



REPUBLIK INDONESIA  
KEMENTERIAN HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA

## SERTIFIKAT PATEN

Menteri Hukum dan Hak Asasi Manusia atas nama Negara Republik Indonesia berdasarkan Undang-Undang Nomor 13 Tahun 2016 tentang Paten, memberikan hak atas Paten kepada:

Nama dan Alamat Pemegang Paten : SENTRA KEKAYAAN INTELEKTUAL INSTITUT TEKNOLOGI NASIONAL MALANG  
Jl. Bendungan Sigura-gura No 2,  
Malang, 65145

Untuk Invensi dengan Judul : PEMBUATAN HZSM-5 MESOPORI DENGAN METODE DESILIKASI MENGGUNAKAN AGEN POTASIAM HIDROKSIDA

Inventor : Jimmy, ST., MT  
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA  
Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA

Tanggal Penerimaan : 22 Januari 2019

Nomor Paten : IDP000082801

Tanggal Pemberian : 07 September 2022

Pelindungan Paten untuk invensi tersebut diberikan untuk selama 20 tahun terhitung sejak Tanggal Penerimaan (Pasal 22 Undang-Undang Nomor 13 Tahun 2016 tentang Paten).

Sertifikat Paten ini dilampiri dengan deskripsi, klaim, abstrak dan gambar (jika ada) dari invensi yang tidak terpisahkan dari sertifikat ini.



a.n MENTERI HUKUM DAN HAK ASASI MANUSIA  
DIREKTUR JENDERAL KEKAYAAN INTELEKTUAL  
u.b.

Direktur Paten, Desain Tata Letak Sirkuit Terpadu dan  
Rahasia Dagang



Drs. YASMON, M.L.S.  
NIP. 196805201994031002



(11) IDP000082801 B

(19) DIREKTORAT JENDERAL  
KEKAYAAN INTELEKTUAL

(45) 07 September 2022

(51) Klasifikasi IPC<sup>8</sup> : C 01B 39/38, C 01B 39/02

(21) No. Permohonan Paten : PID201900532

(22) Tanggal Penerimaan: 22 Januari 2019

(30) Data Prioritas :

(31) Nomor

(32) Tanggal

(33) Negara

43) Tanggal Pengumuman: 08 September 2020

(6) Dokumen Pembanding:  
US 6.184.167 B1

(71) Nama dan Alamat yang Mengajukan Permohonan Paten :  
SENTRA KEKAYAAN INTELEKTUAL INSTITUT  
TEKNOLOGI NASIONAL MALANG  
Jl. Bendungan Sigura-gura No 2,  
Malang, 65145

(72) Nama Inventor :

Jimmy, ST., MT, ID

Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA, ID

Prof. Dr. Ir. Suprpto, DEA, ID

(74) Nama dan Alamat Konsultan Paten :

Pemeriksa Paten : Ir. Alex Rahman

Jumlah Klaim : 2

Judul Invensi : PEMBUATAN HZSM-5 MESOPORI DENGAN METODE DESILIKASI MENGGUNAKAN AGEN POTASIAM HIDROKSIDA

Abstrak :

Invensi ini berhubungan dengan pembuatan HZSM-5 mesopori, lebih khusus lagi invensi ini berhubungan dengan metode pembuatan zeolit HZSM-5 mesopori amorf dari garam amonium ZSM-5 menggunakan agen desilikasi potasium hidroksida (KOH). Metode pembuatan HZSM-5 mesopori menggunakan potasium hidroksida (KOH) sebagai agen desilikasi yang terdiri dari :

1) Mengkalsinasi garam amonium dari ZSM-5 pada 550°C selama 5 jam untuk mendapatkan zeolite HZSM-5 mikropori;

2) Mendesilikasi HZSM-5 menggunakan larutan 1 M KOH dengan pengadukan pada 70°C selama 1 jam untuk menghasilkan HZSM-5 mesopori;

3) Membentuk fase amorf menggunakan larutan HNO<sub>3</sub> 1 M dengan pengadukan pada 70°C selama 2 jam;

4) Mengimpregnasi logam Fe dan Co, dalam bentuk larutan Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan/atau larutan Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O menggunakan *incipient wetness impregnation* (IWI) pada meso HZSM-5 amorf; dan

5) Mereduksi senyawa hasil impregnasi menggunakan aliran kontinyu gas H<sub>2</sub> dengan suhu 400°C, tekanan 1 bar selama 10 jam.

Dengan proses perwujudan invensi ini, dihasilkan partikel HZSM-5 mesopori, yaitu volume mesopori 0,8887 cc/g; diameter pori 1,7-99,8 dan rasio Si/Al 16,3032.





## Deskripsi

### PEMBUATAN HZSM-5 MESOPORI DENGAN METODE DESILIKASI MENGGUNAKAN AGEN POTASIMUM HIDROKSIDA

#### 5 Bidang Teknik Invensi

Invensi ini berhubungan dengan pembuatan HZSM-5 mesopori, lebih khusus lagi invensi ini berhubungan dengan metode pembuatan zeolit HZSM-5 mesopori amorf dari garam amonium ZSM-5 menggunakan agen desilikasi potasium hidroksida (KOH).  
10

#### Latar Belakang Invensi

Zeolit digunakan secara luas dalam proses adsorpsi, pemisahan dan katalitik karena propertinya yang unik dan memiliki mikropori yang homogen, stabilitas termal yang tinggi, bersifat asam, dan kemampuan unik untuk menstabilkan spesies logam (Wang et al., 2016).  
15

Zeolit HZSM-5 mikropori gagal dalam melakukan katalisis molekul-molekul besar, karena keterbatasan difusi pada kanal mikropori dan deposisi karbon dalam sistem pori. Konstruksi material HZSM-5 dengan ukuran pori yang berbeda dapat meningkatkan efisiensi reaksi dan memperpanjang umur katalis dengan penundaan deaktivasi akibat coking. Penggunaan TPAOH sebagai agen desilikasi memberikan karakteristik mesopori yang bagus. Namun terbatasnya ketersediaan TPAOH dan harga yang cukup mahal, menjadikan proses ini kurang ekonomis (CN107876082A). Kelemahan tersebut akan diatasi dengan penggunaan KOH atau NaOH sebagai agen desilikasi yang mudah diperoleh dengan harga yang relatif murah.  
20  
25  
30

Struktur mesopori memberikan ruang yang lebih besar kepada katalis logam agar lebih banyak menempati pori-pori penyangga. Desilikasi merupakan metode paling efektif untuk menciptakan zeolit mesopori. Jumlah atom silikon pada kerangka yang dapat dilepaskan tanpa merusak struktur diatur menggunakan ciri yang  
35

SR



melekat pada zeolit (rasio Si/Al dan topologi kerangka) dan menggunakan kondisi perlakuan alkali (jenis dan konsentrasi agen desilikasi). Agen desilikasi tidak hanya menciptakan mesopori namun juga berpengaruh terhadap keasaman zeolit hirarki, memodifikasi jumlah situs asam, sifat dan kemudahan aksesnya. Desilikasi alkali merupakan metode yang paling banyak digunakan untuk meningkatkan mesoporositas zeolit melalui pengurangan kadar silikon dalam zeolit. Parameter yang mempengaruhi desilikasi adalah jenis alkali, konsentrasi alkali, temperatur, waktu, rasio Si/Al. Invensi sebelumnya menggunakan larutan basa organik tetrametilamoniumhidroksida, tetraetilamoniumhidroksida, tetrapropilamoniumhidroksida dan tetrabutylamonium-hidroksida (CN107876082A), sodium karbonat dan sodium hidroksida (US6184167B1) berhasil menurunkan rasio Si/Al dalam struktur zeolite ZSM-5 dan mengubah mikropori menjadi mesopori. Penggunaan basa lain seperti KOH masih dimungkinkan dalam proses desilikasi ini. Penggunaan larutan basa organik memberikan luasan mesopori lebih besar daripada larutan sodium hidroksida (NaOH), namun NaOH memberikan volume pori yang lebih besar. Larutan basa organik yang mahal dan sulit ditemui di pasar, membuat penggunaan NaOH dan KOH lebih menarik. Pembentukan fasa amorf bertujuan untuk meningkatkan perekatan katalis logam pada penyangga HZSM-5 mesopori.

Logam besi dan kobalt digunakan sebagai katalis polimerisasi pada sintesis Fischer-Tropsch. Zeolit HZSM-5 yang sudah terimpregnasi Fe dan Co dapat digunakan sebagai katalis bifungsi yang menggabungkan polimerisasi dan perengkahan. Metode impregnasi yang banyak digunakan pada zeolit mesopori adalah incipient wetness (IW). Material logam dalam bentuk hidrat garam nitrat digunakan dalam impregnasi ini, sehingga harus direduksi untuk mengubahnya menjadi logam Fe dan Co saja.

Invensi ini menggunakan KOH sebagai agen desilikasi untuk menghasilkan HZSM-5 mesopori dengan volume dan diameter mesopori yang lebih dominan dibandingkan penggunaan NaOH dan TPAOH sebagai agen desilikasi.

SL



### Uraian Singkat Invensi

Obyek yang dihasilkan invensi ini menyediakan agen desilikasi yang lebih baik dari NaOH dan TPAOH untuk menghasilkan zeolit HZSM-5 mesopori yang memiliki volume dan diameter mesopori yang lebih banyak. Desilikasi dilakukan menggunakan KOH dan NaOH untuk mendapatkan perbandingan karakteristik mesoporositas partikel HZSM-5 yang dihasilkan.

10 Garam ammonium dari ZSM-5 dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam untuk mendapatkan zeolite HZSM-5 mikropori. Desilikasi serbuk HZSM-5 dilakukan dengan menambahkan larutan 1 M KOH dan NaOH dengan pengadukan pada 70°C selama 1 jam. Residu dipisahkan dari kristalit zeolite melalui dispersi lanjutan dalam air

15 deionisasi dan difiltrasi sampai pH netral. Sampel didiamkan 24 jam pada 50°C dan dikeringkan pada 120°C selama 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam. Produknya adalah HZSM-5 mesopori. Setelah perlakuan panas, fraksi mesopori HZSM-5 diolah menggunakan larutan asam nitrat 1 M pada 70°C selama 2 jam

20 dan diaduk untuk membentuk fase amorf. Selanjutnya, sampel dicuci dengan air deionisasi, dikeringkan dan dikalsinasi dengan prosedur yang sama pasca desilikasi di atas. Logam Fe dan Co, dalam bentuk larutan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan/atau larutan  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , diimpregnasi menggunakan *incipient wetness impregnation* (IWI)

25 pada meso HZSM-5 amorf. Sampel terimpregnasi didiamkan dalam desikator pada temperatur kamar selama 24 jam, dikeringkan dalam oven pada 120°C selama 12 jam dan selanjutnya dikalsinasi pada 550°C selama 2 jam. Kemudian diakhiri dengan reduksi menggunakan aliran kontinyu gas  $\text{H}_2$  dengan suhu 400°C, tekanan 1 bar selama 10

30 jam. Penggunaan agen desilikasi KOH menghasilkan material HZSM-5 mesopori dengan karakteristik lebih baik, dengan volume mesopori 0,8887 cc/g dan diameter mesopori 1,7-99,8 nm berdasarkan analisis BET, SEM-EDX dan XRD. Gambar 1 adalah Profil isoterm  $\text{N}_2$  pada 77 K HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH).

35 Gambar 2 adalah Profil distribusi ukuran pori adsorpsi BJH pada



HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH). Gambar 3 adalah spektra XRD pada HZSM-5, meso-HZSM-5 (NaOH) dan meso-HZSM-5 (KOH). Gambar 4 menggambarkan struktur HZSM-5 mikropori, HZSM-5 mesopori hasil desilikasi NaOH dan KOH.

5

### Uraian Lengkap Invensi

Garam amonium ZSM-5 (rasio Si/Al=40) dikonversi menjadi HZSM-5 mikropori melalui proses kalsinasi pada 550°C selama 5 jam dengan aliran udara. Pembentukan struktur mesopori dilakukan melalui proses desilikasi. Desilikasi merupakan proses pengurangan silikon pada kerangka zeolit. Secara teori, silikon dan aluminium dalam kerangka zeolit dapat larut dalam basa kuat (NaOH dan KOH). Namun Si lebih banyak larut dalam NaOH dan KOH membentuk Si(OH)<sub>4</sub>. Aluminium lebih sedikit larut dalam larutan basa kuat karena muatan negatif pada tetrahedral aluminium membatasi interaksi Al dan basa kuat. Proses desilikasi akan menurunkan rasio Si/Al pada HZSM-5. Desilikasi HZSM-5 mikropori dilakukan dengan menambahkan larutan NaOH dan KOH 1M, diaduk pada 70°C selama 1 jam. Filtrat dipisahkan dari kristalit HZSM-5 melalui filtrasi vakum pada tekanan 0,4 bar, selanjutnya sampel dicuci, difiltrasi berulang sampai pH netral. Sampel didiamkan 24 jam pada 50°C dan dikeringkan pada 120°C selama 12 jam, selanjutnya dikalsinasi pada 550°C selama 5 jam. Perlakuan terakhir menghasilkan HZSM-5 mesopori. Untuk mengetahui efektivitas pembentukan mesopori, dilakukan analisis BET dan XRD.

Analisis BET (*Brunauer-Emmett-Teller*) digunakan untuk menentukan luas permukaan, ukuran pori dan isoterm adsorpsi pada HZSM-5 mikropori dan mesopori yang dihasilkan. Kondisi mesopori tercapai apabila diameter pori berada di kisaran 2-50 nm. Hasil uji BET terhadap HZSM-5 mikropori dan HZSM-5 mesopori disajikan pada tabel berikut ini :

35



Sampel	$S_{total}$ $m^2/g$	$V_{total}$ $cc/g$	$V_{mikro}$ $cc/g$	$V_{meso}$ $cc/g$	$D_{meso}$ $nm$
HZSM-5	266,288	0,1401	0,124	0,0161	3.4-12.4
meso-HZSM-5 (NaOH)	526,035	0,4866	0,137	0,3496	6.1-147.6
meso-HZSM-5 (KOH)	258,470	0,9737	0,085	0,8887	1.7-99.8

Selama proses desilikasi dengan larutan NaOH, diameter pori mengalami kenaikan dari 3,4-12,4 nm menjadi 6,1-147,6 nm. Volume mesopori juga mengalami kenaikan cukup besar dari 0,0161 menjadi 0,3496 cc/g. Luas permukaan pori naik dari 266,288 menjadi 526,035 cc/g. Gambar 1 menunjukkan profil adsorpsi isoterm  $N_2$  pada HZSM-5 sebelum dan sesudah proses desilikasi. Profil HZSM-5 menunjukkan volume adsorpsi yang kecil dan cenderung konstan pada berbagai tekanan, yang merupakan konfirmasi karakter mikropori. Karakter mesopori pada HZSM-5 hasil desilikasi NaOH dan KOH ditunjukkan dengan kenaikan volume adsorpsi gas  $N_2$  dengan kenaikan tekanan. Hal ini merupakan indikasi pembentukan sistem pori gabungan antara mikropori dan mesopori.

Penelitian pendukung menggunakan NaOH dan KOH sebagai agen desilikasi menghasilkan distribusi ukuran pori sesuai profil yang ada pada gambar 2. Awalnya, HZSM-5 hasil kalsinasi sudah memiliki struktur mesopori meskipun distribusinya kecil. Volume mesopori meningkat dari 0,0161 cc/g menjadi 0,3496 cc/g (desilikasi NaOH) dan menjadi 0,8887 cc/g (desilikasi KOH). Volume mesopori hasil desilikasi KOH lebih besar dibandingkan desilikasi NaOH karena KOH melarutkan lebih banyak Si pada struktur HZSM-5. Pembentukan mesopori yang ditunjukkan dengan kenaikan volume mesopori tersebut disebabkan ion  $OH^-$  alkali yang berikatan secara selektif pada kerangka silikon (Groen et al., 2004). Rasio Si/Al pada HZSM-5 sebelum dan setelah desilikasi NaOH dan KOH (Uji EDX) disajikan pada tabel berikut :



Sampel	Unsur	% Berat rata-rata	Rasio Si/Al
HZSM-5	O	39,7900	27,9832
	Al	2,0775	
	Si	58,1350	
meso-HZSM-5 (NaOH)	O	37,8425	22,1059
	Al	2,6900	
	Si	59,4650	
meso-HZSM-5 (KOH)	O	38,3575	16,3032
	Al	3,5625	
	Si	58,0800	

Rasio Si/Al yang dihasilkan juga mengalami penurunan dari bahan baku awal (amonium ZSM-5) yang sebesar 40 menjadi 27,9832 setelah kalsinasi membentuk HZSM-5, kemudian mengalami penurunan lebih lanjut menjadi 22,1059 pada desilikasi NaOH dan menjadi 16,3032 pada desilikasi KOH. Kekuatan basa KOH ( $pK_b = 0,5$ ) lebih besar dibandingkan NaOH ( $pK_b = 0,2$ ) sehingga larutan KOH lebih kuat dalam hal melarutkan Si dalam kerangka struktur zeolit HZSM-5. Semakin besar  $pK_b$ , semakin banyak ion  $OH^-$  yang terlepas dan melarutkan Si pada kerangka zeolit HZSM-5 dan menghasilkan volume mesopori yang lebih besar. Hasil ini didukung dengan hasil pengujian SEM yang menunjukkan distribusi mesopori hasil desilikasi KOH lebih banyak dibandingkan impregnasi KOH.

15

20

25

**Klaim**

1. Metode pembuatan HZSM-5 mesopori menggunakan potasium hidroksida (KOH) sebagai agen desilikasi yang terdiri dari :
- 5 a) Mengkalsinasi garam amonium dari ZSM-5 pada 550°C selama 5 jam untuk mendapatkan zeolite HZSM-5 mikropori;
- b) Mendesilikasi HZSM-5 menggunakan larutan 1 M KOH dengan pengadukan pada 70°C selama 1 jam untuk menghasilkan HZSM-5 mesopori;
- 10 c) Membentuk fase amorf menggunakan larutan HNO<sub>3</sub> 1 M dengan pengadukan pada 70°C selama 2 jam;
- d) Mengimpregnasi logam Fe dan Co, dalam bentuk larutan Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan/atau larutan Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O menggunakan *incipient wetness impregnation* (IWI) pada meso HZSM-5
- 15 amorf; dan
- e) Mereduksi senyawa hasil impregnasi menggunakan aliran kontinyu gas H<sub>2</sub> dengan suhu 400°C, tekanan 1 bar selama 10 jam.
2. Metode pembuatan HZSM-5 mesopori sesuai prosedur pada klaim 1
- 20 menghasilkan partikel HZSM-5 mesopori, yaitu volume mesopori 0,8887 cc/g; diameter pori 1,7-99,8 nm; dan rasio Si/Al 16,3032.

25

30

SL

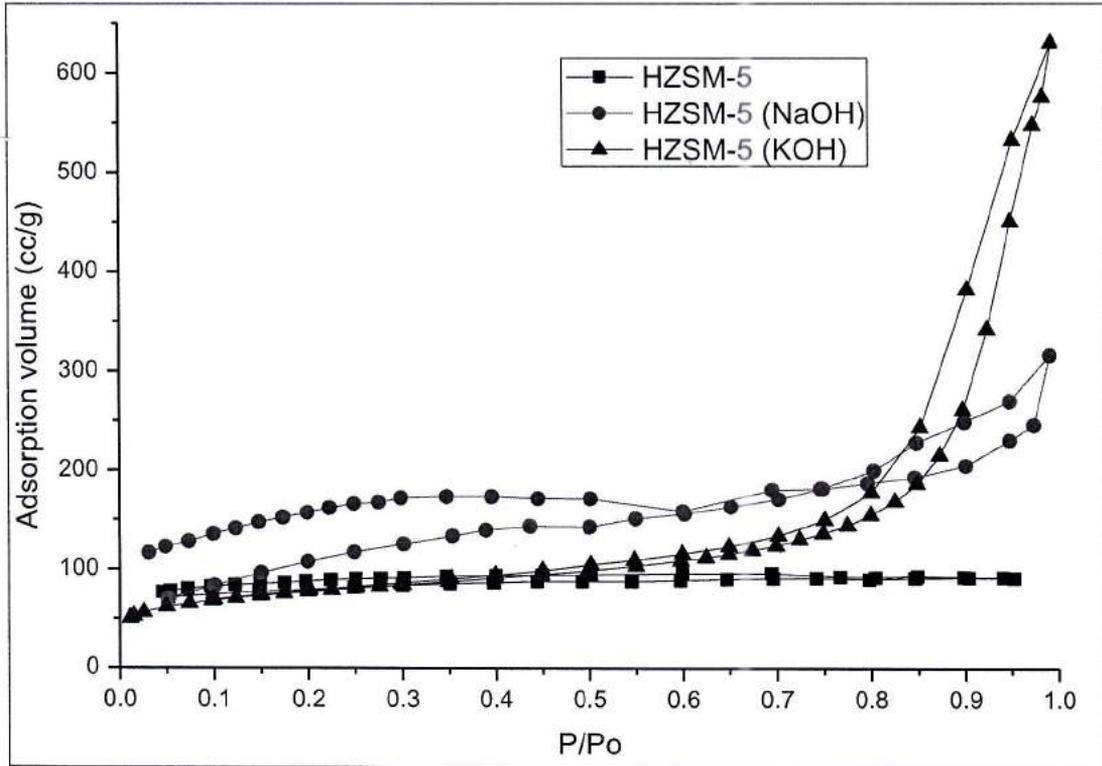


Abstrak

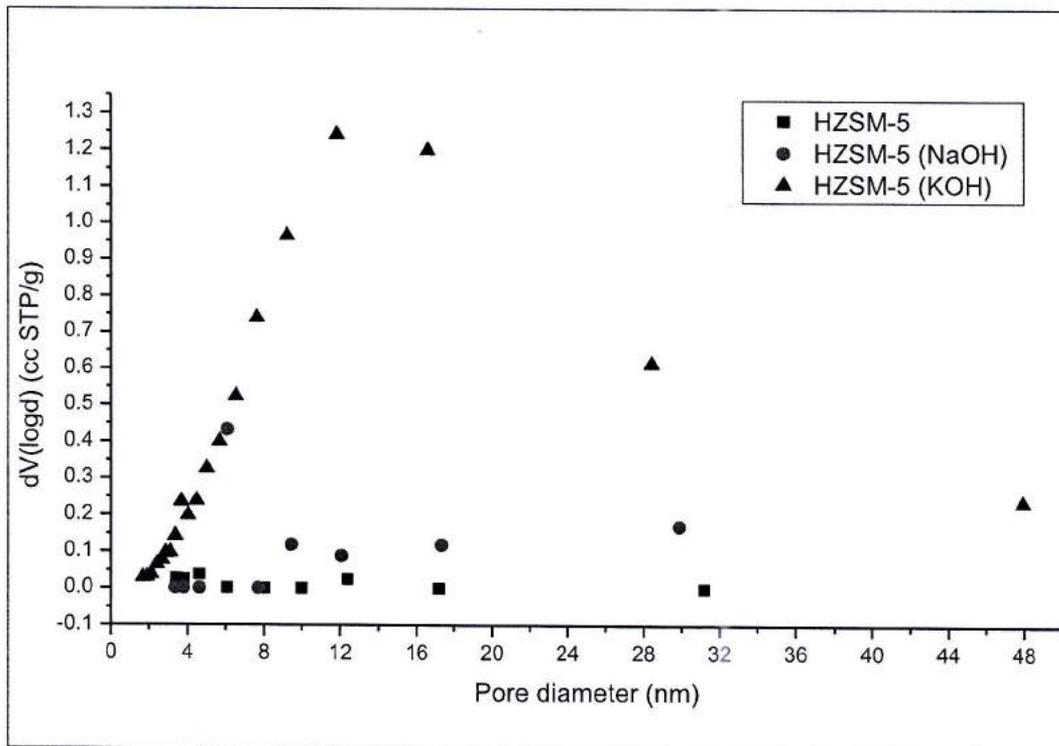
**PEMBUATAN HZSM-5 MESOPORI DENGAN METODE DESILIKASI MENGGUNAKAN  
AGEN POTASIAM HIDROKSIDA**

- 5      Invensi ini berhubungan dengan pembuatan HZSM-5 mesopori,  
lebih khusus lagi invensi ini berhubungan dengan metode  
pembuatan zeolit HZSM-5 mesopori amorf dari garam amonium ZSM-5  
menggunakan agen desilikasi potasium hidroksida (KOH).  
Metode pembuatan HZSM-5 mesopori menggunakan potasium hidroksida  
10     (KOH) sebagai agen desilikasi yang terdiri dari :
- f) Mengkalsinasi garam amonium dari ZSM-5 pada 550°C selama 5  
    jam untuk mendapatkan zeolite HZSM-5 mikropori;
  - g) Mendesilikasi HZSM-5 menggunakan larutan 1 M KOH dengan  
    pengadukan pada 70°C selama 1 jam untuk menghasilkan HZSM-5  
15     mesopori;
  - h) Membentuk fase amorf menggunakan larutan HNO<sub>3</sub> 1 M dengan  
    pengadukan pada 70°C selama 2 jam;
  - i) Mengimpregnasi logam Fe dan Co, dalam bentuk larutan  
    Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O dan/atau larutan Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O menggunakan  
20     *incipient wetness impregnation* (IWI) pada meso HZSM-5  
    amorf; dan
  - j) Mereduksi senyawa hasil impregnasi menggunakan aliran  
    kontinyu gas H<sub>2</sub> dengan suhu 400°C, tekanan 1 bar selama 10  
    jam.
- 25     Dengan proses perwujudan invensi ini, dihasilkan partikel  
HZSM-5 mesopori, yaitu volume mesopori 0,8887 cc/g; diameter  
pori 1,7-99,8 nm; dan rasio Si/Al 16,3032..
- 30

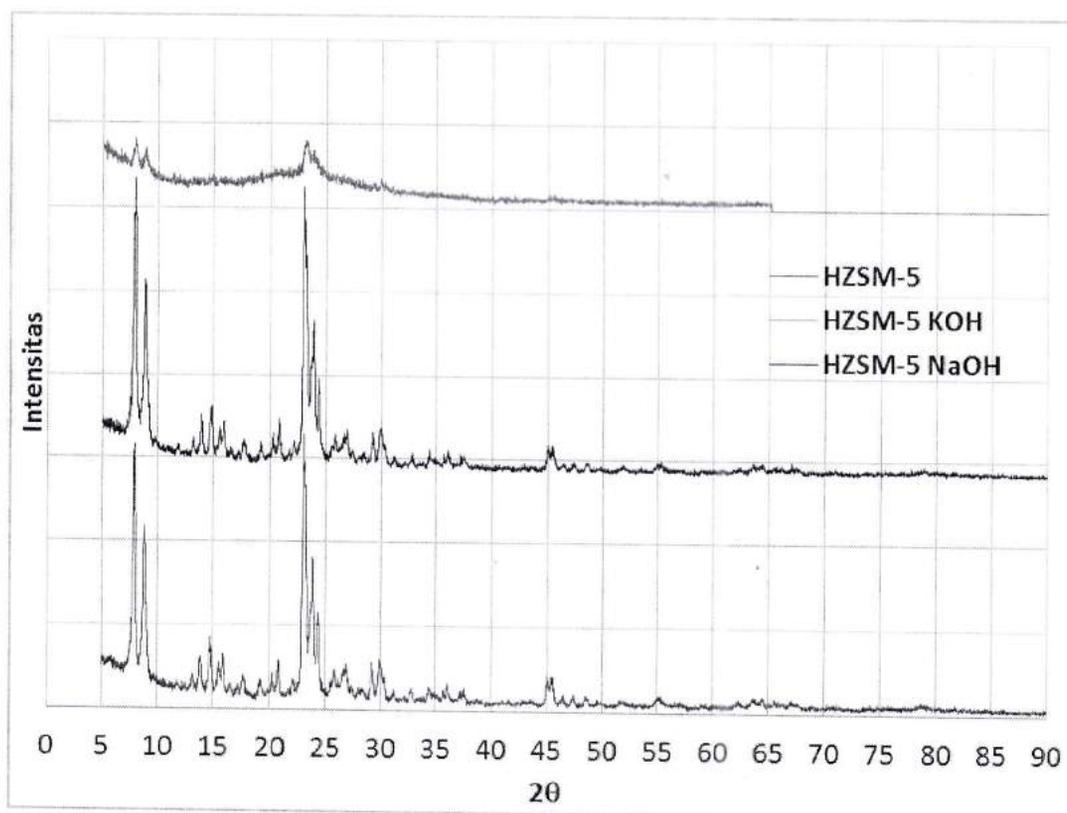
SR



Gambar 1.

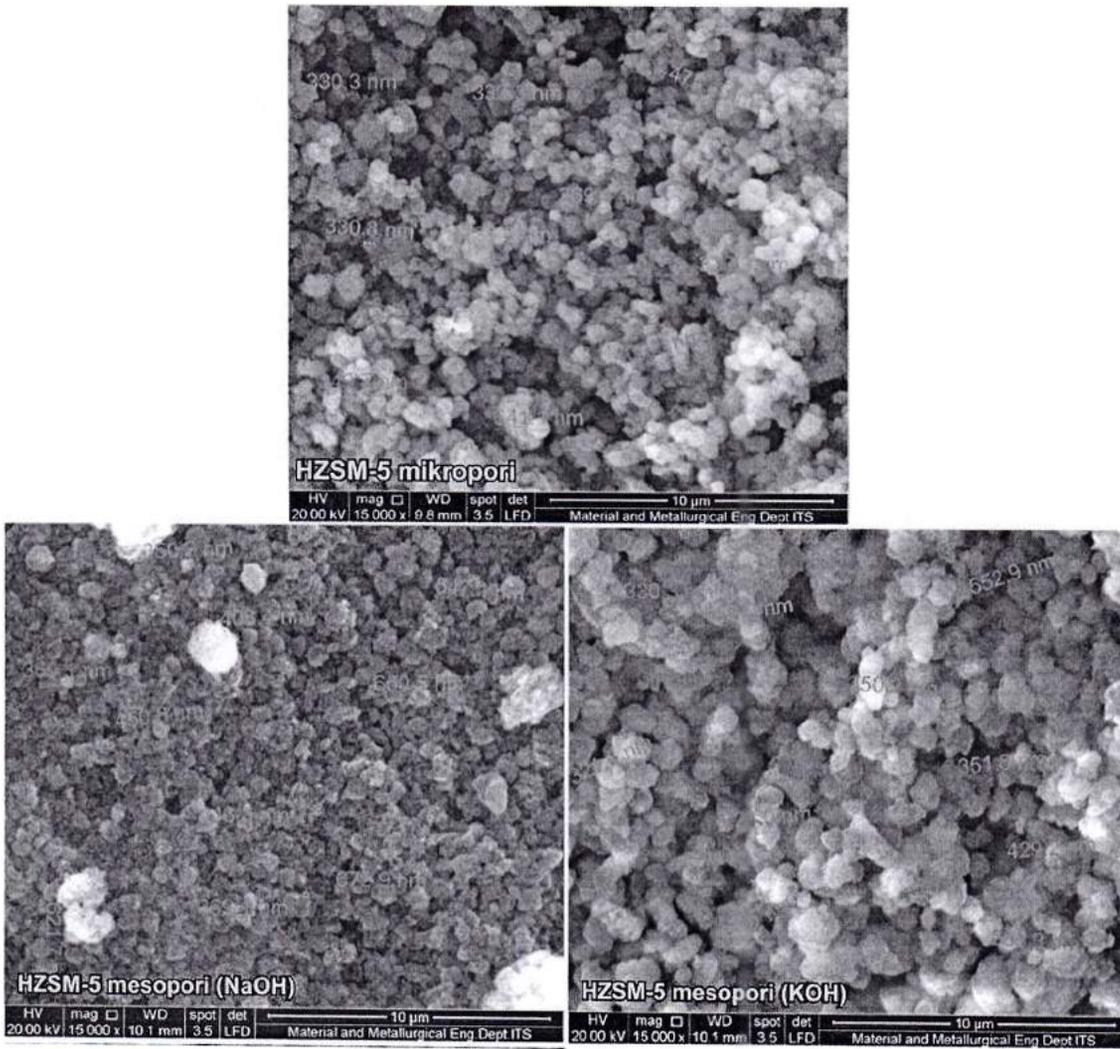


Gambar 2



Gambar 3

SL



Gambar 4

SL