



Perengkahan n-Butana Menggunakan Katalis Nanopartikel Zeolit Alam Klaten

Cracking of n-Butane Over Nanoparticle Natural Zeolites from Klaten

Teguh Kurniawan^{1*}, Oki Muraza²

¹Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sultan Ageng Tirtayasa, Jl. Jenderal Sudirman Km.03, Cilegon 42435, Indonesia.

²Center of Research Excellence in Nanotechnology and Chemical Engineering Department King Fahd University of Petroleum & Minerals, Dhahran 31261, Saudi Arabia

*E-mail: teguh@untirta.ac.id.

Terima draft: 6 Oktober 2018; Terima draft revisi: 11 November 2018; Disetujui: 25 November 2018

Abstrak

Peningkatan kebutuhan olefin, konsumsi energi yang tinggi pada proses konvensional perengkahan nafta secara termal dan berkurangnya minyak bumi menjadi motivasi utama untuk menemukan rute-rute baru proses produksi olefin. Perengkahan n-butana secara katalitik merupakan salah satu rute yang menarik untuk diteliti sebagai jalur alternatif dalam mensintesis olefin. Penelitian ini mengenai pembuatan nanopartikel zeolit dari zeolit alam Klaten dengan metode penggilingan-rekristalisasi dan pengaruh perlakuan asam terhadap sifat-sifat katalis nanopartikel zeolit. Ukuran nanopartikel dianalisis secara visual melalui uji *scanning electron microscope* Uji *X-Ray Diffraction* dilakukan untuk mengetahui fasa dan kristalinitas dari katalis. Pengaruh perlakuan asam terhadap pusat aktif katalis zeolit dievaluasi dengan analisis *ammonia-Temperature Programme Desorption* dan *Pyridine-Fourier Transform Infrared*. Sifat-sifat tekstural katalis selanjutnya dianalisis menggunakan teknik adsorpsi-desorpsi nitrogen pada temperatur -196 °C. Pengujian katalis dilakukan dalam reaktor uji unggun tetap untuk reaksi perengkahan n-butana. Temperatur reaktor divariasikan dari 350-650 °C. Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi n-butana dan selektivitas olefin meningkat seiring dengan kenaikan temperatur. Konversi n-butana pada temperatur 350 °C adalah 15%, kemudian meningkat hingga 90% pada temperatur 650 °C. Selektivitas olefin naik dari 1% pada temperatur 350 °C hingga mencapai 47% pada temperatur 650 °C.

Kata kunci: zeolit alam, nanopartikel, penggilingan-rekristalisasi, perengkahan n-butana, olefin

Abstract

Increasing demand on olefins, high energy consumption of thermal cracking and oil depletion are the driving force to find new process to produce olefins. Catalytic cracking of n-butane is promising route to produce olefins. In this paper, nanoparticle from natural zeolites was synthesized by ball milling-recrystallization method. The effect of acid dealumination over the nanozeolites on the catalytic properties was investigated. Particle size was evaluated visually by using scanning electron microscope. X-Ray Diffraction analysis was performed to study zeolites phase and its crystallinity. Acid dealumination effect over nanosized mordenite on the acidity were evaluated by ammonia TPD and pyridine FTIR. Textural properties of zeolites were characterized by nitrogen physisorption at -196 °C. The catalysts were tested in a fixed bed reactor for n-butane cracking to olefins product. Various temperature conditions were applied ranging from 350 °C to 650 °C for n-butane cracking in a fixed bed reactor. Conversions of n-butane were 15% and 90% at 350 °C and 650 °C, respectively. Selectivity to olefins was increase from 1% at 350 °C to 47% at 650 °C.

Keywords: Natural zeolites, nanoparticle, milling-recrystallization, n-butane cracking, olefins

1. Pendahuluan

Plastik merupakan polimer yang berperan penting dalam peradaban manusia modern contohnya polietilen dan polipropilen. Senyawa olefin seperti etilen dan propilen merupakan monomer penyusun dari polietilen dan polipropilen. Nafta, salah satu

fraksi minyak bumi, merupakan bahan mentah untuk memproduksi olefin melalui teknologi perengkahan pada temperatur sekitar 820 °C (Barazandeh dkk., 2015). Namun, perengkahan secara termal pada temperatur tinggi tersebut sangat memboroskan energi. Perengkahan secara katalitik yang lebih hemat energi telah

menarik berbagai kalangan untuk melakukan riset-riset pengembangan katalis berbasis zeolit sintetik baik dengan bahan baku nafta maupun senyawa alkana lainnya termasuk butana (Ji dkk., 2018; Mier dkk., 2010; Muraza dkk., 2014).

Faktor-faktor yang berperan penting dalam penyelenggaraan reaksi berkatalis zeolit, yaitu ukuran katalis, jumlah dan jenis pusat asam, serta ukuran dan tipe pori di dalam zeolite. Variabel-variabel tersebut dapat berpengaruh terhadap konversi dan selektivitas produk suatu sistem reaksi. Pengaturan terhadap ukuran partikel, keasaman, dan pori perlu dilakukan untuk memperoleh konversi dan selektivitas produk yang tinggi.

Ukuran partikel katalis merupakan salah satu variabel penting dalam reaksi katalitik. Ukuran partikel yang kecil berimplikasi pada semakin bertambahnya luas total permukaan suatu bahan. Partikel berukuran kecil memiliki kemungkinan lebih besar dalam perannya mempertemukan molekul-molekul untuk bereaksi pada permukaan katalis. Nanopartikel merupakan suatu material yang memiliki ukuran partikel dalam rentang 1-100 nm (Silvera dkk., 2015).

Tingkat keasaman zeolit dapat menentukan konversi dan selektivitas produk suatu reaksi (Inagaki dkk., 2015). Ada banyak cara untuk mengatur tingkat keasaman zeolit misalkan melalui penambahan logam alkali, pengurangan aluminium dari kerangka zeolite atau lebih populer dengan istilah dealuminasi. Dealuminasi merupakan salah satu cara untuk mengurangi tingkat keasaman katalis zeolit. Metode perlakuan katalis menggunakan larutan asam merupakan salah satu metode sederhana yang dapat dilakukan untuk mengurangi jumlah pusat asam (Nasser dkk., 2016).

Pada penelitian ini, pengembangan fabrikasi nanopartikel yang berasal dari zeolit alam dilakukan untuk aplikasi perengkahan n-butana. Pengaruh ukuran partikel dan tingkat keasaman zeolit terhadap konversi n-butana dan selektivitas olefin dalam reaksi katalitik perengkahan n-butana dipelajari secara sistematis. Sejauh penelusuran penulis, penyelidikan mengenai katalis nanopartikel yang berasal dari zeolit alam dan studi perlakuan asam terhadap nanozeolit untuk keperluan perengkahan n-butana masih jarang ditemukan di dalam literatur.

2. Metodologi

2.1. Bahan dan Alat

Zeolit alam berasal dari Klaten, Jawa Tengah dengan ukuran partikel di dalam rentang 4-5 mm. Bahan-bahan kimia seperti amonium nitrat (NH_4NO_3), silika (SiO_2), soda api (NaOH), dan asam klorida (HCl) menggunakan produk dari Sigma Aldrich.

Ball milling yang digunakan bertipe *attritor* HDDM-01 buatan produsen Union Process. *Scanning electron microscope* (SEM) yang dipakai adalah LYRA 3 Dual Beam produksi Tescan. Uji *X-Ray Diffraction* (XRD) menggunakan alat bermerek Miniflex buatan Rigaku. Uji *ammonia Temperature Programmed Desorption* (NH_3 -TPD) memakai instrumen buatan Micromeritics tipe ChemiSoft TPx V1.02. Uji *Pyridine-Fourier Transform Infrared* (Py-FTIR) memakai alat buatan Thermo Scientific dengan tipe Nicolet 6700 spectrometer. Adsorpsi-desorpsi nitrogen menggunakan alat dari Micromeritics tipe ASAP 2020.

2.2. Pembuatan Nanozeolit

Zeolit alam digerus dengan menggunakan mortar dan disaring dengan ayakan untuk memperoleh ukuran partikel 0,1-0,3 mm. Selanjutnya, pembuatan nanopartikel zeolit dilakukan dengan menggunakan gilingan bola-bola (*ball mill*) bertipe *attritor* dengan bola-bola zirkonia berukuran 0,65 mm serta menambahkan media pendispersi air selama pengadukan 8 jam. Zeolit yang telah berukuran nano kemudian di-rekristalisasi melalui metode hidrotermal pada temperatur 170 °C menggunakan larutan basa-silikat dengan komposisi bahan $18\text{SiO}_2:12\text{NaOH}:780\text{H}_2\text{O}$ (Kurniawan dkk., 2017a). Sampel kemudian dikeringkan pada temperatur 110 °C selama 12 jam.

2.3. Penukaran Ion dan Perlakuan Asam

Prosedur penukaran ion dilakukan dengan menggunakan 2 M NH_4NO_3 dilanjutkan dengan pengeringan pada temperatur 110 °C selama 12 jam. Zeolit yang sudah kering dikalsinasi pada temperatur 550 °C selama 8 jam (H-K-2). Prosedur dealuminasi menggunakan 1 M HCl kemudian diterapkan pada sampel H-K-2 selama 24 jam menggunakan labu refluks pada temperatur 85 °C dengan pengadukan pada kecepatan putar 350 rpm. Selanjutnya, sampel dicuci beberapa kali dengan menggunakan air terdeionisasi dan dikeringkan pada temperatur 110 °C selama 12 jam. Setelah

itu, sampel dikalsinasi pada temperatur 550 °C selama 8 jam (H-K-3). Prosedur penukaran ion dan kalsinasi dengan kondisi yang sama seperti pada sampel H-K-2 juga dilakukan terhadap zeolit alam yang tidak melalui tahapan *ball mill-attritor* dan dealuminasi asam sebagai pembanding (H-K-1).

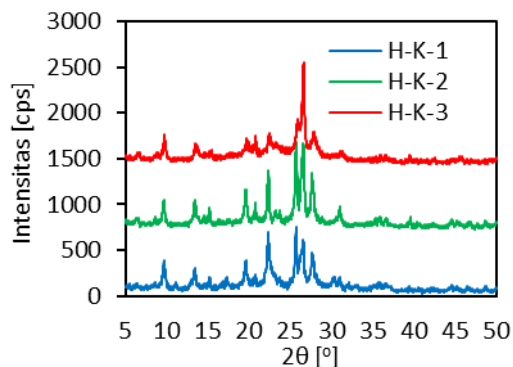
2.4. Karakterisasi Nanozeolit

Karakterisasi katalis zeolit untuk sampel H-K-1, H-K-2 dan H-K-3 meliputi uji SEM untuk mempelajari morfologi dan ukuran partikel; uji XRD untuk mengetahui fasa dan kristalinitas dari katalis zeolit; uji NH_3 -TPD dan *Pyridine-Fourier Transform Infrared* (Py-FTIR) untuk mengukur jumlah dan jenis pusat asam pada katalis zeolit; uji adsorpsi-desorpsi nitrogen dilakukan menggunakan nitrogen pada temperatur -196 °C untuk menghitung luas total permukaan dengan model Brunauer-Emmett-Teller (BET), luas permukaan eksternal dan volume mikropori dengan menggunakan metode t-plot.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Hasil Uji XRD

Hasil uji XRD zeolit alam yang disajikan dalam Gambar 1 kurva a menunjukkan bahwa fasa utama zeolit alam Klaten adalah mordenit dan klinoptilolit. Perlakuan penggilingan dengan metode *ball mill* untuk memperoleh ukuran nano dan dilanjutkan dengan rekristalisasi menunjukkan hasil kristalinitas mordenit yang lebih baik daripada mordenit pada zeolit alam kondisi aslinya (Gambar 1 kurva b). Hal tersebut menunjukkan bahwa prosedur rekristalisasi mampu mengembalikan dan membentuk fasa kristal yang baru setelah proses penggilingan sehingga diperoleh zeolit dengan ukuran nano sekaligus mempunyai kristalinitas yang tinggi. Prosedur rekristalisasi juga telah berhasil dilakukan untuk zeolit dengan berbagai tipe kerangka seperti Zeolit-A, ZSM-5, SAPO-34 (Wakihara dkk., 2011; Wakihara dan Tatami, 2013; Yang dkk., 2014). Pengaruh perlakuan asam terhadap kristalinitas zeolit terlihat dengan menurunnya intensitas puncak-puncak kristalogram pada $2\theta = 22,5^\circ$; $25,6^\circ$; $26,8^\circ$ (Gambar 1 kurva c). Pengurangan kristalinitas terjadi karena terambilnya sebagian aluminium dari struktur zeolit oleh larutan asam klorida (Kurniawan dkk., 2017b).

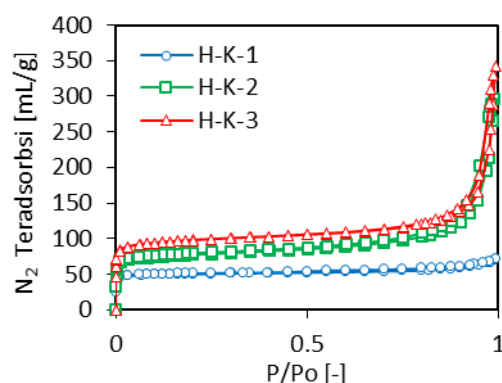


Gambar 1. Pola XRD sampel zeolit H-K-1, H-K-2

3.2. Hasil Adsorpsi-Desorpsi Nitrogen

Secara umum, kurva isoterm untuk zeolit tanpa penggilingan pada Gambar 2. menunjukkan tipe isoterm nomor 1 berdasarkan klasifikasi yang ditetapkan oleh *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC). Salah satu karakter isoterm tipe 1 adalah material yang memiliki mikropori yang luas namun mesopori yang rendah. Perlu diketahui bahwa mikropori berukuran kurang dari 2 nm, sedangkan mesopori berukuran 2-50 nm. Secara kasar, luas mikropori dapat dilihat dari jumlah molekul nitrogen yang teradsorpsi pada tekanan relatif (P/P_0) rendah, yaitu bagian paling kiri kurva isoterm. Kurva isoterm c menunjukkan volume nitrogen terjerap yang paling tinggi pada tekanan relatif rendah, sehingga secara kasar bisa diperkirakan luas permukaan mikropori merupakan yang paling tinggi daripada sampel lain.

Kurva isoterm b dan c menunjukkan tipe 4 dengan ciri mikropori dan mesopori yang luas. Ukuran nanopartikel menambah luas permukaan eksternal, sehingga muncul koneksi pori antar partikel yang ditunjukkan dengan naiknya luas mesopori (Kurniawan dkk., 2017b).



Gambar 2. Kurva adsorpsi-desorpsi nitrogen sampel H-K-1, H-K-2 dan H-K-3.

Penentuan sifat tekstural zeolit berupa luas permukaan total dilakukan dengan pendekatan menggunakan model BET (Tabel 1). Hasil pemodelan BET menunjukkan bahwa nanopartikel zeolit (H-K-2 dan H-K-3) memiliki luas total lebih besar daripada mikropartikel zeolit (H-K-1). Hasil ini sesuai perkiraan bahwa semakin kecil ukuran partikel, maka luas permukaan semakin besar. Selain itu, volume mikropori sampel rekristalisasi (H-K-2) lebih besar daripada sampel aslinya (H-K-1). Hal ini memperkuat dugaan terbentuknya mikropori baru karena terbentuknya kristal mordenit seperti yang terlihat pada difraktogram XRD. Sampel H-K-3 memiliki volume mikropori dan mesopori yang tertinggi. Penyingkiran sebagian aluminium dari kerangka zeolit memungkinkan molekul nitrogen dapat mengakses pori-pori yang sebelumnya terlalu kecil untuk dimasuki oleh molekul *probe* nitrogen.

Tabel 1. Luas permukaan dan volume pori zeolit berdasarkan data isoterm adsorpsi-desorpsi nitrogen.

Sam pel	S_{BET} [m ² / g]	S_t [m ² / g]	S_{ext} [m ² / g]	V_{total} [mL/ g]	V_{micro} [mL/ g]	V_{meso} [mL/ g]
H- K-1	183	160	23	0.100	0.068	0.032
H- K-2	286	215	71	0.303	0.090	0.213
H- K-3	354	272	83	0.350	0.115	0.235

3.3. Keasaman

Jumlah pusat asam bertambah setelah perlakuan penggilingan-rekristalisasi (Tabel 2). Kemungkinan hal tersebut terjadi karena sebagian aluminium yang tadinya berada di luar kerangka zeolit membentuk kristal tambahan melalui proses rekristalisasi. Perlakuan asam membuat jumlah aluminium sebagai pusat asam berkurang secara berarti seperti ditunjukkan pada hasil uji TPD-amoniak (H-K-3).

Tabel 2. Jumlah pusat asam berdasarkan uji NH₃-TPD.

Sampel	Pusat asam lemah [μmol/g]	Pusat asam kuat [μmol/g]	Total pusat asam NH ₃ -TPD [μmol/g]
H-K-1	192	134	326
H-K-2	210	152	362
H-K-3	63	107	170

Pengujian lebih jauh mengenai pusat asam dilakukan dengan menggunakan molekul *pyridine* dengan tujuan untuk mengetahui jumlah pusat asam Brønsted dan Lewis. Perlu diketahui bahwa ukuran molekul *pyridine* adalah sekitar 5.7 Å sedangkan ukuran molekul amoniak hanya sekitar 3 Å (Díaz dkk. 2013). Jumlah pusat asam Brønsted dan Lewis bertambah setelah penggilingan-rekristalisasi karena terjadinya pembentukan struktur kristal baru.

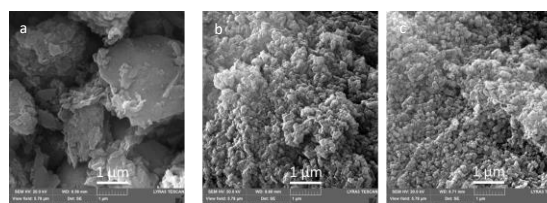
Jumlah pusat asam Brønsted dan Lewis terkesan bertambah setelah perlakuan asam (Tabel 3). Padahal perlakuan asam mengekstrak sebagian aluminium yang merupakan pusat asam dari zeolit. Massa zeolit berkurang 20% setelah mengalami perlakuan asam. Penjelasan yang logis untuk fenomena ini berkaitan dengan akses pori yang lebih terbuka menuju pusat-pusat asam yang tadinya tidak tercapai oleh molekul berukuran besar seperti *pyridine*. Hal ini diperkuat dengan angka pusat asam yang mirip antara uji NH₃-TPD dan Py-FTIR yaitu, 170 dan 168 μmol/g, secara berurutan.

Tabel 3. Jumlah pusat asam Brønsted dan Lewis berdasarkan uji *pyridine*-FTIR

Sampel	Pusat asam Brønsted [μmol/g]	Pusat asam Lewis [μmol/g]	Total pusat asam <i>pyridine</i> - FTIR [μmol/g]
H-K-1	67	23	90
H-K-2	107	25	132
H-K-3	111	57	168

3.4. Struktur Morfologi

Morfologi dari zeolit alam asal tidak nampak beraturan dan berukuran besar (Gambar 3a). Zeolit tipe mordenit umumnya memiliki morfologi seperti jarum (Soetardji dkk. 2015). Setelah penggilingan morfologi zeolit menjadi lebih menyerupai bola dengan ukuran jauh lebih kecil daripada zeolit alam asal (Gambar 3b dan 3c). Ukuran nanopartikel terkonfirmasi melalui uji SEM.



Gambar 3. Hasil citra SEM untuk zeolit (a) H-K-1 (b) H-K-2 (c) H-K-3.

Gambar 3 (a) menunjukkan ukuran zeolit alam tanpa penggilingan yang masih berada dalam kisaran ukuran mikron. Sementara Gambar 3 (b) dan 3 (c) menunjukkan bahwa ukuran zeolit sudah berada dalam rentang ukuran nanometer. Hasil citra SEM dan peningkatan luas permukaan eksternal nanozeolit berdasarkan model t-plot pada uji adsorpsi-desorpsi nitrogen menunjukkan bahwa nanopartikel telah berhasil difabrikasi dari zeolit alam.

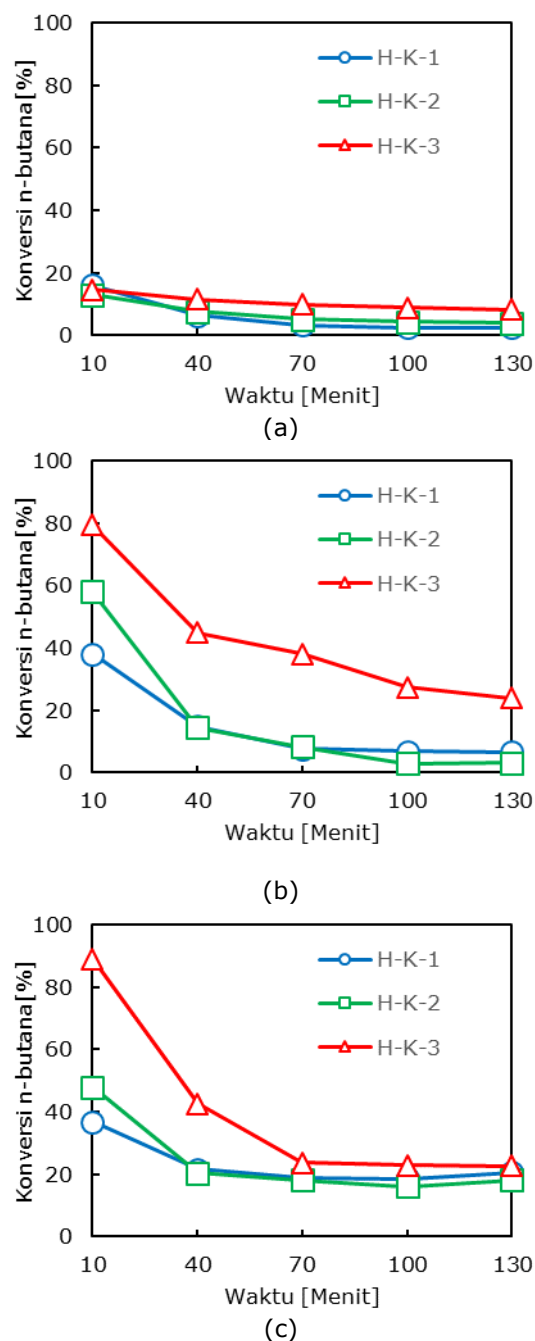
3.5. Perengkahan n-Butana

Hasil pengujian katalis di dalam reaktor unggun tetap menunjukkan bahwa konversi n-butana meningkat seiring dengan temperatur. Konversi n-butana naik dari 15% pada temperatur 350 °C menjadi 90% pada temperatur 650 °C pada waktu 10 menit reaksi berlangsung. Perilaku ini dapat dijelaskan berdasarkan teori Arrhenius. Kenaikan temperatur meningkatkan energi kinetik dari molekul sehingga membuat frekuensi tumbukan molekul bertambah secara signifikan.

Konversi n-butana sangat dipengaruhi oleh jumlah pusat asam Brønsted (Mier dkk. 2010). Konversi semakin tinggi dengan bertambahnya jumlah asam Brønsted. Pada suhu 350 °C, perbedaan konversi n-butana pada setiap sampel tidak terlalu berarti. Namun, perilaku tersebut terlihat jelas pada temperatur tinggi, yakni 550 °C dan 650 °C. Pada temperatur tersebut, konversi n-butana pada katalis H-K-3 jauh lebih tinggi daripada H-K-2 dan H-K-1 (Gambar 4 (b) dan 4(c)). Berdasarkan uji keasaman dengan *Pyridine*-FTIR menunjukkan bahwa Jumlah pusat asam Brønsted H-K-3 > H-K-2 > H-K-1. Hal tersebut sesuai dengan kecenderungan konversi n-butana yang semakin tinggi pada sampel dengan jumlah pusat asam Brønsted yang banyak.

Secara umum produk dari perengkahan n-butana adalah senyawa olefin, alkana dan aromatik. Senyawa olefin terdiri atas etilena, propilena dan butena. Perengkahan n-butana bukan merupakan reaksi dominan pada temperatur rendah, yaitu 350 °C. Pada suhu rendah, reaksi isomerisasi lebih banyak terjadi sehingga selektivitas terhadap isobutana mencapai maksimum, yaitu 63% pada sampel H-K-3 (Tabel 4). Selektivitas isobutana ditemukan lebih tinggi pada temperatur rendah (Wulfers and Jentoft 2015).

Reaksi perengkahan baru mulai dominan terjadi pada temperatur 550 °C. Selektivitas olefin berubah signifikan terhadap temperatur dari 1% (0,5% etilena dan 0,5% propilena) pada temperatur 350 °C hingga 46,5% (27% etilena, 16% propilena dan 3,5% butena) pada temperatur 650 °C dan waktu 10 menit (Tabel 4). Semakin banyak asam Brønsted semakin rendah selektivitas terhadap produk olefin.



Gambar 4. Konversi n-butana menggunakan berbagai sampel katalis zeolit pada Temperatur (a) 350 °C (b) 550 °C dan (c) 650 °C.

Tabel 4. Selektivitas produk perengkahan n-butana pada temperatur 350-650 °C.

	Sampel	Etilena [%]	Propilena [%]	Butena [%]	Metana [%]	Etana [%]	Propane [%]	Iso-butana [%]	BTX* [%]
350 °C	H-K-1	1	2	3	1	1	75	16	1
	H-K-2	1	2	3	1	1	64	27	1
	H-K-3	0,5	0,5	0,5	0,5	1	33	63	1
550 °C	H-K-1	14	10	7	12	11	37	7	2
	H-K-2	13	9	4	14	12	40	5	3
	H-K-3	14	10	3	9	8	47	5	4
650 °C	H-K-1	20	25	13	17	14	8	1	2
	H-K-2	18	18	8	25	20	6	1	4
	H-K-3	27	16	3,5	19	15	11	0,5	8

*Benzena, toluena dan xilena

Temperatur reaksi mempengaruhi selektivitas olefin secara berarti. Temperatur reaksi yang tinggi memberikan selektivitas olefin yang lebih tinggi daripada temperatur rendah. Fenomena ini berlaku untuk seluruh sampel yang diuji.

4. Kesimpulan

Nanopartikel dapat difabrikasi dengan menggunakan metode penggilingan-rekristalisasi. Perlakuan asam terhadap nanozeolit mengurangi jumlah pusat asam dengan penurunan kristalinitas relatif kecil. Ukuran nanopartikel yang sangat kecil memperbesar konversi perengkahan n-butana. Nanozeolit yang telah mengalami perlakuan asam memiliki mesopori dan mikropori yang lebih sehingga meningkatkan aksesibilitas molekul reaktan untuk mencapai pusat asam dan meningkatkan konversi n-butana. Namun, kenaikan jumlah asam Brønsted cenderung menurunkan selektivitas terhadap produk olefin.

Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada KFUPM dan UNTIRTA yang telah mendanai penelitian ini melalui skema KACST no. 13-NAN1702-04 dan RG IDB-UNTIRTA 2018 no. 593/UN43.9/PL/2018.

Daftar Pustaka

- Barazandeh, K., Dehghani, O., Hamidi, M., Aryafard, E., Rahimpour, M. R. (2015) Investigation of coil outlet temperature effect on the performance of naphtha cracking furnace, *Chemical Engineering Research and Design*, 94, 307-316.
- Díaz, L., Sierraalta, A., Nascimento, M. A. C., Añez, R. (2013) Evaluation of

Brønsted Sites Inside the H-MOR Employing NH₃: A Theoretical Study, *The Journal of Physical Chemistry*, 117, (10), 5112-5117.

- Inagaki, S., Sato, K., Hayashi, S., Tatami, J., Kubota, Y., Wakihara, T. (2015) Mechanochemical Approach for Selective Deactivation of External Surface Acidity of ZSM-5 Zeolite Catalyst, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 7(8), 4488-4493.
- Ji, Y., Yang, H. dan Yan, W. (2018) Catalytic cracking of n-hexane to light alkene over ZSM-5 zeolite: Influence of hierarchical porosity and acid property, *Molecular Catalysis*, 448, 91-99.
- Kurniawan, T., Muraza, O., Bakare, I. A., Sanhoob, M. A., Al-Amer, A. M. (2018) Isomerization of n-Butane over Cost-Effective Mordenite Catalysts Fabricated via Recrystallization of Natural Zeolites, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(6), 1894-1902.
- Kurniawan, T., Muraza, O., Hakeem, A. S., Al-Amer, A. M. (2017a) Mechanochemical Route and Recrystallization Strategy To Fabricate Mordenite Nanoparticles from Natural Zeolites, *Crystal Growth & Design*, 17(6), 3313-3320.
- Kurniawan, T., Muraza, O., Hakeem, A. S., Bakare, I. A., Nishitoba, T., Yokoi, T., Yamani, Z. H., Al Amer, A. M. (2017b) Selective Isomerization of n-Butane over Mordenite Nanoparticles Fabricated by a Sequential Ball Milling–Recrystallization–Dealumination Route, *Energy & Fuels*, 31 (11), 12691-12700.

- Mier, D., Aguayo, A. T., Gayubo, A. G., Olazar, M. dan Bilbao, J. (2010) Synergies in the production of olefins by combined cracking of n-butane and methanol on a HZSM-5 zeolite catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2), 760-769.
- Muraza, O., Bakare, I. A., Tago, T., Konno, H., Taniguchi, T., Al-Amer, A. M., Yamani, Z. H., Nakasaka, Y. Masuda, T. (2014) Selective catalytic cracking of n-hexane to propylene over hierarchical MTT zeolite, *Fuel*, 135, 105-111.
- Nasser, G., Kurniawan, T., Miyake, K., Galadima, A., Hirota, Y., Nishiyama, N., Muraza, O. (2016) Dimethyl ether to olefins over dealuminated mordenite (MOR) zeolites derived from natural minerals, *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, 28, 566-571.
- Silvera, B. C. A., Larson, R. G. Kotov, N. A. (2015) Nonadditivity of nanoparticle interactions, *Science*, 350 (6257).
- Wakihara, T., Ichikawa, R., Tatami, J., Endo, A., Yoshida, K., Sasaki, Y., Komeya, K. dan Meguro, T. (2011) Bead-Milling and Postmilling Recrystallization: An Organic Template-free Methodology for the Production of Nano-zeolites, *Crystal Growth & Design*, 11(4), 955-958.
- Wakihara, T. dan Tatami, J. (2013) Top-down Tuning of Nanosized Zeolites by Bead-milling and Recrystallization, *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 56(4), 206-213.
- Wulfers, M. J. dan Jentoft, F. C. (2015) Mechanism of n-butane skeletal isomerization on H-mordenite and Pt/H-mordenite, *Journal of Catalysis*, 330, 507-519.
- Soetardji, J. P., Claudia, J. C., Ju, Y.-H., Hriljac, J. A., Chen, T.-Y., Soetaredjo, F. E., Santoso, S. P., Kurniawan, A., Ismadji, S. (2015) Ammonia removal from water using sodium hydroxide modified zeolite mordenite, *RSC Advances*, 5 (102), 83689-83699.
- Yang, M., Tian, P., Wang, C., Yuan, Y., Yang, Y., Xu, S., He, Y., Liu, Z. (2014) A top-down approach to prepare silicoaluminophosphate molecular sieve nanocrystals with improved catalytic activity, *Chemical Communications*, 50 (15), 1845-1847.