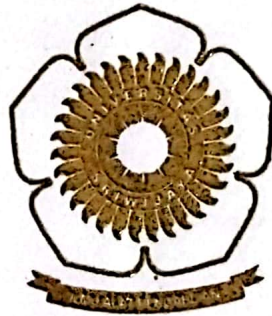


**DISERTASI**

**LIKUIFAKSI BATUBARA LIGNIT DENGAN  
KATALIS ZEOLIT DAN *SOLVENT* BERSIFAT *POLAR*  
DAN *NONPOLAR* PADA SUHU RENDAH**

**Diajukan Untuk Memenuhi Persyaratan Memperoleh Gelar Doktor Ilmu Teknik,  
Bidang Ilmu Teknik Kimia**



**PRAHADY SUSMANTO  
NIM. 03013682126025**

**PROGRAM STUDI ILMU TEKNIK  
PROGRAM DOKTOR  
FAKULTAS TEKNIK  
UNIVERSITAS SRIWIJAYA  
2024**

## HALAMAN PENGESAHAN

**LIKUIFAKSI BATUBARA LIGNIT DENGAN KATALIS ZEOLIT DAN  
SOLVENT BERSIFAT *POLAR* DAN *NONPOLAR* PADA SUHU RENDAH**

### LAPORAN DISERTASI

Diajukan Untuk Memenuhi Persyaratan Memperoleh Gelar Doktor Ilmu Teknik,  
Bidang Ilmu Teknik Kimia

Diusulkan oleh

**PRAHADY SUSMANTO**

**NIM: 03013682126025**

Telah disetujui

Pada tanggal

2024

Promotor:

**Prof. Dr. Ir. H. M. Dioni Bustan, M.Eng, IPU.**  
NIP. 195603071981031010

Ko-Promotor:

**Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Harvati, DEA, IPU.**  
NIP. 195610241981032001

Mengetahui,

Dekan Fakultas Teknik



**Dr. Ir. Bhakti Yudho Suprpto, S.T, M.T, IPM.**  
NIP. 197502112003121002

Koordinator Program Studi



**Prof. Dr. Ir. Nukman, M.T.**  
NIP. 195903241987031001

## HALAMAN PERSETUJUAN

Dengan ini menyatakan bahwa disertasi Prahady Susmanto yang berjudul "LIKUIFAKSI BATUBARA LIGNIT DENGAN KATALIS ZEOLIT DAN SOLVENT BERSIFAT POLAR DAN NONPOLAR PADA SUHU RENDAH" telah dipertahankan di hadapan sidang ujian tertutup Program Studi Ilmu Teknik Program Doktor, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya pada tanggal 22 Juli 2024.

Palembang, Juli 2024

Ditandatangani oleh Tim Penguji,

Ketua Tim Penguji:

Dr. Ir. Bhakti Yudho Suprpto, S.T, M.T, IPM.  
NIP. 197502112003121002



Anggota Tim Penguji:

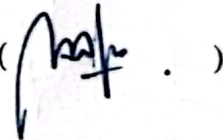
1. Prof. Dr. Ir. H. Muhammad Said, M.Sc.  
NIP. 196108121987031003



2. Dr. Ir. David Bahrin, S.T., M.T.  
NIP. 198110312005011003

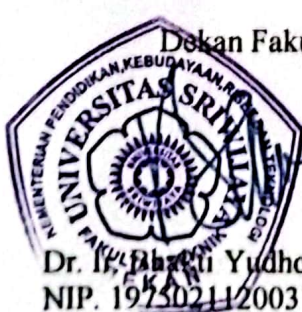


3. Prof. Ir. Erna Yuliwati, M.T, Ph.D, IPU, ASEAN.Eng. (NIDN. 0228076701



Mengetahui,

Dekan Fakultas Teknik



Dr. Ir. Bhakti Yudho Suprpto, S.T, M.T.  
NIP. 197502112003121002

Koordinator Program Studi



Prof. Dr. Ir. Nukman, MT.  
NIP. 195903211987031001



## Pernyataan Orisinalitas/Pernyataan Plagiarisme

Nama : Prahady Susmanto  
NIM : 03013682126025  
Judul : Likuifaksi Batubara Lignit Dengan Katalis Zeolit Dan *Solvent*  
Bersifat *Polar* Dan *Nonpolar* Pada Suhu Rendah

Dengan ini saya menyatakan keaslian disertasi ini. Disertasi ini dibimbing oleh seorang Promotor dan satu Ko-Promotor dan tidak melibatkan plagiarisme. Jika ditemukan adanya plagiarisme dalam disertasi ini, saya bersedia menerima sanksi akademik apapun sesuai dengan regulasi yang telah ditetapkan Universitas Sriwijaya atas konsekuensinya.

Palembang, 2024



Prahady Susmanto  
NIM. 03013682126025

## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur dipanjatkan kepada Allah SWT karena atas berkat dan rahmat-Nya penulisan Laporan Disertasi ini yang berjudul “*Likuiifikasi Batubara Lignit Dengan Katalis Zeolit Dan Solvent Bersifat Polar Dan Nonpolar Pada Suhu Rendah*” dapat diselesaikan.

Ucapan terima kasih dan penghargaan setinggi-tingginya disampaikan kepada:

- 1) Rektor Universitas Sriwijaya yang telah memberikan dukungan selama masa studi.
- 2) Dekan Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya yang telah memberikan dukungan dan restu selama menempuh studi doktoral ini.
- 3) Bapak Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU. selaku Promotor serta Ibu Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU. selaku Ko-Promotor yang telah memberikan bimbingan, nasehat serta arahan dalam melalui setiap tahapan proses menyelesaikan studi doktoral ini
- 4) Koordinator Program Studi Ilmu Teknik Program Doktor, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya Prof. Dr. Ir. Nukman, M.T. yang telah memberikan dukungan penuh, semangat, restu dan nasehat selama menempuh studi ini. Tak lupa juga kepada bagian Administrasi Ibu Yuni Erika, Kak Aang, Kak Gilang yang telah banyak membantu dalam proses administrasi selama masa studi ini.
- 5) Ketua Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya Ibu Dr. Tuti Indah Sari, S.T., M.T serta Sekretaris Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya Ibu Dr. Fitri Hadihah, S.T., M.T. yang telah memberikan izin serta dukungannya selama menempuh studi doktoral ini.
- 6) Penguji Disertasi Prof. Dr. Ir. H. Muhammad Said, M.Sc., Prof. Ir. Erna Yuliwati, M.T, Ph.D, IPU, ASEAN.Eng., Dr. Ir. David Bahrin, S.T., M.T. yang telah memberikan arahan, masukan, ide, analisis dan gagasan dalam mengembangkan hasil penelitian disertasi ini.

- 7) Teman-teman Dosen Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya, yang telah memberikan dukungannya
- 8) Teman-teman seperjuangan Pak Ambo, yuk Leti, yuk Selfi, kak Budi, terima kasih telah berjuang bersamaku.
- 9) Teman-teman warga 1721, Pak Faizal Safa, Tienfuk Hendrik, Pak Inayah, Pak Ayatullah, Bu Erie, Adees, Mbak Mul, Mbak Eyik. Terima kasih atas dukungannya.
- 10) Sahabat-sahabat baikku, Lidya, Mas Wawan, Dadan Terima kasih telah menyediakan telinga untuk mendengarkan keluh kesahku dan memberi bantuan saat aku membutuhkannya. Terima kasih sudah menjadi sahabatku.
- 11) Kedua Orang Tua Tersayang, Bapak (Alm) dan Mama, Karena kalian berdua, hidup terasa begitu mudah dan penuh kebahagiaan. Terima kasih karena selalu menjagaku dalam doa-doa kalian serta selalu membiarkanku mengejar impian apa pun itu.
- 12) Adik-adik tersayang, Hendro, Doni, Ghea, Ayu dan Yuhan, Bibinda tersayang Mbak Mi serta para keponakan Ghani, Aqil, Aisyah, Raska, Gazi (*soon*). Terima kasih atas semangat dan doa-doa yang tak pernah putus
- 13) Mertua terkasih (alm) Ayah, Ibu, kakak-ayuk ipar, serta keponakan. Terima kasih atas doa-doa dan dukungannya
- 14) *The Special One*, Istriku tercinta Faizah Suryani. yang telah melakukan banyak hal luar biasa bagiku, Terima kasih atas kehadiranmu dalam hidupku, Terima kasih juga karena selalu mencintaiku dan menyemangatiku bahkan ketika aku berada di titik terendah dalam membuat disertasi ini. Cintamu serta dukunganmu telah menguatkanku berkali-kali. *Tottemo Daisuki*
- 15) *The last but not least* Ketiga Buah Hatiku Zaza, Nara, Dans. Terima kasih telah hadir dan memberikan banyak kebahagiaan dalam hidup Ayah.

Harapan serta doa mengiringi pembuatan disertasi ini, semoga dengan segala keterbatasan yang ada, disertasi ini dapat memberikan manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan terutama di bidang Teknik Kimia.

Palembang, Juli 2024

Prahady Susmanto



## RINGKASAN

LIKUIFAKSI BATUBARA LIGNIT DENGAN KATALIS ZEOLIT DAN SOLVENT BERSIFAT POLAR DAN NONPOLAR PADA SUHU RENDAH

DISERTASI

Prahady Susmanto, dibimbing oleh Promotor: Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU dan Ko-Promotor: Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU

Penelitian ini merupakan suatu teknologi bagaimana mengkonversi batubara lignit yang terdiri dari senyawa *big aromatics* menjadi bahan bakar *liquid* yang mengandung senyawa *light aromatics* dengan temperatur yang rendah. Salah satu hambatan kenapa teknologi *Direct Coal Liquefaction* (DCL) ini kurang berkembang disebabkan karena temperatur untuk mengkonversi batubara menjadi produk bahan bakar sangat tinggi. Temperatur yang digunakan dalam proses DCL ini mulai dari temperatur 450°C serta tekanan diatas 5Mpa. *Solvent* yang digunakan pada proses DCL juga menjadi suatu tantangan tersendiri, karena dibutuhkan suatu proses lanjutan untuk memisahkan produk bahan bakar DCL dari *solvent* yang digunakan. Penelitian ini menawarkan suatu teknologi DCL dengan temperatur 120°C dengan tekanan proses 1 atm. Penggunaan katalis menjadi kunci keberhasilan penelitian ini. Struktur senyawa pada batubara memiliki sifat asam dan basa menjadi dasar dalam pengembangan katalis yang bersifat amfoter. Katalis yang digunakan pada penelitian DCL ini merupakan Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling. ZAL Swelling adalah Zeolit Alam Lampung (ZAL) yang telah mengalami proses *swelling* yang kemudian diimpregnasikan logam Cu-Ni-Fe untuk mengatur sifat *Lewis acid sites* dan *Bronsted acid sites*. *Acid strength* dari *Lewis acid sites* serta sebaran *Lewis acid sites* yang lebih tinggi dibandingkan *Bronsted acid sites* menyebabkan pemutusan ikatan *aromatics* pada atubara terfokus pada ikatan *cross link* yang menghubungkan antar senyawa *aromatics* sehingga minyak hasil proses DCL ini didominasi oleh senyawa *aromatics*.

**Keywords:** Batubara lignit, Zeolit Alam Lampung (ZAL), Amfoter, *Lewis acid sites*, *Solvent polar* dan *nonpolar*



## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERSETUJUAN</b> .....	<b>iii</b>
<b>PERNYATAAN ORISINALITAS/PERNYATAAN PLAGIARISME</b> .....	<b>iv</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>v</b>
<b>RINGKASAN</b> .....	<b>vii</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>ix</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>xii</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xiiv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.1.1 Pemilihan Katalis.....	3
1.1.2 Pemilihan Solvent.....	6
1.1.3 Dispersi Katalis Proses.....	9
1.2 Rumusan Masalah .....	12
1.3 Tujuan Penelitian.....	15
1.4 Manfaat Penelitian.....	17
1.5 Sejarah Penelitian.....	18
<b>BAB II ANALYTICAL PREVIOUS STUDY OF RESEARCH ON DCL OF LIGNITE COAL</b> .....	<b>30</b>
2.1 Batubara .....	30
2.1.1 Pembentukan Batubara .....	30
2.1.2 Unsur Organik Dalam Batubara .....	32
2.1.3 Unsur Anorganik (Mineral) dalam Batubara.....	34

2.1.4	Heteratom dalam Batubara .....	34
2.2	Zeolit .....	35
2.2.1.	Jenis-Jenis <i>Zeolite</i> .....	35
2.2.2	Zeolit Alam Lampung.....	35
2.2.3	Struktur Zeolit.....	38
2.2.4	Keasaman/ <i>Acidity Zeolite</i> .....	40
2.3	<i>Acidity Terhadap Catalitic Performance</i> .....	43
2.4	<i>Bifunctional Catalyst</i> .....	45
2.5	<i>Metal Particle Dispersion</i> .....	48
2.5.1	Impregnasi dan <i>Incorporated Catalyst</i> .....	49
2.5.2	<i>Encapsulation Catalyst</i> .....	49
2.6	Chirality Senyawa Organik .....	52
2.7	Solvent Coal Direct Liquefaction.....	54
2.7.1	Solvent non-donor .....	55
2.7.2	Solvent Donor.....	58
2.8	<i>Solvent Polar dan Non Polar</i> .....	61
2.9.	Coal Pyrolysis .....	62
2.10	Proses pirolisis dan pembentukan produk.....	66
2.11	Produk <i>Direct Coal Liquefaction</i> .....	69
<b>BAB III KONSEP DISAIN PENELITIAN .....</b>		<b>72</b>
3.1	Langkah-Langkah Penelitian.....	72
3.2	Matriks Penelitian .....	77
3.3.	Metode Analisa .....	78
3.4.	Diagram Alir Proses.....	79
3.4.1.	Pembuatan Zeolit Alam Lampung (ZAL) <i>Swelling</i> .....	79
3.4.2.	Pembuatan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL <i>Swelling</i> .....	80

3.4.3. Proses Diret Coal Liquefaction (DCL).....	81
3.5. Skema Proses Diret Coal Liquefaction (DCL).....	81
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>82</b>
4.1. Analisa Karakteristik ZAL, ZAL Swelling dan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	82
4.1.1. Analisa FTIR ( <i>Fourier Transform Infra Red</i> ).....	82
4.1.2. Analisa X-Ray Diffraction (XRD) .....	84
4.1.3. Analisa <i>Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area</i> .....	86
4.1.4. <i>Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-Ray (EDX), SEM-EDS (Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy) Mapping</i> .....	88
4.1.6. Analisa <i>Temperature-programmed desorption of ammonia (NH<sub>3</sub>-TPD)</i> .....	92
4.2. Analisa Gugus Paraffins, Olefins, Naphtanes dan Aromatics.....	94
4.2.1. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Pada Temperatur Reaksi 120 °C, Solvent 100 ml, Batubara Umpan 1gr, Waktu Reaksi 30, 40, 50, 60 dan 70 menit Dengan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5gr.....	94
4.2.2. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Pada Temperatur Reaksi 120 °C, <i>Solvent</i> 100 ml, Batubara Umpan 3gr, Waktu Reaksi 30, 40, 50, 60 dan 70 menit Dengan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5gr.....	97
4.2.3. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Pada Temperatur Reaksi 120 °C, <i>Solvent</i> 100 ml, Batubara Umpan 3gr, Waktu Reaksi 30, 40, 50, 60 dan 70 menit Dengan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5gr.....	99
<b>BAB V PENUTUP.....</b>	<b>102</b>
5.1. Kesimpulan.....	102
5.2. Saran .....	102



## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2. 1.</b> Struktur Batubara Lignit.....	30
<b>Gambar 2. 2.</b> Struktur Lignin .....	32
<b>Gambar 2. 3.</b> Struktur Klorofil .....	34
<b>Gambar 2. 4.</b> Struktur Dasar Zeolite .....	38
<b>Gambar 2. 5.</b> Modifikasi Mesopore dan Micropore dengan NaOH dan HNO <sub>3</sub> ....	39
<b>Gambar 2. 6.</b> Modifikasi Zeolite dengan Ion Logam.....	40
<b>Gambar 2. 7.</b> Brønsted And Lewis Acid sites Pada Zeolite.....	42
<b>Gambar 2. 8.</b> Tiga jenis tipe logam yang terkandung dalam zeolit.....	48
<b>Gambar 2. 9.</b> Skema metode sintesis encapsulation subnanometric Rh-Ru pada pilar MFI nanosheets dengan impregnasi .....	50
<b>Gambar 2. 10.</b> Inter-zeolite transformation.....	51
<b>Gambar 2. 11.</b> Tahapan sisteses Pt@IPC-2 dan Pt@IPC-4 .....	52
<b>Gambar 2. 12.</b> Enantiomers of 3-methylhexane.....	52
<b>Gambar 2.13.</b> Examples of chiral molecules whose enantiomers function differently.....	53
<b>Gambar 2. 14.</b> Fenomena CME momentum.....	54
<b>Gambar 2. 15.</b> Diagram mekanisme reaksi coal liquefaction.....	56
<b>Gambar 2. 16.</b> Mekanisme reaksi diagram of QCLHT .....	56
<b>Gambar 2. 17.</b> Pengaruh swelling akibat Organic Solvent pada stuktur.....	57
<b>Gambar 2.18.</b> Transfer hidrogen dari tetralin kepada phenyl dan benzyl yang bersifat radikal .....	59
<b>Gambar 2.19.</b> Skema digram migrasi heteroatom dan mekanisme transformasi selama ekstraksi .....	60
<b>Gambar 2.20.</b> Temperatures for breakage of weak bonds in ReaxFF MD simulations of coal pyrolysis mapped to TGA experiment .....	63
<b>Gambar 2. 21.</b> Model reaksi primer dan sekunder coal pyrolysis.....	66
<b>Gambar 2.22.</b> Model Mekanisme Pirolisis Dari Zhundong Coal Pada Setiap Perubahan Temperatur.....	68
<b>Gambar 2. 23.</b> Model Pirolisis pada LRC .....	69
<b>Gambar 2. 24.</b> Reaksi Kimia Yang Menghasilkan Radikal Bebas.....	70

## DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1. Perubahan Komposisi Batubara .....	31
Tabel 2. 2. Hasil analisis XRF ZAL .....	36
Tabel 2. 3. Subcategories of low-rank coal .....	64
Tabel 2. 4. Pengaruh temperatur terhadap distribusi produk pirolisis LCR.....	66
Tabel 2. 5. Perbandingan Atom C, H, O Batubara dan Minyak Bumi.....	69
Tabel 4. 1. Tekstur Properties dari ZAL, ZAL Swelling, Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	86
Tabel 4.2. Analisa EDX untuk ZAL, ZAL Swelling, Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling ..	89
Tabel 4.3. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins</i> , <i>Olefins</i> , <i>Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara Umpan 1gr .....	95
Tabel 4. 4. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins</i> , <i>Olefins</i> , <i>Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara Umpan 3gr .....	97
Tabel 4. 5. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins</i> , <i>Olefins</i> , <i>Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara Umpan 5gr .....	99

<b>Gambar 2.25.</b> Reaksi Stabilisasi Radikal Bebas Dengan Penambahan Atom Hidrogen .....	70
<b>Gambar 2.26.</b> Identifikasi Produk Hasil Liquefaction Dengan Menggunakan Pelarut .....	71
<b>Gambar 3. 1.</b> Diagram Alir Pembuatan Zeolit Alam Lampung (ZAL) Swelling.	79
<b>Gambar 3. 2.</b> Diagram Alir Pembuatan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	80
<b>Gambar 3. 3.</b> Diagram Alir Pembuatan Proses Diket Coal Liquefaction (DCL)..	81
<b>Gambar 3.4.</b> Skema Proses Diket Coal Liquefaction (DCL).....	81
<b>Gambar 4. 1.</b> Profil Spektra FT-IR ; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (c) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	82
<b>Gambar 4.2.</b> Profil Spektra XRD ; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (c) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	84
<b>Gambar 4. 3.</b> Low-temperature Nitrogen Adsorption Isoterm of ; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (3) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	87
<b>Gambar 4.4.</b> Analisa SEM EDX Mapping; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (3) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	88
<b>Gambar 4.5.</b> Analisa Weight Loss ZAL, ZAL Swelling, Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	88
<b>Gamar 4.6.</b> Analisa AcidityProfile ZAL, ZAL Swelling, Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	91
<b>Gamar 4.7.</b> Konsentrasi Gugus Paraffins, Olefins, Naphtanes dan Aromatics Produk DCL Batubara, Batubara Umpan 1gr; (a) 30 menit, (b) 40 menit, (c) 50 menit, (d) 60 menit, (e) 70 menit.....	92
<b>Gambar 4. 8.</b> Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara, Batubara Umpan 3gr; (a) 30 menit, (b) 40 menit, (c) 50 menit, (d) 60 menit, (e) 70 menit. ....	98
<b>Gambar 4. 9.</b> Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara, Batubara Umpan 5gr; (a) 30 menit, (b) 40 menit, (c) 50 menit, (d) 60 menit, (e) 70 menit. ....	97



# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang dianugerahi atau memiliki potensi kandungan sumber daya alam yang melimpah. Sumber daya alam ini meliputi semua potensi atau kekayaan baik yang berada di darat, laut maupun di udara. Potensi tersebut meliputi sumber daya udara, sumber daya tanah, sumber daya air, sumber daya laut, sumber daya hutan, sumber daya pariwisata dan yang tidak kalah pentingnya adalah sumber daya tambang. Pemerintah mengatur kegiatan usaha pertambangan mineral dan batubara dengan mengeluarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 96 Tahun 2021, dimana pada pasal 57 menjelaskan tentang Pengembangan Batubara dalam bentuk gasifikasi Batubara (*coal gasification*) termasuk gasifikasi Batubara bawah tanah/*underground coal gasification*) atau pencairan Batubara (*coal liquefaction*).

Batubara merupakan endapan organik atau lebih tepatnya bahan organik. Batubara dibentuk dari dekomposisi sebagian unsur organik yang berasal dari pohon, paku-pakuan, licopoda serta beberapa ribu jenis tumbuhan lainnya yang terkumpul di suatu rawa sehingga mencegah untuk terjadinya penguraian secara sempurna yang kemudian terjadi perubahan material dan menjadi batubara [1][2][3]. Pemanfaatan batubara sebagai sumber energi atau bahan bakar tidak lepas dari kandungan atom karbon yang mendominasi struktur penyusun dari batubara dimana 30% sampai 40% merupakan *fixed carbon* dan sisanya terdiri dari abu, air, volatile dan sulfur [4][5].

Potensi sumber daya alam batubara di Indonesia berdasarkan data Badan Geologi Kementerian ESDM baik yang merupakan potensi dan juga cadangan batubara sebesar 186 miliar ton, dimana 52% berada di pulau Sumatera, 47% berada di pulau Kalimantan dan sisanya tersebar di wilayah lainnya [6]. Tingginya potensi batubara yang ada di Indonesia ini menjadi salah satu roda penggerak perekonomian dan pembangunan. Saat ini 75% produksi batubara di Indonesia diekspor ke beberapa negara diantaranya ke Jepang, Taiwan, Korea Selatan, Eropa

dan sisanya digunakan untuk pemenuhan kebutuhan dalam negeri sebagai bahan bakar pemangkit listrik dan bahan bakar industri [7].

Ketergantungan Indonesia kepada pemanfaatan batubara sebagai sumber energi listrik sangat berbanding terbalik dengan tekanan serta kampanye yang dilakukan oleh negara-negara maju untuk mengurangi penggunaan energi beremisi karbon. Kondisi ini mendorong pemerintah untuk mengembangkan teknologi bersih dalam pemanfaatan potensi dan cadangan batubara di Indonesia secara bijak. Keseriusan pemerintah dalam mendukung program pengembangan dan pengelolaan batubara diwujudkan dengan mengeluarkan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia Nomor 96 Tahun 2021 dimana peran teknologi pengolahan batubara menjadi sangat penting. Teknologi gasifikasi dan pencairan batubara (*coal liquefaction*) menjadi cara yang ditawarkan oleh pemerintah.

Teknologi pencairan batubara memiliki kelebihan dibandingkan teknologi gasifikasi, salah satunya efisiensi termal untuk menghasilkan bahan bakar mencapai 60-70% [8][9] serta merupakan *clean technology*. Komposisi produk yang dihasilkan juga memiliki perbedaan dimana pencairan batubara menghasilkan bahan bakar yang memiliki angka setana yang lebih rendah, serta kandungan aromatik yang lebih tinggi. Sedangkan gasifikasi batubara menghasilkan senyawa hidrokarbon yang memiliki *specific gravity* yang sangat kecil, sehingga produk dari gasifikasi batubara ini diarahkan untuk industri petrokimia [8][10].

Pemanfaatan teknologi pencairan batubara menjadi salah satu solusi alternatif untuk menghasilkan bahan bakar sintetik untuk mengatasi cadangan minyak bumi yang kian menurun serta ketergantungan akan tingginya pasokan minyak mentah dari negara asing. Proses pencairan batubara telah dikembangkan menjadi proses dua tahap terpadu, dimana pada tahap pertama batubara dicairkan dengan adanya hidrogen dan kemudian dilanjutkan ketahap kedua yang merupakan tahap upgrade cairan batubara agar bernilai ekonomi yang tinggi.

Perkembangan teknologi pencairan batubara menjadi bahan bakar cair sampai saat ini masih sangat lambat walaupun salah satu teknologi terbaru yang telah dikembangkan menjadi suatu pabrik yaitu *sasol coal to fuel process*. Secara garis besar teknologi sasol ini melalui 3 tahapan yaitu proses gasifikasi dan *Fischer-Tropsch Process* serta pada tahap akhir dilakukan proses refining untuk pemurnian

sebagai bahan bakar [11]. Dilihat dari proses nya teknologi Sasol yang dikembangkan di Afrika Selatan ini memiliki beberapa kendala dalam pemurnian produk hasil hal ini dikarenakan, proses terdiri dari 3 tahapan, gasifikasi berlangsung pada suhu tinggi (800 °C), pada proses gasifikasi sulit untuk dilakukan kontrol dan pemisahan pada by product, produk yang dihasilkan dari proses Fischer-Tropsch memiliki oktan number yang rendah, efisiensi pada konversi batubara menjadi bahan bakar masih rendah, katalis mudah mengalami deaktivasi, serta infestasi yang terbilang tinggi.

Keberhasilan pencairan batubara sangat tergantung pada kemampuan mengurangi kandungan senyawa aromatik yang signifikan. Dimana hidrogenasi cairan batubara dengan hidrokarbon aromatik multi-cincin karbon adalah proses yang sulit dari sudut pandang teknologi. Struktur senyawa aromatik yang stabil dan hasil dinamis yang buruk pada tekanan rendah dan suhu rendah menjadi suatu tantangan tersendiri untuk menghasilkan produk bahan bakar. Produk bahan bakar yang berasal dari proses penyulingan minyak bumi tentu berbeda dengan produk bahan bakar yang dihasilkan dari proses pencairan batubara ini terutama konsentrasi gugus fenol yang tinggi.

#### 1.1.1 Pemilihan Katalis

Pemilihan katalis menjadi sangat penting dalam proses pencairan batubara khususnya pada pembentukan senyawa radikal untuk mendukung hidrogenasi, hal ini dikarenakan proses konsumsi hidrogen ini berlangsung sangat cepat [12][13][14]. Dalam pencairan batubara langsung atau yang lebih dikenal sebagai *direct coal liquefaction* (DCL) penggunaan katalis mampu mengubah batubara menjadi bahan bakar yang lebih bersih. Katalis memainkan peran dalam pemutusan ikatan C-C serta memfasilitasi *hydrolyrolysis* [15][16]. Katalis berbasis besi salah satu alternatif katalis yang menjajikan dalam proses DCL, kerana jenis katalis ini murah dan ramah lingkungan. Salah satu kelemahan dari katalis berbasis besi ini memperlihatkan aktivitas katalis relatif rendah untuk konversi dan *yield* minyak yang dihasilkan [2][16] [17].

Pada perkembangannya katalis yang digunakan pada DCL memanfaatkan pengaruh dari sifat asam, baik bersifat Brønsted maupun Lewis acid sites. Pemanfaatan sifat katalis asam khususnya logam Fe yang dipadukan dengan sulfur



memberikan pengaruh pada aktivitas katalis [18]. Yang Bai [19] menemukan bahwa aktivitas dari katalis akan mengalami penurunan jika dalam suatu media terdapat N, dimana kandungan nitrogen ini akan berpengaruh pada aktivitas senyawa S pada katalis  $Fe_{1-x}S$  yang digunakan. Senyawa sulfur yang dipadukan dengan Fe berperan dalam mengatur sifat dari *Lewis acid* yang dihasilkan oleh katalis tersebut [20][19].

Pemilihan besi (Fe) sebagai katalis dalam proses hidrogenasi tidak lepas dari besi yang merupakan golongan logam transisi, memiliki banyak fitur [21][22], harganya yang tidak mahal serta tidak menyebabkan toxic pada reaktan dan juga produk [23][24]. Performan Fe sebagai katalis sangat tergantung dengan karakteristik *surface* serta *active species*. Untuk itu perlu dilakukan kontrol terhadap jumlah Fe yang digunakan, *precursor component*, metode pembuatan yang digunakan serta sifat fisik dan kimia.

Beberapa penelitian yang menggunakan Fe sebagai katalis pada proses DCL antara lain, Tengfei Yang dalam penelitiannya menggunakan batubara jenis lignite menggunakan perpaduan  $FeS_x$  mampu meningkatkan aktifitas katalis sampai 94.6% serta mampu mengurangi pembentukan *coke deposition* sampai 60% [17]. Strategi lain juga digunakan untuk meningkatkan performance dari katalis berbasis besi seperti penggunaan katalis  $Fe_3O_4$  *nanoparticles* [25], secara struktur katalis ini bersifat *nanoparticles*, tetapi hasil konversi DCL masih belum menunjukkan hasil yang cukup signifikan. Strategi berikutnya dengan menempakan katalis  $Fe_3O_4$  pada permukaan batubara [26]. Secara konversi hasilnya sangat tinggi mencapai 98.02%, tetapi secara umur katalis sangat berbanding terbalik hal ini disebabkan deaktivasi katalis yang mudah terjadi.

Lemahnya aktivitas katalis berbasis besi ini mendorong pengembangan katalis *nanopartikel* dengan penambahan logam menjadi *bimetallic*. Beberapa memperlihatkan pengembangan katalis *bimetallic* dalam proses DCL mampu meningkatkan performance dibandingkan dengan katalis yang hanya *monometallic*. Salah satunya pada penelitian penggunaan katalis  $Fe_2O_3$  dan  $Co(OH)_2$  yang merupakan *monometallic*, hasil DCL memperlihatkan % konversi sebesar 90-95% dengan *yield* minyak dan gas sebesar 37-40%; 14-18%. Katalis *bimetallic*  $CoFe_2O_4$  dan  $CoFe_2O_4@coal$  mampu meningkatkan % konversi mencapai 99% serta *yield*

minyak meningkat menjadi 41-56% dan *yield* untuk gas meningkat mejadi 19% [16][27][28].

Penggunaan logam Ni, Co dan Mo yang dipadukan dengan precussor *phosphomolybdic acid* (PMA) memiliki kemampuan untuk mengkonversi *heavy hydrocarbons* dan juga *carbonaceous materials* [29][30]. Penggunaan PMA ini sangat berhubungan dengan sifat keasaman dari katalis yang dihasilkan dari perpaduan logam dan PMA. Kontrol asam yang dipadukan dengan logam selain besi seperti Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> [31], dari hasil HRTEM *image* terlihat bahwa sebaran *active phase* sangat dominan serta memiliki sifat *inhibition coke*.

Struktur batubara yang sangat kompleks khususnya pada batubara lignite menjadi suatu tantangan dalam cracking pada suatu senyawa aromatik berat menjadi senyawa aromatik ringan baik pada batubara maupun pada solvent sehingga produk bahan bakar yang dihasilkan memiliki kualitas yang lebih baik dan ekonomis. Pemilihan katalis yang memiliki sifat amfoter ini menjadi solusi serta keterbaharuan teknologi dan pengembangan katalis pada usulan riset proses DCL yang akan dilakukan. Dimana katalis yang bersifat amfoter ini memiliki dua fungsi yaitu dapat berfungsi sebagai katalis yang bersifat asam maupun katalis yang mampu bersifat basa. Sifat asam atau basa katalis ini tergantung dengan kondisi reaksi yang terjadi pada cracking solvent maupun cracking pada senyawa batubara yang kompleks.

Sebagai katalis asam, katalis amfoter dapat berfungsi dengan melepaskan proton yang akan berinteraksi dengan senyawa yang bersifat basa, begitupun sebaliknya jika senyawa yang bersifat asam maka katalis tersebut akan melepaskan elektron atau dengan kata lain katalis amfoter tersebut berperan sebagai katalis basa. Kondisi ini menuntut suatu perhitungan yang sangat teliti serta suatu metode preparasi yang dapat mengontrol sifat basa maupun sifat asam dalam katalis ini.

Zeolit alam merupakan salah satu bahan alam yang banyak dimanfaatkan sebagai katalis, hal ini tidak terlepas dari pengaruh jumlah atau sebaran site aktif katalis yang dimiliki oleh zeolit alam [32] [33]. Pemanfaatan zeolit sebagai katalis tidak lepas dari peran kandungan alumina (Al) dan silika (Si) yang merupakan senyawa utama penyusunnya. Senyawa Al<sup>3+</sup> dan Si<sup>4+</sup> dalam suatu kerangka zeolit

alam akan menghasilkan suatu anion sedangkan logam alkali dan alkali tanah merupakan variabel kation dalam struktur zeolit alam [34].

Penambahan metal atau logam pada zeolit berpengaruh pada sifat Brønsted dan Lewis *acid sites*. Selain itu penambahan metal juga memiliki pengaruh terhadap produk yang akan dihasilkan. Ni, Zn, Cu, Al pada pirolisis dari biomassa menghasilkan peningkatan pada produk gas, Al yang berpengaruh pada lewis acid akan menghasilkan produk fenol dan olefin, Cu yang lebih bersifat asam lemah cenderung menghasilkan produk coke, sedangkan Zn dan Ni yang lebih bersifat Brønsted *acid* menghasilkan *monocyclic* aromatik hidrokarbon [35].

Peningkatan produk bahan baku yang dihasilkan maka penggunaan logam yang bersifat asam dan logam yang bersifat basa sangat diperlukan. Selain itu penambahan logam yang bersifat amfoter dapat mendukung atau menjaga sifat dari katalis amfoter yang akan dibuat dalam penelitian ini dengan tetap memperhatikan sifat dan karakteristik dari Zeolit Alam Lampung (ZAL).

#### 1.1.2 Pemilihan Solvent

Penggunaan pelarut atau solvent pada penelitian-penelitian yang pernah dilakukan dalam proses coal direct liquefaction (DCL) memiliki 2 fungsi yaitu sebagai donor hidrogen dan juga sebagai pelarut atau bisa dinyatakan sebagai hydrogen donor dan non-donor [36]. Sebagai pelarut, solvent sendiri bertujuan untuk meningkatkan swelling dari batubara dan juga berfungsi untuk mengekstrak senyawa yang terdapat pada batubara itu sendiri [37] [38]. Beberapa senyawa yang dimanfaatkan sebagai solvent pada proses direct coal liquefaction antara lain 1-methylnaphthalene (1-MN), tetralin (THN), quinolone, dan crude methyl naphthalene oil dengan kandungan aromatik 66% sampai 83% merupakan aromatik [39].

Tetrahydrofuran (THF) atau yang lebih dikenal sebagai tetralin merupakan salah satu jenis solvent organik yang bersifat polar, beberapa penelitian memanfaatkan jenis solvent ini pada proses DCL diantaranya pada *Comparison of two-stage and single-stage liquefaction* [40] dimana perbandingan antara batubara: THF =1:2 dengan hasil 55,9% *liquid yields*. DCL pada batubara Naomaohu [41] memanfaatkan solvent THF serta hexane untuk meningkatkan produk liquid dan gas yield sebesar 65,1% dengan temperatur 400 °C, tekanan gas H<sub>2</sub> 3 Mpa.



Hughes [42], melakukan penelitian DCL batubara kualitas rendah dengan menggunakan solvent Tetrahydrofuran (THF), pada penelitian ini produk *liquid* yang dihasilkan masih mengandung tetrahydrofuran (THF) dengan konversi 95%. Shuo Sun melalui penelitian untuk mempelajari mekanisme DCL pada residu yang diblending dengan batubara subbituminus dengan solvent tetrahydrofuran (THF) memperlihatkan bahwa penambahan rasio solvent tidak harus berbanding lurus dengan penambahan batubara tetapi lebih kepada kualitas batubara tersebut [43]. Tetralin merupakan salah satu solvent yang memiliki harga yang cukup mahal untuk itu S.N. Ali melakukan modifikasi dengan penambahan glycol, dimana produk yang dihasilkan mampu menghadirkan alkana dan alkohol. Kondisi ini tidak terjadi pada jika hanya menggunakan tetralin dan glycol [44].

Ze Zhou Chen mencoba melihat bagaimana pengaruh tetralin terhadap katalis yang mengandung senyawa sulfur pada proses DCL [45]. Hasilnya cukup mengejutkan bahwa dehidrogenasi pada tetralin bebrbanding terbalik secara linier terhadap aktivitas dari katalis yang mengandung sulfida, sehingga yield minyak dihasilkan sangat dipengaruhi oleh aktivitas katalis. Kemampuan tetralin pada temperatur tinggi menjadi suatu perhatian termasuk dengan penambahan toluen, penambahan ini memperlihatkan stabilitas pada konversi dan *liquid yield* yang dihasilkan. Hasil ini tidak lepas dari perubahan atau peningkatan pada kemampuan *swelling* tetralin pada batubara dan katalis [46].

Sepertinya kemampuan swelling dan hidrogenasi tetralin pada batubara menjadi suatu kendala, Peter N. Kuznetsov melakukan penelitian untuk melihat sinergi antara tetralin dan senyawa alkohol pada *brown coal liquefaction* [47] [48]. Hasilnya cukup memberikan peningkatan terhadap kemampuan hidrogenasi dari tetralin, dimana senyawa alkohol memberikan pengaruh *swelling* pada batubara. Penggunaan senyawa mediasi yang mendukung kinerja dari tetralin juga dikembangkan dengan penambahan *diphenylmethane*, dimana mekanisme transfer hidrogen yang berasal dari tetralin kemudian ditransferkan melalui ipso- dan meta-carbon atoms pada diphenylmethane [49]. *Glycerol* yang pada dasarnya merupakan limbah pada industri fatty acid methyl esters (FAME) yang dicampurkan dengan waste tyres pyrolysis oil ternyata mampu meningkatkan kemampuan donor

hidrogen dari tetralin [50]. Semua ini dilakukan untuk meningkatkan nilai ekonomi penggunaan tetralin

*Solvent* berikutnya yang banyak digunakan untuk liquefaction batubara kualitas rendah adalah 1-methylnaphthalene, dimana jenis *solvent* ini bisa digunakan untuk batubara yang memiliki kandungan air maksimal 50% dengan tekanan proses DCL 7 Mpa dan konversi mencapai 70,8% - 98,9% [42]. 1-methylnaphthalene dapat dipadukan dengan *solvent* tetralin, dimana pada DCL ini tetralin sebagai donor hidrogen sedangkan 1-methylnaphthalene sebagai non donor [36].

Penggunaan senyawa aromatik pada proses *coal liquefaction* akan mempengaruhi produk yang dihasilkan [51], hal ini tidak lepas dari pengaruh dari hidrogen yang memainkan peran penting dalam proses ini. Semakin banyak hidrogen yang di suplai maka semakin banyak produk senyawa ringan yang dihasilkan [52]. Banyak penelitian yang disampaikan diatas melakukan kombinasi atau menggabungkan beberapa senyawa sebagai pelarut untuk menutupi kekurangan ini. Batubara sendiri sangat didominasi oleh ikatan kovalen, kondisi ini disebabkan banyaknya makromolekul yang mengandung atom O sehingga terjadi penumpukan senyawa aromatik yang ditandai dengan atom H [53][54].

Pada reaksi pirolisis batubara kualitas rendah seperti lignite lebih didominasi oleh pemutusan ikatan non kovalen dan sebagian lagi merupakan ikatan kovalen yang lemah [55]. Ikatan non kovalen pada batubara jenis lignite didominasi oleh *hydrogen bonds* dan  $\pi$ - $\pi$  stacking serta ionic linkages [37] sehingga diperlukan untuk mengoptimalkan penggunaan solvent yang mampu terdifusi ke dalam struktur batubara serta mampu melakukan pemutusan ikatan silang pada batubara serta mampu melarutkan unsur-unsur organik. Penggunaan solven yang memiliki fungsi sebagai donor dan non donor ini memiliki kelemahan dalam proses pemisahan produk hasil DCL dengan solven yang digunakan.

Berbeda dengan penelitian ataupun teknologi sebelumnya yang menggunakan solvent sebagai donor maupun non donor hidrogen, pada penelitian ini dipilih solvent memiliki peran sebagai reaktan yang sama halnya dengan batubara pada proses DCL dan ini merupakan suatu keterbaharuan teknologi pada usulan riset yang akan dilakukan. Pada proses ini *solvent* dan batubara akan sama-

sama mengalami yang namanya *cracking*, dimana *cracking solvent* ini bertujuan untuk menghasilkan senyawa-senyawa cair yang lebih ringan sehingga rendemen produk cair serta kualitas produk bahan bakar yang dihasilkan memiliki kualitas yang jauh lebih baik dari sebelumnya. Dari sisi proses pemurnian, tahap refining untuk menghasilkan menjadi bahan bakar yang murni tidak diperlukan lagi, sehingga secara ekonomis terjadi peningkatan.

*Cracking solvent* yang digunakan terdiri dari senyawa-senyawa organik yang memiliki sifat reaktif yang tinggi, sehingga senyawa-senyawa hidrokarbor ringan menjadi pilihan. Selama proses DCL *cracking solvent* akan membantu memutuskan rantai molekul karbon dalam batubara dengan memberikan energi reaksi dan mempercepat reaksi pemecahan ikatan carbon (C-C) untuk menghasilkan molekul cair yang lebih kecil dan ringan. *Cracking solvent* membantu menstabilkan radikal bebas yang terbentuk selama proses pemecahan molekul dalam batubara, sehingga mencegah reaksi kombinasi yang dapat mengurangi produk cair. *Cracking solvent* juga mampu bereaksi dengan itermediet reaktif (  $\text{CH}_3^-$ ,  $\text{RO}^-$ , C-O, karbokation dan lain-lain) yang terbentuk selama proses DCL. Proses *cracking solvent* ini membutuhkan peran dari katalis yang mampu melakukan *cracking solvent* pada temperatur rendah serta tekanan atmosferik.

### 1.1.3 Dispersi Katalis Proses

Peningkatan kemampuan katalis terus dilakukan selain mengatur sifat keasam, kemampuan dispersi dari katalis menjadi suatu yang perlu diperhatikan dan sangat jarang untuk dikupas. Diego Rico memodifikasi permukaan katalis *iron sulfide* menggunakan *Colombian metallurgical coke*, hasil XRD memperlihatkan struktur kristal *smaller pyrite crystallites* yang mengindikasikan bahwa struktur katalis merupakan *micropore* serta memiliki kemampuan dispersi yang sangat baik [56][57][58]. Peningkatan kemampuan dispersi khususnya katalis pada proses DCL juga dilakukan dengan mengubah katalis tersebut bersifat *nanocatalysts* [25] [59], hasilnya menunjukkan konversi sebesar 96.6% dan oil yield 60.4 wt%.

Modifikasi Fe menjadi  $\text{Fe}_{1-x}\text{S}$  (*pyrrhotite*) merupakan salah satu strategi untuk meningkatkan kemampuan dispersi hal ini terlihat dari *X-ray absorption fine structure* (XAFS) *spectroscopy* yang menunjukkan perubahan atom Fe yang sebelumnya center cubic menjadi oktahedral [60][61][62]. Perubahan struktur ini

memberikan pengaruh pada CFT (*Crystal field theory*) yang memberikan pengaruh pada *electronic* dan *magnetic structure* [63][64]. Weller pada tahun 1994 mengamati kemampuan dispersi katalis yang dihubungkan dengan peningkatan *interfacial contact* antara katalis dengan batubara, dimana penelitian ini memberikan informasi bahwa *precursor metal* molydenum memiliki kemampuan disepersi yang lebih baik dibandingkan besi [65]. Kondisi ini tidak lepas dari struktur kristal serta ukuran kristal yang dimiliki oleh besi dan molydenum. Tengfei Yang pada penelitian *nanoemulsion nickel catalyst* yang digunakan pada *coliquefaction of lignite*, dari hasil *dynamic light scattering and transmission electron microscope* memperlihatkan bahwa katalis yang memiliki ukuran lebih kecil dan berada pada fase terdispersi memiliki *mixing speed* yang lebih cepat dibandingkan ukuran yang lebih besar [66].

*Catalytic properties* dari suatu *metal catalyst* sering dikaitkan dengan ukuran partikel, bentuk kristal, *chemical composition*, *metal-support interaction* serta *metal-reactant/solvent interaction* [67]. Parameter ini memberikan informasi kepada kita tentang *rate and product distribution* dari reaksi kimia dengan menggunakan metal catalyzed yang sangat tergantung jenis logam dan ukuran partikel yang digunakan [68]. Untuk suatu katalis metal yang kompleks akan sangat berpengaruh pada jenis ligan dan pemilihan solven khususnya pada logam transisi [69][70].

Ligan yang terbentuk dari katalis metal yang kompleks akan memberikan pengaruh pada *electronic interaction*, jenis paduan antar metal akan sangat berpengaruh pada *stability* dan *mobility* katalis pada permukaannya. Faktor ini akhirnya menindikasikan bahwa *structures* dan *electronic properties* menjadi bagian penting dalam pemilihan dan penentuan logam atau metal yang digunakan pada setiap katalis.

Pada kasus proses *hydrogenation* 1,4-di(phenylethynyl)benzene (DEB), Adi Lavi menggunakan katalis graphene nanoplatelet (GNP)-supported catalyst (Pd) yang dibandingkan dengan katalis activated carbon (AC)-supported Pd. Hasilnya memperlihatkan bahwa *rate of the hydrogenation reaction* dengan katalis yang berbasis carbon sangat terbatas [71], hal ini sangat dipengaruhi oleh *specific*



*surface area* (SSA), *catalyst-to-scavenger* dalam hal ini *catalyst dispersion quality* yang memberikan hasil yang kurang maksimal..

Kinetika reaksi pada prinsipnya didasarkan pada *catalytic reaction*, sehingga pada prosedur pembuatan katalis, struktur, komposisi katalis, sifat katalitik yang dihasilkan dari katalis tersebut menjadi perhatian khusus [72]. Pengujian atau evaluasi dilakukan untuk menentukan berapa besarnya *free energy* sebagai fungsi dari kandungan katalis dan *electronic structure calculations* [73][74][75].

Santanu Singha dalam penelitiannya [76], katalis Heterobimetallic bismuth–rhodium memiliki tingkat selektivitas yang luar biasa dalam reaksi donor/akseptor dan donor/donor karbena, dan pada waktu yang sama memiliki laju reaksi yang lebih cepat dibandingkan katalis kiral sebelumnya. Perbedaan terletak pada *the stabilization of the chiral ligand sphere by London dispersion (LD)* antara katalis dengan reaktan. Pengembangan katalis dengan penggunaan prinsip *London dispersion (LD)* masih sangat jarang, hal ini dikarenakan terkendala pada pengetahuan mengenai organometallic [77][78][79].

*London dispersion (LD) force* merupakan bagian dari potensial van der Waals yang dihubungkan dengan molekul pada suatu larutan ataupun pelarut, dimana interaksi atau pengaruh antar molekul non polar dapat mengakibatkan dipol-dipol yang sifatnya sementara atau lokal [80][81]. LD dapat terjadi secara instan jika adanya interaksi antar atom atau molekul yang bersifat dipol, misal antara atom H dengan molekul C-H [82]. Lixu Yang melalui penelitiannya menjelaskan bahwa *dispersion force* yang terjadi pada *interaction energies magnitude* antara solvent-solvent sangat kecil sehingga driving force lebih disebabkan oleh kohesi [83]. Pengaruh dari LD pada suatu sistem katalis hanya dapat diamati dari *impact* atau akibat yang ditimbulkan dari *dispersion energy donors* (DEDs) pada sistem terhadap peningkatan selektivitas reaksi [84][82]. Hal inilah yang menjadi dasar sulitnya untuk melihat pengaruh dari LD pada suatu proses [85], walaupun pada kenyataannya LD mampu memberi efek pada suatu proses.

Mikael P. Johansson dalam penelitiannya yang membahas tentang *molecular design of catalyst*, dimana *thermodynamic* sebagai driving force suatu katalis untuk melakukan dispersion interaction terhadap suatu reaktan [86]. Sehingga dispersion

effect ini akan memberikan low activation energy barrier pada reaktan. Electrostatics yang dimiliki oleh reaktan mampu menurunkan *energy barrier*, meningkatkan *charge transfer* serta meningkatkan *dipole moment* [87]. Sehingga electrostatics ini dapat dikatakan sebagai driving force dari catalyst dispersion.

Pengembangan katalis pada penelitian disertasi ini akan menghasilkan katalis yang memiliki kemampuan dispersi dengan merubah struktur zeolite alam yang sebelumnya memiliki struktur kristal triclinic berdasarkan hasil analisa crystal match hasil dari pengolahan data XRD.

## 1.2 Rumusan Masalah

Pemilihan *solvent* yang tepat pada proses DCL batubara *low rank* seperti lignit menjadi suatu tantangan, kondisi ini sangat berkaitan dengan sifat kepolaran dan juga nilai ekonomis dari *solvent* yang dipilih. Vitro Rahmat dalam mini review nya, polaritas *solvent* akan sangat menentukan *yield* dan *product composition* yang dihasilkan walaupun pada kenyataannya kita tidak bisa mengesampingkan faktor temperatur [88][89]. Polaritas *solvent* juga dijelaskan oleh Yoshio Kamiya dimana dalam penelitiannya mengenai *hydrogenation or hydrogenolysis of coal* dengan menggunakan beberapa *solvent* seperti *benzophenone*, *trans-stilbene*, *anthracene*, and *9-benzylphenanthrene* memberikan informasi bahwa *solvent* yang bersifat polar mengakibatkan interaksi ionik dengan *hydrogen-acceptor* [90].

Yan-Bin Wei dalam penelitiannya menjelaskan bahwa *solvent* yang bersifat polar seperti *tetrahydrofuran* (THF) ataupun *methanol* (MA) memiliki kemampuan interaksi yang mampu mengganggu ikatan *cross-links* pada batubara [91]. Kemampuan atau peningkatan interaksi antara *solvent* dan batubara dipengaruhi oleh kemampuan transfer muatan atau elektron dari *solvent* ke batubara [92]. Kondisi yang berbeda terjadi pada interaksi antara katalis dan *solvent*, dalam hal ini *solvent* bertidak sebagai reaktan, maka akan terjadi interaksi pada permukaan katalis. Untuk itu kontrol yang lebih mendalam terhadap interaksi yang terjadi di dalam molekul reaktan atau *solvent* sangat diperlukan selain kita juga tetap harus mengontrol struktur atom dan sifat elektronik dari ligan pada katalis [93].

Ada tiga fenomena yang terjadi akibat interaksi antara katalis dan *solvent*, yang pertama adalah *adsorption, diffusion and reaction* [94][95][96]. Nicholas S.

Gould dalam penelitiannya tentang *adsorption and protonation in porous catalysts*, memberikan gambaran tentang terjadinya *van der Waals interactions* pada pori zeolite dan solvent [97]. Meskipun diameter pori dari zeolite menentukan interaksi adsorpsi, ternyata jenis solvent yang digunakan sangat menentukan dalam *proton-transfer* [98][99][100]. Pada keadaan ini terjadi solvation, dimana *chemical transformation* pada *solid-liquid interface* terjadi. Peristiwa ini diawali dengan *lowering free energy*, sehingga terjadi penurunan stabilitas pada molekul solvent. Penurunan stabilitas ini dipengaruhi oleh faktor *chemical potential* seperti *liquid phase equilibrium*. *Surface coverage* merupakan fungsi dari *energy barrier*, dimana *surface coverage* yang kecil maka yang terlibat hanya *free energy barrier* sedangkan pada *high surface coverage* akan melibatkan *true energy barrier*.

Fenomena diffusion, pada peristiwa di intraporous katalis akan menyebabkan solvent- solvent mengalami suatu gangguan yang kemudian hasilnya berupa perubahan pada struktur molekul solvent. Perubahan struktur solvent ini atau reaksi yang terjadi akan mengalami peningkatan seiring dengan *reactant adsorption enthalpies*. Untuk menentukan keberhasilan peristiwa ini dengan melakukan analisa yang cukup intensif terhadap sifat solvent seperti polaritas [101][99][97].

Berdasarkan fenomena pada *surface interaction* dan *energy barrier* reaksi yang akan terjadi antara katalis dan solvent, dimana pada penelitian ini solvent akan berperan sebagai reaktan. Solvent yang digunakan harus memberikan interaksi yang *intensive* terhadap katalis, karena ini akan berhubungan laju reaksi dan juga produk hasil yang diinginkan.

Peningkatan atau keberhasilan dari *reaction rates* proses DCL ini tidak hanya meninjau dari sisi *solvent*, tetapi juga harus meninjau pemilihan katalis yang mendukung terhadap produk yang akan dihasilkan. Pada katalis heterogen, interaksi antara katalis dan reaktan diawali dengan interaksi pada *solid surface* secara *physical process* (adsorpsi) sehingga ikatan dalam reaktan menjadi lemah dan putus. Secara umum *cracking mechanisms* pada molekul hidrokarbon melalui 3 tahapan yaitu inisiasi, propagasi dan eliminasi, hal ini juga berlaku pada *cracking* menggunakan katalis zeolite.

Senyawa hidrokarbon secara umum merupakan senyawa organik yang didominasi non-polar, hal ini didasarkan kepada keelektronegatifan senyawa

penyusunnya. Kelektronegatifan ini yang mempengaruhi dominasi struktur senyawa penyusunnya baik berbentuk *asymmetrical structure* maupun *symmetrical structure*. Alejandra Devard [102], Javad Kondori [103], Yong Li [104] berpendapat, bahwa sangat penting untuk melakukan investigasi maupun design model diawal proses terhadap struktur senyawa reaktan maupun senyawa produk yang diinginkan.

*Carbocation* merupakan senyawa hidrokarbon yang memiliki 2 jenis acid sites, yaitu *Bronsted acid sites* dan *Lewis acid sites*. Dimana *Bronsted acid sites* sebagai donor proton dan *Lewis acid sites* sebagai penerima elektron. Pada hidrokarbon *ethylene*, C=C menghasilkan  $C_2H_5^+$  dimana reaksi ini terjadi donor proton yang berasal dari *Bronsted acid sites* begitu juga dengan *ethane*  $C_2H_6$  membentuk  $C_2H_5^+$  ini melibatkan *Lewis acid sites* sebagai penerima elektron. Sehingga dari 2 reaksi ini dalam suatu proses membutuhkan suatu katalis yang mampu bersifat sebagai *Bronsted acid sites* dan *Lewis acid sites* atau dengan kata lain katalis tersebut bersifat amfoter.

Pavletta Shestakova melakukan kombinasi *Lewis and Brønsted acid*, dimana logam ( $Zr^{IV}$ ) *based on grafting* yang memiliki sifat *Lewis acid* dipadukan secara impregnasi dengan *polyoxometalate* pada *mesoporous silica* [105]. Hasilnya *significantly higher catalytic activity, recyclability* serta *resistance against leaching*. *Hybrid catalyst* ini bertujuan untuk mengatasi kelemahan pada katalis yang hanya bersifat Lewis ataupun bersifat Brønsted seperti *low stability of the acid sites, low surface area* dan *low stability of the Lewis metal center* [105] [106][107].

Strategi kombinasi *Lewis and Brønsted acid* adalah salah satu cara untuk menghasilkan suatu katalis yang bersifat amfoter. Perpaduan *metal chlorides* seperti  $FeCl_3$ ,  $CrCl_3$ ,  $ZnCl_2$ , dan  $CuCl_2$ , yang merupakan *Lewis acid* akan mengakibatkan kenaikan  $H^+$  jika dipadukan dengan senyawa *Brønsted acid* ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $HCl$ ) [108]. Senyawa phosphate group yang bersifat Brønsted acid site dipadukan dengan  $TiO_2$  (Lewis acid site) dapat dikatakan sebagai *bifunctional catalyst* [107] karena kemampuannya dalam mengontrol jalannya reaksi.

*Organometallic* merupakan *highly Lewis acidic*, pemanfaatan ligan serta logam akan mampu meningkatkan keasaman menjadi signifikan, hal ini tidak lepas dari kemampuan ligan menjadi pusat untuk menarik logam. Secara umum

panambahan beberapa logam dan mengikatkannya ke dalam ligan tersebut akan mampu membuat struktur senyawa menjadi *asymmetric synthesis*. Modifikasi katalis ZSM-5 dengan melakukan *wet-impregnation method* terhadap logam Co dan Mo, hasil SEM memperlihatkan adanya pore blocking area sehingga meningkatkan *Brønsted- Lewis (B/L) ratio* [109].

*Synthesis of Lewis and Bronsted acid sites* pada katalis CS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SO<sub>3</sub>H dilakukan dengan metode *incorporated*, dimana *p-Toluenesulfonic acid* (p-TSA) ditambahkan pada CS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Hasil acidity memperlihatkan penambahan *p-Toluenesulfonic acid* (p-TSA) yang merupakan *Bronsted acid* meningkatkan *total acid densities* menjadi 4.1 mmol g<sup>-1</sup> dari sebelumnya hanya 1.8 mmol g<sup>-1</sup> [110]. Dari uraian diatas struktur *chiral skeletons* menentukan bentuk (*shape*), *size of the catalyst pocket*, *stability* serta keasaman dari suatu katalis [111]. Sehingga untuk penelitian DCL ini diperlukan perhitungan yang matang dalam menyusun suatu katalis yang memiliki struktur ligan yang mampu menyusun ikatan logam untuk mengatur kombinasi *Lewis and Brønsted acid*.

Uraian rumusan masalah diatas memberikan informasi ada 3 pengembangan mengenai proses DCL yang akan dilakukan, diantaranya:

1. Pemilihan solvent yang bersifat polar dan non polar yang mampu meningkatkan kemampuan dispersi katalis.
2. Menentukan peningkatan *acid sites* pada katalis yang digunakan.
3. Menentukan temperatur dan tekanan operasi proses DCL yang rendah.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Parameter *activity* dan *selectivity* dari suatu katalis dapat digunakan untuk melihat pengaruh solvent baik yang bersifat polar dan non polar terhadap suatu reaksi. Nicolás M. Bertero membandingkan penggunaan solvent yang bersifat polar dan non polar terhadap *activity and selectivity* of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada proses isomerisasi [112]. László Hegedűs melakukan suatu metode yang sangat selektif terhadap kinerja dari katalis palladium terhadap penggunaan solvent berdasarkan *yield* dan *selectivity* proses *hydrogenation of nitriles* [113]. Interaksi *solvent* pada *catalytic processes* dapat juga dilihat berdasarkan produk yang dihasilkan serta kenaikan ataupun penurunan nilai *selectivity* [98].



*Reaction kinetics* dapat dijadikan studi untuk melihat *the acid catalyzed conversion*, parameter ini digunakan pada proses dehydration of 1,2-propanediol to propanal [114]. Oraléou Sangué Djandja melakukan review *catalytic hydrothermal* pada *wet organic solid waste* dengan melakukan investigasi pada jenis katalis dan jumlah katalis yang di *loading* pada setiap proses [115]. Changyue Ma pada penelitian *acid-catalyzed conversion of cellulose With Biphasic Solvent System*, menggunakan indikator temperatur, waktu serta rasio katalis dan solvent untuk mengamati *yield of levulinic acid* [116]. Brenno Neto menganalisa peran katalis pada reaksi multikomponen dalam menentukan *more possible reaction pathways*, beberapa parameter yang digunakan temperatur, jumlah katalis serta *reagent quantities* [117].

Pada proses DCL I de Marco [118] membandingkan penggunaan 3 jenis *solvent* (*naphthalene, anthracene and phenantrene*) dan dua jenis katalis (red mud and CZMFA2) untuk membuktikan bahwa *the behaviour of a solvent* sangat dipengaruhi jenis katalis serta *the catalyst effect* sangat dipengaruhi oleh pemilihan *solvent*. Hal yang sama juga dilakukan oleh Filomena Pinto pada proses *Co-Liquefaction of Coal* untuk melihat peran dari *solvent* (*methylnaphthalene* dan *tetralin*) dalam memproduksi *liquid fuels* berdasarkan *yield* yang tinggi [119]. Penelitian peran solvent dalam *hydrogen-donor* dari tetralin pada DCL [120], menjadikan variasi temperatur untuk melihat transformation rates yang terjadi.

Catalytic performance in direct coal liquefaction (DCL) dari  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  *nanoparticles* juga diamati oleh Xianglong Wang dimana *parameter surface structure and functional groups changed* dari katalis menjadi perhatian dalam pengukuran *catalytic performance* seperti *conversion and oil yield* [26]. Pengujian *catalytic performance and different hydrogen consumption* pada katalis  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  and  $\text{MoS}_2$  dilakukan dengan membandingkan hasil karakteristik XRD, GC, GC-MS,  $^1\text{H}$  NMR and TG [121].

Peningkatan performance DCL dilakukan dengan pengembangan ataupun memodifikasi katalis dengan memperhatikan *catalytic properties* dan *dispersion effects*. Tengfei Yang [17] melakukan modifikasi pore structure dari katalis *iron sulfides* dengan memvariasikan penambahan *solid residue* dan melakukan analisa terhadap SEM EDX, BET, XPS spectra,  $\text{NH}_3$ -TPD, XRD. Xiongchao Lin

melakukan peningkatan *porous iron-based catalysts* dengan metode *impregnation and coprecipitation* untuk menghasilkan suatu material *highly dispersive nano-size particles* dengan mempertimbangkan *catalytic properties* (SEM EDX, BET, XPS spectra, NH<sub>3</sub>-TPD, XRD) serta *conversion rates compounds and coal liquefaction oil* [23].

*Brønsted to Lewis (B/L) ratio* menjadi suatu hal yang menarik dalam memahami active sites of cracking reaction serta peningkatan kemampuan *catalysts' performance*. Teguh Riyanto melakukan penelitian pengaruh *Brønsted to Lewis (B/L) ratio* pada penambahan logam Co dan Mo dengan metode impregnasi pada ZSM-5, *catalytic properties* dan serta *hydrocarbons product selectivity* menjadi ukuran keberhasilan [109]. Komposisi atau kandungan rasio Si/Al pada *silica-alumina acidic catalysts* memberikan perbedaan pada *ratio of Brønsted to Lewis acid sites*, hal ini dibuktikan pada penelitian *Waste plastics: Lignite mixtures co-liquefaction over Si/Al catalysts* [122].

Linyang Wang melakukan penambahan logam Ni, Mo, Fe, and Co pada Z5-50 bertujuan untuk *increasing of acid strength*, kondisi ini terlihat dari peningkatan kandungan BTXN serta konversi *polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) to monocyclic aromatics* [123]. *Catalytic performance* juga menunjukkan sinergi antara *Brønsted/Lewis acid ratio* yang dipengaruhi oleh *pore structure, acidity and metal active sites*.

Dari uraian diatas maka tujuan penelitian disertasi ini adalah:

1. Menganalisis penambahan logam Cu, Ni, Fe pada zeolite alam untuk meningkatkan *acid strenght*.
2. Menganalisis peningkatan *acid sites* berdasarkan *catalytic properties*.
3. Menganalisis pengaruh interaksi antara *catalytic processes* dan *solvent*.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

Penelitian disertasi ini akan memeberikan manfaat untuk menghasilkan suatu metode proses *direct coal liquefation (DCL)* yang beroperasi pada tekanan dan temperatur rendah

### 1.5. Sejarah Penelitian

No	Judul	Penulis	Proses	Review
1	<i>Utilization of coal liquefaction solid residue waste as an effective additive for enhanced catalytic performance</i> [17].	Yang, T., Zheng, J., Liu, C., Tang, F., Li, C., Deng, W., Yang, N., & Wang, X. (2022). Utilization of coal liquefaction solid residue waste as an effective additive for enhanced catalytic performance. <i>Fuel</i> , 329, 125454. <a href="https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125454">https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.125454</a>	Batu bara : lignite Katalis : FeSx Solven : oil slurry Temperatur : 440 C Tekanan : 9 Mpa H2 Waktu reaksi : 60 menit	Kelebihan: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Penambahan besi sulfida (FeSx) pada proses direct coal liquefaction (DLC), mampu meningkatkan aktivitas katalis sampai 94.6%.</li> <li>2. Memberikan pengaruh terhadap struktur pori dari katalis</li> <li>3. Mengurangi terbentuknya coke deposition hingga 60%.</li> </ol> Kelemahan: <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Penambahan besi katalis besi sulfida (FeSx) hanya</li> </ol>

No	Judul	Penulis	Proses	Review
				<p>mampu meningkatkan konversi sebesar 6%.</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>2. Produk liquid yang dihasilkan rendah.</li> <li>3. Gas H<sub>2</sub> yang digunakan bertekanan tinggi 9,0 Mpa.</li> </ol>
2	<p><i>Room-Temperature Solid-State Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Coal Composites and Their Catalytic Performance in Direct Coal Liquefaction</i> [16]</p>	<p>B. Liu, Y. Li, H. Wu, F. Ma, and Y. Cao, "Room-Temperature Solid-State Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Coal Composites and Their Catalytic Performance in Direct Coal Liquefaction," <i>Catalysts</i>, vol. 10, no. 5. 2020, doi: 10.3390/catal10050503</p>	<p>Batubara : lignite  Katalis : CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>  Solven : tetralin  Tekanan : 6 Mpa H<sub>2</sub>  Temperatur : 430 C.  Waktu : 60 menit</p>	<p>Kelebihan :</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bimetallic katalis</li> <li>2. Konversi 99%</li> <li>3. <i>Yield</i> minyak 56%</li> </ol> <p>Kekurangan:</p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Gas H<sub>2</sub> yang digunakan bertekanan tinggi</li> <li>2. Temperatur reaksi tinggi</li> </ol>

No	Judul	Penulis	Proses	Review
3	<i>Study on structure and properties of remained solids from liquefaction of Naomaohu coal in tetrahydronaphthalene</i> [124]	X. Qin, Q. Liu, J. Yu, L. Shi, and Z. Liu, "Study on structure and properties of remained solids from liquefaction of Naomaohu coal in tetrahydronaphthalene," <i>Fuel</i> , vol. 339, p. 127348, May 2023, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.127348.	Batu bara : NMH coal Temperatur : 380–460 °C Tanpa Katalis dan H <sub>2</sub> Solven : Tetralin Waktu reaksi : 40 menit	Kelebihan: 1. Konversi 90% berat Kekurangan: 1. Masih terdapat banyak residu. 2. Temperatur reaksi yang tinggi. 3. <i>Yield</i> minyak rendah dan bercampur air sebesar 39%
4.	<i>Direct Coal Liquefaction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalysts Prepared by a Simple Solid-State Method</i> [25]	Y. Li, Y. Cao, and D. Jia, "Direct Coal Liquefaction with Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanocatalysts Prepared by a Simple Solid-State Method," <i>Energies</i> , vol. 10, no. 7. 2017, doi: 10.3390/en10070886.	Batu bara : Heishan coal and Dahuangshan coal Katalis: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> <i>nanoparticles</i> Solven : Tetralin Temperatur : 430 C Tekanan : 6 Mpa H <sub>2</sub> Waktu reaksi : 90 menit	Kelebihan: 1. .Katalis bersifat nanoparticles. 2. Konversi 76,4% 3. Produk didominasi liquid 53,8%, gas 13,9% Kelemahan: 1. Penggunaan katalis hanya meningkatkan konversi 11% dibanding tanpa katalis. 2. Waktu reaksi yang lama

No	Judul	Penulis	Proses	Review
				3. Peningkatan tekanan gas H <sub>2</sub> tidak memberikan pengaruh pada peningkatan konversi.
5	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Modified Coal toward Catalytic Hydrogenation of Coal to Oil [26]	Wang, X., Li, Y., Liu, B., Zhou, X., Su, X., & Ma, F. (2020). Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Modified Coal toward Catalytic Hydrogenation of Coal to Oil. <i>ACS Omega</i> , 5(27), 16789–16795. <a href="https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01836">https://doi.org/10.1021/acsomega.0c01836</a>	Batubara : Dahuangshan coal Katalis : (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /Coal-HCl) Solven : Tetralin Temperatur DCL : 430 C Tekanan : 6 Mpa H <sub>2</sub>	Kelebihan: 1. Konversi batubara 98,02% 2. Penggunaan HCl meningkatkan sebaran Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> pada batubara. Kelemahan: 1. <i>Yield</i> produk 49.6% minyak, 20,15% gas 2. Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> berada dipermukaan batubara mudah mengalami deaktivasi. 3. Permukaan katalis mudah terbentuk coke



No	Judul	Penulis	Proses	Review
6	<i>Catalytic hydrogenation and heteroatom removal for isopropanol soluble organic matter of Dongming lignite</i> [125]	Ma, Y. Y., Fan, X., Mo, W. L., Li, G. S., Ma, F. Y., & Wei, X. Y. (2021). Catalytic hydrogenation and heteroatom removal for isopropanol soluble organic matter of Dongming lignite. <i>Fuel Processing Technology</i> , 211, 106589. <a href="https://doi.org/10.1016/J.FUPR.2020.106589">https://doi.org/10.1016/J.FUPR.2020.106589</a>	Batubara: Dongming lignite Katalis: Co-Mo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Solven: isopropanol Temperatur : 300-450 °C Tekanan : 3 Mpa N <sub>2</sub> Waktu : 120 menit	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Terjadi peningkatan rasio H/C 43% pada produk.</li> <li>2. Temperatur sangat dominan untuk menghilangkan atom oksigen.</li> <li>3. Kandungan O, N, S pada produk mengalami penurunan dengan meningkatnya temperatur.</li> <li>4. Produk di dominasi alkana.</li> </ol>
7	<i>Direct Coal Liquefaction Using Iron Carbonyl Powder Catalyst</i> [126]	Lokhat, D., & Carsky, M. (2019). Direct Coal Liquefaction Using Iron Carbonyl Powder Catalyst. <i>Chemical Engineering &amp; Technology</i> , 42(4), 818–826. <a href="https://doi.org/10.1002/ceat.201800573">https://doi.org/10.1002/ceat.201800573</a>	Katalis : Iron carbonyl powder (97% Fe) Solven : Tetralin Temperatur : 250 °C dan 300 °C Tekanan : 100 bar N <sub>2</sub> Waktu reaksi : 30 menit dan 60 menit	<p><b>Kelebihan:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Konversi batubara 60%</li> </ol> <p><b>Kelemahan:</b></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Peningkatan rasio solven/batubara tidak memberikan pengaruh nilai yield.</li> </ol>

No	Judul	Penulis	Proses	Review
				2. Temperatur reaksi hanya memberikan peningkatan <i>yield</i> pre-asphaltenic dan asphaltenic hanya 4%
8	<i>Colombian metallurgical coke as catalysts support of the direct coal liquefaction</i> [56]	Rico, D., Agámez, Y., Romero, E., Centeno, M. Á., Odriozola, J. A., & Díaz, J. de J. (2019). Colombian metallurgical coke as catalysts support of the direct coal liquefaction. <i>Fuel</i> , 255, 115748. <a href="https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.115748">https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2019.115748</a>	Batubara: Bituminous Collombian. Solven : Tetralin Temperatur : 723 K Tekanan : 7.5 Mpa H <sub>2</sub> Waktu : 60 menit	Kelebihan: 1. Modifikasi surface untuk support katalis <i>Iron sulfide</i> dengan <i>coke</i> . 2. Analisa XRD, <i>smaller pyrite crystallites</i> . Kelemahan: 1. Sedikit peningkatan untuk konversi dan <i>yield</i> untuk produk <i>oil</i> . 2. Konsumsi hidrogen yang sedikit. 3. Temperatur reaksi yang tinggi.

No	Judul	Penulis	Proses	Review
9	<i>A new catalyst (colemanite) for coal-to-liquid technology; a case study for the liquefaction of Elbistan Lignite: the effect of colemanite and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst blending [127]</i>	Koyunoğlu, C., & Karaca, H. (2019). A new catalyst (colemanite) for coal-to-liquid technology; a case study for the liquefaction of Elbistan Lignite: the effect of colemanite and Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> catalyst blending. <i>International Journal of Hydrogen Energy</i> , 44(60), 32095–32100. <a href="https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.072">https://doi.org/10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.072</a>	Batubara : Ebistan lignite Katalis : Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Solven : Tetralin Temperatur : 400 °C Tekanan : 20 bar Waktu : 90 menit	Kelebihan : 1. Total konversi 83% Kelemahan: 1. Penambahan logam Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> menaikkan konversi dibawah 7% 2. Waktu reaksi yang relatif lama.
10	<i>Improvement and characterization of an impregnated iron based catalyst for direct coal</i>	Zhu, J., Yang, J., Liu, Z., Dadyburjor, D. B., Zhong, B., & Li, B. (2001). Improvement and characterization of an impregnated iron-based catalyst for direct coal liquefaction. <i>Fuel</i>	Batubara: Coal Shandong, China Katalis : FeOOH dan FeS Solven : tetrahydrofuran (THF) Temperatur : 400 °C Tekanan : 7 Mpa N <sub>2</sub>	Kelebihan: 1. Termasuk jenis katalis <i>small particle size</i> 2. Penambahan air meningkatkan <i>thermal liquefaction</i> .

No	Judul	Penulis	Proses	Review
	<i>liquefaction</i> [128][128]	<i>Processing Technology</i> , 72(3), 199–214. <a href="https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00190-4">https://doi.org/10.1016/S0378-3820(01)00190-4</a>	Waktu reaksi : 30 dan 60 menit	3. Katalis in situ impregnated coal. Kelemahan: 1. Katalis yang terdispersi pada batubara hanya 0.45% 2. Konversi batubara rendah 65% 3. Analisa EPMA terjadi <i>agglomeration</i> logam Fe pada permukaan batubara. 4. Penambahan atom oksigen yang berasal dari batubara tidak meningkatkan aktifitas katalis.
11	<i>Properties and liquefaction activities of ferrous sulfate based catalyst</i>	Zhang, L., Yang, J., Zhu, J., Liu, Z., Li, B., Hu, T., & Dong, B. (2002). Properties and liquefaction activities of ferrous	Batubara: bituminous Katalis : FeSO <sub>4</sub> + Na <sub>2</sub> S Solven : tetrahydrofuran (THF) Temperatur reaksi : 425 °C	Kelebihan : 1. THF yang terkonversi 62% 2. Memiliki aktifitas hidrogenasi yang tinggi.

No	Judul	Penulis	Proses	Review
	<i>impregnated on two Chinese bituminous coals</i> [129]	sulfate based catalyst impregnated on two Chinese bituminous coals. <i>Fuel</i> , 81(7), 951–958. <a href="https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00008-X">https://doi.org/10.1016/S0016-2361(02)00008-X</a>	Tekanan : 7 Mpa H <sub>2</sub> Waktu reaksi : 60 menit	3. Distribusi Fe/O baik Kelemahan: 1. Penambahan Na <sub>2</sub> S tidak memberikan perubahan pada sifat asam. 2. Efektifitas atom S dipengaruhi oleh atom O yang berada dipermukaan batubara.
12	<i>Effect of type of Mo catalyst on coal liquefaction</i> [130]	Ohshima, S., Yumura, M., Kuriki, Y., Uchida, K., Kamiya, K., & Ikazaki, F. (1995). Effect of type of Mo catalyst on coal liquefaction. <i>Coal Science and Technology</i> , 24(C), 1291–1294. <a href="https://doi.org/10.1016/S0167-9449(06)80039-X">https://doi.org/10.1016/S0167-9449(06)80039-X</a>	Batubara : Taiheiyo Katalis : Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (dispersed methode) Co-Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (impregnation methode) Solven : anthrathene oil (AO) dan hydrogenated anthrathene oil (HAO) Temperatur : 723 K Tekanan 9,8 Mpa (H <sub>2</sub> )	1. Konversi dengan impreganasi lebih tinggi dibanding metode dispersi. 2. Metode impregnasi meningkatkan hidrogenasi pada batu bara. 3. Katalis Mo menunjukkan peningkatan aktifitas menggunakan pelarut AO.



No	Judul	Penulis	Proses	Review
			Waktu reaksi : 60 menit	4. Transfer gas hidrogen ke reaksi coal liquefaction sebagian besar berasal dari solven.



## KATA PENGANTAR

Puji dan syukur dipanjatkan kepada Allah SWT karena atas berkat dan rahmat-Nya penulisan Laporan Disertasi ini yang berjudul “*Likuiifikasi Batubara Lignit Dengan Katalis Zeolit Dan Solvent Bersifat Polar Dan Nonpolar Pada Suhu Rendah*” dapat diselesaikan.

Ucapan terima kasih dan penghargaan setinggi-tingginya disampaikan kepada:

- 1) Rektor Universitas Sriwijaya yang telah memberikan dukungan selama masa studi.
- 2) Dekan Fakultas Teknik Universitas Sriwijaya yang telah memberikan dukungan dan restu selama menempuh studi doktoral ini.
- 3) Bapak Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU. selaku Promotor serta Ibu Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU. selaku Ko-Promotor yang telah memberikan bimbingan, nasehat serta arahan dalam melalui setiap tahapan proses menyelesaikan studi doktoral ini
- 4) Koordinator Program Studi Ilmu Teknik Program Doktor, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya Prof. Dr. Ir. Nukman, M.T. yang telah memberikan dukungan penuh, semangat, restu dan nasehat selama menempuh studi ini. Tak lupa juga kepada bagian Administrasi Ibu Yuni Erika, Kak Aang, Kak Gilang yang telah banyak membantu dalam proses administrasi selama masa studi ini.
- 5) Ketua Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya Ibu Dr. Tuti Indah Sari, S.T., M.T serta Sekretaris Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya Ibu Dr. Fitri Hadiah, S.T., M.T. yang telah memberikan izin serta dukungannya selama menempuh studi doktoral ini.
- 6) Penguji Disertasi Prof. Dr. Ir. H. Muhammad Said, M.Sc., Prof. Ir. Erna Yuliwati, M.T, Ph.D, IPU, ASEAN.Eng., Dr. Ir. David Bahrin, S.T., M.T. yang telah memberikan arahan, masukan, ide, analisis dan gagasan dalam mengembangkan hasil penelitian disertasi ini.

- 7) Teman-teman Dosen Jurusan Teknik Kimia Universitas Sriwijaya, yang telah memberikan dukungannya
- 8) Teman-teman seperjuangan Pak Ambo, yuk Leti, yuk Selfi, kak Budi, terima kasih telah berjuang bersamaku.
- 9) Teman-teman warga 1721, Pak Faizal Safa, Tienfuk Hendrik, Pak Inayah, Pak Ayatullah, Bu Erie, Adees, Mbak Mul, Mbak Eyik. Terima kasih atas dukungannya.
- 10) Sahabat-sahabat baikku, Lidya, Mas Wawan, Dadan Terima kasih telah menyediakan telinga untuk mendengarkan keluh kesahku dan memberi bantuan saat aku membutuhkannya. Terima kasih sudah menjadi sahabatku.
- 11) Kedua Orang Tua Tersayang, Bapak (Alm) dan Mama, Karena kalian berdua, hidup terasa begitu mudah dan penuh kebahagiaan. Terima kasih karena selalu menjagaku dalam doa-doa kalian serta selalu membiarkanku mengejar impian apa pun itu.
- 12) Adik-adik tersayang, Hendro, Doni, Ghea, Ayu dan Yuhan, Bibinda tersayang Mbak Mi serta para keponakan Ghani, Aqil, Aisyah, Raska, Gazi (*soon*). Terima kasih atas semangat dan doa-doa yang tak pernah putus
- 13) Mertua terkasih (alm) Ayah, Ibu, kakak-ayuk ipar, serta keponakan. Terima kasih atas doa-doa dan dukungannya
- 14) *The Special One*, Istriku tercinta Faizah Suryani. yang telah melakukan banyak hal luar biasa bagiku, Terima kasih atas kehadiranmu dalam hidupku, Terima kasih juga karena selalu mencintaiku dan menyemangatiku bahkan ketika aku berada di titik terendah dalam membuat disertasi ini. Cintamu serta dukunganmu telah menguatkanku berkali-kali. *Tottemo Daisuki*
- 15) *The last but not least* Ketiga Buah Hatiku Zaza, Nara, Dans. Terima kasih telah hadir dan memberikan banyak kebahagiaan dalam hidup Ayah.

Harapan serta doa mengiringi pembuatan disertasi ini, semoga dengan segala keterbatasan yang ada, disertasi ini dapat memberikan manfaat bagi perkembangan ilmu pengetahuan terutama di bidang Teknik Kimia.

Palembang, Juli 2024

Prahady Susmanto



## RINGKASAN

LIKUIFAKSI BATUBARA LIGNIT DENGAN KATALIS ZEOLIT DAN SOLVENT BERSIFAT POLAR DAN NONPOLAR PADA SUHU RENDAH

DISERTASI

Prahady Susmanto, dibimbing oleh Promotor: Prof. Dr. Ir. H. M. Djoni Bustan, M.Eng, IPU dan Ko-Promotor: Prof. Dr. Ir. Hj. Sri Haryati, DEA, IPU

Penelitian ini merupakan suatu teknologi bagaimana mengkonversi batubara lignit yang terdiri dari senyawa *big aromatics* menjadi bahan bakar *liquid* yang mengandung senyawa *light aromatics* dengan temperatur yang rendah. Salah satu hambatan kenapa teknologi *Direct Coal Liquefaction* (DCL) ini kurang berkembang disebabkan karena temperatur untuk mengkonversi batubara menjadi produk bahan bakar sangat tinggi. Temperatur yang digunakan dalam proses DCL ini mulai dari temperatur 450°C serta tekanan diatas 5Mpa. *Solvent* yang digunakan pada proses DCL juga menjadi suatu tantangan tersendiri, karena dibutuhkan suatu proses lanjutan untuk memisahkan produk bahan bakar DCL dari *solvent* yang digunakan. Penelitian ini menawarkan suatu teknologi DCL dengan temperatur 120°C dengan tekanan proses 1 atm. Penggunaan katalis menjadi kunci keberhasilan penelitian ini. Struktur senyawa pada batubara memiliki sifat asam dan basa menjadi dasar dalam pengembangan katalis yang bersifat amfoter. Katalis yang digunakan pada penelitian DCL ini merupakan Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling. ZAL Swelling adalah Zeolit Alam Lampung (ZAL) yang telah mengalami proses *swelling* yang kemudian diimpregnasikan logam Cu-Ni-Fe untuk mengatur sifat *Lewis acid sites* dan *Bronsted acid sites*. *Acid strength* dari *Lewis acid sites* serta sebaran *Lewis acid sites* yang lebih tinggi dibandingkan *Bronsted acid sites* menyebabkan pemutusan ikatan *aromatics* pada atubara terfokus pada ikatan *cross link* yang menghubungkan antar senyawa *aromatics* sehingga minyak hasil proses DCL ini didominasi oleh senyawa *aromatics*.

**Keywords:** Batubara lignit, Zeolit Alam Lampung (ZAL), Amfoter, *Lewis acid sites*, *Solvent polar* dan *nonpolar*

## DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b> .....	<b>i</b>
<b>HALAMAN PENGESAHAN</b> .....	<b>ii</b>
<b>HALAMAN PERSETUJUAN</b> .....	<b>iii</b>
<b>PERNYATAAN ORISINALITAS/PERNYATAAN PLAGIARISME</b> .....	<b>iv</b>
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	<b>v</b>
<b>RINGKASAN</b> .....	<b>vii</b>
<b>DAFTAR ISI</b> .....	<b>ix</b>
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	<b>xii</b>
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	<b>xiiv</b>
<b>BAB I PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.1.1 Pemilihan Katalis.....	3
1.1.2 Pemilihan Solvent.....	6
1.1.3 Dispersi Katalis Proses.....	9
1.2 Rumusan Masalah .....	12
1.3 Tujuan Penelitian.....	15
1.4 Manfaat Penelitian.....	17
1.5 Sejarah Penelitian.....	18
<b>BAB II ANALYTICAL PREVIOUS STUDY OF RESEARCH ON DCL OF LIGNITE COAL</b> .....	<b>30</b>
2.1 Batubara .....	30
2.1.1 Pembentukan Batubara .....	30
2.1.2 Unsur Organik Dalam Batubara .....	32
2.1.3 Unsur Anorganik (Mineral) dalam Batubara.....	34

2.1.4 Heteratom dalam Batubara .....	34
2.2 Zeolit .....	35
2.2.1. Jenis-Jenis <i>Zeolite</i> .....	35
2.2.2 Zeolit Alam Lampung.....	35
2.2.3 Struktur Zeolit.....	38
2.2.4 Keasaman/ <i>Acidity Zeolite</i> .....	40
2.3 <i>Acidity Terhadap Catalitic Performance</i> .....	43
2.4 <i>Bifunctional Catalyst</i> .....	45
2.5 <i>Metal Particle Dispersion</i> .....	48
2.5.1 Impregnasi dan <i>Incorporated Catalyst</i> .....	49
2.5.2 <i>Encapsulation Catalyst</i> .....	49
2.6 Chirality Senyawa Organik .....	52
2.7 Solvent Coal Direct Liquefaction.....	54
2.7.1 Solvent non-donor .....	55
2.7.2 Solvent Donor.....	58
2.8 <i>Solvent Polar dan Non Polar</i> .....	61
2.9. Coal Pyrolysis .....	62
2.10 Proses pirolisis dan pembentukan produk.....	66
2.11 Produk <i>Direct Coal Liquefaction</i> .....	69
<b>BAB III KONSEP DISAIN PENELITIAN .....</b>	<b>72</b>
3.1 Langkah-Langkah Penelitian.....	72
3.2 Matriks Penelitian .....	77
3.3. Metode Analisa .....	78
3.4. Diagram Alir Proses.....	79
3.4.1. Pembuatan Zeolit Alam Lampung (ZAL) <i>Swelling</i> .....	79
3.4.2. Pembuatan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL <i>Swelling</i> .....	80



3.4.3. Proses Diret Coal Liquefaction (DCL).....	81
3.5. Skema Proses Diret Coal Liquefaction (DCL).....	81
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN .....</b>	<b>82</b>
4.1. Analisa Karakteristik ZAL, ZAL Swelling dan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	82
4.1.1. Analisa FTIR ( <i>Fourier Transform Infra Red</i> ).....	82
4.1.2. Analisa X-Ray Diffraction (XRD) .....	84
4.1.3. Analisa <i>Brunauer-Emmett-Teller (BET) Surface Area</i> .....	86
4.1.4. <i>Scanning Electron Microscope (SEM) and Energy Dispersive X-Ray (EDX), SEM-EDS (Energy Dispersive X – Ray Spectroscopy) Mapping</i> .....	88
4.1.6. Analisa <i>Temperature-programmed desorption of ammonia (NH3-TPD)</i> .....	92
4.2. Analisa Gugus Paraffins, Olefins, Naphtanes dan Aromatics.....	94
4.2.1. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Pada Temperatur Reaksi 120 °C, Solvent 100 ml, Batubara Umpan 1gr, Waktu Reaksi 30, 40, 50, 60 dan 70 menit Dengan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5gr.....	94
4.2.2. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Pada Temperatur Reaksi 120 °C, <i>Solvent</i> 100 ml, Batubara Umpan 3gr, Waktu Reaksi 30, 40, 50, 60 dan 70 menit Dengan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5gr.....	97
4.2.3. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Pada Temperatur Reaksi 120 °C, <i>Solvent</i> 100 ml, Batubara Umpan 3gr, Waktu Reaksi 30, 40, 50, 60 dan 70 menit Dengan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling 0,1; 0,2; 0,3; 0,4 dan 0,5gr.....	99
<b>BAB V PENUTUP.....</b>	<b>102</b>
5.1. Kesimpulan.....	102
5.2. Saran .....	102

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar 2. 1.</b> Struktur Batubara Lignit.....	30
<b>Gambar 2. 2.</b> Struktur Lignin .....	32
<b>Gambar 2. 3.</b> Struktur Klorofil .....	34
<b>Gambar 2. 4.</b> Struktur Dasar Zeolite .....	38
<b>Gambar 2. 5.</b> Modifikasi Mesopore dan Micropore dengan NaOH dan HNO <sub>3</sub> ....	39
<b>Gambar 2. 6.</b> Modifikasi Zeolite dengan Ion Logam.....	40
<b>Gambar 2. 7.</b> Brønsted And Lewis Acid sites Pada Zeolite.....	42
<b>Gambar 2. 8.</b> Tiga jenis tipe logam yang terkandung dalam zeolit.....	48
<b>Gambar 2. 9.</b> Skema metode sintesis encapsulation subnanometric Rh-Ru pada pilar MFI nanosheets dengan impregnasi .....	50
<b>Gambar 2. 10.</b> Inter-zeolite transformation.....	51
<b>Gambar 2. 11.</b> Tahapan sisteses Pt@IPC-2 dan Pt@IPC-4 .....	52
<b>Gambar 2. 12.</b> Enantiomers of 3-methylhexane.....	52
<b>Gambar 2.13.</b> Examples of chiral molecules whose enantiomers function differently.....	53
<b>Gambar 2. 14.</b> Fenomena CME momentum.....	54
<b>Gambar 2. 15.</b> Diagram mekanisme reaksi coal liquefaction.....	56
<b>Gambar 2. 16.</b> Mekanisme reaksi diagram of QCLHT .....	56
<b>Gambar 2. 17.</b> Pengaruh swelling akibat Organic Solvent pada stuktur.....	57
<b>Gambar 2.18.</b> Transfer hidrogen dari tetralin kepada phenyl dan benzyl yang bersifat radikal .....	59
<b>Gambar 2.19.</b> Skema digram migrasi heteroatom dan mekanisme transformasi selama ekstraksi .....	60
<b>Gambar 2.20.</b> Temperatures for breakage of weak bonds in ReaxFF MD simulations of coal pyrolysis mapped to TGA experiment .....	63
<b>Gambar 2. 21.</b> Model reaksi primer dan sekunder coal pyrolysis.....	66
<b>Gambar 2.22.</b> Model Mekanisme Pirolisis Dari Zhundong Coal Pada Setiap Perubahan Temperatur.....	68
<b>Gambar 2. 23.</b> Model Pirolisis pada LRC .....	69
<b>Gambar 2. 24.</b> Reaksi Kimia Yang Menghasilkan Radikal Bebas.....	70

## DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1. Perubahan Komposisi Batubara .....	31
Tabel 2. 2. Hasil analisis XRF ZAL .....	36
Tabel 2. 3. Subcategories of low-rank coal .....	64
Tabel 2. 4. Pengaruh temperatur terhadap distribusi produk pirolisis LCR.....	66
Tabel 2. 5. Perbandingan Atom C, H, O Batubara dan Minyak Bumi.....	69
Tabel 4. 1. Tekstur Properties dari ZAL, ZAL Swelling, Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	86
Tabel 4.2. Analisa EDX untuk ZAL, ZAL Swelling, Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling ..	89
Tabel 4.3. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins</i> , <i>Olefins</i> , <i>Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara Umpan 1gr .....	95
Tabel 4. 4. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins</i> , <i>Olefins</i> , <i>Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara Umpan 3gr .....	97
Tabel 4. 5. Konsentrasi Gugus <i>Paraffins</i> , <i>Olefins</i> , <i>Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara Umpan 5gr .....	99



<b>Gambar 2.25.</b> Reaksi Stabilisasi Radikal Bebas Dengan Penambahan Atom Hidrogen .....	70
<b>Gambar 2.26.</b> Identifikasi Produk Hasil Liquefaction Dengan Menggunakan Pelarut .....	71
<b>Gambar 3. 1.</b> Diagram Alir Pembuatan Zeolit Alam Lampung (ZAL) Swelling.	79
<b>Gambar 3. 2.</b> Diagram Alir Pembuatan Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	80
<b>Gambar 3. 3.</b> Diagram Alir Pembuatan Proses Diket Coal Liquefaction (DCL)..	81
<b>Gambar 3.4.</b> Skema Proses Diket Coal Liquefaction (DCL).....	81
<b>Gambar 4. 1.</b> Profil Spektra FT-IR ; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (c) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	82
<b>Gambar 4.2.</b> Profil Spektra XRD ; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (c) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	84
<b>Gambar 4. 3.</b> Low-temperature Nitrogen Adsorption Isoterm of ; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (3) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	87
<b>Gambar 4.4.</b> Analisa SEM EDX Mapping; (a) ZAL, (b) ZAL Swelling, (3) Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling.....	88
<b>Gambar 4.5.</b> Analisa Weight Loss ZAL, ZAL Swelling, Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	88
<b>Gamar 4.6.</b> Analisa AcidityProfile ZAL, ZAL Swelling, Katalis Cu-Ni-Fe@ZAL Swelling .....	91
<b>Gamar 4.7.</b> Konsentrasi Gugus Paraffins, Olefins, Naphtanes dan Aromatics Produk DCL Batubara, Batubara Umpan 1gr; (a) 30 menit, (b) 40 menit, (c) 50 menit, (d) 60 menit, (e) 70 menit.....	92
<b>Gambar 4. 8.</b> Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara, Batubara Umpan 3gr; (a) 30 menit, (b) 40 menit, (c) 50 menit, (d) 60 menit, (e) 70 menit. ....	98
<b>Gambar 4. 9.</b> Konsentrasi Gugus <i>Paraffins, Olefins, Naphtanes</i> dan <i>Aromatics</i> Produk DCL Batubara, Batubara Umpan 5gr; (a) 30 menit, (b) 40 menit, (c) 50 menit, (d) 60 menit, (e) 70 menit. ....	97

## DAFTAR PUSTAKA

- [1] J. M. Hunt, "Generation of gas and oil from coal and other terrestrial organic matter," *Org. Geochem.*, vol. 17, no. 6, pp. 673–680, Jan. 1991, doi: 10.1016/0146-6380(91)90011-8.
- [2] C. Chen, Y. Tang, and X. Guo, "Comparison of structural characteristics of high-organic-sulfur and low-organic-sulfur coal of various ranks based on FTIR and Raman spectroscopy," *Fuel*, vol. 310, p. 122362, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2021.122362.
- [3] M. P. Nelsen, W. A. DiMichele, S. E. Peters, and C. K. Boyce, "Delayed fungal evolution did not cause the Paleozoic peak in coal production," *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 9, pp. 2442–2447, Mar. 2016, doi: 10.1073/pnas.1517943113.
- [4] B. Liang *et al.*, "Investigation on Deactivation of Cu/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst for CO<sub>2</sub> Hydrogenation to Methanol," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 58, no. 21, pp. 9030–9037, 2019, doi: 10.1021/acs.iecr.9b01546.
- [5] Y. Zhu and H. C. Frey, "4 - Integrated gasification combined cycle (IGCC) systems," in *Woodhead Publishing Series in Energy*, A. D. B. T.-C. C. S. for N.-Z. E. P. G. Rao, Ed. Woodhead Publishing, 2012, pp. 129–161.
- [6] A. Afin and B. Tamtomo, "Potensi Energi Batubara serta Pemanfaatan dan Teknologinya di Indonesia Tahun 2020 – 2050 : Gasifikasi Batubara," *J. Energi Baru dan Terbarukan*, vol. 2, pp. 122–144, Jul. 2021, doi: 10.14710/jebt.2021.11429.
- [7] M. Razi, *Dampak Aktivitas Pertambangan Batubara Terhadap Lingkungan dan Masyarakat Kalimantan Timur*. 2022.
- [8] J. G. Speight, "Industrial Organic Chemistry," *Environ. Org. Chem. Eng.*, pp. 87–151, Jan. 2017, doi: 10.1016/B978-0-12-804492-6.00003-4.
- [9] L. Shadle, D. Berry, and M. Syamlal, "Coal Gasification (chapter only)," Jun. 2007.
- [10] S. Li, X. Sun, L. Liu, and J. Du, "A full process optimization of methanol production integrated with co-generation based on the co-gasification of biomass and coal," *Energy*, vol. 267, p. 126566, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.ENERGY.2022.126566.

- [11] S. Dayal, K. Ramdhane, K. Govender, and A. Mohammadi, *SASOL coal to fuel process* (Gasification & Fischer-Tropsch). 2018.
- [12] R. Bacaud, M. Besson, H. Charcosset, M. Oberson, H. Tran Vinh, and J. Varloud, "Role of catalysts during direct coal liquefaction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 14, no. C, pp. 213–220, Nov. 1986, doi: 10.1016/0378-3820(86)90023-8.
- [13] P. Zhao, M. Liu, and W. Li, "Process of catalytic hydrogenation of Naomaohu coal liquefaction to aromatics," *Meitan Xuebao/Journal China Coal Soc.*, vol. 46, pp. 1099–1106, Apr. 2021, doi: 10.13225/j.cnki.jccs.QJ21.0049.
- [14] P. Hao, "Role of hydrogen donor and non-donor binary solvents in product distribution and hydrogen consumption during direct coal liquefaction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 173, pp. 75–80, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.01.012.
- [15] M. Trautmann and Y. Traa, "Efficient Direct Brown Coal Liquefaction with Sulfided Co/SiO<sub>2</sub> Catalysts," *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 9, pp. 5589–5592, Sep. 2013, doi: 10.1021/ef400962n.
- [16] B. Liu, Y. Li, H. Wu, F. Ma, and Y. Cao, "Room-Temperature Solid-State Preparation of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@Coal Composites and Their Catalytic Performance in Direct Coal Liquefaction," *Catalysts*, vol. 10, no. 5, 2020, doi: 10.3390/catal10050503.
- [17] T. Yang *et al.*, "Utilization of coal liquefaction solid residue waste as an effective additive for enhanced catalytic performance," *Fuel*, vol. 329, p. 125454, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.125454.
- [18] M.-L. Li, Q.-Z. Yao, G.-T. Zhou, X.-F. Qu, C.-F. Mu, and S.-Q. Fu, "Microwave-assisted controlled synthesis of monodisperse pyrite microspherulites," *CrystEngComm*, vol. 13, no. 19, pp. 5936–5942, 2011, doi: 10.1039/C1CE05478C.
- [19] Y. Bai *et al.*, "The impact of nitrogen-containing compounds on the S-vacancies over the iron-based catalysts for direct coal liquefaction during the pre-sulfurization process," *Fuel*, vol. 337, p. 126880, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126880>.

- [20] V. H. G. Rohde, P. Pommerening, H. F. T. Klare, and M. Oestreich, "Intramolecularly Sulfur-Stabilized Silicon Cations as Lewis Acid Catalysts," *Organometallics*, vol. 33, no. 13, pp. 3618–3628, Jul. 2014, doi: 10.1021/om500570d.
- [21] G. P. Huffman *et al.*, "Structure and dispersion of iron-based catalysts for direct coal liquefaction," *Energy & Fuels*, vol. 7, no. 2, pp. 285–296, Mar. 1993, doi: 10.1021/ef00038a020.
- [22] M. Trautmann, "Direct liquefaction of lower-rank coals and biocoals with magnetically separable catalysts as a sustainable route to fuels," *Fuel*, vol. 151, pp. 102–109, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.01.006.
- [23] X. Lin, J. Yin, M. Luo, C. Wang, H. Wei, and Y. Wang, "The catalytic hydrodesulfurization performance and mechanism of hierarchically porous iron-based catalyst for coal liquefaction oil," *Fuel Process. Technol.*, vol. 228, p. 107143, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107143>.
- [24] J. Liu, C. Peng, and X. Shi, "Preparation, characterization, and applications of Fe-based catalysts in advanced oxidation processes for organics removal: A review," *Environ. Pollut.*, vol. 293, p. 118565, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.118565>.
- [25] Y. Li, Y. Cao, and D. Jia, "Direct Coal Liquefaction with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanocatalysts Prepared by a Simple Solid-State Method," *Energies*, vol. 10, no. 7, 2017, doi: 10.3390/en10070886.
- [26] X. Wang, Y. Li, B. Liu, X. Zhou, X. Su, and F. Ma, "Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Nanoparticles Supported on Modified Coal toward Catalytic Hydrogenation of Coal to Oil," *ACS Omega*, vol. 5, no. 27, pp. 16789–16795, Jul. 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c01836.
- [27] C. Song, D. S. Parfitt, and H. H. Schobert, "Bimetallic Dispersed Catalysts from Molecular Precursors Containing Mo-Co-S for Coal Liquefaction," *Energy & Fuels*, vol. 8, no. 2, pp. 313–319, Mar. 1994, doi: 10.1021/ef00044a004.
- [28] H. Hu, J. Bai, H. Zhu, Y. Wang, S. Guo, and G. Chen, "Catalytic Liquefaction of Coal with Highly Dispersed Fe<sub>2</sub>S<sub>3</sub> Impregnated in-Situ†," *Fuel Energy Abstr.*, vol. 43, Jun. 2001, doi: 10.1021/ef000227f.

- [29] B. Demirel and E. N. Givens, "Liquefaction of Wyodak coal with molybdenum-based catalysts from phosphomolybdic acid," *Fuel Process. Technol.*, vol. 64, no. 1, pp. 177–187, 2000, doi: [https://doi.org/10.1016/S0378-3820\(00\)00062-X](https://doi.org/10.1016/S0378-3820(00)00062-X).
- [30] B. Demirel and E. N. Givens, "Transformation of phosphomolybdic acid into an active catalyst with potential application in coal liquefaction," *Catal. Today*, vol. 50, no. 1, pp. 149–158, 1999, doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00472-6](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00472-6).
- [31] Z. Lei, L. Gao, H. Shui, W. Chen, Z. Wang, and S. Ren, "Hydrotreatment of heavy oil from a direct coal liquefaction process on sulfided Ni–W/SBA-15 catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 10, pp. 2055–2060, 2011, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2011.06.007>.
- [32] K. Khivantsev *et al.*, *Direct observation of a new aluminum Lewis acid site in a zeolite*. 2022.
- [33] B. Johnson, J. Iorio, and Y. Roman-Leshkov, "Identification and quantification of distinct active sites in Hf-Beta zeolites for transfer hydrogenation catalysis," *J. Catal.*, vol. 404, Oct. 2021, doi: [10.1016/j.jcat.2021.10.026](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2021.10.026).
- [34] A. Ates, "The modification of aluminium content of natural zeolites with different composition," *Powder Technol.*, vol. 344, 2019, doi: [10.1016/j.powtec.2018.12.018](https://doi.org/10.1016/j.powtec.2018.12.018).
- [35] Y. Zheng *et al.*, "Production of bio-aromatic by catalytic biomass pyrolysis over metal modified biomass-derived biochar-based catalyst," *Nongye Gongcheng Xuebao/Transactions Chinese Soc. Agric. Eng.*, vol. 37, no. 5, pp. 231–240, Mar. 2021, doi: [10.11975/j.issn.1002-6819.2021.05.027](https://doi.org/10.11975/j.issn.1002-6819.2021.05.027).
- [36] P. Hao *et al.*, "Role of hydrogen donor and non-donor binary solvents in product distribution and hydrogen consumption during direct coal liquefaction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 173, pp. 75–80, May 2018, doi: [10.1016/J.FUPROC.2018.01.012](https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2018.01.012).
- [37] K. Miura, K. Mae, W. Li, T. Kusakawa, F. Morozumi, and A. Kumano, "Estimation of Hydrogen Bond Distribution in Coal through the Analysis of OH Stretching Bands in Diffuse Reflectance Infrared Spectrum Measured by

- in-Situ Technique,” *Energy & Fuels*, vol. 15, no. 3, pp. 599–610, May 2001, doi: 10.1021/ef0001787.
- [38] H. Shui *et al.*, “Study on hydro-liquefaction kinetics of thermal dissolution soluble fraction from Shenfu sub-bituminous coal,” *Fuel*, vol. 200, pp. 576–582, Jul. 2017, doi: 10.1016/J.FUEL.2017.03.048.
- [39] Y. Kamiya, T. Yao, and S. Nagae, “The Effect of Solvent on the Liquefaction of Coal as a Function of Coal Rank,” *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, vol. 55, no. 12, pp. 3873–3877, Dec. 1982, doi: 10.1246/bcsj.55.3873.
- [40] T. Shen, Q. Liu, and Z. Liu, “Comparison of two-stage and single-stage liquefaction schemes for their effect on conversion and liquid yield of two low rank coals,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, p. 106018, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2023.106018>.
- [41] S. Liang, “Residues characteristics and structural evolution of Naomaohu coal during a mild direct liquefaction process,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 215, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106753.
- [42] H. Li *et al.*, “A review of low-rank coals liquefaction processes containing water and syngas (or CO),” *Fuel*, vol. 332, p. 126260, 2023, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.126260>.
- [43] S. Sun, Z. Chen, Y. Wu, S. Huang, Y. Bai, and S. Wu, “Study on interaction and mechanisms of direct coal liquefaction residue and gas coal in coal blending during coking,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 167, p. 105629, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2022.105629>.
- [44] S. N. Ali *et al.*, “Tetralin-glycerol as Solvent in Direct Liquefaction of Mukah Balingian Coal,” *Energy Procedia*, vol. 52, pp. 618–625, 2014, doi: <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.07.117>.
- [45] Z. Chen *et al.*, “Characterization of direct coal liquefaction catalysts by their sulfidation behavior and tetralin dehydrogenation activity,” *J. Energy Inst.*, vol. 92, no. 4, 2019, doi: 10.1016/j.joei.2018.05.009.
- [46] S. Sangon, S. Ratanavaraha, S. Ngamprasertsith, and P. Prasassarakich, “Coal liquefaction using supercritical toluene-tetralin mixture in a semi-continuous reactor,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 3, 2006, doi: 10.1016/j.fuproc.2005.07.007.

- [47] P. N. Kuznetsov, J. Bimer, P. D. Salbut, E. D. Korniyets, L. I. Kuznetsova, and C. E. Snape, "The nature of the synergistic effect of binary tetralin-alcohol solvents in Kansk-Achinsk brown coal liquefaction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 50, no. 2–3, 1997, doi: 10.1016/S0378-3820(96)01047-8.
- [48] P. N. Kuznetsov *et al.*, "Chemical alteration of coals and their reactivity with tetralin and methanol under liquefaction conditions," *Fuel*, vol. 73, no. 6, 1994, doi: 10.1016/0016-2361(94)90285-2.
- [49] X. B. Wang, H. H. Fan, Z. Z. Xie, and W. Y. Li, "Further discussion on the mechanism of hydrogen transfer in direct coal liquefaction," *Catal. Today*, vol. 374, 2021, doi: 10.1016/j.cattod.2020.10.009.
- [50] F. Pinto, "Coal and waste direct liquefaction, using glycerol, polyethylene waste and waste tyres pyrolysis oil. Optimisation of liquids yield by response surface methodology," *J. Clean. Prod.*, vol. 255, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120192.
- [51] A. Grint *et al.*, "Effect of aromatic solvents in coal liquefaction: residence-time studies," *Fuel*, vol. 73, no. 3, pp. 381–386, 1994, doi: [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(94\)90091-4](https://doi.org/10.1016/0016-2361(94)90091-4).
- [52] R. Hou, "Behaviors of hydrogen bonds formed by lignite and aromatic solvents in direct coal liquefaction: Combination analysis of density functional theory and experimental methods," *Fuel*, vol. 265, 2020, doi: 10.1016/j.fuel.2020.117011.
- [53] Y. Han, J. Liao, W. Li, H. Ma, and Z. Bai, "Insight into the interaction between hydrogen bonds in brown coal and water," *Fuel*, vol. 236, pp. 1334–1344, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.09.119>.
- [54] K. Miura, K. Mae, K. Sakurada, and K. Hashimoto, "Flash pyrolysis of coal following thermal pretreatment at low temperature," *Energy & Fuels*, vol. 6, no. 1, pp. 16–21, Jan. 1992, doi: 10.1021/ef00031a003.
- [55] Z.-C. Wang, C.-X. Pan, S. Ren, Z.-P. Lei, X.-L. Wang, and H.-F. Shui, "Modification of Xianfeng lignite by thermal treatment and hydrothermal treatment," vol. 43, pp. 1032–1037, Sep. 2015.
- [56] D. Rico, Y. Agámez, E. Romero, M. Á. Centeno, J. A. Odriozola, and J. de J. Díaz, "Colombian metallurgical coke as catalysts support of the direct coal



- liquefaction,” *Fuel*, vol. 255, p. 115748, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.115748.
- [57] P. Painter, R. Cetiner, N. Pulati, M. Sobkowiak, and J. Mathews, “Dispersion of Liquefaction Catalysts in Coal Using Ionic Liquids,” *Energy & Fuels*, vol. 24, no. 5, pp. 3086–3092, May 2010, doi: 10.1021/ef100158v.
- [58] H.-L. Yan *et al.*, “Valorization of lignin to phenols over highly dispersed NiRu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> without extra H<sub>2</sub>: Effect of reaction conditions and insight into the resulting phenols distributions,” *Fuel*, vol. 330, p. 125548, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.fuel.2022.125548.
- [59] A. Firlus, J. E. K. Schawe, P. Weidler, M. Charilaou, J. Löffler, and A. Gehring, “Anisotropy-induced spin disorder in intergrown, ferrimagnetic Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> polytypes,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 121, p. 154103, Oct. 2022, doi: 10.1063/5.0111498.
- [60] J. Zhao, Z. Feng, F. E. Huggins, and G. P. Huffman, “Enhancing the dispersion of catalysts in direct coal liquefaction,” in *Coal Science*, vol. 24, J. A. Pajares and J. M. D. B. T.-C. S. and T. Tascón, Eds. Elsevier, 1995, pp. 1331–1334.
- [61] H. Wang and I. Salveson, “A review on the mineral chemistry of the non-stoichiometric iron sulphide, Fe<sub>1-x</sub>S (0 ≤ x ≤ 0.125): Polymorphs, phase relations and transitions, electronic and magnetic structures,” *Phase Transitions - PHASE TRANSIT*, vol. 78, pp. 547–567, Sep. 2005, doi: 10.1080/01411590500185542.
- [62] R. T. B. T.-D. in E. G. SHUEY, Ed., “CHAPTER 15 - Pyrrhotite - Fe<sub>1-x</sub>S,” in *Semiconducting Ore Minerals*, vol. 4, Elsevier, 1975, pp. 290–303.
- [63] J.-F. Lin, E. E. Alp, and A. F. Goncharov, “15.11 - Raman and Nuclear Resonant Spectroscopy in Geosciences,” H. D. Holland and K. K. B. T.-T. on G. (Second E. Turekian, Eds. Oxford: Elsevier, 2014, pp. 195–211.
- [64] F. Zhou and V. Ozolins, “Crystal field and magnetic structure of UO<sub>2</sub>,” *Phys. Rev. B*, vol. 83, p. 85106, Feb. 2011, doi: 10.1103/PhysRevB.83.085106.
- [65] S. W. Weller, “Catalysis and Catalyst Dispersion in Coal Liquefaction,” *Energy & Fuels*, vol. 8, no. 2, pp. 415–420, Mar. 1994, doi: 10.1021/ef00044a020.

- [66] T. Yang *et al.*, “Catalytic performance of nickel catalyst dispersed in emulsion for the co-liquefaction of lignite and heavy residue,” *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 450, no. 1, p. 12039, 2020, doi: 10.1088/1755-1315/450/1/012039.
- [67] L. Liu and A. Corma, “Metal Catalysts for Heterogeneous Catalysis: From Single Atoms to Nanoclusters and Nanoparticles,” *Chem. Rev.*, vol. 118, no. 10, pp. 4981–5079, May 2018, doi: 10.1021/acs.chemrev.7b00776.
- [68] G. A. Somorjai and J. Carrazza, “Structure sensitivity of catalytic reactions,” *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, vol. 25, no. 1, pp. 63–69, Feb. 1986, doi: 10.1021/i100021a009.
- [69] P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, and K. Wieghardt, “Electronic Structure of Bis(o-iminobenzosemiquinonato)metal Complexes (Cu, Ni, Pd). The Art of Establishing Physical Oxidation States in Transition-Metal Complexes Containing Radical Ligands,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 10, pp. 2213–2223, Mar. 2001, doi: 10.1021/ja003831d.
- [70] J. Zaanen, G. A. Sawatzky, and J. W. Allen, “Band gaps and electronic structure of transition-metal compounds,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 55, no. 4, pp. 418–421, Jul. 1985, doi: 10.1103/PhysRevLett.55.418.
- [71] A. Lavi, E. Ruse, S. Pevzner, E. Ben-Yehuda, A. Ohayon-Lavi, and O. Regev, “Catalyst Surface Dispersion: Insights into Hydrogenation Kinetics and Mechanism,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 16, pp. 8813–8821, Apr. 2020, doi: 10.1021/acs.jpcc.0c00878.
- [72] J. K. Nørskov, F. Abild-Pedersen, F. Studt, and T. Bligaard, “Density functional theory in surface chemistry and catalysis,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 108, no. 3, pp. 937–943, Jan. 2011, doi: 10.1073/pnas.1006652108.
- [73] F. Abild-Pedersen *et al.*, “Scaling Properties of Adsorption Energies for Hydrogen-Containing Molecules on Transition-Metal Surfaces,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 99, no. 1, p. 16105, Jul. 2007, doi: 10.1103/PhysRevLett.99.016105.
- [74] E. W. Hansen and M. Neurock, “First-Principles-Based Monte Carlo Simulation of Ethylene Hydrogenation Kinetics on Pd,” *J. Catal.*, vol. 196, no. 2, pp. 241–252, 2000, doi: <https://doi.org/10.1006/jcat.2000.3018>.

- [75] K. Honkala *et al.*, “Ammonia Synthesis from First-Principles Calculations,” *Science* (80-. ), vol. 307, no. 5709, pp. 555–558, Jan. 2005, doi: 10.1126/science.1106435.
- [76] S. Singha, M. Buchsteiner, G. Bistoni, R. Goddard, and A. Fürstner, “A New Ligand Design Based on London Dispersion Empowers Chiral Bismuth-Rhodium Paddlewheel Catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. XXXX, Apr. 2021, doi: 10.1021/jacs.1c01972.
- [77] J. P. Wagner and P. R. Schreiner, “London Dispersion in Molecular Chemistry—Reconsidering Steric Effects,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 54, no. 42, pp. 12274–12296, Oct. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.201503476>.
- [78] E. Lyngvi, I. A. Sanhueza, and F. Schoenebeck, “Dispersion Makes the Difference: Bisligated Transition States Found for the Oxidative Addition of Pd(PtBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub> to Ar-OSO<sub>2</sub>R and Dispersion-Controlled Chemoselectivity in Reactions with Pd[P(iPr)(tBu<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>,” *Organometallics*, vol. 34, no. 5, pp. 805–812, Mar. 2015, doi: 10.1021/om501199t.
- [79] C. Eschmann, L. Song, and P. R. Schreiner, “London Dispersion Interactions Rather than Steric Hindrance Determine the Enantioselectivity of the Corey–Bakshi–Shibata Reduction,” *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 60, no. 9, pp. 4823–4832, Feb. 2021, doi: <https://doi.org/10.1002/anie.202012760>.
- [80] J. N. Israelachvili, “7 - Repulsive Steric Forces, Total Intermolecular Pair Potentials, and Liquid Structure,” J. N. B. T.-I. and S. F. (Third E. Israelachvili, Ed. Boston: Academic Press, 2011, pp. 133–149.
- [81] J. M. Schümann, J. P. Wagner, A. K. Eckhardt, H. Quanz, and P. R. Schreiner, “Intramolecular London Dispersion Interactions Do Not Cancel in Solution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 143, no. 1, pp. 41–45, Jan. 2021, doi: 10.1021/jacs.0c09597.
- [82] K. L. Mears and P. P. Power, “Beyond Steric Crowding: Dispersion Energy Donor Effects in Large Hydrocarbon Ligands,” *Acc. Chem. Res.*, vol. 55, no. 9, pp. 1337–1348, May 2022, doi: 10.1021/acs.accounts.2c00116.
- [83] L. Yang, C. Adam, G. Nichol, and S. Cockroft, “How much do van der Waals dispersion forces contribute to molecular recognition in solution?,” *Nat.*

- Chem.*, vol. 5, pp. 1006–1010, Dec. 2013, doi: 10.1038/nchem.1779.
- [84] J. Gramüller, M. Franta, and R. M. Gschwind, “Tilting the Balance: London Dispersion Systematically Enhances Enantioselectivities in Brønsted Acid Catalyzed Transfer Hydrogenation of Imines,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 144, no. 43, pp. 19861–19871, Nov. 2022, doi: 10.1021/jacs.2c07563.
- [85] C. Di Berardino, M. A. Strauss, D. Schatz, and H. A. Wegner, “An Incremental System To Predict the Effect of Different London Dispersion Donors in All-meta-Substituted Azobenzenes,” *Chem. – A Eur. J.*, vol. 28, no. 12, p. e202104284, Feb. 2022, doi: <https://doi.org/10.1002/chem.202104284>.
- [86] M. P. Johansson, L. Niederegger, M. Rauhalhti, C. R. Hess, and V. R. I. Kaila, “Dispersion forces drive water oxidation in molecular ruthenium catalysts,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 1, pp. 425–432, 2021, doi: 10.1039/D0RA09004B.
- [87] A. Prah, E. Frančišković, J. Mavri, and J. Stare, “Electrostatics as the Driving Force Behind the Catalytic Function of the Monoamine Oxidase A Enzyme Confirmed by Quantum Computations,” *ACS Catal.*, vol. 9, no. 2, pp. 1231–1240, Feb. 2019, doi: 10.1021/acscatal.8b04045.
- [88] V. Rahmat, J. Wintoko, M. M. Azis, and S. Purwono, “Mini review of coal liquefaction using solvent extraction,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2667, no. 1, p. 30005, Feb. 2023, doi: 10.1063/5.0113618.
- [89] M. Rivolta Hernández, C. Figueroa Murcia, R. Gupta, and A. de Klerk, “Solvent–Coal–Mineral Interaction during Solvent Extraction of Coal,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 11, pp. 6834–6842, Nov. 2012, doi: 10.1021/ef3011004.
- [90] Y. Kamiya, S. Futamura, T. Mizuki, M. Kajioka, and K. Koshi, “Solvent effect on coal liquefaction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 14, no. C, pp. 79–90, Nov. 1986, doi: 10.1016/0378-3820(86)90010-X.
- [91] Y.-B. Wei, X.-Y. Wei, T.-T. Sun, and Z.-M. Zong, “Solvent swelling behaviour of Shenmu-Fugu and Shengli coals,” *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 729, no. 1, p. 012074, Jan. 2020, doi: 10.1088/1757-899X/729/1/012074.

- [92] W. He *et al.*, “Interactions between Coal and Solvent during the Solvent Extraction of Coal in View of Free Radicals,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 46, pp. 31058–31065, Nov. 2021, doi: 10.1021/acsomega.1c04260.
- [93] G. Li, B. Wang, and D. E. Resasco, “Solvent effects on catalytic reactions and related phenomena at liquid-solid interfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 76, no. 4, p. 100541, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2021.100541>.
- [94] J. Carrasco, A. Hodgson, and A. Michaelides, “A molecular perspective of water at metal interfaces,” *Nat. Mater.*, vol. 11, no. 8, pp. 667–674, 2012, doi: 10.1038/nmat3354.
- [95] J. Peng *et al.*, “The effect of hydration number on the interfacial transport of sodium ions,” *Nature*, vol. 557, no. 7707, pp. 701–705, 2018, doi: 10.1038/s41586-018-0122-2.
- [96] J. Klimeš and A. Michaelides, “Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory,” *J. Chem. Phys.*, vol. 137, no. 12, p. 120901, Sep. 2012, doi: 10.1063/1.4754130.
- [97] N. S. Gould *et al.*, “Understanding solvent effects on adsorption and protonation in porous catalysts,” *Nat. Commun.*, vol. 11, no. 1, p. 1060, 2020, doi: 10.1038/s41467-020-14860-6.
- [98] P. J. Dyson and P. G. Jessop, “Solvent effects in catalysis: rational improvements of catalysts via manipulation of solvent interactions,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 10, pp. 3302–3316, 2016, doi: 10.1039/C5CY02197A.
- [99] R. L. Johnson, M. P. Hanrahan, M. Mellmer, J. A. Dumesic, A. J. Rossini, and B. H. Shanks, “Solvent–Solid Interface of Acid Catalysts Studied by High Resolution MAS NMR,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 121, no. 32, pp. 17226–17234, Aug. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcc.7b04102.
- [100] J. F. Haw, T. Xu, J. B. Nicholas, and P. W. Goguen, “Solvent-assisted proton transfer in catalysis by zeolite solid acids,” *Nature*, vol. 389, no. 6653, pp. 832–835, 1997, doi: 10.1038/39843.
- [101] G. W. Huber, S. Iborra, and A. Corma, “Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts, and engineering,” *Chem. Rev.*, vol. 106,

no. 9, pp. 4044–4098, 2006.

- [102] A. Devard, R. Pujro, G. de la Puente, and U. Sedran, “Hydrocarbon Yield Structure in the Conversion of Heavy Model Molecules (Quinolin-65) on Fluidized Catalytic Cracking Catalysts,” *Energy & Fuels*, vol. 26, no. 8, pp. 5015–5019, Aug. 2012, doi: 10.1021/ef300474f.
- [103] J. Kondori, S. Tazikeh, J. Sayyad Amin, O. Mohammadzadeh, S. Zendejboudi, and F. Khan, “Quantum mechanics and molecular dynamics strategies to investigate self-aggregation of Quinolin-65,” *J. Mol. Liq.*, vol. 368, p. 120552, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.120552>.
- [104] Y. Li, Z. Shi, and J. Lin, “Experimental investigation and modelling of yield strength and work hardening behaviour of artificially aged Al-Cu-Li alloy,” *Mater. Des.*, vol. 183, p. 108121, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.108121>.
- [105] P. Shestakova *et al.*, “Hybrid catalyst with combined Lewis and Brønsted acidity based on ZrIV substituted polyoxometalate grafted on mesoporous MCM-41 silica for esterification of renewable levulinic acid,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 323, p. 111203, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111203>.
- [106] Z. Wang and J. Huang, “Brønsted-Lewis Acids for Efficient Conversion of Renewables,” 2017, pp. 99–135.
- [107] S. Songtawee, B. Rungtaweevoranit, C. Klaysom, and K. Faungnawakij, “Tuning Brønsted and Lewis acidity on phosphated titanium dioxides for efficient conversion of glucose to 5-hydroxymethylfurfural,” *RSC Adv.*, vol. 11, no. 47, pp. 29196–29206, 2021, doi: 10.1039/D1RA06002C.
- [108] F. Yang, J. Fu, J. Mo, and L. Xiuyang, “Synergy of Lewis and Brønsted Acids on Catalytic Hydrothermal Decomposition of Hexose to Levulinic Acid,” *Energy & Fuels*, vol. 27, pp. 6973–6978, Nov. 2013, doi: 10.1021/ef401560v.
- [109] T. Riyanto, I. Istadi, B. Jongsomjit, D. D. Anggoro, A. A. Pratama, and M. A. Faris, “Improved Brønsted to Lewis (B/L) Ratio of Co- and Mo-Impregnated ZSM-5 Catalysts for Palm Oil Conversion to Hydrocarbon-Rich Biofuels,” *Catalysts*, vol. 11, no. 11. 2021, doi: 10.3390/catal11111286.

- [110] P. R. Thombal and S. S. Han, "Novel synthesis of Lewis and Bronsted acid sites incorporated CS-Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SO<sub>3</sub>H catalyst and its application in one-pot synthesis of tri(furyl)methane under aqueous media," *Biofuel Res. J.*, vol. 5, no. 4, pp. 886–893, 2018, doi: 10.18331/BRJ2018.5.4.3.
- [111] X. Li, S. Dong, T. Fan, Q. Wang, and T. Shi, "Role of Chiral Skeleton in Chiral Phosphoric Acids Catalyzed Asymmetric Transfer Hydrogenation: A DFT Study," *Catalysts*, vol. 13, no. 1. 2023, doi: 10.3390/catal13010098.
- [112] N. M. Bertero, A. F. Trasarti, M. C. Acevedo, A. J. Marchi, and C. R. Apesteguía, "Solvent effects in solid acid-catalyzed reactions: The case of the liquid-phase isomerization/cyclization of citronellal over SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Mol. Catal.*, vol. 481, p. 110192, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.09.009>.
- [113] L. Hegedűs, T. Máthé, and T. Kárpáti, "Selective heterogeneous catalytic hydrogenation of nitriles to primary amines in liquid phase: Part II: Hydrogenation of benzyl cyanide over palladium," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 349, no. 1, pp. 40–45, 2008, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.07.012>.
- [114] M. Mellmer, C. Sener, J. M. Gallo, J. Luterbacher, D. Martin Alonso, and J. Dumesic, "Solvent Effects in Acid-Catalyzed Biomass Conversion Reactions," *Angew. Chemie*, vol. 53, pp. 1–5, Oct. 2014, doi: 10.1002/anie.201408359.
- [115] O. Djandja *et al.*, "Catalytic hydrothermal carbonization of wet organic solid waste: A review," *Sci. Total Environ.*, Feb. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.162119.
- [116] C. Ma, B. Cai, L. Zhang, J. Feng, and H. Pan, "Acid-Catalyzed Conversion of Cellulose Into Levulinic Acid With Biphasic Solvent System ," *Frontiers in Plant Science* , vol. 12. 2021, [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fpls.2021.630807>.
- [117] B. Neto, R. Rocha, and M. Rodrigues, "Catalytic Approaches to Multicomponent Reactions: A Critical Review and Perspectives on the Roles of Catalysis," *Molecules*, vol. 27, p. 132, Dec. 2021, doi: 10.3390/molecules27010132.



- [118] I. de Marco, B. Caballero, M. J. Chomón, J. A. Legarreta, and P. Uria, "Influence of the type of solvent on coal liquefaction with different catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 36, no. 1, pp. 169–176, 1993, doi: [https://doi.org/10.1016/0378-3820\(93\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0378-3820(93)90024-X).
- [119] F. Pinto, "The role of solvent and catalysts on co-liquefaction of coal and waste," *Chem. Eng. Trans.*, vol. 70, pp. 1735–1740, 2018, doi: [10.3303/CET1870290](https://doi.org/10.3303/CET1870290).
- [120] H. Z. Chang, "Transformation Characteristics of Hydrogen-Donor Solvent Tetralin in the Process of Direct Coal Liquefaction," *Front. Chem.*, vol. 7, 2019, doi: [10.3389/fchem.2019.00737](https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00737).
- [121] X.-D. Zhou *et al.*, "The effects of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> on the catalytic activation pathway of hydrogen sources during direct coal liquefaction," *Energy*, vol. 234, p. 121263, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121263>.
- [122] K. Gimouhopoulos, D. Doulia, A. Vlyssides, and D. Georgiou, "Waste plastics: Lignite mixtures co-liquefaction over Si/Al catalysts," *Waste Manag. Res.*, vol. 17, pp. 181–185, Jan. 2002, doi: [10.1034/j.1399-3070.1999.00018.x](https://doi.org/10.1034/j.1399-3070.1999.00018.x).
- [123] Q. W. Linyang Wang Yongqi Liu, Qiuxiang Yao, Ming Sun, Xiaoxun Ma, "Catalytic conversion of asphaltenes to BTXN using metal-loaded modified HZSM-5," *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 49, no. 9, pp. 253–264.
- [124] X. Qin, Q. Liu, J. Yu, L. Shi, and Z. Liu, "Study on structure and properties of remained solids from liquefaction of Naomaohu coal in tetrahydronaphthalene," *Fuel*, vol. 339, p. 127348, May 2023, doi: [10.1016/J.FUEL.2022.127348](https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2022.127348).
- [125] Y. Y. Ma, X. Fan, W. L. Mo, G. S. Li, F. Y. Ma, and X. Y. Wei, "Catalytic hydrogenation and heteroatom removal for isopropanol soluble organic matter of Dongming lignite," *Fuel Process. Technol.*, vol. 211, p. 106589, Jan. 2021, doi: [10.1016/J.FUPROC.2020.106589](https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2020.106589).
- [126] D. Lokhat and M. Carsky, "Direct Coal Liquefaction Using Iron Carbonyl Powder Catalyst," *Chem. Eng. Technol.*, vol. 42, no. 4, pp. 818–826, Apr.

2019, doi: 10.1002/ceat.201800573.

- [127] C. Koyunoğlu and H. Karaca, “A new catalyst (colemanite) for coal-to-liquid technology; a case study for the liquefaction of Elbistan Lignite: the effect of colemanite and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst blending,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 60, pp. 32095–32100, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2019.10.072.
- [128] J. Zhu, J. Yang, Z. Liu, D. B. Dadyburjor, B. Zhong, and B. Li, “Improvement and characterization of an impregnated iron-based catalyst for direct coal liquefaction,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 72, no. 3, pp. 199–214, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0378-3820(01)00190-4.
- [129] L. Zhang *et al.*, “Properties and liquefaction activities of ferrous sulfate based catalyst impregnated on two Chinese bituminous coals,” *Fuel*, vol. 81, no. 7, pp. 951–958, May 2002, doi: 10.1016/S0016-2361(02)00008-X.
- [130] S. Ohshima, M. Yumura, Y. Kuriki, K. Uchida, K. Kamiya, and F. Ikazaki, “Effect of type of Mo catalyst on coal liquefaction,” *Coal Sci. Technol.*, vol. 24, no. C, pp. 1291–1294, Jan. 1995, doi: 10.1016/S0167-9449(06)80039-X.
- [131] A. Zamroni, O. Sugarbo, R. Prastowo, F. R. Widiatmoko, Y. Safii, and R. A. E. Wijaya, “The relationship between Indonesian coal qualities and their geologic histories,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2245, no. 1, p. 70005, Jul. 2020, doi: 10.1063/5.0006836.
- [132] P. K. Singh, M. P. Singh, A. K. Singh, and M. Arora, “Petrographic characteristics of coal from the Lati Formation, Tarakan basin, East Kalimantan, Indonesia,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 81, no. 2, pp. 109–116, Feb. 2010, doi: 10.1016/J.COAL.2009.11.006.
- [133] G. Domazetis and B. James, “Molecular models of brown coal containing inorganic species,” *Org. Geochemistry - ORG GEOCHEM*, vol. 37, pp. 244–259, Feb. 2006, doi: 10.1016/j.orggeochem.2005.07.006.
- [134] Z. Mahmood, M. Yameen, M. Jahangeer, M. Riaz, A. Ghaffar, and I. Javid, “Lignin as Natural Antioxidant Capacity,” 2018.
- [135] S. Merchant and M. Sawaya, “The Light Reactions: A Guide to Recent Acquisitions for the Picture Gallery,” *Plant Cell*, vol. 17, pp. 648–663, Apr. 2005, doi: 10.1105/tpc.105.030676.

- [136] S. Gil, "Influence of combustion pressure on fuel-N conversion to NO, N<sub>2</sub>O and N<sub>2</sub>," *Karbo*, vol. 9, pp. 272–275, Jan. 2002.
- [137] E. Nursanto and A. Ilcham, "Characteristic of low rank coal from Warukin Formation, South Kalimantan and their implication for coal liquefaction," *IOP Conf. Ser. Earth Environ. Sci.*, vol. 212, p. 012027, Dec. 2018, doi: 10.1088/1755-1315/212/1/012027.
- [138] G. Rong, M. Xu, D. Wang, X. Gui, and Y. Xing, "Effect of Heating Oxidation on the Surface/Interface Properties and Floatability of Anthracite Coal," *Processes*, vol. 7, no. 6. 2019, doi: 10.3390/pr7060345.
- [139] C.-L. Chou, "Sulfur in coals: A review of geochemistry and origins," *Int. J. Coal Geol.*, vol. 100, pp. 1–13, 2012, doi: <https://doi.org/10.1016/j.coal.2012.05.009>.
- [140] K. B. Tankersley, N. P. Dunning, C. Carr, D. L. Lentz, and V. L. Scarborough, "Zeolite water purification at Tikal, an ancient Maya city in Guatemala," *Sci. Rep.*, vol. 10, no. 1, p. 18021, 2020, doi: 10.1038/s41598-020-75023-7.
- [141] M. Pesando, V. Bolzon, M. Bulfoni, A. Nencioni, and E. Nencioni, "Exploring the Adsorption Properties of Zeolite in a New Skin Care Formulation," *Cosmetics*, vol. 9, no. 1. 2022, doi: 10.3390/cosmetics9010026.
- [142] Z. Ghasemi, I. Sourinejad, H. Kazemian, and S. Rohani, "Application of zeolites in aquaculture industry: a review," *Rev. Aquac.*, vol. 10, no. 1, pp. 75–95, Mar. 2018, doi: <https://doi.org/10.1111/raq.12148>.
- [143] A. Munawar, D. Mulyanto, and R. R. Asrifah, "Equilibrium studies for the removal of manganese (Mn) from aqueous solution using natural zeolite from West Java, Indonesia," *J. Degrad. Min. Lands Manag.*, vol. 10, p. 4191, Jan. 2023, doi: 10.15243/jdmlm.2023.102.4191.
- [144] T. Elysaabeth, Zulnovri, G. Ramayanti, Setiadi, and Slamet, "Modification of Lampung and Bayah natural zeolite to enhance the efficiency of removal of ammonia from wastewater," *Asian J. Chem.*, vol. 31, no. 4, 2019, doi: 10.14233/ajchem.2019.21810.
- [145] K. Muzwar, W. Hidajat, and T. Winarno, "Genesis dan Karakteristik

- Endapan Zeolit Desa Hargomulyo dan Sekitarnya, Kecamatan Gedangsari, Gunung Kidul, Daerah Istimewa Yogyakarta,” *J. Geosains dan Teknol.*, vol. 1, p. 19, Apr. 2018, doi: 10.14710/jgt.1.1.2018.19-24.
- [146] N. Kalista, R. Kartasmita, M. Wibowo, and L. Estiaty, “KARAKTERISASI DAN PEMURNIAN ZEOLIT ALAM LAMPUNG SEBAGAI KANDIDAT ANTIDOTUM KERACUNAN TIMBAL,” *Acta Pharm. Indones.*, vol. 42, pp. 84–91, Dec. 2017, doi: 10.5614/api.v42i2.5656.
- [147] G. Cerri, M. de Gennaro, M. C. Bonferoni, and C. Caramella, “Zeolites in biomedical application: Zn-exchanged clinoptilolite-rich rock as active carrier for antibiotics in anti-acne topical therapy,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 27, no. 3–4, pp. 141–150, Dec. 2004, doi: 10.1016/J.CLAY.2004.04.004.
- [148] G. Cerri *et al.*, “Natural zeolites for pharmaceutical formulations: Preparation and evaluation of a clinoptilolite-based material,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 223, pp. 58–67, Mar. 2016, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2015.10.034.
- [149] M. Razzak, T. Las, and P. Priyambodo, “The Characterization of Indonesian’s Natural Zeolite For Water Filtration System,” *J. Kim. Val.*, vol. 3, Nov. 2013, doi: 10.15408/jkv.v3i2.518.
- [150] Syafriadi, S. Marhamah, and M. Al Muttaqii, “PENGARUH VARIASI KONSENTRASI NaOH PADA ZEOLIT ALAM LAMPUNG TERHADAP PRODUK SILIKA,” *J. Ris. Teknol. Ind.*, vol. 15, pp. 393–402, Dec. 2021.
- [151] J. Adisaputro and S. Ginting, “Ethanol Dehydration in Fixed Bed Column Using Pellet Adsorbent From Natural Zeolite Lampung,” *J. Rekayasa Kim. Lingkungan.*, vol. 17, pp. 53–63, May 2022, doi: 10.23955/rkl.v17i1.24866.
- [152] K. Ståhl and R. Thomasson, “The dehydration and rehydration processes in the natural zeolite mesolite studied by conventional and synchrotron X-ray powder diffraction,” *Zeolites*, vol. 14, no. 1, pp. 12–17, Jan. 1994, doi: 10.1016/0144-2449(94)90048-5.
- [153] R. P, “The thermal dehydration of natural zeolites,” *Meded Landbouwhoges. Wageningen*, vol. 74, Jan. 1974.
- [154] R. Wang, C. Xia, and B. Peng, “Fundamental Understanding and Catalytic

Applications of Hollow MFI-type Zeolites,” *Catal. Today*, vol. 405–406, Jul. 2022, doi: 10.1016/j.cattod.2022.06.026.

- [155] D. Yuan *et al.*, “Creation of mesostructured hollow Y zeolite by selective demetallation of artificial heterogeneous Al distributed zeolite crystal,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, Nov. 2016, doi: 10.1039/C6CY01841F.
- [156] V. Krstić, “Role of zeolite adsorbent in water treatment,” *Handb. Nanomater. Wastewater Treat. Fundam. Scale up Issues*, pp. 417–481, Jan. 2021, doi: 10.1016/B978-0-12-821496-1.00024-6.
- [157] E. Pérez-Botella, S. Valencia, and F. Rey, “Zeolites in Adsorption Processes: State of the Art and Future Prospects,” *Chem. Rev.*, vol. XXXX, Oct. 2022, doi: 10.1021/acs.chemrev.2c00140.
- [158] Y. Supriyatna, D. Birawidha, and S. Sumardi, “LAMPUNG ZEOLITE UTILIZATION AS GAS EMISSION ADSORBANT ON CHARCOAL MAKING PROCESS,” Jan. 2023.
- [159] E. Gagliano *et al.*, “Removal of ammonium from wastewater by zeolite synthesized from volcanic ash: Batch and column tests,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 10, p. 107539, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.107539.
- [160] B. Zhakisheva, J. J. Gutiérrez-Sevillano, and S. Calero, “Ammonia and water in zeolites: Effect of aluminum distribution on the heat of adsorption,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 306, p. 122564, Nov. 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.122564.
- [161] M. A. Barros, “BINARY ION EXCHANGE ISOTHERMS IN NaY ZEOLITE,” Jan. 2023.
- [162] M. Kuronen, M. Weller, R. Townsend, and R. Harjula, “Ion exchange selectivity and structural changes in highly aluminous zeolites,” *React. Funct. Polym. - REACT FUNCT POLYM*, vol. 66, pp. 1350–1361, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2006.03.019.
- [163] G. Jiang, H. Yan, Y. Xu, W. Cai, and H. Xia, “Modification of Beta Zeolites and Their Application in Catalytic Oxidation of Propane,” *ChemistrySelect*, vol. 7, Feb. 2022, doi: 10.1002/slct.202103425.
- [164] M. Anilkumar, N. Loke, V. Patil, R. Panday, and S. G., “Hydrocracking of hydrotreated Light Cycle Oil to mono aromatics over non-noble bi-

- functional (Ni-W supported) zeolite catalysts,” *Catal. Today*, vol. 358, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.cattod.2019.12.027.
- [165] M. Lusardi and M. Davis, *Investigation of the active Bronsted acid site for the DME carbonylation reaction in chabazite-type zeolites*. 2019.
- [166] H.-Y. Kong, H.-D. Chen, R. Yu, and W.-P. Zhang, “A Combination of DFT and Solid-state NMR Study on the Relationship between Framework Al Distribution and Bronsted Acidity in SSZ-39 Zeolite,” *J. Mol. Catal.*, vol. 35, pp. 215–225, Jun. 2021, doi: 10.16084/j.issn1001-3555.2021.03.002.
- [167] L. Zhang *et al.*, “Active Zn Species Nest in Dealumination Zeolite Composite for Propane Dehydrogenation,” *Catal. Letters*, Dec. 2022, doi: 10.1007/s10562-022-04244-4.
- [168] S. Sasongko, D. D. Anggoro, L. Buchori, R. Febrianto, and E. Siagian, *The effect of dealumination process on zeolite Y acidity and morphology*, vol. 2197. 2020.
- [169] S. Wang, Y. He, W. Jiao, J. Wang, and W. Fan, “Recent experimental and theoretical studies on Al siting/acid site distribution in zeolite framework,” *Current Opinion in Chemical Engineering*, vol. 23. 2019, doi: 10.1016/j.coche.2019.04.002.
- [170] J. Li, M. Gao, W. Yan, and J. Yu, “Regulation of the Si/Al ratios and Al distributions of zeolites and their impact on properties,” *Chem. Sci.*, vol. 14, no. 8, pp. 1935–1959, 2023, doi: 10.1039/D2SC06010H.
- [171] K. Hrachovcová, Z. Tišler, E. Svobodová, and J. Šafář, “Modified alkali activated zeolite foams with improved textural and mechanical properties,” *Minerals*, vol. 10, no. 5, 2020, doi: 10.3390/min10050483.
- [172] A. H. Englert and J. Rubio, “Characterization and environmental application of a Chilean natural zeolite,” *Int. J. Miner. Process.*, vol. 75, no. 1–2, 2005, doi: 10.1016/j.minpro.2004.01.003.
- [173] A. Corma, “State of the art and future challenges of zeolites as catalysts,” *J. Catal.*, vol. 216, no. 1–2, pp. 298–312, May 2003, doi: 10.1016/S0021-9517(02)00132-X.
- [174] L. Shirazi, E. Jamshidi, and M. R. Ghasemi, “The effect of Si/Al ratio of ZSM-5 zeolite on its morphology, acidity and crystal size,” *Cryst. Res.*

- Technol.*, vol. 43, no. 12, 2008, doi: 10.1002/crat.200800149.
- [175] X. Du and E. Wu, "Porosity of microporous zeolites A, X and ZSM-5 studied by small angle X-ray scattering and nitrogen adsorption," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 68, no. 9, 2007, doi: 10.1016/j.jpics.2007.04.013.
- [176] H. Chen *et al.*, "Catalytic fast pyrolysis of cellulose to aromatics over hierarchical nanocrystalline ZSM-5 zeolites prepared using sucrose as a template," *Catal. Commun.*, vol. 110, 2018, doi: 10.1016/j.catcom.2018.03.016.
- [177] J. F. Silva, E. D. Ferracine, and D. Cardoso, "Effects of different variables on the formation of mesopores in Y zeolite by the action of CTA+ surfactant," *Appl. Sci.*, vol. 8, no. 8, Aug. 2018, doi: 10.3390/app8081299.
- [178] A. Al-Nayili, K. Yakabi, and C. Hammond, "Hierarchically porous BEA stannosilicates as unique catalysts for bulky ketone conversion and continuous operation," *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, Jan. 2015, doi: 10.1039/C5TA08709K.
- [179] C. H. L. Tempelman, X. Zhu, K. Gudun, B. Mezari, B. Shen, and E. J. M. Hensen, "Texture, acidity and fluid catalytic cracking performance of hierarchical faujasite zeolite prepared by an amphiphilic organosilane," *Fuel Process. Technol.*, vol. 139, 2015, doi: 10.1016/j.fuproc.2015.06.025.
- [180] S. Oruji, R. Khoshbin, and R. Karimzadeh, "Preparation of hierarchical structure of Y zeolite with ultrasonic-assisted alkaline treatment method used in catalytic cracking of middle distillate cut: The effect of irradiation time," *Fuel Process. Technol.*, vol. 176, 2018, doi: 10.1016/j.fuproc.2018.03.035.
- [181] M. Gackowski and J. Datka, "Acid properties of hierarchical zeolites Y," *Molecules*, vol. 25, no. 5, 2020, doi: 10.3390/molecules25051044.
- [182] T. Puspitasari *et al.*, "The physicochemical characteristics of natural zeolites governing the adsorption of Pb<sup>2+</sup> from aqueous environment," in *Key Engineering Materials*, 2019, vol. 811 KEM, doi: 10.4028/www.scientific.net/KEM.811.92.
- [183] C. Jonscher *et al.*, "Origin of Morphology Change and Effect of Crystallization Time and Si/Al Ratio during Synthesis of Zeolite ZSM-5," *ChemCatChem*, vol. 14, no. 3, 2022, doi: 10.1002/cctc.202101248.

- [184] N. Sobuś, I. Czekaj, V. Diichuk, and I. Kobasa, “Characteristics of the structure of natural zeolites and their potential application in catalysis and adsorption processes,” *Tech. Trans.*, pp. 1–20, Jan. 2020, doi: 10.37705/TechTrans/e2020043.
- [185] A. Palčić and V. Valtchev, “Analysis and control of acid sites in zeolites,” *Applied Catalysis A: General*, vol. 606. 2020, doi: 10.1016/j.apcata.2020.117795.
- [186] M. M. Lopes, T. C. Coutinho, and C. S. Farinas, “Modification of zeolite with metallic ions improves the immobilization of phytase,” *Biocatal. Agric. Biotechnol.*, vol. 36, p. 102137, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.BCAB.2021.102137.
- [187] X. Li, W. Dong, J. Zhang, S. Shao, and Y. Cai, “Preparation of bio-oil derived from catalytic upgrading of biomass vacuum pyrolysis vapor over metal-loaded HZSM-5 zeolites,” *J. Energy Inst.*, vol. 93, no. 2, 2020, doi: 10.1016/j.joei.2019.06.005.
- [188] T. Derbe, S. Temesgen, and M. Bitew, “A Short Review on Synthesis, Characterization, and Applications of Zeolites,” *Advances in Materials Science and Engineering*, vol. 2021. 2021, doi: 10.1155/2021/6637898.
- [189] M. Boronat and A. Corma, “Factors Controlling the Acidity of Zeolites,” *Catal. Letters*, vol. 145, no. 1, pp. 162–172, 2015, doi: 10.1007/s10562-014-1438-7.
- [190] F. Yi *et al.*, “Correlation of Brønsted acid sites and Al distribution in ZSM-5 zeolites and their effects on butenes conversion,” *Fuel*, vol. 320, p. 123729, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.123729.
- [191] M. Ravi, V. L. Sushkevich, and J. A. van Bokhoven, “Towards a better understanding of Lewis acidic aluminium in zeolites,” *Nat. Mater.*, vol. 19, no. 10, pp. 1047–1056, 2020, doi: 10.1038/s41563-020-0751-3.
- [192] B. Orazbayev, D. Kozhakhmetova, R. Wójtowicz, and J. Krawczyk, “Modeling of a Catalytic Cracking in the Gasoline Production Installation with a Fuzzy Environment,” *Energies*, vol. 13, 4736, pp. 2–13, Sep. 2020, doi: 10.3390/en13184736.
- [193] C. Li, A. Vidal-Moya, P. J. Miguel, J. Dedecek, M. Boronat, and A. Corma,



- “Selective Introduction of Acid Sites in Different Confined Positions in ZSM-5 and Its Catalytic Implications,” *ACS Catal.*, vol. 8, no. 8, pp. 7688–7697, Aug. 2018, doi: 10.1021/acscatal.8b02112.
- [194] T. Wu *et al.*, “Butylene catalytic cracking to propylene over a hierarchical HZSM-5 zeolite: Location of acid sites controlling the reaction pathway,” *Mol. Catal.*, vol. 453, pp. 161–169, Jul. 2018, doi: 10.1016/J.MCAT.2018.04.026.
- [195] K. Yuan *et al.*, “Regulating the distribution of acid sites in ZSM-11 zeolite with different halogen anions to enhance its catalytic performance in the conversion of methanol to olefins,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 341, p. 112051, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.112051.
- [196] A. Aloise *et al.*, “Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 302, p. 110198, Aug. 2020, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2020.110198.
- [197] Y. Yu *et al.*, “Post-modification of desilicated MFI zeolites by phosphorous promoter,” *Mol. Catal.*, vol. 483, p. 110768, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.MCAT.2020.110768.
- [198] F. Jokar, S. M. Alavi, and M. Rezaei, “Investigating the hydroisomerization of n-pentane using Pt supported on ZSM-5, desilicated ZSM-5, and modified ZSM-5/MCM-41,” *Fuel*, vol. 324, p. 124511, Sep. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.124511.
- [199] L. N. Vosmerikova, Z. M. Matieva, Y. M. Snatenkova, N. V. Kolesnichenko, V. I. Zaikovskii, and A. V. Vosmerikov, “Conversion of dimethyl ether to liquid hydrocarbons over Zn-isomorphously substituted HZSM-5,” *Fuel*, vol. 320, p. 123959, Jul. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.123959.
- [200] M. Liu, S. Jia, C. Li, A. Zhang, C. Song, and X. Guo, “Facile preparation of Sn- $\beta$  zeolites by post-synthesis (isomorphous substitution) method for isomerization of glucose to fructose,” *Chinese J. Catal.*, vol. 35, no. 5, pp. 723–732, May 2014, doi: 10.1016/S1872-2067(14)60071-1.
- [201] Q. Yue, J. Zhang, M. Shamzhy, and M. Opanasenko, “Seeded growth of isomorphously substituted chabazites in proton-form,” *Microporous*

- Mesoporous Mater.*, vol. 280, pp. 331–336, May 2019, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2019.02.017.
- [202] T. Pang *et al.*, “Recent advance in synthesis and application of heteroatom zeolites,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 32, no. 1, pp. 328–338, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.CCLET.2020.04.018.
- [203] B. Meng *et al.*, “Enhancement of the strong Brønsted acidity and mesoporosity: Zr<sup>4+</sup> promoted framework modification of Zeolite Y,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 335, p. 111849, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111849.
- [204] R. Zhang, R. Zou, W. Li, Y. Chang, and X. Fan, “On understanding the sequential post-synthetic microwave-assisted dealumination and alkaline treatment of Y zeolite,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 333, p. 111736, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.micromeso.2022.111736.
- [205] B. Valle, R. Palos, J. Bilbao, and A. G. Gayubo, “Role of zeolite properties in bio-oil deoxygenation and hydrocarbons production by catalytic cracking,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 227, p. 107130, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.FUPROC.2021.107130.
- [206] J. L. Figueroa-Campos *et al.*, “Modulating accessibility, acidity and hydrogenation functions on mesoporous NiO<sub>1-x</sub>/Y-zeolite for vanillin hydrodeoxygenation,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 336, p. 111868, May 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.111868.
- [207] Y. Hirota, R. Betsuno, Y. Hotta, X. Li, K. Miyake, and N. Nishiyama, “Catalytic performance of Zn-containing MFI zeolites in acetone-to-aromatics reactions,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 341, p. 112070, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2022.112070.
- [208] A. Inayat, A. Inayat, W. Schwieger, B. Sokolova, and P. Lestinsky, “Enhancing aromatics and olefins yields in thermo-catalytic pyrolysis of LDPE over zeolites: Role of staged catalysis and acid site density of HZSM-5,” *Fuel*, vol. 314, p. 123071, Apr. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.123071.
- [209] S. Lee *et al.*, “Enhanced catalytic activity of phosphorus-modified SSZ-13 zeolite in the ethylene-to-propylene reaction by controlling acidity and intracrystalline diffusivity,” *Chem. Eng. J.*, vol. 446, p. 137169, Oct. 2022,

doi: 10.1016/J.CEJ.2022.137169.

- [210] G. Park, C. Ahn, S. Park, Y. Lee, G. Kwak, and S. K. Kim, "Diffusion-dependent upgrading of hydrocarbons synthesized by Co/zeolite bifunctional Fischer–Tropsch catalysts," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 607, p. 117840, Oct. 2020, doi: 10.1016/J.APCATA.2020.117840.
- [211] V. L'hospital, C. Coudercy, L. Pinard, J. Rousseau, S. Loridant, and A. Le Valant, "Syngas conversion into light hydrocarbons over bifunctional catalyst: Effect of the density of contact between Cu-ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and SAPO-34," *Appl. Catal. A Gen.*, p. 118757, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.APCATA.2022.118757.
- [212] L. Wang *et al.*, "Combined strategy and Ni NPs/SiO<sub>2</sub> aerogel catalyst for cracking hydrocarbon fuels," *J. Power Sources*, vol. 506, p. 230172, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JPOWSOUR.2021.230172.
- [213] S. Liu, D. Sun, and H. Tian, "Novel hydrophobic catalysts to promote hydration at the water-oil interface," 2021, doi: 10.1039/d1ra01188j.
- [214] Y. Qiu, G. Zhao, G. Liu, L. Wang, and X. Zhang, "Catalytic Cracking of Supercritical n-Dodecane over Wall-Coated Nano-Ag/HZSM-5 Zeolites," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 53, no. 47, pp. 18104–18111, Nov. 2014, doi: 10.1021/ie503335h.
- [215] S. Li *et al.*, "Rational screening of transition metal single-atom-doped ZSM-5 zeolite catalyst for naphtha cracking from microkinetic analysis," *Chem. Eng. J.*, vol. 445, p. 136670, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2022.136670.
- [216] K. B. Abdan, S. C. Yong, E. C. W. Chiang, R. A. Talib, T. C. Hui, and L. C. Hao, "Barrier properties, antimicrobial and antifungal activities of chitin and chitosan-based IPNs, gels, blends, composites, and nanocomposites," *Handb. Chitin Chitosan Vol. 2 Compos. Nanocomposites from Chitin Chitosan, Manuf. Characterisations*, pp. 175–227, Jan. 2020, doi: 10.1016/B978-0-12-817968-0.00006-8.
- [217] Y. Hua, S. Liu, R. Li, and L. Mei, "Experimental study of regulated and unregulated emissions from a diesel engine using coal-based fuels," *Fuel*, vol. 280, p. 118658, Nov. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.118658.
- [218] H. Song *et al.*, "Co-gasification of petroleum coke with coal at high

- temperature: Effects of blending ratio and the catalyst,” *Fuel*, vol. 307, p. 121863, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121863.
- [219] T. Xu, J. Chen, Y. Wu, X. Gao, and S. Bhattacharya, “Syngas production from two-step CO<sub>2</sub> gasification of low rank coal in an entrained flow reactor,” *J. Energy Inst.*, vol. 103, pp. 169–176, Aug. 2022, doi: 10.1016/J.JOEL.2022.06.004.
- [220] R. H. Williams and E. D. Larson, “A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal,” *Energy Sustain. Dev.*, vol. 7, no. 4, pp. 103–129, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0973-0826(08)60382-8.
- [221] J. Frątczak *et al.*, “Direct primary brown coal liquefaction via non-catalytic and catalytic co-processing with model, waste and petroleum-derived hydrogen donors,” *Fuel*, vol. 234, pp. 364–370, Dec. 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.06.131.
- [222] Z. Feng *et al.*, “Co-pyrolysis of mild liquefaction solid product and low rank coals: Products distributions, products properties and interactions,” *Fuel*, vol. 306, p. 121719, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121719.
- [223] S. Huang, L. Pan, Y. Li, S. Wu, Y. Wu, and J. Gao, “Investigation on hydrogen migration and redistribution characteristics during co-pyrolysis of lignite with hydrogen-rich carbonaceous matters,” *Fuel*, vol. 303, p. 121268, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.121268.
- [224] Y. H. Kang *et al.*, “Catalytic hydroconversion of soluble portion in the extraction from Hecaogou subbituminous coal to clean liquid fuel over a Y/ZSM-5 composite zeolite-supported nickel catalyst,” *Fuel*, vol. 269, p. 117326, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.117326.
- [225] B. Wei, L. Jin, D. Wang, H. Shi, and H. Hu, “Catalytic upgrading of lignite pyrolysis volatiles over modified HY zeolites,” *Fuel*, vol. 259, p. 116234, Jan. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2019.116234.
- [226] W. T. Li *et al.*, “Catalytic hydroconversion of methanol-soluble portion from Xiaolongtan lignite over difunctional Ni/Z5A,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 148, pp. 146–154, Jul. 2016, doi: 10.1016/J.FUPROC.2016.02.036.
- [227] G. H. Liu *et al.*, “Deep hydroconversion of ethanol-soluble portion from the

- ethanolysis of Dahuangshan lignite to clean liquid fuel over a mordenite supported nickel catalyst,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, pp. 13–21, May 2019, doi: 10.1016/J.JAAP.2019.01.002.
- [228] N. M. Aljabri, Z. Lai, N. Hadjichristidis, and K. W. Huang, “Renewable aromatics from the degradation of polystyrene under mild conditions,” *J. Saudi Chem. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp. 983–989, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.JSCS.2017.05.005.
- [229] Y. Tan, W. Hu, Y. Du, and J. Li, “Species and impacts of metal sites over bifunctional catalyst on long chain n-alkane hydroisomerization: A review,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 611, p. 117916, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.APCATA.2020.117916.
- [230] N. Batalha, J. D. Comparot, A. Le Valant, and L. Pinard, “In situ FTIR spectroscopy to unravel the bifunctional nature of aromatics hydrogenation synergy on zeolite/metal catalysts,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 1117–1129, Jan. 2022, doi: 10.1039/D1CY01724A.
- [231] D. Wang *et al.*, “Electronic Tuning of Ni by Mo Species for Highly Efficient Hydroisomerization of n-Alkanes Comparable to Pt-Based Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 10, no. 18, pp. 10449–10458, Sep. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c01159.
- [232] C. Li *et al.*, “Study on catalytic performance of oil-soluble iron-nickel bimetallic catalyst in coal/oil co-processing,” *Fuel*, vol. 219, pp. 30–36, May 2018, doi: 10.1016/J.FUEL.2018.01.068.
- [233] Y. Lyu *et al.*, “Metal-acid balance in the in-situ solid synthesized Ni/SAPO-11 catalyst for n-hexane hydroisomerization,” *Fuel*, vol. 243, pp. 398–405, 2019, doi: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.01.013>.
- [234] C. A. A. Monteiro, D. Costa, J. L. Zotin, and D. Cardoso, “Effect of metal-acid site balance on hydroconversion of decalin over Pt/Beta zeolite bifunctional catalysts,” *Fuel*, vol. 160, 2015, doi: 10.1016/j.fuel.2015.07.054.
- [235] P. S. F. Mendes, J. M. Silva, M. F. Ribeiro, A. Daudin, and C. Bouchy, “Bifunctional Intimacy and its Interplay with Metal-Acid Balance in Shaped Hydroisomerization Catalysts,” *ChemCatChem*, vol. 12, no. 18, 2020, doi:

10.1002/cctc.202000624.

- [236] J. Morávková *et al.*, “The effect of the nanoscale intimacy of platinum and acid centres on the hydroisomerization of short-chain alkanes,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 634, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.apcata.2022.118535.
- [237] F. M. Alotaibi, R. H. Abudawood, H. A. Al-Megren, M. C. Al-Kinany, E. H. Jamea, and A. A. Garforth, “The catalytic stability of some selected bifunctional nanoporous-based catalysts in the hydroisomerisation of n-C7 and the effect of post-synthesis modification techniques,” *Appl. Petrochemical Res.*, vol. 4, no. 1, pp. 95–136, May 2014, doi: 10.1007/s13203-014-0057-y.
- [238] J. Přeč *et al.*, “Core-Shell Metal Zeolite Composite Catalysts for in Situ Processing of Fischer-Tropsch Hydrocarbons to Gasoline Type Fuels,” *ACS Catal.*, vol. 10, no. 4, pp. 2544–2555, Feb. 2020, doi: 10.1021/acscatal.9b04421.
- [239] Y. Chai *et al.*, “Noble Metal Particles Confined in Zeolites: Synthesis, Characterization, and Applications,” *Adv. Sci.*, vol. 6, p. 1900299, Aug. 2019, doi: 10.1002/advs.201900299.
- [240] D. Fodor, T. Ishikawa, F. Krumeich, and J. A. van Bokhoven, “Synthesis of Single Crystal Nanoreactor Materials with Multiple Catalytic Functions by Incipient Wetness Impregnation and Ion Exchange,” *Adv. Mater.*, vol. 27, no. 11, pp. 1919–1923, Mar. 2015, doi: <https://doi.org/10.1002/adma.201404628>.
- [241] X. Zhu, H. Cho, M. Pasupong, and J. Regalbuto, “Charge-Enhanced Dry Impregnation: A Simple Way to Improve the Preparation of Supported Metal Catalysts,” *ACS Catal.*, vol. 3, pp. 625–630, Mar. 2013, doi: 10.1021/cs3008347.
- [242] T. M. E.-Y.-H. Su, “Role of Precious Metal Catalysts,” Rijeka: IntechOpen, 2012, p. Ch. 14.
- [243] A. Fakrudin, A. Ramli, and M. I. Abdul Mutalib, “Effect of preparation method on physicochemical properties of Fe/zeolite catalyst,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1123, p. 12061, 2018, doi: 10.1088/1742-6596/1123/1/012061.
- [244] E. F. Mohamed, G. Awad, H. Zaitan, C. Andriantsiferana, and M.-H.

- Manero, "Transition metals-incorporated zeolites as environmental catalysts for indoor air ozone decomposition," *Environ. Technol.*, vol. 39, no. 7, pp. 878–886, Apr. 2018, doi: 10.1080/09593330.2017.1315457.
- [245] G. A. Nasser *et al.*, "Green in-situ incorporation of metals in chabazite (CHA) zeolite," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 326, 2021, doi: 10.1016/j.micromeso.2021.111375.
- [246] M. Sedighi, M. Ghasemi, M. Sadeqzadeh, and M. Hadi, "Thorough study of the effect of metal-incorporated SAPO-34 molecular sieves on catalytic performances in MTO process," *Powder Technol.*, vol. 291, 2016, doi: 10.1016/j.powtec.2015.11.066.
- [247] M. Shamzhy, M. Opanasenko, P. Concepción, and A. Martínez, "New trends in tailoring active sites in zeolite-based catalysts," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 48, no. 4, pp. 1095–1149, 2019, doi: 10.1039/C8CS00887F.
- [248] Z. Ou *et al.*, "Encapsulating subnanometric metal clusters in zeolites for catalysis and their challenges," *Chem. Eng. J.*, vol. 430, p. 132925, Feb. 2022, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.132925.
- [249] Y. Zhang *et al.*, "Imidazolium-type ionic liquid-assisted formation of the MFI zeolite loaded with metal nanoparticles for hydrogenation reactions," *Chem. Eng. J.*, vol. 412, p. 128599, May 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.128599.
- [250] D. Farrusseng and A. Tuel, "Perspectives on zeolite-encapsulated metal nanoparticles and their applications in catalysis," *New J. Chem.*, vol. 40, no. 5, pp. 3933–3949, 2016, doi: 10.1039/C5NJ02608C.
- [251] J. De Graaf, A. J. Van Dillen, K. P. De Jong, and D. C. Koningsberger, "Preparation of Highly Dispersed Pt Particles in Zeolite Y with a Narrow Particle Size Distribution: Characterization by Hydrogen Chemisorption, TEM, EXAFS Spectroscopy, and Particle Modeling," *J. Catal.*, vol. 203, no. 2, pp. 307–321, Oct. 2001, doi: 10.1006/JCAT.2001.3337.
- [252] M. Limlamthong, S. Tesana, and A. C. K. Yip, "Metal encapsulation in zeolite particles: A rational design of zeolite-supported catalyst with maximum site activity," *Adv. Powder Technol.*, vol. 31, no. 3, pp. 1274–1279, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.APT.2020.01.006.

- [253] S. Goel, S. I. Zones, and E. Iglesia, “Encapsulation of Metal Clusters within MFI via Interzeolite Transformations and Direct Hydrothermal Syntheses and Catalytic Consequences of Their Confinement,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, no. 43, pp. 15280–15290, Oct. 2014, doi: 10.1021/ja507956m.
- [254] S. I. Zones, “Conversion of faujasites to high-silica chabazite SSZ-13 in the presence of N,N,N-trimethyl-1-adamantammonium iodide,” *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 87, no. 22, pp. 3709–3716, 1991, doi: 10.1039/FT9918703709.
- [255] W. Liu *et al.*, “Inter-zeolite transformation from \*MRE to EUO: A new synthesis route for EUO zeolite,” *Catal. Today*, Mar. 2022, doi: 10.1016/J.CATTOD.2022.03.011.
- [256] S. Molitorisová, Y. Zhang, M. Kubů, A. Li, Z. Tošner, and M. Shamzhy, “2D-to-3D zeolite transformation for the preparation of Pd@MWW catalysts with tuneable acidity,” *Catal. Today*, vol. 390–391, pp. 109–116, May 2022, doi: 10.1016/J.CATTOD.2021.11.041.
- [257] Y. Zhang, M. Kubů, M. Mazur, and J. Čejka, “Encapsulation of Pt nanoparticles into IPC-2 and IPC-4 zeolites using the ADOR approach,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 279, pp. 364–370, May 2019, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2019.01.018.
- [258] A. W. A.D. McNaught, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the “Gold Book”)*. Blackwell Scientific Publications, 2019.
- [259] F. Saito and P. R. Schreiner, “Determination of the Absolute Configurations of Chiral Alkanes – An Analysis of the Available Tools,” *European J. Org. Chem.*, vol. 2020, no. 40, pp. 6328–6339, Oct. 2020, doi: 10.1002/EJOC.202000711.
- [260] F. Ma, S. Wang, D. T. Wu, and N. Wu, “Electric-field-induced assembly and propulsion of chiral colloidal clusters,” *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 112, no. 20, pp. 6307–6312, May 2015, doi: 10.1073/pnas.1502141112.
- [261] P. Behera *et al.*, “Electric field control of chirality,” *Sci. Adv.*, vol. 8, no. 1, p. eabj8030, Aug. 2022, doi: 10.1126/sciadv.abj8030.
- [262] M. Li *et al.*, “Light-Driven Chiral Switching of Supramolecular Metallacycles with Photoreversibility,” *Chem*, vol. 5, no. 3, pp. 634–648,



Mar. 2019, doi: 10.1016/J.CHEMPR.2018.12.006.

- [263] S. V Stovbun, A. M. Zanin, A. A. Skoblin, D. V Zlenko, V. Stovbun, and A. A. Skoblin, “The weak magnetic field inhibits the supramolecular self-ordering of chiral molecules,” 2020, doi: 10.1038/s41598-020-74297-1.
- [264] C. Zhang *et al.*, “ARTICLE Room-temperature chiral charge pumping in Dirac semimetals,” *Nat. Publ. Gr.*, 2017, doi: 10.1038/ncomms13741.
- [265] S. L. Adler, “Axial-Vector Vertex in Spinor Electrodynamics,” *Phys. Rev.*, vol. 177, no. 5, pp. 2426–2438, Jan. 1969, doi: 10.1103/PhysRev.177.2426.
- [266] D. E. Kharzeev, “The Chiral Magnetic Effect and anomaly-induced transport,” *Prog. Part. Nucl. Phys.*, vol. 75, pp. 133–151, Mar. 2014, doi: 10.1016/J.PPNP.2014.01.002.
- [267] de Gennes, P. & Prost., *Magnetic field effects In The Physics of Liquid Crystals*. Clarendon Press, Oxford, 1993.
- [268] N. E. Geacintov, F. Van Nostrand, J. F. Becker, and J. B. Tinkel, “Magnetic field induced orientation of photosynthetic systems,” *Biochim. Biophys. Acta - Bioenerg.*, vol. 267, no. 1, pp. 65–79, Apr. 1972, doi: 10.1016/0005-2728(72)90138-7.
- [269] J. P. Lu, “Novel Magnetic Properties of Carbon Nanotubes,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 74, no. 7, pp. 1123–1126, Feb. 1995, doi: 10.1103/PhysRevLett.74.1123.
- [270] T. Hardwick, R. Cicala, T. Wirth, and N. Ahmed, “Memory of chirality in a room temperature flow electrochemical reactor,” 2020, doi: 10.1038/s41598-020-73957-6.
- [271] K. Miura, M. Shimada, K. Mae, and H. Y. Sock, “Extraction of coal below 350°C in flowing non-polar solvent,” *Fuel*, vol. 80, no. 11, pp. 1573–1582, Sep. 2001, doi: 10.1016/S0016-2361(01)00036-9.
- [272] H. Shui, “Study on hydro-liquefaction kinetics of thermal dissolution soluble fraction from Shenfu sub-bituminous coal,” *Fuel*, vol. 200, pp. 576–582, 2017, doi: 10.1016/j.fuel.2017.03.048.
- [273] M. Rahman, “Effect of direct coal liquefaction conditions on coal liquid quality,” *Energy and Fuels*, vol. 29, no. 6, pp. 3649–3657, 2015, doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00566.

- [274] P. N. Kuznetsov, E. S. Kamenskiy, and L. I. Kuznetsova, "Solvolysis of Bituminous Coal in Coal-and Petroleum-Derived Commercial Solvents," 2020, doi: 10.1021/acsomega.0c00915.
- [275] M. Sun *et al.*, "Pyrolysis characteristics of ethanol swelling Shendong coal and the composition distribution of its coal tar," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 138, pp. 94–102, Mar. 2019, doi: 10.1016/J.JAAP.2018.12.012.
- [276] Q. Sheng, "The effect of small molecular compounds in coal on quick direct coal liquefaction at a high temperature," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 37, no. 1, pp. 28–37, 2015, doi: 10.1080/15567036.2014.922647.
- [277] A. D. McNaught and A. Wilkinson, *IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book")*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 2019.
- [278] B. Yan, G. Zhang, P. Gao, H. Li, S. Ren, and W. Wu, "Dissolution behavior of hydrogen in the model recycle solvent of mild direct coal liquefaction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 223, p. 106982, Dec. 2021, doi: 10.1016/J.FUPROC.2021.106982.
- [279] C. Chen, J. Gao, and Y. Yan, "Role of Noncovalent Bonding in Swelling of Coal," *Energy & Fuels*, vol. 12, no. 6, pp. 1328–1334, Nov. 1998, doi: 10.1021/ef970065w.
- [280] L. Shi, Q. Liu, X. Guo, W. Wu, and Z. Liu, "Pyrolysis behavior and bonding information of coal — A TGA study," *Fuel Process. Technol.*, vol. 108, pp. 125–132, Apr. 2013, doi: 10.1016/j.fuproc.2012.06.023.
- [281] R. Hou *et al.*, "Strength analysis of noncovalent interactions between lignite and direct liquefaction solvents: A joint study of DFT calculations and swelling ratio determination," *Fuel*, vol. 299, p. 120920, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.FUEL.2021.120920.
- [282] Y. Zhao, L. Huang, F. Ma, and M. Zhong, "Effects of Swelling on Structure, Composition and Pyrolysis Behavior of Xinjiang Naomaohu Coal," *Guocheng Gongcheng Xuebao/The Chinese J. Process Eng.*, vol. 18, pp. 218–224, Feb. 2018, doi: 10.12034/j.issn.1009-606X.217227.
- [283] Y. Ma *et al.*, "Effect of Swelling by Organic Solvent on Structure, Pyrolysis,

- and Methanol Extraction Performance of Hefeng Bituminous Coal,” *ACS Omega*, vol. XXXX, Jun. 2021, doi: 10.1021/acsomega.0c06105.
- [284] B. Zhang, J. Zhu, D. Tang, and Y. Jiang, “The effect of adsorption-induced swelling on porosity based on the transient coal swelling model,” *AIP Adv.*, vol. 9, no. 3, p. 035229, Mar. 2019, doi: 10.1063/1.5087633.
- [285] D. R. Spears, L. D. Kispert, and L. Piekara-Sady, “Low temperature swelling of Argonne premium coal samples: effect on micropore shape and size,” *Fuel*, vol. 71, no. 9, pp. 1003–1014, Sep. 1992, doi: 10.1016/0016-2361(92)90108-Z.
- [286] L. Wang *et al.*, “Effects of solvent extraction on the microstructure of bituminous coal-based graphite,” *Carbon Lett.*, Oct. 2021, doi: 10.1007/s42823-021-00290-x.
- [287] R. Uwaoma, “Influence of Density Separation of Selected South African Coal Fines on the Products Obtained during Liquefaction Using Tetralin as a Solvent,” *Energy and Fuels*, vol. 33, no. 3, pp. 1837–1849, 2019, doi: 10.1021/acs.energyfuels.8b03512.
- [288] P. Hou, “Rational Design of Hydrogen-Donor Solvents for Direct Coal Liquefaction,” *Energy and Fuels*, vol. 32, no. 4, pp. 4715–4723, 2018, doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03947.
- [289] J. K. Bai, X. Bin Zhang, W. Li, X. B. Wang, Z. Y. Du, and W. Y. Li, “Rate constant of hydrogen transfer from H-donor solvents to coal radicals,” *Fuel*, vol. 318, p. 123621, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.123621.
- [290] S. Vasireddy, B. Morreale, A. Cugini, C. Song, and J. Spivey, “Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: Chemistry, catalysis, technological status and challenges,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, pp. 311–345, Feb. 2011, doi: 10.1039/C0EE00097C.
- [291] S. Gao, “Effect of recycle solvent hydrotreatment on oil yield of direct coal liquefaction,” *Energies*, vol. 8, no. 7, pp. 6795–6805, 2015, doi: 10.3390/en8076795.
- [292] X. Li, D. E. Priyanto, R. Ashida, and K. Miura, “Two-Stage Conversion of Low-Rank Coal or Biomass into Liquid Fuel under Mild Conditions,” *Energy & Fuels*, vol. 29, no. 5, pp. 3127–3133, May 2015, doi:

10.1021/ef502574b.

- [293] J. Kou, Z. Bai, W. Li, J. Bai, and Z. Guo, “Effects of Aromatic Solvents and Temperature on Rearrangement of Hydrogen Bonds in Brown Coals,” *Energy & Fuels*, vol. 27, no. 11, pp. 6419–6429, Nov. 2013, doi: 10.1021/ef400918s.
- [294] P. C. Painter, M. Sobkowiak, and J. Youtcheff, “FT-i.r. study of hydrogen bonding in coal,” *Fuel*, vol. 66, no. 7, 1987, doi: 10.1016/0016-2361(87)90338-3.
- [295] C. Chen, J. Gao, and Y. Yan, “Observation of the type of hydrogen bonds in coal by FTIR,” *Energy and Fuels*, vol. 12, no. 3, 1998, doi: 10.1021/ef970100z.
- [296] L. Song, Y. Ouyang, S. Huang, Z. Li, and M. Sun, “Insight into liquefaction process of sawdust with hydrogen donor solvents,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 160, p. 106444, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106444>.
- [297] X. LIN, J. YIN, X. DING, Y. WANG, and Z. XU, “Study on the transformation characteristic of heteroatoms during liquefaction of Naomaohu coal,” *J. Fuel Chem. Technol.*, vol. 49, no. 5, pp. 656–664, 2021, doi: [https://doi.org/10.1016/S1872-5813\(21\)60059-2](https://doi.org/10.1016/S1872-5813(21)60059-2).
- [298] H. Shui *et al.*, “Thermal dissolution of lignite and liquefaction behaviors of its thermal dissolution soluble fractions,” *Fuel*, vol. 139, pp. 516–522, Jan. 2015, doi: 10.1016/J.FUEL.2014.08.070.
- [299] J. Yin, X. Lin, C. Wang, J. Dai, Y. Wang, and Z. Xu, “Identification of the transformation features of heteroatomic compounds in a low rank coal by combining thermal extraction and various analytical approaches,” *Fuel*, vol. 270, p. 117480, Jun. 2020, doi: 10.1016/J.FUEL.2020.117480.
- [300] H. Luo, K. Ling, W. Zhang, Y. Wang, and J. Shen, “A Model of Solubility of Hydrogen in Hydrocarbons and Coal Liquid,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 33, no. 1, pp. 38–48, Nov. 2010, doi: 10.1080/15567036.2010.489106.
- [301] H. Luo and Y. Qiao, “Hydrogen solubility in model components of Shenhua coal liquefaction oil: Modeling and prediction by an artificial neural

- network,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 39, no. 7, pp. 720–725, Apr. 2017, doi: 10.1080/15567036.2016.1258443.
- [302] N. C. Osti *et al.*, “Solvent Polarity Governs Ion Interactions and Transport in a Solvated Room-Temperature Ionic Liquid,” *J. Phys. Chem. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 167–171, Jan. 2017, doi: 10.1021/acs.jpcelett.6b02587.
- [303] P. A. Lewis, C. E. Inman, F. Maya, J. M. Tour, J. E. Hutchison, and P. S. Weiss, “Molecular Engineering of the Polarity and Interactions of Molecular Electronic Switches,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 49, pp. 17421–17426, Dec. 2005, doi: 10.1021/ja055787d.
- [304] A. Rubinstein and S. Sherman, “Influence of the Solvent Structure on the Electrostatic Interactions in Proteins,” *Biophys. J.*, vol. 87, no. 3, pp. 1544–1557, 2004, doi: <https://doi.org/10.1529/biophysj.103.038620>.
- [305] L. Modesto-Costa, R. M. Gester, and V. Manzoni, “The role of electrostatic interactions and solvent polarity on the <sup>15</sup>N NMR shielding of azines,” *Chem. Phys. Lett.*, vol. 686, pp. 189–194, 2017, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2017.08.031>.
- [306] M. F. J. Mabeoone, A. R. A. Palmans, and E. W. Meijer, “Solute–Solvent Interactions in Modern Physical Organic Chemistry: Supramolecular Polymers as a Muse,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 142, no. 47, pp. 19781–19798, Nov. 2020, doi: 10.1021/jacs.0c09293.
- [307] M. Khalid *et al.*, “Solvent polarity influence on chemiexcitation efficiency of inter and intramolecular electron-transfer catalyzed chemiluminescence,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 433, p. 114161, 2022, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2022.114161>.
- [308] T. Warne *et al.*, “The structural basis for agonist and partial agonist action on a  $\beta$ 1-adrenergic receptor,” *Nature*, vol. 469, pp. 241–244, Jan. 2011, doi: 10.1038/nature09746.
- [309] E. Stauffer, J. A. Dolan, and R. Newman, “Chemistry and Physics of Fire and Liquid Fuels,” *Fire Debris Anal.*, pp. 85–129, Jan. 2008, doi: 10.1016/B978-012663971-1.50008-7.
- [310] H. L. Lord and E. A. Pfannkoch, “Sample Preparation Automation for GC Injection,” *Compr. Sampl. Sample Prep.*, vol. 2, pp. 597–612, Jan. 2012, doi:

10.1016/B978-0-12-381373-2.00061-2.

- [311] S. Moldoveanu, “Analytical pyrolysis of other natural organic polymers,” 2021, pp. 427–429.
- [312] M. Zheng, X. Li, J. Bai, and L. Guo, “Chemical structure effects on coal pyrolyzates and reactions by using large-scale reactive molecular dynamics,” *Fuel*, vol. 327, p. 125089, Nov. 2022, doi: 10.1016/J.FUEL.2022.125089.
- [313] F. E. Ndaji, I. M. Butterfield, and K. M. Thomas, “Changes in the macromolecular structure of coals with pyrolysis temperature,” *Fuel*, vol. 76, no. 2, pp. 169–177, 1997, doi: [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(96\)00175-5](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(96)00175-5).
- [314] B. Zhou, L. Shi, Q. Liu, and Z. Liu, “Examination of structural models and bonding characteristics of coals,” *Fuel*, vol. 184, pp. 799–807, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.FUEL.2016.07.081.
- [315] L. Shi, Q. Liu, X. Guo, W. Wu, and Z. Liu, “Pyrolysis behavior and bonding information of coal — A TGA study,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 108, pp. 125–132, Apr. 2013, doi: 10.1016/J.FUPROC.2012.06.023.
- [316] F. Nie, “Pyrolysis of Low-Rank Coal: From Research to Practice,” T. Meng, Ed. Rijeka: IntechOpen, 2017, p. Ch. 14.
- [317] J. T. Kwan and T. F. Yen, “Aromaticity determination of coal, oil shale, and their derivatives by x-ray diffraction,” 1976.
- [318] M. Balachandran and K. Ag, “Study of Stacking Structure of Amorphous Carbon by X-Ray Diffraction Technique,” *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 7, Apr. 2012.
- [319] J. H. Lv *et al.*, “Insight into the structural features of macromolecular aromatic species in Huolingule lignite through ruthenium ion-catalyzed oxidation,” *Fuel*, vol. 128, pp. 231–239, Jul. 2014, doi: 10.1016/J.FUEL.2014.03.007.
- [320] Q. Qiu, D. Pan, F. Zeng, L. Liu, and X. Qiu, “Catalytic Effect of Metal Chlorides on Coal Pyrolysis Using TG & PY-GC/MS,” *Combust. Sci. Technol.*, vol. 194, no. 11, pp. 2255–2267, Aug. 2022, doi: 10.1080/00102202.2020.1863954.
- [321] A. Rađenović, “Pyrolysis of Coal,” *Kem. u Ind.*, vol. 55, Jul. 2006.

- [322] W. Li, W.-Y. Li, X.-B. Wang, and J. Feng, "Regulation of radicals by hydrogen-donor solvent in direct coal liquefaction," *Front. Chem. Sci. Eng.*, 2022, doi: 10.1007/s11705-022-2186-7.
- [323] M. L. Poutsma, "Free-radical thermolysis and hydrogenolysis of model hydrocarbons relevant to processing of coal," *Energy & Fuels*, vol. 4, no. 2, pp. 113–131, Mar. 1990, doi: 10.1021/ef00020a001.
- [324] S. E. Stein, "Multistep bond breaking and making processes of relevance to thermal coal chemistry. Annual report No. 1, Feb 82-Feb 83," United States, 1983. [Online]. Available: <https://www.osti.gov/biblio/6036993>.
- [325] A. Odeh, "Comparative Study of the Aromaticity of the Coal Structure during the Char Formation Process under Both Conventional and Advanced Analytical Techniques," *Energy & Fuels*, vol. 29, p. 150313161513006, Mar. 2015, doi: 10.1021/ef502672d.
- [326] S. C. Saxena, "Devolatilization and combustion characteristics of coal particles," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 16, no. 1, pp. 55–94, Jan. 1990, doi: 10.1016/0360-1285(90)90025-X.
- [327] X. Lin *et al.*, "The evolutionary route of coal matrix during integrated cascade pyrolysis of a typical low-rank coal," *Appl. Energy*, vol. 199, pp. 335–346, Aug. 2017, doi: 10.1016/J.APENERGY.2017.05.040.
- [328] P. Tromp and J. A. Moulijn, "Slow and Rapid Pyrolysis of Coal," *NATO ASI Ser. Ser. C Math Phys Sci*, vol. 244, pp. 305–338, Jan. 1988, doi: 10.1007/978-94-009-3045-2\_14.
- [329] T. Chang, Q. Guo, H. Hao, B. Wu, and Y. Yang, "Formation of radicals in coal pyrolysis examined by electron spin resonance," *AIP Adv.*, vol. 7, p. 95303, Sep. 2017, doi: 10.1063/1.4986270.
- [330] D. Liang, "Measurement of coal pyrolysis reaction heat by empirical baseline method," *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, pp. 1–11, Jun. 2020, doi: 10.1080/15567036.2020.1764149.
- [331] K. Robinson, "Reaction Engineering of Direct Coal Liquefaction," *Energies*, vol. 8, Dec. 2009, doi: 10.3390/en20400976.
- [332] B. Akash, "Thermochemical liquefaction of Coal," *Int. J. Therm. Environ. Eng.*, vol. 5, Jan. 2013.

- [333] Y. Yukselen-Aksoy, "Characterization of two natural zeolites for geotechnical and geoenvironmental applications," *Appl. Clay Sci.*, vol. 50, no. 1, pp. 130–136, 2010, doi: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2010.07.015>.
- [334] W. J. Roth, J. Čejka, R. Millini, E. Montanari, B. Gil, and M. Kubu, "Swelling and Interlayer Chemistry of Layered MWW Zeolites MCM-22 and MCM-56 with High Al Content," *Chem. Mater.*, vol. 27, no. 13, pp. 4620–4629, Jul. 2015, doi: [10.1021/acs.chemmater.5b01030](https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01030).
- [335] S. Sabnis *et al.*, "Exfoliation of surfactant swollen layered MWW zeolites into two-dimensional zeolite nanosheets using telechelic liquid polybutadiene," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 315, p. 110883, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.110883>.
- [336] F. Hasan and I. Alghoraibi, *Synthesis Of Zeolite Granules From NaCl Activated- Nano Zeolite Ore To Remove Calcium Ions From Groundwater*. 2023.
- [337] L. E. Katz, K. A. Kinney, R. S. Bowman, and E. J. Sullivan, "TREATMENT OF PRODUCED WATERS USING A SURFACTANT MODIFIED ZEOLITE/VAPOR PHASE BIOREACTOR SYSTEM," United States, 2003. doi: [10.2172/822235](https://doi.org/10.2172/822235).
- [338] M. K. N. Mohd Zuhan, S. Azhari, and M. A. Tamar Jaya, "Modified Zeolite as Purification Material in Wastewater Treatment: A Review," *Sci. Res. Journal; Vol 18 No 2 Sci. Res. JOURNALDO - 10.24191/srj.v18i2.12092*, Aug. 2021, [Online]. Available: <https://myjms.mohe.gov.my/index.php/SRJ/article/view/12092>.
- [339] Z. Liang and J. Ni, "Improving the ammonium ion uptake onto natural zeolite by using an integrated modification process," *J. Hazard. Mater.*, vol. 166, no. 1, pp. 52–60, 2009, doi: <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.002>.
- [340] A. B. Rakhym, G. A. Seilkhanova, and Y. Mastai, "Physicochemical evaluation of the effect of natural zeolite modification with didodecyldimethylammonium bromide on the adsorption of Bisphenol-A and Propranolol Hydrochloride," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 318, p. 111020, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2021.111020>.
- [341] A. J. Schwanke, S. Pergher, U. Díaz, and A. Corma, "The influence of



- swelling agents molecular dimensions on lamellar morphology of MWW-type zeolites active for fructose conversion,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 254, pp. 17–27, Dec. 2017, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2016.11.007.
- [342] J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen, and J. C. Groen, “Hierarchical zeolites: enhanced utilisation of microporous crystals in catalysis by advances in materials design,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 37, no. 11, pp. 2530–2542, 2008, doi: 10.1039/B809030K.
- [343] P. Netzsch, R. Ettliger, and R. Morris, “Controllable surfactant-directed zeolitic-imidazolate-8 growth on swollen 2D zeolites,” *APL Mater.*, vol. 11, p. 31115, Mar. 2023, doi: 10.1063/5.0139673.
- [344] H. Peng *et al.*, “Intra-crystalline mesoporous zeolite encapsulation-derived thermally robust metal nanocatalyst in deep oxidation of light alkanes,” *Nat. Commun.*, vol. 13, no. 1, p. 295, 2022, doi: 10.1038/s41467-021-27828-x.
- [345] M. Hartmann, A. G. Machoke, and W. Schwieger, “Catalytic test reactions for the evaluation of hierarchical zeolites,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 45, no. 12, pp. 3313–3330, 2016.
- [346] Q. Zhang *et al.*, “Amino acid-assisted construction of single-crystalline hierarchical nanozeolites via oriented-aggregation and intraparticle ripening,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 9, pp. 3772–3776, 2019.
- [347] D. Xu, H. Lv, and B. Liu, “Encapsulation of Metal Nanoparticle Catalysts Within Mesoporous Zeolites and Their Enhanced Catalytic Performances: A Review,” *Frontiers in Chemistry*, vol. 6, 2018, [Online]. Available: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fchem.2018.00550>.
- [348] L. Liu, U. Diaz, R. Arenal, G. Agostini, P. Concepcion, and A. Corma, “Generation of subnanometric platinum with high stability during transformation of a 2D zeolite into 3D,” *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 132–138, 2017.
- [349] Z. Zhao, Y. Li, M. Feyen, R. McGuire, U. Müller, and W. Zhang, “Pd Nanoparticles Encapsulated in FER Zeolite through a Layer Reassembling Strategy as Shape-selective Hydrogenation Catalyst,” *ChemCatChem*, vol. 10, no. 10, pp. 2254–2259, May 2018, doi:

<https://doi.org/10.1002/cctc.201800040>.

- [350] H. Wang, L. Wang, and F.-S. Xiao, “Metal@Zeolite Hybrid Materials for Catalysis,” *ACS Cent. Sci.*, vol. 6, no. 10, pp. 1685–1697, Oct. 2020, doi: 10.1021/acscentsci.0c01130.
- [351] M. A. Rostagno *et al.*, “Transformation Characteristics of Hydrogen-Donor Solvent Tetralin in the Process of Direct Coal Liquefaction,” *Front. Chem. | www.frontiersin.org*, vol. 7, p. 737, 2019, doi: 10.3389/fchem.2019.00737.
- [352] T. S. A.-T. S. A.-Y. W. A.-Q. L. A.-J. L. A.-Z. Liu, “A comparative study on direct liquefaction of two coals and hydrogen efficiency to the main products,” *Fuel Process. Technol.*, vol. v. 217, pp. 106822--2021 v.217, 2021, doi: 10.1016/j.fuproc.2021.106822.
- [353] H. Shui, Z. Cai, and C. Xu, “Recent Advances in Direct Coal Liquefaction,” *Energies*, vol. 3, no. 2, pp. 155–170, 2010, doi: 10.3390/en3020155.
- [354] C. Song, H. H. Schobert, and P. G. Hatcher, “Temperature-programmed liquefaction of a low-rank coal,” *Energy & Fuels*, vol. 6, no. 3, pp. 326–328, May 1992, doi: 10.1021/ef00033a014.
- [355] D. Darmansyah, S. Ginting, D. Iryani, R. Sari, and D. Supriyadi, *Characterization of Modified Lampung Natural Zeolite with Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAB) for Adsorption Industrial Tapioca Wastewater*. 2021.
- [356] S. Ginting, Y. Yulia, H. Wardono, D. Darmansyah, M. Hanif, and D. Iryani, “Synthesis and Characterization of Zeolite Lynde Type A (LTA): Effect of Aging Time,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1376, p. 12041, Nov. 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1376/1/012041.
- [357] I. F. Sáez Del Bosque, S. Martínez-Ramírez, and M. T. Blanco-Varela, “FTIR study of the effect of temperature and nanosilica on the nano structure of C–S–H gel formed by hydrating tricalcium silicate,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 52, pp. 314–323, Feb. 2014, doi: 10.1016/J.CONBUILDMAT.2013.10.056.
- [358] S. Xu, Q. Wang, N. Wang, Q. Song, and Y. Li, “Effects of natural zeolite replacement on the properties of superhydrophobic mortar,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 348, p. 128567, Sep. 2022, doi:

10.1016/J.CONBUILDMAT.2022.128567.

- [359] R. Al-Oweini and H. El-Rassy, "Synthesis and characterization by FTIR spectroscopy of silica aerogels prepared using several Si(OR)<sub>4</sub> and R'Si(OR')<sub>3</sub> precursors," *J. Mol. Struct.*, vol. 919, no. 1–3, pp. 140–145, Feb. 2009, doi: 10.1016/J.MOLSTRUC.2008.08.025.
- [360] A. Zendelska, M. Golomeova, Š. Jakupi, K. Lisichkov, S. Kuvendziev, and M. Marinkovski, "CHARACTERIZATION AND APPLICATION OF CLINOPTILOLITE FOR REMOVAL OF HEAVY METAL IONS FROM WATER RESOURCES," vol. 32, Jun. 2018.
- [361] R. Ellerbrock, M. Stein, and J. Schaller, "Comparing amorphous silica, short-range-ordered silicates and silicic acid species by FTIR," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 11708, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-15882-4.
- [362] G. Ke, H. Shen, and P. Yang, "Synthesis of X-Zeolite from Waste Basalt Powder and its Influencing Factors and Synthesis Mechanism," *Materials*, vol. 12, no. 23. 2019, doi: 10.3390/ma12233895.
- [363] K. Elaiopoulos, T. Perraki, and E. Grigoropoulou, "Monitoring the effect of hydrothermal treatments on the structure of a natural zeolite through a combined XRD, FTIR, XRF, SEM and N<sub>2</sub>-porosimetry analysis," *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 134, no. 1–3, pp. 29–43, Oct. 2010, doi: 10.1016/J.MICROMESO.2010.05.004.
- [364] E. Ünveren, G. Gündüz, and F. Cakicioğlu-Özkan, "Isomerization of Alpha-pinene Over Acid Treated Natural Zeolite," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 192, no. 3, pp. 386–404, Jan. 2005, doi: 10.1080/00986440590477773.
- [365] F. Sifuna, T. Fidelis, G. Mutua, F. Orata, and A. Pembere, "Role of pore chemistry and topology in the heavy metal sorption by zeolites: From molecular simulation to machine learning," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 195, p. 110519, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.commatsci.2021.110519.
- [366] H. Beyer, "Dealumination Techniques for Zeolites," in *Mol. Sieves*, vol. 3, 2002, pp. 203–255.
- [367] T. Yoshioka *et al.*, "Dealumination of small-pore zeolites through pore-opening migration process with the aid of pore-filler stabilization," *Sci. Adv.*, vol. 8, no. 25, p. eabo3093, Mar. 2023, doi: 10.1126/sciadv.abo3093.

- [368] J. L. Sihombing, S. Gea, A. N. Pulungan, H. Agusnar, B. Wirjosentono, and Y. A. Hutapea, "The characterization of Sarulla natural zeolite crystal and its morphological structure," *AIP Conf. Proc.*, vol. 2049, no. 1, p. 20062, Dec. 2018, doi: 10.1063/1.5082467.
- [369] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da'ana, "Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, Jul. 2020, doi: 10.1016/J.JHAZMAT.2020.122383.
- [370] H. W. F. Sung and C. Rudowicz, "Physics behind the magnetic hysteresis loop—a survey of misconceptions in magnetism literature," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 260, no. 1–2, pp. 250–260, Mar. 2003, doi: 10.1016/S0304-8853(02)01339-2.
- [371] T. Wijesinghe, K. Dassanayake, S. G. Sommer, G. Jayasinghe, P. Scales, and D. Chen, "Ammonium removal from high-strength aqueous solutions by Australian zeolite." Apr. 15, 2016.
- [372] M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, and V. Meshko, "Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 43, no. 8, pp. 2117–2143, May 2008, doi: 10.1080/01496390801941174.
- [373] F. Mohamed *et al.*, "Activated carbon derived from sugarcane and modified with natural zeolite for efficient adsorption of methylene blue dye: experimentally and theoretically approaches," *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, p. 18031, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-22421-8.
- [374] M. Fu, B. Heijman, and J. P. van der Hoek, "Removal of organic micropollutants from wastewater effluent: Selective adsorption by a fixed-bed granular zeolite filter followed by in-situ ozone-based regeneration," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 303, p. 122303, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.SEPPUR.2022.122303.
- [375] D. Smržová *et al.*, "Carbon and zeolite-based composites for radionuclide and heavy metal sorption," *Heliyon*, vol. 8, no. 12, p. e12293, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.HELIYON.2022.E12293.
- [376] E. Pabiś-Mazgaj, P. Pichniarczyk, A. Stempkowska, and T. Gawenda,

“Possibility of Using Natural Zeolite Waste Granules Obtained by Pressure Agglomeration as a Sorbent for Petroleum Substances from Paved Surfaces,” *Materials*, vol. 15, no. 19. 2022, doi: 10.3390/ma15196871.

- [377] P. Susmanto, A. Intang, M. D. Bustan, and S. Haryati, “Swelling and removal of metal in zeolit alam lampung (ZAL) using a swelling agent C15H32,” *E3S Web Conf.*, vol. 503, 2024, [Online]. Available: <https://doi.org/10.1051/e3sconf/202450306002>.
- [378] J. F. Bunnett and J. K. Kim, “Alkali metal promoted aromatic ‘nucleophilic’ substitution,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 92, no. 25, pp. 7464–7466, Dec. 1970, doi: 10.1021/ja00728a038.
- [379] A. Ates and C. Hardacre, “The effect of various treatment conditions on natural zeolites: Ion exchange, acidic, thermal and steam treatments,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 372, no. 1, pp. 130–140, Apr. 2012, doi: 10.1016/J.JCIS.2012.01.017.
- [380] C. Wang *et al.*, “Quantitative arrangement of Si/Al ratio of natural zeolite using acid treatment,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 498, p. 143874, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.143874.
- [381] L. E. Burris and M. C. G. Juenger, “The effect of acid treatment on the reactivity of natural zeolites used as supplementary cementitious materials,” *Cem. Concr. Res.*, vol. 79, pp. 185–193, Jan. 2016, doi: 10.1016/J.CEMCONRES.2015.08.007.
- [382] G. Tang, Y. Li, Y. Wang, Y. Chai, and C. Liu, “A review on the synthesis, structural modification and application of two-dimensional MFI zeolite,” *J. Porous Mater.*, vol. 29, no. 6, pp. 1649–1666, 2022, doi: 10.1007/s10934-022-01304-3.
- [383] N. M. Musyoka, L. F. Petrik, E. Hums, A. Kuhnt, and W. Schwieger, “Thermal stability studies of zeolites A and X synthesized from South African coal fly ash,” *Res. Chem. Intermed.*, vol. 41, no. 2, pp. 575–582, 2015, doi: 10.1007/s11164-013-1211-3.
- [384] N. Usachev, E. Belanova, I. Krukovsky, S. Kanaev, O. Atal"yan, and A. Kazakov, “Thermal transformations in systems based on zeolites Y, X, and A containing zinc and sodium nitrates,” *Russ. Chem. Bull. - RUSS CHEM*

*BULL.*, vol. 52, pp. 1940–1949, Sep. 2003, doi: 10.1023/B:RUCB.0000009636.89718.56.

- [385] G. Cruciani, “Zeolites upon heating: Factors governing their thermal stability and structural changes,” *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 67, no. 9–10, pp. 1973–1994, Sep. 2006, doi: 10.1016/J.JPCS.2006.05.057.
- [386] H. Chen *et al.*, “Organosilane surfactant-directed synthesis of nanosheet-assembled SAPO-34 zeolites with improved MTO catalytic performance,” *J. Mater. Sci.*, vol. 54, Jun. 2019, doi: 10.1007/s10853-019-03485-w.
- [387] T. Ma, H. Imai, M. Yamawaki, K. Terasaka, and X. Li, “Selective Synthesis of Gasoline-Ranged Hydrocarbons from Syngas over Hybrid Catalyst Consisting of Metal-Loaded ZSM-5 Coupled with Copper-Zinc Oxide,” *Catalysts*, vol. 4, pp. 116–128, Jun. 2014, doi: 10.3390/catal4020116.
- [388] P. Dugkhuntod, T. Imyen, W. Wannapakdee, T. Yutthalekha, S. Salakhum, and C. Wattanakit, “Synthesis of hierarchical ZSM-12 nanolayers for levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate,” *RSC Adv.*, vol. 9, pp. 18087–18097, Jun. 2019, doi: 10.1039/C9RA03213D.
- [389] L. Damjanović and A. Auroux, “Determination of Acid/Base Properties by Temperature Programmed Desorption (TPD) and Adsorption Calorimetry BT - Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial,” A. W. Chester and E. G. Derouane, Eds. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009, pp. 107–167.
- [390] J. Feroso *et al.*, “Lamellar and pillared ZSM-5 zeolites modified with MgO and ZnO for catalytic fast-pyrolysis of eucalyptus woodchips,” *Catal. Today*, vol. 277, pp. 171–181, 2016, doi: <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2015.12.009>.
- [391] A. Lilic, T. Wei, S. Bennici, J.-F. Devaux, J.-L. Dubois, and A. Auroux, “A Comparative Study of Basic, Amphoteric, and Acidic Catalysts in the Oxidative Coupling of Methanol and Ethanol for Acrolein Production,” *ChemSusChem*, vol. 10, Jul. 2017, doi: 10.1002/cssc.201701040.
- [392] J. A. Martens *et al.*, “Evidences for pore mouth and key–lock catalysis in hydroisomerization of long n-alkanes over 10-ring tubular pore bifunctional zeolites,” *Catal. Today*, vol. 65, no. 2, pp. 111–116, 2001, doi: [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00577-0](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00577-0).

- [393] Y. Aljajan, V. Stytsenko, M. Rubtsova, and A. Glotov, "Hydroisomerization Catalysts for High-Quality Diesel Fuel Production," *Catalysts*, vol. 13, no. 10, 2023, doi: 10.3390/catal13101363.
- [394] J. Wei *et al.*, "Precisely regulating Brønsted acid sites to promote the synthesis of light aromatics via CO<sub>2</sub> hydrogenation," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 283, p. 119648, 2021, doi: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2020.119648>.
- [395] B. Xu, C. Sievers, S. Hong, R. Prins, and J. Bokhoven, "Catalytic Activity of Brønsted Acid Sites in Zeolites: Intrinsic Activity, Rate-Limiting Step, and Influence of the Local Structure of the Acid Sites," *J. Catal.*, vol. 244, pp. 163–168, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.jcat.2006.08.022.