

SINTESIS KATALIS CuO-ZEOLIT ALAM UNTUK REAKSI REDUKSI GAS NO₂ MENGUNAKAN REDUKTOR SENYAWA HIDROKARBON

Arif Hidayat¹ dan Sutarno²

Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Universitas Islam Indonesia^{1,2)}
Jalan Kaliurang Km.14,5 Sleman, Yogyakarta 55501

ABSTRACT

The exhaust gases from automobile engines and industrial boilers contain mainly oxides of carbon (CO and CO₂), oxides of nitrogen (NO_x), hydrocarbons (HC), sulphur dioxide (SO₂), particulates and soot. One of the most urgent problems is removal of NO_x, typically produced during high-temperature combustion and contribute to formation of smog and ground-level ozone by reacting with hydrocarbons in presence of sunlight. Preparation, and modification of CuO / natural zeolite as well as their characterizations had been carried out. The aim of this research is to prepare the best characters catalyst for selective catalytic reduction of NO_x.

The CuO / natural zeolite was prepared by mechanically mixing of 100 g of natural zeolite, which it has been heated at 400°C, with CuNO₃.3H₂O powder, The weight ratio of the mixture was 2.5 and 5% (w/w). The mixture was then calcined at 400°C for 6 hours. The calcined product was characterized using X-Ray Diffractometry, X-Ray Fluorescence analysis and Gas Sorption Analysis methods to determine its physicochemical properties changes caused by mixing and calcination.

The characterization results showed that dispersion of CuNO₃.3H₂O on zeolite resulted in the increasing of copper concentration on CuO / natural zeolite. The concentration of Cu on natural zeolite was found to be 0.15% (w/w), meanwhile on CuO / natural zeolite was 2.29% (w/w). From X-Ray Diffractometry analysis result no information was found that CuO was dispersed on natural zeolite. It was caused by overlapping of the reflections of zeolite with reflections of CuO. On the otherhand, the gas sorption analysis result exhibited that the dispersion of CuO on zeolite resulted in the decreasing of total pore volume as well as specific surface area of the natural zeolite. The specific surface areas of natural zeolite and CuO / natural zeolite were 228,1 and 172,1 m²/g, respectively, meanwhile the total pore volumes of natural zeolite and CuO / natural zeolite were 0.2316 and 0.2108 m³/g.

Keywords : natural zeolite, Nitrogen oxide, Selective Catalytic Reduction

1. PENDAHULUAN

Beberapa tahun ini dengan semakin meningkatnya aktivitas industri dan bertambahnya jumlah kendaraan bermotor akan memberikan efek yang negatif bagi lingkungan, yaitu meningkatnya tingkat pencemaran udara karena pelepasan gas berbahaya ke atmosfer. Gas buang berbahaya yang berasal dari aktivitas industri dan gas buang kendaraan antara lain adalah: karbon monoksida (CO), berbagai senyawa hidrokarbon (HC), berbagai oksida nitrogen (NO_x) dan oksida belerang (SO_x). Pencemaran udara yang terjadi telah menyebabkan menurunnya kualitas udara sehingga mengganggu kenyamanan bahkan

telah menyebabkan terjadinya gangguan kesehatan.

Salah satu usaha untuk mengatasi pencemaran udara adalah dengan mereduksi gas buang berbahaya (CO, HC, NO_x, dan SO_x) yang berasal dari gas buang kendaraan maupun mesin industri menjadi komponen yang tidak berbahaya. Alternatif teknologi yang dapat mereduksi gas buang berbahaya adalah reduksi selektif secara katalitik atau dikenal dengan *Selective Catalytic Reduction* (SCR). Teknologi SCR dapat mereduksi gas NO_x menjadi gas Nitrogen (N₂) yang aman untuk dibuang ke atmosfer. Untuk kepentingan tersebut, maka diperlukan katalis yang terdiri atas: pengemban (*support*) dan komponen aktif.

Beberapa material pengemban dilaporkan untuk kepentingan ini, antara lain: SiO_2 , γ - Al_2O_3 , ZSM-5, zeolite dan lempung terpillar (*pillared clay*). Pemilihan jenis pengemban didasarkan atas pertimbangan kemampuan untuk meningkatkan sifat katalitik, antara lain: luas permukaan yang besar, kestabilan thermal, kemampuan pertukaran kation dan sifat keasaman padatan. Pada penelitian ini sebagai pengemban akan dimanfaatkan zeolit alam. Hal ini didasarkan pertimbangan bahwa deposit sumber daya alam Indonesia yang melimpah dan berpotensi sebagai material pengemban / *support* untuk kepentingan katalitik. Hal ini dikarenakan zeolit alam memiliki struktur yang berpori sehingga memperbesar luas permukaan.

Disamping itu, zeolit alam setelah dilakukan aktivasi dan modifikasi akan meningkat sifat katalitiknya yaitu kemampuan pertukaran kation dan sifat keasaman padatan. Dari penelusuran pustaka, selama ini zeolit alam telah banyak digunakan untuk berbagai kepentingan, diantaranya untuk fotokatalis dekolonisasi zat warna tekstil, adsorpsi logam berat, dan katalis perengkah. Penggunaan zeolit alam sebagai katalis reduksi gas NO_2 belum banyak dipelajari. Zeolit alam memiliki struktur berpori yang memberikan luas permukaan tinggi dan distribusi pori yang relatif homogen digunakan untuk mendispersikan komponen aktif logam sekaligus untuk menjaga stabilitas termal pada suhu tinggi. Disamping itu dengan memanfaatkan bahan alam, maka nilai tambah ekonomis zeolit alam dapat ditingkatkan.

Berdasarkan uraian diatas, maka dalam penelitian ini akan dilakukan pemanfaatan zeolit alam sebagai material pengemban logam Tembaga (Cu) dan sebagai katalis SCR untuk reduksi gas NO_2 dengan reduktor (*reducing agent*) senyawa hidrokarbon. Katalis disintesis dengan cara mendispersikan logam Cu ke dalam pori - pori dan permukaan zeolit alam. Sebelum dilakukan dispersi logam - logam tersebut, zeolit alam diaktivasi dengan perlakuan asam. Keberhasilan sintesis katalis akan

terlihat dengan peningkatan karakter fisikokimiawi katalis, meliputi: luas permukaan spesifik, distribusi ukuran pori, kristalinitas, keasaman padatan, serta aktivitasnya pada reaksi reduksi NO_2 . *Reducing agent* yang digunakan adalah senyawa hidrokarbon, yaitu bensin. Pemakaian bensin sebagai *reducing agent* dengan pertimbangan bahwa pada gas buang hasil pembakaran kendaraan bermotor masih terkandung bensin yang belum terbakar, keberadaan bensin dalam gas buang tersebut akan dimanfaatkan sebagai *reducing agent*. Dengan demikian apabila di masa yang akan datang, jika katalis ini dapat diaplikasikan untuk kendaraan bermotor, maka tidak diperlukan tambahan injeksi *reducing agent* pada gas buang.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Beberapa tahun ini dengan semakin meningkatnya aktifitas industri dan jumlah kendaraan bermotor yang semakin meningkat akan memberikan efek yang negatif bagi lingkungan, yaitu meningkatnya tingkat pencemaran udara, terutama di kota - kota besar disebabkan oleh emisi gas buang. Emisi gas buang dari mesin umumnya terdiri dari gas Nitrogen (N_2), Karbondioksida (CO_2), dan Air (H_2O). Namun, karena proses pembakaran di mesin tidak pernah sempurna, beberapa zat yang berbahaya pun turut dihasilkan, yaitu gas NO_x , CO, dan HC. Senyawa HC biasanya dihasilkan dari pembakaran bensin yang tidak sempurna.

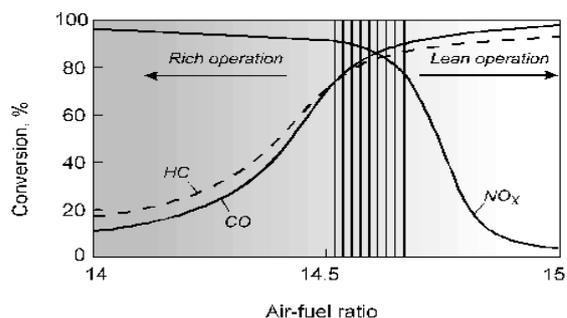
Gas - gas berbahaya yang berasal dari emisi gas buang dapat menimbulkan efek negatif terhadap lingkungan. Gas NO_x selain berakibat langsung pada kerusakan tanaman dan meracuni manusia, hasil akhir pencemarannya adalah asam nitrat (HNO_3) yang terintersepsi kedalam lingkungan dalam bentuk garam - garam nitrat dalam air hujan (menyebabkan hujan asam). Sedangkan gas CO yang terhirup ke saluran pernafasan akan berikatan dengan haemoglobin (Hb) dan terikut aliran darah sehingga mengganggu transpor oksigen. Senyawa HC bersifat karsinogenik jika masuk ke dalam jaringan makhluk hidup,

dengan oksida nitrogen, HC akan bereaksi secara foto oksidasi membentuk *smog*.

Untuk mengatasi pencemaran udara, pemerintah telah membuat regulasi tentang pembatasan emisi gas buang, baik dari kendaraan bermotor maupun gas buang mesin industri. Dengan adanya regulasi pemerintah tersebut, maka pembuat mesin kendaraan dan mesin industri dituntut untuk dapat mengembangkan teknologi yang berguna dalam mengatasi pencemaran udara dengan meminimalisir gas buang berbahaya yang dilepaskan ke atmosfer.

Salah satu teknologi yang dapat digunakan untuk mengurangi gas - gas berbahaya dilepaskan ke atmosfer adalah dengan mengkonversikan gas - gas berbahaya menjadi gas yang tidak berbahaya. Untuk dapat melakukan hal tersebut maka sejak tahun 1970-an telah dikembangkan *catalytic converter*. Fungsi utama *catalytic converter* adalah mengoksidasi gas karbon monoksida (CO) dan hidrokarbon (HC) menjadi karbondioksida (CO_2) dan air (H_2O). *Catalytic converter* juga mereduksi oksida nitrogen (NO_x) hasil oksidasi di ruang pembakaran menjadi gas nitrogen (N_2) yang tidak berbahaya.

Catalytic converter yang pertama kali dikembangkan adalah *Three-way catalyst* (TWC). Katalis TWC mulai diperkenalkan di Amerika Serikat sejak tahun 1976. Katalis ini bekerja dengan baik pada keadaan stoikiometris dengan perbandingan bahan bakar dan udara 1 : 14,6 atau dikenal dengan *lambda window* (λ)= 1. Kondisi operasi perbandingan bahan bakar dan udara di mana katalis TWC bekerja dengan baik dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1. Kondisi Operasi Katalis TWC.

Pada perbandingan campuran bahan bakar dan udara yang rendah (campuran kaya bahan bakar / *rich burn*) atau $\lambda < 1$ reduksi NO_x menjadi N_2 mempunyai konversi tinggi dan konversi CO dan HC menjadi CO_2 dan H_2O rendah. Sedangkan pada perbandingan campuran bahan bakar dan udara yang tinggi (campuran irit bahan bakar / *lean burn*) atau $\lambda > 1$ diperoleh hasil yang sebaliknya, NO_x yang terkonversi menjadi N_2 rendah dan konversi CO dan HC menjadi CO_2 dan H_2O tinggi.

Sejak tahun 1997, hampir seluruh Negara telah meratifikasi protokol Tokyo, dimana telah disepakati bahwa emisi gas rumah kaca (utamanya adalah CO_2) baik yang berasal dari kendaraan bermotor maupun industri akan terus dikurangi. Salah satu cara untuk mengurangi emisi gas CO_2 dari kendaraan bermotor adalah dengan sedapat mungkin mesin dapat bekerja dengan perbandingan campuran bahan bakar dan udara yang tinggi (mesin irit bahan bakar). Dengan kondisi mesin irit bahan bakar maka katalis TWC tidak dapat lagi *feasible* untuk dapat mengurangi emisi gas buang, karena pada kondisi irit bahan bakar konversi NO_x menjadi gas yang tidak berbahaya rendah. Berdasarkan hal tersebut dikembangkan jenis katalis baru yang dapat bekerja pada mesin irit bahan bakar.

Catalytic converter yang dikembangkan untuk pemakaian pada mesin irit bahan bakar adalah katalis *Selective Catalytic Reduction* (SCR). Prinsip kerja dari katalis ini hampir sama dengan katalis TWC, yaitu reduksi NO_x menjadi N_2 dan konversi CO dan HC menjadi CO_2 dan H_2O . Pada katalis SCR untuk mereduksi NO_x menjadi N_2 pada kondisi campuran yang irit bahan bakar, digunakan *reducing agent* yang berfungsi untuk mereduksi NO_x yang terbentuk. *Reducing agent* yang dapat digunakan untuk mereduksi NO_x adalah ammoniak (NH_3) atau senyawa hidrokarbon (HC).

Katalis *Selective Catalytic Reduction* (SCR) adalah katalis yang berfungsi untuk mereduksi gas NO_x menjadi gas Nitrogen (N_2) dengan menggunakan *reducing agent*. Pada reduksi selektif,

konversi gas NO_x menjadi N₂ terjadi pada situs aktif pada permukaan katalis dimana reduksi terjadi dengan bantuan pereduksi (*reducing agent*). *Reducing agent* yang digunakan untuk mereduksi NO_x dapat berupa senyawa hidrokarbon (HC), amoniak (NH₃) atau senyawa organik lainnya.

Dari hasil studi pustaka yang telah dilakukan, beberapa peneliti telah menggunakan berbagai macam logam sebagai situs aktif maupun variasi *reducing agent*. Fungsi dari logam adalah untuk mengkatalis oksidasi NO menjadi NO₂, mengoksidasi CO menjadi CO₂, dan reduksi NO₂ menjadi N₂ (Burch, 1997).

Qi *et.al.* (2003) telah meneliti logam Fe dan Me dengan pengemban (*support*) TiO₂ sebagai katalis SCR dengan *reducing agent* gas NH₃. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Fe-Mn / TiO₂ dapat digunakan sebagai katalis SCR pada suhu 120°C pada keadaan udara berlebih (*oxygen excess*). Peneliti lain, Cheng *et.al.* (2003) melakukan penelitian tentang katalis SCR menggunakan campuran oksida logam Fe₂O₃ dan Cr₂O₃ dengan penyangga Titania-Alumina terpillar (Ti-PILC). Dari hasil penelitian diperoleh pada perbandingan Fe dan Cr= 3, katalis menunjukkan aktivitas yang paling tinggi pada reduksi NO menggunakan NH₃ sebagai *reducing agent*. Kemampuan campuran oksida logam lainnya, yaitu Al₂O₃ dan Mn₂O₃, telah dilaporkan oleh Singoredjo *et.al.* (1992) sebagai katalis SCR dengan *reducing agent* NH₃. Dari hasil penelitiannya diperoleh data bahwa katalis Mn-Al₂O₃ dapat digunakan untuk mereduksi gas NO_x pada suhu antara 383 - 573° K.

Penggunaan Mn-ZSM5 sebagai katalis SCR dengan *reducing agent* gas Metana (CH₄) juga telah diteliti oleh Campa *et.al.* (1998). Pada penelitiannya Campa *et.al.* membandingkan keaktifan katalis Mn-ZSM-5 terhadap katalis lain, yaitu Cu-ZSM-5 dan Co-ZSM-5. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada katalis terbentuk senyawa nitrat yang merupakan hasil adsorpsi gas NO₂ ke permukaan katalis. Katalis Mn-ZSM-5 dan Co-ZSM-5 juga menunjukkan keaktifan

yang lebih tinggi dibandingkan katalis Cu-ZSM-5. Peneliti lain, Nikolopoulos *et.al.* (1999), juga telah meneliti Pt / Al₂O₃ dan Rh / Al₂O₃ sebagai katalis untuk mereduksi NO dengan menggunakan C₃H₆ pada keadaan oksigen berlebih. Pada suhu yang rendah katalis Pt / Al₂O₃ menunjukkan keaktifan yang lebih tinggi dibandingkan katalis Rh / Al₂O₃. Pemilihan logam sebagai komponen aktif pada katalis HC-SCR mempengaruhi keaktifan dan selektivitas dari katalis.

Bosch and Janssen (1988) mempelajari beberapa jenis oksida logam yang digunakan untuk reduksi selektif gas NO_x, yaitu: V₂O₅, Fe₂O₃, CuO, Cr₂O₃, Co₃O₄, NiO, CeO₂, La₂O₃. Dari serangkaian uji aktivitas katalis menunjukkan bahwa V₂O₅ mempunyai nilai aktivitas yang paling tinggi.

Penggunaan NH₃ *reducing agent* memiliki beberapa keuntungan, diantaranya adalah NH₃ mempunyai tingkat selektivitas yang tinggi terhadap reduksi NO dan NH₃ dapat digunakan pada keadaan udara berlebihan (Bogner, 1995). Namun penggunaan NH₃ juga memiliki beberapa kelemahan, diantaranya adalah pada katalis untuk gas buang kendaraan diperlukan adanya tangki tambahan selain tangki bahan bakar, untuk menampung NH₃. Disamping itu, NH₃ yang digunakan dalam bentuk larutan Urea (NH₄(CO)₂NH₂), sehingga untuk mendapatkan NH₃ sebagai reduksi, katalis harus mempunyai kemampuan untuk hidrolisis larutan Urea. (König *et al.*, 2000).

Reduksi selektif katalitik gas NO_x dengan menggunakan reduksi senyawa hidrokarbon (HC-SCR) merupakan kajian yang menarik untuk diteliti. Hal ini disebabkan penggunaan senyawa hidrokarbon akan menciptakan kondisi yang mirip pada saluran gas buang kendaraan. Reduksi katalitik gas NO_x dengan reduksi senyawa hidrokarbon kemungkinan dapat dijelaskan menurut salah satu mekanisme sebagai berikut (Parvulescu *et al.*, 1998) :

a. Mula - mula NO terdekomposisi menjadi atom N dan O yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Senyawa hidrokarbon kemudian bereaksi dengan atom O pada permukaan katalis. Selanjutnya akan

tersedia permukaan aktif katalis untuk dekomposisi gas NO yang belum bereaksi membentuk N₂ dengan atom N yang teradsorpsi pada permukaan katalis.

- b. NO teroksidasi menjadi NO₂, dimana kemudian akan direduksi oleh senyawa hidrokarbon lewat pembentuk senyawa organik antara.
- c. Terjadinya oksidasi parsial senyawa hidrokarbon dengan O₂ dan NO₂ untuk membentuk senyawa antara yang mengandung atom O atau N, dan selanjutnya akan terkonversi menjadi N₂.

Modifikasi katalis dengan pengembangan logam untuk kepentingan reaksi reduksi selektif NO_x dengan reduktor senyawa hidrokarbon telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Shen, *et.al.* (2003) mempelajari pemakaian Platina (Pt) sebagai komponen aktif pada reaksi reduksi NO_x dengan pengembangan MCM-41, Al₂O₃ dan SiO₂. Pengembangan dilakukan dengan metode impregnasi menggunakan prekursor Pt(NH₃)₄(NO₃)₂. Uji aktivitas dilakukan pada aliran gas dengan kecepatan 200 mL / menit yang terdiri atas 1000 ppm NO, 1000 ppm C₃H₆ atau C₃H₈, 5% oksigen dan gas helium. Hasil penelitian menunjukkan bahwa Pt / MCM-41 menunjukkan aktivitas yang paling tinggi untuk mereduksi NO dibanding Pt / SiO₂ dan Pt / Al₂O₃. Konversi tertinggi dicapai pada suhu 220 dan 250°C, yaitu mencapai 60 - 70%. Selain reduksi NO menjadi N₂, terjadi reaksi samping pembentukan N₂O. Penambahan logam Ru akan memperbesar kisaran suhu reaksi dan meningkatkan selektivitas katalis. Pengembangan logam Pt pada MCM-41 untuk reduksi gas NO juga dipelajari oleh Jeon, *et.al.* (2003). Untuk memperbesar kisaran suhu reaksi reduksi, ditambahkan logam Vanadium (V). Hasil analisis menunjukkan bahwa konversi NO mencapai 91% pada kisaran suhu 270-340°C.

Selain kelompok logam mulia, oksida logam dapat digunakan untuk reduksi selektif NO_x dengan hidrokarbon (Hamada, *et.al.* (1992); Kintaichi, *et.al.* (1990); Bethke, *et.al.* (1994)). Beberapa jenis oksida logam, antara lain : Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, MgO

diimbani dengan logam - logam Co, Ni, Cu, Fe, Sn, Ga, In, Ag, dari hasil analisis menunjukkan aktivitas yang tinggi dalam mereduksi gas NO_x (NO dan NO₂). Untuk katalis oksida logam, jenis hidrokarbon yang banyak digunakan adalah dari golongan alkene yang memiliki rantai pendek (C₂ atau C₃). Hidrokarbon dengan rantai karbon yang lebih panjang, seperti yang terkandung dalam bensin, juga telah dipelajari untuk reduksi NO_x pada katalis Cu / sulphated-ZrO₂ dan Ag / Al₂O₃ (Delahay, *et.al.* (1998); Shimizu, *et.al.* (2000)).

Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi O₂ pada reduksi NO, Chi dan Chuang (2000) melakukan variasi konsentrasi O₂ pada reduksi NO menggunakan katalis CuO / γ - Al₂O₃. Pada penelitian ini dilakukan variasi perbandingan O₂ dan NO, yaitu, perbandingan O₂ dan NO yang rendah (O₂ / NO = 25) dan perbandingan O₂ dan NO yang tinggi (O₂ / NO = 83,4) pada total aliran gas 75 cm³ / menit dengan menggunakan reduktor C₃H₆. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada keadaan oksigen yang berlebihan (O₂ / NO = 83,4) memberikan konversi NO yang lebih tinggi dibandingkan O₂ / NO = 25 pada suhu di atas 450°C.

Komponen penyusun lain dari katalis HC-SCR adalah pengembangan (*support material*). Pengembangan yang digunakan pada katalis HC-SCR merupakan komponen yang penting, karena berfungsi menyediakan luas permukaan untuk pendispersian komponen aktif logam. Bahan penyusun pengembangan dapat berupa γ - Al₂O₃, SiO₂, ZrO₂ atau zeolit (Amin, *et.al.* (2004); Jeon, *et.al.* (2003); Li, *et.al.* (2004); Marnellos, *et.al.*; (2004)). Zeolit alam merupakan material yang memiliki struktur berpori, sehingga akan menyediakan luas permukaan yang besar untuk mengakomodasi situs aktif yang dibentuk oleh logam. Distribusi pori yang homogen pada zeolit alam akan memberikan kestabilan termal pada suhu yang tinggi.

Jenis hidrokarbon sebagai *reducing agent* akan mempengaruhi reduksi NO_x pada katalis HC-SCR. *Reducing agent* berfungsi untuk mereduksi gas NO_x menjadi gas N₂

yang tidak berbahaya. Hidrokarbon yang telah dipelajari sebagai *reducing agent* antara lain metana (CH_4) (Pieterse, et.al.(2003); Muanula, et.al. (2006); Li, et.al. (2004), Marnellos et.al. (2004)), propilene (C_3H_6) (Jeon, et.al., 2003), dan propana (C_3H_8) (Ramirez et.al., 2004). Disamping itu senyawa hidrokarbon, alkohol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) dapat digunakan sebagai *reducing agent* pada katalis SCR.

3. METODE PENELITIAN

3.1. Alat dan Bahan

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah : peralatan gelas, lumpang porselen, ayakan, oven, furnace, timbangan digital, kertas saring, desikator, kurs, pengaduk magnet, reaktor kalsinasi dan oksidasi. Sedangkan alat instrumen yang digunakan adalah: Spektrofotometri *UV-Visible*, *X-Ray Diffraction*, *Surface Area Analyzer*, dan *Fourier Transform Infra Red*. Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah: zeolit alam, $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, larutan H_2SO_4 , aquadest, $\text{Ba}(\text{OH})_2$, gas nitrogen (N_2), gas oksigen (O_2).

3.2. Cara Penelitian

Zeolit alam mula - mula digerus zeolit alam dalam lumpang porselen, kemudian diayak sampai ukuran 200 mesh. Selanjutnya dilakukan aktivasi zeolit alam dengan melarutkan 200 gr zeolit alam yang sudah diayak ke dalam 500 ml larutan H_2SO_4 0,5 M dan diaduk dengan stirer selama 4 jam pada suhu kamar. Setelah 4 jam, larutan didinginkan kemudian dilakukan penyaringan dengan kertas saring *Whatman* 42, dan dipisahkan antara padatan dan filtratnya. Filtrat kemudian dibuang, sedangkan padatan dicuci dengan aquadest hingga pH netral. Setelah pH netral, filtrat dicek dengan meneteskan $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Apabila setelah ditetesi $\text{Ba}(\text{OH})_2$ terbentuk larutan keruh, penetralan dilanjutkan. Setelah padatan bebas sulfat yaitu tidak terbentuk larutan keruh pada filtrat setelah ditetesi $\text{Ba}(\text{OH})_2$, padatan kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 130°C selama 24 jam.

Modifikasi CuO-zeolit alam dilakukan dengan metode pertukaran ion dengan cara mencampurkan larutan Cu dari garam $\text{CuNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dengan zeolit alam berukuran 200 mesh hasil aktivasi dengan pelarut akuades. Katalis hasil modifikasi kemudian dikalsinasi dengan mengalirkan gas N_2 pada temperatur 300°C dilanjutkan dengan oksidasi dengan aliran gas O_2 pada temperatur 300°C .

Katalis CuO / zeolit alam hasil modifikasi kemudian dikarakterisasi dengan pengukuran *X-Ray Diffraction* untuk melihat ada / tidaknya pembentukan kristal logam Cu pada permukaan padatan, analisis luas permukaan spesifik padatan dan distribusi ukuran pori, analisis keasaman padatan.

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Sintesis CuO-zeolit alam dari zeolit alam diawali dengan tahap aktivasi zeolit dengan tujuan membersihkan zeolit dari mineral pengotor. Hilangnya pengotor dalam mineral diharapkan dapat memberikan ruang atau pori - pori yang lebih luas sehingga dapat ditempati oleh partikel logam Cu.

Prosedur aktivasi mineral zeolit alam adalah sebagai berikut : Sebanyak 100 gram zeolit alam digerus dan diayak hingga ukuran seragam 100 mesh. Serbuk yang diperoleh kemudian direfluks bersama dengan asam sulfat (H_2SO_4) 0,5 M pada temperatur 90°C sehingga terjadi proses penghilangan mineral pengotor. Setelah refluks selesai, dilakukan pencucian hingga mineral netral (pH = 7) dan bebas ion sulfat (dites menggunakan $\text{Ba}(\text{OH})_2$). Keberhasilan sintesis dikenali dengan karakterisasi material meliputi analisis kristalinitas dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), analisis gugus fungsi dengan metode *Fourier Transform Infra Red* (FTIR) dan analisis luas permukaan spesifik.

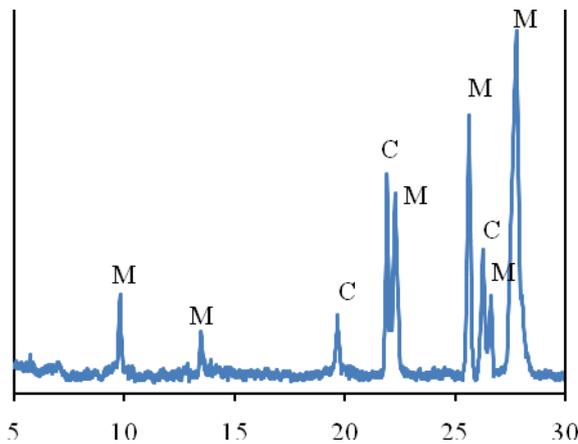
4.1. Karakterisasi Zeolit Alam (ZA) dan Zeolit Alam Teraktivasi (ZAA)

Karakterisasi yang dilakukan terhadap zeolit alam asal Wonosari meliputi penentuan luas permukaan spesifik padatan,

data kristalinitas menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD), penentuan silika dan alumina menggunakan metode gravimetri dan penentuan kapasitas pertukaran kation secara *Atomic Absorption Spectrophotometry* (AAS).

4.2 Karakterisasi Menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD)

Karakterisasi ini bertujuan untuk mengetahui kandungan struktur kristal mineral pada zeolit alam. Data yang diperoleh disajikan pada Gambar 2. Berdasarkan difraktogram yang diperoleh, terlihat adanya puncak - puncak karakteristik yang menunjukkan adanya mineral mordenit, dan clinoptilolit. Pada difraktogram zeolit asal pada Gambar 3 terdapat refleksi dengan intensitas yang tajam pada daerah $2\theta = 9,82^\circ; 22,31^\circ; 25,66^\circ; 26,04^\circ; 26,64^\circ;$ dan $27,79^\circ$. Refleksi ini merupakan karakteristik refleksi mordenit. Pada $2\theta = 27,79^\circ$ menunjukkan intensitas yang paling besar merupakan mineral penyusun utama mordenit. Hal ini menunjukkan bahwa zeolit alam yang diteliti sebagian besar tersusun atas mineral mordenit. Dengan demikian dapat diketahui bahwa zeolit yang digunakan pada penelitian ini dapat digolongkan jenis mordenit. Selain adanya puncak karakteristik dari mineral mordenit, beberapa puncak menunjukkan kandungan mineral lain yaitu adanya puncak spesifik clinoptilolit pada $2\theta = 19,69^\circ; 21,94^\circ$ dan $26,27^\circ$.

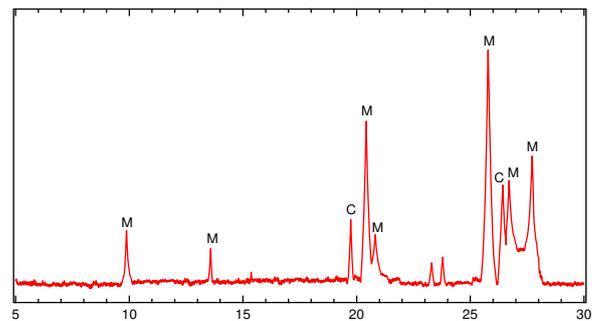


Gambar 2. Difraktogram Zeolit Alam.

Selanjutnya untuk mengetahui pengaruh aktivasi terhadap struktur Kristal zeolit maka dilakukan analisis XRD terhadap sampel yang sudah diaktivasi. Hasil karakterisasi zeolit alam yang sudah diaktivasi dapat dilihat pada Gambar 3. Dari Gambar 3 terlihat bahwa tidak terlihat perbedaan yang signifikan antara pola difraktogram zeolit alam sesudah dan setelah aktivasi menggunakan larutan H_2SO_4 . Refleksi dengan intensitas yang tajam teramati pada daerah $2\theta = 25,77^\circ$ yang merupakan puncak spesifik struktur kristal *mordenite*.

Di samping itu beberapa puncak spesifik pada $2\theta = 22,42^\circ; 22,82^\circ; 26,71^\circ$ dan $27,71^\circ$ menunjukkan puncak spesifik mordenite. Keberadaan mineral jenis *clinoptilolit* juga teridentifikasi dengan adanya refleksi pada $2\theta = 19,74^\circ; 22,42^\circ$ dan $26,42^\circ$.

Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa perlakuan dengan cara aktivasi menggunakan larutan H_2SO_4 tidak merusak struktur kristal zeolit alam.

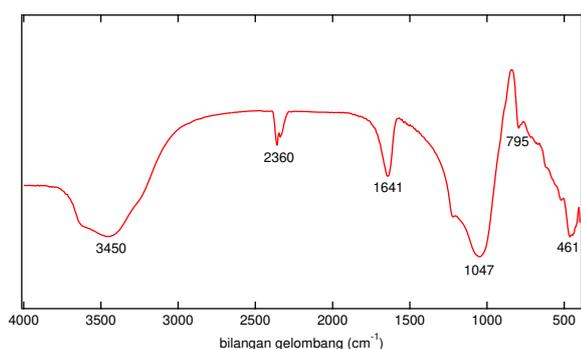


Gambar 3. Difraktogram Zeolit Alam Aktivasi.

4.3. Karakterisasi Menggunakan *Fourier Transform Infra Red* (FTIR)

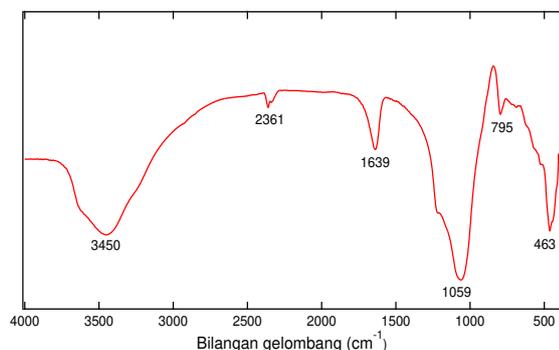
Untuk memperkuat hasil analisa karakteristik material zeolit alam maka dilakukan analisa menggunakan FTIR. Secara spektroskopis, zeolit dapat diamati pada rentang daerah bilangan gelombang $300 - 1300 \text{ cm}^{-1}$. Panjang gelombang tersebut merupakan daerah utama serapan ikatan tetrahedral dari komponen utama penyusun zeolit yaitu SiO_4 dan AlO_4 (Hamdan, 1992). Sedangkan hasil analisis spektra inframerah untuk zeolit alam mentah dapat dilihat pada Gambar 4.

Untuk spektra zeolit alam mentah terlihat bahwa serapan pada bilangan gelombang (ν) 3450 cm^{-1} karakteristik untuk rentangan O-H oktahedral (O-H) regang) dari H_2O yang diperkuat oleh serapan pada bilangan gelombang (ν) 1641 cm^{-1} yang merupakan serapan deformasi dari H_2O (O-H tekuk). Serapan pada bilangan gelombang 1047 dan 795 cm^{-1} merupakan serapan regangan asimetris dan asimetris eksternal O-Si-O atau O-Al-O. Serapan pada bilangan gelombang 461 cm^{-1} adalah karakteristik ikatan Al-O dan Si-O bonding.



Gambar 4. Spektra FTIR untuk Zeolit Alam.

Selanjutnya untuk melihat pengaruh perlakuan asam terhadap karakteristik gugus fungsional pada permukaan material, dilakukan analisis spektra terhadap zeolit alam aktivasi yang hasilnya dapat dilihat pada Gambar 5. Dari Gambar 5 dapat diamati bahwa tidak terjadi perbedaan yang cukup signifikan terhadap hasil analisis gugus fungsional zeolit alam aktivasi dengan zeolit alam mentah. Untuk memudahkan perbandingan maka hasil analisis spektra IR dari kedua sampel disajikan pada Tabel 1.



Gambar 5. Spektra FTIR untuk Zeolit Alam Aktivasi.

Tabel 1. Perbandingan Serapan Gugus Fungsional dari Zeolit Alam Mentah dan Zeolit Alam Aktivasi.

Bilangan gelombang (cm ⁻¹)		Serapan gugus fungsional
Zeolit Alam Mentah	Zeolit Alam Aktivasi	
3450	3450	OH regang dari OH oktahedral dan atau H ₂ O Regangan asimetris internal O-T-O, (T= Si dan Al) Regangan simetri eksternal O-T-O, (T= Si dan Al) vibrasi tekuk T-O-T (T= Si)
dan	dan	
1641	1639	
1047	1059	
795	795	
461	463	

Dari hasil analisis FTIR terlihat bahwa ada tidak ada perbedaan signifikan antara zeolit alam mentah dan zeolit alam setelah aktivasi asam menunjukkan tidak terjadinya perubahan gugus fungsional akibat proses aktivasi asam. Pada serapan vibrasi Al-O dan Si-O tidak ada perubahan bilangan gelombang yang signifikan. Hal ini mengindikasikan bahwa proses aktivasi asam tidak merusak ikatan Al-O dan Si-O.

4.4. Karakterisasi Kandungan Silika Alumina

Karakterisasi kandungan silika dan alumina dalam material baik zeolit alam maupun zeolit alam teraktivasi dilakukan secara gravimetri. Pertimbangan pemilihan metode adalah bahwa kandungan utama dalam mineral zeolit alam adalah silika dan alumina. Penggunaan metode spektroskopi dan metode instrumental lainnya dengan ketelitian tinggi dapat menyebabkan kesalahan analisis yang lebih besar pada sampel jenis ini.

Prinsip metode adalah destruksi mineral dengan asam kuat (HNO₃ dan HCl) sehingga meninggalkan silika dan alumina. Hasil analisis yang diperoleh disajikan pada Tabel 2.

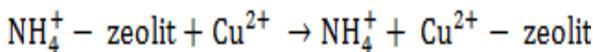
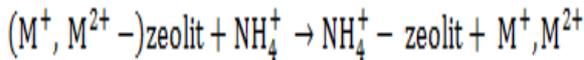
Tabel 2. Hasil Analisis SiO₂ dan Al₂O₃ dalam Sampel Zeolit Alam Mentah dan Zeolit Alam Aktivasi.

Sampel	SiO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)
Zeolit Alam	26,38	6,12
Zeolit Alam Aktivasi	32,47	6,11

Berdasar data analisis yang diperoleh terlihat bahwa kandungan mineral Al₂O₃ dalam sampel tidak mengalami perubahan oleh adanya proses aktivasi, sedangkan kandungan mineral SiO₂ dalam mineral mengalami kenaikan oleh adanya aktivasi. Hal ini menunjukkan bahwa proses aktivasi berhasil dengan baik dengan tanpa merusak struktur mineral. Naiknya prosentase kandungan silika dalam mineral menunjukkan adanya defisiensi pengotor dalam mineral. pengotor yang dimaksud adalah adanya silika dalam bentuk kuarsa. Kadar Al₂O₃ dengan nilai yang tetap menunjukkan bahwa aktivasi terhadap mineral tidak menyebabkan dealuminasi material.

4.5. Karakter Kapasitas Pertukaran Kation (KPK)

Karakter Kapasitas Pertukaran Kation (KPK) dari material dilakukan dengan prinsip penjuhan mineral dalam zeolit dengan ion ammonium (NH₄⁺) dilanjutkan dengan pertukaran ion Cu²⁺. Reaksi yang terlibat adalah sebagai berikut :



Pertukaran ion Cu²⁺ dilakukan dengan shaker selama 24 jam untuk memperoleh kesetimbangan pertukaran ion. Hasil analisis dan pengolahan data menunjukkan nilai KPK disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Hasil Analisis Kapasitas Pertukaran Kation.

Sampel	KPK (mek/gram)
Zeolit Alam	0,88
Zeolit Alam teraktivasi	0,77

Kapasitas Pertukaran Kation dari zeolit alam mengalami penurunan setelah proses aktivasi. Hal ini disebabkan oleh lebih banyaknya ion tertukar pada mineral zeolit sebelum mengalami aktivasi.

4.6. Keasaman Padatan

Analisis keasaman padatan dilakukan baik secara kuantitatif maupun kualitatif. Secara kuantitatif, keasaman diukur berdasar kemampuan penyerapan gas amoniak setelah sampel mengalami pemanasan untuk memperbesar pori. Semakin banyak amoniak terserap menunjukkan bahwa situs asam Lewis di permukaan padatan semakin besar. Data yang diperoleh disajikan pada Tabel 4.

Tabel 4. Hasil Analisis Keasaman Padatan.

Sampel	Keasaman (mmol/gram)
Zeolit Alam	0,046
Zeolit Alam teraktivasi	0,0444

4.7. Luas Permukaan Spesifik Padatan

Data luas permukaan spesifik padatan, volume pori, rerata jejari pori padatan disajikan pada Tabel 5.

Tabel 5. Data Analisis Luas Permukaan Spesifik.

Karakter	Zeolit alam	Zeolit alam aktivasi
Luas permukaan spesifik (m ² /g)	177,542	228,075
Volume Pori (cm ³ /g)	0,2005	0,2316
Rerata jejari pori (Å)	22,5898	20,3052

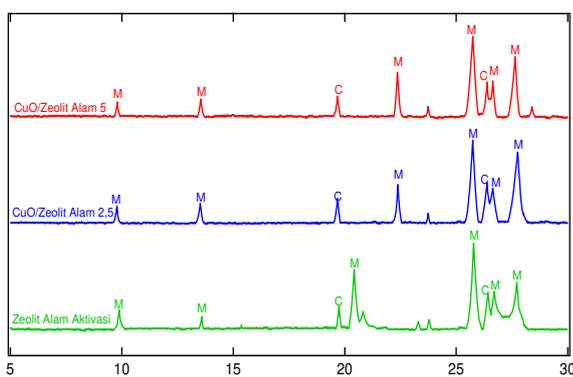
Kenaikan luas permukaan spesifik terjadi oleh proses aktivasi mineral zeolit dari sebesar 177,542 m²/ g menjadi 228,075 m²/ g. Kenaikan luas permukaan spesifik ini disertai dengan penurunan rerata jejari pori dari 22,5898 Å menjadi 20,3052 Å. Hal ini

menunjukkan bahwa aktivasi menyebabkan kenaikan distribusi ukuran pori mineral pada range mikropori sebagai akibat dari defisiensi mineral pengotor. Namun demikian, volume total pori padatan menunjukkan kenaikan. Hal ini semakin mendukung asumsi adanya mikropori baru yang terbentuk oleh proses aktivasi.

4.8. Karakterisasi Katalis CuO / zeolit

Sintesis katalis CuO / zeolit alam dilakukan dengan metode impregnasi, dengan prekursor larutan tembaga (II) nitrat pada variasi konsentrasi 2,5 dan 5%. Setelah impregnasi, dilanjutkan kalsinasi dengan aliran gas N₂, selanjutnya dilakukan oksidasi dengan aliran gas O₂. Sampel yang diperoleh disebut CuO / zeolit 2,5 dan CuO / zeolit 5.

Perbandingan data XRD sampel zeolit alam aktivasi, CuO / zeolit alam 2,5 dan CuO / zeolit alam 5 disajikan pada Gambar 6. Berdasar difraktogram yang diperoleh terlihat bahwa mineral zeolit tidak mengalami kerusakan material yang berarti setelah pengembunan logam Cu. Hal ini diharapkan dalam sintesis katalis yang difungsikan sebagai *Selective Catalytic Reduction* (SCR) gas NO₂.



Gambar 6. Perbandingan XRD Zeolit Alam dan CuO / Zeolit Alam.

Pengembunan logam Cu pada zeolit tidak menunjukkan pengaruh terhadap pola difraktogram mineral. Hal ini dimungkinkan oleh keberhasilan proses aktivasi zeolit dalam membuka pori - pori sehingga dispersi Cu menghasilkan distribusi yang merata pada padatan. Hal ini didukung dengan tidak munculnya difraktogram spesifik CuO dalam

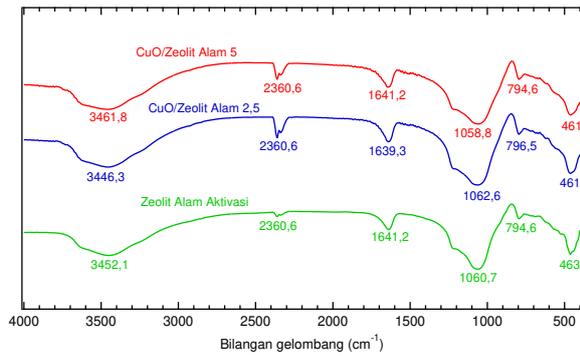
pengukuran. Jika dalam difraktogram muncul karakteristik CuO, maka dapat disimpulkan bahwa sintesis membentuk agregasi oksida tembaga. Dari sisi kristalinitas padatan, terlihat kecenderungan kenaikan beberapa puncak khas mordenit. Berdasar puncak karakteristik mordenit pada d sekitar 25,8 hingga 25,9 Å dapat ditentukan ada tidaknya kerusakan struktur kristal melalui pengukuran kristalinitas relatif. Perhitungan terhadap intensitas (*counts*) data menghasilkan angka kristalinitas disajikan pada Tabel 6.

Tabel 6. Perhitungan Kristalinitas Relatif CuO / Zeolit Alam.

Sampel	Kristalinitas relatif (%)
Zeolit alam	100
Zeolit alam teraktivasi	100,8
CuO/zeolit alam 2,5	302,5
CuO/zeolit alam 5	346,2

Karakterisasi dengan menggunakan spektrofotometri infra merah (FTIR) dilakukan pada zeolit alam aktivasi dan katalis CuO / zeolit alam untuk mengetahui apakah terjadi perubahan gugus fungsional pada permukaan zeolit. Perbandingan serapan karakteristik tersebut disajikan dalam Gambar 7 dan Tabel 4.7.

Dari hasil analisis FTIR terlihat bahwa ada penurunan serapan O-H regang pada CuO/Zeolit Alam yang menunjukkan terjadinya dehidrasi akibat proses kalsinasi. Pada serapan vibrasi Al-O dan Si-O tidak ada perubahan bilangan gelombang yang signifikan. Hal ini mengindikasikan bahwa proses kalsinasi tidak merusak ikatan Al-O dan Si-O. Pita serapan pada bilangan gelombang 796,5 dan 794,6 cm⁻¹ dari katalis CuO/Zeolit Alam merupakan regangan simetris eksternal O-Si-O atau O-Al-O. Selanjutnya vibrasi tekuk pada daerah bilangan gelombang 460,9 dan 463 cm⁻¹ merupakan vibrasi tekuk Si-O-Si.



Gambar 7. Perbandingan Spektra FTIR Zeolit Alam Aktivasi dan Katalis CuO/Zeolit Alam.

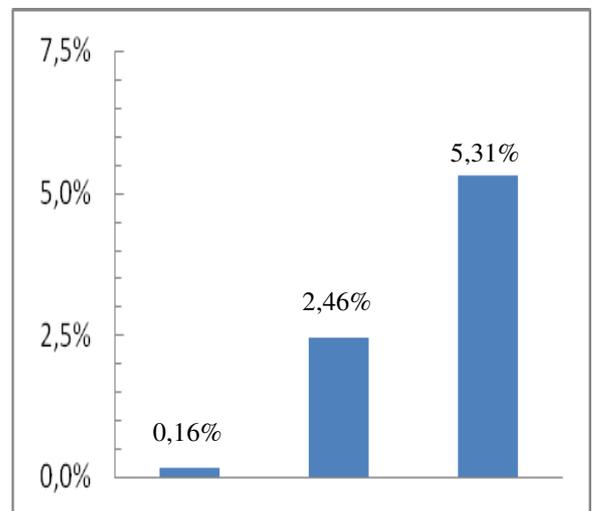
Dari spektra IR ini belum dapat dibuktikan bahwa CuO telah terbentuk pada permukaan dalam atau luar zeolit, yaitu dengan tidak munculnya serapan pada daerah sekitar 2300 cm^{-1} , 690 cm^{-1} , dan 420 cm^{-1} pada spektra katalis CuO/Zeolit Alam yang merupakan karakteristik serapan CuO. Keberhasilan pengembangan CuO pada zeolit dapat dibuktikan dengan pengukuran kandungan Cu pada zeolit tersebut, yaitu dengan menggunakan analisis XRF.

Tabel 7. Perbandingan Serapan Gugus Fungsional dari Zeolit Alam Aktivasi dan Katalis CuO / Zeolit Alam.

Bilangan gelombang (cm^{-1})			Serapan gugus fungsional
Zeolit Alam Aktivasi	CuO/Zeolit Alam 2,5	CuO/Zeolit Alam 5	

3461,8164	3446,3163	3452,116	vibrasi OH regang dari OH oktahedral dan atau H_2O vibrasi tekuk dari molekul air regangan asimetris internal O-T-O (T= Si dan Al) regangan simetris internal O-T-O (T= Si dan Al) vibrasi tekuk T-O-T (T= Si)
1,21058,87	9,31062,67	41,21067	
94,6462,9	96,5460,9	,7794,64 63	

Pada penelitian ini katalis CuO / Zeolit Alam dibuat dengan mendispersikan zeolit asal pada oligokation Cu yang berasal dari hidrolisis larutan $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ yang diikuti dengan proses kalsinasi. Hasil analisis XRF disajikan pada Gambar 8. Dari Gambar 8 terlihat bahwa terjadi kenaikan kandungan CuO yang cukup signifikan yaitu dari 0,16% pada zeolit asal menjadi 2,46% dan 5,31% pada katalis CuO / Zeolit Alam. Peningkatan kandungan Cu menunjukkan bahwa proses sintesis katalis CuO / Zeolit Alam relatif berhasil.



Gambar 8. Kandungan Cu dalam Zeolit dan Katalis CuO / Zeolit Alam.

Luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori katalis CuO / Zeolit Alam ditentukan dengan metode analisis serapan gas. Hasil analisis ditampilkan dalam Tabel 8.

Dari data pada Tabel 8 terlihat bahwa pendispersian Cu ke dalam zeolit menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori zeolit cukup besar. Ada dua faktor yang menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori, yang pertama disebabkan oleh terjadinya proses *sintering* partikel-partikel oksida tembaga pada permukaan eksternal maupun internal zeolit. *Sintering* adalah penggabungan partikel - partikel pada temperatur tinggi. Faktor kedua adalah penutupan pori - pori zeolit oleh partikel-partikel oksida tembaga. Setelah dispersi logam tembaga, terjadi penurunan luas permukaan spesifik padatan dan volume total pori seiring dengan kenaikan kadar tembaga dalam sampel. Hal ini dimungkinkan terjadi oleh adanya pembentukan agregat logam tembaga dalam mulut pori sehingga adsorpsi gas N₂ terhalangi. Asumsi pembentukan agregat logam tembaga didukung oleh adanya kenaikan rerata jejari pori yang menunjukkan kenaikan ukuran rerata jejari pori.

Secara keseluruhan dari karakterisasi yang dilakukan dalam penelitian ini dapat diambil simpulan bahwa dispersi Cu secara impregnasi menghasilkan distribusi merata pada matriks zeolit tanpa menyebabkan kerusakan struktur kristal mineral, namun mengindikasikan terbentuknya agregat Cu pada permukaan pori padatan. Keasaman permukaan padatan meningkat oleh adanya dispersi Cu seiring dengan evolusi porositas padatan ke arah pembentukan modal pore sekitar 100 Å.

Tabel 8. Hasil Karakterisasi Menggunakan *Surface Area Analyzer*.

Karakter	Zeolit alam	Zeolit aktivasi	CuO/Zeolit Alam 2,5	CuO/Zeolit Alam 5
Luas permukaan spesifik (m ² /g)	177,5	228,1	207,4	172,1
Volume Pori (cm ³ /g)	0,20	0,2316	0,2274	0,2108
Rerata jejari pori (Å)	22,6	20,3	21,9	24,5

5. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang sudah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa katalis untuk reduksi selektif gas NO₂ mampu disintesis dari zeolit alam yang ditunjukkan dengan meningkatnya sifat fisikokimiawi. Peningkatan karakter fisikokimiawi diantaranya adalah meningkatnya keasaman, kestabilan struktur, dan dispersi logam Cu pada permukaan zeolit alam. Meskipun terjadi penurunan luas permukaan spesifik, namun menunjukkan keberhasilan dispersi Cu pada pori zeolit alam.

UCAPAN TERIMAKASIH

Ucapan terimakasih disampaikan pada Direktorat Penelitian dan Pengabdian Masyarakat Universitas Islam Indonesia yang telah mendanai penelitian ini melalui Program Riset Dasar.

DAFTAR PUSTAKA

- Amin, N. A. S., Tan, E. F., and Manan, Z. A., 2004, *SCR of NO_x by C₃H₆: comparison between Cu/Cr/CeO₂ and Cu/Ag/CeO₂ catalysts*, Journal of Catalysis, 222, p.p.100–106.
- Bethke, K.A., Alt, D., and Kung, M.C., 1994, *NO reduction by hydrocarbons in an oxidizing atmosphere over transition metal-zirconium mixed oxides*, Catalysis Letters, 25, 37.
- Bogner, W., Kramer, M., Krutzsch, B., Pischinger, S., Voigtlander, D., Wenninger, G., Wirbeleit, F., Brogan,

- M.S., Brisley, R.J., and Webster, D. E., *Removal of nitrogen oxides from the exhaust of a lean-tune gasoline engine*, 1995, *Applied Catalysis B: Environmental*, 7, p.p. 153-171.
- Burch, R., 1997, *Low NO_x options in catalytic combustion and emission control*, *Catalysis Today* 35, pages 27-36.
- Campa, M. C., Pietrogiaconi, D., Tuti, S., Ferraris, G., and Indovina, V., 1998, *The selective catalytic reduction of NO_x with CH₄ on Mn-ZSM5: A comparison with Co-ZSM5 and Cu-ZSM5*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 18, p.p.151-162.
- Cheng, L. S., Yang, T. Y., and Cheny, N., 1996, *Iron Oxide and Chromia Supported on Titania-Pillared Clay for Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia*, *Journal of Catalysis*, 164, p.p. 70-81.
- Chi, Y., and Chuang S. S. C., 2000, *The effect of oxygen concentration on the reduction of NO with propylene over CuO/γ-Al₂O₃*, *Catalysis Today*, 62, pp. 303-318.
- Delahay, G., Ensuque, E., Coq, B., and Figueras, F., 1998, *Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide by n-Decane on Cu/Sulfated-Zirconia Catalysts in Oxygen Rich Atmosphere: Effect of Sulfur and Copper Contents*, *Journal of Catalysis*, 175, 7.
- Fatimah, I., 2000, *Penggunaan Na-Zeolit alam Teraktivasi sebagai Penukar Ion Cr³⁺ dalam Larutan*, *Jurnal Penelitian Logika*, Volume 4, Nomer 5, halaman 25-34.
- Hamada, H., Kintaichi, Y., Sasaki, M., Ito, T., and Tabata, M., 1991, *Transition metal-promoted silica and alumina catalysts for the selective reduction of nitrogen monoxide with propane*, *Applied Catalysis* 75, L1.
- Jeon, J. Y., Kim, H. Y., and Woo, S. I., 2003, *Mechanistic study on the SCR of NO by C₃H₆ over Pt/V/MCM-41*, *Applied Catalysis B: Environmental*, pages 301-310.
- Kintaichi, Y., Hamada, H., Tabata, M., Yoshinari, T., Sasaki, M., and Ito, T., 1990, *Selective reduction of nitrogen oxides with hydrocarbons over solid acid catalysts in oxygen-rich atmospheres*, *Catalysis Letters*, 6, 239-244.
- König, G. Herding, B. Hupfeld, Th. Richter, K. Weidmann, 2001, *Current Tasks and Challenges for Exhaust Aftertreatment Research. A Viewpoint from the Automotive Industry*, *Topics in Catal.*, 16/17, 23-31.
- Li, M., Seshan, K., and Lefferts, L., 2004, *Selective removal of NO₂ in the presence of oxygen and NO over Pd/SiO₂ catalysts*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 50, pages 143-151.
- Marnellos, G. E., Efthimiadis, E. A., and Vasalos, I. A., 2004, *Mechanistic and kinetic analysis of the NO_x selective catalytic reduction by hydrocarbons in excess O₂ over In/Al₂O₃ in the presence of SO₂ and H₂O*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 48, pages 1-15.
- Maunula T., Ahola, J., and Hamada, H., 2006, *Reaction mechanism and kinetics of NO_x reduction by methane on In/ZSM-5 under lean conditions*, *Applied Catalysis B: Environmental*, 164, pages 13-24.
- Nikolopoulos, A. A., Stergioula, E. S., Efthimiadis, E. A., and Vasalos, I. A., 1999, *Selective catalytic reduction of NO by propene in excess oxygen on Pt- and Rh-supported alumina catalysts*, *Catalysis Today*, 54, p.p. 439-450.
- Pieterse, J. A. Z., van den Brink, R. W., Booneveld, S. and de Bruijn, F. A., 2003, *Influence of zeolite structure on the activity and durability of Co-Pd-zeolite catalysts in the reduction of NO_x with methane*, *Appl. Catal. B: Environmental*, Volume 46, Issue 2, 10 November, pages 239-250.
- Qi, G., and Yang, R. T., 2003, *Low-temperature selective catalytic reduction of NO with NH₃ over iron and manganese oxides supported on titania*,

- Applied Catalysis B: Environmental, 44, p.p.217–225.
- Ramirez, J. P., and Kapteijn, F., 2004, *Effect of NO on the SCR of N₂O with propane over Fe-zeolites*, Applied Catalysis B: Environmental, 147, pages 177–187.
- Setyawan, D., dan Handoko, P., 2002, *Preparasi Katalis Cr/Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam*, Jurnal Ilmu Dasar, Vol.3, No.1,:15-23
- Shen, S. C., and Kawi S., 2003, *Selective catalytic reduction of NO by hydrocarbons in the presence of excess oxygen using Pt/MCM-41 catalysts*, Applied Catalysis B: Environmental, 45, pp. 63–76.
- Shimizu, K., Satsuma, A., and Hattori, T., 2000, *Catalytic performance of Ag–Al₂O₃ catalyst for the selective catalytic reduction of NO by higher hydrocarbons*, Applied Catalysis B, Environmental, 25, 239.
- Singoredjo, L., Korver, R., Kapteijn, F., and Moulijn, J.A., 1992, *Alumina supported manganese oxides for the low-temperature selective catalytic reduction of nitric oxide with ammonia*, Applied Catalysis B: Environmental, 1 (4), p.p. 297-316.
- Trisunaryanti, W., Triwahyuni, E. dan Sudiono, S., 2005, *Preparasi, Karakterisasi, dan Modifikasi Katalis Ni-Pd/Zeolit Alam*, Indonesia Journal of Chemistry, Vol. 5, No. 1, halaman 48-53.