

Sintesis FeAPSO-*n* Molecular Sieves; Pengaruh Perbedaan Sumber Aluminium.

Elisya Herawati, Erwin Dwiyanto

Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia

✓✓

ABSTRAK

Telah dilakukan sintesis molecular Sieves FeAPSO-*n* secara hidrotermal dengan menggunakan trietilamin sebagai template. Kemudian diamati pengaruh perbedaan sumber aluminium; γ -Al₂O₃ dan Al(OH)₃; terhadap kemurnian perolehan produk dan jenis strukturnya. Produk hasil kristalisasi dikarakterisasi menggunakan XRD dan BET.

Secara keseluruhan produk yang dihasilkan masih berupa campuran beberapa tipe struktur, dengan tipe struktur dominan: FeAPSO₄-34, -11, dan -5. Sumber aluminium dari bahan γ -Al₂O₃ untuk sintesis FeAPSO₄-*n* memberikan hasil yang kurang baik dibandingkan dengan bahan Al(OH)₃. Bahan γ -Al₂O₃ cenderung membentuk tipe struktur FeAPSO₄ berpori kecil, yaitu FeAPSO₄-34 dengan kemurnian 30% dan luas permukaan 55 m² / gr. Sedangkan bahan Al(OH)₃ memberikan produk kristal berpori besar, yaitu FeAPSO₄-5 dengan kemurnian 62.5 % dan luas permukaan 84 m² / gr.

ABSTRACT

The molecular sieves FeAPSO₄-*n* have been synthesized hydrothermally by using triethylamine as a template. Effects of differences aluminum sources; γ -Al₂O₃ and Al(OH)₃; were investigated toward the product purity and structure types. Products are characterized by X-ray diffraction patterns and BET. As whole the synthesized products are still mixed several types of structures, with the dominan structures are FeAPSO₄-34, -11, dan -5. Aluminum source from γ -Al₂O₃ for producing FeAPSO₄-*n* gave unsatisfied result comparing with that of Al(OH)₃. γ -Al₂O₃ tend to produce the crystal of FeAPSO₄-*n* which has small pore, i.e. FeAPSO₄-34 with 30% purity and 55 m² / gr of surface area. However, Al(OH)₃ give a large pore size of FeAPSO₄-*n*, i.e. FeAPSO₄-5 with 62.5 % purity and 84 m² / gr of surface area.

PENDAHULUAN

Salah satu molecular sieves (M.S) jenis baru dari kelompok zeolit, FeAPSO-*n* mulai diminati karena kemampuannya yang multi fungsi; disamping berfungsi sebagai adsorbent, material jenis ini sangat potensial untuk dikembangkan sebagai katalis konversi hidrokarbon. Katalis jenis ini memiliki dua inti aktif (logam dan asam) yang sama-sama berada didalam kerangka suatu kristal. Berbeda dengan zeolit pada umumnya, inti logamnya lebih stabil dibandingkan dengan

inti logam hasil impregnasi ataupun pertukaran-ion. Preparasi katalisnya lebih sederhana, tetapi untuk pembentukan kristal yang kokoh diperlukan kondisi sintesis yang tepat, terutama didalam pemilihan sumber bahan-bahan sintesisnya

Perkembangan penelitian terakhir mengenai sintesis AlPO₄-based molecular sieves menunjukkan kemajuan yang pesat sejak struktur AlPO₄ pertama kali ditemukan pada tahun 1982 oleh Wilson *et al.*[1]. Banyak struktur baru ditemukan pada SAPO, MeAPO, EIAPSO, MeAPSO, dan EIAPSO,

antara lain yang berhubungan dengan struktur zeolit.[2,3].

Iron Aluminium Phosphorus Silicon Oxide (FeAPSO) molecular sieves yang ditemukan oleh Lok *et al.*[4] pada tahun 1984, merupakan *molecular sieves* yang memiliki kemampuan sebagai adsorben dan katalis pada reaksi-reaksi konversi hidrokarbon seperti : *cracking, reforming, alkilasi, isomerisasi, polimerisasi, hidrogenasi, dehidrosiklisasi, dll.* Seperti bentuk $AlPO_4$ -based *molecular sieves* yang lain, FeAPSO diketahui sebagai kerangka $AlPO_4$ yang tersubstitusi, dimana Fe dan Si mensubstitusi Al dan atau P dalam struktur kerangka FeAPSO yang memiliki struktur kristal mikropori 3 dimensi berupa tetrahedral FeO_2^{2-} , AlO_2^- , PO_2^+ , dan SiO_2 . [4].

Berbagai penentuan kondisi sintesis FeAPSO telah banyak dilakukan untuk memperoleh produk sintesis tipe struktur tertentu dengan kemurnian dan kristalinitas yang tinggi.[4]. Pemilihan bahan baku sintesis sebagai sumber Si, Al, P, dan Fe memiliki peranan yang penting dalam sintesis.[1,4]. Terdapat beberapa sumber aluminium sebagai alternatif atau pilihan yang dapat digunakan dalam sintesis meskipun tidak semuanya memberikan hasil yang memuaskan.[5,6]

Pengaruh berbagai sumber aluminium dalam kristalisasi SAPO-5 telah dilakukan oleh Weyda H. *et al.*[5]. Berbagai bentuk fasa *hydrated aluminium oxide* memberikan reaktivitas yang berbeda dengan campuran reaksi H_3PO_4 . Reaktivitas dapat diamati dari laju peningkatan pH selama preparasi gel. Kereaktifan beberapa fasa yang berbeda dari sumber aluminium tersebut meningkat mengikuti urutan: *amorphous* >> *pseudoboehmite, boehmite* > *bayerite* >> *gibbsite* [6].

Faktor harga yang cukup mahal dan ketidak-mudahan untuk mendapatkan bahan berupa *hydrated aluminium oxide* ini, menimbulkan tantangan untuk mencari

alternatif sumber aluminium yang lain. Salah satunya adalah *aluminium oxide anhydrous* yang dimungkinkan dapat digunakan dalam sintesis zeolit [7] karena gamma alumina ($\gamma-Al_2O_3$) merupakan bentuk alumina yang reaktif.

Pada penelitian ini digunakan *template* trietilamine yang biasa digunakan dalam sintesis $AlPO_4$ -based *molecular sieves*. Sifat *template* ini mengarahkan produk sintesis ke bentuk tipe struktur 5 (AFI) dan 34 (CHA).[8,9,10,11]. Dengan menggunakan sumber aluminium yang berbeda akan diamati bagaimana pengaruhnya terhadap kemurnian produk kristalisasinya.

METODE PENELITIAN

Sintesis

Prosedur yang digunakan untuk sintesis FeAPSO-*n* sesuai dengan *European Patent* (E.P. 0 161 491) dari *Union Carbide Corporation* [4] dengan komposisi mol campuran gel adalah sbb:

1,0 Trietilamin : 0,9 Al_2O_3 : 0,9 P_2O_5 : 0,2 SiO_2 : 0,24 FeO : 50 H_2O

Preparasi gel dilakukan mula-mula dengan membuat campuran I yaitu dengan cara mencampurkan sumber Al kedalam larutan asam fosfat dalam air sambil diaduk terus sampai campuran homogen. Selama menunggu campuran I homogen, disiapkan juga campuran II dan III yang masing-masing terdiri dari larutan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ dalam air dan slurry trietilamin dalam campuran fumed silika dan air. Setelah campuran I homogen, sambil diaduk terus dimasukan sedikit demi sedikit campuran II kedalam campuran I, yang dilanjutkan memasukkan campuran III. Campuran reaksi terus diaduk sampai terbentuk gel yang homogen dan setiap kali penambahan bahan dilakukan pengukuran pH. Kemudian gel tersebut dimasukan kedalam tabung stainless-steel berlapis teflon dan dipanaskan dalam furnace pada 150°C selama

2 hari. Produk kristal dipisahkan dari cairannya, dicuci dan dikeringkan.

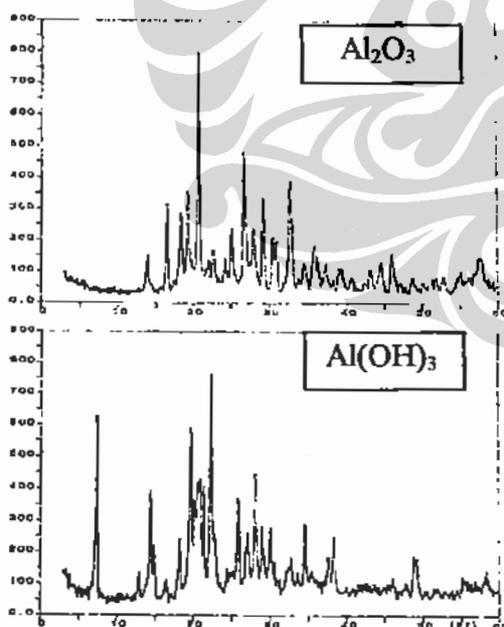
Karakterisasi

Fasa-fasa kristal atau tipe struktur dari FeAPSO-*n* yang terbentuk selama kristalisasi diidentifikasi dengan melihat pola difraksi sinar-X (XRD Powder Pattern dengan radiasi CuK_α (tube current 37 mA dan voltage 40 kV) pada Philips PW 1710 Diffractometer. Sampel dianalisis dengan kecepatan pengamatan 2°/menit. Luas permukaan produk FeAPSO-*n* dilakukan karakterisasi dengan menggunakan alat micromeritic yaitu ASAP (Accelerated Surface Area and Porosity) 2400 Micropore System.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Kemurnian Produk

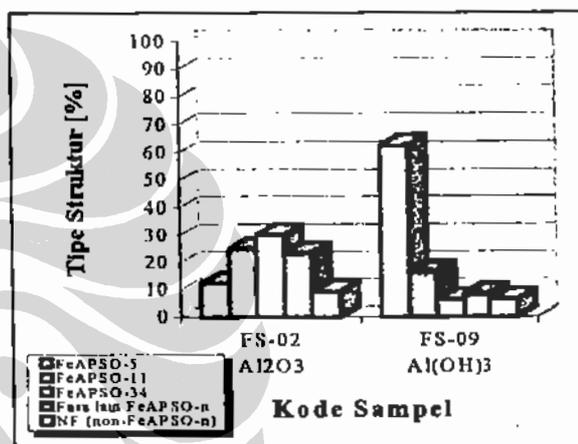
Dari hasil analisa XRD, terlihat bahwa pola difraksi XRD dari kedua sampel sangat berbeda (gambar 1).



Gambar 1. Pola difraksi XRD sampel

Hal tersebut menunjukkan adanya perbedaan jenis kristal / tipe struktur yang ada didalamnya. Dengan mencocokkannya dengan pola difraksi standar dari paten [4],

diketahui bahwa hasil sintesis dari kedua sampel tersebut masih berupa campuran beberapa fasa dengan tipe struktur dominannya adalah: FeAPSO₄₋₅, -11, dan -34; yang mana masing-masing tipe struktur tersebut mempunyai bentuk yang mirip dengan zeolit dengan ukuran pori 8 Å, 6 Å, dan 5 Å. Komposisi untuk masing-masing tipe struktur tersebut dapat dilihat pada dan gambar 2.



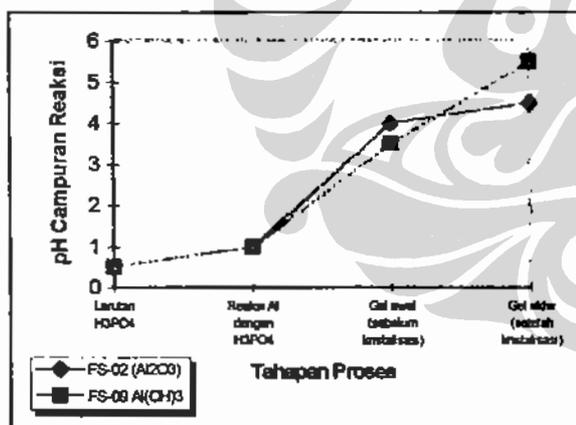
Gambar 2. Komposisi tipe struktur produk yang terbentuk pada sintesis FeAPSO_{4-n}

Dari gambar 2 dapat dilihat bahwa produk yang dihasilkan dari bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ belum menghasilkan produk yang mengarah pada satu jenis struktur, tetapi ada kecenderungan membentuk kristal berpori kecil. Dan sebaliknya produk dari sintesis dengan bahan Al(OH)_3 memberikan hasil yang jauh lebih baik, serta jelas terlihat adanya jenis struktur dominan yang terbentuk yaitu jenis FeAPSO₄₋₅. Hasil yang terakhir tersebut ada kesesuaian dengan sifat dari template trietilamin, yang memang bertujuan mengarahkan terbentuknya jenis struktur 5 (AFI) [10]. Hasil yang sama juga ditemukan pada penelitian sintesis CoAPO_{4-5} [8]. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa sintesis FeAPSO_{4-n} dari bahan Al(OH)_3 menghasilkan kristal FeAPSO₄₋₅ dengan kemurnian 62.5%, sedangkan dari bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mengarah

terbentuknya kristal $\text{FeAPSO}_4\text{-34}$ dengan kemurnian 30 %.

Pengamatan pH gel

Kereaktifan bahan-bahan sintesis pada tahap preparasi gel dan tahap kristalisasi dapat diamati dengan melihat adanya perubahan pH campuran reaksi/gel [7]. Hasil pengamatan perubahan pH pada sintesis $\text{FeAPSO}_4\text{-n}$ ini dapat dilihat pada gambar 3. Terlihat bahwa pH selama preparasi gel tidak menunjukkan perbedaan yang cukup berarti. Kondisi pH yang disyaratkan sebelum dilakukan kristalisasi hidrotermal telah terpenuhi yaitu antara 3 dan 6 [5]. Tapi kedua bahan sumber aluminium tersebut kereaktifannya terhadap H_3PO_4 masih rendah dibandingkan dengan hidrat aluminium oksida. Yang mana pencampuran kedua bahan tersebut menyebabkan terjadinya peningkatan pH pada kondisi stabil sampai pH~2,35 setelah pengadukan selama 35 menit [7].



Gambar 3. Perubahan pH selama proses preparasi dan kristalisasi.

Sedangkan perubahan pH selama kristalisasi dari kedua bahan ini, menunjukkan perbedaan yang cukup berarti. Rendahnya peningkatan pH pada bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ini menunjukkan selama proses kristalisasi sebgaimana besar sumber Al tidak dapat bereaksi lagi dan membentuk impurities fasa padat [8]. Hal tersebut dibuktikan juga

dengan pengamatan adanya bentuk padatan yang keras dan menggumpal pada akhir kristalisasi

Lain halnya dengan yang teramati pada sampel yang menggunakan Al(OH)_3 , yang mana pada akhir kristalisasinya terdapat padatan berupa serbuk yang keras terendapkan didalam cairan bening dan mudah disaring. Dari hasil pengamatan fisis ini dapat diperkirakan pada sampel ini banyak terbentuk kristal berpori. Kenaikan pH selama kristalisasi pada sintesis dengan bahan Al(OH)_3 , menunjukkan bahwa sumber Al masih reaktif selama tahap tersebut. Disamping itu suasana pH netral / basa juga dapat menstabilkan kristal yang sudah terbentuk. Seperti yang diamati pada sintesis $\text{CoAPSO}_4\text{-44}$ [7], kondisi pH pada tahap kristalisasi hidrotermal menyebabkan terjadinya reaksi kristalisasi dan juga reaksi dekomposisi dari produk. Karena sifat amfoter dari logam Al, maka suasana pH sangat mempengaruhi bentuk struktur yang dibentuknya. Karena struktur $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang sangat stabil [5] mengakibatkan bahan tersebut sangat sulit bereaksi dan cepat tercapainya keadaan jenuh selama tahap kristalisasi. Oleh karena itu kompetisi pembentukan jenis kristal terhenti sebelum tercapainya suatu kondisi yang mengarah terbentuknya satu jenis kristal, yang sesuai dengan jenis template yang digunakan. Sehingga produk yang dihasilkan sangat bervariasi dan cenderung membentuk kristal yang berpori kecil. Hal-hal tersebut tidak terjadi pada sintesis menggunakan bahan Al(OH)_3 , bahan ini sangat mudah terurai dan bereaksi. Sifat basa yang dibawanya juga dapat membantu kestabilan dari produk yang dibentuknya, sehingga reaksi dapat berjalan dengan baik dan membentuk jenis kristal yang sesuai dengan template yang dipakainya.

Luas Permukaan

Hasil pengukuran luas permukaan dengan BET dapat dilihat pada tabel 1.

Terlihat bahwa luas permukaan sampel hasil sintesis dari bahan $\text{Al}(\text{OH})_3$ lebih baik daripada hasil sintesis dengan bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Data tersebut sangat mendukung hasil-hasil dari pengamatan pH maupun kemurnian produk kristal yang terbentuk. Banyaknya impurities fasa padat yang terdapat pada sampel hasil bentukan dari bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang menjadi penyebab kecilnya luas permukaannya. Impurities-impurities tersebut diperkirakan berasal dari oksida-oksida Al, Fe, Si, dll. yang berada diluar kerangka kristal [5].

Tabel 1. Luas permukaan sampel

No.Sampel	Sumber Al	Luas Permukaan (m^2/gr)
1	Al_2O_3	55
2	$\text{Al}(\text{OH})_3$	84

KESIMPULAN

Sumber aluminium dari bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ untuk sintesis $\text{FeAPSO}_4\text{-n}$ memberikan hasil yang kurang baik dibandingkan dengan bahan $\text{Al}(\text{OH})_3$. Bahan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cenderung membentuk tipe struktur FeAPSO_4 berpori kecil, yaitu $\text{FeAPSO}_4\text{-34}$ kemurnian 30% dan luas permukaan $55 \text{ m}^2/\text{gr}$, sedangkan bahan $\text{Al}(\text{OH})_3$ memberikan produk kristal berpori besar, yaitu $\text{FeAPSO}_4\text{-5}$ dengan kemurnian 62.5 % dan luas permukaan $84 \text{ m}^2/\text{gr}$.

DAFTAR PUSTAKA

1. Wilson, S.T., B.M. Lok, and E.M. Flanigen. *US Pat. 4 310 440*. Danbury Conn.: Union Carbide Corp., 1982.
2. Flanigen, E.M. "Zeolites and Molecular Sieves An Historical Prespectives," *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, eds.

- H. Van Bekkum *et al.*, Vol. 58 : 13 - 33. New York : Elsevier Science B.V. Publishing Company Inc., 1991.
3. Wilson, S.T. "Synthesis of AlPO_4 -Based Molecular Sieves," *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, eds. H. Van Bekkum *et al.*, Vol. 58 : 137 - 150. New York : Elsevier Science B.V. Publishing Company Inc., 1991.
4. Lok, B.M., L.D. Vail, and E.M. Flanigen. *Eur. Pat. 0 161 491*. Danbury Conn. : Union Carbide Corp., 1985.
5. Weyda, H. and H. Lechert. "The Crystallization of Silicoaluminophosphates With The Structur-Type SAPO-5," *Zeolites*, Vol. 10 : 251-258. April/May, 1990.
6. Ren, X., S. Komameni, and D.M. Roy. "The Role of Gel Chemistry in Synthesis of Aluminophosphate Molecular Sieves," *Zeolites*, Vol. 11 : 142-148. February, 1991.
7. Jansen, J.C. "The Preparation of Molecular Sieves," *Introduction to Zeolite Science and Practice*, Studies in Surface Science and Catalysis, eds. H. Van Bekkum *et al.*, Vol. 58 : 77 - 130. New York : Elsevier Science B.V. Publishing Company Inc., 1991.
8. Herawati, E ; Fadilla, T.: *Sintesis dan Karakterisasi CoAPO-5 Molecular Sieves*. Jurusan Gas dan Petrokimia FTUI, 1996.
9. Herawati, E; Ganda, A: *Sintesis dan Karakterisasi Katalis SAPO-5 Dengan Variasi Kandungan Silikon*. Jurusan Gas dan Petrokimia FTUI, 1996.
10. Jansen, J.C. *Advanced Zeolites Science and Applications*, Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 85. New York : Elsevier Science B.V. Publishing Company Inc., 1994.
11. Tapp, N.J., N.B. Milestone, and D.M. Bibby. "Synthesis of $\text{AlPO}_4\text{-11}$ ", *Zeolites*, Vol. 8 : 183 - 188. May, 1988.