



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLIT ZSM-5
MESOPORI DENGAN *SECONDARY TEMPLATE* DAN STUDI
AWAL KATALISIS OKSIDASI METANA**

SKRIPSI

SILVYA YUSRI

0706263460

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLIT ZSM-5
MESOPORI DENGAN *SECONDARY TEMPLATE* DAN STUDI
AWAL KATALISIS OKSIDASI METANA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

SILVYA YUSRI

0706263460

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
PROGRAM STUDI S1 KIMIA
DEPOK
JANUARI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun
dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : SILVYA YUSRI

NPM : 0706263460

Tanda Tangan :



Tanggal : Januari 2012

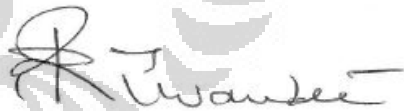
HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Silvy Yusri
NPM : 0706263460
Program Studi : S1 Kimia
Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5
Mesopori dengan *Secondary Template* dan
Studi Awal Katalisis Oksidasi Metana

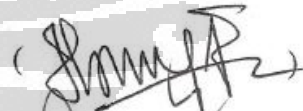
Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Sains pada Program Studi Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Dr. Riwandi Sihombing



Pembimbing II: Dr. Yuni Krisyuningsih K.



Penguji : Ir. Widyastuti Samadi, M.Si



Penguji : Drs. Riswiyanto Siswoyo, M.Si



Penguji : Drs. Ismunaryo Moenandar, M.Phil



Ditetapkan di : Depok
Tanggal : Januari 2012

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadirat Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya hingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “ Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Secondary Template* dan Studi Awal Katalisis Oksidasi Metana ” ini tepat pada waktunya.

Penulisan Skripsi ini bertujuan untuk melengkapi salah satu tugas dan persyaratan untuk mencapai gelar Sarjana Sains Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan Skripsi ini, penulis banyak mendapat bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, melalui kesempatan ini, penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada yang terhormat :

1. Dr. Ridla Bakri M.Phil, selaku Ketua Departemen Kimia.
2. Dr. Riwandi Sihombing dan Dr. Yuni Krisyuningsih Krisnandi selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan dan membimbing penulis dalam penyusunan skripsi ini.
3. Drs. Ismunaryo Moenandar M.Phil, selaku pembimbing akademik dan Dewan Penguji.
4. Ir. Widyastuti Samadi, M.Si, selaku Koordinator Pendidikan Departemen Kimia dan Dewan Penguji.
5. Drs. Riswiyanto Siswoyo, M.Si selaku Dewan Penguji.
6. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, terima kasih atas ilmu yang telah diberikan.
7. Pihak-pihak yang telah membantu proses penelitian: tim afiliasi, pak Sutrisno pak Hedi, mbak Ina, mbak Cucu, mbak Ati, mba Tri, mba Elva, pak Hadi, pak Marji, pak Soleh dan semua karyawan Departemen Kimia FMIPA UI.
8. Bapak Jajat Sudrajat (Teknisi Lab. RPKA Departemen Teknik Kimia FT UI), Bapak Wisnu Ari Adi (BATAN Serpong), Bapak Anton dan Mbak Rini(LIPI Metalurgi Serpong) serta Bapak Suradi dan Bapak Jatmiko (Tekmira Bandung) atas bantuan dan kerjasamanya demi kelancaran penulisan skripsi ini.

9. Orang tua dan adik yang selalu menyemangati dan memberikan dukungan kepada penulis sehingga penulis dapat melewati rintangan dan hambatan dalam penyelesaian skripsi ini.
10. Teman-teman penelitian : Ikor, Savitri, Santy, Widya, Hesty, Wahyu, Widi, Mita, Rafi, Rohman, Reka, Kak Sonia, Atur, Tyo, Kak Narita, Yuliga, Rani, Putri, Riri, Rosa, Sabil, Eci, Fitriana atas saran, kerjasama dan bantuannya yang membuat penulis semangat dalam pengerjaan skripsi ini.
11. Teman-teman kimia 2007: Jojo, Rivian, Awe, Fitri, Tegar, Ikan, Zetri, Manah, Muhtar, Gisha, Nisa dan teman-teman lainnya yang telah menyempatkan waktu untuk selalu memberi semangat kepada penulis. Terimakasih teman-teman.
12. Semua pihak yang telah membantu penulis yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari sepenuhnya bahwa Skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, sehingga saran dan kritik yang sifatnya membangun selalu penulis harapkan dari semua pihak demi kesempurnaan Skripsi ini. Akhir kata penulis harapkan semoga Skripsi ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

Penulis
2012

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Silvy Yusri
NPM : 0706263460
Program Studi : S1 Kimia
Departemen : Kimia
Fakultas : Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Secondary Template* dan Studi Awal Katalisis Oksidasi Metana

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia /format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : Januari 2012

Yang menyatakan,



(Silvy Yusri)

ABSTRAK

Nama : Silvya Yusri
Program Studi : S1 Kimia
Judul : Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori
dengan *Secondary Template* dan Studi Awal
Katalisis Oksidasi Metana

Sintesis zeolit ZSM-5 mesopori dengan *secondary template* dilakukan dengan menggunakan dua metode, yaitu *single template* dan *double template*. Pada metode *single template* digunakan surfaktan kationik CTMABr, sedangkan pada metode *double template* digunakan TPAOH dan PDDA. Karakterisasi dengan SEM, XRD dan FTIR menunjukkan bahwa zeolit hasil sintesis dengan kedua metode ini merupakan zeolit ZSM-5. Isoterm adsorpsi dari kedua zeolit ini menunjukkan *hysteris loop* pada P/Po 0.8-0.9 yang merupakan karakteristik zeolit mesopori. Analisis dengan menggunakan metode BJH adsorpsi menunjukkan terbentuknya pori berukuran mikro dan meso pada masing-masing zeolit mesopori hasil sintesis, dengan pori meso berukuran 10 dan 12.8 nm pada zeolit ZSM-5 hasil sintesis dengan *single template* dan 18.18 nm pada zeolit hasil sintesis dengan *double template*. Berdasarkan hasil karakterisasi, zeolit ZSM-5 mesopori dengan *double template* memiliki karakteristik yang lebih baik sebagai katalis daripada zeolit ZSM-5 mesopori dengan *single template*. Uji katalisis zeolit Co- ZSM-5 komersial pada reaksi oksidasi metana menggunakan *atmospheric fixed bed reactor* tidak menghasilkan produk metanol ataupun formaldehid .

Kata Kunci : zeolit mesopori, katalis, oksidasi parsial metana
xiv + 56 halaman : 28 gambar ; 8 tabel ; 10 lampiran
Daftar Pustaka : 32 (1998 – 2011)

ABSTRACT

Name : Silvya Yusri
Study Program : Chemistry
Title : Synthesis and Characterization of Mesoporous ZSM-5
Zeolite Using Secondary Template Method and
Preliminary Study of Methane Oxidation Catalysis

Synthesis of mesoporous ZSM-5 zeolite with secondary template has been done with using two methods, single and double template . Cationic surfactants CTMABr was used in the single template method, whereas the double templates method was used TPAOH and PDDA. Characterization by SEM, XRD and FTIR showed that the synthesized zeolite with single and double template methods are ZSM-5. Isotherms adsorption both of zeolite shows hysteresis loop at P/P_0 0.8-0.9 that is characteristic of mesoporous zeolites. Barrett–Joyner–Halenda analysis showed the formation of micro- and meso-sized pore in each of the mesoporous zeolite . The mesopore size in ZSM-5 with single template are 10 and 12.8 nm and 18,18 nm in the synthesized zeolite with double-template . Based on characterization results, mesoporous ZSM-5 zeolite with double template has better characteristics than single template as catalyst. Catalysis test of commercial Co-ZSM-5 zeolite in methane oxidation reaction using atmospheric fixed bed reactors did not produce methanol or formaldehyde.

Key Words : zeolite, mesoporous material, catalyst, partial oxidation of methane
xiv + 56 pages : 28 pictures ; 8 tables ; 10 appendix
References : 32 (1998 – 2011)

DAFTAR ISI

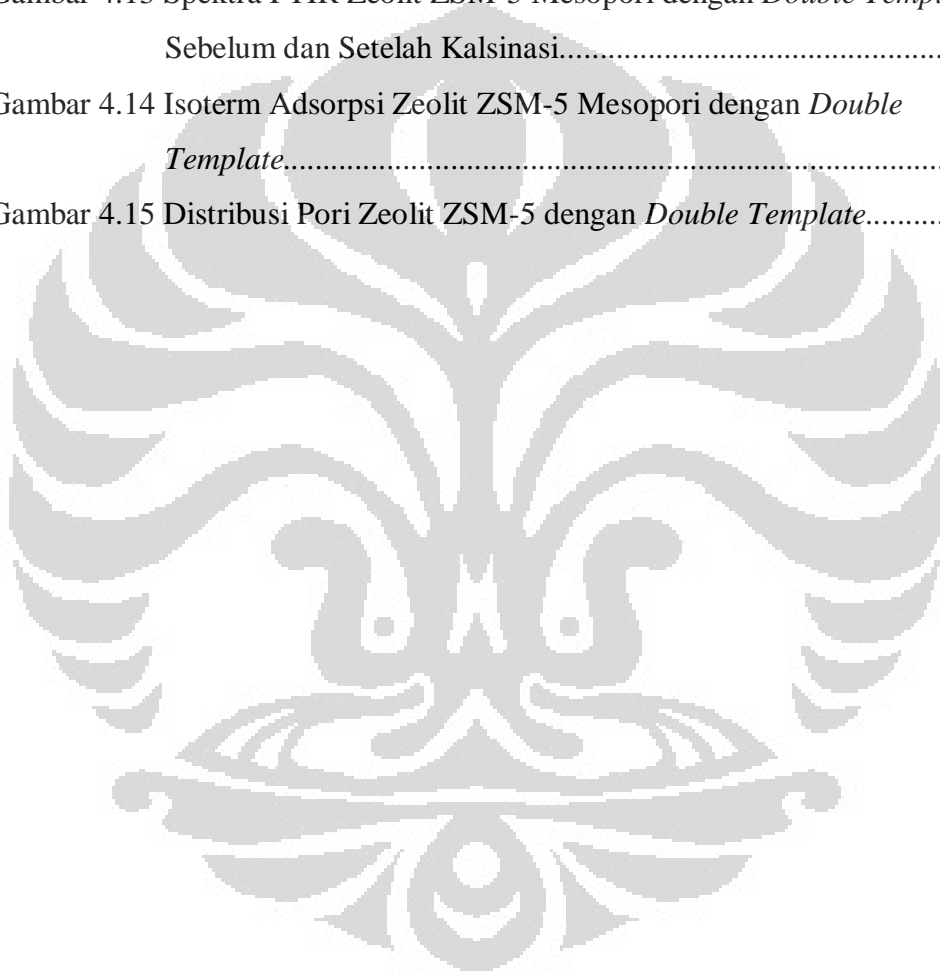
HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT.....	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL.....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Hipotesis.....	4
1.5 Ruang Lingkup Penelitian.....	4
1.6 Manfaat Penelitian.....	5
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Zeolit ZSM-5.....	6
2.2. Zeolit Mesopori.....	7
2.3 Sintesis Zeolit Mesopori.....	8
2.3.1 Strategi Destruktif.....	9
2.3.2 Strategi Konstruktif.....	10
2.4 Karakteristik Zeolit Mesopori.....	15
2.5 Zeolit sebagai Katalis.....	18
BAB III METODE PENELITIAN.....	19
3.1 Bahan dan Alat.....	19
3.1.1 Bahan.....	19
3.1.2 Alat.....	19
3.2 Prosedur Penelitian.....	20
3.2.1 Pembuatan Larutan.....	20
3.2.2 Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i> CTMABr.....	20
3.2.3 Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA).....	21
3.2.4 Preparasi Katalis Co-ZSM-5.....	24
3.2.5 Uji Aplikasi.....	24
3.3 Karakterisasi Material.....	25
3.3.1 XRD.....	25
3.3.2 SEM-EDS.....	25
3.3.3 BET.....	25
3.3.4 FTIR.....	25

3.3.5 TGA.....	25
3.3.6 AAS.....	26
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	27
4.1 Sintesis Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan <i>Single Template</i>	27
4.1.2 Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan <i>Single Template</i>	29
4.1.2.1 Karakterisasi dengan XRD.....	29
4.1.2.2. Karakterisasi dengan FTIR.....	31
4.1.2.3. Karakterisasi dengan TGA.....	33
4.1.2.4 Karakterisasi dengan SEM EDS.....	34
4.1.2.5 Karakterisasi dengan <i>Surface Area Analyzer</i>	35
4.2 Sintesis Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA).....	38
4.2.1 Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA).....	40
4.2.1.1 Karakterisasi dengan TGA.....	40
4.2.1.2 Karakterisasi dengan XRD.....	40
4.2.1.3 Karakterisasi dengan SEM-EDS.....	42
4.2.1.4 Karakterisasi dengan FTIR.....	43
4.2.1.5 Karakterisasi dengan <i>Surface Area Analyzer</i>	45
4.3 Uji Katalis Co-ZSM-5 pada Reaksi Oksidasi Parsial Metana dengan Menggunakan <i>Atmospheric Fixed Bed Reactor</i>	49
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN.....	51
5.1 Kesimpulan.....	51
5.2 Saran.....	52
DAFTAR PUSTAKA.....	53

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Skema Penyusunan Kerangka Zeolit ZSM-5.....	7
Gambar 2.2	Zeolit Mesopori.....	8
Gambar 2.3	Perbandingan Desilikasi dengan Menggunakan Tetrapropilamonium Hidroksida (TPAOH) dan NaOH.....	10
Gambar 2.4	Struktur Tetrapropilamonium Hidroksida.....	11
Gambar 2.5	Struktur Polidialildimetilamonium Klorida.....	12
Gambar 2.6	SEM Zeolit NaA dengan Variasi Penambahan Surfaktan Organosilena TPHAC.....	13
Gambar 2.7	Skema Pembentukan Material Mesopori dengan Menggunakan Filtrat Hasil <i>Alkaline Treatment</i> Zeolit ZSM-5.....	15
Gambar 2.8	XRD <i>low angle</i> Zeolit MCM-41 Mesopori.....	16
Gambar 2.9	SEM Zeolit ZSM-5 Mesopori.....	17
Gambar 2.10	Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5.....	17
Gambar 3.1	Bagan Alir Sintesis ZSM-5 dengan Menggunakan <i>Single Template</i> CTMABr.....	22
Gambar 3.2	Bagan Alir Sintesis ZSM-5 dengan Menggunakan <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA).....	23
Gambar 3.3	Skema Reaktor Uji Katalis Oksidasi Parsial Metana.....	24
Gambar 4.1	Proses Desilikasi dan <i>Reassembly</i> pada Zeolit ZSM-5.....	29
Gambar 4.2	Difraktogram Zeolit ZSM-5 Komersial dan ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	30
Gambar 4.3	Pola XRD Standar Zeolit ZSM-5.....	30
Gambar 4.4	Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 dengan <i>Single Template</i> ,Sebelum dan Setelah Kalsinasi.....	31
Gambar 4.5	Pola TGA Zeolit Mesopori dengan <i>Single Template</i>	33
Gambar 4.6	SEM Zeolit ZSM-5 Komersial dan ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	34
Gambar 4.7	Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5 Komersial dan Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	37

Gambar 4.8 Distribusi Ukuran Pori Zeolit ZSM-5 Komersial dan Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	38
Gambar 4.9 Skema Sintesis Zeolit dengan Metode Hidrotermal.....	39
Gambar 4.10 Difraktogram XRD Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i>	41
Gambar 4.11 Difraktogram Standar ZSM-5 Standar.....	41
Gambar 4.12 SEM ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan <i>Double Template</i>	42
Gambar 4.13 Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i> , Sebelum dan Setelah Kalsinasi.....	43
Gambar 4.14 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i>	45
Gambar 4.15 Distribusi Pori Zeolit ZSM-5 dengan <i>Double Template</i>	46



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Data Zeolit tipe MFI.....	6
Tabel 2.2	Data Zeolit ZSM-5.....	6
Tabel 4.1	Interpretasi Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template Setelah Kalsinasi</i>	32
Tabel 4.2	Data BET ZSM-5 Komersial dan ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	36
Tabel 4.3	Interpretasi Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i>	44
Tabel 4.4	Data BET Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i>	46
Tabel 4.5	Data BET Zeolit ZSM-5 Mesopori dan ZSM-5 Konvensional.....	47
Tabel 4.6	Perbandingan Karakteristik Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template dan Double Template</i>	48

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Rasio Si/Al Zeolit ZSM-5 Komersial.....	57
Lampiran 2 Rasio Si/Al Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	58
Lampiran 3 <i>Area-Volume Summary</i> Zeolit ZSM-5 Komersial.....	59
Lampiran 4 <i>BJH Distribution Adsorption</i> Zeolit ZSM-5 Komersial.....	60
Lampiran 5 <i>Area –Volume Summary</i> Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	61
Lampiran 6 <i>BJH Disrtibution Adsorption</i> Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Single Template</i>	62
Lampiran 7 <i>TGA Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Double Template</i>	63
Lampiran 8 Rasio Si/Al Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan <i>Double Template</i>	64
Lampiran 9 Kurva Standar dan Kadar Logam Co dalam Zeolit.....	65
Lampiran10 Data GC-FID Metanol, Etanol, Formaldehid dan Hasil Ekstraksi Produk Reaksi Oksidasi Metana.....	67

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Zeolit merupakan senyawa aluminosilikat terhidrasi yang tersusun dari tetrahedron $(\text{SiO}_4)^{4-}$ dan $(\text{AlO}_4)^{5-}$. Zeolit memiliki kerangka tiga dimensi dan pori berukuran mikro (3-15 Å). Pori-pori yang dimiliki oleh zeolit membuatnya memiliki luas permukaan yang besar. Hal inilah yang menyebabkan zeolit luas pemanfaatannya di bidang katalitik (Marcilly, 2000). Namun, pori berukuran mikro ini juga memiliki beberapa kelemahan, seperti lambatnya transpor massa molekul ke dalam kristal zeolit (Van Donk, 2005) dan menurunnya kemampuan zeolit mikropori dalam proses katalisis akibat faktor sterik yang diakibatkan oleh ukuran porinya. Dengan kata lain, kristal zeolit dengan pori berukuran mikro tidak selalu efektif digunakan sebagai katalis (Ruthven et al., 2001).

Keterbatasan yang dimiliki zeolit mikropori menyebabkan para peneliti mulai memikirkan penyelesaian permasalahan ini dengan mensintesis zeolit dengan kombinasi pori berukuran mikro (3-15 Å) dan meso (2-50 nm). Pori berukuran meso ini diharapkan dapat mempermudah transpor massa reaktan ke dalam sisi aktif zeolit dan meningkatkan performa zeolit sebagai katalis (Chal et al., 2011).

Pada penelitian ini sintesis zeolit mesopori difokuskan pada zeolit ZSM-5. Zeolit ini sangat umum digunakan dalam proses konversi gas. ZSM-5 merupakan zeolit dengan ukuran pori menengah (5.1-5.6 Å) dengan struktur pori tiga dimensi. Sifat asam yang dimiliki oleh ZSM-5 menyebabkan zeolit ini sering digunakan sebagai katalis konversi gas di bidang petrolium dan petrokimia (Hartmann, 2004).

Zeolit ZSM-5 dengan pori berukuran meso dapat disintesis dengan beberapa metode, diantaranya desilikasi, dealuminasi dan penggunaan *template* sebagai pengarah struktur meso pada zeolit. *Template* yang biasa digunakan sebagai agen pengarah struktur mesopori adalah molekul organik, surfaktan dan polimer kationik (Chal et al., 2011).

ZSM-5 mesopori dapat disintesis dengan menggunakan *template* berupa kation organik berukuran kecil seperti tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) dan polimer kationik berukuran meso seperti polidimetildialilamonium klorida akrilimida (PDD-AM). Proses sintesis ini menghasilkan zeolit dengan kombinasi pori berukuran mikro dan meso. Polimer kationik sebagai pengarah struktur meso menghasilkan pori berukuran meso yang lebih seragam, luas permukaan yang besar, serta stabilitas termal yang tinggi. Sifat-sifat yang dihasilkan oleh metode sintesis ini memungkinkan zeolit mesopori dapat dimanfaatkan dalam bidang katalitik (Wang et al., 2009).

Zeolit mesopori dengan struktur MFI juga dapat disintesis dengan menggunakan filtrat hasil *alkaline treatment* terhadap zeolit ZSM-5 komersial dengan keberadaan surfaktan sebagai *template* pengarah struktur meso. *Alkaline treatment* yang dilakukan menyebabkan larutnya fragmen aluminosilikat yang terdapat dalam zeolit ke dalam larutan alkali NaOH. Namun, perlakuan ini lebih selektif terhadap atom Si daripada Al. Filtrat yang mengandung fragmen ZSM-5 yang kemudian di-*aging* dengan penambahan surfaktan *cetyltrimetilammonium bromide* (CTMABr) sebagai pengarah struktur mesoporinya. Sintesis dengan metode ini menyebabkan terjadinya transformasi kerangka zeolit dari ZSM-5 menjadi MCM-41. Namun, metode ini menghasilkan material mesopori yang memiliki stabilitas termal yang rendah. Oleh karena itu perlu dilakukan pengaturan pH pada proses *aging* yang menghasilkan zeolit dengan stabilitas termal yang cukup tinggi (Inagaki et al., 2003).

Pemanfaatan zeolit ZSM-5 sebagai katalis konversi gas dapat dilakukan dengan mengimpregnasikan logam Co ke dalam zeolit. Co-ZSM-5 memiliki aktivitas katalitik dan selektivitas yang tinggi terhadap reaksi oksidasi gas metana menjadi metanol. Tingkat selektivitas dan aktivitas zeolit ini bergantung pada luas permukaan zeolit serta spesi Co yang terdapat dalam zeolit (Nadzeya et al., 2010).

Metana adalah salah satu gas rumah kaca dengan kelimpahan cukup besar. Gas ini dihasilkan dari kegiatan industri, terutama di bidang pertambangan. Jumlah gas metana yang cukup besar ini dapat mengakibatkan efek yang buruk terhadap lingkungan, yaitu dengan semakin parahnya pemanasan global. Oleh

karena itu dilakukan usaha untuk mereduksi jumlah gas metana dengan melakukan konversi gas tersebut menjadi metanol. Metanol merupakan bahan bakar ramah lingkungan yang menghasilkan lebih sedikit CO₂ dalam proses pembakarannya. Dengan demikian, gas metana yang merupakan limbah industri dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku produksi bahan bakar ramah lingkungan.

Pada penelitian ini akan dilakukan sintesis zeolit ZSM-5 mesopori menggunakan *secondary template* dengan dua metode yang berbeda. Pada metode pertama, zeolit ZSM-5 mesopori disintesis dengan menggunakan *single template* berupa surfaktan CTMABr. Kristal ZSM-5 hasil desilikasi dengan larutan NaOH di-aging dengan menggunakan larutan CTMABr yang berfungsi sebagai molekul pengarah struktur mesopori. Sedangkan pada metode kedua, sintesis dilakukan dengan menggunakan *double template*, yaitu tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) dan polidialildimetilamonium klorida (PDDA). TPAOH berfungsi sebagai agen pengarah struktur mikropori zeolit ZSM-5, sedangkan PDDA sebagai pengarah terbentuknya pori berukuran meso. *Template* PDDA ditambahkan ke dalam gel ZSM-5 yang selanjutnya mengalami proses kristalisasi membentuk zeolit ZSM-5 mesopori. Dari kedua metode ini kemudian akan dibandingkan metode mana yang menghasilkan zeolit ZSM-5 mesopori dengan karakteristik yang sesuai sebagai katalis oksidasi metana.

Tahap selanjutnya, studi pendahuluan aplikasi zeolit ZSM-5 sebagai katalis dilakukan dengan mengimpregnasi zeolit ZSM-5 komersial dengan logam Co yang selanjutnya digunakan untuk konversi gas metana menjadi metanol. *Atmospheric fixed bed reactor* digunakan dalam uji aplikasi Co-ZSM-5 sebagai katalis.

1.2 Perumusan Masalah

1. Apakah zeolit ZSM-5 mesopori dapat disintesis dengan menggunakan *single template* (surfaktan CTMABr dengan *starting material* ZSM-5 komersial) dan *double template* (TPAOH dan PDDA)?
2. Zeolit ZSM-5 mesopori dengan metode sintesis manakah yang memiliki karakteristik yang lebih baik sebagai katalis, *single template* atau *double template*?

3. Apakah Co-ZSM-5 dapat digunakan sebagai katalis oksidasi metana?
4. Apakah *atmospheric fixed bed reactor* dapat digunakan pada reaksi katalisis oksidasi metana dengan Co-ZSM-5 sebagai katalisnya?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah membandingkan dua metode sintesis zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan *secondary template*. Metode pertama adalah dengan menggunakan *single template* berupa surfaktan CTMABr dan *starting material* zeolit ZSM-5. Sedangkan metode kedua dengan menggunakan *double template* yaitu TPAOH dan PDDA pada gel ZSM-5 yang kemudian mengalami proses kristalisasi. Dari kedua metode tersebut, maka akan dipilih salah satu metode yang menghasilkan zeolit ZSM-5 mesopori dengan karakteristik yang sesuai untuk dijadikan katalis. Setelah itu dilakukan uji katalisis zeolit Co-ZSM-5 pada reaksi oksidasi metana menggunakan *atmospheric fixed bed reactor*.

1.4 Hipotesis

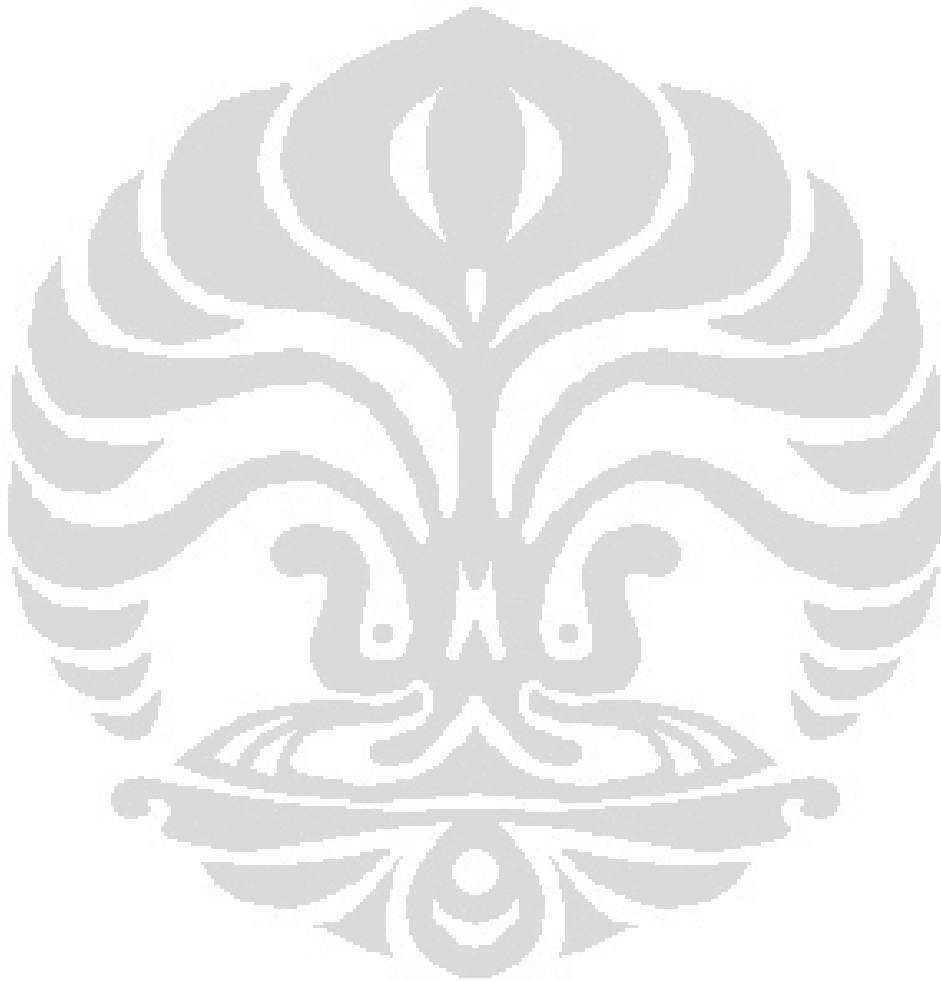
1. Zeolit ZSM-5 mesopori dapat disintesis dengan menggunakan *single template* dan *double template*.
2. Zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan *single template* dan *double template* menghasilkan zeolit ZSM-5 mesopori dengan karakteristik yang berbeda.
3. Co-ZSM-5 dapat digunakan sebagai katalis reaksi oksidasi metana.
4. *Atmospheric fixed bed reactor* dapat digunakan pada reaksi katalisis oksidasi metana dengan Co-ZSM-5 sebagai katalisnya

1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini dibatasi pada sintesis dan karakterisasi zeolit ZSM-5 mesopori dengan metode *single* dan *double template*. Tahap uji aplikasi serta uji reaktor hanya dilakukan pada zeolit ZSM-5 komersial dengan menggunakan *atmospheric fixed bed reactor*.

1.6 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini adalah memberikan informasi mengenai metode sintesis ZSM-5 mesopori yang menghasilkan karakteristik yang sesuai untuk dijadikan katalis oksidasi metana.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit ZSM-5

ZSM-5 merupakan zeolit yang memiliki rasio Si/Al tinggi (Si/Al 10-100) dengan bentuk *framework* MFI dan rumus umum $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Data mengenai zeolit ZSM-5 yang disadur dari *International Zeolite Assosiation* ditampilkan pada Tabel 2.1 dan 2.2.

Tabel 2.1 Data zeolit tipe MFI

<i>Cell Parameters</i>	$a = 20.090 \text{ \AA} \quad b = 19.738 \text{ \AA} \quad c = 13.142 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.000^\circ \quad \beta = 90.000^\circ \quad \gamma = 90.000^\circ$
<i>Volume</i>	5211.29 \AA^3
R_{DLS}	0.0020
<i>Framework density</i>	$18.4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<i>Ring size (# T-atoms)</i>	10 6 5 4
<i>Channel System</i>	3-dimensional
<i>Secondary Building Unit</i>	5-1

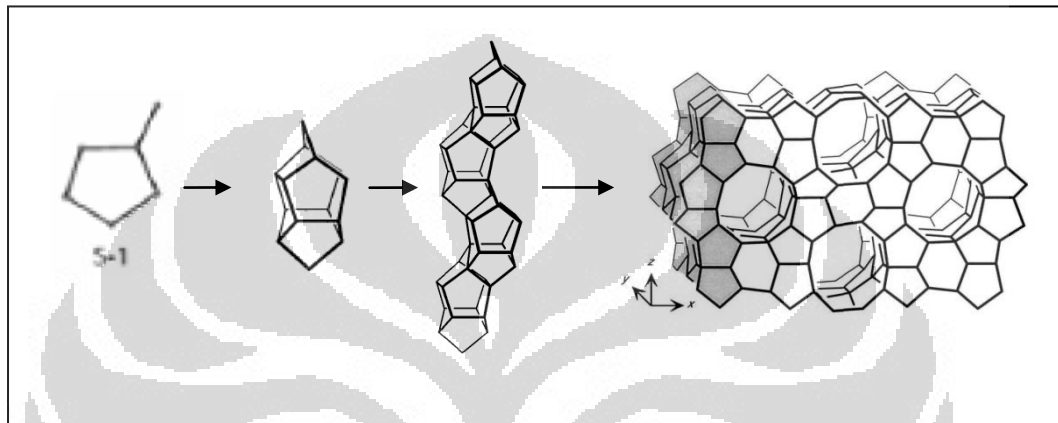
[sumber:<http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC>]

Tabel 2.2 Data zeolit ZSM-5

<i>Chemical Formula</i>	$[\text{Na}^+_n (\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n\text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}]\text{-MFI}, n < 27$
<i>Cell Parameters</i>	$a = 20.07 \text{ \AA} \quad b = 19.92 \text{ \AA} \quad c = 13.42 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90.0^\circ \quad \beta = 90.0^\circ \quad \gamma = 90.0^\circ$
<i>Framework density</i>	$17.9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<i>Channel System</i>	{[100] 10 5.1 x 5.5 <-> [010] 10 5.3 x 5.6}*** (3-dimensional)

[sumber:<http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC>]

Zeolit ZSM-5 memiliki unit pembangun sekunder 5-1 atau disebut juga unit pentasil. Unit pentasil tersebut kemudian saling berhubungan membentuk rantai pentasil. Pada tahap selanjutnya rantai pentasil ini akan membentuk kerangka zeolit ZSM-5. Penyusunan kerangka zeolit ZSM-5 diperlihatkan pada Gambar 2.1.



[sumber: ebooksclub.org.Zeolites and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospects ,dengan modifikasi]

Gambar 2.1 Skema Penyusunan Kerangka Zeolit ZSM-5

Zeolit ZSM-5 memiliki pori berukuran sedang (5.1-5.5 Å), dan *channel* 3 dimensi. Selain itu zeolit ini memiliki selektivitas yang unik, sifat asam, serta kestabilan termal yang tinggi. Sifat-sifat ini membuat ZSM-5 sering digunakan sebagai katalis di bidang petrolium dan petrokimia. Pemanfaatan zeolit ZSM-5 di bidang katalitik seperti pada reaksi *dewaxing*, konversi metanol menjadi *gasoline*, metanol menjadi olefin, *hidrocracking*, alkilasi benzena, reduksi Nox dan oksidasi parsial metana (Cejka et al.,2005).

2.2 Zeolit Mesopori

Pori yang dimiliki zeolit membuat material ini memiliki luas permukaan yang besar serta selektivitas bentuk dan ukuran senyawa yang dapat masuk dan keluar dalam pori zeolit. Dalam bidang pemisahan, tentu sifat ini sangat menguntungkan, karena hanya molekul dengan bentuk dan ukuran tertentu yang dapat masuk dan keluar dari sisi aktif zeolit. Namun, di dalam bidang katalitik,

sifat ini tidak selalu memberikan efek yang baik. Kecilnya ukuran pori menyebabkan sulitnya akses senyawa ke dalam sisi aktif zeolit yang dapat menurunkan kemampuan zeolit sebagai katalis (Ruthven, 2001).

Sulitnya tranpor massa keluar dan masuk sisi aktif katalis ini menyebabkan zeolit mikropori tak lagi efisien sebagai katalis. Oleh karena itu para ilmuwan mulai mengembangkan metode untuk melakukan sintesis material yang memiliki pori yang lebih besar. Langkah yang dilakukan adalah dengan mensintesis material dengan pori berukuran meso (2-50 nm) di dalam kristal zeolit dengan pori berukuran mikro (3-15 Å) seperti pada Gambar 2.2. Zeolit dengan karakteristik inilah yang disebut dengan zeolit mesopori. (Hartmann, 2004).



[Sumber : Caicedo et al., 2009, dengan modifikasi]

Gambar 2.2 Zeolit mesopori

2.3 Sintesis Zeolit Mesopori

Dalam pengembangan sintesis zeolit dengan kombinasi pori berukuran meso dan mikro, secara garis besar terdapat 2 strategi (Chal et al., 2011), yaitu:

a. Strategi Destruktif

Strategi destruktif dilakukan dengan destruksi parsial terhadap kristal zeolit yang telah terbentuk untuk kemudian membentuk zeolit dengan kombinasi pori berukuran meso dan mikro. Prinsip dari strategi ini adalah dengan ekstraksi selektif terhadap atom penyusun kerangka zeolit. Teknik yang biasa dilakukan dalam pendekatan ini adalah dealuminasi dan desilikasi.

b. Strategi Konstruktif

Strategi ini biasanya dilakukan dengan sintesis zeolit menggunakan dua jenis *template*. *Template* pertama sebagai pengarah struktur mikropori, sedangkan *template* kedua sebagai pengarah struktur mesopori.

2.3.1 Strategi Destruktif

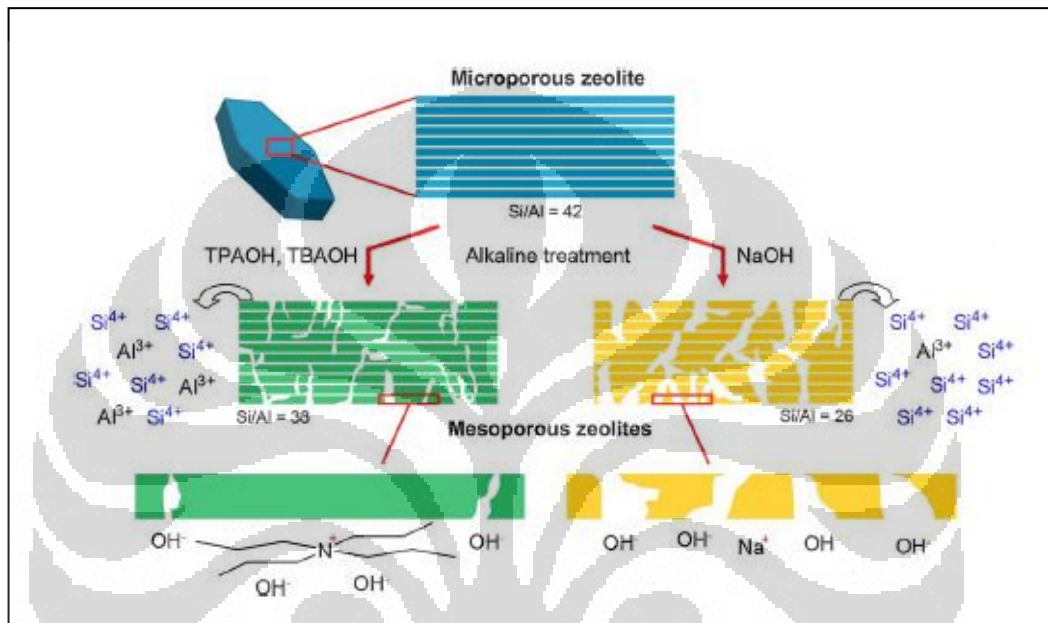
Strategi destruktif yang paling umum dilakukan adalah desilikasi. Desilikasi merupakan suatu *post-treatment* yang dilakukan pada zeolit dengan prinsip dasar ekstraksi yang selektif terhadap atom silikon dari kerangka zeolit. Teknik ini sudah lama dikenal untuk menghasilkan zeolit dengan rasio Si/Al yang lebih rendah serta perubahan sifat asam yang sangat kecil. Beberapa penelitian menyatakan bahwa kondisi optimal metode desilikasi adalah pada zeolit dengan rasio Si/Al 25-50 (Groen et al., 2005).

Desilikasi pada zeolit untuk membentuk zeolit mesopori dilakukan dengan menggunakan larutan NaOH. Metode ini juga dikenal sebagai *alkaline treatment*. Konsentrasi NaOH dan lamanya *treatment* yang dilakukan merupakan parameter paling penting yang harus diperhatikan agar produk yang diinginkan sesuai dengan keinginan peneliti.

Sintesis zeolit mesopori dengan bentuk kerangka MFI menggunakan metode desilikasi dengan variasi temperatur dan waktu *treatment* telah dilakukan untuk mengetahui kondisi optimumnya. Kondisi optimum desilikasi pada zeolit ZSM-5 adalah dengan menggunakan NaOH 0.2 M pada temperatur 338 K selama 30 menit. Penelitian selanjutnya juga dilakukan terhadap zeolit dengan tipe kerangka MFI lainnya, yaitu zeolit Beta. Berdasarkan penelitian tersebut didapatkan kesimpulan bahwa kondisi optimum pada desilikasi zeolit ZSM-5 sama dengan zeolit Beta (Groen et al., 2004).

Desilikasi zeolit ZSM-5 dengan Si/Al = 42 juga dapat dilakukan dengan menggunakan basa organik. Basa organik yang digunakan adalah tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) dan tetrabutylamonium hidroksida (TBAOH). Persamaan antara desilikasi dengan menggunakan basa NaOH dan basa organik adalah kondisi optimumnya, yaitu pada zeolit dengan rasio Si/Al 25-50. Namun, basa organik (TPAOH atau TBAOH) kurang reaktif dalam

ekstraksi silikon dibandingkan NaOH. Dengan menggunakan basa organik, lebih banyak Al yang ikut terlarut di selama proses desilikasi. Dengan kata lain, basa organik memiliki selektivitas yang lebih rendah terhadap ekstraksi silikon dibandingkan dengan NaOH(Abello et al.,2009). Perbandingan desilikasi dengan menggunakan NaOH dan basa organik (TPAOH dan TBAOH) ditampilkan pada Gambar 2.3.



[sumber : Abello,S et al., 2009]

Gambar 2.3 Perbandingan desilikasi dengan menggunakan tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) dan NaOH

2.3.2 Strategi Konstruktif

Strategi konstruktif memiliki keunggulan dibandingkan metode destruktif, karena struktur zeolit dapat lebih terjaga serta menghasilkan pori berukuran meso yang lebih teratur. Sintesis zeolit mesopori dengan strategi ini dilakukan dengan beberapa cara:

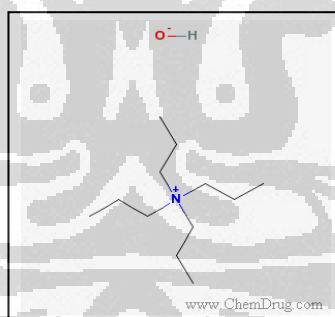
1. Menggunakan *double template* pada proses sintesis zeolit.

Penggunaan *double template* pada sintesis ini memiliki tujuan untuk mendapatkan ukuran pori yang sesuai untuk masing-masing zeolit. *Template*

pertama sebagai pengarah struktur zeolit mikropori, sedangkan *template* kedua sebagai pengarah terbentuknya pori berukuran meso. Suatu senyawa dapat digunakan sebagai *template* pengarah struktur mesopori apabila memenuhi kriteria berikut ini (Wang, 2009):

- a. *Template* harus stabil pada proses *hydrothermal*
- b. Interaksi yang kuat antara *template* dan materi silika
- c. Morfologi *template* yang sesuai dengan bentuk mesopori pada zeolit

Sintesis Zeolit Beta dan ZSM-5 dengan ukuran pori mikro dan meso dapat dilakukan dengan menggunakan dua *template* berupa molekul organik dan polimer kationik (Wang, 2009). Pada zeolit ZSM-5 digunakan tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) sebagai *template* pengarah struktur zeolit ZSM-5 dengan pori berukuran mikro. *Template* organik yang digunakan pada sintesis zeolit harus disesuaikan dengan morfologi dan ukuran pori dari zeolit. TPAOH merupakan merupakan senyawa organik yang umum digunakan sebagai *template* pada sintesis ZSM-5. Struktur TPAOH diperlihatkan pada Gambar 2.4.

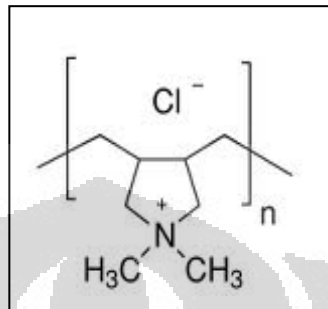


[<http://www.chemdrug.com/databases>]

Gambar 2.4 Struktur Tetrapropilamonium Hidroksida

Sedangkan sebagai *template* keduanya digunakan polidimetildialilamonium klorida akrilamida (PDD-AM) yang berfungsi memberikan struktur pori berukuran meso. PDD-AM dapat larut dengan mudah di dalam air, dan strukturnya stabil sampai pada temperatur di atas 200 °C. Proses *hydrothermal* dengan kondisi temperatur kecil dari 200 °C menyebabkan *template* ini tidak terdekomposisi selama proses sintesis dilakukan (Wang et al., 2009).

Berbeda dengan ZSM-5, pada sintesis zeolit Beta digunakan tetraetilamonium hidroksida sebagai *template* pertama dan polidialildimetilamonium klorida (PDDA) sebagai *template* keduanya (Wang et al., 2009). PDDA merupakan polimer kationik dengan struktur kimia seperti pada Gambar 2.5.(Wang et al., 2009)



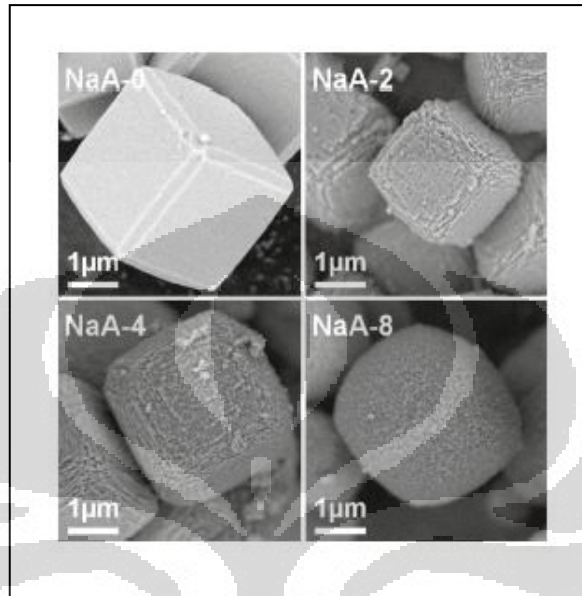
[sumber: <http://springerimages.com/Images/Chemistry>]

Gambar 2.5 Struktur Polidialildimetilamonium klorida

Selain polimer kationik, senyawa yang telah umum digunakan sebagai *template* kedua dalam sintesis zeolit mesopori adalah surfaktan. Surfaktan merupakan suatu zat aktif permukaan yang dapat mempersatukan campuran yang terdiri dari minyak dan air. Struktur kimia dari surfaktan terdiri dari gugus hidrofilik (suka air) dan gugus hidrofobik (tidak suka air). Bagian hidrofilik merupakan ion logam, senyawaan logam ataupun gugus hidroksil. Sedangkan bagian hidrofobik terdiri dari rantai alkil yang panjang.

Sintesis zeolit ZSM-5 dengan penambahan surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTMABr) ke dalam gel ZSM-5 yang telah *aging* untuk kemudian mengalami proses kristalisasi telah menghasilkan zeolit ZSM-5 mesopori dengan ukuran pori sebesar 2.5 nm. Pada produk akhirnya ditemui sedikit fragmen ZSM-5 yang disebabkan oleh terjadinya transformasi ZSM-5 menjadi MCM-41. Transformasi ini disebabkan oleh adanya surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* dan kondisi *aging* gel ZSM-5 pada temperatur yang rendah (Goncalves et al., 2008). Surfaktan organosilena 3-(trimetoksisilil)propilheksa-desildimetilamonium klorida (TPHAC) juga dapat digunakan dalam sintesis zeolit mesopori. Surfaktan ini ditambahkan ke dalam gel zeolit A sebagai pengarah struktur pori berukuran meso. Sintesis ini menghasilkan luas permukaan, volume dan ukuran pori berskala meso yang bervariasi sesuai kepada jumlah surfaktan yang ditambahkan. Ukuran pori yang

dihasilkan cukup besar, yaitu 7.4 - 23.7 nm (Kanghee et al., 2009). Efek yang ditimbulkan oleh variasi penambahan surfaktan organosilena terhadap morfologi zeolit A diperlihatkan pada Gambar 2.6.



[Sumber: Kanghee et al., 2009]

Gambar 2.6 SEM Zeolit NaA dengan variasi penambahan surfaktan organosilena TPHAC.

(NaA-0) Tanpa TPHAC, (NaA-2) Dua mol TPHAC, (NaA-4) Empat mol TPHAC, (NaA-8) Delapan mol TPHAC

2. Rekristalisasi dan *Re-assembly* Kristal Zeolit

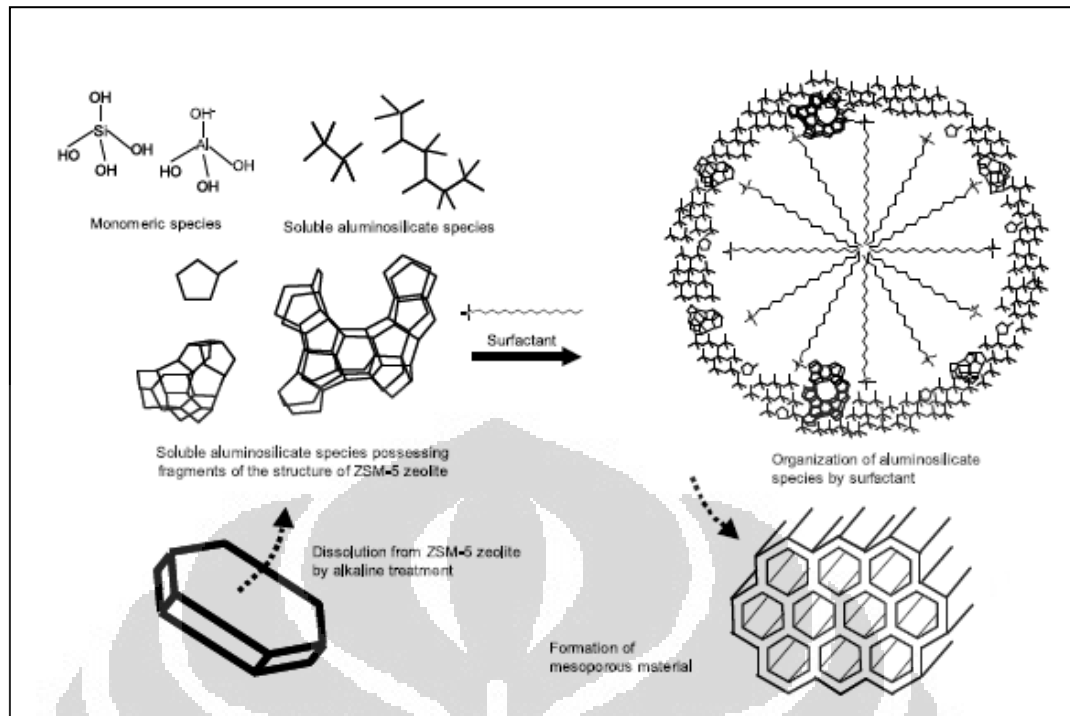
Preparasi zeolit mesopori dengan cara rekristalisasi dan *re-assembly* kristal zeolit harus dilakukan dengan keberadaan *structur directing agent* (SDA) untuk membentuk pori berukuran meso. Proses sintesis ini terdiri dari dua tahap, yaitu destruksi parsial kristal zeolit dengan NaOH, kemudian dilakukan proses rekristalisasi dan *re-assembly* dengan keberadaan surfaktan kationik sebagai pengarah struktur pori berukuran meso pada zeolit.

Sintesis zeolit mesopori dengan tipe MFI dengan prinsip rekristalisasi pada umumnya dilakukan dengan menggunakan surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTMABr). Zeolit Beta mesopori dapat disintesis dengan menggunakan variasi konsentrasi NaOH pada tahap destruksi dan keberadaan surfaktan

cetyltrimethylammonium bromide (CTMABr) pada tahap rekristalisasinya. Konsentrasi NaOH pada saat destruksi parsial kristal zeolit Beta sangat berpengaruh pada morfologi kristal yang dihasilkan. Semakin besar konsentrasi NaOH, perubahan morfologi pada kristal zeolit semakin besar(Ordonsky et al., 2007).

Sintesis ZSM-5 mesopori dengan metode *re-assembly* dilakukan dengan prinsip yang hampir sama dengan rekristalisasi. Fragmen dari ZSM-5 yang larut dalam NaOH mengalami proses *assembly* dengan adanya surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTMABr) untuk membentuk pori berukuran 3 nm. Sintesis dengan cara ini menghasilkan dua tipe pori berukuran meso. Kedua tipe itu adalah pori berukuran 10-30 nm yang dihasilkan dari proses desilikasi oleh NaOH, sedangkan pori berukuran 3 nm dihasilkan dari proses *re-assembly* fragmen ZSM-5 oleh surfaktan (Won et al.,2011)

Zeolit tipe MFI lainnya yang disintesis dengan cara *re-assembly* adalah MCM-41. Zeolit ini disintesis dari filtrat hasil *alkaline treatment* pada kristal ZSM-5. Perbedaan sintesis MCM-41 ini dengan zeolit ZSM-5 mesopori adalah kondisi pada saat destruksi dan *re-assembly*. Destruksi kristal zeolit ZSM-5 dilakukan hingga struktur ZSM-5 hancur dan fragmen-fragmennya larut dalam NaOH. Kemudian fragmen terlarut dalam NaOH akan mengalami *re-assembly* dengan penambahan surfaktan CTMABr seperti pada Gambar 2.7. Faktor penting pada tahap aging ini adalah pengaturan pH larutan. Kristal dengan kestabilan termal paling baik yaitu pada pH=9 (Inagaki et al., 2003).

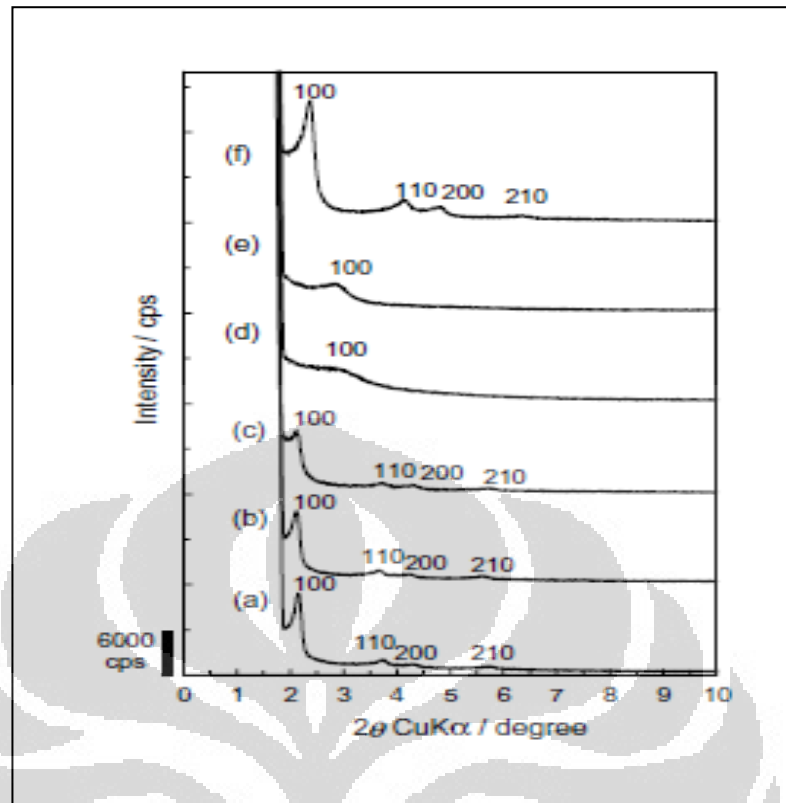


[Sumber :Inagaki et al., 2003]

Gambar 2.7 Skema Pembentukan Material Mesopori dengan Menggunakan Filtrat Hasil *Alkaline Treatment* Zeolit ZSM-5

2.4 Karakteristik Zeolit Mesopori

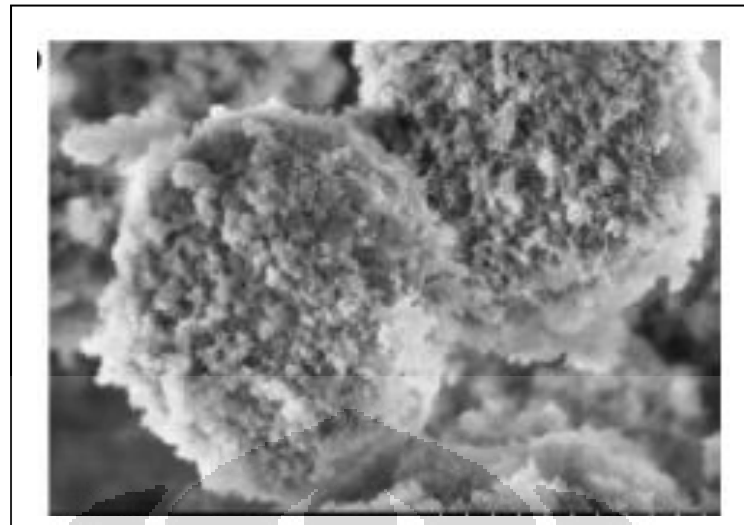
Zeolit mesopori dapat diidentifikasi dengan menggunakan beberapa katakterisasi, seperti XRD, SEM dan BET . Karakterisasi zeolit mesopori dengan menggunakan XRD harus dilakukan pada daerah 2 thetha yang rendah (*low angle*). Terbentuknya zeolit mesopori dapat terlihat dengan munculnya *peak* di daerah 2 theta < 5. Contoh pola XRD zeolit MCM-41 mesopori dengan variasi pH pada saat proses *aging* zeolit ditampilkan pada Gambar 2.8. Pada gambar tersebut terlihat bahwa terbentuknya *peak* pada rentang 2 theta 2-5.



[Sumber : Inagaki et al., 2003]

Gambar 2.8 XRD *low angle* Zeolit MCM-41 Mesopori (a) dan (d) *aging* pada pH 11, (b) dan (e) *aging* pada pH 10, (c) dan (f) *aging* pada pH 9

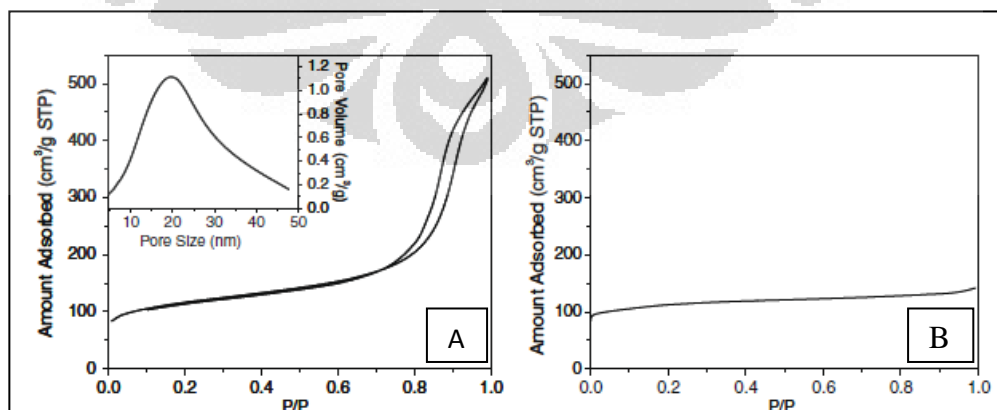
Pencitraan dengan menggunakan SEM menunjukkan bahwa zeolit mesopori memiliki morfologi kristal dengan permukaan yang kasar. Permukaan zeolit mikropori cenderung halus dikarenakan kecilnya ukuran pori yang dimilikinya relatif kecil (3-15 Å). Sedangkan zeolit mesopori memiliki kombinasi ukuran pori berukuran mikro dan meso (2-50 nm) yang menyebabkan permukaan kristalnya menjadi lebih kasar. Morfologi zeolit ZSM-5 mesopori diperlihatkan pada Gambar 2.9 (Wang et al, 2009).



[Sumber: Wang et al., 2009]

Gambar 2.9 SEM Zeolit ZSM-5 Mesopori

Zeolit mesopori juga dapat diidentifikasi dengan menggunakan analisis BET. Perbedaan mencolok antara zeolit mikropori dengan zeolit mesopori adalah terbentuknya *hysteris loop* pada profil BET-nya seperti pada Gambar 2.10. Terbentuknya pori berukuran meso dapat diketahui dengan terbentuknya *hysteris loop*, sedangkan pada zeolit konvensional tidak ditemui karakteristik ini. Analisis dengan Barret-Joyner-Halenda (BJH) juga dapat memberikan informasi ukuran pori yang terbentuk pada zeolit. Zeolit mesopori memiliki pori dengan ukuran 2 hingga 50 nm. Sedangkan zeolit konvensional hanya memiliki pori pada kisaran 3-15 Å.



[Sumber: Wang et al., 2009]

Gambar 2.10 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5

(A) Zeolit ZSM-5 Mesopori, (B) Zeolit ZSM-5 Konvensional

2.5 Zeolit Sebagai Katalis

Zeolit memiliki sifat-sifat yang membuatnya sangat ideal digunakan sebagai katalis heterogen (Scicsery, 2005). Sifat-sifat itu antara lain :

1. Memiliki kation yang dapat ditukar, sehingga dapat dilakukan tukar kation dengan logam yang sesuai untuk reaksi katalisis tertentu.
2. Bila dilakukan tukar kation dengan H, maka zeolit akan memiliki situs asam yang cukup besar.
3. Diameter pori yang kecil menyebabkan zeolit memiliki selektivitas terhadap reaktan dan produk tertentu.

Sebagai katalis, zeolit memiliki tiga tipe selektif bentuk (Scicsery, 2005), yaitu :

1. Katalis selektif reaktan
Dimana hanya molekul (reaktan) dengan ukuran tertentu yang dapat masuk ke dalam pori dan akan bereaksi di dalam pori.
2. Katalis selektif produk
Hanya produk yang berukuran tertentu yang dapat meninggalkan situs aktif dan berdifusi melewati saluran (*channel*) dan keluar sebagai produk.
3. Katalis selektif keadaan transisi
Reaksi yang terjadi melibatkan keadaan transisi dengan dimensi yang terbatas oleh ukuran pori.

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Bahan dan Alat

3.1.1 Bahan

- a. Zeolit Na-ZSM-5
- b. Natrium Hidroksida, NaOH
- c. Asam asetat glasial, CH₃COOH
- d. *Cetyltrimethylammonium bromide*, CTMABr
- e. Sodium aluminat, NaAlO₂
- f. Tetrapropilammonium hidroksida, TPAOH 1M
- g. Tetraetilortosilikat, TEOS
- h. Polidialildimetilamonium klorida, PDDA 35 %
- i. Co(NO₃)₂.6H₂O
- j. Asam florida, HF
- k. Akuabides, H₂O
- l. Akuades, H₂O
- m. Etanol, C₂H₅OH
- n. Metanol, CH₃OH
- o. Formaldehid, HCOH
- p. Gas Metana, CH₄
- q. Gas Oksigen, O₂
- r. Gas Nitrogen, N₂
- s. Nitrogen cair

3.1.2 Alat

- a. Botol polipropilen (PP)
- b. *Hotplate* dan *magnetic bar*
- c. *Autoclave*
- d. Oven
- e. Botol timbang
- f. Gelas beker dan gelas ukur
- g. Labu ukur

- h. Pipet tetes dan pipet volumetri
- i. Pengaduk kaca dan spatula
- j. Botol semprot
- k. *Furnace*
- l. *Thermostat*
- m. Krus
- n. XRD (Phillips PW 1710)
- o. SEM-EDS (JEOL JSM-6390)
- p. BET (Quantachrome Quadrawin Version 3.12)
- q. GC-FID (Shimadzu GC-9A)
- r. FTIR (Shimadzu IR Prestige-21)
- s. TGA
- t. AAS (Shimadzu AAS AA 6300)
- u. *Gas Trapper*
- v. *Atmospheric Fix Bed Reactor*

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Pembuatan Larutan

3.2.1.1 Pembuatan Larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 M

Sebanyak 10.914 g kristal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dimasukkan ke dalam gelas beker dan kemudian dilarutkan dalam akuademin. Setelah larut, dipindahkan ke dalam labu ukur 25 mL dan diencerkan hingga tanda batas.

3.2.1.2 Pembuatan Larutan NaOH 0.2 M

Sebanyak 4 g NaOH dilarutkan dalam akuademin didalam gelas beker. Larutan kemudian dipindahkan ke dalam labu ukur 500 mL dan diencerkan hingga tanda batas.

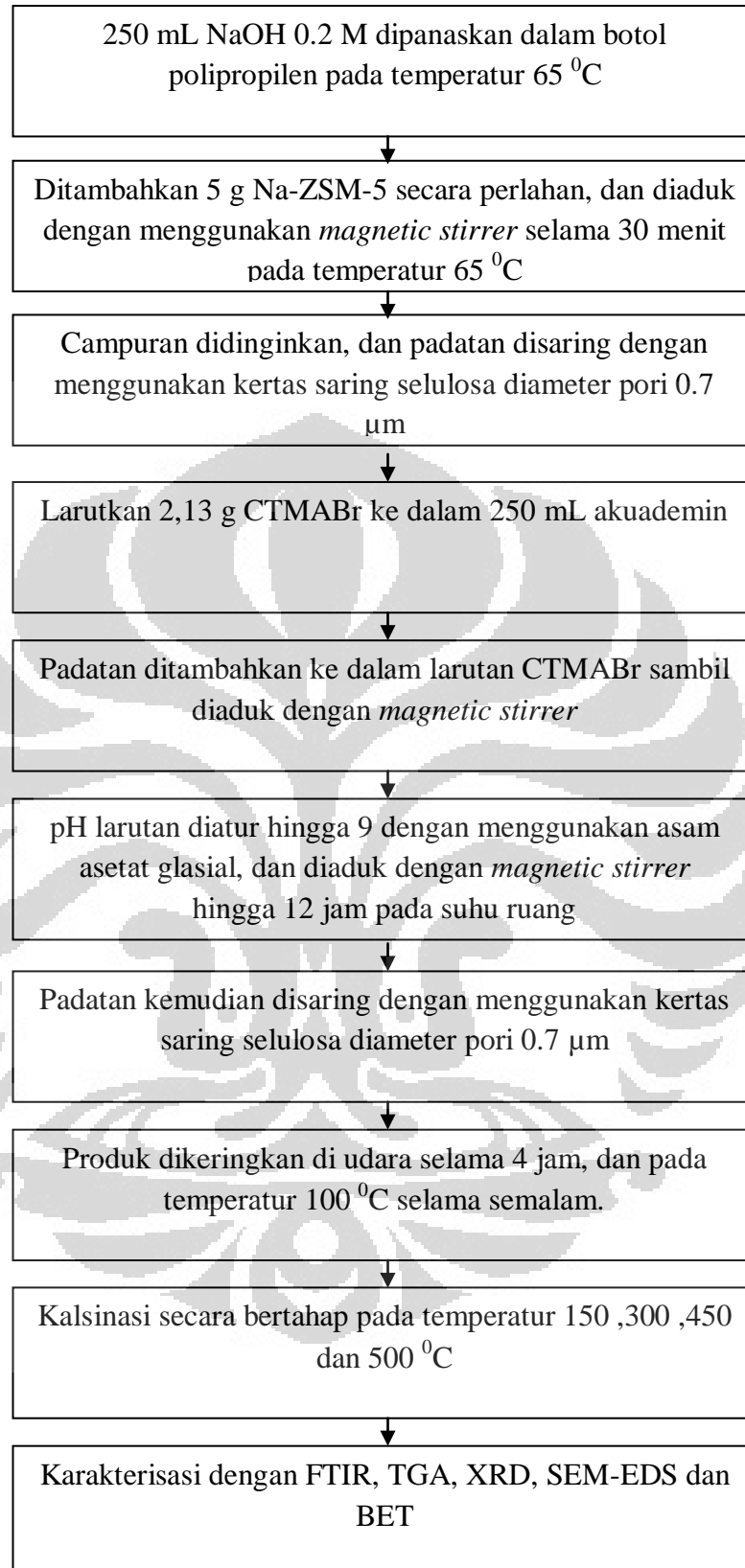
3.2.2 Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template* (*Cetyltrimethylammonium bromide*, CTMABr)

250 mL larutan NaOH 0.2 M dipanaskan dalam botol polipropilen hingga temperatur 65°C . Kemudian 5 g Na-ZSM-5 ditambahkan ke dalam larutan dan di-*strirer* selama 30 menit. Campuran didinginkan hingga temperatur ruang dan disaring dengan menggunakan kertas saring selulosa diameter $0.7\ \mu\text{m}$. Pada botol polipropilen lain dilarutkan 2,13 g CTMABr dalam 250 mL akuademin. Padatan

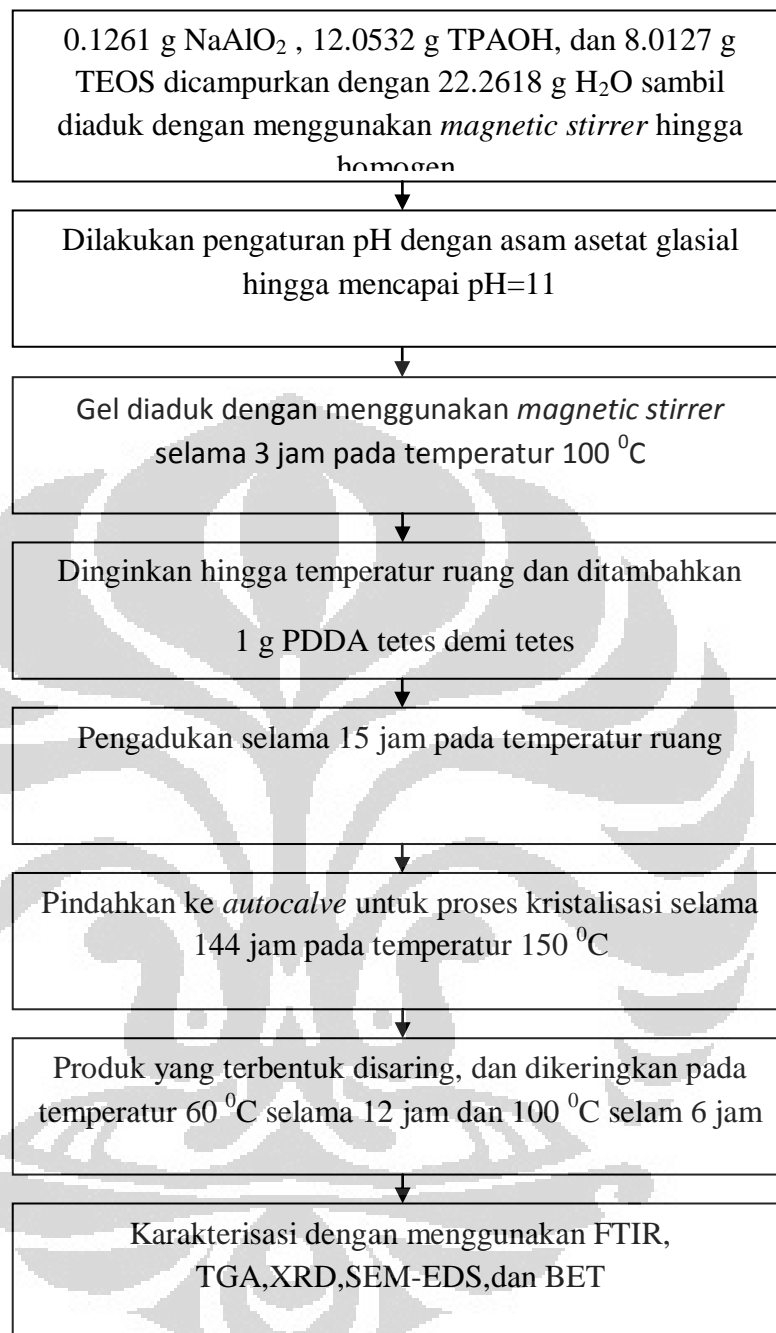
yang sudah disaring kemudian ditambahkan ke dalam larutan CTMABr. Campuran ini diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 30 menit, dan kemudian dilakukan pengaturan pH hingga mencapai pH=9 dengan menggunakan asam asetat glasial. Proses pengadukan dilanjutkan hingga 12 jam pada temperatur ruang. Padatan disaring kembali dengan menggunakan kertas saring selulosa diameter 0.7 μm . Produk kemudian didinginkan di udara selama 4 jam, dan pada temperatur 100 $^{\circ}\text{C}$ selama semalaman. Tahap selanjutnya padatan dikalsinasi secara bertahap, yaitu pada temperatur 150 $^{\circ}\text{C}$, 300 $^{\circ}\text{C}$, 450 $^{\circ}\text{C}$ dan 500 $^{\circ}\text{C}$. Produk dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR, TGA, XRD, SEM-EDS, dan BET. Bagan alir sintesis ZSM-5 mesopori dengan *single template* dapat dilihat pada gambar 3.1.

3.2.3 Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template* (TPAOH dan PDDA)

0.1261 g NaAlO_2 , 12.0532 g TPAOH, dan 8.0127 g TEOS dicampurkan dengan 22.2618 g H_2O sambil diaduk dengan menggunakan *magnetic stirrer* hingga homogen. Setelah homogen dilakukan pengaturan pH dengan menggunakan asam asetat glasial hingga mencapai pH 11. Pengadukan dilanjutkan selama 3 jam pada temperatur 100 $^{\circ}\text{C}$. Kemudian ditambahkan 1 g PDDA (35 wt.%) ke dalam campuran tersebut. Setelah pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* selama 15 jam pada temperatur ruang, gel kemudian dipindahkan ke dalam *autoclave* untuk selanjutnya mengalami kristalisasi pada temperatur 150 $^{\circ}\text{C}$ selama 144 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dikumpulkan dengan cara filtrasi dan dicuci dengan menggunakan akuades hingga pH netral, pengeringan pada temperatur 60 $^{\circ}\text{C}$ selama 12 jam dan 100 $^{\circ}\text{C}$ selama 6 jam. Selanjutnya dilakukan kalsinasi pada temperatur 550 $^{\circ}\text{C}$ selama 5 jam untuk menghilangkan templatnya. ZSM-5 hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR, XRD, BET, TGA dan SEM-EDX.



Gambar 3.1 Bagan Alir Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template* (CTMABr)



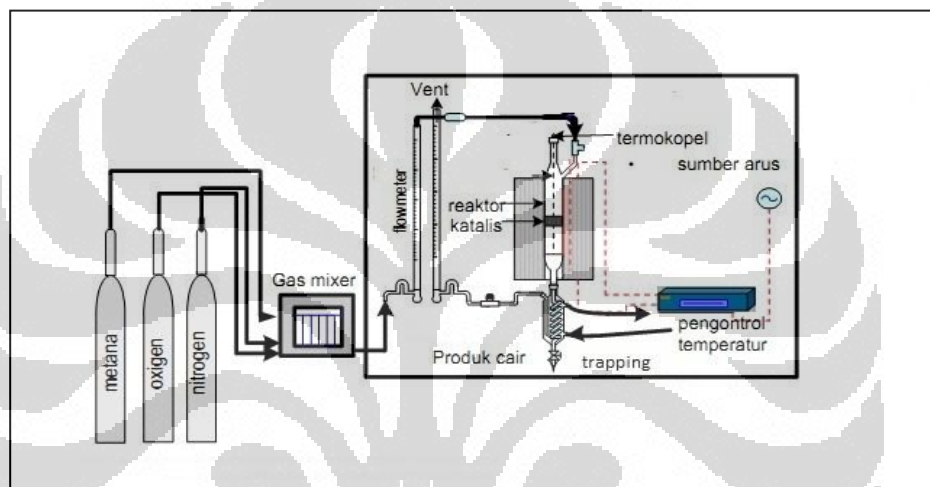
Gambar 3.2 Bagan Alir Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Mesopori dengan *Double Template* (TPAOH dan PDPA)

3.2.4 Preparasi Katalis Co-ZSM-5

ZSM zeolit di *treatment* dengan menggunakan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 M (2 gr zeolit dicampurkan dengan 0.5 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 M). Sampel kemudian dikeringkan pada temperatur 60°C . Cobalt yang telah terikat dengan zeolit dianalisis dengan menggunakan AAS. 10 mg Co-ZSM-5 dilarutkan dalam 0,1 M HF untuk selanjutnya dilakukan uji dengan AAS.

3.2.5 Uji Aplikasi

Reaksi dilakukan dalam suatu *atmosphric fixed bed reactor* dengan bagan sebagai berikut :



Gambar 3.3 Skema Reaktor Uji Katalis Oksidasi Parsial Metana

Sebelum dilakukan reaksi, 1 gr zeolit (dengan ukuran 300-700 μm) dikalsinasi dalam udara pada temperatur 550°C (dengan kenaikan temperatur $0.5^\circ\text{C}/\text{menit}$) selama 2 jam. Setelah kalsinasi, sampel dibiarkan dingin pada suhu dan tekanan ruang serta di-*flushed* dengan gas nitrogen. Zeolit dipanaskan pada temperatur 400°C (dengan kenaikan temperatur $10^\circ\text{C}/\text{menit}$) . Gas metana, oksigen, dan nitrogen dialirkan dengan perbandingan 8:1:1. Temperatur dijaga hingga 1 jam reaksi. Produk ditampung dalam *gas trapping* dan dianalisis dengan menggunakan GC-FID.

3.3 Karakterisasi Material

3.3.1 XRD

Analisis dengan XRD dilakukan dengan difraksi Phillips PW 1710 dengan menggunakan radiasi Cu K α . Pengukuran dilakukan dari rentang 2 Θ 3-50.

3.3.2 SEM-EDS

Pengujian dengan menggunakan SEM-EDS dilakukan menggunakan JEOL JSM-6390. Sampel sebelumnya di-*coating* dengan menggunakan lapisan tipis Pt.

3.3.3 BET

Analisis BET dilakukan dengan menggunakan Quantachrome Quadrawin Version 3.12. Isoterm adsorpsi menggunakan gas nitrogen dengan *outgas temperature* 300 °C dan bath temperatur 77.3 K. Luas permukaan dihitung dengan menggunakan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) berdasarkan pada data adsorpsi tekanan parsial (P/P₀) di rentang 0.02-0.99. Distribusi ukuran pori ditentukan dengan menggunakan model adsorpsi Barret-Joyner-Halenda (BJH). Volume mikropori ditentukan dengan metode t-plot. Total volume pori diambil dari jumlah nitrogen yang diadsorpsi pada P/P₀ 0.99. Dan volume mesopori didapatkan dengan cara persamaan: V mesopori= V_{total}-V_{mikropori}.

3.3.4 FTIR

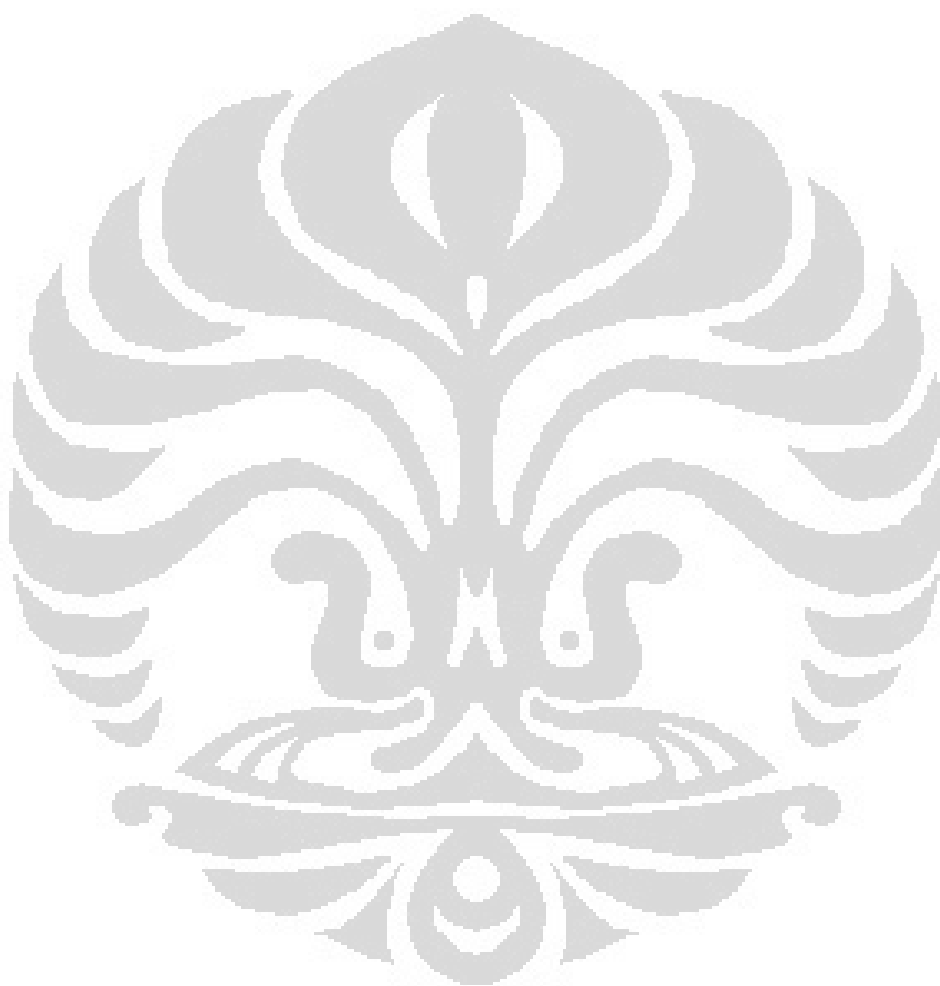
Pengujian dengan menggunakan FTIR dilakukan dengan menggunakan Shimadzu IR Prestige-21. Sampel dipreparasi dengan mencampurkan powder sampel dan KBr dengan perbandingan 10 : 1. Sampel diukur dengan parameter %T dengan 45 kali scan.

3.3.5 TGA

Uji TGA dilakukan dengan menggunakan Mettler Toledo Star System. Kondisi pengujian adalah dengan menimbang sejumlah tertentu sampel dan dimasukkan ke dalam *crucible*. *Crucible* berisi sampel ditempatkan pada *chamber* pengujian dengan program pemanasan dari 50 °C hingga 600 °C dengan kecepatan kenaikan temperatur 10 °C/menit dan kecepatan aliran gas nitrogen 50mL/menit. Kemudian ditahan (isotermik) selama 5 menit pada suhu 600 °C dan pemanasan dilanjutkan kembali hingga 900 °C pada lingkungan gas oksigen dengan kecepatan aliran gas oksigen 50 mL/menit.

3.3.6 AAS

Penentuan kadar logam dilakukan dengan menggunakan Shimadzu AAS AA 6300. Larutan untuk pengukuran AAS dipersiapkan dengan cara melarutkan 10 mg sampel Co-ZSM-5 dalam HF dan diencerkan pada labu ukur 100 mL.



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan *secondary template* ini dilakukan dengan dua metode, yaitu *single template* dan *double template*. *Template* yang digunakan berupa *soft template* yang terdiri dari golongan surfaktan dan polimer kationik. Pada metode *single template* digunakan surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTMABr) sebagai *secondary template*-nya. Pada metode sintesis zeolit mesopori dengan *double template*, digunakan tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) dan polidialildimetilamonium klorida (PDDA). PDDA berfungsi sebagai *secondary template*, dimana senyawa ini akan mengarahkan terbentuknya pori berukuran meso (2-50nm) pada zeolit.

4.1 Sintesis Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Single Template*

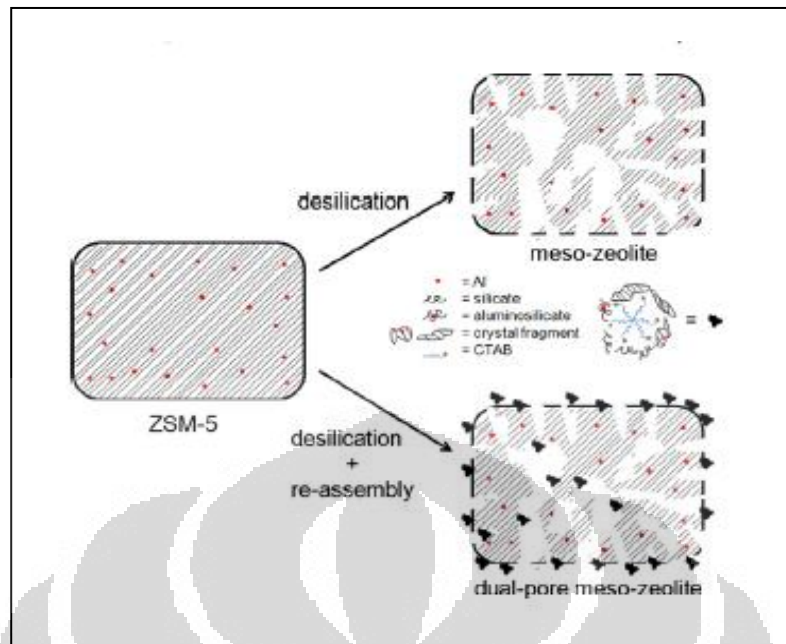
Sintesis zeolit ZSM-5 mesopori ini dilakukan dengan metode yang telah dilakukan Inagaki et al.,(2003) dengan modifikasi pada proses penambahan surfaktan CTMABr. Metode ini secara umum memiliki dua tahapan. Tahap pertama yaitu destruksi parsial dari zeolit menggunakan larutan NaOH 0.2 M, yang disebut dengan *alkaline treatment*. Tahap kedua adalah proses *aging* terhadap kristal hasil destruksi parsial dalam larutan yang mengandung surfaktan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTMABr). Zeolit ZSM-5 yang digunakan dalam proses sintesis ini adalah zeolit komersial tanpa *template* dengan rasio Si/Al 12.5. Zeolit ZSM-5 komersial ini di-*treatment* dengan menggunakan larutan alkali NaOH 0.2 M pada temperatur 65 °C selama 30 menit. Lamanya *alkaline treatment* dan konsentrasi dari larutan NaOH yang digunakan merupakan parameter paling penting dalam destruksi zeolit. Kondisi optimal *alkaline treatment* pada zeolit tipe MFI adalah dengan menggunakan larutan NaOH 0.2 M pada temperatur 65 °C selama 30 menit (Groen et al., 2007).

Selama proses *alkaline treatment*, terjadi desilikasi pada zeolit ZSM-5. Desilikasi merupakan penghilangan silikon dari kerangka zeolit. Pada dasarnya, silikon dan aluminium yang terdapat dalam kerangka zeolit dapat larut dalam

dalam NaOH. Namun NaOH memiliki selektivitas yang lebih besar terhadap ekstraksi silikon. Silikon pada kerangka zeolit akan larut dalam NaOH membentuk $\text{Si}(\text{OH})_4$. Sedangkan terhadap aluminium, ekstraksi sulit terjadi dikarenakan muatan negatif pada tetrahedral aluminium. Dengan terjadinya proses desilikasi ini menyebabkan menurunnya rasio Si/Al pada zeolit (Groen et al., 2007).

Setelah proses desilikasi, kristal zeolit ZSM-5 di-aging dalam larutan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTMABr). Surfaktan berfungsi sebagai penunjuk struktur pori berukuran meso pada zeolit. Surfaktan CTMABr dapat digunakan sebagai *template* pengarah struktur meso karena dapat berikatan kuat dengan materi silika. Muatan positif pada permukaan surfaktan dapat berinteraksi dengan muatan negatif pada tetrahedral silika yang terdapat pada kerangka zeolit. Proses *alkaline treatment* pada zeolit tanpa *template* dapat menyebabkan runtuhnya sebagian struktur zeolit menjadi bentuk amorf, namun masih mengandung fragmen-fragmen penyusunnya (Nadzeya et al., 2010). Dengan adanya surfaktan CTMABr, diharapkan fragmen-fragmen tersebut dapat tersusun kembali membentuk struktur material mesopori. Dalam proses ini, pH larutan diatur dengan menggunakan asam asetat glasial hingga mencapai pH 9. Pada pH ini akan terbentuk struktur zeolit mesopori dengan tipe MFI yang memiliki kestabilan termal yang tinggi (Inagaki et al., 2003)

Mekanisme terjadinya pembentukan zeolit ZSM-5 mesopori dengan metode desilikasi dan *re-assembly* diperlihatkan pada Gambar 4.1. Proses desilikasi menyebabkan struktur zeolit memiliki pori berukuran meso. Namun dengan penambahan surfaktan akan terbentuk 2 jenis pori, yaitu pori yang disebabkan oleh proses desilikasi dan proses penataan ulang fragmen ZSM-5 oleh surfaktan CTMABr.



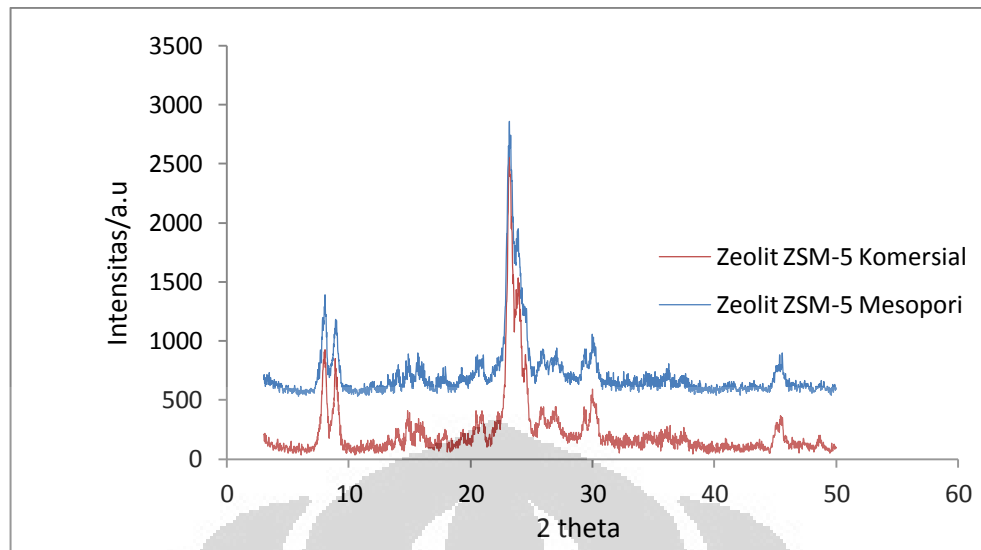
Gambar 4.1 Proses Desilkasi dan *Re-assembly* pada Zeolit ZSM-5

4.1.2 Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Single Template*

4.1.2.1 Karakterisasi dengan XRD

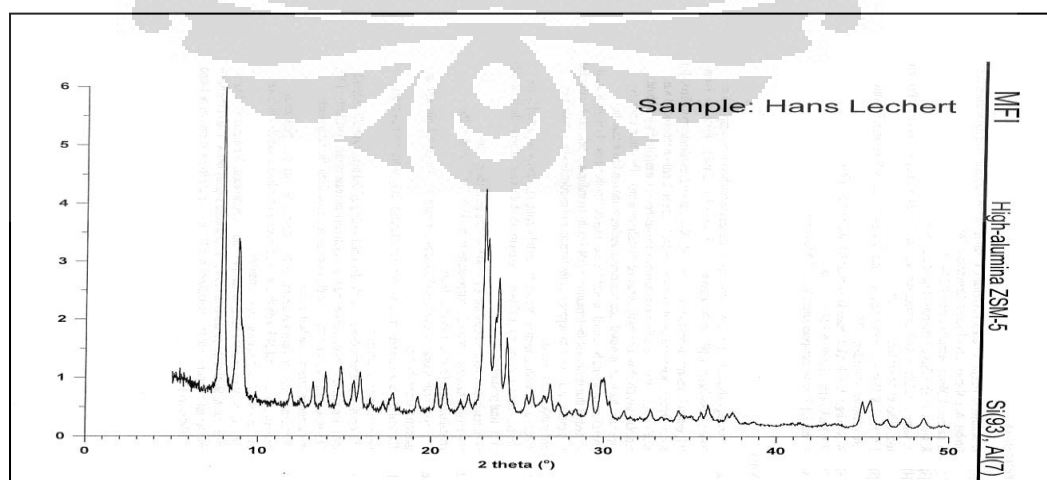
XRD merupakan suatu metode analisa kualitatif yang berfungsi untuk menganalisa struktur, dan ukuran kristal suatu padatan. Semua material yang mengandung kristal tertentu bila dianalisa dengan menggunakan XRD akan menghasilkan puncak-puncak yang spesifik. Difraktogram yang dihasilkan dari analisis XRD dapat memperlihatkan tingkat kristalinitas dari suatu padatan. Material dengan kristalinitas yang baik memiliki intensitas ketajaman puncak yang tinggi serta pemisahan puncak yang baik.

Hasil difraktogram zeolit ZSM-5 mesopori yang dihasilkan diperlihatkan pada Gambar 4.2. Pola difraksi yang dihasilkan oleh ZSM-5 mesopori dan ZSM-5 komersial menunjukkan kemiripan, hanya saja memiliki perbedaan intensitas. Kedua zeolit ini juga memiliki peak pada $2\theta = 7.9174^{\circ}$, 8.7971° , 23.0557° , dan 23.8072° yang merupakan puncak khas dari ZSM-5. Data ini menunjukkan bahwa struktur ZSM-5 mesopori masih terjaga.



Gambar 4.2 Difraktogram Zeolit ZSM-5 Komersial dan ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template*

Hasil XRD dari zeolit komersial dan zeolit mesopori hasil sintesis memiliki kemiripan pola dan puncak dengan difraktogram standar zeolit ZSM-5 yang diperlihatkan pada Gambar 4.3 . Hal ini menunjukkan bahwa tidak ditemui fasa kristalin lain di dalam ZSM-5 hasil sintesis. Hanya saja *peak* yang dimiliki oleh kedua zeolit ini tidak setajam *peak* zeolit ZSM-5 standar. Hal tersebut menunjukkan bahwa kristalinitas zeolit ZSM-5 komersial ataupun ZSM-5 mesopori hasil sintesis tidak cukup baik.

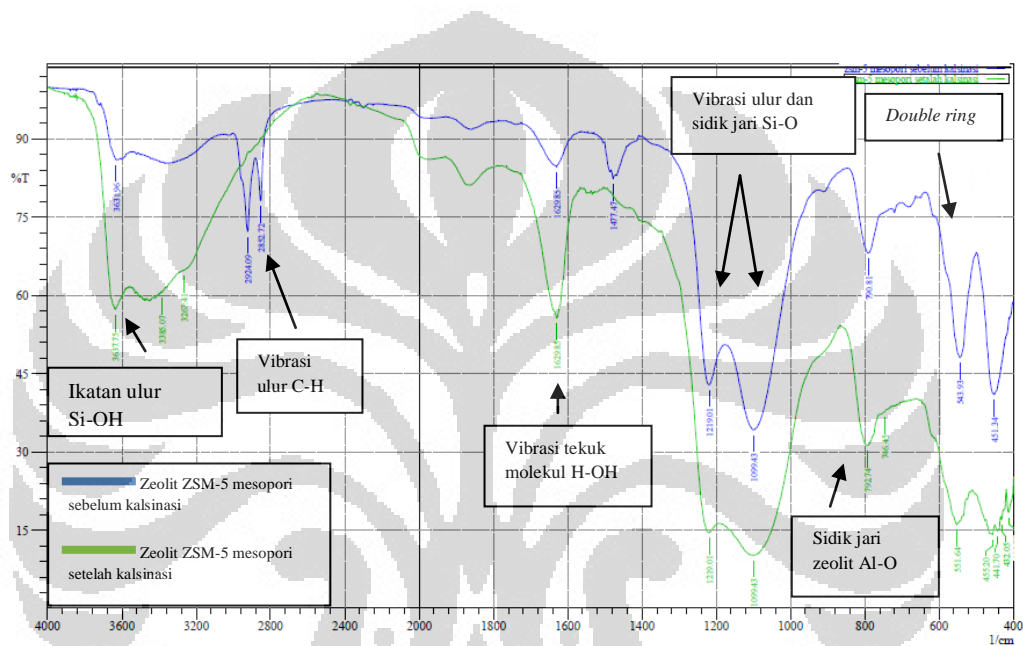


[sumber: <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/XRD/ZSM-5.jpg>]

Gambar 4.3 Pola XRD Standar Zeolit ZSM-5

4.1.2.2 Karakterisasi dengan FTIR

Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi penyusun kerangka zeolit. Analisa FTIR dilakukan dari bilangan gelombang 4000-400 cm^{-1} dimana pada rentang bilangan gelombang tersebut terdapat gugus-gugus fungsi serta sidik jari yang dimiliki oleh zeolit. Spektra FTIR zeolit ZSM-5 mesopori dengan *single template* sebelum dan setelah kalsinasi ditampilkan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Mesopori *Single Template* Sebelum dan Setelah Kalsinasi pada Temperatur 500 $^{\circ}\text{C}$

Berdasarkan spektra zeolit ZSM-5 mesopori sebelum dan sesudah kalsinasi pada temperatur 500 $^{\circ}\text{C}$ yang diperlihatkan pada Gambar 4.4, tidak terlihat perbedaan pola spektra yang signifikan, kecuali pada daerah bilangan gelombang 2960 dan 2850 cm^{-1} yang merupakan daerah yang dapat mengidentifikasi adanya ikatan C-H dari *template* zeolit. Bilangan gelombang 2950 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur simetris C-H, sedangkan pada 2850 cm^{-1} menunjukkan vibrasi ulur asimetrisnya. Sebelum dilakukan kalsinasi ditunjukkan adanya *peak* di bilangan gelombang 2924 dan 2882 cm^{-1} yang mengindikasikan bahwa di dalam zeolit tersebut terdapat *template* CTMABr. Setelah kalsinasi,

peak pada daerah bilangan gelombang tersebut sudah tidak ada, yang mengindikasikan templat CTMABr telah hilang dari dalam struktur zeolit.

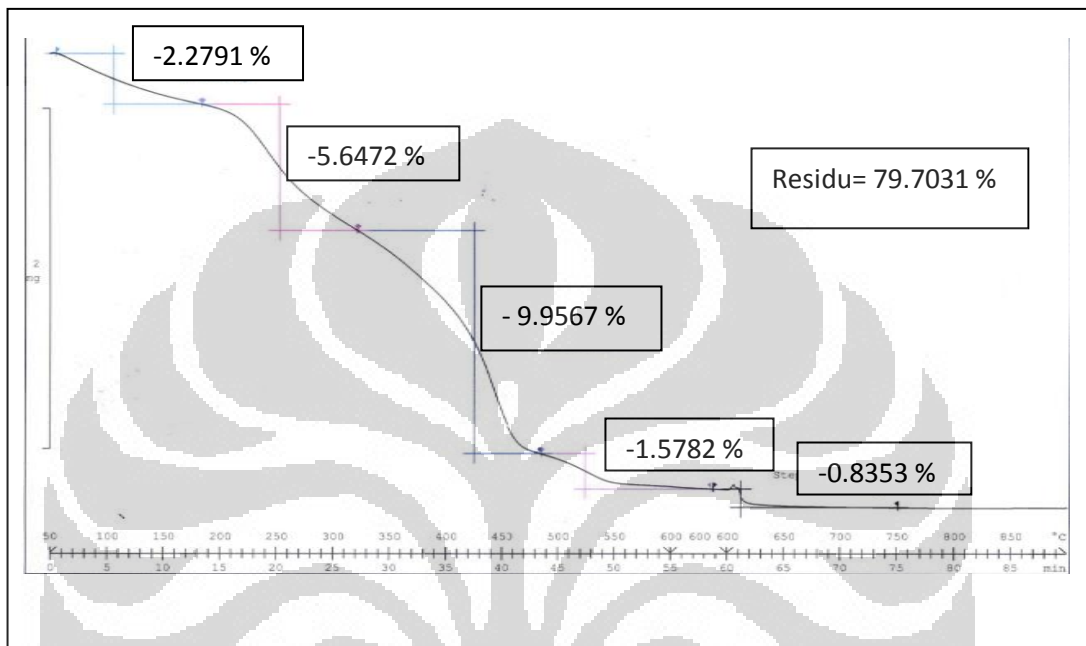
Pada daerah serapan sekitar $1100\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ merupakan sidik jari zeolit dimana terdapat vibrasi Si-O dan Al-O. Pada spektra ini vibrasi Si-O terdapat pada bilangan gelombang 1099.43. Sedangkan pada bilangan gelombang $1250\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya jalinan internal pada zeolit, berupa vibrasi ulur asimetri Si-O dan Al-O. Spektra pada bilangan gelombang $820\text{-}650\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur simetri Si-O dan Al-O. Karakteristik penting yang dimiliki zeolit adalah *double ring*. *Double ring* merupakan jalinan eksternal antara zeolit yang dapat dilihat pada bilangan gelombang $650\text{-}500\text{ cm}^{-1}$. Pada zeolit ZSM-5, jalinan eksternal tersebut merupakan pentasil. *Peak* pada bilangan 551 cm^{-1} yang menunjukkan adanya gugus pentasil yang merupakan kerangka penyusun zeolit tipe MFI. Dan vibrasi tekuk dari Si-O dan Al-O pada kerangka zeolit muncul pada bilangan gelombang $500\text{-}420\text{ cm}^{-1}$. Interpretasi dari spektra FTIR zeolit ZSM-5 mesopori dipaparkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Interpretasi Bilangan Gelombang pada Zeolit ZSM-5 dengan *Single Template* Setelah Kalsinasi

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Sampel	Interpretasi
Range		
1250-950	1219.04	Vibrasi ulur asimetri
	-	Si-O dan Al-O
1100-700	1099.43	Sidik jari Si-O
	792.74	Sidik jari Al-O
820-650	-	Vibrasi ulur simetri Si-O dan Al-O
650-500	551.64	Double ring
500-420	455.20	Vibrasi tekuk Si-O dan Al-O
1645-1650	1629.45	Vibrasi tekuk H-OH
2960-2850	-	Vibrasi ulur Csp ³ -H
3600-3700	3637.75	Vibrasi ulur Si-OH

4.1.2.3 Karakterisasi dengan TGA

Thermogravimetric analysis merupakan suatu metode yang dapat mengidentifikasi sifat suatu material bila diberi perlakuan termal. Pada karakterisasi zeolit, TGA merupakan salah satu aspek yang sangat penting untuk mengetahui kestabilan termalnya.



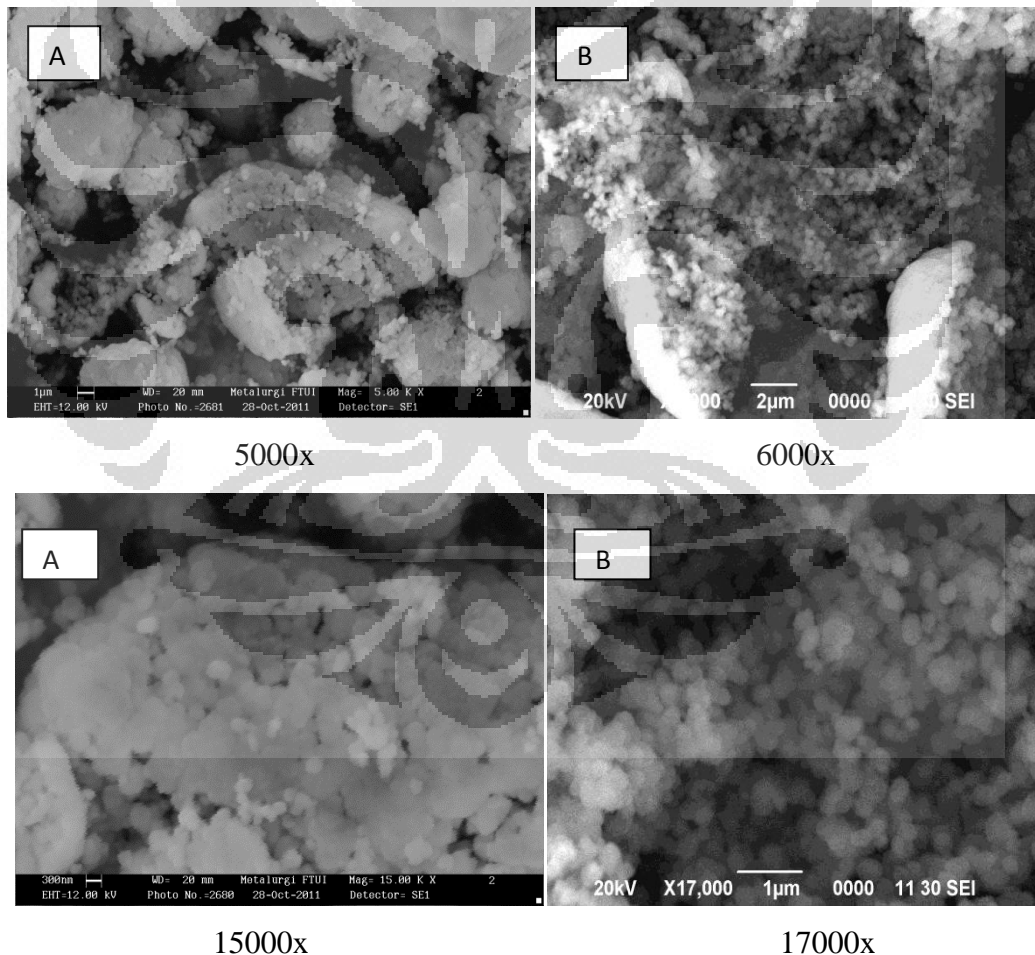
Gambar 4.5 Pola TGA Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template*

Berdasarkan pola TGA zeolit ZSM mesopori dengan *single template* pada Gambar 4.5, kehilangan massa sebesar 2.2791 % menunjukkan hilangnya H₂O dari kerangka zeolit. Kehilangan massa sebesar 5.6472 % dan 9.9567% memperlihatkan terjadinya degradasi surfaktan CTMABr. Degradasi surfaktan CTMABr dalam 2 tahap, yaitu pada temperatur 180-320 °C dan 320-480 °C. Pola degradasi dari setiap surfaktan berbeda-beda sesuai dengan reaksi yang terjadi. Pola TGA dari ZSM-5 mesopori ini menunjukkan bahwa surfaktan CTMABr benar-benar masuk ke dalam struktur zeolit. Hal ini dapat diketahui dengan terjadinya degradasi surfaktan di temperatur yang cukup tinggi, yaitu 180-480 °C. Surfaktan dalam bentuk bebasnya tidak memerlukan temperatur hingga 480 °C untuk terdegradasi hingga sempurna. Namun karena terbentuknya ikatan antara surfaktan dan zeolit, menyebabkan butuh temperatur yang lebih tinggi agar ikatan

antara surfaktan dan zeolit lepas dan surfaktan dapat terdegradasi sempurna. Kesimpulan lain yang dapat diambil dari profil TGA tersebut adalah kestabilan termal yang dimiliki oleh zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis cukup tinggi. Hal ini dapat dilihat dengan pemanasan hingga 600 °C, struktur zeolit masih terjaga.

4.1.2.4 Karakterisasi dengan SEM-EDS

Karakterisasi dengan menggunakan SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi zeolit, baik permukaan, bentuk serta ukuran kristalnya. Sedangkan EDS merupakan suatu bentuk analisis elemental untuk mengetahui kadar dari unsur-unsur yang terdapat dalam zeolit, seperti Si, Al, O, dan kation kation penyeimbangannya.



Gambar 4.6 SEM Zeolit ZSM-5 Komersial dan ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template*

(A) Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template* (B) Zeolit ZSM-5 Komersial

Berdasarkan data SEM yang diperlihatkan pada Gambar 4.6, tidak terlalu terlihat perbedaan permukaan kristal antara ZSM-5 komersial dan ZSM-5 mesopori hasil sintesis dari ZSM-5 komersial. Morfologi kristal ZSM-5 seharusnya berbentuk segi enam, namun pencitraan dengan menggunakan SEM memperlihatkan bentuk kristal yang agak bulat. Morfologi seperti ini diindikasikan sebagai bentuk asli dari zeolit komersial yang digunakan. Walaupun data SEM tidak memperlihatkan perbedaan yang signifikan, hasil analisa dengan menggunakan EDS memperlihatkan terjadinya penurunan rasio Si/Al dari 8.62 pada zeolit komersial menjadi 5.3 pada zeolit ZSM-5 mesopori. Penurunan rasio Si/Al ini disebabkan oleh reaksi desilikasi pada zeolit. Sehingga silika pada kerangka zeolit terekstrak ke dalam NaOH dan menyebabkan terbentuknya zeolit mesopori.

4.1.2.5 Karakterisasi dengan *Surface Area Analyzer*

Karakterisasi dengan menggunakan *surface area analyzer* sangat penting dalam sintesis zeolit mesopori. Metode *Branauer-Emmett-Teller* (BET) digunakan untuk menentukan *surface area* dan isoterm adsorpsi pada zeolit mesopori hasil sintesis ini. Dengan metode lainnya, yaitu BJH adsorpsi dapat diketahui distribusi ukuran pori dari zeolit komersial dan zeolit mesopori hasil sintesis. Dengan demikian dapat diketahui apakah zeolit ZSM-5 mesopori benar-benar terbentuk. Hasil karakterisasi zeolit ZSM-5 mesopori dengan *single template* kemudian dibandingkan dengan zeolit ZSM-5 komersial yang merupakan *starting material* dalam sintesis zeolit ZSM-5 mesopori tersebut. Data BET dari zeolit ZSM-5 mesopori dan ZSM-5 komersial ditampilkan pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Data BET Zeolit ZSM-5 Komersial dan ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template*

Sampel	S BET ^a (m ² g ⁻¹)	Volume total pori ^b (cc g ⁻¹)	Volume mikro ^c (cc g ⁻¹)	Volume meso ^d (cc g ⁻¹)	Rata-rata Ukuran Pori (nm)
ZSM-5 komersial	472.663	0.5153	0.135	0.3803	4.36 nm
ZSM-5 mesopori	477.365	0.5742	0.164	0.4102	5.64 nm
% kenaikan	0.99	11.43	21.48	7.86	29.36

(a) *Multipoint* BET

(b) Volume pori total pada P/Po 0.9907

(c) Metode t-plot

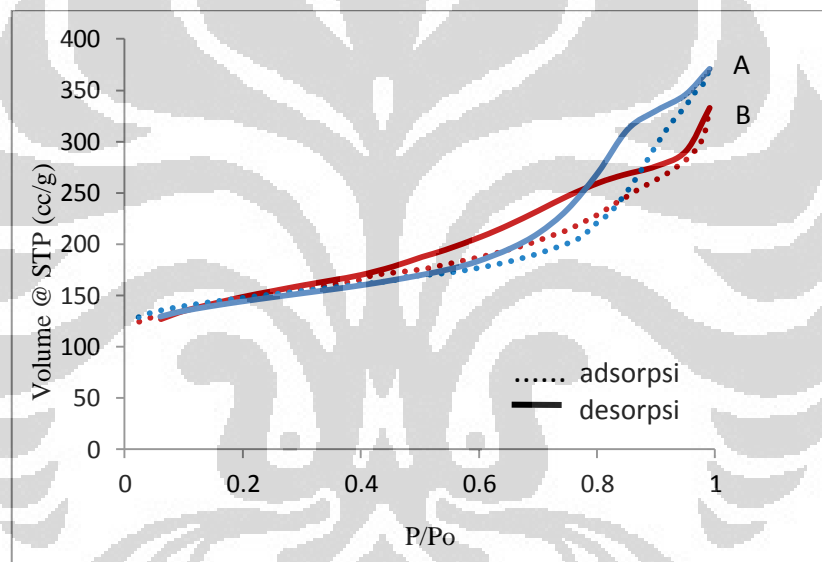
(d) V meso= V total-Vmikro

Berdasarkan data ini terjadi peningkatan luas permukaan dari zeolit komersial ke zeolit mesopori sebesar 0.99% . Peningkatan luas permukaan ini mengindikasikan bahwa terbentuknya ukuran pori yang lebih besar serta masih terjaganya struktur zeolit. Bila struktur zeolit runtuh maka akan terjadi penurunan luas permukaan secara drastis yang diakibatkan tak terdapat lagi pori-pori pada zeolit.

Volume total zeolit mesopori juga mengalami peningkatan dari zeolit komersial ke zeolit mesopori. Peran dari terbentuknya pori yang lebih besar juga dapat memperbesar volume total dari zeolit. Oleh karena itu terjadi peningkatan volume pori. Sedangkan volume mikro pada zeolit mesopori juga mengalami peningkatan dari zeolit komersialnya. Peningkatan ini diasumsikan disebabkan oleh terbentuknya pori berukuran mikro dari hasil perlakuan pada ZSM-5 komersial membentuk ZSM-5 mesopori. Peningkatan volume pori berukuran meso juga terjadi pada zeolit mesopori. Zeolit ZSM-5 komersial yang merupakan *starting material* dari sintesis mesopori juga memiliki pori berukuran meso pada awalnya, hanya saja distribusinya kecil. Terbentuknya pori berukuran meso pada zeolit ZSM-5 komersial kemungkinan disebabkan oleh pembentukan pori yang tidak sempurna pada zeolit, sehingga ada beberapa pori yang bergabung

membentuk pori berukuran lebih besar dan terdeteksi sebagai pori berukuran meso. Namun peningkatan pori berukuran meso pada zeolit ZSM-5 mesopori tidak terlalu signifikan. Dengan demikian dapat dikatakan bahwa sintesis zeolit mesopori dengan metode ini menghasilkan pori berukuran meso yang relatif kecil.

Salah satu cara untuk mengidentifikasi terbentuknya zeolit mesopori adalah dengan mengamati adanya *hysteris loop* di rentang P/P_0 0.7-0.95 pada isoterm adsorpsi zeolit tersebut. Pada zeolit mikropori tidak terbentuk *hysteris loop*, sedangkan pada zeolit mesopori akan ditemui pembentukan *hysteris loop*. *Hysteris loop* pada zeolit ZSM-5 mesopori terjadi pada $P/P_0 \sim 0.85$, sedangkan pada ZSM-5 komersial tidak ditemui adanya karakteristik ini (Gambar 4.7).

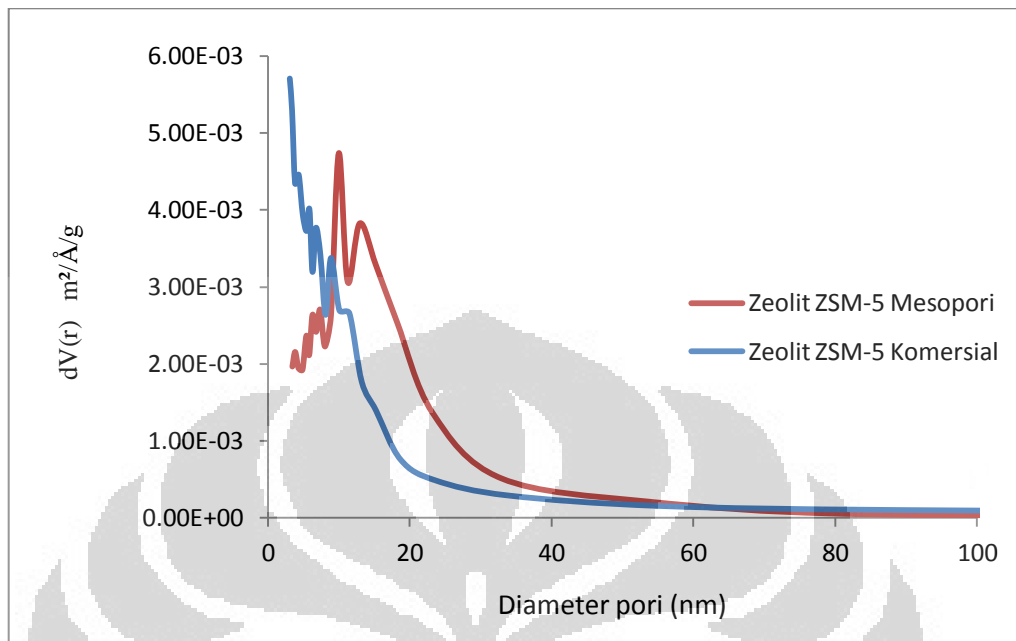


Gambar 4.7 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template* dan ZSM-5 Komersial

(A) ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template*, (B) ZSM-5 Komersial

Berdasarkan grafik distribusi pori pada zeolit ZSM-5 mesopori dengan *single template*, terdapat 2 ukuran pori berskala meso dengan distribusi yang cukup besar yaitu 10 nm dan 12.8 nm (Gambar 4.8). Pori berukuran 12.8 nm dihasilkan dari proses desilikasi. Desilikasi menghasilkan ukuran pori yang lebih besar karena terjadinya ekstraksi silikon dari kerangka zeolit tanpa adanya *structur directing agent (SDA)*. Sedangkan pori berukuran 10 nm merupakan hasil

dari re-assembly fragmen ZSM-5 oleh surfaktan CTMABr sebagai pengaruh struktur mesoporinya.



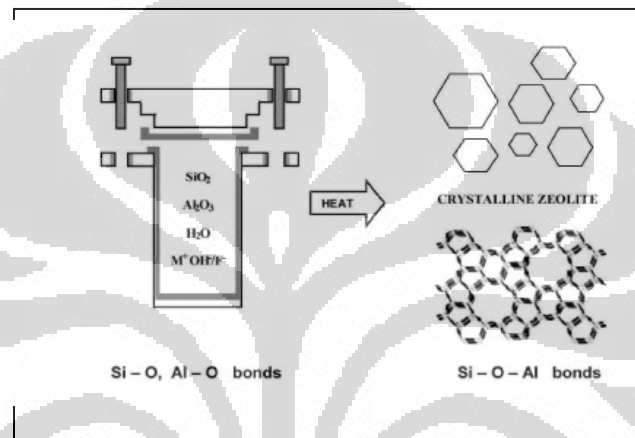
Gambar 4.8 Distribusi Ukuran Pori Zeolit ZSM-5

4.2 Sintesis Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan Double Template (TPAOH dan PDDA)

Sintesis zeolit ini dilakukan dengan metode *hydrothermal* dengan penambahan polimer kationik pada gel zeolit. Sintesis dengan *double template* ini dilakukan dengan metode yang telah dipublikasikan oleh Wang et al., (2009), mengenai sintesis zeolit mesopori dengan menggunakan polimer sebagai *mesoporous structure directing agent* dengan modifikasi pada jenis polimer yang digunakan. Polimer yang digunakan oleh Wang et al., adalah PDD-AM, sedangkan pada sintesis ini digunakan polidialildimetilamonium klorida atau PDDA. Penggunaan PDDA sebagai *template* penunjuk struktur mesopori dilakukan karena stabil pada temperatur sintesis zeolit, interaksi yang kuat dengan senyawa silika, serta morfologi yang sesuai dengan dengan bentuk mesopori yang diinginkan. PDDA bermuatan positif di dalam air, oleh sebab itu ia dapat berikatan kuat dengan silika yang bermuatan negatif dalam suasana basa.

Sumber silika yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 mesopori ini adalah TEOS dan sumber aluminiumnya adalah NaAlO_2 . Pada sintesis gel, pH diatur

dengan menggunakan asam asetat glasial hingga mencapai $\text{pH}=11$. pH merupakan salah satu indikator penting yang menentukan keberhasilan sintesis zeolit. Sintesis zeolit pada umumnya dilakukan pada $\text{pH} > 10$, karena kristalisasi zeolit mulai terjadi pada pH tersebut. Pada pH basa maka akan terbentuk tetrahedra $\text{Si}(\text{OH})_4$ dan $\text{Al}(\text{OH})_4$ yang kemudian akan membentuk kerangka zeolit melalui proses hidrotermal. Selama proses kristalisasi hidrotermal, jaringan Si-O-Al amorf mengandung air dan membentuk struktur ZSM-5. Skema sintesis zeolit dengan menggunakan metode hidrotermal ditunjukkan pada Gambar 4.9.



[sumber : ebooksclub.org.Zeolites and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospect]

Gambar 4.9 Skema Sintesis Zeolit dengan Metode Hidrotermal

Penambahan PDDA dilakukan pada gel zeolit ZSM-5 bertujuan untuk membentuk pori berukuran meso pada zeolit ZSM-5. Selanjutnya dilakukan proses kristalisasi dengan metode hidrotermal selama 144 jam pada temperatur $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Lamanya proses serta temperatur pada proses hidrotermal bergantung pada jenis zeolit yang akan disintesis. Zeolit ZSM-5 disintesis pada temperatur $100\text{-}180\text{ }^{\circ}\text{C}$ dengan waktu 3 hingga 8 hari bergantung pada karakteristik material yang diinginkan.

Zeolit dari hasil sintesis disaring dan dicuci sampai pH netral serta dikeringkan untuk menghilangkan molekul air. Pada tahap selanjutnya dilakukan kalsinasi untuk menghilangkan templat organik agar pori-pori zeolit dapat terbuka. Kalsinasi dilakukan pada temperatur $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ hingga semua senyawa organik habis terbakar.

4.2.1 Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Double Template* (TPAOH dan PDDA)

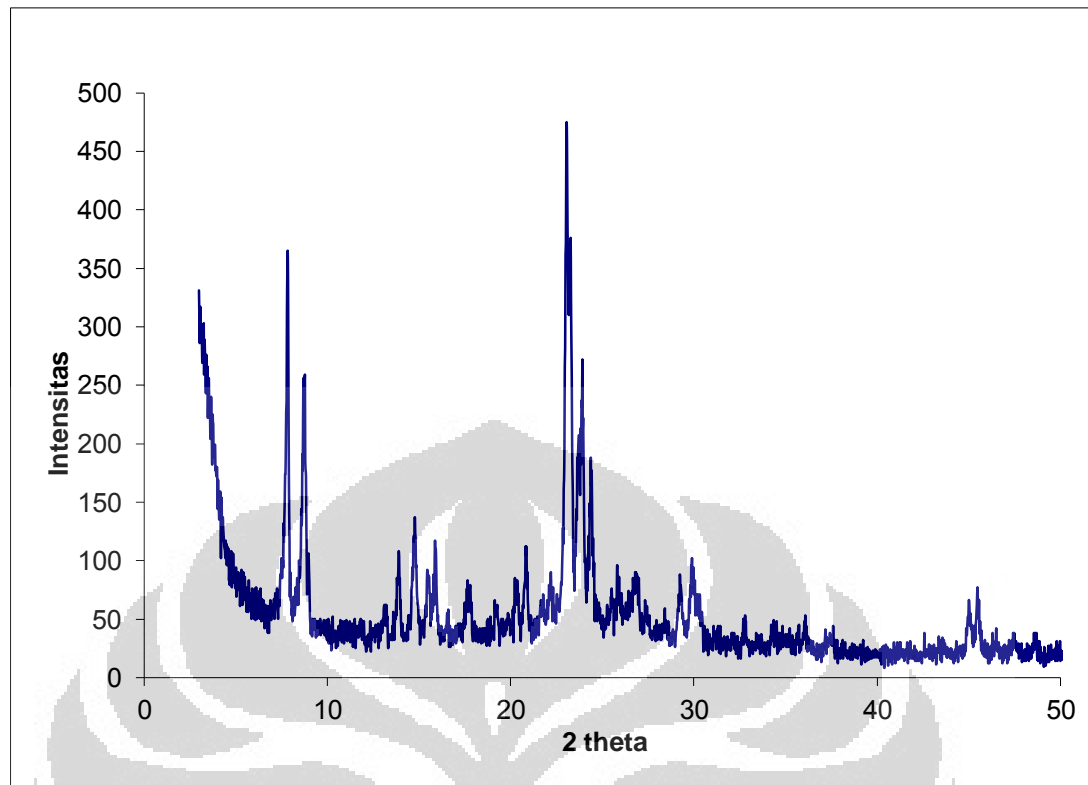
4.2.1.1 Karakterisasi dengan TGA

Karakterisasi dengan menggunakan menggunakan TGA bertujuan untuk mengetahui kestabilan termal dari zeolit dan proses penghilangan *template*-nya. Pola TGA dari zeolit ZSM-5 hasil sintesis mengalami penurunan pada temperatur sekitar 400 °C. Pada temperatur tersebut terjadi degradasi *template* TPAOH dan PDDA. Hal tersebut mengindikasikan bahwa TPAOH dan PDDA benar-benar masuk ke dalam struktur zeolit, karena dibutuhkan suhu yang tinggi untuk menghilangkan *template* dari dalam struktur zeolit. Karena *template* berada di dalam kerangka zeolit dan berikatan dengan material silikanya, maka dibutuhkan suhu yang tinggi untuk memutuskan ikatan dan mendegrasi *template* tersebut.

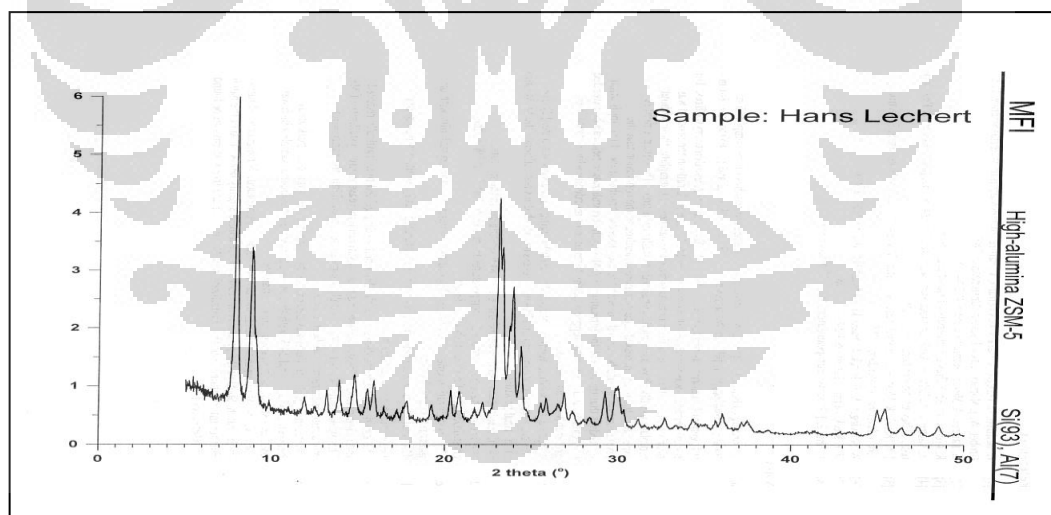
4.2.1.2 Karakterisasi dengan XRD

Karakterisasi dengan XRD dilakukan untuk menganalisis struktur kristal dari ZSM-5 mesopori hasil sintesis. Difraktogram ZSM-5 mesopori memperlihatkan puncak-puncak yang tajam dan pemisahan yang baik. Hal ini menunjukkan bahwa kristalinitas zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis cukup tinggi.

Difraktogram zeolit ZSM-5 mesopori (Gambar 4.10) menunjukkan kemiripan pola dengan difraktogram ZSM-5 standar pada Gambar 4.11. Pada pola XRD zeolit ZSM-5 mesopori terbentuknya puncak di 2 theta 7.82°, 8,73°, 23.06°, 23.1°, dan 21.8°. Puncak-puncak di daerah ini menunjukkan kemiripan dengan difraktogram ZSM-5 standar, yaitu pada daerah 2 theta 7-9° dan pada 23,05° dan 23.8°. Data tersebut menunjukkan bahwa tidak terdapat fasa kristalin lain dalam zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis ini.



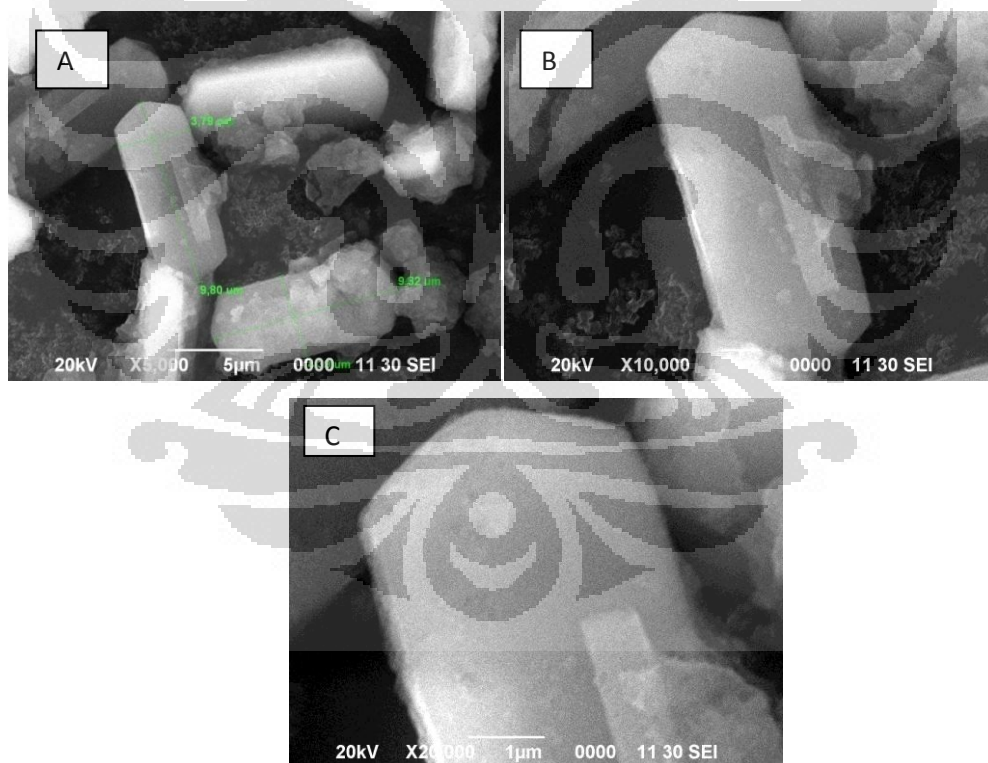
Gambar 4.10 Difraktogram XRD Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template*



4.11 Difraktogram Standar ZSM-5 Standar

4.2.1.3 Karakterisasi dengan SEM-EDS

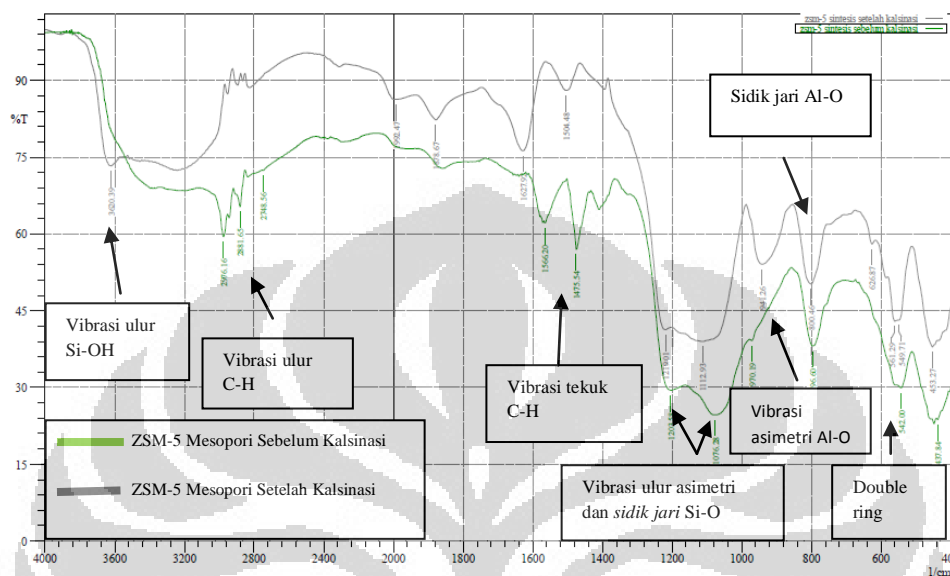
SEM dapat memperlihatkan morfologi serta ukuran partikel dari zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis ini. Berdasarkan referensi yang telah ada, ZSM-5 memiliki morfologi kristal segi enam. Hasil SEM zeolit ZSM-5 mesopori dihasilkan kristal berbentuk segi enam dengan ukuran panjang kristal 9.8 μm dan lebar 3.8 μm (Gambar 4.12). Permukaan kristal ZSM-5 tidak sepenuhnya halus. Ada bagian-bagian pada kristal yang agak sedikit rusak, yaitu pada bagian pinggir serta permukaannya. Morfologi seperti ini dimiliki oleh zeolit mesopori yang disebabkan oleh terbentuknya pori dengan ukuran yang berskala meso. Selain itu juga terdapat pengotor yang tumbuh permukaan kristal. Setelah dilakukan analisis elemental dengan menggunakan EDS didapatkan bahwa rasio Si/Al zeolit ZSM-5 adalah ~ 32 . Sedangkan pada pengotor yang tumbuh pada permukaan zeolit, rasio Si/Al nya lebih rendah yaitu ~ 25 . Dapat diasumsikan bahwa atom Al lebih banyak terdistribusi pada pengotor yang terdapat di permukaan zeolit.



Gambar 4.12 SEM ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template*
Perbesaran (A) 5000x , (B) 10000x , (C) 20000x

4.2.1.4 Karakterisasi dengan FTIR

Karakterisasi dengan menggunakan FTIR bertujuan untuk mengetahui gugus fungsi pembentuk kerangka zeolit. Analisa FTIR dilakukan dari panjang gelombang 4000-400 cm^{-1} .



Gambar 4.13 Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Mesopori Hasil Sintesis dengan Double Template Sebelum dan Setelah Kalsinasi

Berdasarkan spektra zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis yang diperlihatkan pada Gambar 4.13, terdapat kemiripan dengan zeolit ZSM-5 komersial. *Peak* pada bilangan gelombang 2976 dan 2881 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan C-H dari *template* zeolit. *Peak* pada bilangan gelombang 2976 cm^{-1} merupakan vibrasi ulur simetris C-H, sedangkan pada 2881 cm^{-1} merupakan vibrasi asimetris C-H. *Peak* ini dihasilkan oleh adanya rantai hidrokarbon pada *template* TPAOH dan PDDA. Setelah dilakukan kalsinasi pada temperatur 500 $^{\circ}\text{C}$, intensitas *peak* pada range bilangan gelombang tersebut turun secara drastis. Hal tersebut disebabkan oleh telah terdegradasinya *template* dari kerangka zeolit. Intensitas yang sangat kecil mengindikasikan masih terdapat sejumlah kecil *template* yang belum terdegradasi karena kalsinasi hanya dilakukan pada suhu hingga 500 $^{\circ}\text{C}$. Sedangkan berdasarkan referensi, templat organik benar-benar habis terbakar pada temperatur 510-800 $^{\circ}\text{C}$ (Wang et al.,2009).

Pada daerah serapan sekitar 1112 dan 800.46 cm^{-1} merupakan sidik jari zeolit dimana terdapat vibrasi Si-O dan Al-O. Sedangkan pada bilangan gelombang 1219 dan 941.9 cm^{-1} menunjukkan adanya jalinan internal pada zeolit, berupa vibrasi ulur asimetri Si-O dan Al-O. Spektra pada bilangan gelombang 820-650 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ulur simetri Si-O dan Al-O. Pada bilangan gelombang 650-500 cm^{-1} peak dari jalinan eksternal yang dimiliki zeolit, atau disebut juga *double ring*. Pada zeolit ZSM-5 *double ring*-nya berupa gugus pentasil terdapat pada bilangan gelombang sekitar 561.29 cm^{-1} . Dan vibrasi tekuk dari Si-O dan Al-O pada kerangka zeolit muncul pada bilangan gelombang 500-420 cm^{-1} . Interpretasi dari spektra FTIR zeolit ZSM-5 mesopori *double template* ditampilkan pada Tabel 4.3

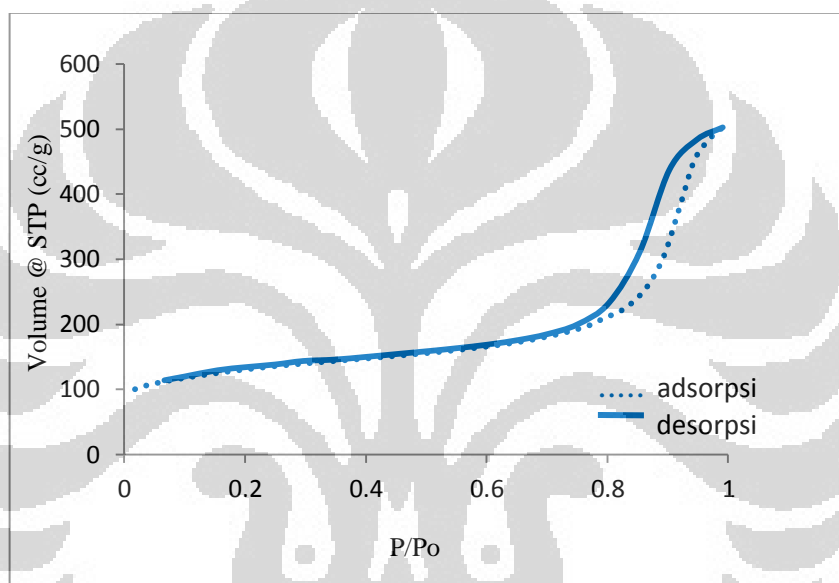
Tabel 4.3 Interpretasi Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template* Setelah Kalsinasi

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Sampel	Interpretasi
Range		
1250-950	1219.01	Vibrasi ulur asimetri
	941.19	Si-O dan Al-O
1100-700	1112.0	Sidik jari Si-O
	800.46	Sidik jari Al-O
820-650	-	Vibrasi ulur simetri Si-O dan Al-O
650-500	561,29	Double ring
500-420	455.20	Vibrasi tekuk Si-O dan Al-O
1645-1650	-	Vibrasi tekuk H-OH
2960-2850	2881	Vibrasi ulur $\text{Csp}^3\text{-H}$
3600-3700	3620.29	Vibrasi ulur Si-OH

4.2.1.5 Karakterisasi dengan *Surface Area Analyzer*

Analisis BET zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis dengan menggunakan *double template* dilakukan untuk mengetahui informasi luas permukaan, volume pori serta distribusi ukuran pori. Penentuan luas permukaan zeolit dianalisis dengan menggunakan metode Brunauer-Emmet-Tellet (BET). Berdasarkan perhitungan, didapatkan luas permukaan sebesar $437.835 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$.

Indikator penting terbentuknya zeolit mesopori adalah *terdapatnya hysteresis loop* pada isoterm adsorpsi di rentang P/Po 0.7-0.95. *Terjadinya hysteresis loop* pada ZSM-5 mesopori hasil sintesis ditampilkan pada Gambar 4.14.



Gambar 4.14 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template*

Volume total pori zeolit ZSM-5 dari hasil sintesis ditentukan dari banyaknya N_2 yang diadsorpsi pada P/Po 0.99, yaitu sebesar 0.771 cc g^{-1} . Sedangkan volume mikro yang terbentuk adalah 0.129 cc g^{-1} . Volume mesoporinya ditentukan dari pengurangan volume total dengan volume mikropori. Volume mesopori yang dihasilkan adalah sebesar 0.6481 cc g^{-1} . Volume mesopori yang cukup besar ini mendekati hasil penelitian Wang et al.,(2009) yaitu sebesar 0.70 cc g^{-1} . Perbedaan sintesis ini dengan yang dilakukan Wang et al., adalah polikation yang digunakan sebagai agen penunjuk struktur meso, dimana Wang menggunakan polikationik dengan massa molekul yang lebih besar.

Volume mesopori yang dihasilkan dengan menggunakan polikationik lebih besar daripada karbon aerogel (0.2 cc g^{-1}), karbon mesopori (0.37 cc g^{-1}),

carbon black particle (0.31 cc g^{-1}), dan silane -*functionalized polymers* (0.11 cc g^{-1}) (Wang et al., 2009).

Rangkuman hasil pengujian BET pada sampel ZSM-5 mesopori ditampilkan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Data BET Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template*

Sampel	S BET ^a (m^2g^{-1})	Volume total pori ^b (cc g^{-1})	Volume mikro ^c (cc g^{-1})	Volume meso ^d (cc g^{-1})	Rata-rata Ukuran Pori (nm)
ZSM-5 mesopori	437.835	0.7771	0.129	0.6481	7.10 nm

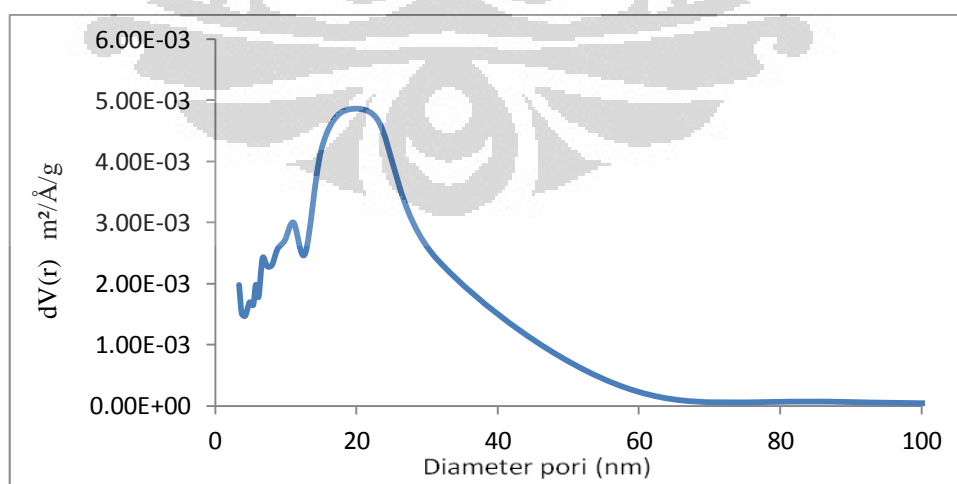
(a) Multipoint BET

(b) Volume pori total pada P/Po 0.9907

(c) Metode t-plot

(d) meso= V total-Vmikro

Untuk mengetahui distribusi ukuran pori pada zeolit, digunakan metode BJH adsorpsi. Berdasarkan data kurva BJH adsorpsi, didapatkan ukuran pori dengan distribusi terbesar adalah 18.082 nm. Pori yang dihasilkan memiliki kemiripan dengan ukuran pori pada ZSM-5 hasil sintesis Wang, et al., yaitu ~20 nm. Distribusi pori ZSM-5 mesopori ditampilkan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Distribusi Pori Zeolit ZSM-5 dengan Menggunakan *Double Template*

Untuk mengetahui pengaruh penambahan polikationik PDDA pada gel ZSM-5, maka hasil BET dari zeolit mesopori ini dibandingkan dengan zeolit ZSM-5 konvensional hasil sintesis Savitri (2011). Berdasarkan data tersebut, maka didapatkan perbandingan sebagai berikut :

Tabel 4.5 Data BET Zeolit ZSM-5 Mesopori dan ZSM-5 Konvensional

Sampel	S BET ^a (m ² g ⁻¹)	Volume total pori ^b (cc g ⁻¹)	Volume mikro ^c (cc g ⁻¹)	Volume meso ^d (cc g ⁻¹)	Rata- rata Ukuran Pori (nm)
ZSM-5 konvensional	349.043	0.1888	0.152	0.0368	2.164 nm
ZSM-5 mesopori	437.835	0.7771	0.129	0.6481	7.10 nm
% Peningkatan	25.43	311.6	-15.13	1583.68	228.1

Data tersebut memperlihatkan bahwa penambahan polikation PDDA menyebabkan terjadinya kenaikan luas permukaan sebesar 25.43 % . Peningkatan juga terjadi pada volume total pori dan volume meso, yaitu masing-masing 311.6 dan 1583.68%. Peningkatan ini disebabkan oleh terbentuknya zeolit dengan kombinasi pori berukuran mikro dan meso. Pori berukuran meso menyebabkan naiknya luas permukaan zeolit serta volume total porinya. Sedangkan volume pori berukuran mikro menunjukkan penurunan sebesar 15.13 % . Peningkatan jumlah pori berukuran meso berbanding lurus dengan penurunan volume pori berukuran mikro.

Rangkuman hasil karakterisasi zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan dua metode, yaitu single template dan double template ditampilkan pada Tabel 4.6.

Tabel 4.6 Perbandingan Karakteristik Zeolit ZSM-5 dengan Menggunakan *Single Template* dan *Double Template*

Sampel	S BET ^a (m ² g ⁻¹)	Volume total pori ^b (cc g ⁻¹)	Volume mikro ^c (cc g ⁻¹)	Volume meso ^d (cc g ⁻¹)	Rata- rata Ukuran Pori (nm)
ZSM-5 konvensional	349.043	0.1888	0.152	0.0368	2.164 nm
ZSM-5 mesopori	437.835	0.7771	0.129	0.6481	7.10 nm
% Peningkatan	25.43	311.6	-15.13	1583.68	228.1

Keterangan:

Zeolit ZSM-5 Mesopori A = Zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan *single template*

Zeolit ZSM-5 Mesopori B = Zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan *double template*

Berdasarkan data tersebut, zeolit yang direkomendasikan sebagai katalis adalah zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan *double template* karena memiliki volume pori berukuran meso yang lebih besar. Ukuran pori yang dihasilkan oleh zeolit mesopori dengan *double template* juga lebih besar dan seragam. Dengan demikian, diharapkan difusi reaktan ke dalam sisi aktif zeolit dapat lebih mudah terjadi. Zeolit ZSM-5 mesopori ini memiliki rasio Si/Al 32. Rasio ini cukup tinggi bila dibandingkan dengan zeolit ZSM-5 yang digunakan oleh Nadzeya et al., sebagai katalis oksidasi parsial metana, yaitu dengan Si/Al 17. Namun, bila dibandingkan dengan zeolit mesopori hasil sintesis dengan metode pertama dimana rasio Si/Al nya 5.53, data ini lebih dapat ditoleransi, karena ZSM-5 sendiri memiliki karakteristik rasio Si/Al 10-100.

4.3 Uji Katalis Co-ZSM-5 pada Reaksi Oksidasi Parsial Metana dengan Menggunakan *Atmospheric Fixed Bed Reactor*

Zeolit ZSM-5 yang mengandung logam Co dapat digunakan sebagai katalis oksidasi parsial metana menjadi metanol dan formaldehid (Nadzeya et al., 2010) . Preparasi katalis Co-ZSM-5 dilakukan dengan metode impregnasi karena metode ini menyebabkan Co menempel pada permukaan kerangka zeolit. Karakteristik seperti ini menghasilkan katalis yang selektif terhadap produk metanol (Nadzeya et al., 2010). Pada saat zeolit dikalsinasi, maka sebagian besar Co akan berubah menjadi logam oksida. Logam oksida inilah yang berperan penting dalam reaksi katalisis dimana ia akan menjadi sisi aktif katalis pada reaksi oksidasi parsial metana. Logam yang berhasil diimpregnasi ke dalam kerangka zeolit dianalisis dengan menggunakan AAS. Berdasarkan data analisis dengan AAS diketahui bahwa Co yang berhasil diimpregnasi adalah 0.1113 mg/10 mg zeolit atau sebesar 1.113 % berat zeolit.

Katalis Co-ZSM-5 ini kemudian diuji aktivitas katalisisnya pada reaksi oksidasi parsial metana. Metana dapat ditingkatkan nilainya dengan cara mengkonversi senyawa tersebut menjadi metanol yang merupakan bahan bakar ramah lingkungan. Konversi metana menjadi metanol dapat terjadi secara langsung, yaitu melalui reaksi oksidasi parsial metana.

Reaksi oksidasi parsial metana menjadi metanol ditampilkan pada persamaan berikut ini :



Selain metanol, produk yang bisa dihasilkan dari oksidasi parsial metana adalah formaldehid. Namun bila O_2 yang direaksikan berlebih, maka produk yang dominan terbentuk adalah karbondioksida dan air, sesuai dengan persamaan 2 :



Oleh karena itu, untuk menghasilkan produk berupa metanol dan formaldehid perlu diperhatikan perbandingan mol metana dan oksigen yang direaksikan.

Reaksi oksidasi parsial metana dilakukan dengan menggunakan menggunakan *Atmospheric Fixed Bed Reactor* dengan perbandingan laju alir CH_4 : O_2 : N_2 masing-masing 8:1:1. Reaksi ini berjalan pada temperatur 400°C selama

1 jam. Produk yang dihasilkan ditampung dalam sebuah *trapping* yang diletakkan dalam nitrogen liquid. Hal ini dilakukan agar gas hasil reaksi dapat dikondensasi menjadi bentuk cair dan kemudian dianalisis dengan menggunakan CG-FID. Setelah dilakukan reaksi ternyata tidak dihasilkan produk sama sekali. Di dalam *trapping* pun tidak ada bau metanol yang memperkuat indikasi bahwa reaksi oksidasi parsial metana tidak terjadi. Kemudian untuk lebih meyakinkan lagi maka dilakukan ekstraksi terhadap zeolit dengan menggunakan etanol, dengan tujuan bila terdapat metanol ataupun formaldehid yang terperangkap dalam zeolit maka produk tersebut akan terekstrak ke dalam etanol. Hasil analisis GC-FID memperlihatkan tidak ditemukannya peak metanol ataupun formaldehid, hanya terdapat *peak* tunggal etanol yang merupakan pelarut. Dengan demikian, disimpulkan bahwa reaksi oksidasi parsial metanol tidak terjadi.

Faktor yang menyebabkan tidak terjadi reaksi ini kemungkinan besar adalah reaktor yang digunakan. Nadzeya et al., melakukan reaksi yang sama dengan katalis Co-ZSM-5 dengan Batch Reactor dimana kontak antara reaktan dengan katalis berlangsung lama, yaitu 25 menit. Sedangkan dengan menggunakan *Atmospheric Fixed Bed Reactor* waktu kontak antara reaktan dan katalis sangat cepat, sehingga tidak cukup waktu untuk terjadinya reaksi. Dengan laju alir metana sebesar 25 ml/menit, maka waktu kontak antara reaktan dengan katalis sangat singkat sekali.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

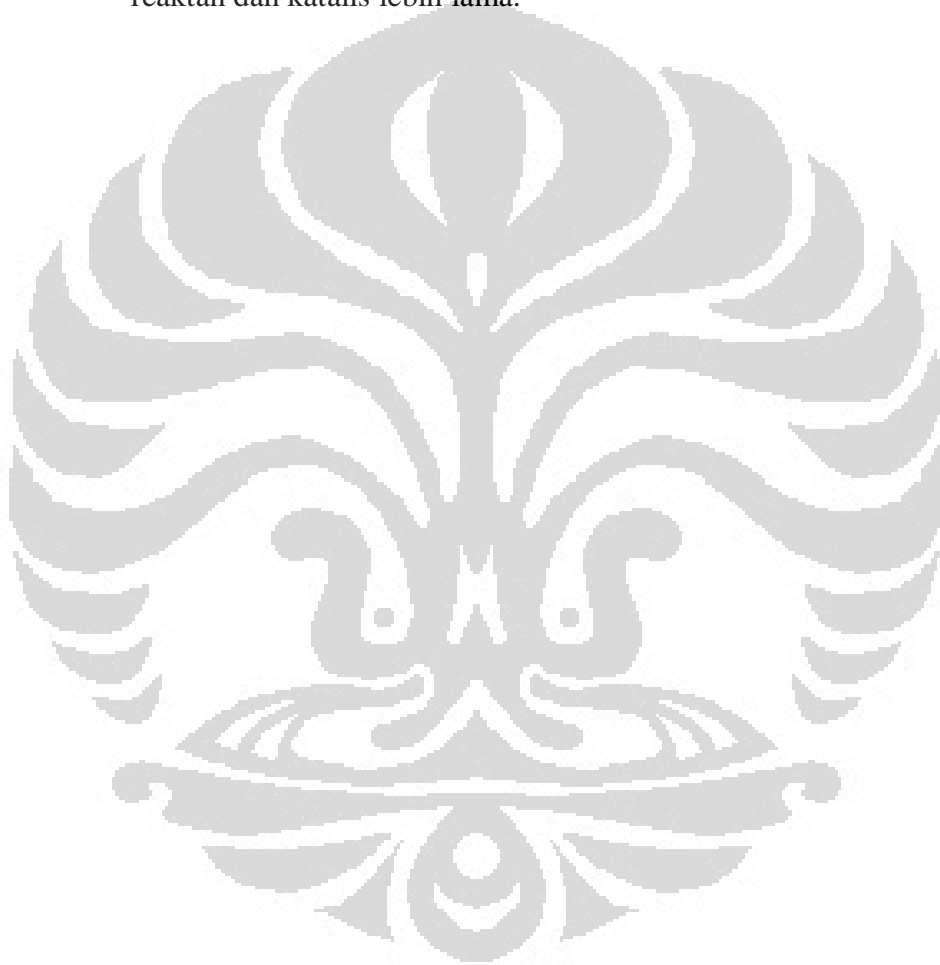
Pada penelitian ini telah disintesis zeolit ZSM-5 mesopori dengan menggunakan dua metode. Metode pertama dilakukan dengan menggunakan *single template* berupa surfaktan kationik CTMABr dan *starting material* zeolit ZSM-5 komersial. Sedangkan metode kedua dengan menggunakan *double template*, yaitu tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH) dan polidialildimetilamonium klorida (PDDA). Karakterisasi dengan XRD dan FTIR, dan menunjukkan bahwa zeolit hasil sintesis dengan kedua metode ini merupakan zeolit ZSM-5 dengan kestabilan termal yang cukup tinggi. Pencitraan dengan SEM-EDS menunjukkan bahwa zeolit ZSM-5 mesopori dengan *single template* memiliki morfologi agak bulat dengan rasio Si/Al ~5. Sedangkan zeolit hasil sintesis dengan *double template* memiliki morfologi segi enam dengan sedikit rusak di bagian permukaannya dan memiliki rasio Si/Al 32. Isoterm adsorpsi dari kedua zeolit ini menunjukkan terbentuknya zeolit ZSM-5 mesopori yang dibuktikan dengan terdapatnya *hysteris loop* pada P/Po 0.8-0.9. Analisis dengan menggunakan metode BJH adsorpsi menunjukkan terbentuknya pori berukuran mikro dan meso pada masing-masing zeolit mesopori hasil sintesis, dengan pori meso berukuran 10 dan 12.8 nm pada zeolit ZSM-5 hasil sintesis dengan *single template* dan 18.18 nm pada zeolit hasil sintesis dengan *double template*. Berdasarkan hasil karakterisasi, zeolit ZSM-5 mesopori dengan *double template* memiliki karakteristik yang lebih baik sebagai katalis daripada zeolit ZSM-5 mesopori dengan *single template*.

Uji katalis zeolit Co-ZSM-5 pada reaksi oksidasi metana dengan menggunakan *atmospheric fixed bed reactor* tidak menunjukkan keberhasilan dengan tidak terdapatnya produk metanol ataupun formaldehid. Faktor yang paling berpengaruh adalah reaktornya, yaitu *atmospheric fixed bed reactor*. Pada reaktor ini waktu kontak antara reaktan dan katalis sangat cepat, sehingga tidak cukup waktu untuk terjadinya reaksi.

5.2 Saran

Dari penelitian yang telah dilakukan, maka dapat disarankan sebagai berikut:

1. Zeolit komersial yang digunakan memiliki rasio Si/Al yang lebih tinggi, sehingga pori berukuran meso yang dihasilkan dapat lebih besar.
2. Reaktor yang digunakan sebaiknya *Batch Reactor*, agar waktu kontak reaktan dan katalis lebih lama.



DAFTAR PUSTAKA

- Abello, S., B. Adriana and Javier Perez Ramirez. (2009). *Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication With Organic Hydroxides and Comparison with NaOH Leaching*. Applied Catalysis A : General 364 (2009) 191-198.
- Beznis, Nadzeya V.,Adri N.C. van Laak, Bert M. Weckhuysen, Johannes H. Bitter. (2010). *Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde over Co-ZSM-5 Molecular Sieves : Tuning The Reactivity and Selectivity by Alkaline and Acid Treatment of The Zeolite ZSM-5 Agglomerates*. Microporous and Mesoporous Materials 138 (2010) 176-183.
- Bjorgen, Morten et al. (2007). *Conversion of methanol to hydrocarbons overzeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species*.Journal of Catalyst 249 (2007)195-207.
- Cejka, J.,H. van Bekkum.(2005) . *Zeolite and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospects*. Czech Republic : The 1st FEZA School on Zeolites, Prague Studies in Surface Science and Catalysis Volume 157.
- Chal, Robin, Corine Gerardin, Metin Bulut and Sander van Donk. (2011). *Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores*. ChemCatChem 3 (2011)67-81.
- de Lucas,A., J.L. Valverde, P. CanÄizares, L. Rodriguez. (1998). *Partial oxidation of methane to formaldehyde over W/HZSM-5 catalysts*. Applied Catalysis A: General 172 (1998) 165-176.
- Goncalves, M. L., Ljubomir D. Dimitrov, Maura Hebling Jordao,Martin Wallau, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez. (2008). *Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations*. Catalysis Today 133–135 (2008) 69–79.
- Groen,J. C., Sonia Abello, Luis A. Villaescusa , Javier Perez-Ramirez. (2008). *Mesoporous Beta Zeolite Obtained By Desilication*. Microporous and Mesoporous Materials 114 (2011) 93-102.
- Groen, J.C., L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez.(2004). *Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in*

- alkaline medium*. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 241 (2004) 53–58.
- Gunlazuardi, Jarnuzi. (2005). *Diktat Kuliah Kimia Analisa Termal*. Depok : Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia.
- Kanghee Cho, Hae Sung Cho, Louis-Charles de Menorval and Ryong Ryoo. (2009). *Generation of Mesoporosity in LTA Zeolites by Organosilane Surfactant for Rapid Molecular Transport in Catalytic application*. *Chemistry of Material Article* 21(2009) 5664-5673.
- Khalifah, S.N., Joko Hartanto dan Didik Prasetyoko. (2009). *Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 Mesopori dengan Variasi Rasio SiO₂/Al₂O₃*. Surabaya: Jurusan Kimia Fakultas MIPA Institut Teknologi Sepuluh November.
- Krisnandi, Yuni. (2006). *Diktat Kuliah Senyawa-Senyawa Aluminosilikat*. Depok: Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia.
- Martinez, Christina and Avelino Corma. (2011). *Inorganic Molecular Sieves: Preparation, Modification and Industrial application in Catalytic Processes. Coordination*. *Coordination of Chemistry Reviews* Vol 255 hal.1558-1580.
- Ordonsky, et al. (2007). *Nature, Strength and Accessibility of Acid Sites in Micro/Mesoporous Catalysts Obtained by Recrystallization of Zeolite BEA*. *Microporous and Mesoporous Materials* 105 (2007) 101-110.
- P.P. Knops Gerrits and W.A Goddard. (2000). *Methane Partial Oxidation in Iron Zeolite : theory versus experiment*. *Journal of Molecular Catalyst A : Chemical* 166 (2000) 135-145.
- Realpe, Rosario C., Javier Perez Ramirez . (2009). *Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodiualuminate and acid treatments*. *Microporous and Mesoporous Materials* 128 (2010) 91–100.
- Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo. (2007) . *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. Singapore : John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Satoshi Inagaki, Masaru Ogura, Tomoaki Inami, Yukichi Sasaki, Eiichi Kikuchi, Masahiko Matsukata. (2003). *Synthesis of MCM-41 Mesoporous Materials using Filtrate Alkaline Dissolution of ZSM-5 Zeolite*. *Microporous and Mesoporous Materials* 74 (2004) 163–170.

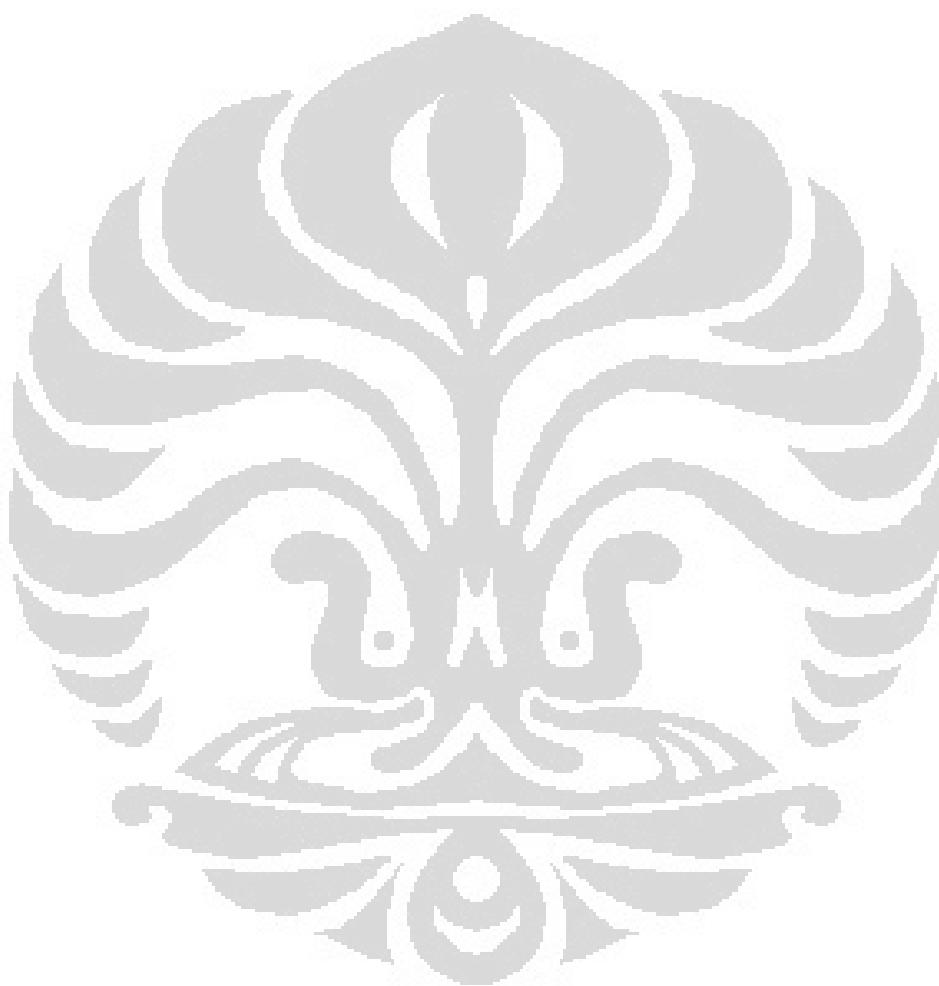
- Smeets, Pieter J. Et al. (2008). *Co-ZSM-5 catalysts in the decomposition of N₂O and the SCR of NO with CH₄: Influence of preparation method and cobalt loading*. Belgium : Center for Surface Chemistry and Catalysis.
- Sohrabi, M., Vafajoo Leila. *Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Catalytic Packed Bed Reactor: Kinetic Modeling and Experimental Study*. World Applied Sciences Journal 6 (3): 339-346, 2009.
- Taylor, Stuart H., Justin S.J. Hargreaves, Graham J. Hutchings, Richard W. Joyner, Chris W. Lembacher. (1998) *The partial oxidation of methane to methanol: An approach to catalyst design*. Catalysis Today 42 (1998) 217-224.
- Valiullin, R., Jörg Kärger, Kanghee Cho, Minkee Choi, Ryong Ryoo. (2010). *Dynamic of Water Diffusion in Mesoporous Zeolites*. Microporous and Mesoporous Materials 142 (2010) 236-244.
- Van Oers, C.J. et al. (2008). *Formation of a Combined Micro- and Meso Material Using Beta Nanoparticles*. Microporous and Mesoporous Materials 120 (2008) 29-34.
- Wang, L., Zhe Zhang, Chengyang Yin, Zhichao Shan, Feng-Shou Xiao. (2009). *Hierarchical Mesoporous Zeolites with Controllable Mesoporosity Templated from Cationic Polymers*. Microporous and Mesoporous Materials 131 (2009) 58-67.
- Won Cheol Yoo, Xueyi Zhang, Michael Tsapatsis, Andreas Stein. (2011). *Synthesis of Mesoporous ZSM-5 Zeolites Through Desilication and Re-Assembly Processes*. Microporous and Mesoporous Materials 149 (2011) 147-157.
- Youming Ni et al. (2011). *Preparation of Hierarchical Mesoporous Zn/HZSM-5 Catalyst and Its Application in MTG Reaction*. Journal of Natural Gas Chemistry 20 (2011) 237-242.
- http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find. Framework MFI. 18 Juli 2011 pukul 12.30.

http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=M-5&-find. Framework ZSM-5. 7 November 2011 pukul 18.30.


<http://www.chemdrug.com/databases>. 20 November 2011 pukul 10.00.

<http://springerimages.com/Images/Chemistry>. 20 November 2011 pukul 10.30.

<http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/XRD/ZSM-5.jpg>. 20 November pukul 10.45.



Lampiran 1 Rasio Si/Al Zeolit ZSM-5 Komersial

 PUSLIT METALURGI LIPI	REPORT OF ANALYSIS	Lap.No.: 546-3/IPK-4.06/KS/XI/2011 Halaman : 8 dari 8
---	---------------------------	--

13. Persentase Semi Quantitative Analysis

13.1. Pada Area 1 Perbesaran 17.000 x

<u>Unsur</u> <i>Element</i>	<u>Persentase Massa / %</u> <i>Mass Percentage / %</i>
C	34.22
O	45.80
Na	1.01
Al	1.84
Si	17.13

13.2. Pada Area 2 Perbesaran 17.000 x

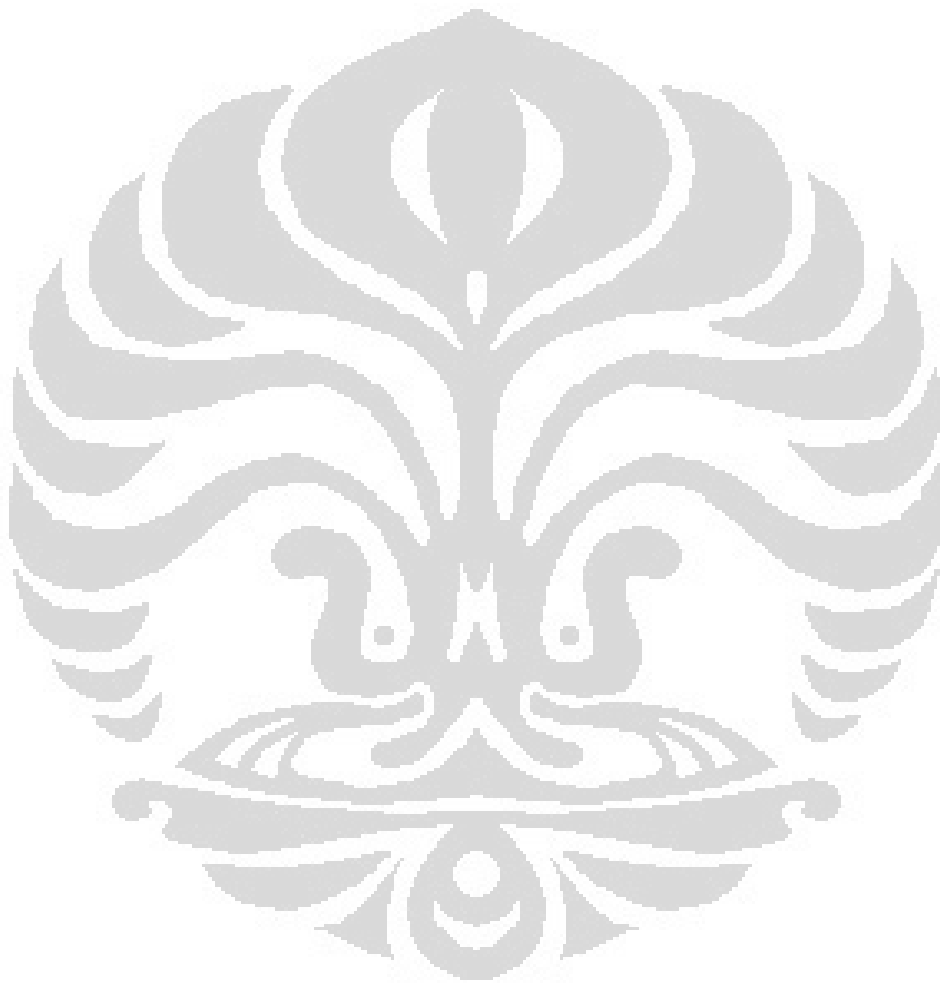
<u>Unsur</u> <i>Element</i>	<u>Persentase Massa / %</u> <i>Mass Percentage / %</i>
C	53.27
O	37.02
Al	0.94
Si	8.11
Zn	0.66

13.3. Pada Area 3 Perbesaran 17.000 x

<u>Unsur</u> <i>Element</i>	<u>Persentase Massa / %</u> <i>Mass Percentage / %</i>
C	56.94
O	32.30
Al	0.89
Si	8.22
Cu	1.66

Lampiran 2 Rasio Si/Al Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Single Template*

TEST	C (%)	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)
I	0.58	42.71	0.96	7.64	48.11
II	0.41	44.31	1.09	7.79	46.40
III	0.76	44.78	1.17	7.61	45.67



Lampiran 3 Area-Volume Summary Zeolit ZSM-5 Komersial

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb 5i
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis		Report	
Operator: Anggi	Date: 11/15/2011	Operator: Anggi	Date: 11/16/2011
Sample ID: 6465-11	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\QW2_111115_01 6465-11 ZSM-5 Komersial Komersial 2	
Sample Desc: Serbuk Komersial ZSM-5	Comment:	Degassing hingga <30 mtorr	
Sample weight: 0.0289 g	Sample Volume:	0.3849 cc	
Analysis Time: 332.4 min	End of run:	11/15/2011 10:47:32	Instrument: QuadraSorb Station 2
Void Vol.: Cell Cal. ID: 21	Run mode:	Standard	
Outgas Time: 2.0 hrs	Outgas Temp:	300.0 C	
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp:	77.3 K	
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time:	variable/variable sec (ads/des)	Equil timeout: variable/variable sec (ads/des)

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350k	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	4.727e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	7.076e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.306e+02 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area.....	1.779e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.326e+02 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area.....	1.818e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	2.121e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	2.606e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	6.836e+02 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1043.85 Å at P/Po = 0.990731.....	5.153e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.303e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	3.451e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	3.213e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	3.384e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	1.345e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.429e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	2.184e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	2.209e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	2.180e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.529e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.929e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.529e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	1.929e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	1.275e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	7.000e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	2.261e+00 Å

Lampiran 4 *BJH Distribution Adsorption Zeolit ZSM-5 Komersial*

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12



Analysis		Report	
Operator: Anggi	Date: 11/15/2011	Operator: Anggi	Date: 11/18/2011
Sample ID: 6465-11	Filename: C:\QC\data\Physisorb\QW2_111115_01 6465-11 ZSM-5 Komersial Komersial Z		
Sample Desc: Serbuk Komersial ZSM-5	Comment: Degassing hingga <30 mtorr		
Sample weight: 0.0289 g	Sample Volume: 0.3849 cc		
Analysis Time: 332.4 min	End of run: 11/15/2011 10:47:32	Instrument: QuadraSorb Station 2	
Void Vol.: Cell Cal. ID: 21	Run mode: Standard		
Outgas Time: 2.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: variable/variable sec (ads/des)	Equil timeout: variable/variable sec (ads/des)	

BJH Pore Size Distribution Adsorption**Data Reduction Parameters Data**

t-Method	Calc. method: de Boer		
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
Adsorbate	Nitrogen	Temperature: 77.350K	Liquid Density: 0.806 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section: 16.200 Å ²	
	Contact Angle: 0.0 degrees	Surf. Tension: 8.850 erg/cm ²	

BJH Pore Size Distribution Adsorption Data

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m ² /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
15.2909	9.0764e-03	1.1872e+01	5.7090e-03	7.4672e+00	2.0063e-01	2.6267e+02
16.9564	1.8299e-02	2.2750e+01	5.2971e-03	6.2479e+00	2.0663e-01	2.4372e+02
19.0385	2.8844e-02	3.3627e+01	4.3516e-03	4.5714e+00	1.9051e-01	2.0013e+02
21.5860	4.0572e-02	4.4703e+01	4.4563e-03	4.1328e+00	2.2102e-01	2.0497e+02
24.4516	5.2974e-02	5.4847e+01	3.9502e-03	3.2310e+00	2.2210e-01	1.8166e+02
27.1005	6.1018e-02	6.0784e+01	3.7275e-03	2.7509e+00	2.3249e-01	1.7157e+02
29.1750	6.9004e-02	6.6258e+01	4.0110e-03	2.7496e+00	2.6935e-01	1.8464e+02
31.2787	7.6102e-02	7.0797e+01	3.2022e-03	2.0475e+00	2.3053e-01	1.4741e+02
33.6728	8.5798e-02	7.8556e+01	3.7706e-03	2.2396e+00	2.9221e-01	1.7356e+02
36.9454	9.9371e-02	8.3904e+01	3.4156e-03	1.8490e+00	2.9028e-01	1.5714e+02
40.5997	1.0918e-01	8.8242e+01	2.6406e-03	1.3009e+00	2.4673e-01	1.2154e+02
44.4469	1.2291e-01	9.4872e+01	3.3797e-03	1.5208e+00	3.4561e-01	1.5552e+02
50.3407	1.4295e-01	1.0283e+02	2.6973e-03	1.0716e+00	3.1208e-01	1.2399e+02
57.4432	1.6102e-01	1.0912e+02	2.6663e-03	9.2831e-01	3.5225e-01	1.2264e+02
66.1285	1.7977e-01	1.1479e+02	1.7700e-03	5.3533e-01	2.6894e-01	8.1338e+01
76.0915	1.9280e-01	1.1822e+02	1.3963e-03	3.6700e-01	2.4433e-01	6.4221e+01
93.4981	2.1215e-01	1.2236e+02	7.5961e-04	1.6249e-01	1.6252e-01	3.4784e+01
118.2414	2.2392e-01	1.2435e+02	4.9022e-04	8.2918e-02	1.3301e-01	2.2490e+01
169.6143	2.4711e-01	1.2708e+02	2.9455e-04	3.4732e-02	1.1294e-01	1.3317e+01
277.5504	2.6880e-01	1.2865e+02	1.5811e-04	1.1393e-02	9.8954e-02	7.1305e+00
450.3699	2.9073e-01	1.2962e+02	1.0521e-04	4.6721e-03	1.0712e-01	4.7572e+00
799.2371	3.3026e-01	1.3081e+02	8.0793e-05	2.0218e-03	1.4392e-01	3.6014e+00

BJH adsorption summary

Surface Area = 130.610 m²/g
Pore Volume = 0.330 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 15.291 Å

Lampiran 5 Area –Volume Summary Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Single Template

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimizing particle performance

Analysis		Report	
Operator: Anggi	Date: 11/16/2011	Operator: Anggi	Date: 11/17/2011
Sample ID: SILVIA YUSRI	Filename: C:\QCdata\Physisorb\QW4_111116_01	Sample ID: SERBUK 6641-11.qps	
Sample Desc: SERBUK PUTIH	Comment: TEKANAN DEGASSING 50 ml torr		
Sample weight: 0.0283 g	Sample Volume: 0.0000 cc		
Analysis Time: 327.4 min	End of run: 11/16/2011 4:06:07	Instrument: QuadraSorb Station 4	
Void Vol.: Cell Cal. ID: 41	Run mode: Standard		
Outgas Time: 5.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: variable/variable sec (ads/des)	Equil timeout: variable/variable sec (a	

Area-Volume Summary

Data Reduction Parameters Data

Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K	Liquid Density:	0.808 g/cc
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²		

Surface Area Data

MultiPoint BET.....	4.774e+02 m ² /g
Langmuir surface area.....	6.814e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.145e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.157e+02 m ² /g
t-method external surface area.....	1.486e+02 m ² /g
t-method micropore surface area.....	3.287e+02 m ² /g
DR method micropore area.....	6.702e+02 m ² /g

Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1056.52 Å at P/Po = 0.990844.....	5.742e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	3.863e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	3.753e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	1.640e-01 cc/g
DR method micropore volume.....	2.382e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume.....	2.226e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	2.244e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius.....	2.406e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	4.998e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	4.998e+01 Å
DR method micropore Half pore width.....	1.108e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	6.400e+00 Å
HK method pore Radius (Mode).....	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.754e+00 Å

Lampiran 6 *BJH Pore Size Distribution Adsorption Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Single Template*

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
©2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS

Optimize particle performance

Analysis		Report	
Operator:Anggi	Date:11/18/2011	Operator:Anggi	Date:11/18/2011
Sample ID: SILVIA YUSRI	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\QW4_111116_01	SERBUK 6641-11.QPS
Sample Desc: SERBUK PUTIH	Comment:	TEKANAN DEGASSING 50 ml Torr	
Sample weight: 0.0283 g	Sample Volume: 0.0000 cc		
Analysis Time: 327.4 min	End of run: 11/16/2011 4:06:07	Instrument:	QuadraSorb Station 4
Void Vol.: Cell Cal. ID: 41	Run mode: Standard		
Outgas Time: 5.0 hrs	Outgas Temp: 300.0 C		
Analysis gas: Nitrogen	Bath Temp: 77.3 K		
Press. Tolerance: 0.050/0.050 (ads/des)	Equil time: variable/variable sec (ads/des)	Equil timeout: variable/variable sec (ads/des)	

BJH Pore Size Distribution Adsorption

Data Reduction Parameters Data

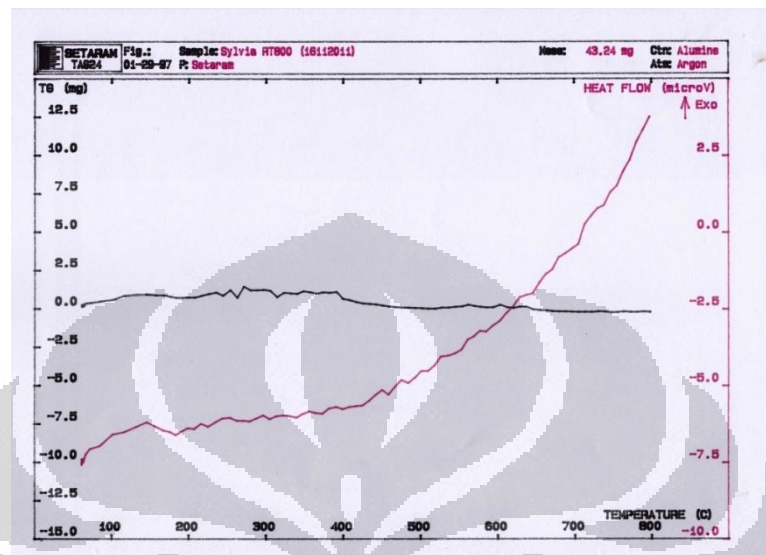
t-Method	Calc. method: de Boer	Ignoring P-tags below 0.35 P/Po	
BJH/DH method	Moving pt. avg.: off	Temperature	77.350K
Adsorbate	Nitrogen	Cross Section:	18.200 Å ²
	Molec. Wt.: 28.013 g	Surf. Tension:	8.850 erg/cm ²
	Contact Angle: 0.0 degrees	Liquid Density:	0.808 g/cc

BJH Pore Size Distribution Adsorption Data

Radius [Å]	Pore Volume [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	dV(r) [cc/Å/g]	dS(r) [m ² /Å/g]	dV(logr) [cc/g]	dS(logr) [cc/g]
17.1946	3.9283e-03	4.5692e+00	1.9697e-03	2.2910e+00	7.7896e-02	9.0605e+01
19.2353	8.4382e-03	9.2584e+00	2.1610e-03	2.2489e+00	9.5620e-02	9.9421e+01
21.5185	1.3277e-02	1.3756e+01	1.8514e-03	1.8137e+00	9.6582e-02	8.9786e+01
24.4343	1.9751e-02	1.9056e+01	1.8316e-03	1.5811e+00	1.0851e-01	8.8815e+01
27.1112	2.4495e-02	2.2554e+01	2.3691e-03	1.7477e+00	1.4783e-01	1.0905e+02
29.0949	2.8650e-02	2.5411e+01	2.1147e-03	1.4536e+00	1.4161e-01	9.7347e+01
31.3710	3.5475e-02	2.9762e+01	2.6382e-03	1.6819e+00	1.9046e-01	1.2143e+02
34.0234	4.2057e-02	3.3631e+01	2.4217e-03	1.4235e+00	1.8962e-01	1.1148e+02
36.8572	5.0051e-02	3.7974e+01	2.7133e-03	1.4723e+00	2.3014e-01	1.2488e+02
40.1684	5.8265e-02	4.2059e+01	2.2340e-03	1.1123e+00	2.0648e-01	1.0281e+02
44.4686	7.1283e-02	4.7914e+01	2.6403e-03	1.1874e+00	2.7007e-01	1.2146e+02
49.9839	1.0018e-01	5.9475e+01	4.7387e-03	1.8961e+00	5.4471e-01	2.1795e+02
56.2684	1.2004e-01	6.8534e+01	3.0690e-03	1.0998e+00	3.9718e-01	1.4117e+02
64.7976	1.6064e-01	7.9068e+01	3.8354e-03	1.1838e+00	5.7097e-01	1.7623e+02
76.0636	2.0001e-01	8.9417e+01	3.2953e-03	8.6646e-01	5.7596e-01	1.5144e+02
91.1588	2.4638e-01	9.9592e+01	2.5417e-03	5.5785e-01	5.3172e-01	1.1656e+02
116.1343	2.8985e-01	1.0709e+02	1.3712e-03	2.3614e-01	3.6438e-01	6.2752e+01
164.6531	3.2378e-01	1.1120e+02	5.1525e-04	6.3072e-02	1.9425e-01	2.3595e+01
288.8185	3.5469e-01	1.1350e+02	2.1618e-04	1.6084e-02	1.3060e-01	9.7163e+00
419.0099	3.6306e-01	1.1390e+02	5.3200e-05	2.5393e-03	5.0718e-02	2.4209e+00
777.1134	3.8628e-01	1.1450e+02	4.1535e-05	1.0690e-03	7.1001e-02	1.8273e+00

BJH adsorption summary

Surface Area = 114.496 m²/g
Pore Volume = 0.386 cc/g
Pore Radius Dv(r) = 49.984 Å

Lampiran 7 TGA Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Double Template*

Lampiran 8 Rasio Si/Al Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan *Double Template*

 <p>PUSLIT METALURGI LIPI</p>	REPORT OF ANALYSIS	Lap.No.: 564-6/IPK-4.06/KS/XI/2011 Halaman : 8 dari 8
--	---------------------------	--

13. Persentase Semi Quantitative Analysis

13.1. Pada Area 1 Perbesaran 10.000 x

<u>Unsur</u> <i>Element</i>	<u>Persentase Massa / %</u> <i>Mass Percentage / %</i>
C	64.51
O	19.55
Al	0.61
Si	15.33

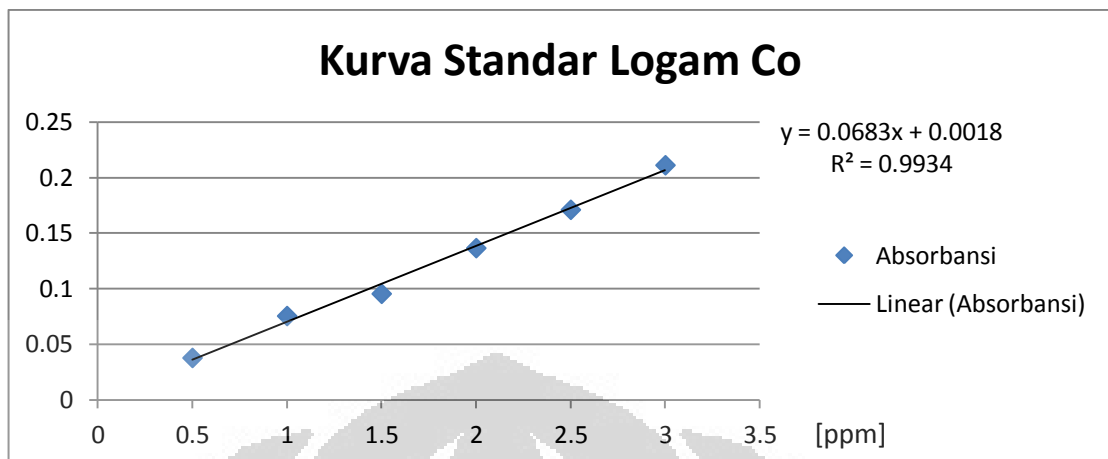
13.2. Pada Area 2 Perbesaran 10.000 x

<u>Unsur</u> <i>Element</i>	<u>Persentase Massa / %</u> <i>Mass Percentage / %</i>
C	43.43
O	23.51
Al	0.98
Si	32.07

13.3. Pada Area 3 Perbesaran 10.000 x

<u>Unsur</u> <i>Element</i>	<u>Persentase Massa / %</u> <i>Mass Percentage / %</i>
C	46.41
O	29.27
Al	0.80
Si	23.52

Lampiran 9 Kurva Standar dan Kadar Logam Co dalam Zeolit



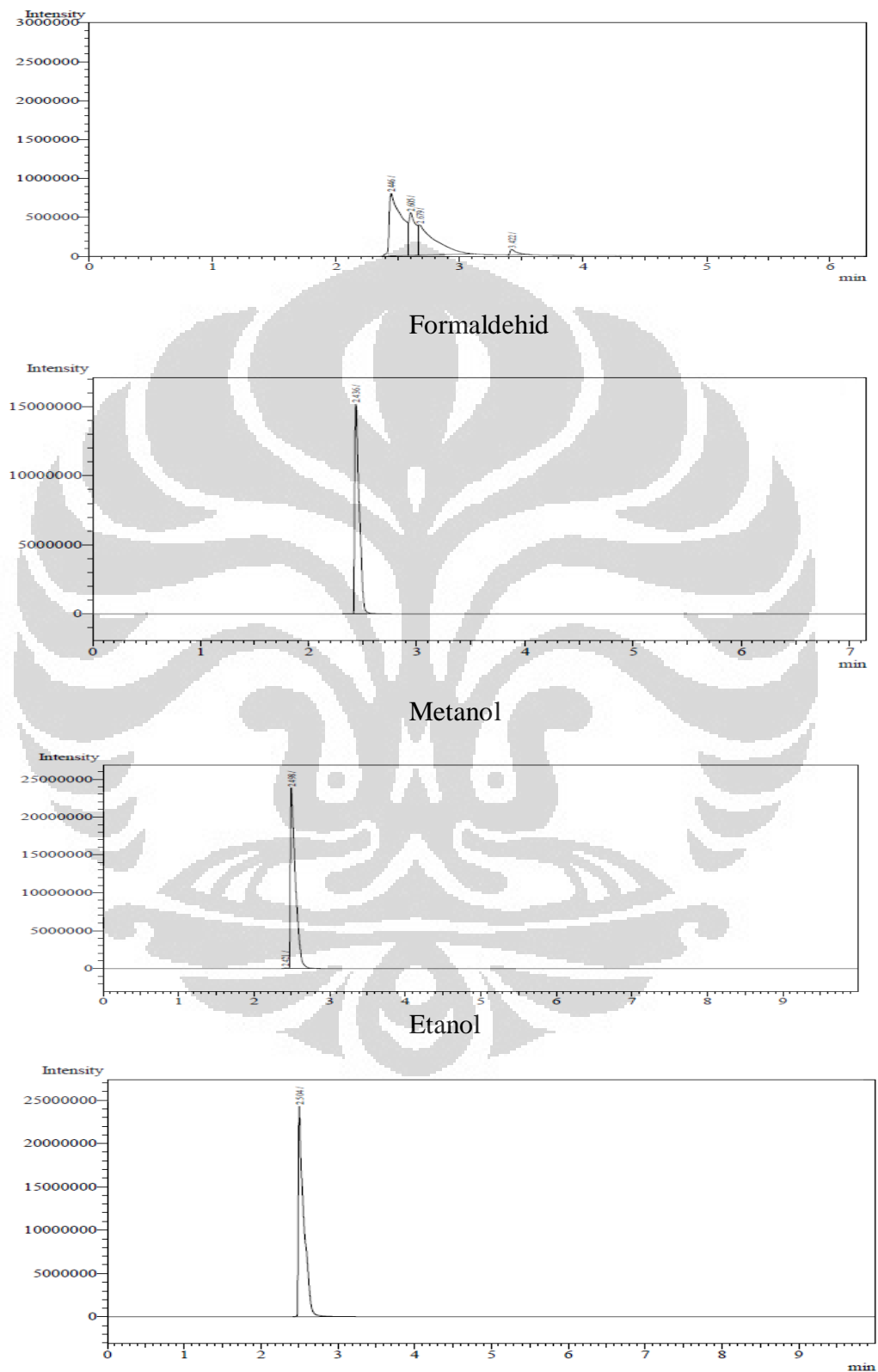
Konsentrasi logam Co pada sampel = 1.1130 ppm

Massa Co dalam 100 mL larutan = $1.1130 \text{ mg Co} \times \frac{100 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0.1113 \text{ mg}$

% Kadar Co dalam Zeolit = $0.1113 \text{ mg Co} \times 100\% = 1.113 \%$

10 mg zeolite

Lampiran 10 Data GC-FID Metanol, Etanol, Formaldehid dan Hasil Ekstraksi
Produk Reaksi Oksidasi Metana



Sampel

(Lanjutan) Tabel analisa produk dengan GC-FID

Senyawa	Formaldehid	Metanol	Etanol	Sampel
Waktu retensi	2.446	2.436	2.498	2.504
	2.605			
	2.679			
	3.422			

