

Pengaruh Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada Sintesis ZSM-5 dari Kaolin Secara Langsung

Ummu Bariyah*, Djoko Hartanto, Ratna Ediati, Didik Prasetyoko

Jurusan Kimia, Institut Teknologi Sepuluh Nopember

*Email: ummubariyah2012@gmail.com

Abstrak. Pengaruh rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang bervariasi dari 25-100 telah dipelajari pada sintesis zeolit ZSM-5. ZSM-5 disintesis dari kaolin secara langsung sebagai sumber silika dan alumina, sedangkan ludox sebagai sumber silika tambahan dan tetrapropilamonium bromida (TPABr) sebagai templat organik. Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan metode hidrotermal pada suhu 175 °C. Padatan hasil sintesis dikarakterisasi dengan teknik *X-ray Diffraction* (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy-Energy Dispersive X-ray* (SEM-EDX). Hasil analisis dengan XRD menunjukkan bahwa pada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50, 75,$ dan 100 telah berhasil terbentuk ZSM-5, sedangkan pada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ terbentuk bahan amorf. Kristalinitas tertinggi diperoleh dari sampel dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$. Pengamatan morfologi dengan SEM-EDX menunjukkan bahwa sampel dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ berbentuk bulat dengan ukuran partikel sekitar 1-2 μm dan rasio Si/Al > 5.

Kata kunci: Kaolin, ZSM-5, Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

PENDAHULUAN

ZSM-5 (*Zeolite Socony Mobil-5*) merupakan salah satu zeolit yang banyak digunakan sebagai katalis dalam pengolahan minyak bumi dan produksi petrokimia. Hal ini karena ZSM-5 memiliki beberapa kelebihan antara lain mempunyai stabilitas termal yang tinggi, struktur pori yang teratur dan mempunyai sisi asam yang kuat [1].

Sintesis ZSM-5 pada umumnya menggunakan metode hidrotermal dari reaktan alumina dan silika komersial, seperti natrium silikat dan aluminium sulfat [2]. Sumber silika dan alumina komersial dapat diganti dengan mineral alam sehingga biaya produksi ZSM-5 dapat diturunkan. Mineral alam yang telah sukses digunakan untuk sintesis ZSM-5 diantaranya adalah serpentin [3], abu sekam padi [4] dan kaolin [5].

Secara umum, kaolin dikalsinasi menjadi metakaolin sebelum digunakan dalam sintesis ZSM-5. Kaolin dikalsinasi pada suhu 700 °C selama 2 jam telah berhasil digunakan untuk sintesis ZSM-5 [6]. Energi yang tinggi dibutuhkan dalam proses kalsinasi menyebabkan peningkatan biaya produksi. Oleh karena itu, penelitian tentang sintesis ZSM-5 dari kaolin tanpa kalsinasi dilakukan [7]. ZSM-5 murni dengan kristalinitas tinggi (96,47%) diperoleh pada penelitian tersebut dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$ bertemplat TPABr dan suhu kristalisasi 175 °C selama 12 jam [7]. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa ZSM-5 dapat disintesis dari kaolin secara langsung tanpa proses kalsinasi namun tetap mendapatkan karakteristik ZSM-5 yang baik.

Bagaimanapun, dalam penelitian tersebut belum melaporkan pengaruh rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ terhadap karakteristik kristal ZSM-5. Oleh karena itu pada penelitian ini akan dilakukan sintesis ZSM-5 dari kaolin secara langsung dengan variasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$.

EKSPERIMEN

Sintesis ZSM-5

Bahan yang digunakan dalam sintesis ini adalah kaolin Bangka Belitung (SiO_2 57%, Al_2O_3 22%), ludox (Aldrich, 30% Si dalam air), NaOH (Merck, 99%), tetrapropilamonium bromida (Merck, 99%), akuades. Dari campuran bahan-bahan tersebut di atas akan diperoleh gel sintesis dengan komposisi molar $10 \text{ Na}_2\text{O} : 100 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1800 \text{ H}_2\text{O} : 20 \text{ TPABr}$, nilai $x = 1, 1.3, 2,$ dan 4. Kaolin, NaOH, ludox dan air dicampur dan diaduk selama 2 jam. Selanjutnya TPABr ditambahkan perlahan ke dalam campuran dan dilakukan pengadukan hingga homogen selama 6 jam. Tahap berikutnya campuran diperam (*aging*) selama 12 jam pada suhu ruang. Selesai proses *aging* campuran reaksi dipindahkan ke reaktor *autoclave* dan dilakukan proses hidrotermal pada suhu 175°C selama 12 jam. Padatan dan cairan hasil hidrotermal dipisahkan dengan *centrifuge* kemudian padatan dicuci dengan akuades sampai pH = 7 (netral). Padatan yang telah netral dikeringkan pada suhu 100°C selama 12 jam [7].

Karakterisasi Produk

Padatan hasil sintesis dikarakterisasi untuk mengetahui fasa kristalnya, tingkat kristalinitas, morfologi, kandungan unsur produk, dan ukuran kristal. Produk dianalisis dengan *X-ray Diffraction* (XRD) merk X'pert PRO PANalytical untuk mengidentifikasi fasa kristal dan mengetahui tingkat kristalinitasnya. Pengukuran kisi kristal menggunakan sumber sinar $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405 \text{ \AA}$) pada $2\theta = 5-50^\circ$. Morfologi permukaan dan ukuran kristal ditentukan dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM) merk ZEISS EVO MA 10. Rasio silika dan aluminium dari sampel dianalisis dengan *Energy Dispersive X-ray* (EDX) yang bergabung dengan SEM.

HASIL DAN DISKUSI

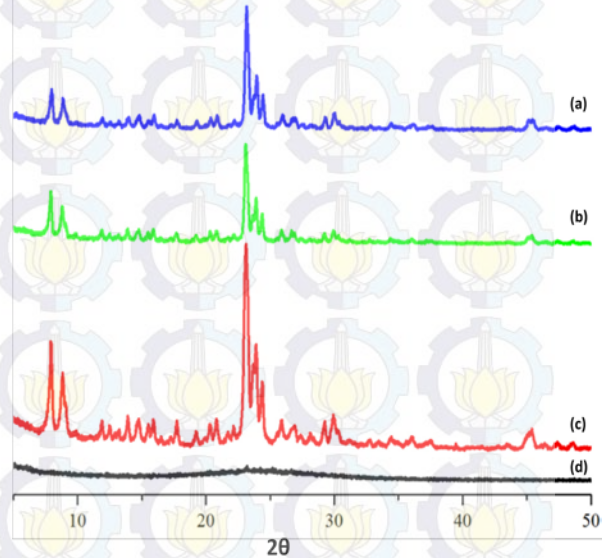
ZSM-5 disintesis dengan metode hidrotermal yang memiliki kesesuaian dengan prosedur Rustam (2013) [7]. Rasio mol yang digunakan adalah $100 \text{ SiO}_2 : x \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 1800 \text{ H}_2\text{O} : 20 \text{ TPABr}$ dengan nilai x divariasikan seperti pada Tabel 1.

TABEL 1. Komposisi Mol Campuran Sintesis

Sampel	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	TPABr
Z-100	100	1	10	1800	20
Z-75	100	1,3	10	1800	20
Z-50	100	2	10	1800	20
Z-25	100	4	10	1800	20

Gambar 1 menunjukkan pola difraktogram XRD dari sampel dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda. Semua sampel dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ lebih tinggi dari 50 memperlihatkan puncak yang sesuai dengan struktur MFI dan tidak ditemukan puncak lain. Puncak karakteristik dari struktur MFI muncul pada 2θ sekitar $7.83; 8.77; 23.16; 23.78; 23.81$ dan 24.41 . Sampel Z-50, Z-75 dan Z-100 terlihat mempunyai pola puncak pada 2θ yang serupa, sehingga dapat disimpulkan bahwa ketiga sampel mempunyai fasa yang sama. Semua puncak pada 2θ dari ketiga sampel tersebut sesuai dengan *Collection of Simulation XRD Powder Patterns for Zeolites* [8], yaitu zeolit dengan struktur MFI yang memiliki puncak karakteristik pada 2θ $7.94, 8.8, 8.9, 23.1$ dan 23.98° . Hal ini menunjukkan bahwa sampel Z-50, Z-75 dan Z-100 merupakan ZSM-5 murni karena tidak terbentuk fasa lain. Sementara itu, sampel Z-25 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ hanya menunjukkan gundukan pada 2θ sekitar $20-30$. Hal ini mengindikasikan bahwa sampel Z-25 merupakan fasa amorf. Panpa dan Jinawath [9] melaporkan bahwa jumlah aluminium yang tinggi dapat mencegah pembentukan ZSM-5 dari abu sekam padi dan terbentuk fasa amorf pada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dibawah 80. Hasil yang serupa juga dilaporkan oleh Feng [10]

dimana rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dibawah 40 sulit untuk membentuk ZSM-5 silika tinggi.



GAMBAR 1. Pola XRD dari sampel (a) Z-100, (b) Z-75, (c) Z-50 dan (d) Z-25

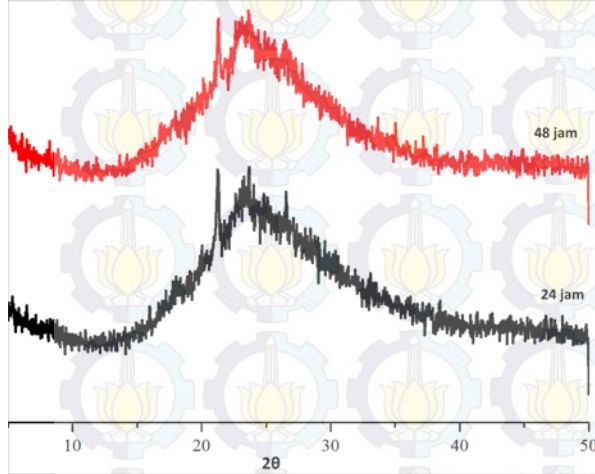
Puncak utama dari sampel Z-50, Z-75, dan Z-100 mempunyai intensitas yang berbeda. Tingkat kristalinitas ketiga sampel ZSM-5 dapat dihitung dengan cara membandingkan puncak khas di $2\theta = 22-25^\circ$ antara sampel hasil sintesis dengan standar (ZSM-5 dengan kristalinitas terbaik) [11]. Hasil perhitungan kristalinitas disajikan pada Tabel 2. Kristalinitas tertinggi dimiliki oleh sampel Z-50 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$.

TABEL 2. Sifat Padatan Hasil Sintesis

Sampel	Fasa	Kristalinitas relatif (%)
Z-100	ZSM-5	49,11
Z-75	ZSM-5	39,32
Z-50	ZSM-5	100
Z-25	Amorf	-

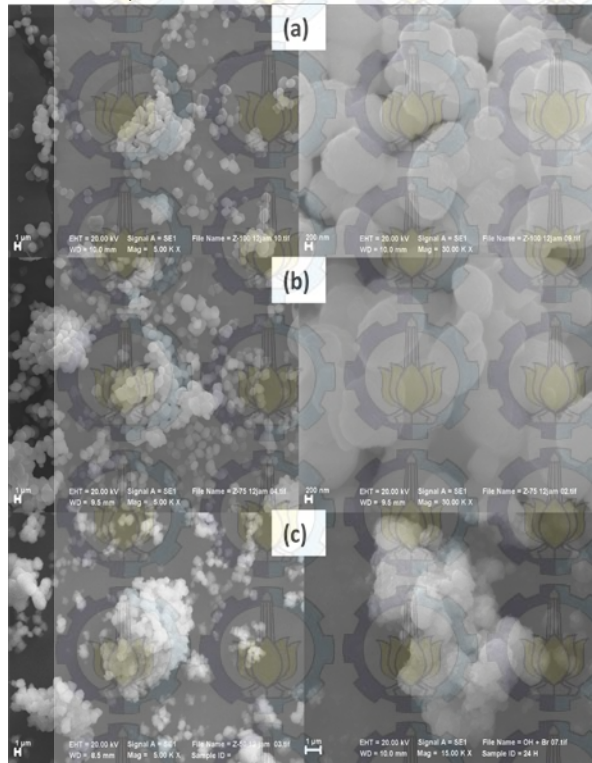
Sintesis Z-25 selanjutnya dicoba untuk dilakukan penambahan waktu kristalisasi 24 jam dan 48 jam. Berdasarkan difraktogram XRD pada Gambar 2 menunjukkan bahwa penambahan waktu kristalisasi tidak mudah untuk membentuk produk kristalin. Produk amorf juga diperoleh Xue dkk. [12] yang mensintesis ZSM-5 rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ dengan proses kristalisasi pada suhu 175°C selama 24 jam. Hou dkk. [13] juga telah melaporkan bahwa untuk mendapatkan fasa ZSM-5 yang kristalin dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 36-40$ dibutuhkan waktu kristalisasi kira-kira 70 jam. Dimana jumlah aluminium yang tinggi dalam sistem sangat berpengaruh terhadap laju nukleasi dan kristalisasi zeolit. Hal ini dikarenakan penggabungan aluminium kedalam struktur MFI

menjadi bertambah sulit dengan tingginya jumlah aluminium [14].



GAMBAR 2. Pola XRD dari sampel Z-25 dengan waktu kristalisasi 24 dan 48 jam

Morfologi dari kristal ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda ditunjukkan pada Gambar 3. Sampel hasil sintesis memiliki morfologi kristal yang sama, yaitu bulat yang membentuk agregat. Hasil ini sesuai dengan penelitian Khatamian dan Irani, yang melaporkan bahwa ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 90-100 memiliki morfologi kristal berbentuk bulat [15]. Ukuran kristal dari sampel hasil sintesis teramati sekitar 1-2 μm .



GAMBAR 3. Morfologi dari sampel (a) Z-100, (b) Z-75, dan (c) Z-50

Hasil pengukuran dengan teknik EDX terangkum pada Tabel 3. Rasio Si/Al dari produk hasil sintesis meningkat seiring dengan bertambahnya rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam gel campuran sintesis. Rasio Si/Al dalam produk sintesis diketahui lebih rendah daripada rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam gel campuran. Hal ini menyiratkan bahwa struktur ZSM-5 terbentuk dengan pemakaian sejumlah aluminium [16]. Sampel Z-100, Z-75 dan Z-50 menunjukkan perbandingan Si/Al > 5.

TABEL 3. Hasil EDX sampel ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda

Sampel	Persen Atom (%)				Si/Al produk
	Si	Al	Na	O	
Z-100	4,39	0,29	0,86	94,46	15,14
Z-75	11,38	0,79	1,13	86,70	14,40
Z-50	7,11	1,15	1,56	90,17	6,18

KESIMPULAN

Sintesis ZSM-5 dari kaolin secara langsung dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berbeda dari 25-100 telah dilakukan. Padatan hasil sintesis dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ diatas 50 menunjukkan fasa ZSM-5 murni yang dikonfirmasi dari hasil XRD. Kristalinitas tertinggi dimiliki sampel ZSM-5 dengan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$. Gambar SEM menunjukkan bahwa morfologi dari sampel hasil sintesis berbentuk bulat yang bergabung membentuk agregat. Ukuran partikel kristal sekitar 1-2 μm dengan perbandingan Si/Al > 5.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada International Joint Research Grant yang telah mendanai penelitian ini.

REFERENSI

- V. R. Grieken, J. L. Sotelo, J. M. Menendez and J. A. Melero, *Micropor. Mesopor. Mater* **39**, 135-147 (2000).
- S. B. Kulkarni, V. P. Shiralkar, A. N. Kotasthanc, R. B. Borade and P. Ratnasamy, *Zeolites* **2**, 313-318 (1982).
- D. Kim, *Appl. Clay Sci.* **24**, 69-77 (2003).
- D. Prasetyoko, N. Ayunanda, H. Fansuri, D. Hartato and Z. Ramli, *ITB J. Sci.* **44**, 250-262 (2012).
- F. Pan, X. Lu, Y. Wang, S. Chen, T. Wang and Y. Yan, *Mater. Lett.* **115**, 5-8 (2014).
- H. Feng, C. Li and H. Shan, *Appl. Clay Sci.* **42**, 439-445 (2009).
- Rustam, "Synthesis and characterization of ZSM-5 directly from kaolin in the present of organic template (TPABr & TPAOH)", Thesis, Intitut Teknologi Sepuluh Nopember (2013).

8. M. M. Treacy, J. B. Higgins, R. von Ballmoos, I. Z. Association and S. Commission, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, New York: Elsevier, 1996, pp. 236-237.
9. W. Panpa and S. Jinawath, *Appl. Catal. B Environ.* **90**, 389–394 (2009).
10. H. Feng, Y. H. Chen, C. Y. Li, H. H. Shan, *J. Fuel Chem. Technol.* **36**, 144–150 (2008).
11. P. Wang, B. Shen, D. Shen, T. Peng and J. Gao, *Catal. Commun.* **8**, 1452–1456 (2007).
12. T. Xue, Y. M. Wang and M.-Y. He, *Micropor. Mesopor. Mater.* **156**, 29–35 (2012).
13. L.-Y. Hou, L.B. Sand, R.W. Thompson, “Nucleation and Growth of NH₄-ZSM-5 Zeolites” in A.I. Y. Murakami, J.W. Ward (Eds.), *Stud. Surf. Sci. catal.*, Elsevier, 1986, pp. 239-246.
14. J. A. Martens and P. A Jacobs, *Synthesis of high-silica aluminosilicate zeolites*, New York: Elsevier, 1987, pp. 53-55
15. M. Khatamian and M. Irani, *J. Iran. Chem. Soc.* **6**, 187–194 (2009).
16. S. D. Kim, S. H. Noh, J. W. Park and W. J. Kim, *Micropor. Mesopor. Mater.* **92**, 181–188 (2006).

