



UNIVERSITAS INDONESIA

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLIT ZSM-5 MESOPORI
DENGAN METODE DESILIKASI DAN STUDI AWAL
KATALISIS OKSIDASI METANA

SKRIPSI

SAVITRI OCTAVIANI

0706263441

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI KIMIA

DEPOK

JANUARI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZEOLIT ZSM-5 MESOPORI
DENGAN METODE DESILIKASI DAN STUDI AWAL
KATALISIS OKSIDASI METANA

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

SAVITRI OCTAVIANI

0706263441

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI 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 : SAVITRI OCTAVIANI

NPM : 0706263441

Tanda Tangan :



Tanggal : Januari 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Savitri Octaviani

NPM : 0706263441

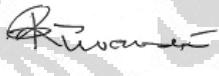
Program Studi : S1 Kimia

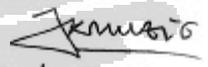
Judul Skripsi : Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan
Metode Desilikasi dan Studi Awal Aplikasi Katalisis
Oksidasi Metana

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. Yuni Krisyuningsih K. ()

Pembimbing II : Dr. Riwandi Sihombing ()

Penguji I : Dr. Jarnuzi Gunlazuardi ()

Penguji II : Dra. Tresye Utami M.Si ()

Penguji III : Drs. Ismunaryo M, M.Phil ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Januari 2012

KATA PENGANTAR

Dengan ketulusan hati, puji syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT yang telah melimpahkan rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Komersial Melalui Metode Desilikasi dan Studi Aplikasinya dalam Katalisis Oksidasi Gas Metana” ini tepat pada waktunya.

Penulisan Tugas Akhir 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 Tugas Akhir ini, penulis banyak mendapat bantuan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, melalui kesempatan ini, penulis menyampaikan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada:

1. Kedua orang tua, adik, nenek serta keluarga yang selalu memberikan dukungan dan doa yang tiada henti untuk penulis.
2. Dr. Yuni K. Krisnandi dan Dr. Riwandi Sihombing selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
3. Dra. Susilowati selaku pembimbing akademik yang selalu memberikan masukan serta dukungan kepada penulis.
4. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia, terima kasih atas ilmu yang telah diberikan.
5. Pihak-pihak yang telah membantu proses penelitian: tim afiliasi, Pak Sutrisno ‘Babeh’, Pak Hedi, Mbak Ina, Mbak Cucu, pak Hadi, pak Marji, pak Kiri, pak Soleh dan semua karyawan Departemen Kimia FMIPA UI.
6. Bapak Jajat Sudrajat (Teknisi Lab. RPKA Departemen Teknik Kimia FT UI), Bapak Wisnu Ari Adi (BATAN Serpong), Bapak Anton dan Mbak Rini (Metalurgi LIPI Serpong) serta Bapak Suradi dan Bapak Jatmika (Tekmira Bandung) atas bantuan dan kerjasamanya demi kelancaran penulisan skripsi.

7. Teman-teman kimia 2007 yang selalu memberikan semangat dan keceriaan di lab maupun di luar lab: Silvy, Ikor, Mita, Hesty, Eci, Santy, Rohman, Reka, Wahyu, Rafi, Adli, Widi, Putri, Yuliga, Rani, Riri, Ardila, Atur, Tyo, Dibyo, Fiam, kezia, Rossa, Sabil, Tegar, Adit, Muhtar, Widya, Yomi, Zetry, Awe, Zetry, Jojo, Rifan.
8. Teman-teman penelitian lantai 3, lantai 4, lab kering, terima kasih atas kerjasama, diskusi, saran, dan keceriaannya selama penelitian. Sukses untuk kita semua.
9. Try Puji Santoso, yang selalu memberi semangat dan meluangkan waktu untuk mengibur penulis.
10. Sahabat penulis (Geng Bay-G) : Indah, Puput, Lela, Oucha, Rara. Terima kasih atas persahabatan, bantuan (tenaga, pikiran, doa) serta keceriaan yang selalu diberikan selama dikostan sehingga selalu menambah semangat penulis.
11. 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 2011

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

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

Nama : Savitri Octaviani
NPM : 0706263441
Program Studi : Kimia Reguler
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 Metode Desilikasi dan Studi Awal Aplikasi 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,



(Savitri Octaviani)

Abstrak

Nama : Savitri Octaviani
Program Studi : Sarjana Kimia
Judul : Sintesis dan Karakterisasi Mesopori Zeolit ZSM-5 dengan Metode Desilikasi dan Studi Awal Aplikasi Katalisis Oksidasi Metana

Pada zeolit ZSM-5 komersial dan ZSM-5 sintesis “*with template*” telah dilakukan *treatment* dalam medium alkali NaOH atau biasa disebut metode desilikasi. Setelah *treatment*, ZSM-5 komersial menunjukkan karakteristik isotherm adsorpsi-desorpsi tipe IV yang merupakan ciri khas dari material mesopori. Metode BJH juga menunjukkan distribusi ukuran pori pada kisaran mesopori, yaitu 10-19nm. Pembentukan mesopori juga dipertegas melalui kenaikan V_{meso} sebesar 18.56%. Sedangkan pada ZSM-5 sintesis “*with template*”, metode BJH serta isotherm adsorpsi tidak menunjukkan karakter dari pembentukan mesoporositas. Namun, melalui analisis BET diketahui terjadi kenaikan V_{meso} sebesar 26.09%. Langkah selanjutnya adalah studi awal zeolit ZSM-5 komersial berbasis logam cobalt sebagai katalis dalam reaksi oksidasi gas metana dengan menggunakan *atmospheric fixed bed reactor*. Pada reaksi katalisis ini, tidak terbentuk produk metanol pada *trapping* gas. Dari analisa GC hasil ekstraksi padatan katalis menggunakan etanol juga tidak menunjukkan adanya metanol yang terbentuk.

Kata Kunci : desilikasi, *alkali treatment*, mesopori zeolit, oksidasi gas

xiii+ 59 halaman : 33 gambar ; 8 tabel

Daftar Pustaka : 55 (1973 – 2011)

Abstract

Name : Savitri Octaviani
Study Program : Chemistry
Title : Synthesis and Characterization of Mesoporous ZSM-5 Zeolite
Using Desilication Method and Preliminary Study of Methane
Oxidation Catalysis

Synthesis of zeolite ZSM-5 zeolite mesoporous was done with treatment in an alkaline solution of NaOH or called as method of desilication. Starting material that used in this treatment is the commercial ZSM-5 and ZSM-5 synthesis "with template". After treatment, the commercial ZSM-5 showed the characteristics of adsorption-desorption isotherms of type IV which are characteristic of mesoporous materials. BJH method of pore size distribution also showed a majority in the range of mesopores, in range 10-19nm. Formation of mesopores also confirmed through the increasing of V_{meso} of 18.56%. While the synthesis of ZSM-5 "with template", BJH method and the adsorption isotherm did not show the characteristics of the formation mesoporous. However, through analysis of known BET V_{meso} increase of 26.9%. The next step is a preliminary study ZSM-5 zeolite-based on commercial cobalt metal as a catalyst in the reaction of methane oxidation using atmospheric fixed bed reactor. In this catalysis reaction, no product formed methanol in gas trapping. GC analysis of the solid catalyst extraction using ethanol also did not indicate the presence of methanol.

Keyword : desilication, *alkali treatment*, mesoporous zeolite, oxidation methane
xiii+ 59 pages : 33 picture ; 8 table
References : 55 (1973 – 2011)

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Kerangka Struktur MFI.....	5
Gambar 2.2 <i>Channel</i> pada Zeolit ZSM-5.....	5
Gambar 2.3 Susunan Tiga Dimensi ZSM-5 (a) Susunan yang Terbentuk Melalui Tumpukan dari Beberapa Lapisan (b) Gambaran Skematik Dari Susunan Pori Intrakristalin.....	6
Gambar 2.4 Material Berpori.....	7
Gambar. 2.5 Skematik Visualisasi Pembentukan Mesopori pada Medium Alkali.....	10
Gambar 2.6. Penggambaran Skematik Pengaruh Kandungan Al pada Zeolit Selama <i>Treatment</i> Alkali Menggunakan Larutan NaOH dan Mekanisme Pembentukan Pori.....	11
Gambar 2.7 Pola Difraksi XRD ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i> pada Larutan NaOH 0.2 M (T=65°C K; t=30 menit).....	14
Gambar 2.8 Tipe Grafik Adsorpsi Isotermal Berdasarkan IUPAC.....	15
Gambar 2.9 Mekanisme Adsorpsi pada Permukaan Material Non Pori.....	16
Gambar 2.10 Mekanisme Adsorpsi pada Material Mikropori.....	17
Gambar 2.11 Mekanisme adsorpsi pada permukaan mesopori.....	18
Gambar 3.1. Bagan Alir <i>Treatment</i> Zeolit ZSM-5 Komersial.....	28
Gambar 3.2. Bagan Alir Sintesis Zeolit ZSM-5.....	29
Gambar 3.3 Skema Reaktor Uji Katalis Oksidasi Parsial Metana.....	26
Gambar 4.1 Pola Difraktogram ZSM-5 Komersial.....	31
Gambar 4.2 Pola Difraktogram ZSM-5 Standar.....	31
Gambar 4.3. Pola Difraktogram Zeolit ZSM Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	32
Gambar 4.4 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi ZSM-5 Komersial Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	33
Gambar 4.5. Distribusi Ukuran Pori Zeolit ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	34
Gambar 4.6 SEM Zeolit ZSM-5 Sebelum <i>Alkali Treatment</i>	36

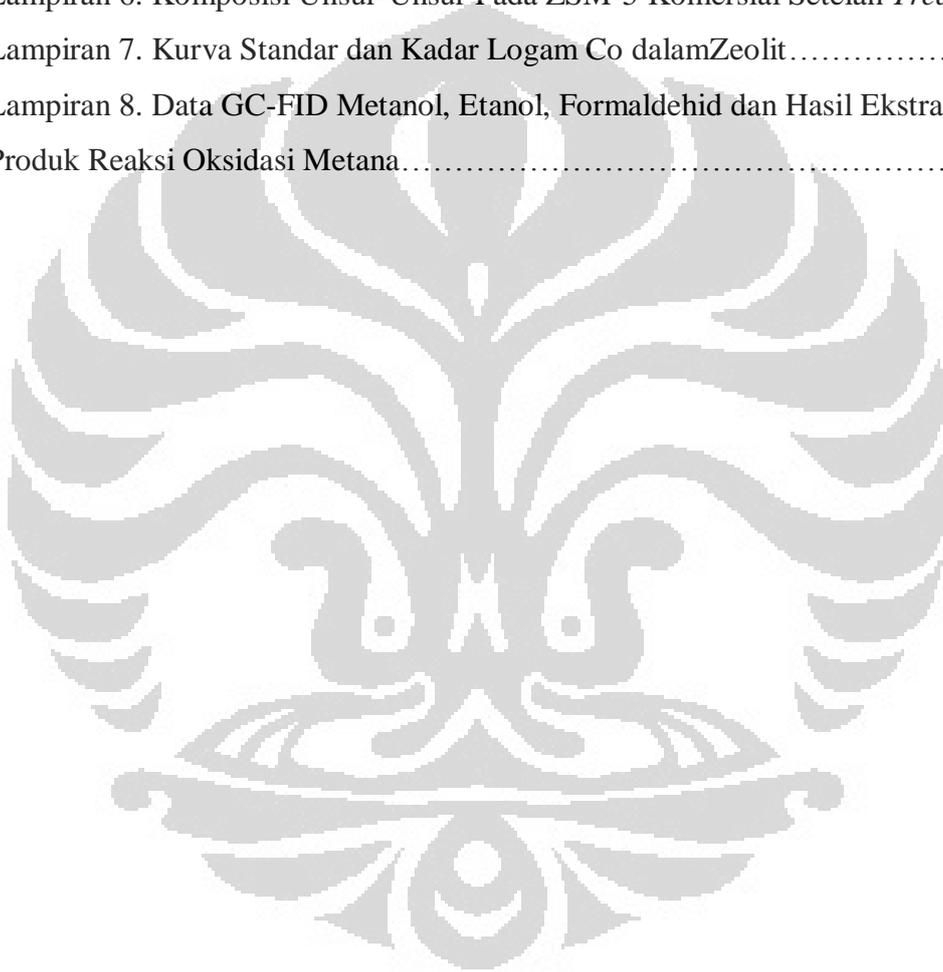
Gambar 4.7 SEM Zeolit ZSM-5 Setelah <i>Alkali Treatment</i>	36
Gambar 4.8 Kurva DTA dan TGA Zeolit ZSM-5 Sintesis.....	41
Gambar 4.9 Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Sintesis.....	42
Gambar 4.10 Spektra FTIR ZSM-5 Sebelum dan Sesudah Kalsinasi Pada Suhu 500°C.....	44
Gambar 4.11 Pola Difraktogram Zeolit ZSM-5 Standar.....	45
Gambar 4.12 Pola Difraktogram Zeolit Sintesis.....	45
Gambar 4.13 Pola Difraktogram ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	46
Gambar 4.14 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	47
Gambar 4.15 Distribusi Ukuran Pori Pada ZSM-5 Sebelum <i>Alkali Treatment</i> ...	48
Gambar 4.16 Distribusi Ukuran Pori Pada ZSM-5 Setelah <i>Alkali Treatment</i>	48
Gambar 4.17 SEM dengan perbesaran 5000x.....	50
Gambar 4.18 SEM dengan perbesaran 10.000x.....	50
Gambar 4.19 SEM dengan perbesaran 20.000x.....	50

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Data Zeolit Tipe MFI.....	4
Tabel 2.2 Data Zeolit ZSM-5.....	5
Tabel 4.1. Sifat struktural Zeolit ZSM Komersial Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	35
Tabel 4.2 Komposisi Atom Si dan Al pada Zeolit ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatmen</i>	37
Tabel 4.3 Interpretasi Spektra FTIR Produk Hasil Sintesis.....	43
Tabel 4.4. Sifat struktural Zeolit ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	48
Tabel 4.5 Komposisi Si/Al ZSM-5 Sebelum dan Setelah <i>Alkali Treatment</i>	51
Tabel 4.6 Waktu Retensi Standar dan Sampel.....	52

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. <i>Area Volume Summary</i> ZSM-5 Komersial.....	60
Lampiran 2. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5 Komersial.....	61
Lampiran 3. <i>Area Volume Summary</i> ZSM-5 Komersial Setelah <i>Treatment</i>	62
Lampiran 4. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5 Komersial Setelah <i>Treatment</i>	63
Lampiran 5. Komposisi Unsur-Unsur Pada Zeolit ZSM-5 Komersial.....	64
Lampiran 6. Komposisi Unsur-Unsur Pada ZSM-5 Komersial Setelah <i>Treatment</i>	
Lampiran 7. Kurva Standar dan Kadar Logam Co dalam Zeolit.....	65
Lampiran 8. Data GC-FID Metanol, Etanol, Formaldehid dan Hasil Ekstraksi Produk Reaksi Oksidasi Metana.....	66



DAFTAR ISI

HALAMAN

LEMBAR JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH	vi
ABSTRAK	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xi
DAFTAR LAMPIRAN.....	xii
DAFTAR ISI	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah	2
1.3 Hipotesis.....	3
1.4 Ruang Lingkup	3
1.5 Tujuan Penelitian	3
1.6 Manfaat Penelitian	3
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 ZSM5-MFI	6
2.2 Sintesis Zeolit	6
2.3 Sistem Hidrotermal	7
2.4 Zeolit Mesopori	7
2.5 Desilikasi.....	9
2.6 Karakterisasi Padatan Berpori.....	11
2.6.1 Thermal Gravimetric Analysis (TGA)	12
2.6.2 SEM-EDX.....	12
2.6.3 FT-IR (Fourier Transform Infra Red)	13
2.6.4 XRD (X-Ray Diffraction).....	13
2.6.5 Analisa Struktur Pori.....	14
2.6.6 Oksidasi Parsial Gas Metana.....	19
BAB 3 METODE PENELITIAN	23
3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian.....	23
3.2 Alat dan Bahan	23
3.2.1 Alat.....	23
3.2.2 Bahan.....	23
3.3 Prosedur Kerja	24
3.3.1 Karakterisasi ZSM-5 Komersial	24
3.3.2 Pembuatan Larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 1.5 M	24
3.3.3 Pembuatan Larutan NaOH 0.2M	24
3.3.4 Alkali Treatment Zeolit ZSM-5 Komersial	24
3.3.5 Sintesis Zeolit ZSM-5	25

3.3.6 Preparasi Katalis Co-ZSM-5 Komersial.....	25
3.3.7 Uji Reaksi Katalisis.....	26
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN.....	30
4.1 <i>Alkali Treatment</i> Zeolit ZSM-5 Komersial.....	30
4.1.1 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar X (XRD).....	30
4.1.2 Karakterisasi dengan Surface Area Analyzer.....	32
4.1.3 Karakterisasi dengan SEM-EDX.....	35
4.2 Sintesis Zeolit ZSM-5.....	37
4.2.1 Karakterisasi dengan DTA-TGA.....	40
4.2.2 Karakterisasi dengan FT-IR.....	42
4.2.3 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar-X (XRD).....	44
4.2.4 Karakterisasi dengan Surface Area Analyzer.....	46
4.2.5 Karakterisasi dengan SEM-EDX.....	49
4.3 Aplikasi.....	51
BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN.....	53
5.1 Kesimpulan.....	53
5.2 Saran.....	53
DAFTAR PUSTAKA.....	60

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Gas metana merupakan salah satu bahan bakar alternatif yang sangat menjanjikan sebagai pengganti bahan bakar minyak. Gas metana berpotensi besar untuk dikembangkan dan dijadikan bahan bakar sintetis yang mirip dengan produk-produk turunan minyak bumi, bahkan dengan kualitas yang lebih baik. Namun bahan bakar ini meskipun jumlahnya melimpah, sulit didistribusikan kepada konsumen sehingga perlu dikonversikan kedalam wujud cair, diantaranya adalah usaha untuk mengkonversi gas metana menjadi metanol. Metanol sebagai bahan bakar mempunyai prospek yang baik, selain dapat diperbaharui juga memiliki karakteristik pembakaran dengan efisiensi yang besar juga emisi gas buang yang relatif kecil sehingga lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan bahan bakar minyak lainnya.

Salah satu cara untuk memproduksi metanol adalah melalui proses oksidasi parsial metana. Namun faktor penyulit utama dalam proses tersebut adalah tingginya stabilitas molekul-molekul gas metana dan reaktivitas produk yang terbentuk terhadap oksigen (O_2) yang sangat tinggi. Sebagai akibatnya, hanya sebagian metanol yang terbentuk yang dapat diisolasi. Oleh karena itu, diperlukan katalis yang tepat dalam upaya mengatasi kendala-kendala tersebut.

Zeolit ZSM-5 berbasis logam cobalt diketahui memiliki kemampuan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi gas metana (Nadzeya et al., 2010). Namun, sifat mikropori zeolit menyebabkan difusi molekul pada sisi internal katalis terbatas. Sehingga komponen reaktan yang memiliki ukuran molekul besar akan mengalami kesulitan selama proses transfer massa yang akan berpengaruh pada aktivitas katalitik (Goncalves et al., 2008).

Untuk meningkatkan difusi reaktan pada katalis, maka diperlukan sistem mesopori tambahan di dalam mikropori kristal. Dengan demikian diharapkan molekul yang memiliki ukuran besar dapat masuk ke dalam sistem pori, untuk diproses dan untuk meninggalkan sistem pori-pori kembali (Goncalves et al., 2008). Pendekatan sederhana dilakukan oleh Ogura et al (2000) yang

memodifikasi zeolit ZSM-5 melalui *treatment* post sintesis melalui metode desilikasi dengan menggunakan larutan alkali. *Treatment* ini menunjukkan ekstraksi selektif atom silikon dari kerangka zeolit, dengan tetap dipertahankannya kerangka aluminium dari serangan ion hidroksida yang menghasilkan mesoporositas.

Walaupun material mesopori mampu meningkatkan difusi reaktan pada katalis, materi mesopori memiliki kelemahan intrinsik dalam hal keasaman dan stabilitas sintesis, yang membatasi aplikasinya terutama sebagai katalisis fasa gas pada suhu tinggi. Oleh karena itu dilakukan pendekatan sintesis hirarki zeolit yang mengkombinasikan mesoporositas dari aluminosilikat mesopori dengan keasaman dan stabilitas hidrotermal yang tinggi dari zeolit mikropori (Perez et al., 2005).

Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan *alkali treatment* pada zeolit ZSM-5 sintesis yang masih memiliki *template* sebagai pendekatan untuk mengkombinasikan mesoporositas dengan tetap dipertahankannya struktur mikropori. *Alkali treatment* juga dilakukan pada ZSM-5 komersial tanpa *template* sebagai pembanding untuk mengetahui peran *template* dalam pembentukan hirarki zeolit ini.

Pada tahap selanjutnya sebagai studi awal, ZSM-5 komersial yang telah diimpregnasi dengan kobalt digunakan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi gas metana. Reaksi katalisis ini dilakukan pada *atmospheric fixed bed reactor*.

1.2 Perumusan Masalah

- a. Adakah perbedaan struktur dan sifat material ZSM-5 mesopori yang disintesis dari ZSM-5 komersial dan ZSM-5 sintesis “*with template*”?
- b. Apakah zeolit ZSM-5 komersial berbasis logam kobalt dapat digunakan sebagai katalis dalam reaksi oksidasi metana dengan menggunakan *atmospheric bed reactor*

1.3 Hipotesis

- a. ZSM-5 mesopori yang dihasilkan dari ZSM-5 komersial dan ZSM-5 sintesis “*with template*” menunjukkan perbedaan struktur, sifat material, serta mesoporositas yang berbeda.

- b. ZSM-5 komersial berbasis logam cobalt dapat digunakan sebagai katalis dalam oksidasi gas metana dengan menggunakan *atmospheric bed reactor*

1.4 Ruang lingkup

- a. Sintesis dan karakterisasi zeolit ZSM-5 mesopori dari starting material ZSM-5 komersial dan ZSM-5 sintesis.
- b. Studi awal kelayakan reaktor "*atmospheric bed reactor*" serta uji ZSM-5 komersial berbasis logam cobalt sebagai katalis oksidasi gas metana.

1.5 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah mensintesis zeolit ZSM-5 mesopori dengan metode desilikasi dan mempelajari aplikasinya sebagai katalis oksidasi metana.

1.6 Manfaat Penelitian

Aplikasi zeolit ZSM-5 mesopori adalah untuk katalis reaksi oksidasi metana yang banyak digunakan pada bidang perindustrian.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 ZSM5-MFI

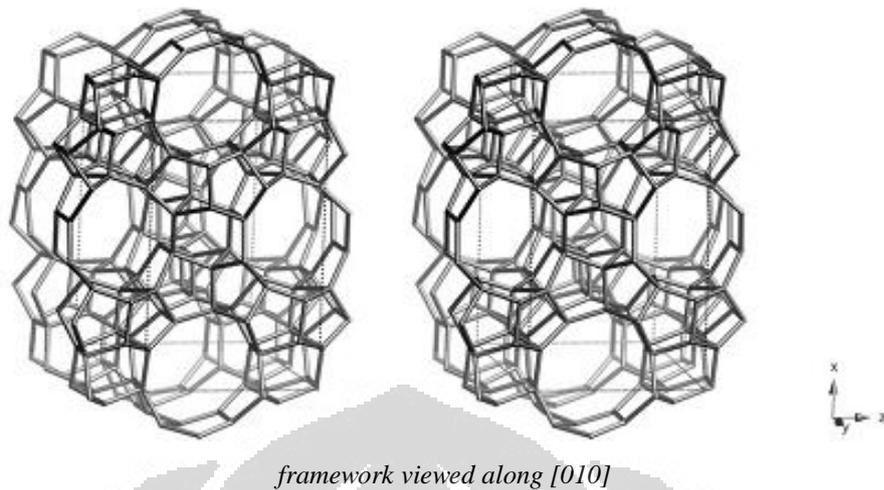
Zeolit ZSM-5 pertama kali disintesis oleh Landolt dan Argauer (1965) yang diaplikasikan sebagai katalis dalam produksi propilena dan oktana gasolin karena adanya sisi asam pada permukaan (J. Cejka et al., 2005). ZSM-5 merupakan salah satu zeolit dengan framework tipe MFI, dengan rumus umum $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ dan memiliki rasio Si/Al bervariasi dari 10 sampai ratusan dan biasa disintesis dengan menggunakan kation Na^+ sebagai *counter ion framework* yang bermuatan negatif. Ion Na^+ ini dapat ditukar dengan kation lain yang dapat memasuki pori selama modifikasi zeolit.

Data mengenai zeolit ZSM-5 yang diambil dari International Zeolite Assosiation (IZA) ditampilkan pada Tabel 2.1 dan Tabel 2.2 :

Tabel 2.1 Data Zeolit Tipe MFI

<i>Space Group</i>	<i>Pnma</i>
<i>Cell Parameters</i>	$a = 20.090 \text{ \AA}$ $b = 19.738 \text{ \AA}$ $c = 13.142 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
<i>Volume</i>	5211.29 \AA^3
R_{DLS}	0.0020
<i>Framework density (FD_{Si})</i>	$18.4 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$
<i>Ring sizes (# T-atoms)</i>	10 6 5 4
<i>Channel system</i>	3-dimensional
<i>Secondary building unit</i>	5-1
<i>Composite building units</i>	<div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: center;"> <div style="text-align: center;"> <p>mor</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>cas</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>mel</p>  </div> <div style="text-align: center;"> <p>mfi</p>  </div> </div>

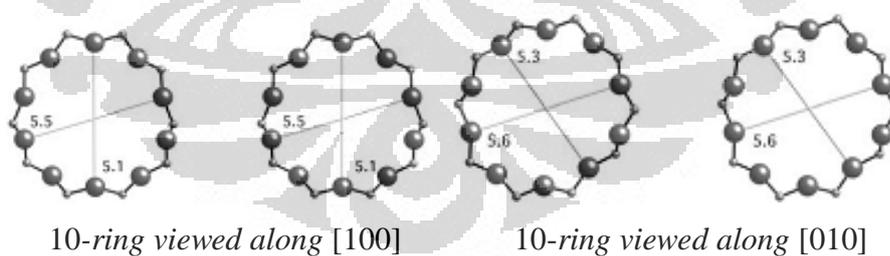
[Sumber: <http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC>]



Gambar 2.1 Kerangka Struktur MFI

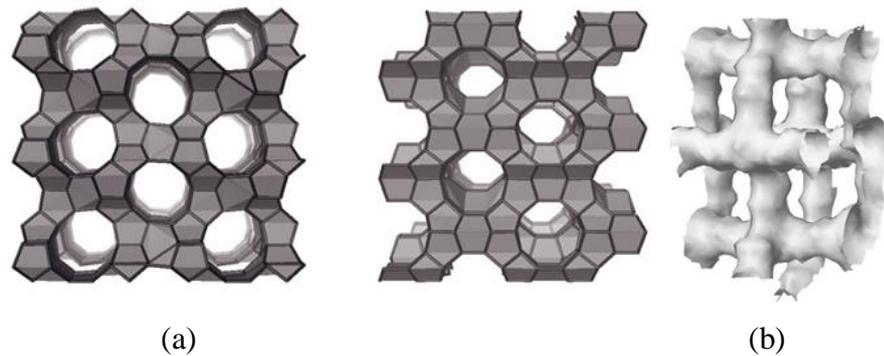
Tabel 2.2 Data zeolit ZSM-5

<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>	$a = 20.07\text{\AA}$ $b = 19.92\text{\AA}$ $c = 13.42\text{\AA}$
	$\alpha = 90.0^\circ$ $\beta = 90.0^\circ$ $\gamma = 90.0^\circ$
<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>]

[Sumber: Baerlocher., 2007]

Gambar 2.2 Channel pada Zeolit ZSM-5



[Sumber: Baerlocher, 2007]

Gambar 2.3. Susunan tiga dimensi ZSM-5 (a) Susunan yang terbentuk melalui tumpukan dari beberapa lapisan. (b) Gambaran skematik dari susunan pori intrakristalin.

2.2 Sintesis Zeolit

Sintesis zeolit biasanya dilakukan melalui proses hidrotermal, yaitu proses kristalisasi gel aluminasilikat dalam sistem hidrotermal tertutup pada suhu yang bervariasi antara suhu kamar sampai suhu 200°C. Sistem hidrotermal memakai air sebagai pelarut, sehingga dihasilkan tekanan uap air pada sistem tersebut (Tovina, 2009).

Tahap awal pembentukan zeolit adalah pembentukan gel aluminasilikat dalam suasana basa. Waktu yang dibutuhkan untuk pembentukan gel tergantung pada konsentrasi masing-masing spesies yang ada. Pada kondisi hidrotermal dan dengan adanya kation logam serta molekul-molekul pengarah, gel aluminasilikat tersebut tertata ulang membentuk struktur zeolit yang diinginkan. Bahan dasar sintesis zeolit biasanya meliputi sumber silika, sumber alumina, ion hidroksida dari basa kuat, zat pengarah (*structure directing agent*), dan air sebagai pelarut (Krisnandi, 2006).

2.3 Sistem hidrotermal

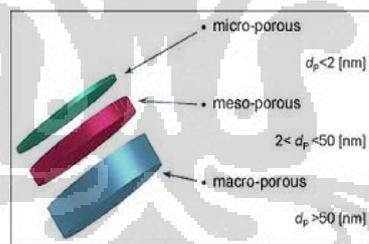
Sistem hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembuatan kristal yang tergantung pada kelarutan mineral dalam air panas di bawah kondisi tekanan tinggi (Byrappa, 2007). Pembuatan kristal dengan sistem hidrotermal meliputi berbagai macam teknik pembentukan kristal dari larutan berair pada suhu dan

tekanan uap tinggi. Pada sistem hidrotermal, pertumbuhan kristal dilakukan dalam suatu piranti yang terdiri dari wadah baja tertutup rapat yaitu autoklaf.

Keuntungan sistem hidrotermal dibandingkan metode pertumbuhan kristal yang lain meliputi kemampuan untuk menciptakan tahap pembentukan kristal yang tidak stabil pada titik lelehnya. Keuntungan lain adalah material yang mempunyai tekanan uap yang tinggi, dekat titik lelehnya juga dapat tumbuh dengan sistem hidrotermal. Sistem hidrotermal juga sesuai untuk pertumbuhan kristal dengan kualitas yang baik dengan komposisi yang dapat dikontrol (Byrappa, 2007).

2.4 Zeolit Mesopori

Material berpori, menurut *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) diklasifikasikan menjadi tiga jenis berdasarkan ukuran diameter pori-porinya seperti digambarkan pada Gambar 2.4. Material mikropori dengan diameter pori kurang dari 2 nm, material mesopori dengan diameter pori 2 sampai 50 nm, dan material makropori dengan diameter pori lebih besar dari 50 nm (Corma, 1997).



[Sumber: Peters, 2000]

Gambar 2.4 Material Berpori

Prefix meso- menyatakan keadaan antara mikro- dan makro-. Ukuran mesopori ini berada pada kisaran nanometer, oleh karena itu 'nanopori' sering digunakan untuk menyatakan ukuran mesopori. Material berpori secara luas diterapkan sebagai katalis (*support* katalis), adsorben, pemisahan, terkait dengan struktur yang terbuka serta luas permukaan yang besar.

Zeolit-aluminosilikat, yang banyak diketahui sebagai materi mikropori, adalah kristal berpori kecil yang secara ekstensif digunakan sebagai katalis pada proses refining minyak, industri petrokimia, dan sintesis bahan kimia, sebagai

adsorben dan penukar ion dalam pemisahan industri atau pemurnian fluida (Cundy et al., 2003; Jacobs et al., 1991).

Zeolit memiliki kinerja terbaik karena saluran yang baik dan kisaran rongga 3-15 Å. Jaringan mikropori yang seragam pada dimensi molekul dapat menampung molekul secara selektif, bentuk zeolit dan efek selektivitas saringan molekular memainkan peran penting dalam aplikasi katalis. Bagaimanapun juga, ukuran pori yang kecil dari materi mikropori menghasilkan difusi dari reaktan menuju produk yang lambat dalam kristal zeolit sehingga aplikasinya menjadi kurang praktis.

Untuk mengatasi keterbatasan ukuran pori pada zeolit, beberapa strategi telah disarankan. Salah satu cara yang telah dilakukan mensintesis zeolit dengan kristal nano berukuran 0.5-50 nm, dengan demikian difusi pada zeolit dapat dipersingkat (Cundy et al., 2005; Wang et al., 2003). Namun, menurut penelitian Kresge et al (1992), wujud koloid pada zeolit berukuran nano membuat proses sintesis susah ditangani. Selain itu, sintesis zeolit ukuran nano biasanya banyak menggunakan *template* organik sehingga mengakibatkan kesulitan dalam proses sintesis.

Keberhasilan dalam sintesis materi mesopori dengan membuat pori dan saluran berukuran 2-50 nm mungkin dapat digunakan sebagai metode lain untuk penyelesaian masalah tersebut. Akan tetapi, materi mesopori memiliki kelemahan intrinsik dalam hal keasaman dan stabilitas sintesis, yang membatasi aplikasinya, terutama sebagai katalisis fasa gas pada suhu tinggi. Keterbatasan ini dapat diatasi dengan mengkombinasikan mesoporositas dari aluminosilikat mesopori dengan keasaman dan stabilitas hidrotermal yang tinggi dari zeolit mikropori (Perez et al., 2005).

Pendekatan yang telah dilakukan adalah dengan menggunakan karbon sebagai *template* (Jacobsen et al., 2000; Tao et al., 2003). Strategi dari metode ini adalah mendesain zeolit mesopori dengan menggunakan material karbon yang cocok sebagai *template* dan beberapa material adalah *carbon black* (Jacobsen et al., 2000), *multiwall carbon nanotube* (Schmidt et al., 2001), carbon nanofiber (Janssen et al., 2003), penyaring molekul karbon mesopori, (Sakthivel et al., 2004; Yang et al., 2004), dan karbon aerogel (Tao et al., 2003).

Rute sintesis alternatif lain yang telah dilakukan adalah sintesis aluminosilikat mesopori dari gel yang di-*aging* dan dengan menambahkan surfaktan sebagai agen pengarah struktur meso (Huang et al., 2000; Liu et al., 2000; Liu et al., 2001). Goncalves et al (2008) melaporkan bahwa sintesis ZSM-5 mesopori berhasil dilakukan dengan menggunakan cetiltrimetilamonium bromide (CTABr) sebagai pengarah pertumbuhan gel pada proses kristalisasi, yang disebut dengan *template* kedua.

Sementara itu, pendekatan sederhana lain yang dilakukan untuk memodifikasi zeolit adalah *treatment* post sintesis pada zeolit melalui metode desilikasi. Metode ini memberikan perubahan terhadap sifat sifat yang berhubungan dengan rasio molar silika/alumina. Investigasi terdahulu yang dilakukan adalah *treatment* pada ZSM-5 dengan menggunakan larutan NaOH 0.2 M (Ogura et al., 2000). Treatment ini menunjukkan ekstraksi selektif atom silikon dari kerangka zeolit, dengan tetap dipertahankannya kerangka alumunium dari serangan ion hidroksida yang menghasilkan mesoporositas (Ogura et al., 2000).

2.5 Desilikasi

Desilikasi pertama kali diaplikasikan untuk mempelajari perubahan kimia dari kristal ZSM-5 selama kontak dengan larutan NaOH. Setelah dilakukan studi lanjut tentang pengaruh larutan NaOH terhadap jenis zeolit lain, metode ini hanya menunjukkan pembentukan mesopori yang signifikan pada zeolit dengan tipe MFI (Groen et al., 2004).

Desilikasi merupakan suatu *post-treatment* yang dilakukan pada zeolit dengan prinsip dasar ekstraksi yang selektif terhadap atom silikon dari kerangka zeolit. Desilikasi biasa dilakukan dengan menggunakan larutan alkali, dimana larutan natrium hidroksida menjadi jenis larutan yang paling cocok untuk metode ini. Metode ini juga sering kali disebut dengan *alkali treatment* (AT). Teknik ini sudah lama dikenal untuk menghasilkan zeolit dengan rasio Si/Al yang lebih rendah serta perubahan sifat asam yang sangat kecil (Ogura et al., 2000; 2001) menunjukkan bahwa *alkali treatment* menghasilkan mesopori tanpa perubahan pada struktur mikropori dan keasaman zeolit, dan menghasilkan peningkatan aktifitas katalis perengkahan cumene.

Groen et al (2004) juga telah melakukan investigasi secara intensif terhadap faktor-faktor yang mempengaruhi kinetika reaksi dalam metode desilikasi. Melalui investigasi ini diketahui bahwa pembentukan mesopori selama *alkali treatment* sangat bergantung kepada 2 parameter, yaitu temperatur dan waktu. Pengamatan terhadap temperature dilakukan pada variasi temperature 308–358 K selama 30 menit dengan larutan NaOH 0.2 M. *Treatment* pada suhu 338 K dipertimbangkan merupakan kondisi suhu optimal, karena dapat mengkombinasikan mesoporositas dari aluminosilikat mesopori dengan tetap mempertahankan struktur mikropori, dimana ukuran pori yang terbentuk mayoritas berukuran 10nm. Sedangkan pada suhu 328 K, pori yang terbentuk masih terbatas dengan distribusi ukuran pori pada 2-10 nm. Dan pengamatan untuk suhu >338K terjadi distribusi ukuran pori ke arah makropori.

Untuk variasi waktu, Groen., et al (2004) melakukan variasi pada kisaran 30–120 menit. Melalui studi ini diperoleh luas permukaan paling optimum terjadi pada waktu 30 menit. Sedangkan jika dilakukan *treatment* lebih lama akan terjadi pelebaran distribusi ukuran pori menuju makropori.

Skematik visualisasi pembentukan mesopori dapat dilihat pada Gambar 2.5.

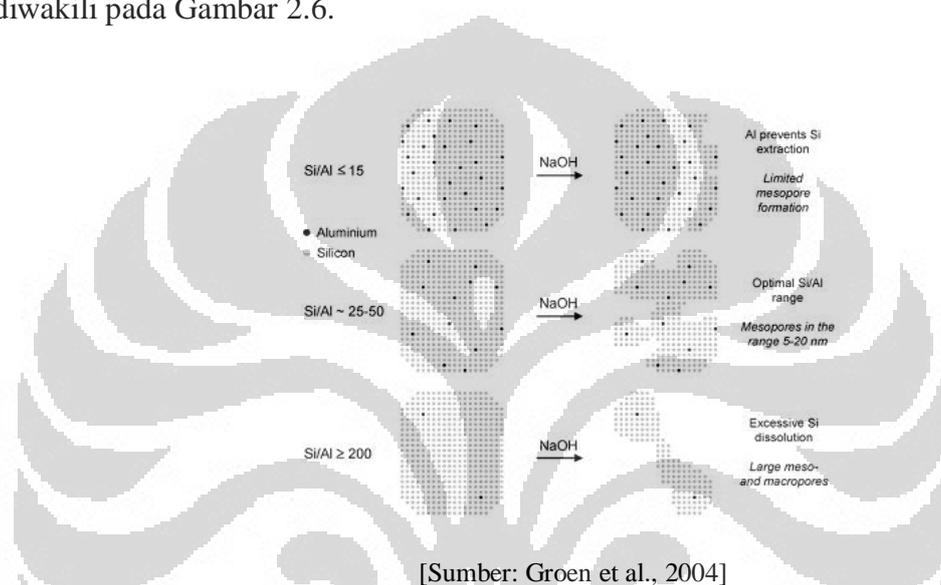


[Sumber : Ramirez et al., 2010, dengan modifikasi]

Gambar. 2.5 Skematik visualisasi pembentukan mesopori pada medium alkali

Selain 2 parameter di atas, Cizieck et al menemukan korelasi penting antara kadar Al pada material dan kerentanannya terhadap *alkali treatment*. Tolakan antara muatan negatif tetrahedral AlO_4 dan OH^- menyebabkan terintanginya hidrolisis dari ikatan Si-O-Al jika dibandingkan dengan hidrolisis ikatan Si-O-Si. Oleh sebab itu, Al memberikan pengaruh laju disolusi dari material melalui metode desilikasi ini. Tapi bagaimanapun, studi Cizieck et al tidak terkait dengan pembentukan mesopori, tapi lebih mengarah kepada tidak larutnya kristal MFI selama *alkali treatment*. Pentingnya kadar Al untuk pengontrolan pembentukan

mesoporositas telah sangat jelas dilakukan oleh Groen et al (2004) untuk zeolit ZSM-5. Groen et al (2004) menunjukkan bahwa pada rasio Si/Al 25-50, pembentukan mesopori sangat disukai untuk zeolit ZSM-5. Pada rasio Si/Al yang rendah, pembentukan mesopori dibatasi oleh tolakan antara OH^- dan muatan negatif kisi zeolit, sedangkan rasio Si/Al yang tinggi mengarah ke pembentukan makropori diiringi dengan hilangnya kristalinitas. Pengaruh rasio Si/Al pada kinetik ekstraksi atom Si dan pembentukan mesopori secara skematik dapat diwakili pada Gambar 2.6.



Gambar 2.6. Penggambaran Skematik Pengaruh Kandungan Al pada Zeolit ZSM-5 Selama *Alkali Treatment* Menggunakan Larutan NaOH dan Mekanisme Pembentukan Pori.

2.6 Karakterisasi Padatan Berpori

Untuk mengetahui sifat-sifat dan kemampuan suatu material maka perlu dilakukan pengujian dan analisis. Beberapa jenis pengujian dan analisis yang dibahas untuk keperluan penelitian ini antara lain: analisa struktur yang menggunakan XRD (X-Ray Diffraction), SEM (Scanning Electron Microscope), DTA-TGA, dan analisa struktur pori menggunakan metode BET.

2.6.1 Differential Thermal Analysis (DTA) - Thermal Gravimetric Analysis (TGA)

Teknik pengukuran DTA –TGA termasuk dalam metode analisis termal, berdasarkan prinsip pengukuran perubahan sifat fisika dan kimia suatu material. Melalui metode ini dapat diketahui suhu dimana *template* pengarah zeolit dapat hilang seluruhnya sehingga meninggalkan pori yang terbuka sehingga luas permukaan material meningkat. Hal ini dikarenakan pori yang semula terisi *template* pengarah menjadi terbuka dan luas permukaan total bertambah dengan luas permukaan sampai ke dalam pori.

2.6.2 SEM–EDS (Scanning Electron Microscopy–Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)

SEM adalah salah satu jenis mikroskop elektron yang menggunakan berkas elektron untuk menghasilkan gambar beresolusi tinggi dari sebuah permukaan sampel. Gambar yang dihasilkan oleh SEM memiliki karakteristik penampilan tiga dimensi dan dapat digunakan untuk menentukan struktur permukaan dari sampel. Hasil gambar SEM hanya ditampilkan dalam warna hitam putih (Tovina, 2009). Melalui analisa SEM ini dapat diamati pengaruh proses *alkali treatment* terhadap luas permukaan kristal zeolit.

Mikroskopnya juga menggambarkan sebuah elektron Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX/EDS) yang dapat digunakan untuk mengetahui komposisi unsur dari suatu sampel. Ketika sebuah sampel difoto oleh SEM, sinar elektron juga diemisikan oleh sinar-X yang dibawa oleh EDS. Emisi sinar-X tiap unsur khas dalam energi dan panjang gelombangnya. Oleh karena itu unit EDS mampu menentukan tiap unsur yang merespon emisi tersebut. Data ini dapat ditambahkan pada gambar SEM untuk menghasilkan sebuah peta unsur yang sebenarnya dari permukaan sampel (Nugandini, 2007). Dimana nanti data EDS ini dapat digunakan sebagai pembanding rasio molar untuk zeolit awal dengan zeolit setelah *alkali treatment*.

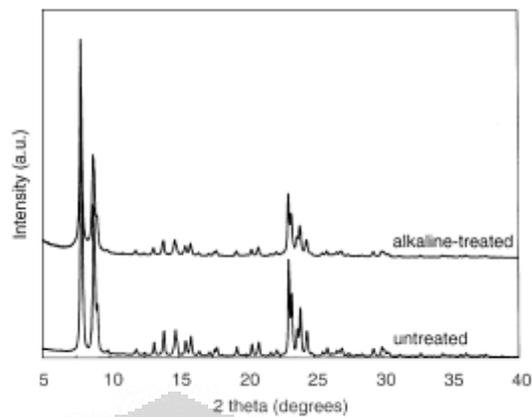
2.6.3 FT-IR (Fourier Transform Infra Red)

Karakterisasi dengan instrumen FTIR digunakan untuk mengidentifikasi gugus fungsi pada suatu sampel dan dianalisis secara kualitatif. Prinsip FTIR adalah serapan dari senyawa dengan tingkat energi vibrasi dan rotasi pada ikatan kovalen yang mengalami perubahan momen dipol dalam suatu molekul (Sunardi, 2007). Radiasi IR yang umumnya dipakai untuk analisis zeolit berada pada daerah bilangan gelombang $1200 - 300 \text{ cm}^{-1}$.

2.6.4 XRD (X-Ray Diffraction)

Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi struktur kristal suatu padatan dengan cara membandingkan nilai jarak d (bidang kristal) dan intensitas puncak difraksi dengan data standar. Sinar X merupakan radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang sekitar 100 pm yang dihasilkan dari penembakan logam dengan elektron berenergi tinggi. Melalui analisis XRD diketahui dimensi kisi ($d = \text{jarak antar kisi}$) dalam struktur mineral (Tovina, 2009).

Pengaruh dari ekstraksi atom Si terhadap faktor keasaman pun perlu diperhatikan. Groen et al (2004) mengamati parameter ini, desilikasi yang terkontrol mengarah kepada gabungan zeolit mikropori dengan mesopori. Karena itu Groen et al (2004) juga mengamati Difraksi sinar X untuk menyelidiki perubahan-perubahan struktural yang mungkin terjadi saat proses *alkali treatment* pada zeolit ZSM-5. Hasil dari analisa yang dilakukan dapat dilihat pada Gambar 2.7. ZSM5 setelah *alkali treatment* menunjukkan pola difraksi yang sangat mirip dengan zeolit sebelum *alkali treatment*. Intensitas sebagian besar puncak sedikit menurun, yang dapat dijelaskan oleh ekstraksi atom Si dari kerangka, tanpa kerusakan kerangka zeolit, mendukung tetap terjaganya struktur mikropori.



[Sumber : Groen et al., 2004]

Gambar 2.7 Pola difraksi XRD ZSM-5 sebelum, dan setelah *treatment* pada larutan 0.2 M NaOH ($T=65^{\circ}\text{C}$; $t=30$ menit).

2.6.5 Analisa Struktur Pori

Reaksi yang dikatalisa oleh material padatan banyak melibatkan pori-pori katalis tersebut sebagai tempat terjadinya reaksi. Sebagian reaksi katalisis tergantung pada luas permukaan katalis, dan sebagian tergantung pada sisi aktif katalis yang ada dalam pori-pori katalis. Oleh karena itu, analisa struktur pori dan permukaan suatu material sangat penting dilakukan dalam karakterisasi padatan.

Berbagai metode, teori dan persamaan telah dikembangkan diantaranya adalah metode Langmuir dan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET). Keduanya digunakan untuk menentukan luas permukaan spesifik suatu padatan dari data adsorpsi isoterm gas. Luas permukaan merupakan salah satu parameter penting yang menentukan kualitas padatan berpori. Luas permukaan spesifik merupakan parameter yang menggambarkan kapasitas adsorpsi suatu adsorben. Pada bidang katalisis, luas permukaan spesifik merupakan gambaran banyaknya situs aktif yang ada pada permukaan katalis yang menentukan sifat katalitiknya. Pada elektroda sel elektrokimia, luas permukaan spesifik berhubungan dengan banyaknya transfer elektron yang terjadi pada daerah antar muka.

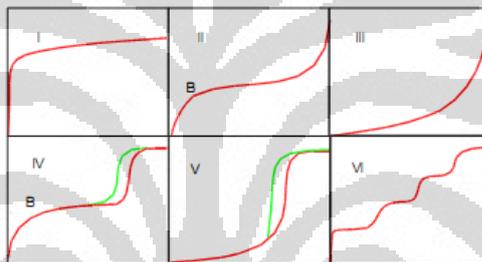
Adsorpsi Gas

Material berpori didefinisikan sebagai padatan yang mempunyai pori sehingga mempunyai luas permukaan besar. Suatu padatan dapat disebut sebagai

material berpori apabila mempunyai porositas 0,2-0,95. Porositas merupakan fraksi volume pori terhadap volume total padatan.

Pengukuran adsorpsi isoterm gas pada temperatur mendekati titik kondensasi gas adsorbat merupakan teknik konvensional dan sederhana dalam karakterisasi padatan berpori. Teknik ini dilakukan dengan mengukur jumlah gas yang diadsorpsi (adsorbat) oleh suatu padatan pada variasi tekanan gas dalam keadaan isothermal. Penentuan jumlah adsorbat dilakukan dengan mengukur pengurangan tekanan atau volume gas setelah kondisi keseimbangan adsorpsi-desorpsi tercapai. Gas yang digunakan adalah gas yang sifatnya inert seperti nitrogen dan argon.

Tipe grafik adsorpsi isotermal dalam fisisorpsi gas ditunjukkan pada Gambar 2.8.



[Sumber : Perry., 1997]

Gambar 2.8 Tipe grafik adsorpsi isotermal berdasarkan IUPAC

Menurut IUPAC, grafik adsorpsi isotermal dapat diklasifikasikan menjadi enam tipe :

Tipe I : Tipe ini khas untuk terjadi untuk fisisorpsi gas pada padatan mikropori dan kemisorpsi isothermal.

Tipe II : Tipe ini biasanya terlihat dari adsorpsi pada padatan non pori.

Tipe III : Grafik ini khas untuk uap, misalnya air pada padatan hidrofobik.

Tipe IV : Grafik Tipe IV ini memperlihatkan loop histerisis yang disebabkan oleh kondensasi kapiler dalam mesopori. Jadi tipe IV ini khas untuk material mesopori.

Tipe V : Grafik ini juga khas untuk uap seperti halnya Tipe III, tetapi

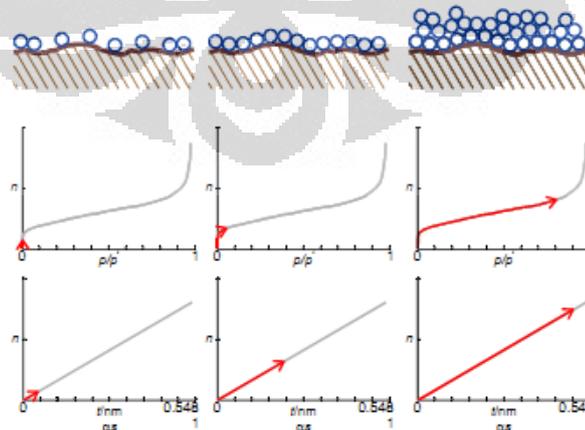
terlihat adanya loop histerisis yang juga disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori.

Tipe VI : Grafik isotermal seperti anak tangga, biasanya terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu.

Terjadinya bentuk kurva isotermal yang khas untuk beberapa material dapat dijelaskan dalam uraian di bawah ini.

Material non pori

Material non pori memiliki permukaan yang hampir datar. Tanpa aplikasi tekanan, $P/P_0 = 0$, gas yang teradsorp sangat sedikit, terlihat dari ordinatnya yang rendah. Dengan memberikan tekanan yang sangat rendah ($P/P_0 < 0,1$), gas mulai menjenuhi monolayer (daerah monolayer). Pada grafik terlihat kurva hanya naik sedikit, menunjukkan bahwa jumlah gas yang teradsorp sangat kecil. Kenaikan tekanan sampai P/P_0 hampir 1 ternyata tidak banyak membuat gas teradsorp pada material non pori ini, ditunjukkan dari kenaikan volume gas (n) yang masih rendah. Pada daerah ini belum terjadi adsorpsi multiyer. Kemudian pada $P/P_0 = 1$ kurva naik tajam, mengindikasikan terjadinya adsorpsi multilayer. Tetapi, jumlah gas yang teradsorp tetap tidak begitu banyak, mengindikasikan bahwa luas permukaan material non pori ini sangat rendah (Perry., 1997). Skematik mekanisme adsorpsi pada material non pori dapat dilihat pada Gambar 2.9 di bawah ini.



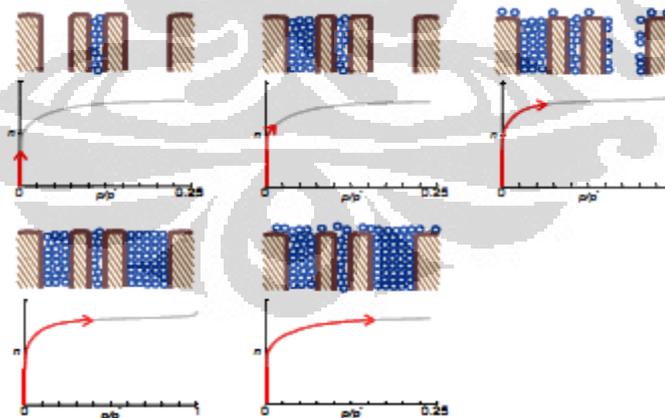
[Sumber : Perry., 1997]

Gambar 2.9 Mekanisme adsorpsi pada permukaan non pori

Material mikropori

Berbeda dari material non pori dan mesopori, pada material mikropori mekanisme adsorpsi adalah kompleks. Pada mikropori ini terjadi overlap potensial dari kedua sisi dinding pori, sehingga meningkatkan potensial adsorpsi material tersebut. Semakin kecil ukuran pori, maka potensial yang dihasilkannya juga semakin tinggi. Hal ini menyebabkan peningkatan energi adsorpsi. Oleh karenanya adsorpsi dapat terjadi pada tekanan yang sangat rendah. Gas (adsorbat) terlebih dahulu akan mengisi mikropori dengan ukuran yang lebih kecil, kemudian adsorpsi pada permukaan mikropori dengan ukuran yang lebih besar terjadi pada waktu yang bersamaan (pengisian mikropori sekunder) (Perry., 1997).

Dari uraian di atas, dapat dilihat grafik adsorpsi isothermal pada material mikropori terlihat seperti Gambar 2.10. Pada $P/P_0 = 0$, gas yang teradsorpsi sangat banyak, sehingga kurva naik dengan tajam. Ordinat grafik menunjukkan jumlah volume gas yang teradsorpsi lebih besar daripada material mesopori. Hal ini mengindikasikan bahwa material mikropori memiliki luas permukaan tinggi. Kemudian pada tekanan yang lebih tinggi, terjadi pengisian mikropori sekunder dengan jumlah gas yang teradsorpsi tidak terlalu banyak (Perry., 1997).



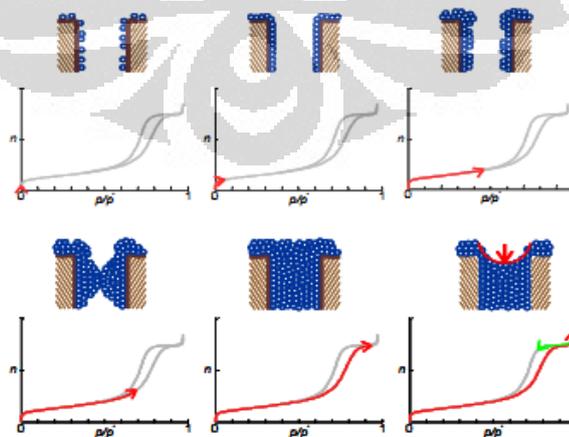
[Sumber : Perry., 1997]

Gambar 2.10 Mekanisme adsorpsi pada material mikropori

Material mesopori

Grafik adsorpsi isothermal dari material mesopori ini memiliki sifat khas, yaitu terjadinya loop histerisis yang disebabkan oleh kondensasi kapiler dalam mesopori. Dari grafik terlihat bahwa pada $P/P_0 = 0$ gas yang teradsorpsi sangat sedikit, dan daerah monolayer belum penuh. Dengan meningkatkan tekanan sampai $P/P_0 < 0,1$, mulai terjadi adsorpsi gas yang menjenuhi monolayer. Jumlah gas yang teradsorpsi adalah kecil, tetapi masih lebih besar dibandingkan dengan material non pori. Ketika tekanan dinaikkan lagi sampai P/P_0 kira-kira 0,5 adsorpsi multilayer mulai terjadi, tetapi jumlah yang teradsorpsi tidak terlalu banyak, sehingga slope grafiknya kecil (kenaikan tidak tajam). Interaksi molekul-molekul gas yang teradsorpsi pada dinding pori yang saling berhadapan mulai terjadi ketika tekanan mencapai P/P_0 sekitar 0,7. Pengaplikasian tekanan yang lebih tinggi lagi, yaitu sampai $P/P_0 = 1$ menyebabkan molekul-molekul gas memenuhi mesopori. Terjadi kenaikan pada kurva isothermal yang disebabkan jumlah gas yang teradsorpsi sangat besar (Perry., 1997).

Kemudian ketika tekanan diturunkan untuk desorpsi gas, kurva isothermal menunjukkan terjadinya loop histerisis di mana jumlah gas yang terdesorpsi tidak sama dengan jumlah yang teradsorpsi di awal. Pada tekanan yang sama, jumlah gas yang tertinggal di permukaan material ketika desorpsi masih lebih banyak dibandingkan ketika adsorpsi. Dengan kata lain, jumlah gas yang terdesorpsi lebih kecil daripada yang teradsorpsi. Hal ini disebabkan oleh kondensasi kapiler pada mesopori (Perry., 1997).



[Sumber: Perry., 1997]

Gambar 2.11 Mekanisme adsorpsi pada permukaan mesopori

Pada awal perkembangan metode dan teori adsorpsi isotherm, data mengenai luas permukaan sudah cukup sebagai ukuran kualitas dari padatan berpori. Namun selanjutnya, data tentang luas permukaan tidak cukup rinci untuk menerangkan sifat adsorpsi padatan. Ukuran pori dan distribusi pori sekarang juga menjadi target utama sintesis material berpori (Perry., 1997).

Telah dikenal metode baru untuk pengolahan data adsorpsi isotherm yang dapat digunakan tidak hanya terbatas pada penentuan luas permukaan padatan, akan tetapi juga mampu menghitung volume dan luas permukaan pori, luas permukaan eksternal, dan distribusi pori (Perry., 1997).

Metode perbandingan (t-plot dan α -plot) berhasil mendapatkan luas permukaan pori, luas permukaan eksternal, diameter dan volume pori pada material mikropori dan mesopori. Penentuan distribusi mesopori biasa menggunakan metode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) yang disusun berdasarkan atas konsep kondensasi kapiler menggunakan persamaan Kelvin dan faktor koreksi dari ketebalan statistik multilayer.

2.7 Oksidasi Parsial Gas Metana

Gas metana berpotensi besar untuk dikembangkan dan dijadikan bahan bakar sintetis yang mirip dengan produk-produk turunan minyak bumi, bahkan dengan kualitas yang lebih baik. Namun bahan bakar ini meskipun jumlahnya melimpah, lebih dari separuh sumber gas terdapat di daerah terpencil. Wujudnya sebagai gas membuat gas alam memiliki kerapatan energi (jumlah satuan energi per satuan volume) yang jauh lebih rendah daripada bahan bakar minyak sehingga sulit untuk didistribusikan kepada konsumen, apalagi jika sumbernya berada di daerah terpencil.

Salah satu cara yang dapat digunakan untuk meningkatkan pemanfaatan gas alam adalah dengan mengubahnya menjadi bahan bakar cair. Metode yang sering digunakan dalam konversi ini adalah oksidasi parsial gas metana. Oksidasi parsial langsung dari metana menjadi metanol merupakan daya tarik sendiri bagi banyak peneliti. Metanol sebagai bahan bakar mempunyai prospek yang baik, selain dapat diperbaharui juga memiliki karakteristik pembakaran dengan

efisiensi yang besar juga emisi gas buang yang relatif kecil sehingga lebih ramah lingkungan.

Reaksi oksidasi parsial di atas dapat digambarkan sebagai berikut:



Secara termodinamik, reaksi tersebut sangat mungkin terjadi. Namun, reaksi lain, yaitu oksidasi sempurna metana dan juga metanol menjadi CO_2 dan H_2 secara termodinamika (reaksi R.2 dan R.3) jauh lebih mudah berlangsung. Karena itu, sangat sulit untuk mendapatkan selektivitas yang tinggi bagi terbentuknya metanol menurut reaksi R.1 di atas.



Permasalahan utama yang ditemukan pada setiap upaya konversi gas metana secara langsung menjadi metanol adalah tersedianya oksigen berfase gas di dalam campuran reaksi. Gas oksigen ini dapat bereaksi dengan gas metana menjadi metanol maupun dengan gas metanol yang baru terbentuk menjadi CO_2 dan H_2 sehingga terjadi persaingan reaksi. Akan tetapi, karena oksigen lebih senang bereaksi dengan metanol maka pada akhirnya hanya sebagian metanol yang terbentuk yang dapat diisolasi.

Untuk mengatasi masalah akibat ketersediaan gas oksigen dalam sistem reaksi sebagaimana dijelaskan di atas, diperlukan membran dan katalis yang tepat yang berfungsi sebagai pengontrol oksigen dalam upaya mengatasi kendala-kendala tersebut. Salah satu bahan yang telah banyak digunakan sebagai katalis pada konversi gas metana menjadi metanol adalah zeolit ZSM-5 yang berbasis logam cobalt.

Nadzeya et al (2010) mengamati efek dari penggunaan logam cobalt sebagai oksidator dengan adanya oksigen. Secara menarik, selektifitas dan reaktifitas dari Co-ZSM-5 ditentukan oleh spesi cobalt yang ada pada zeolit. Co-ZSM-5 yang disiapkan dengan metode tukar kation dengan cobalt nitrat heksahidrat menghasilkan sebagian besar spesi cobalt berada pada channel zeolit, dimana memberikan selektifitas yang tinggi terhadap formaldehid. Dengan kontras, metode impregnasi menghasilkan sebagian besar spesi cobalt berada pada permukaan zeolit, memberikan selektifitas tinggi terhadap produk metanol.

Faktor lain yang dapat mengontrol pengaruh gas oksigen pada campuran reaksi adalah jumlah dari rasio CH_4/O_2 . Dengan makin kecilnya rasio CH_4/O_2 reaksi samping yang mungkin terjadi dapat ditekan. Selain itu, variable lain yang juga memegang peran penting dalam reaksi ini adalah suhu dan tekanan reaksi. Vafajoo et al (2011) telah meneliti pengaruh dari 2 parameter ini terhadap selektivitas produk dengan melakukan pengamatan suhu pada kisaran 450°C - 500°C . Dari studi yang mereka lakukan, diperoleh bahwa makin tingginya suhu sebanding dengan persen konversi produk yang dihasilkan, akan tetapi hal ini berbanding terbalik dengan selektivitas terhadap metanol, karena terjadi konsumsi metanol kembali menjadi formaldehid, karbondioksida serta gas hidrogen. Reaksi yang terjadi tercantum di bawah ini:



Untuk pengamatan terhadap tekanan, dilakukan variasi tekanan pada kisaran nilai 20-120 bar. Dari hasil studi dapat dilihat bahwa konversi gas metana menjadi metanol tidak sensitif terhadap perubahan tekanan. Namun, selektivitas terhadap metanol akan menurun terhadap peningkatan tekanan.

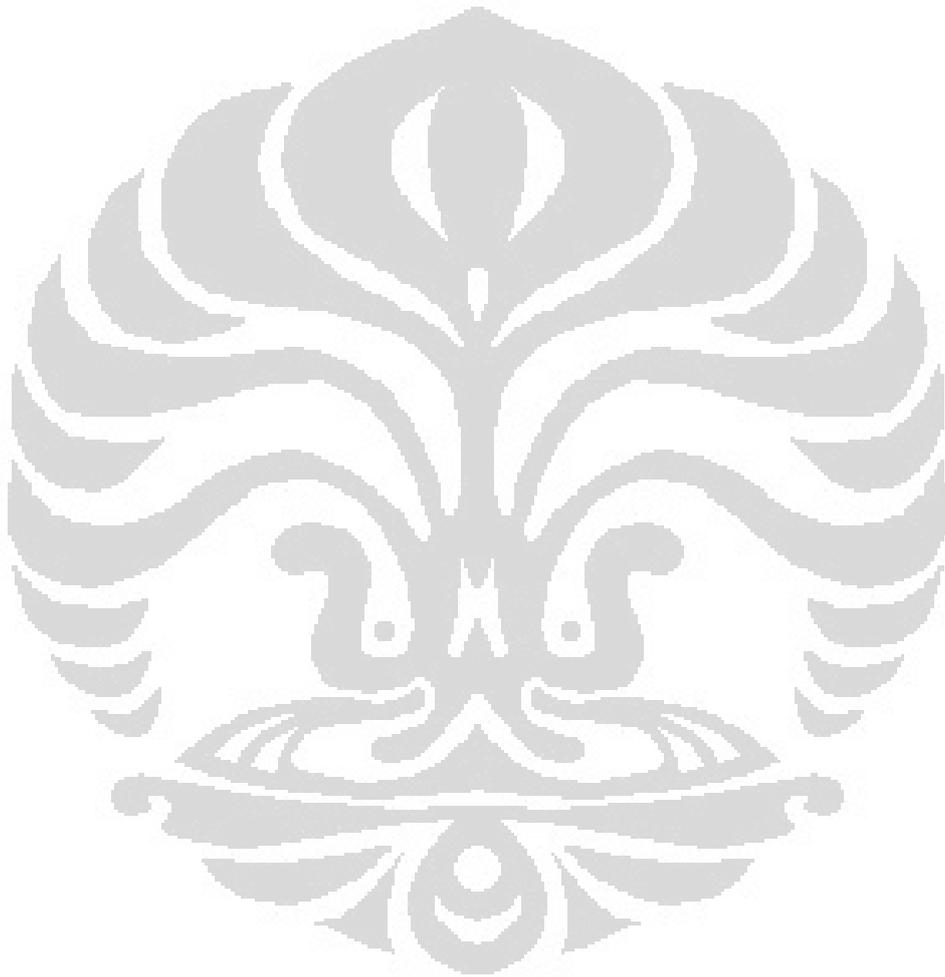
Pada reaksi katalisis ini digunakan reaktor jenis *atmospheric fixed bed*. *Fixed Bed Reactor* dapat didefinisikan sebagai suatu *tube* silindrikal yang dapat diisi dengan partikel-partikel katalis. Untuk jenis reaktor *fixed bed* ini biasanya terdiri dari katalis partikel padat (*stationary solid catalyst particle*) yang bereaksi dengan aliran fluida, dimana aliran fluida bisa berupa gas atau liquid (atau campuran keduanya). Selama operasi, gas atau liquid atau keduanya akan melewati *tube* dan partikel-partikel katalis, sehingga akan terjadi reaksi (Nob Hill., 2011). Teori reaksi katalitik interaksi gas-liquid yang terjadi adalah:



Reaktan A (gas) bereaksi dengan reaktan B yang merupakan liquid non-volatil dengan katalis padat. Mekanisme Reaksi Tiga-Fase di atas adalah :

- Transfer massa komponen A dari *bulk gas* ke antarmuka gas-liquid
- Transfer massa komponen A dari antarmuka gas-liquid ke *bulk liquid*
- Transfer massa A dan B dari *bulk liquid* ke permukaan katalis

- Difusi intra partikel spesies A dan B melalui pori-pori katalis ke sisi aktif
- Adsorpsi kedua atau salah satu reaktan pada sisi aktif katalis
- Reaksi permukaan yang meliputi salah satu atau kedua spesies adsorbat
- Desorpsi produk berlawanan arah



BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Lokasi dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan di Laboratorium Penelitian Departemen Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Indonesia yang dimulai dari bulan Agustus sampai dengan Desember 2011.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

- Gelas piala
- Labu ukur
- Pipet volumetri
- Batang pengaduk
- Botol semprot
- Botol polipropilen
- Kertas saring selulosa (d=0.7 μ m)
- Neraca analitik
- Oven
- Termometer
- Ayakan mesh
- *Hot plate* dan *magnetic bar*
- Autoklaf
- *Furnace*
- *Thermostat*
- Krus
- XRD (Phillips PW 1710)
- SEM-EDS (JEOL JSM-6390)
- BET (Quantachrome Quadrawin Version 3.12)
- GC-FID (Shimadzu GC-9A)
- FTIR (Shimadzu IR Prestige-21)
- TGA (Mettler Toledo Star System)
- AAS (Shimadzu AAS AA-6300)
- Gas Trapper
- *Atmospheric Fix Bed Reactor*

3.2.2 Bahan

- Akuabides
- Akuades
- Asam asetat glasial

- Natrium Aluminat (NaAlO_2)
- Pelet NaOH p.a (Merck)
- Tetraethyl orthosilicate (TEOS)
- Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH 1M *in H₂O*) (Sigma Aldrich)
- Zeolit ZSM-5

3.3 Prosedur kerja

3.3.1 Karakterisasi ZSM-5 Komersial

Pada *starting material* ZSM-5 komersial dilakukan uji karakterisasi awal Difraksi sinar-X (XRD), SEM-EDS, dan BET.

3.3.2 Pembuatan Larutan Cobalt Nitrate 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 beaker dan kemudian dilarutkan dalam akuabides dan diaduk. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 25 mL dan ditambahkan akuabides sampai tanda tera.

3.3.3 Pembuatan Larutan NaOH 0,2 M

Sebanyak 4g pelet NaOH dimasukkan ke dalam beaker gelas, kemudian dilarutkan dengan akuabides dan diaduk. Larutan tersebut dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL dan ditambahkan akuabides sampai tanda tera. Maka diperoleh larutan NaOH dengan konsentrasi 0,2 M.

3.3.4 Alkali Treatment Zeolit ZSM-5 Komersial

Alkali treatment ini dilakukan pada ZSM-5 komersial sesuai jurnal acuan (Ogura et al., 2001). Sebanyak 5 gram ZSM-5 komersial didispersikan dalam 345 mL NaOH yang telah dipanaskan di dalam botol polipropilen (PP). Botol PP ini dipasang pada seperangkat alat refluks. Kemudian dilakukan pengadukan dengan stirrer selama 30 menit dalam *water bath* pada suhu 65°C . Setelah proses refluks, botol PP dilepas dan larutan didinginkan dalam *ice bath*. Suspensi kemudian disaring dengan menggunakan kertas saring selulosa ($d=0.7\mu\text{m}$), padatan dicuci dengan akuades sampai pH air cucian mencapai pH 7. Kemudian padatan

dikeringkan pada suhu kamar dahulu, lalu di oven selama semalaman pada suhu 100°C. Hasil produk yang didapat diuji dengan XRD, SEM-EDS, BET, dan DTA-TGA. Bagan alir *treatment* zeolit ZSM-5 dapat dilihat pada Gambar 3.1.

3.3.5 Sintesis Zeolit ZSM-5

Sintesis ZSM-5 mesopori pada penelitian ini menggunakan metode yang dilakukan oleh Wang et al (2010) dengan menggunakan sumber silika dan alumina yang berbeda. ZSM-5 disintesis dari larutan homogen dengan komposisi molar campuran $7.8346 (TPA)_2O : 1 Al_2O_3 : 50 SiO_2 : 2299.23 H_2O$.

Natrium aluminat ($NaAlO_2$) sebagai sumber alumina dilarutkan ke dalam akuabides pada botol polipropilen (PP), kemudian ditambahkan Tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH). Setelah tercampur sempurna, TEOS sebagai sumber silika ditambahkan pada larutan tetes demi tetes. Proses ini dijaga pada suhu 100°C sambil dilakukan pengadukan dengan stirer. Sebelum dilakukan proses *aging*, pH larutan diatur sampai berada pada kisaran 8 – 11 dengan penambahan asam asetat glasial. Proses stirer dilanjutkan secara cepat selama 3 jam untuk proses *aging* (pemeraman) dalam botol PP. Campuran yang terbentuk dimasukkan ke dalam autoklaf untuk proses hidrotermal pada suhu 150°C selama 6 hari. Suspensi yang terbentuk, kemudian disaring, dan padatan dicuci dengan akuades dan dikeringkan pada suhu kamar terlebih dahulu, selanjutnya pada suhu 100°C selama semalaman. Template organik (TPA^+) dihilangkan dengan kalsinasi pada 500°C selama 5 jam. Kemudian pada produk hasil ini, dilakukan *alkali treatment* dengan larutan NaOH sesuai prosedur yang dilakukan pada *alkali treatment* zeolit ZSM-5 komersial. Produk hasil yang didapat diuji dengan XRD, SEM-EDS, DTA-TGA, dan BET. Bagan alir sintesis dan *treatment* ZSM-5 dapat dilihat pada Gambar 3.2.

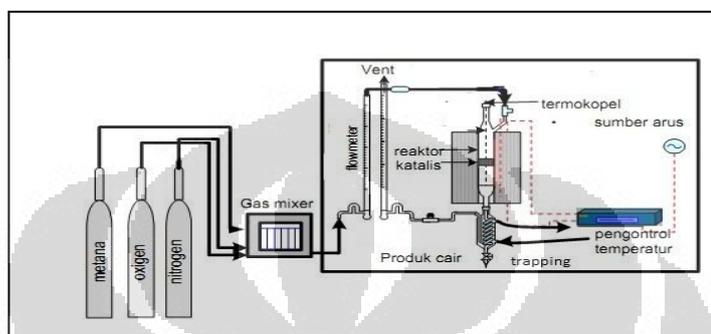
3.3.6 Preparasi Katalis Co-ZSM-5 Komersial

Zeolit ZSM-5 komersial di impregnasi dengan menggunakan larutan $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1.5 M. 2 gr zeolit dicampurkan dengan 0.5 mL $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 1.5 M. Padatan kemudian dikeringkan pada temperatur 60 °C selama 1 jam.

Padatan dianalisis dengan menggunakan AAS. 10 mg Co-ZSM-5 dilarutkan dalam 0,1 M HF untuk selanjutnya dilakukan uji dengan AAS.

3.3.7 Uji Reaksi Katalisis

Pada uji katalisis ini digunakan ZSM-5 komersial yang telah diimpregnasi dengan logam cobalt. 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, 1g zeolit (dengan ukuran 300-700 mesh) dikalsinasi dalam udara tekan pada temperatur 550°C (dengan kenaikan temperatur 0.5 °C/menit) selama 2 jam. Setelah kalsinasi, sampel dibiarkan dingin pada suhu kamar dan tekanan ruang lalu di-*flushed* dengan gas nitrogen. Zeolit dipanaskan pada temperatur 400°C (dengan kenaikan temperatur 10°C/menit) dengan dialirkan gas umpan CH₄:O₂:N₂= 8:1:1. Keadaan ini dijaga selama 1 jam. Produk hasil ditampung dalam *trapping* gas dan dianalisis dengan menggunakan GC-FID. Sampel zeolit setelah reaksi katalisis diekstraksi menggunakan etanol dan filtrate hasil ekstraksi dianalisis menggunakan GC-FID.

3.4 Karakterisasi Material

3.4.1 XRD

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

3.4.2 SEM-EDS

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

3.4.3 BET

Analisis BET dilakukan dengan menggunakan Quantachrome Quadrawn 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/Po) 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 sampel diambil dari jumlah nitrogen yang diadsorpsi pada P/Po= 0.99. Sedangkan volume mesopori didapatkan dengan menggunakan persamaan: $V_{\text{mesopori}} = V_{\text{total}} - V_{\text{mikropori}}$.

3.4.4 FTIR

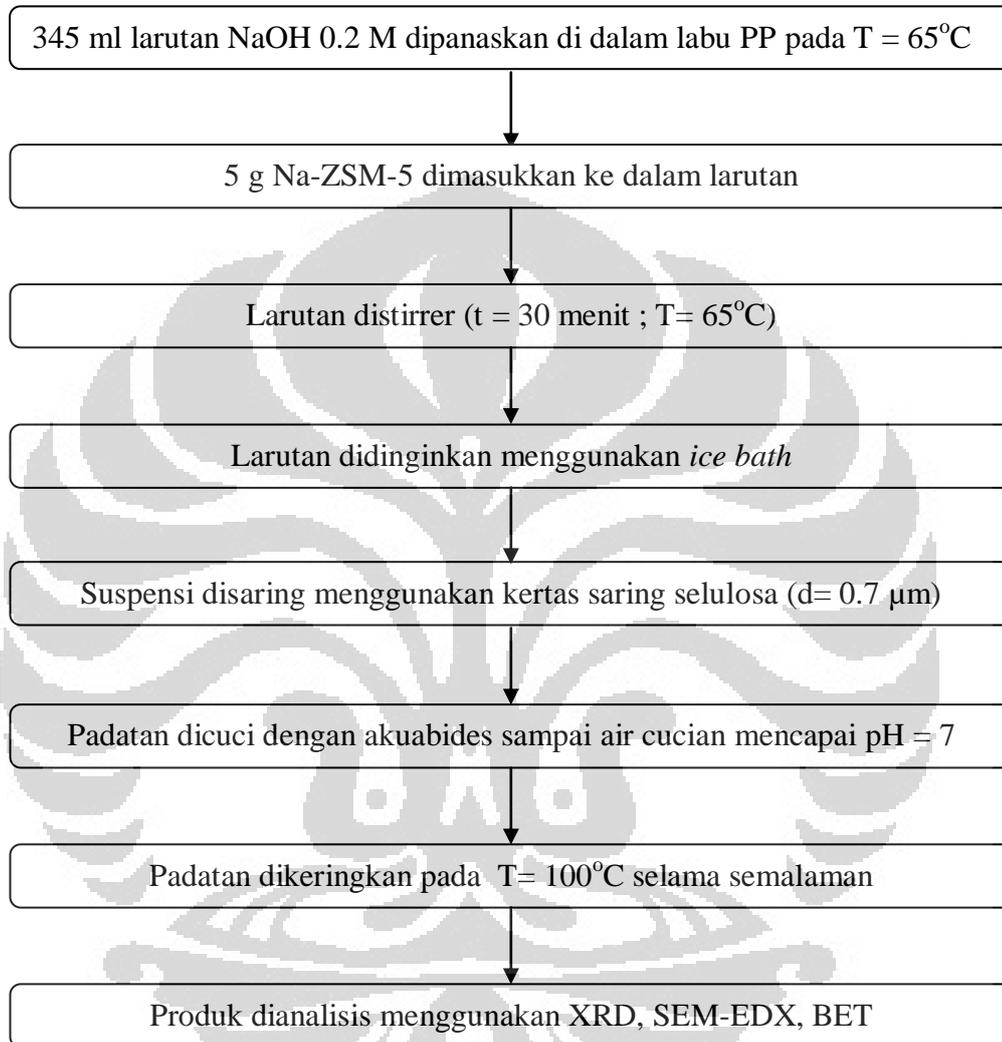
Pengujian dengan menggunakan FTIR dilakukan dengan menggunakan Shimadzu IR Prestige-21. Sampel diukur dengan parameter %T dengan 45 kali scan.

3.4.5 TGA

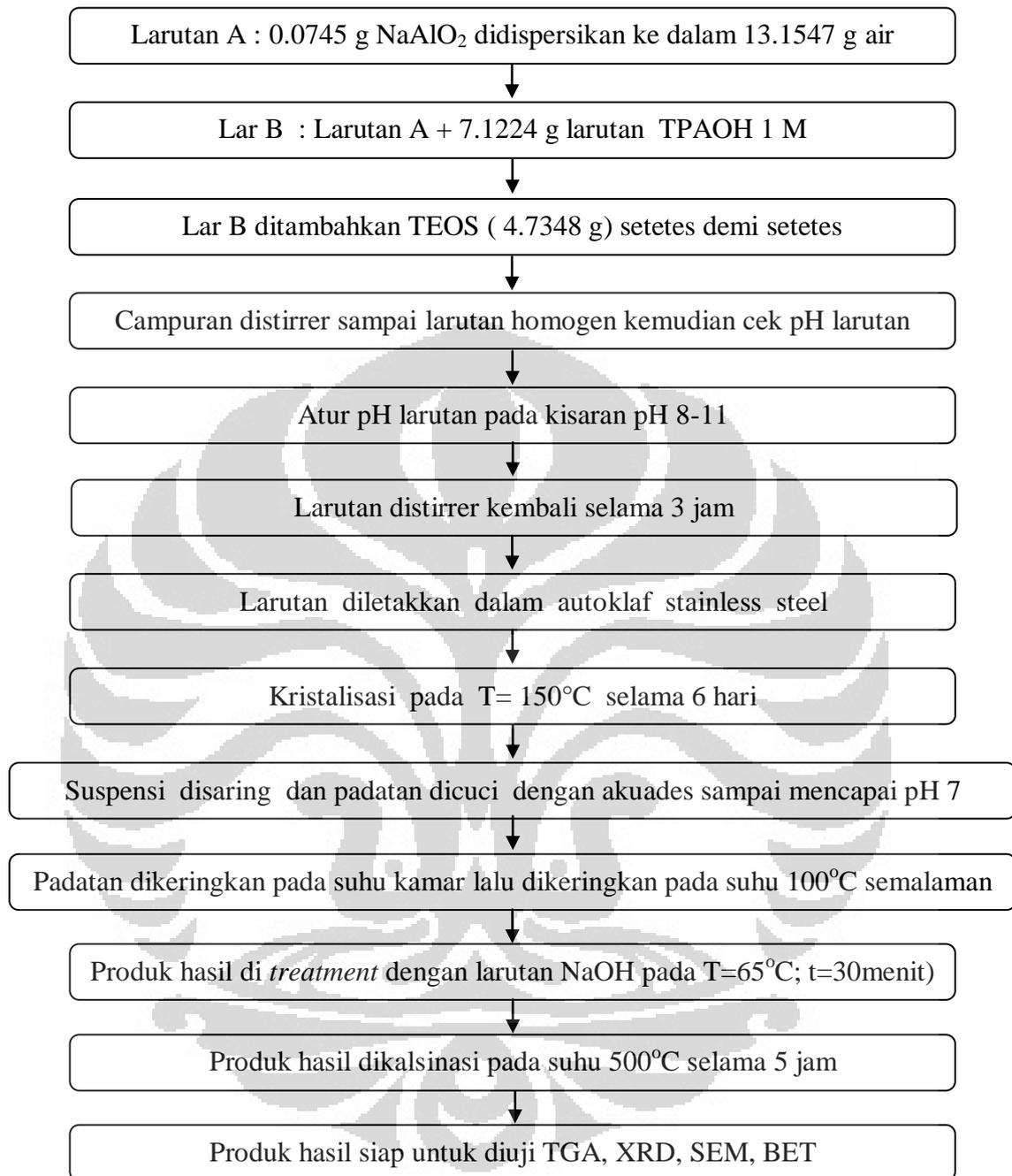
Uji TGA dilakukan dengan menggunakan Mettler Toledo Star System. Kondisi pengujian adalah dengan menimbang sejumlah tertentu sampel dan dimasukkan ke dalam *crucible*. *Crucible* berisi sampel ditempatkan pada *chamber* pengujian dengan program pemanasan dari 50 °C hingga 600 °C dengan kecepatan kenaikan temperatur 10 °C/menit dan kecepatan aliran gas nitrogen 50ml/menit. Kemudian tempertatur 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.

3.4.6 AAS

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



Gambar 3.1. Bagan Alir *Alkali Treatment* Zeolit ZSM-5 Komersial



Gambar 3.2. Bagan Alir Sintesis dan *Alkali Treatment* Zeolit ZSM-5 Sintesis

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 *Alkali Treatment Zeolit ZSM-5 Komersial*

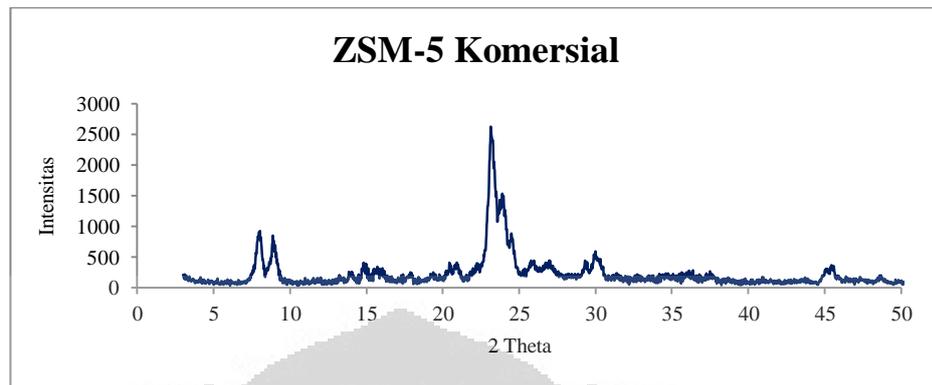
Alkali treatment pada zeolit ZSM-5 komersial ini sesuai jurnal acuan Ogura et al (2001). Berbeda dengan pendekatan dalam pembentukan mesoporositas dengan menggunakan *template* kedua yang memberikan keseragaman dan keteraturan pori, pada *alkali treatment* ini proses ekstraksi menghasilkan ukuran pori yang tidak seragam. Keseragaman yang dihasilkan oleh penggunaan *template* ini disebabkan karena *template* ini berperan sebagai agen pengarah struktur meso. . Pembentukan ukuran pori dapat ditentukan oleh suatu molekul pengarah (*template*) yang ditambahkan pada proses hidrotermal (Shevade., 2000). Ukuran pori yang diinginkan dapat disesuaikan dengan pemilihan panjang rantai dari *template* yang digunakan. Sedangkan pada metode *alkali treatment* ini, pembentukan mesoporositas terjadi karena ekstraksi atom silicon secara acak pada permukaan zeolit . Mekanisme yang terjadi pada metode ini adalah pembentukan mesoporositas berdasarkan penyerangan anion hidroksida (OH⁻) pada gugus silanol pada permukaan zeolit yang diikuti dengan hidrolisis ikatan Si–O–Si dan Si–O–Al oleh anion hidroksida dari NaOH. Anion silikat yang terekstrak menyebabkan kerangka kelebihan atom aluminium sehingga kerangka zeolit menjadi lebih negatif, dimana kemudian akan distabilkan dengan adanya kation Na⁺. Sebagai akibat dari proses ini adalah pembentukan mesoporositas secara acak yang disebabkan ekstraksi anion silikat meninggalkan kekosongan (lubang) pada kerangka zeolit. Pembentukan mesoporositas secara acak ini yang menyebabkan tidak seragamnya ukuran pori yang dihasilkan.

Pada zeolit komersial ini dilakukan analisa awal dengan menggunakan difraksi sinar-X (XRD), SEM, dan BET.

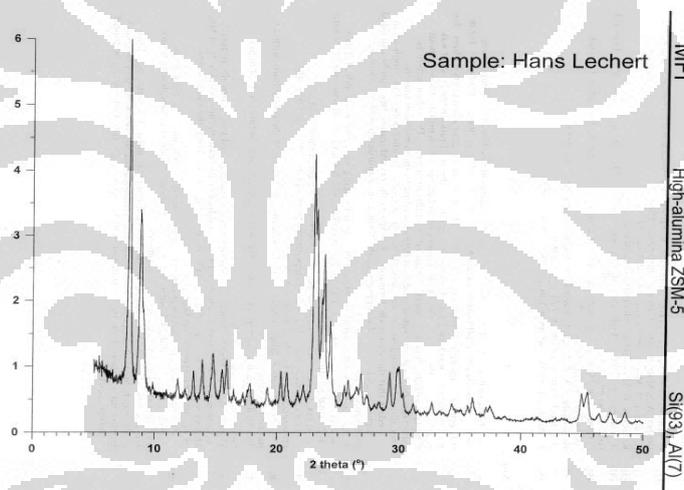
4.1.1 Karakterisasi dengan Difraksi Sinar X (XRD)

Metode difraksi sinar-X (XRD) merupakan suatu metode analisis kualitatif yang memberikan informasi mengenai kekristalan suatu mineral tertentu. Hal ini dikarenakan setiap mineral mempunyai pola difraktogram yang karakteristik. Pola

difraktogram ZSM-5 komersial dan ZSM-5 standar dapat dilihat pada Gambar 4.1 dan Gambar 4.2.



Gambar 4.1 Pola Difraktogram ZSM-5 Komersial



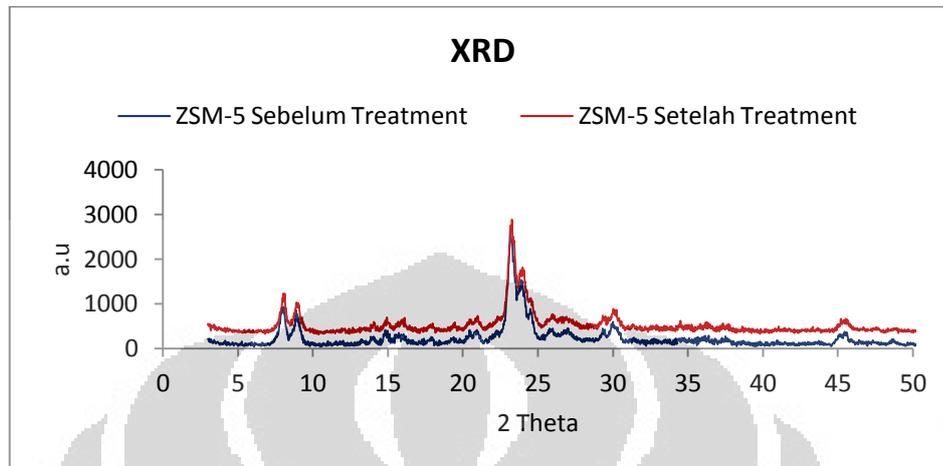
[Sumber : www.iza-online.org]

Gambar 4.2 Pola Difraktogram ZSM-5 Standar

Dari pencocokan hasil XRD, dapat dilihat pola difraksi pada zeolit ZSM-5 komersial memiliki kemiripan dengan pola difraksi zeolit ZSM-5 standar, walaupun pada ZSM-5 komersial terdapat beberapa puncak pada $2\theta = 12-21^\circ$ yang memiliki intensitas rendah. Hal ini menunjukkan kristalinitas ZSM-5 komersial berbeda dari ZSM-5 standar.

Selain itu, metode XRD ini juga diamati untuk menyelidiki perubahan-perubahan struktural yang mungkin terjadi saat proses *alkali treatment* pada

ZSM-5 komersial. Pola difraktogram ZSM-5 sebelum dan setelah *alkali treatment* ditunjukkan pada Gambar 4.3.



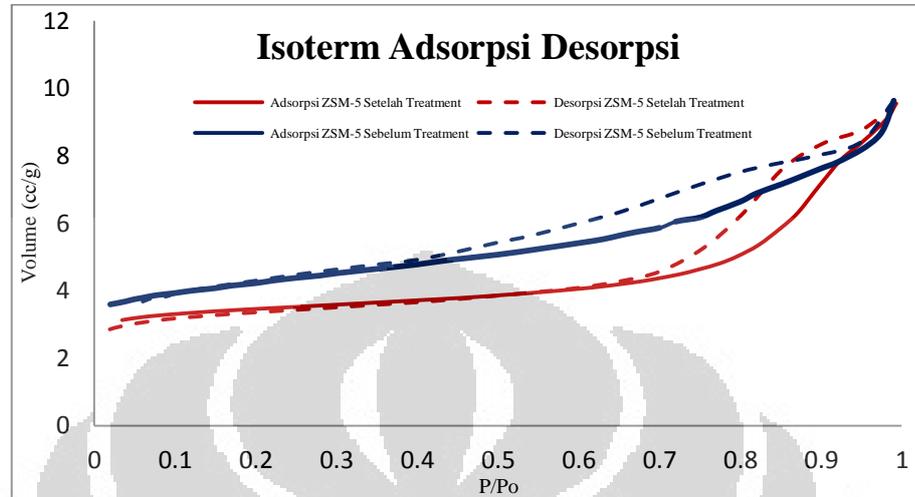
Gambar 4.3. Pola Difraktogram Zeolit ZSM Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Dari pola difraktogram di atas secara keseluruhan tidak terlihat perbedaan signifikan dari ketajaman puncak dari sampel ZSM-5 komersial sebelum dan setelah *alkali treatment*. Adanya puncak-puncak yang muncul di tempat yang hampir sama menandakan bahwa proses *alkali treatment* tidak memberikan perubahan signifikan terhadap struktur zeolit ZSM-5 komersial. Namun, setelah *treatment* pada $2\theta=20-25$; $25-28$; $44-48$ terdapat beberapa puncak terlihat melebar (*broadening*). Hal ini dapat dijelaskan karena terjadinya serangan anion hidroksida dari NaOH pada gugus silanol dan terjadinya hidrolisis ikatan Si-O-Al dan juga Si-O-Si sehingga menyebabkan kerusakan pada bidang kristal. Hal ini pula yang mempengaruhi kristalinitas zeolit setelah *treatment* berkurang dengan ditandai dengan intensitas puncak yang menurun.

4.1.2 Karakterisasi dengan *Surface Area Analyzer*

Untuk menentukan luas permukaan spesifik zeolit, digunakan metode Branauer-Emmett-Teller (BET). Metode ini menggunakan adsorpsi gas N_2 untuk menentukan luas permukaan, volume pori dan diameter pori-pori suatu zeolit. Kristal zeolit yang dianalisis dengan metode BET pada penelitian ini adalah ZSM-5 komersial sebelum dan setelah *alkali treatment*.

Isoterm linear dari sistem adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 4.4.



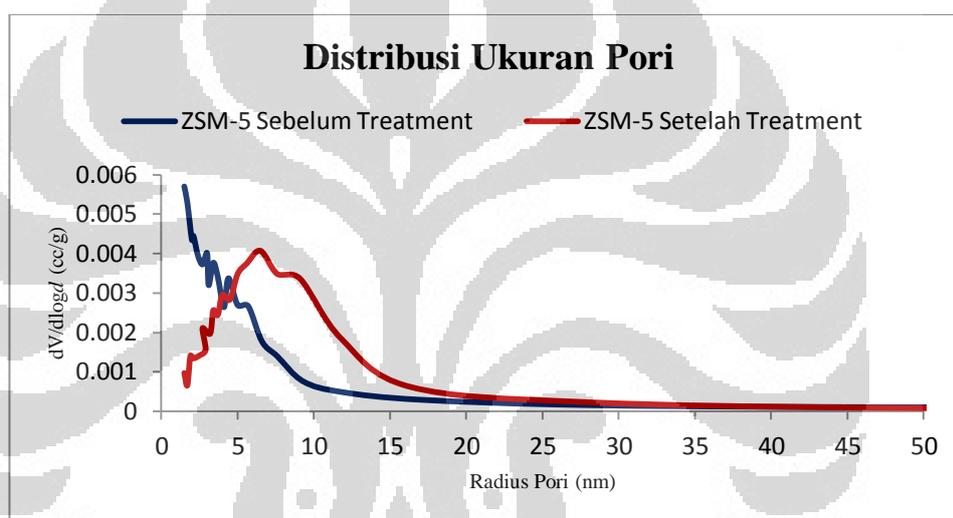
Gambar 4.4 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi ZSM-5 Komersial Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Gambar 4.4 tersebut merupakan grafik jumlah adsorpsi nitrogen terhadap tekanan relatif P/P_o . Pada Gambar 4.4 tersebut, dapat dilihat bahwa isoterm adsorpsi nitrogen pada ZSM-5 sebelum *alkali treatment* menunjukkan terjadi kenaikan secara cepat pada tekanan relatif (P/P_o) rendah, kemudian naik perlahan pada pertengahan dan naik lagi dengan cepat pada P/P_o mendekati satu dengan tidak adanya histerisis loop. Kenaikan pertama terjadi karena molekul gas yang teradsorpsi berinteraksi dengan daerah yang berenergi pada permukaan padatan. Pada pengisian ini telah terbentuk lapisan tunggal (lapisan monolayer). Isoterm ini merupakan isoterm tipe I yang merupakan jenis adsorpsi dari padatan berpori mikro.

Sedangkan pada grafik ZSM-5 setelah *alkali treatment*, grafik isoterm adsorpsi menggambarkan isoterm tipe IV yang merupakan sifat khas pada material mesopori dimana terdapat histerisis loop. Dari grafik dapat dilihat bahwa pada tekanan $P/P_o = 0$ gas yang teradsorpsi sangat sedikit, dan daerah monolayer belum penuh kemudian pada saat mana jumlah gas yang terdesorpsi tidak sama dengan jumlah yang teradsorpsi di awal. Pada tekanan yang sama, jumlah gas yang tertinggal di permukaan material ketika desorpsi masih lebih banyak

dibandingkan ketika adsorpsi. Dengan kata lain, jumlah gas yang terdesorpsi lebih kecil daripada yang teradsorpsi. Hal ini disebabkan oleh kondensasi kapiler karena adanya pori dengan ukuran meso. Adanya pori pada permukaan padatan akan memberikan efek pembatasan jumlah lapisan pada adsorbat dan terjadi fenomena kondensasi kapiler.

Karakteristik ukuran pori meso juga dapat dilihat dari data grafik distribusi ukuran pori yang menggunakan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda). Perbedaan distribusi pori ZSM5 sebelum dan setelah *alkali treatment* secara jelas terlihat pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5. Distribusi Ukuran Pori Zeolit ZSM-5 Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Dari grafik distribusi ukuran pori terlihat bahwa ZSM-5 sebelum dan setelah *alkali treatment* mempunyai distribusi ukuran pori yang bervariasi. ZSM-5 komersial memiliki distribusi mayoritas pada diameter 3 nm. Sedangkan ZSM-5 setelah *alkali treatment* mengalami kenaikan distribusi ukuran pori pada daerah 10-20 nm, dimana mayoritas pori berukuran 10-18 nm.

Ukuran pori suatu material digolongkan menjadi tiga sesuai dengan daerah kisarannya yaitu daerah mikropori (<2 nm), daerah mesopori (2-50 nm), daerah makropori (>50 nm). Berdasarkan Grafik 4.5 menunjukkan bahwa ZSM-5 komersial distribusi porinya dominan berada pada daerah mikropori dan sebagian ZSM-5 setelah *alkali treatment* mengalami peningkatan distribusi pori pada

daerah mesopori. Hasil ini juga didukung oleh hasil BET yang ditunjukkan pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Sifat Struktural Zeolit ZSM-5 Komersial Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Sampel	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	V_{total}^b ($cc\ g^{-1}$)	V_{mikro}^b ($cc\ g^{-1}$)	V_{meso}^c ($cc\ g^{-1}$)
ZSM-5 Sebelum <i>Treatment</i>	472.663	0.5153	0.135	0.3803
ZSM-5 Setelah <i>Treatment</i>	461.650	0.6219	0.171	0.4509
% Kenaikan	-	20.67	26.67	18.58

a. BET method

b. t-plot method

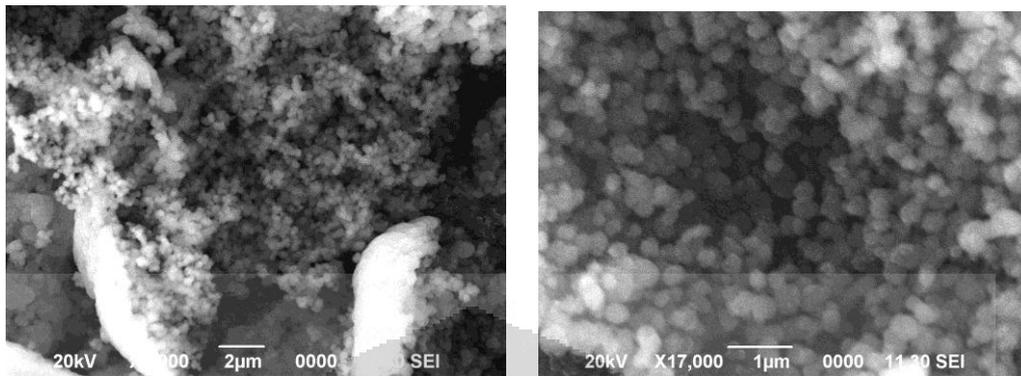
c. $V_{meso} = V_{ads\ p/po=0.99} - V_{micro}$

Berdasarkan data sifat struktural dapat dilihat setelah *alkali treatment*, ZSM-5 komersial menunjukkan penurunan luas permukaan. Hal ini dapat disebabkan cincin-cincin pembentuk pori bergabung satu sama lainnya membentuk double pore (gabungan 2 cincin) maupun quadra pole (gabungan 4 cincin) yang menghasilkan ukuran pori yang lebih besar dalam ukuran mesopori (Krisnandi, 2006) sehingga terjadi penurunan luas permukaan. Hal ini dapat terlihat dari analisa lebih lanjut terhadap turunan BET, dimana terjadi kenaikan volume meso pada zeolit setelah *alkali treatment* sebesar 18.58% yang menandakan adanya pembentukan mesoporositas.

4.1.3 Karakterisasi dengan SEM-EDS

Karakterisasi dengan SEM dilakukan untuk mengidentifikasi perubahan morfologi dari permukaan kristal zeolit ZSM-5 setelah diberi perlakuan *alkali treatment*. Sedangkan karakterisasi dengan EDS dilakukan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur kimia yang terdapat dalam suatu sampel dan juga untuk mengetahui perubahan rasio Si/Al setelah *alkali treatment*. Terdapat dua jenis sampel yang dikarakterisasi dengan SEM-EDS pada penelitian ini, yaitu

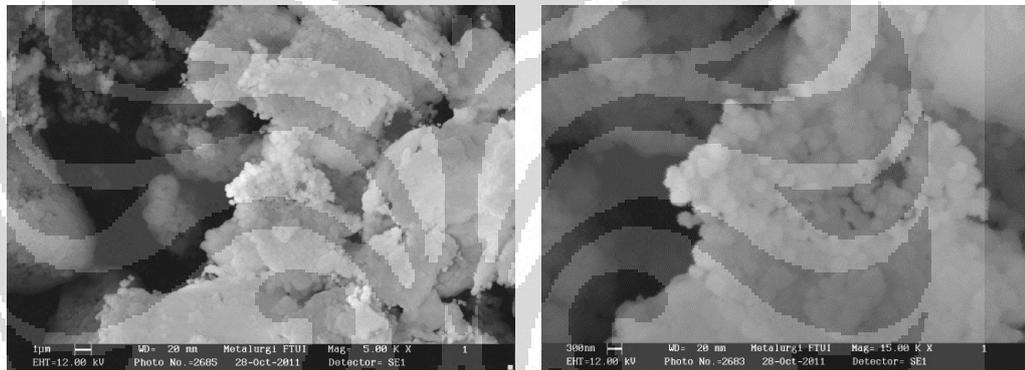
karakterisasi ZSM-5 sintesis sebelum dan setelah *alkali treatment*. Hasil pengukuran untuk bubuk zeolit dapat dilihat pada Gambar 4.6 dan Gambar 4.7



Perbesaran 6.000x

Perbesaran 17.000x

Gambar 4.6 SEM Zeolit ZSM-5 Sebelum *Alkali Treatment*



Perbesaran 5000x

Perbesaran 15.000x

Gambar 4.7 SEM Zeolit ZSM-5 Setelah *Alkali Treatment*

Pengaruh *treatment* terhadap permukaan partikel tidak dapat terlihat jelas dari gambar di atas. Namun dapat dilihat bahwa sebelum *alkali treatment*, partikel ZSM-5 berbentuk seperti bola-bola yang terpisah satu sama lainnya, sedangkan setelah *alkali treatment*, terlihat bahwa partikel-partikel terlihat menumpuk satu sama lainnya. Akan tetapi, pengaruh terhadap permukaan terluar zeolit setelah *alkali treatment* tidak terlihat.

Berdasarkan karakterisasi dengan EDS, diketahui bahwa ZSM-5 setelah *alkali treatment* mengalami penurunan rasio Si/Al yang merupakan akibat dari ekstraksi atom Si selama proses *treatment*. Jumlah atom Si dan Al pada kerangka zeolit sebelum dan setelah *treatment* dapat dilihat pada Tabel 4.2.

Tabel 4.2 Komposisi Atom Si dan Al pada Zeolit ZSM-5 Komersial Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Sampel	% atom Si	% atom Al	Rasio Si/Al
ZSM-5 Sebelum <i>Treatment</i>	8.11	0.94	8.62
ZSM-5 Setelah <i>Treatment</i>	7.64	8.11	6.27

4.2 Sintesis Zeolit ZSM-5

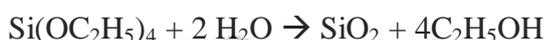
Treatment post sintesis pada metode desilikasi ini diketahui mampu menghasilkan mesoporositas pada zeolit dan meningkatkan difusi reaktan pada katalis. Namun, materi mesopori ini memiliki kelemahan intrinsik dalam hal keasaman dan stabilitas sintesis, yang membatasi aplikasinya terutama sebagai katalisis fasa gas pada suhu tinggi. Oleh karena itu dilakukan pendekatan sintesis hirarki zeolit yang mengkombinasikan mesoporositas dari aluminosilikat mesopori dengan keasaman dan stabilitas hidrotermal yang tinggi dari zeolit mikropori (Perez et al., 2005).

Oleh karena itu, pada penelitian ini dilakukan sintesis zeolit ZSM-5 sintesis yang masih memiliki *template* untuk kemudian dilakukan *alkali treatment* pada material ini. sebagai pendekatan untuk mengkombinasikan mesoporositas dengan tetap dipertahankannya struktur mikropori.

Parameter yang diperhatikan dalam sintesis ini adalah rasio molar dari zeolit ZSM-5. Rasio molar ini berkaitan dengan jumlah atom Al dalam kerangka zeolit, dimana atom Al ini memegang peranan penting di dalam proses pembentukan mesoporositas tanpa mempengaruhi struktur mikropori. Sesuai studi yang dilakukan oleh Groen et al (2004), proses *alkali treatment* mencapai pembentukan mesopori yang optimal pada kisaran rasio Si/Al=25-50. Oleh karena itu, dalam penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 dengan rasio molar Si/Al sebesar 25 dengan komposisi molar larutan homogen 2,46 TPAOH: 0,032 NaAlO₂ : 3,40 SiO₂ : 400 H₂O

Sintesis zeolit ZSM-5 ini dilakukan melalui proses hidrotermal dalam sistem hidrotermal sesuai dengan metode Goncalves et al (2008). Sistem hidrotermal ini memakai air sebagai pelarut, sehingga dihasilkan tekanan uap air

pada sistem tersebut. Bahan-bahan utama yang digunakan antara lain natrium aluminat sebagai sumber alumina, tetraetilortosilikat (TEOS) sebagai sumber silika. Bahan-bahan tersebut tergolong organologam yang diharapkan dapat membantu mempercepat proses pembentukan zeolit karena bahan-bahan tersebut lebih reaktif sehingga memerlukan energi aktivasi yang lebih rendah. Misalnya TEOS dengan adanya air sangat mudah terkonversi menjadi SiO_2 , seperti reaksi berikut.



Selain itu dalam sintesis zeolit, diperlukan suatu molekul yang dapat berperan untuk mencegah terjadinya agregasi. Molekul tersebut dapat dikatakan sebagai molekul pengarah atau *template* atau cetakan yang dapat berupa ligan, emulsifier, surfaktan, atau molekul organik. Pembentukan ukuran pori dan bentuk zeolit dapat ditentukan oleh suatu molekul pengarah yang ditambahkan pada proses hidrotermal (Shevade., 2000).

Pada penelitian ini yang bertindak sebagai molekul pengarah struktur zeolit atau *structure directing agent* (SDA) adalah tetrapropil ammonium hidroksida (TPAOH). Template organik akan membentuk cetakan misel yang cukup besar dan dikelilingi oleh ion-ion pembentuk zeolit (Byrappa., 2007). Kerangka zeolit yang tepat mengelilingi molekul SDA akan distabilkan oleh SDA tersebut, akibatnya pembentukan zeolit tersebut akan disukai, sehingga molekul pengarah dapat juga dikatakan sebagai penstabil dalam suatu sintesis zeolit. Efek stabilisasi dari SDA ini terutama disebabkan oleh interaksi Van der Waals. TPAOH ini akan mengarahkan ke pembentukan pori dan difungsikan sebagai agen yang mengarahkan struktur kristal zeolit. Interaksi lebih lanjut antara TO_4 dan TPA^+ merupakan awal pembentukan inti zeolit, selanjutnya secara seketika akan berlangsung pertumbuhan kristal zeolit. Template akan mempengaruhi variasi unit bangunan sekunder (*secondary building unit*) yang terbentuk saat proses hidrotermal (Byrappa., 2007).

Pada awal sintesis dilakukan pencampuran natrium aluminat dengan larutan TPAOH, disertai dengan pengadukan pada suhu 100°C . Sintesis dilanjutkan dengan penambahan TEOS tetes demi tetes. Setelah semua larutan dicampurkan ke dalam botol PP, larutan di stirrer sampai larutan homogen.

Sintesis suatu zeolit akan dipengaruhi oleh ion-ion yang ada dalam campuran tersebut. Pada $\text{pH} > 6$, terbentuk anion $\text{Al}(\text{OH})_4$ atau AlO_2 yang merupakan anion pembentuk zeolit yang berasal dari sumber alumina. Hal ini akan berbeda jika sintesis dilakukan pada pH asam yaitu pada kisaran $\text{pH} 1 - 4$, karena senyawa aluminium yang dominan adalah $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Keberadaan kation tersebut akan menghambat pembentukan kerangka aluminasilikat dari zeolit. Pada $\text{pH} > 12$, akan terbentuk anion $\text{Si}(\text{OH})_4$ yang merupakan ion utama dalam pembentukan kerangka zeolit. Oleh karena itu, sintesis zeolit ZSM-5 dilakukan pada pH basa karena pada pH tersebut di dalam larutan akan terjadi polimerisasi ion-ion pembentuk zeolit. Pengaturan pH dilakukan pada pH antara 8-11 dengan menambahkan asam asetat glasial sambil distirer dengan cepat. Penambahan asam ini menyebabkan campuran menjadi keruh dan terbentuk kristal-kristal halus yang lama-kelamaan akan terbentuk gel putih yang halus. Pembentukan gel ini memperlihatkan adanya interaksi antara silikat dan aluminat pada pembentukan inti dan pertumbuhan kristal. Kristalisasi pada pembentukan zeolit dicapai dari fase larutan menjadi fase gel kemudian menjadi fase padatan. Proses tersebut terjadi secara kontinyu yang diawali dengan reaksi kondensasi dan diikuti dengan polimerisasi larutan jenuh membentuk ikatan Si-O-Al.

Terbentuknya sol merupakan awal dari pembentukan inti dan pertumbuhan kristal yang merupakan hal penting dalam proses sintesis zeolit. Proses pembentukan zeolit diawali dengan saling tumpang tindihnya (*overlapping*) kluster dan selanjutnya diikuti dengan pelepasan sejumlah molekul air. Kluster-kluster tersebut akan menjadi spesi yang tumbuh pada fase kristalisasi.

Setelah dilakukan pengaturan pH, pengadukan dilanjutkan dengan proses pemeraman pada botol PP pada suhu 100° . Kemudian larutan dipindahkan ke dalam autoklaf untuk proses kristalisasi. Proses kristalisasi dilakukan dengan perlakuan hidrotermal, yakni dengan memasukkan autoklaf dalam oven pada suhu 150°C selama 6 hari. Pada tahap kristalisasi ini, terjadi pembentukan inti fase padat dan diikuti pertumbuhan inti. Pembentukan inti terjadi melalui dua tahap, yaitu pembentukan inti primer dan pembentukan inti sekunder. Pembentukan inti primer merupakan pembentukan yang berasal dari larutan, sedangkan

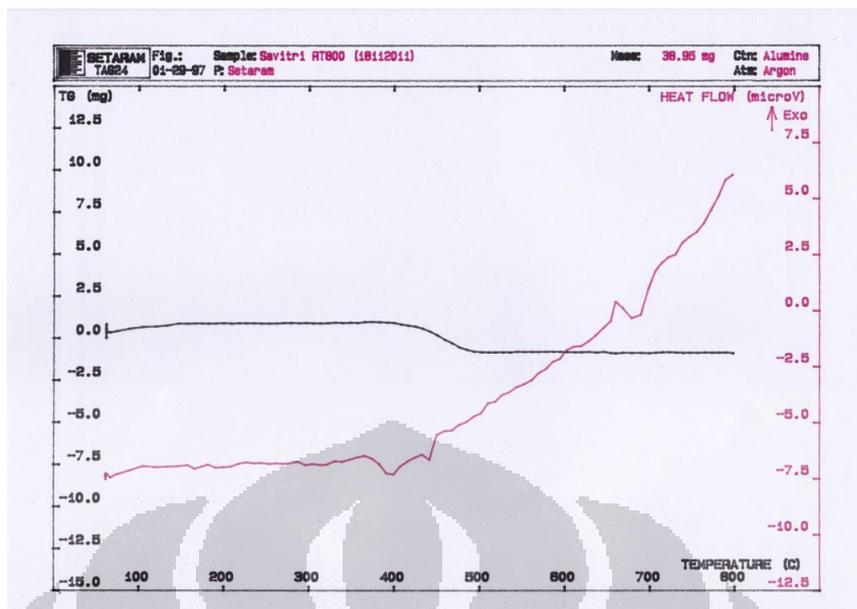
pembentukan inti sekunder adalah pembentukan inti yang berasal dari pembentukan inti-inti primer.

Proses pemanasan hidrotermal menghasilkan padatan putih. Padatan kemudian dicuci dengan aquades sampai pH filtrate netral. Padatan putih yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam, kemudian pada suhu 110°C selama 24 jam untuk menghilangkan kandungan air. Produk kemudian yang dihasilkan diberi perlakuan treatment dengan NaOH 0.2 M selama 30 menit pada suhu 65°C . Produk sebelum dan setelah treatment kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam untuk menghilangkan template-template yang tertinggal pada pori material setelah proses hidrotermal. Kemudian pada produk hasil dilakukan treatment alkali pada larutan NaOH 0.2 M selama 30 menit pada suhu 65°C .

Untuk mengidentifikasi zeolit hasil sebelum dan setelah treatment dilakukan karakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui kekristalan produk yang terbentuk, FT-IR untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam suatu senyawa, Surface area analyser untuk ukuran pori, volume pori dan luas permukaan serta SEM untuk mengetahui morfologi sampel.

4.2.1 Karakterisasi dengan DTA-TGA

Kalsinasi merupakan faktor lain yang berpengaruh pada luas permukaan material. Kalsinasi yang sempurna akan meninggalkan pori yang terbuka sehingga luas permukaan material meningkat. Hal ini dikarenakan pori yang semula terisi template TPAOH menjadi terbuka dan luas permukaan total bertambah dengan luas permukaan sampai ke dalam pori. Oleh karena itu, dilakukan analisis TGA-DTA untuk mengetahui suhu optimum kalsinasi untuk dekomposisi template. Kurva DTA-TGA dari produk hasil ditampilkan pada gambar 4.8.



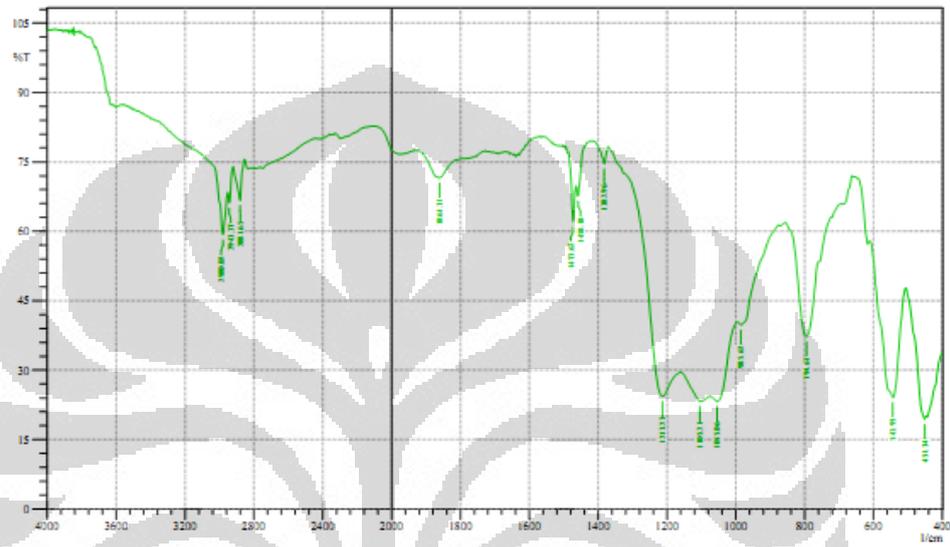
Gambar 4.8 Kurva DTA dan TGA Zeolit ZSM-5 Sintesis

Pada analisis DTA (garis merah) produk hasil menunjukkan kurva membelok ke bawah (pembentukan lembah), dimana menandakan terjadinya peristiwa endotermik (penyerapan panas) pada suhu 400-500°C. Sedangkan pada suhu 650-750°C terlihat kurva membentuk puncak yang merupakan peristiwa eksotermik (pelepasan panas), dimana hal ini menunjukkan adanya perubahan fase kristal yang tidak menyebabkan kehilangan berat.

Sedangkan berdasarkan analisis TGA (garis hitam) dapat dilihat bahwa produk hasil menunjukkan penurunan berat secara bertahap sampai suhu 500°C. Tahap awal (suhu di bawah 130°C) pada profil TGA disebabkan dari desorpsi air yang ada pada pori. Pada tahap kedua (suhu 400°C-500°C) terlihat penurunan berat yang cukup tajam yang disebabkan oleh dekomposisi templat. Dari profil TGA juga dapat dilihat di atas suhu 500°C tidak terlihat lagi penurunan berat pada kurva. Hal ini menandakan bahwa templat TPAOH telah hilang seluruhnya. Proses kalsinasi yang sama juga dilakukan untuk sampel yang telah di treatment dengan larutan alkali. Dari gambar di atas juga dapat dilihat bahwa zeolit hasil sintesis memiliki kestabilan termal sampai suhu 600°C. Dari data TGA dapat dilihat % berat yang hilang selama proses kalsinasi ~4.06 %.

4.2.2 Karakterisasi dengan FT-IR

Karakterisasi zeolit dengan FTIR bertujuan untuk mengidentifikasi gugus fungsi yang terdapat dalam zeolit. Karakteristik zeolit dengan FTIR mempunyai daerah serapan infra merah di sekitar bilangan gelombang $1200 - 300 \text{ cm}^{-1}$. Zeolit yang dikarakterisasi dengan FTIR pada penelitian ini adalah zeolit ZSM-5 hasil sintesis. Pola spektra FTIR dari sampel tersaji pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Spektra FTIR Zeolit ZSM-5 Sintesis

Daerah serapan sekitar $1100 - 700 \text{ cm}^{-1}$ merupakan sidik jari dari zeolit yang menunjukkan adanya vibrasi Si-O dan Al-O. Pada struktur zeolit, terdapat jalinan internal dan eksternal. Jalinan internal pada zeolit muncul pada daerah serapan sekitar $1250 - 950 \text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri Si-O dan Al-O dari kerangka aluminasilikat. Sedangkan vibrasi ulur simetri Si-O dan Al-O muncul pada daerah serapan $820 - 650 \text{ cm}^{-1}$ (Nayak, 2009).

Double ring juga merupakan karakteristik dari pemeriksaan zeolit dengan FTIR yang muncul pada daerah serapan $650 - 500 \text{ cm}^{-1}$. Double ring ini merupakan jalinan eksternal antara zeolit yang satu dengan lainnya. Vibrasi tekuk dari Si-O dan Al-O pada kerangka aluminasilikat muncul pada daerah serapan $500 - 420 \text{ cm}^{-1}$. Adanya vibrasi ulur dan tekuk dari Si-O dan Al-O menunjukkan bahwa telah terbentuknya kerangka aluminasilikat pada tiap variasi. Daerah serapan untuk terhadap molekul pengarah yaitu TPAOH terdapat pada daerah 2960 dan 2850 cm^{-1} , karena pada daerah tersebut merupakan daerah khas uluran

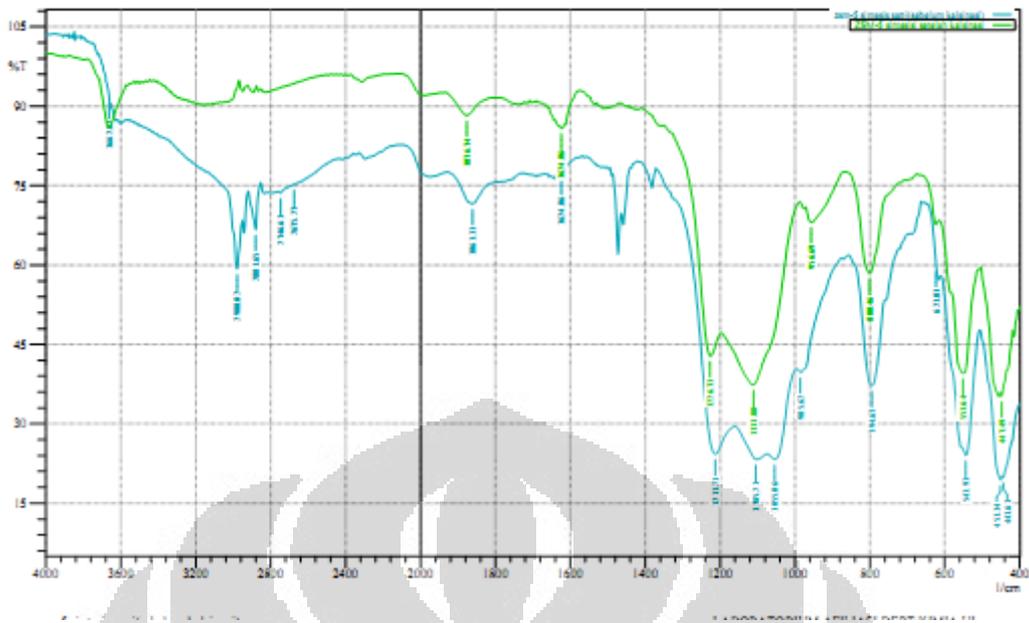
dari C-H asimetris dan C-H simetris. Pita absorpsi pada daerah 3600cm^{-1} merupakan puncak karakteristik untuk gugus silanol (Si-OH) pada zeolit.

Sementara itu, pita absorpsi pada daerah sekitar 1226, dan 544 cm^{-1} merupakan puncak karakteristik untuk zeolit dengan struktur MFI, yang berhubungan dengan struktur pembangun sekunder zeolit MFI dan sensitif terhadap perubahan struktur (Goncalves dkk, 2008). Pada umumnya, pita ini akan bergeser dengan perubahan rasio silikon terhadap aluminium. Oleh karena itu, puncak ini dijadikan dasar untuk mengetahui pembentukan ZSM-5. Interpretasi spectra FTIR untuk produk hasil dapat dilihat pada Tabel 4.3.

Tabel 4.3 Interpretasi Spektra FTIR Produk Hasil Sintesis

Panjang Gelombang (cm^{-1})		Interpretasi
Rentang	Sampel	
1250 – 950	1213.23	Vibrasi ulur asimetri Si-O dan Al-O
1100 – 700	985.62; 1055.06	Finger print zeolit (Si-O dan Al-O)
820 – 650	794.67	Vibrasi ulur simetri Si-O dan Al-O
650 – 500	451.34; 543.93	<i>Double ring</i>
500 – 420	451.34	Vibrasi tekuk dari Si-O dan Al-O
2960 dan 2850	2885; 2943.37; 2980.02	Vibrasi ulur C-H asimetris dan simetris
1400-1500	1500	Bending C-H
1226; 544	543.93; 1213.23	Gugus pentasil
3600	3662.82	Silanol (Si-OH)

Data FTIR tersebut terlihat bahwa pada produk hasil terdapat gugus-gugus fungsi penyusun zeolit. Pada produk hasil kemudian dilakukan kalsinasi untuk penghilangan *template*. Spektra FTIR produk hasil sebelum dan sesudah kalsinasi tercantum pada gambar 4.10.



Gambar 4.10 Spektra FTIR ZSM-5 Sintesis Sebelum dan Sesudah Kalsinasi Pada Suhu 500°C

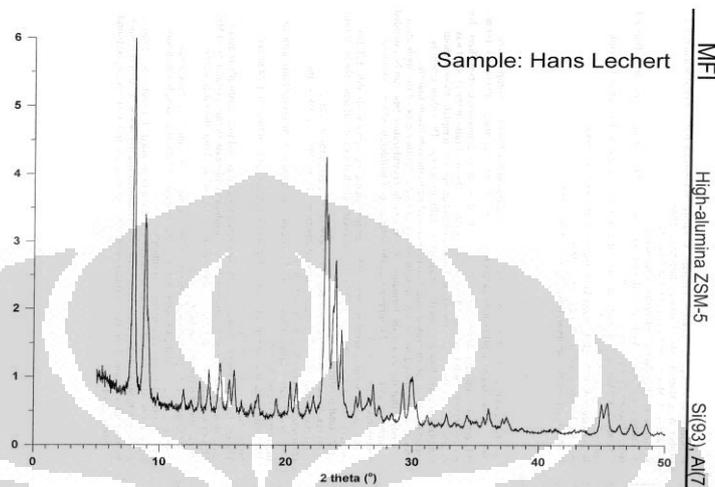
- ZSM-5 sebelum kalsinasi
- ZSM-5 setelah kalsinasi

Pada gambar 4.10 dapat dilihat setelah kalsinasi tidak terlihat puncak pada daerah serapan 2960 –dan 2850 cm^{-1} yang merupakan daerah khas uluran dari C-H asimetris dan C-H simetris. Hal ini menandakan template telah seluruhnya terdekomposisi. Puncak pada 1500 cm^{-1} yang merupakan daerah serapan C-H tekuk juga tidak terlihat lagi. Namun setelah kalsinasi, dapat dilihat pada daerah 3600 cm^{-1} terjadi penguatan intensitas dari gugus silanol. Untuk mengidentifikasi apakah zeolit yang terbentuk adalah ZSM-5 maka perlu dilakukan karakterisasi lanjutan dengan XRD, SEM, dan BET.

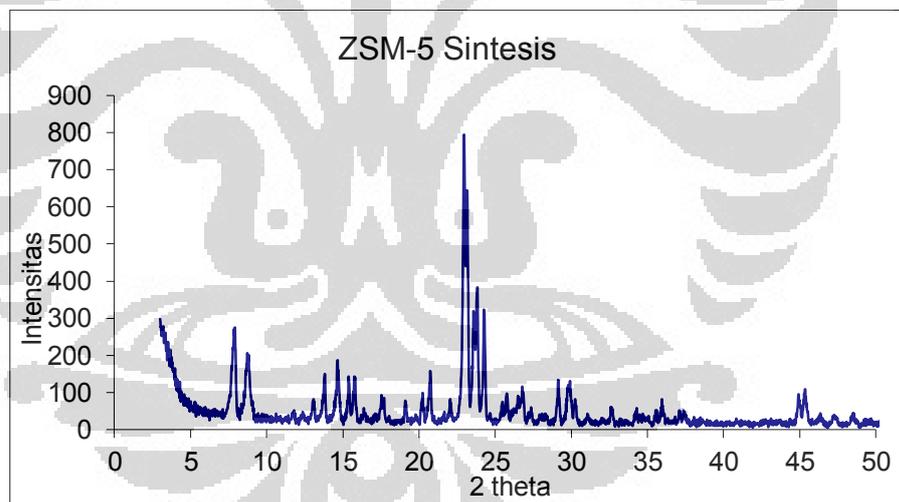
4.2.3 Karakterisasi zeolit hasil dengan Difraksi Sinar-X (XRD)

Untuk mengidentifikasi hasil dari sintesis zeolit, dilakukan karakterisasi menggunakan Difraksi Sinar-X (XRD). Metode Difraksi Sinar-X (XRD) merupakan suatu metode analisis kualitatif yang memberikan informasi mengenai kekristalan suatu mineral tertentu. Hal ini dikarenakan setiap mineral mempunyai pola difraktogram yang karakteristik. Kristalinitas sampel juga dapat dilihat dari tampilan pola difraktogramnya. Difraktogram yang memiliki pola pemisahan

puncak-puncak yang jelas dan intensitas dengan ketajaman puncak yang tinggi memiliki kristalinitas yang baik. Pola difraktogram pada sampel zeolit ZSM-5 produk dengan zeolit ZSM-5 standar ditunjukkan pada Gambar 4.11 dan Gambar 4.12.



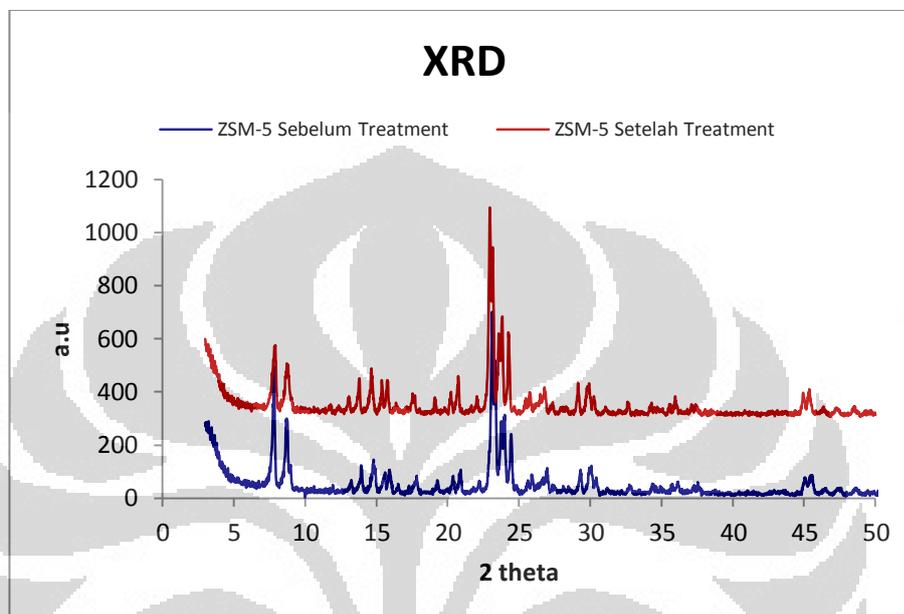
Gambar 4.11 Gambar 4.12 Pola Difraktogram Zeolit ZSM-5 Standar



Gambar 4.12 Pola Difraktogram Zeolit Sintesis

Pencocokan hasil XRD antara produk hasil percobaan dan zeolit ZSM-5 standar dilakukan dengan melihat puncak-puncak yang diperoleh. Dapat dilihat pola difraksi yang terdapat pada zeolit ZSM-5 produk memiliki kemiripan dengan pola difraksi zeolit ZSM-5 standar, yang berarti produk yang dihasilkan sama dengan hasil dari standar.

Intensitas puncak menunjukkan kristalinitas dari sampel, semakin tinggi intensitasnya maka kristalinitas sampel akan semakin tinggi. Tingginya intensitas yang dihasilkan produk zsm 5 sintesis menandakan zeolit memiliki kristalinitas yang baik. Hal ini dapat disebabkan oleh lamanya waktu hidrotermal selama proses kristalisasi.



Gambar 4.13 Pola Difraktogram ZSM-5 Sintesis Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

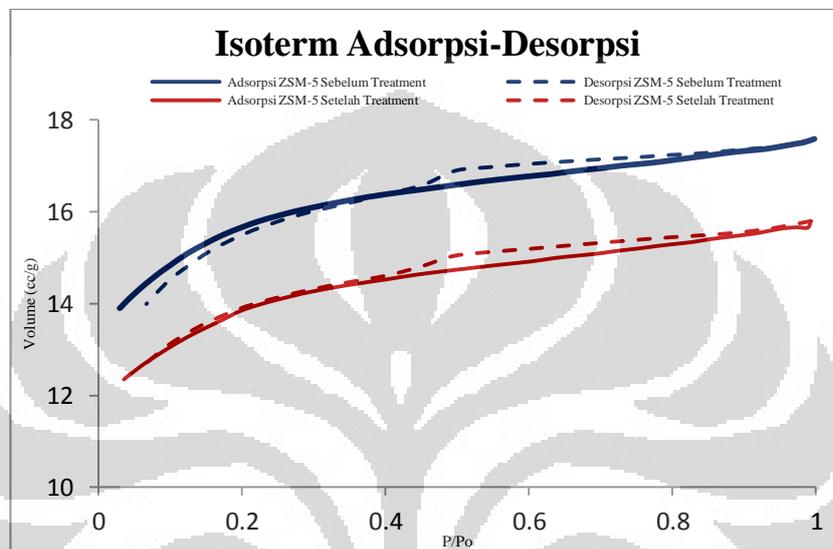
Berdasarkan Gambar 4.13 terlihat bahwa tidak terlihat perbedaan signifikan dari ketajaman puncak dari sampel zsm 5 sebelum dan setelah *alkali treatment*. Adanya puncak-puncak muncul di tempat yang hampir sama menandakan bahwa kristalinitas zeolit sebelum treatment dan setelah treatment mirip satu dengan yang lainnya. Akan tetapi, ada perubahan intensitas relatif puncak-puncak pada difraktogram dari zeolit yang dihasilkan. Intensitas relatif merupakan parameter yang menunjukkan jumlah atau banyaknya bidang kristal yang terukur.

4.2.4 Karakterisasi dengan *Surface Area Analyzer*

Untuk menentukan luas permukaan spesifik zeolit, digunakan metode Branauer-Emmett-Teller (BET). Metode ini menggunakan adsorpsi gas N₂ untuk

menentukan luas permukaan, volume pori dan diameter pori-pori suatu zeolit. Kristal zeolit yang dianalisis dengan metode BET pada penelitian ini adalah ZSM-5 sebelum dan setelah *alkali treatment*.

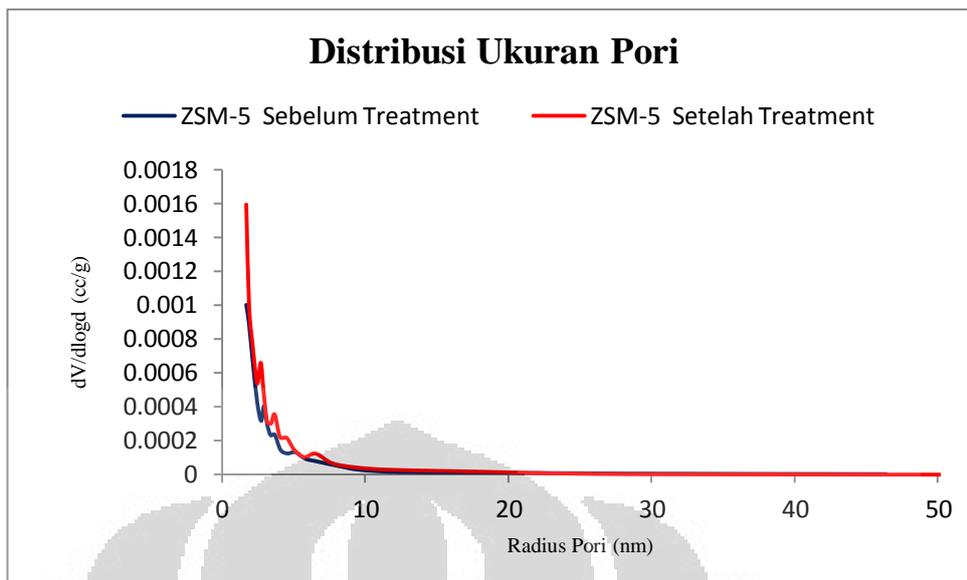
Isoterm linear dari sistem adsorpsi-desorpsi nitrogen untuk masing-masing sampel ditunjukkan pada Gambar 4.15.



Gambar 4.14 Isoterm Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen ZSM-5 Sintesis Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Gambar tersebut merupakan grafik jumlah adsorpsi nitrogen terhadap tekanan relatif P/P_o . Pada gambar 4.14 tersebut, dapat dilihat bahwa isoterm adsorpsi nitrogen pada ZSM-5 sebelum dan setelah *alkali treatment* menunjukkan terjadi kenaikan pada tekanan relatif (P/P_o) rendah, kemudian naik perlahan pada $P/P_o=0.5$ dan naik lagi dengan cepat pada P/P_o mendekati satu dengan tidak adanya histeris loop. Dimana grafik ini merupakan adsorpsi isoterm tipe I.

Karakteristik ukuran pori kedua material ini juga diamati dari data grafik distribusi ukuran pori yang menggunakan metode BJH (Barret, Joiner, Halenda). Perbedaan distribusi pori ZSM5 sebelum dan setelah *alkali treatment* secara jelas terlihat pada Gambar 4.15.



Gambar 4.15 Distribusi Ukuran Pori ZSM-5 Sintesis Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Dari grafik distribusi ukuran pori terlihat bahwa ZSM-5 sebelum dan setelah treatment mempunyai distribusi ukuran pori yang hampir sama. ZSM-5 sebelum dan sesudah treatment memiliki distribusi mayoritas pada 1,7 nm. Berdasarkan Gambar 4.15 dan 4.16 dapat disimpulkan bahwa ZSM-5 sebelum dan setelah treatment distribusi porinya dominan berada pada daerah mikropori. Untuk pengamatan lebih lanjut, dapat dilihat pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4. Sifat struktural Zeolit ZSM-5 Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Sampel	$S_{\text{BET}}^{\text{a}}$ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{total}}^{\text{b}}$ (cc g^{-1})	$V_{\text{mikro}}^{\text{b}}$ (cc g^{-1})	$V_{\text{meso}}^{\text{c}}$ (cc g^{-1})
ZSM-5 Sebelum <i>Treatment</i>	349.043	0.1888	0.152	0.0368
ZSM-5 Setelah <i>Treatment</i>	377.850	0.2174	0.171	0.0464
% Kenaikan	8.25	15.15	12.5	26.09

a. BET method

b. t-plot method

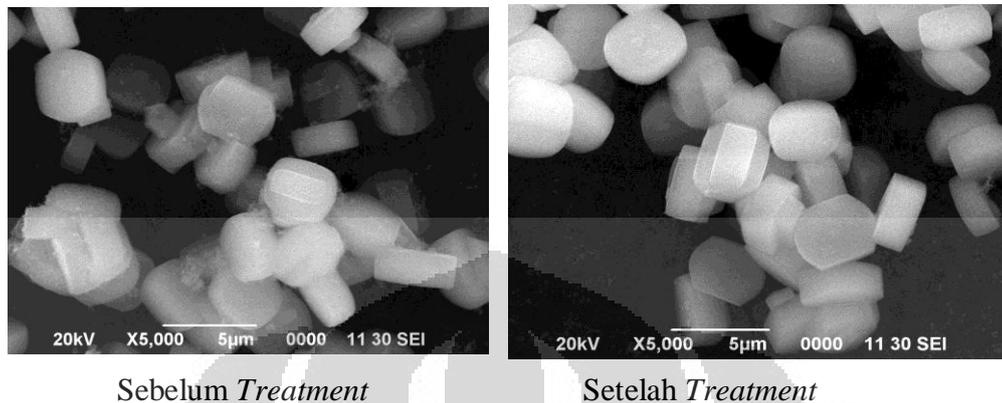
c. $V_{\text{meso}} = V_{\text{ads } p/p_0=0.99} - V_{\text{micro}}$

Dari Tabel 4.3 di atas dapat kita lihat bahwa setelah treatment, ZSM-5 mengalami kenaikan luas permukaan, volume meso serta luas permukaan meso. Data ini dapat mendukung bahwa treatment pada ZSM-5 sintesis “*with template*” dapat menghasilkan mesoporositas walaupun tidak terjadi kenaikan yang drastic pada volume meso. Hal ini dapat disebabkan karena masih tersedianya *template* pada ZSM-5 selama proses treatment. Dengan adanya *template* ini dimungkinkan membatasi terbentuknya mesopori dari serangkaian ion hidrosida yang berasal dari larutan NaOH. Faktor lain yang dapat dianalisis yaitu faktor suhu pada proses *alkali treatment*. Dengan adanya *template* kemungkinan diperlukan suhu *treatment* yang lebih tinggi sehingga mampu meningkatkan kinetika ekstraksi atom Si.

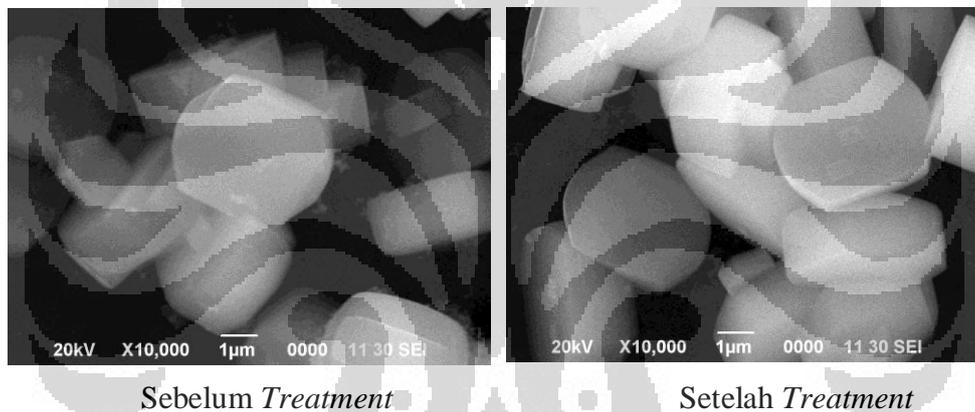
4.2.5 Karakterisasi dengan SEM

Karakterisasi dengan SEM dilakukan untuk mengidentifikasi perubahan morfologi dari permukaan kristal zeolit ZSM-5 setelah diberi perlakuan *treatment* alkali. Sedangkan karakterisasi dengan EDS dilakukan untuk mengetahui komposisi unsur-unsur kimia yang terdapat dalam suatu sampel dan juga untuk mengetahui perubahan rasio Si/Al setelah *alkali treatment*. Terdapat dua jenis sampel yang dikarakterisasi dengan SEM-EDS pada penelitian ini, yaitu karakterisasi ZSM-5 sintesis sebelum dan setelah *alkali treatment*. Hasil pengukuran untuk bubuk zeolit dapat dilihat pada Gambar 4.17 sampai Gambar 4.19.

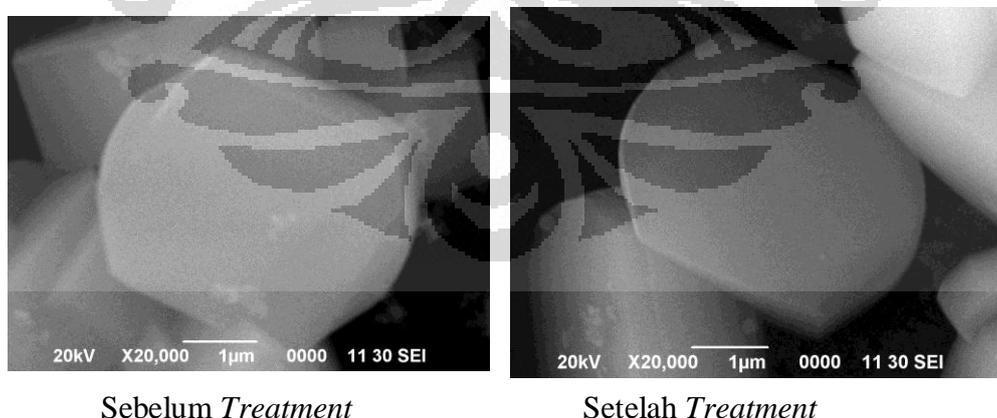
Gambar 4.17 SEM dengan perbesaran 5000x



Gambar 4.18 SEM dengan perbesaran 10.000x



Gambar 4.19 SEM dengan perbesaran 20.000x



Dari gambar di atas dapat dilihat secara relative bagian luar permukaan tidak dipengaruhi selama proses alkali. Walaupun terlihat ada sedikit kerusakan pada permukaan kristal. Hal ini dapat disebabkan oleh sedikitnya jumlah Si yang

terekstrak pada permukaan hanya sedikit sehingga tidak terlihat perbedaan yang signifikan pada permukaan zeolit. Sedangkan untuk hasil EDS dapat dilihat pada table 4.5 di bawah ini.

Tabel 4.5 Komposisi atom Si dan Al pada Zeolit ZSM-5 Sintesis Sebelum dan Setelah *Alkali Treatment*

Sampel	% atom Si	% atom Al	Rasio Si/Al
ZSM-5 Sebelum Treatment	25.54	1.01	25.28
ZSM-5 Setelah Treatment	15.33	0.61	25.13

Dari data EDS, dapat dilihat selama proses treatment hanya sedikit atom Si yang terekstrak pada medium alkali. Hal ini dapat disebabkan dengan adanya template TPAOH menghalangi kontak antara gugus hidroksil dari NaOH dan ikatan Si-O-Si, sehingga menyebabkan sedikitnya jumlah Si yang terlepas. Hal ini juga memperkuat alasan mengapa hanya terjadi kenaikan sedikit pada mesoporositas yang dihasilkan.

4.3 Aplikasi

Uji aktivitas katalis ZSM-5 komersial dilakukan pada ZSM-5 komersial yang telah diimpregnasi dengan logam cobalt. Percobaan dilakukan dengan menggunakan *atmospheric fixed bed reactor*. Dari data AAS, diperoleh sebanyak 1.113% cobalt telah terimpregnasi ke dalam zeolit.

Uji katalitik dimulai dengan kalsinasi zeolit terlebih dahulu selama 2 jam. Kalsinasi ini berfungsi untuk membuka pori-pori zeolit serta menghilangkan uap air yang masih ada. Kalsinasi ini dilakukan sambil dialirkan udara tekan dengan laju 20ml/menit. Setelah proses kalsinasi selesai, zeolit di *flushed* dengan gas N₂

dengan tujuan menghilangkan pengotor-pengotor organik yang mungkin masih ada pada zeolit. Kemudian suhu reaktor dinaikkan (*atmospheric fixed bed reactor*) sampai dengan 400°C sambil dialirkan gas umpan campuran CH₄:O₂:N₂= metana dan gas oksigen dengan perbandingan 8:1:1, serta gas pembawa nitrogen (laju alir= 2ml/menit) dengan total laju alir. Keadaan ini

dijaga konstan selama 1 jam. Reaktor dihubungkan dengan *trapping* gas yang dengan adanya nitrogen cair untuk mengkondensasikan gas keluaran dari reactor.

Setelah waktu diam selama 1 jam, tidak terlihat adanya hasil kondensasi yang berupa cairan pada *trapping*. Kemudian untuk mengidentifikasi kemungkinan adanya produk yang terperangkap dalam pori-pori zeolit, zeolit sebanyak 2 gram didispersikan ke dalam 0.5 ml etanol kemudian di stirrer selama 1 jam. Diharapkan etanol mampu mengekstrak metanol dan formaldehid yang terperangkap di dalam pori-pori zeolit. Kemudian komposisi produk yang ada dianalisis menggunakan *Gas Chromatography*. Data yang diperoleh dari karakterisasi ini dapat dilihat pada gambar di bawah ini. Sebelum sampel diinjeksikan ke dalam GC, diinjeksikan lebih dahulu standar untuk mengetahui waktu retensi dari masing-masing produk dan larutan pengekstrak (etanol). Waktu retensi dari standar dan sampel dapat dilihat pada Tabel 4.6

Tabel 4.6 Waktu retensi standar dan sampel

Larutan	Waktu Retensi (menit)
Metanol	2.436
Etanol	2.498
Formaldehid	2.558
	2.642
	2.986
Sampel	2.504

Dari waktu retensi dapat dilihat bahwa sampel tidak memberikan waktu retensi yang sama dengan produk-produk yang terbentuk dalam reaksi (metanol maupun formaldehid), waktu retensi dari sampel terlihat mendekati waktu retensi dari larutan pengekstrak (etanol).

Tidak terbentuknya produk pada reaksi katalisis ini dapat disebabkan oleh waktu tinggal yang rendah selama reaksi. Apabila nilai rasio waktu tinggal katalis diperbesar maka waktu kontak antara reaktan dengan katalis juga semakin lama, sehingga kesempatan reaktan untuk saling bertemu dan melakukan aksi semakin besar.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Metode desilikasi dilakukan pada ZSM-5 komersial dan ZSM-5 hasil sintesis “with template” untuk memberikan sistem mesopori tambahan pada mikropori kristal zeolit. Metode ini dilakukan dengan treatment zeolit pada medium alkali (*alkali treatment*). Setelah *treatment*, ZSM-5 komersial menunjukkan grafik isoterm adsorpsi tipe IV dengan adanya histerisis loop yang merupakan sifat khas pada material mesopori dan terjadi peningkatan V_{meso} sebesar 18.56%. Hasil ini diperjelas dengan metode BJH yang menunjukkan peningkatan distribusi pori pada daerah mesopori, yaitu 10-18 nm. Pada ZSM-5 sintesis “with template”, setelah *treatment*, isotherm adsorpsi tidak menunjukkan tipe yang merupakan ciri khas material mesopori. Namun hasil analisis BET, diketahui bahwa setelah *treatment* terjadi kenaikan V_{meso} sebesar 26.09%. Dan dari studi awal aplikasi zeolit ZSM-5 komersial berbasis logam cobalt sebagai katalis menunjukkan tidak diperolehnya produk metanol yang diinginkan. Hal ini dapat disebabkan oleh cepatnya waktu kontak antara reaktan dan katalis.

5.2 SARAN

1. Untuk meningkatkan pembentukan mesoporositas pada zeolit ZSM-5 sintesis “with template”, *treatment* alkali membutuhkan waktu *treatment* yang lebih lama serta suhu yang lebih tinggi saat proses *treatment*.
2. Dalam reaksi katalisis oksidasi metana dibutuhkan reaktor yang mampu memberikan waktu tinggal yang lebih besar sehingga dapat meningkatkan kontak antara katalis dan reaktan. Reaktor yang dapat digunakan adalah *batch reactor*.

DAFTAR PUSTAKA

- Abello', So`nia, Adriana Bonilla, Javier Pe´rez-Ram´rez, (2009), “Mesopori ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching”, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 364 hal. 191–198
- Abdullah, Mikrajuddin dan Khairurrijal. 2010. *Karakterisasi Nanomaterial : Teori, Penerapan dan Pengolahan Data*. Bandung : CV. Rezeki Putera.
- Adri, et al. (2011). *Alkaline treatment of template containing zeolites: Introducing mesoporosity while preserving acidity*. *Catalysis Today* 168, hal 48–56
- Akira, Taguchi. (2005). *Ordered Mesopori Materials In Catalysis, Microporous and Mesoporous Materials*. Vol. 77, hal. 1–45
- Baerlocher, Gh.(2007). *Atlas of Zeolite FrameworkTypes*. Sixth Revised Edition.
- Byrappa, K., T. Adschiri. (2007). *Hydrothermal technology for Nanotechnology*. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53,hal 117 – 166
- Cundy C.S., P.A. Cox. (2003).*The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time*. *Chem. Rev.*, 103, 663-702.
- Cundy C.S., P.A. Cox. (2005).*The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism*. *Microporous and Mesopori Materials* 82, hal 1–78
- Daniels, T. (1973).*Thermal Analysis*. London : Kogan Page.
- Groen, J.C., J.P´erez-Ram´rez, and L.A.A. Peffer. (2002). *Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite upon Alkaline Post-treatment*. *Chem. Lett.*, hal 94–94
- Groen, J.C., L.A.A. Peffer, and J. P´erez-Ram´rez. (2003). *Pore Size Determination in Modified Micro- and Mesoporous Materials. Pitfalls and Limitations in Gas Adsorption Data Analysis*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 60, 1–17.

Groen, J.C., J.C. Jansen, J.A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez. (2004). *Optimal Aluminum-Assisted Mesoporosity Development in MFI Zeolites by Desilication*. J. Phys. Chem. B, 108, hal 13062–13065

Groen, et al. (2004). *Mesoporosity development in ZSM-5 zeolite upon optimized desilication conditions in alkaline medium*.

Groen, et al. (2000). *On the introduction of intracrystalline mesoporosity in zeolites upon desilication in alkaline medium*. Microporous and Mesoporous Materials 69 (2004) 29–34

Groen, J.C., L.A.A. Peffer, J.A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez. (2005). *Mechanism of Hierarchical Porosity Development in MFI Zeolites by Desilication: The Role of Aluminium as a Pore-Directing Agent*. Chem. Eur. J., 11, 4983–4994

Groen, J.C., J.A. Moulijn, and J. Pérez-Ramírez. (2005). *Decoupling Mesoporosity Formation and Acidity Modification in ZSM-5 Zeolites by Sequential Desilication–dealumination*. Microporous Mesoporous Mater., 87, hal 153–161

Groen, J.C., Bach, T., Ziese, U., Paulaime-van Donk, A.M., deJong, K.P., Moulijn, J.A., dan Pérez-Ramírez, J., (2005). *Creation of hollow zeolite architectures by controlled desilication of Al-Zoned ZSM-5 crystals*. J. Am. Chem. Soc., 127, hal 10792-10793

Groen, J.C., S. Brouwer, L.A.A. Peffer, and J. Pérez-Ramírez. (2006). *Application of Mercury Intrusion Porosimetry for Characterization of Combined Micro- and Mesoporous Zeolites*. Part. Part. Syst. Charact, 23, 101–106

Gonçalves, M.L., Dimitrov, L.D., Jordão, M.H., Wallau, M., dan Urquieta-González, E.A. (2008). *Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations*. Catalysis Today, 133-135, hal 69-79.

Hamdan, Halimatun. 1992. *Introduction to Zeolit : Sintetis, Characterization and Modification*. Malaysia : Universiti Teknologi Malaysia

Huang L., W. Guo, P. Deng, Z. Xue, dan Q. Li. (2000). *Investigation of Synthesizing MCM-41/ZSM-5 Composites*. J. Phys. Chem. B, 104 (13), 2817–2823.

Inayati, Nur. 2008. Skripsi. Studi Pembuatan Partikel Nanozeolit Menggunakan Template TPABr (tetrapropilamoniumbromida) serta Aplikasinya sebagai Sensor Arsen. Depok: Departemen Kimia, F MIPA UI

Jansen, J.C., F.J. van der Gaag, and H. van Bekkum. (1984). Identification of ZSM-type and Other 5-ring Containing Zeolites by IR Spectroscopy. *Zeolites*, hal 369–372

Jacobs, P.A., Martens, J. A. (1991). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Stud. Surf. Sci. Catal., edited by Van Bekkum, H.; Flanigen, E.M.; Jansen, J.C. Elsevier; Amsterdam, Vol. 58, pp. 445-493.

Jacobsen, C.J.H., C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, and A. Carlsson.(2000). *Mesoporous Zeolite Single Crystals*. *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 7116–7117.

Janssen, A.H., I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, and K.P. de Jong. (2003). *Exploratory Study of Mesopore Templating with Carbon During Zeolite Synthesis*. *Microporous Mesoporous Mater.*, 65, hal 59–75

Kärger J. and D.M. Ruthven. (1999). *Diffusion in Zeolites and Other Microporous Materials*. pp. 375–426, Wiley, New York,

Kresge C.T., M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli & J. S. Beck. (1992). *Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism*. *Nature* 359, hal 710 – 712

Krisnandi, Yuni. 2006. *Diktat Kuliah Senyawa-Senyawa Aluminosilikat*. Depok: Departemen Kimia FMIPA, Universitas Indonesia.

Liu Y., W. Zhang, and T. J. Pinnavaia. (2000). *Steam-Stable Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite Type Y Seeds*. *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (36), hal 8791–8792

Liu Y., W. Zhang, T. J. Pinnavaia, Prof., (2001). *Steam-Stable MSU-S Aluminosilicate Mesostructures Assembled from Zeolite ZSM-5 and Zeolite Beta Seeds*. *Angewandte Chemie* 113(7), hal 1295-1298

Nob Hill.2011. *Fixed-Bed Catalytic Reactors*. Nob Hill Publishing, LLC.

Nugandini, S. 2007. *Sintesis Material Mesopori dari Abu Sekam Padi dengan Penambahan Sumber Silika*. Semarang : MIPA UNDI.

Ogura, M., S. Shinomiya, J. Tateno, Y. Nara, E. Kikuchi, and M. Matsukata. *Formation of Uniform Mesopores in ZSM-5 Zeolite through Treatment in Alkaline Solution*. Chem. Lett., 882–883 (2000)

Ogura, et al., (2001). *Alkali-treatment technique — new method for modification of structural and acid-catalytic properties of ZSM-5 zeolites*. Applied Catalysis A: General 219 (2001) 33–43

Perry, R.H., dan Green, D.W. (1997), *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Seventh edition, McGraw-Hill

Pérez Pariente J., I. Díaz, J. Agúndez. (2005). *Strategies for ordering the network of mesopori materials*. C. R. Chimie 8, hal 569-578.

Peters, A.M. (April 2003- January 2004). *Synthesis and characterisation of templated mesoporous silica membranes*. University of Twente: Faculty of Science and Technology MESA+.

Ramirez,. Et al. 2010. *Mesoporous ZSM-5 zeolites prepared by a two-step route comprising sodium aluminate and acid treatments*. Microporous and Mesoporous Materials 128, hal 91–100

Schmidt, I., A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, and C.J.H. Jacobsen. (2001). *Carbon Nanotube Templated Growth of Mesoporous Zeolite Single Crystals*. Chem. Mater., 13, hal 4416–4418.

Sakthivel, A., S. Huang, W. Chen, Z. Lan, K. Chen, T. Kim, R. Ryoo, A.S.T. Chiang, and S. Liu. (2004). *Replication of Meso-porous Aluminosilicate Molecular Sieves (RMMs) with Zeolite Framework from Mesoporous Carbons (CMKs)*. Chem. Mater., 16, hal 3168–3175

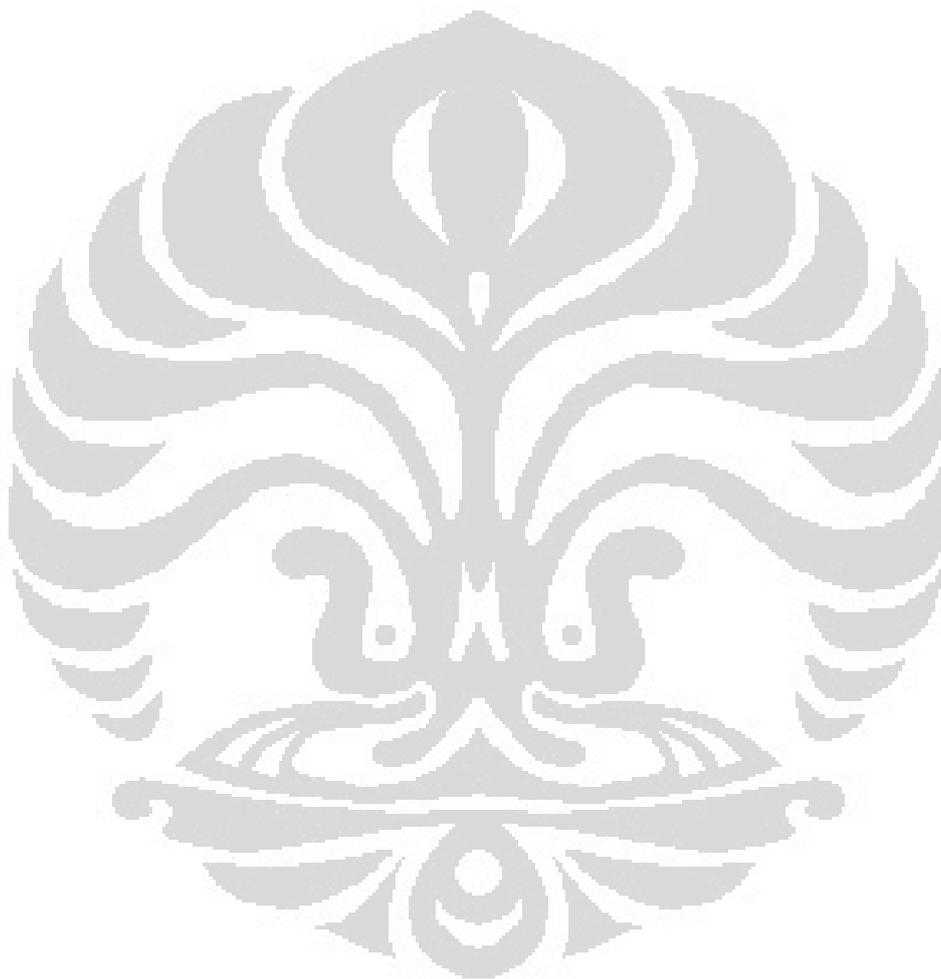
Sunardi. (2007). *Penuntun Praktikum Analisa Instrumen*. Depok : Universitas Indonesia.

Shevade, S. S. 2000. *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Gallium and Vanadium Analogs of Ferrierite Type Zeolite*. Thesis. India : University of Pune.

- Taguchi, Akira, Ferdi Schu"th. 2004, *Ordered Mesopori Materials In Catalysis*. Microporous and Mesoporous Materials, Vol. 77, hal. 1–45.
- Tao, Y., H.Kanoh, and K. Kaneko. (2003). *ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels*. J. Am. Chem. Soc., 125, hal 6044–6045
- Tao, Y., H. Kanoh, J.C. Groen, and K. Kaneko. (2004). *Characterization of Alkaline Post-treated ZSM-5 Zeolites by Low Temperature Nitrogen adsorption*. Stud. Surf. Sci. Catal., in press.
- Tao, et al. (2004). *Template synthesis and characterization of mesoporous zeolites*. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 241, hal 75–80
- Tao, Y.H., Kanoh, L. Abrams, and K. Kaneko. (2006). *Mesopore-Modified Zeolites: Preparation, Characterization, and Applciations,* Chem. Rev., 106, hal 896–910
- Tiara, Hani. 2011.*Skripsi : Studi Preparasi dan Karakterisasi Titanium Dioksida Mesopori*. Depok:Departemen Kimia, FMIPA,UI
- Tovina, Hany. 2009. *Skripsi : Sintesis Nanozeolit Tipe Faujasite dengan Teknik Seeding yang ditumbuhkan pada Permukaan Glassy Karbon*. Depok : Departemen Kimia, FMIPA, UI.
- Wang H. , B. Holmberg, Y. Yan. (2003). *Direct synthesis of template-free zeolite nanocrystals within in-situ thermoreversible polymer hydrogels*. J. Am. Chem. Soc., 125, hal 9928-9929
- Wang, Lifeng., Zhang, Zhe., Yin, Chengyang., Shan, Zhichao., Xiao, Feng-Shou ..,(2010). *Hierarchical Mesoporous Zeolites with Controllable Mesoporosity Template from Cationic Polymers*. Microporous and Mesoporous Materials 131,hal 58–67
- Warsito,S. 2008. *Pengaruh Penambahan Surfaktan Cetyltrimethylammonium bromide (n-CTMABr) pada Sintesis Zeolit Y*. Semarang : Kimia Anorganik, Jurusan Kimia, F MIPA, UNDIP.

Xiujie, et al. (2011). Influences of alkaline treatment on the structure and catalytic performances of ZSM-5/ZSM-11 zeolites with alumina as binder. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 336, hal 34–41

Yang, Z., Y. Xia, and R. Mokaya. (2004). *Zeolite ZSM-5 with Unique Supermicropores Synthesized Using Mesoporous Carbon as a Template*. *Adv. Mater.*, 16, hal 727–732.



Lampiran 1. Area Volume Summary ZSM-5 Komersial

Quantachrome QuadraWin - Data Acquisition and Reduction
for QuadraSorb SI
Q2000-07, Quantachrome Instruments. All rights reserved.
version 3.12

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

Analysis	Date: 11/15/2011	Report	Date: 11/16/2011
Operator: Anggi	Sample ID: 6465-11	Operator: Anggi	Sample ID: 6465-11 ZSM-5 Komersial Komersial
Sample Desc: Serbuk Komersial ZSM-5	Comment: Depositing hingga <30 mtor	C:\QData\PhysSorb\QW2_111115_01 6465-11 ZSM-5 Komersial Komersial	
Sample weight: 0.0209 g	Sample Volume: 0.3549 cc	11/15/2011 10:47:32	Instrument: QuadraSorb Station 2
Analysis Time: 302.4 min	End of run:	Standard	
Void Vol.: Cell Cal. ID: 21	Run mode:	300.0 C	
Outgas Time: 2.0 hrs	Outgas Temp:	77.3 K	
Analysis gas: Nitrogen	Equal time:	variable/variable sec (adsides)/variable/variable sec (adsides)	
Pres. Tolerance: 0.050/0.050 (adsides)			

Area-Volume Summary

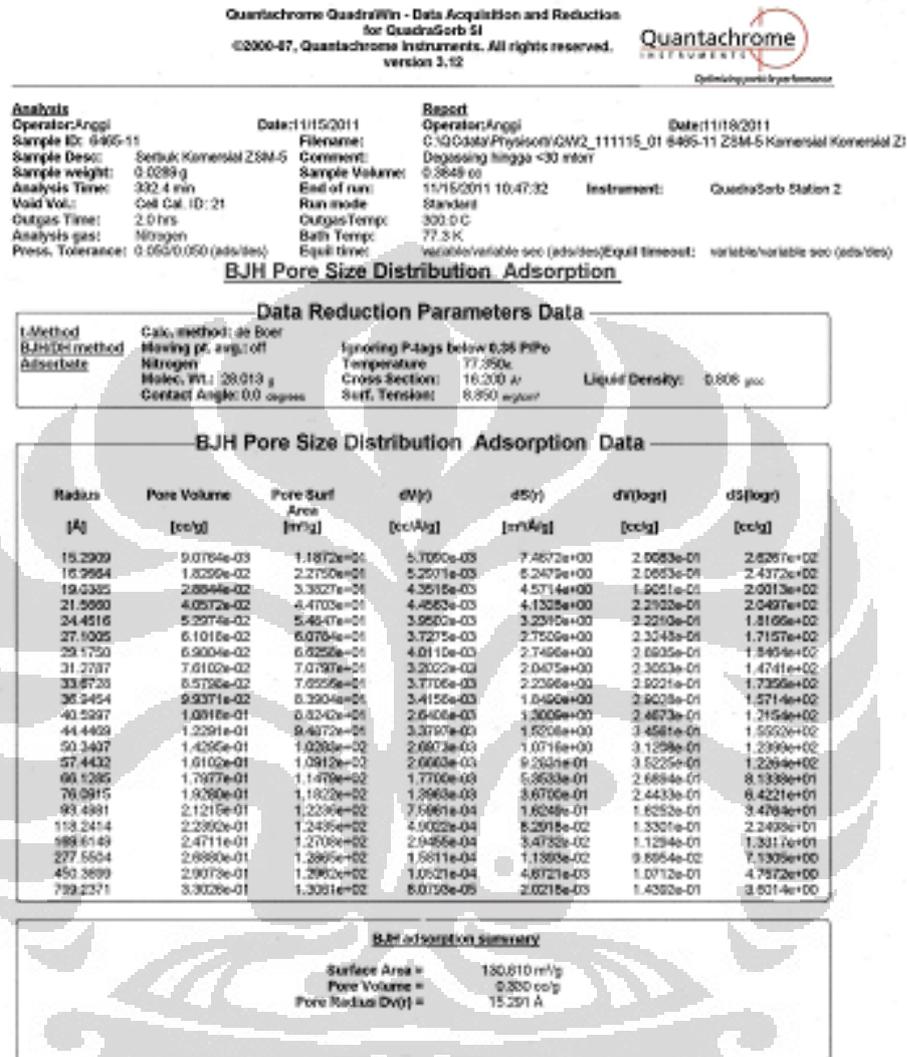
Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Crux Section:	15.200 μ
		Liquid Density:	0.805 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET	4.727e+02 m ² /g
Langmuir surface area	7.015e+02 m ² /g
B,H method cumulative adsorption surface area	1.305e+02 m ² /g
B,H method cumulative desorption surface area	1.375e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area	1.325e+02 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area	1.615e+02 m ² /g
I method external surface area	2.121e+02 m ² /g
I method micropore surface area	2.605e+02 m ² /g
CI method micropore area	6.035e+02 m ² /g

Pore Volume Data	
Total pore volume for pores with Radius less than 1043.05 Å at P/P ₀ = 0.200731	5.153e-01 cc/g
B,H method cumulative adsorption pore volume	3.303e-01 cc/g
B,H 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	3.389e-01 cc/g
I method micropore volume	1.345e-01 cc/g
CI method micropore volume	2.429e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	2.194e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	2.209e-01 cc/g

Pore Size Data	
Average pore Radius	2.190e+01 Å
B,H method adsorption pore Radius (Mode Dv(V))	1.529e+01 Å
B,H method desorption pore Radius (Mode Dv(V))	1.222e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(V))	1.529e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(V))	1.222e+01 Å
CI method micropore Half pore width	1.275e+01 Å
IS method pore Radius (Mode)	7.000e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.833e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.251e+00 Å

Lampiran 2. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5 Komersial



Lampiran 3. Area Volume Summary ZSM-5 Komersial Setelah Treatment

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

Quantachrome
INSTRUMENTS
Optimizing particle performance

*** The data this report is based upon is incomplete (analysis unfinished) ***

Analysis	Report
Operator: Anggi	Operator: Anggi
Date: 11/18/2011	Date: 11/18/2011
Sample ID: SAVITRI KIM 07	Filename: C:\QCdata\Physisorb\QW3_111116_02 SERBUK 8640-11.gps
Sample Desc: SERBUK PUTIH	Comment: DEGASSING HINGGA TEKANAN <50ml rr
Sample weight: 0.0238 g	Sample Volume: 0.0000 cc
Analysis Time: 333.4 min	End of run: 11/16/2011 4:12:07
Void Vol: Cell Cal. ID: 33	Run mode: Standard
Outgas Time: 0.0 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

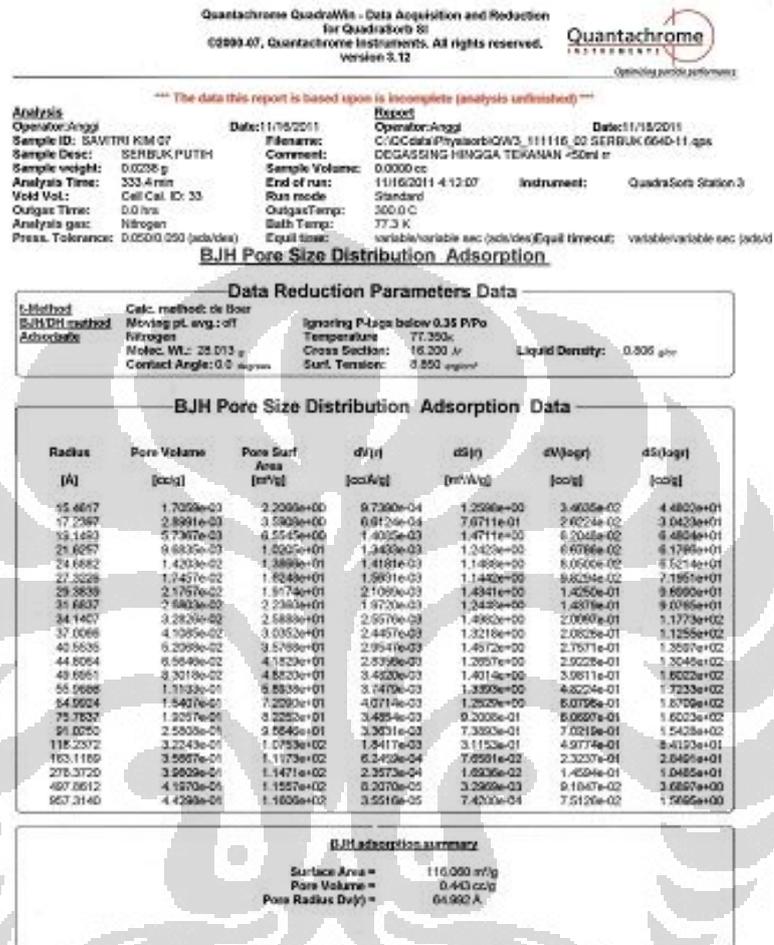
Data Reduction Parameters Data			
Adsorbate	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	18.200 Å²
		Liquid Density:	0.805 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	4.617e+02 m²/g
Langmuir surface area.....	5.657e+02 m²/g
BJH method cumulative adsorption surface area.....	1.161e+02 m²/g
BJH method cumulative desorption surface area.....	1.603e+02 m²/g
DH method cumulative adsorption surface area.....	1.170e+02 m²/g
DH method cumulative desorption surface area.....	1.629e+02 m²/g
t-method external surface area.....	1.241e+02 m²/g
t-method micropore surface area.....	3.376e+02 m²/g

Pore Volume Data	
Total pore volume for pores with Radius less than 1285.12 Å at P/P₀ = 0.992471.....	6.219e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume.....	4.430e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume.....	4.094e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume.....	4.280e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume.....	4.576e-01 cc/g
t-method micropore volume.....	1.710e-01 cc/g

Pore Size Data	
Average pore Radius.....	2.694e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	6.489e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	4.844e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	6.489e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r)).....	4.844e+01 Å
DA method pore Radius (Mode).....	1.000e-01 Å

Lampiran 4. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5 Komersial Setelah Treatment



Lampiran 5. Komposisi Unsur-Unsur Pada 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 6. Komposisi Unsur-Unsur Pada ZSM-5 Komersial Setelah *Treatment*

FAKULTAS TEKNIK – UNIVERSITAS INDONESIA
LABORATORIUM UJI
DEPARTEMEN TEKNIK METALURGI & MATERIAL

KAMPUS BARU UI - DEPOK 16424 - INDONESIA
 Telp: 021 – 7863510, 78849045 Fax : 021 – 7872350 E-mail : lum@metal.ui.ac.id

COMPOSITION TEST REPORT

Page 1 of 2

Laboratory test No. : 1098/PT.02/FT04/P/2011
 Date of test : 8 Desember 2011
 Specimen to be tested : -
 Quantity : 1
 Specimen Code : ZSM-5 mesopori (1)
 Code Description : -
 Customer : **Savitri Octaviani**
 Test Description : Element identification by Energy Dispersive Spectroscopy
 Reference : LEO Standard

Test Result

Microcomposition analysis that was performed on sample by means of Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) shows that chemical compositions are as follows.

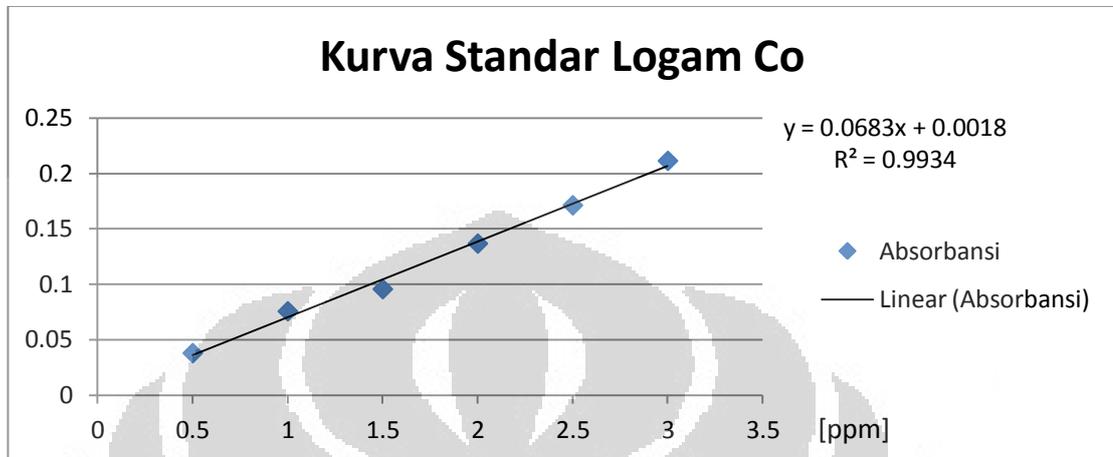
TEST	C (%)	O (%)	Na (%)	Al (%)	Si (%)
I	0.58	42.71	0.96	7.64	48.11
II	0.41	44.31	1.09	7.79	46.40
III	0.76	44.78	1.17	7.61	45.67

Depok, 8 Desember 2011
 Manajer Teknis
 Laboratorium Uji
 Departemen Teknik Metalurgi Dan
 Material



(Ahmad Ivan Karayan, ST., M.Eng)

Lampiran 7. Kurva Standar dan Kadar Logam Co dalam Zeolit

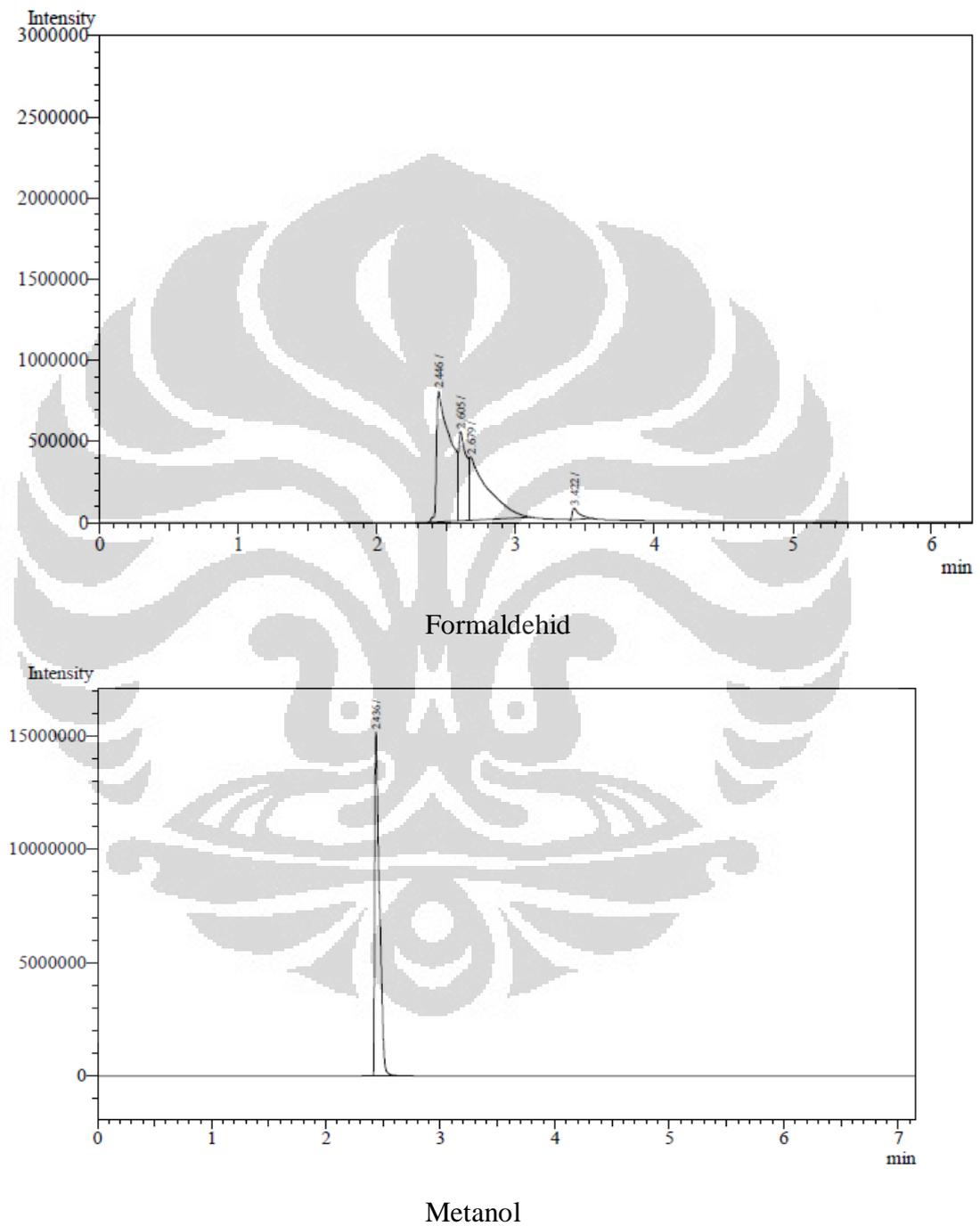


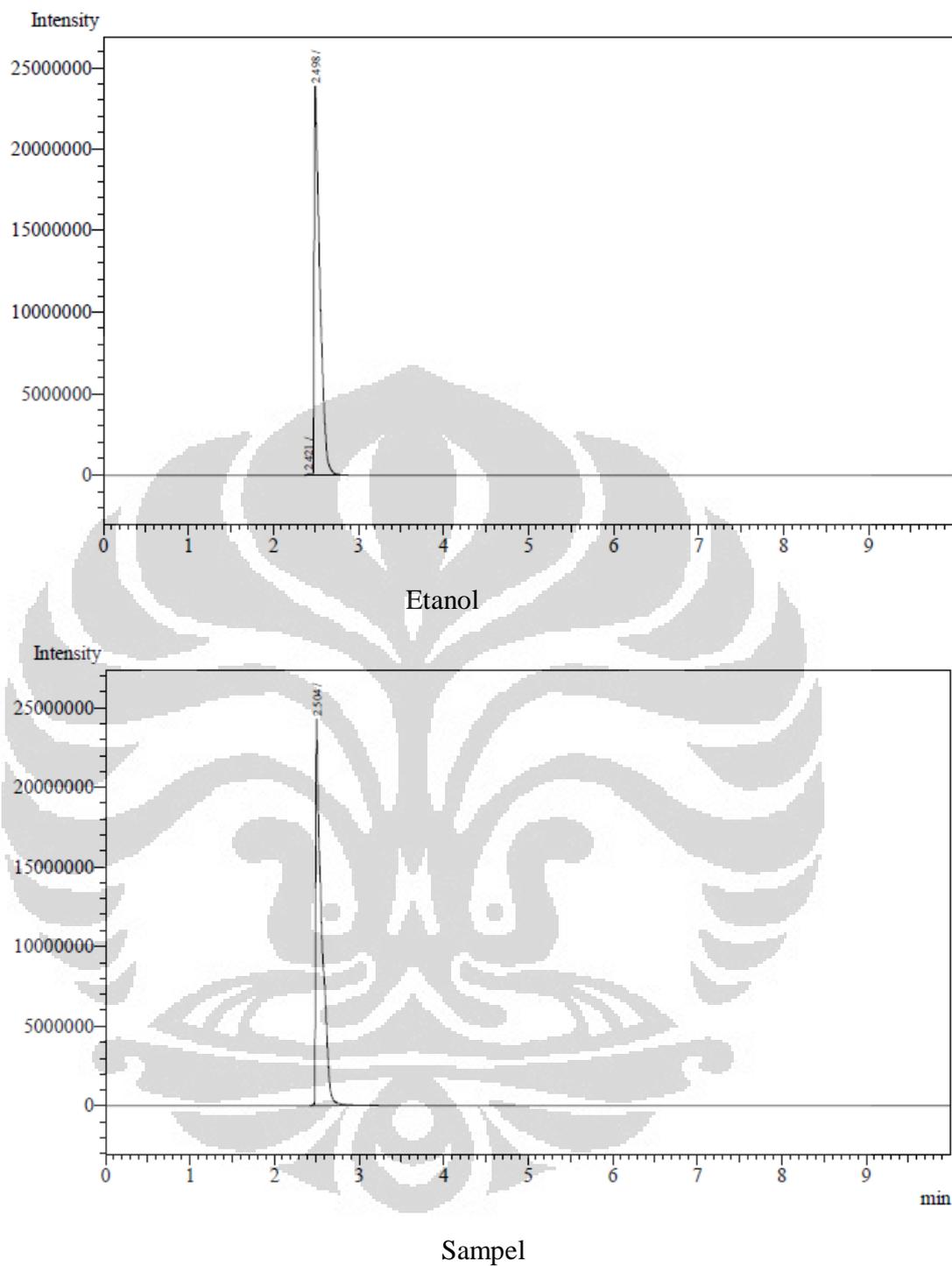
Konsentrasi logam Co pada sampel = 1.1130 ppm

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 = $\frac{0.1113 \text{ mg Co}}{10 \text{ mg zeolite}} \times 100\% = 1.113 \%$

Lampiran 8. Data GC-FID Metanol, Etanol, Formaldehid dan Hasil Ekstraksi Produk Reaksi Oksidasi Metana





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

