



PROSIDING

SEMINAR NASIONAL KIMIA DAN PENDIDIKAN KIMIA III

"Teori dan Aplikasi Sains dalam Isu Globalisasi Lingkungan, Profesionalisasi Pembelajaran dan Kewirausahaan"

Program Studi Pendidikan Kimia Jurusan PMIPA FKIP UNS

Surakarta, 7 Mei 2011



MAKALAH PENDAMPING

KIMIA ANALITIK
(Kode : B-05)

ISBN : 978-979-1533-85-0

SINTESIS DAN KARAKTERISASI KATALIS Ag/TS-1

Dyah Fitasari¹, Suprpto¹, Didik Prasetyoko^{1*}

¹Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember, Surabaya, 60111

* Korespondensi, Email: didikp@chem.its.ac.id telp.: 031-5943353, fax.: 031-5928314

Abstrak

Artikel ini membandingkan struktur katalis Ag/TS-1 yang disiapkan dengan menggunakan metode impregnasi yang dilakukan sebelum dan sesudah kalsinasi. Perbandingan ini bertujuan untuk mendispersikan Ag (1) hanya pada permukaan partikel/kristalit TS-1 dan (2) pada seluruh permukaan TS-1. Persiapan Ag/TS-1 dengan metode impregnasi dilakukan dengan berbagai prosentase loading Ag pada katalis TS-1 (0,5; 1; 2; dan 4%). Katalis TS-1 dan Ag/TS-1 hasil impregnasi dikarakterisasi dengan menggunakan teknik difraksi sinar-X dan spektroskopi inframerah.

Kata kunci : TS-1, Ag/TS-1, impregnasi, kalsinasi

PENDAHULUAN

Titanium Silikalit-1 (TS-1), yaitu penyaring molekular yang mengandung titanium dan termasuk dalam golongan zeolit berstruktur MFI, pertama kali disintesis oleh Taramasso *et al.* pada tahun 1983. TS-1 diketahui dapat mengkatalisis berbagai jenis campuran organik dengan menggunakan hidrogen peroksida (H_2O_2) sebagai agen pengoksidasi (oksidan) dan bersifat ramah lingkungan karena hanya menghasilkan air sebagai produk samping [1]. TS-1 juga menunjukkan daya kerja yang sangat bagus terhadap berbagai macam proses oksidasi selektif hidrokarbon dengan menggunakan H_2O_2 sebagai oksidan dan mempunyai aktivitas dan selektivitas yang tinggi terhadap sikloheksanon oksim [2]. Namun, disamping berbagai keunggulan yang dimiliki katalis TS-1, reaksi hidroksilasi benzena menggunakan katalis TS-1 menunjukkan laju reaksi yang rendah [3].

Katalis TS-1 telah didoping menggunakan logam Fe dan diteliti sifat permukaannya [4]. Saxena melaporkan bahwa reaksi amoksimasi dengan menggunakan katalis TS-1 menghasilkan konversi 56,50% dan selektivitas 99,29%, sedangkan reaksi amoksimasi menggunakan katalis TS-1 yang didoping dengan Fe menghasilkan konversi 69,89% dan selektivitas 99,72%. Pada reaksi amoksimasi menggunakan katalis TS-1 yang didoping dengan Fe memiliki konversi dan selektivitas tinggi karena jumlah sisi aktif lebih tinggi dan potensial redoks Fe lebih tinggi daripada Ti.

Dalam penelitian ini TS-1 diimpregnasi menggunakan logam perak. Harga potensial redoks Ag (0,80V) lebih besar daripada harga potensial redoks Fe (0,32V), diharapkan dengan harga potensial redoks yang lebih besar akan meningkatkan aktivitas katalitik TS-1 terhadap reaksi amoksimasi sikloheksanon menjadi

sikloheksanon oksim. Variasi loading dilakukan untuk mendispersikan Ag (1) hanya pada permukaan partikel/kristalit TS-1 dan (2) pada seluruh permukaan TS-1.

PROSEDUR PERCOBAAN

Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain gelas beker dari plastik 250 mL, *hotplate magnetic stirrer*, tabung reaksi, pipet tetes, gelas ukur, batang pengaduk, oven, neraca analitis, termometer, reaktor autoklaf stainless steel, dan instrumen *X-Ray Diffraction* Phillips Expert, *FTIR* Instruments Spectrum.

Bahan

Bahan-bahan yang diperlukan untuk penelitian adalah tetraetil ortosilikat (TEOS, Merck, 98 %), tetrabutyl ortotitanat (TBOT, Merck, 99 %), tetrapropilamonium hidroksida (TPAOH, Merck, 40 % dalam air), air destilasi, 2-propanol, dan Perak Nitrat (Merk).

Eksperimen

TS-1 (1% mol titanium) disintesis menurut prosedur yang didapat dari patent [5] dengan mengganti TEOT sebagai sumber titanium dengan Tetrabutyl ortotitanat (TBOT). Gel untuk membuat TS-1 (1% mol titanium), tetraetil ortosilikat, TEOS (66,86 g, Merck, 98%) yang mengandung 0,3145 mol silika diletakkan dalam beker dan diaduk, tetrabutyl ortotitanat, TBOT (1,1 g, Merck, 98%) yang mengandung 0,0032 mol titanium dalam 2-propanol (10 mL) ditambahkan dengan cepat ke dalam TEOS. Beker ditutup dengan aluminium foil 38 untuk mencegah terjadinya hidrolisis. Campuran diaduk selama 30 menit pada suhu ruang. Kemudian campuran didinginkan sampai temperatur 0°C. Tetrapropilamonium hidroksida, TPAOH (Merck, 40% TPAOH dalam air), yang digunakan sebagai templat, juga didinginkan sampai temperatur 0°C. Setelah beberapa menit, 60 g TPAOH yang

mengandung 0,1287 mol TPAOH ditambahkan perlahan-lahan pada campuran TEOS dan TBOT. Penambahan TPAOH harus menunggu beberapa menit dari penambahan sebelumnya, untuk mencegah terjadinya presipitasi. Campuran tetap diaduk dan didinginkan selama proses berjalan. Laju penambahan ditingkatkan setelah penambahan 10 mL larutan TPAOH. Ketika penambahan selesai, campuran dipanaskan pada temperatur antara 80-90°C selama 4 jam. Air destilasi ditambahkan untuk menaikkan volume campuran hingga 127 mL. Campuran dimasukkan dalam 300 mL reaktor dan dipanaskan pada temperatur 175°C dalam keadaan diam selama 4 hari. Setelah proses pendinginan, zat disentrifugasi dan dicuci dengan air destilasi sampai pH = 7 (netral). Padatan yang diperoleh, dikeringkan pada temperatur 100°C selama satu malam.

Katalis Ag/TS-1 dengan persentase berat AgNO₃ 0,5%, 1%, 2%, dan 4% disiapkan menggunakan metode impregnasi, yaitu titanium silikalit (TS-1) dimasukkan dalam larutan perak nitrat (AgNO₃) yang diperoleh dengan melarutkan perak nitrat dalam air destilasi. Campuran titanium silikalit dalam larutan perak nitrat tersebut diaduk dengan pengaduk magnet pada suhu 80°C sambil ditutup selama 3 jam, campuran kemudian diuapkan pada temperatur 80-100°C untuk menghilangkan air. Langkah ini diulangi sesuai dengan komposisi yang telah ditentukan sebelumnya. Padatan yang diperoleh, kemudian dikeringkan pada temperatur 110°C selama 24 jam dan dikalsinasi pada temperatur 550°C selama 5 jam [6-7].

HASIL DAN PEMBAHASAN

Aplikasi spektroskopi inframerah dalam katalis yaitu untuk mengidentifikasi spesies yang teradsorpsi dan untuk mengetahui cara spesies terikat secara kimia pada permukaan katalis [8].

Selain itu, FTIR juga digunakan untuk mengidentifikasi material, menentukan komposisi dari campuran, dan membantu memberikan informasi dalam memperkirakan struktur molekul.

Pada gambar 1 dan 2, sampel katalis TS-1 dan X Ag/TS-1 menunjukkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1100, 800, dan 450 cm^{-1} , yang mana merupakan mode vibrasi kisi yang berasosiasi dengan ikatan internal dalam SiO_4 atau AlO_4 tetrahedral [9]. 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. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 1230 dan 547 cm^{-1} merupakan karakteristik struktur tetrahedral dalam framework zeolit dengan tipe MFI [10]. Pita serapan yang muncul pada bilangan gelombang sekitar 970 cm^{-1} merupakan karakteristik TS-1, dimana pita serapan pada daerah bilangan gelombang ini merupakan indikasi telah adanya atom titanium dalam struktur katalis TS-1 [11]. Pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 970 cm^{-1} merupakan mode vibrasi regang dari gugus Si-O⁻ dari unit $[\text{SiO}_4]$ yang terikat pada atom Ti^{IV} dengan koordinasi tetrahedral dalam framework TS-1 [12-13]. Pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 970 cm^{-1} merupakan mode vibrasi regang asimetri dari jembatan Si-O-Ti [14-15]. Berdasarkan paparan diatas dapat disimpulkan bahwa pita serapan pada daerah bilangan gelombang sekitar 970 cm^{-1} merupakan bukti telah bergabungnya titanium dalam struktur katalis TS-1.

Hasil analisis FTIR pada gambar 1 (impregnasi dilakukan setelah kalsinasi) dan gambar 2 (impregnasi dilakukan sebelum kalsinasi) menunjukkan pita serapan yang sama. Pita serapan pada 970 cm^{-1} lebih sempit daripada pita serapan pada 800 cm^{-1} .

Teknik XRD digunakan untuk mengetahui struktur kristal dari sampel, TS-1 dan X Ag/TS-1. Pola difraksi sinar X dari TS-1, dan X Ag/TS-1 yang ditunjukkan pada gambar 3 dan 4 mempunyai pola difraksi yang serupa. Semua sampel mempunyai puncak yang tinggi pada $2\theta = 23,14; 23,34; 23,97; \text{ dan } 24,45$. Puncak difraksi pada $2\theta = 23,14; 23,34; 23,97; \text{ dan } 24,45$ menunjukkan bentuk simetri orthorombik [16]. Hal ini mengindikasikan bahwa semua katalis hasil sintesis termasuk dalam tipe simetri ortorombik. Adanya Ag kristalin yang terimpreg pada TS-1 tidak mengubah struktur mikropori TS-1.

Penambahan logam Ag pada permukaan katalis (Ag/TS-1, impregnasi) tidak mengubah struktur kristal MFI katalis, hanya menyebabkan kristalinitas materialnya sedikit turun. Intensitas puncak pada 2θ sekitar $23,14^\circ$ dari sampel-sampel katalis menunjukkan penurunan seiring dengan meningkatnya loading Ag pada TS-1 seperti yang dirangkum dalam tabel 1. Hal ini dimungkinkan akibat berkurangnya jumlah persentase TS-1 dalam sampel seiring dengan meningkatnya jumlah persentase Ag yang ditambahkan. Impregnasi Ag di permukaan partikel TS-1 menyebabkan tertutupnya sebagian permukaan partikel TS-1. Hal ini lah yang menyebabkan penurunan intensitas puncak pada 2θ sekitar $23,14^\circ$.

Hasil difraksi X-ray sampai loading 4% Ag/TS-1 tidak menunjukkan puncak difraksi Ag atau Ag_2O yang terdeteksi. Ini dimungkinkan karena ukuran partikel kecil dan kandungan Ag sedikit. Tidak adanya puncak yang menunjukkan logam Ag yang teramati mengindikasikan bahwa loading Ag tidak membentuk partikel yang besar, tetapi terdispersi pada mikropori dari struktur TS-1. Puncak Ag terlihat pada 38.2, 44.2, 64.4, dan 77.1 muncul pada katalis 8% Ag/ SiO_2 [17].

Impregnasi yang dilakukan sebelum dan sesudah kalsinasi juga tidak menunjukkan

perubahan yang signifikan. Semua puncak FTIR maupun difraksi X-Ray menunjukkan karakteristik yang sama.

KESIMPULAN

Berdasarkan data karakterisasi dapat disimpulkan:

1. TS-1 hasil sintesis sesuai dengan karakteristik zeolit.
2. Berkurangnya intensitas puncak difraksi (kristalinitas) dari TS-1 setelah ditambahkan AgNO_3 menunjukkan bahwa Ag telah berada dalam permukaan katalis TS-1.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Depag RI atas bantuannya pada penelitian ini, Kepala Laboratorium Kimia Anorganik Jurusan Kimia FMIPA atas ijin menggunakan Laboratorium dan *Research Centre* LPPM Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya untuk pengukuran XRD.

DAFTAR RUJUKAN

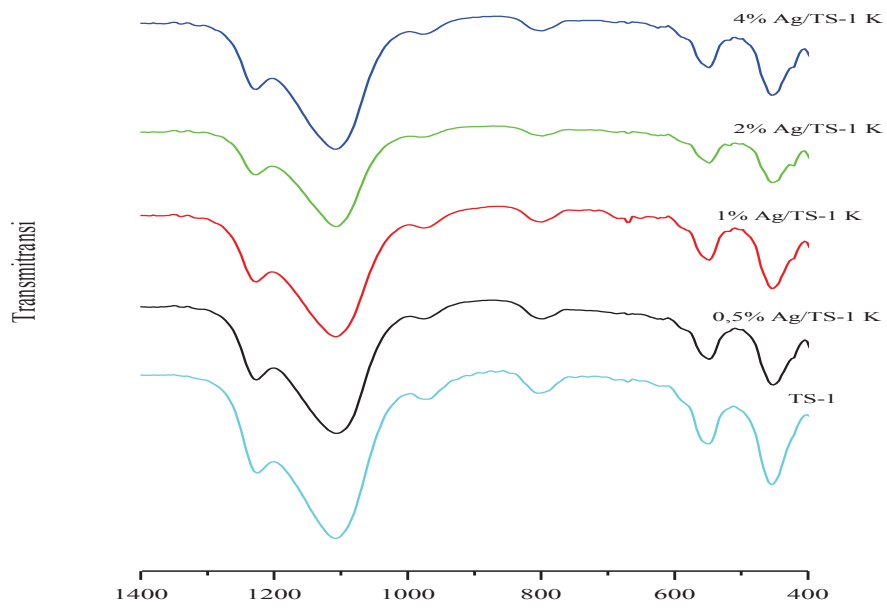
- [1] Roffia, P., G. Leofanti, A. Cesana, M. Mantegazza, M. Padovan, G. Petrini, S. Tonti, P. Gervasutti, 1990, *Cyclohexanone Ammoximation: A Break Through In The 6-Caprolactam Production Process*, 55, 43-52
- [2] Yang, G., Lan, X., Zhuang, J., Ma, D., Zhou, L., Liu, X., Han, X., Bao, L., 2007, *Acidity and Defect Sites in Titanium Silicalite Catalyst*, 337, 58-65.
- [3] Bhaumik, A., Mukherjee, P., Kumar, R., 1998, *Triphase Catalysis over Titanium-Silicate Molecular Sieves under Solvent-free Conditions*, 178, 101-107.
- [4] Saxena, S., Basak, J., Hardia, N., Dixit, R., Bhadauria, S., Dwivedi, R., Prasad, R., Sani, A., Okram, G. S., Gupta, A. 2007, *Ammoximation of Cyclohexanone over Nanoporous TS-1 using UHP as an Oxidant*, 132, 61-66.

- [5] Taramasso, M., Perego, G. and Notari, B. 1983, "Preparation of Porous Crystalline Synthetic Material Comprised of Silicon and Titanium Oxides". (U. S. Patents No. 4,410,501).
- [6] Shylesh, S., Radhika, T., Rani, S. K., Sugunan, S., 2005, *Synthesis, Characterization and Catalytic Activity Of Nd_2O_3 Supported V_2O_5 Catalysts*, 236, 253–259.
- [7] Chary, K.V. R., Kishan, G., Kumara, C. P., Sagar, G. V., Niemantsverdriet, J.W., 2003, *Characterization and Reactivity of Vanadium Oxide Catalysts Supported on Niobia*, 245, 303–316.
- [8] Chorkendorff, I. and Niemantsverdriet, J.W. 2003, *Concepts of Modern Catalysis and Kinetics*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- [9] Flanigen. E. M. 1976, *Structural Analysis By Infrared Spectroscopy*, 171, 80-117.
- [10] Drago, R. S., Dias, S. C., McGilvray, J. M., Mateus, A. L. M. L. 1998, *Acidity and Hydrophobicity of TS-1*, 102, 1508-1514.
- [11] Bengoa, J.F., Gallegos, N. G., Marchetti, S. G., Alvarez, A. M., Cagnoli, M. V., Yeramian, A. A., 1998, *Influence of Structural Properties and Operation Conditions on Benzene Catalytic Oxidation with H_2O_2* , 24, 163-172.
- [12] Li, G., Wang, X., Guo, X., Liu, S., Zhao, Q., Bao, X., Lin, L. 2001, *Titanium Species in Titanium Silicalite TS-1 Prepared By Hydrothermal Method*, 71, 195-201.
- [13] Li, Y.G., Lee, Y.M., Porter, J.F. 2002, *The Synthesis and Characterization of Titanium Silicalite-1*, 37, 1959- 1965.
- [14] Astorino, E., Peri, J.B., Willey, R.J., dan Busca, G. 1995, *Spectroscopic Characterization of Silicalite-1 and Titanium Silicalite-1*, 157, 482-500.
- [15] Thangaraj, A., Kumar, R., Mirajkar, S. P., Ratnasamy, P., 1991, *Catalytic Properties of Crystalline Titanium Silicalites: I. Synthesis and Characterization of Titanium-Rich Zeolites with MFI Structure*, 130, 1-8

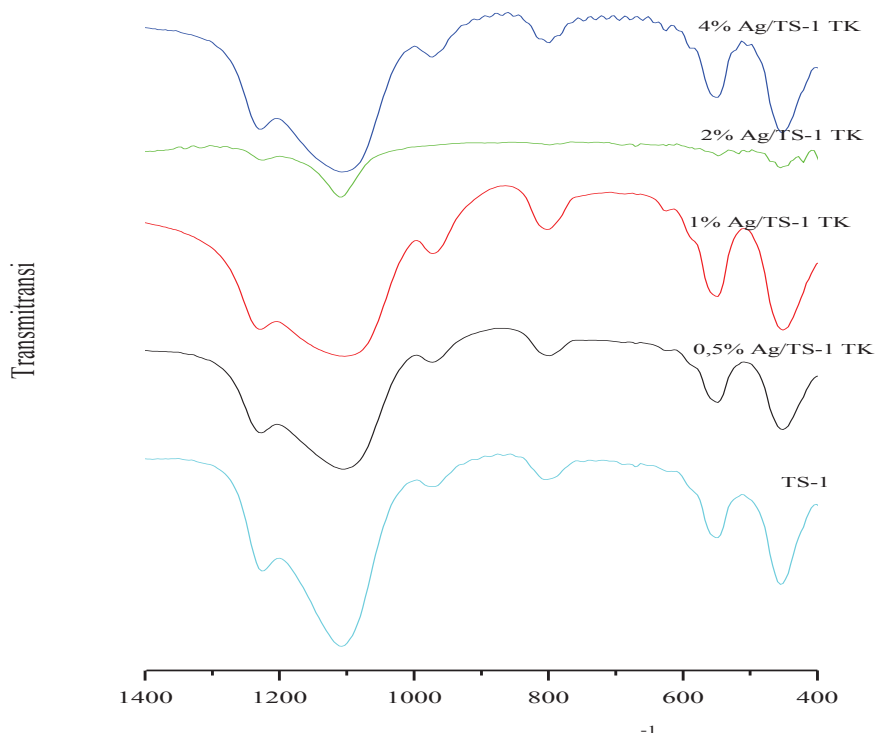
[16] Treacy, M.M.J., Higgins, J.B., 2001, *Structure Commission of the International Zeolite Association*, Elsevier.

[17] Zhang, X., Qu, Z. , Li, X., Wen, M., Quan, X., Ma, D., Wu, J., 2010, *Studies of silver species for low-temperature CO oxidation on Ag/SiO₂ catalysts*, 72, 395-400

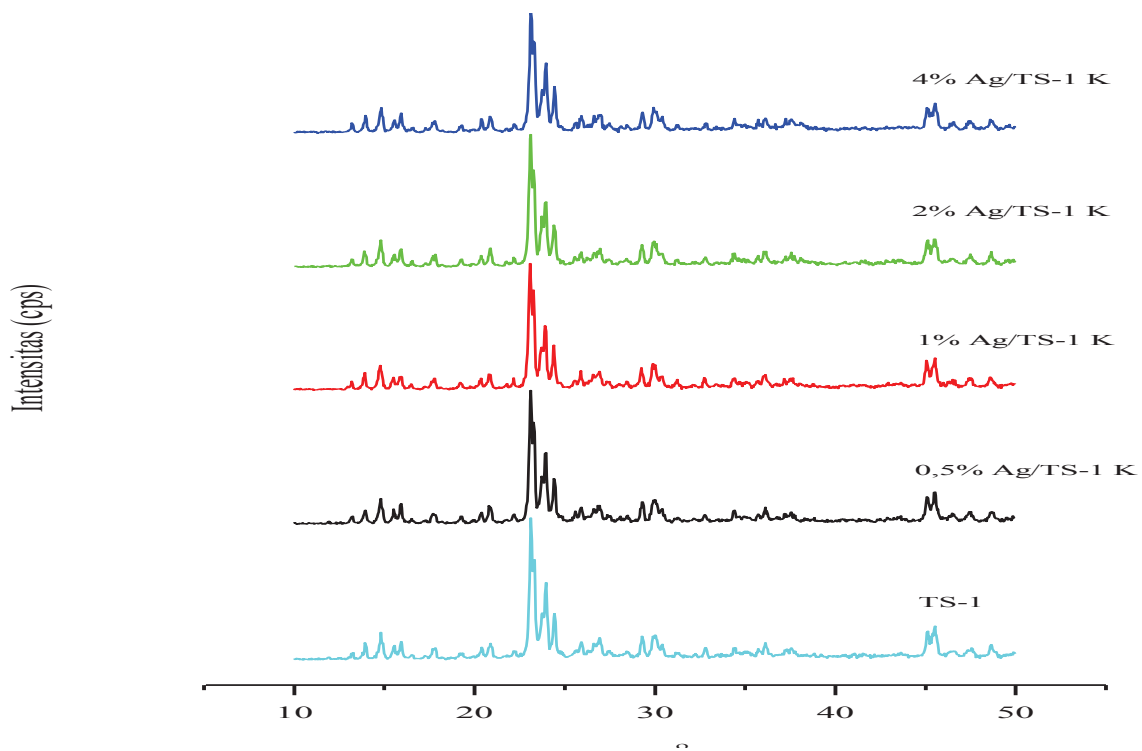
LAMPIRAN



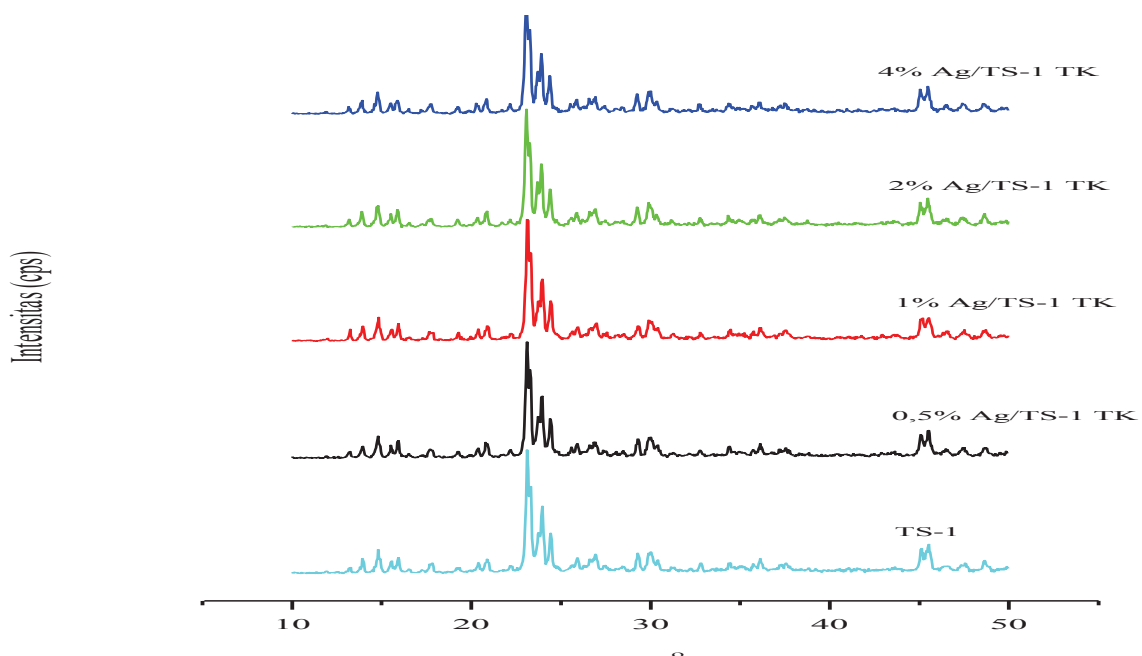
Gambar 1. Transmittansi analisis FTIR TS-1 dan X Ag/TS-1 setelah dikalsinasi



Gambar 2. Transmittansi analisis FTIR TS-1 dan X Ag/TS-1 sebelum dikalsinasi



Gambar 3. Difraktogram X-Ray dari TS-1 dan X Ag/TS-1 setelah dikalsinasi



Gambar 4. Difraktogram X-Ray dari TS-1 dan X Ag/TS-1 sebelum dikalsinasi

Tabel 1. Kristalinitas dan Intensitas puncak sampel TS-1 dan X Ag/TS-1 (data XRD)

Katalis	Intensitas pada 2θ = 23,14 Cps	Kristalinitas Relatif (%)
TS-1	1392.26	100.00
0.5% Ag/TS-1 K	1338.8	96.16
1% Ag/TS-1 K	1236.28	88.80
2% Ag/TS-1 K	1281.36	95.68
4% Ag/TS-1 K	1249.82	89.77
0.5%Ag/TS-1TK	1338.8	96.16
1% Ag/TS-1 TK	1367.99	98.26
2% Ag/TS-1 TK	1322.56	94.99
4% Ag/TS-1 TK	1291.13	92.74