

# Modifikasi HZSM-5 Zeolite dengan Logam Gallium untuk Konversi Metana

**Didi Dwi Anggoro**

Jurusan Teknik Kimia, Universitas Diponegoro, Tembalang, Semarang, Indonesia  
E-mail: [anggoro@alumni.undip.ac.id](mailto:anggoro@alumni.undip.ac.id)

## Abstrak

*ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil Number 5) adalah zeolite sintesis yang mengandung banyak silika, dan telah dipromosikan sebagai katalis untuk merubah  $C_{1-4}$  hidrokarbon menjadi  $C_5^+$  hidrokarbon. Penelitian ini bertujuan menentukan pengaruh gallium dan metode modifikasi HZSM-5 untuk reaksi gas metana ( $CH_4$ ) dengan oksigen ( $O_2$ ) menjadi hidrokarbon cair ( $C_{5+}$ ). Karakteristik dari modifikasi HZSM-5 tersebut dilakukan dengan X-ray diffraction, ammonia temperature programmer desorption, dan nitrogen adsorption. Penambahan logam gallium pada HZSM-5 menyebabkan perubahan pada luas permukaan, pori-pori zeolit, dan acidity dari zeolite. Dari hasil testing katalis dapat diambil kesimpulan bahwa Ga-HZSM-5 yang dibuat secara impregnasi adalah lebih baik daripada Ga-HZSM-5 yang dibuat secara ion exchange. Semakin banyak gallium yang ditambah pada zeolit HZSM-5 mengakibatkan aktivitas katalis tidak baik. Katalis Ga(1%)-HZSM-5 Imp. adalah paling berpotensi untuk reaksi mengubah gas metana menjadi hydrocarbon cair ( $C_5^+$ ).*

## Abstract

*ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil Number 5) is a synthesis zeolite that rich of silica and potential as catalyst for conversion of  $C_{1-4}$  hydrocarbons to liquid hydrocarbons,  $C_5^+$ . The purpose of this study is to understand of the affect of gallium and modification method of HZSM-5 for conversion of methane with oxygen to liquid hydrocarbons ( $C_5^+$ ). Characterization of modified HZSM-5 was carried out by X-ray diffraction, ammonia temperature programmer desorption, dan nitrogen adsorption. Loading HZSM-5 with gallium has affect on surface area, pore size, and acidity of zeolite. From catalyst testing, indicated that Ga-HZSM-5 by impregnation method is better than Ga-HZSM-5 by ion exchange method. The increasing of gallium amount loaded on HZSM-5 will lead to the decreasing of the catalyst performance. Ga(1%)-HZSM-5 Imp is a potential catalyst for conversion of methane to liquid hydrocarbons ( $C_5^+$ ).*

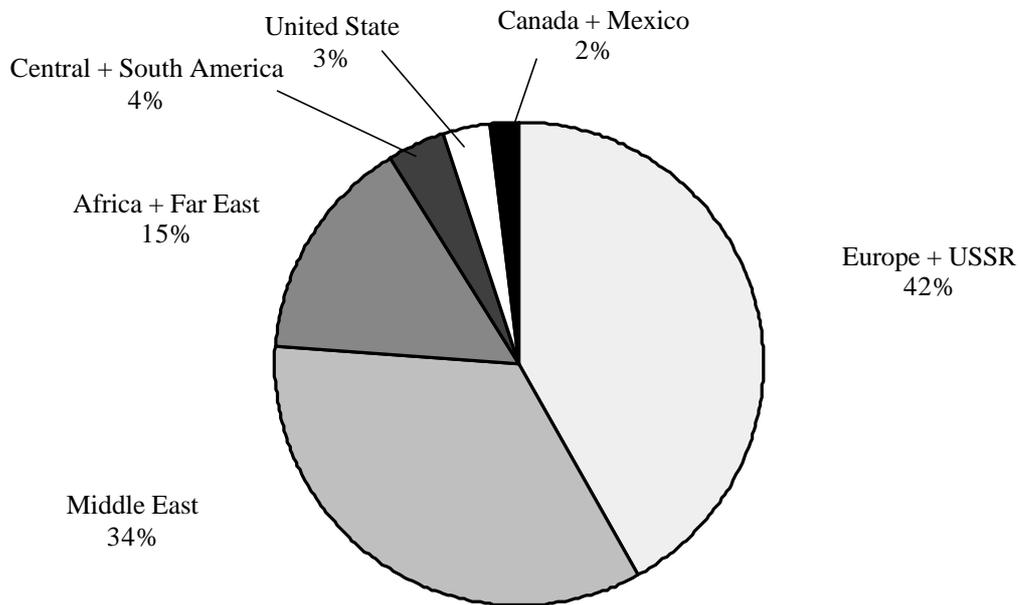
**Kata Kunci :** Gallium, modifikasi HZSM-5, konversi, methane, hidrocarbon cair

## 1. Pendahuluan

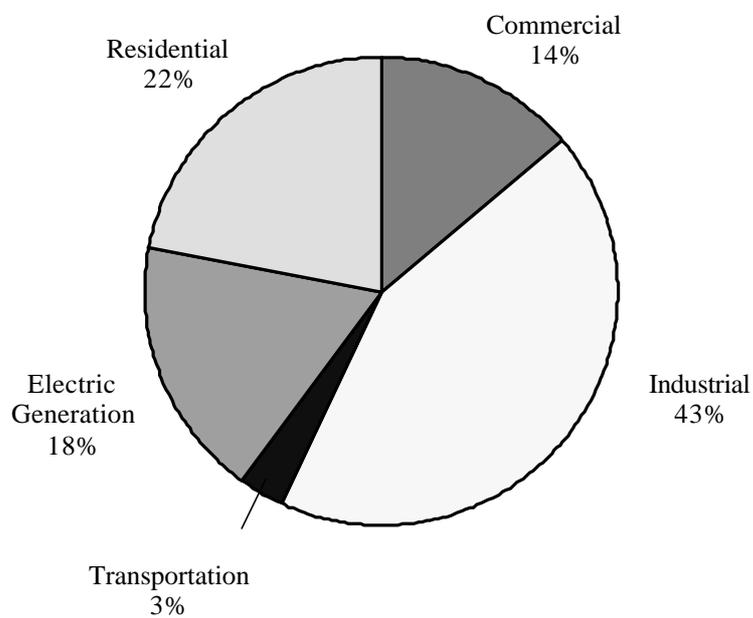
Dengan semakin majunya suatu negara, maka diperlukan semakin banyaknya transportasi kendaraan bermotor, sehingga keperluan akan bahan bakar cair semakin meningkat setiap tahun. Seiring dengan itu kesadaran manusia terhadap menjaga lingkungan semakin besar, sehingga diperlukan bahan bakar cair untuk kendaraan bermotor yang aman terhadap lingkungan.

Gas Methane adalah komponen gas terbesar dalam gas alam, sekitar 80 – 90 %. Publikasi dari Energy Information Administration (2000) memperkirakan sumber gas alam diseluruh dunia sekitar 5.210,8 Trillion cubic feet. Dalam Gambar 1, dapat dilihat bahwa sebagian besar sumber gas alam berada di Asia Tengah sebanyak 1.836,2 Tcf atau sekitar 34% dari total sumber dunia, berikutnya berada di Eropa dan bekas negara-negara USSR sebanyak 2.158,7 atau sekitar 42% dari total sumber dunia. Sedangkan sumber minyak mentah (crude oil) diseluruh dunia sekitar 1.028,1 billion barrels. Dengan ini bermaksud sumber gas alam adalah lima kali lebih banyak daripada sumber minyak mentah.

Selama ini natural gas banyak digunakan sebagai bahan bakar gas dalam industri dan rumah tangga, seperti tampak dalam Gambar 2. Demikian pula di Indonesia terdapat kandungan gas alam yang melimpah. Sampai saat ini, Indonesia masih banyak mengekspor gas alam mentah keluar negeri atau untuk rumah tangga (LPG). Sedangkan kalau gas alam, khususnya gas metana bisa dikonversi menjadi gas  $C_{2-4}$  ataupun hydrocarbon cair, maka bisa menambah devisa negara yang lebih banyak lagi. Selain itu, gas methana bisa langsung digunakan sebagai bahan bakar, tetapi mempunyai masalah dalam tangki penyimpanannya.



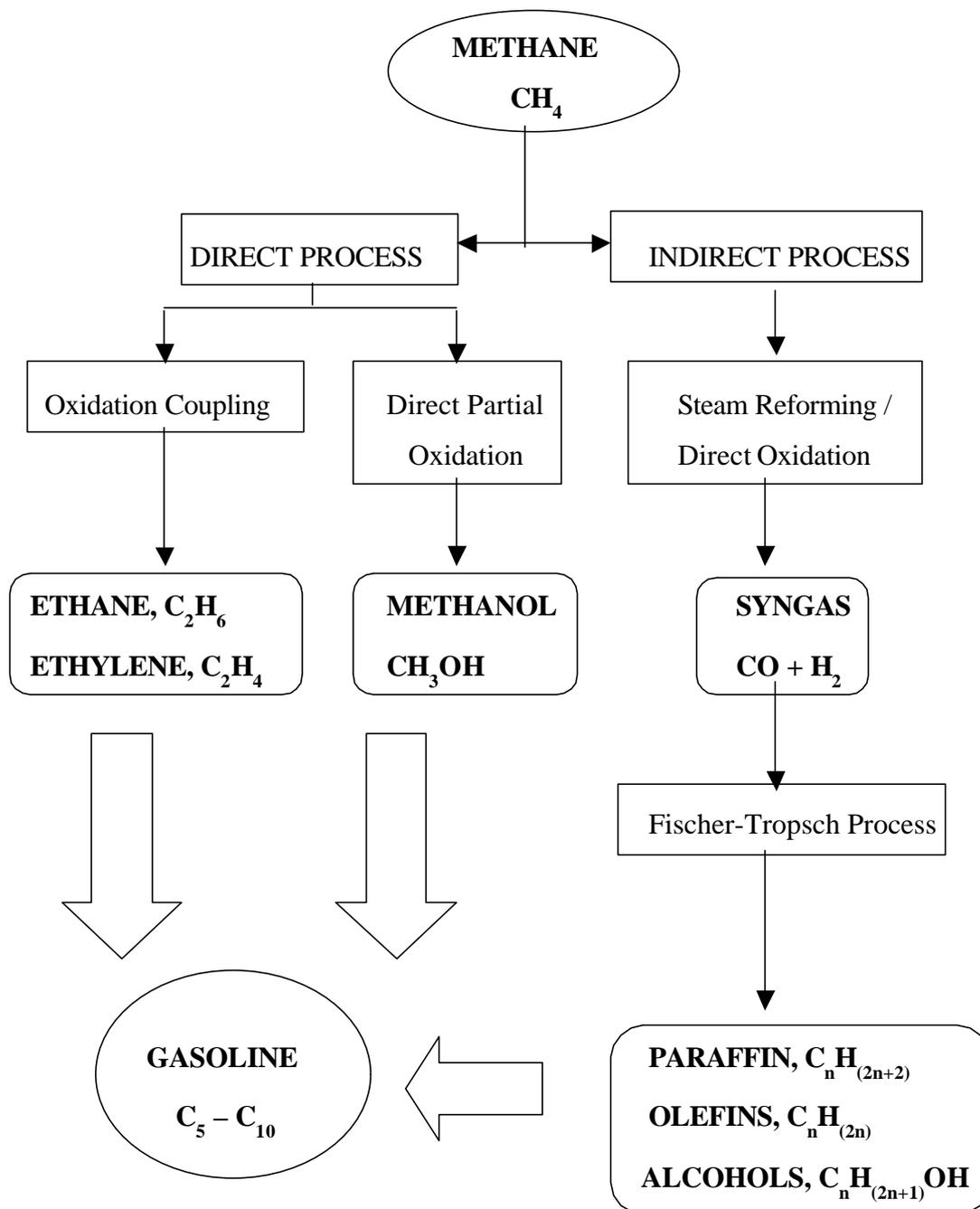
Gambar 1: Sumber Natural Gas Dunia



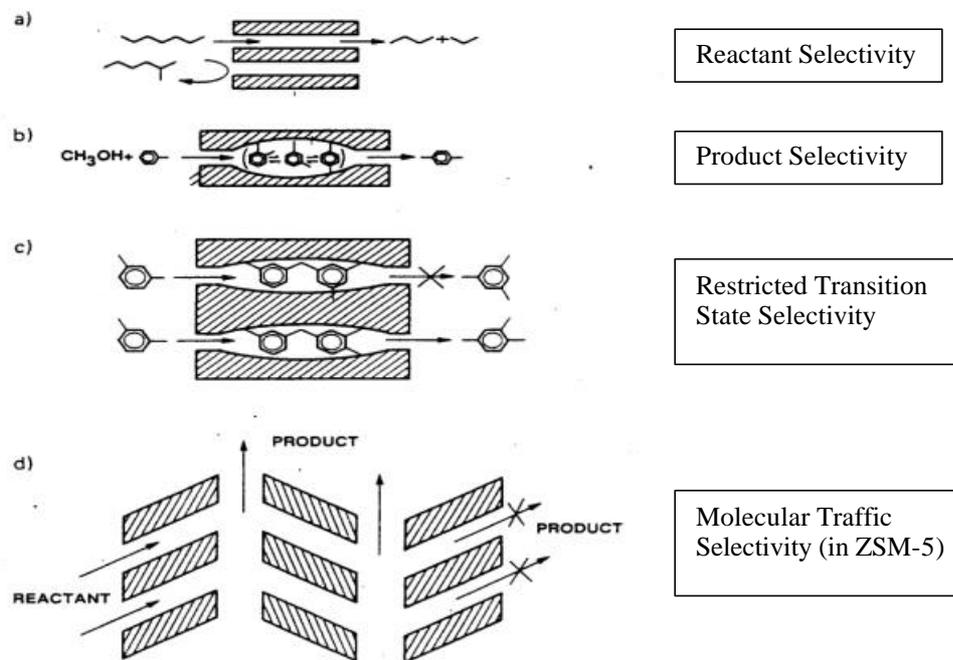
Gambar 2: Penggunaan Natural Gas

Oleh karena itu, penelitian untuk mengubah natural gas, gas methane khususnya, menjadi bahan kimia atau bahan bakar yang lebih berharga sangat penting. Banyak penelitian saat ini sedang dijalankan untuk mengubah gas metana menjadi produk lain yang lebih bernilai ekonomi (Gambar 3). Penyelidikan untuk mengkonversi gas methane menjadi bahan bakar cair untuk kendaraan bermotor banyak dilakukan pada dekade ini (Han, *et al.* 1994; Szoke and Solymosi. 1996; Pierella, *et al.* 1997; Weckhuysen, *et al.* 1998; Didi, 1998; Sharif, 1999; Eliasson *et al.* 2000; Erena *et al.* 2000; Meriaudeau *et al.* 2000; Michael, 2000; and Pak *et al.* 2000). Tetapi karena gas methane mempunyai kestabilan yang kuat, maka sampai saat ini belum ada penyelidikan yang menghasilkan selektiviti dan yield yang memuaskan.

Konversi akana menjadi aromatis membantu usaha menghasilkan bahan bakar dengan angka octane yang tinggi dan sebagai bahan baku industri kimia (Scurrrell, 1988; Seddon, 1990). Banyak penelitian yang dijalankan untuk menentukan katalis zeolite untuk reaksi ini dengan memodifikasi zeolite ZSM-5 (Biscardi dan Iglesia, 1999). Zeolite Socony Mobil's number 5 (ZSM-5) adalah suatu katalis yang mempunyai struktur yang khas 'shape-selectivity' dan produk selektiviti yang unik (Gambar 4) dan berhasil digunakan dalam reaksi Metanol ke Gasoline (proses MTG) di New Zealand.



Gambar 3: Teknologi Konversi Methana



Gambar 4: Shape Selectivity dari Zeolite ZSM-5

Untuk meningkatkan selektiviti dari benzen, toluen dan xylen (BTX), maka telah dicoba memodifikasi zeolite ZSM-5 dengan zinc (Berndt dkk, 1996) atau gallium (Price dkk, 1998; Hamid, dkk, 1994; Asmadi, 2000). Peneliti lain juga telah mencampur logam Indium dengan gallium (Halasz dkk, 1996; Hart dkk, 1998). Dari penelitian-penelitian tersebut, diyakini bahwa Ga-ZSM-5 baik buat konversi metana ke aromatis.

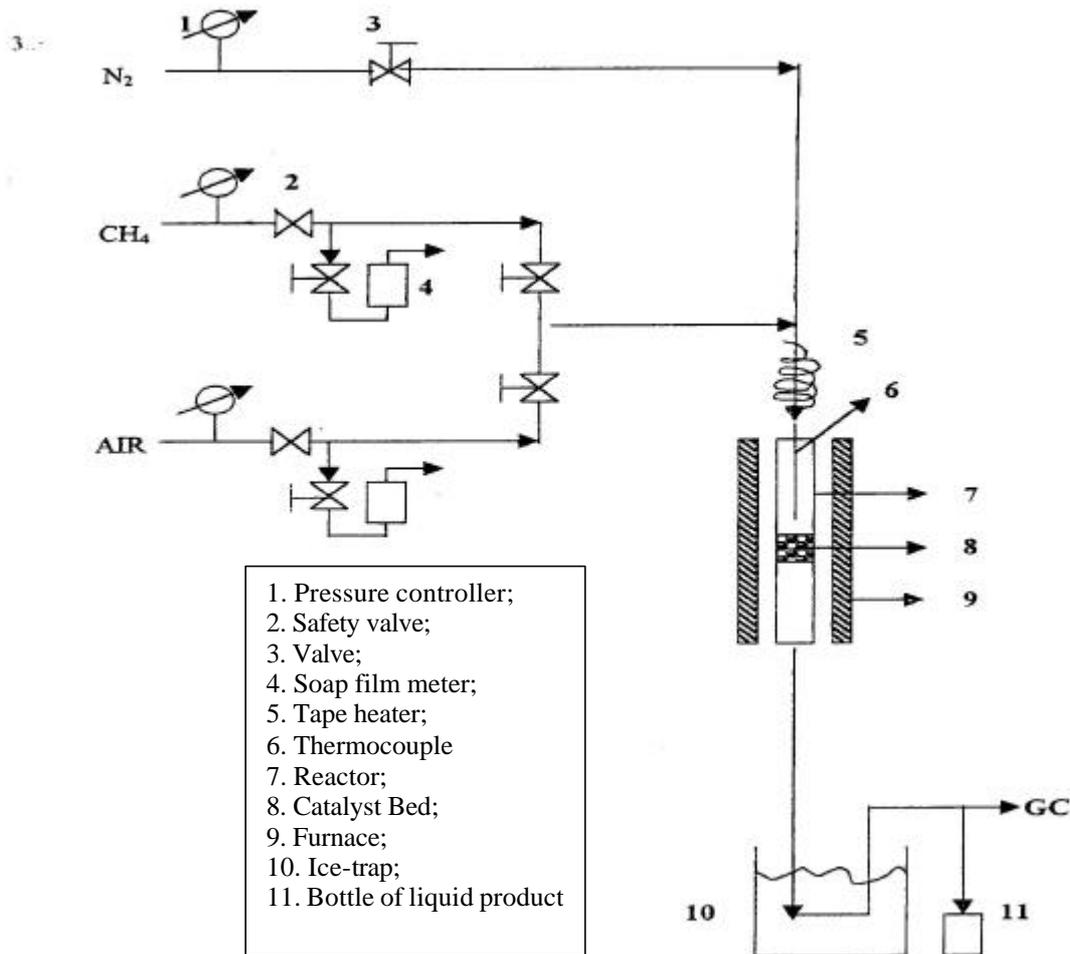
Dalam penelitian ini, kami mencoba mereaksikan gas metana menjadi gas C<sub>2-4</sub> dan hidrocarbon cair menggunakan zeolit HZSM-5 yang diimpragnasi (impregnation) dan pertukaran ion (ion exchange) dengan jumlah logam gallium yang berbeda. Dengan penelitian ini, dapat ditentukan metode yang terbaik untuk membuat Ga-ZSM-5 dan pengaruh gallium dalam reaksi mengubah gas metana menjadi hidrocarbon cair.

## 2. Eksperimen

Zeolit HZSM-5 tersebut dimodifikasi secara impregnation (Didi, 1998) dan ion exchange (Asmadi, 2000) pada suhu kamar dengan perbandingan 1 gram zeolit HZSM-5 : 5 ml larutan gallium nitrate yang mengandung 1 dan 2 % berat gallium. Zeolit HZSM-5 yang digunakan mempunyai ratio molar Si/Al 30 dan dibuat oleh AK-PQ Advanced Materials CO.,Ltd., Seoul, Korea.

Karakteristik dari HZSM-5 tersebut dilakukan dengan X-ray diffraction (XRD) untuk menentukan struktur kristal dan persentasi kristal, ammonia temperature programmed desorption (NH<sub>3</sub>-TPD) untuk menentukan sifat acid zeolite, dan nitrogen adsorption (NA) untuk menentukan luas permukaan, volume pori-pori, dan ukuran rata-rata dari pori-pori zeolite.

Aktiviti dari zeolit HZSM-5 dan Ga/HZSM-5 tersebut ditentukan dengan mereaksikan gas methane murni (99.9 %) dan udara bertekanan pada micro reaktor fixed bed terbuat dari stainless steel, seperti tampak dalam Gambar 5. Reaksi tersebut dijalankan pada suhu 800 °C dan konsentrasi Oksigen (O<sub>2</sub>) pada reaktan 9 % volume. Produk reaksi tersebut baik gas maupun cair dianalisa dengan menggunakan GC dan kapilari kolom HP-1, seperti dijelaskan dalam Didi (1998).

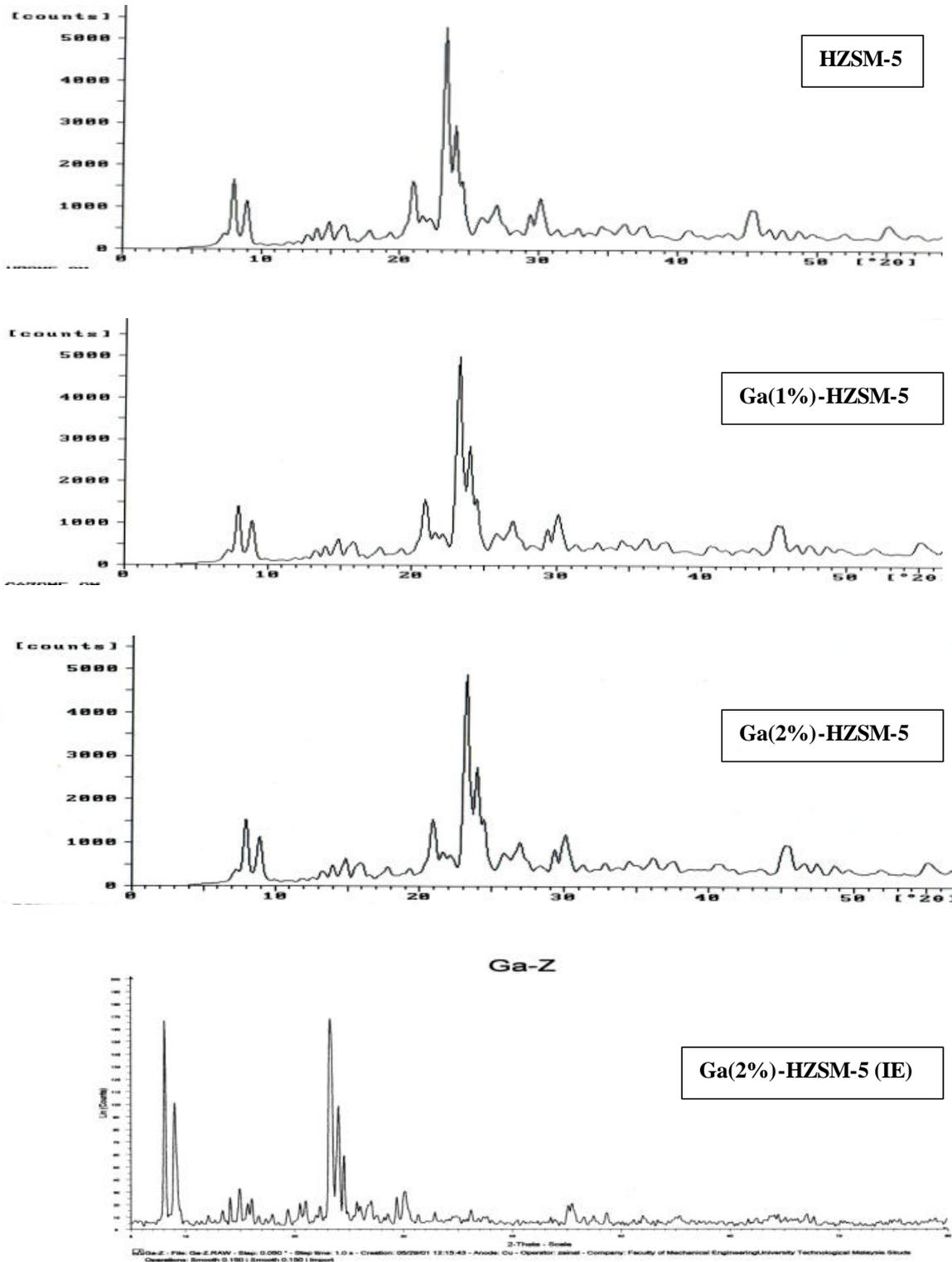


Gambar 5: Schematic Diagram of the Experimental Set-up Apparatus

### 3. Hasil dan Diskusi

Gambar 6 adalah x-ray diffractogram dari HZSM-5 dan modifikasi HZSM-5 dengan penambahan gallium. Diffractogram itu menunjukkan bahwa tidak ada perubahan struktur kristal dari HZSM-5 dan Ga-HZSM-5 baik yang dibuat secara impregnasi maupun ion exchange. Perubahan yang terjadi hanya perubahan pada intensitinya, hal ini menunjukkan ada perubahan persen kristalinitas dari zeolite-zeolit tersebut.

Luas permukaan (BET), luas "micropore", volume "micropore", dan ukuran pori dari sample diukur dengan NA seperti dalam Tabel 1. Dari Tabel 1 menunjukkan bahwa luas permukaan sample berkurang dengan penambahan gallium baik dengan cara impregnasi ataupun ion exchange. Luas permukaan dari Ga(2%)-HZSM-5 Imp. lebih kecil daripada Ga(1%)-HZSM-5 Imp. Berkurangnya luas permukaan zeolite pada modifikasi ini kemungkinan besar dikarenakan gallium banyak yang menutup pori-pori selain itu ada juga yang melekat di "mesopore" sehingga menjadi "micropore", hal ini terbukti dengan semakin besarnya luas dan volume dari "micropore". Melekatnya gallium pada dinding "mesopore" juga mengakibatkan mengecilnya ukuran pori zeolite. Perubahan luas permukaan, luas dan volume "micropore" serta ukuran pori dari Ga(1%)-HZSM-5 Imp dengan HZSM-5 adalah kecil (9%). Dengan ini dapat disimpulkan bahwa dengan semakin banyaknya gallium yang dimasukkan dalam zeolite maka luas dan volume "micropore" semakin besar, sedangkan luas permukaan dan ukuran pori semakin kecil.



Gambar 6: X-Ray Diffractograms HZSM-5 dan modifikasi HZSM-5 Zeolites

**Tabel 1. Data morfologi zeolit dengan Nitrogen adsorption**

Sample	BET Surface Area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore Area (m <sup>2</sup> /g)	Micropore Volume (m <sup>3</sup> /g)	Average Pore Size (Å)
HZSM-5	439	272	0.11	32
Ga(1%)-HZSM-5 Imp.	430	247	0.10	35
Ga(2%)-HZSM-5 Imp.	403	344	0.15	14
Ga(2%)-HZSM-5 IE.	408	347	0.15	14

**Tabel 2. Sifat aciditi dari zeolites dengan TPD**

Sample	Amount of chemisorbed (moles/kg)	Low Temperature (°C)	High Temperature (°C)
HZSM-5	0.63	206	383
Ga(1%)-HZSM-5 Imp.	0.69	202	386
Ga(2%)-HZSM-5 Imp.	0.78	174	418
Ga(2%)-HZSM-5 IE.	0.82	185	420

Dari Table 2 dapat diamati bahwa jumlah acid sites dari modifikasi HZSM-5 dengan gallium lebih besar daripada HZSM-5. Temperature rendah menunjukkan kekuatan dari Lewis acid sites, sedangkan temperature tinggi menunjukkan kekuatan dari Brönsted acid sites (Nor Aishah dan Didi, 2002). Tabel 2 memperlihatkan bahwa pada HZSM-5 dan Ga(1%)-HZSM-5 Imp. mempunyai kekuatan Lewis acid sites yang lebih besar dibandingkan Ga(2%)-HZSM-5 Imp. dan Ga(2%)-HZSM-5 IE. Sebaliknya Ga(2%)-HZSM-5 Imp. dan Ga(2%)-HZSM-5 IE mempunyai kekuatan Brönsted acid sites yang besar dibandingkan HZSM-5 dan Ga(1%)-HZSM-5 Imp. Dengan ini dapat disimpulkan bahwa dengan semakin banyaknya gallium yang ditambahkan maka acidity akan semakin banyak dan Brönsted acid sites semakin kuat sedangkan Lewis acid sites semakin lemah.

Testing katalis dijalankan pada suhu 800°C pada 1 atm selama 5 jam, data hasil testing katalis terdapat pada Tabel 3. Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa konversi CH<sub>4</sub> dan selectivity C<sub>5</sub><sup>+</sup> menggunakan HZSM-5 adalah yang paling rendah, hal ini dikarenakan tidak adanya logam gallium. Ga-HZSM-5 yang dibuat secara impregnasi ternyata menunjukkan hasil konversi CH<sub>4</sub> dan selectivity C<sub>5</sub><sup>+</sup> yang lebih baik daripada menggunakan Ga-ZSM-5 yang dibuat secara ion exchange. Hal ini kemungkinan disebabkan karena luas permukaan Ga-ZSM-5 Imp. lebih besar daripada Ga-ZSM-5 IE (Tabel 1), sehingga meningkatkan reaksi CH<sub>4</sub> pada permukaan zeolit. Selain daripada itu, ukuran pori-pori zeolite juga berperan dalam reaksi ini, ukuran pori dari Ga-ZSM-5 Imp lebih besar daripada Ga-ZSM-5 IE (Tabel 1), hal ini menyebabkan adsorpsi methyl radikal (CH<sub>3</sub><sup>\*</sup>) kedalam zeolite lebih mudah (Nor Aishah dan Didi, 1999). Sehingga konversi CH<sub>4</sub> dari Ga-ZSM-5 Imp lebih besar daripada menggunakan Ga-ZSM-5 IE.

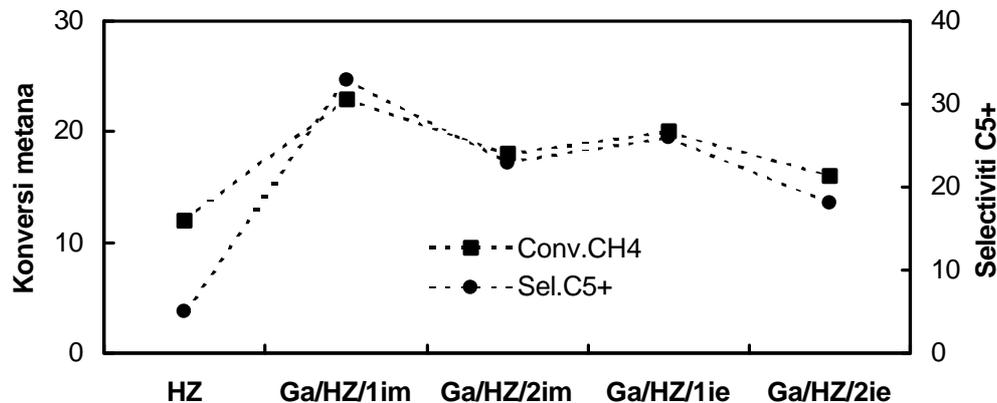
Dari Tabel 3 dapat dilihat bahwa dengan bertambah banyaknya jumlah gallium yang ditambahkan dalam ZSM-5, baik secara impregnasi maupun ion exchange, maka konversi CH<sub>4</sub> semakin kecil. Hal ini dikarenakan luas permukaan dan ukuran pori mengecil dengan semakin ditambahkan gallium dalam ZSM-5 (Table 1).

**Table 3. Konversi CH<sub>4</sub> dan Selectiviti C<sub>5</sub><sup>+</sup> dari Zeolite HZSM-5 dan Ga-HZSM-5**

Catalyst	Konversi CH <sub>4</sub> (%)	Selectiviti C <sub>5</sub> <sup>+</sup> (%)
HZSM-5	12	5
Ga(1%)-HZSM-5 Imp.	23	33
Ga(2%)-HZSM-5 Imp.	18	23
Ga(1%)-HZSM-5 IE.	20	26
Ga(2%)-HZSM-5 IE.	16	18

Sifat aciditi zeolite sangat berperan didalam proses oligomerisasi C<sub>2</sub> menjadi C<sub>5</sub><sup>+</sup> (Nor Asihah dan Didi, 2002). Apabila acidity suatu zeolite lemah maka C<sub>2</sub> akan sulit teroligomerisasi menjadi C<sub>5</sub><sup>+</sup>, sebaliknya apabila acidity zeolite terlalu kuat maka C<sub>2</sub> dan C<sub>5</sub><sup>+</sup> yang terbentuk akan mudah di'cracking' menjadi CO<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub>O. Dari Table 3, dapat dilihat bahwa selectivity C<sub>5</sub><sup>+</sup> dari Ga-HZSM-5 Imp lebih besar daripada Ga-HZSM-5 IE, hal ini dikarenakan aciditi dari Ga-HZSM-5 Imp adalah medium (0.69 moles/kg), seperti tertera dalam Table 2. Sedangkan aciditi dari HZSM-5 adalah lemah (0.63 moles/kg) dan aciditi dari Ga-HZSM-5 IE adalah kuat (0.82 moles/kg), hal ini menyebabkan selectivity C<sub>5</sub><sup>+</sup> lebih kecil daripada Ga-HZSM-5 Imp. Dari Table 3, juga terlihat bahwa penambahan Gallium 2% adalah tidak baik dalam proses ini, hal ini dikarenakan gallium yang terlalu banyak akan menutupi pori.

Dari gambar 7, dapat ditentukan bahwa katalis Ga(1%)-HZSM-5 Imp. adalah lebih baik dibandingkan katalis yang lain. Hal ini dikarenakan dengan katalis Ga(1%)-HZSM-5 Imp didapatkan konversi  $\text{CH}_4$  dan selectivity  $\text{C}_5^+$  lebih besar dibandingkan katalis lain.



Gambar 7: Konversi  $\text{CH}_4$  dan selectiviti  $\text{C}_5^+$  menggunakan beberapa katalis

### Kesimpulan

Penambahan logam gallium pada HZSM-5 menyebabkan perubahan pada luas permukaan, pori-pori zeolit, dan aciditi dari zeolite. Dari hasil testing zeolit dapat diambil kesimpulan bahwa Ga-HZSM-5 yang dibuat secara impregnasi adalah lebih baik daripada Ga-HZSM-5 yang dibuat secara ion exchange. Semakin banyak gallium yang ditambah pada zeolit HZSM-5 mengakibatkan aktivitas katalis tidak baik, hal ini dikarenakan luas permukaan katalis mengecil dan banyak gallium yang menutup pori-pori dari zeolit sehingga ukuran pori-pori zeolit menjadi kecil. Katalis Ga(1%)-HZSM-5 Imp. adalah paling berpotensi untuk reaksi mengubah gas metana menjadi hydrocarbon cair ( $\text{C}_5^+$ ).

### Daftar Pustaka

- Asmadi Ali Mahmud (2000) "Direct conversion of methane to liquid hydrocarbons over Ga-HZSM-5 zeolite catalyst", Master Thesis, University Technology of Malaysia.
- Berndt H., G. Leitz, J. Volter, *Applied Catalysis A:General*, 146 (1996) 365.
- Biscardi J.A., E. Iglesia, *Journal of Catalysis*. 182 (1999) 117.
- Didi, D.A. (1998), "Modification and characterization of HZSM-5 zeolite loaded with transition metal catalysts for single step conversion of methane to gasoline", Master Thesis, University Technology of Malaysia.
- Eliasson B., Cahng-Jun L., Ulrich K. (2000). *Industrial Engineering Chemical Research*. 39; 1221.
- Erena J., Jose M.A., Javier B., Ana G.G., Hugo I. D.L. (2000) *Chemical Engineering Science*. 55; 1845.
- Guisnet M., N.S. Gnep, *Catalysis Today* 31 (1996) 275.
- Halasz J., Z. Konya, A. Fudala, A. Beres, I. Kiricsi, *Catalysis Today* 31 (1996) 293.
- Hamid S.B. A., E.G. Derouane, P. Meriaudeau, C. Naccache, A. Yarmo, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 48 (1994) 2335.
- Han, S., Martenak, D.J., Palermo, R.E., Pearson, J.A. and Walsh, D.E (1994), *Journal of Catalysis*, 148, 134.
- Hart V.I., M.B. Bryant, L.G. Butler, X. Wu, K.M. Dooley, *Catalysis Letter* 53 (1998) 111.
- Meriaudeau P., Vu Thi T.H., Le Van T. (2000) *Catalysis Letters*. 64; 49.
- Michael C.J. Bradford (2000). *Catalysis Letters*. 66; 113.
- Nor Aishah S.A. and Didi D.A. (1999), *Jurnal Teknologi*, Universiti Teknologi Malaysia, 30C: 21.
- Nor Aishah S.A. and Didi D.A. (2002), *Journal of natural Gas Chemistry*, 11, 79.
- Energy Information Administration (2000), "Natural Gas Resources", <http://www.naturalgas.org>.
- Pak S., Tatjana R., Michael P.R., Jack H.L. (2000) *Catalysis Letter*. 66; 1.
- Pierella, L.B., L. Wang and O.A. Anunziata. (1997). *Reaction Kinetics Catalytic Letter* 60(1): 101.
- Price G.L., V. Kanazirev, K.M. Dooley, V.I. Hart, *Journal of Catalysis* 173 (1998) 17.
- Scurrrell M.S., *Applied Catalysis A: General* 41 (1988) 89.
- Seddon D., *Catalysis Today* 6 (1990) 351.
- Sharif Hussein Sharif Zein (1999) "Synthesis, characterization, and catalytic testing of modified HZSM-5 catalyst for single step conversion of methane to gasoline", Master Thesis, University Technology of Malaysia.
- Szoke, A. and F. Solymosi. (1996). *Applied Catalysis A: General* 142: 361.
- Weckhuysen, B.M., D. Wang, M.P. Rosynek and J.H. Lunsford. (1998). *Journal of Catalysis* 175: 338.