

Substitusi ZSM5 Sintetik dengan ZSM5-FA pada Material Cu/Mg/Zr/ZSM5 (CMZrZ): Studi Kristalinitas, *Specific Surface Area*, Morfologi, dan Keasaman

Rizky Ibnufaatih Arvianto¹, Anatta Wahyu Budiman^{1,*} dan Khoirina Dwi Nugrahaningtyas²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

²Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Sebelas Maret

*Corresponding author: budiman@staff.uns.ac.id

Abstract

ZSM5 utilization on a large scale has a problem due to the expensive costs. In this study, the effect of ZSM5 substitution to ZSM5-FA on the crystallinity, specific surface area, morphology, and acidity were studied. Fly ash was purified with HCl then converted into ZSM5-FA by hydrothermal method. XRD, XRF and SAA characterization were carried out to study the purification and ZSM5-FA synthesis. Cu, Mg, and Zr was loaded on ZSM5 and ZSM5-FA by deposition-precipitation to produce CMZrZ and CMZrZ-FA. These materials were characterized by XRD, XRF, SAA, SEM-EDS, and NH₃-TPD to study the metals loading and ZSM5 substitution effects. ZSM5-FA was successfully synthesized from fly ash based on the similarity between ZSM5-FA and ZSM5 XRD patterns, the match between ZSM5-FA and ICDD 00-037-0361 XRD patterns and the isotherm curve changes. Cu, Mg, Zr were successfully loaded to ZSM5 and ZSM5-FA with metal oxide as the main phase. The metal loading didn't affect the crystallinity, morphology, porosity, structure but caused a decrease in the specific surface area, total acidity, strong acid sites and an increase in the weak acid sites. The ZSM5 substitution didn't affect the crystallinity, morphology, porosity, acidity, structure but caused an increase in the specific surface area.

Abstrak

Pemanfaatan ZSM5 sintetik dalam skala besar sering bermasalah karena harganya mahal. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dipelajari pengaruh substitusi ZSM5 menjadi ZSM5-FA pada material CMZrZ terhadap kristalinitas, *specific surface area*, morfologi, dan keasaman. Fly ash dimurnikan dengan HCl kemudian diubah menjadi ZSM5-FA dengan metode hidrotermal. Karakterisasi XRD, XRF dan SAA dilakukan untuk mengetahui efek pemurnian dan sintesis ZSM5-FA. Pemuatan Cu, Mg, dan Zr pada ZSM5 maupun ZSM5-FA dilakukan dengan deposisi-presipitasi untuk menghasilkan material CMZrZ dan CMZrZ-FA. Kedua material tersebut dikarakterisasi dengan XRD, XRF, SAA, SEM-EDS, dan NH₃-TPD untuk mempelajari efek penambahan logam dan substitusi ZSM5. ZSM5-FA berhasil disintesis berdasarkan kemiripan spektra XRD ZSM5-FA dengan ZSM5, kecocokan spektra XRD ZSM5-FA dengan ICDD 00-037-0361 (standar ZSM5) dan perubahan bentuk kurva isoterm adsorpsi-desorpsi. Logam Cu, Mg, Zr berhasil ditambahkan pada ZSM5 maupun ZSM5-FA dengan fasa utama berupa logam oksida (CuO, MgO, dan ZrO₂). Penambahan logam tidak mempengaruhi kristalinitas, morfologi, porositas tetapi menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik, keasaman total dan situs asam kuat, serta peningkatan situs asam lemah. Substitusi ZSM5 tidak mempengaruhi kristalinitas, morfologi, porositas, keasaman tetapi menyebabkan kenaikan luas permukaan spesifik.

Keywords: Fly ash, ZSM5, ZSM5-FA.

PENDAHULUAN

Kebutuhan energi di Indonesia kurang lebih 1050,3 juta barel setara dengan minyak dan 50% nya masih bergantung pada bahan bakar impor. Program pemerintah 35000 W dengan melakukan pembangunan pembangkit listrik tenaga uap (PLTU) baik di Jawa maupun di luar Jawa berdampak terhadap masalah lingkungan. Permasalahan ini bersumber pada batubara sebagai bahan bakar yang digunakan. Kebutuhan terhadap batubara diprediksi akan meningkat 9,8% setiap tahun dalam periode 2010-2030 dan pada tahun 2030 kebutuhan batubara akan mencapai 407 juta ton [1]. Penggunaan batu bara akan menghasilkan limbah berupa *fly ash* (FA). Penyimpanan dan pembuangan FA berdampak pada polusi udara, tanah, dan air akibat kandungan elemen toksik seperti logam berat dan senyawa poliaromatik hidrokarbon (PAH) [2].

Fly ash adalah abu sisa pembakaran batubara yang memiliki sifat yang unik, yaitu kandungan alumino silika, pori dan luas permukaan spesifik yang tinggi [3]. Oleh karena itu, *fly ash* banyak dimanfaatkan sebagai bahan untuk pembuatan material lain yang berbasis aluminosilika salah satunya ZSM5. Beberapa literatur menunjukkan keberhasilan pembuatan ZSM5 dari *fly ash* menggunakan metode hidrotermal dengan suhu dan waktu yaitu 180 °C selama 72 jam [4–6].

Cu/Mg/Zr/ZSM5 (CMZrZ) dikembangkan untuk menjadi katalis bifungsional untuk sintesis DME. Dua jenis reaksi terjadi dalam satu langkah dengan bantuan katalis ini, yaitu hidrogenasi CO/CO₂ menjadi metanol dan dehidrasi metanol menjadi DME. Cu merupakan logam aktif untuk hidrogenasi CO₂ [7] atau CO [8] menghasilkan metanol. Mg dan Zr berperan sebagai promotor yang berpengaruh terhadap peningkatan randemen metanol [9]. ZSM5 merupakan padatan asam yang berperan dalam melakukan dehidrasi metanol menjadi DME [10].

Jenis pengemban/support sangat berpengaruh terhadap kestabilan katalis karena reaksi dehidrasi methanol menjadi DME merupakan reaksi utama dan penentu laju reaksi pembuatan DME [9]. ZSM5 memiliki kemampuan sebagai pengemban terbaik daripada material lain karena tingginya situs asam pada permukaan [11], tingginya stabilitas [9], besarnya luas permukaan [12], dan ukuran pori yang sesuai untuk dehidrasi metanol [12]. Namun, ZSM5 merupakan zeolit sintetik dengan harga mahal sehingga pemanfaatan zeolit ini skala besar akan terhalang dari segi finansial. Sementara itu, pembuatan DME harus dilakukan dalam skala besar untuk mengimbangi konsumsi LPG yang diproyeksikan semakin meningkat setiap tahunnya [1]. Produksi DME dalam skala besar sebanding dengan jumlah katalis yang digunakan. Oleh karena itu, Substitusi ZSM5 sintetik dengan material lain yang memiliki kualitas sama/lebih baik perlu dilakukan.

Kinerja katalis untuk menghasilkan produk DME dengan randemen dan selektivitas tinggi dipengaruhi oleh beberapa parameter, yaitu kristalinitas tinggi, [13], luas permukaan besar [14], kestabilan pori permukaan [15], dan keasaman rendah [16]. Oleh karena itu, efek substitusi ZSM5 menjadi ZSM5-FA pada CMZrZ terhadap parameter tersebut perlu dilakukan penelitian.

Dalam penelitian ini akan dilakukan pemuatan logam Cu, Mg, dan Zr pada ZSM5 sintetik dan ZSM5-FA (ZSM5 yang dibuat dari *fly ash*) untuk membuat material CMZrZ dan CMZrZ-FA. Efek penambahan ketiga logam ini dan substitusi ZSM5 menjadi ZSM5-FA terhadap kristalinitas, *surface area*, morfologi, dan keasaman akan dipelajari pada penelitian ini.

METODE PENELITIAN

Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Laboratorium MIPA Terpadu Sub-lab Kimia Universitas Sebelas Maret dan Laboratorium Konversi Energi dan Rekayasa Reaksi Kimia, Departemen Teknik Kimia, Universitas Sebelas Maret.

Bahan dan Alat Penelitian

Bahan-bahan yang dibutuhkan dalam penelitian ini adalah limbah *fly ash* tipe c dari PLTU Paiton, akuabides dari Ika Pharmindo, kertas saring Whatmann 42 (ukuran pori= 2.5 μm), ZSM5 sintetik dari ACS Material, dan beberapa reagen dari Merck, Jerman berkualitas pro analisis (p.a), yaitu, H_2SO_4 97%, NaOH, Tetrapropil Ammonium Bromida (TPABr) 99,8%, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 98%, NH_4OH 25%, NH_4Cl 99,5%, AgNO_3 99%, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 99%, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 99,9%, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 98%. Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah gelas beker 500 mL (Pirex), magnetic stirer, penyaring buchner, gelas ukur 100 mL (Pirex), pengaduk kaca, oven (Memmert), Neraca Analitik (Shimadzu AEL 200), pH meter (Ohaus), stirer pemanas (Thermo scientific), rotary evaporator (Buchni R-300), furnace (Thermolyne FD1530M-33), dan reaktor hidrotermal.

Langkah Kerja

Pemurnian *fly ash*

Metode purifikasi diambil dan dimodifikasi dari literatur [17]. Fly ash dihancurkan dan disaring dengan ayakan 150 mesh. Fly ash dicampur dengan Na_2CO_3 dengan rasio 1:1,2. Campuran tersebut dikalsinasi pada suhu 800 °C selama 2 jam. Produk kalsinasi direfluks dengan 7 M HCl selama 2 jam (1 gram: 5 mL). Campuran disaring dan dicuci dengan air RO untuk menghilangkan Cl⁻. Uji bebas ion Cl⁻ dilakukan dengan meneteskan 3 tetes AgNO_3 0,05 M. Pencucian dengan air RO dilakukan sampai penambahan AgNO_3 tidak menghasilkan kekeruhan. Hasil pencucian dioven pada suhu 100 °C sampai tercapai berat konstan.

Pembuatan ZSM5-FA (Z-FA)

ZSM5-FA disintesis dengan tetrapropyl ammonium bromide (TPABr) sebagai template dan fly ash murni sebagai sumber Si dan Al. Rasio massa komposisi yang digunakan adalah $15\text{H}_2\text{O}:0.44\text{TPABr}:1\text{FA}$. Ketiga campuran tersebut distirer selama 24 jam, suhu ruang, dan kecepatan 150 rpm. Selama proses pencampuran pH dibuat konstan 11 dengan 0.4 M NaOH. Proses hidrotermal dilakukan pada campuran tersebut pada tekanan 3 bar dan suhu 180 °C selama 48 jam. Produk hidrotermal disaring dan dicuci dengan air RO sampai pH 9. Padatan basah yang diperoleh dioven pada suhu 105 °C selama 90 menit. Padatan kering yang diperoleh merupakan ZSM5-FA. Padatan ini dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 2 jam.

Pemuatan Cu, Mg, dan Zr

Pemuatan Cu, Mg, dan Zr dilakukan dengan teknik deposisi-presipitasi [14]. Campuran yang terdiri dari logam dan pengemban dibuat sesuai dengan komposisi Tabel 1 di dalam gelas beaker 100 mL. Prekursor logam dicampurkan satu persatu dan diaduk sampai homogen dilanjutkan dengan penambahan pengemban. Pengadukan campuran prekursor logam dan pengemban dilakukan dengan kecepatan 400 rpm, suhu 85-90 °C selama 2 jam. Selama proses pengadukan pH campuran dibuat konstan pH 8 dengan penambahan NH_4OH . Campuran akan berubah menjadi *slurry* setelah 2 jam. Campuran didinginkan sampai suhu ruang dan disaring

dengan penyaring buchner. Padatan basah yang diperoleh dikeringkan dengan evaporator pada suhu 60 °C sampai tercapai berat konstan (padatan kering). Padatan kering dikalsinasi pada suhu 550 °C selama 3 jam.

Tabel 1. Komposisi logam dan pengemban

| Material | Jumlah prekursor | | | | |
|----------|---|---|--|-------------|----------------|
| | Logam | | | Pengemban | |
| | Cu(NO ₃) ₂ .3H ₂ O (g) | MgCl ₂ .6H ₂ O (g) | ZrOCl ₂ .8H ₂ O (g) | ZSM5 (g) | ZSM5-FA (g) |
| CMZrZ | 1,9 | 0,8 | 0,4 | 10 | - |
| CMZrZ-FA | 1,9 | 0,8 | 0,4 | - | 10 |

Karakterisasi

Karakterisasi X-ray Diffractometer (Rigaku Miniflex600) dilakukan untuk identifikasi keberhasilan pemurnian maupun sintesis ZSM5-FA. Selain itu, karakterisasi XRD dilakukan untuk mengetahui efek penambahan logam Cu, Mg, dan Zr terhadap ZSM5. Analisis XRD dilakukan pada sudut Bragg 5-90° (2θ) dalam suhu ruang. Analisis XRF (Orbis Micro) dilakukan untuk menentukan keberhasilan pemurnian dan sintesis ZSM5-FA serta jumlah logam yang terdeposit pada ZSM5 maupun ZSM5-FA. Analisis refinemen dilakukan untuk identifikasi fasa pada ZSM5 maupun ZSM5-FA sebelum dan sesudah penambahan logam Cu, Mg, dan Zr. Analisis refinement dilakukan dengan metode Le Bail menggunakan software Rietica. Persamaan antara data XRD dan standard ICSD dinyatakan dalam Rp dan Rwp.

Analisis luas permukaan dilakukan dengan teknik adsorpsi-desorpsi. Instrumen yang digunakan adalah Quantachrome NovaWin Version 11.04. Sampel dilakukan degassing suhu 300 °C selama 3 jam. Proses adsorpsi-desorpsi dilakukan dengan gas N₂ selama 1 jam. Hasil analisis luas permukaan digunakan untuk menentukan luas permukaan spesifik, volume pori total, volume mikro, volume meso, dan ukuran pori. Morfologi material dikarakterisasi dengan Scanning Electron Microscopy-EDS (Phenom Desktop ProXL). Gambar SEM dapat digunakan untuk menentukan porositas. EDS digunakan untuk melihat logam yang terdeposit pada permukaan ZSM5 maupun ZSM-FA.

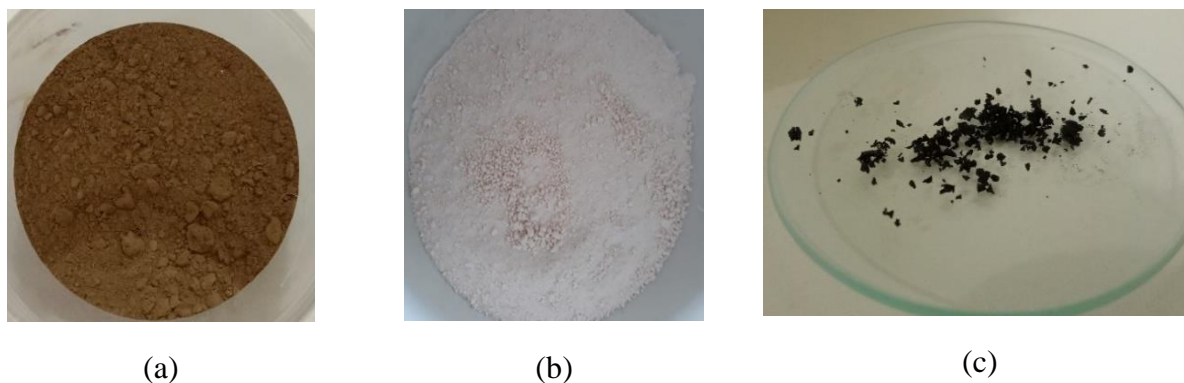
Karakterisasi NH₃-TPD (AutoChem II 2920) dilakukan untuk mengukur keasaman setiap material. Sampel dipanaskan pada suhu 350 °C selama 60 min dalam kondisi gas He (inert). Adsorpsi NH₃ (5% dalam He, v/v) dilakukan pada suhu 100 °C selama 30 menit, kemudian dipurging dengan gas He (inert) pada suhu yang sama, selama 30 menit. Desorpsi NH₃ dilakukan pada suhu 100–800 °C dengan kecepatan kenaikan suhu 10 °C/menit. Data yang diperoleh berupa kurva desorpsi NH₃ yang dapat digunakan untuk menentukan keasaman total, jumlah situs asam kuat, jumlah situs asam lemah.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pemurnian Fly Ash dan Sintesis ZSM5-FA

Fly ash mengandung mineral alumino-silika yang tinggi. Namun, *fly ash* juga mengandung logam-logam pengotor lain seperti Fe, Ca, K, dan lain-lain [18]. Oleh sebab itu, *fly ash* harus dilakukan purifikasi atau pemurnian terlebih dahulu sebelum diubah menjadi ZSM5-FA. Tujuan dari proses purifikasi ini adalah untuk menghilangkan logam pengotor yang akan mengganggu sintesis ZSM5-FA.

Warna *fly ash* hasil pemurnian menggunakan HCl berubah dari coklat menjadi putih seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 1 (a) dan (b). Warna coklat menunjukkan kandungan mineral hematit (Fe_2O_3) yang tinggi [19]. Perubahan warna menjadi putih menunjukkan terjadinya pelepasan (*leaching*) besi maupun pengotor lain karena pemurnian dengan HCl. Hal ini dibuktikan dengan diperolehnya padatan hitam yang menempel pada *magnetic stirrer* setelah proses purifikasi selesai sesuai yang di tunjukkan oleh Gambar 1 (c). Hal yang sama juga diperoleh Missengue dkk [5]. Padatan hitam tersebut terdiri dari komponen utama yaitu Fe_2O_3 dan Fe_3O_4 [5].



Gambar 1. (a) *fly ash* sebelum pemurnian dan, (b) *fly ash* setelah pemurnian, (c) padatan hitam

Pelepasan besi dan beberapa pengotor karena pemurnian dengan HCl sesuai dengan hasil XRF yang ditunjukkan Tabel 2. Besi (Fe_2O_3) dalam *fly ash* berkurang dari 38,86% menjadi 1,06%. Selain besi, unsur lain seperti Al_2O_3 , CaO , MoO_3 , K_2O , MnO , BaO , Eu_2O_3 dan HgO tidak mampu terdeteksi oleh XRF setelah pemurnian dengan HCl. Unsur-unsur tersebut berubah menjadi ion dan terlarut dalam pembilasan akuades. Setelah berubah menjadi ZSM5-FA, tidak terjadi perubahan unsur yang signifikan. Hal ini terjadi karena proses sintesis ZSM5-FA tidak melibatkan penghilangan (*destruksi*) unsur hanya penyusunan unsur-unsur menjadi struktur yang lebih kristalin. ZSM5-FA memiliki kemiripan komposisi dengan ZSM5. Hal ini membuktikan keberhasilan sintesis material ZSM5 dari *fly ash* dengan kemurnian mendekati mendekati ZSM5 sintetik.

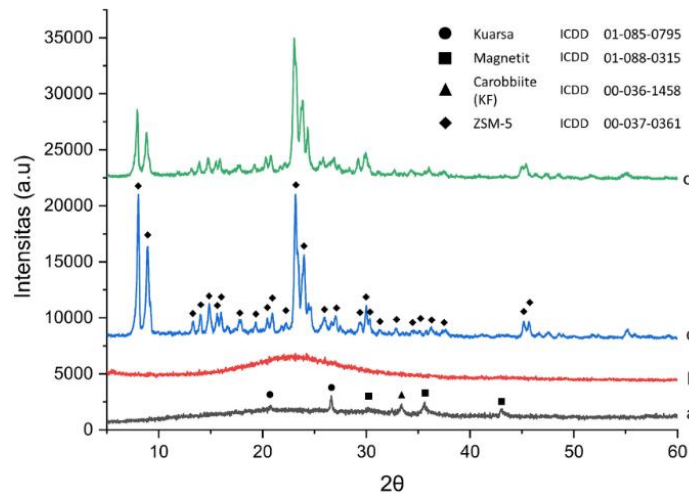
Analisis XRD menunjukkan perubahan bentuk difraktogram sesuai yang ditunjukkan Gambar 2 (a) dan (b). *Fly ash* sebelum pemurnian menunjukkan beberapa pengotor-pengotor kristalin seperti yang ditunjukkan Gambar 2.a, yaitu SiO_2 kuarsa (ICDD 01-085-0795) (simbol ●), magnetit (ICDD 01-088-0315) (simbol ■), dan carobbiite (ICDD 00-036-1458) (simbol ▲). Pemurnian dengan HCl menyebabkan perubahan fasa kristalin menjadi amorf (Gambar 2.b). Perubahan ini menunjukkan rusaknya framework kristalin akibat larut dengan HCl. Terbentuknya fasa amorf diharapkan mampu memudahkan pembentukan ZSM5 karena melemahnya interaksi antar molekul SiO_2 maupun Al_2O_3 dalam *fly ash*. Perubahan fasa kristalin menjadi amorf setelah pemurnian juga ditunjukkan oleh Liu dan Lu (2020). Perubahan tersebut dikarenakan peran Na_2CO_3 sebagai garam basa yang digunakan sebagai pre-treatment pemurnian dengan HCl. Penambahan jumlah Na_2CO_3 sebanding dengan penambahan fasa amorf dalam *fly ash* [17].

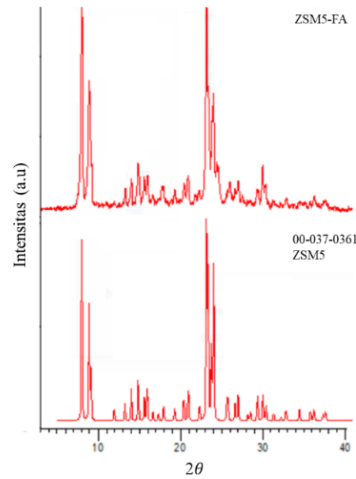
Gambar 2 menunjukkan perubahan puncak spektra xrd *fly ash* murni (b) dan ZSM5-FA (b) yang ditandai dengan kemunculan puncak identik dari ZSM5 yang ditandai dengan simbol ◆. Kemunculan puncak ZSM5 ini sama seperti studi yang dilakukan oleh Xu dkk. [20],

Tursunov dkk. [21], dan Lin dkk. [22]. Perbandingan dengan ZSM5 sintetik (d) menunjukkan kemiripan puncak XRD. Analisis *search and match* menggunakan software pengolah spektra XRD menunjukkan kesesuaian difraktogram ZSM5-FA dengan standar ICDD 00-037-0361 (Gambar 3) yang merupakan senyawa alumino silikat jenis ZSM5. Berdasarkan analisis diatas membuktikan bahwa *fly ash* telah berubah menjadi ZSM5.

Tabel 2. Hasil XRF

| Unsur | <i>Fly Ash</i> Sebelum Pemurnian (% wt) | <i>Fly Ash</i> Setelah Pemurnian (% wt) | ZSM5-FA (% wt) | ZSM5 (% wt) |
|--------------------------------|--|--|-------------------|----------------|
| SiO ₂ | 25,7 | 96,1 | 95,9 | 98,5 |
| Al ₂ O ₃ | 9 | - | - | - |
| Fe ₂ O ₃ | 38,86 | 1,06 | 1,56 | 0,97 |
| CaO | 19,5 | 0,41 | 0,46 | 0,40 |
| MoO ₃ | 2 | - | - | - |
| TiO ₂ | 1,3 | 1,1 | 1,24 | 0,051 |
| K ₂ O | 1,1 | - | - | - |
| MnO | 0,62 | - | - | - |
| BaO | 1,1 | - | - | - |
| Eu ₂ O ₃ | 0,38 | - | - | - |
| HgO | 0,26 | - | - | - |
| NiO | 0,01 | 0,016 | 0,01 | 0,007 |

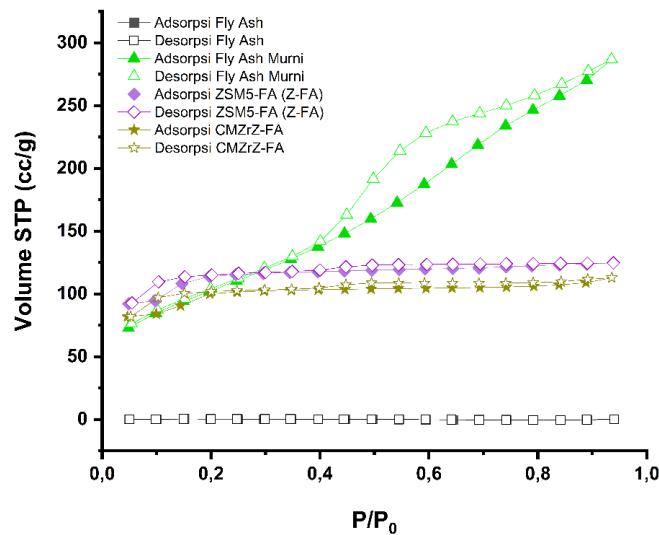
Gambar 2. Spektra XRD: a. *fly ash*, b. *fly ash* murni, c. ZSM5-FA, dan d. ZSM5



Gambar 3. Perbandingan puncak XRD ZSM5-FA dan standar ZSM5 (ICDD 00-037-0361)

Kurva isotherm adsorpsi-desorpsi setiap material ditunjukkan oleh Gambar 4. Kurva isotherm *fly ash* (■) menunjukkan karakter material tidak berpori karena nitrogen tidak terserap secara maksimal (V_{ads} mendekati nol). Oleh karena itu, nitrogen yang terdesorpsi (V_{des}) juga mendekati nol. Pemurnian *fly ash* menyebabkan perubahan kurva isotherm menjadi tipe IV (▲). Hal ini membuktikan terjadinya pembentukan pori berukuran meso. Hysterisis loop yang terjadi pada kurva ini menunjukkan tipe H4. Tipe ini mengindikasikan pori berbentuk *slit* (celah).

Pembentukan ZSM5-FA menyebabkan perubahan bentuk kurva isotherm. Terjadi penurunan hysteresis loop menjadi sejajar pada volume adsorpsi 100 cc/g. Penurunan ini menunjukkan pengurangan jumlah mesopori untuk membentuk mikropori. Kurva isotherm ZSM5-FA (◆) identik dengan kurva isotherm seyawa ZSM5 yang dilaporkan dalam berbagai literatur [23], [24]. Hal ini membuktikan *fly ash* telah mengalami perubahan struktur menjadi ZSM5.



Gambar 4. Perbandingan grafik isotherm adsorpsi-desorpsi setiap material

Tabel 3 menunjukkan hasil karakterisasi profil permukaan setiap material yang terdiri dari luas permukaan spesifik, volume pori, dan ukuran pori. *Fly ash* menunjukkan luas

permukaan spesifik yang kecil (0,182 m²/g) karena tidak memiliki pori-pori. Hasil ini membuktikan *fly ash* merupakan *non-porous material* sesuai dengan literatur sebelumnya [25]. Oleh karena itu, pemanfaatan *fly ash* sebagai katalis harus diubah/dimodifikasi menjadi material lain sehingga memiliki luas permukaan yang besar, pori-pori yang banyak, dan kesesuaian situs aktif dengan reaksi.

Tabel 3. Hasil analisis Surface Area Analyzer (SAA)

| Material | Luas Permukaan Spesifik (S _{BET}) ^a (m ² /g) | Volume pori total ^b (cc/g) | Volume mikropori ^c (cc/g) | Volume mesopore ^d (cc/g) | Ukuran pori rata-rata ^e (nm) |
|----------------------|--|---------------------------------------|--------------------------------------|-------------------------------------|---|
| <i>Fly Ash</i> Raw | 0,181 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 2,67405 |
| <i>Fly Ash</i> Murni | 374,984 | 0,445 | 0,000 | 0,445 | 2,37202 |
| ZSM5-FA (Z-FA) | 363,211 | 0,193 | 0,165 | 0,028 | 1,06544 |
| CMZrZ-FA | 319,023 | 0,175 | 0,148 | 0,027 | 1,09742 |

^a Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan metode multi-point BET

^b Volume pori total dihitung dengan adsorpsi volume total single point pada P/P₀ ≈ 1.

^c Volume mikropori dihitung dengan metode t-plot

^d Volume mesopori dihitung dengan persamaan, Volume mesopori = volume pori total - volume mikropori

^e Ukuran pori rata-rata ditentukan dengan persamaan $2V_{total}/S_{BET}$ dengan asumsi pori berbentuk *slit-shaped pore* (asumsi didasarkan bentuk loop hysteresis tipe H₄ pada kurva adsorpsi-desorpsi isotherm)

Pemurnian *fly ash* menyebabkan peningkatan luas permukaan spesifik dari 0,181 menjadi 374,984 m²/g. Peningkatan luas permukaan spesifik ini dikarenakan terbentuknya luas permukaan baru setelah pemurnian [26]. Luas permukaan baru terbentuk karena bertambahnya porositas akibat beberapa komponen larut setelah pemurnian [26]. Hal ini dapat dibuktikan dengan meningkatnya volume pori total dari 0,000 menjadi 0,445 cc/g. Seluruh pori pada *fly ash* murni merupakan pori berukuran meso. Pembentukan pori meso menyebabkan peningkatan luas permukaan spesifik [24]. Oleh karena itu, *fly ash* murni memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar daripada *fly ash* sebelum dimurnikan.

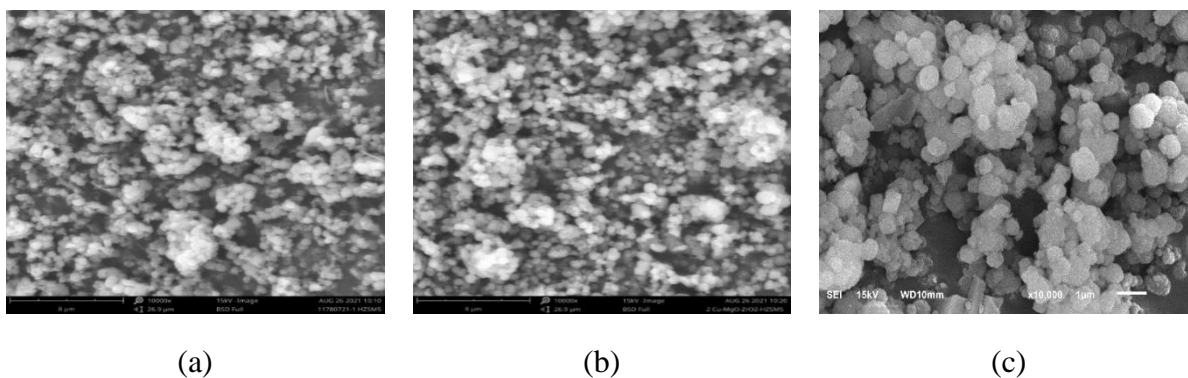
Luas permukaan spesifik dan ukuran partikel mengalami perubahan yang tidak signifikan setelah terbentuk ZSM5 (374,984 dan 363,211 m²/g). Hal ini menunjukkan tidak adanya pelarutan komponen dalam *fly ash* seperti ketika proses pemurnian dengan HCl. Perubahan *fly ash* murni menjadi ZSM5-FA menyebabkan penurunan volume pori total dari 0,445 cc/g menjadi 0,193 cc/g. Hal ini membuktikan terjadinya reaksi polimerisasi SiO₂ dan Al₂O₃ membentuk ZSM5. Penurunan volume pori total menandakan pembentukan pori yang lebih teratur (kristalin) setelah reaksi polimerisasi. Reaksi pembentukan ZSM5-FA menyebabkan pembentukan volume mikropori 0,165 cc/g dan penurunan volume mesopori

dari 0,445 cc/g menjadi 0,028 cc/g. Pembentukan volume mikro pori dan penurunan volume mesopori berakibat menurunnya ukuran pori rata-rata dari 2,372 nm menjadi 1,06544 nm. Penurunan volume mesopori dan kenaikan volume mikropori akan selalu sebanding dengan penurunan luas permukaan spesifik [24]. Oleh karena itu, luas permukaan spesifik ZSM5-FA menjadi sedikit lebih rendah daripada *fly ash*. Selain itu, berkurangnya volume dan ukuran mesopori menjadi mikropori menjadi tanda terjadinya reaksi polimerisasi yang menghasilkan pori-pori aktif berukuran mikro untuk membentuk struktur kristalin ZSM5 [27], [28].

Penambahan logam Cu, Mg, Zr

Penambahan logam Cu, Mg, dan Zr pada pengemban (ZSM5 atau ZSM5-FA) dilakukan dengan metode deposisi-presipitasi. pH dijaga pada 8 selama proses penambahan logam, sehingga logam berubah dalam bentuk logam hidroksida dan akan terendapkan pada pengemban karena kelarutan yang rendah [29]. Setelah pencampuran logam, larutan berubah menjadi hijau telur asin (*pale blue*) yang menandakan terbentuknya $\text{Cu}(\text{OH})_2$ [30]. Setelah kalsinasi, padatan berubah warna menjadi hitam yang menandakan terbentuknya CuO [31], [32].

Gambar 5 menunjukkan gambar SEM ZSM5 (Z), CMZrZ, dan CMZrZ-FA. Hasil yang diperoleh mengindikasikan bahwa pengemban ZSM5 memiliki morfologi *spherical* (bola). Penambahan logam Cu, Mg, dan Zr kedalam ZSM5 tidak mempengaruhi morfologi. Hal ini dibuktikan dengan tidak berubahnya morfologi CMZrZ sesuai Gambar 5b. Hasil yang sama juga diperoleh penelitian Din *et al.* (2020) dan Ren *et al.* (2020) yang melakukan penambahan Cu, Mg, Zr kedalam pengemban tanpa merusak atau mempengaruhi morfologi [9], [14]. Morfologi CMZrZ-FA menunjukkan kemiripan dengan CMZrZ (bulat). Hal ini membuktikan keberhasilan sintesis katalis turunan dari *fly ash* yang menyerupai material sintetik dari segi morfologi.



Gambar 5. Citra SEM permukaan: a. ZSM5, b. CMZrZ, dan c. CMZrZ-FA

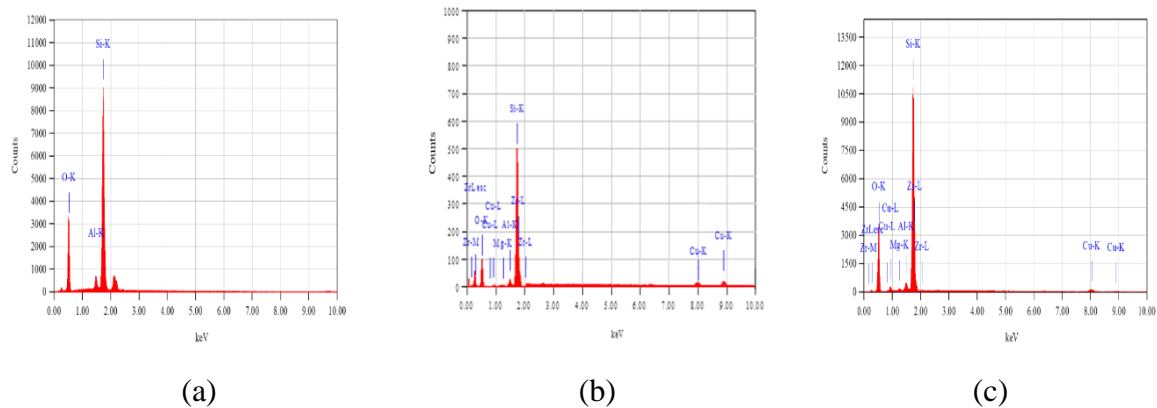
Analisis porositas menggunakan gambar SEM ZSM5 (Z), CMZrZ, dan CMZrZ-FA. Metode analisis porositas secara kuantitatif berdasarkan literatur oleh Abdullah dan Khoirurrijal (2019) [33] menggunakan software pengolah data. Tabel 4 menunjukkan persen porositas ZSM5 dan CMZrZ sebesar 55% dan 53%. Tidak terjadi perubahan signifikan terhadap porositas material setelah dilakukan penambahan logam Cu, Mg, dan Zr. Oleh karena itu, dapat disimpulkan bahwa penambahan Cu, Mg, dan Zr ke dalam ZSM5 tidak merubah morfologi dan tidak banyak menutupi pori. Hasil ini sesuai dengan penjelasan karakterisasi *surface area analysis* yang menunjukkan logam tidak banyak memasuki pori pengemban.

Perubahan porositas yang tidak signifikan menunjukkan tidak adanya ekspansi volume dan diameter pori. Oleh karena itu, pembebanan logam tidak menyebabkan substitusi isomorfik dengan Si^{4+} dalam kerangka [34]. Tabel 4 juga menunjukkan nilai porositas material turunan dari *fly ash* (CMZrZ-FA) yang mendekati material sintetik (CMZrZ). Nilai ini membuktikan substitusi ZSM5 sintetik dengan ZSM5-FA tidak berpengaruh secara signifikan terhadap morfologi.

Tabel 4. Analisis Porositas

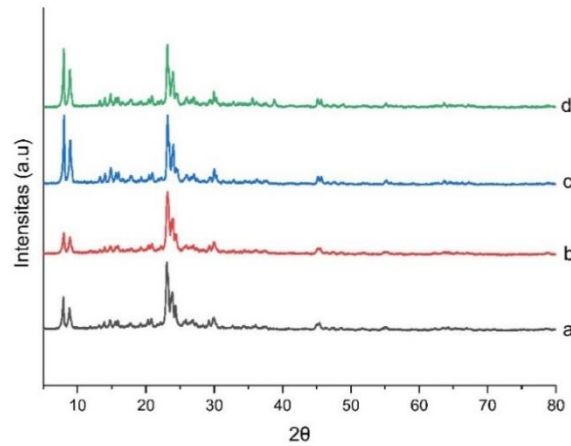
| Material | Porositas (%) |
|----------|---------------|
| ZSM5 (Z) | 55 |
| CMZrZ | 53 |
| CMZrZ-FA | 54 |

Analisis EDS menunjukkan kemunculan puncak baru pada CMZrZ. Puncak ini menunjukkan puncak dari Cu, Mg, dan Zr (Gambar 6). Hasil ini membuktikan keberhasilan pemuatan logam Cu, Mg dan Zr pada ZSM5. Kemunculan puncak-puncak ini juga terlihat pada material CMZrZ-FA. Substitusi ZSM5 menjadi ZSM5-FA pada material CMZrZ tidak mempengaruhi proses pemuatan logam pada pengembangan. Identifikasi fasa/bentuk logam Cu, Mg, dan Zr dilakukan pada sub-bab selanjutnya dengan XRF dan analisis refinemen menggunakan metode Le Bail.



Gambar 6. Analisis EDS: (a) ZSM5, (b) CMZrZ, dan (c) CMZrZ-FA

Gambar 7 menunjukkan spektra XRD sebelum dan sesudah penambahan logam dalam ZSM5 sintetik maupun ZSM-FA. Penambahan logam tidak mempengaruhi puncak difraksi. Hal ini menandakan bahwa penambahan logam tidak merusak struktur ZSM5. Hal ini dibuktikan dengan nilai kristalinitas pada Tabel 5 yang relatif konstan sebelum dan sesudah penambahan logam.



Gambar 7. Spektra XRD setiap material: a. ZSM5, b. CMZrZ, c. Z-FA, d. CMZrZ-FA

Tabel 5. Kristalinitas sebelum dan sesudah penambahan logam

| Material | Kristalinitas (%) |
|----------------|-------------------|
| ZSM5 (Z) | 79 |
| CMZrZ | 81 |
| ZSM5-FA (Z-FA) | 81 |
| CMZrZ-FA | 84 |

Pengembangan ZSM5-FA menunjukkan nilai kristalinitas yang relatif sama dengan ZSM5 sintetik. Hal ini membuktikan metode sintesis ZSM5 dari *fly ash* telah berhasil dilakukan untuk menciptakan material dengan kualitas struktur yang sama seperti bahan sintetik. Sementara itu, substitusi ZSM5 sintetik (Z) dengan ZSM5-FA (Z-FA) pada material CMZrZ tidak mempengaruhi kristalinitas secara efektif (hanya berbeda 3%). Perbedaan kecil bersumber dari perbedaan kristalinitas pengembangan (ZSM5 sintetik dan ZSM5-FA) yang juga berbeda 3%.

Puncak karakteristik logam tidak terlihat dalam difraktogram (Gambar 7). Hasil yang sama juga diperoleh pada penelitian sebelumnya [21], [35]. Hal ini dikarenakan logam terdispersi secara merata diatas pengembangan [21], [36]. Oleh karena itu, logam tidak membentuk bidang kristal sehingga tidak mampu mendifraksi sinar X-Ray.

Tabel 6 menunjukkan keberhasilan penambahan Cu, Mg, dan Zr pada ZSM5 maupun ZSM5-FA. Cu, Mg, Zr terdeposit pada ZSM5 dan ZSM5-FA dalam bentuk oksida CuO, MgO dan ZrO₂ dengan jumlah yang relatif sama. CuO, MgO, dan ZrO₂ terdeposit pada ZSM5 sebanyak 10,62%, 6,40%, dan 6,60%. Sementara itu, CuO, MgO, dan ZrO₂ terdeposit pada ZSM5-FA sebanyak 10,71%, 6,76%, dan 6,96%.

Tabel 6. Analisis XRF ZSM5 dan ZSM5-FA sebelum dan sesudah penambahan logam

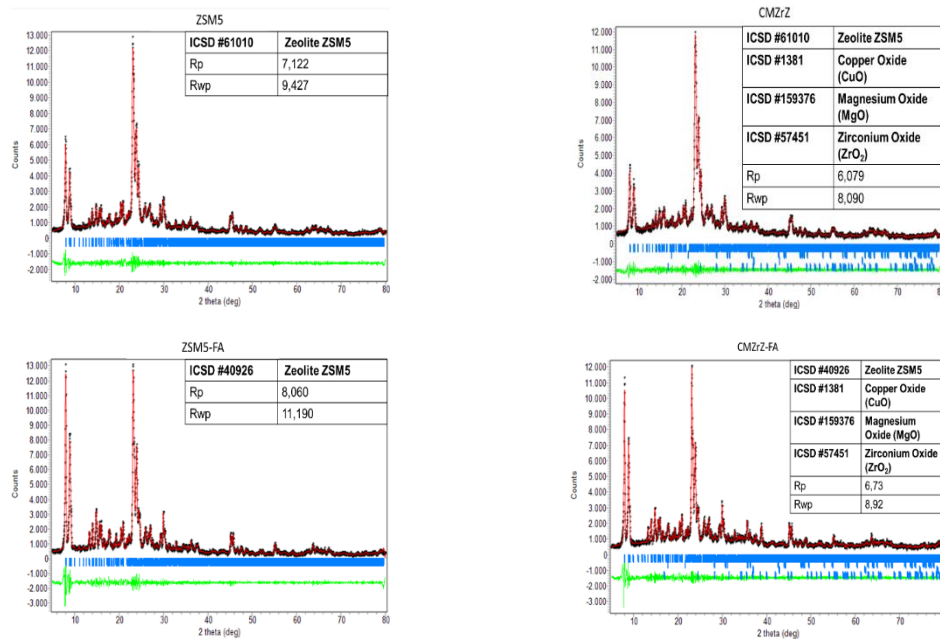
| Senyawa | ZSM5 (%wt) | CMZrZ (%wt) | ZSM5-FA (%wt) | CMZrZ-FA (%wt) |
|--------------------------------|---------------|----------------|------------------|-------------------|
| SiO ₂ | 98,5 | 75,38 | 95,9 | 74,62 |
| Al ₂ O ₃ | - | - | - | - |
| CuO | - | 10,62 | - | 10,71 |
| MgO | - | 6,40 | - | 6,76 |
| ZrO ₂ | - | 6,60 | - | 6,96 |
| Fe ₂ O ₃ | 1,56 | 0,08 | 1,56 | 0,11 |
| CaO | 0,46 | 0,38 | 0,46 | 0,35 |
| TiO ₂ | 1,24 | 0,04 | 1,24 | 0,29 |
| NiO | 0,01 | - | 0,01 | - |

Jumlah presentase total pada CMZrZ dan CMZrZ-FA sekitar 99.8%. Hal ini membuktikan bahwa CuO, MgO, dan ZrO₂ (logam oksida) merupakan bentuk fasa logam dominan yang ada pada material. Kurang dari 0.2% dimungkinkan merupakan pengotor lain atau jenis fasa logam lain seperti Cu, Cu₂O, MgO, Mg, ZrO₂, Zr, ZrO yang terdapat pada material.

Penambahan logam Cu, Mg dan Zr pada ZSM5 maupun ZSM5-FA menyebabkan penurunan SiO₂ dari 98,5% menjadi 75,38% (CMZrZ) dan 95,9% menjadi 74,62% (CMZrZ-FA). Penurunan kadar juga terjadi pada pengotor Fe₂O₃, CaO, TiO₂, dan NiO setelah penambahan Cu, Mg, dan Zr. Penurunan kadar SiO₂ dan beberapa pengotor ini disebabkan peningkatan massa total material akibat terdepositnya beberapa logam. Jika dibandingkan jumlah CuO, MgO, dan ZrO₂ pada CMZrZ dan CMZrZ-FA menunjukkan nilai yang relatif sama. Hasil ini membuktikan substitusi ZSM5 sintetik dengan ZSM5-FA (material turunan dari *fly ash*) tidak mempengaruhi jumlah logam yang terdeposit dalam pengemban.

Analisis refinement ditunjukkan sebagai grafik Le Bail pada Gambar 8. Grafik ini merepresentasikan kecocokan antara spektra XRD dengan standar ICSD yang digunakan. Kecocokan direpresentasikan sebagai Rp dan Rwp. Semakin kecil nilai Rp dan Rwp, maka spektra XRD semakin cocok dengan standar ICSD yang diuji. Setiap material pada Gambar 8 menunjukkan nilai Rp dan Rwp dibawah 10. Hasil ini mengindikasikan kecocokan antara spektra XRD material dengan standar ICSD yang diuji [37], [38]. ZSM5 dan ZSM5-FA memiliki perbedaan fasa. ZSM5 menunjukkan kecocokan dengan ICSD 61010 dengan Rp = 7,122 dan Rwp = 9,427. Sedangkan, ZSM5-FA menunjukkan kecocokan dengan ICSD 40926 dengan Rp = 8,060 dan Rwp = 11,190. Walaupun pengemban memiliki fasa yang berbeda, logam terdeposit pada kedua material tersebut memiliki fasa yang sama. Logam Cu memiliki kecocokan dengan ICSD 1381 yang merupakan standar untuk Tembaga (II) Oksida/CuO. Logam Mg memiliki kecocokan dengan ICSD 159376 yang merupakan standar untuk Magnesium Oksida/MgO. Logam ZrO₂ memiliki kecocokan dengan ICSD 57451 yang merupakan standar untuk Zirconia (IV) Oksida. Kecocokan fasa-fasa logam ini dibuktikan dengan penurunan Rp dan Rwp ketika standar ICSD logam digabungkan. Sebagai contoh, spektra XRD material ZSM5 memiliki nilai Rp = 7,122 dan Rwp = 9,427 ketika diuji dengan ICSD 61010. Ketika XRD material CMZrZ diuji dengan gabungan standar ICSD 61010, 1381, 159376 dan 57451 nilai Rp berubah menjadi 6,079 dan Rwp berubah menjadi 8,090. Pola yang sama juga diperoleh untuk material turunan dari *fly ash* (ZSM5-FA dan CMZrZ-FA).

Penurunan Rp dan Rwp untuk setiap pengujian standar ICSD juga menunjukkan kestabilan struktur ZSM5 dan ZSM5-FA setelah ditambahkan logam [37].



Gambar 8. Grafik Le Bail setiap material: data XRD material (hitam); puncak standar ICSD (biru); hasil perhitungan (merah); perbedaan antara XRD material dan hasil perhitungan (hijau)

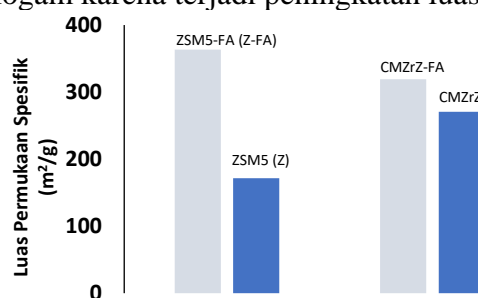
Substitusi ZSM5 dengan ZSM5-FA (material turunan *fly ash*) pada material CMZrZ tidak mempengaruhi fasa logam yang terdeposit pada material. Hal ini dibuktikan dengan standar ICSD logam yang tidak berubah walaupun ZSM5 dan ZSM5-FA memiliki perbedaan fasa. Kedua jenis material ini (ZSM5 dan ZSM5-FA) menunjukkan kestabilan struktur yang sama setelah penambahan logam. Kestabilan struktur kedua material ini dapat dilihat dari terjadinya penurunan Rp dan Rwp serta perubahan parameter kisi yang tidak signifikan setelah penambahan logam.

Karakterisasi *Surface Area Analyzer* (SAA)

Penambahan tiga logam Cu, Mg, Zr menunjukkan penurunan volume teradsorpsi dan terdesorpsi (★) karena logam tersebut menutupi pori ZSM5-FA sehingga akses gas N₂ kedalam pori ZSM5-FA semakin berkurang. Namun, penambahan logam-logam ini tidak merusak struktur ZSM5-FA yang dibuktikan dengan bentuk kurva isotherm adsorpsi desorpsi identik sama dengan ZSM5-FA (Gambar 4). Hal ini membuktikan ketahanan struktur ZSM5-FA yang dibuat walaupun telah ditambahkan logam.

Tabel 3 menunjukkan efek penambahan logam Cu, Mg, Zr pada ZSM5-FA terhadap profil permukaan katalis. Penambahan logam pada ZSM5-FA menyebabkan sedikit penurunan luas permukaan spesifik. Penambahan logam menyebabkan sedikit penurunan volume pori total. Hal ini membuktikan keberadaan logam yang sedikit menutupi pori ZSM5-FA. Tidak terjadinya perubahan luas permukaan spesifik, volume pori, dan ukuran pori secara signifikan setelah penambahan logam Cu, Mg dan Zr membuktikan ketahanan struktur ZSM5-FA layaknya ZSM5 sintetik [13], [15].

Perbandingan luas permukaan spesifik ZSM5 sintetik dan ZSM5-FA sebelum sesudah penambahan logam Cu, Mg, dan Zr ditunjukkan oleh Gambar 9. ZSM5 sintetik menunjukkan luas permukaan spesifik yang lebih rendah daripada ZSM5-FA. Hal ini menyebabkan substitusi ZSM5 sintetik menjadi ZSM5-FA pada material CMZrZ menghasilkan kenaikan luas permukaan spesifik. Hal ini membuktikan keunggulan ZSM5-FA daripada ZSM5 sintetik karena memiliki luas permukaan spesifik yang lebih besar. Semakin besar luas permukaan spesifik akan meningkatkan luas kontak dengan reaktan sehingga mampu menghasilkan produk yang lebih banyak [15]. Selain itu, luas permukaan spesifik yang besar membantu meningkatkan distribusi logam karena terjadi peningkatan luas kontak logam-pengembangan.



NB: luas permukaan spesifik dihitung berdasarkan metode multi-point BET

Gambar 9. Perbandingan luas permukaan ZSM5 dan ZSM5-FA sebelum dan sesudah penambahan logam

Karakterisasi keasaman menggunakan metode NH₃-TPD seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 10. ZSM5 menunjukkan 2 puncak terdesorpsi, yaitu pada suhu rendah (224,04 °C) dan suhu tinggi (445,36 °C). Puncak terdesorpsi suhu rendah disebabkan NH₃ yang terikat secara lemah pada situs asam lewis. Sedangkan, puncak terdesorpsi suhu tinggi terkait dengan NH₄⁺ dengan tiga atom hidrogen yang terikat pada tiga atom oksigen AlO₄ tetrahedral di situs asam Brønsted [39], [40].

Penambahan logam Cu, Mg, dan Zr pada ZSM5 maupun ZSM5-FA menyebabkan pergeseran puncak kekanan (250,77 °C untuk CMZrZ dan 247,00 °C untuk CMZrZ-FA). Pergeseran ini membuktikan terjadinya penguatan ikatan NH₃ pada situs asam lemah akibat penambahan Cu, Zr, dan Mg. Kedua logam ini memperkuat ikatan NH₃ dengan membuat situs pengikatan lemah tambahan setelah terdeposit pada ZSM5.

Penambahan Cu, Mg, Zr pada ZSM5 berdampak terhadap penurunan keasaman total material (

Tabel 7). Penambahan ketiga logam ini pada ZSM5 untuk membentuk CMZrZ menurunkan keasaman total dari 12,50 mmol NH₃/g menjadi 7,86 mmol NH₃/g. Logam Cu, Mg, dan Zr bersifat basa sehingga gabungan ketiga logam ini mampu menurunkan keasaman ZSM5 secara signifikan [41–43].

Penambahan Cu, Mg, Zr pada ZSM5 menyebabkan penurunan puncak situs asam kuat (Puncak 445,36 °C). Hasil ini sebanding dengan penurunan nilai situs asam kuat yang ditunjukkan

Tabel 7 (6,85 mmol NH₃/g menjadi 2,00 mmol NH₃/g). Ketiga logam ini berinteraksi dengan situs asam kuat dan menghasilkan situs asam baru [35], [44]. Selain itu, logam ini mampu menetralkan situs asam permukaan dan menginduksi penyumbatan pori sehingga secara signifikan mengurangi kuantitas dan kekuatan situs asam [35].

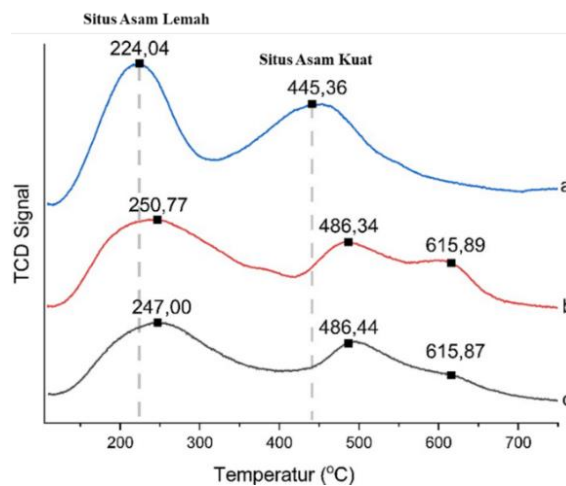
Penambahan logam Cu, Mg, dan Zr menyebabkan pelebaran puncak desorpsi suhu rendah ZSM5 (224,04 °C). Pelebaran ini sebagai bukti terbentuknya situs asam lemah baru karena penambahan logam [35]. Situs asam lemah baru mampu membentuk kompleks logam-NH₃ sehingga menambah jumlah NH₃ terdesorpsi [39].

Setiap material menunjukkan puncak desorpsi NH₃ baru pada 615 °C setelah penambahan logam. Puncak ini berasal dari NH₃ yang terikat oleh logam Cu yang dimana puncak ini konsisten dengan beberapa literatur sebelumnya [45], [46]. Beberapa studi menunjukkan puncak ini sebanding dengan konsentrasi Cu. Hal ini membuktikan jumlah NH₃ yang terdesorpsi pada puncak ini berhubungan dengan keberadaan logam Cu pada pengemban [45], [46]. Puncak desorpsi NH₃ pada 486,45 °C (CMZrZ-FA) dan 486,34 °C (CMZrZ-FA) berhubungan dengan NH₃ yang terikat pada Mg [47], [48].

Material turunan dari *fly ash* yang telah dibuat (CMZrZ-FA) menunjukkan puncak desorpsi NH₃ yang identik dengan material sintetik (CMZrZ) (Gambar 10 b dan c). Hal ini membuktikan keberhasilan pembuatan material turunan *fly ash* yang memiliki karakteristik keasaman yang mirip dengan material sintetik.

Tabel 7 menunjukkan kemiripan kuantitas keasaman total (sekitar 7,85 mmol NH₃/g), situs asam lemah (sekitar 6 mmol NH₃/g), dan situs asam kuat (sekitar 2 mmol NH₃/g) antara CMZrZ dan CMZrZ-FA. Oleh karena itu, substitusi ZSM5 sintetik dengan ZSM5-FA tidak mempengaruhi derajat keasaman material.

Sintesis DME dari syngas membutuhkan katalis dengan keasaman total yang rendah. Katalis harus memiliki kuantitas dominan situs asam lemah daripada situs asam kuat [11]. Tingginya keasaman katalis akan menyebabkan reaksi sintesis DME banyak membentuk produk samping seperti olefin dan karbon rantai panjang lainnya [49]. Oleh karena itu, material CMZrZ dan CMZrZ-FA sudah sesuai digunakan sebagai katalis sintesis DME dari syngas karena memiliki keasaman total yang rendah serta situs asam kuat yang dominan daripada situs asam lemah.



Gambar 10. Grafik NH₃-TPD: a. ZSM5 (Z), b. CMZrZ, c. CMZrZ-FA

Tabel 7. Nilai keasaman sebelum dan sesudah penambahan Cu, Mg, Zr

| Material | Situs asam lemah (mmol NH ₃ /g) | Situs asam kuat (mmol NH ₃ /g) | Total Keasaman (mmol NH ₃ /g) |
|----------|---|--|---|
| ZSM5 (Z) | 5,65 | 6,85 | 12,50 |
| CMZrZ | 5,86 | 2,00 | 7,86 |
| CMZrZ-FA | 6,04 | 1,81 | 7,84 |

KESIMPULAN

ZSM5-FA berhasil dibuat dari *fly ash* dengan metode hidrotermal. Keberhasilan pembuatan ZSM5-FA didasarkan pada kemiripan spektra XRD ZSM5-FA dengan ZSM5 sintetik, kecocokan (*good fitting*) antara spektra XRD ZSM5-FA dan standard ICDD 00-037-0361 (standar ZSM5), dan perubahan bentuk kurva isotherm adsorpsi-desorpsi menjadi bentuk ciri khas material ZSM5 yang dilaporkan oleh beberapa literatur [23], [24]. Penambahan logam Cu, Mg, dan Zr telah berhasil dilakukan pada ZSM5 Berdasarkan uji XRF dan analisis refinemen, ketiga logam ini memiliki fasa utama pada CMZrZ maupun CMZrZ-FA berupa logam oksida (CuO, MgO, dan ZrO₂). Penambahan ketiga logam ini tidak mempengaruhi kristalinitas (ZSM5=79% dan CMZrZ=81%), morfologi (berbentuk bola), porositas (ZSM5=53% dan CMZrZ=55%), dan struktur (spektra XRD ZSM5 dan CMZrZ identik) tetapi berpengaruh terhadap luas permukaan spesifik dan keasaman material. Penambahan Cu, Mg, dan Zr pada ZSM5 menurunkan sedikit luas permukaan spesifik dari 363,211 menjadi 319,023 m²/g. Penurunan ini disebabkan terdepositnya sedikit logam pada pori ZSM5. Tidak terjadinya perubahan luas permukaan spesifik, volume pori, dan ukuran pori secara signifikan setelah penambahan logam Cu, Mg dan Zr membuktikan ketahanan struktur ZSM5. Selain itu, penambahan Cu, Mg, dan Zr pada ZSM5 menurunkan keasaman total dari 12,50 mmol NH₃/g menjadi 7,86 mmol NH₃/g, pergeseran kekanan dari 224 °C menjadi 250 °C dan pelebaran puncak situs asam lemah, penurunan jumlah situs asam kuat dari 6,85 mmol NH₃/g menjadi 2,00 mmol NH₃/g, kemunculan puncak desorpsi baru pada 486 °C (berhubungan dengan kompleks Mg-NH₃) dan 615 °C (berhubungan dengan kompleks Cu-NH₃). ZSM5 sintetik berhasil disubstitusi oleh ZSM5-FA pada material CMZrZ tanpa mempengaruhi kristalinitas (CMZrZ = 81% dan CMZrZ-FA = 84%), morfologi (berbentuk bola), porositas (CMZrZ = 53% dan CMZrZ-FA = 54%), struktur (spektra XRD CMZrZ dan CMZrZ-FA identik), dan keasaman material (keasaman total, jumlah situs asam lemah dan kuat relatif sama). Namun, substitusi ini menyebabkan kenaikan luas permukaan spesifik (CMZrZ = 270,497 m²/g dan CMZrZ-FA = 319,023 m²/g). Kenaikan ini disebabkan luas permukaan spesifik ZSM5-FA (363,211 m²/g) yang lebih besar daripada ZSM5 (171.457 m²/g). Besarnya luas permukaan CMZrZ-FA daripada CMZrZ menunjukkan salah satu keunggulan material ini dalam bidang katalis karena luas permukaan yang besar mampu meningkatkan luas kontak antara reaktan dan katalis.

UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Kementerian Pendidikan, Kebudayaan, Riset, dan Teknologi Republik Indonesia atas pendanaan penelitian melalui proyek Penelitian Dasar Unggulan Perguruan Tinggi (PDUPT) dengan nomor kontrak 11/E1/KP.PTNBH/2021 and 221.1/UN27.22/HK.07.00/2021.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, *Indonesia Energy Outlook 2020 - Special Edition Dampak Pandemi COVID-19 terhadap Sektor Energi di Indonesia Diterbitkan*. Jakarta: BPPT, 2020.
- [2] M. Ahmaruzzaman, "A review on the utilization of fly ash," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, no. 3, pp. 327–363, 2010, doi: 10.1016/j.peccs.2009.11.003.
- [3] S. M. Hossini Asl, M. Masomi, and M. Tajbakhsh, "Hybrid adaptive neuro-fuzzy inference systems for forecasting benzene, toluene & m-xylene removal from aqueous solutions by HZSM-5 nano-zeolite synthesized from coal fly ash," *J. Clean. Prod.*, vol. 258, p. 120688, 2020, doi: 10.1016/j.jclepro.2020.120688.
- [4] R. N. M. Missengue, P. Losch, N. M. Musyoka, B. Louis, P. Pale, and L. F. Petrik, "Conversion of South African coal fly ash into high-purity ZSM-5 zeolite without additional source of silica or alumina and its application as a methanol-to-olefins catalyst," *Catalysts*, vol. 8, no. 4, 2018, doi: 10.3390/catal8040124.
- [5] R. N. M. Missengue *et al.*, "Transformation of South African coal fly ash into ZSM-5 zeolite and its application as an MTO catalyst," *C. R. Chim.*, vol. 20, no. 1, pp. 78–86, 2017, doi: 10.1016/j.crci.2016.04.012.
- [6] K. Soongprasit, V. Sricharoenchaikul, and D. Atong, "Pyrolysis of *Millettia* (*Pongamia*) *pinnata* waste for bio-oil production using a fly ash derived ZSM-5 catalyst," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 139, pp. 239–249, 2019, doi: 10.1016/j.jaap.2019.02.012.
- [7] Q. Jiang, Y. Liu, T. Dintzer, J. Luo, K. Parkhomenko, and A. C. Roger, "Tuning the highly dispersed metallic Cu species via manipulating Brønsted acid sites of mesoporous aluminosilicate support for CO₂ hydrogenation reactions," *App. Cat. B: Env.*, vol. 269, no. February, p. 118804, 2020, doi: 10.1016/j.apcatb.2020.118804.
- [8] F. M. Yanti *et al.*, "Methanol production from biomass syngas using Cu/ZnO/Al₂O₃ catalyst," in *AIP Conf. Proc.*, Apr. 2020, vol. 2223, pp. 1–6. doi: 10.1063/5.0000870.
- [9] S. Ren *et al.*, "Enhanced catalytic performance of Zr modified CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol and DME synthesis via CO₂ hydrogenation," *J. CO₂ Util.*, vol. 36, pp. 82–95, 2020, doi: 10.1016/j.jcou.2019.11.013.
- [10] N. Mota, E. M. Ordoñez, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, and R. M. Navarro, "Direct synthesis of dimethyl ether from CO₂: Recent advances in bifunctional/hybrid catalytic systems," *Catalysts*, vol. 11, no. 4. MDPI, Apr. 01, 2021. doi: 10.3390/catal11040411.
- [11] P. José, R.-M. José, and C. Tomás, "Methanol Dehydration to Dimethyl Ether on Zr-Loaded P-Containing Mesoporous Activated Carbon Catalysts," *Materials*, vol. 12, pp. 2–17, 2019.
- [12] W. Widayat and A. N. Annisa, "Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures," in *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, Jul. 2017, vol. 214, no. 1, pp. 1–7. doi: 10.1088/1757-899X/214/1/012032.
- [13] A. Kristiani, S. Sudiyarmanto, F. Aulia, L. Nurul Hidayati, and H. Abimanyu, "Metal supported on natural zeolite as catalysts for conversion of ethanol to gasoline," *MATEC Web Conf.*, vol. 101, pp. 1–5, 2017, doi: 10.1051/matecconf/201710101001.
- [14] I. U. Din, M. A. Alotaibi, and A. I. Alharthi, "Green synthesis of methanol over zeolite based Cu nano-catalysts, effect of Mg promoter," *Sustain. Chem. Pharm.*, vol. 16, p. 100264, 2020, doi: 10.1016/j.scp.2020.100264.

- [15] L. Frusteri *et al.*, “Promoting Direct CO₂ Conversion to DME over Zeolite-based Hybrid Catalysts,” *Pet. Chem.*, vol. 60, no. 4, pp. 508–515, 2020, doi: 10.1134/S0965544120040076.
- [16] F. Frusteri, M. Cordaro, C. Cannilla, and G. Bonura, “Multifunctionality of Cu-ZnO-ZrO₂/H-ZSM5 catalysts for the one-step CO₂-to-DME hydrogenation reaction,” *App. Catal. B: Env.*, vol. 162, pp. 57–65, 2015, doi: 10.1016/j.apcatb.2014.06.035.
- [17] Y. Liu and H. Lu, “Synthesis of ZSM-5 zeolite from fly ash and its adsorption of phenol, quinoline and indole in aqueous solution,” *Mater. Res. Express*, vol. 7, no. 5, pp. 1–5, 2020, doi: 10.1088/2053-1591/ab8fec.
- [18] O. K. Wattimena, Antoni, and D. Hardjito, “A review on the effect of fly ash characteristics and their variations on the synthesis of fly ash based geopolymer,” in *AIP Conf. Proc.*, Sep. 2017, vol. 1887. doi: 10.1063/1.5003524.
- [19] H. Song, H. Fan, H. T. Gao, J. A. Liu, and H. Mou, “Improving fly ash brightness with carbon and iron oxide removal,” *Recycling*, vol. 5, no. 1, 2020, doi: 10.3390/recycling5010005.
- [20] Y. Xu *et al.*, “Effect of iron loading on acidity and performance of Fe/HZSM-5 catalyst for direct synthesis of aromatics from syngas,” *Fuel*, vol. 228, pp. 1–9, 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.04.151.
- [21] O. Tursunov, L. Kustov, and Z. Tilyabaev, “Catalytic activity of H-ZSM-5 and Cu-HZSM-5 zeolites of medium SiO₂/Al₂O₃ ratio in conversion of n-hexane to aromatics,” *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 180, no. May, pp. 773–778, 2019, doi: 10.1016/j.petrol.2019.06.013.
- [22] B. Lin, J. Wang, Q. Huang, M. Ali, and Y. Chi, “Aromatic recovery from distillate oil of oily sludge through catalytic pyrolysis over Zn modified HZSM-5 zeolites,” *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 128, pp. 291–303, Nov. 2017, doi: 10.1016/j.jaap.2017.09.021.
- [23] D. O. Obada *et al.*, “Characterization of zeolites as environmental washcoat materials on cordierite ceramics,” *Proceedings of the International Offshore and Polar Engineering Conference*, vol. 2016-Janua, no. July, pp. 777–783, 2016.
- [24] Z. Zahara, Y. K. Krisnandi, W. Wibowo, D. A. Nurani, D. U. C. Rahayu, and H. Haerudin, “Synthesis and characterization of hierarchical ZSM-5 zeolite using various templates as cracking catalysts,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 2023, no. 2018, 2018, doi: 10.1063/1.5064085.
- [25] T. Wang, T. Ishida, and R. Gu, “A comparison of the specific surface area of fly ash measured by image analysis with conventional methods,” *Constr. Build. Mater.*, vol. 190, pp. 1163–1172, 2018, doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.09.131.
- [26] L. Boudriche, R. Calvet, B. Hamdi, and H. Balard, “Effect of acid treatment on surface properties evolution of attapulgite clay: An application of inverse gas chromatography,” *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 392, no. 1, pp. 45–54, 2011, doi: 10.1016/j.colsurfa.2011.09.031.
- [27] A. Aloise *et al.*, “Desilicated ZSM-5 zeolite: Catalytic performances assessment in methanol to DME dehydration,” *Microporous and Mesoporous Mater.*, vol. 302, no. March, p. 110198, 2020, doi: 10.1016/j.micromeso.2020.110198.
- [28] Z. G. L. V. Sari, H. Younesi, and H. Kazemian, “Synthesis of nanosized ZSM-5 zeolite using extracted silica from rice husk without adding any alumina source,” *Appl. Nanosci. (Switz.)*, vol. 5, no. 6, pp. 737–745, 2015, doi: 10.1007/s13204-014-0370-x.

- [29] P. Munnik, P. E. de Jongh, and K. P. de Jong, "Recent Developments in the Synthesis of Supported Catalysts," *Chem. Rev.*, vol. 115, no. 14, pp. 6687–6718, 2015, doi: 10.1021/cr500486u.
- [30] K. v. Gurav *et al.*, "Room temperature chemical synthesis of Cu(OH)₂ thin films for supercapacitor application," *J. Alloys Compd.*, vol. 573, pp. 27–31, 2013, doi: 10.1016/j.jallcom.2013.03.193.
- [31] J. Singh, G. Kaur, and M. Rawat, "A Brief Review on Synthesis and Characterization of Copper Oxide Nanoparticles and its Applications," *J. Bioelectronics and Nanotechnology*, vol. 1, no. 1, pp. 1–9, 2016, doi: 10.13188/2475-224x.1000003.
- [32] M. Shamsuddin and N. Raja Nordin, "Biosynthesis of copper(II) oxide nanoparticles using *Murayya koeniggi* aqueous leaf extract and its catalytic activity in 4-nitrophenol reduction," *Mal. J. Fund. Appl. Sci.*, vol. 15, no. 2, pp. 218–224, 2019, doi: 10.11113/mjfas.v15n2.1390.
- [33] M. Abdullah and Khairurrijal, "A Simple Method for Determining Surface Porosity Based on SEM Images Using OriginPro Software," *Indones. J. Phys.*, vol. 20, no. 2, pp. 37–40, 2009, doi: <https://doi.org/10.5614/itb.ijp.2009.20.2.4>.
- [34] R. Zhao *et al.*, "A highly efficient oxidation of cyclohexane over Au/ZSM-5 molecular sieve catalyst with oxygen as oxidant," *Chem. Commun.*, vol. 4, no. 7, pp. 904–905, 2004, doi: 10.1039/b315098d.
- [35] C. Chen, Q. Zhang, Z. Meng, C. Li, and H. Shan, "Effect of magnesium modification over H-ZSM-5 in methanol to propylene reaction," *Applied Petrochemical Research*, vol. 5, no. 4, pp. 277–284, Dec. 2015, doi: 10.1007/s13203-015-0129-7.
- [36] S. H. Zhang, Z. X. Gao, S. J. Qing, S. Y. Liu, and Y. Qiao, "Effect of zinc introduction on catalytic performance of ZSM-5 in conversion of methanol to light olefins," *Chemical Papers*, vol. 68, no. 9, pp. 1187–1193, 2014, doi: 10.2478/s11696-014-0536-8.
- [37] K. D. Nugrahaningtyas, M. M. Putri, and T. E. Saraswati, "Metal phase and electron density of transition metal/HZSM-5," in *AIP Conf. Proc.*, Jun. 2020, vol. 2237, pp. 1–9. doi: 10.1063/5.0005561.
- [38] Y. Ozaki, Y. Suzuki, T. Hawaii, K. Saito, M. Onishi, and K. Ono, "Automated crystal structure analysis based on blackbox optimisation," *Npj Comput. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 1–7, Dec. 2020, doi: 10.1038/s41524-020-0330-9.
- [39] C. Kalamaras, D. Palomas, R. Bos, A. Horton, M. Crimmin, and K. Hellgardt, "Selective Oxidation of Methane to Methanol over Cu- And Fe-Exchanged Zeolites: The Effect of Si/Al Molar Ratio," *Catal. Lett.*, vol. 146, no. 2, pp. 483–492, 2016, doi: 10.1007/s10562-015-1664-7.
- [40] A. Sultana, M. Sasaki, K. Suzuki, and H. Hamada, "Tuning the NO_x conversion of Cu-Fe/ZSM-5 catalyst in NH₃-SCR," *Catal. Commun.*, vol. 41, pp. 21–25, 2013, doi: 10.1016/j.catcom.2013.06.028.
- [41] D. He, H. Zhang, and Y. Yan, "Preparation of Cu-ZSM-5 catalysts by chemical vapour deposition for catalytic wet peroxide oxidation of phenol in a fixed bed reactor," *R. Soc. Open Sci.*, vol. 5, no. 4, Apr. 2018, doi: 10.1098/rsos.172364.
- [42] C. Li *et al.*, "Catalytic cracking of *Swida wilsoniana* oil for hydrocarbon biofuel over Cu-modified ZSM-5 zeolite," *Fuel*, vol. 218, pp. 59–66, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.fuel.2018.01.026.
- [43] M. Magomedova, E. Galanova, I. Davidov, M. Afokin, and A. Maximov, "Dimethyl ether to olefins over modified ZSM-5 based catalysts stabilized by hydrothermal treatment," *Catalysts*, vol. 9, no. 5, pp. 1–19, 2019, doi: 10.3390/catal9050485.

- [44] A. v Abramova, “Synthesis of ethylene and propylene on a SAPO-34 silica-alumina-phosphate catalyst,” *Catal. Ind.*, vol. 2, no. 1, pp. 29–37, 2010, doi: 10.1134/S2070050410010058.
- [45] T. Ma, H. Imai, M. Yamawaki, K. Terasaka, and X. Li, “Selective synthesis of gasoline-ranged hydrocarbons from syngas over hybrid catalyst consisting of metal-loaded ZSM-5 coupled with copper-zinc oxide,” *Catalysts*, vol. 4, no. 2, pp. 116–128, Apr. 2014, doi: 10.3390/catal4020116.
- [46] O. Mihai *et al.*, “The effect of Cu-loading on different reactions involved in NH₃-SCR over Cu-BEA catalysts,” *J. Catal.*, vol. 311, pp. 170–181, 2014, doi: 10.1016/j.jcat.2013.11.016.
- [47] B. Lv, Z. Shao, L. He, Y. Gou, and S. Sun, “A novel graphite/phenolic resin bipolar plate modified by doping carbon fibers for the application of proton exchange membrane fuel cells,” *Prog. Nat. Sci.*, vol. 30, no. 6, pp. 876–881, 2020, doi: 10.1016/j.pnsc.2020.10.012.
- [48] X. Long, Q. Zhang, Z. T. Liu, P. Qi, J. Lu, and Z. W. Liu, “Magnesia modified H-ZSM-5 as an efficient acidic catalyst for steam reforming of dimethyl ether,” *App. Catal. B: Env.*, vol. 134–135, pp. 381–388, May 2013, doi: 10.1016/j.apcatb.2013.01.034.
- [49] D. Mao and X. Guo, “Dimethyl Ether Synthesis from Syngas over the Admixed Cu/ZnO/Al₂O₃ Catalyst and Alkaline Earth Oxide-Modified HZSM-5 Zeolite,” *Energy Technol.*, vol. 2, no. 11, pp. 882–888, 2014, doi: 10.1002/ente.201402071.