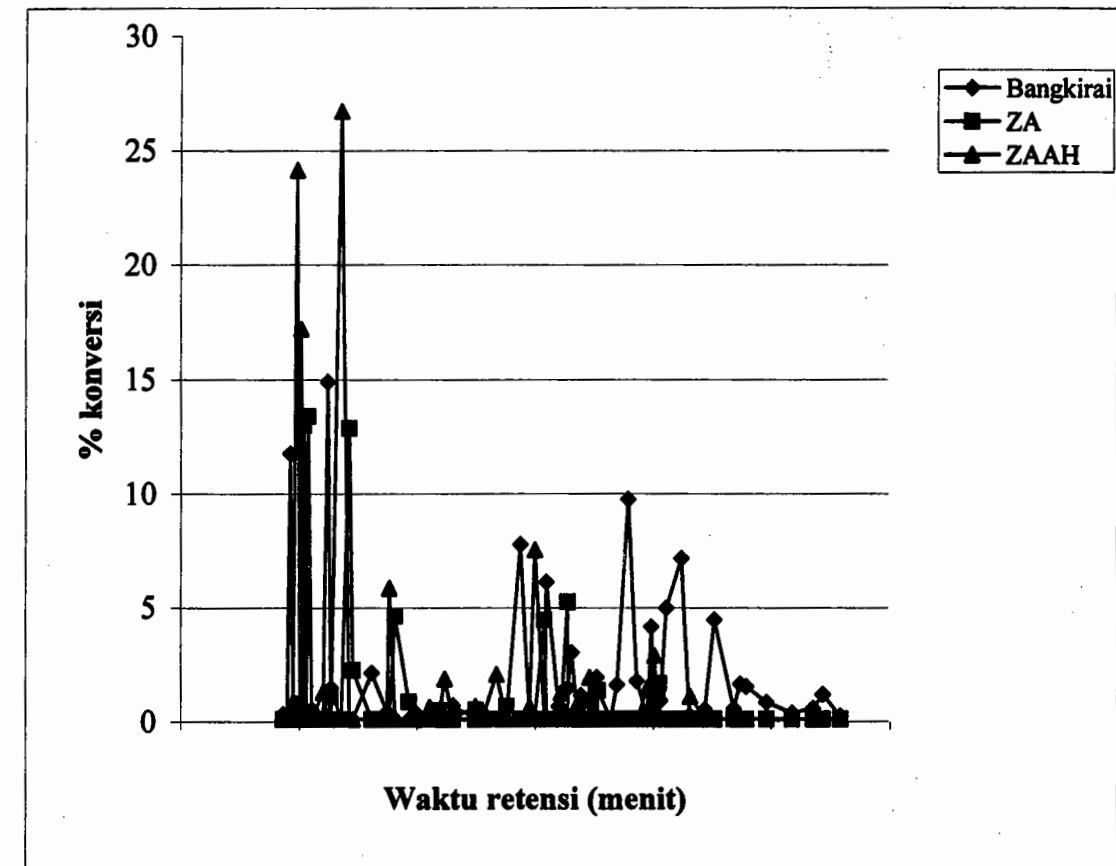
Kode Sampel	Keasaman (milimol/gram)
ZA	2,3915
ZAAH	5,1798

Dari Tabel 2 terlihat bahwa aktivasi menyebabkan peningkatan jumlah situs-situs asam zeolit alam (ZA). Perlakuan asam dan hidrotermal mengakibatkan terjadinya dealuminasi, akibatnya jumlah Al dalam kerangka zeolit menjadi berkurang karena berubahnya Al dalam kerangka menjadi Al luar kerangka. Hal ini membuat jarak antara Al-Al di dalam kerangka relatif jauh. Berbeda dengan sebelum terjadi dealuminasi, perbedaan jarak antara Al-Al lebih dekat sehingga kebolehjadian terjadinya interaksi antara Al-Al semakin besar, akibatnya keasaman zeolit menjadi menurun [2]. Berdasarkan Tabel 2 ternyata keasaman katalis zeolit ZAAH (5,1798 milimol/gram) lebih tinggi dibandingkan dengan katalis zeolit ZA sebesar 2,3915 milimol/gram.

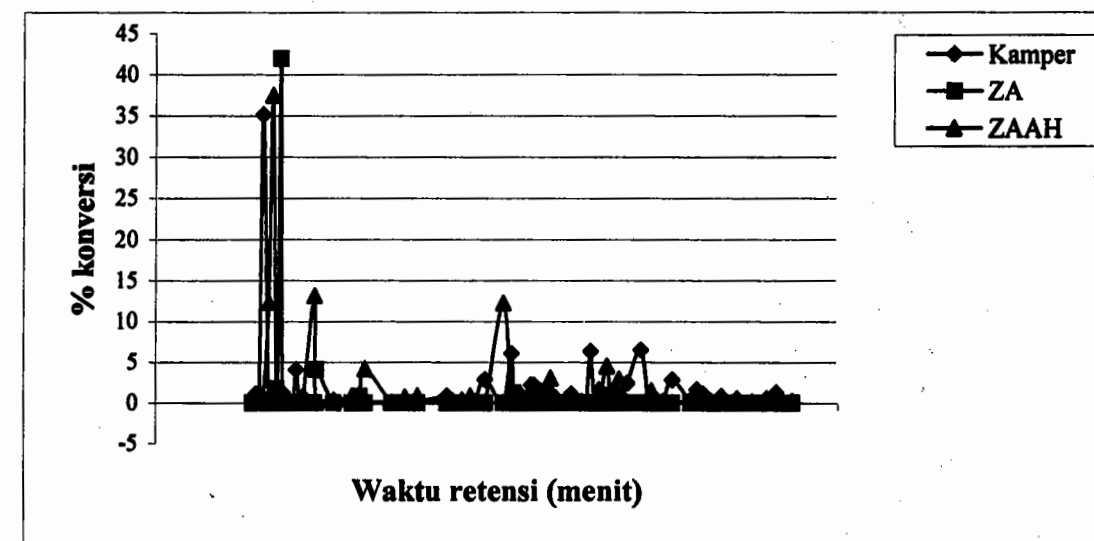
4. Aktivitas dan Selektivitas Katalis

Cara mengetahui aktivitas dan selektivitas dari masing-masing katalis yaitu dengan membandingkan puncak-puncak kromatogram asap cair sebelum proses perengkahan dengan puncak kromatogram cairan hasil perengkahan oleh masing-masing katalis. Hasil perbandingan kromatogram dari

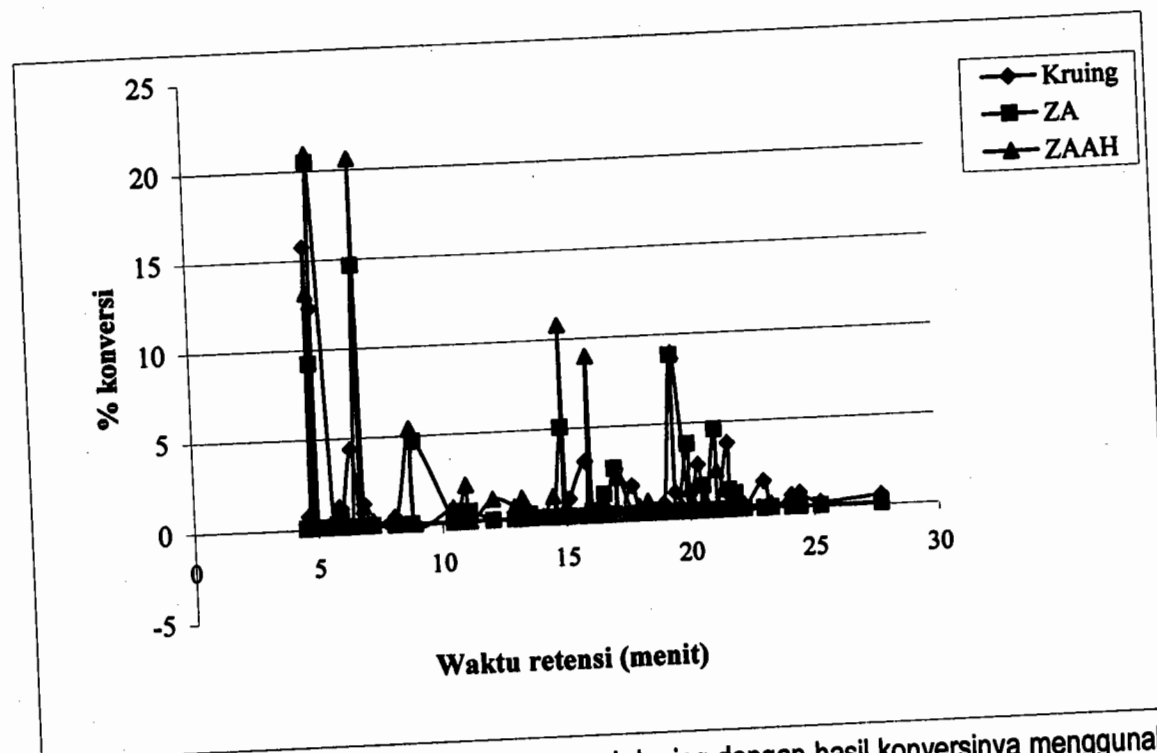
masing-masing katalis untuk berbagai jenis asap cair disajikan pada Gambar 1 hingga 3.



Gambar 1 Kromatogram perbandingan asap cair bangkirai dengan hasil konversinya menggunakan katalis ZA dan ZAAH



Gambar 2 Kromatogram perbandingan asap cair kamper dengan hasil konversinya menggunakan katalis ZA dan ZAAH



Gambar 3 Kromatogram perbandingan asap cair kruing dengan hasil konversinya menggunakan katalis ZA dan ZAAH

Dari kromatogram pada Gambar 1, terlihat bahwa hasil aktivitas dan selektifitas konversi masing-masing katalis zeolit berbeda. Hal ini ditunjukkan oleh munculnya puncak-puncak kromatogram dengan waktu retensi yang berbeda-beda (setelah dilakukan akuisisi terhadap pergeseran waktu retensi puncak-puncak yang sama). Untuk katalis ZA, muncul puncak-puncak tinggi pada waktu retensi 5,19; 5,36 dan 7,12 menit dengan persen konversi masing-masing sebesar: 13,00; 13,39 dan 12,87 persen. Terjadinya penambahan produk ini, ditandai dengan tinggi puncak, dapat merupakan gabungan dari hasil konversi yang terjadi ataupun merupakan hasil polimerisasi. Hal ini diperkuat dengan hilangnya puncak pada waktu retensi 4,62; 6,21; 14,37; 18,95 dan 21,20 menit.

Untuk aktivitas konversi katalis ZAAH, ternyata memberikan hasil konversi yang lebih tinggi dengan ditunjukkan oleh puncak-puncak kromatogram yang relatif lebih tinggi. Penambahan produk yang terjadi juga lebih disebabkan oleh adanya penggabungan molekul-molekul hidrokarbon hasil rengkahan yang lebih kecil untuk membentuk molekul hidrokarbon yang lebih

besar dan stabil. Penambahan yang terjadi adalah untuk produk-produk pada waktu retensi 4,9; 5,08; 6,80; 8,83 dan 15,00 menit dengan persen konversi masing-masing sebesar: 24,15; 17,22; 26,73; 5,87 dan 7,55 persen. Berdasarkan hasil analisis GC-MS, fraksi dengan waktu retensi 4,90 menit adalah 2,4-dimetil heptana. Sedangkan senyawa yang terdeteksi pada waktu retensi 6,80 menit adalah 1,2-dimetil benzena, dan fraksi senyawa fenol terdeteksi pada waktu retensi 14,38 menit.

Dari kromatogram pada gambar 2, terlihat adanya puncak-puncak ekstrem dari masing-masing katalis zeolit. Aktivitas konversi yang diberikan oleh katalis zeolit ZA, memberikan pergeseran produk pada waktu retensi 5,47 menit dengan persen konversi sebesar 41,97 persen. Pada waktu retensi 7,04 menit muncul dengan persen konversi rendah sebesar 4,14 persen.

Berbeda dengan ZA, untuk katalis ZAAH aktivitas konversi yang terjadi lebih besar yaitu ditunjukkan oleh sebaran puncak kromatogram yang lebih merata pada waktu retensi 4,96; 5,13; 6,97 dan 15,30 menit. Sedangkan persen konversi untuk masing-masing sebesar: 12,35; 37,53; 13,19 dan 12,29 persen.

Tabel 3 Selektivitas produk rengkahan asap cair dari masing-masing katalis

Katalis	Asap cair	Selektivitas		Total produk (%)
		2,4-dimetil heptana	1,2-dimetil benzena	
ZA	bangkirai	26,37	12,87	39,24
	kruing	29,72	14,66	44,38
	kamper	41,97	4,14	36,11
ZAAH	bangkirai	41,37	26,73	68,10
	kruing	34,15	20,61	54,76
	kamper	37,53	13,19	50,72

Untuk molekul-molekul hidrokarbon dengan waktu retensi di atas 15,30 menit, kecuali reaksinya menghasilkan molekul-molekul hidrokarbon dengan jumlah atom C lebih kecil sebagai hasil rengkahnya, ternyata dapat juga menghasilkan senyawa polimer dengan berat molekul yang lebih besar, salah satunya terbentuknya kokas.

Berdasarkan kromatogram pada Gambar 3 dapat terlihat jelas aktivitas konversi yang diberikan oleh kedua katalis hampir sama. Untuk katalis zeolit ZA, mampu menambah produk yang memiliki waktu retensi 4,84; 5,01; 6,68 dan 19,40 menit dengan persen konversi untuk masing-masing sebesar: 9,23; 20,50; 14,66 dan 8,83 persen.

Konversi menggunakan katalis zeolit ZAAH ternyata tidak memberikan pergeseran waktu retensi yang jauh. Hal ini dapat terbukti dengan munculnya puncak pada waktu retensi 4,81; 4,98; 6,69; 14,92; 15,99 dan 19,42 menit. Sedangkan persen konversi untuk masing-masing sebesar : 13,20; 20,95; 20,61; 10,80; 8,98 dan 8,96 persen. Ini membuktikan terjadinya dominasi dari reaksi polimerisasi yang disebabkan karena kecepatan desorpsi katalis yang lebih kecil dibandingkan dengan kecepatan adsorpsinya, sehingga produk mempunyai waktu kontak yang cukup lama di situs aktif katalis. Selanjutnya produk masing-masing rengkahan berinteraksi lebih lanjut membentuk rantai yang lebih besar.

Dari ketiga peristiwa perengkahan di atas, ternyata ada satu ciri produk yang dapat dijadikan sebagai parameter dari selektivitas

konversi masing-masing katalis terhadap terbentuknya senyawa hidrokarbon yaitu pembentukan senyawa 2,4-dimetil heptana dan 1,2-dimetil benzena. Selektivitas terhadap masing-masing produk dengan katalis ZAAH, ternyata lebih tinggi dibandingkan katalis ZA. Hal ini dapat dikaitkan oleh adanya pengaruh perlakuan asam dan perlakuan hidrotermal pada temperatur kalsinasi sebagai upaya dalam mengaktifasi katalis zeolit.

DAFTAR PUSTAKA

1. Adjaye, J.d., Katikaneni, S.P.R., dan Bakshi, N., 1996, Fuel Processing Technology, 48, 115-125.
2. Sawa, M., Niwa, M., and Murakami, Y., 1990, "Relationship between Acid and Framework Aluminium Content in Mordenit", Zeolites, 10, 532-538.
3. Scherzer, J., 1989, J. Catal. Rev. Sci. Eng., 31(3), 215-354
4. Sharma, R.K., and Bakshi, N.N., 1993, "Energy Fuels", 7, 306-314.
5. Tranggono, Suhardi, Setiaji, B., Darmadji, P., Supranto dan Sudarmanto, 1996, Produksi Asap Cair dari Berbagai Jenis Kayu dan Tempurung Kelapa, Laporan RUT V.

6. Triyono, 1996, "Hydrogenolisis Tetrahidrofuran pada Katalisator Platina", Berkala Ilmiah MIPA-UGM, Tahun VI, No.1, 10-15.
7. Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, N., and Matsukata, M., 1996, Journal of The Japan Petroleum Institute, 39(1), 20-25
8. Trisunaryanti, W., 1991, "Modifikasi, Karakterisasi dan Pemanfaatan Zeolit Alam", Thesis S-2, Fakultas Pasca Sarjana UGM, Yogyakarta