



## Modifikasi Zeolit Alam Mordenit Sebagai Katalisator Ketalisasi dan Esterifikasi

Nuryoto<sup>1,2\*)</sup>, Hary Sulisty<sup>2)</sup>, Wahyudi Budi Sediawan<sup>2)</sup>, dan Indra Perdana<sup>2)</sup>

<sup>1)</sup>Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa  
Jl. Raya Jendral Sudirman Km 3 Cilegon, Banten, Indonesia

<sup>2)</sup>Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada  
Jl. Grafika No.2 Kampus Ugm Yogyakarta, Indonesia 55281 Telp.(0275) 61176

<sup>\*</sup>Penulis korespondensi: nuryoto@mail.ugm.ac.id

### Abstract

**MODIFIED MORDENITE NATURAL ZEOLITE AS CATALYST FOR KETALIZATION AND ESTERIFICATION.** *The aims of this research was studied of modified mordenite natural zeolite from Bayah effect by acidity and heating to change zeolite characteristics in orde to prepare as catalyst for glycerol ketalization and acetit acid esterification by some reaction temperature variation. Natural zeolite which modified by precise treatment will be produced of natural zeolite that ready for use as catalyst and has good performace. The characterization results showed that the best condition for modified mordenite natural zeolite of Bayah achieved at sulfuric acid concentration of 6 N and heating temperature of 200°C, by surface area reached of 157.110 m<sup>2</sup>/g and cation exchanged capacity of 2.11 meq/ml. Modernite natural zeolite of Bayah has good performance indication as a catalyst, by the highest glycerol conversion of 70.10% at 60°C for the ketalization reaction, and for the esterification reaction, mordenit natural zeolit of Bayah able to acetit acid conversion of 11.72% at 70°C.*

**Keywords:** *characterization; esterification; glycerol; ketalization; modified*

### Abstrak

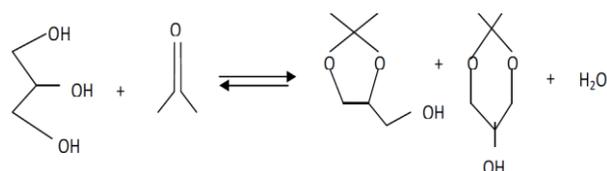
*Penelitian ini bertujuan untuk untuk mempelajari pengaruh modifikasi dengan pengasaman dan pemanasan terhadap perubahan karakteristik zeolit alam mordenit dari Bayah guna persiapan sebagai katalisator pada reaksi ketalisasi gliserol dan esterifikasi asam asetat dengan beberapa variasi suhu reaksi. Zeolit alam yang termodifikasi dengan perlakuan yang tepat akan menghasilkan zeolit alam yang siap pakai, dan akan mampu menghasilkan performa yang baik. Hasil pengujian karakterisasi menunjukkan bahwa kondisi terbaik pada modifikasi zeolit alam mordenit Bayah dihasilkan pada konsentrasi pengasaman 6N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan suhu pengeringan 200°C dengan luas permukaan 157,110 m<sup>2</sup>/g dan kemampuan tukar kation sebesar 2,11 meq/ml. Zeolit alam mordenit Bayah menunjukkan performa yang baik sebagai katalisator dengan konversi gliserol tertinggi sebesar 70,10% yang dicapai pada suhu 60°C pada reaksi ketalisasi, dan untuk reaksi esterifikasi, zeolit alam mordenit Bayah mampu mengkonversi asam setat sebesar 11,72% pada suhu 70°C.*

**Kata kunci:** *karakterisasi; esterifikasi; gliserol; ketalisasi; modifikasi*

**How to Cite This Article:** Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B., dan Perdana, I., (2016), Modifikasi Zeolit Alam Mordenit Sebagai Katalisator Ketalisasi dan Esterifikasi, Reaktor, 16(2), 72-80, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.16.2.72-80>

## PENDAHULUAN

Zeolit alam merupakan batu mineral yang mempunyai komposisi senyawa seperti aluminium (Al), silica (Si), dan alkali metal sebagai kation penyeimbang. Alkali metal yang mempunyai ikatan lemah dengan aluminium dapat dengan mudah dipertukarkan dengan ion lain dalam larutan (Vaughan, 1978). Ukuran pori yang relatif kecil dan banyaknya pengotor akan mengganggu proses difusi reaktan ke sisi aktif katalisator jika zeolit alam langsung digunakan sebagai katalisator. Peningkatan pori dari zeolit alam dapat dilakukan dengan metode pengasaman dan pemanasan (Mockovclako dkk., 2008; Akgul dan Karabakan, 2011). Pengasaman dengan asam kuat menyebabkan terjadinya proses dealuminasi dengan terlepasnya beberapa aluminium dari struktur sangkar zeolit (Ozkan dan Ulku, 2015). Terlepasnya aluminium menyebabkan peningkatan rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang akan berpengaruh pada kekuatan asam, porositas (Lu dkk., 2003; Lutz dkk., 2004), dan kemampuan tukar kation (Yorugoklu, 2012). Pengasaman dan pemanasan yang terlalu tinggi dapat menyebabkan struktur dari zeolit alam akan rusak (Basabe dkk., 2010), karena pada suhu yang tinggi akan terjadi dehydroxilation grup OH dari zeolit (Barrer, 1982). Hasil analisis *X-Ray Deffraction* (XRD) pada suhu pemanasan dan pengasaman berlebih menyebabkan zeolit rusak, yang ditandai dengan *intesity peak* pada XRD tidak stabil dan turun drastis, dan kemampuan tukar kation pada pengasaman mengalami penurunan (Yorugoklu, 2012). Untuk itu diperlukan tindakan perlakuan yang tepat agar zeolit tidak mengalami kerusakan, namun mempunyai karakter yang diinginkan sehingga cocok digunakan sebagai katalisator. Untuk menguji tingkat kemampuan zeolit alam yang telah termodifikasi perlu dilakukan pengujian dalam reaksi kimia yang mempunyai karakter reaksi yang berbeda, sehingga akan diketahui tingkat keefektifan kinerja dari zeolit alam tersebut. Reaksi esterifikasi asam asetat dan ketalisasi gliserol mempunyai karakter yang berbeda baik dari segi viskositas maupun ukuran molekul reaktannya. Kondisi ini memberikan data yang lebih informatif. Prinsip kerja dari zeolit alam yang termodifikasi asam yang telah mempunyai gugus aktif  $\text{H}^+$  pada reaksi esterifikasi asam asetat dan ketalisasi gliserol adalah dengan memprotonasi asam asetat untuk reaksi esterifikasi dan aseton untuk reaksi ketalisasi untuk membentuk karbokation. Karbokation pada masing-masing reaksi akan diserang oleh hidroksi dari etanol untuk reaksi esterifikasi dan gliserol untuk reaksi ketalisasi membentuk produk etil asetat dan solketal (Manjunathan dkk., 2014; Kirbaslar dkk., 2001). Persamaan reaksi ketalisasi gliserol menjadi solketal dan esterifikasi asam asetat menjadi etil asetat secara sederhana dituliskan seperti Gambar 1 dan Gambar 2.



Gambar 1. Ketalisasi gliserol



Gambar 2. Esterifikasi asam asetat

Tingkat interaksi antar molekul dan difusivitas reaktan ke sisi aktif katalisator sangat dipengaruhi oleh suhu reaksi, luas permukaan dan porositas dari zeolit itu sendiri. Modifikasi dengan pengasaman dan pemanasan dimaksudkan untuk meningkatkan luas permukaan dan porositas dari zeolit alam, sementara untuk meningkatkan interaksi molekul dan difusivitas reaktan ke sisi aktif katalisator dilakukan dengan meningkatkan suhu reaksi. Hasil studi kesetimbangan termodinamika dan kinetika reaksi untuk esterifikasi asam laktat dengan etanol oleh Pereira dkk. (2008) pada suhu 50-90°C menunjukkan hasil yang mana konversi asam laktat yang dihasilkan meningkat seiring meningkatnya suhu reaksi. Menurut Pereira dkk. (2008) pada rentang suhu 70-90°C terjadi *transient state*, karena konversi kesetimbangan yang dihasilkan cenderung sama yaitu berkisar 65,67 dan 69%. Pada reaksi yang lain yaitu ketalisasi gliserol dengan suhu 40-90°C menggunakan katalisator  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  menunjukkan hasil bahwa pada suhu reaksi dibawah 70°C konversi dan selektivitas produk solketal mengalami peningkatan dengan meningkatnya suhu reaksi, namun di atas 70°C terjadi sebaliknya, yaitu konversi gliserol meningkat tetapi selektivitas produk solketal mengalami penurunan (Nifan dkk., 2012). Pada reaksi yang sama dengan katalisator yang berbeda (karbon aktif teraktivasi) yang dilakukan rentang suhu 25-65°C menunjukkan kecenderungan yang sama, yaitu konversi gliserol meningkat dan selektivitas solketal cenderung turun dengan meningkatnya suhu reaksi. Hasil penelitian untuk masing-masing suhu yaitu 25, 35, 45, 55, dan 65°C dihasilkan konversi gliserol dan selektivitas sebesar 71, 87, 100, 100, dan 100% untuk konversi gliserol, sementara untuk selektivitasnya sebesar 100, 87, 74, 73, dan 70% (Khayoon dan Hameed (2013). Kirbaslar dkk. (2001) yang melakukan reaksi esterifikasi asam asetat pada rentang suhu 323-353 K dengan kolom reaktif-distilasi menggunakan katalisator amberlyst 15, konversi etanol mengalami peningkatan dengan peningkatan suhu reaksi. Konversi etanol tertinggi diperoleh pada suhu 353 K yaitu sebesar 60%.

Untuk mengetahui dan mendapatkan data yang komprehensif, maka penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh modifikasi dengan pengasaman dan pemanasan terhadap perubahan karakteristik

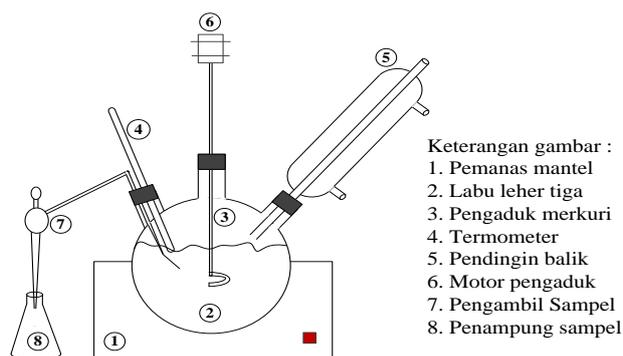
zeolit alam mordenit dari Bayah guna persiapan sebagai katalisator pada reaksi ketalisasi gliserol dan esterifikasi asam asetat dengan beberapa variasi suhu reaksi.

## METODE PENELITIAN

### Bahan dan Alat Penelitian

Bahan yang diperlukan pada percobaan ini adalah zeolit alam modernit Bayah dari Indonesia, larutan asam sulfat 4-6 N  $H_2SO_4$  (Merck), larutan ammonium hidroksida ( $NH_4OH$ ) 3 N (Merck), gliserol ( $C_3H_5(OH)_3$ ) teknis dengan kadar 86,21%, aseton ( $C_3H_6O$ ) dari Mallinckodt Chemical dengan kadar 95,7%, asam asetat pro analisis merk kadar 99,8%, dan etanol pro analisis merk kadar 99,7%.

Reaktor yang digunakan untuk melakukan pengujian hasil modifikasi dengan perlakuan awal zeolit alam Bayah pada ketalisasi gliserol dan esterifikasi asam asetat adalah reaktor *batch* yang terdiri dari pemanas mantel (1), labu leher tiga (2), pengaduk mercuri (3), termometer (4), pendingin balik (5), motor pengaduk (6), pengambil sampel (7), dan tempat sampel (8) yang tersaji pada Gambar 3.



Gambar 3. Rangkaian alat ketalisasi gliserol dan esterifikasi asam asetat

### Modifikasi dengan Perlakuan Awal dan Karakterisasi Zeolit Alam Mordenit Bayah

Zeolit alam mordenit Bayah yang berukuran besar dihancurkan menjadi ukuran yang kecil-kecil melalui proses *grinding*, selanjutnya zeolit diayak untuk mendapatkan ukuran -40+45 mesh (Nuryoto dkk., 2015). Zeolit hasil pengayakan dimodifikasi menggunakan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) dengan perbandingan 10 gram zeolit alam mordenit Bayah/100 ml larutan asam sulfat pada rentang 4-6 N (dibuat dengan melarutkan asam sulfat 95-97% berat Merck dalam air), suhu pengasaman  $200^\circ C$ , dan waktu pengasaman selama 2 jam. Zeolit yang telah termodifikasi dibilas dengan aquades 4 kali dan ditiriskan (Nuryoto dkk., 2015). Untuk menghilangkan air yang terdapat pada alur-alur di dalam zeolit, maka zeolit dikeringkan dalam oven yang dilakukan pada suhu 100, 140, dan  $200^\circ C$  dan waktu pengeringan selama 2 jam. Setelah dikeringkan 2 jam zeolit didinginkan sampai suhu kamar untuk dilakukan karakterisasi.

### Uji Katalitik

Uji katalitik dilakukan pada perbandingan 8 mol aseton/mol gliserol untuk reaksi ketalisasi dan 8 mol asam asetat/mol etanol untuk reaksi esterifikasi asam asetat. Kedua reaktan baik untuk ketalisasi (gliserol dan aseton) dan esterifikasi (asam asetat dan etanol) dimasukkan ke dalam reaktor yang sebelumnya dipanaskan pada tempat terpisah sampai mendekati suhu reaksinya. Reaktan dipanaskan sampai mencapai suhu reaksinya ( $50-70^\circ C$ ) sambil pengadukan dijalankan 800 rpm. Ketika suhu tepat pada suhu reaksinya, dilakukan pengambilan sampel untuk dianalisis gliserol awal ( $G_0$ ) pada reaksi ketalisasi dan untuk reaksi esterifikasi dianalisis asam asetat awal ( $A_0$ ). Memasukkan katalisator ke dalam reaktor yaitu sebesar 9% massa gliserol pada reaksi ketalisasi dan 9% massa etanol untuk reaksi esterifikasi. Ketika waktu reaksi mencapai 90 menit, sampel diambil untuk dianalisis gliserol sisa ( $G_b$ ) dan asam bebas ( $A_b$ ), dan reaksi dihentikan.

### Metode Analisis

#### Analisis karakterisasi zeolit alam mordenit Bayah

Karakterisasi terhadap dampak perlakuan awal zeolit alam mordenit Bayah dilakukan dengan menganalisis luas permukaan dengan metode *Brunaur, Emmett, and Teller* (Quantachrome Nova Win 2 instrument version 2.2) menggunakan gas nitrogen dengan suhu *degassing*  $300^\circ C$ . Komposisi elemen untuk mengetahui perubahan senyawa penyusun zeolit dilakukan dengan menggunakan *Atomic Adsorption Spectrophotometry* (Perkin-Elmer 3110), yang mana sampel sebelumnya diekstrak terlebih dahulu dengan 10 HCl selama 1 jam pada suhu  $60-80^\circ C$ . Sampel dan hasil ekstrak dimasukkan ke dalam 250 ml *flask* menggunakan HCl disimpan dan selanjutnya dianalisis menggunakan *Atomic Adsorption spectrophotometry* (AAS). Pengujian morfologi dilakukan dengan menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (JSM-651 instrument version 1.0) dengan *current* 10 kV. Untuk pengukuran Struktur sangkar dengan menggunakan *X-Ray Deffraction* (Shimadzu XRD-6000) dengan *X-ray tube voltage* 40 kV dan *current* 30 mA dengan *scan speed* 5.000 derajat/min. Kemampuan tukar kation (KTK) zeolit alam termodifikasi dilakukan dengan mempertukarkan gugus kation asam ( $H^+$ ) pada zeolit dengan basa pada larutan. Larutan yang digunakan untuk KTK berupa basa lemah yaitu  $NH_4OH$  3 N (yang dibuat dengan melarutkan ammonium hidroksida 25% berat Merck). Pertama dilakukan pengambilan sampel larutan  $NH_4OH$ , selanjutnya zeolit yang telah termodifikasi dimasukkan ke dalam larutan ammonium hidroksida ( $NH_4OH$ ) dan dilakukan pengadukan menggunakan *magnetic stirrer* skala 2 dengan waktu pertukaran kation selama 2 jam, selanjutnya pengambilan sampel larutan  $NH_4OH$ . Sampel larutan  $NH_4OH$  sebelum dan sesudah proses pertukaran dengan zeolit dititrisasi menggunakan larutan asam sulfat ( $H_2SO_4$ ) 1 N untuk

mengetahui penurunan konsentrasi dari larutan  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

**Analisis hasil reaksi**

Untuk menentukan besarnya konversi gliserol dan konversi asam asetat yang bereaksi menjadi produk, analisis dilakukan secara metode titrasi. Untuk ketalisasi gliserol, analisis hasil reaksi menggunakan titrasi iodometri dengan 0,01 N sodium thiosulfat baik pada gliserol awal ( $G_0$ ) maupun gliserol sisa ( $G_s$ ). Untuk reaksi esterifikasi asam asetat: analisis menggunakan metode titrasi alkalimetri menggunakan sodium hidroksida 0,5 N dengan melakukan asam asetat baik pada asam asetat awal ( $A_0$ ) dan asam asetat sisa ( $A_s$ ).

Konversi gliserol dan asam asetat dihitung dengan persamaan:

$$X_G = \frac{G_0 - G_s}{G_0} \times 100\% \quad (1)$$

$$X_A = \frac{A_0 - A_s}{A_0} \times 100\% \quad (2)$$

dengan,

$X_G$  dan  $X_A$  = konversi gliserol dan konversi asam asetat, %

$G_0$  dan  $G_s$  = gliserol awal dan gliserol sisa, %

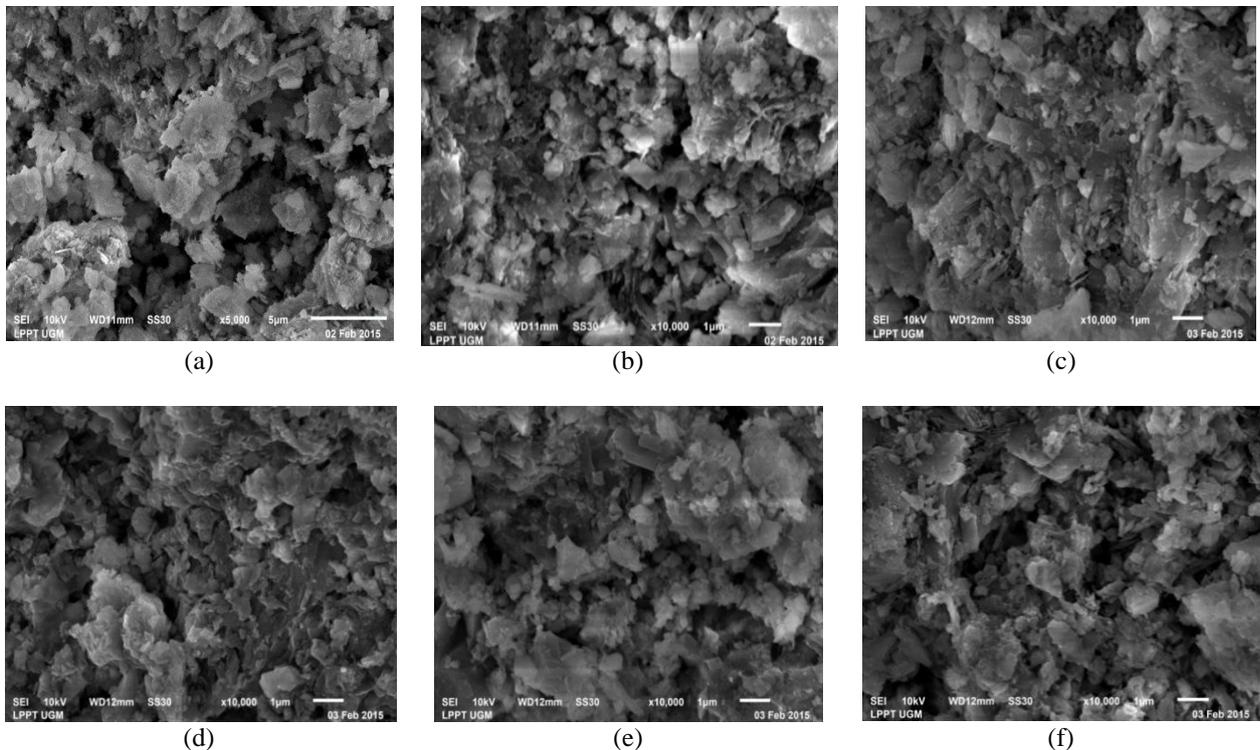
$A_0$  dan  $A_s$  = asam asetat awal dan asam asetat sisa, meq/g.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

**Karakterisasi Zeolit Alam Mordenit Bayah**

Perlakuan awal dengan memodifikasi zeolit alam dalam rangka memanfaatkannya sebagai katalisator sangat diperlukan agar mampu bekerja secara maksimal. Pengaruh modifikasi pengasaman dan pemanasan, dan perubahan karakteristik dari zeolit alam mordenit Bayah tersaji pada Gambar 4 (a)-(f), Tabel 1, dan Tabel 2.

Marfologi permukaan pada bahan baku zeolit alam mordenit Bayah tanpa pengasaman (0 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan pemanasan  $100^\circ\text{C}$ ) yang tersaji pada Gambar 4 (a) terlihat sangat heterogen, berwarna gelap, tidak beraturan, dan terdapat seperti butiran-butiran yang menutupi pori. Beda halnya pada Gambar 4 (b)-(d) dengan pengasaman 4-6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , zeolit alam mordenit Bayah telah mengalami perubahan yang cukup signifikan baik dari segi warna maupun butiran butiran yang menutupi pori telah berkurang. Pada pengasaman 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dengan pemanasan  $100^\circ\text{C}$ , morfologi permukaannya lebih rapih dan berwarna lebih terang jika dibandingkan pada 5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pemanasan  $100^\circ\text{C}$ , dan 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pemanasan  $100^\circ\text{C}$ . Butiran butiran yang terdapat pada zeolit alam mordenit Bayah pada hasil uji SEM merupakan pengotor berupa logam alkali yang menutupi pori-pori dari zeolit (lihat perubahan hasil pengukuran *Atomic Adsorption spectrophotometry* pada Tabel 1).



Gambar 4. Hasil pengujian SEM pada zeolit alam mordenit Bayah: (a) Zeolit alam bahan baku tanpa pengasaman (0 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $100^\circ\text{C}$ ), (b) 4 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $100^\circ\text{C}$ , (c) 5 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $100^\circ\text{C}$ , (d) 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $100^\circ\text{C}$ , (e) 6 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$ - $140^\circ\text{C}$ , dan (f) 6  $\text{NH}_2\text{SO}_4$ -  $200^\circ\text{C}$

Tabel 1. Hasil pengujian *Atomic Adsorption spectrophotometry* (AAS) pada variasi pengasaman

	Pengasaman	Hasil Pengujian Parameter, %						
		Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>
Zeolit alam mordenit Bayah (penelitian ini)	0 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9,59	0,93	1,32	0,76	1,74	4,18	65,04
	4 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	8,02	0,07	0,91	0,40	0,39	2,37	61,26
	5 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6,85	0,02	0,58	0,33	0,42	2,73	53,69
	6 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	7,79	0,31	0,76	0,36	1,18	3,19	70,49
Zeolit alam Bigadic - Turki (Ozkan dan Ulku, 2005)	0,16 M HCl	9,13	1,85	0,48	0,88	1,09	3,67	73,45
	1,6 M HCl	6,41	1,10	0,26	0,83	1,09	3,38	74,65
	5 M HCl	2,58	0,96	0,05	0,15	1,13	3,56	79,31

Tabel 2. Hasil pengukuran luas permukaan dan pori

	Pengasaman, N	Suhu pemanasan, °C	Luas Permukaan spesifik, m <sup>2</sup> /g	Pori, Å <sup>o</sup>
Penelitian ini*	0	100	55,544	32,572
	4	100	117,268	27,213
	5	100	131,997	20,423
	6	100	139,306	20,408
	6	140	155,838	19,710
	6	200	157,110	20,205
Shadrikov dan Petukhov, 2014	0	110	76	13,0
	1	110	178	3,0
	3,0	110	225	2,8
	8	110	150	4,0

\* Zeolit alam mordenit Bayah dengan pengasaman H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

\*\* Zeolit klinoptilolit-Ukraina dengan pengasaman HNO<sub>3</sub>

Untuk morfologi pada variasi suhu pemanasan 100, 140, dan 200°C dengan pengasaman tetap 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gambar 2(d)-(f)), terlihat peningkatan suhu pengeringan/pemanasan tidak berdampak signifikan pada perubahan kecerahan permukaan pada zeolit alam mordenit Bayah, bahkan sulit dibedakan antara satu dan lainnya. Proses pengeringan/pemanasan pada prinsipnya hanya penguapan kandungan airdan tidak terjadi proses dealuminasi maupun terlepasnya pengotor dari srtuktur zeolit, sehingga dari segi susunan senyawa penyusun zeolit tidak mengalami perubahan. Untuk itu kecerahan morfologi zeolit pun sulit dibedakan.

Pada rentang 0-6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Tabel 1) terlihat bahwa terjadi penurunan oksida logam alkali seperti CaO, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, Na<sub>2</sub>O, dan K<sub>2</sub>O serta SiO<sub>2</sub> dan Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebagai penyusun *framework* dari zeolit alam mordenit Bayah seiring dengan meningkatnya konsentrasi pengasaman. Jadi warna hitam dan butiran-butiran hasil analisis SEM adalah pengotor-pengotor dari zeolit yang merupakan oksida logam alkali. Hasil analisis AAS pada penelitian Ozkan dan Ulku (2005) pada zeolit klinoptilolit Bogadic-Turki juga menunjukkan kecenderungan yang sama dengan zeolit alam mordenit Bayah, yaitu terjadi penurunan oksida logam alkali seiring meningkatnya konsentrasi pengasaman.

Hasil uji *Brunaur, Emmett, and Teller* (BET), terlepasnya pengotor berupa logam alkali, dan sebagian silika dan aluminium ternyata berdampak

pada peningkatan luas permukaan dan jumlah pori-pori yang terbuka seperti yang tersaji pada Tabel 2.

Zeolit alam mordenit Bayah segar (0 N NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan suhu pengeringan/pemanasan 100°C) sampai dengan pengasaman 6 NH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> pada suhu pengeringan/pemanasan 200°C (Tabel 2) menunjukkan terjadi peningkatan luas permukaan yang cukup signifikan yaitu dari 55,544 m<sup>2</sup>/g menjadi 157,110 m<sup>2</sup>/g, namun diameter rerata pori justru terjadi penurunan yang cukup berarti. Terbukanya pori-pori kecil yang awalnya tertutup dampak dari lepasnya alkali logam yang diikuti oleh dealuminasi pada saat pengasaman, secara distribusi ukuran menyebabkan pori diameter dari rerata pori menjadi turun (Tabel 2). Jadi penurunan diameter rerata pori pada hasil uji BET bukan hal yang negatif, justru merupakan hal yang positif jika zeolit alam diaplikasikan baik untuk proses adsorpsi maupun proses reaksi.

Pada variasi suhu pengeringan yang dilakukan pada rentang 100-200°C (Tabel 2) diameter pori yang dihasilkan cenderung tetap, hal ini terjadi karena pada dasarnya proses pemanasan/pengeringan hanya melepaskan air yang terperangkap pada alur-alur tanpa terjadi proses pelepasan logam alkali dan juga tanpa terjadi dealuminasi. Pada penelitian Shadrikov dan Petukhov (2014) (Tabel 2), ketika zeolit alam klinoptilolite – Ukraina dilakukan pengasaman 0-3 N HNO<sub>3</sub> dengan suhu pemanasan yang tetap pada 110°C menunjukkan kecenderungan yang sama yaitu terjadi peningkatan luas permukaan yaitu dari 76 ke 225

$\text{m}^2/\text{g}$ , dan penurunan diameter rerata pori dari  $13-2,8\text{\AA}$ . Kondisi sebaliknya terjadi ketika pengasaman dinaikan dengan cukup ekstrim ke  $8\text{ N HNO}_3$  luas permukaan mengalami penurunan yang sangat berarti yaitu menjadi  $150\text{ m}^2/\text{g}$ . Penurunan luas permukaan tersebut menunjukkan bahwa zeolit alam klinoptilolite – Ukraina telah mengalami kerusakan, karena banyak aluminium yang terlepas dari struktur zeolit dan zeolit alam menjadi rapuh (Basabe dkk., 2010). Jika dibandingkan dengan katalisator komersial jenis *amberlyst 15 dry*, zeolit alam mordenit Bayah (Tabel 2) mempunyai luas permukaan spesifik lebih tinggi 3 kalinya dibandingkan *amberlyst 15 dry* yang hanya sebesar  $53\text{ m}^2/\text{g}$  (Rohm and Haas Company, 2006). Hasil ini membuktikan bahwa proses modifikasi yang dilakukan berhasil baik guna meningkatkan karakter dari zeolit alam mordenit Bayah.

Untuk mengetahui rusak atau tidaknya zeolit alam yang telah termodifikasi, maka dipandang perlu untuk melakukan pengujian *X-Ray Diffraction* (XRD).

*Peak-peak* pada pengukuran XRD pada zeolit alam mordenit Bayah dengan pengasaman  $4\text{ N H}_2\text{SO}_4$  dengan pemanasan  $100^\circ\text{C}$  dan  $6\text{ N H}_2\text{SO}_4$  dengan pemanasan  $200^\circ\text{C}$  dibandingkan dengan kondisi sebelum dilakukan pengasaman  $0\text{ N H}_2\text{SO}_4$  pemanasan  $100^\circ\text{C}$  yang tersaji pada Gambar 5 cenderung sedikit mengalami perubahan. Ini artinya bahwa zeolit alam mordenit Bayah belum mengalami kerusakan.

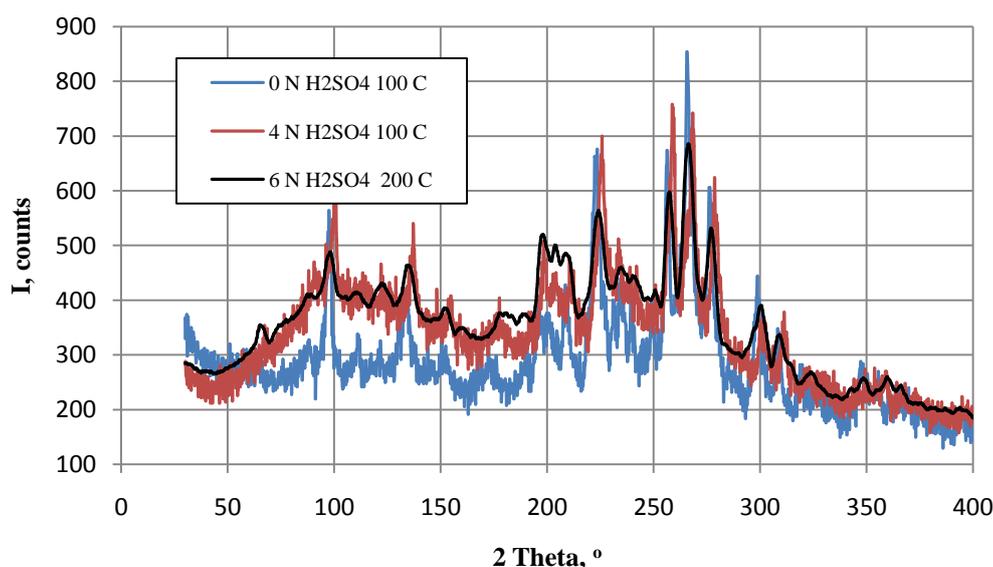
#### Pengaruh pada Kemampuan Tukar Kation (KTK)

KTK merupakan kemampuan tukar kation zeolit terhadap kation yang terdapat pada larutan. KTK dapat juga menunjukkan kemampuan sisi aktif dalam memprotonasi reaktan dalam reaksi kimia. Hasil analisis kemampuan tukar kation (KTK) dari

zeolit alam mordenit Bayah hasil modifikasi yang dilakukan pada zeolit alam Bayah dan pembanding katalisator *amberlyst 15 dry* serta zeolit alam klinoptilolite Manisa-Gordes Turki tersaji pada Tabel 3.

Pada Tabel 3 terlihat terjadi peningkatan kemampuan tukar kation (KTK) pada zeolit alam mordenit Bayah seiring meningkatnya konsentrasi pengasaman dan suhu pengeringan. Pada zeolit bahan baku (sebelum termodifikasi) hanya memiliki nilai KTK sebesar  $1,37\text{ meq/ml}$ , dan setelah dilakukan modifikasi dengan pengasaman  $6\text{ N H}_2\text{SO}_4$  dengan pemanasan/pengeringan  $200^\circ\text{C}$  menjadi  $2,11\text{ meq/ml}$ .

Kemampuan Tukar Kation (KTK) pada zeolit termodifikasi di atas  $4\text{ N H}_2\text{SO}_4$  mempunyai nilai KTK yang lebih besar dibandingkan KTK pada *amberlyst 15 dry* yang hanya  $1,79\text{ meq/ml}$ . Semakin besar pengasaman seharusnya semakin berkurang jumlah puncak aktif asam dari zeolit sehingga nilai KTK akan semakin kecil (Munthali dkk., 2014). Hasil uji coba menunjukkan sebaliknya, hal ini kemungkinan dampak dari semakin meningkatnya porositas (luas permukaan) dari zeolit, sehingga proses difusi molekul ammonium hidroksida mengalami peningkatan dan berpengaruh pada peningkatan kemampuan tukar kationnya. Pada hasil uji KTK pada zeolit alam klinoptilolite Manisa-Gordes oleh Yorugoklu (2012) pada Tabel 3 menunjukkan hasil yang berbeda. KTK mengalami peningkatan pada rentang pengasaman  $0,1-1\text{ M H}_2\text{SO}_4$ , yaitu dari  $1,24\text{ meq/g}$  ke  $1,28\text{ meq/g}$ , tetapi ketika pengasaman dinaikan ke  $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$  justru KTK mengalami penurunan yaitu menjadi  $1,25\text{ meq/g}$ . Kondisi ini menunjukkan bahwa zeolit alam klinoptilolite Manisa-Gordes pada pengasaman di atas ke  $2\text{ M H}_2\text{SO}_4$  telah mengalami kerusakan struktur penyusunnya.



Gambar 5. Hasil pengujian XRD pada zeolit alam mordenit Bayah

Tabel 3. Hasil analisis kemampuan tukar kation (KTK)

	Suhu, °C	Aktivasi	KTK	
Penelitian ini*	100	0	1,37	1,79***
	100	4	1,86	-
	100	5	1,94	-
	100	6	1,98	-
	140	6	2,04	-
	200	6	2,11	-
	Yorugoklu, 2012**	105	0	1
105		0,5	1,24	-
105		1	1,28	-
105		2	1,25	-

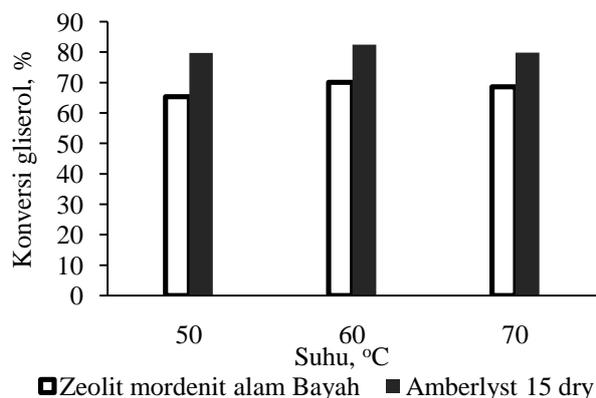
\* Zeolit alam mordenit Bayah, KTK (meq/ml), Aktivasi ( N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

\*\* Zeolit alam Klinoptilolit Manisa-Gordes Turki, KTK (meq/g), Aktivasi ( M HCl)

\*\*\* Amberlyst 15 dry, KTK (meq/ml)

**Hasil Uji Kinerja Katalisator**

Gambar 6 merupakan hasil katalisasi gliserol dengan katalisator zeolit alam mordenit Bayah dan amberlyst 15 dry. Gambar 6 terlihat bahwa hasil konversi gliserol pada suhu reaksi 50, 60, dan 70°C pada katalisator zeolit alam mordenit Bayah sebesar 65,40; 70,10; dan 68,56 %, sementara pada katalisator amberlyst 15 dry adalah sebesar 79,75; 82,47; dan 79,79%. Keduanya mempunyai kecenderungan yang sama yaitu pada rentang suhu reaksi 50-60°C peningkatan suhu reaksi diikuti dengan peningkatan konversi gliserol, namun sebaliknya pada suhu 70°C terjadi penurunan konversi gliserol. Katalisasi yang dilakukan oleh Clarkson dkk. (2001) pada suhu reaksi 70-130°C juga mempunyai kecenderungan yang sama, yaitu konversi gliserol tertinggi dihasilkan pada suhu 70°C dengan konversi gliserol sebesar 45%, dan turun terus ke 5% pada 130°C.



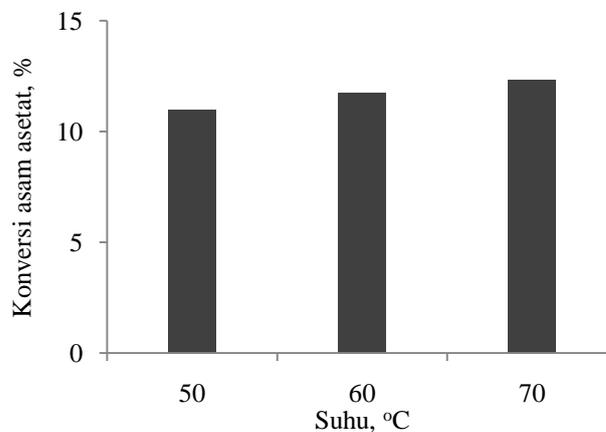
Gambar 6. Hubungan antara konversi gliserol dan waktu pada berbagai suhu pada katalisasi gliserol dengan katalisator zeolit alam Bayah dan amberlyst 15 dry pada waktu reaksi 90 menit

Pengamatan secara visual pada penelitian ini pada saat reaksi berlangsung, ketika suhu reaksi

dinaikkan ke suhu 70°C, muncul gelembung-gelembung besar. Munculnya gelembung besar karena aseton melebihi titik didiknya (titik didih aseton 56°C), sehingga aseton cenderung berubah fase dan berada dalam fase gas. Perubahan fase aseton dengan gliserol masih berada dalam fase cair (titik didih gliserol 290°C), menyebabkan kontak antara gliserol dan aseton mengalami penurunan. Dampak yang ditimbulkan dari kondisi ini adalah laju reaksi antara gliserol dan aseton mengalami penurunan.

**Esterifikasi Asam Asetat**

Untuk pengujian lebih lanjut terhadap zeolit alam mordenit Bayah dalam peranannya sebagai katalisator dilakukan pula pada esterifikasi asam asetat. Hasil analisis terhadap asam asetat pada Gambar 7 menunjukkan bahwa konversi asam asetat mengalami peningkatan seiring dengan peningkatan suhu reaksi. Konversi asam asetat yang dihasilkan pada suhu 50, 60, dan 70°C berturut-turut adalah 10,98; 11,72; dan 12,33% (berbasis etanol sebesar 87,84; 93,76; dan 98,64%).



Gambar 7. Hubungan antara konversi asam asetat dan waktu pada berbagai suhu pada waktu reaksi 90 menit

Jika dibandingkan antara Gambar 6 (pada katalisator zeolit alam mordenit Bayah) dan Gambar 7 dengan melihat konversi reaktan yang dihasilkan pada suhu yang sama yaitu 60°C, konversi gliserol yang dihasilkan 70,10%, sementara konversi asam asetat sebesar 11,72% (93,76% berbasis etanol). Perbedaan konversi yang dihasilkan menunjukkan bahwa proses difusi reaktan pada esterifikasi asam asetat dapat berjalan jauh lebih cepat dibandingkan proses difusi pada ketalisasi gliserol, sehingga interaksi reaktan semakin besar dan laju reaksi akan semakin cepat. Hasil perbandingan Gambar 6 (pada katalisator zeolit alam mordenit Bayah) dan Gambar 7 ini menunjukkan bahwa kinerja zeolit alam Bayah akan mempunyai unjuk kerja yang lebih baik ketika digunakan untuk reaktan yang berukuran lebih kecil.

### KESIMPULAN

Modifikasi pada zeolit alam Bayah dengan pengasaman 4-6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, suhu pemanasan/pengeringan 100, 140, 200°C, dan waktu pengasaman 2 jam menunjukkan bahwa peningkatan konsentrasi pengasaman dan suhu pengeringan berdampak pada peningkatan kemampuan tukar kation dan luas permukaan zeolit. Karakter zeolit alam mordenit Bayah terbaik diperoleh pada pengasaman 6 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dan suhu pengeringan 200°C dengan luas permukaan 157,110 m<sup>2</sup>/g dan kemampuan tukar kation 2,11 meq/ml. Performa terbaik zeolit alam mordenit Bayah sebagai katalisator ketalisasi gliserol dicapai pada suhu 60°C, dengan konversi gliserol sebesar 70,10%. Untuk reaksi esterifikasi asam asetat, zeolit alam Bayah mampu mengkonversi asam asetat tertinggi sebesar 11,72% (98,60% berbasis etanol) pada suhu 70°C.

### UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih sebesar-besarnya kepada DP2M DIKTI yang telah mendanai penelitian ini melalui skim Hibah Bersaing melalui DIPA Universitas Sultan Ageng Tirtayasa sesuai dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Hibah Bersaing Nomor: 475/UN43.9/PL/K/2015.

### DAFTAR PUSTAKA

Akgul, M. and Karabakan, A., (2011), Promoted dye adsorption performance over desilicated natural zeolite, *Microporous and Mesoporous Materials*, 145, pp.157-164.

Barrer, R.M., (1982), *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, New York : Academic Press

Basabe, Y.G., Iznaga, I.R., Menorval, L.C., and Liewellyn, P., (2010), Step wise dealumination of natural clinoptilolite: structural and physicochemical characterization, *Microporous and Mesoporous Materials*, Elsevier, 135, pp. 187-196.

Clarkson, J.S., Walker, J.S.A., and Michael, A., (2001), Continuous reactor technology for ketal formation: an improved synthesis of solketal, *J. Organic Process Research & Development* 5, ACS Publication, pp. 630-635.

Khayoon, M.S. and Hameed, B.H., (2013), Solventless acetalization of glycerol with acetone to fuel oxygenates over Ni-Zr supported on mesoporous activated carbon catalyst, *Journal of Catalysis, Applied Catalysis A*, pp 191-199.

Kirbaslar, S.I, Baykal, Z.B., and Dramur, U., (2001), Esterification of acetic acid with ethanol catalysed by an acidic ion-exchanger resin, *J. Engin. Environ. Sci.Turk.*, 25, pp. 569-577.

Maksimov, A.L., Nekhaev, A.I., Ramazanov, D.N., Arinicheva, Y.A., Dzyubenko, A.A., and Khadzhev, S.N., (2011), Preparation of high octane oxygenate fuel components from plant derived polyols, ISSN 0965-5441, *Petroleum Chemistry*, 51(1), pp. 61-69.

Manjunathan, P., Sanjeev, P., Maradur, A.B., Halgeri, Shanbhag, G.V., (2014), Room temperature synthesis of solketal from acetalization of glycerol with acetone: Effect of crystallite size and the role of acidity of beta zeolite, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, pp. 47-54.

Nifan, C., Hua Xu, C., Qi Liu, C., Yu Huang, Z., Ying Liu, J., and Xiang Ye, Z, (2012), Catalytic acetalization of biomass glycerol with acetone over TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> mixed oxides, *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, 107, pp.189-202.

Nuryoto, Sulisty, H., Sediawan, W.B., and Perdana, I., (2015), Preliminary study of Bayah natural zeolite as catalyst at the ketalization of glycerol with acetone, *10<sup>th</sup> International Forum on Strategic Technology Strategic Technology*, pp. 272-275.

Lu, R., Tangbo, H., Wang, Q., and Xiang, S., (2003), Properties and characterization of modified HZSM-5 zeolites, *Journal of Natural Gas Chemistry*, 12, pp. 56-62.

Lutz, W., Rusher, C.H., Stocker, M., Vasenkov, S., Freude, D., Glaser, R, and Berger, C., (2004), Investigations of the mechanism of dealumination of zeolite versus the Si/Al ratio, *Proceedings:14th International Zeolite Conference*, pp. 1411-1417.

Munthali, M.W., Elsheikh, M.A., Johan, E, and Matsue, N., (2014), Photon, adsorption selectivity of zeolite in aqueous media: Effect of Si/Al ratio of zeolites, *Molecules*, 19, pp. 20468-20481.

Mockovclakova, A., Matik, M., Orolinova, Z., Hudee, P, and Kmecova, E., (2008), Structural characteristics of modified natural zeolite, *J. Porous material*, 15, pp. 559-564.

Pereira, C.S.M., Pinho, S.P., Silva, V.M.T.M., and Rodrigues, A.E., (2008), Thermodynamics equilibrium and reaction kinetics for the esterification of lactic acid with ethanol catalyzed by acid ion-exchange resin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 47, pp.1453-1463.

Rohm and Haas Company, (2006), *Amberlyst-15 dry*, Rohm and Haas Company, Philadelphia, USA.

Shadrikov, A.S. and Petukhov, A.D., (2014), *Natural Zeolite Clinoptilolite Characteristics Determination*

*and Modification*, National Technical University of Ukraine - Kyiv Polytechnic Institute, pp 162-167.

Vaughan, D.E.W., (1978), *Properties of Natural Zeolites*, In Sands, and Mumpton, *Natural Zeolites*, pp. 353-371.

Yorukoglu, A., (2012), Influence of acid activation on the ion exchange properties of manisa-gordes clinoptilolite, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 48(2), pp. 591-598.