

SINTESIS DAN KARAKTERISASI ZSM-5 MESOPOROUS DENGAN VARIASI RASIO $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Susi Nurul Khalifah* dan Didik Prasetyoko

Jurusan Kimia Fakultas MIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember

* 085731949636, Email: susynur@chem.its.ac.id

ABSTRAK

ZSM-5 mesoporous dengan variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20, 35, 50, dan 100 telah berhasil disintesis. Fase mesoporus dibuat dengan menggunakan template *Cetyltrimethylammonium Bromide* (CTABr). Kristal yang diperoleh memiliki keasaman dan stabilitas termal yang lebih tinggi. Puncak difraksi khas ZSM-5 muncul pada $2\theta = 7-9^\circ$ dan $2\theta = 23,02^\circ$, sedangkan puncak khas material mesopores muncul pada $2\theta < 5^\circ$. Keasaman permukaan ditentukan dengan menggunakan adsorpsi piridin yang di analisis menggunakan FTIR. Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ semakin meningkat maka jumlah sisi asam Brønsted semakin berkurang, sedangkan jumlah sisi asam Lewis meningkat.

Kata Kunci: Sintesis ZSM-5 Mesoporous, Keasaman

ABSTRACT

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZSM-5 MESOPOROUS WITH VARIATION RATIOS OF $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. ZSM-5 Mesoporous with variation ratios of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20, 35, 50, and 100 have been successfully synthesized. Phase of mesoporous created using *Cetyltrimethylammonium bromide* (CTABr) templates. Crystal obtained has an acidity and higher thermal stability. Diffraction peaks typical of ZSM-5 appeared at $2\theta = 7-9^\circ$ and $2\theta = 23.02^\circ$, while typical peak of mesoporous materials appeared on $2\theta < 5^\circ$. Surface acidity is determined using pyridine adsorption with FTIR analysis. The increases ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ causes the number total acid side of Brønsted decrease while the total acid side of the Lewis increased.

Keywords: Synthesis of Mesoporous ZSM-5, Acidity

PENDAHULUAN

Zeolit banyak digunakan pada industri sebagai katalis untuk *cracking*, alkilasi, isomerisasi dan esterifikasi, karena memiliki kadar keasaman dan stabilitas hidrotermal yang cukup tinggi dibandingkan dengan material mesoporous, seperti Al-MCM-41. Akan tetapi, zeolit terbatas penggunaannya karena memiliki pori-pori yang sempit. Komponen reaktan yang memiliki ukuran molekul besar akan mengalami kesulitan selama proses transfer massa yang akan berpengaruh pada aktivitas katalitik (Goncalves *et al.*, 2008, Abello' *et al.*, 2009). Untuk meningkatkan difusi reaktan pada katalis, maka diperlukan untuk meningkatkan ukuran pori-pori zeolit, pengurangan ukuran kristal zeolit, atau menyediakan sistem mesopore tambahan di dalam microporous kristal. Riset yang banyak dilakukan adalah dengan cara melebarkan ukuran pori menjadi mesopore, sehingga molekul yang memiliki ukuran besar dapat masuk ke dalam sistem pori, untuk diproses dan untuk meninggalkan

sistem pori-pori kembali (Taguchi *et al.*, 2004).

Ukuran mesopore pada material terutama dipengaruhi oleh penggunaan surfaktan alkil rantai panjang. Akan tetapi, penambahan molekul organik seperti aromatik, n-alkana (Ulagappan, 1996), atau asam lemak dapat menjadikan ukuran mesopore yang semakin besar. Pencampuran surfaktan dua alkil ammonium dengan panjangnya rantai alkil yang berbeda (surfaktan rantai panjang dan rantai yang pendek) dapat digunakan untuk ukuran pori-pori *fine-tune* (Taguchi *et al.*, 2004). Penggunaan karbon sebagai *template* juga telah banyak digunakan untuk membuat kekosongan mesoporous pada zeolit setelah kalsinasi. Akan tetapi, metode ini membutuhkan material karbon dalam jumlah yang tinggi dan pembatasan jumlah aluminium ke dalam struktur. Penggunaan template TPAOH pada saat sintesis menggunakan metode *hydrothermal* banyak digunakan untuk mengurangi kelemahan-kelemahan tersebut (Viswanadham *et al.*, 2008). Pembuatan mesoporous pada zeolit

ZSM-5 dengan metode sintesis *hydrothermal* banyak digunakan pada industri minyak tanah, petrokimia, dan industri *fine chemical*.

Pada makalah ini, akan dilaporkan pengaruh variasi rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, jumlah asam Brønsted dan Lewis pada sintesis ZSM-5 mesoporous dengan menambahkan surfaktan kationik *cetyltrimethylammonium bromide* (CTABr) sebagai pengarah mesostruktur pada *precursor* zeolit.

METODE PENELITIAN

Sintesis ZSM-5 Mesoporous

Kristal mesoporous ZSM-5 disintesis sebagai berikut, pertama gel dibuat dengan komposisi molar: $1 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.2 \text{ TPAOH} : 38 \text{ H}_2\text{O}$, dimana disiapkan sodium aluminat dilarutkan dalam larutan 1 mol/L tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH, Merck, 40 % dalam air). Setelah tercampur sempurna, ditambahkan tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck, 98 %) dengan ratio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20, 35, 50 dan 100. Selanjutnya, distirer selama 15 menit dan diautoclave dengan temperatur 60°C selama 24 jam. Kemudian, ditambahkan padatan *Cetyltrimethylammonium Bromida* (CTABr) ($\text{SiO}_2/\text{CTAB} = 3.85$) dan distirer. Kristalisasi gel dihasilkan dengan diautoklaf menggunakan temperatur 150°C selama 48 jam. Padatan yang terbentuk, disaring dan dicuci dengan akuades sampai pH netral. Pengeringan dilakukan dua kali, pertama selama 24 jam pada 60°C , kedua selama 24 jam pada 110°C . Surfaktan (CTA^+) dan *template* organik (TPA^+) dihilangkan dengan kalsinasi pada 550°C selama 10 jam.

Mesoporous ZSM-5 yang telah dibuat, dilakukan *ion-exchange* dengan ammonium asetat (>98 %, Merck) 0.5 N pada 60°C untuk menukar kation Na oleh ion ammonium. sehingga diperoleh H-ZSM-5 dengan kalsinasi pada 550°C selama 6 jam.

Karakterisasi

Katalis mesoporous ZSM-5 dan Zs/ZSM-5 dengan dengan rasio 10, 20, 30, 40 dan 50 wt% dikarakterisasi dengan menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) untuk identifikasi fase kristal dan kekristalan katalis dengan radiasi Cu K_α ($\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$) pada 40 kV dan 30 mA, 2θ $1.5\text{--}40^\circ$ dengan kecepatan scan $0.02^\circ/\text{detik}$.

Spektrum inframerah direkam menggunakan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR), dengan pemisahan spektrum 2 cm^{-1} , pada suhu 20°C dengan metoda pelet KBr. Spektrum direkam pada daerah $4000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ dan $1400\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$.

Analisis keasaman permukaan dilakukan dengan menggunakan adsorpsi piridin. Sampel sebanyak 10 mg diletakkan pada pemegang sampel, dan dimasukkan ke dalam sel kaca yang terbuat dari pirex yang mempunyai jendela terbuat dari kalsium florida, CaF_2 . Selanjutnya, sel kaca dipanaskan pada suhu 400°C selama 4 jam. Jenis situs asam Brønsted ditentukan menggunakan molekul piridin sebagai basa. Piridin diadsorb pada suhu ruang selama satu jam, dilanjutkan dengan desorpsi pada 150°C selama tiga jam. Spektra inframerah direkam pada suhu kamar pada daerah $1700\text{--}1400 \text{ cm}^{-1}$.

Jumlah sisi asam Brønsted atau Lewis dihitung berdasarkan persamaan yang telah diperkenalkan oleh Emeis (1993) sebagai berikut :

$$\text{Jumlah sisi asam (mmol/g)} = \frac{B \times L}{k \times g} \times 10^{-3}$$

Keterangan :

Koefisien asam Lewis (k) = $1.42 \text{ cm.mmol}^{-1}$
 Koefisien asam Brønsted (k) = $1.88 \text{ cm.mmol}^{-1}$
 B = Luas puncak pita Bronsted atau Lewis (cm^{-1})
 L = Luas disk sampel (cm^2)
 g = Berat disk sampel (g)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis Katalis ZSM-5 Mesoporous

Katalis ZSM-5 mesoporous disintesis secara hidrotermal sesuai dengan metode Goncalves, *et.al.*, 2008. Bahan-bahan utama yang digunakan antara lain Sodium aluminat sebagai sumber alumina yang memiliki kereaktifan tinggi, sehingga lebih mudah untuk digunakan dalam sintesis ZSM-5 (Ismail, *et al.*, 2006), Tetraetiltorosilikat (TEOS) sebagai sumber silika, tetrapropilamoniumhidroksida (TPAOH) sebagai *template* 1 agar terbentuk struktur MFI dengan ukuran partikel kecil, yaitu memiliki diameter $0.3 \mu\text{m}$. *Template* 2 digunakan *cetyltrimethylammonium bromide* (CTABr) sebagai bahan pengarah mesostruktur dan untuk menghasilkan sampel

yang memiliki stabilitas asam dan hidrotermal yang baik (Goncalves *et al.*, 2008).

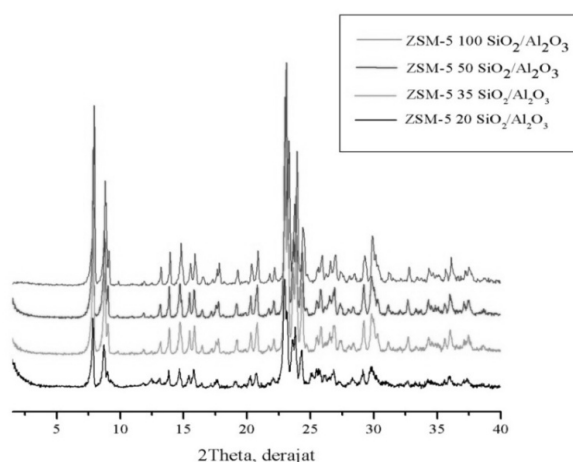
Pada awal sintesis dilakukan percampuran Natrium aluminat dengan larutan TPAOH, disertai dengan pengadukan. Sintesis dilanjutkan dengan penambahan TEOS tetes demi tetes, kemudian dimasukkan ke dalam autoklaf pada suhu 60°C selama 24 jam untuk terjadinya proses hidrotermal. Gel yang dihasilkan ditambahkan CTABr sebagai pengarah mesostruktur, kemudian dimasukkan kembali ke dalam autoklaf pada suhu 150°C selama 48 jam untuk proses kristalisasi hidrotermal. Selama proses kristalisasi hidrotermal, jaringan Si-O-Al amorf mengandung air dan membentuk struktur ZSM-5. padatan putih yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada suhu 60°C selama 24 jam, kemudian pada suhu 110°C selama 24 jam untuk menghilangkan kandungan air. Sebagian padatan putih yang dihasilkan kemudian dikalsinasi pada suhu 550°C selama 10 jam untuk menghilangkan templat-templat organik dan untuk pembentukan struktur ZSM-5 mesoporous.

Difraksi Sinar X (XRD)

Teknik XRD digunakan untuk identifikasi fase kristal dan kekristalan katalis dari sampel ZSM-5 mesoporous. Difraktogram yang dihasilkan dari sampel ZSM-5 mesoporous ini dibandingkan antara variasi SiO₂/Al₂O₃ 20, 35, 50 dan 100.

Pola difraksi sinar-X sampel ZSM-5 mesoporous dengan variasi rasio SiO₂/Al₂O₃ ditunjukkan pada Gambar 1. Semua sampel memiliki intensitas puncak yang cukup tinggi di 2θ = 7.8°; 8.7°; 8.8°; 9.0°; 22.9°; 23.2°. Puncak-puncak ini sesuai dengan puncak-puncak ZSM-5 yang berstruktur MFI (Treacy *et al.*, 2001). Hal ini mengindikasikan bahwa semua katalis hasil sintesis termasuk dalam tipe struktur MFI. Struktur MFI ini didapatkan dari penggunaan TPA⁺ sebagai templat. Menurut Gontier *et al.*, (1995), penggunaan TPAOH sebagai templat merupakan pengarah struktur MFI yang baik dan memberikan hasil kristal dengan ukuran partikel kecil yaitu 0,3 μm.

Pola difraksi sinar-X pada Gambar 1 menunjukkan bahwa semua sampel terdiri dari fasa MFI dengan kristalinitas tinggi dan tidak ditemukan fase kristalin yang lain. Rasio SiO₂/Al₂O₃ semakin tinggi, intensitas puncak juga semakin tinggi. Perbedaan intensitas ini diperkirakan terjadi, karena jumlah bidang kristal yang dihasilkan pada masing-masing sampel berbeda, sehingga jumlah sinar yang dipantulkan dari bidang kristal juga akan berbeda. Sampel yang mampu memantulkan sinar lebih banyak akan menghasilkan intensitas yang tinggi, sehingga kristalinitas dari ZSM-5 yang dihasilkan juga semakin tinggi.



Gambar 1. Difraksi Sinar X ZSM-5 dengan Variasi Rasio SiO₂/Al₂O₃ 20, 35, 50, 100

Spektroskopi IR (FTIR)

Spektra Inframerah dari sampel ditunjukkan pada Gambar 2. Pita absorpsi sekitar 1090 cm^{-1} , 790 cm^{-1} dan 450 cm^{-1} menunjukkan adanya ikatan internal dalam tetrahedral SiO_4 (atau AlO_4), dimana puncak ini tidak sensitif terhadap perubahan struktur. Gambar 2 menunjukkan semakin kecilnya rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, intensitas pita yang terbentuk semakin tinggi. Hal inimenunjukkan semakin terbentuknya Si-O-Si tetra hedral.

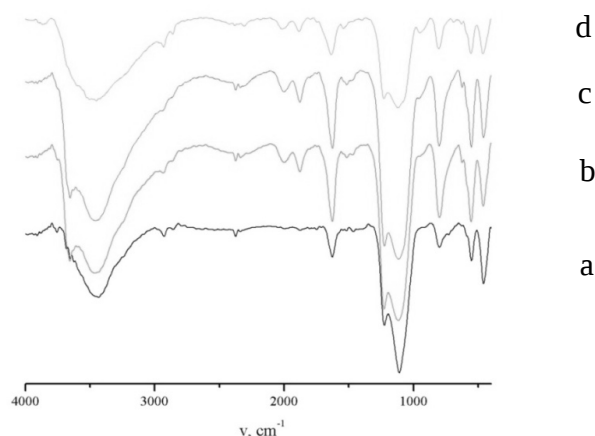
Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1100 cm^{-1} merupakan mode vibrasi asimetris Si-O-Si, dan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 800 cm^{-1}

merupakan mode vibrasi simetrinya. Sementara itu, pita absorpsi pada daerah sekitar 1226 cm^{-1} 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.

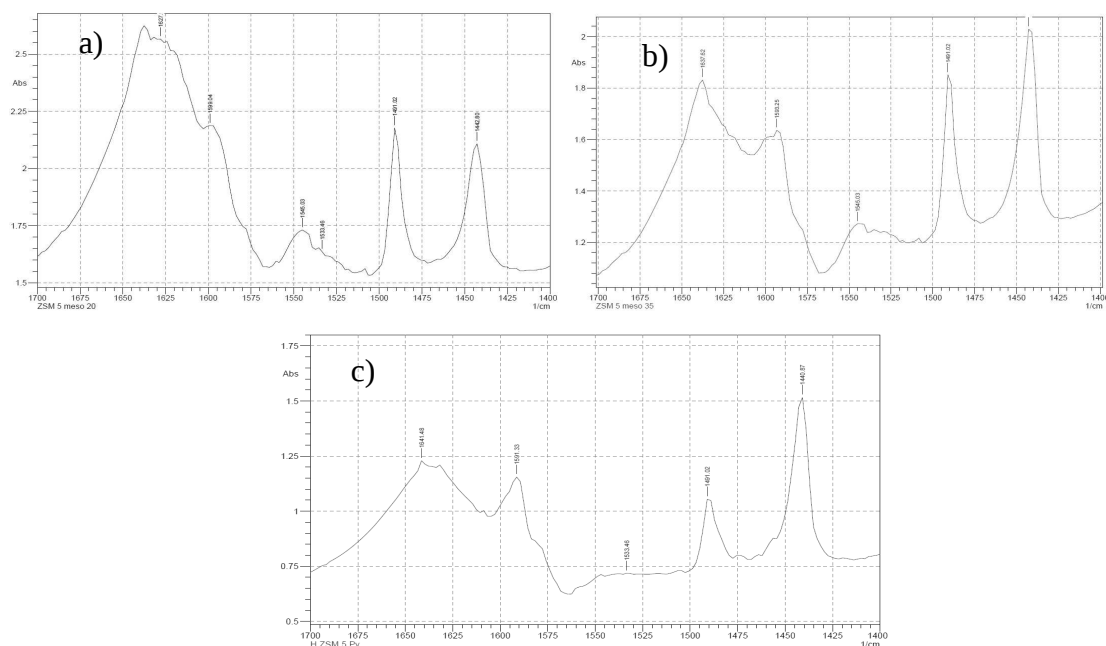
Pada umumnya, pita ini akan bergeser dengan perubahan rasio silikon terhadap alumunium. Oleh karena itu, puncak ini dijadikan dasar untuk mengetahui pembentukan ZSM-5. Pada pita absorpsi sekitar 544 cm^{-1} menunjukkan adanya gugus pentasil yang merupakan karakteristik dari ZSM-5.

Tabel 1. Bilangan Gelombang dari Spektra Inframerah Sampel (cm^{-1})

Sampel	Regangan TO4			Tekuk T-O	
	Asimetrik		Simetrik		
20 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1224.84	1109.11	796.63	547.8	457.14
35 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1224.84	1114.89	798.56	549.73	420.25
50 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1224.84	1107.18	798.56	549.73	453.29
100 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	1224.84	1105.25	800.49	549.73	453.29



Gambar 2. Gambar Spektra FTIR Sampel a). ZSM-5 20 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) ZSM-5 35 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, c) ZSM-5 50 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ d) ZSM-5 100 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$



Gambar 3. Spektra FTIR dari Daerah Piridin Sampel HZSM-5 Rasio a) 20 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ b). 35 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, dan 100 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Keasaman Permukaan

Uji keasaman sampel dilakukan dengan adsorpsi piridin. Jumlah piridin yang teradsorpsi diamati dengan menggunakan teknik spektroskopi inframerah pada daerah $1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$. Pita adsorpsi pada daerah piridin ($1700\text{--}1400\text{ cm}^{-1}$) ditunjukkan pada Gambar 3

Pada interaksinya dengan sisi asam Brønsted, molekul piridin terprotonasi dan teradsorpsi di bilangan gelombang inframerah spesifik sekitar $1540\text{--}1545\text{ cm}^{-1}$, sedangkan interaksinya dengan sisi asam Lewis terjadi karena pembentukan kompleks ikatan koordinasi antara pasangan elektron bebas dari molekul piridin dengan orbital kosong dari permukaan padatan. Interaksi ini memunculkan pita serapan di daerah inframerah antara $1440\text{--}1452\text{ cm}^{-1}$ (Platon dan Thomson, 2003).

Pada Gambar 3 Spektrum FTIR-piridin HZSM-5 memperlihatkan pita absorpsi pada bilangan gelombang disekitar $1440\text{--}1442.80\text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan sisi asam Lewis. Sedangkan pita absorpsi pada bilangan gelombang disekitar 1545 cm^{-1} menunjukkan sisi asam Brønsted. Semakin kecil rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, intensitas pita absorpsi sisi asam Brønsted (1545 cm^{-1}) semakin tinggi. Hal ini menunjukkan semakin meningkatnya jumlah

asam Brønsted pada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang kecil.

DAFTAR PUSTAKA

1. Goncalves, Marli Lanson, Ljubomir D. Dimitrov, Maura Hebling Jordaõ, Martin Wallau, Ernesto A. Urquieta-González, (2008), "Synthesis of Mesoporous ZSM-5 by Crystallisation of Aged Gels in The Presence of Cetyltrimethylammonium Cations", *Catalysis Today*, Vol. 133–135, hal. 69–79.
2. Abello, Soñia, Adriana Bonilla, Javier Pérez-Ramírez, (2009), "Mesoporous ZSM-5 zeolite catalysts prepared by desilication with organic hydroxides and comparison with NaOH leaching", *Applied Catalysis A: General*, Vol. 364 hal. 191–198.
3. Taguchi, Akira, Ferdi Schueth, 2004, *Ordered Mesoporous Materials In Catalysis, Microporous and Mesoporous Materials*, Vol. 77, hal. 1–45.
4. Ulagappan, N. and C. N. R. Rao, (1996), Evidence for supramolecular organization of alkane and surfactant molecules in the process of forming mesoporous silica, *Chem. Commun.* hal. 2759 – 2760.

5. Viswanadham, N., Raviraj Kamble, Madhulika Singh, Manoj Kumar, G. Murali Dhar, (2008), Catalytic properties of nano-sized ZSM-5 aggregates, *Catalysis Today*, Vol. 141, hal. 182–186.
6. Emeis C. A. (1993), “Determination of Integrated Molar Extinction Coefficients for Infrared Absorption of Pyridine Adsorbed on Solid Acid Catalysts”, *Journal of Catalysis*, Vol. 141, hal. 347-354.
7. Ismail, A.A., Mohaned, R.M., Fouad, O.A., Ibrahim, I.A., (2006). “Synthesis of Nanosized ZSM-5 Using Different Alumina Sources”. *Crystal Research* (2002), “Synthesis of Titanium Silicalite (TS-1) from the TPABr System and Its Catalytic Properties for Epoxidation of Propylene”, *Catalysis Today*, Vol. 74, hal. 65–75.
8. Treacy, M.M.J., Higgins, J.B., (2001), *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites 4th edition*, Structure Commission of the International Zeolite Association, Elsevier.
9. Gontier, S. dan Tuel, A. (1996), “Synthesis of Titanium Silicalite-1 Using Amorphous SiO₂ as Silicon Source”, *Zeolites*, Vol. 16, hal. 184-195.
10. Platon, A. and Thomson. W. J. (2003), “Quantitative Lewis/ Brønsted Ratios using DRIFTS”, *Applied Catalysis Industrial Engineering Chemistry Research*, Vol.42, hal. 5988-5992.