



UNIVERSITAS INDONESIA

**OKSIDASI PARSIAL METANA MENGGUNAKAN Co-ZSM-5:
PENGARUH *DOUBLE TEMPLATE* DAN PERLAKUAN
ALKALI TERHADAP MESOPOROSITAS DAN
SELEKTIFITAS PRODUK**

SKRIPSI

HADI SEPTIAN GOTAMA

0806326720

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI KIMIA

DEPOK

JULI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

**OKSIDASI PARSIAL METANA MENGGUNAKAN Co-ZSM-5:
PENGARUH *DOUBLE TEMPLATE* DAN PERLAKUAN
ALKALI TERHADAP MESOPOROSITAS DAN
SELEKTIFITAS PRODUK**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana sains

HADI SEPTIAN GOTAMA

0806326720

FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM

PROGRAM STUDI KIMIA

DEPOK

JULI 2012

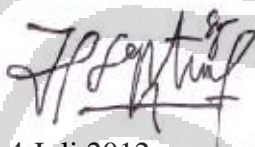
i

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : HADI SEPTIAN GOTAMA

NPM : 0806326720

Tanda Tangan : 

Tanggal : 4 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Hadi Septian Gotama

NPM : 0806326720

Program Studi : S1 Kimia

Judul Skripsi : Oksidasi Parsial Metana Menggunakan Co-ZSM-5:

Pengaruh *Double Template* dan Perlakuan Alkali Terhadap
Mesoporositas dan Selektifitas Produk.

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 : Ir. Widyastuti Samadi, M. Si

Penguji II : Drs. Ismunaryo M, M. Phil

Penguji III : Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 4 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Segala puji bagi Mu ya Allah, Rabb semesta alam yang telah melimpahkan nikmat dan rahmat yang tak terkira serta memberikan jalan atas setiap masalah yang penulis hadapi sehingga penulis dapat menyelesaikan Skripsi yang berjudul “Oksidasi Parsial Metana Menggunakan Co-ZSM-5: Pengaruh *Double Template* dan Perlakuan Alkali Terhadap Mesoporositas dan Selektifitas Produk” ini dengan baik dan 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, atas segala do'a dan dukungannya kepada anakmu ini. Mas kiki atas pinjaman notebooknya serta kedua adikku wira dan dendy yang menjadi penyemangat tersendiri untuk penulis.
2. Dr. Yuni K. Krisnandi dan Dr. Riwandi Sihombing selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan penulis dalam penelitian dan penyusunan skripsi ini.
3. Dr. Ir. Antonius Herry Cahyana selaku pembimbing akademik yang telah memberikan masukan serta nasehat 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: Pak Sutrisno 'Babeh', Pak Hedi, Mbak Elva, Mbak Ati, Mbak Ina, Mbak Cucu, pak Hadi, pak Marji, pak Kiri, pak Mul, kak Daniel, Kak Rasyid, Kak Dyo (trims ka atas bantuan pengoperasian GCnya) dan semua karyawan Departemen Kimia FMIPA UI.
6. Bapak Jajat Sudrajat (Teknisi Lab. RPKA Departemen Teknik Kimia FT

UI), Bapak Anton dan Mbak Rini (Metalurgi LIPI Serpong), Bapak Priyambodo (Operator XRD UIN) serta Bapak Suradi dan Bapak Jatmika (Tekmira Bandung). Terima kasih karena tidak pernah bosan menerima sampel dari penulis yang selalu minta cepat waktu proses analisisnya.

7. Teman-teman kimia 2008 atas waktu yang sangat berharga selama 4 tahun ini. Kalian menjadi media pembelajaran bagi penulis. Penulis akan selalu kenang kejadian bersama kalian dan semoga pertemanan kita menjadi abadi.
8. Teman-teman kimia 2007 (thanks kak Zet atas diskusinya dan sudah mau menjadi pendengar yang baik, kak Silvy dan kak Savit atas diskusi penelitian dan mau direpotin oleh penulis), kimia 2009, kimia 2010 serta kimia 2011 (kalian menjadi sumber motivasi dan pemberi semangat bagi penulis).
9. Teman-teman penelitian lantai 3, lantai 4, lab kering, terima kasih atas kerjasama, diskusi, saran, dan candaannya. Maaf kalau suka ngejayus. Semoga yang terbaik untuk kita semua.
10. Teman-teman seperjuangan Anorganik: kak widi, kak tegar, reza, irna, budi, dan mita. Thanks atas suka dukanya.
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 2012

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

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

Nama : Hadi Septian Gotama

NPM : 0806326720

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 :

Oksidasi Parsial Metana Menggunakan Co-ZSM-5: Pengaruh *Double Template* dan Perlakuan Alkali Terhadap Mesoporositas dan Selektifitas Produk.

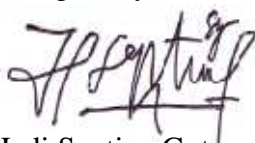
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia /format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 4 Juli 2012

Yang menyatakan,



(Hadi Septian Gotama)

ABSTRAK

Nama : Hadi Septian Gotama
Program Studi : Kimia
Judul : Oksidasi Parsial Metana Menggunakan Co-ZSM-5: Pengaruh *Double Template* dan Perlakuan Alkali Terhadap Mesoporositas dan Selektifitas Produk

Zeolit ZSM-5 mesopori disintesis menggunakan *double template* TPAOH dan polimer kationik PDDA. Katalis Co-ZSM-5 disiapkan dengan cara impregnasi ion *cobalt* (2.6 wt% zeolit) pada ZSM-5 mesopori, agar memperoleh katalis heterogen untuk oksidasi parsial gas metana menjadi metanol menggunakan oksigen sebagai sumber oksidannya. Analisis XRD zeolit, pencitraan SEM dan BET mengindikasikan bahwa penambahan waktu *ageing* meningkatkan kristalinitas ZSM-5, tetapi di sisi lain juga menurunkan luas permukaan, mesoporositas, dan ukuran kristal ZSM-5. Perlakuan alkali pada ZSM-5 *double template* menyebabkan penurunan baik mesoporositas dan kristalinitas ZSM-5. Sebelum digunakan untuk aplikasi, Co-ZSM-5 dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 3 jam dalam aliran O₂ (200 mL/min). Reaksi katalitik berlangsung pada suhu 150 °C selama 30 menit dalam sistem *batch reactor* yang terdiri dari metana, N₂ (rasio CH₄:N₂ = 0.5:2) dan katalis Co-ZSM-5 (2.6 wt%). Produk diekstraksi dengan etanol dan dianalisis menggunakan GC-FID. Analisa GC-FID menunjukkan bahwa oksidasi parsial metana pada ZSM-5 dengan mesoporositas tinggi memiliki kecenderungan terhadap pembentukan metanol. Sedangkan, ZSM-5 dengan mesoporositas yang lebih rendah menghasilkan produk lain yang tidak teridentifikasi selain metanol. Hasil ini menunjukkan bahwa selektifitas produk oksidasi parsial metana dapat ditentukan dengan mengatur mesoporositas ZSM-5 sebagai katalis.

Kata Kunci : *double template*, perlakuan alkali, ZSM-5 mesopori, oksidasi parsial

xv+ 62 halaman : 35 gambar ; 12 tabel

Daftar Pustaka : 35 (1974 – 2012)

ABSTRACT

Name : Hadi Septian Gotama
Study Program : Chemistry
Title : Partial Oxidation of Methane Over Co-ZSM-5: Influence of Double Template and Alkaline Treatment to Mesoporosity and Product Selectivity.

Mesoporous ZSM-5 zeolite was synthesized using double template TPAOH and cationic polymer PDDA. Co-ZSM-5 catalyst was then prepared by impregnating cobalt ions (2.6 wt% zeolite) in mesoporous ZSM-5, in order to obtain heterogeneous catalyst for partial oxidation of methane gas to methanol using oxygen as oxidant. XRD pattern of the zeolite, SEM images, and adsorption of BET indicate that the addition of ageing time increases the crystallinity of ZSM-5, but in the other hand decreases the surface area, mesoporosity, and particle size of ZSM-5. In addition, giving alkaline treatment to ZSM-5 double template decreases both mesoporosity and crystallinity of ZSM-5. Before reaction, Co-ZSM-5 were calcined at 550 °C for 3 hours in flow of O₂ (200 mL/min). The catalytic test was performed at 150 °C for 30 minutes in a batch reactor consisting of methane, N₂ (CH₄:N₂ ratio is 0.5:2) and Co-ZSM5 catalyst (2.6 wt%). The reaction products were collected by extraction with ethanol and analyzed using GC-FID. The analysis of GC-FID shows that the partial oxidation of methane performed by high mesoporosity of ZSM-5 tends to methanol production. While the reaction performed by lower mesoporosity of ZSM-5 results in another unidentified product besides methanol. These results show that the product selectivity of partial oxidation of methane could be determined by tuning the mesoporosity of ZSM-5 as catalyst.

Keywords : double template, alkaline treatment, mesoporous ZSM-5, partial oxidation
xv+ 62 pages : 35 pictures ; 12 tables
References : 35 (1974 – 2012)

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN.....	xv
BAB 1. PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang	1
1.1 Perumusan Masalah	3
1.2 Tujuan Penelitian	3
1.3 Hipotesis.....	3
1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....	4
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Zeolit	5
2.1.1 Zeolit Mesopori.....	7
2.1.2 Proses Sintesis Zeolit	8
2.1.3 Kegunaan Zeolit.....	9
2.2 Zeolit ZSM-5.....	10
2.2.1 Sintesis Zeolit Mesopori	12
2.3 Oksidasi Parsial Metana.....	15

2.4 Karakterisasi Zeolit Mesopori.....	17
2.4.1 TGA (<i>Thermal Gravimetric Analysis</i>)	17
2.4.2 XRD (<i>X-Ray Diffraction</i>).....	17
2.4.3 FTIR (<i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>)	18
2.4.4 SEM-EDS (<i>Scanning Electron Dispersed X-ray Spectroscopy</i>)	18
2.4.5 AAS (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>).....	19
2.4.6 Karakterisasi Struktur Pori.....	19
2.5 Karakterisasi Produk dengan GC-FID (<i>Gas Chromatography-Flame Ionization Detector</i>)	21
BAB 3. METODE PENELITIAN	
3.1 Bahan dan Alat.....	23
3.1.1 Bahan	23
3.1.2 Alat.....	23
3.2 Prosedur Penelitian.....	24
3.2.1 Pembuatan Larutan.....	24
3.2.1.1 Pembuatan Larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.249 M.....	24
3.2.1.2 Pembuatan Larutan NaOH 0.2 M.....	24
3.2.2 Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA)	24
3.2.3 Perlakuan Alkali ZSM-5 <i>Double Template</i>	25
3.2.4 Preparasi Katalis Co-ZSM-5.....	27
3.2.5 Uji Aplikasi	27
3.3 Karakterisasi Material.....	28
3.3.1 XRD	28
3.3.2 SEM EDS	28
3.3.3 BET	28
3.3.4 FTIR	28

3.3.5 TGA	28
3.3.6 AAS.....	29
3.3.7 GC-FID	29
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	
4.1 Sintesis Zeolit ZSM-5 <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA)....	30
4.2 Perlakuan Alkali Pada ZSM-5 <i>Double Template</i>	31
4.3 Analisa TGA	32
4.4 Analisa Difraksi Sinar-X (XRD).....	33
4.5 Analisa Spektroskopi IR (FTIR)	36
4.6 Analisa SEM-EDS	39
4.7 Analisa Mesoporositas dengan Adsorpsi Nitrogen	44
4.8 Analisa Uji Aplikasi pada <i>Batch Reactor</i>	49
BAB 5. KESIMPULAN DAN SARAN	
5.1 Kesimpulan	58
5.2 Saran.....	58
DAFTAR ACUAN	59

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Tetrahedra alumina dan silika (TO ₄) pada struktur zeolit	5
Gambar 2.2 Beberapa Zeolit Alam	6
Gambar 2.3 Material Berpori	7
Gambar 2.4 Skema Alat Autoclaf	8
Gambar 2.5 Kerangka Struktur MFI	9
Gambar 2.6 Channel pada Zeolit ZSM-5	11
Gambar 2.7 Struktur TPAOH	13
Gambar 2.8 Struktur PDDA	13
Gambar 2.9 Skematik Visualisasi Pembentukan Mesopori pada Medium Alkali	14
Gambar 2.10 (a) Zeolit ZSM-5; (b) Saluran ZSM-5; (c) Geometri M-ZSM-5 dimana M = Co	16
Gambar 2.11 Tipe Grafik Adsorpsi Isotermal berdasarkan IUPAC	20
Gambar 2.12 Kromatografi Gas	21
Gambar 3.1 Diagram Alir Kerja Penelitian	22
Gambar 3.2 Bagan Alir Sintesis dan Karakterisasi ZSM-5 dengan <i>Double Template</i> (TPAOH dan PDDA)	26
Gambar 3.3 Bagan Alir Perlakuan Alkali ZSM-5 <i>Double Template</i>	26
Gambar 3.4 Skema Reaktor Uji Katalis Oksidasi Parsial Metana	27
Gambar 4.1 Proses Pembentukan Pori Meso dari Proses Kalsinasi	31
Gambar 4.2 Data Grafik TGA Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan menggunakan <i>Double Template</i>	33
Gambar 4.3 Pola Difraksi ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at (C), Dan Co-ZSM-5-dtv-at	34

Gambar 4.4 Pola Difraksi ZSM-5-dt (A), ZSM-5-dt-at (B), Co-ZSM-5-dt-at (C),	36
Gambar 4.5 Gambar Difraktogram Standar ZSM-5 Standar	36
Gambar 4.6 Spektra FT-IR ZSM-5-dtv sebelum kalsinasi dan sesudah Kalsinasi.....	37
Gambar 4.7 Spektra FTIR ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at (C), dan Co-ZSM-5-dtv-at(D)	39
Gambar 4.8 Pencitraan SEM ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-dt (C), dan ZSM-5-dt-at (D)	40
Gambar 4.9 Pencitraan SEM ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at(C), dan Co-ZSM-5-dtv-at (D) pada perbesaran 20000x dan 35000x	43
Gambar 4.10 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt.....	44
Gambar 4.11 Distribusi Ukuran Pori Zeolit ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt.....	44
Gambar 4.12 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at	46
Gambar 4.13 Distribusi Pori Zeolit ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at	48
Gambar 4.14 Grafik Waktu Retensi Standar Metanol	51
Gambar 4.15 Grafik Waktu Retensi Standar Etanol	52
Gambar 4.16 Grafik Waktu Retensi Standar Formaldehid	52
Gambar 4.17 Grafik Waktu Retensi Standar Campuran Formaldehid, Metanol, dan Etanol	53
Gambar 4.18 Grafik Waktu Retensi Zeolit Co-ZSM-5-dt + CH ₄	53
Gambar 4.19 Grafik Waktu Retensi Zeolit Co-ZSM-5-dt regenerasi + CH ₄ ...	54

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Data Zeolit Tipe MFI	10
Tabel 2.2 Data zeolit ZSM-5.....	11
Tabel 4.1 Jenis sampel Zeolit ZSM-5 hasil preparasi	32
Tabel 4.2 Perbandingan intensitas data XRD ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt.....	34
Tabel 4.3 Rasio Si/Al (dalam % massa) berbagai zeolit sintesis	41
Tabel 4.4 Perbandingan Karakteristik Zeolit ZSM-5 dengan Waktu <i>ageing</i> yang berbeda	45
Tabel 4.5 Data Perbandingan BET Zeolit ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at	47
Tabel 4.6 Waktu retensi Sampel Co-ZSM-5-dt dan standar	51
Tabel 4.7 Waktu retensi Sampel Co-ZSM-5-dt Regenerasi dan Standar.....	54
Tabel 4.8 Waktu retensi Sampel Regenerasi Co-ZSM-5-dt, Co-ZSM-5-dtv dan Standar.....	55
Tabel 4.9 Ringkasan Rata-Rata % Metanol Produk yang Dihasilkan oleh Katalis	57
Tabel 4.10 Perhitungan % Konversi dan Mol Metanol/ g Katalis yang Dihasilkan	57

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. <i>Area Volume Summary</i> ZSM-5-dtv	63
Lampiran 2. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5-dtv	64
Lampiran 3 <i>Area Volume Summary</i> ZSM-5-dtv-at	65
Lampiran 4 Distribusi Ukuran Pori ZSM-5-dtv-at.....	66
Lampiran 5 <i>Area Volume Summary</i> Co-ZSM-5-dtv-at.....	67
Lampiran 6 Distribusi Ukuran Pori Co-ZSM-5-dtv-at.....	68
Lampiran 7 <i>Area Volume Summary</i> ZSM-5-dt	69
Lampiran 8 Distribusi Ukuran Pori ZSM-5-dt.....	70
Lampiran 9 Kurva Standar dan Kadar Logam Co dalam Zeolit	71
Lampiran 10 Data GC-FID Co-ZSM-5-dt + CH ₄ Waktu Reaksi 60 Menit dan Data GC-FID Co-ZSM-5-dtv + CH ₄ Waktu Reaksi 30 Menit.....	72
Lampiran 11. Data GC-FID Etanol dan Metanol	73
Lampiran 12. Data GC-FID Formaldehida	74
Lampiran 13. SEM-EDS ZSM-5-dtv	75
Lampiran 14. SEM-EDS ZSM-5-dtv-at.....	76
Lampiran 15. SEM-EDS ZSM-5-ndtv-at.....	77
Lampiran 16. SEM-EDS Co-ZSM-5-dtv-at.....	78
Lampiran 17. SEM-EDS ZSM-5-dt	79
Lampiran 18. SEM-EDS ZSM-5-dt-at.....	80
Lampiran 19. Data TGA Zeolit ZSM-5	81
Lampiran 20. Mekanisme Reaksi Oksidasi Parsial Metana Menjadi Metanol	82

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Metana adalah gas rumah kaca yang dapat menghasilkan pemanasan global ketika terlepas ke atmosfer. Emisi gas metana berasal dari alam seperti lautan, lapisan es permanen, tanah-tanah yang gembur, serta berasal dari aktivitas manusia. Berbagai upaya telah dilakukan untuk mengurangi emisi gas metana di atmosfer, diantaranya adalah dengan cara mengkonversi gas metana menjadi bentuk senyawa yang lebih bermanfaat, misalnya memanfaatkan komponen gas alam ini untuk mensintesis produk yang mempunyai nilai tambah lebih seperti etilen, metanol atau formaldehida (Fellah et al., 2011). Konversi ini dapat dilakukan dengan berbagai cara, seperti oksidasi parsial. Dewasa ini, konversi tersebut banyak yang menggunakan zeolit sebagai katalisnya.

Dalconi (2003) menyatakan bahwa zeolit yang dimodifikasi dengan ion logam transisi semakin menarik perhatian sebagai katalis yang menjanjikan untuk berbagai reaksi penting (El-Bahy et.al., 2003, p.364). Zeolit dapat bertindak sebagai tempat untuk mengaktivasi ion logam transisi dan menyediakan sistem ligan yang unik dengan koordinasi tipe berbeda untuk kation. Sobolev (1995) melaporkan bahwa zeolit ZSM-5 yang dimodifikasi dengan logam Fe memiliki kemampuan untuk mengkonversi metana menjadi metanol dan formaldehida dengan menggunakan N_2O sebagai oksidannya. Karena terbatasnya ketersediaan N_2O , penggunaan molekul oksigen sebagai oksidan dianggap lebih menjanjikan. Penelitian yang dilakukan Beznis et al. (2009 dan 2010) berhasil mensintesis *Cobalt-ZSM-5* (Co-ZSM-5) yang mampu mengoksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida dengan oksigen sebagai sumber oksidannya. Beznis juga menjelaskan bahwa selektivitas produk ditentukan oleh spesi kobalt yang dihasilkan dimana spesi yang banyak terdispersi dalam saluran zeolit akan lebih banyak mengarah ke pembentukan formaldehida. Jika spesi kobalt dalam bentuk oksidannya banyak yang terdapat pada permukaan zeolit, maka pembentukan produk akan mengarah ke metanol.

Salah satu keterbatasan yang dimiliki zeolit adalah pori berukuran mikro yang membatasi transpor massa molekul ke dalam kristal zeolit (Van Donk, 2005) dan menurunnya kemampuan zeolit mikropori dalam proses katalisis akibat faktor sterik yang diakibatkan oleh ukuran porinya. Keterbatasan ini dapat diatasi dengan cara menghadirkan sistem mesopori yang baik pada saat proses sintesis ataupun perlakuan setelah sintesis. Pori berukuran meso ini diharapkan dapat mempermudah transpor massa reaktan ke dalam sisi aktif zeolit dan meningkatkan performa zeolit sebagai katalis (Chal et al., 2011). Zeolit ZSM-5 dengan pori berukuran meso dapat disintesis dengan beberapa metode, diantaranya desilikasi, dealuminasi dan penggunaan *template* sebagai pengarah struktur meso pada zeolit. *Template* yang biasa digunakan sebagai agen pengarah struktur mesopori adalah molekul organik, surfaktan dan polimer kationik (Chal et al., 2011).

Pada penelitian Yusri (2012) zeolit ZSM-5 mesopori berhasil disintesis menggunakan *secondary template*, yaitu sintesis dilakukan dengan menggunakan *double template*, tetrapropilammonium hidroksida (TPAOH) dan polidialildimetilammonium klorida (PDDA). Zeolit ZSM-5 hasil sintesisnya menunjukkan karakterisasi mesoporositas yang dominan dengan volume meso yaitu 0.6481 cc/gr dari volume total 0.7771 cc/gr. Pada penelitian lain yang dilakukan Octaviani (2012), metode desilikasi atau yang dikenal dengan perlakuan alkali dilakukan pada ZSM-5 komersial dan ZSM-5 hasil sintesis dengan *template* yang secara efektif dapat meningkatkan mesoporositas pada ZSM-5 dengan kenaikan volume meso mencapai 18.58 % untuk ZSM-5 komersial dan 26.09 % untuk ZSM-5 hasil sintesis. Studi awal reaksi oksidasi parsial metana menggunakan Co-ZSM-5 sendiri telah dilakukan Yusri dan Octaviani (2012) dalam sistem *atmospheric fixed bed reactor*. Akan tetapi, belum didapatkan produk metanol seperti yang diinginkan disebabkan waktu kontak katalis dengan reaktan yang terlalu cepat sehingga reaksi yang berlangsung tidak maksimal. Oleh karena itu, diperlukan sistem yang dapat memperlama kontak katalis dengan reaktan seperti sistem *batch reactor* yang digunakan Beznis et al. (2010).

Pada penelitian ini akan disintesis ZSM-5 mesopori dengan menggabungkan metode *double template* dan perlakuan alkali. Selain itu, dilakukan modifikasi pada waktu *ageing* gel zeolit saat sintesis yang bertujuan memperkecil ukuran

kristal zeolit sehingga diharapkan dapat meningkatkan kinerjanya sebagai katalis. Tahap selanjutnya, aplikasi zeolit ZSM-5 sebagai katalis dilakukan dengan mengimpregnasi zeolit ZSM-5 mesopori dengan logam *cobalt* (Co) yang selanjutnya digunakan untuk oksidasi parsial gas metana menjadi metanol dan formaldehida dengan sistem *batch reactor* termodifikasi.

1.2 Perumusan Masalah

1. Bagaimana pengaruh mesoporositas ZSM-5 *double template* terhadap perlakuan alkali?
2. Bagaimana pengaruh ukuran kristal ZSM-5 *double template* terhadap penambahan waktu pemeraman?
3. Apakah penggunaan *batch reactor* termodifikasi memberikan hasil uji aplikasi oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida yang lebih baik dibandingkan *atmospheric fixed bed reactor* ?

1.3 Tujuan Penelitian

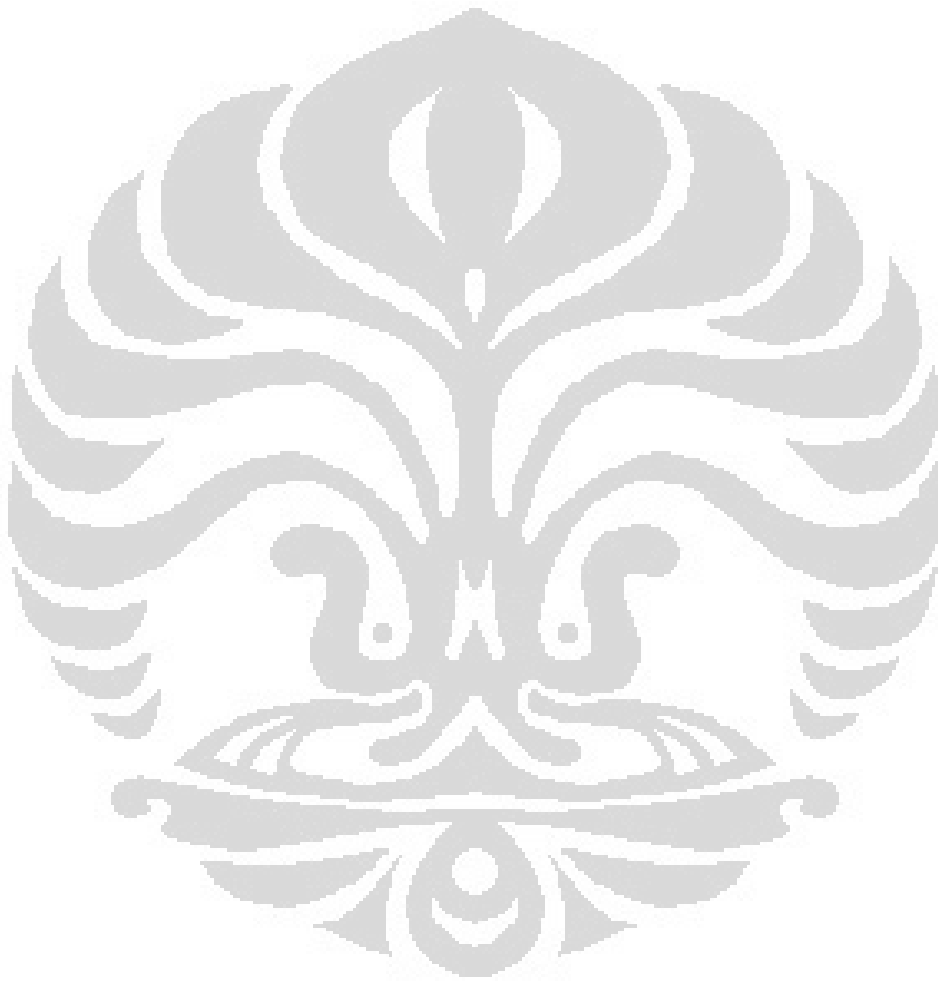
Tujuan dari penelitian ini adalah memperoleh informasi mengenai mesoporositas zeolit ZSM-5 *double template* terhadap perlakuan alkali. Selain itu, akan dilihat pula pengaruh penambahan waktu *ageing* gel terhadap ukuran kristal ZSM-5. Kemudian, penggunaan *batch reactor* termodifikasi diharapkan dapat memberikan informasi yang baik untuk uji aplikasi oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida.

1.4 Hipotesis

1. Mesoporositas zeolit ZSM-5 dapat ditingkatkan dengan memberikan perlakuan *Alkali* terhadap Zeolit ZSM-5 *double template*.
2. Penambahan waktu pemeraman memberikan hasil ukuran kristal ZSM-5 yang lebih kecil dan homogen.
3. Penggunaan *batch reactor* termodifikasi memberikan hasil uji aplikasi oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida yang lebih baik dibandingkan *atmospheric fixed bed reactor*.

1.5 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini dibatasi pada sintesis dan karakterisasi zeolit ZSM-5 mesopori dengan metode *double template* dan *alkaline treatment* yang selanjutnya dimanfaatkan untuk uji aplikasi oksidasi metana menjadi metanol dan formaldehida dengan menggunakan sistem *batch reactor*.



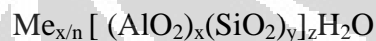
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Zeolit

Zeolit adalah kelompok mineral aluminasilikat terhidrat dengan kerangka dasar yang dibentuk oleh jaringan tak terbatas tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 secara tiga dimensi yang saling berhubungan satu sama lain melalui penggunaan bersama atom oksigen yang diilustrasikan pada Gambar 2.1 (Breck, 2007). Konsekuensi dari muatan 3+ pada Al ketika berikatan dengan tetrahedral Si menyebabkan kerangka menjadi bermuatan negatif sehingga dibutuhkan kation kerangka ekstra (kation organik dan anorganik) untuk menyeimbangkan muatannya agar netral.

Struktur umum zeolit:



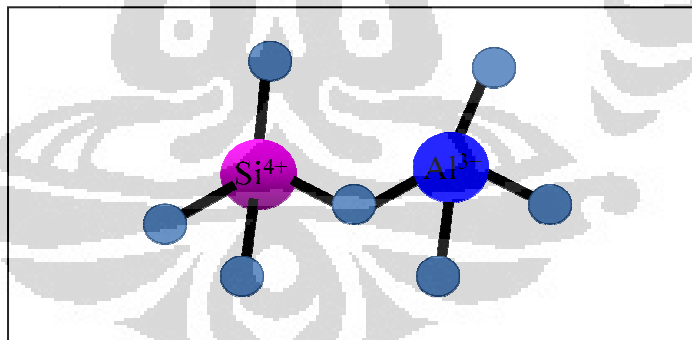
Dimana:

Me = kation alkali atau alkali tanah

n = valensi dari kation

x+y = jumlah tetrahedral dalam unit sel

z = jumlah molekul air



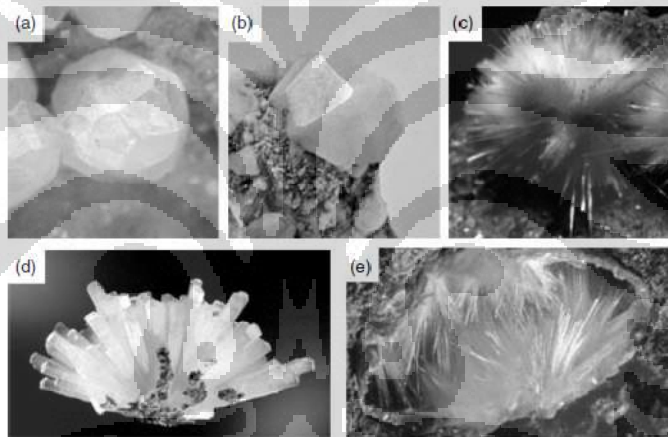
Gambar 2.1. Tetrahedra alumina dan silika (TO_4) pada struktur zeolit

Kation kerangka ekstra merupakan ion yang dapat ditukar sehingga memberikan sifat kaya pertukaran ion pada zeolit (Aurbach et al., 2003). Zeolit menjadi material yang unik karena memiliki sifat-sifat yang khas, seperti kestabilan termal yang tinggi, luas permukaan yang tinggi, pembentukan struktur mikropori yang dipadu dengan selektivitas terhadap bentuk, serta sifat asam yang dapat diatur dengan memainkan rasio Si/Al.

Berdasarkan proses pembentukannya, zeolit dapat diklasifikasikan menjadi dua kelompok yaitu zeolit alam dan zeolit sintesis.

1. Zeolit Alam

Sebagian besar zeolit yang terjadi di alam mempunyai rasio Si/Al yang rendah akibat hilangnya struktur pengarah organik yang dibutuhkan untuk pembentukan zeolit silika. Zeolit alam sering ditemukan dalam sedimentasi batu vulkanik, yang terbentuk melalui proses disolusi abu vulkanik dan tumbuh dibawah kondisi hidrotermal dalam kerak bumi. Aktivitas katalitik zeolit alam terbatas akibat ketidakmurniannya, luas permukaan yang rendah. Serta mempunyai ketidakteraturan pada ukuran pori-porinya. Beberapa contoh zeolit alam pada Gambar 2.2.



Gambar 2.2 Beberapa zeolit alam : (a) ammonioleucite (Fujioka, Japan) ; (b) analcime (Quebec, Canada); (c) erionite (Oregon, USA) ; (d) natrolite (California, USA); dan (e) mordenite (Washington, USA) [Sumber: Sang-Eon Pak and Nanzhe Jiang, Morphology of Large Zeolite Crystals, Wiley-VCH, 1991]

2. Zeolit Sintesis

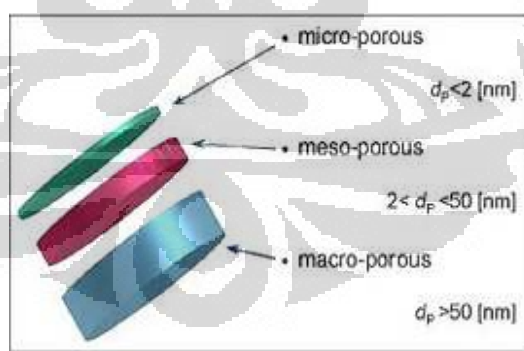
Zeolit sintesis memiliki kemurnian yang lebih tinggi dibandingkan zeolit alam dan memiliki rasio Si/Al yang dapat disusun sesuai kebutuhan. Zeolit Sintesis dibagi menjadi empat jenis, berdasarkan perbandingan jumlah Si/Al yaitu (Edith M. Flanigen, 2010) :

- a. Zeolit kadar Si/Al rendah, sekitar < 2 . Struktur zeolit sebagian besar dibentuk oleh empat, enam, delapan, cincin tertrahedral. Contoh : zeolit A dan zeolit X.
- b. Zeolit kadar Si/Al sedang, sekitar 2-5. Struktur zeolit dibentuk oleh lima cincin Contoh: Y, mordenite dengan pori besar, omega.
- c. Zeolit kadar Si/Al tinggi, sekitar 10 – 100. Struktur zeolit dibentuk sebagian besar oleh lima cincin tetrahedral. Contoh : ZSM-5, beta.
- d. Zeolit Si (tanpa Al), sekitar Si/Al > 100 . Contoh : *Silicalite*.

Kebiasaan menurun dengan bertambahnya rasio Si/Al, konsentrasi kation dan kapasitas penukar ion (sebanding dengan aluminium) menurun (Walton et al., 2006).

2.1.1. 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 2.3. 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).



Gambar 2.3 Material Berpori

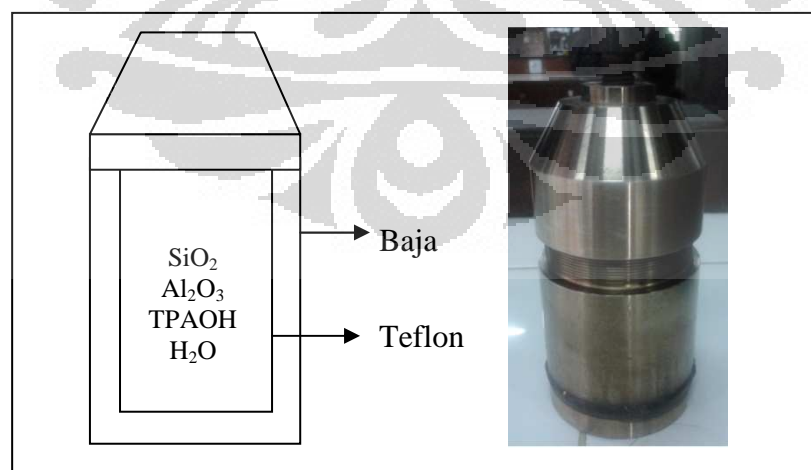
[Sumber: Peters, 2000]

Luas permukaan yang tinggi dari zeolit pada dasarnya disebabkan oleh jaringan mikropori seragam yang menyediakan peluang selektifan bentuk yang sempurna (Groen et al., 2005). Luas permukaan yang tinggi sangat menguntungkan pada penerapan zeolit sebagai katalis tetapi, di sisi yang lain

mikropori yang kecil pada zeolit secara signifikan mempengaruhi transpor massa ke dalam dan dari sisi aktif yang terletak dalam mikropori yang pada akhirnya membatasi aktivitas katalitik zeolit (Holm et al., 2009). Berbagai metode telah dikembangkan untuk memperbaiki performa dari katalis zeolit. Salah satunya dengan mensintesis material mesopori yang mengatasi keterbatasan mikropori. Zeolit mesopori mempunyai keunggulan karena menggabungkan sifat dari zeolit mikropori (sisi aktif yang tinggi dan kestabilan hidrotermal) dan material mesopori (transport massa yang cepat) (Wang et al., 2010).

2.1.2. Proses Sintesis Zeolit

Metode umum yang dipakai untuk mensintesis zeolit adalah sistem hidrotermal menggunakan senyawa organik seperti tetrapropil ammonium bromida atau tetrapropil ammonium hidroksida sebagai *template* struktur pengarah MFI (D.W. Breck, 1974). Sistem hidrotermal didefinisikan sebagai metode pembuatan kristal yang tergantung pada kelarutan mineral dalam air panas di bawah kondisi tekanan tinggi (Byrappa, 2007). Tekanan tinggi ini dihasilkan dari temperatur dan pelarut dalam sistem itu sendiri. Pada sistem hidrotermal, pertumbuhan kristal dilakukan dalam suatu piranti yang terdiri dari wadah baja tertutup rapat yaitu autoklaf yang dilapisi bahan teflon seperti diilustrasikan pada Gambar 2.4.



Gambar 2.4 Skema alat autoclaf

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. Pada sistem ini dapat dilakukan pengaturan pertumbuhan kristal yang diinginkan dengan cara mengatur komposisi reaktan, suhu dan lama proses berlangsungnya sistem hidrotermal sehingga dapat dihasilkan kristal dengan kualitas yang baik. Proses hidrotermal adalah kondisi paling efektif yang dapat meningkatkan kemampuan air dalam mensolvasi, meningkatkan kelarutan reaktan, dan mengaktivasi reaktivitas bahan baku, dan menghasilkan peningkatan laju nukleasi dan kristalisasi (Ruren Xu, 2007).

2.1.3. Kegunaan Zeolit

Zeolit mempunyai sifat kimia dan sifat fisik yang khas dan unik, sehingga banyak digunakan dalam berbagai aplikasi seperti *drying agent*, penukar ion, adsorben, dan katalis (Lesley E.Smart dan Elaine A.Moore, 2005). Zeolit sebagai katalis berkaitan dengan adanya pusat-pusat aktif pada permukaan zeolit dan dalam saluran zeolit, serta sifat-sifat keasaman-kebasaan zeolit. Transformasi hidrokarbon oleh zeolit dapat dilakukan akibat keasaman kuat zeolit yang dibuat dengan beberapa jalur, termasuk pertukaran kation NH_4^+ dan pertukaran kation multivalent. Disamping keasaman, keistimewaan zeolit yang lain berhubungan dengan efek konsentrasi reaktan di dalam saluran/*channel* dan mempercepat reaksi biomolekular, seperti transfer hidrogen intermolekular yang efisien. Untuk zeolit silika, sifat organofiliknya dapat menjalankan konversi oksigenat hidrokarbon polar menjadi paraffin dan aromatik (Auerbach et al., 2003).

Zeolit yang dimodifikasi dengan ion logam transisi semakin menarik perhatian sebagai katalis yang menjanjikan untuk berbagai reaksi penting. Zeolit dapat bertindak sebagai tempat untuk mengaktivasi ion logam transisi dan menyediakan sistem ligan yang unik dengan koordinasi tipe berbeda untuk kation. Pada umumnya, struktur zeolit, tipe, lokasi dari kation dan koordinasinya termasuk faktor-faktor yang mengontrol aktivitas katalitik. Diantara ion logam transisi, logam *Cobalt* (Co) menunjukkan aktivitas yang tinggi dalam banyak





reaksi. Elbahy et al. (2008) melaporkan bahwa katalis Co-ZSM-5 dapat digunakan secara efektif untuk mendegradasi polutan organik seperti pewarna tekstil. Dia juga menambahkan bahwa kenaikan logam kobalt diatas 10 % wt secara drastis dapat menurunkan kristalinitas kerangka MFI yang pada akhirnya dapat menurunkan kerja katalitiknya.

2.2 Zeolit ZSM-5

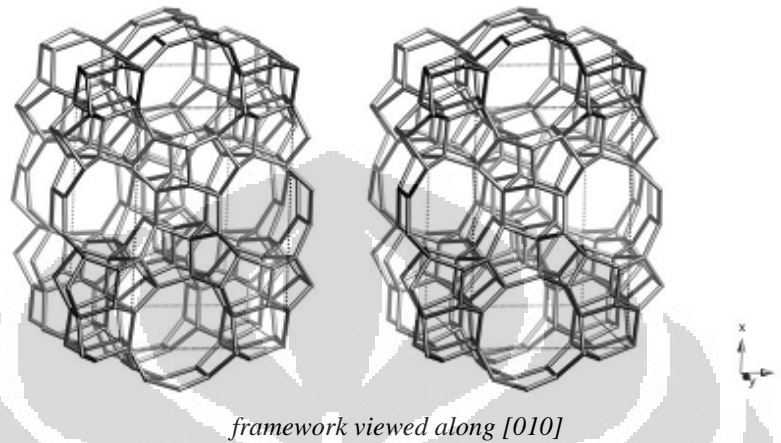
Zeolit ZSM-5 pertama kali disintesis oleh Landolt dan Argauer dari Mobil Co. pada 1972, merupakan zeolit tipe pori medium yang memiliki struktur zeolit cincin 10 dengan dua tipe saluran, lurus dan zig-zag (Teng Xue et.al., 2012). ZSM-5 merupakan salah satu zeolit dengan framework tipe *Mordenite Framework Inverted* (MFI), dengan rumus umum $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$. Zeolit ZSM-5 mempunyai aplikasi yang luas seperti sebagai katalis dalam bidang petroleum dan petrokimia karena keasamannya, aktivitas katalitik yang unik, ukuran pori, kestabilan termal dan selektivitas bentuk yang dapat diatur dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan ukuran kristal dari produk (D. Goto et.al., 2010). Berikut informasi mengenai zeolit ZSM-5 berdasarkan *Atlas of Zeolite Framework, Sixth Revised Edition* dan *International Zeolite Assosiation (IZA)* yang 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>	$18.4 \text{ T/1000 \AA}^3$
<i>Ring sizes (# T-atoms)</i>	10 6 5 4
<i>Channel system</i>	<i>3-dimensional</i>
<i>Secondary building unit</i>	5-1

<i>Composite building units</i>	mor	cas	mel	mfi
				

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

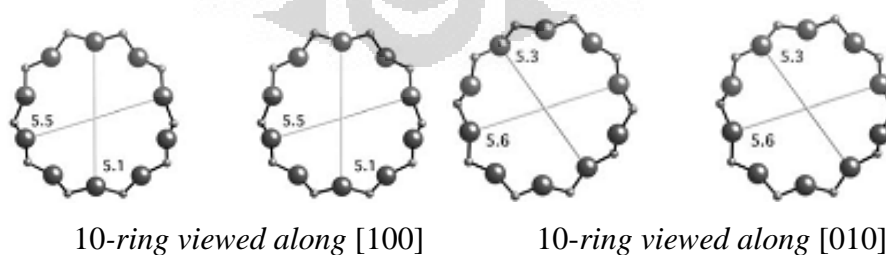


Gambar 2.5 Kerangka Struktur MFI

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>	$\{[100] \mathbf{10} \ 5.1 \times 5.5 \leftrightarrow [010] \mathbf{10} \ 5.3 \times 5.6\}^{***}$ (3-dimensional)		

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



Gambar 2.6 Channel pada Zeolit ZSM-5

[Sumber: Baerlocher., 2007]

2.2.1 Sintesis ZSM-5 Mesopori

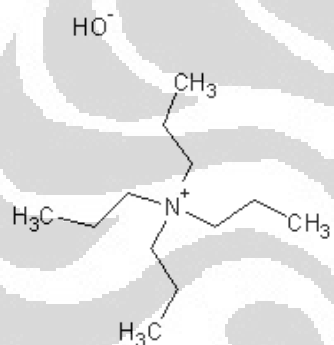
a. Metode *Template*

Metode ini sering disebut sebagai metode yang konstruktif karena dapat dilakukan pengaturan pori tergantung dari jenis dan banyaknya *template* yang digunakan. Pada metode ini, *template* berperan sebagai struktur pengarah pembentukan zeolit. Zeolit mesopori secara sukses dapat disintesis dengan menggunakan berbagai *template* karbon keras seperti karbon berukuran nano, karbon aerogel, dan karbon mesopori (Egeblad et al., 2007). Karbon digunakan sebagai *template* keras dikarenakan mudah dihilangkan melalui kalsinasi, akan tetapi terdapat masalah dalam hal dispersi dan kecocokan *template* organik dalam larutan sintesis akibat sifat hidrofobiknya. Metode lain untuk sintesis zeolit mesopori adalah penggunaan *template* lunak, seperti setiltrimetilammonium bromida (CTAB) dan polidialildimetil ammonium klorida (PDDA).

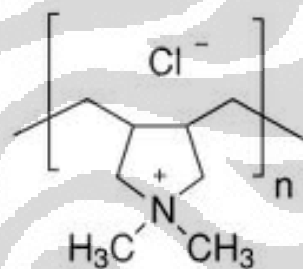
Sintesis ZSM-5 diketahui dapat dilakukan dengan pemeraman gel selama 18-72 jam pada suhu antara 30°C dan 90°C dengan penambahan surfaktan kation CTAB pada suhu kristalisasi yang tidak terlalu tinggi. Kristalinitas ZSM-5 yang disintesis dipengaruhi oleh suhu kristalisasi, waktu pemeraman, waktu kristalisasi dan perbandingan Si/ Al dari gel (Goncalves et al., 2008). Wang, Lifeng et al. (2010) juga melaporkan sintesis zeolit mesopori hirarki dengan pengontrolan mesoporositas melalui *template* dari polimer kationik. Zeolit beta (Beta-H) dan ZSM-5 (ZSM-5-H) berhasil disintesis menggunakan polimer kationik dari polidialildimetil ammonium klorida (PDDA pada Beta-H) dan dimetildialil ammonium klorida (PDDAM pada ZSM-5-H) sebagai agen pengarah struktur meso. Zeolit yang dihasilkan menunjukkan luas permukaan yang besar, porositas yang dapat diatur, pori meso yang terhubung dengan dinding zeolit serta kestabilan hidrotermal yang baik.

Pada tahun 2012, Yusri berhasil melakukan modifikasi sintesis ZSM-5 dengan menggunakan Tetrapropil ammonium hidroksida (TPAOH) sebagai *template* pertama dan PDDA sebagai *template* kedua pengarah struktur meso. TPAOH merupakan surfaktan kationik ($C_{12}H_{29}NO$, BM=203.364 g/mol) yang biasa digunakan sebagai struktur pengarah zeolit mikropori MFI (ZSM-5) seperti

ditunjukkan pada Gambar 2.7. TPAOH memiliki kemampuan untuk menstabilkan spesi silika selama tahap pencampuran dan penguapan serta mencegah kerusakan kerangka selama pengeringan. *Template* organik ini tidak membentuk *micel*, tetapi berinteraksi kuat dengan spesi silika dan memainkan peranan selama proses pengeringan silika mesopori (Wang, Jia et al., 2008). PDDA sendiri merupakan polimer kationik hidrofilik yang digunakan sebagai penunjuk struktur meso pada sintesis zeolit dan mempunyai densitas muatan positif yang tinggi sehingga memudahkan polimer ini untuk berinteraksi dengan muatan negatif dari aluminosilikat (Gambar 2.8). Rantai lunaknya memudahkan untuk bergerak lebih bebas dibandingkan *template* keras seperti karbon sehingga sangat cocok saat kristalisasi zeolit (Wang, Lifeng et al., 2010).



Gambar 2.7 Struktur TPAOH



Gambar 2.8 Struktur PDDA

b. Metode Desilikasi

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., 2001) menunjukkan bahwa *alkali treatment* menghasilkan mesopori tanpa perubahan pada struktur mikropori dan keasaman zeolit, dan menghasilkan peningkatan aktifitas katalis.

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. Pada suhu 338 K 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 yang lebih rendah, 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 2.9.



Gambar. 2.9 Skematik visualisasi pembentukan mesopori pada medium alkali

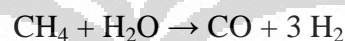
[Sumber : Ramirez et al., 2010, dengan modifikasi]

Pada penelitian yang dilakukan Savitri (2012), 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 peningkatan pori berukuran meso sebesar 18.58 % dan 26.09 % untuk ZSM-5 hasil sintesis. Selain metode desilikasi, pada *post treatment* juga dikenal metode *steaming* yang mengarah pada dealuminasi dimana ekstraksi dilakukan pada atom Al. Sayangnya, dealuminasi

pada zeolit berkadar Si tinggi seperti ZSM-5 umumnya mengarah pada pembatasan mesoporositas dan mempengaruhi sifat keasaman dari zeolit.

2.3 Oksidasi Parsial Metana

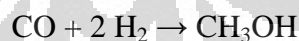
Oksidasi parsial metana menjadi senyawa oksigenat seperti metanol dan formaldehida merupakan salah satu dari teknologi potensial yang sangat menarik untuk pemanfaatan gas alam. Dewasa ini, pembakaran material berharga ini berguna untuk menghasilkan energi. Sebagai bahan mentah dalam industri kimia, metana diproses untuk menghasilkan gas sintesis yang kemudian diubah menjadi metanol atau formaldehida. Pada tekanan sedang 1 hingga 2 MPa (10–20 atm) dan temperatur tinggi (sekitar 850 °C), metana bereaksi dengan uap air (*steam*) dengan katalis nikel untuk menghasilkan gas sintesis menurut reaksi kimia berikut:



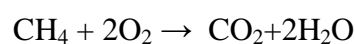
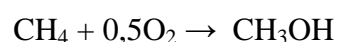
Reaksi ini, umumnya dinamakan *steam-methane reforming* atau SMR, merupakan proses reaksi endotermik yang tinggi dan juga mahal. Penelitian terkini berhasil menurunkan kondisi tekanan pada proses oksidasi parsial dengan menggunakan oksigen sebagai agen pengoksidasinya sesuai dengan reaksi berikut:

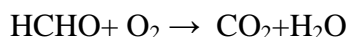
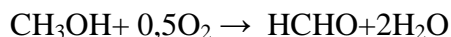


Karbon monoksida dan hidrogen kemudian bereaksi dengan katalis untuk menghasilkan metanol sesuai dengan reaksi berikut:

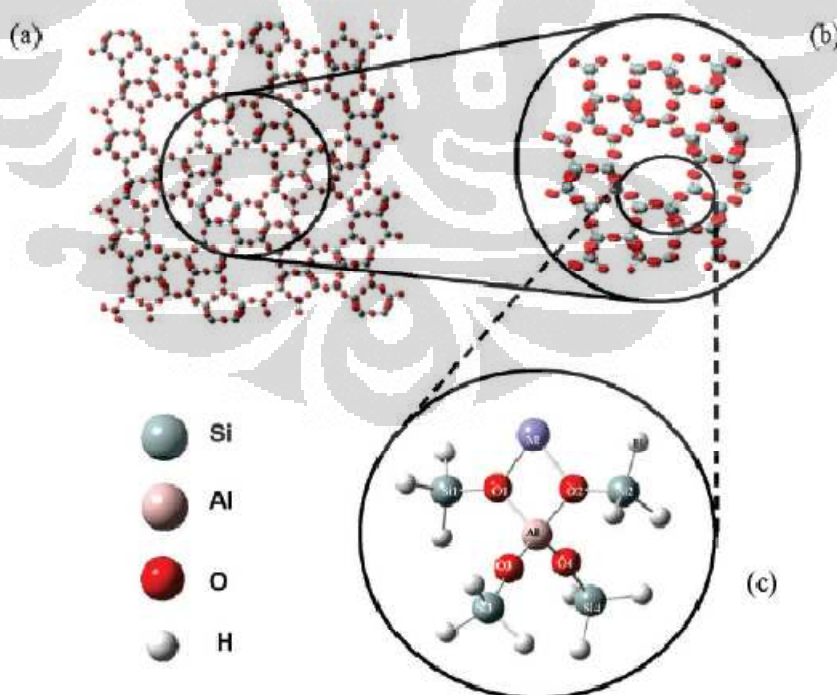


Metanol dan karbon dioksida merupakan produk asli reaksi ini. Formaldehida dihasilkan dari oksidasi metanol. Kehadiran karbon dioksida merupakan hasil oksidasi lanjut dari formaldehida.





Beznis et al. (2010) melaporkan bahwa logam *cobalt* (Co) pada ZSM-5 dapat digunakan sebagai katalis oksidasi parsial metana dengan adanya oksigen sebagai sumber oksidannya. Menurutnya, Selektifitas dan reaktifitas dari Co-ZSM-5 dipengaruhi oleh spesi cobalt yang ada pada zeolit. Jika sebagian besar spesi Co berada pada permukaan zeolit dalam bentuk CoO dan Co₃O₄, maka selektifitas cenderung ke pembentukan produk metanol. Peningkatan luas permukaan pada zeolit secara bersamaan dapat meningkatkan spesi CoO dan Co₃O₄ yang terbentuk pada zeolit. Pada akhirnya reaktifitas dan selektifitas akan meningkat ke pembentukan methanol. Dia menyebutkan pada dasarnya konversi metana menjadi metanol dengan Co-ZSM-5 terdiri dari 3 tahap, (1) pembentukan spesi aktif oleh kalsinasi dalam udara; (2) reaksi spesi aktif dengan metana pada temperatur rendah (423 K) dan (3) ekstraksi produk yang teradsorbsi dengan pelarut protik polar. Gambar 2.10 mengilustrasikan permodelan logam Co yang menempel pada pori/ saluran zeolit ZMS-5.



Gambar 2.10 (a) Zeolit ZSM-5; (b) Saluran ZSM-5; (c) Geometri M-ZSM-5

dimana M= Co. [Sumber: Fella, M.F., Isik Onal (2010)]

2.4 Karakterisasi Zeolit Mesopori

2.4.1 TGA (*Thermal Gravimetric Analysis*)

Teknik pengukuran–TGA termasuk dalam metode analisis termal, berdasarkan prinsip pengukuran perubahan sifat fisika dan kimia suatu material. Teknik ini digunakan untuk mengukur perubahan berat dari suatu senyawa sebagai fungsi dari suhu. Ketika dilakukan pemanasan, dekomposisi senyawa terjadi pada rentang suhu tertentu dimana dekomposisinya akan terekam dari penurunan berat senyawa tersebut. Melalui metode ini dapat diketahui suhu dimana *template* pengarah zeolit dapat hilang seluruhnya dan 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.

2.4.2 XRD (*X-Ray Diffraction*)

Difraksi sinar-X digunakan untuk mengidentifikasi kristalinitas zeolit ZSM-5 sintesis dengan cara membandingkan posisi puncak 2 theta serta intensitas yang dihasilkan dengan membandingkannya dengan data ZSM-5 standar. Setiap padatan kristal mempunyai pola serbuk sinar-X yang khas. Pola ini merupakan *fingerprint* dalam mengidentifikasi kristal. Setelah diidentifikasi, struktur kristal dapat ditentukan dengan kristalografi sinar-X. kristalografi sinar-X digunakan untuk mempelajari susunan atom dalam struktur kristal, menentukan jarak antar atom, serta sudut yang dibentuk antar atom. Max von Laude menyatakan bahwa kristal dapat digunakan sebagai kisi tiga dimensi untuk difraksi radiasi elektromagnetik. Ketika radiasi elektromagnetik melewati suatu materi, terjadi interaksi dengan elektron pada atom dan dihamburkan ke segala arah. Untuk beberapa arah, gelombang berada dalam suatu fasa dan saling memperkuat satu sama lain sehingga terjadi interferensi konstruktif. Sementara itu, sebagian gelombang tidak dalam satu fasa dan saling meniadakan sehingga terjadi interferensi destruktif. Interferensi konstruktif bergantung pada jarak antar bidang (d) dan besar sudut difraksi (θ). Interferensi konstruktif memenuhi hukum Bragg yang dinyatakan dalam persamaan berikut:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad n= 1, 2, 3, \dots$$

2.4.3 FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*)

FTIR (*Fourier Transform Infrared Spectroscopy*) adalah instrumen yang dapat mengidentifikasi tipe ikatan kimia dalam molekul. FTIR digunakan dalam mengidentifikasi terutama ikatan Si-O dan Al-O yang khas terdapat dalam struktur zeolit ZSM-5. Bila suatu molekul menyerap sinar IR maka di dalam molekul akan terjadi perubahan tingkat energy vibrasi/ rotasi, tetapi hanya transisi vibrasi/ rotasi yang dapat menyebabkan perubahan momen dipole yang aktif mengabsorpsi sinar IR. Data FTIR didapatkan dari penggabungan dan pengkonversian dari sejumlah energi yang diserap atau ditransmisikan dengan menggunakan pendekatan deret fourier. Teknologi FTIR moderen sudah terkomputerisasi, penggunaannya menjadi lebih cepat dan lebih sensitif dibandingkan instrumen IR konvensional.

2.4.4 SEM-EDS (*Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersed X-ray Spectroscopy*)

Bentuk morfologi kristal yang heksagonal pada zeolit ZSM-5 serta rasio Si/ Al yang terkandung merupakan informasi penting yang dapat menentukan keberhasilan sintesis ZSM-5. Informasi ini dapat diperoleh dengan analisis SEM-EDS. SEM adalah jenis mikroskopi elektron yg menggambarkan sampel dengan cara *scanning* menggunakan sinar terfokus (*focused beam*) dari elektron berenergi tinggi. Sumber elektron berasal dari katode pijar yang dipanaskan secara vakum. Ketika elektron menumbuk sampel, maka baik sinyal proton maupun elektron akan diemisikan. Sinyal ini akan diterjemahkan oleh detektor dalam bentuk gambaran umum morfologi suatu material. Perbedaan kontras warna yang terdeteksi mewakili topografi permukaan dan komposisi elemen yang berbeda.

Mikroskopnya juga menggambarkan sebuah elektron *Energy Dispersed 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).

2.4.5 AAS (*Atomic Absorption Spectroscopy*)

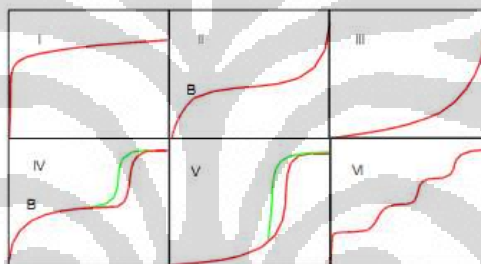
Spektroskopi atom digunakan untuk mengidentifikasi dan menentukan secara kualitatif dan kuantitatif logam dalam larutan. Pengukuran dalam AAS berdasarkan radiasi yang diserap oleh atom yang tidak tereksitasi dalam bentuk uap. Sumber cahaya yang digunakan untuk spektroskopi serapan atom umumnya adalah lampu *hollow cathode* berisi unsur yang sama dengan unsur yang akan digunakan untuk pembentukan atom dalam wujud gas. Monokromator digunakan untuk memilih panjang gelombang emisi cahaya yang diinginkan. Detektor yang digunakan adalah suatu fotomultiplier karena sangat sensitif dan responnya terhadap cahaya seragam pada daerah panjang gelombang ultraviolet dan sinar tampak (Erwing, 1985).

2.4.6 Karakterisasi 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.

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 isotherm 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 isothermal dalam fisisorpsi gas ditunjukkan pada Gambar 2.11.



Gambar 2.11 Tipe grafik adsorpsi isothermal berdasarkan IUPAC

[Sumber : Perry., 1997]

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

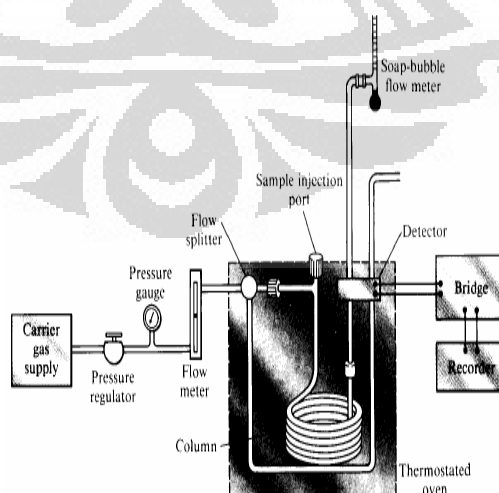
- Tipe I : Tipe ini khas terjadi untuk fisisorpsi gas pada padatan mikropori dan kemisorpsi isothermal.
- Tipe II : Tipe ini biasanya terlihat dari adsorpsi pada padatan non pori.
- Tipe III : Grafik ini khas untuk uap, misalnya air pada padatan hidrofobik.
- Tipe IV : Grafik Tipe IV ini memperlihatkan 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 isothermal seperti anak tangga, biasanya terlihat untuk adsorpsi nitrogen pada karbon tertentu.

2.5 Karakterisasi Produk dengan GC-FID (*Gas Chromatography-Flame Ionization Detector*)

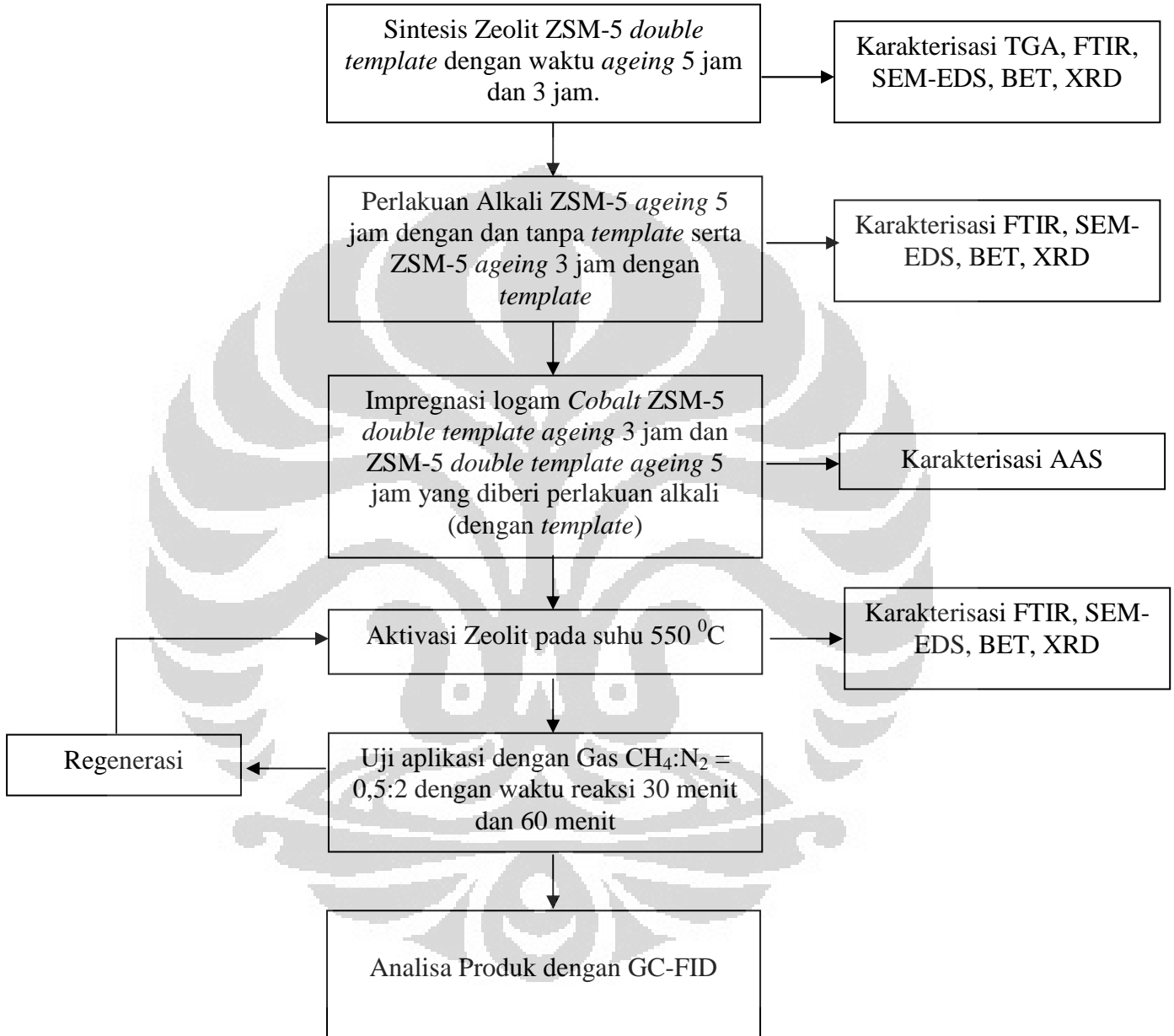
Produk dari aplikasi oksidasi metana dengan katalis Co-ZSM-5 akan dianalisis dengan GC-FID untuk mengetahui ada tidaknya metanol serta formaldehida dalam produk yang dihasilkan. Dasar pemisahan secara kromatografi gas adalah penyebaran cuplikan di antara dua fase, fase diam dan fase gerak. Bila fasa diam yang digunakan bersifat polar maka zat-zat yang bersifat nonpolar akan keluar terlebih dahulu, ditandai dengan waktu retensi yang lebih singkat karena zat yang bersifat polar akan tertahan atau terikat kuat pada fasa diamnya. Sebaliknya jika fasa diam bersifat nonpolar, maka zat yang bersifat non polar akan tertahan lebih lama atau terikat kuat pada fasa diamnya (Roy J. Gritter, 1985)

Pemisahan didasarkan pada perbedaan distribusi dari masing-masing komponen didalam fase diam dan fase gerak. Susunan peralatan dari kromatografi gas adalah tangki gas pembawa, pengendali aliran dan pengatur tekanan, lubang masuk cuplikan, kolom, detektor, perekam, termostat pada gambar 2.12 (Sunardi, 2011). Prinsip kerja dari GC-FID adalah nyala api FID yang dihasilkan oleh pembakaran H_2 dan udara.



Gambar 2.12 Kromatografi Gas [Sumber: Sunardi, 2011]

BAB 3
METODE PENELITIAN



Gambar 3.1 Diagram Alir Kerja Penelitian

3.1 Bahan dan Alat

3.1.1 Bahan

- a. Natrium Hidroksida, NaOH
- b. Asam asetat glasial, CH₃COOH
- c. Sodium aluminat, NaAlO₂
- d. Tetrapropilammonium hidroksida, TPAOH 1M
- e. Tetraetilortosilikat, TEOS
- f. Polidialildimetilammonium klorida, PDDA 35 %
- g. Co(NO₃)₂.6H₂O
- h. Asam florida, HF
- i. Aquademin, H₂O
- j. Akuades, H₂O
- k. Etanol, C₂H₅OH
- l. Metanol, CH₃OH
- m. Formaldehid, HCOH 37 %
- n. Gas Metana, CH₄
- o. Gas Oksigen, O₂
- p. Gas Nitrogen, N₂

3.1.2 Alat

- a. Botol polipropilen (PP)
- b. *Hotplate* dan *magnetic bar*
- c. *Autoclave*
- d. Oven
- e. Botol timbang
- f. Gelas beker dan gelas ukur
- g. Labu ukur
- h. Pipet tetes dan pipet volumetri
- i. Pengaduk kaca dan spatula
- j. Botol semprot
- k. *Furnace*
- l. *Thermostat*

- m. Krus
- n. Kertas Saring Selulosa
- o. Mortar
- p. XRD (Shimadzu XRD-7000)
- q. SEM-EDS (JEOL JSM-6390)
- r. BET (Quantachrome Quadrawin Version 3.12)
- s. GC-FID (Shimadzu GC-2010)
- t. FTIR (Shimadzu IR Prestige-21)
- u. TGA (Q50)
- v. AAS (Shimadzu AAS AA 6300)
- x. *Batch Reactor* Termodifikasi

3.2 Prosedur Penelitian

3.2.1 Pembuatan Larutan

3.2.1.1 Pembuatan Larutan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.249 M

Sebanyak 0.1234 g kristal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dimasukkan ke botol timbang dan kemudian dilarutkan dalam akuademin. Setelah larut, diencerkan hingga 10 mL.

3.2.1.2 Pembuatan Larutan NaOH 0.2 M

Sebanyak 2 g NaOH dilarutkan dalam akuademin di dalam botol timbang. Larutan kemudian diencerkan dalam labu 250 mL.

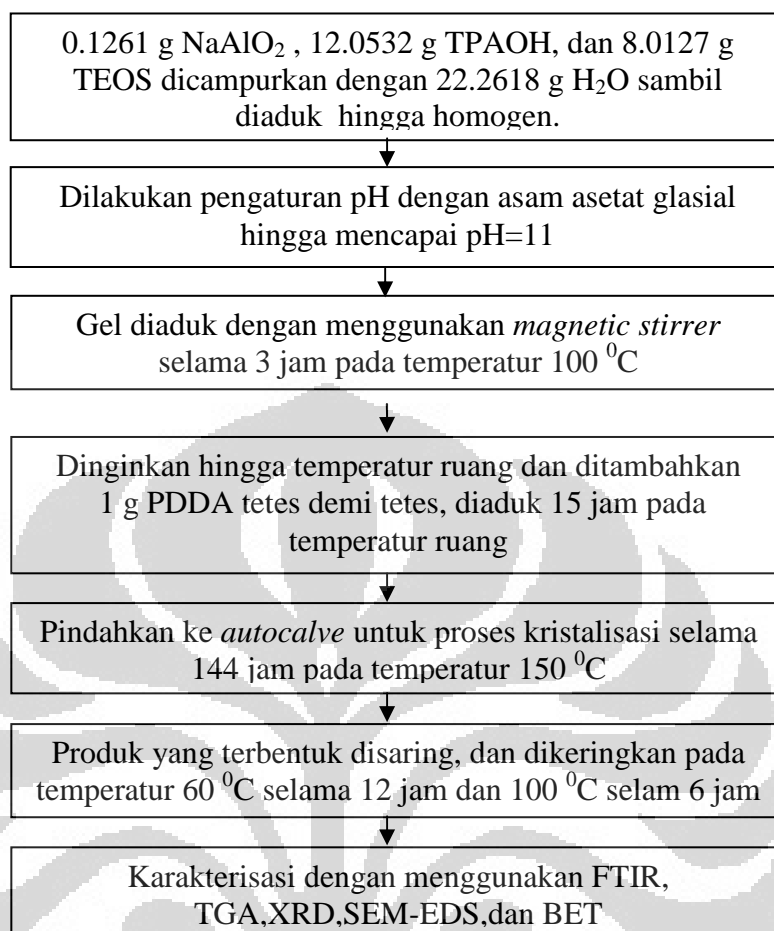
3.2.2 Sintesis ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template* (TPAOH dan PDDA)

0.1261 g NaAlO_2 , 12.0532 g TPAOH, dan 8.0127 g TEOS dicampurkan dengan 22.2618 g H_2O , diaduk hingga homogen. Setelah homogen dilakukan pengaturan pH dengan menggunakan asam asetat glasial hingga mencapai pH 11. Pengadukan dilanjutkan selama 3 jam pada temperatur 100°C (*ageing*). Kemudian ditambahkan 1 g PDDA (35 wt.%) ke dalam campuran tersebut dan diaduk selama 15 jam pada temperatur ruang, lalu gel dipindahkan ke dalam *autoclave* untuk selanjutnya mengalami kristalisasi pada temperatur 150°C

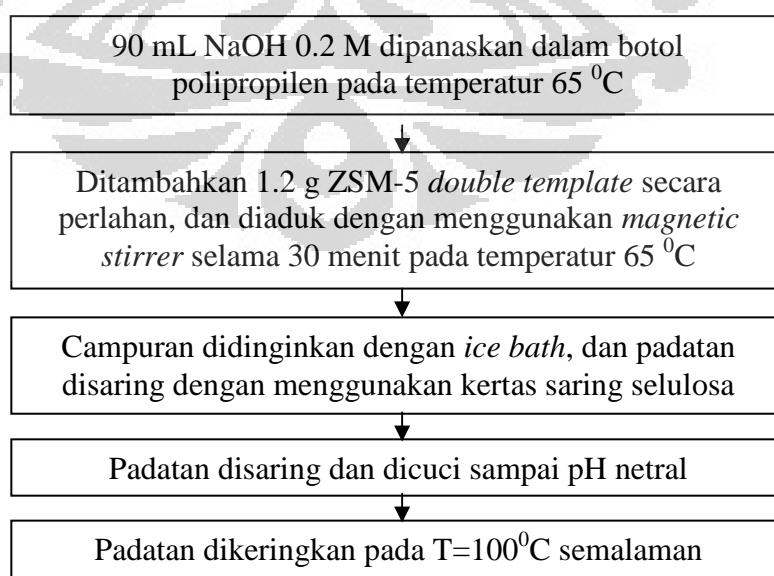
selama 144 jam. Produk yang dihasilkan kemudian dikumpulkan, dicuci hingga pH netral, dan dikeringkan pada temperatur 100 °C semalaman. ZSM-5 hasil sintesis dikarakterisasi dengan menggunakan FTIR, XRD, BET, TGA dan SEM-EDX. Sampel ini kemudian disebut sebagai ZSM-5-dt. Sebagai tambahan dilakukan sintesis serupa dengan penambahan pada proses *ageing* yaitu menjadi 5 jam. Sampel ini dinamakan ZSM-5-dtv.

3.2.3 Perlakuan Alkali ZSM-5 Double Template

ZSM-5-dt dan ZSM-5 dtv diberi perlakuan alkali dengan cara mendispersikan 1.2 g sampel ke dalam 90 mL NaOH di dalam botol polipropilen (PP) yang disusun dengan menggunakan sistem refluks. Kemudian dilakukan pengadukan selama 30 menit dalam *water bath* pada suhu 65 °C. Kemudian, suspensi didinginkan dalam *ice bath* untuk selanjutnya disaring dan dicuci sampai pH air cucian netral. Kemudian sampel dikeringkan, dioven semalaman pada suhu 100 °C dan dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 5 jam. Hasil produk yang didapat diuji dengan XRD, SEM-EDAX, FTIR, dan BET. Sampel ini kemudian dinamakan ZSM-5-dt-at dan ZSM-5-dtv-at. Sebagai tambahan, pada ZSM-5-dtv dilakukan proses kalsinasi terlebih dahulu sebelum diberi perlakuan alkali. Sampel ini dinamakan ZSM-5-ndtv-at.



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



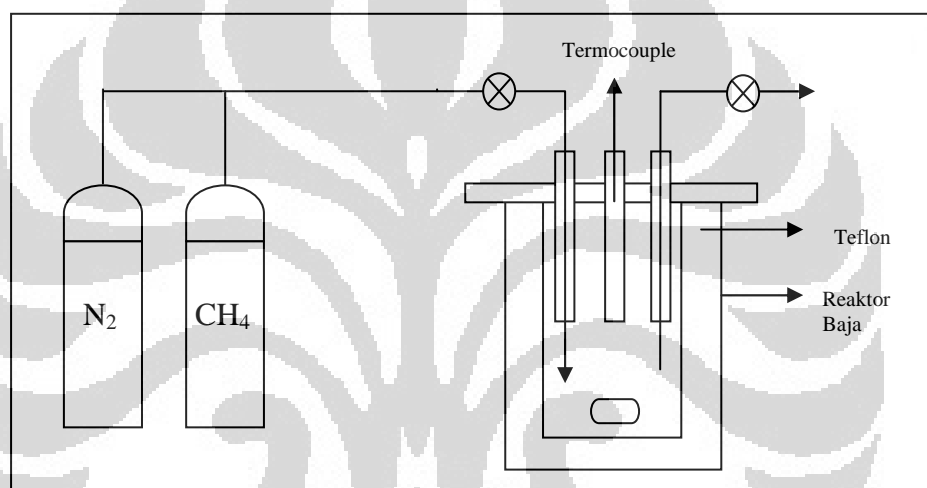
Gambar 3.3 Bagan Alir Perlakuan Alkali ZSM-5 *Double Template*

3.2.4 Preparasi Katalis Co-ZSM-5

ZSM zeolit di *treatment* dengan menggunakan $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 0.249 M (1 g zeolit dicampurkan dengan 1.7 mL $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ (2,5 wt%)). Sampel kemudian dikeringkan pada temperatur 100°C semalaman. Cobalt yang telah terikat dengan zeolit dianalisis dengan menggunakan AAS. 10 mg Co-ZSM-5 dilarutkan dalam 0.1 M HF untuk selanjutnya dilakukan uji dengan AAS.

3.2.5 Uji Aplikasi

Reaksi dilakukan dalam *batch reactor* termodifikasi dengan bagan sebagai berikut :



Gambar 3.4 Skema Reaktor Uji Katalis Oksidasi Parsial Metana

Sebelum dilakukan reaksi, 1 g zeolit dikalsinasi pada temperatur 550°C (dengan kenaikan temperatur $3-4^\circ\text{C}/\text{menit}$) selama 3 jam dengan aliran oksigen. Setelah kalsinasi, sampel dibiarkan dingin pada suhu dan tekanan ruang serta di-*flushed* dengan gas nitrogen selama 10 menit. Gas metana dan nitrogen dialirkan dengan perbandingan 0.5:2 bar. Zeolit dipanaskan pada temperatur 150°C (dengan kenaikan temperatur $10^\circ\text{C}/\text{menit}$). Temperatur dijaga hingga 30 menit reaksi. Produk diekstrak dengan ethanol dengan perbandingan 0.8 g zeolit/ 3 mL ethanol dan dianalisis dengan menggunakan GC-FID. Zeolit kemudian dilakukan regenerasi dengan mengkalsinasi pada temperatur 550°C untuk kemudian digunakan kembali. Setelah itu, dilakukan reaksi pada waktu reaksi 1 jam.

3.3 Karakterisasi Material

3.3.1 XRD

Analisis dengan XRD 7000 dilakukan dengan difraksi Phillips PW 1710 dengan menggunakan radiasi Cu K α . Pengukuran dilakukan dari rentang $2\theta = 2-50$.

3.3.2 SEM-EDS

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

3.3.3 BET

Analisis BET dilakukan dengan menggunakan Quantachrome Quadrawin Version 3.12. Isoterm adsorpsi menggunakan gas nitrogen dengan *outgas temperature* 300 °C dan bath temperatur 77.3 K. Luas permukaan dihitung dengan menggunakan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET) berdasarkan pada data adsorpsi tekanan parsial (P/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 diambil dari jumlah nitrogen yang diadsorpsi pada P/Po 0.99. Dan volume mesopori didapatkan dengan cara persamaan: $V_{\text{mesopori}} = V_{\text{total}} - V_{\text{mikropori}}$.

3.3.4 FTIR

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

3.3.5 TGA

Uji TGA dilakukan dengan menggunakan TGA Q50 *Thermogravimetric Analyzer*. Kondisi pengujian adalah dengan menimbang sejumlah tertentu sampel dan dimasukkan ke dalam *crucible*. *Crucible* berisi sampel ditempatkan pada *chamber* pengujian dengan mengatur suhu kesetimbangan pada suhu 50 °C dan

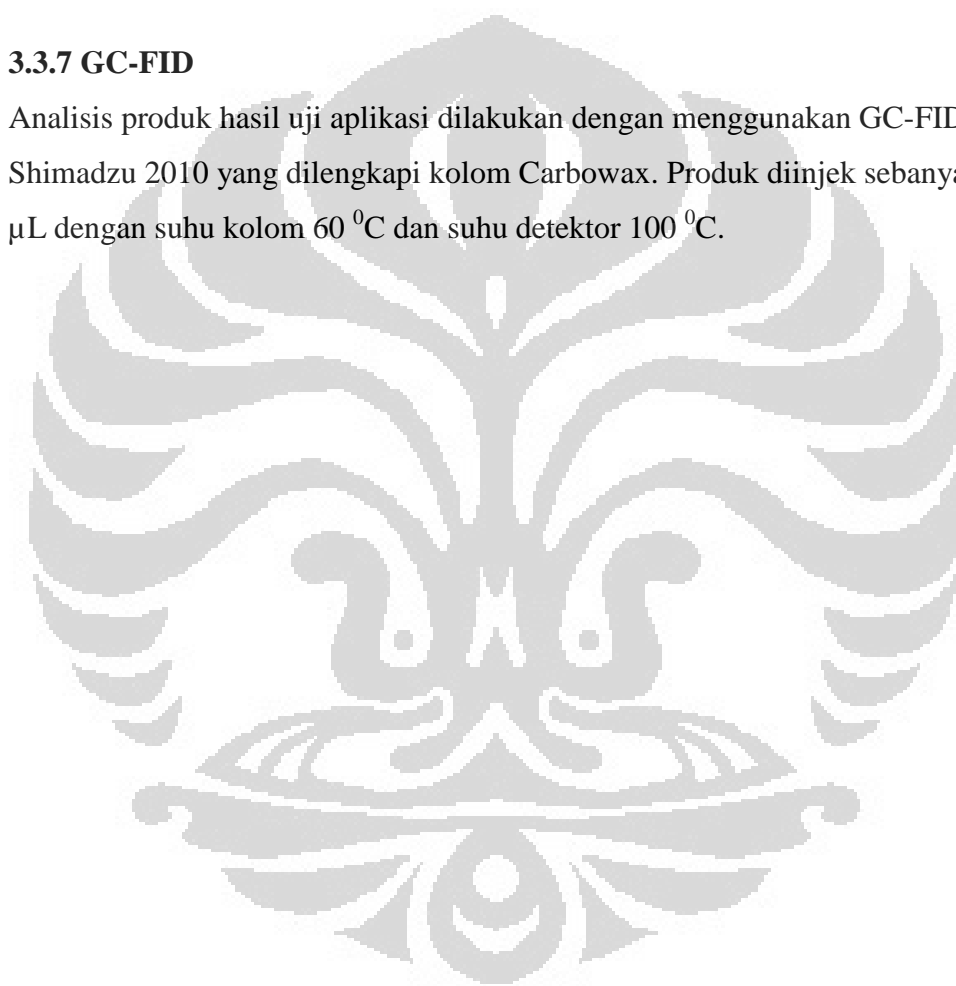
dilanjutkan pemanasan dari 50 °C hingga 800 °C dengan kecepatan kenaikan temperatur 20 °C/menit dan kecepatan aliran gas nitrogen 40 mL/ menit.

3.3.6 AAS

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

3.3.7 GC-FID

Analisis produk hasil uji aplikasi dilakukan dengan menggunakan GC-FID Shimadzu 2010 yang dilengkapi kolom Carbowax. Produk diinjek sebanyak 0,1 µL dengan suhu kolom 60 °C dan suhu detektor 100 °C.



BAB 4

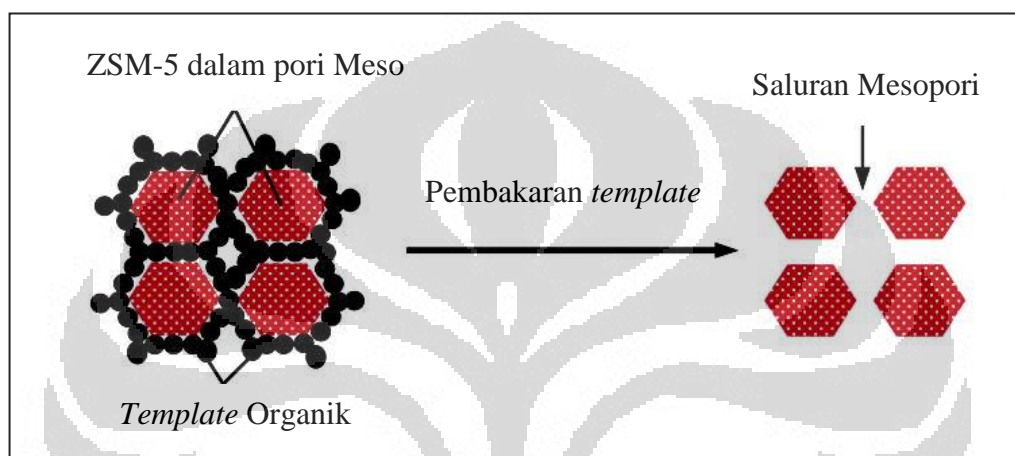
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis zeolit ZSM-5 mesopori ini dilakukan dengan menggunakan gabungan dua metode, yaitu metode *double template* dan *alkaline treatment*. Pada metode *double template*, *template* yang digunakan berupa *template* lunak yang terdiri dari golongan surfaktan dan polimer kationik. *Template* yang digunakan yaitu tetrapropilammonium hidroksida (TPAOH) dan polidialildimetilamonium klorida (PDDA). PDDA berfungsi sebagai *secondary template*, dimana senyawa ini akan mengarahkan terbentuknya pori berukuran meso (2-50nm) pada zeolit. Selanjutnya, dilakukan proses *alkaline treatment* dalam larutan NaOH dengan tujuan untuk mendesilikasi zeolit *double template* sehingga zeolit mesopori yang dihasilkan dapat membentuk pori berukuran meso yang lebih besar lagi.

4.1. Sintesis Zeolit ZSM-5 Double Template (TPAOH dan PDDA)

Sintesis zeolit ini dilakukan dengan metode hidrotermal dan penambahan polimer kationik pada gel zeolit. Sintesis *double template* ini mengikuti metode Wang et al. (2010) yang telah dimodifikasi oleh Silvy Yusri (2012) pada jenis polimer yang digunakan. Pada *template* pertama digunakan TPAOH yang berfungsi sebagai struktur pengarah MFI (struktur khas ZSM-5), kemudian dilakukan penambahan PDDA sebagai *template* kedua penunjuk struktur mesopori, yang memiliki kelebihan diantaranya densitas positif pada rantai polimernya membuat polimer ini dapat dengan mudah berinteraksi dengan aluminasilikat yang bermuatan negatif. Selain itu, rantai lunaknya membuat polimer ini dapat dengan bebas menyesuaikan bentuk dengan spesi silika selama proses sintesis zeolit (Wang, Lifeng et al., 2010). Sebagai sumber silika digunakan Tetraetilortosilikat (TEOS), sedangkan sebagai sumber aluminium digunakan sodium aluminat (NaAlO_2). Sodium alumina tidak hanya baik sebagai sumber aluminium, tetapi logam alkalinnya berfungsi untuk menstabilkan Al pada unit SBU pentasil (5-1) selama tahap nukleasi dan pertumbuhan kristal zeolit (Aurbach et al., 2003). Pada sintesis gel, dilakukan pengaturan pH hingga 11. Umumnya, kristalisasi berbagai tipe zeolit berlangsung pada rentang pH tertentu

dan berlangsung pada suasana basa karena memudahkan terbentuknya anion-anion pembentuk kerangka zeolit, yaitu AlO_3^{3-} atau AlO_2^- dan SiO_4^{4-} . Pada rentang pH 11.3-12.7 akan disukai pembentukan tipe mordenite dan pada pH yang lebih rendah akan disukai pembentukan ZSM-5 (Hans Lechert, 2001). Gambar 4.1 menjelaskan proses kalsinasi yang bertujuan untuk menghilangkan *template* hasil sintesis sehingga dapat dihasilkan ukuran pori yang diinginkan.



Gambar 4.1. Proses pembentukan pori meso dari proses kalsinasi
[Sumber: Tao, Yousheng et al. (2003) dengan modifikasi]

4.2. Perlakuan Alkali pada ZSM-5 *Double Template*

Alkali treatment pada zeolit ZSM-5 sintesis ini sesuai dengan metode yang digunakan Ogura et al (2001). Pada medium alkali, penyerangan anion hidroksida (OH^-) lebih banyak terjadi pada gugus silanol pada permukaan zeolit yang diikuti dengan hidrolisis ikatan $Si-O-Si$ dan $Si-O-Al$ oleh anion hidroksida dari NaOH. Sedangkan, penyerangan ikatan $Al-O-Al$ yang kurang reaktif membantu menjaga kerangka zeolit agar tidak runtuh. Ketika atom-atom Si terekstraksi, memungkinkan struktur pori yang lebih terbuka dan menciptakan mesoporositas pada zeolit tanpa perubahan sifat asam yang signifikan (Muller et al., 2000). Pada proses ini, zeolit yang kelebihan atom aluminium akan menyebabkan kerangka bermuatan lebih negatif sehingga akan distabilkan dengan adanya kation Na^+ yang diikuti dengan pembentukan mesoporositas secara acak. Hal ini disebabkan, ekstraksi anion silikat yang meninggalkan kekosongan (lubang) pada kerangka zeolit. Pembentukan mesoporositas secara acak ini yang menyebabkan ketidak-

seragaman ukuran pori yang dihasilkan. Zeolit ZSM-5 yang mempunyai pori berukuran dominan meso ini kemudian diimpregnasi dengan logam Co yang digunakan untuk katalis oksidasi parsial metana. Mesoporositas yang tinggi pada zeolit diindikasikan dapat meningkatkan difusi reaktan pada sisi aktif zeolit sehingga melalui proses ini, oksidasi parsial dapat berlangsung secara maksimal dengan selektivitas produk yang tinggi. Dari proses preparasi yang dilakukan pada pendahuluan, diperoleh terdapat beberapa sampel yang dirangkum dalam table 4.1.

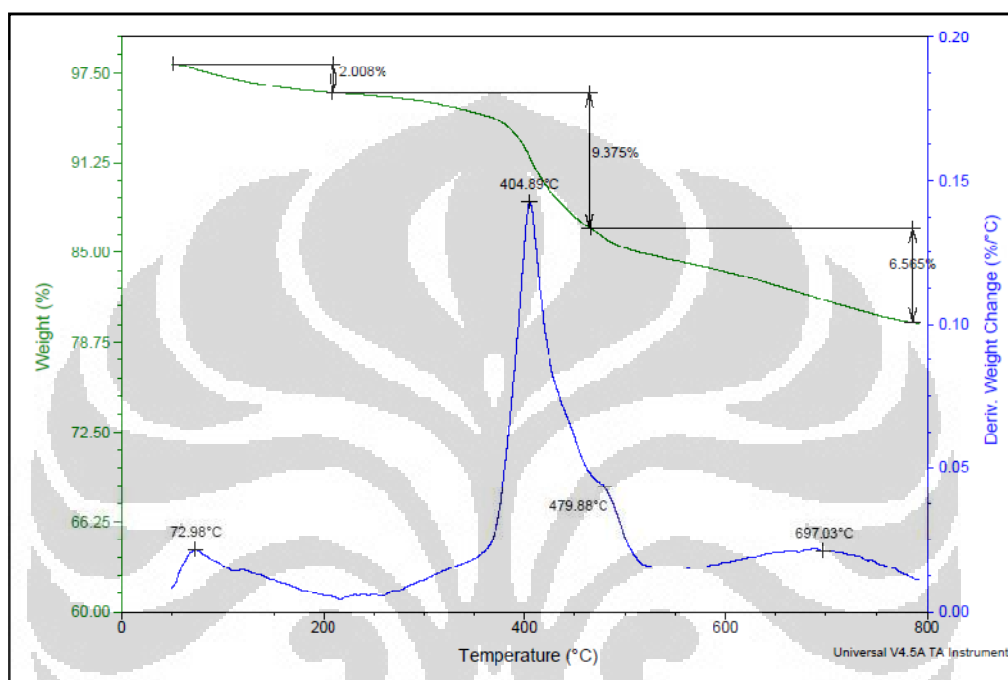
Tabel 4.1 Jenis sampel Zeolit ZSM-5 hasil preparasi

Simbol	Keterangan
ZSM-5-dtv	Sintesis ZSM-5 <i>double template</i> dengan waktu <i>ageing</i> 5 jam
ZSM-5-dtv-at	ZSM-5-dtv dengan <i>template</i> yang mendapat perlakuan alkali
ZSM-5-ndtv-at	ZSM-5-dtv tanpa <i>template</i> yang mendapat perlakuan alkali
Co-ZSM-5-dtv-at	ZSM-5-dtv-at yang telah diimpregnasi dengan logam Co
ZSM-5-dt	ZSM-5 <i>double template</i> dengan waktu <i>ageing</i> 3 jam
ZSM-5-dt-at	ZSM-5-dt dengan <i>template</i> yang mendapat perlakuan alkali
Co-ZSM-5-dt	ZSM-5-dt yang telah diimpregnasi dengan logam Co

4.3. Analisa TGA

Analisa TGA yang dilakukan pada ZSM-5-dt sebelum dihilangkan *template*-nya bertujuan untuk mengetahui kestabilan termal dari zeolit serta senyawa yang berada di dalamnya sehingga proses penghilangan *template* dapat berlangsung secara sempurna. Penghilangan *template* sendiri bertujuan untuk membuka pori zeolit sehingga fungsinya sebagai katalis dapat berlangsung maksimal. Pola TGA dari zeolit ZSM-5 hasil sintesis menunjukkan beberapa puncak yang cukup tajam seperti ditunjukkan pada Gambar 4.2. Puncak pada daerah 50 °C-150 °C menandakan hilangnya massa air pada ZSM-5, *template* pertama (TPAOH) diindikasikan mengalami degradasi pada temperatur sekitar 220 °C -420 °C (Wang et al., 2010). Puncak pada 420 °C -510 °C

mengindikasikan degradasi polimer PDDA yang ditandai secara fisik dengan memudarnya warna coklat pada ZSM-5. Puncak terakhir di area 600 °C menandakan pembakaran sempurna *templat* organik. Berdasarkan perhitungan hasil TGA, kalsinasi mencapai suhu 550 °C akan menyebabkan penurunan massa mencapai 13.68 %. Hasil ini menunjukkan hilangnya surfaktan dan polimer yang ditambahkan selama proses sintesis.



Gambar 4.2 Data Grafik TGA Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Menggunakan *Double Template*

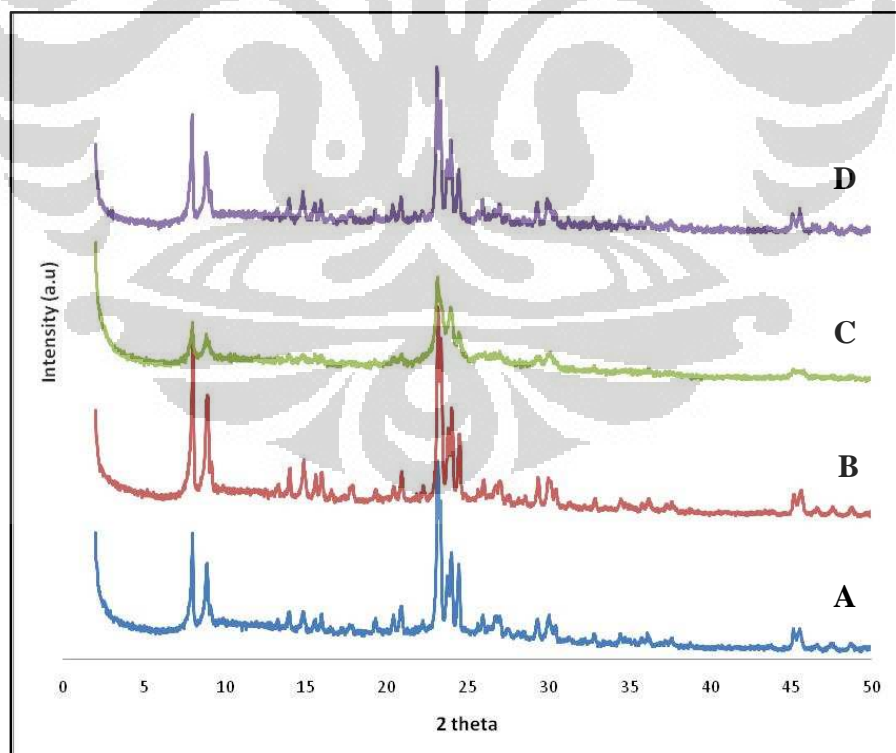
4.4. Analisa Difraksi Sinar –X (XRD)

Pola difraksi sinar-X sampel ZSM-5 mesopori ditunjukkan pada Gambar 4.3 dan 4.4. Dua puncak tajam pada daerah $7.9-9.11^{\circ} 2\theta$ menandakan struktur khas dari ZSM-5 mikropori (Treacy et al., 2001). Hal ini menunjukkan bahwa padatan hasil sintesis termasuk dalam tipe struktur MFI. Puncak khas dari ZSM-5 sendiri juga diketahui dari adanya 3 puncak terkuat pada rentang $22-25^{\circ} 2\theta$ dimana terdapat beberapa puncak doublet pada puncak yang dihasilkan (Mohammed, 2005). Pada sistem monoklin ini, panjang sumbu-sumbunya berbeda satu sama lain serta memiliki sudut kristalografi $\alpha = \gamma = 90^{\circ} \neq \beta$. Pola difraksi ini dihasilkan untuk tipe MFI-ZSM-5 dari penggunaan TPAOH sebagai *template*. Daerah khas mesopori sendiri ditandai dengan adanya puncak pada

sekitar $2^{\circ} 2\theta$. Difraktogram zeolit ZSM-5 mesopori (Gambar 4.3 dan 4.4) menunjukkan kemiripan pola dengan difraktogram ZSM-5 standar (Gambar 4.5) dimana difraktogram ZSM-5 standar memiliki puncak khas pada daerah $7-9^{\circ} 2\theta$ dan pada daerah $22- 25^{\circ} 2\theta$. Data tersebut menunjukkan bahwa tidak terdapat fasa kristalin lain dalam zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis ini. Difraktogram ZSM-5-dtv dengan ZSM-5-dt menunjukkan kemiripan pola. Perbedaan hanya

Tabel 4.2 Perbandingan intensitas data XRD ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt

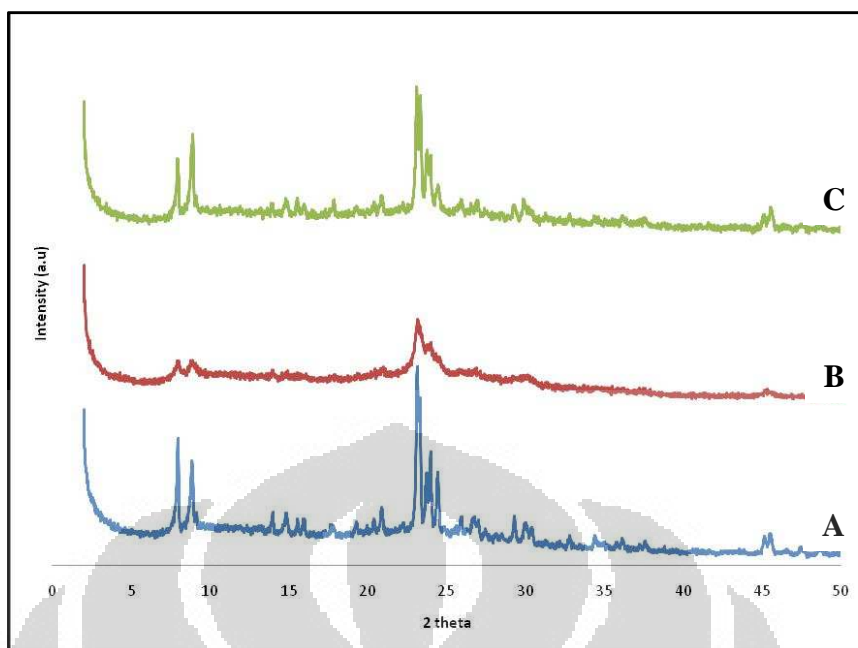
Sampel	Posisi 2θ	Intensitas
ZSM-5-dtv	23.2057	1560
	7.9618	769
	23.9800	737
ZSM-5-dt	23.1772	1291
	7.9380	574
	23.8320	520



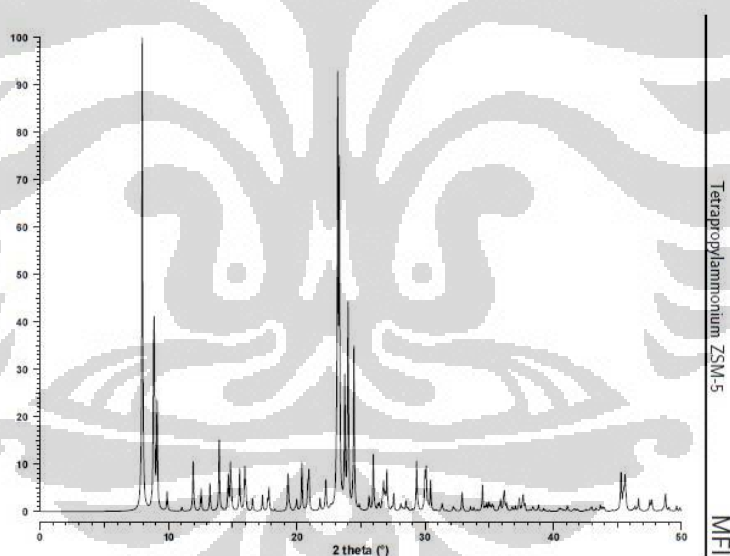
Gambar 4.3 Pola difraksi ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at (C), dan Co-ZSM-5-dtv-at (D).

terletak di intensitas puncak khas ZSM-5 pada ZSM-5-dtv yang lebih tinggi dibandingkan ZSM-5-dt dan ini mengindikasikan bahwa kristalinitas ZSM-5-dtv lebih besar dari pada ZSM-5-dt seperti disajikan pada Tabel 4.2. Kristalinitas yang lebih besar ini kemungkinan disebabkan dari pengaruh waktu *ageing* yang lebih lama sehingga unit pentasil penyusun kerangka zeolit ZSM-5 yang terbentuk lebih banyak.

Pada Gambar 4.3, baik pola difraksi ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv menunjukkan pola difraksi yang hampir sama dan ini menunjukkan bahwa tidak terjadi kerusakan yang signifikan selama proses perlakuan Alkali dan impregnasi Co. Penurunan kristalinitas hanya sedikit terjadi pada Co-ZSM-5-dtv-at yang disebabkan proses impregnasi menghasilkan logam Co yang terdispersi pada permukaan dan saluran ZSM-5, ditandai dengan munculnya puncak lemah pada $31,2^{\circ}$ dan $47,6^{\circ} 2\theta$ yang mengindikasikan adanya Co_3O_4 (Zeinhom et al., 2008). Pembentukan Co_3O_4 sendiri dihasilkan dari aktivasi zeolit pada suhu 550°C . Untuk memastikan bentuk oksida Co yang terbentuk dibutuhkan analisa lebih lanjut dengan menggunakan analisa XPS. Penurunan kristalinitas terbesar terjadi pada ZSM-5-ndtv-at yang ditandai dengan melemahnya puncak pada daerah khas ZSM-5. Hal ini disebabkan proses perlakuan alkali pada ZSM-5-dtv yang telah dihilangkan *template* sebelumnya menyebabkan ekstraksi atom Si yang sangat besar dan berdampak pada kerangka zeolit yang mengakibatkan rusaknya struktur pori. Berbeda pada ZSM-5-dtv-at, penurunan kristalinitas secara signifikan terjadi pada ZSM-5-dt-at yang ditunjukkan pada Gambar 4.4. Hal ini kemungkinan disebabkan perbedaan volume pori pada prekursor awal, dimana ZSM-5-dt mempunyai volume pori berukuran meso yang jauh lebih besar dibandingkan ZSM-5-dtv. Perlakuan alkali pada ZSM-5-dt-at diindikasikan berdampak pada rusaknya pori berukuran meso akibat ekstraksi atom Si yang menyebabkan terbentuknya pori berukuran makro sehingga meruntuhkan kerangka zeolit. Oleh karena itu, impregnasi hanya dilakukan pada ZSM-5-dt yang mempunyai kristalinitas yang lebih besar dan tidak dilakukan pada ZSM-5-dt-at.



Gambar 4.4 Pola difraksi ZSM-5-dt (A), ZSM-5-dt-at (B), dan Co-ZSM-5-dt (C).



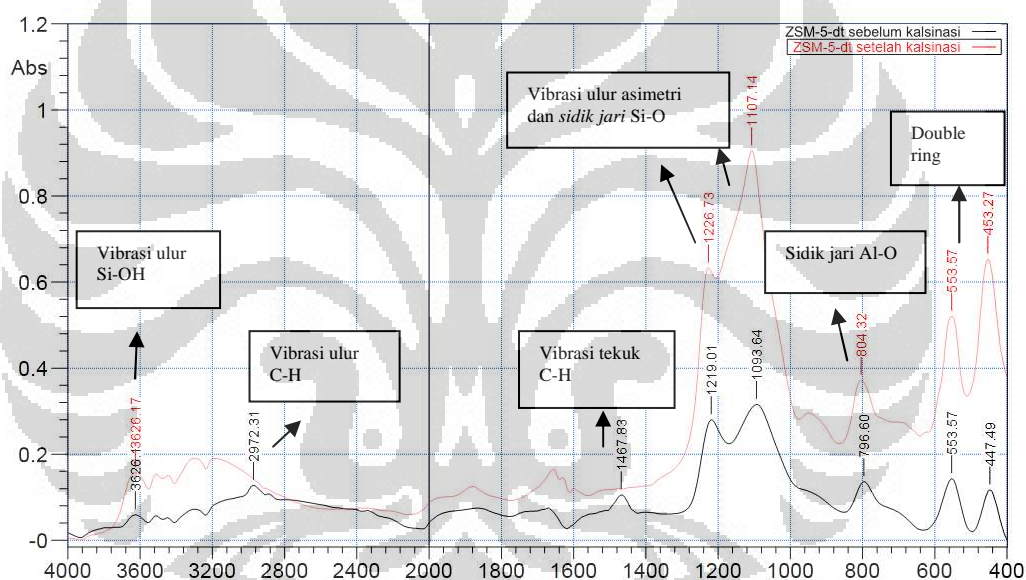
Gambar 4.5 Difraktogram Standar ZSM-5 Standar

[Sumber: *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*]

4.5. Analisa Spektroskopi IR (FTIR)

Spektra vibrasi FTIR digunakan untuk memberikan informasi mengenai pengaruh perlakuan alkali dan impregnasi terhadap struktur ZSM-5. Gambar 4.6 menunjukkan penampakan pita serapan pada ZSM-5-dtv sebelum dan setelah kalsinasi. Spektra ZSM-5-dt sebelum kalsinasi menunjukkan pita serapan ulur

lemah C-H pada daerah $2900\text{--}2972\text{ cm}^{-1}$ dan pita serapan tekuk C-H pada 1467 cm^{-1} akibat kehadiran *template* TPAOH dan PDDA. Kalsinasi menyebabkan terjadinya dekomposisi *template* yang ditandai hilangnya pita serapan yang sesuai dengan *template* (pita serapan ulur dan tekuk C-H). Pada proses ini juga terjadi kenaikan pita serapan pada daerah $453, 553, 804, 1107$ dan 1226 cm^{-1} yang merupakan dampak dari hilangnya *template* menyebabkan kenaikan serapan vibrasi ikatan khas dari zeolit. Pita absorpsi pada daerah 3600 cm^{-1} merupakan puncak karakteristik untuk gugus silanol (Si-OH) baik yang terisolasi pada permukaan zeolit maupun yang terletak di dalam kerangka zeolit (Holm et al., 2009).

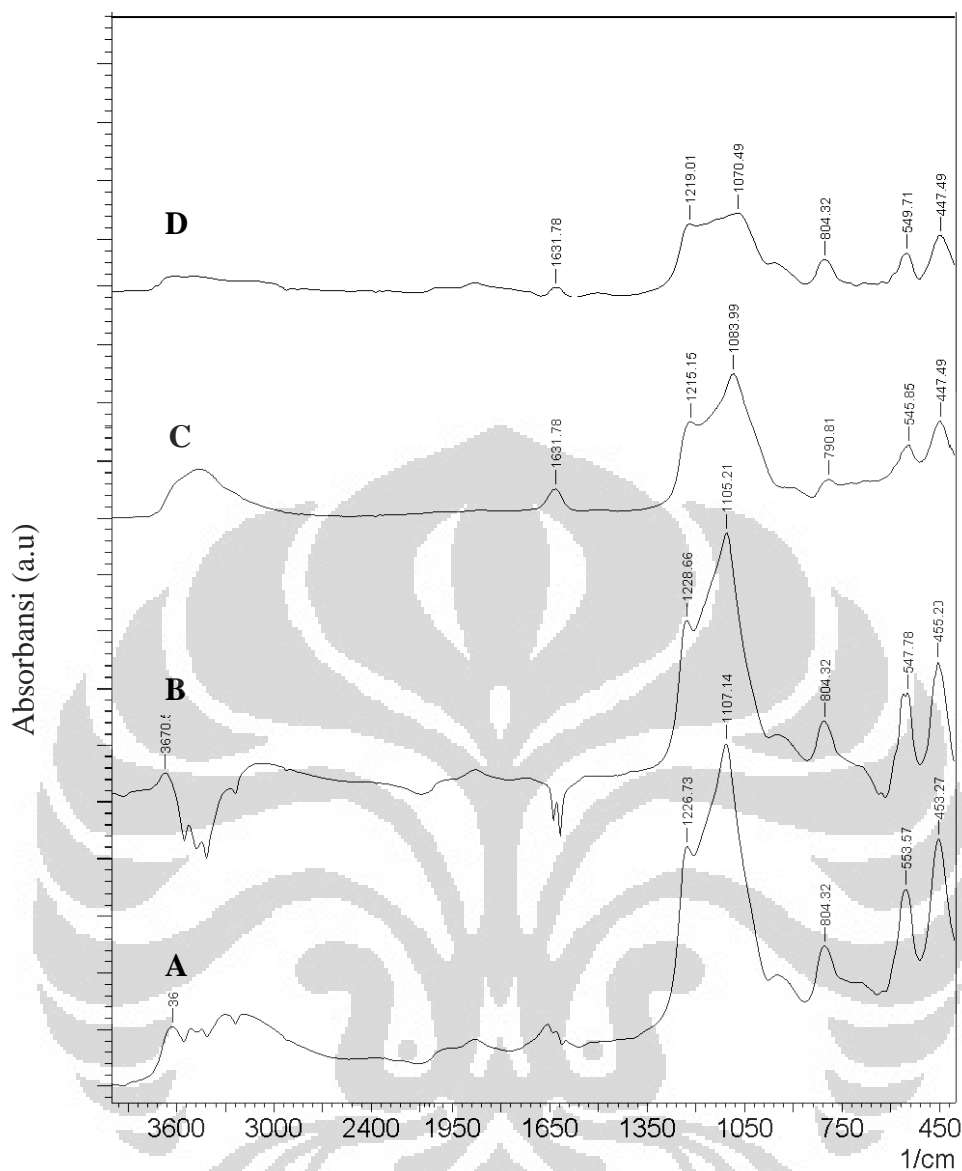


Gambar 4.6 Spektra FTIR ZSM-5-dtv sebelum kalsinasi dan setelah kalsinasi.

Daerah serapan sekitar $1100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ merupakan sidik jari dari zeolit yang menunjukkan adanya vibrasi Si-O dan Al-O. Pada daerah serapan sekitar $1250\text{--}950\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan adanya vibrasi ulur asimetri Si-O dan Al-O dari kerangka aluminasilikat. Double ring (D5R) merupakan karakteristik struktur MFI yang ditandai dengan munculnya pita serapan pada daerah $650\text{--}500\text{ cm}^{-1}$ dimana serapannya akan meningkat seiring kenaikan kristalinitas (Kirsschock et al., 1999). Sementara itu, pita absorpsi pada daerah sekitar $1226, 1107$ 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 et.al, 2008 & L. Shirazi.et.al, 2008).

Pada umumnya, pita ini akan bergeser dengan perubahan rasio silikon terhadap aluminium dimana pergeseran ke daerah panjang gelombang yang lebih rendah akan terjadi seiring dengan penurunan rasio Si/Al, seperti ditunjukkan pada Gambar 4.7. Perlakuan alkali menyebabkan pergeseran panjang gelombang dari 1107.14 cm^{-1} menjadi 1105.21 cm^{-1} pada ZSM-5-dtv. Hal ini menandakan adanya perubahan dari jaringan vibrasi internal tetrahedral SiO_4 dan AlO_4 yang diakibatkan ekstraksi atom Si. Akan tetapi, kristalinitas masih tetap terjaga ditandai dari pita serapan *double ring* karakteristik struktur ZSM-5 pada daerah 547.78 cm^{-1} yang masih tinggi. ZSM-5-ndtv-at mengalami penurunan pita serapan yang sangat signifikan pada daerah 1219 dan 1070 cm^{-1} yang mengindikasikan bahwa perlakuan alkali menyebabkan ekstraksi atom Si dalam jumlah yang besar pada kerangka zeolit. Ekstraksi atom silikon ini juga diikuti dari menurunnya kristalinitas ZSM-5 yang dibuktikan dari menurunnya pita serapan pada daerah 545.85 cm^{-1} . Impregnasi logam Co menyebabkan deformasi lokal yang ditandai menurunnya pita serapan vibrasi khas ZSM-5. Deformasi ini kemungkinan disebabkan logam Co yang terdapat pada permukaan dan saluran zeolit membentuk ikatan koordinasi dengan kerangka atom oksigen.

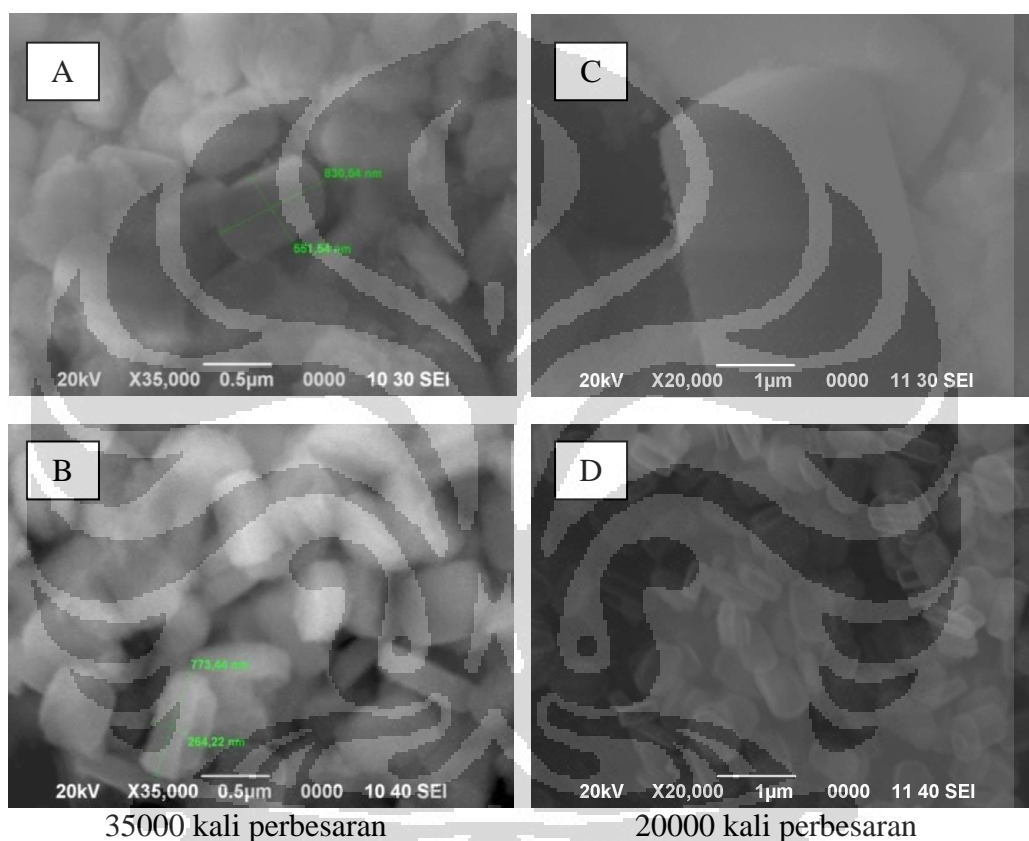


Gambar 4.7 Spektra FTIR ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at (C), dan Co-ZSM-5-dtv-at (D).

4.6. Analisa SEM-EDS

Gambar 4.8 memberikan informasi mengenai pengaruh waktu *ageing* terhadap morfologi dan perkiraan ukuran dari kristal zeolit ZSM-5. Gambar ini juga menunjukkan pengaruh perlakuan alkali terhadap zeolit ZSM-5 dimana ZSM-5-dtv dinotasikan sebagai Gambar A dan setelah diberi perlakuan alkali dinotasikan dengan Gambar B. Sedangkan ZSM-5-dt dinotasikan sebagai C dan hasil perlakuan alkalinya dinotasikan dengan Gambar D. Pada umumnya, ZSM-5

memiliki morfologi kristal segi enam (heksagonal). Morfologi kristal ZSM-5 yang dihasilkan dapat dipengaruhi oleh perbandingan rasio Si/Al dan kondisi saat sintesis. Pada permukaan kristal ZSM-5 Gambar A dan C terdapat sedikit kerusakan yang menjadi ciri khas material mesopori akibat *template* yang meninggalkan kerangka dari proses kalsinasi menyebabkan terbentuknya pori yang berukuran mikro dan meso.



Gambar 4.8 Pencitraan SEM ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-dt (C), dan ZSM-5-dt-at (D).

Pengaruh peningkatan waktu *ageing* terlihat jelas pada perbedaan Gambar A dan C dimana ukuran kristal A (~550-830 nm) lebih kecil dibandingkan ukuran kristal C (~2.6-5.7 μm). Hal ini disebabkan peningkatan waktu *ageing* menyebabkan pembentukan nukleasi ini primer semakin banyak sehingga prekursor ZSM-5 yang dihasilkan semakin banyak pula dengan ukuran kristal yang lebih kecil. Pengaruh perlakuan alkali ditunjukkan pada Gambar B dan D. Perlakuan alkali A hanya menyebabkan sedikit kerusakan akibat terekstraknya

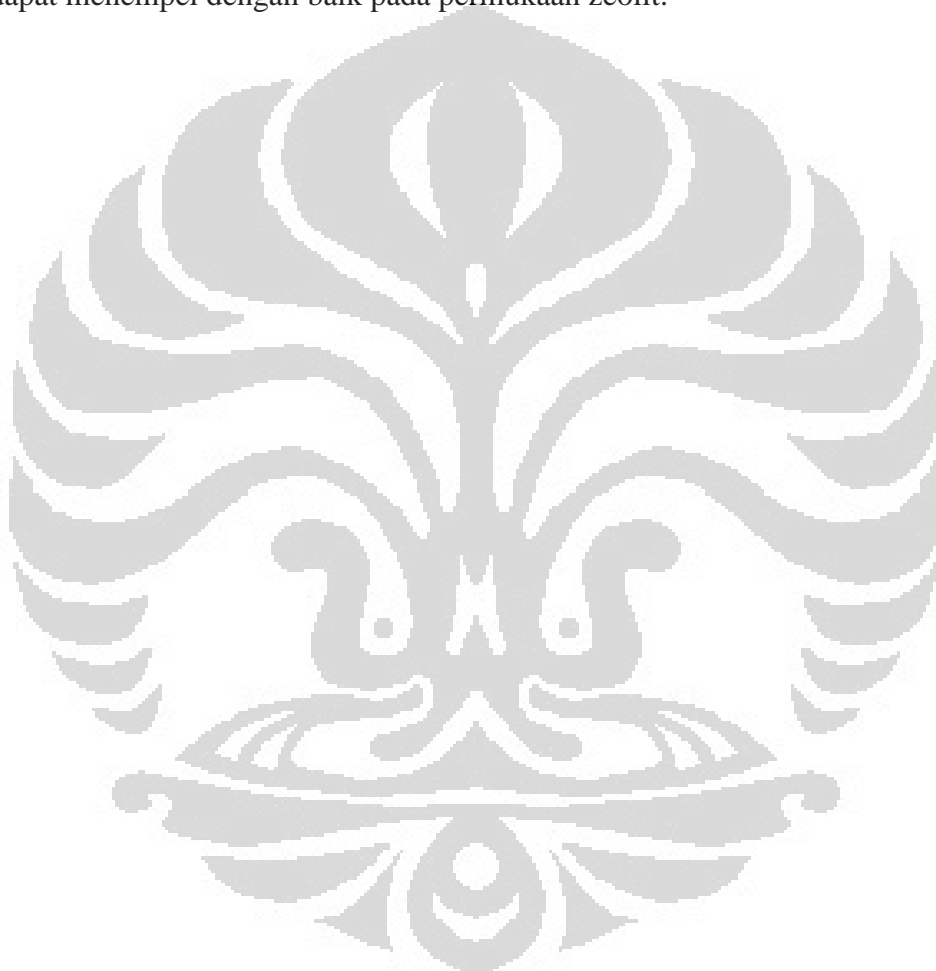
atom Si pada permukaan zeolit. Pada proses ini dihasilkan kenaikan rasio Si/Al dari 18.05 menjadi 19.22. Kenaikan rasio ini kemungkinan disebabkan oleh atom Si yang terekstrak akibat perlakuan alkali membentuk kerangka ekstra dan membentuk fasa kristalin pada permukaan zeolit. Sedangkan, pada Gambar D perlakuan alkali menyebabkan penurunan ukuran kristal C yang signifikan dari $\sim 2.6\text{-}5.7\ \mu\text{m}$ menjadi $\sim 450\text{-}720\ \text{nm}$ dengan bentuk kristal yang transparan, mengindikasikan ekstraksi atom Si tidak hanya terjadi pada permukaan zeolit, melainkan terhadap atom Si yang berada di saluran zeolit. Hal ini menyebabkan penurunan kristalinitas yang signifikan, dibuktikan dari data XRD akibat penurunan rasio Si/Al dari 19.54 menjadi 6.15. Perbedaan ini tidak hanya disebabkan oleh ukuran kristal prekursor awal yang berbeda, melainkan kristalinitas dan volume pori diperkirakan mempengaruhi proses perlakuan alkali. ZSM-5-dtv diketahui mempunyai kristalinitas yang lebih tinggi dengan volume pori yang lebih kecil dibandingkan ZSM-5-dt sehingga dapat mempertahankan struktur kristalnya terhadap perlakuan alkali.

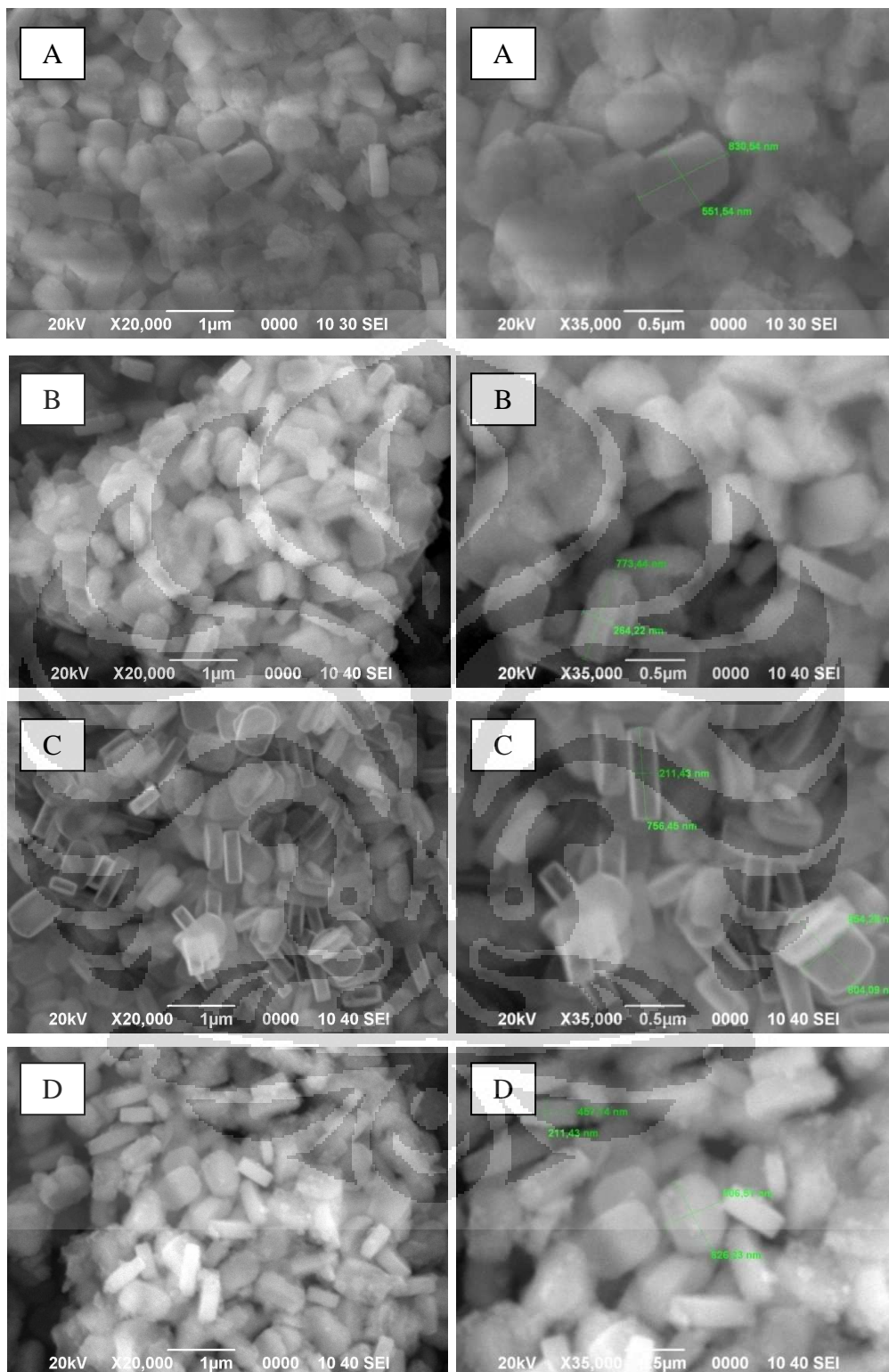
Tabel 4.3 Rasio Si/Al (dalam % massa) berbagai zeolit sintesis

Sampel	Rasio Si/Al	% Co
ZSM-5 dtv	18.05	-
ZSM-5 dtv-at	19.22	-
ZSM-5 ndtv-at	6.44	-
Co-ZSM-5 dtv-at	18.28	2.05
ZSM-5-dt	19.54	-
ZSM-5-dt-at	6.15	-

Gambar 4.9 menunjukkan pencitraan SEM ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at (C), dan Co-ZSM-5-dtv-at (D). Pada Gambar C, perlakuan alkali pada A yang telah dihilangkan *template* sebelumnya menyebabkan penurunan rasio Si/Al yang sangat besar dari 18.05 menjadi 6.44. Walaupun pencitraan SEM menunjukkan masih terdapatnya struktur kristal heksagonal yang menjadi ciri khas Zeolit ZSM-5, akan tetapi kristal yang transparan ini menunjukkan bahwa penurunan rasio Si/Al yang signifikan mengindikasikan telah runtuhnya struktur pori dalam kerangka zeolit. Hal ini diperkuat dengan turunnya

kristalinitas zeolit dari analisa XRD. Data di atas menunjukkan bahwa kehadiran *template* secara nyata dapat melindungi kristal zeolit dari ekstraksi atom Si secara berlebih pada zeolit yang memiliki kristalinitas besar dan ukuran volume meso yang tidak terlalu besar. Gambar D sendiri menunjukkan pengaruh impregnasi logam Co terhadap morfologi zeolit ZSM-5-dtv-at dimana kehadiran Co menyebabkan munculnya kristal halus pada permukaan zeolit yang cukup banyak dari pada zeolit sebelum diimpregnasi. Hal ini menandakan bahwa logam Co dapat menempel dengan baik pada permukaan zeolit.

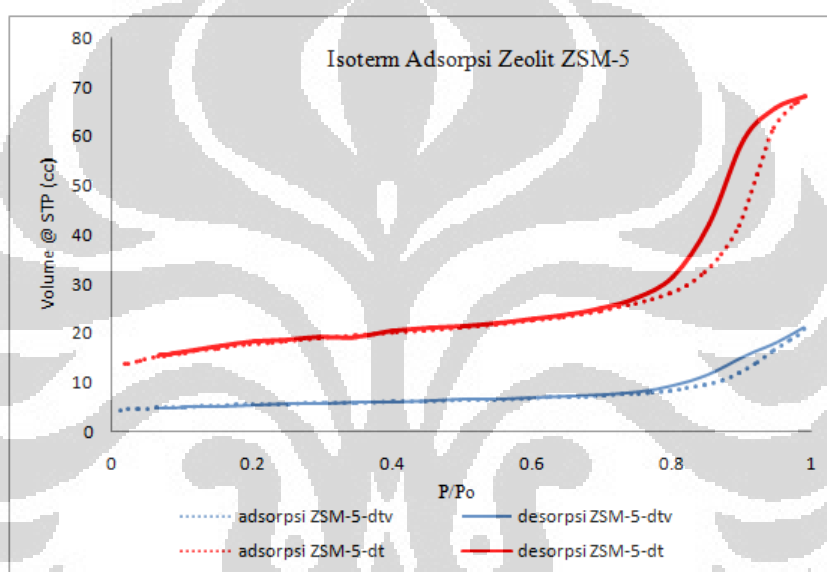




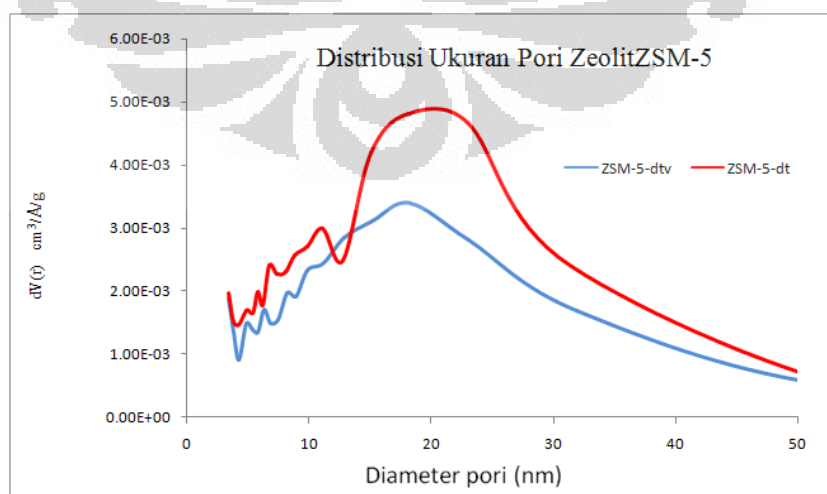
Gambar 4.9 Pencitraan SEM ZSM-5-dtv (A), ZSM-5-dtv-at (B), ZSM-5-ndtv-at (C), dan Co-ZSM-5-dtv-at (D) pada perbesaran 20000x dan 35000x.

4.7. Analisa Mesoporositas dengan Adsorpsi Nitrogen

Analisis BET zeolit ZSM-5 mesopori hasil sintesis dilakukan untuk mengetahui informasi luas permukaan spesifik suatu padatan dari data adsorpsi isotherm gas. Pada bidang katalisis, luas permukaan spesifik dapat memberikan kita informasi mengenai jumlah sisi aktif yang ada pada permukaan katalis sehingga dapat digambarkan keefektifan suatu material sebagai katalis. Selain luas permukaan, melalui analisis ini juga kita dapat memperoleh informasi mengenai volume pori serta distribusi ukuran pori. Penentuan luas permukaan zeolit dianalisis dengan menggunakan metode Brunauer-Emmet-Tellet (BET).



Gambar 4.10 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt.



Gambar 4.11 Distribusi Ukuran Pori Zeolit ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt.

Pada Gambar 4.10, baik Zeolit ZSM-5-dtv maupun ZSM-5-dt menunjukkan *hysteris loop* pada isoterm adsorpsi di rentang P/Po 0.7-0.95 yang menurut IUPAC termasuk ke dalam tipe IV yang spesifik untuk material berukuran pori meso (2-50 nm). Pori berukuran meso ini dihasilkan dari penambahan polimer PDDA sebagai *secondary template* pada saat proses sintesis. Volume total pori zeolit ZSM-5 dari hasil sintesis ditentukan dari banyaknya N₂ yang diadsorpsi pada P/Po 0.99. Kemudian, penentuan volume mikropori dilakukan dengan menggunakan metode t-plot. Selanjutnya, volume mesopori ditentukan dari pengurangan volume total pori dengan volume mikropori. Data lengkap mengenai luas permukaan dan volume pori Zeolit ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dt disajikan pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Perbandingan Karakteristik Zeolit ZSM-5 dengan Waktu *ageing* yang berbeda

Sampel	S BET (m ² g ⁻¹)	Volume total pori (cm ³ g ⁻¹)	Volume mikro (cm ³ g ⁻¹)	Volume meso (cm ³ g ⁻¹)	Radius pori rata- rata (nm)
ZSM-5-dtv	379.097	0.688	0.1196	0.5684	18.27
ZSM-5-dt	437.835	0.7771	0.129	0.6481	18.08
% Kenaikan/ Penurunan	15.494 %	12.951 %	7.859 %	14.022 %	-1.04 %

Keterangan:

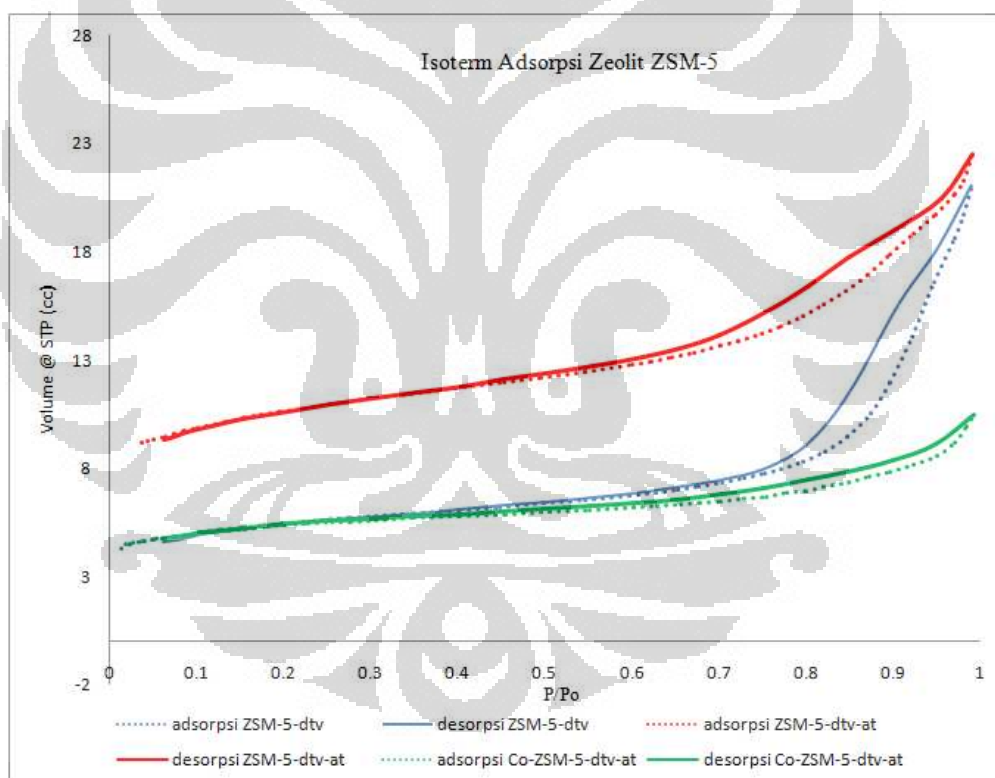
Zeolit ZSM-5-dtv = Zeolit ZSM-5 mesopori dengan waktu *ageing* 5 jam

Zeolit ZSM-5-dt = Zeolit ZSM-5 mesopori dengan waktu *ageing* 3 jam

Tabel 4.3 menunjukkan bahwa penambahan waktu *ageing* selain berpengaruh terhadap peningkatan kristalinitas juga berpengaruh pada penurunan volume pori dan luas permukaan zeolit. Penambahan waktu *ageing* menyebabkan unit pentasil struktur MFI terbentuk lebih kuat (konsekuensi penambahan *structure directing agent* (SDA) TPAOH) sehingga penambahan polimer PDDA tidak cukup kuat untuk menciptakan volume berukuran meso yang maksimal.

Gambar 4.11 menunjukkan distribusi ukuran pori dengan menggunakan metode Barret-Joyner-Halenda (BJH) adsorpsi. Dari kedua Gambar, distribusi ukuran pori relatif sama, yaitu pada rentang 15 nm sampai 25 nm dengan distribusi terbesar berada pada kisaran 18 nm yang juga merupakan ciri dari material mesopori. Perbedaan hanya terletak pada jumlah distribusi ukuran pori, yaitu jumlah distribusi ukuran pori ZSM-5-dt yang lebih besar dibandingkan ZSM-5-dtv. Hal ini menginformasikan bahwa volume pori yang dimiliki ZSM-5-dt lebih besar dibandingkan ZSM-5-dtv.

Gambar 4.12 menunjukkan isotherm adsorpsi N_2 dari ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at. Dari Gambar tersebut, hanya ZSM-5-dtv dan ZSM-5-dtv-at yang menunjukkan *hysteris loop* pada isotherm adsorpsi di rentang P/P_0 0.7-0.95 yang menjadi ciri khas material mesopori.



Gambar 4.12 Isoterm Adsorpsi Zeolit ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at.

Tabel 4.5 Data Perbandingan BET Zeolit ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at.

Sampel	S BET ^a (m ² g ⁻¹)	Volume total pori ^b (cm ³ g ⁻¹)	Volume mikro ^c (cm ³ g ⁻¹)	Volume meso ^d (cm ³ g ⁻¹)	Radius pori rata-rata (nm)
ZSM-5-dtv	379.097	0.688	0.1196	0.5684	18.27
ZSM-5-dtv-at	402.196	0.4034	0.1359	0.2675	3.41
% perubahan	6.093	-41.366	13.629	-52.938	-81.336
ZSM-5-dtv-at	402.196	0.4034	0.1359	0.2675	3.41
Co-ZSM-5-dtv-at	361.403	0.3364	0.1352	0.2012	3.44
% perubahan	-10.14	-16.609	-0.5151	-24.785	0.879

(a) Multipoint BET

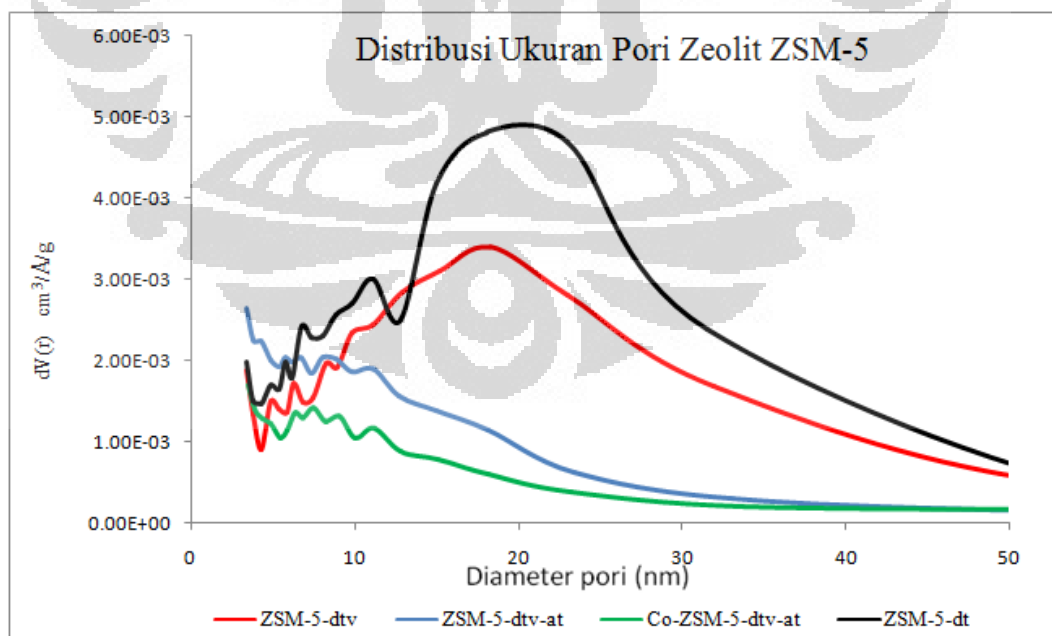
(b) Volume pori total pada P/Po 0.99

(c) Metode t-plot

(d) meso= V total-Vmikro

Data Tabel 4.5 memberikan informasi mengenai pengaruh perlakuan Alkali dan impregnasi logam Co terhadap luas permukaan dan volume pori zeolit. Perlakuan alkali pada ZSM-5-dtv menghasilkan terjadinya kenaikan luas permukaan dari 379.097 m²g⁻¹ menjadi 402.196 m²g⁻¹. Kenaikan luas permukaan ini diiringi dengan menurunnya volume total pori dan volume mesopori yang cukup besar. Hal ini mengindikasikan bahwa perlakuan alkali pada ZSM-5-dtv menyebabkan ekstraksi atom Si yang cukup besar pada saluran zeolit yang berukuran meso. Atom Si yang terekstrak ini kemudian membentuk fasa kristalin (membentuk kristal kembali) pada kerangka zeolit yang dibuktikan dari meningkatnya volume mikropori dan luas permukaan yang menandakan bahwa atom Si ini menciptakan saluran intrakristalin berukuran pori mikro pada kerangka zeolit. Hasil ini menginformasikan bahwa perlakuan alkali tidak baik diterapkan pada zeolit yang mempunyai ukuran pori meso yang besar karena ekstraksi atom Si secara simultan dapat merusak pori meso itu sendiri.

Proses impregnasi logam Co pada ZSM-5-dt-at diketahui berpengaruh pada penurunan luas permukaan dan volume pori zeolit. Penurunan volume pori terjadi paling besar pada pori berukuran meso dibandingkan pori berukuran mikro dimana terjadi penurunan volume berukuran meso dari $0.2675 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ menjadi $0.2012 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Penurunan volume pori berukuran meso ini menunjukkan bahwa logam Co lebih banyak yang terdistribusi pada saluran zeolit yang mempunyai ukuran pori meso dibandingkan pori mikro. Hal ini membutuhkan analisa lebih lanjut dengan menggunakan TEM untuk memastikan distribusi logam Co pada zeolit. Dengan volume pori yang tidak turun drastis, diharapkan oksida logam yang terbentuk lebih banyak serta difusi reaktan ke sisi aktif katalis meningkat sehingga produk yang dihasilkan akan mengarah terhadap pembentukan metanol. Penurunan volume pori ini diiringi dengan menurunnya luas permukaan yang menjelaskan bahwa sebagian logam Co yang terimpregnasi telah menempati sisi aktif pada permukaan zeolit dan sebagian lagi menutupi beberapa bagian pori zeolit. Berdasarkan metode BJH adsorpsi, distribusi pori ZSM-5 yang ditampilkan pada Gambar 4.13 menunjukkan bahwa terjadi penurunan distribusi ukuran pori akibat perlakuan alkali. Penurunan ini lebih disebabkan oleh runtuhnya sebagian struktur pori berukuran meso pada zeolit.



Gambar 4.13 Distribusi Pori Zeolit ZSM-5-dtv, ZSM-5-dtv-at, dan Co-ZSM-5-dtv-at.

Runtuhnya struktur meso ini tidak diiringi oleh pembentukan pori makro, akan tetapi menghilangkan struktur meso itu sendiri. Analisis BET sendiri tidak dilakukan pada Zeolit ZSM-5-dt-at dikarenakan data XRD menunjukkan kerusakan struktur akibat perlakuan alkali. Sedangkan pada Zeolit Co-ZSM-5-dt, analisis BET mengacu pada trend yang dihasilkan Co-ZSM-5-dtv-at, yaitu proses impregnasi menyebabkan penurunan luas permukaan dan volume pori zeolit. Impregnasi dilakukan pada Zeolit ZSM-5-dtv-at dan ZSM-5-dt untuk membandingkan kinerja katalis yang mempunyai luas permukaan dan volume pori mikro yang tidak berbeda jauh, akan tetapi cukup signifikan perbedaannya pada pori berukuran meso. Di sini, akan dilihat pengaruh pori meso terhadap selektivitas produk yang diperoleh secara kualitatif berdasarkan waktu retensi pada saat pengukuran GC.

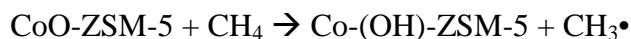
4.8. Analisa Uji Aplikasi pada *Batch Reactor*

Metana, komponen gas alam yang melimpah ruah, merupakan bahan baku material yang bermanfaat untuk mensintesis produk yang mempunyai nilai tambah lebih seperti etilen, metanol atau formaldehida. Aktivasi ikatan C-H dari metana yang dianggap sebagai tahap laju penentu dalam katalitik oksidasi parsial metana telah mendapat perhatian yang besar baik secara eksperimen maupun teoritis (Fellah et al., 2011).

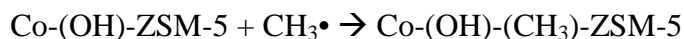
Zeolit ZSM-5 yang mengandung logam Co dapat digunakan sebagai katalis oksidasi parsial metana menjadi metanol dan formaldehida (Nadzeya et al., 2010). Preparasi katalis Co-ZSM-5 dilakukan dengan metode impregnasi dengan harapan ketika dilakukan proses aktivasi semakin banyak oksida logam Co yang terbentuk sehingga selektivitas produk ke arah pembentukan metanol menjadi lebih tinggi. Pada penelitian ini, uji aplikasi dilakukan terhadap 2 kandidat Zeolit ZSM-5 yang mempunyai kemiripan dalam hal luas permukaan dan volume pori berukuran mikro, tapi berbeda jauh dalam volume pori berukuran meso untuk melihat pengaruh dari mesoporositas terhadap produk yang dihasilkan. Zeolit tersebut adalah ZSM-5-dt dan ZSM-5-dtv-at. Impregnasi pada penelitian kali ini menghasilkan 2.69 % logam Co yang terimpregnasi berdasarkan data AAS.

Adapun, oksidasi parsial metana pada Co-ZSM-5 meliputi beberapa tahapan reaksi (Fellah, M.F & Isik Onal (2010), dengan modifikasi), yaitu:

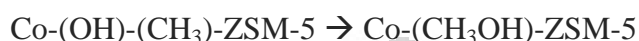
(Tahap 1, aktivasi ikatan C-H pada CH₄)



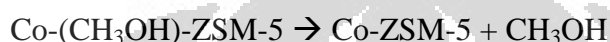
(Tahap 2, pembentukan kompleks hidroksi)



(Tahap 3, pembentukan methanol)



(Tahap 4, desorpsi methanol)



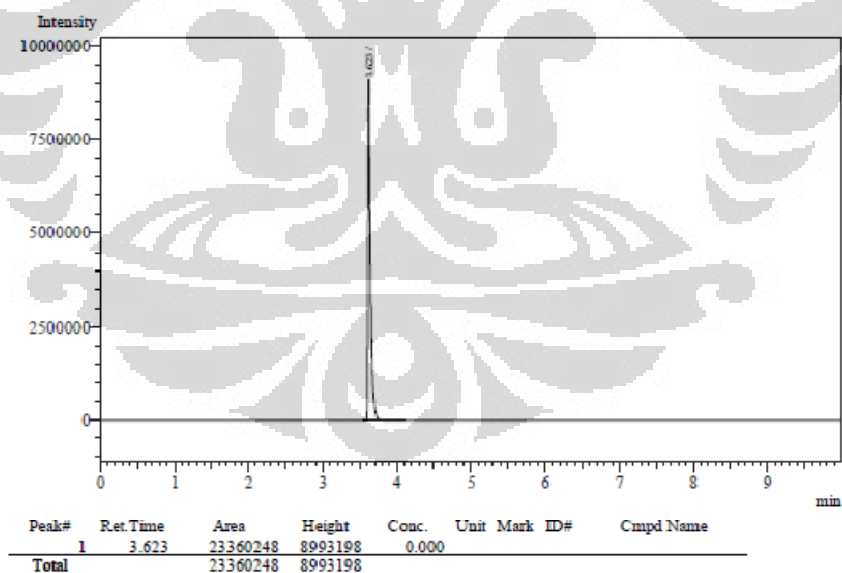
Pada tahap 1 akan terjadi adsorpsi gas metana pada sisi aktif (oksida logam Co) permukaan zeolit ZSM-5 yang kemudian diikuti proses aktivasi ikatan C-H pada gas metana dimana terjadi proses perenggutan atom H (abstraksi atom hidrogen) pada metana oleh atom oksigen yang terikat dengan logam Co serta pembentukan radikal CH₃. Radikal CH₃ ini pada tahap selanjutnya (tahap 2) akan berikatan dengan logam Co dan membentuk kompleks hidroksi logam Co. Pada tahap 3 akan terjadi fase transisi, yaitu migrasi gugus metil yang berikatan pada logam Co ke atom oksigen yang terikat pada logam Co. Migrasi ini dimungkinkan akibat rendahnya energi ikatan disosiasi dari kompleks logam Co pada gugus metil. Pada tahap 4, akan terjadi desorpsi metanol yang merupakan hasil produk dari uji aplikasi oksida parsial ini.

Uji aplikasi pertama kali dilakukan pada 0.8 g Co-ZSM-5-dt dengan mengalirkan terlebih dahulu gas N₂ yang bertujuan untuk membersihkan gas-gas lain yang berada di dalam reaktor. Kemudian reaksi dilakukan pada suhu 150 °C selama 30 menit dengan mengalirkan 0.5 bar CH₄ dilanjutkan dengan 2 bar N₂. Setelah reaksi, dilakukan proses ekstraksi pada produk dengan menggunakan 3-4 mL etanol p.a. Penggunaan etanol tidak hanya bertujuan untuk mengekstraksi/ menangkap gas metanol yang terdesorpsi, melainkan juga produk yang belum sempat terdesorpsi dan terikat pada permukaan katalis zeolit yang diindikasikan sebagai spesi metoksi (-OCH₃). Hasil ekstraksi kemudian dianalisis dengan menggunakan GC-FID. Tabel 4.6 menunjukkan hasil uji aplikasi dengan alat GC.

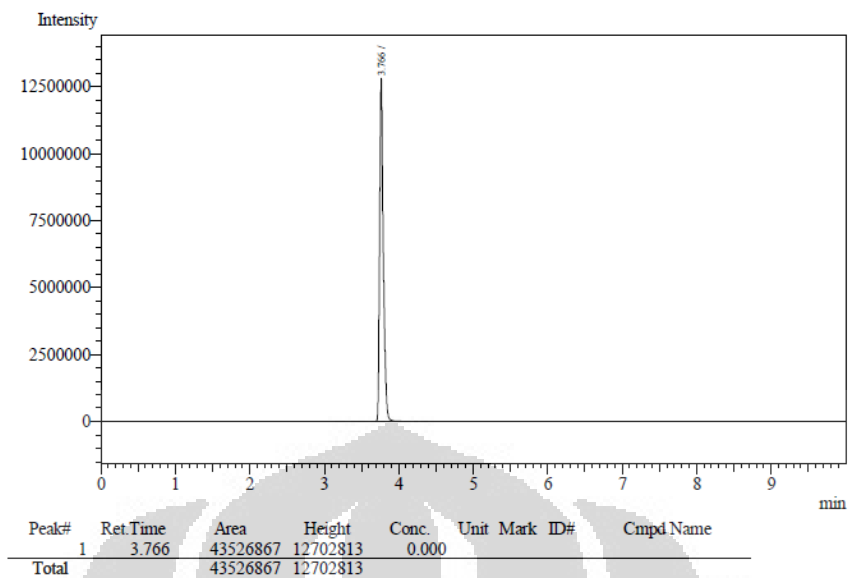
Tabel 4.6 Waktu retensi Sampel Co-ZSM-5-dt dan standar

Larutan	Waktu Retensi (menit)
Etanol	3.766
Metanol	3.623
Formaldehida	3.71
	3.959
	5.689
Co-ZSM-5-dt + CH ₄	3.649
	3.764

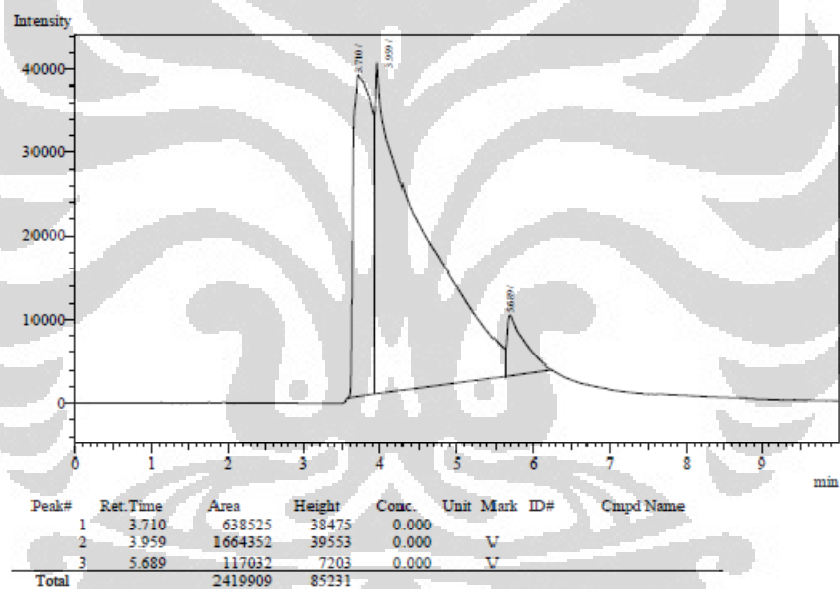
Tabel 4.6 menginformasikan bahwa mesoporositas yang tinggi pada katalis Zeolit Co-ZSM-5-dt akan menyebabkan keselektifan produk ke arah pembentukan produk metanol. Hal ini sesuai dengan apa yang dilaporkan oleh beznis bahwa peningkatan mesoporositas akan menyebabkan keselektifan produk ke arah pembentukan metanol dikarenakan terbentuknya spesi aktif oksida logam Co yang lebih banyak.



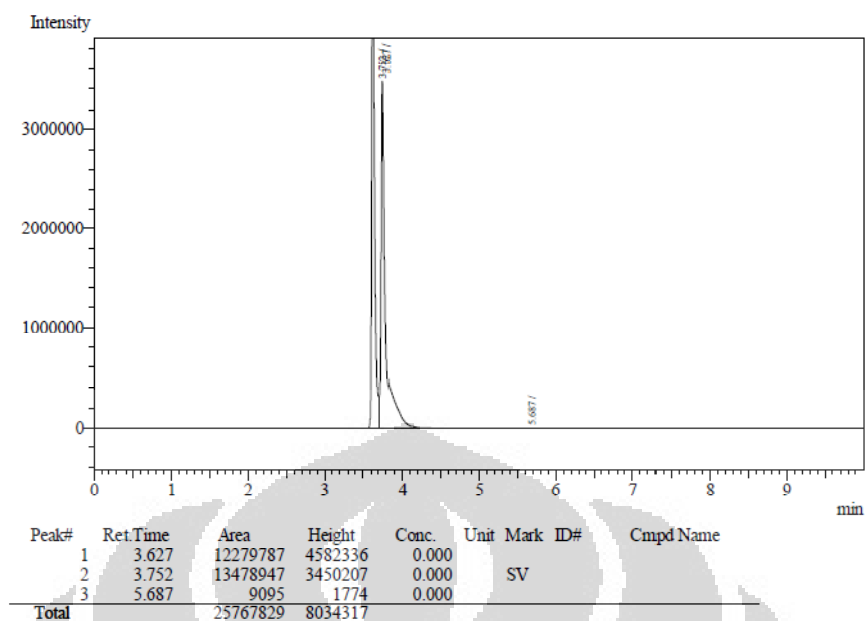
Gambar 4.14 Grafik Waktu Retensi Standar Metanol



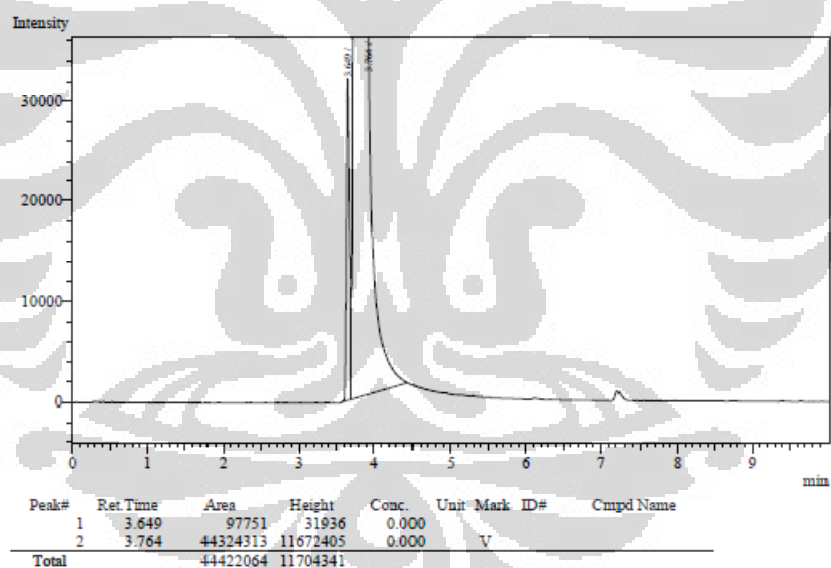
Gambar 4.15 Grafik Waktu Retensi Standar Etanol



Gambar 4.16 Grafik Waktu Retensi Standar Formaldehida



Gambar 4.17 Grafik Waktu Retensi Standar Campuran Formaldehida, Metanol, dan Etanol.

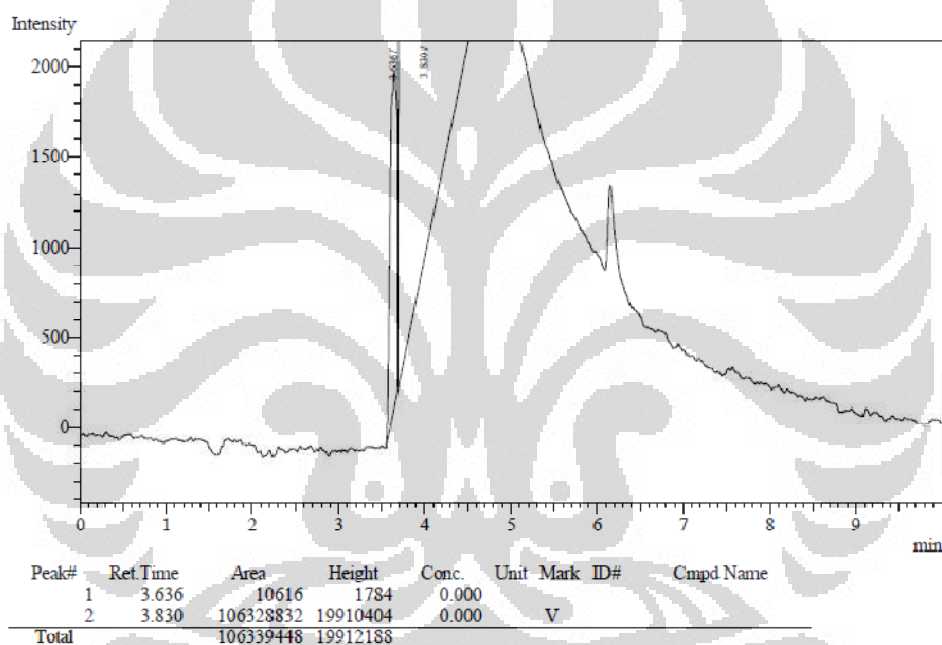


Gambar 4.18 Grafik Waktu Retensi Zeolit Co-ZSM-5-dt + CH₄

Setelah dilakukan uji aplikasi, katalis Co-ZSM-5-dt kemudian diregenerasi dengan cara mengaktifasi kembali pada suhu 550 °C selama 3 jam dengan aliran oksigen. Pada proses ini, diharapkan akan terbentuk kembali sisi aktif oksida logam Co sehingga dapat digunakan kembali sebagai katalis oksidasi parsial metana. Hasil ringkasan aplikasinya ditunjukkan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Waktu retensi Sampel Co-ZSM-5-dt Regenerasi dan Standar

Larutan	Waktu Retensi (menit)
Etanol	3.856
Metanol	3.639
Formaldehida	3.692
	3.728
	3.927
	5.716
Co-ZSM-5-dt regenerasi + CH ₄	3.636
	3.830

Gambar 4.19 Grafik Waktu Retensi Zeolit Co-ZSM-5-dt regenerasi + CH₄

Tabel 4.7 menunjukkan bahwa setelah diregenerasi, katalis Zeolit ZSM-5-dt masih menunjukkan aktivitas katalitiknya pada oksidasi parsial metana dengan selektivitas produk ke arah metanol. Berdasarkan hasil ini, katalis ZSM-5-dt masih dapat digunakan berulang-ulang. Dalam hal ini, diperlukan analisa XRD untuk mengetahui perubahan kristalinitas setelah dilakukan uji aplikasi sehingga dapat diprediksi berapa kali katalis ini mampu diregenerasi. Selain digunakan waktu reaksi 30 menit, dilakukan pula uji aplikasi oksidasi parsial metana dengan

menggunakan waktu reaksi 60 menit serta uji aplikasi pada katalis Co-ZSM-5-dtv-at untuk melihat pengaruh waktu reaksi dan perbedaan mesoporositas terhadap selektivitas produk. Hasil analisa produk dengan GC dirangkum dalam Tabel 4.8.

Tabel 4.8 Waktu retensi Sampel Regenerasi Co-ZSM-5-dt, Co-ZSM-5-dtv-at dan Standar

Larutan	Waktu Retensi (menit)
Etanol	3.856
Metanol	3.639
Formaldehida	3.692
	3.728
	3.927
	5.716
	6.145
Co-ZSM-5-dt + CH ₄ reaksi 60 menit	3.664
	3.830
Co-ZSM-5-dtv-at+ CH ₄ reaksi 30 menit	3.668
	3.847
	4.542
	6.145

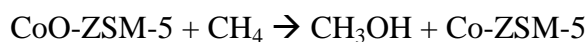
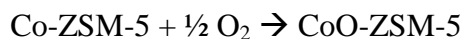
Tabel 4.8 dapat memberikan informasi bahwa selektivitas produk ke arah pembentukan metanol akan tetap terjaga dengan memperpanjang waktu reaksi. Pada uji aplikasi katalis Zeolit Co-ZSM-5-dtv-at pada waktu reaksi 30 menit, selain diperoleh produk metanol terdapat pula produk samping lain yang setelah dibandingkan dengan waktu retensi standar tidak menunjukkan kehadiran formaldehida yang merupakan oksidasi lanjutan dari metanol. Kemungkinan produk samping ini merupakan karbon dioksida, air ataupun metana yang belum sempat terkonversi. Diperlukan analisa lanjutan untuk memastikan produk yang dihasilkan dari oksidasi parsial ini. Akan tetapi, dari hasil ini dapat diperoleh informasi bahwa selektivitas produk dapat ditentukan dengan mengatur volume pori berukuran meso pada katalis Co-ZSM-5.

Pada penelitian ini, dilakukan perhitungan produk metanol yang terbentuk dengan cara membandingkan luas area metanol yang dihasilkan dengan luas area metanol standar p.a. Injeksi dilakukan sebanyak 2-3 kali pada GC untuk

memperoleh luas area yang representatif. Selain itu, dihitung pula % konversi gas metana menjadi methanol dengan cara membandingkan mol produk metanol yang dihasilkan dengan mol gas metana yang dimasukkan pada saat reaksi.

Perhitungan mol produk metanol yang dihasilkan secara teoritis:

Reaksi:



Mol metanol yang dihasilkan akan ekuivalent dengan mol CoO-ZSM-5. Dengan mengasumsikan bahwa hanya terbentuk spesi aktif oksida logam Co (CoO) pada katalis, maka mol oksida logam Co akan ekuivalent dengan mol logam Co yang digunakan pada saat impergnasi yang berarti mol metanol = mol logam Co. Dari data AAS diketahui sebanyak 2.69 % Co telah terimpregnasi yang menandakan bahwa dalam 1 g zeolit terdapat 0.0269 g logam Co, maka secara teoritis:

$$\begin{aligned} \text{Mol metanol} &= \frac{0.0269 \text{ g Co}}{1 \text{ g ZSM-5}} \times 1 \text{ g ZSM-5} \times \frac{1 \text{ mol Co}}{58.93 \text{ g Co}} \times \frac{1 \text{ mol CH}_3\text{OH}}{1 \text{ mol Co}} \\ &= 4.5647 \times 10^{-4} \text{ mol.} \end{aligned}$$

Perhitungan mol feed CH₄ sendiri dilakukan dengan menggunakan persamaan gas ideal dimana mol gas metana dihitung berdasarkan jumlah mol yang dimasukkan ke dalam *batch reactor* (volume reaktor = 0.18 L) sebelum dilakukan reaksi. Sebelum reaksi dimasukkan 0.5 bar CH₄ (1 bar = 0.9869 atm) pada suhu 30 °C, sehingga:

$$\begin{aligned} PV &= n_{(\text{CH}_4)} RT \\ 0.493 \text{ atm bar (0.18 L)} &= n_{(\text{CH}_4)} (0.082 \text{ L atm K}^{-1}) (303 \text{ } ^\circ\text{K}) \\ n_{(\text{CH}_4)} &= 3.572 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{aligned}$$

Tabel 4.9 Ringkasan Rata-Rata % Metanol Produk yang Dihasilkan oleh Katalis.

Sampel	Pengulangan Injeksi	Area Metanol	Area Metanol Standar	% Metanol	Rata-Rata % Metanol
Co-ZSM-5-dt reaksi 30 menit	1	1875	23360248	0.0080	0.0082
	2	1944	23360248	0.0083	
Co-ZSM-5-dt reaksi 30 menit regenerasi	1	10616	86564384	0.0123	0.0138
	2	13296	86564384	0.0154	
Co-ZSM-5-dt reaksi 60 menit	1	20299	86564384	0.0234	0.0182
	2	11280	86564384	0.0130	
Co-ZSM-5-dtv-at reaksi 30 menit	1	15654	86564384	0.0181	0.0147
	2	4542	86564384	0.0052	
	3	17908	86564384	0.0207	

(a) % Metanol = Area Metanol/ Area Standar Metanol x 100%

Tabel 4.10 Perhitungan % Konversi dan Mol Metanol/ g Katalis yang Dihasilkan

Sampel	mL Etanol Pengekstrak	Gram Katalis yang Dipakai	Rata-Rata % Metanol	Mol Metanol/ g katalis ^b	% Yield ^c	% Konversi ^d
Co-ZSM-5-dt reaksi 30 menit	4	0.8	0.0082	1.011×10^{-5}	0.566	0.283
Co-ZSM-5-dt reaksi 30 menit regenerasi	3	0.65	0.0138	1.576×10^{-5}	0.881	0.441
Co-ZSM-5-dt reaksi 60 menit	3	0.8	0.0182	1.692×10^{-5}	0.948	0.474
Co-ZSM-5-dtv-at reaksi 30 menit	3	0.8	0.0147	1.361×10^{-5}	0.762	0.381

(b) Mol Metanol/g katalis = $\frac{\text{Rata-rata metanol} \times \rho \text{ Metanol} \times \text{mL Etanol pengekstrak} \times 1/\text{Mr Metanol}}{\text{gram katalis yang dipakai}}$

$\rho \text{ Metanol} = 0.7915 \text{ g/ mL}$

(c) % Yield methanol= (massa produk metanol akhir/ massa feed CH₄) x 100 %

(d) % Konversi metanol= (mol produk metanol akhir/ mol feed CH₄) x 100 %

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Keselektifan produk uji aplikasi oksidasi parsial metana menggunakan katalis Zeolit Co-ZSM-5 dapat ditentukan dengan mengatur volume pori berukuran meso pada katalisnya. Katalis dengan mesoporositas yang tinggi akan menghasilkan pembentukan produk ke arah metanol. Hasil ini diperoleh dari impregnasi logam Co pada ZSM-5-dt yang memiliki volume meso $0.6481 \text{ cm}^3/\text{g}$ dari total volume $0.7771 \text{ cm}^3/\text{g}$. Sedangkan, katalis dengan mesoporositas yang tidak terlalu besar akan menghasilkan produk samping yang tidak teridentifikasi selain pembentukan metanol. Hasil ini diperoleh dari impregnasi logam Co pada ZSM-5-dtv-at yang memiliki volume meso $0.2675 \text{ cm}^3/\text{g}$ dari total volume $0.4034 \text{ cm}^3/\text{g}$. Mesoporositas zeolit sendiri dipengaruhi oleh kondisi pada saat sintesis. Metode *double template* menghasilkan zeolit ZSM-5 dengan mesoporositas yang sangat tinggi. Penambahan waktu *ageing* menyebabkan penurunan ukuran kristal zeolit serta penurunan volume pori dan luas permukaan Zeolit ZSM-5. Akan tetapi, dihasilkan Zeolit ZSM-5 dengan kristalinitas yang lebih besar. Perlakuan alkali yang diberikan pada Zeolit ZSM-5 hasil sintesis *double template* berpengaruh pada turunnya kristalinitas dan mesoporositas pada zeolit diakibatkan rusaknya struktur pori dari zeolit tersebut.

5.2 SARAN

1. Perlakuan alkali dapat diterapkan pada Zeolit ZSM-5 yang mempunyai kristalinitas yang tinggi dan volume pori berukuran meso yang tidak terlalu besar. Hal ini dapat diperoleh dengan memperpanjang waktu *ageing* serta mengurangi jumlah polimer yang ditambahkan.
2. Dalam reaksi katalisis oksidasi parsial metana, sebaiknya digunakan sistem *on line* yang langsung terhubung dengan GC sehingga mencegah terjadinya kehilangan produk selama proses ekstraksi.

DAFTAR PUSTAKA

- Abello, S., B. Adriana and Javier Perez Ramirez. (2009). *Mesoporous ZSM-5 Zeolite Catalysts Prepared by Desilication With Organic Hydroxides and Comparison with NaOH Leaching*. *Applied Catalysis A : General* 364 (2009) 191-198.
- Aurbach, Scoot M. et.al. (2003). *Handbook Zeolite Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc, New York.
- Baerlocher, Ch., L.B. McCuster, D.H. Olson. (2007). *Atlas of Zeolite Framework, Sixth Revised Edition*. Elsevier, Amsterdam.
- Beznis, Nadzeya V.,Adri N.C. van Laak, Bert M. Weckhuysen, Johannes H. Bitter. (2011). *Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde over Co-ZSM-5 Molecular Sieves : Tuning The Reactivity and Selectivity by Alkaline and Acid Treatment of The Zeolite ZSM-5 Agglomerates*. *Microporous and Mesoporous Materials* 138 (2011) 176-183.
- Beznis, Nadzeya V.,Bert M. Weckhuysen, Johannes H. Bitter. (2010). *Partial Oxidation of Methane Over Co-ZSM-5: Tuning the Oxygenate Selectivity by Altering the Preparation Route*. *Catal Lett* 136 (2010) 52-56.
- Breck Donald W. (1974). *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. John Willey & Sons, Inc, New York.
- Byrappa, K., T. Adschiri. (2007). *Hydrothermal technology for Nanotechnology*. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53,hal 117-166.
- Chal, Robin, Corine Gerardin, Metin Bulut and Sander van Donk. (2011). *Overview and Industrial Assessment of Synthesis Strategies towards Zeolites with Mesopores*. *ChemCatChem* 3 (2011) 67-81.
- El-Bahy, Zeinhom M, Mohamed M. M., Farouk I.Z., Mohamed S.T. (2008). *Photo-Degradation of Acid Green Dye Over Co-ZSM-5 Catalysts Prepared by Incipient Wetness Impregnation Technique*. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 364-371.
- Erwing, G.W. (1985). *Instrumental Methods of Chemical Analysis 5th Edition*. Mc Graw Hill book Company, Singapore.

- Fellah, Mehmet Ferdi, Isik Onal. (2010). *Direct Methane Oxidation to Methanol by N₂O on Fe- and Co-ZSM-5 Cluster with and without Water: A Density Functional Theory Study*. J. Phys. Chem 114 (2010) 3042-3051.
- Fellah, Mehmet Ferdi, Isik Onal. (2011). *C-H Bond Activation of Methane on M- and MO-ZSM-5 (M= Ag, Au, Cu, Rh, and Ru) Clusters: A Density Functional Theory Study*. Catalysis Today 171 (2011) 52-59.
- Goncalves, M. L., Ljubomir D. Dimitrov, Maura Hebling Jordao, Martin Wallau, Ernesto A. Urquieta-Gonzalez. (2008). Synthesis of mesoporous ZSM-5 by crystallisation of aged gels in the presence of cetyltrimethylammonium cations. Catalysis Today 133–135 (2008) 69–79.
- Groen, J.C., J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez. (2005). *Decoupling Mesoporosity Formation and Acidity Modification in ZSM-5 Zeolites by Sequential Desilication-Dealumination*. Microporous and Mesoporous Materials 87 (2005) 153-161.
- Gunlazuardi, Jarnuzi. (2005). Diktat Kuliah Kimia Analisa Termal. Depok : Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia.
- Holm, Martin Spangenberg, S. Svelle, F. Joensen, P. Beato, C. H. Christensen, S. Bordiga, M. Bjorgen. (2009). *Assessing the Acid Properties of Desilicated ZSM-5 by FTIR Using CO and 2,4,6-Trimethylpyridine (Collidine) as Molecular Probes*. Applied Catalysis A: General 356 (2009) 23–30.
- Kirschhock, C.E.A., Ravishankar, R., Verspeurt, F., Grobet, P. J., Jacobs, P. A., Martens, J. A. (1999). *Identification of Precursor Species in the Formation of MFI Zeolite in the TPAOH–TEOS–H₂O System*. Journal of Physical Chemistry 103 (1999) 4965-4971.
- Krisnandi, Yuni. (2006). Diktat Kuliah Senyawa-Senyawa Aluminosilikat. Depok: Departemen Kimia FMIPA Universitas Indonesia.
- Lechert, Hans. (2001). *The pH Value and Its Importance for the Crystallization of Zeolites*. Elsevier Science.
- Mohammed, R., Maly, H., Ibrahim, A. (2005). *Effect of Silica Source on the Crystallinity of Nano Sized ZSM-5 Zeolit*. Journal of Microporous and Mesoporous Material (2005) 7-12.

- Nugandini, S. (2007). *Sintesis Material Mesopori dari Abu Sekam Padi dengan Penambahan Sumber Silika*. Semarang : MIPA UNDI.
- 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.
- Octaviani, Savitri. (2012). *Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Metode Desilikasi dan Studi Awal Katalisis Oksidasi Metana*. Karya Utama Sarjana Kimia. Universitas Indonesia.
- Ruren Xu, Wenqin Pang, Jihong Yu, Qisheng Huo. (2007) . *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*. Singapore : John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd.
- Satoshi Inagaki, Masaru Ogura, Tomoaki Inami, Yukichi Sasaki, Eiichi Kikuchi, Masahiko Matsukata. (2003). *Synthesis of MCM-41 Mesoporous Materials using Filtrate Alkaline Dissolution of ZSM-5 Zeolite*. *Microporous and Mesoporous Materials* 74 (2004) 163–170.
- Smeets, Pieter J., Marijke H. G., Robert A. S. (2005). *Cu-based Zeolites: A UV-Vis Study of the Active Site in the Selective Methane Oxidation at Low Temperatures*. *Catalysis Today* 110 (2005) 303-309.
- Sobolev, V.I., K.A. Dubkov, O.V. Panna, G.I. Panov. (1995). *Selective Oxidation of Methane to Methanol on a FeZSM-5 Surface*. *Catalysis Today* 24 (1995) 251-252.
- Sunardi. (2007). *Penuntun Praktikum Analisa Instrumen*. Depok : Universitas Indonesia.
- Tao, Yousheng, H. Kanoh, K. Kaneko. (2003). *ZSM-5 Monolith of Uniform Mesoporous Channels*. *J. AM. Chem. Soc* 125 (2003) 6044-6045.
- Treacy, M.M.J., J.B. Higgins. (2001). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier, Amsterdam.
- Walton, Krista S., Morgan B. Abney, M. Douglas LeVan. *CO₂ adsorption in Y and X zeolites modified by alkali metal cation exchange*. *Microporous and Mesoporous Material* 91, 78-84, elsevier, Nashville, USA: 2006.

- Wang, Jia, Johan C. Goen, Marc-Oliver C. (2008). *Unified Formation Mechanism of Disordered Mesoporous Silica, Structured by Means of Nontemplating Organic Additives*. J. Phys Chem. C 112 (2008) 19336–19345.
- Wang, Lifeng., Zhe Zhang , Chengyang Yin , Zhichao Shan , Feng-Shou Xiao.(2010). *Hierarchical Mesoporous Zeolites with Controllable Mesoporosity Templated from Cationic Polimers*. Microporous and Mesoporous Materials 131(2010) 58-67.
- Xue, Teng, Yi Meng W., Ming-Yuan He. (2012). *Synthesis of Ultra-High-Silica ZSM-5 Zeolites with Tunable Crystal Sizes*. Solid State Sciences 14 (2012) 409-418.
- Yusri, Silvy. (2012). *Sintesis dan Karakterisasi Zeolit ZSM-5 Mesopori dengan Secondary Template dan Studi Awal Aplikasi Katalisis Oksidasi Metana*. Karya Utama Sarjana Kimia. Universitas Indonesia.



Lampiran 1. Area Volume Summary ZSM-5-dtv

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

Analysis		Report
Operator:Anggi	Date:5/21/2012	Operator:Anggi
Date:5/25/2012		
Sample ID: 2597-12	Filename:	
D:\QCdata\Physisorb\QW1_120521_01 2597-12 ZSM-5 DT Zeolit.QPS		
Sample Desc: Serbuk	Comment:	Degassing hingga 30 mtorr
Sample weight: 0.0475 g	Sample Volume:	0.0000 cc
Analysis Time: 406.2 min	End of run:	5/21/2012 10:02:55 Instrument:
QuadraSorb Station 1		
Void Vol.: Cell Cal. ID: 13	Run mode	Standard
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	350.0 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)		
Adsorbate Nitrogen	Temperature	77.350K
Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ² Liquid
Density: 0.808 g/cc		

Surface Area Data

MultiPoint BET	3.791e+02 m ² /g
Langmuir surface area	5.427e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area	1.123e+02 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area	1.364e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area	1.133e+02 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area	1.383e+02 m ² /g
t-method external surface area	1.373e+02 m ² /g
t-method micropore surface area	2.418e+02 m ² /g
DR method micropore area	5.347e+02 m ² /g

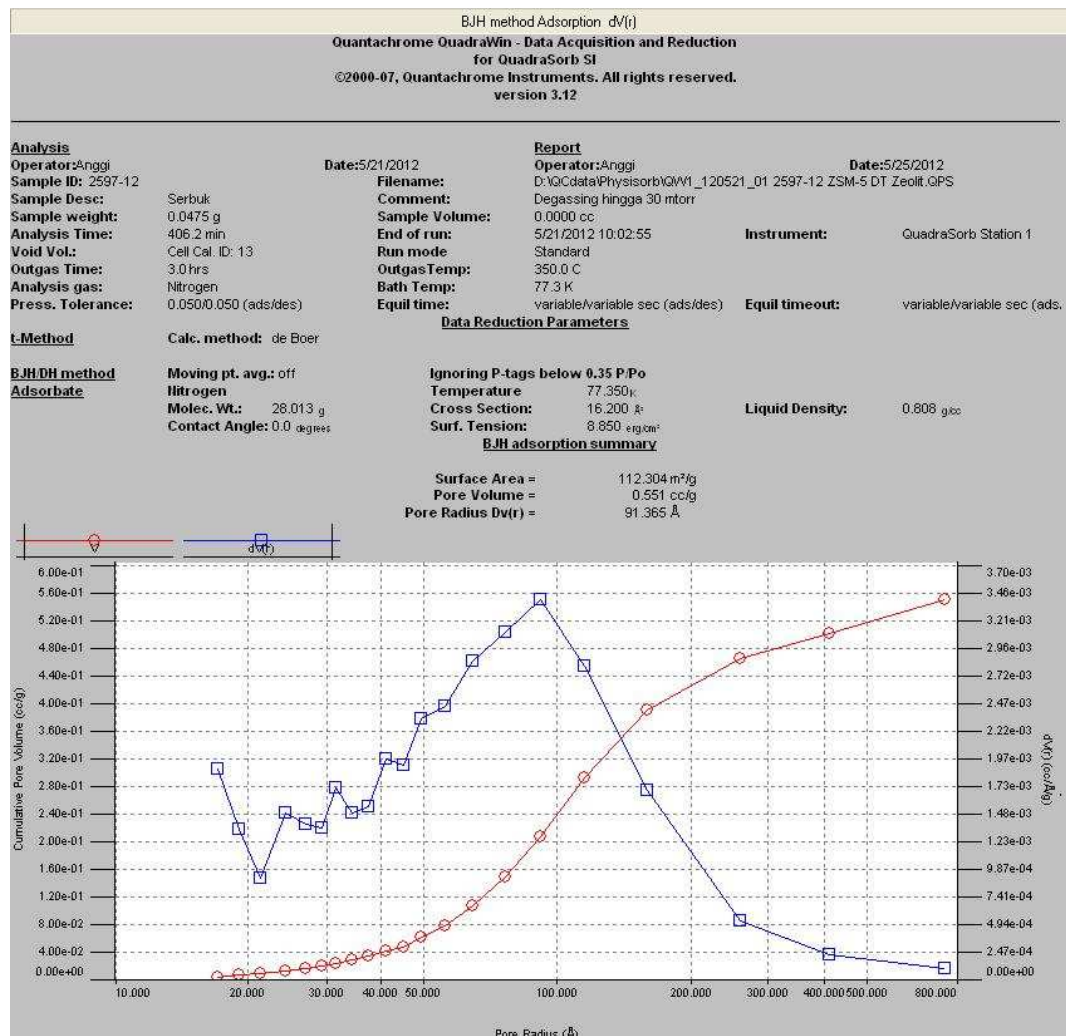
Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1013.17 Å at P/Po = 0.990447	6.880e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	5.508e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	5.639e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	5.343e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	5.517e-01 cc/g
t-method micropore volume	1.196e-01 cc/g
DR method micropore volume	1.900e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	1.712e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	1.733e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	3.630e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	9.136e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	6.181e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	9.136e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	6.181e+01 Å
DR method micropore Half pore width	1.341e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	7.400e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 Å

Lampiran 2. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5-dtv



Lampiran 3. Area Volume Summary ZSM-5-dtv-at

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

Analysis		Report	
Operator:Anggi	Date:4/9/2012	Operator:Anggi	Date:4/13/2012
Sample ID: 1692-12	Filename:	D:\QCdata\Physisorb\QW3_120409_01 1692-12	
Zeolit ZSM-S DT-AT.qps			
Sample Desc: Serbuk Halus	Comment:	Degassing hingga 30 mtorr	
Sample weight: 0.0862 g	Sample Volume:	0.0000 cc	
Analysis Time: 401.4 min	End of run:	4/9/2012 10:25:31	Instrument:
QuadraSorb Station 3			
Void Vol.: Cell Cal. ID: 31	Run mode	Standard	
Outgas Time: 4.5 hrs	OutgasTemp:	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)			
Adsorbate Nitrogen	Temperature	77.350K	
Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET	4.022e+02 m ² /g
Langmuir surface area	5.832e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area	7.662e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area	9.915e+01 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area	7.764e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area	1.010e+02 m ² /g
t-method external surface area	1.296e+02 m ² /g
t-method micropore surface area	2.726e+02 m ² /g
DR method micropore area	5.706e+02 m ² /g

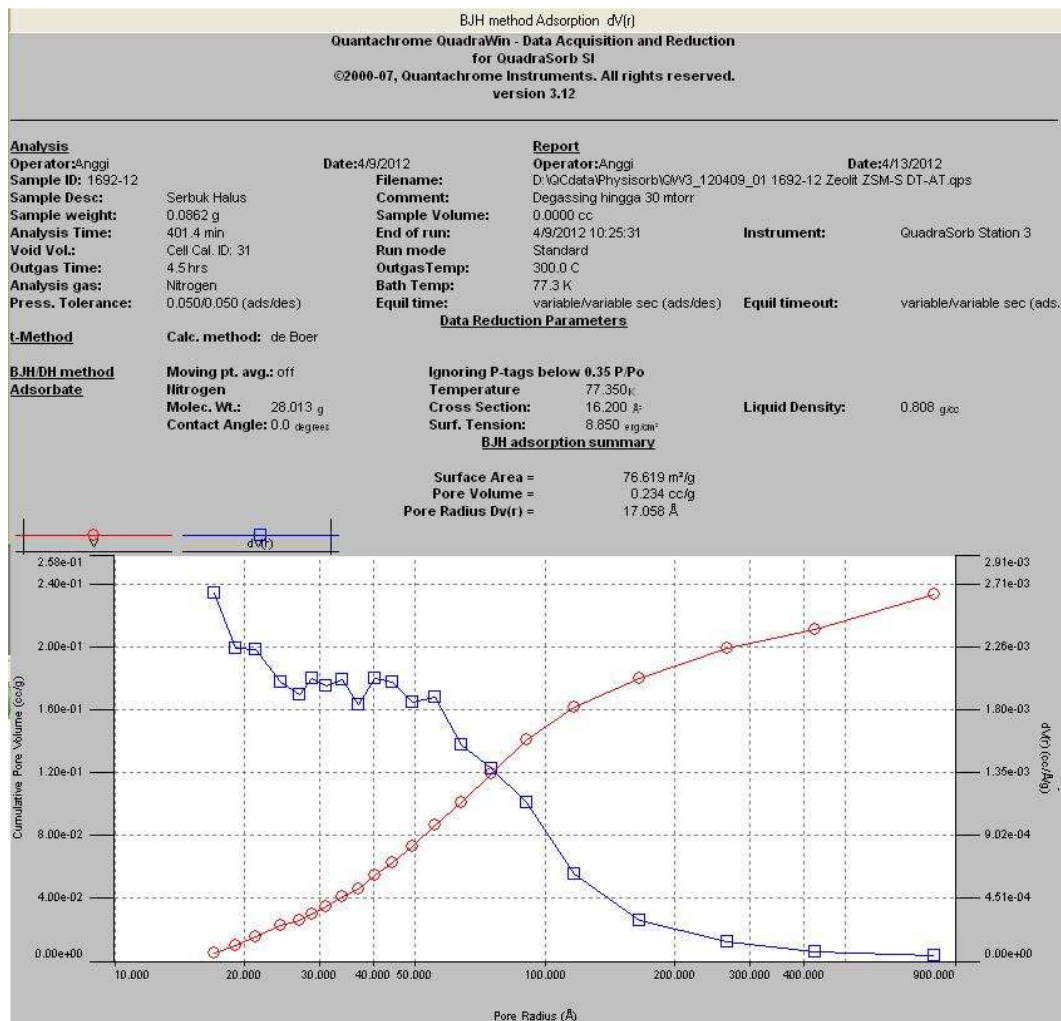
Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1094.99 Å at P/Po = 0.991169	4.034e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	2.338e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	2.461e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	2.273e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	2.411e-01 cc/g
t-method micropore volume	1.359e-01 cc/g
DR method micropore volume	2.028e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	1.847e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	1.866e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	2.006e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.706e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.715e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.706e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.715e+01 Å
DR method micropore Half pore width	1.241e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	7.100e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 Å

Lampiran 4. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5-dtv-at



Lampiran 5. Area Volume Summary Co-ZSM-5-dtv-at

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

Analysis		Report	
Operator:Anggi	Date:5/21/2012	Operator:Anggi	Date:5/25/2012
Sample ID: 2598-12	Filename:	D:\QCdata\Physisorb\QW3_120521_01 2598-12	
Co-ZSM-5 DT-AT Zeolit.QPS			
Sample Desc: Serbuk	Comment:	Degassing hingga 30 mtorr	
Sample weight: 0.0481 g	Sample Volume:	0.0000 cc	
Analysis Time: 329.4 min	End of run:	5/21/2012 8:46:07	Instrument:
QuadraSorb Station 3			
Void Vol.: Cell Cal. ID: 33	Run mode	Standard	
Outgas Time: 3.0 hrs	OutgasTemp:	350.0 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)			
Adsorbate Nitrogen	Temperature	77.350K	
Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section: 16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc	

Surface Area Data

MultiPoint BET	3.614e+02 m ² /g
Langmuir surface area	5.173e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area	4.789e+01 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area	5.934e+01 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area	4.850e+01 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area	6.048e+01 m ² /g
t-method external surface area	8.886e+01 m ² /g
t-method micropore surface area	2.725e+02 m ² /g
DR method micropore area	5.164e+02 m ² /g

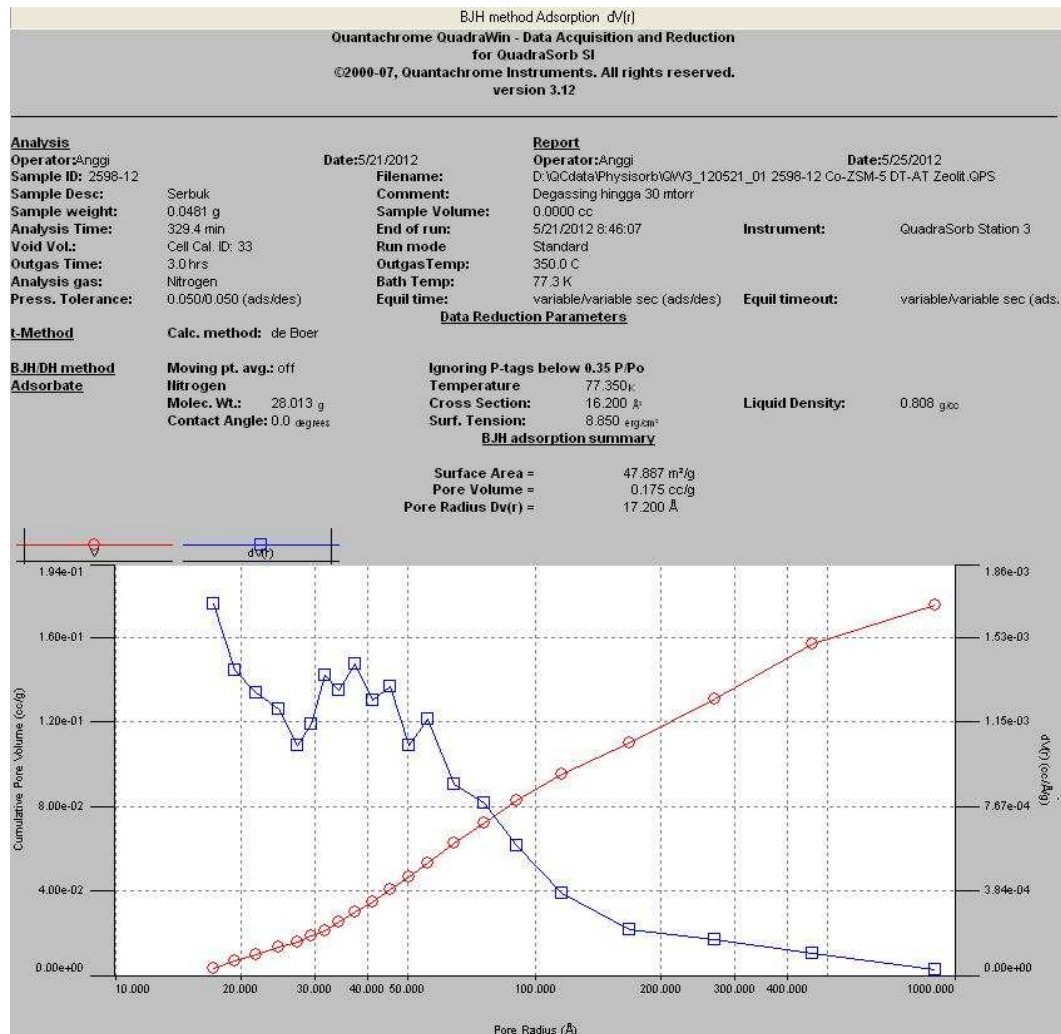
Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1213.29 Å at P/Po = 0.992040	3.364e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	1.755e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	1.780e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	1.703e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	1.742e-01 cc/g
t-method micropore volume	1.352e-01 cc/g
DR method micropore volume	1.835e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	1.671e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	1.688e-01 cc/g

Pore Size Data

Average pore Radius	1.861e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.720e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.894e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.720e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	1.894e+01 Å
DR method micropore Half pore width	1.221e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	6.900e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	2.261e+00 Å

Lampiran 6. Distribusi Ukuran Pori Co-ZSM-5-dtv-at



Lampiran 7. Area Volume Summary ZSM-5-dt

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

Analysis		Report	
Operator: JATMIKO	Date: 12/1/2011	Operator: Anggi	Date: 12/7/2011
Sample ID: 7410-11	Filename:	C:\QCdata\Physisorb\QW4_111201_01 7410-11	
Serbuk Zeolit ZSM-5.QPS			
Sample Desc: Serbuk Zeolit ZSM-5	Comment:	TEKANAN DEGASSING <50 ml torr	
Sample weight: 0.1357 g	Sample Volume:	0.0000 cc	
Analysis Time: 607.9 min	End of run:	12/1/2011 10:30:00	Instrument:
QuadraSorb Station 4			
Void Vol.: Cell Cal. ID: 43	Run mode	Standard	
Outgas Time: 5.0 hrs	OutgasTemp:	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)			
Adsorbate Nitrogen	Temperature	77.350K	
Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å ²	Liquid Density: 0.808 g/cc

Surface Area Data

MultiPoint BET	4.378e+02 m ² /g
Langmuir surface area	6.252e+02 m ² /g
BJH method cumulative adsorption surface area	1.446e+02 m ² /g
BJH method cumulative desorption surface area	1.740e+02 m ² /g
DH method cumulative adsorption surface area	1.458e+02 m ² /g
DH method cumulative desorption surface area	1.764e+02 m ² /g
t-method external surface area	1.739e+02 m ² /g
t-method micropore surface area	2.639e+02 m ² /g
DR method micropore area	6.170e+02 m ² /g

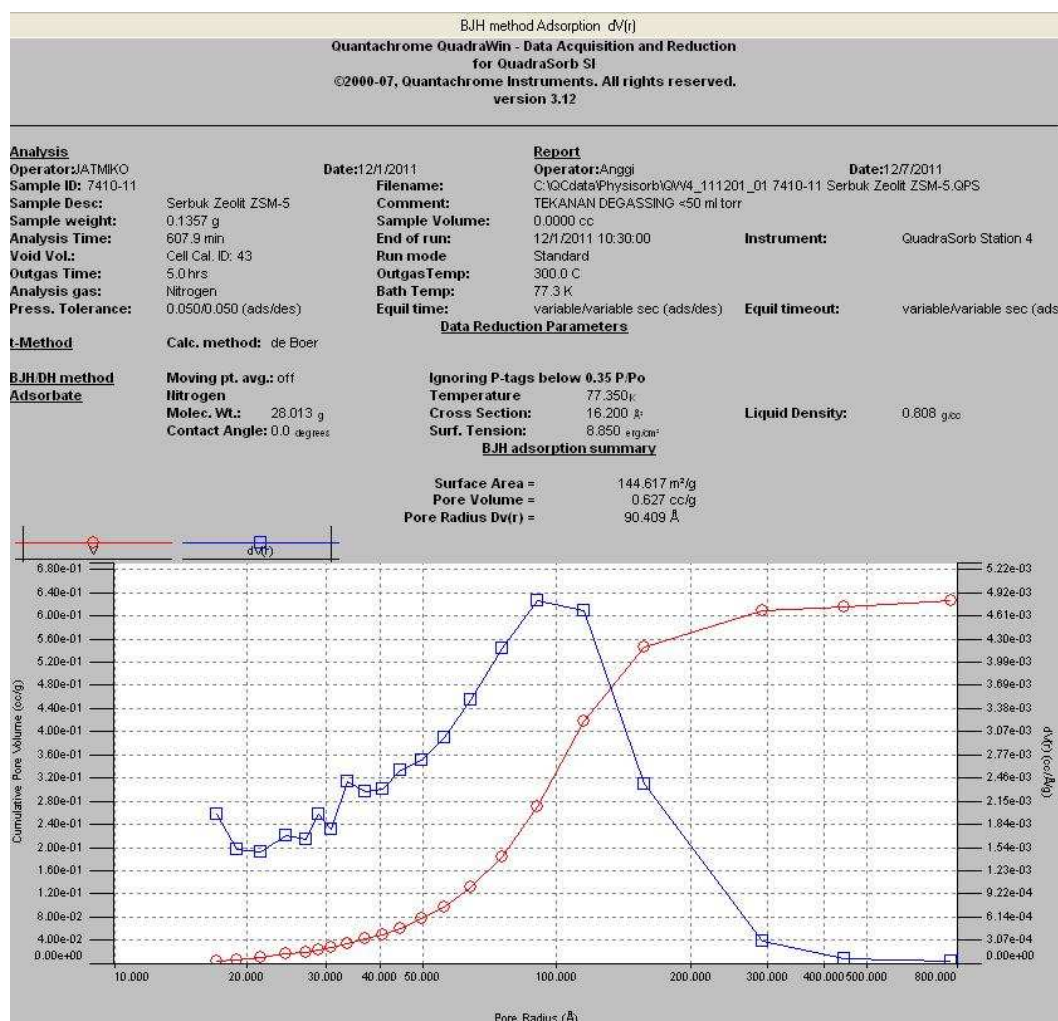
Pore Volume Data

Total pore volume for pores with Radius less than 1060.59 Å at P/Po = 0.990879	7.771e-01 cc/g
BJH method cumulative adsorption pore volume	6.271e-01 cc/g
BJH method cumulative desorption pore volume	6.395e-01 cc/g
DH method cumulative adsorption pore volume	6.090e-01 cc/g
DH method cumulative desorption pore volume	6.266e-01 cc/g
t-method micropore volume	1.288e-01 cc/g
DR method micropore volume	2.193e-01 cc/g
HK method cumulative pore volume	1.930e-01 cc/g
SF method cumulative pore volume	1.959e-01 cc/g

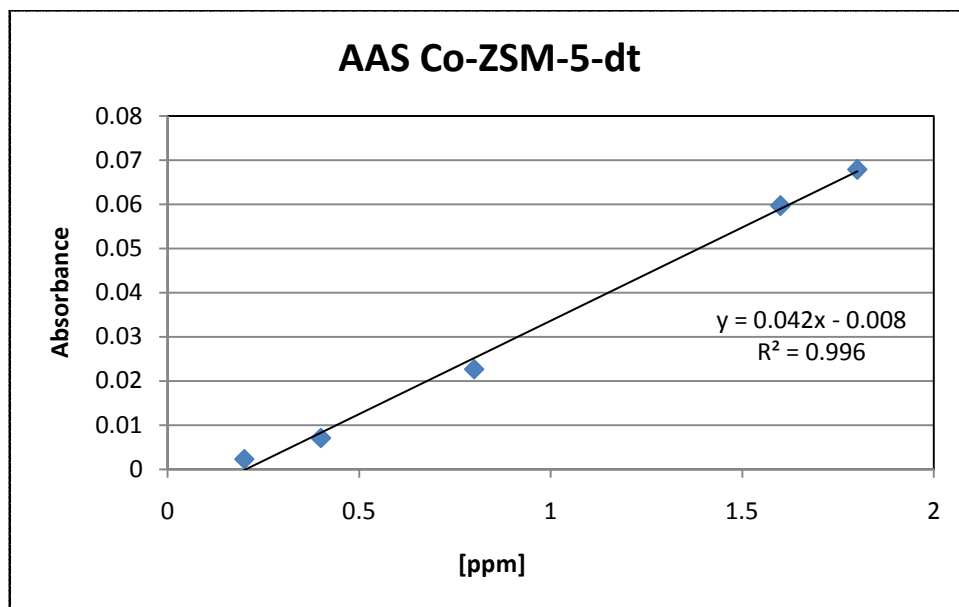
Pore Size Data

Average pore Radius	3.550e+01 Å
BJH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	9.041e+01 Å
BJH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	6.293e+01 Å
DH method adsorption pore Radius (Mode Dv(r))	9.041e+01 Å
DH method desorption pore Radius (Mode Dv(r))	6.293e+01 Å
DR method micropore Half pore width	1.384e+01 Å
DA method pore Radius (Mode)	7.700e+00 Å
HK method pore Radius (Mode)	1.838e+00 Å
SF method pore Radius (Mode)	1.754e+00 Å

Lampiran 8. Distribusi Ukuran Pori ZSM-5-dt



Lampiran 9. Kurva Standar dan Kadar Logam Co dalam Zeolit

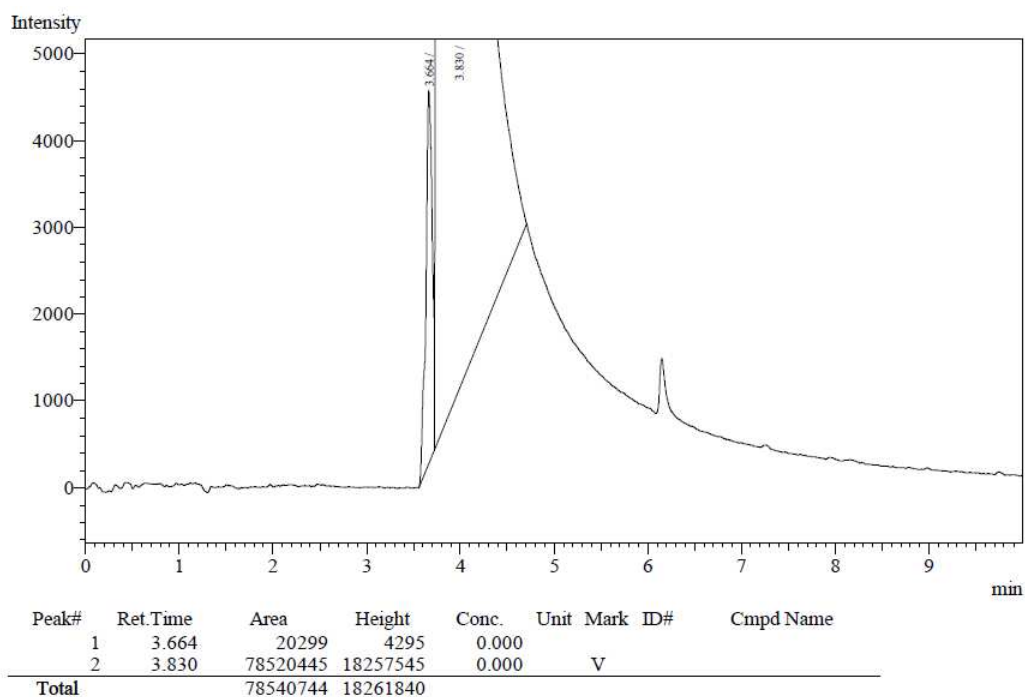


Konsentrasi logam co pada sampel = 1.345 ppm

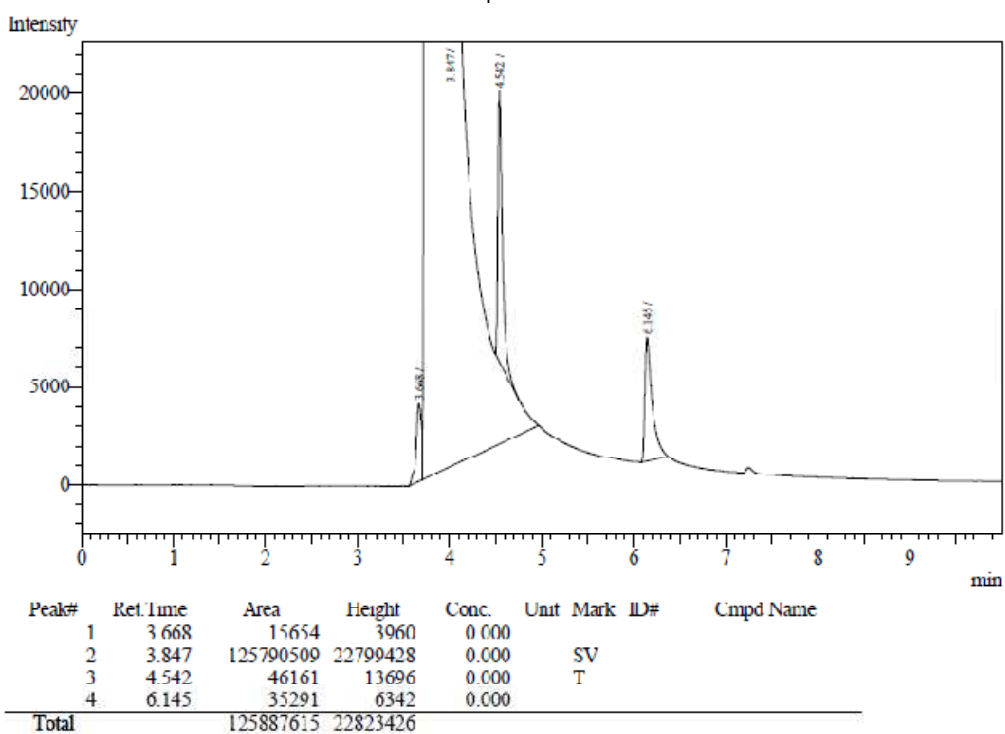
Massa Co dalam 100 mL larutan = $\frac{1.345 \text{ mg Co}}{\text{L larutan}} \times \frac{10 \text{ mL}}{1000 \text{ mL}} = 0.01345 \text{ mg}$

% Kadar Co dalam Zeolit = $\frac{0.01345 \text{ mg Co}}{50 \text{ mg zeolite}} \times \frac{100 \text{ ml}}{1 \text{ ml}} \times 100\% = 2.69 \%$

Lampiran 10. Data GC-FID Co-ZSM-5-dt + CH₄ Waktu Reaksi 60 Menit dan Data GC-FID Co-ZSM-5-dtv + CH₄ Waktu Reaksi 30 Menit

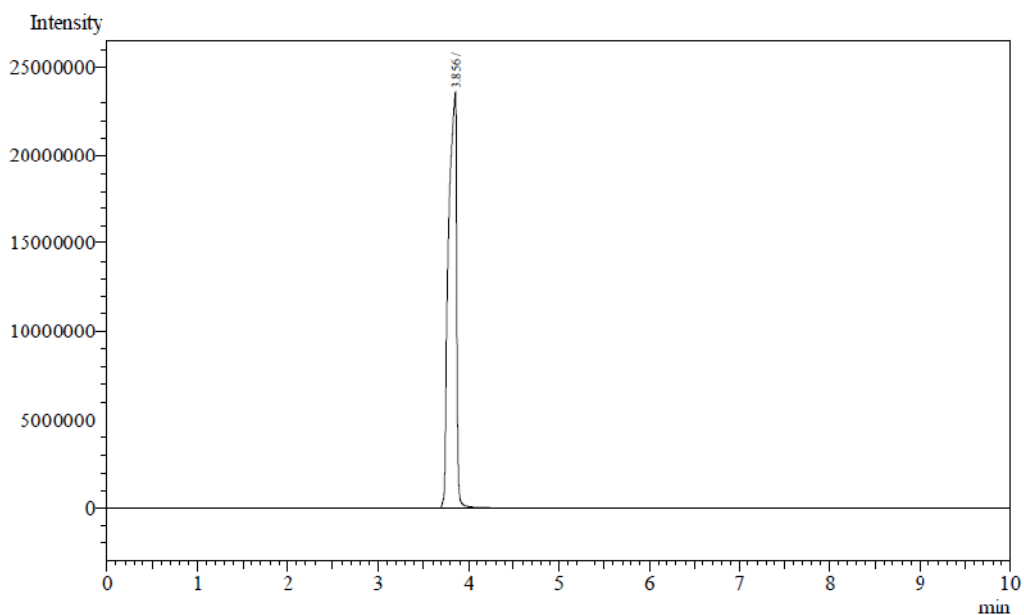


Co-ZSM-5-dt + CH₄ Waktu Reaksi 60 Menit

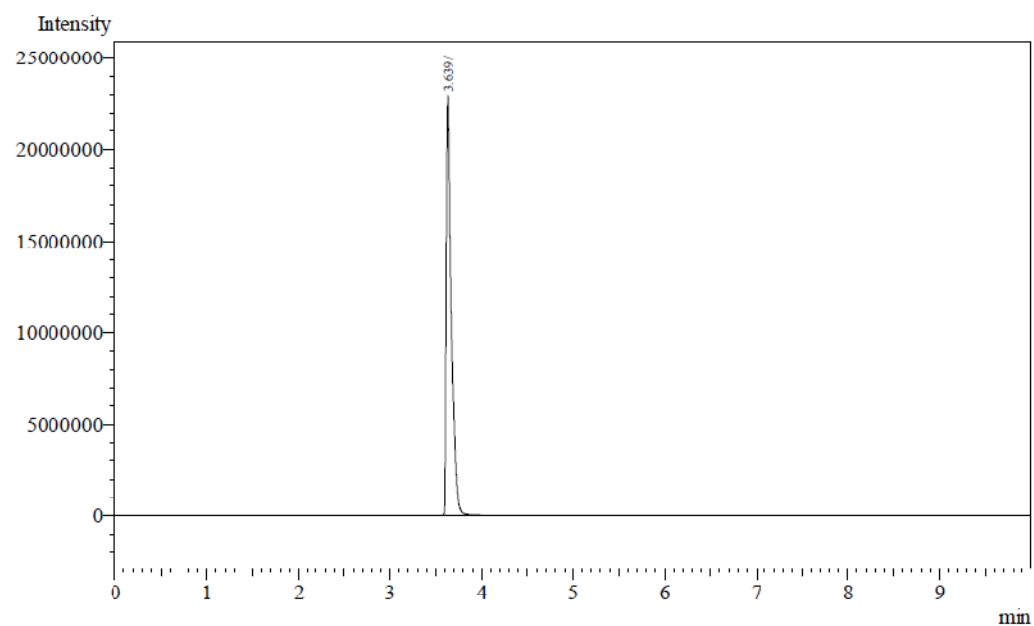


Co-ZSM-5-dtv + CH₄ Waktu Reaksi 30 Menit

Lampiran 11. Data GC-FID Etanol dan Metanol

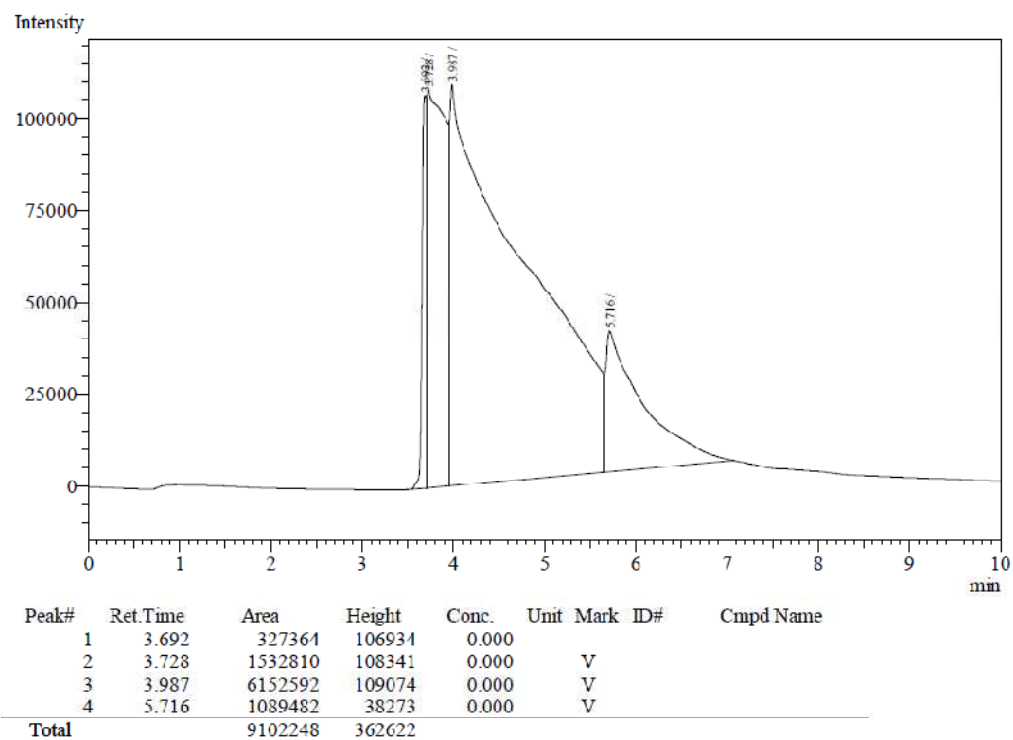


Etanol




Metanol

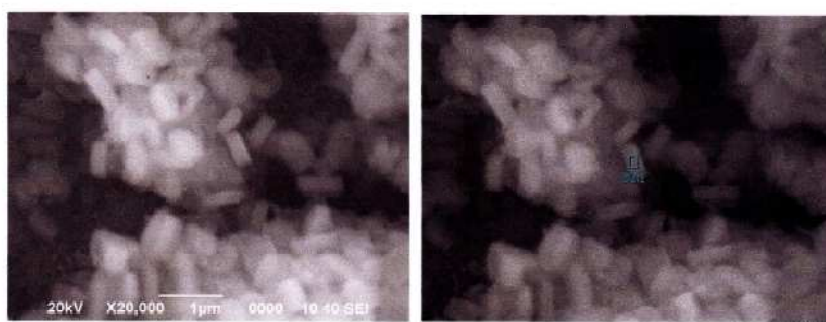
Lampiran 12. Data GC-FID Formaldehid



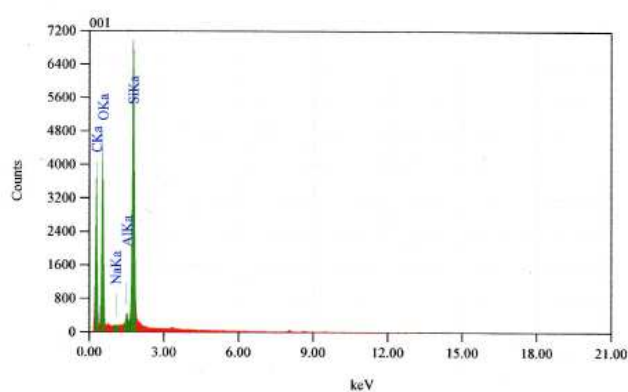
Lampiran 13. SEM-EDS ZSM-5-dtv

 PUSAT METALURGI LIP	REPORT OF ANALYSIS	Lap No. : 145-1/IPK-4.06/KS/IV/2012
		Halaman : 3 dari 8

3. Foto Permukaan Electron Microscope Area 1 (perbesaran 20.000 x)



4. Grafik Analisis Kualitatif (Perbesaran 20.000 x)




ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
 Fitting Coefficient : 0.4312

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	43.71	0.23	53.64				24.6342
O K	0.525	42.36	0.48	39.02				49.8844
Na K*	1.041	0.05	0.25	0.03				0.0726
Al K	1.486	0.80	0.17	0.43				1.2999
Si K	1.739	13.00	0.17	6.07				25.1090
Total		100.00		100.00				

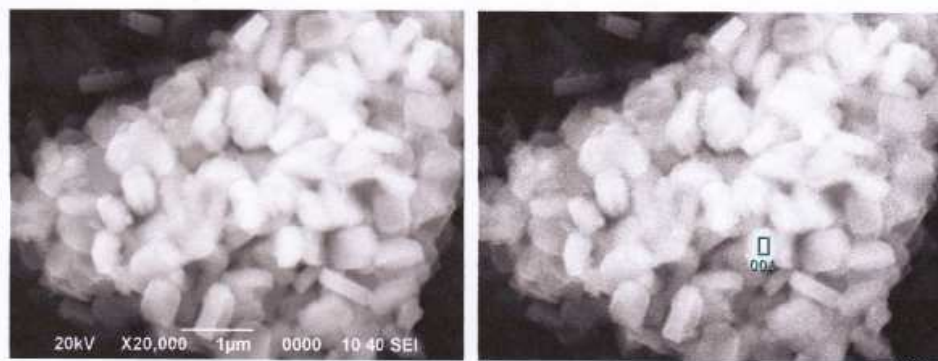
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis
 Fitting Coefficient : 0.3300

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K*	0.277	13.66	0.90	20.99				1.8979
O K	0.525	44.77	0.51	51.64				46.4176
Na K*	1.041	0.06	0.35	0.05				0.0676
Al K	1.486	2.00	0.25	1.37				2.2116
Si K	1.739	39.50	0.25	25.95				49.4054
Total		100.00		100.00				

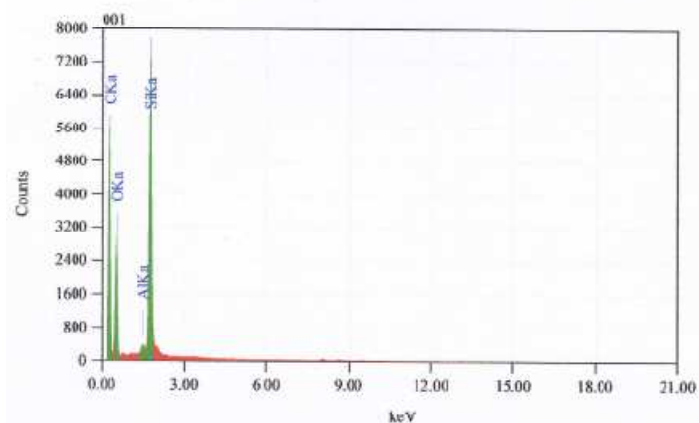
Lampiran 14. SEM-EDS ZSM-5-dtv-at

 PUSLI METALURGI LIPI	REPORT OF ANALYSIS	Lap No. : 145-1/IPK-4.06/KS/IV/2012 Halaman : 5 dari 8
--	---------------------------	---

7. Foto Permukaan Electron Microscope Area 2 (perbesaran 20.000 x)



8. Grafik Analisis Kualitatif (Perbesaran 20.000 x)



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.4597


Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	54.45	0.25	64.48				37.6318
O K	0.525	32.48	0.70	28.88				33.8821
Al K	1.486	0.63	0.20	0.33				1.1917
Si K	1.739	12.44	0.19	6.30				27.2944
Total		100.00		100.00				

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

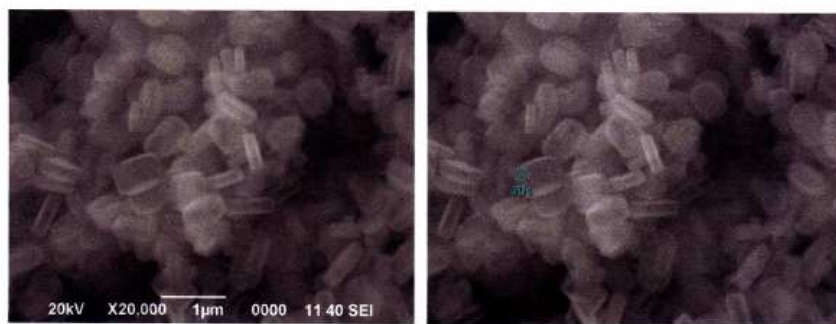
Fitting Coefficient : 0.5105

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	55.92	0.24	64.81				46.7653
O K	0.525	35.61	0.83	30.98				35.9665
Al K*	1.486	0.43	0.25	0.22				0.7547
Si K	1.739	8.04	0.24	3.98				16.5135
Total		100.00		100.00				

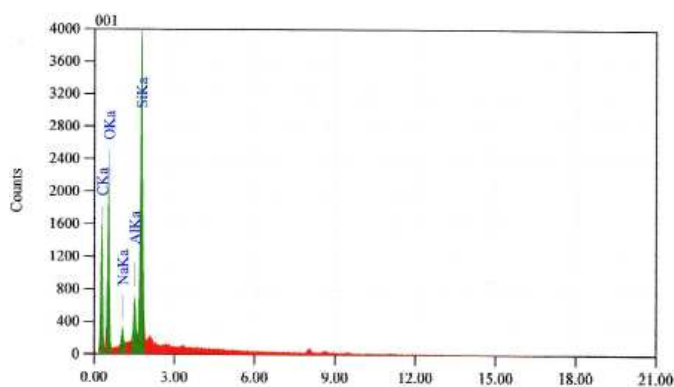
Lampiran 15. SEM-EDS ZSM-5-ndtv-at

 PUSLIT METALURGI LPI	REPORT OF ANALYSIS	Lap No. : 145-5/IPK-4.06/KS/IV/2012
		Halaman : 3 dari 8

3. Foto Permukaan Electron Microscope Area 1 (perbesaran 20.000 x)




4. Grafik Analisis Kualitatif (Perbesaran 20.000 x)



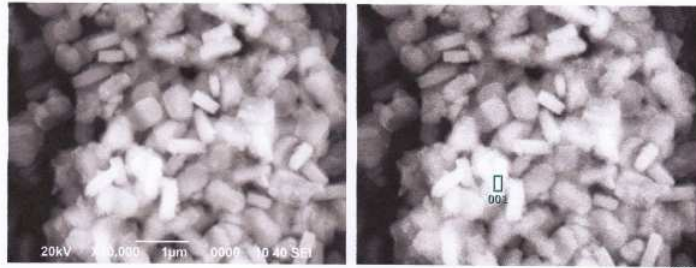
ZAF Method Standardless Quantitative Analysis							
Fitting Coefficient : 0.3557							
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	30.23	0.30	40.96			9.6681
O K	0.525	43.73	0.34	44.49			51.7249
Na K	1.041	1.83	0.26	1.30			2.2756
Al K	1.486	2.80	0.16	1.69			3.6757
Si K	1.739	18.82	0.16	10.91			28.5063
Cu K	8.040	1.50	1.04	0.38			2.4066
Zn K	8.630	1.09	1.35	0.27			1.7426
Total		100.00		100.00			

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis							
Fitting Coefficient : 0.4052							
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation
C K	0.277	40.98	0.22	51.45			19.8908
O K	0.525	41.11	0.39	38.74			48.1456
Na K	1.041	1.24	0.21	0.81			1.8743
Al K	1.406	2.33	0.15	1.30			3.7373
Si K	1.739	14.33	0.15	7.69			26.3519
Total		100.00		100.00			

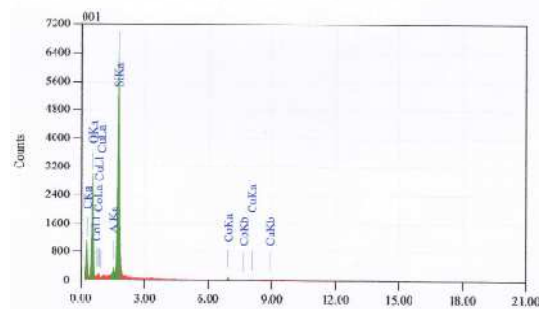
Lampiran 16. SEM-EDS Co-ZSM-5-dtv-at

 PUSAT METALURGI LPI	REPORT OF ANALYSIS	Lap No. : 145-2/IPK-4.06/KS/IV/2012
		Halaman : 5 dari 8

7. Foto Permukaan Electron Microscope Area 2 (perbesaran 20.000 x)



8. Grafik Analisis Kualitatif (Perbesaran 20.000 x)



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3723

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	32.78	0.32	43.92				11.0677
O K	0.525	42.79	0.39	43.04				49.4823
Al K	1.486	1.07	0.17	0.64				1.4639
Si K	1.739	20.17	0.16	11.56				32.6341
Co K	6.924	1.73	0.69	0.47				2.9479
Cu K	8.040	1.46	1.14	0.37				2.4041
Total		100.00		100.00				

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3672


Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	28.11	0.38	38.87				7.9043
O K	0.525	44.21	0.40	45.90				50.7980
Al K	1.486	1.22	0.18	0.75				1.5474
Si K	1.739	22.78	0.18	13.47				34.0061
Co K	6.924	2.05	0.74	0.58				3.2467
Cu K	8.040	1.63	1.23	0.43				2.4975
Total		100.00		100.00				

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

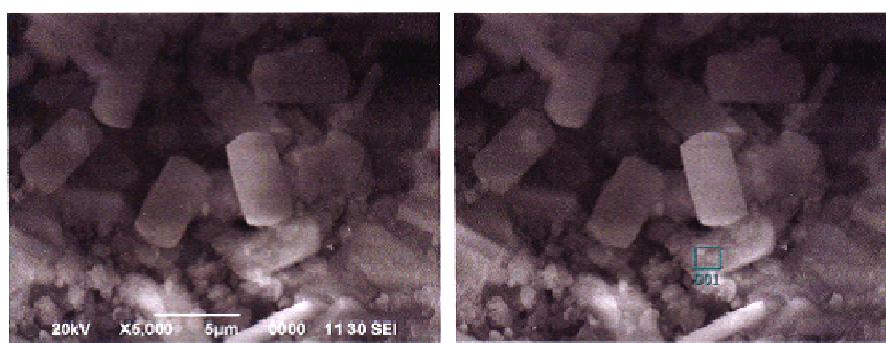
Fitting Coefficient : 0.3789

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	32.53	0.29	43.28				11.4590
O K	0.525	44.73	0.37	44.67				52.3928
Al K	1.486	1.08	0.17	0.64				1.4517
Si K	1.739	18.70	0.16	10.64				29.7933
Co K	6.924	1.45	0.67	0.39				2.4464
Cu K	8.040	1.51	1.11	0.38				2.4567
Total		100.00		100.00				

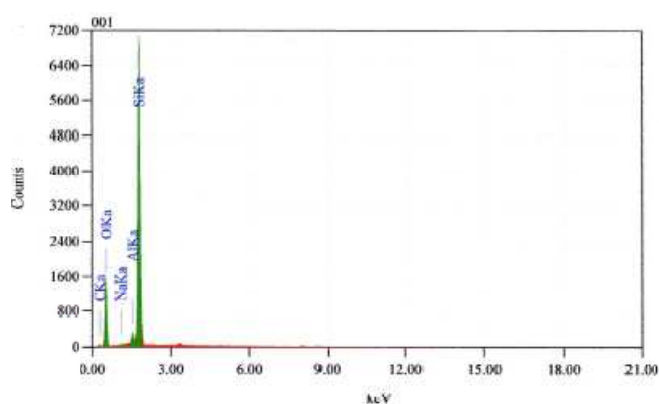
Lampiran 17. SEM-EDS ZSM-5-dt

 PUSAT METALURGI LPE	<h2>REPORT OF ANALYSIS</h2>	Lap No. : 145-4/1PK-4.06/KS/IV/2012
		Halaman : 7 dari 8

11. Foto Permukaan Electron Microscope Area 3 (perbesaran 5.000 x)



12. Grafik Analisis Kualitatif (Perbesaran 5.000 x)



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.3299


Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K ⁺	0.277	13.85	0.84	21.07				2.0079
O K	0.525	46.46	0.49	53.06				49.0275
Na K ⁺	1.041	0.02	0.35	0.02				0.0245
Al K	1.486	1.97	0.24	1.34				2.1570
Si K	1.739	37.69	0.25	24.51				46.7831
Total		100.00		100.00				

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

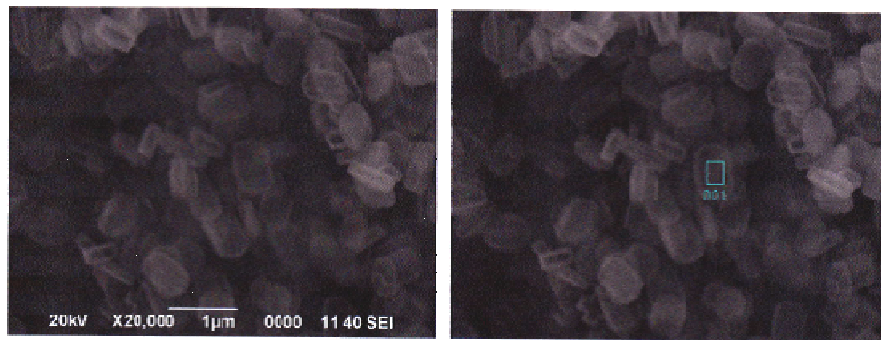
Fitting Coefficient : 0.3169

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K ⁺	0.277	10.13	1.19	16.39				1.1357
O K	0.525	40.01	0.50	49.50				39.0112
Na K ⁺	1.041	0.05	0.37	0.04				0.0502
Al K	1.486	2.34	0.27	1.69				2.5447
Si K	1.739	46.67	0.26	32.30				56.4582
Total		100.00		100.00				

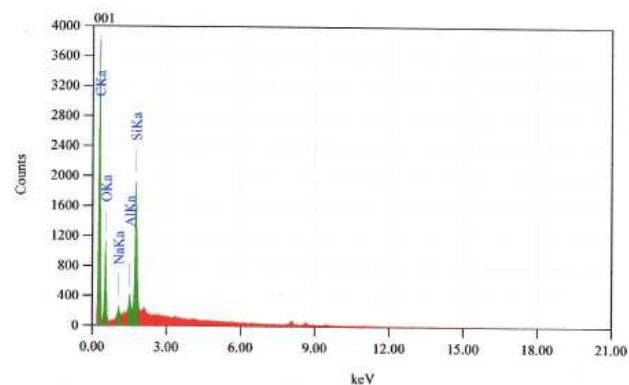
Lampiran 18. SEM-EDS ZSM-5-dt-at

 INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER	REPORT OF ANALYSIS	Lap No. : 145-5/MPK-4.06/KS/IV/2012
		Halaman : 5 dari 8

7. Foto Permukaan Electron Microscope Area 2 (perbesaran 20.000 x)



8. Grafik Analisis Kualitatif (Perbesaran 20.000 x)



ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.5502

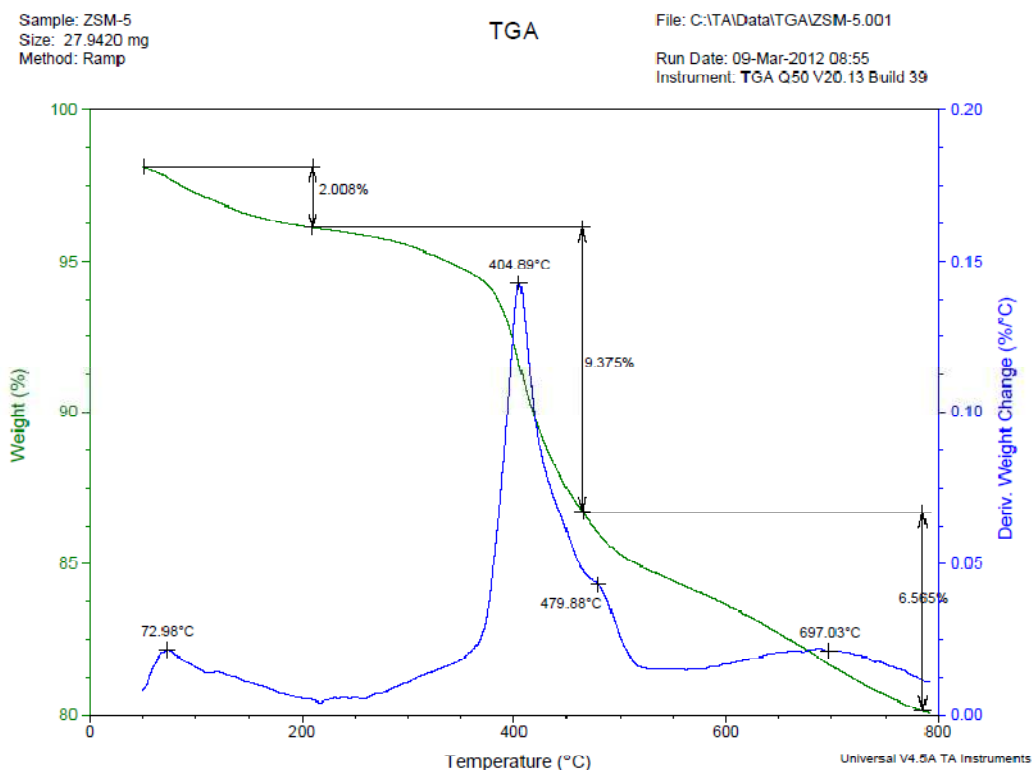
Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	60.74	0.25	69.44				54.1053
O K	0.525	30.45	1.01	26.13				28.4455
Na K	1.041	0.92	0.39	0.55				1.5524
Al K	1.486	1.13	0.27	0.57				1.9901
Si K	1.739	6.76	0.27	3.31				13.9066
Total		100.00		100.00				

ZAF Method Standardless Quantitative Analysis

Fitting Coefficient : 0.5162

Element	(keV)	Mass%	Error%	Atom%	Compound	Mass%	Cation	K
C K	0.277	55.25	0.23	64.15				46.6644
O K	0.525	36.01	0.79	31.39				36.6222
Na K	1.041	0.92	0.35	0.56				1.4586
Al K	1.486	1.07	0.24	0.55				1.8207
Si K	1.739	6.76	0.24	3.35				13.4342
Total		100.00		100.00				

Lampiran 19. Data TGA Zeolit ZSM-5



Suhu (°C)	% Penurunan Massa	% Kehilangan Massa per-fragmen	Analisa Kehilangan Massa
Awal (Suhu Kesetimbangan)	98.127	1.873	-
50-220	96.062	2.065	H ₂ O
220-420	89.764	6.298	TPAOH
420-510	85.081	4.683	PDDA
510-550	84.839	0.242	Pembakaran <i>template</i>
550-800	80.068	4.771	Pembakaran <i>template</i>

Reagen	% Kadar dalam Total Reagen Sintesis
NaAlO ₂	0.290210993
TEOS	18.43956819
TPAOH 1 M	5.640946275
PDDA	2.301294931
H ₂ O	73.32797961
Total	100

Lampiran 20. Mekanisme Reaksi Oksidasi Parsial Metana Menjadi Metanol

