

TEKNOLOGI PROSES PEMBUATAN *MOLECULAR SIEVE* TiZA UNTUK PEMEKATAN ASAM NITRAT

Ali Nurdin

Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia, BPP Teknologi
Gedung 625 Kawasan Puspitek, Serpong, Tangerang Selatan

E-mail: ali_nurdin@yahoo.com

Received: 11 Mei 2017; revised: 13 Juni 2017; accepted: 31 Oktober 2017

ABSTRAK

TEKNOLOGI PROSES PEMBUATAN *MOLECULAR SIEVE* TiZA UNTUK PEMEKATAN ASAM NITRAT. *Molecular sieve* zeolit dapat memurnikan campuran larutan yang bersifat azeotrop yang tidak bisa dilakukan menggunakan metode distilasi biasa. Namun, masih memiliki kelemahan dalam *half life time molecular sieve* tersebut, khususnya stabilitas bahan apabila digunakan pada larutan yang bersifat korosif seperti larutan asam atau basa. Pada penelitian ini telah dilakukan pembuatan *molecular sieve* zeolit A yang dimodifikasi dengan penambahan 10% titanium. *Molecular sieve* titanium - zeolit A (TiZA) dibuat dengan dengan metode hidrotermal pada temperatur 110 °C dan kalsinasi pada temperatur 500 °C. Karakterisasi dilakukan antara lain menggunakan *X-ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX)* dan karakterisasi pori dengan metode *physisorption* menggunakan nitrogen pada temperatur 44 K. *Molecular sieve* TiZA yang dihasilkan stabil terhadap temperatur tinggi, dan larutan asam. Modifikasi zeolit A dengan titanium telah mampu meningkatkan stabilitas *molecular sieve* Ti-zeolit A dalam larutan asam nitrat selama 24 jam. Distribusi ukuran pori *BJH (Barret Joyner Halenda)* yang sempit menggambarkan ukuran yang homogen dengan didominasi oleh mikro porus dengan diameter rata-rata sekitar 4Å. Uji coba pemurnian asam nitrat dengan menggunakan *molecular sieve* secara *single stage* dapat meningkatkan kemurnian asam nitrat dari 70% hingga 85%.

Kata Kunci : *Molecular sieve*, Zeolite, TiZA, Asam nitrat

ABSTRACT

PROCESS TECHNOLOGY OF TiZA MOLECULAR SIEVE MAKING FOR INCREASING NITRIC ACID CONCENTRATION. *Zeolite molecular sieve* was able to purify the mixture of an azeotropic solution which can not be done by conventional distillation methods. However, it still has disadvantages on lifetime of *molecular sieve* and the stability of the material when used in a mixture of corrosive solutions such as acid or base solutions. Preparation of zeolit A *molecular* modified by the addition of 10% titanium has been performed. The titanium-zeolite A (Ti-ZA) *molecular sieve* was synthesized by hydrothermal method at 110 °C and calcination at 500 °C. Characterization was conducted using *X-ray diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscopy Energy equipped with Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX)* and pore *physisorption* using nitrogen at 44 K. The obtained Ti-ZA *molecular sieve* has stability at high temperature and acid solutions. Modification of Zeolite A with titanium has been able to increase the stability of *molecular sieve* Ti-Zeolite A in nitric acid solution for 24 hours. The narrow *BJH* pore size distribution represents a homogeneous size dominated by a micro porous with an average diameter of about 4Å. The purification of nitric acid by using *single stage molecular sieve* increases nitric acid purity from 70% to 85%.

Keywords: *Molecular sieve*, Zeolite, TiZA, Nitric Acid

PENDAHULUAN

Proses pemurnian campuran larutan yang bersifat azeotrop sangat sulit dilakukan menggunakan teknologi distilasi biasa, karena sifat larutan tersebut memiliki titik didih yang sangat berdekatan (Diaz *et al.* 2010) (Tao, Liao, dan Tan 2012) Beberapa bahan kimia seperti asam nitrat sangat penting digunakan pada berbagai industri, antara lain untuk pembuatan propelan. Tetapi dengan teknologi yang ada

sekarang, tidak tercapai kemurnian yang dibutuhkan untuk proses pembuatan bahan baku propelan seperti nitroglicerol (Ardi, Aroua, dan Hashim 2015)

Alternatif penyelesaian masalah ini adalah dengan menggunakan *molecular sieve*. Prinsip kerja *molecular sieve* ini adalah memisahkan suatu komponen terhadap komponen lain dalam campuran berdasarkan ukuran, bentuk dan sifat

bahan. *Molecular sieve* mampu memisahkan campuran sampai pada tingkat molekul (Tao, Liao, dan Tan 2012), sehingga aplikasinya menjadi sangat luas. Selain ukuran molekul, dapat juga memisahkan berdasarkan bentuknya. Contoh aplikasinya antara lain pada proses pemisahan p-xylene terhadap isomernya o-xylene dan m-xylene (Georgiev *et al.* 2009) (Zhang *et al.* 2012). Masalah yang dihadapi adalah sifat larutan asam nitrat sangat korosif, sehingga dapat merusak bahan *molecular sieve* tersebut (Mardkhe *et al.* 2014).

Pada penelitian ini dilakukan pembuatan dan modifikasi zeolit A menggunakan titanium (Chen *et al.* 2014) untuk meningkatkan stabilitas *molecular sieve* yang dihasilkan. Karakterisasi yang dilakukan antara lain identifikasi struktur zeolit A menggunakan *x-ray diffraction* (XRD), observasi struktur mikro menggunakan *scanning electron microscope* (SEM), karakterisasi pori melalui metode adsorpsi-desorpsi isothermal. Data *physisorption* tersebut dapat digunakan untuk menganalisis luas permukaan spesifik (*Brunauer-Emmett-Teller*, BET), volume pori dan distribusi ukuran pori (*BJH*). Pengujian sifat fisika lain seperti *crushing strength* merupakan hal yang sangat penting. Untuk mengetahui stabilitas bahan *molecular sieve* yang dihasilkan, dilakukan uji perendaman di dalam larutan asam nitrat selama 24 jam.

BAHAN DAN METODE

Bahan

Pembuatan *molecular sieve* TiZA menggunakan bahan-bahan natrium silikat dan *tetraethyl ortosilicate* (TEOS) sebagai sumber silika, alumina sebagai sumber aluminium, katalisator NaOH, pelarut H₂O dan *titanium isopropoxide* sebagai sumber titanium. Alat yang digunakan terdiri dari gelas ukur 500 mL, gelas piala, *magnetic stirrer*, neraca analitik, oven, dan tanur.

Metode

Proses Pembuatan TiZA

Semua bahan dicampur menjadi satu dan diaduk hingga homogen dengan kecepatan 250 rpm selama 1 jam. Selanjutnya reaksi pembentukan kristal zeolit A dilakukan pada temperatur 110 °C selama 24 jam tanpa pengadukan dan dilanjutkan kalsinasi pada suhu 500 °C. Pembuatan larutan induk seperti terlihat pada Gambar 1.

Struktur *molecular sieve* yang dihasilkan dianalisis menggunakan *X-ray diffraction* (XRD). Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik yang memiliki energi tinggi sekitar 200 eV sampai 1 MeV. Karakterisasi menggunakan SEM pada sampel *molecular sieve* yang dihasilkan



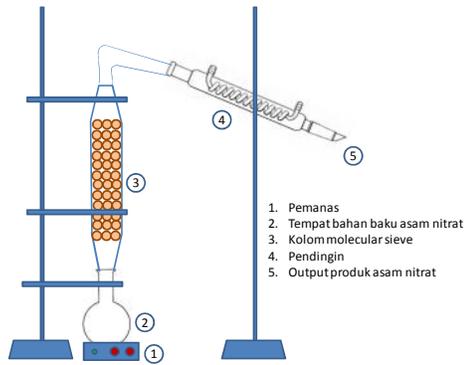
Gambar 1. Proses pembuatan larutan induk TiZA

bertujuan untuk mengetahui morfologi permukaan, struktur mikro dan keseragaman ukuran partikel.

Data atau tampilan yang diperoleh adalah data dari permukaan atau dari lapisan yang tebalnya sekitar 20 nm dari permukaan. Pemetaan unsur yang terkandung pada *molecular sieve* yang dihasilkan dilakukan menggunakan *Energy Disperse X-ray Spectrophotometer*. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (EDS atau EDX atau EDAX) adalah salah satu teknik analisis untuk menganalisis unsur atau karakteristik kimia. Analisis adsorpsi-desorpsi isothermal dapat dilakukan menggunakan gas nitrogen atau argon pada temperatur 44 K. Alat yang digunakan adalah autosorb-1. *Surface Area Analyzer* (SAA) merupakan salah satu alat utama dalam karakterisasi material. Alat ini khususnya berfungsi untuk menentukan luas permukaan material, distribusi pori dari material dan *isotherm* adsorpsi suatu gas pada suatu bahan. Pengujian stabilitas prototipe *molecular sieve* terhadap larutan asam nitrat dilakukan dengan cara *immersion* selama 24 jam.

Uji Performance *molecular sieve* untuk Pemekatan Asam Nitrat

Uji *molecular sieve* untuk pemekatan asam nitrat dilakukan dengan metode pervaporasi. Prinsip dasar pemisahan dengan teknologi membran pervaporasi adalah proses pemisahan suatu campuran dengan perubahan bentuk dari cair menjadi uap pada sisi membran. Dalam teknik pervaporasi menggunakan *molecular sieve* ini, uap air akan melewati *molecular sieve* dan terjadi proses adsorpsi, sedangkan asam nitrat tidak dapat masuk atau teradsorpsi karena *molecular sieve* memiliki ukuran pori yang lebih kecil dari ukuran molekul asam nitrat tersebut.

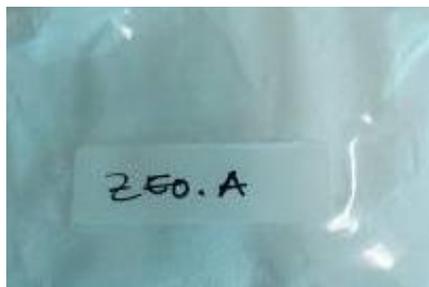


Gambar 2. Rancangan peralatan uji kinerja *molecular sieve* (single stage)

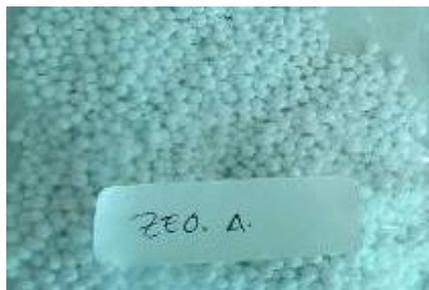
Desain alat untuk uji coba *performance molecular sieve* dengan metode *pervaporasi* dapat dilihat pada Gambar 2.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Molecular sieve titanium zeolit A (TiZA) yang dihasilkan berupa serbuk seperti yang terlihat pada Gambar 3. Kemudian dibentuk menjadi granul dengan ukuran rata-rata sekitar 2 mm. Hasilnya adalah seperti yang terlihat pada Gambar 4.



Gambar 3. Serbuk TiZA yang dihasilkan

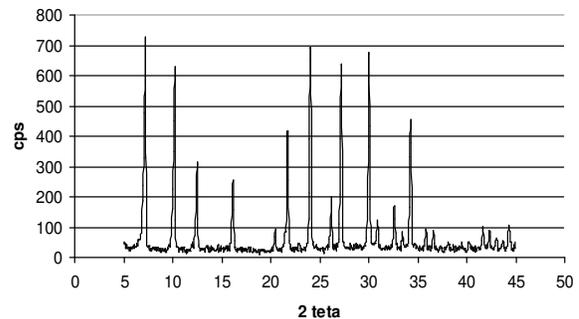


Gambar 4. Granul *molecular sieve* TiZA

Hasil analisis menggunakan *XRD* menunjukkan bahwa pembuatan *molecular sieve* dengan struktur zeolit A telah berhasil yaitu ditandai dengan puncak *XRD* seperti pada Gambar 5.

Adapun pengamatan struktur mikro menggunakan *SEM* menunjukkan bahan yang berpori, tetapi ukuran porinya terlalu kecil sehingga tidak terlihat jelas (Gambar 6). Untuk mendapatkan gambar yang lebih jelas, disarankan menggunakan peralatan yang memiliki kemampuan pembesaran lebih tinggi seperti *Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE-SEM)* atau *Transmission Electron Microscopy (TEM)*. Pemetaan unsur titanium dan silika dapat dilihat pada Gambar 7 dan 8.

Berdasarkan foto pemetaan unsur yang terlihat pada Gambar 7 dan 8 dapat diketahui bahwa unsur titanium dan silika tersebar secara merata pada permukaan *molecular sieve*. Jumlah titanium lebih sedikit dibandingkan dengan silika, dapat dilihat pada Gambar 7, dimana satu unsur titanium diwakili oleh titik berwarna putih. Kondisi yang sangat porus tersebut didukung oleh data karakterisasi *physisorption*. Gambar 9 adalah grafik adsorpsi-desorpsi *isothermal* gas nitrogen pada *molecular sieve* TiZA.



Gambar 5. Grafik *XRD* sampel *molecular sieve* TiZA yang dihasilkan



Gambar 6. Foto *SEM* permukaan *molecular sieve*



Gambar 7. Foto pemetaan unsur titanium



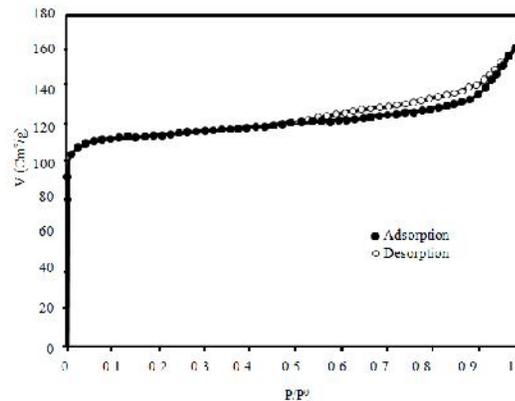
Gambar 8. Foto pemetaan unsur silika

Berdasarkan Gambar 9 dapat dijelaskan bahwa *molecular sieve* yang dihasilkan sangat porus dengan didominasi oleh pori yang berukuran mikro dengan ditandai oleh adanya kurva adsorpsi-desorpsi isothermal pada daerah tekanan uap relatif kurang dari 0.1. Dalam hal ini grafik tiba-tiba muncul pada volume nitrogen yang teradsorpsi hingga $100 \text{ cm}^3/\text{g}$. Profil kurva adsorpsi-desorpsi pada daerah mikro-porus akan terlihat lebih jelas bila analisis dilakukan dengan menggunakan sensor dan gas argon, karena ukuran molekul yang lebih kecil, memungkinkan dapat mengisi ruang pori lebih baik dibandingkan dengan nitrogen. Jumlah nitrogen yang teradsorpsi meningkat seiring dengan peningkatan tekanan uap relatif (P/P^0).

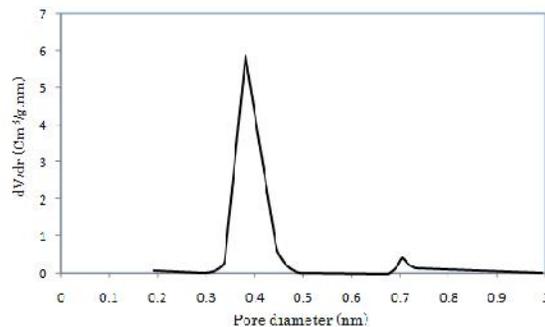
Gambar 9 menunjukkan masih adanya pori yang berukuran meso dan makro dalam jumlah sedikit yaitu ditandai dengan kenaikan kurva pada tekanan uap relatif sekitar 0,8 hingga 1,0. Melalui Gambar 9 pula dapat diketahui adanya histeresis pada daerah meso atau makro. Fenomena ini menggambarkan kemungkinan ukuran pori yang berbeda pada daerah permukaan atau luar pori dengan bagian dalam atau dapat diilustrasikan sebagai bentuk seperti gua, dimana bagian dalam diameternya lebih besar dibandingkan dengan bagian luar pori (Lee *et al.* 2012). Keadaan ini mengakibatkan kecepatan desorpsi menjadi lebih lambat dibandingkan dengan kecepatan adsorpsi. Melalui analisis *physisorption* tersebut dapat diketahui luas permukaan spesifik *BET*

sekitar $302 \text{ m}^2/\text{g}$ dan volume pori sekitar $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$. Distribusi ukuran pori dapat dilihat pada Gambar 10.

Berdasarkan hasil analisis yang ditunjukkan pada Gambar 10 terlihat dengan jelas bahwa distribusi ukuran pori *molecular sieve* TiZA yang dihasilkan sangat sempit, mengindikasikan adanya ukuran pori yang homogen. Ukuran pori rata-rata adalah sekitar 4 \AA . Adapun pengujian stabilitas *molecular sieve* pada larutan asam nitrat dilakukan dengan cara *immersion*, seperti pada Gambar 11. Satu gram *molecular sieve* dimasukkan dalam 100 mL asam nitrat dengan konsentrasi 70% selama 24 jam.



Gambar 9. Adsorpsi-desorpsi isothermal TiZA



Gambar 10. Distribusi ukuran pori BJH

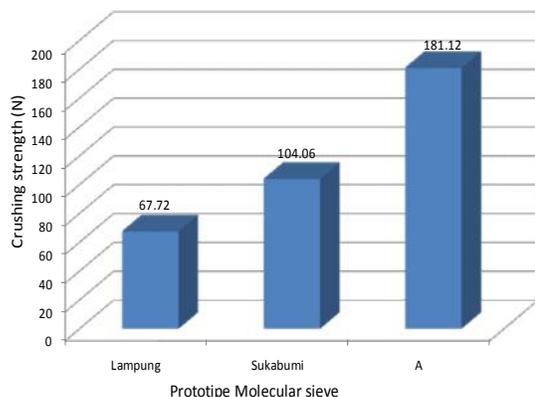


Gambar 11. Uji stabilitas pada asam nitrat

Molecular sieve yang dihasilkan sangat stabil pada larutan asam nitrat. Hal ini ditandai dengan struktur dan berat yang tidak berubah setelah direndam dalam larutan asam nitrat selama 24 jam. Dengan meningkatnya stabilitas *molecular sieve* ini pada larutan asam nitrat, maka semakin membuka peluang aplikasi yang lebih luas lagi, antara lain untuk pemurnian campuran larutan yang bersifat asam kuat. Selain itu hasil simulasi ini menunjukkan *life time molecular sieve* yang lebih lama pada larutan yang bersifat netral bila dibandingkan dengan *molecular sieve* tanpa penambahan titanium.

Titanium yang sangat baik dan tahan korosif terhadap larutan asam, dalam jumlah 10% mampu melindungi bagian silika maupun alumina pada zeolit A terhadap gangguan larutan asam yang bersifat sangat korosif dan dapat melarutkan silika. Titanium yang berasal dari titanium iso-propoksida bersifat lebih reaktif bila dibandingkan dengan silika maupun alumina. Karakteristik tersebut mengakibatkan reaksi lebih cepat ketika campuran larutan induk zeolit A dimasukkan larutan titanium iso-propoksida, sehingga titanium akan berada pada bagian paling luar dinding pori zeolit A. Selanjutnya diikuti oleh reaksi silika dan alumina yang membentuk lapisan berikutnya pada dinding pori *molecular sieve* yang dihasilkan. *Crushing strength molecular sieve TiZA* yang dihasilkan meningkat lebih baik dibandingkan dengan zeolit alam, ditunjukkan pada Gambar 12.

Uji coba kinerja *molecular sieve* untuk pemurnian asam nitrat menggunakan asam nitrat 70% sebagai konsentrasi awal. Metode yang digunakan adalah pevaporasi. Hasil uji coba pemurnian asam nitrat dengan konsentrasi sekitar 70% menggunakan *single stage adsorption* menghasilkan asam nitrat dengan kemurnian sekitar 85%.



Gambar 12. *Crushing strength* zeolit A dan zeolit alam.

Selektivitas uji coba dengan *single stage* belum dapat memisahkan langsung hingga kadar mendekati 100%. Hal ini disebabkan *molecular sieve* mengalami kejenuhan dengan air yang teradsorpsi. Untuk meningkatkan kualitas pemekatan asam nitrat perlu dicoba dengan cara *multi-stage*.

KESIMPULAN

Telah berhasil disintesis *molecular sieve* zeolit A yang mengandung titanium dengan stabilitas yang sangat baik dalam larutan asam nitrat. *Molecular sieve* tersebut memiliki distribusi ukuran pori *B_{JH}* yang sempit dengan ukuran pori rata-rata sekitar 4Å. Luas permukaan spesifik *BET* adalah 302 m²/g dengan volume pori 0,15 cm³/g. Uji coba pemurnian asam nitrat *single stage* dapat meningkatkan kemurnian asam nitrat dari 70% hingga 85%. Untuk mendapatkan kemurnian asam nitrat yang lebih tinggi disarankan menggunakan *cascading* atau *multi stage adsorption*. Hal ini dapat dilakukan dengan *molecular sieve* yang sama, dan telah diregenerasi. Alternatif lain adalah bahan baku asam nitrat yang digunakan memiliki kemurnian lebih tinggi dari 70%.

DAFTAR PUSTAKA

- Ardi, M. S., M. K. Aroua, dan N. Awanis Hashim. 2015. "Progress, prospect and challenges in glycerol purification process: A review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. doi:10.1016/j.rser.2014.10.091.
- Chen, S.Y, T. Mochizuki, Y. Abe, M. Toba, dan Y. Yoshimura. 2014. "Ti-incorporated SBA-15 mesoporous silica as an efficient and robust Lewis solid acid catalyst for the production of high-quality biodiesel fuels." *Applied Catalysis B Environmental*, 344–56.
- Diaz, J.C., I.D.G Chávez, L. Giraldo, dan J.C.M. Pirajan. 2010. "Separation of Ethanol-Water Mixture Using Type-A Zeolite Molecular Sieve." *Journal of Chemistry* 7 (2): 973–4945.
- Georgiev, D., B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska, dan Y. Hristov. 2009. "Synthetic Zeolites-Structure, Classification, Current Trends in Zeolite Synthesis Review." In *International Science Conference "Economics and Society development on the Base of Knowledge,"* 1–5. Stara Zagora, Bulgaria.
- Lee, S.K., S. Iwata, S. Ogura, Y. Sato, K. Tohji, dan K. Fukutani. 2012. "Nitrogen physisorption and site blocking on single-walled carbon nanotubes." *Surface Science* 606 (3–4): 293–96.

- Mardkhe, M.K., K. Keyvanloo, C.H. Bartholomew, W.C. Hecker, T.M. Alam, dan B.F. Woodfield. 2014. "Acid site properties of thermally stable, silica-doped alumina as a function of silica/alumina ratio and calcination temperature." *Applied Catalysis A: General* 482: 16–23. doi:10.1016/j.apcata.2014.05.011.
- Tao, P., B. Liao, dan Y. Tan. 2012. "A primary study on the water absorbing/releasing performance of Molecular sieve desiccant." In *Procedia Engineering*. doi:10.1016/j.proeng.2011.12.520.
- Zhang, C., Z. Hong, J. Chen, X. Gu, W. Jin, dan N. Xu. 2012. "Catalytic MFI zeolite membranes supported on α -Al₂O₃ substrates for m-xylene isomerization." *Journal of Membrane Science* 389 (Februari). Elsevier: 451–58. doi:10.1016/J.MEMSCI.2011.11.013.