

**STUDI OPTIMASI SINTESIS KATALIS ZSM-5  
MENGUNAKAN *TEMPLATE* ORGANIK ETILENDIAMIN  
(EDA)**

**SKRIPSI**

**ASTRID FATIMAH ATMADIPUTRI  
0606076160**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JUNI 2010**

**STUDI OPTIMASI SINTESIS KATALIS ZSM-5  
MENGUNAKAN *TEMPLATE* ORGANIK ETILENDIAMIN  
(EDA)**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana**

**ASTRID FATIMAH ATMADIPUTRI  
0606076160**



**UNIVERSITAS INDONESIA  
FAKULTAS TEKNIK  
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA  
DEPOK  
JUNI 2010**

## **HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS**

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.**

**Nama : Astrid Fatimah Atmadiputri**

**NPM : 0606076160**

**Tanda Tangan :**

**Tanggal : Juni 2010**

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :  
Nama : Astrid Fatimah Atmadiputri  
NPM : 0606076160  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul Skripsi : Studi Optimasi Sintesis Katalis ZSM-5 Menggunakan  
*Template* Organik Etilendiamin (EDA).

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Ir. Setiadi, M.Eng. ( )  
Penguji : Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng. ( )  
Penguji : Dr. Ir. Slamet, MT. ( )

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 2 Juli 2010

## UCAPAN TERIMA KASIH

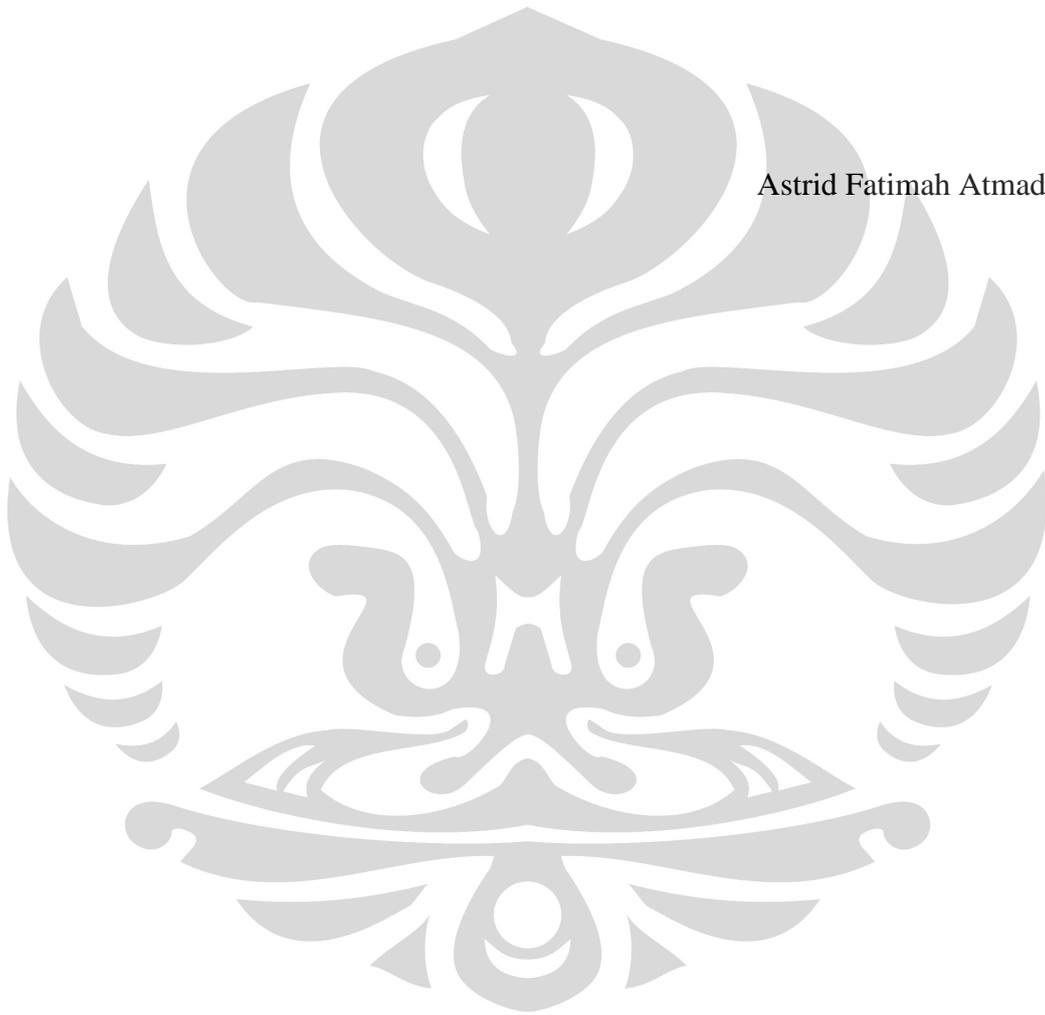
Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Departemen Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Ir. Setiadi, M.Eng, selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini;
- (2) Ir. Praswasti PDK Wulan, MT. selaku dosen pembimbing akademik yang telah menyediakan waktu dan membantu kehidupan akademik perkuliahan selama ini;
- (3) Para dosen Departemen Teknik Kimia FTUI yang telah memberikan ilmu dan membagi wawasannya;
- (4) Ayah, mama, adik yang selalu memberi doa, dukungan, dan semangat;
- (5) Adit Zenggy atas segala bantuan secara teknis, pikiran, dan waktu selama proses penelitian ini serta dukungan yang tidak pernah putus.
- (6) Linna, Karnanim, dan Mondy sebagai rekan satu grup penelitian.
- (7) Ayu, Debie, Dewi, Farhan, Rahma, Witta, dan Yayah atas kebersamaannya selama 4 tahun ini. Semoga persahabatan kita tak akan pernah putus.
- (8) Teman-teman Teknik Kimia angkatan 2006 atas kerjasamanya selama ini.
- (9) Kang Djajat dan Mang Ijal sebagai penanggung jawab laboratorium yang selalu mendampingi selama saya penelitian;
- (10) Semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan skripsi ini secara langsung maupun tidak langsung.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, Juni 2010

Astrid Fatimah Atmadiputri



**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI  
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Astrid Fatimah Atmadiputri  
NPM : 0606076160  
Program studi : Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Fakultas Teknik  
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

**Studi Optimasi Sintesis Katalis ZSM-5 Menggunakan *Template* Organik  
Etilendiamin (EDA)**

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok  
Pada tanggal : Juni 2010

Yang menyatakan

(Astrid Fatimah Atmadiputri)

## ABSTRAK

Nama : Astrid Fatimah Atmadiputri  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul : Studi Optimasi Sintesis Katalis ZSM-5 Menggunakan *Template* Organik Etilendiamin (EDA)

Optimasi sintesis ZSM-5 pada beberapa variabel operasi serta pengkajian sintesis ZSM-5 secara mikroskopik terutama pada pembentukan gel aluminosilika, proses nukleasi hingga pertumbuhan kristal yang melibatkan berbagai reaksi telah dilakukan. Sintesis dilakukan dengan metode hidrotermal pada suhu 180°C dan tekanan *autogenous* menggunakan *template* organik etilendiamin (EDA). Kondisi optimum sintesis ZSM-5 didapatkan dengan memvariasikan rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan *gel aging* menggunakan acuan waktu kristalisasi berdasarkan studi periode induksi dan pertumbuhan kristal ZSM-5 yang dilakukan. Karakterisasi sampel menggunakan *X-ray Diffraction* dengan radiasi logam Cu-K $\alpha$ . Berdasarkan hasil sintesis yang diperoleh, kondisi optimum yang dapat dicapai adalah rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100 dan *gel aging* selama 5 hari dengan kristalisasi selama 48 jam. Dengan kondisi ini terbentuk kristal ZSM-5 dengan persentase kristalinitas sebesar 84%.

Kata kunci:

Sintesis ZSM-5, waktu kristalisasi, rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *gel aging*

## ABSTRACT

Name : Astrid Fatimah Atmadiputri  
Study Program : Chemical Engineering  
Title : Optimation Study of Synthesis of ZSM-5 Catalyst Using Etilendiamin (EDA) Organic Template

Optimation of ZSM-5 synthesis condition and investigated the synthesis of ZSM-5 in microscopic primarily on aluminosilika gel formation, nucleation to crystal growth process that involves many reactions have been done. Synthesis is carried out by hydrothermal method at temperature of 180°C and autogenous pressure using an organic template ethylenediamine (EDA). Optimum condition achieved by making variation of SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio and gel aging using crystallization time based on induction and ZSM-5 crystal growth period study. Characterization of samples using X-ray Diffraction with Cu-K $\alpha$  radiation. Based on synthesis results obtained, optimum conditions can be achieved is SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio = 100 and the gel aging for five days with crystallization time of 48 hour. With this condition ZSM-5 crystals formed on the percentage of 84% crystallinity.

Key word:

ZSM-5 synthesis, crystallization time, SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mole ratio, gel aging

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN.....	iii
UCAPAN TERIMA KASIH.....	iv
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xvi
<b>1. PENDAHULUAN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang.....	1
1.2 Perumusan Masalah.....	4
1.3 Tujuan Penelitian.....	4
1.4 Batasan Masalah.....	4
1.5 Sistematikan Penulisan.....	5
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA.....</b>	<b>6</b>
2.1 Zeolit.....	6
2.1.1 Sifat Unik Zolit.....	7
2.1.2 Jenis-Jenis Zeolit.....	7
2.1.3 Struktur Zeolit.....	8
2.1.4 Penggunaan Zeolit.....	10
2.1.4.1 Zeolit Sebagai Pemisah atau Penyerap Murni.....	10
2.1.4.2 Zeolit Sebagai Penukar Ion.....	11
2.1.4.3 Zeolit Sebagai Katalisator.....	11
2.2 Zeolit Sintesis ZSM-5.....	16
2.3 Penggunaan ZSM-5.....	17
2.4 Struktur ZSM-5.....	18
2.5 Sintesis ZSM-5.....	19
2.6 Sintesis ZSM-5 Dengan Metode Hidrotermal.....	21

2.7	Material Untuk Sintesis ZSM-5.....	22
2.8	Nukleasi.....	24
2.9	Pertumbuhan Kristal Zeolit.....	26
2.10	<i>Template</i> Organik.....	29
2.11	Menghilangkan <i>Template</i> Organik dari Permukaan Zeolit.....	31
<b>3.</b>	<b>METODOLOGI PENELITIAN.....</b>	<b>33</b>
3.1	Rancangan Penelitian.....	33
3.2	Tahapan Penelitian.....	34
3.2.1	Tahap Preparasi.....	34
3.2.2	Tahap Sintesis ZSM-5.....	34
3.2.2.1	Prosedur Optimasi Sintesis ZSM-5.....	35
3.2.2.2	Metode Sintesis ZSM-5.....	36
3.2.2.3	Bahan Baku Sintesis ZSM-5.....	36
3.2.2.4	Komposisi Reaktan.....	37
3.2.2.5	Prosedur Sintesis ZSM-5.....	37
3.2.2.6	Kondisi Kristalisasi ZSM-5.....	38
3.2.2.7	Bahan yang Digunakan Untuk Sintesis ZSM-5.....	38
3.2.2.8	Alat yang Digunakan Untuk Sintesis ZSM-5.....	38
3.2.2.9	Variabel Penelitian.....	39
3.3	Tahap Karakterisasi ZSM-5.....	40
3.4	Teknik Penarikan Data dan Analisa Hasil.....	40
3.4.1	Tahap Perhitungan Persentase Kristalinitas.....	41
3.4.2	Tahap Perhitungan Ukuran Kristal.....	42
3.4.3	Tahap Pembuatan Grafik Persentase Kristalinitas Terhadap Waktu Kristalisasi.....	43
3.4.4	Tahap Pembuatan Grafik Ukuran Kristal Terhadap Waktu Kristalisasi.....	44
3.4.5	Tahap Pembuatan Grafik Persentase Kristalinitas Terhadap Rasio SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
3.4.6	Tahap Pembuatan Grafik Ukuran Kristal	

Terhadap Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	44
3.4.7 Tahap Pembuatan Grafik <i>Gel Aging</i>	
Terhadap Persentase Kristalinitas.....	45
3.5 Tahap Penarikan Kesimpulan.....	45
<b>4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....</b>	<b>46</b>
4.1 Sintesis Katalis ZSM-5 Dengan <i>Template</i> Organik	
Etilendiamin (EDA).....	46
4.2 Hasil Pengamatan Tahap Sintesis ZSM-5.....	48
4.2.1 <i>Pretreatment Waterglass</i> .....	48
4.2.2 Pembuatan Larutan Silika.....	50
4.2.3 Pembuatan Larutan Alumina.....	51
4.2.4 Pembentukan Gel Aluminosilikat.....	53
4.2.5 Kristalisasi Gel Aluminosilika.....	55
4.2.6 Penyaringan, Pencucian, dan Pengeringan Sampel.....	57
4.3 Karakterisasi <i>X-ray Diffraction</i> (XRD) ZSM-5.....	58
4.3.1 Studi <i>Induction Period</i> ZSM-5.....	58
4.3.1.1 Hasil Persentase Kristalinitas ZSM-5 Pada	
Studi <i>Induction Period</i> .....	71
4.3.1.2 Hasil Ukuran Kristal ZSM-5 Pada	
Studi <i>Induction Period</i> .....	75
4.3.2 Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	77
4.3.2.1 Hasil Persentase Kristalinitas ZSM-5 Pada	
Variasi Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	87
4.3.2.2 Hasil Ukuran Kristal ZSM-5 Pada	
Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	90
4.3.3 Variasi <i>Gel aging</i> .....	93
<b>5. KESIMPULAN.....</b>	<b>97</b>
<b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>98</b>
<b>LAMPIRAN.....</b>	<b>10</b>

## DAFTAR GAMBAR

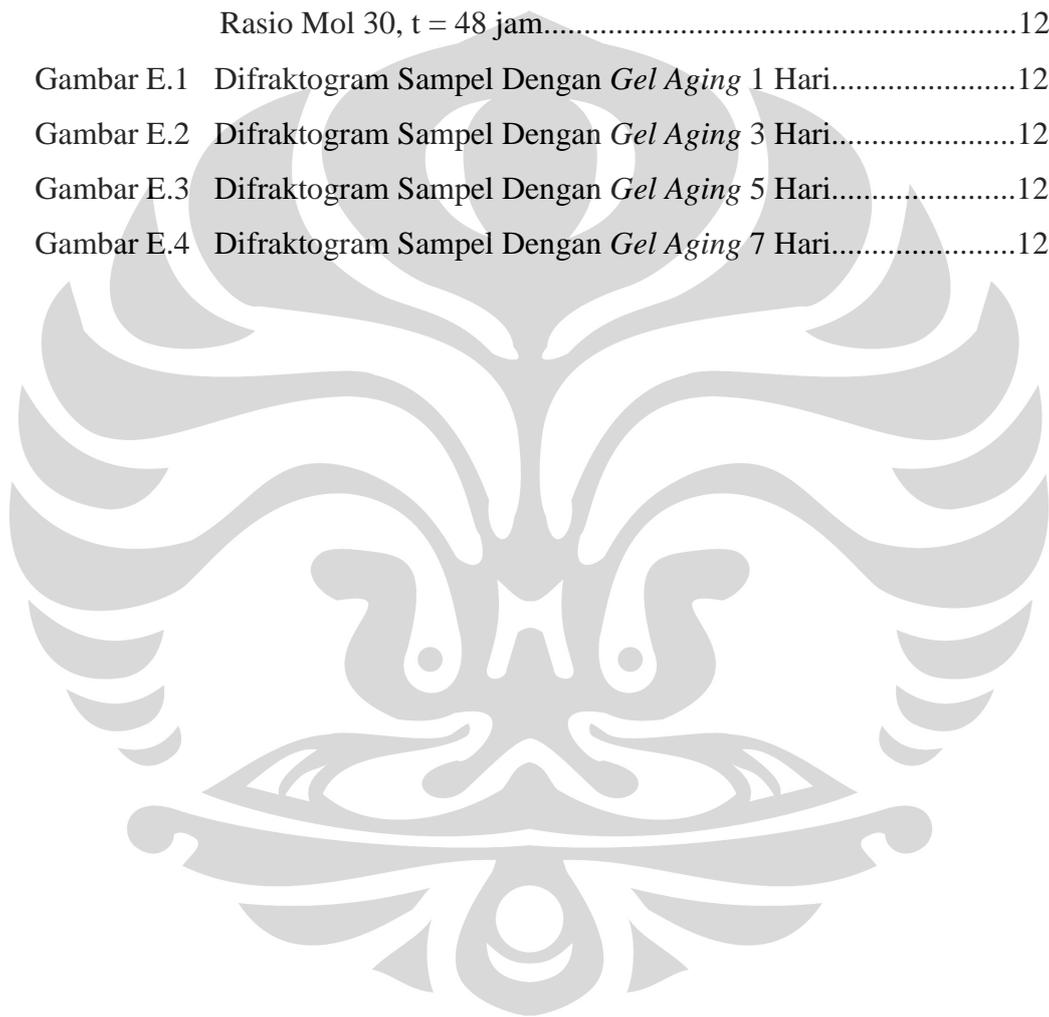
Gambar 2.1 Polihedron Simetris.....	9
Gambar 2.2 Rongga Selektif Reaktan Zeolit.....	12
Gambar 2.3 Rongga Selektif Produk.....	12
Gambar 2.4 Dekomposisi Termal ion Ammonium.....	13
Gambar 2.5 Perubahan Keasaman Zeolit.....	14
Gambar 2.6 Struktur ZSM-5.....	18
Gambar 2.7 Sintesis ZSM-5 dan Kristalisasi.....	21
Gambar 2.8 Mekanisme Kristalisasi ZSM-5.....	26
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian.....	34
Gambar 3.2 Diagram Alir Optimasi Proses Sintesis ZSM-5.....	35
Gambar 3.3 Skema Sintesis ZSM-5.....	37
Gambar 3.4 Teflon, <i>Stainless Steel</i> , dan Oven Elektrik Untuk Proses Kristalisasi.....	38
Gambar 4.1 Proses Pretreatment Waterglass.....	49
Gambar 4.2 Ikatan $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ Pada Waterglass.....	50
Gambar 4.3 Larutan Bening Silika.....	50
Gambar 4.4 Sumber Alumina yang Digunakan.....	51
Gambar 4.5 Larutan Alumina.....	52
Gambar 4.6 Reaksi Kondensasi $\text{Si}(\text{OH})_4$ dan $\text{Al}(\text{OH})_3$ .....	54
Gambar 4.7 Framework Si-O-Al.....	54
Gambar 4.8 Komponen Alat Kristalisasi.....	55
Gambar 4.9 Produk Akhir Kristalisasi.....	56
Gambar 4.10 Produk Hasil Penyaringan dan Pencucian.....	57
Gambar 4.11 Produk Hasil Pengeringan.....	57
Gambar 4.12 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i> (a) Sampel 1; (b) Standar ZSM-5.....	59
Gambar 4.13 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i> (a) Sampel 2; (b) Standar ZSM-5.....	60

Gambar 4.14 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 3; (b) Standar ZSM-5.....	62
Gambar 4.15 Struktur Kristal $\alpha$ -SiO <sub>2</sub> .....	63
Gambar 4.16 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 4; (b) ZSM-5 Standar.....	64
Gambar 4.17 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 5; (b) ZSM-5 Standar.....	66
Gambar 4.18 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 6; (b) ZSM-5 Standar.....	67
Gambar 4.19 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 7; (b) ZSM-5 Standar.....	68
Gambar 4.20 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 8; (b) ZSM-5 Standar.....	69
Gambar 4.21 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 9; (b) ZSM-5 Standar.....	70
Gambar 4.22 Grafik Hubungan % Kristalinitas Terhadap Waktu Kristalinitas.....	72
Gambar 4.23 Kristalisasi Sebagai Fungsi Dari Waktu.....	74
Gambar 4.24 Hubungan Ukuran Kristal Terhadap Waktu Kristalisasi.....	75
Gambar 4.25 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 10; (b) ZSM-5 Standar.....	78
Gambar 4.26 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 11; (b) ZSM-5 Standar.....	79
Gambar 4.27 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a)Sampel 12; (b) ZSM-5 Standar.....	80
Gambar 4.28 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 13; (b) ZSM-5 Standar.....	81
Gambar 4.29 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a)Sampel 14; (b) ZSM-5 Standar.....	82
Gambar 4.30 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 15; (b) ZSM-5 Standar.....	83

Gambar 4.31 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 16; (b) ZSM-5 Standar.....	84
Gambar 4.32 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 17; (b) ZSM-5 Standar.....	85
Gambar 4.33 Difraktogram <i>X-ray Diffraction</i>	
(a) Sampel 18; (b) ZSM-5 Standar.....	86
Gambar 4.34 Persentase Kristalinitas ZSM-5 Sebagai Fungsi	
Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Dengan Variasi Waktu Kristalisasi.....	88
Gambar 4.35 Hubungan Ukuran Kristal Untuk Variasi Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ...	91
Gambar 4.36 Grafik Hubungan <i>Gel aging</i> Terhadap	
Persentase Kristalinitas ZSM-5.....	94
Gambar 4.37 Sampel yang Mengalami <i>Gel aging</i> .....	95
Gambar C.1 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 18$ jam.....	107
Gambar C.2 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 22$ jam.....	107
Gambar C.3 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 26$ jam.....	108
Gambar C.4 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 30$ jam.....	108
Gambar C.5 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 34$ jam.....	109
Gambar C.6 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 38$ jam.....	109
Gambar C.7 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 42$ jam.....	110
Gambar C.8 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 24$ jam.....	110
Gambar C.9 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 100, $t = 33$ jam.....	111
Gambar C.10 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	

Dengan Rasio Mol 100, t = 48 jam.....	111
Gambar C.11 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 70, t = 24 jam.....	112
Gambar C.12 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 70, t = 33 jam.....	112
Gambar C.13 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 70, t = 48 jam.....	113
Gambar C.14 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 30, t = 24 jam.....	113
Gambar C.15 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 30, t = 33 jam.....	114
Gambar C.16 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel	
Dengan Rasio Mol 30, t = 48 jam.....	114
Gambar D.1 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 18 jam.....	115
Gambar D.2 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 22 jam.....	115
Gambar D.3 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 26 jam.....	116
Gambar D.4 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 30 jam.....	116
Gambar D.5 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 34 jam.....	117
Gambar D.6 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 38 jam.....	117
Gambar D.7 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 42 jam.....	118
Gambar D.8 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 33 jam.....	118
Gambar D.9 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 100, t = 48 jam.....	119

Gambar D.10 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 70, t = 33 jam.....	119
Gambar D.11 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 70, t = 48 jam.....	120
Gambar D.12 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 30, t = 33 jam.....	120
Gambar D.13 Perhitungan Ukuran Kristal Sampel	
Rasio Mol 30, t = 48 jam.....	121
Gambar E.1 Difraktogram Sampel Dengan <i>Gel Aging</i> 1 Hari.....	122
Gambar E.2 Difraktogram Sampel Dengan <i>Gel Aging</i> 3 Hari.....	122
Gambar E.3 Difraktogram Sampel Dengan <i>Gel Aging</i> 5 Hari.....	123
Gambar E.4 Difraktogram Sampel Dengan <i>Gel Aging</i> 7 Hari.....	123



## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 <i>Template</i> Organik Untuk Sintesis Beberapa Jenis Zeolit.....	29
Tabel 2.2 Jenis-Jenis Senyawa Organik yang Dapat Digunakan Sebagai <i>Template</i> .....	30
Tabel 3.1 Bahan Baku Sintesis ZSM-536	
Tabel 3.2 Standarisasi Nilai <i>d</i> -Spacing Untuk Perhitungan Kristalinitas ZSM-5.....	42
Tabel 4.1 Variasi Waktu Kristalisasi Untuk Sampel Dengan Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ .....	46
Tabel 4.2 Rasio Mol Reaktan yang Digunakan.....	47
Tabel 4.3 Rincian Komposisi Reaktan yang Digunakan.....	47
Tabel 4.4 Persentase Kristalinitas ZSM-5 Pada Berbagai Variasi Waktu Kristalisasi.....	72
Tabel 4.5 Periode Induksi ( $t_0$ ), Pertumbuhan Kristal ( $t_g$ ), Persen Kenaikan Kristalinitas (% k), dan Maksimum Persen Kristalisasi ZSM-5....	74
Tabel 4.6 Ukuran Kristal Pada Berbagai Variasi Waktu Kristalisasi.....	75
Tabel 4.7 Variasi Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Terhadap Variasi Waktu Kristalisasi.....	77
Tabel 4.8 % Kristalinitas Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$ dan Variasi Waktu Kristalisasi.....	87
Tabel 4.9 Ukuran Kristal ZSM-5 Untuk Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	90
Tabel 4.10 Variasi <i>Gel aging</i> yang Digunakan.....	93
Tabel 4.11 Variasi <i>Gel aging</i> Terhadap % Kristalinitas ZSM-5 Pada Suhu $180^\circ\text{C}$ , 48 jam.....	93

# BAB I PENDAHULUAN

## 1.1 Latar Belakang

Zeolit telah diketahui memainkan peranan penting sebagai katalis asam pada industri pengolahan minyak bumi, termasuk dalam reaksi perengkahan dan isomerisasi hidrokarbon. Selain itu, zeolit juga secara ekstensif digunakan sebagai katalis dalam industri petrokimia dan sintesis bahan kimia, sebagai adsorben dan penukar ion dalam proses separasi atau pemurnian fluida (Jacob,1991). Zeolit terdiri dari zeolit sintetik dan zeolit alam. Penggunaan zeolit alam di industri pengolahan minyak bumi jarang digunakan karena mengandung pengotor yang tinggi (Davis,1992).

Zeolit yang umum dipakai untuk proses di industri adalah zeolit sintetik, terutama ZSM-5. Seiring dengan perkembangan industri pengolahan minyak bumi di Indonesia yang mengalami kemajuan sangat signifikan, penggunaan katalis terutama ZSM-5 dalam berbagai proses industri tersebut telah banyak dilakukan. Kilang UP VI Balongan Pertamina menggunakan zeolit sintetik ZSM-5 sebagai katalis pada unit *Fluidized Catalytic Cracking* (Meyers,1993).

ZSM-5 merupakan zeolit sintetik yang memiliki struktur kerangka jenis bahan aluminosilikat yang terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium. Zeolit ini mempunyai permukaan inti asam dan struktur jaringan pori yang luas serta homogen. ZSM-5 banyak digunakan karena memiliki keunggulan dibandingkan zeolit sintetik lainnya di antaranya memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi serta *yield* ringan campuran hidrokarbon cair ( $C_1-C_5$ ) maupun gas ( $> C_5$ ) (Costa *et al*,1992). Selain itu, ZSM-5 memiliki toleran cukup tinggi terhadap air sehingga masih dapat teraktivasi walaupun intensitas kontak dengan air cukup tinggi. ZSM-5 sangat cocok digunakan pada reaksi *cracking*.

Namun, di Indonesia zeolit sintetik ZSM-5 belum banyak diproduksi dan umumnya masih diimpor terutama dari Jepang (Prayitno,1989). Produksi zeolit sintetik ZSM-5 di Indonesia masih sangat rendah. Hal ini disebabkan karena potensi produksi zeolit di Indonesia dipandang tidak menguntungkan dari aspek

biaya produksi yang tinggi dan prosedur sintesis yang cukup rumit (Haerudin,2007). Di lain sisi, pengembangan penelitian sintesis ZSM-5 sangat baik untuk dilakukan mengingat peran dan penggunaan katalis tersebut yang cukup besar dalam berbagai proses industri.

Oleh karena itu, penelitian terhadap sintesis zeolit ZSM-5 telah banyak dilakukan oleh peneliti. Rollman (2000) mensintesis ZSM-5 dengan menggunakan sumber silika berupa sol silika (LUDOX HS-30,30% berat SiO<sub>2</sub>) dan aluminium oksida sebagai sumber alumina. *Template* yang digunakan adalah tetrapropilamonium bromida (TPABr). Kristalisasi berlangsung selama 7 hari. Sampel yang terbentuk dikalsinasi pada suhu 500° C dengan aliran nitrogen untuk menghilangkan *template*. ZSM-5 yang terbentuk memiliki ukuran pori yang sangat kecil yakni sekitar 1 nm.

Hua *et al.*(2003) mensintesis ZSM-5 menggunakan *template tetrapropylammonium hydroxide* (TPAOH). Sumber silika yang digunakan adalah TEOS sedangkan natrium alumina digunakan sebagai sumber alumina. Kristalisasi berlangsung selama 10 hari dalam *autoclave* pada suhu dan tekanan tinggi. Struktur pori telah terbentuk pada zeolit tetapi terhalangi oleh padatan *template* yang masih terdapat di permukaan pori zeolit sehingga diperlukan adanya upaya pencopotan *template*. Proses pencopotan *template* dilakukan dengan kalsinasi hingga suhu 700°C sehingga mengakibatkan rusaknya struktur kristal ZSM-5. Selain itu penggunaan TPAOH sebagai *template* juga menghabiskan biaya produksi yang cukup besar.

Khatamian *et al.*(2007) mensintesis ZSM-5 menggunakan *cilicic acid* sebagai sumber silika dan kaolin *clay* sebagai sumber alumina. Propanolamine digunakan sebagai *template* organik. Proses sintesis berlangsung selama 7 hari. Sebagian besar sumber silika masih banyak yang belum terkonversi menjadi ZSM-5. ZSM-5 dihasilkan dalam jumlah yang sedikit dengan ukuran kristal rata-rata 29 nm.

Dari berbagai penelitian tersebut diketahui bahwa bahan yang digunakan untuk proses sintesis ZSM-5 memiliki harga yang cukup tinggi seperti TEOS, LUDOX HS-30, dan *template* organik TPAOH dan TPABr. Beberapa bahan sangat sulit didapatkan di Indonesia seperti LUDOX HS-30 dan kaolin *clay*.

**Universitas Indonesia**

Bahan lain seperti TEOS bersifat *flammable* sehingga dibutuhkan kehati-hatian dalam penggunaan dan penyimpanannya. Selain itu, prosedur sintesis ZSM-5 yang telah banyak dilakukan, cukup rumit dengan waktu kristalisasi yang sangat lama bahkan lebih dari satu minggu. Hal ini menyebabkan proses sintesis ZSM-5 menjadi tidak efektif dan ekonomis sehingga menghasilkan produk ZSM-5 dengan harga yang tinggi. Perbandingan harga bahan baku sintesis ZSM-5 dapat dilihat pada tabel 1.1:

**Tabel 1.1** Perbandingan Harga Bahan Baku Pada Sintesis ZSM-5

<b>Jenis bahan</b>	<b>Harga (Rp.)</b>
<b>Sumber Silika</b>	
TEOS	1.048.500/ kg
Sol silika	1.452.000/ kg
<i>Cilicic acid</i>	1.346.000/ kg
<i>Waterglass</i>	20.000/ kg
<b>Sumber Alumina</b>	
Natrium alumina	4.800.000/ kg
Kaolin <i>clay</i>	1.700.000/ kg
Alumunium hidroksida	15.400/ kg
Alumunium sulfat	5.000/ kg
<b>Template</b>	
TPABr	5.400.000/ L
TPAOH	9.580.400/ L
Propanolamin	4.200.000/ L
EDA	680.000/ L

Sumber: [www.logistik.itb.ac.id](http://www.logistik.itb.ac.id), [www.merck-chemicals.co.id](http://www.merck-chemicals.co.id)

Penelitian ini diharapkan mampu mendapatkan prosedur sintesis ZSM-5 yang lebih sederhana, waktu yang lebih singkat, dan biaya produksi yang lebih murah sehingga proses sintesis menjadi lebih ekonomis. Penelitian ini difokuskan pada pengkajian sintesis katalis ZSM-5 ditinjau secara mikroskopik pada pembentukan gel aluminosilika, proses nukleasi hingga pertumbuhan kristal ZSM-5 sehingga dapat dilakukan optimasi pada berbagai variabel operasi. Selain itu, penelitian ini juga akan menganalisis pengaruh waktu kristalisasi, rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dan *gel aging* terhadap persentase kristalinitas, ukuran kristal, dan karakteristik produk hasil sintesis. Selanjutnya, sampel akan dikarakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk melihat struktur kristal yang terbentuk.

**Universitas Indonesia**

## 1.2 Perumusan Masalah

Dalam upaya untuk mencapai keberhasilan dalam mensintesis zeolit ZSM-5, hal yang sangat penting untuk diperhatikan adalah

1. Bagaimanakah komposisi bahan – bahan yang dipakai agar dapat menghasilkan struktur kristal ZSM-5 ?
2. Bagaimanakah langkah-langkah sintesis ZSM-5 agar prosesnya lebih sederhana, lebih cepat, dan ekonomis sehingga didapatkan kondisi sintesis yang optimum?
3. Sejauh apakah pengaruh waktu kristalisasi, rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dan *gel aging* terhadap persentase kristalinitas dan ukuran kristal pada proses sintesis ZSM-5 ?

## 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian yang akan dilakukan adalah

1. Mendapatkan struktur kristal ZSM-5 dengan kondisi sintesis yang optimum menggunakan *template* organik etilendiamin.
2. Mendapatkan prosedur sintesis ZSM-5 yang lebih sederhana dan singkat serta proses sintesis yang lebih ekonomis.
3. Menentukan tingkat keberhasilan sintesis ZSM-5 dengan melihat struktur kristal yang terbentuk menggunakan *X-ray Diffraction* (XRD) dengan parameter persentase kristalinitas dan ukuran kristal ZSM-5.

## 1.4 Batasan Masalah

Ruang lingkup permasalahan dalam penelitian ini adalah

1. Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal dengan menggunakan *template* organik etilendiamin (EDA).
2. Bahan baku yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 adalah *waterglass* ( $\text{SiO}_2 = 46.68\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 48.02\%$ ), aluminium sulfat hidrat, etilendiamin, dan air demineralisasi.
3. Prosedur sintesis ZSM-5 secara umum terdiri dari pembuatan larutan silika dan alumina, pembentukan gel aluminosilika, kristalisasi, penyaringan, pencucian, pengeringan, kalsinasi, dan karakterisasi. Pada penelitian ini sintesis hanya dilakukan sampai pada tahap pengeringan karena akan dikaji lebih dalam tahap pembentukan gel yang merupakan tahap terpenting dalam sintesis ZSM-5.

Universitas Indonesia

4. Struktur kristal sampel yang terbentuk diidentifikasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD) dengan parameter persentase kristalinitas untuk menentukan tingkat keberhasilan sintesis.
5. Difraktogram ZSM-5 yang digunakan sebagai acuan dalam perhitungan persentase kristalinitas adalah difraktogram ZSM-5 komersial yang telah dikalsinasi.
6. Variabel operasi pada proses sintesis ZSM-5 yang divariasikan sekaligus dioptimasi adalah rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dan *gel aging*.
7. Kondisi optimum sintesis ZSM-5 tercapai pada sampel yang memberikan hasil persentase kristalinitas terbaik.

### **1.5 Sistematika Penulisan**

Sistematika penulisan terdiri dari :

#### **BAB 1 PENDAHULUAN**

Bab ini berisi tentang permasalahan secara umum yang mencakup latar belakang masalah, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

#### **BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA**

Bab ini berisi informasi dan teori yang mendukung penelitian sintesis ZSM-5, mekanisme nukleasi, dan pertumbuhan kristal ZSM-5.

#### **BAB 3 METODOLOGI**

Bab ini berisi metodologi yang dipakai dalam penelitian yang mencakup tahapan-tahapan penelitian. Bagian ini juga menjelaskan diagram alir penelitian, prosedur penelitian, jenis bahan dan alat yang dipakai serta teknik pengolahan dan analisa data.

#### **BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN**

Bab ini berisi data-data yang didapatkan dari hasil sintesis ZSM-5 berupa gambar, grafik serta difraktogram *X-ray Diffraction* hasil karakterisasi sampel yang dihasilkan. Selain itu terdiri pula dari analisa variasi kondisi operasi.

#### **BAB 5 KESIMPULAN**

Bab ini berisi kesimpulan dari hasil sintesis ZSM-5 yang dilakukan.

## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Zeolit

Zeolit umumnya didefinisikan sebagai kristal alumina silika yang berstruktur tiga dimensi, yang terbentuk dari tetrahedral alumina dan silika dengan rongga-rongga di dalam yang berisi ion-ion logam, biasanya alkali atau alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Secara empiris, rumus molekul zeolit adalah  $M_{x/n} \cdot (AlO_2)_x \cdot (SiO_2)_y \cdot xH_2O$ . Struktur zeolit sejauh ini diketahui bermacam-macam, tetapi secara garis besar strukturnya terbentuk dari unit bangun primer, berupa tetrahedral yang kemudian menjadi unit bangun sekunder polihedral dan akhirnya unit struktur zeolit.

#### 2.1.1 Sifat Unik Zeolit

Karena sifat fisika dan kimia dari zeolit yang unik, sehingga dalam dasawarsa ini, zeolit oleh para peneliti dijadikan sebagai mineral serba guna. Sifat-sifat unik tersebut meliputi dehidrasi, adsorben atau penyaring molekul, katalisator, dan penukar ion. Zeolit mempunyai sifat dehidrasi (melepaskan molekul  $H_2O$ ) apabila dipanaskan. Pada umumnya struktur kerangka zeolit akan menyusut. Tetapi kerangka dasarnya tidak mengalami perubahan secara nyata. Disini molekul  $H_2O$  seolah-olah mempunyai posisi yang spesifik dan dapat dikeluarkan secara *reversible*.

Sifat zeolit sebagai adsorben dan penyaring molekul, dimungkinkan karena struktur zeolit yang berongga sehingga zeolit mampu menyerap sejumlah besar molekul yang berukuran lebih kecil atau sesuai dengan ukuran rongganya. Selain itu, kristal zeolit yang telah terdehidrasi merupakan adsorben yang selektif dan mempunyai efektivitas adsorpsi yang tinggi.

Kemampuan zeolit sebagai katalis berkaitan dengan tersedianya pusat-pusat aktif dalam saluran antar zeolit. Pusat-pusat aktif tersebut terbentuk karena adanya gugus fungsi asam tipe Bronsted maupun Lewis. Perbandingan kedua jenis asam ini tergantung pada proses aktivasi zeolit dan kondisi reaksi. Pusat-pusat aktif yang bersifat asam ini selanjutnya dapat mengikat molekul-molekul basa

secara kimiawi. Sedangkan sifat zeolit sebagai penukar ion karena adanya kation logam alkali dan alkali tanah. Kation tersebut dapat bergerak bebas didalam rongga dan dapat dipertukarkan dengan kation logam lain dengan jumlah yang sama. Akibat struktur zeolit berongga, anion atau molekul berukuran lebih kecil atau sama dengan rongga dapat masuk dan terjebak.

### 2.1.2 Jenis-Jenis Zeolit

Zeolit memiliki beraneka ragam bentuk dan jenis, tergantung pada cara perolehannya. Ada yang berasal dari alam dan ada pula yang sengaja disintesis.

#### 1. Zeolit Alam

Zeolit alam terbentuk melalui proses alam, zeolitisasi batuan vulkanik dengan air pada sistem terbuka maupun tertutup. Kondisi batuan, tanah, dan lingkungan tempat pembentukannya akan mempengaruhi sifat-sifat fisik, kimia, dan struktur mineral zeolit alam sehingga muncul beragam spesies.

Batuan yang sangat jenuh dengan silika miaslnya, membentuk zeolit alam jenis *faujasit*, *khabasit*, dan *gemelinit*. Spesies yang banyak ditemukan pada batuan sedimen adalah *klonoptilolit*, *heulandit*, *khabasit*, *mordenit*, *filipsit*, *analkim*, *laumontit*, dan *wairakit*.

#### 2. Zeolit Sintesis

Zeolit sintesis diperoleh melalui proses sintesa dan direkayasa oleh manusia dan diproduksi secara hidrotermal. Proses pembuatan zeolit sintesis sangat bergantung pada pemanfaatannya. Sifat-sifatnya dimodifikasi dengan memvariasikan kadar unsur alumunium (Al) dan silika (Si). Zeolit sintesis dapat dibagi menjadi 4 kelompok (Meier, 1992):

##### a. Zeolit sintesis berkadar Si rendah ( $Si/Al = 1$ )

Kadar Si yang rendah menyebabkan harga rasio  $Si/Al$  mendekati 1. Kadar Si yang rendah menyebabkan daya penukaran kation dari zeolit maksimum.

Contoh : Zeolit A dan X

##### b. Zeolit sintesis berkadar Si sedang ( $Si/Al = 5$ )

Jika dibandingkan dengan zeolit alam, zeolit sintesis ini termasuk jenis klinoptilolit, mordenit dan erionit.

Contoh: zeolit L

##### c. Zeolit sintesis berkadar Si tinggi ( $Si/Al = 10-100$ )

Mampu menyerap molekul-molekul nonpolar dan baik digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon.

Contoh : ZSM-5, ZSM-11, dan ZSM-21

d. Zeolit Si (100%)

Zeolit jenis ini sama sekali tidak mengandung unsur Al dan dapat mengeluarkan atau memisahkan suatu molekul organik dari campuran air.

Contoh : zeolit silikat.

### 1.1.3 Struktur Zeolit

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat yang dibentuk oleh struktur pori seragam yang memiliki diameter minimum saluran sekitar 0.3-1 mm. Pada dasarnya ukuran tergantung pada jenis zeolit. Zeolit memiliki aktivitas dan selektivitas yang tidak biasa untuk berbagai variasi reaksi katalis asam. Sebagian besar ini disebabkan sifat keasaman zeolit.

Struktur zeolit terdiri atas kerangka tiga dimensi  $\text{SiO}_4$  atau tetrahedral  $\text{AlO}_4$ . Masing-masing terdiri dari atom silikon dan aluminium di pusat. Atom oksigen terletak berdampingan membentuk tetrahedral dan dapat berada pada berbagai rasio serta dapat tersusun dengan berbagai cara. Kerangka yang terbentuk terdiri atas pori-pori, saluran, dan ruang kosong.

Rumus kimia unit sel zeolit adalah



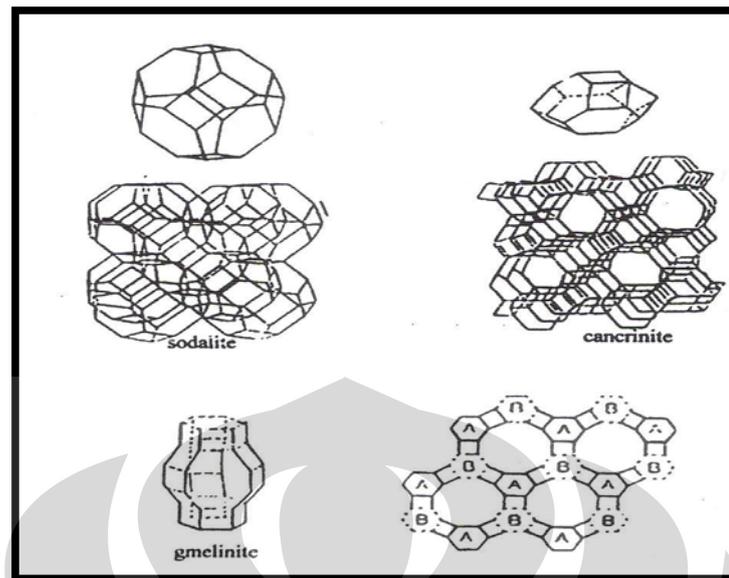
Dimana,

$M_{a/n}$  : kation bervalensi  $n$  yang dapat ditukar dan tidak termasuk struktur rangka aluminosilikat.

[ ] : melambangkan struktur rangka aluminosilikat

$w$  : menunjukkan jumlah molekul air di dalam struktur zeolit

$a$  dan  $b$  : jumlah tetrahedron  $(\text{SiAl})\text{O}_4$  di dalam satu unit sel, dimana  $b > a$ .



**Gambar 2.1** Polihedron Simetris  
(Meier,1992)

Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang dapat dipertukarkan dan memiliki ukuran pori yang tertentu dan bisa dimodifikasi. Oleh sebab itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan, dan katalisator. Karena adanya pusat aktif dalam porinya, zeolit mampu mengkonversikan suatu reaktan menjadi bermacam-macam produk.

Ukuran pori diklasifikasi berdasarkan diameter porinya ( $D$ ). Ukuran terkecil adalah mikro pori ( $D < 2$  nm), medium adalah meso pori ( $2$  nm  $< D$ , 50 nm), dan yang terbesar adalah makro pori ( $D > 50$  nm). Beberapa material seperti zeolit dan mineral tanah liat seluruhnya adalah mikro pori. Material lain seperti arang dan silika-alumina mempunyai pori yang tidak beraturan dengan interval diameter yang lebar (Tanabe *et al*,1989).

Bila dilihat secara struktur dan topologi, zeolit X dan zeolit Y berhubungan dengan mineral faujasite. Dua material tersebut hanya berbeda pada rasio Si/Al yaitu 1-1,5 untuk zeolit dan 1,5-3,0 untuk zeolit Y. Pada faujasite, lubang atau pori terbesar memiliki diameter 1,3 nm yang masing-masing dihubungkan oleh lubang 1,0 nm. Berdasarkan ukuran pori, zeolit sebagai katalis terbagi atas :

- Sistem pori cincin 8 oksigen yaitu ZSM-8 dan ZSM-34
- Sistem pori cincin 10 oksigen yaitu ZSM-5, ZSM-11 < ZSM-22, ZSM-23, dan ZSM-48
- Sistem pori cincin 12 oksigen yaitu jenis mordenit dan mazite.

Pada zeolit A, memiliki lubang besar berukuran 0,5 nm, memiliki delapan buah cincin. Struktur pori mordenit berbentuk elips dan saluran *noninterconnected* pada struktur orthorombik. ZSM-5 menunjukkan struktur pori yang unik terdiri atas dua saluran yang berpotongan, yang satu lurus sedangkan yang lain berbentuk sinusoidal dan tegak lurus terhadap bentuknya. Kedua sistem saluran memiliki 10 cincin pembuka berbentuk elips dengan diameter 0,55 Å (Meier,1992).

#### 1.1.4 Penggunaan Zeolit

Pada awalnya zeolit hanya dikenal sebagai campuran bahan bangunan. Setelah dilakukan penelitian oleh para ahli kimia dan mineral, ternyata zeolit mempunyai aspek teknologi kimia yang merupakan fungsi dari struktur kristal, kerangka, dan komposisi silika yaitu meliputi aspek adsorpsi, aspek penukar ion, dan aspek katalis sehingga dewasa ini penggunaan zeolit semakin meluas seperti dalam bidang pertanian, peternakan, perikanan, pelestarian lingkungan, industri perminyakan, dan lain-lain.

Penggunaan mineral zeolit alam pada dasarnya sama dengan mineral zeolit sintesis karena kedua zeolit tersebut mempunyai persamaan sifat fisik dan sifat kimia, meskipun begitu mempunyai beberapa perbedaan. Salah satu di antaranya yaitu zeolit sintesis lebih murni daripada zeolit alam (Meier,1992).

##### 1.1.4.1 Zeolit sebagai Pemisah atau Penyerap Murni

Proses pemisahan menggunakan zeolit didasarkan atas sifat utama zeolit yang selektif terhadap molekul, sehingga hanya dapat menerima satu jenis molekul untuk lewat sedangkan molekul lain akan ditahan. Dengan sifat tersebut maka penggunaan zeolit dapat dipakai pada proses pemisahan campuran gas/cairan dan pengeringan gas.

Dalam keadaan normal, ruang hampa dalam kristal zeolit terisi oleh molekul air bebas yang berada di sekitar kation. Bila kristal zeolit dipanaskan pada suhu 300-400°C maka air tersebut akan keluar sehingga zeolit dapat

berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan. Adsorpsi kimia dan adsorpsi fisika dapat terjadi sekaligus pada zeolit (Poerdjono,1997).

#### 1.1.4.2 Zeolit sebagai Penukar Ion

Kemampuan zeolit sebagai penukar ion tergantung pada banyaknya kation tukar pada zeolit. Banyaknya kation tukar pada zeolit ditentukan oleh banyaknya kation  $\text{Si}^{4+}$  yang diganti oleh kation lain yang bervalensi tiga atau lima. Pada zeolit alam  $\text{Si}^{4+}$  biasanya digantikan oleh kation  $\text{Al}^{3+}$ , sehingga kapasitas tukar kation ditentukan oleh perbandingan Si terhadap Al. Kation tukar pada zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dari logam alkali atau alkali tanah yang lain karena kation tukar tidak terikat dalam rangka zeolit oleh empat atom oksigen seperti  $\text{Si}^{4+}$  dan  $\text{Al}^{3+}$ . Contoh pertukaran kation dengan Na sebagai logam alkali:



#### 1.1.4.3 Zeolit sebagai Katalisator

Zeolit merupakan katalis yang cukup efektif untuk proses alkilasi hidrokarbon, isomerisasi, dan perengkahan. Tiga sifat zeolit yang berperan dalam fungsinya sebagai katalis adalah

1. Penyaring molekul. Sifat ini menyeleksi pereaksi, hasil antara dan produk akhir yang terlibat dalam proses katalisis oleh zeolit katalis.
2. Pusat asam. Adanya pusat asam ini memberikan medium yang kondusif untuk proses katalisis.
3. Rasio Si/Al yang tinggi menyebabkan keasaman tinggi. Setiap jenis zeolit mempunyai batas Si/Al yang optimum untuk bahan katalis.

Zeolit dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi katalitik. Ciri paling khusus dari zeolit adalah ruang kosong yang membentuk saluran di dalamnya. Bila zeolit digunakan pada proses katalisis maka akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas antar kristal dan reaksi kimia juga terjadi di permukaan saluran tersebut.

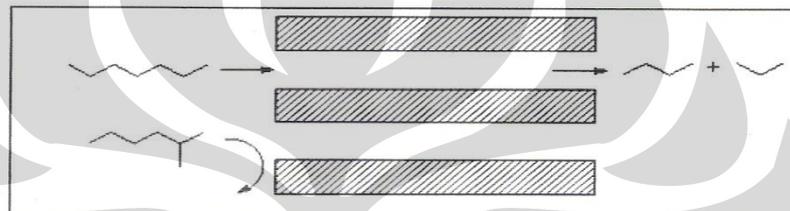
##### a. Zeolit Sebagai Katalis Selektif Bentuk

Zeolit dimanfaatkan sebagai katalis karena tersedianya pusat aktif dalam sistem pori katalis dan pori tersusun atas satu atau lebih ukuran yang seragam.

Sistem pori ini berhubungan dengan sifat kristal dari zeolit. Ukuran pori yang sesungguhnya terbentuk dari struktur cincin pada prakteknya menjadi lebih kecil. Katalis selektivitas dikelompokkan kedalam beberapa kelompok, yaitu:

### 1. Selektivitas Reaktan

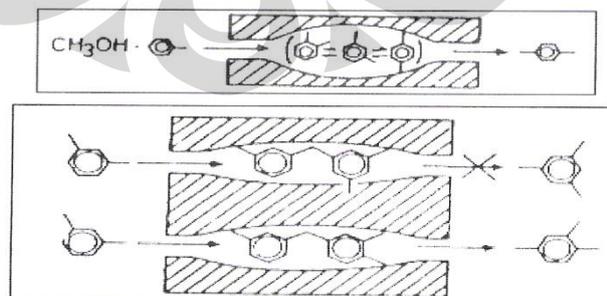
Hal ini berlaku pada umpan yang terdiri dari beberapa molekul, sementara sebagian saja yang selektif terhadap reaktan. Dengan kemampuan selektivitas bentuk zeolit, maka hanya rantai lurus saja yang dapat dilewatkan sementara rantai bercabang tidak. Proses ini dapat dilihat pada gambar berikut:



**Gambar 2.2** Rongga Selektif Reaktan Zeolit  
(Bhatia,2000)

### 2. Selektivitas Produk

Fungsi ini bermanfaat manakala produk yang dihasilkan dari suatu reaksi di dalam sistem pori terlalu beragam ukuran molekulnya, sementara hanya molekul dengan ukuran tertentu yang bisa melewati mulut pori, molekul yang tidak dikehendaki akan tersaring. Selanjutnya molekul yang tidak bisa melewati mulut pori tadi akan bereaksi menjadi reaktan yang lebih kecil. Proses ini dapat dilihat pada gambar berikut:



**Gambar 2.3** Rongga Selektif Produk

(Bhatia,2000)

## b. Zeolit Sebagai Katalis Asam

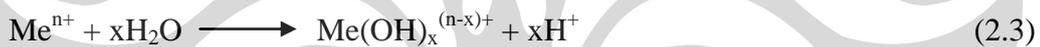
Zeolit dapat berfungsi sebagai katalis asam karena kationnya dapat dipertukarkan. Sebagai contoh, zeolit alam umumnya memiliki kation jenis alkali (misalnya  $\text{Na}^+$ ), jika kation ini ditukarkan dengan  $\text{NH}_4^+$  yang diikuti pemanasan, maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion  $\text{H}^+$ . Secara katalitik ion berfungsi sebagai pusat aktif (inti aktif). Kemampuan zeolit sebagai katalis dikarenakan zeolit memiliki sifat-sifat tertentu, diantaranya yaitu :

### 1. Keasaman zeolit

Keasaman pada kerangka zeolit dapat dibagi dalam dua kelompok yaitu pusat asam Bronsted dan pusat asam Lewis.

a. Asam Bronsted, yaitu spesies yang dapat memberikan proton  $\text{H}^+$ . Bila  $\text{AlO}_4^-$  mengikat proton maka akan timbul suatu asam Bronsted. Proton ini menempel pada atom-atom oksigen *framework* yang berikatan dengan atom-atom silikon dan aluminium. Asam Bronsted dapat timbul melalui beberapa cara diantaranya:

Ionisasi air oleh kation-kation polivalen

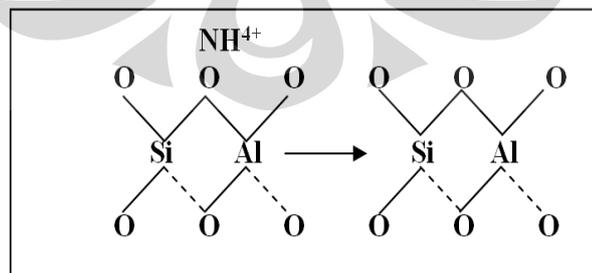


Perlakuan dengan larutan asam



Dekomposisi thermal dari zeolit hasil pertukaran ion dengan garam ammonium.

Hal ini dapat dilihat pada gambar 2.4 sebagai berikut :

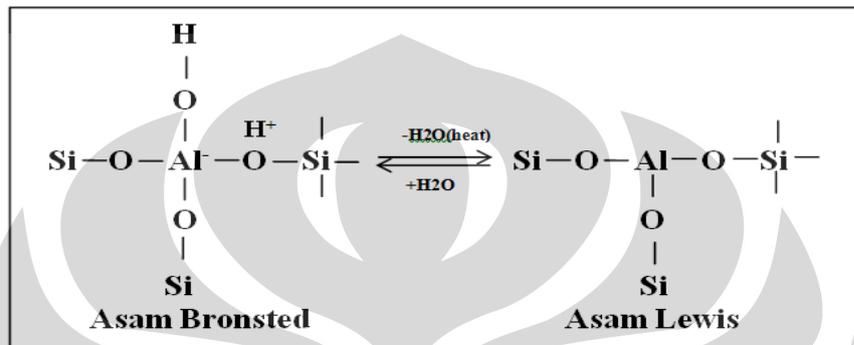


**Gambar 2.4** Dekomposisi Thermal ion Ammonium  
(Ribeiro,1984)

Reduksi logam dengan hidrogen oleh kation-kation logam transisi dalam zeolit dengan tujuan untuk membentuk H-zeolit.



a. Asam Lewis, yaitu spesies yang dapat menerima sepasang elektron bebas yang dikombinasikan dengan zat kedua yang mempunyai sepasang elektron bebas. Keasaman Bronsted dapat diubah menjadi keasaman Lewis dengan memanaskan pada suhu tinggi.



**Gambar 2.5** Perubahan Keasaman Zeolit

(Ribeiro,1984)

Pada gambar 2.5 terlihat bahwa Al mempunyai sisi yang dapat menerima sepasang elektron bebas sehingga dapat bertindak sebagai asam Lewis. Asam Lewis ini dapat berubah menjadi asam Bronsted dengan hadirnya H<sub>2</sub>O pada zeolit dengan disertai pemanasan. Zeolit yang telah melalui tahap pengasaman akan memiliki luas permukaan yang lebih tinggi sehingga perannya sebagai katalis ataupun penyangga dapat lebih baik.

#### 2. Sifat pori mikronya dapat ditentukan

Zeolit yang berbentuk kristal memiliki banyak ruang kosong yang dapat memegang peranan penting dalam proses katalisis.

#### 3. Ukuran kristal dan morfologinya yang dapat diubah-ubah

Secara umum aktivitas zeolit menurun dengan semakin meningkatnya ukuran kristal. Ukuran kristal yang besar menyebabkan distribusi Al pada kristal yang tidak merata terutama pada permukaannya sehingga keasaman dari katalis menurun.

#### 4. Kestabilan termal

Kestabilan termal adalah kemampuan zeolit untuk berfungsi pada temperatur tinggi.

#### 5. Kemampuan penggabungan dengan logam dan logam kompleks

Pertukaran ion logam atau logam kompleks yang diikuti prosedur reduksi yang sesuai dapat menghasilkan zeolit yang mengandung logam sebagai katalis bagi reaksi tertentu. Partikel logam kompleks yang berukuran kecil dan sesuai dengan ukuran pori atau saluran zeolit dapat dipertukarkan ke dalam zeolit dan memberikan sifat selektivitas tertentu pada zeolit.

#### c. **Fungsi Lain Zeolit Sebagai Katalis**

Fungsi zeolit sebagai katalisator pada sumber energi alam adalah membantu mempercepat reaksi seperti yang dipaparkan dibawah ini :

- Perengkahan (*cracking*).

Pemotongan rantai hidrokarbon panjang (jumlah atom C banyak) menjadi hidrokarbon pendek dengan jumlah atom C sedikit. Penggunaan zeolit sebagai katalisator untuk perengkahan (*cracking*) hidrokarbon dimulai tahun 1960 kemudian berkembang menggantikan pemakaian katalisator mineral aluminosilikat amorf. Beberapa contoh reaksi *cracking* yang memakai zeolit misalnya perengkahan pada n-heptana, n-heksana, minyak, residu dan minyak mentah. Proses lain misalnya pada fluida (minyak gas), 3-metil pentana, parafin, dan minyak bumi.

- Isomerisasi paraffin.

Dengan isomerisasi, normal paraffin dan paraffin bercabang sedikit dapat diubah menjadi hidrokarbon dengan cabang banyak dengan angka oktan tinggi. Untuk proses ini lebih baik dipakai zeolit X atau Y yang mengandung ion Pb, karena zeolit yang mengandung Ca saja tidak aktif untuk isomerisasi.

- Metanol menjadi bensin.

Perubahan metanol menjadi bensin pertama kali memakai katalisator zeolit NaX, tetapi lama kelamaan memakai zeolit asam. Selain itu penggunaan katalisator ZSM-5 sangat menarik karena dapat menghasilkan bensin bermutu tinggi secara langsung dari metanol hasil pembakaran batubara maupun gas alam. Keuntungan pengolahan metanol menjadi bensin dengan menggunakan ZSM-5 adalah :

- Hidrokarbon yang dihasilkan mempunyai C dengan rentangan yang tidak jauh (hanya mengandung metan sedikit dan tidak mengandung hidrokarbon dengan C lebih dari 11)
- Konversi metanol tinggi dan juga sangat selektif terhadap aromatik dan parafin dengan angka oktan tinggi.

- Alkilasi.

Alkilasi adalah proses penggantian ion  $H^+$  dari hidrokarbon oleh ion alkil. Penggunaan zeolit untuk proses alkilasi dalam industri minyak bumi sangat luas antara lain untuk alkilasi hidrokarbon aromatik, olefin, isoparaffin, benzen, toluen dan lain-lain. Alkilasi dapat sempurna bila reaktan bersifat sensitif terhadap asam.

## 2.2 Zeolit Sintetis ZSM-5

Zeolit ZSM-5 pertama kali ditemukan oleh Robert J. Argauer dan Bob Landolt dari *Applied Research and Development Divisions, Central Research Division Mobile* pada tahun 1963 (Meier, 1992). Selanjutnya pada tahun 1972, hasil penelitian tersebut dipatenkan dalam *US Patent*.

Zeolit terbentuk melalui proses hidrotermal dengan kondisi ringan yang khas. Sifat zeolit ditentukan oleh kondisi sintetik yaitu konsentrasi reaktan, pH, waktu, temperatur, serta sifat-sifat dan konsentrasi yang ditambahkan. Faktor-faktor penting yang berpengaruh dalam sintesis zeolit adalah (Bhatia, 2000):

1. Sifat reaktan dan perlakuan awal
2. Pemuatan campuran reaktan dan perlakuan awal serta komposisi kimia keseluruhan
3. Kehomogenan atau heterogen campuran
4. pH campuran
5. Temperatur gel rendah
6. Penambahan aditif khusus
7. Temperatur dan tekanan

ZSM-5 merupakan salah satu dari beberapa jenis zeolit. Zeolit sintesis jenis ZSM-5 dikembangkan oleh peneliti-peneliti *Mobile Oil Corp* sekitar tahun 1960. Material ini biasanya terbuat dari sistem campuran yang terdiri atas kation

logam alkali dalam kation organik atau kompleks. ZSM-5 bermanfaat **sebagai** katalis untuk berbagai jenis reaksi. Sebagai contoh, ZSM-5 banyak digunakan untuk mengkonversi metanol menjadi hidrokarbon. Pertama kali MTG (*Methanol To Gasoline*) diperkenalkan yaitu di New Zealand pada tahun 1984 menggunakan metanol dari gas alam (Champbell,1988).

ZSM-5 merupakan zeolit sintetik yang mempunyai permukaan inti asam dan struktur jaringan pori yang luas serta homogen. Struktur kerangka jenis bahan alumino silikat pada ZSM-5 terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium. Kemampuan ZSM-5 untuk mempercepat banyak reaksi sangat terkait dengan sifat keasamannya dan parameter penting ZSM-5 dapat dikontrol dengan rasio Si/Al. Namun, beragamnya variasi Si/Al ini sama sekali tidak akan mempengaruhi struktur kerangka ZSM-5 tetapi diharapkan dapat menyebabkan pertukaran dalam asam dan distribusi kekuatan asam.

Selain itu, ZSM-5 memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi serta *yield* ringan campuran hidrokarbon cair ( $C_1 - C_5$ ) maupun gas ( $> C_5$ ) (Costa *et al*,1992). ZSM-5 merupakan katalis yang memiliki toleran cukup tinggi terhadap air sehingga masih dapat teraktivasi walaupun intensitas kontak dengan air cukup tinggi. Oleh karena sifatnya inilah, ZSM-5 dipilih sebagai katalis untuk konversi katalitik aseton menjadi hidrokarbon. Namun, umumnya katalis jenis zeolit mudah mengalami deaktivasi, tidak terkecuali pada ZSM-5 ini. Hal ini disebabkan terbentuknya *coke* yang menutupi pori-pori dan inti aktif katalis.

Sintesis ZSM-5 telah banyak dilakukan dengan berbagai macam prosedur dan reaktan dengan tujuan untuk mendapatkan kristal ZSM-5 dengan ukuran yang lebih besar dan seragam serta untuk mempelajari peran dan pengaruh senyawa organik yang selalu ditambahkan dalam sintesis ZSM-5.

### **2.3 Penggunaan ZSM-5**

Sama halnya dengan zeolit alam, ZSM-5 berfungsi sebagai katalis dan penukar ion. Sebagai penukar ion zeolit dapat membentuk *templating agent* dalam rangka jaringan polimer yang bersifat *mobile* dan sudah dipertukarkan ion lain. Fungsi sebagai penukar ion dalam ZSM-5 adalah pertukaran ion  $Na^+$  dan  $H^+$  karena pengaruh asam pada saat pengaktifan. Fungsi lain sebagai katalis adalah

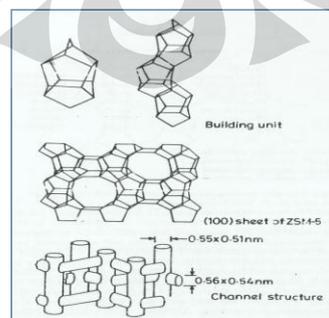
mempengaruhi kecepatan reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan karena mampu menaikkan perbedaan *path* molekuler dari reaksi.

Namun, katalis jenis zeolit mudah mengalami deaktivasi, termasuk juga pada ZSM-5. Beberapa faktor yang mempengaruhi kemampuan katalis dalam menahan aktivitas dan selektivitas dalam rentang waktu tertentu yaitu jenis reaksi, jenis zeolit, dan kondisi reaksi yang digunakan. Oleh karena itu, *time on stream reaction test* tetap diperhatikan dalam memilih dan menentukan jenis katalis sesuai dengan reaksi dan kondisi operasinya.

#### 2.4 Struktur ZSM-5

ZSM-5 memiliki kerangka tiga dimensi dari tetrahedral yang sangat berhubungan dengan atom O dan di dalam struktur Si<sup>+</sup> dapat diganti dengan Al<sup>3+</sup>. Sifat unik ZSM-5 adalah bersifat asam dan sistem tiga dimensi dari saluran yang berpotongan yaitu saluran lurus yang berbentuk elips (0.51 x 0.55 nm) dan saluran zig-zag bundar (0.54 x 0.5 nm).

Kerangka ZSM-5 terdiri atas konfigurasi baru yang berhubungan dengan tetrahedral yang ditunjukkan pada gambar 2.6 dan memiliki lima cincin. Unit ZSM-5 tersebut melewati pinggiran rantai seperti yang ditunjukkan pada gambar 2.6 berikut ini. Rantai-rantai dapat dihubungkan ke bentuk lembaran-lembaran dimana lembaran-lembaran tersebut memegang peranan penting dalam struktur kerangka tiga dimensi. Struktur ZSM-5 dan ZSM-11 sangat berhubungan erat dan menunjukkan bahwa atom Si dapat tersubstitusi untuk aluminium tanpa dipengaruhi struktur dasar hingga kisi-kisi yang terdiri dari SiO<sub>2</sub> murni.



**Gambar 2.6** Struktur ZSM-5

(Bhatia,2000)

Kerangka ZSM-5 merupakan kerangka yang tidak bermuatan (anionik) dan menstabilkan pertukaran kation. Kerangka SiO<sub>2</sub> murni adalah netral tetapi bila salah satu dari tetravalen Si disubstitusi dengan trivalen Al untuk menghasilkan aluminosilikat, maka kerangka akan bermuatan negatif dan adanya pertukaran ion misalnya dengan ion Na<sup>+</sup> diperlukan untuk membuat kerangka menjadi stabil.

## 2.5 Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 merupakan kristalisasi dari *gel aluminosilicate* dari larutan yang terdiri atas alkali hidroksida sebagai basa. Zeolit disintesis dari gel yang mengandung sumber silika, sumber alumina, kation organik atau inorganik, agen mineralisasi, dan air. Barrer menemukan bahwa adanya kation organik dengan alkali akan membentuk struktur kristal. Organik kation yang biasa digunakan yaitu alkil Ammonium (R<sub>4</sub>N<sup>+</sup>), Alkylphosponium (R<sub>4</sub>P<sup>+</sup>) dan organik kompleks. Dalam sintesis zeolit kation organik alkilammonium yang lebih banyak digunakan adalah phosponium kation.

Fasa kristalinitas pada pembentukan zeolit bergantung pada komposisi gel. Dengan pertukaran kation organik atau inorganik, agen mineralisasi, dan rasio mol Si/Al, maka akan didapatkan struktur kristal yang berbeda dengan ukuran dan struktur pori yang bervariasi pada zeolit. Pengembangan struktur zeolit yang beraneka ragam dilakukan dengan menggunakan variasi kation organik. Meskipun bentuk pori yang dihasilkan tidak persis sama seperti pada bentuk senyawa organik, penggunaan senyawa partikular organik akan menghasilkan pembentukan lima struktur pori kristalinitas yang spesifik.

Senyawa organik ini disebut dengan *template*. Kation alkali seperti Na atau K juga merupakan komponen utama pada campuran reaktan. Kation ini mampu mempercepat nukleasi dan pertumbuhan kristal pada zeolit. Bahkan mungkin saja dapat mempengaruhi proses polimerisasi dan depolimerisasi silika pada gel. Ketika ion alkali berlebih digunakan, akan terbentuk lapisan silika.

Agen mineralisasi sangat penting pada proses sintesis zeolit. OH<sup>-</sup> dan F<sup>-</sup> merupakan senyawa yang digunakan sebagai agen mineralisasi. Selain itu, waktu reaksi, temperatur, *seeds*, *aging*, dan kondisi wadah reaksi (*statis* atau *rotating*) dapat mempengaruhi struktur akhir dari zeolit yang terbentuk. Bila wadah reaksi

dibiarkan statik pada *autoclave*, maka akan membutuhkan waktu yang lebih lama dibandingkan dengan wadah reaksi yang digunakan dalam kondisi *rotating* atau diaduk dengan menggunakan *stirrer*. Temperatur sintesis yang tinggi biasanya membuat waktu reaksi menjadi lebih cepat. Struktur kristal yang berbeda dapat divariasikan dengan memvariasikan lama atau waktu reaksi. Temperatur yang optimum untuk sintesis zeolit adalah 100-180°C.

Ada dua cara yang biasa digunakan dalam sintesis zeolit. Cara pertama yaitu dengan memanfaatkan *driving force* kation organik untuk mensintesis zeolit dengan struktur *intracrystalline* pori besar, misalnya zeolit type X dan type Y yang biasa digunakan dalam proses katalitik *cracking*. Pori zeolit yang besar akan memecah fraksi berat molekul petroleum. Cara yang kedua untuk mensintesis zeolit yaitu dengan memperbesar rasio Si/Al. Bila rasio Si/Al meningkat, maka kestabilan asam juga akan meningkat.

Untuk sintesis ZSM-5, aerosil atau natrium silikat biasanya digunakan sebagai sumber silika yang ditambahkan ke dalam larutan encer *tetrapropyl* dan *tetrabutyl ammonium hidroxide* atau *tetraethyl ortho silicate*. Natrium aluminate dilarutkan dalam larutan NaOH pekat dan ditambahkan ke larutan sebelumnya dan diaduk cepat. Gel akan terbentuk dengan komposisi molar sebagai berikut :



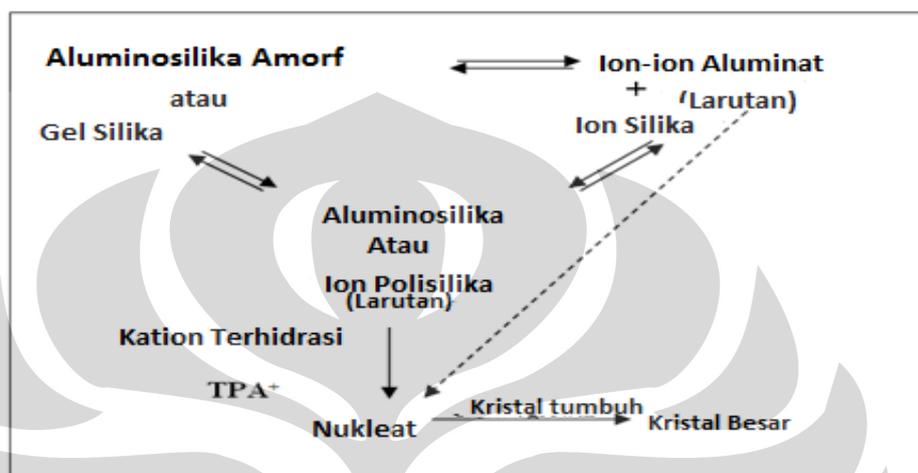
Dimana R menunjukkan masing-masing molekul tetra-alkyl.

Gel tersebut dimasukkan ke dalam *autoclave* dan diaduk selama 3 hari. Kemudian padatan dicuci, dikeringkan dan dikalsinasi dengan aliran udara kering. Kalsinasi dilakukan selama tiga hari dengan aliran oksigen. Selanjutnya dilakukan *ion exchange* terhadap sampel. Setelah dilakukan pertukaran ion, sample kembali dikeringkan dan dikalsinasi. Maka akan dihasilkan unit sel ZSM-5 sebagai berikut



Sintesis ZSM-5 dibuat dalam bentuk fasa kristal pada range temperatur 80-167°C. Kristalisasi zeolit dari *hydrogels* mencakup nukleasi dan pertumbuhan kristal. Pembentukan nuklei merupakan pengaruh dari adanya ion hidroksida. Pada saat larutan aluminate dan silika atau anion polisilika dicampurkan ke dalam *hydrogels*, basa kuat seperti NaOH atau TPAOH akan mempercepat pelarutan gel dan pembentukan  $\text{Al}(\text{OH})_n$ . Ion terlarut silika dan alumina dapat juga mengalami

polimerisasi menjadi aluminosilika atau ion polisilika. Aluminosilika dan polisilika dapat menyusun kembali kation menjadi nuklei dari zeolit. Peran kation organik dalam proses kristalisasi dan sintesis ZSM-5 dapat dilihat pada gambar 2.7 berikut, katalis inilah yang akan dipakai untuk reaksi konversi katalitik dalam penelitian ini.



Gambar 2.7 Sintesis ZSM-5 dan Kristalisasi

## 2.6 Sintesis ZSM-5 Dengan Metode Hidrotermal

Sintesis hidrotermal merupakan reaksi yang berlangsung pada suhu dan tekanan yang sangat tinggi ( $> 100^{\circ}\text{C}$ ,  $> 1$  bar) dalam larutan *aqueous* dan kondisi yang tertutup rapat (*closed system*). Teknik sintesis secara hidrotermal bukan hanya diterapkan untuk sintesis zeolit dan material berpori sejenisnya saja tetapi juga banyak diaplikasikan untuk preparasi material inorganik penting seperti konduktor superionik, sensor kimia, *electronically conducting solid*, material magnetik, dan *luminescence phosphor*.

Teknik hidrotermal ini memiliki beberapa keuntungan diantaranya meningkatkan kerekatifan reaktan, mudah untuk melakukan pengontrolan larutan atau reaksi interfasa, pembentukan fasa metastabil, menghasilkan fasa kondensasi yang unik, mengurangi polusi udara, dan mengurangi konsumsi energi.

Berdasarkan temperatur reaksi, sintesis hidrotermal dapat dibagi menjadi dua kategori yakni reaksi subkritisal dan superkritisal. Pada subkritisal sintesis digunakan rentang temperatur  $100^{\circ}\text{C}$ - $240^{\circ}\text{C}$  sedangkan untuk superkritisal sintesis digunakan temperatur hingga  $1000^{\circ}\text{C}$  atau lebih dan tekanan dapat meningkat

hingga lebih dari 3000 bar. Air dapat berperan sebagai agen mineralisasi. Pada kondisi hidrotermal, sifat fisika dan kimia dari reaktan dapat berubah secara signifikan.

Temperatur dan tekanan tinggi pada kondisi hidrotermal akan mengakselerasi laju reaksi ion kompleks, intensitas reaksi hidrolisis, mengubah potensial reduksi oksidasi (redoks) reaktan. Oleh sebab itu, kondisi hidrotermal akan meningkatkan kereaktifan reaktan dengan kelarutan yang rendah pada temperatur *ambient*. Konstanta dielektrik air akan meningkat seiring dengan peningkatan temperatur dan tekanan. Dengan kata lain, kepolaran air semakin meningkat.

Viskositas air menurun dengan meningkatnya temperatur sehingga mobilitas molekul atau ion dalam air pada kondisi hidrotermal akan meningkat secara signifikan. Secara umum, pada kondisi hidrotermal, air memiliki peranan sebagai pelarut, mengubah sifat fisika dan kimia reaktan dan produk, mengakselerasi reaksi, ikut bereaksi bersama reaktan lainnya pada beberapa reaksi, dan *transferring pressure*. Proses sintesis dengan teknik hidrotermal biasanya dilakukan dengan menggunakan *vessel* yang dilengkapi dengan *seal* untuk mencegah keluarnya panas atau kebocoran lainnya. Untuk skala laboratorium biasa digunakan *autoclave stainless steel*.

## 2.7 Material Untuk Sintesis Zeolit

Proses sintesis zeolit harus dilakukan pada kondisi yang sangat steril dan harus bebas pengotor. Pembentukan kristal zeolit sangat sensitif sehingga bila terdapat sedikit saja pengotor saat sintesis, maka akan mempengaruhi proses nukleasi dan pertumbuhan kristal, bahkan beberapa dapat mengakibatkan terbentuknya nukleat lain selain ZSM-5. Oleh sebab itu, pemilihan dan perlakuan terhadap sumber material untuk sintesis zeolit sangat penting dilakukan. Berikut akan dijelaskan material penting untuk sintesis zeolit:

### a. Air Demineralisasi

Air demineralisasi berperan sebagai agen mineralisasi sehingga dalam perhitungan berat dan komposisi reaktan, kadar air yang diperlukan harus turut diperhitungkan. Dalam menghitung kadar air yang diperlukan untuk proses

sintesis, harus berhati-hati. Reaktan lain seperti fume silika sebagai sumber silika misalnya memiliki kandungan air 3% dari beratnya.

Sementara aluminium nitrat, sebagai sumber alumina memiliki kandungan air sebanyak 48% berat aluminium nitrat. Selain itu, pada beberapa campuran reaksi, komposisi diberikan sebagai oksida, beberapa hidroksida merupakan oksida ditambah dengan air. Misalnya,  $\text{NaOH} = \frac{1}{2} \text{Na}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  (22.5% berat  $\text{H}_2\text{O}$ ). Selain itu harus dipertimbangkan pula keberadaan air bebas pada reaktan-reaktan yang akan digunakan.

Perhitungan kadar air harus memperhitungkan semua jenis faktor di atas, kandungan air dalam setiap reaktan hidrat, kandungan air dalam reaktan oksida, dan kandungan air bebas pada reaktan-reaktan lainnya. Oleh sebab itu, penggunaan air pada saat sintesis merupakan pengurangan jumlah air total yang dibutuhkan dengan kandungan air pada reaktan lainnya yang turut digunakan bersama untuk sintesis zeolit.

#### b. Sumber Silika

Sumber silika yang banyak digunakan untuk proses sintesis zeolit adalah waterglass. Zeolit dengan kadar alumina yang rendah dapat disintesis menggunakan fume silika sebagai sumber silika. Kandungan air pada fume silika sangat rendah yakni 3% dari berat fume silika. Produk yang dihasilkan dengan menggunakan fume silika sebagai sumber silika tanpa penambahan sumber silika adalah  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  kurang dari 20.000.

Tetrametil dan tetraetilortosilikat memiliki tingkat kemurnian yang sangat tinggi (hampir tidak terdapat kontaminan) dan menghasilkan yield rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  produk yang sangat tinggi. Untuk menghindari kontaminasi, wadah plastik seperti polypropilen dan teflon sangat dianjurkan untuk digunakan pada keseluruhan proses sintesis, mulai dari preparasi dan pencampuran reaktan hingga tahap kristalisasi.

Wadah yang terbuat dari gelas atau gelas beaker harus dihindari karena ketika pencampuran reaktan berlangsung, silika, alumina, dan boron yang terkandung dalam gelas beaker akan terlepas dan ikut bereaksi bersama reaktan. Sedangkan untuk proses kristalisasi sebaiknya menggunakan *vessel* dengan *portable teflon-lined stainless steel*.

Teflon sangat tidak reaktif sehingga proses kristalisasi akan berlangsung pada kondisi yang sangat steril dan tidak ada pengotor. Selain itu penggunaan teflon juga menguntungkan karena teflon dapat memerangkap panas sehingga proses kristalisasi pada suhu tinggi dapat berlangsung optimal.

### c. Sumber Alumina

Beberapa sumber alumina yang biasa digunakan untuk mensintesis zeolit adalah alumunium nitrat, alumunium sulfat, natrium alumina, dan lain-lain. Penggunaan sumber alumunium yang berasal dari golongan garam-garaman memiliki kerugian yakni setelah kondisi pH tepat atau setelah penambahan larutan alkali silika ke dalam larutan alumina untuk membentuk gel aluminosilika, akan terjadi letupan-letupan yang diakibatkan karena adanya reaksi antara larutan alkali dengan larutan alumina yang bersifat asam sehingga akan terbentuk garam alkali yang memiliki efek elektrostatis yang kuat. Untuk menghindari hal tersebut, ada baiknya menggunakan natrium alumina agar alumina tidak berada dalam kondisi ionik dan dengan menggunakan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang lebih rendah.

Namun natrium alumina yang biasa dijual oleh kebanyakan supplier, biasanya telah didiamkan berhari-hari di dalam gudang sehingga dan dapat teroksidasi membentuk hidrat alumunium hidroksida sehingga tidak dapat digunakan untuk sintesis zeolit. Natrium alumina dilarutkan secara sempurna dengan air menggunakan stirrer pada temperatur ambient selama beberapa menit.

Namun bila natrium alumina telah terkontaminasi akibat *aging* (tidak menggunakan natrium alumina fresh), maka ia tidak akan larut dalam air dan memerlukan treatment khusus. Oleh sebab itu penggunaan natrium alumina sebagai sumber alumina masih jarang digunakan. Lazimnya sintesis zeolit menggunakan alumunium sulfat sebagai sumber alumina.

## 2.8 Nukleasi

Nukleasi merupakan proses terbentuknya nukleat-nukleat yang akan mengawali proses pertumbuhan kristal. Nukleat tersebut dapat dikatakan juga sebagai inti kristal dan dapat mengalami pertumbuhan yang semakin besar atau

tidak tumbuh sama sekali dan tetap menjadi nukleat. Beberapa hal penting dalam proses nukleasi diantaranya: (Breck,1974)

1. Laju nukleasi meningkat seiring dengan peningkatan proses *undercooling* atau dengan kata lain seiring dengan kenaikan kestabilan. Namun, viskositas menurun seiring dengan peningkatan proses penurunan temperatur (*undercooling*).
2. Proses nukleasi tidak dapat diamati pada periode inkubasi
3. Peningkatan waktu inkubasi dapat berubah secara signifikan oleh adanya sedikit saja perubahan komposisi.

Mekanisme nukleasi pada sistem liquid-solid dapat dibagi menjadi 2 kategori:

- *Primary Nucleation*

- a. Nukleasi homogen

Proses nukleasi berlangsung dalam fasa liquid. Dimana pencampuran reaktan-reaktan untuk mensintesis zeolit akan menghasilkan suatu larutan homogen yang didalamnya dapat terinisiasi proses nukleasi pada kondisi operasi yang tepat.

- b. Nukleasi heterogen

Proses nukleasi yang berasal dari larutan gel *amorphous*. Pencampuran reaktan-reaktan untuk sintesis akan menghasilkan suatu larutan gel yang terdiri dari dua fasa yakni liquid dan solid. Nukleat-nukleat yang terbentuk umumnya jumlahnya lebih banyak karena berasal dari fasa liquid dan solid.

Pada proses *gel aging*, maka akan memungkinkan nukleat pada fasa gel berkontak dengan fasa liquid. Hal ini sangat baik untuk mempercepat proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Namun, bila proses *aging* ini dilakukan terlalu lama, maka kemungkinan nukleat yang terbentuk akan terlarut bersama fasa liquid dan akan mempengaruhi proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Namun demikian, proses nukleasi heterogen lebih banyak diminati daripada nukleasi homogen.

- *Secondary Nucleation*

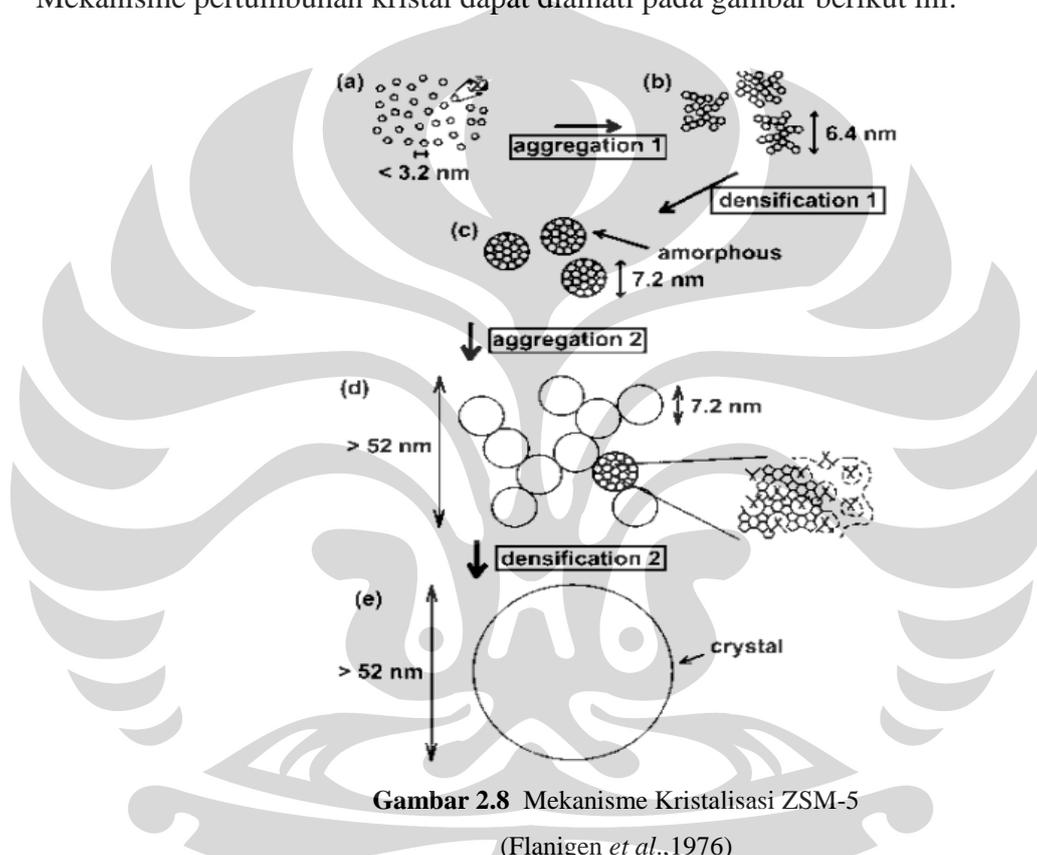
*Secondary nucleation* diakselerasi oleh kehadiran *parent crystal* pada fasa yang sama dan terjadi dengan energi aktivasi yang lebih rendah daripada *primary nucleation*. *Parent crystal* dapat berupa *seed* yang ditambahkan saat proses sintesis. Mekanisme *secondary nucleation* diinduksi oleh beberapa hal

**Universitas Indonesia**

diantaranya, *fluid shear*, *contact breeding*, dan *fracture*. Ketiganya membutuhkan pergerakan fluida yang cukup untuk menghancurkan *parent crystal* sehingga akan keluar nukleat kedua (*secondary nuclei*) dari permukaan *parent crystal*. *Secondary nucleation* dapat dipicu dengan cara agitasi atau pengadukan menggunakan stirrer.

## 2.9 Pertumbuhan Kristal Zeolit

Mekanisme pertumbuhan kristal dapat diamati pada gambar berikut ini:



**Gambar 2.8** Mekanisme Kristalisasi ZSM-5

(Flanigen *et al.*, 1976)

Mekanisme pertumbuhan kristal pada zeolit merupakan suatu proses kompleks yang melibatkan banyak fenomena kimia dan fisika. Pada gambar (a) nuklei terbentuk dari fasa hydrogel dengan ukuran diameter kurang dari 3,2 nm. Kemudian nuklei-nuklei yang terbentuk akan mengalami agregasi tahap pertama (gambar b) sehingga nuklei-nuklei yang berdekatan akan saling bergabung membentuk agregat-agregat dengan ukuran diameter yang otomatis ikut membesar hingga mencapai 6,4 nm.

Pada gambar (c) agregat yang terbentuk akan mengalami densifikasi tahap pertama menjadi gumpalan yang pori yang lebih terbentuk atau tersusun. Pada

gambar (d) terjadi proses agregasi tahap 2. Pada tahap ini, amorph zeolit yang terbentuk akan membesar dan terus tumbuh kemudian bergabung dengan amorph lainnya membentuk molekul besar dengan dimter lebih dari 52 nm. Tahap terakhir yakni pada gambar (e) terjadi proses densifikasi tahap 2. Pada tahap ini akan terbentuk kristal zeolit karena adanya pertumbuhan dari amorph yang terus membesar.

Secara umum pertumbuhan kristal memiliki karakteristik berikut:

1. Laju pembentukan benih kristal atau nukleus yang stabil meningkat seiring dengan peningkatan kondisi *supersaturation* atau *undercooling* dan biasanya meningkat dengan cara pengadukan. Kristal tidak akan terbentuk kecuali pada kondisi *undercooling* atau *supersaturation* yang rendah.
2. Pada kondisi yang sama, struktur atau bentuk kristal yang berbeda akan terbentuk pada laju pembentukan yang berbeda pula.

Keberhasilan proses nukleasi ditentukan secara kinetika dan dikarakterisasi oleh adanya waktu induksi yang dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu temperatur dan jenis kation organik yang digunakan. Laju pertumbuhan material baru dari kristal pada proses pertumbuhan kristal ternyata konstan selama hampir di seluruh proses pertumbuhan kristal dan sebagian kecil diantaranya dipengaruhi oleh beberapa faktor yaitu kenaikan temperatur.

Fakta ini berkebalikan dengan proses nukleasi. Laju nukleasi meningkat sangat cepat dengan kenaikan waktu hingga mencapai titik maksimum, setelah itu akan turun secara signifikan. Hal ini dikarenakan adanya kompetisi antara proses nukleasi dengan proses pertumbuhan kristal. Pada proses pertumbuhan kristal diperlukan nutrisi kimia yang diambil dari nukleat yang terbentuk sehingga laju nukleasi akan meningkat hingga titik tertentu, yakni titik saat pertumbuhan kristal mulai berlangsung dan membutuhkan banyak nutrisi kimia yang diambil dari nukleat sehingga mengakibatkan penurunan laju nukleasi (Tanabe,1989). Variabel yang mempengaruhi proses kristalisasi diantaranya: (Ying,1984)

#### 1. Temperatur

Baik laju nukleasi maupun laju pembentukan kristal akan meningkat seiring dengan kenaikan temperatur. Waktu induksi pada pembentukan zeolit menurun

secara cepat dengan kenaikan temperatur. Temperatur mempengaruhi proses keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi.

## 2. pH

Kenaikan pH pada temperatur konstan akan mempengaruhi kinetika reaksi begitu juga bila temperatur naik pada pH yang konstan. Waktu induksi menurun seiring dengan kenaikan pH. pH mempengaruhi proses keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi dari aluminosilikat, dengan kata lain, ukuran dari aluminosilikat akan meningkat seiring dengan penurunan pH. Perbedaan ukuran pada *building blocks* menyebabkan perbedaan struktur kristal yang akan terbentuk.

## 3. Rasio Si/Al

Rasio mol Si/Al akan mempengaruhi morfologi kristal yang terbentuk. Semakin tinggi rasio mol Si/Al, maka persentase kristalinitas akan semakin tinggi dan ukuran kristal rata-rata kristal yang terbentuk akan semakin kecil.

## 4. Jenis kation organik atau ligan

Keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi dapat dipengaruhi oleh efek kestabilan dari jenis kation atau ligan tertentu dan sumber reaktan tertentu. *Building blocks* dan kation organik bersama-sama akan membentuk struktur kerangka kristal zeolit. Jenis kation atau ligan yang berbeda akan menghasilkan kerangka struktur yang berbeda pula.

## 5. Waktu

Kebanyakan struktur zeolit adalah *metastable* : umumnya mereka tidak terlalu terstabilkan secara hidrotermal. Oleh karena itu, dengan meningkatkan waktu, maka zeolit yang terbentuk akan terekristalisasi menjadi *denser structure*.

## 6. Konsentrasi

Reaksi dengan volume yang lebih besar menghasilkan rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang lebih besar pula pada produk.

## 7. Sumber silika

Sumber silika yang banyak mengandung monomer-monomer akan menghasilkan ukuran kristal rata-rata yang lebih kecil sedangkan sumber silika yang banyak mengandung polimer akan menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar.

## 2.10 Template Organik

Molekul yang memiliki sifat *hydrophobic intermediate* dapat berfungsi sebagai *template* pada proses sintesis zeolit. Sifat *hydrophobic intermediate* ini memungkinkan molekul organik ikut berpartisipasi dalam reaksi kimia membentuk sistem larutan gel serta memberikan *driving force* untuk interaksi dengan sumber silika.

*Template* organik berperan sebagai pemberi struktur pori pada kristal zeolit. Selain itu, *template* organik juga dapat berperan sebagai kation organik yang mampu mengakselerasi proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Selama proses nukleasi, molekul air yang berasal dari pelarut akan berada di sekitar *template* organik dan harus dipindahkan ke bagian kerangka spesi silika yang bersifat kurang polar. Selektivitas *template* organik dipengaruhi oleh karakteristik heteroatom (aluminium, germanium, boron, dan tembaga) dan konsentrasi.

Pada kebanyakan molekul *template* dengan kerangka terbuka (*open framework*) secara umum akan mengalami substitusi dengan heteroatom lebih banyak dibandingkan dengan kerangka tertutup. Adanya substitusi dengan heteroatom aluminium akan mengakselerasi pembentukan empat cincin sistem gel silika. Empat cincin tersebut sering diamati sebagai kerangka terbuka yang membangun unit-unit kecil. Berikut merupakan beberapa contoh *template* organik yang biasa digunakan untuk sintesis zeolit :

**Tabel 2.1** *Template* Organik Untuk Sintesis Beberapa Jenis Zeolit

Product	Group of compounds	Preferred comp.
ZSM-5	tetraalkylammonium cation trialkylamine and alkylhalogenide	TPA <sup>+</sup> TEPA <sup>+</sup> TPA and propylchloride
ZSM-11	tetraalkylammonium or tetraalkylphosphonium cation	TBA <sup>+</sup> TBA <sup>+</sup> , TBP <sup>+</sup>
ZSM-5 like	alkanolamine diamine mono-n-alkylamine alcohols and ammonia alcohols template-free	NH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH C <sub>6</sub> DN propylamine C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH

**Tabel 2.2** Jenis-Jenis Senyawa Organik yang Dapat Digunakan Sebagai *Template*

Type	Examples
organic cations	$R_4N^+$ , $R_4P^+$ polymeric cationic compound
organic molecules	diamine amine alcohols dioxane 2-aminopyridine
organic anions	alkylbenzolsulfonate polymeric anionic compound

Kondisi yang dibutuhkan suatu *template* untuk sintesis zeolit adalah sebagai berikut: (Bhatia,2000)

1. Molekul harus memiliki ukuran yang sesuai dengan ukuran pori zeolit
2. Molekul harus stabil pada kondisi sintesis
3. Molekul harus sesuai dengan permukaan bagian dalam kerangka zeolit dimana terjadi banyak kontak van der Waals tetapi dengan sedikit proses deformasi.
4. Molekul memiliki kemungkinan kecil untuk membentuk *complexes* dengan pelarut (air).
5. Molekul yang keras (rigid) akan membentuk clathrasil lebih mudah daripada molekul yang lebih fleksibel.
6. Kemungkinan untuk membentuk clathrasil akan meningkat seiring dengan kenaikan sifat basa atau kepolaran dari *guest molecule*.

Kondisi pertama menjelaskan bahwa molekul organik yang memiliki ukuran lebih besar daripada kerangka polihedral akan menyebabkan rintangan sterik yang dapat menghalangi pembentukan *clathrasil*. Dalam proses sintesis zeolit, penggunaan *template* dengan ukuran yang lebih besar akan menghasilkan zeolit dengan ukuran pori yang lebih besar pula untuk luasan tertentu. Bila ukuran *template* meningkat, produk hasil sintesis berubah dari clathrasil menjadi zeolit dengan ukuran mikro pori yang lebih besar.

Kondisi kedua menjelaskan bahwa *template* harus mampu bertahan pada kondisi keras, misalnya dengan kadar basa dan temperatur sangat tinggi selama

proses sintesis zeolit. *Template* yang terdekomposisi akan dengan mudah mempengaruhi struktur produk yang terbentuk.

Pada kondisi ketiga, jika *template* harus dideformasi untuk memenuhi atau menyediakan bentuk pori tertentu pada zeolit, tegangan distorsi akan dengan mudah mengganggu proses pembentukan struktur kristalinitas. Molekul organik harus distabilkan di dalam fasa kristalinitas inorganik melalui sebanyak mungkin interaksi van der Waals yang dapat terjadi.

Kondisi keempat menjelaskan bahwa ketika zeolit disintesis pada kondisi hidrotermal dengan larutan cair, *template* akan memiliki intermediate yang bersifat *hydrophobic*. Pada kondisi kelima, ketika *template* menjadi fleksibel, maka akan ada banyak keadaan meta stabil pada komposit inorganik-organik dimana *template* akan menyesuaikan dengan kondisi tersebut. Pada kondisi demikian, efek *structure directing* pada molekul organik akan melemah. Sebaliknya, jika molekulnya rigid, maka akan memiliki konfigurasi konformasional yang sangat terbatas dan akan membentuk fasa kristalinitas yang sama pada berbagai kondisi sintesis.

Untuk kondisi terakhir, pH yang lebih tinggi akan mempengaruhi kinetika pada proses hidrolisis silika. Sifat basa pada molekul organik membantu dalam hidrolisis silika. Fasa pembentukan zeolit tergantung terutama pada ukuran dan bentuk molekul organik daripada sifat kimia dari *template* itu sendiri (Hart, 1990).

Ketika *template* berukuran kecil, efek dari bentuk *template* menjadi tidak terlalu penting. Gerakan termal *template* pada temperatur tinggi akan menutupi semua perbedaan dalam hal bentuk. Jika ada bentuk geometri yang sesuai dengan komposit inorganik-organik oleh adanya kontak van der Waals, perubahan bentuk pada molekul organik akan menghasilkan fasa sintesis yang berbeda. Selain itu, untuk mensintesis zeolit dengan struktur baru, *template* organik digunakan untuk mengontrol pertumbuhan kristal zeolit.

## 2.11 Menghilangkan *Template* Organik dari Permukaan Pori Zeolit

Setelah proses sintesis berlangsung, zeolit yang terbentuk menjadi tidak berpori karena *template* organik menutupi pori kristal zeolit. Untuk menghasilkan zeolit yang berpori maka *template* organik perlu dihilangkan. Beberapa faktor yang mempengaruhi proses penghilangan *template* organik ini di antaranya adalah ukuran pori zeolit, ukuran *template*, dan interaksi antara *template* dengan kerangka zeolit. Metode yang lazim digunakan untuk menghilangkan *template* ini yaitu dengan teknik kalsinasi dan ekstraksi.

### a. Kalsinasi

*Template* organik dihilangkan dengan pembakaran pada temperatur tinggi dalam aliran oksigen atau udara. Temperatur akhir pembakaran dapat mencapai 700°C. Selama proses kalsinasi, temperatur lokal tinggi dan terjadi pembentukan air sehingga kerangka zeolit ekstra atau berlebih dapat terbentuk. Misalnya, ketika zeolit dikalsinasi maka substansi pada kerangka aluminium akan terhidrolisis secara sempurna dan spesi aluminium non kerangka akan terbentuk (Bhatia, 2000).

Selain itu, pembakaran yang terjadi merupakan proses eksotermis sehingga dapat menghancurkan kerangka inorganik dan hal ini sering terjadi pada material kristalinitas yang sifat inorganiknya lebih lemah. Di samping itu, komponen organik akan hancur sempurna menjadi CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, dan H<sub>2</sub>O oleh adanya kalsinasi. Oleh karena itu, temperatur tinggi pada proses kalsinasi untuk menghilangkan *template* sangat tidak diinginkan.

### b. Ekstraksi

Ada cara lain yang dapat digunakan untuk menghilangkan *template* dari material zeolit yakni dengan ekstraksi. Banyak metode ekstraksi yang telah dikembangkan untuk mengangkat *template* dari permukaan zeolit, diantaranya adalah *microwave-assisted template removal*, ekstraksi dengan superkritis CO<sub>2</sub>, dan dengan perlakuan ozon (Petrick, 1995). Teknik ekstraksi pun memiliki beberapa keterbatasan diantaranya jumlah *template* yang dapat diambil bergantung pada ukuran *template* dan kekuatan interaksi *template* dengan kerangka zeolit.

## BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

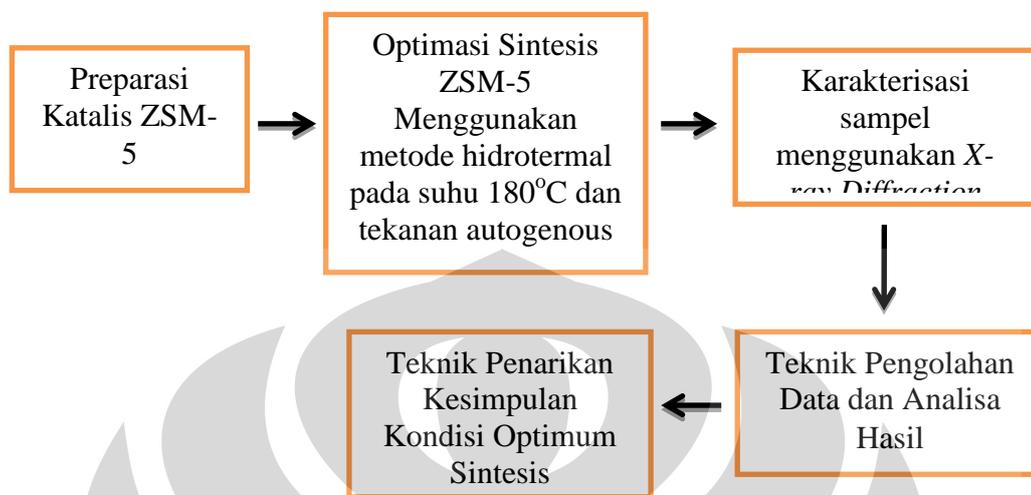
### 3.1 Rancangan Penelitian

Bentuk penelitian ini adalah eksperimen yang dilakukan dengan skala laboratorium untuk membuktikan, menjelaskan, dan mengembangkan teori sintesis katalis ZSM-5 sehingga dapat dilakukan optimasi pada berbagai variabel operasi. Penelitian ini difokuskan pada pengkajian sintesis katalis ZSM-5 ditinjau secara mikroskopik pada pembentukan gel aluminosilika, proses nukelasi hingga pertumbuhan kristal ZSM-5 termasuk di dalamnya berbagai jenis reaksi kondensasi-polimerisasi dan polimerisasi-depolimerisasi yang terjadi selama pembentukan kristal ZSM-5.

Sebelum melakukan optimasi kondisi operasi pada sintesis ZSM-5, terlebih dahulu dilakukan pengkajian terhadap periode induksi dan pertumbuhan kristal ZSM-5. Pengkajian dilakukan dengan melihat pola pertumbuhan kristal ZSM-5 pada beberapa waktu kristalisasi. Selanjutnya dengan menghitung persentase kristalinitas dan ukuran kristal rata-rata ZSM-5 pada tiap waktu kristalisasi tersebut, akan terlihat pola pertumbuhan kristal ZSM-5. Dengan mengacu pada hasil pengkajian ini, dapat ditentukan waktu kristalisasi yang akan digunakan nantinya pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Variasi pertama adalah rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan menggunakan acuan waktu kristalisasi. Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap persentase kristalinitas dan ukuran kristal yang dihasilkan sehingga didapatkan rasio mol optimum. Kemudian *gel* aging divariasikan dengan menggunakan waktu kristalisasi dan rasio mol optimum pada variasi sebelumnya. Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh *gel aging* terhadap persentase kristalinitas sehingga pada bagian akhir didapatkan kondisi sintesis yang optimum berdasarkan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , waktu kristalisasi, dan *gel aging* dengan menggunakan parameter persentase kristalinitas. Parameter keberhasilan proses

sintesis ZSM-5 ini dilakukan dengan menggunakan karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) yang digunakan untuk melihat struktur kristal yang terbentuk.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

## 3.2 Tahapan Penelitian

### 3.2.1 Tahap Preparasi Sintesis ZSM-5

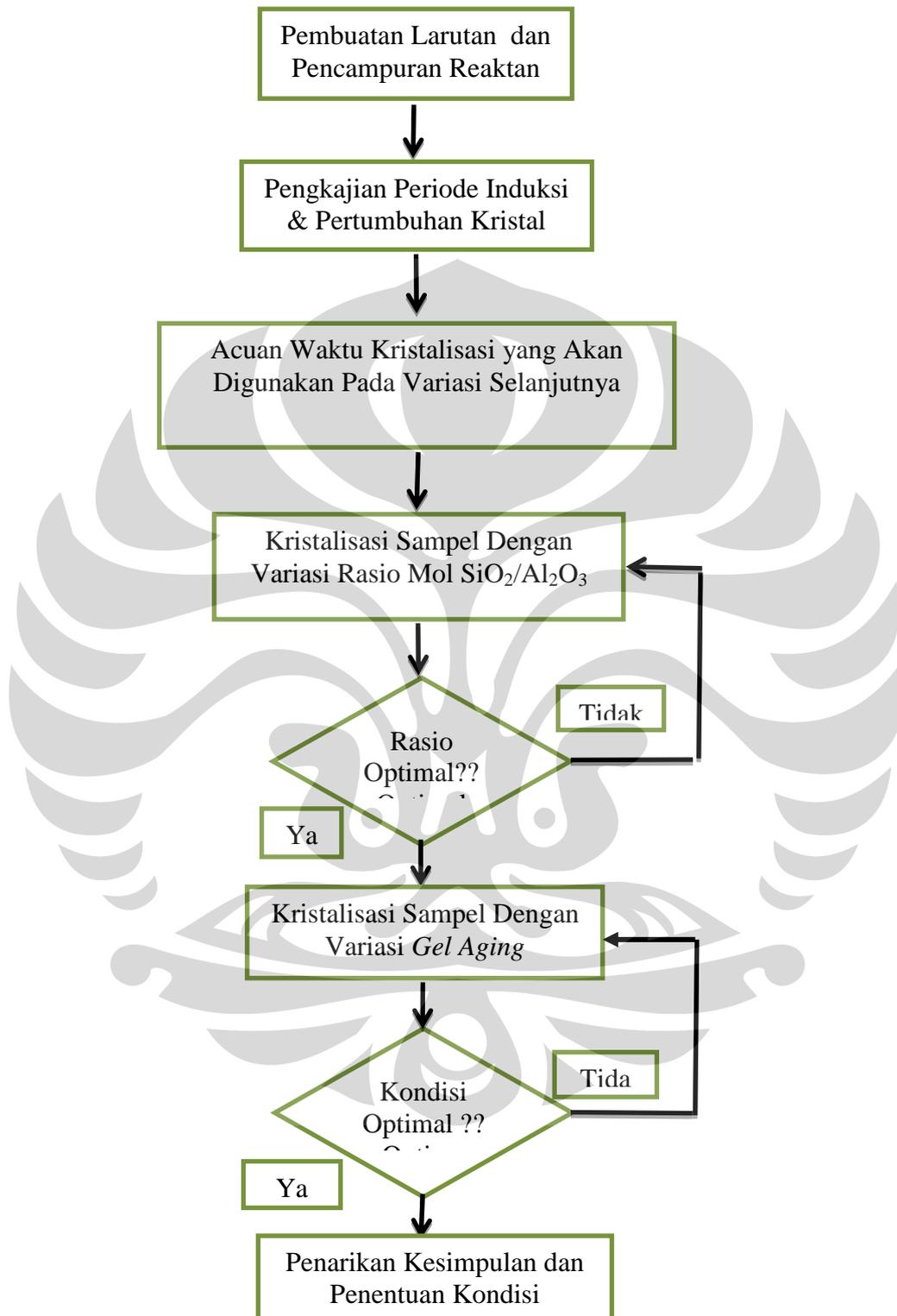
Tahap preparasi merupakan tahap awal yang dilakukan sebelum memulai proses sintesis ZSM-5. Preparasi ini meliputi penentuan metode atau teknik sintesis yang akan digunakan, penentuan variasi kondisi operasi saat sintesis ZSM-5, penentuan dan pengadaan bahan baku yang digunakan sebagai reaktan untuk proses sintesis ZSM-5, hingga penentuan berat atau komposisi bahan baku yang digunakan sebagai reaktan awal.

### 3.2.2 Tahap Sintesis Katalis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 dilakukan untuk mendapatkan kondisi optimum dengan memvariasikan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dan *gel aging*. Parameter kondisi optimum yang digunakan adalah persentase kristalinitas yang dihasilkan. Ukuran kristal juga dihitung pada pengkajian periode induksi untuk melihat pola pertumbuhan kristal ZSM-5 pada berbagai waktu kristalisasi. Selain itu, ukuran kristal juga dihitung pada variasi rasio mol dengan tujuan untuk melihat pengaruh rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap ukuran kristal yang dihasilkan sehingga dapat ditentukan rasio mol optimum tetapi bukan kondisi optimum sintesis ZSM-5. Optimasi sintesis ZSM-5 yang dilakukan dapat dilihat pada skema di bawah ini

Universitas Indonesia

### 3.2.2.1 Prosedur Optimasi Sintesis ZSM-5



Gambar 3.2 Diagram Alir Optimasi Proses Sintesis ZSM-5

Gambar 3.2 di atas menunjukkan prosedur optimasi pada proses sintesis ZSM-5. Pengkajian terhadap periode induksi dan pertumbuhan kristal ZSM-5 dilakukan terlebih dahulu sebelum melakukan optimasi pada beberapa variabel operasi. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan acuan dalam penentuan waktu kristalisasi yang akan digunakan pada variasi selanjutnya.

Variasi pertama adalah rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang dilakukan untuk menentukan rasio mol optimum pada proses sintesis ZSM-5. Parameter utama untuk menentukan rasio mol optimum adalah persentase kristalinitas dan ukuran kristal yang dihasilkan. Rasio optimum dicapai pada saat persentase kristalinitas yang dihasilkan tinggi dan ukuran kristal kecil. Bila variasi ini tidak menghasilkan rasio mol yang optimum, maka proses akan diulangi kembali tetapi bila dapat dihasilkan rasio mol optimum, proses dilanjutkan pada tahap selanjutnya.

Variasi terakhir adalah *gel aging*. Kondisi optimum sintesis ZSM-5 dicapai berdasarkan parameter persentase kristalinitas yang dihasilkan. Bila proses belum optimal, maka akan diulangi kembali tetapi bila optimum akan dilanjutkan pada tahap penarikan kesimpulan untuk menentukan kondisi optimum sintesis ZSM-5.

### 3.2.2.2 Metode Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 dilakukan dengan menggunakan teknik atau metode hidrotermal dimana pada kondisi hidrotermal ini reaksi terjadi pada temperatur dan tekanan tinggi ( $> 100^\circ\text{C}$  dan  $> 1$  bar) dalam larutan aqueous dan kondisi *closed system*. Pada kondisi hidrotermal, sifat fisika dan kimia dari reaktan dapat berubah secara signifikan.

### 3.2.2.3 Bahan Baku yang Digunakan Sebagai Reaktan

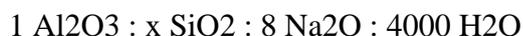
Berikut bahan baku yang digunakan sebagai reaktan pada penelitian ini:

**Tabel 3.1** Bahan Baku Sintesis ZSM-5

Jenis Bahan	Fungsi
Waterglass ( $\text{SiO}_2 = 46.68\%$ , $\text{Na}_2\text{O} = 48.02\%$ )	Sumber silikas
Aluminium sulfat hidrat [ $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ ]	Sumber alumina
Etilendiamin / EDA [ $\text{C}_2\text{H}_4(\text{NH}_2)_2$ ]	<i>Template</i> organik / pemberi struktur pori pada kristal ZSM-5
Air Demineralisasi ( $\text{H}_2\text{O}$ )	Agen mineralisasi dan pelarut

### 3.2.2.4 Komposisi Reaktan

Sintesis ZSM-5 menggunakan *template* organik dilakukan dengan menggunakan komposisi reaktan dengan perbandingan mol sebagai berikut (Hua *et al.*,2003) :



\*Keterangan :  $x$  = variabel bebas

### 3.2.2.5 Prosedur Sintesis ZSM-5

Prosedur untuk sintesis ZSM-5 adalah sebagai berikut :

1. *Pretreatment* pada *waterglass* dilakukan dengan cara mengaduknya menggunakan *strirrer* selama 8 jam pada temperatur 160°C.
2. *Waterglass* sebagai sumber silika dicampur dengan etilen diamin sebagai *template* dengan menggunakan air demineralisasi sehingga membentuk larutan (larutan A : untuk sintesis menggunakan *template*).
3. Melarutkan  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$  ke dalam  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dan ditambahkan dengan air demineralisasi sehingga membentuk larutan (kita sebut larutan B).
4. Mencampurkan larutan A ke dalam larutan B sambil diaduk menggunakan *stirrer* selama 15 menit hingga terbentuk gel yang homogen.
5. Masukkan gel yang terbentuk ke dalam *autoclave*. Selanjutnya gel akan mengalami kristalisasi.
6. Memfiltrasi produk yang dihasilkan kemudian mencucinya dengan air demineralisasi.
7. Mengeringkan produk yang terbentuk pada 110°C selama 12 jam dan diikuti dengan kalsinasi pada 500°C selama 8 jam.

Skema proses sintesis ZSM-5 dapat dilihat pada gambar 3.3 di bawah ini:

### 3.2.2.6 Kondisi Kristalisasi Sintesis ZSM-5

Vessel	: <i>Teflon-lined stainless steel</i> dalam oven elektrik
<i>Gel aging</i>	: 1-7 hari (variabel bebas)
Waktu	: 10- 48 jam (variabel bebas)
Temperatur	: 180°C
Tekanan	: Autogenous (kenaikan tekanan berdasarkan kenaikan suhu)
Agitasi	: Tidak ada

### 3.2.2.7 Bahan yang Digunakan Untuk Sintesis ZSM-5

1. *Waterglass* ( $\text{Na}_2\text{O} = 48.02 \%$ ,  $\text{SiO}_2 = 46.68 \%$ )
2.  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$
3. Asam Sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
4. Etilendiamin ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ )
5. Air demineralisasi

### 3.2.2.8 Alat yang Digunakan Untuk Sintesis ZSM-5

1. Modifikasi *autoclave* yakni *teflon-lined stainless steel* yang dipanaskan dalam oven elektrik untuk proses kristalisasi. Komponen alat yang digunakan untuk kristalisasi dapat dilihat pada gambar 3.3 di bawah ini.



Gambar 3.4 Teflon, *Stainless Steel*, dan Oven Elektrik Untuk Proses Kristalisasi

2. Neraca Analitik untuk menimbang berat reaktan.
3. *Hot Plate & Stirrer* untuk *pre-treatment* water glass.
4. Spatula untuk pengadukan pada proses pencampuran reaktan.
5. Gelas *beaker* sebagai wadah untuk mencampur reaktan.
6. Kertas saring untuk memfiltrasi hasil kristalisasi.
7. Corong *Buchner* untuk mewadahi kertas saring pada proses filtrasi.

### 3.2.2.9 Variabel Penelitian

Variabel yang diamati pada penelitian ini antara lain:

#### 1. Variabel Terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini adalah persen kristalinitas dan ukuran kristal. Persen kristalinitas merupakan parameter untuk menentukan waktu kristalisasi, rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dan *gel aging* optimum untuk optimasi kondisi sintesis ZSM-5 sehingga dapat menjawab tujuan penelitian ini. Sedangkan ukuran kristal pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  untuk menentukan rasio mol optimum.

#### 2. Variabel Bebas

Variabel bebas adalah variabel yang dapat dimanipulasi untuk menghasilkan kondisi optimum. Variasi yang dilakukan adalah sebagai berikut:

##### a. Variasi Waktu Kristalisasi Pada Studi atau Pengkajian Periode Induksi ZSM-5

Variasi waktu kristalisasi yang digunakan untuk melihat *induction period* dan pertumbuhan kristal ZSM-5 adalah: 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38, dan 42 jam. Hasil dari variasi ini dijadikan sebagai acuan dalam penentuan waktu kristalisasi yang akan digunakan pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

##### b. Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Variasi rasio mol yang digunakan untuk sintesis ZSM-5 adalah 30, 70, dan 100. Variasi ini dipilih untuk mewakili rentang bawah, tengah, dan atas pada variasi mol yang paling banyak digunakan untuk proses sintesis ZSM-5 yakni rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 10-100$ .

##### c. Variasi *Gel Aging*

Variasi yang digunakan adalah 1, 3, 5, dan 7 hari. Kondisi operasi yang digunakan adalah rasio mol optimum yang dicapai pada variasi sebelumnya untuk menghasilkan persentase krsitalinitas terbaik sehingga didapatkan kondisi sintesis ZSM-5 yang optimum.

### 3.3 Tahap Karakterisasi Katalis ZSM-5

Karakterisasi katalis dilakukan menggunakan alat *X-ray Diffraction* (XRD) milik Pusat Laboratorium Terpadu Universitas Islam Negeri Syarif Hidayatullah. Karakterisasi *X-ray Diffraction* bertujuan untuk melihat struktur kristal yang terbentuk. Uji karakterisasi ini dilakukan pada semua sampel yang dihasilkan untuk melihat keberhasilan proses sintesis ZSM-5.

Selain itu, karakterisasi juga dilakukan pada ZSM-5 komersil yang digunakan sebagai standar dalam perhitungan persentase kristalinitas sampel yang dihasilkan. Jangkauan sudut difraksi  $2\theta$  yang digunakan pada uji karakteristik XRD ini berkisar antara  $10^{\circ}$ - $100^{\circ}$ . *Tube anode* yang digunakan pada karakterisasi XRD ini adalah Cu- $\alpha$  dengan panjang gelombang  $1.54056 \text{ \AA}$ . Beberapa hal yang harus dilakukan dalam karakteristik katalis dengan menggunakan metode XRD ini yaitu:

1. Sampel dibuat sederhana sedemikian rupa sehingga sesuai dengan tabung Cu yang digunakan. Sebelum melakukan percobaan, dilakukan pemeriksaan terlebih dahulu terhadap peralatan yang akan digunakan.
2. Pengujian katalis dapat dilakukan dengan penggunaan prosedur pengujian yang telah ditetapkan.
3. Berat sampel yang akan diuji sama dengan berat ZSM-5 standar yang juga dikarakterisasi.

Dengan menggunakan data XRD ini dapat diamati proses pertumbuhan kristal ZSM-5 sehingga dapat dihitung *induction period*, periode pertumbuhan kristal, dan persentase kristalinitas. Kemudian data XRD dapat digunakan untuk menghitung ukuran kristal rata-rata.

### 3.4 Teknik Penarikan Data dan Analisa Hasil

Teknik pengolahan data dilakukan untuk menentukan kondisi optimum secara kuantitatif berupa perhitungan persentase kristalinitas yang dihitung dengan membandingkan intensitas relatif sampel dengan intensitas relatif standar ZSM-5 pada sudut tertentu. Perhitungan juga dilakukan terhadap ukuran kristal yang dihasilkan untuk menentukan rasio mol optimum yang akan digunakan pada

variasi *gel aging*. Perhitungan ukuran kristal dilakukan dengan menggunakan persamaan Debye Scherrer. Kemudian dari data-data perhitungan tersebut, dapat diplot beberapa grafik untuk melihat pengaruh variasi berbagai variabel operasi terhadap persentase kristalinitas dan ukuran kristal yang dihasilkan. Grafik-grafik tersebut antara lain grafik hubungan persentase kristalinitas dan ukuran kristal terhadap waktu kristalisasi, rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , serta pengaruh persentase kristalinitas terhadap *gel aging*.

### 3.4.1 Tahap Perhitungan Persentase Kristalinitas

Perhitungan persentase kristalinitas pada semua sampel dilakukan untuk melihat tingkat keberhasilan proses sintesis ZSM-5 sekaligus menjadi parameter untuk menentukan kondisi sintesis ZSM-5 yang optimal. Persentase kristalinitas menunjukkan seberapa banyak kristal ZSM-5 yang dapat terbentuk dibandingkan dengan ZSM-5 komersial.

Persentase kristalinitas ZSM-5 yang terbentuk dihitung dengan menjumlahkan intensitas relatif peak pada sampel kemudian dibagi dengan penjumlahan intensitas relatif peak standar. Perhitungan intensitas relatif peak dilakukan dengan menjumlahkan peak-peak pada *d-spacing* yang telah ditetapkan (jurnal US patent) kemudian dibagi dengan intensitas maksimumnya. Nilai *d-spacing* untuk pengukuran kristalinitas ZSM-5 telah dipatenkan oleh US Patent.

$$I_{\text{relatif}} = \frac{\text{Intensitas peak pada sudut } 2\theta}{\text{Intensitas maksimum}} \times 100\% \quad (3.1)$$

Tabel 3.2 Standarisasi Nilai *d-Spacing* Untuk Perhitungan Kristalinitas ZSM-5

Interplanar Spacing d (Å)	Relative Intensity
11 ± 0.2	S
10 ± 0.2	S
7.4 ± 0.15	W
7.1 ± 0.15	W
6.3 ± 0.1	W
6.04 ± 0.1	W

5.97 ± 0.1	W
5.56 ± 0.1	W
5.01 ± 0.1	W
4.60 ± 0.08	W
4.25 ± 0.08	W
3.85 ± 0.07	V.S
3.71 ± 0.05	S
3.04 ± 0.03	W
2.99 ± 0.02	W
2.94 ± 0.02	W

**Keterangan:** v.s = very strong, s = strong, w = weak

Nilai  $\Theta$  yang digunakan bergantung pada nilai *d-spacing* yang digunakan. Nilai *d-spacing* yang akan digunakan sebagai acuan pada penelitian ini adalah sebagai berikut (US patent) : 3.85, 7.4, 6.3, 5.56, 4.25, 2.99, dan 2.94. Kemudian dengan menggunakan persamaan Bragg akan didapatkan nilai sudut  $2\Theta$  yang dijadikan sebagai acuan perhitungan intensitas relatif setiap peak. Berikut persamaan Bragg yang digunakan:

$$2.d.\sin\Theta = \lambda \quad (3.2)$$

*X-ray Diffraction* dilakukan dengan menggunakan radiasi logam Cu-K $\alpha$  sehingga panjang gelombang yang digunakan dalam perhitungan adalah 0.154 nm. Rincian perhitungan nilai sudut  $2\Theta$  yang digunakan dapat dilihat pada bagian lampiran. Berdasarkan perhitungan, sudut yang akan diamati adalah  $12^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ ,  $29.8^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ .

Persentase kristalinitas dihitung dengan persamaan berikut :

$$\% \text{ Kristalinitas} = \left[ \frac{\sum I_{\text{relatif sampel}}}{\sum I_{\text{relatif standar}}} \right] \times 100\% \quad (3.3)$$

### 3.4.2 Tahap Perhitungan Ukuran Kristal

Perhitungan ukuran kristal dilakukan pada sampel dengan variasi waktu kristalisasi dan rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dengan mengetahui ukuran kristal pada berbagai variasi waktu kristalisasi, maka akan dapat diamati pola pertumbuhan kristal ZSM-5 hasil sintesis. Selain itu, dapat pula dianalisa lebih lanjut pengaruh

rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap ukuran kristal ZSM-5 sehingga dapat ditentukan rasio mol optimum yang akan digunakan pada variasi *gel aging*. Perhitungan ukuran kristal menggunakan persamaan Debye Scherer:

Keterangan:

$\tau$  = ukuran kristal (nm)

K = konstanta Scherrer yakni 0.89

$\lambda$  = panjang gelombang yang digunakan yakni 0.154 nm

$\beta$  = lebar pada setengah tinggi peak

Nilai  $\cos \Theta$  yang digunakan berasal dari nilai sudut  $\Theta$  yang sama dengan perhitungan persentase kristalinitas yakni  $12^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ ,  $29.8^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ .

### 3.4.3 Pembuatan Grafik Persentase Kristalinitas Terhadap Waktu Kristalisasi Pada Studi Periode Induksi dan Pertumbuhan Kristal ZSM-5

Grafik hubungan persentase kristalinitas dan waktu kristalisasi dibuat untuk menentukan *induction period*, periode pertumbuhan kristal, dan persen kenaikan kristalinitas setiap empat jam sehingga dapat dijadikan sebagai acuan untuk menentukan waktu kristalisasi yang akan digunakan pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  selanjutnya.

Waktu kristalisasi divariasikan yakni 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, 38, dan 42 jam. Untuk *induction period* akan memiliki persentase kristalinitas yang bergerak sedikit dari nol, periode pertumbuhan kristal ditentukan setelah *induction period* dimana persentase kristalinitas cenderung terus meningkat. Pada kondisi seperti ini, ukuran kristal akan terus membesar artinya kristal sedang mengalami masa pertumbuhan.

Jadi, periode pertumbuhan kristal dihitung dari sesaat setelah *induction period* hingga persen kristalinitas tetap dan tidak bertambah lagi. Hal ini dapat diamati lebih lanjut dengan membuat grafik yang menghubungkan antara ukuran kristal dengan variasi waktu kristalisasi. Berdasarkan grafik ini juga akan terlihat periode akhir dari pertumbuhan kristal dimana kristal tidak mengalami

pertumbuhan lagi. Dengan data tersebut dapat diketahui waktu kristalisasi saat pertumbuhan kristal terhenti sehingga dapat dijadikan acuan penentuan kondisi optimum pada bagian selanjutnya.

#### **3.4.4 Pembuatan Grafik Ukuran Kristal Terhadap Waktu Kristalisasi Pada Studi Periode Induksi dan Pertumbuhan Kristal ZSM-5**

Periode pertumbuhan kristal ZSM-5 dapat diamati dengan mengetahui ukuran kristal ZSM-5 yang terbentuk pada berbagai variasi waktu kristalisasi. Variasi waktu kristalisasi yang digunakan sama seperti sebelumnya yakni 10, 14, 18, 22, 26, 30, 34, dan 42 jam. Grafik ini dibuat untuk membuktikan berlangsungnya periode pertumbuhan kristal ZSM-5.

#### **3.4.5 Pembuatan Grafik Persentase Kristalinitas Terhadap Waktu Kristalisasi Pada Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**

Grafik yang menghubungkan persentase kristalinitas terhadap waktu kristalisasi untuk berbagai variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dibuat untuk melihat pengaruh rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap persentase kristalinitas pada berbagai waktu kristalisasi. Waktu kristalisasi yang digunakan mengacu pada hasil variasi sebelumnya. Variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang digunakan yakni 30, 70, dan 100. Dengan mengetahui persentase kristalinitas pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  akan dapat ditentukan rasio optimum sintesis ZSM-5.

#### **3.4.6 Pembuatan Grafik Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Terhadap Ukuran Kristal Pada Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$**

Berdasarkan grafik yang menghubungkan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan ukuran kristal ini akan dilihat sejauh mana rasio mol mempengaruhi kinetika reaksi pada saat kristalisasi dan karakteristik serta ukuran kristal ZSM-5 yang terbentuk. Untuk mendapatkan ukuran kristal yang diinginkan, dapat dicapai dengan mengatur rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang digunakan adalah 30, 70, dan 100. Grafik ini dibuat untuk menentukan rasio mol optimum selain dengan menggunakan parameter persentase kristalinitas yang dihasilkan. Grafik ini bukan menjadi parameter untuk menentukan kondisi sintesis yang optimum.

**Universitas Indonesia**

### 3.4.7 Pembuatan Grafik *Gel Aging* Terhadap Persentase Kristalinitas

*Gel aging* merupakan kondisi dimana gel homogen yang telah terbentuk dari larutan silika dan alumina dibiarkan selama beberapa hari sebelum dimasukkan ke dalam *teflon-lined stainless steel* yang dipanaskan dalam oven elektrik untuk proses kristalisasi. Kondisi kristalisasi yang digunakan pada variasi ini adalah rasio mol optimum yang dihasilkan pada variasi sebelumnya.

Variasi *gel aging* yang digunakan adalah 1, 3, 5, dan 7 hari. Dengan membuat grafik yang menghubungkan *gel aging* terhadap persentase kristalinitas, dapat diketahui pengaruh *gel aging* pada proses nukleasi dan pertumbuhan kristal ZSM-5 yang pada akhirnya akan mempengaruhi persentase kristalinitas ZSM-5 yang terbentuk. Selain itu dapat diketahui variasi *gel aging* terbaik untuk menghasilkan persentase kristalinitas tertinggi dan kondisi optimum untuk sintesis ZSM-5.

### 3.5 Tahap Penarikan Kesimpulan Kondisi Optimum Sintesis ZSM-5

Kesimpulan dari penelitian ini menggunakan parameter utama persentase kristalinitas untuk pencarian kondisi sintesis ZSM-5 yang optimum. Hasil variasi waktu kristalisasi merupakan acuan untuk menentukan waktu kristalisasi pada proses selanjutnya. Pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , dianalisis rasio optimum yang dapat dicapai kemudian hasil ini digunakan pada proses selanjutnya. Bila rasio optimum tidak tercapai, maka akan dilakukan kembali tahap variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  dengan prosedur yang sama.

Selanjutnya, pada variasi *gel aging* akan dianalisis untuk menentukan kondisi sintesis ZSM-5 yang optimum. Parameter yang digunakan adalah persentase kristalinitas yang dihasilkan pada variasi *gel aging* ini dengan menggunakan rasio mol dan waktu kristalisasi tertentu. Bila tidak tercapai kondisi optimum, tahap variasi *gel aging* diulangi dengan menggunakan prosedur yang sama. Metode ini terus berurutan hingga akhir proses sehingga didapatkan kondisi sintesis ZSM-5 yang optimum dengan parameter utama persentase kristalinitas.

## BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

### 4.1 Sintesis Katalis ZSM-5 Dengan *Template* Organik Etilendiamin (EDA)

Sintesis dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal dengan suhu kristalisasi 180°C dan tekanan *autogenous*. Sintesis dilakukan dengan memvariasikan waktu kristalisasi, rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada reaktan, dan *gel aging* untuk mendapatkan kondisi sintesis yang optimum. Variasi pertama yang dilakukan adalah sintesis ZSM-5 dengan memvariasikan waktu kristalisasi.

Tujuan variasi waktu kristalisasi untuk melihat pola pertumbuhan kristal ZSM-5 sehingga dapat ditentukan waktu terjadinya periode induksi dan pertumbuhan kristal yang selanjutnya dapat digunakan untuk menentukan waktu kristalisasi terbaik berdasarkan parameter persentase kristalinitas yang dihasilkan. Variasi waktu kristalisasi yang digunakan dapat dilihat pada tabel 4.1:

**Tabel 4.1** Variasi Waktu Kristalisasi Untuk Sampel Dengan rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100

Jenis Sampel	Waktu Kristalisasi (jam)
1	10
2	14
3	18
4	22
5	26
6	30
7	34
8	38
9	42

Setelah mendapatkan waktu kristalisasi terbaik, dilakukan variasi berikutnya yakni variasi rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Variasi rasio mol yang digunakan adalah 30, 70, dan 100 berdasarkan perhitungan stoikiometri. Variasi tersebut dipilih untuk mewakili rentang bawah, tengah, dan atas pada rentang rasio mol 10

hingga 100 yang secara komersial sering digunakan untuk sintesis ZSM-5. Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap ukuran kristal dan persentase kristalinitas yang dihasilkan sehingga dapat ditentukan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terbaik untuk sintesis ZSM-5. Waktu kristalisasi yang digunakan pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  ini mengacu pada hasil waktu kristalisasi terbaik pada variasi sebelumnya.

Variasi terakhir adalah *gel aging* yang dilakukan dengan mengkondisikan campuran gel pada suhu ruang. Variasi *gel aging* yang digunakan yakni 1, 3, 5, dan 7 hari. Variasi ini dilakukan untuk melihat pengaruh *gel aging* terhadap persentase kristalinitas yang dihasilkan. Kondisi kristalisasi yang digunakan adalah kondisi optimum yang telah dicapai pada kedua hasil variasi sebelumnya yakni waktu kristalisasi dan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang memberikan hasil terbaik.

Berat reaktan dihitung berdasarkan perhitungan stoikiometrik menggunakan rasio mol pada tabel 4.2 dengan basis 100 gram *waterglass* (Perhitungan detail berat reaktan dapat dilihat pada bagian lampiran A). Tabel 4.3 menunjukkan berat reaktan yang digunakan setelah dilakukan perhitungan.

**Tabel 4.2** Rasio Mol Reaktan yang Digunakan (Hua *et al.*, 2004)

No.	Rasio Mol Reaktan				
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{SiO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	EDA	$\text{H}_2\text{O}$
1.	1	100	5	44	4000
2.	1	70	5	44	4000
3.	1	30	5	44	4000

**Tabel 4.3** Rincian Komposisi Reaktan yang Digunakan

Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Berat (gram)		Volume (ml)	
	<i>waterglass</i>	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	EDA	$\text{H}_2\text{O}$
100	100	1.33	23.6	576
70	100	2.22	23.6	576
30	100	4.44	23.6	576

Perhitungan kebutuhan air demineralisasi di atas merupakan jumlah total termasuk kandungan air bebas pada *waterglass*, aluminium sulfat, dan etilendiamin sehingga perlu dihitung pula kandungan air bebas pada setiap reaktan lainnya.

## 4.2 Hasil Pengamatan Tahap Sintesis ZSM-5

Proses sintesis ZSM-5 merupakan proses yang sangat kompleks karena melibatkan banyak reaksi seperti reaksi kondensasi polimerisasi dan reaksi polimerisasi-depolimerisasi silika. Proses sintesis diawali dengan *pretreatment waterglass* yakni pemanasan *waterglass* pada suhu 160°C disertai dengan pengadukan menggunakan stirrer dengan kecepatan 10 rpm dan penambahan air demineralisasi. *Pretreatment waterglass* dilakukan untuk mempersingkat periode induksi sehingga laju pertumbuhan kristal menjadi lebih cepat (Hua *et al.*, 2004).

Kemudian dilakukan pembuatan larutan silika dan diikuti dengan pembuatan larutan alumina. Larutan silika dan alumina yang terbentuk dicampur untuk menghasilkan gel homogen aluminosilika. Tahap ini merupakan tahap yang paling penting dan sangat mempengaruhi tingkat keberhasilan proses sintesis ZSM-5. Gel aluminosilika yang terbentuk mengandung nukleat-nukleat ZSM-5 yang akan mengalami agregasi dan densifikasi menjadi kristal ZSM-5 melalui proses kristalisasi. Tahapan selanjutnya adalah penyaringan dan pengeringan padatan yang terbentuk. Setelah itu, dilakukan kalsinasi pada suhu 500°C untuk menghilangkan *template* organik yang masih menempel pada permukaan pori kristal yang terbentuk.

### 4.2.1 *Pretreatment Waterglass*

*Waterglass* digunakan sebagai sumber silika. *Waterglass* dipilih karena kadar silikanya yang tidak terlalu tinggi sehingga sangat cocok digunakan untuk sintesis zeolit dengan kadar alumina yang tidak terlalu rendah. Selain itu, *waterglass* dalam bentuk hidrat memiliki anion tetrahedral  $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$  yang akan bereaksi dengan *template* organik untuk membentuk kristal silika. *Waterglass* juga memiliki harga yang lebih murah bila dibandingkan dengan sumber silika lainnya seperti TEOS. *Waterglass* yang digunakan dalam penelitian ini memiliki komposisi sebagai berikut : 46.68%  $\text{SiO}_2$ , 48.02%  $\text{Na}_2\text{O}$ , dan sisanya  $\text{H}_2\text{O}$ .

Proses *pretreatment* seperti yang ditunjukkan dalam gambar 4.1, dilakukan dengan memanaskan *waterglass* pada suhu 160°C disertai dengan pengadukan menggunakan stirrer pada kecepatan 10 rpm selama 8 jam atau setelah kandungan air dalam *waterglass* dirasa sudah menguap yang ditandai dengan semakin kentalnya *waterglass*.



**Gambar 4.1** Proses *Pre-treatment Waterglass*

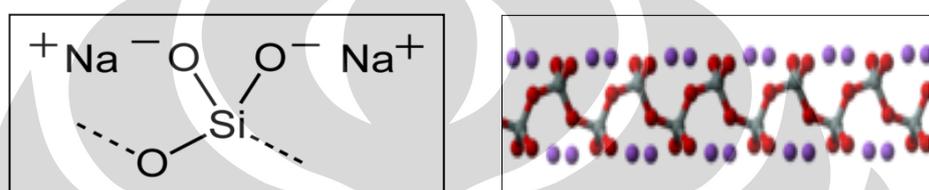
Tujuan dari proses *pretreatment* ini adalah untuk mendepolimerisasi polimer  $\text{SiO}_2$  sehingga dihasilkan monomer-monomer silika. Proses *pretreatment* ini merupakan proses yang sangat penting karena secara tidak langsung dapat mempercepat proses kristalisasi (Hua *et al.*,2003). Hal ini disebabkan karena sumber silika yang digunakan yakni *waterglass* yang telah *dipretreatment* mengandung banyak monomer silika.

Sumber silika yang banyak mengandung monomer akan mengalami periode induksi dan pertumbuhan kristal yang lebih singkat karena tidak melewati tahap depolimerisasi silika yang mengabiskan waktu lama sehingga secara otomatis proses kristalisasi akan berlangsung lebih cepat. Sumber silika yang banyak mengandung monomer akan secara cepat membentuk *cilicic acid* ketika dicampur dengan larutan alumina yang bersifat asam.

Selanjutnya, *cilicic acid* bila dipanaskan akan membentuk gel silika atau silika padat. Agregasi partikel padat silika menjadi gel difasilitasi oleh kehadiran atom tetrahedral lainnya. Kation trivalen yakni  $\text{Al}^{3+}$  akan teradsorp ke dalam permukaan padatan silika yang kemudian akan membentuk ikatan interpartikel yang dapat diobservasi sebagai gel aluminosilika.

Proses depolimerisasi untuk menghasilkan monomer silika pada saat *pretreatment* berlangsung pada kondisi basa yakni pH di atas 8 (Bhatia,200).

Kondisi basa diciptakan dengan menambahkan air demineralisasi sedikit demi sedikit pada saat proses *pretreatment* sehingga ion hidroksil  $\text{H}_2\text{O}$  akan bereaksi dengan kation  $\text{Na}^+$  menghasilkan  $\text{NaOH}$  yang dapat memberikan suasana basa sehingga proses depolimerisasi silika dapat berlangsung. Selain itu, penambahan air juga bertujuan agar tidak terbentuk kerak silika ketika kandungan air dalam *waterglass* habis teruapkan. *Waterglass* dengan kondisi anhidrat akan memiliki polimer anion tetrahedral  $\text{SiO}_4^-$  (<http://www.wikipedia.org>). Ikatan dan struktur molekul pada *waterglass* dapat dilihat pada gambar 4.2.



**Gambar 4.2** Ikatan  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  *Waterglass* (kiri) dan Struktur Ikatan Molekul *Waterglass* (kanan)

#### 4.2.2 Pembuatan Larutan Silika

Pada proses sintesis ZSM-5 dengan menggunakan *template*, larutan silika dibuat dengan cara melarutkan *waterglass* yang telah di *pre-treatment* dengan *template* organik etilendiamin (EDA) ke dalam air demineralisasi. Etilendiamin (EDA) ditambahkan ke dalam larutan silika karena antara silika dan etilendiamin (EDA) memiliki kesamaan sifat yakni *hydrophobic*. Etilendiamin merupakan basa kuat dengan pH 11.1. Dengan kondisi yang semakin basa atau pH yang lebih tinggi akan mempengaruhi kinetika pada proses hidrolisis silika sehingga etilendiamin dapat membantu proses hidrolisis silika menjadi *clathrasil* yang berperan pada proses pembentukan kristal ZSM-5.

Selanjutnya, *waterglass* yang telah di *pre-treatment* dicampurkan dengan etilendiamin (EDA). Pada awal pencampuran ini, *waterglass* akan menggumpal dan membentuk semacam kristal berukuran sedang. Kemudian gumpalan tersebut dilarutkan ke dalam air demineralisasi. Dengan pengadukan cepat dan kuat, gumpalan tersebut dapat larut dan membentuk larutan bening silika seperti terlihat pada gambar 4.3 dibawah ini.



**Gambar 4.3** Larutan Bening Silika

Pada saat penambahan etilendiamin dan air demineralisasi, maka akan terjadi hidrolisis silika yang menghasilkan *silicic acid*  $\text{Si(OH)}_4$ . Hidrolisis berlangsung pada pH basa melalui reaksi nukleofilik yang melibatkan ion  $\text{OH}^-$  dan  $\text{Si-O}^-$ . Hidrolisis merupakan proses menempelnya ion hidroksida pada inti logam. Ketika *waterglass* ditambahkan dengan etilendiamin, maka anion tetrahedral  $\text{SiO}_4$  yang kurang stabil akan berikatan dengan ligan dari *template* organik etilendiamin untuk menstabilkan diri menjadi  $\text{Si(OR)}_4$ . Dimana R adalah ligan etilendiamin yang bersifat polidentat (ligan yang dapat mendonorkan dua pasang elektron) dan sering ditulis dengan en yang berikatan kovalen koordinasi dengan  $\text{Si(OH)}_4$ . Kemudian pada setelah itu, ditambahkan air demineralisasi yang mengakselerasi proses hidrolisis  $\text{Si(OR)}_4$ . Berikut skema reaksi hidrolisis yang terjadi :



#### 4.2.3 Pembuatan Larutan Alumina

Sumber alumina yang digunakan berasal dari aluminium sulfat hidrat atau tawas. Gambar 4.4 menunjukkan aluminium sulfat yang digunakan. Sumber alumina yakni aluminium sulfat berwarna putih dan berbentuk kristal.



**Gambar 4.4** Sumber Alumina yang Digunakan

Larutan alumina dibuat dengan mencampurkan aluminium sulfat hidrat (tawas) dengan asam sulfat dan dilarutkan dalam air demineralisasi. Tujuan penambahan asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) adalah untuk memutus ikatan hidrat pada aluminium sulfat hidrat.



Hal ini terjadi karena sifat  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang asam sehingga terjadi pergerakan molekul menjadi bertambah cepat dengan pergerakan  $\text{H}^+$  dari asam sulfat, energi tumbukan antar molekul ini mencapai energi aktivasi dari reaksi diatas sehingga terjadi reaksi anti-anhidrat seperti diatas. Proses *mixing* dari tawas dan asam sulfat juga mempercepat laju reaksi di reaksi diatas karena mempercepat tumbukan antar molekul dalam larutan tersebut. Kondisi larutan yang asam mengakselerasi proses disosiasi ionik  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  dan  $\text{H}_2\text{O}$ .



Kemudian tawas dan asam sulfat diaduk dengan cepat dan kuat. Tujuan dari pengadukan ini adalah agar terjadi homogenisasi dari larutan tersebut. Efek difusivitas dari *mixing* membantu tingkat kelarutan setiap spesi ion. Maka, ion  $\text{Al}^{3+}$  akan bereaksi dengan ion  $\text{O}^{2-}$  membentuk  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Selain untuk proses homogenisasi tawas terhadap larutan, larutan ini memerlukan proses *mixing* secara terus menerus untuk meningkatkan pembentukan  $\text{Al}_2\text{O}_3$  berdasarkan efek difusivitas spesi ion pembentuknya .



Kemudian larutan ini dicampur dengan air demineralisasi sehingga menghasilkan alumunium hidroksida,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .



**Gambar 4.5** Larutan Alumina

Gambar 4.5 di atas menunjukkan larutan alumina yang dihasilkan dengan mereaksikan alumunium sulfat dengan asam sulfat dan dilarutkan dalam air demineralisasi. Larutan tampak berwarna kebiruan setelah ditambahkan asam sulfat. Penggunaan asam sulfat harus berhati-hati. Konsentrasi yang cukup tinggi

yakni 98% dapat mengakibatkan reaksi kuat yang mengakibatkan spatula dari bahan logam akan terbakar menghasilkan karbon. Oleh sebab itu, spatula ini tidak dapat digunakan kembali pada saat mencampur dan mereaksikan bahan untuk sintesis ZSM-5 untuk menghindari timbulnya pengotor pada larutan.

Asam sulfat merupakan larutan asam kuat yang sangat reaktif. Ketika asam sulfat dicampur dengan air demineralisasi akan terjadi reaksi yang cukup kuat ditandai dengan timbulnya panas pada dinding wadah, perubahan warna pada larutan dari bening menjadi hijau kebiruan, serta timbulnya efek suara. Pada kondisi akhir setelah pencampuran, akan terbentuk alumunium hidroksida,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  dan larutan alumina ini bersifat asam kuat.

#### 4.2.4 Pembentukan Gel Aluminosilikat

Ketika larutan alumina dan larutan silika telah selesai dibuat, selanjutnya larutan silika ditambahkan secara cepat ke dalam larutan alumina pada kondisi pengadukan yang cepat dan kuat. Ketika larutan silika dimasukkan ke dalam larutan alumina, terbentuk semacam gumpalan-gumpalan putih dan terjadi letupan yang cukup kuat. Kemudian larutan diaduk secara cepat selama 15 menit untuk menghasilkan gel homogen berwarna putih. Ketika larutan silika (bersifat basa) ditambahkan ke dalam larutan alumina (bersifat asam), maka akan terbentuk garam alkali yang memiliki efek elektrolitik yang sangat kuat pada gel sehingga letupan-letupan sering terjadi (Feijen,1994) . Pembentukan gel berwarna putih mengindikasikan terbentuknya suatu senyawa baru atau dengan kata lain larutan silika sukses bereaksi dengan larutan alumina. Gel yang terbentuk diharapkan mengandung nukleat yang dapat berkembang menjadi kristal ZSM-5.

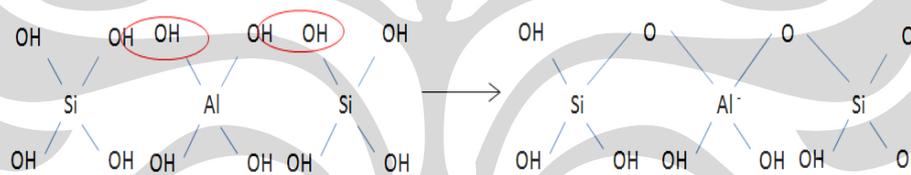
Pada saat pencampuran larutan silika dengan larutan alumina, terjadi perubahan pH yang cukup drastis pada masing-masing larutan. Larutan silika akan mengalami penurunan pH sedangkan pada larutan alumina akan mengalami kenaikan pH. Kondisi ini akan memberikan efek tertentu pada masing-masing larutan. Kenaikan pH menyebabkan alumunium oksida,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  yang terkandung dalam larutan alumina berubah menjadi anion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ .



Sedangkan pada larutan silika, monomer silika mengalami polimerisasi akibat penurunan pH. Pada pH di atas 7 (kondisi basa), laju kelarutan berada pada

kondisi maksimum yang mengakibatkan monomer silika akan terionisasi sehingga monomer akan tumbuh tanpa mengalami gelasi atau agregasi .

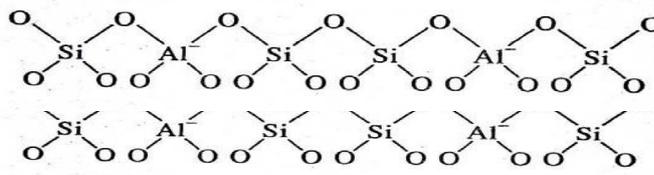
Pembentukan gel aluminosilika terjadi melalui dua mekanisme yakni reaksi hidrolisis kondensasi polimerisasi dan yang kedua melalui proses polimerisasi-depolimerisasi. Kedua mekanisme ini dapat berlangsung secara simultan atau dapat juga terjadi melalui dua mekanisme berbeda yang terpisah satu sama lain. Ketika larutan silika yang mengandung monomer  $\text{Si}(\text{OH})_4$  dicampurkan ke dalam larutan alumina yang mengandung anion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ , maka akan terjadi reaksi kondensasi yang diikuti polimerisasi menghasilkan ikatan Si-O-Al yang merupakan *building block* bagi ZSM-5. Berikut reaksi-reaksi yang terjadi saat pencampuran larutan:



**Gambar 4.6** Reaksi Kondensasi  $\text{Si}(\text{OH})_4$  dan  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$

Reaksi kondensasi di atas terjadi pada dua monomer silika dan satu monomer alumina. Pada saat kedua larutan dicampurkan tentunya akan ada ratusan monomer silika dan alumina yang bereaksi kondensasi. Reaksi kondensasi tidak hanya terjadi secara menyamping seperti yang diilustrasikan pada gambar di atas tetapi juga terjadi pada molekul OH yang berada pada bagian bawah sehingga semua ion hidrogen pada *framework* silika akan tertarik oleh anion hidroksil dari *framework* alumina menghasilkan  $\text{H}_2\text{O}$ .

Kemudian  $\text{O}^-$  pada *framework* silika yang tidak stabil akibat tertariknya ion hidrogen oleh anion hidroksil dari *framework* alumina akan menstabilkan diri dengan membentuk ikatan dengan Al sehingga *framework* Al bermuatan negatif. Demikian seterusnya sehingga terbentuk *framework* Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-Al. Reaksi kondensasi ini diikuti dengan reaksi polimerisasi sehingga menghasilkan kompleks *framework* ikatan Si-O-Al seperti berikut :



Gambar 4.7 Framework Si-O-Al

#### 4.2.5 Kristalisasi Gel Aluminosilika

Setelah terbentuk gel aluminosilika dilanjutkan dengan proses kristalisasi. Pada fasa gel, telah terdapat nukleat-nukleat yang dapat terus membesar dan berkembang menjadi kristal ZSM-5. Nukleat-nukleat tersebut di *treatment* dengan menggunakan tekanan dan temperatur yang tinggi untuk menghasilkan struktur kristal ZSM-5. Pada penelitian ini, proses kristalisasi berlangsung pada tekanan autogenous dan temperatur 180°C.

Kristalisasi dilakukan dengan menggunakan *vessel* yang terbuat dari teflon dan dilapisi dengan *stainless steel*. *Teflon-lined stainless steel* ini kemudian dipanaskan dalam oven listrik. Tujuan dari penggunaan *vessel* berbahan teflon ini adalah untuk menghindari pembentukan senyawa yang tidak diinginkan dan pengotor yang akan mengganggu proses pertumbuhan kristal. Teflon merupakan bahan yang sangat tidak reaktif sehingga sesuai digunakan untuk kristalisasi.

Selain itu, teflon juga dapat memerangkap panas sehingga menjaga agar panas tidak keluar *vessel* dan proses kristalisasi dengan temperatur tinggi dapat berjalan optimum. Kemudian *vessel* dari teflon ini harus dilapisi dengan *stainless steel* agar proses transfer panas menjadi lebih efektif. Konduktivitas termal *stainless steel* sangat tinggi. Bahan ini mampu menghantarkan panas dengan cepat dan optimal. Gambar 4.8 menunjukkan komponen-komponen alat yang digunakan untuk proses kristalisasi. Gambar sebelah kiri merupakan PTFE teflon yang digunakan sebagai wadah kristalisasi gel aluminosilika, gambar bagian tengah merupakan wadah *stainless steel* untuk menyelimuti teflon. Sedangkan gambar sebelah kanan merupakan oven elektrik yang digunakan sebagai pemanas.



**Gambar 4.8** Komponen Alat Kristalisasi

Proses kristalisasi menggunakan temperatur dan tekanan yang cukup tinggi agar larutan tetap berada dalam keseimbangan liquid-solid. Selain itu, temperatur dan tekanan tinggi pada tahap kristalisasi akan mengakselerasi laju reaksi ion kompleks, intensitas reaksi hidrolisis, mengubah potensial reduksi oksidasi (redoks) reaktan. Oleh sebab itu, kondisi hidrotermal akan meningkatkan kereaktifan reaktan dengan kelarutan yang rendah pada temperatur *ambient*.

Bila tekanan terlalu rendah akan mengakibatkan fasa liquid dalam *vessel* menguap dan dengan temperatur tinggi fasa solid akan mengering dan mengeras tanpa kehadiran fasa liquidnya. Kondisi kesetimbangan liquid-solid ini harus terus dipertahankan dalam kondisi yang cukup lama di bawah temperatur dan tekanan tinggi. Tujuannya adalah agar fasa solid dapat berkontak dengan fasa liquid lebih lama sehingga dapat membantu proses nukleasi dan pertumbuhan kristal.

Setelah proses kristalisasi berakhir, maka pada *teflon-lined stainless steel* akan terbentuk padatan dalam larutan yang saling terpisah. Hal ini dikarenakan konstanta dielektrik air yang meningkat seiring dengan peningkatan temperatur dan tekanan. Dengan kata lain, kepolaran air semakin meningkat. Viskositas air menurun dengan meningkatnya temperatur sehingga mobilitas molekul atau ion dalam air pada kondisi hidrotermal akan meningkat secara signifikan. Akibatnya, fasa solid sulit untuk larut dalam fasa liquid sehingga akan terbentuk padatan yang mengendap pada bagian bawah *vessel* sebagai akhir dari proses kristalisasi seperti terlihat pada gambar 4.9 di bawah ini.



**Gambar 4.9** Produk Akhir Proses Kristalisasi

#### 4.2.6 Penyaringan, Pencucian, dan Pengeringan Sampel

Pada akhir proses kristalisasi akan terbentuk *hydrated solid* yang terpisah dari larutan induk (fasa liquid) karena adanya tekanan serta temperatur yang tinggi dan bila kondisi operasi yang dicapai optimum, maka *hydrated solid* ini dapat merupakan kristal zeolit. Rasio bahan baku yang dicampurkan menjadi parameter utama yang berpengaruh terhadap pembentukan zeolit disamping bergantung pula pada faktor lainnya seperti temperatur kristalisasi, *gel string*, dan *gel aging*.

Setelah padatan dikeluarkan dari *teflon-lined stainless steel* dilakukan penyaringan untuk memisahkannya dari fasa liquid. Penyaringan dilakukan dengan menggunakan kertas saring dan corong *buchner*. Kemudian padatan yang telah disaring, dicuci dengan menggunakan air demineralisasi agar pengotor-pengotor yang tidak diinginkan terpisah dari padatan. Gambar 4.10 menunjukkan produk hasil kristalisasi yang telah disaring dan dicuci.



**Gambar 4.10** Produk Hasil Penyaringan dan Pencucian

Padatan yang telah dicuci bersih, dikeringkan dalam oven pada suhu  $110^{\circ}\text{C}$  selama beberapa jam (3-4 jam) untuk menghilangkan kandungan air dalam padatan sehingga dihasilkan padatan dalam bentuk *powder* kering seperti terlihat pada gambar 4.11. Langkah terakhir adalah kalsinasi untuk menghilangkan *template* organik yang masih menempel pada pori struktur kristal.



**Gambar 4.11** Produk Pengeringan Hasil Kristalisasi

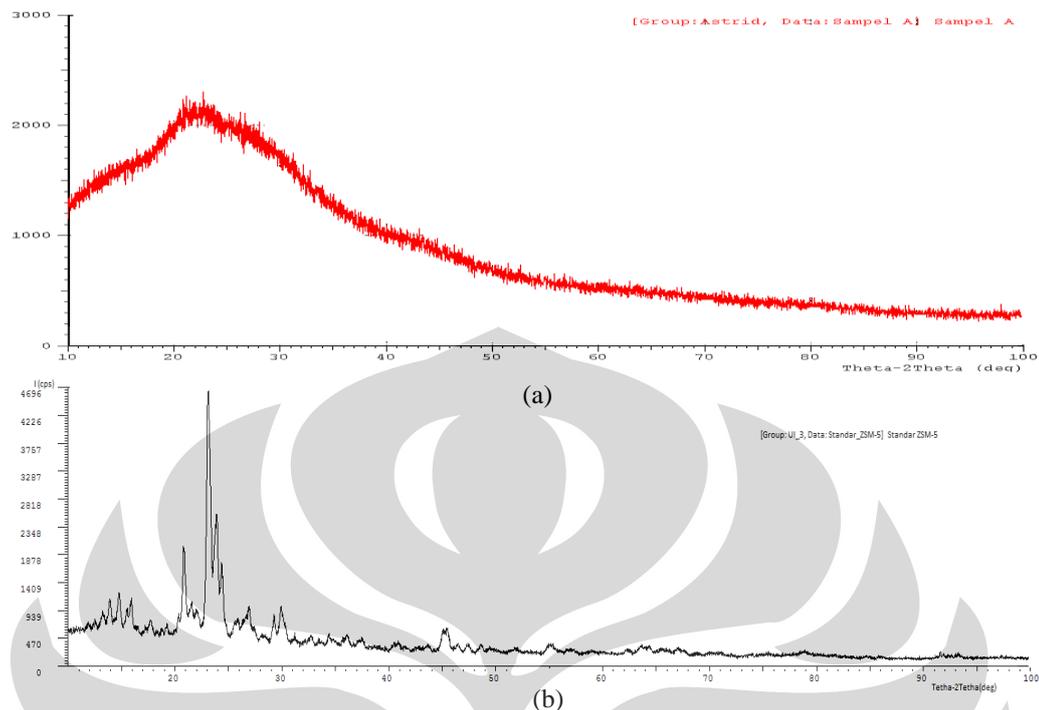
### 4.3 Karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) Katalis ZSM-5

Karakterisasi katalis dilakukan untuk mengetahui sifat fisis atau kimia katalis yang disintesis dengan menggunakan *template* organik etilendiamin (EDA). Pada penelitian ini, karakterisasi katalis dilakukan dengan menggunakan metode *X-ray Diffraction* (XRD). Tujuan karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* adalah untuk mengetahui struktur kristal dari katalis ZSM-5 hasil sintesis. Karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) dilakukan di Pusat Laboratorium Terpadu UIN Syarif Hidayatullah. Hasil XRD dapat dikaji lebih lanjut untuk menentukan periode induksi, lama pertumbuhan kristal, serta persentase kristalinitas yang dihasilkan pada berbagai variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , waktu kristalisasi, dan *gel aging*.

Jangkauan sudut difraksi  $2\theta$  yang digunakan pada uji karakteristik XRD ini berkisar antara  $10^\circ$ - $100^\circ$ . *Tube anode* yang digunakan pada karakterisasi XRD ini adalah Cu- $\alpha$  dengan panjang gelombang 1.54056 Å. Dari difraktogram standar ZSM-5 dan berbagai studi literatur yang dilakukan menunjukkan bahwa ZSM-5 merupakan suatu katalis berbentuk kristal dimana *peak-peak* dominan muncul pada daerah sudut  $2\theta$  antara  $20$ - $30^\circ$ . Dari data *peak* standar ZSM-5 diperoleh bahwa kristalinitas tertinggi dan ukuran kristal dari ZSM-5 berada pada daerah sudut  $2\theta$  dengan nilai 23,3 derajat (Bhatia,2000).

#### 4.3.1 Studi Periode Induksi dan Pertumbuhan Kristal ZSM-5

Studi dilakukan untuk melihat pola pertumbuhan kristal ZSM-5 sehingga dapat digunakan sebagai acuan penentuan waktu kristalisasi yang akan digunakan pada variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Parameter yang digunakan untuk menentukan kondisi terbaik pada studi ini adalah persentase kristalinitas. Difraktogram yang digunakan sebagai acuan pada perhitungan persentase kristalinitas semua sampel adalah difraktogram ZSM-5 komersial yang telah dikalsinasi karena tidak ada perubahan struktur kristal zeolit yang signifikan selama proses kalsinasi pada suhu  $500^\circ\text{C}$  (Warsito,2008). Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan *template* dan menguatkan ikatan interpartikel Si-O-Al. Kalsinasi tidak merubah struktur kristal yang telah terbentuk tetapi dapat mempengaruhi kristalinitas produk (Weitkamp,1994). Difraktogram hasil *X-ray Diffraction* sampel 1 hingga 9 dapat dilihat pada gambar di bawa



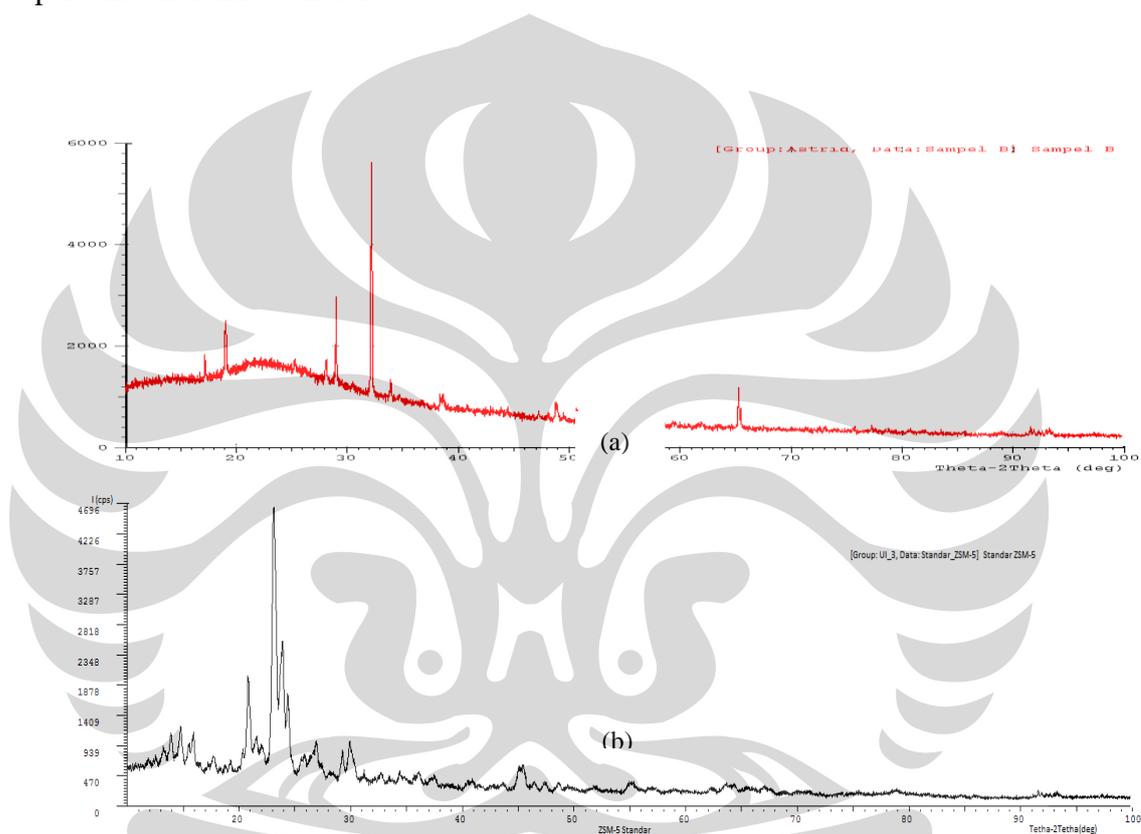
**Gambar 4.12** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 1; (b) Standar ZSM-5

Gambar 4.12(a) merupakan hasil karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) sampel 1 yakni rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 10 jam. Sedangkan gambar 4.12(b) merupakan difraktogram standar ZSM-5 komersial. Sumbu x menggambarkan rentang sudut  $2\theta$  dan sumbu y menggambarkan intensitas sampel. Difraktogram sampel 1 amorf dan tidak terbentuk struktur kristal apapun. Hal ini ditandai dengan tidak adanya *peak* yang cukup meruncing pada sudut  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$  yang sesuai dengan *peak* difraktogram ZSM-5 standar.

Pada sampel yang bersifat amorf, tatanan atom tidak teratur atau acak sehingga ketika ditembak dengan sinar-X tidak terjadi interferensi gelombang yang saling menguatkan yang dipancarkan sinar-X. Hal ini mengakibatkan tidak munculnya *peak-peak* pada daerah sudut yang ditembaki sinar-X yakni sudut  $2\theta = 10^\circ - 100^\circ$ . Pemanasan dengan suhu  $180^\circ\text{C}$  selama 10 jam terbukti tidak cukup untuk menginduksi perbanyakan nukleat dan pertumbuhan kristal ZSM-5.

Mobilisasi nukleat-nukleat sangat dipengaruhi oleh suhu dan lama pemanasan. Berdasarkan difraktogram di atas, dapat diartikan bahwa pada pemanasan selama 10 jam, belum cukup untuk memobilisasi nukleat-nukleat

untuk menggabungkan diri dan tumbuh membentuk struktur kristal. Dari sekian banyak nukleat yang terbentuk, hanya sekian persen saja yang dapat termobilisasi untuk menggabungkan diri sementara sisanya tidak saling bergabung. Namun nukleat-nukleat yang saling bergabung tersebut tidak mengarah pada terciptanya tatanan atom yang teratur sehingga dihasilkan suatu padatan amorf. Diperlukan pemanasan dengan waktu yang lebih lama untuk menginisiasi proses pertumbuhan kristal ZSM-5.



**Gambar 4.13** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 2; (b) Standar ZSM-5

Gambar 4.13(a) merupakan hasil karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) sampel 2 yakni rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 14 jam. Sedangkan gambar 4.13(b) merupakan difraktogram standar ZSM-5 komersial. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut 32.1798, 29.0037, dan 19.0515 dengan intensitas 5885, 2990, dan 2500. Berdasarkan difraktogram sampel 2, terlihat munculnya *peak* yang sangat dominan pada sudut  $2\theta = 32.1798$  dengan intensitas relatif 100. Bila dibandingkan dengan difraktogram ZSM-5 standar, tidak ada *peak* pada difraktogram sampel 2 yang sesuai dengan difraktogram ZSM-5

standar. Dengan kata lain, hasil difraktogram sampel 2 belum dapat membentuk kristal ZSM-5.

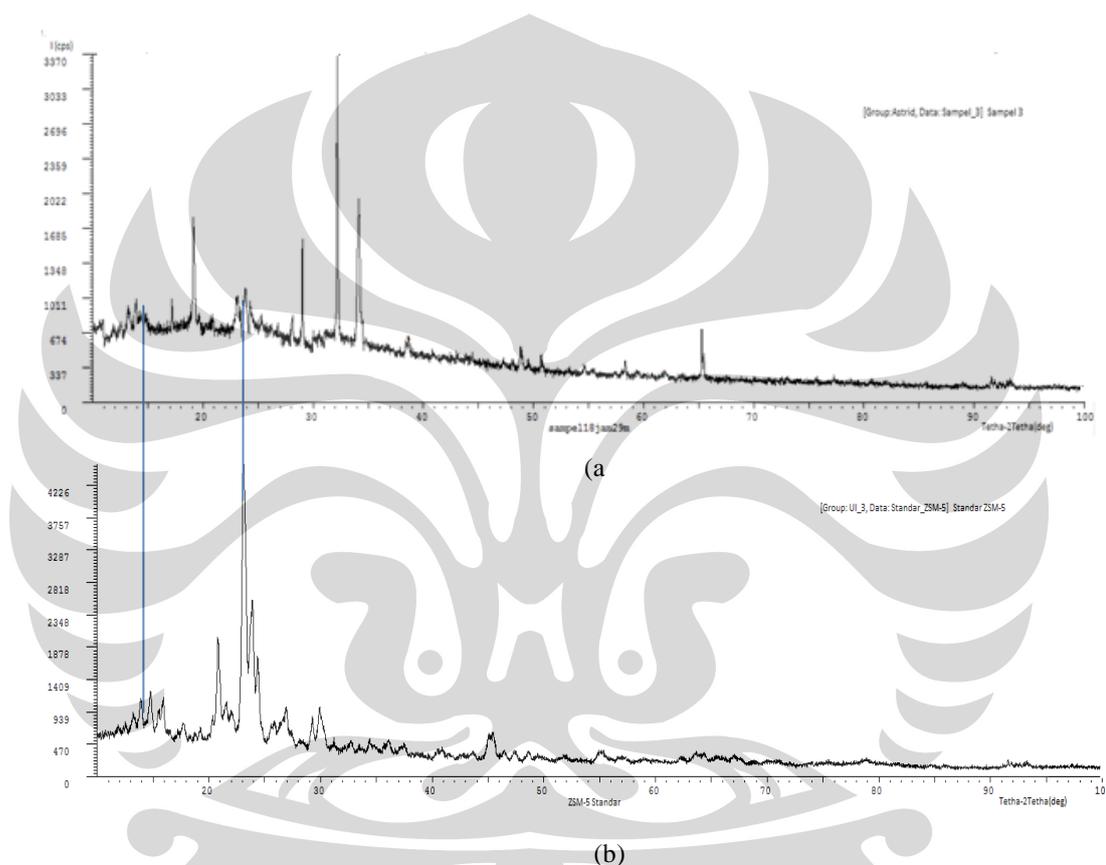
*Database* pada alat pengujian *X-ray Diffraction* tidak dapat menjelaskan komponen senyawa pada difraktogram tersebut karena program *database* yang terintegrasi pada alat pengujian *X-ray Diffraction* hanya dapat membandingkan difraktogram sampel dengan difraktogram standar senyawa-senyawa kimia bila seluruhnya telah terbentuk kristal sedangkan pada sampel 2 ini kristal yang terbentuk masih sangat sedikit dan masih banyak mengandung fasa amorf. Studi literatur yang dilakukan pada banyak jurnal menjelaskan bahwa pada difraktogram seperti sampel 2 ini didominasi oleh fasa analsim dan amorf.

Pada daerah sudut  $18^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $48^\circ$ , dan  $66^\circ$  terdapat fasa analsim yang dicirikan dengan munculnya *peak-peak* kecil dengan intensitas rendah pada daerah sudut tersebut (Barrer,1982). Analsim dalam sintesis ZSM-5 merupakan fasa metastabil yang bila dilakukan pemanasan lebih lanjut akan menghasilkan fasa ZSM-5. Fasa analsim dalam sintesis zeolit biasanya terbentuk bersama fasa amorf. Fasa analsim terbentuk karena banyaknya silika yang tidak bereaksi (Mutaftschiev,1993). Berdasarkan literatur tersebut, dapat disimpulkan bahwa difraktogram sampel 2 memang didominasi oleh fasa analsim yang ditandai dengan munculnya *peak* pada daerah sudut  $18^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $48^\circ$ , dan  $66^\circ$  dengan intensitas yang rendah.

Selain fasa analsim, pada sudut  $32^\circ$ - $33^\circ$  terdapat satu *peak* yang meruncing dengan intensitas yang sangat tinggi. *Peak* tersebut merupakan *peak* logam natrium (Treacy,1996). Keberadaan *peak* Na tersebut sangat logis karena tidak dilakukan prosedur *ion exchange* pada proses sintesis sampel 2 ini sehingga produk yang dihasilkan adalah Na ZSM-5. Kation organik  $\text{Na}^+$  berada di sekitar *framework* Al, kation ini berfungsi untuk menstabilkan *framework* Al yang bermuatan negatif. Kation  $\text{Na}^+$  merupakan kation tukar sehingga untuk membuat ZSM-5 bersifat asam, maka dilakukan *ion exchange* menggunakan  $\text{NH}_3$  atau  $\text{NH}_4\text{Cl}$  untuk menghasilkan HZSM-5.

Sedangkan pada sudut  $2\Theta = 23$ - $25^\circ$  yakni sudut dimana *peak* khas kristal ZSM-5 muncul, justru terlihat amorf. Pada range sudut  $2\Theta = 23$ - $25^\circ$  tidak terdapat satupun *peak* runcing muncul, difraktogram yang dihasilkan pada sudut

tersebut cenderung melandai. Sama halnya seperti pada hasil difraktogram sebelumnya, hasil difraktogram kali ini menandakan bahwa kristalisasi pada temperatur  $180^{\circ}\text{C}$  dengan lama pemanasan 14 jam, ternyata tidak cukup memobilisasi nukleat untuk menggabungkan diri dan tumbuh menjadi kristal ZSM-5. Diperlukan pemanasan dengan waktu yang lebih lama untuk menginisiasi proses pertumbuhan kristal ZSM-5.



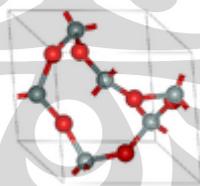
**Gambar 4.14** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 3; (b) Standar ZSM-5

Gambar 4.14(a) merupakan hasil karakterisasi *X-ray Diffraction* (XRD) sampel 3 yakni rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 18 jam. Sedangkan gambar 4.14(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar komersial. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\theta = 32.18^{\circ}$ ,  $34.13^{\circ}$ , dan  $19.032^{\circ}$  dengan intensitas 3370, 1968, dan 1788. Ketiga *peak* tersebut berada di sekitar daerah sudut munculnya *peak* khas ZSM-5. Bila dibandingkan dengan difraktogram ZSM-5 standar, maka pada hasil difraktogram sampel 3 terdapat *peak* yang bersesuaian dengan difraktogram ZSM-5 standar yakni *peak* pada sudut

14° dan 23.07°. Dengan kata lain, hasil sintesis sampel 3 mengindikasikan terdapatnya struktur kristal ZSM-5 tetapi masih dalam tingkat persentase kristalinitas yang kecil atau tidak mendominasi.

Berdasarkan studi literatur pada banyak jurnal, *peak-peak* yang muncul di sekitar daerah *peak* khas ZSM-5 dengan intensitas yang cukup tinggi merupakan *peak*  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> atau fasa kuarsa (Hua *et al.*,2003). Beberapa jurnal menyebutkan fasa kuarsa mudah terbentuk pada proses sintesis zeolit dengan rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang tinggi. Fasa kuarsa biasanya merupakan *peak* dengan intensitas yang tinggi dan berada pada daerah sudut di atas 15° dan 25° (Khatamian *et al.*,2000). *Peak-peak* kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> atau fasa kuarsa muncul pada daerah sudut 19.8°, 28.8°, dan 34.7°. Sedangkan pada daerah sudut 32.06° terdapat *peak* yang serupa dengan *peak* pada difraktogram sampel 2 yakni *peak* logam natrium. Namun, *peak* Na pada sampel 3 ini memiliki intensitas yang lebih rendah dibandingkan *peak* Na pada sampel 2.

Analisa menggunakan *database X-ray Diffraction* menunjukkan bahwa fasa dominan yang terbentuk adalah kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Jumlah *peak* kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> yang terbentuk lebih banyak daripada hasil sebelumnya yakni dengan waktu kristalisasi 14 jam. Semakin lama proses pemanasan yang dilakukan akan semakin rentan dengan pembentukan kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> memiliki struktur rhombohedral (trigonal).



**Gambar 4.15** Struktur Kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

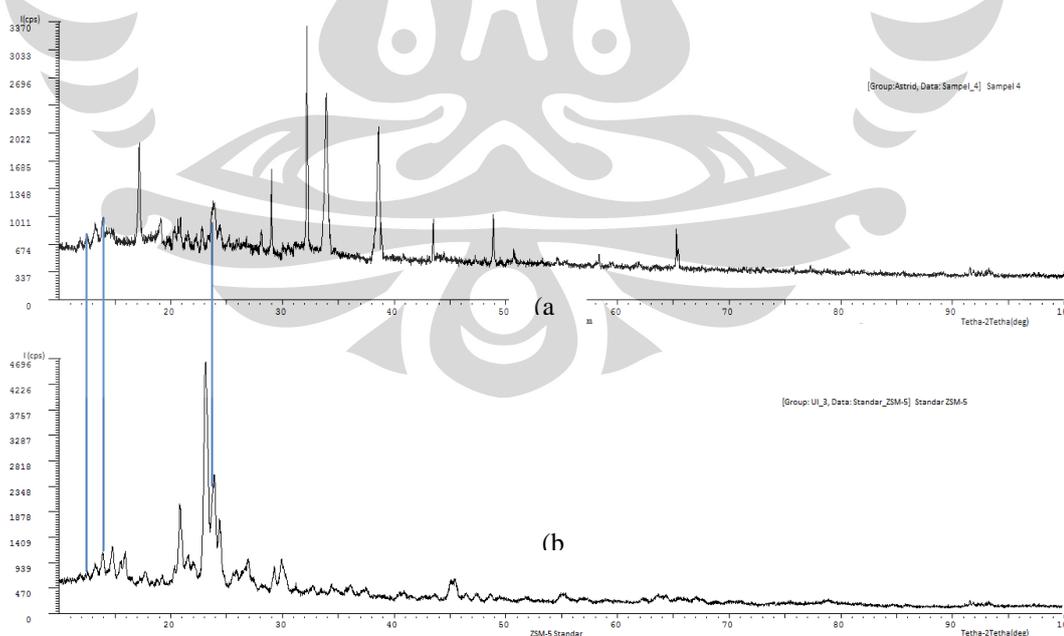
(<http://www.wikipedia.org>.)

SiO<sub>2</sub> memiliki banyak bentuk kristal yang dapat dibentuk dengan perlakuan khusus, misalnya dengan pemanasan pada kondisi hidrotermal. Pembentukan kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> terjadi pada *autoclave* dengan proses hidrotermal (Higgins,2000). Kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> terbentuk melalui perlakuan panas pada temperatur di atas 100°C dan tekanan di atas 1 bar, pada kondisi ini SiO<sub>2</sub> akan terkonversi menjadi kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Bila suhu ditingkatkan, maka kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>

akan terkonversi menjadi kristal  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> pada suhu 843 K. Perbedaan setiap jenis kristal yang terbentuk bergantung pada panjang ikatan Si-O-Si. Kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub> memiliki panjang ikatan 161 ppm sedangkan  $\beta$ -SiO<sub>2</sub> memiliki panjang ikatan 171-190 ppm (Fessenden,1984).

Sedangkan pada daerah sudut  $2\theta = 23^\circ$ - $25^\circ$  yang merupakan sudut munculnya *peak* khas ZSM-5, terlihat tidak amorf seperti hasil sebelumnya. Pada daerah sudut tersebut muncul setidaknya dua *peak* yang cukup kuat yakni pada daerah sudut  $2\theta = 23.07^\circ$  dan  $23.817^\circ$  dengan intensitas relatif masing-masing sebesar 996 dan 1095. Intensitas relatif ini sangat kecil bila dibandingkan dengan intensitas *peak*  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Namun, hal ini menunjukkan bahwa fasa analsim pada sampel sebelumnya telah mengalami transformasi kristal menjadi fasa ZSM-5.

Oleh sebab itu, hasil sintesis untuk waktu kristalisasi 18 jam ternyata masih belum dapat menghasilkan struktur kristal ZSM-5 secara sempurna bahkan dapat dikatakan pada waktu kristalisasi 18 jam, kristal yang dominan terbentuk adalah  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. Namun, dapat diartikan bahwa kristal ZSM-5 mulai mengalami periode induksi dan pertumbuhan kristal pada waktu kristalisasi 18 jam.

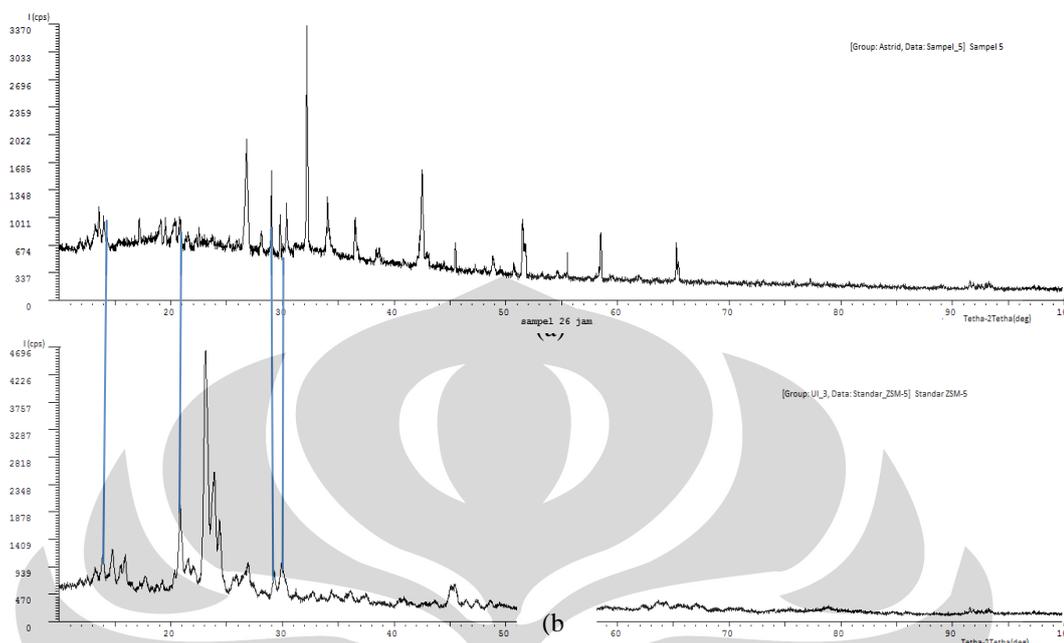


**Gambar 4.16** Difraktogram X-ray Diffraction (a) Sampel 4; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.16(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 4 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 22 jam. Sedangkan gambar 4.16(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat difraktogram sampel 4 berada pada sudut  $2\Theta = 32.06^\circ$ ,  $33.7^\circ$ , dan  $38.21^\circ$  dengan intensitas 1976, 3370, dan 2104. *Peak-peak* baru bermunculan pada daerah sudut  $2\Theta = 30^\circ$ - $50^\circ$ . Terdapat 3 *peak* sampel 4 yang bersesuaian dengan *peak* ZSM-5 standar yakni sudut  $12^\circ$ ,  $14^\circ$ , dan  $23.07^\circ$ .

Dengan menggunakan *database* yang terintegrasi dengan alat pengujian *X-ray Diffraction*, diketahui bahwa difraktogram tersebut memiliki kecenderungan untuk membentuk kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Seperti telah diketahui, kristal  $\text{SiO}_2$  bersifat metastabil terutama pada kondisi hidrotermal sehingga dengan suhu dan lama pemanasan tertentu akan mengkonversi silika menjadi kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Pada sudut lebih dari  $30^\circ$  terbentuk fasa tridymite dengan *peak* meruncing. Tridymite merupakan polimorf kuarsa dan merupakan fasa pertama yang terbentuk pada saat terjadi devitrifikasi silika.

Tridymite terbentuk pada suhu lebih dari  $100^\circ\text{C}$  dan bersifat metastabil kecuali bila dipanaskan pada suhu di atas  $1470^\circ\text{C}$  sehingga pada kondisi sintesis, tridymite akan mudah mengalami transformasi kristal. Fasa kuarsa pada proses sintesis ZSM-5 dapat terbentuk karena tingginya rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Durasi atau lama pemanasan pada proses kristalisasi akan menentukan struktur kristal senyawa yang terbentuk. Sedangkan pada sudut  $32.06^\circ$  masih menunjukkan terdapatnya kandungan natrium dalam sampel 4 ini. Hal ini sangat wajar karena tidak dilakukan *ion exchange* selama proses sintesis ZSM-5 berlangsung. Proses kristalisasi selama 22 jam masih menghasilkan struktur kristal ZSM-5 sehingga mengindikasikan terjadinya periode pertumbuhan kristal ZSM-5 selama waktu kristalisasi tersebut.



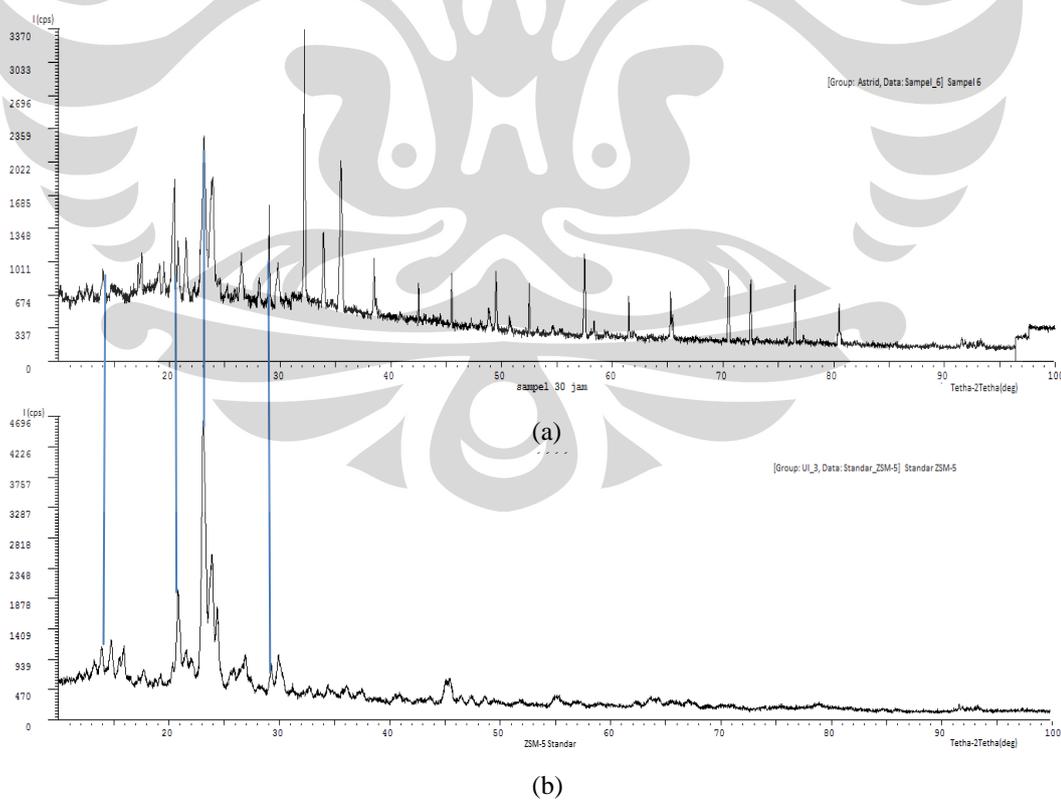
**Gambar 4.17** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 5; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.17(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 5 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 26 jam. Sedangkan gambar 4.17(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat difraktogram sampel 5 berada pada sudut  $2\theta = 32.06^\circ$ ,  $42.5^\circ$ , dan  $26.48^\circ$  dengan intensitas 3370, 1590, dan 1967. Beberapa *peak* hilang kecuali *peak* pada sudut  $32.06^\circ$  yang merupakan *peak* khas natrium dan *peak-peak* baru bermunculan pada daerah sudut  $2\theta = 30^\circ$ - $70^\circ$ . Sedangkan *peak* pada daerah sudut  $23^\circ$ - $25^\circ$  mengalami penurunan intensitas yang cukup signifikan bahkan berwujud hampir amorf. Terdapat 4 *peak* pada difraktogram sampel 5 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $14^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $29.8^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ .

Hilangnya *peak* khas ZSM-5 pada daerah sudut  $23^\circ$ - $25^\circ$  karena kristal yang terbentuk sebelumnya bersifat metastabil pada kondisi hidrotermal sehingga sangat rentan sekali terhadap gangguan yang dapat berasal dari banyak faktor. Salah satunya adalah tidak terbentuknya ikatan Si-O-Al karena pembuatan larutan silika dan alumina yang kurang steril. Pada saat pembuatan larutan alumina, tidak

seperti pembuatan larutan sebelumnya, spatula yang digunakan bukan spatula kaca tetapi spatula berbahan logam. Saat mencampurkan alumunium sulfat dengan asam sulfat dan air timbul reaksi kimia yang cukup kuat dan menimbulkan panas. Ketika spatula digunakan untuk mengaduk larutan, bagian ujung spatula yang tercelup ke dalam larutan berubah warna menjadi hitam legam dan sebagian kecil bahan logam yang telah berubah warna tersebut terkelupas dan terlarut dalam campuran. Pada pembuatan larutan silika, jumlah air yang dimasukkan terlalu banyak dan melebihi takaran yang sudah ditentukan sehingga membuat larutan silika sangat encer dan ketika dicampur dengan larutan alumina, gumpalan-gumpalan yang dihasilkan tidak sebanyak larutan sebelumnya.

Berdasarkan pengamatan yang dilakukan dengan *database X-ray Diffraction* terhadap difraktogram yang dihasilkan, diketahui bahwa difraktogram untuk waktu kristalisasi 26 jam ini sangat mirip dengan difraktogram senyawa silika sulfat. Namun, sama seperti difraktogram sebelumnya, pada sampel 5 masih mengandung kristal kuarsa atau  $\alpha\text{-SiO}_2$  dan natrium.

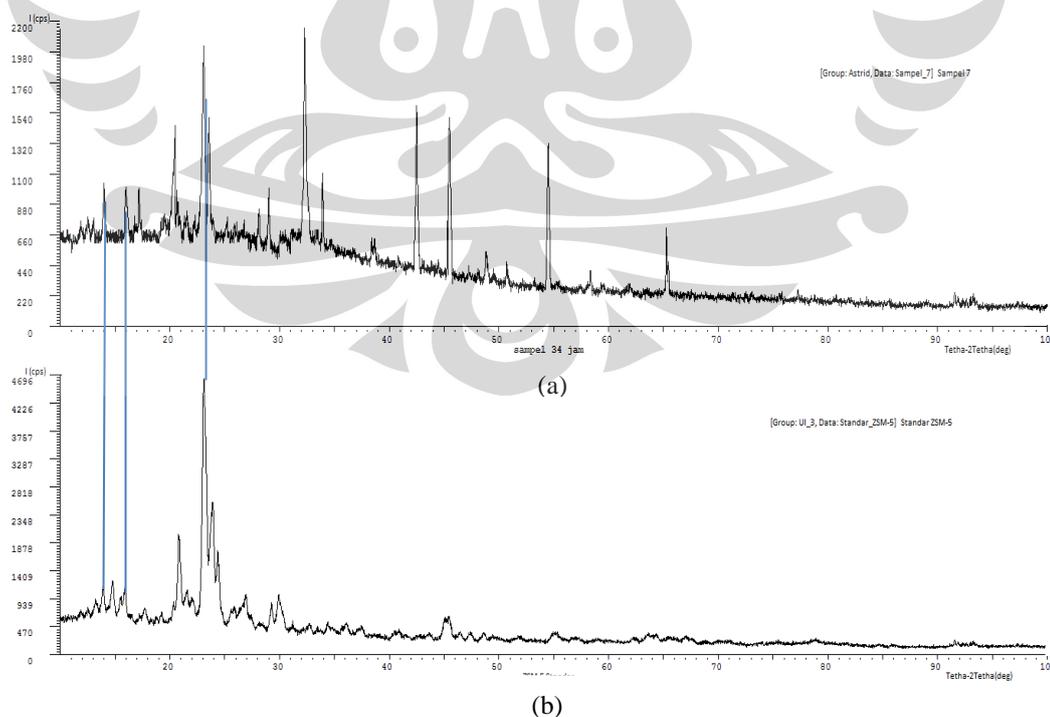


**Gambar 4.18** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 6; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.18(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 6 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 30 jam. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\theta = 32.06^\circ$ ,  $35.3^\circ$ , dan  $22.8^\circ$  dengan intensitas 3370, 2000, dan 1604. Terdapat 4 *peak* pada difraktogram sampel 6 yang bersesuaian dengan *peak* difraktogram ZSM-5 standar yakni pada sudut  $14^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $29.8^\circ$ .

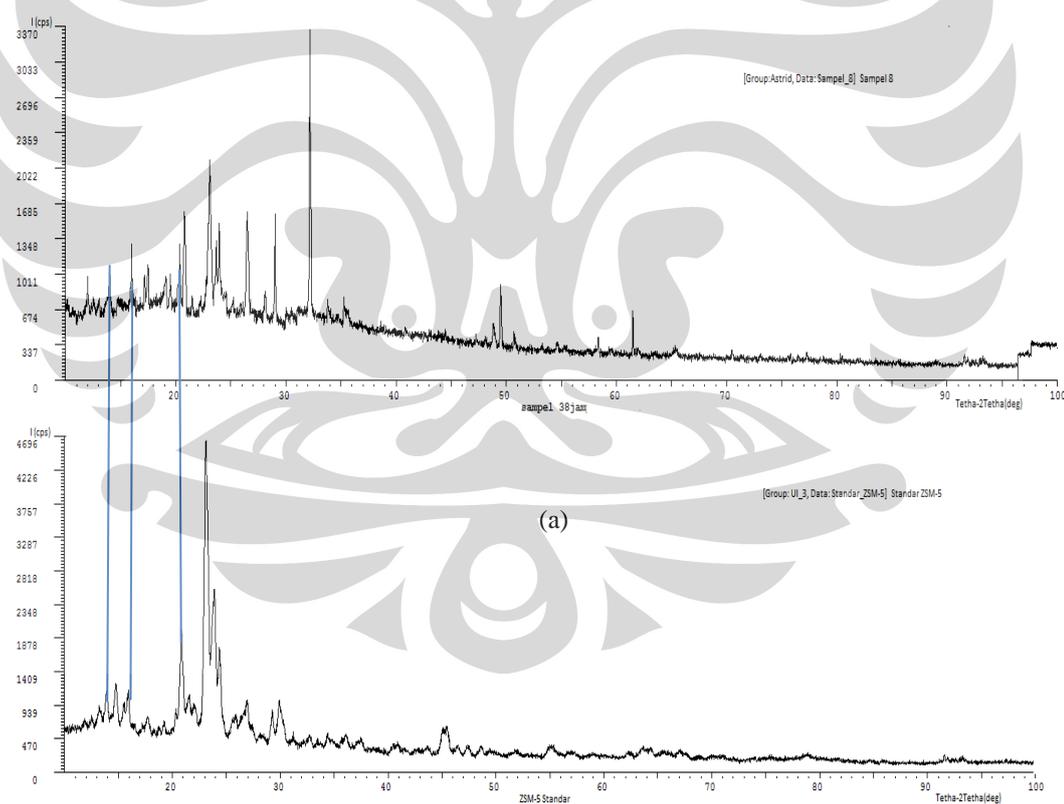
Berdasarkan analisa menggunakan *database X-ray Diffraction*, *peak* yang mendominasi pada difraktogram di atas adalah *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Pembentukan kristal pada fasa  $\alpha\text{-SiO}_2$  atau fasa kuarsa mengalami peningkatan dibandingkan hasil difraktogram sampel sebelumnya. Pemanasan reaktan dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang tinggi dalam waktu yang lama secara cepat dapat mendevitrifikasi silika menjadi fasa kuarsa atau  $\alpha\text{-SiO}_2$  sehingga semakin banyak fasa kuarsa yang dihasilkan.

Namun, pada hasil sintesis sampel 6 ini juga menunjukkan masih terdapat *peak* khas ZSM-5 pada daerah sudut  $23^\circ\text{-}25^\circ$  dengan intensitas yang cukup tinggi. Selain itu, kandungan natrium pada sampel 6 juga masih kuat, terlihat dari masih terdapatnya *peak* dengan intensitas yang sangat tinggi pada daerah sudut  $32.06^\circ$ .



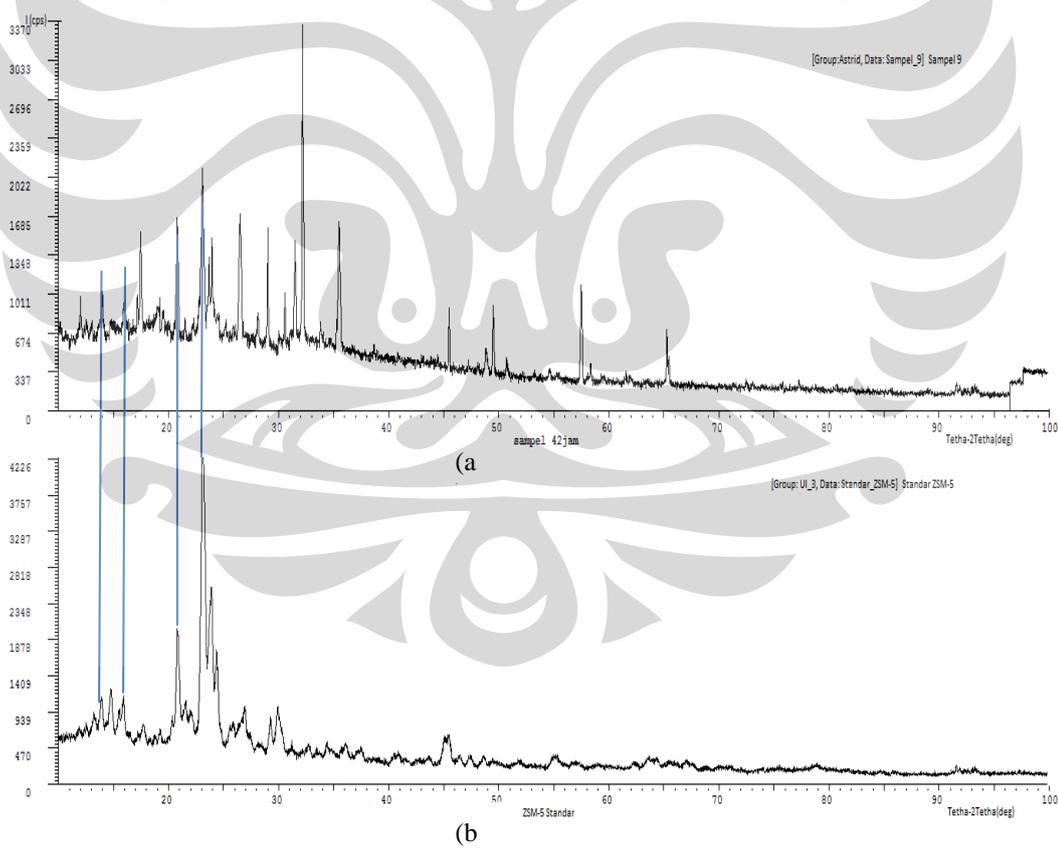
**Gambar 4.19** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 7; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.19(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 7 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 34 jam. Sedangkan gambar 4.19(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\Theta = 32.067^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $45.511^\circ$  dengan intensitas 2200, 2026, dan 1510. Terdapat 3 *peak* pada difraktogram sampel 7 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni pada sudut  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ , dan  $23.07^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan program *database X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$  atau fasa kuarsa. Namun, kristal natrium alumina silika atau ZSM-5 tetap ada dan bahkan terus mengalami perkembangan. Selain itu, *peak* natrium masih muncul dengan intensitas yang sangat tinggi.



**Gambar 4.20** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 8; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.20(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 8 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 38 jam. Sedangkan gambar 4.20(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\Theta = 32.067^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $26.5^\circ$  dengan intensitas 3370, 2030, dan 1600. Terdapat 3 *peak* pada difraktogram sampel 8 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni pada sudut  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ , dan  $20.8^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas masih didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Difraktogram sampel 8 ini mengalami penurunan jumlah fasa kuarsa yang terbentuk tetapi masih tetap menunjukkan keberadaan kristal ZSM-5 dan natrium.



**Gambar 4.21** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 9; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.21(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 9 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 42 jam. Sedangkan gambar 4.21(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\Theta = 32.067^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $26.5^\circ$  dengan intensitas 3370, 2025, dan 1700. Terdapat 4 *peak* pada difraktogram sampel 9 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni pada sudut  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $20.8^\circ$ , dan  $23.07^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan program *database X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$  atau fasa kuarsa. Jumlah *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$  mengalami kenaikan dibandingkan hasil sintesis sebelumnya. Kristal ZSM-5 dan natrium masih tetap terbentuk.

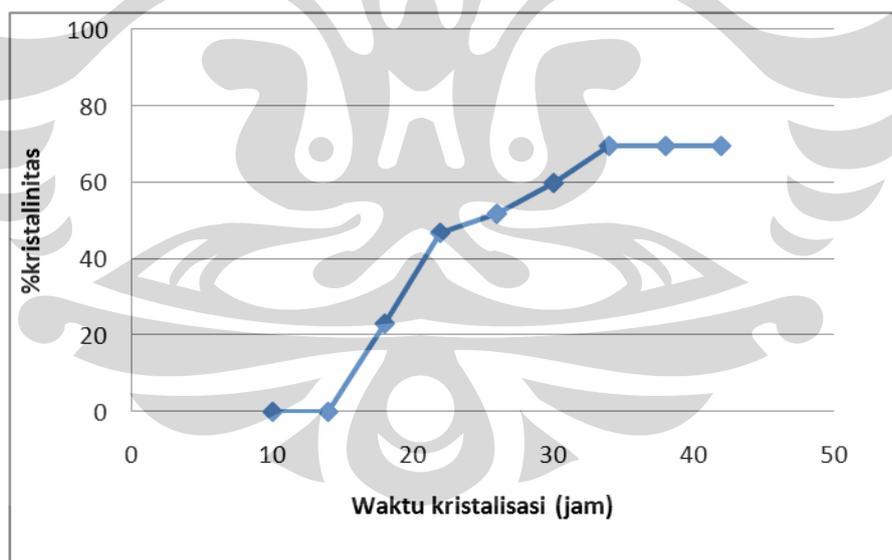
#### 4.3.1.1 Hasil Persentase Kristalinitas ZSM-5 Pada Variasi Waktu Kristalisasi

Dengan menggunakan data XRD maka dapat diketahui pola pertumbuhan kristal. Penelitian ini menggunakan 9 variasi waktu kristalisasi, dengan interval 4 jam. Artinya, kita dapat melihat pertumbuhan kristal ZSM-5 dengan interval waktu 4 jam. Berdasarkan hasil sintesis dengan variasi waktu kristalisasi 10, 14, 18, 22, 16, 30, 34, 38, dan 42 jam, maka dibuat plot grafik yang menghubungkan persentase kristalinitas terhadap waktu kristalisasi. Dengan memplot grafik ini akan diketahui periode induksi dan pertumbuhan kristal ZSM-5.

Persentase kristalinitas dihitung dengan membandingkan intensitas relatif *peak* sampel dengan intensitas relatif *peak* ZSM-5 standar pada sudut  $12^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ ,  $29.8^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ . Perhitungan persentase kristalinitas lebih detail dapat dilihat pada lampiran C. Periode induksi dan pertumbuhan kristal dapat juga diamati dengan memplot grafik yang menghubungkan ukuran kristal terhadap waktu kristalisasi. Ukuran kristal dihitung menggunakan persamaan Debye Scherrer pada sudut  $12^\circ$ ,  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ ,  $29.8^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ . Detail perhitungan ukuran kristal dapat dilihat pada lampiran D.

**Tabel 4.4** Persentase Kristalinitas ZSM-5 Pada Berbagai Variasi Waktu Kristalisasi

Waktu Kristalisasi (jam)	% Kristalinitas
10	0
14	0
18	23.02
22	46.65
26	51.63
30	59.92
34	69.37
38	69.38
42	69.31

**Gambar 4.22** Grafik Hubungan % Kristalinitas Terhadap Waktu Kristalinitas

Pada grafik 4.22 terlihat grafik menyerupai huruf S yang menggambarkan hubungan antara waktu kristalisasi dengan persentase kristalinitas. Kurva S tersebut menunjukkan bahwa persentase kristalinitas naik secara perlahan seiring dengan kenaikan temperatur hingga berhenti pada suatu titik dimana dengan

penambahan waktu kristalisasi tidak akan mengubah persentase kristalinitas. Peningkatan waktu kristalisasi akan meningkatkan laju nukleasi sekaligus laju pertumbuhan kristal sehingga secara otomatis akan meningkatkan persentase kristalinitas. Berdasarkan grafik tersebut diketahui bahwa periode induksi terjadi pada saat pemanasan berlangsung selama 18 jam. Setelah itu terjadi periode pertumbuhan kristal yang berlangsung hingga waktu kristalisasi mencapai 34 jam.

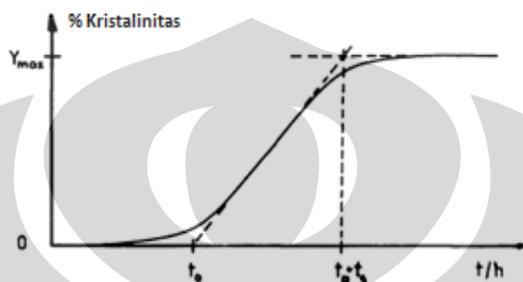
Setelah kristalisasi berlangsung 34 jam, periode pertumbuhan kristal berakhir, ditandai dengan persentase kristalinitas yang tidak mengalami perubahan signifikan. Namun, kristal yang terbentuk pada akhir periode pertumbuhan kristal masih bersifat metastabil sehingga diperlukan pemanasan lebih lanjut untuk membuat kristal menjadi stabil. Oleh sebab itu, waktu kristalisasi dapat diperpanjang untuk membuat agar kristal yang terbentuk lebih sempurna dan tidak ada kandungan kristal lain. Persentase kristalinitas maksimum yang dapat dicapai untuk rentang waktu kristalisasi 10 hingga 42 jam adalah 69.3%.

Pada saat periode induksi peranan temperatur dan waktu kristalisasi sangat menentukan karena nukleat akan termobilisasi lebih cepat dan mudah di bawah temperatur yang cukup tinggi dan durasi pemanasan yang cukup lama. Terbukti pada waktu kristalisasi 10 jam ternyata tidak cukup untuk memobilisasi nukleat-nukleat untuk saling menggabungkan diri membentuk suatu tatanan atom yang terstruktur rapi atau membentuk struktur kristal sehingga dihasilkan padatan yang bersifat amorf. Setelah waktu kristalisasi 18 jam, persentase kristalinitas mengalami kenaikan yang sangat cepat dan signifikan, terlihat dari naiknya persentase kristalinitas pada 18 jam yakni 23.02 % menjadi 46.65 % pada waktu kristalisasi 22 jam. Hal ini memperlihatkan bahwa pada selang waktu tersebut, kristal mengalami pertumbuhan yang optimal.

Periode pertumbuhan kristal berlangsung hingga waktu kristalisasi 34 jam. Setelah itu, kristal tidak akan mengalami kenaikan persentase kristalinitas. Bila dilakukan pemanasan lebih lanjut, maka kristal yang terbentuk akan makin stabil atau sebaliknya yakni akan terbentuk struktur kristal baru. Kemungkinan lain yang terjadi bila waktu kristalisasi diperpanjang adalah terjadi rekristalisasi pada struktur kristal ZSM-5 yang terbentuk. Kebanyakan struktur zeolit adalah *metastable* yakni umumnya mereka tidak terlalu terstabilkan secara hidrotermal.

Oleh karena itu, dengan meningkatkan waktu, maka zeolit yang terbentuk akan terekristalisasi menjadi *denser structure*. Periode waktu kristalisasi akan mempengaruhi struktur kristal yang terbentuk (Bhatia,2000).

Dari grafik 4.22 dapat ditentukan periode induksi, pertumbuhan kristal, dan persen kristalinitas ZSM-5. Periode induksi ( $t_0$ ) dan periode pertumbuhan kristal ( $t_g$ ) ditentukan dengan menggunakan grafik berikut ini :



Gambar 4.23 Kristalisasi Sebagai Fungsi Dari Waktu

Periode induksi ( $t_0$ ) dapat ditentukan dengan membuat garis perpanjangan pada bagian maksimal grafik yakni sejajar dengan nilai  $y_{max}$ . Kemudian dengan menarik garis diagonal sejajar dengan kelengkungan atau kenaikan garis pada grafik, maka akan didapatkan nilai periode induksi ( $t_0$ ). Perpotongan antara garis diagonal dan horizontal akan menghasilkan satu titik temu yang bila ditarik ke bawah, searah vertikal, maka akan didapatkan nilai periode pertumbuhan kristal ( $t_g$ ). Laju kristalisasi menggambarkan kenaikan atau penurunan periode pembentukan kristal mulai dari periode induksi hingga pertumbuhan kristal. Dengan menggunakan prosedur tersebut, didapatkan periode induksi, periode pertumbuhan kristal, kenaikan laju kristalinitas, dan persentase maksimum kristalinitas (mpc) seperti terlihat pada tabel 4.5 di bawah ini:

**Tabel 4.5** Periode Induksi ( $t_0$ ), Pertumbuhan Kristal ( $t_g$ ), Persen Kenaikan Kristalinitas (% k), dan Maksimum Persen Kristalisasi ZSM-5

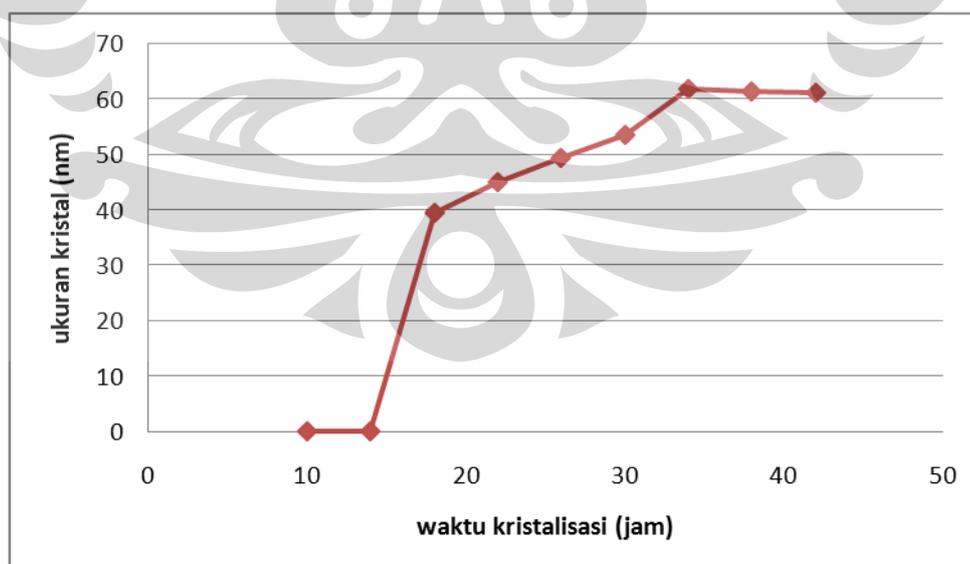
Parameter	Sintesis Menggunakan <i>Template</i> EDA
$t_0$	18 jam
$t_g$	16 jam
%k (/ 4 jam)	5-23 %
mpc	69.38

#### 4.3.1.2 Hasil Ukuran Kristal ZSM-5 Pada Variasi Waktu Kristalisasi

Ukuran kristal dihitung dengan menggunakan persamaan Debye Scherrer. Hasil ukuran kristal ZSM-5 yang terbentuk pada setiap jam waktu kristalisasi dapat dilihat pada tabel 4.6 (Perhitungan detail dapat dilihat pada lampiran D).

**Tabel 4.6** Ukuran Kristal Pada Berbagai Variasi Waktu Kristalisasi

Waktu Kristalisasi (jam)	Ukuran Kristal (nm)
10	0
14	0
18	39.32
22	44.83
26	49.39
30	53.42
34	61.79
38	61.32
42	61.16



**Gambar 4.24** Hubungan Ukuran Kristal Terhadap Waktu Kristalisasi

Gambar 4.24 diatas menunjukkan hubungan antara ukuran kristal yang terbentuk dengan periode kristalisasi selama 10 hingga 42 jam. Ukuran kristal mengalami kenaikan seiring dengan penambahan periode kristalisasi. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut, nukleat ZSM-5 terbentuk dari fasa hidrogel yang kemudian mengalami agregasi tahap pertama dengan nukleat-nukleat di sekitarnya sehingga nukleat-nukleat yang berdekatan saling bergabung dan menghasilkan nukleat dengan ukuran yang lebih besar. Kemudian dengan pemanasan lebih lanjut, agregat yang terbentuk akan mengalami densifikasi tahap pertama menjadi gumpalan pori yang lebih terbentuk atau tersusun.

Bila pemanasan terus dilakukan, maka akan terjadi agregasi tahap kedua yang mengakibatkan bergabungnya gumpalan pori terstruktur dengan gumpalan pori terstruktur hasil densifikasi lainnya menghasilkan molekul dengan ukuran yang lebih besar. Kemudian akan terjadi densifikasi tahap kedua, dimana akan dihasilkan suatu struktur kristal ZSM-5. Selanjutnya, laju nukleasi akan menurun cepat seiring dengan kenaikan laju pertumbuhan kristal.

Laju nukleasi meningkat sangat cepat dengan kenaikan waktu hingga mencapai titik maksimum, setelah itu akan turun secara signifikan. Hal ini dikarenakan adanya kompetisi antara proses nukleasi dengan proses pertumbuhan kristal. Pada proses pertumbuhan kristal diperlukan nutrisi kimia yang diambil dari nukleat yang terbentuk sehingga laju nukleasi akan meningkat hingga titik tertentu, yakni titik saat pertumbuhan kristal mulai berlangsung dan membutuhkan banyak nutrisi kimia yang diambil dari nukleat sehingga mengakibatkan penurunan laju nukleasi (Tanabe1989).

Oleh sebab itu, waktu kristalisasi sangat berpengaruh pada proses nukleasi dan kristalisasi sehingga dapat dimengerti bila dengan meningkatkan waktu kristalisasi, maka ukuran kristal juga akan meningkat karena adanya proses agregasi dan densifikasi molekul menghasilkan kristal dengan ukuran yang lebih besar di bawah kondisi hidrotermal.

### 4.3.2 Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Pada sintesis dengan variasi rasio mol ini, digunakan beberapa waktu kristalisasi yang dianggap memiliki pengaruh yang cukup besar selama proses kristalisasi berlangsung berdasarkan hasil yang didapat pada variasi sebelumnya yakni 24, 33, dan 48 jam.

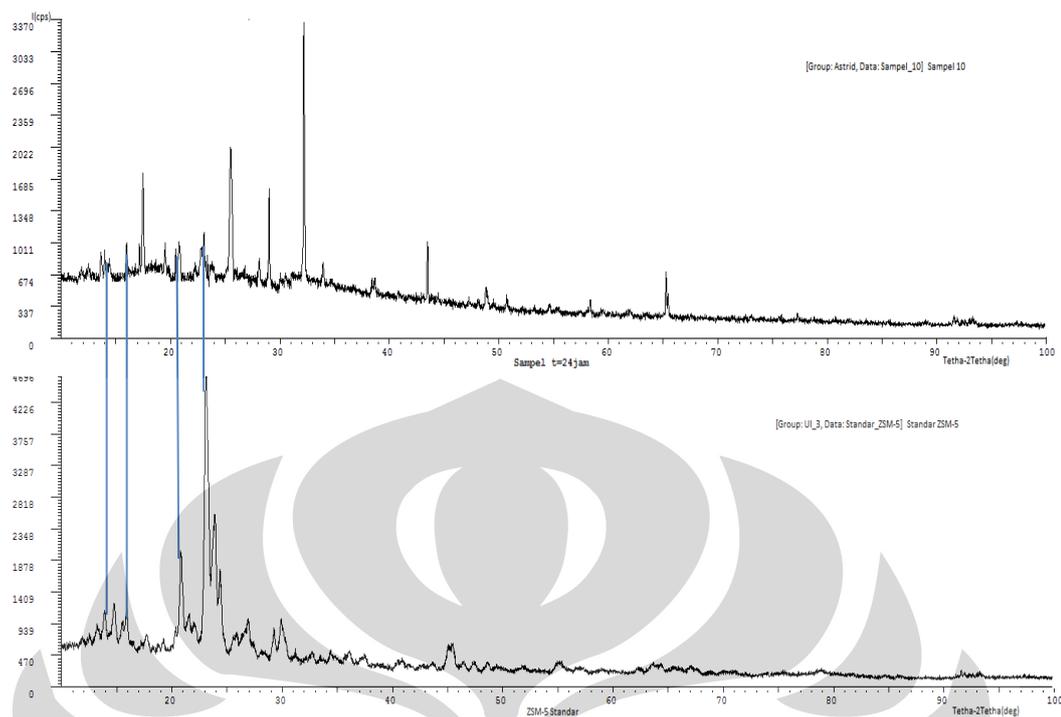
Waktu kristalisasi 24 jam digunakan karena pada saat ini kristal baru saja memasuki periode pertumbuhan kristal dan dimungkinkan kristal sedang mengalami periode emas pertumbuhan kristal sedangkan waktu 33 jam dipilih karena pada waktu ini adalah tahap menuju periode akhir pertumbuhan kristal untuk rasio mol 100 yang digunakan pada variasi sebelumnya. Waktu kristalisasi 48 jam digunakan untuk melihat fenomena apa yang akan terjadi setelah pertumbuhan kristal berakhir pada waktu kristalisasi 34 jam.

Variasi ini dilakukan untuk melihat hubungan antara rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap ukuran kristal dan persentase kristalinitas sekaligus untuk menentukan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang optimum pada proses sintesis ZSM-5. Variasi ini akan menghasilkan 9 jenis sampel seperti berikut :

**Tabel 4.7** Variasi Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Terhadap Variasi Waktu Kristalisasi

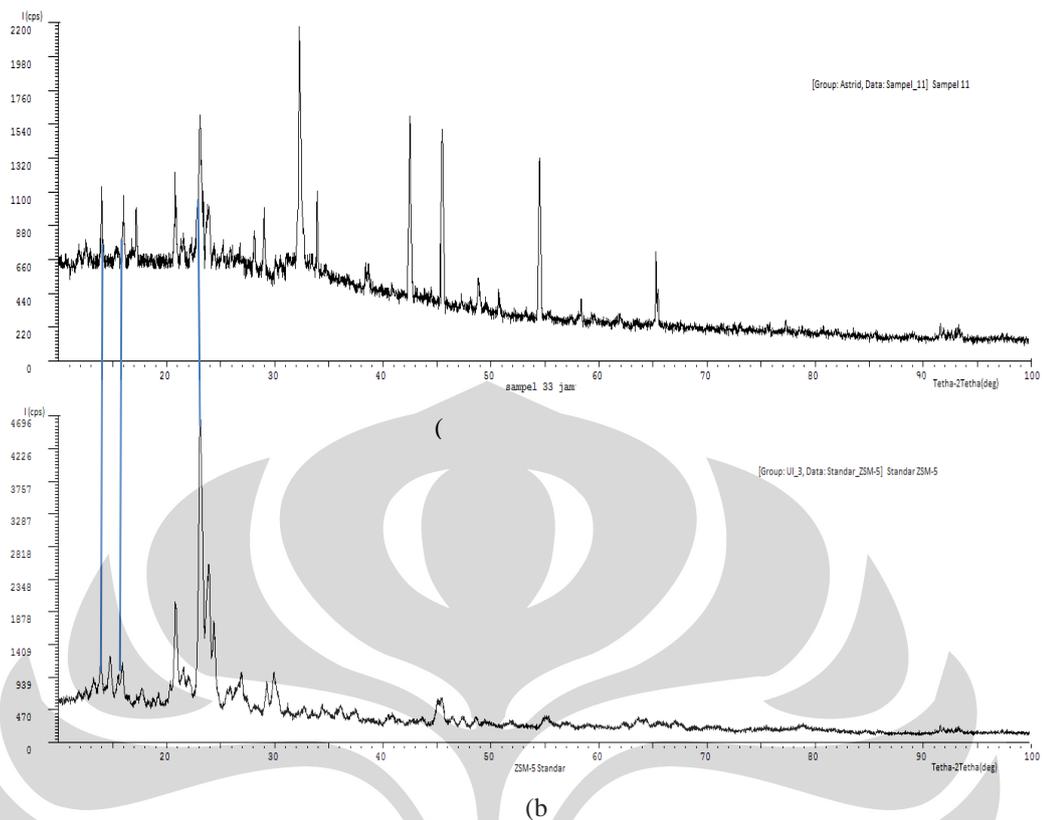
Jenis Sampel	Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Waktu Kristalisasi (jam)
10	100	24
11	100	33
12	100	48
13	70	24
14	70	33
15	70	48
16	30	24
17	30	33
18	30	48

Sampel yang terbentuk dikarakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction*. hasil difraktogram sampel 10 hingga 18 dapat dilihat pada gambar di bawah ini:



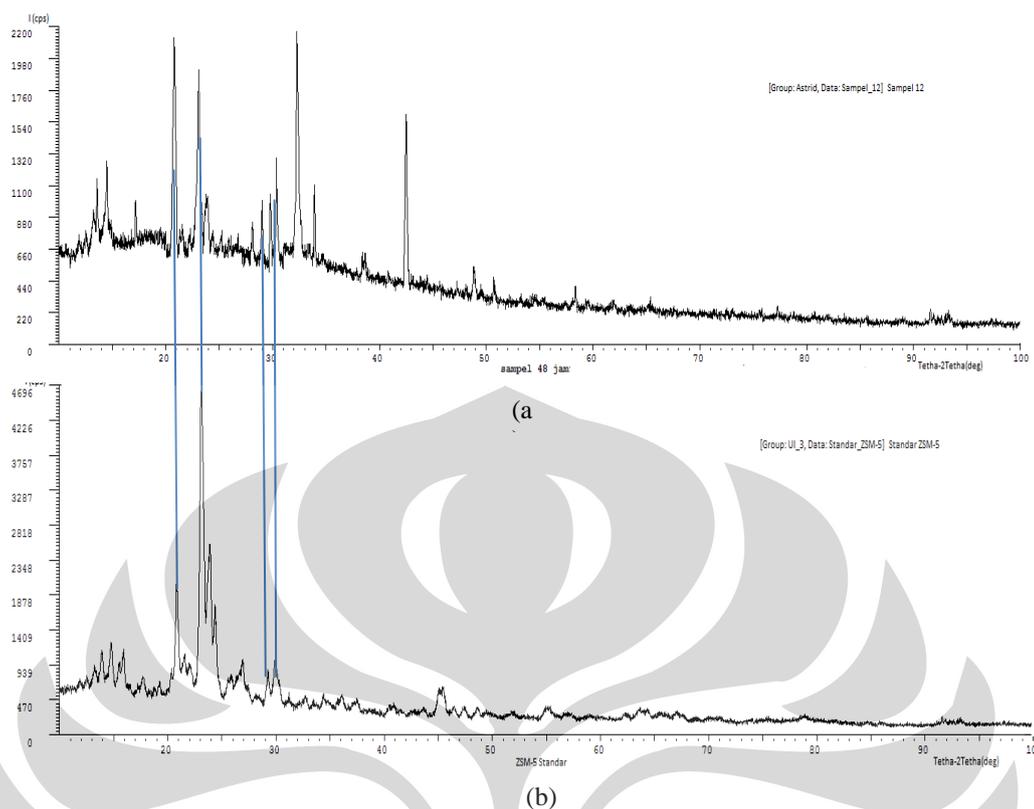
**Gambar 4.25** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 10; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.25(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 10 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 24 jam. Sedangkan gambar 4.25(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\theta = 32.206^\circ$ ,  $25.479^\circ$ , dan  $17.481^\circ$  dengan intensitas 3118, 1992, dan 1614. Terdapat 4 *peak* pada difraktogram sampel 10 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ ,  $20.8^\circ$  dan  $23.07^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Selain kuarsa, terdapat pula *peak* natrium yang muncul dengan intensitas yang sangat tinggi pada daerah sudut  $32.06^\circ$ .



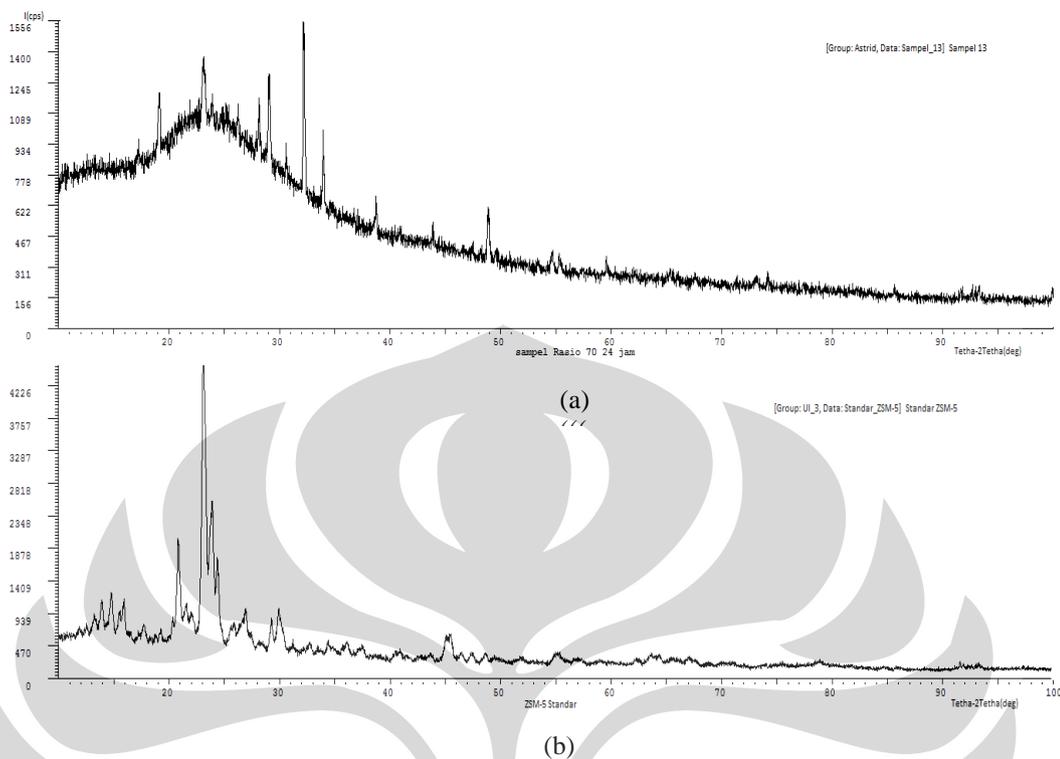
**Gambar 4.26** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 11; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.26(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 11 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 33 jam. Sedangkan gambar 4.26(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\theta = 32.206^\circ$ ,  $45.511^\circ$ , dan  $42.251^\circ$  dengan intensitas 2200, 1565, dan 1600. Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$ . Selain itu, *peak* natrium juga masih tetap ada. Namun, *peak* khas ZSM-5 muncul pada sudut  $23.07^\circ$  dan  $24.1^\circ$ . Terdapat 3 *peak* pada difraktogram sampel 11 yang bersesuaian dengan difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $14^\circ$ ,  $16^\circ$ , dan  $23.07^\circ$ .



**Gambar 4.27** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a)Sampel 12; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.27(a) merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 12 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 48 jam. Sedangkan gambar 4.27(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\theta = 32.206^\circ$ ,  $42.595^\circ$ , dan  $23.07^\circ$  dengan intensitas 3118, 1150.3, dan 922.8. Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas masih didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$  dan fasa kuarsa tetapi intensitasnya menurun dibandingkan dengan difraktogram sebelumnya. Namun, *peak* khas ZSM-5 muncul pada sudut  $22.87^\circ$ ,  $23.57^\circ$ , dan  $24.1^\circ$ . Terdapat 4 *peak* pada difraktogram sampel 12 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ ,  $29.8^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ .



**Gambar 4.28** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 13; (b) ZSM-5 Standar

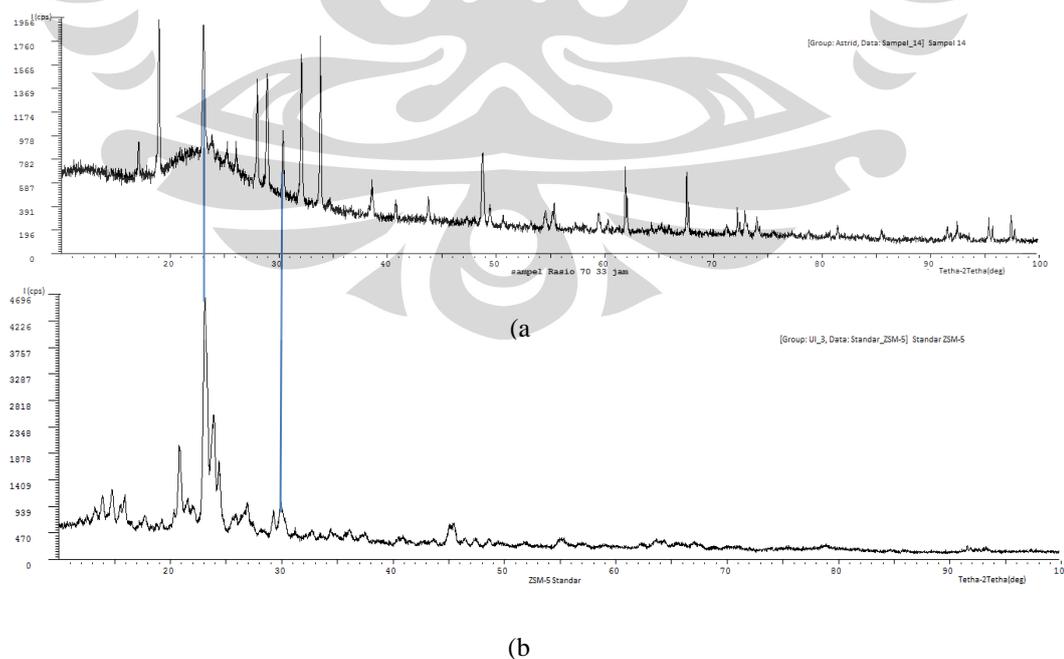
Gambar 4.28(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 13 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 70$  dengan waktu kristalisasi 24 jam. Sedangkan gambar 4.28(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Difraktogram sampel 13 cenderung berfasa amorf, terlihat dari kecenderungan kurva yang melandai tanpa ada *peak* yang cukup meruncing. Namun, beberapa sudut masih memiliki *peak* yang cukup meruncing di antara sudut-sudut yang cenderung amorf yakni berada pada sudut  $2\theta = 32.206^\circ$ ,  $28.992^\circ$ , dan  $23.161^\circ$  dengan intensitas 853.6, 576.1, dan 529.7. *Peak-peak* tersebut menunjukkan terdapatnya fasa analsim pada hasil sintesis sampel 13.

Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa sampel 13 adalah amorf dan bentuk difraktogramnya tidak menyerupai kristal manapun sehingga jenis kandungan senyawa sampel 13 tidak dapat ditentukan dengan menggunakan program database *X-ray Diffraction*. Namun, berdasarkan data literatur, *peak* yang muncul di sekitar daerah sudut  $18^\circ$ ,  $25^\circ$ ,  $26^\circ$ ,  $29^\circ$ ,  $30^\circ$ ,  $39^\circ$ , dan  $48^\circ$  merupakan fasa analsim (Barrer,1982). Analsim

dalam sintesis ZSM-5 merupakan fasa metastabil yang bila dilakukan pemanasan lebih lanjut akan menghasilkan ZSM-5. Fasa analsim terbentuk karena kandungan  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  yang rendah (Weitkamp,1999). Hal ini menunjukkan masih banyak silika yang tidak bereaksi.

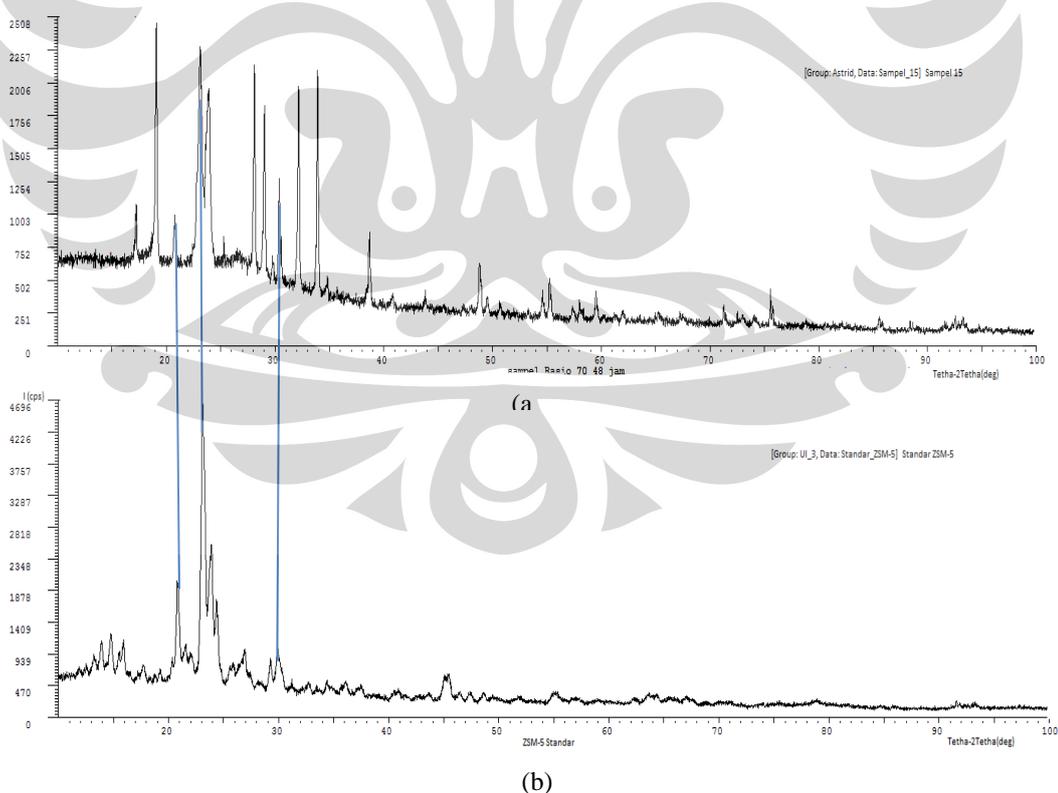
Rasio mol yang semakin kecil mengisyaratkan penurunan pH karena keberadaan Al yang bersifat asam akan menurunkan pH. Sementara, waktu induksi menurun seiring dengan kenaikan pH. pH mempengaruhi proses keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi dari aluminosilikat, dengan kata lain, ukuran dari aluminosilikat akan meningkat seiring dengan kenaikan pH. Pembentukan nukleat dipengaruhi oleh kehadiran ion hidroksida.

Pada waktu kristalisasi 24 jam dengan rasio mol 70 belum cukup untuk menginduksi pertumbuhan nukleat-nukleat secara optimal sehingga dihasilkan difraktogram seperti gambar di atas. Oleh karena itu, dibutuhkan waktu kristalisasi yang lebih panjang untuk menghasilkan struktur kristal yang sempurna. Selain itu, faktor kebersihan saat proses pembuatan larutan juga sangat mempengaruhi difraktogram yang dihasilkan. Pembuatan gel homogen harus berhati-hati karena harus dipastikan semua bahan bebas dari pengotor.



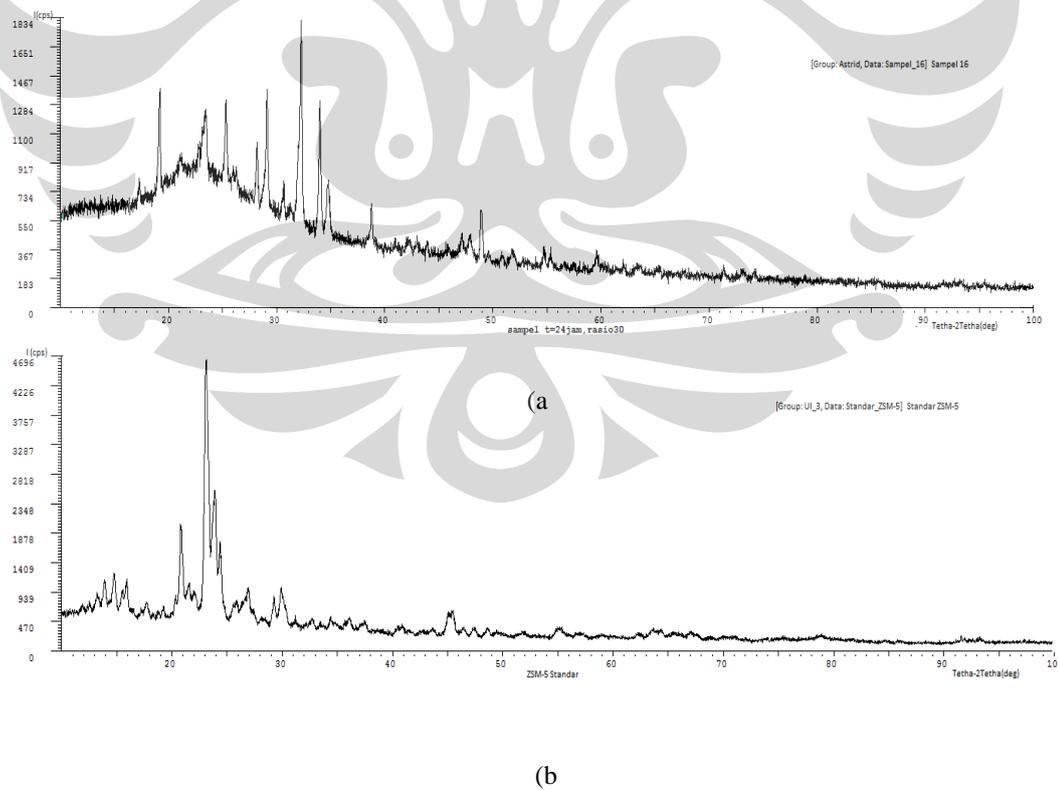
**Gambar 4.29** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a)Sampel 14; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.29(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 14 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 70$  dengan waktu kristalisasi 33 jam. Sedangkan gambar 4.29(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\Theta = 33.85^\circ$ ,  $18.975^\circ$ , dan  $32.056^\circ$  dengan intensitas 1026.3, 1339.1, dan 1209.3. Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas didominasi oleh *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$  dan fasa kuarsa. Selain itu, pada sudut  $32.06^\circ$  terdapat *peak* natrium tetapi intensitasnya mengalami penurunan yang cukup signifikan dibandingkan dengan sampel untuk rasio mol 100. Sudut *peak* khas ZSM-5 yakni  $23^\circ\text{-}25^\circ$  cenderung ke arah amorf tetapi pada sudut  $23.57^\circ$  muncul satu *peak* yang cukup kuat. Pada difraktogram sampel 14 terdapat 2 *peak* yang bersesuaian dengan difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $23.07^\circ$  dan  $30.38^\circ$ .



**Gambar 4.30** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 15; (b) ZSM-5 Standar

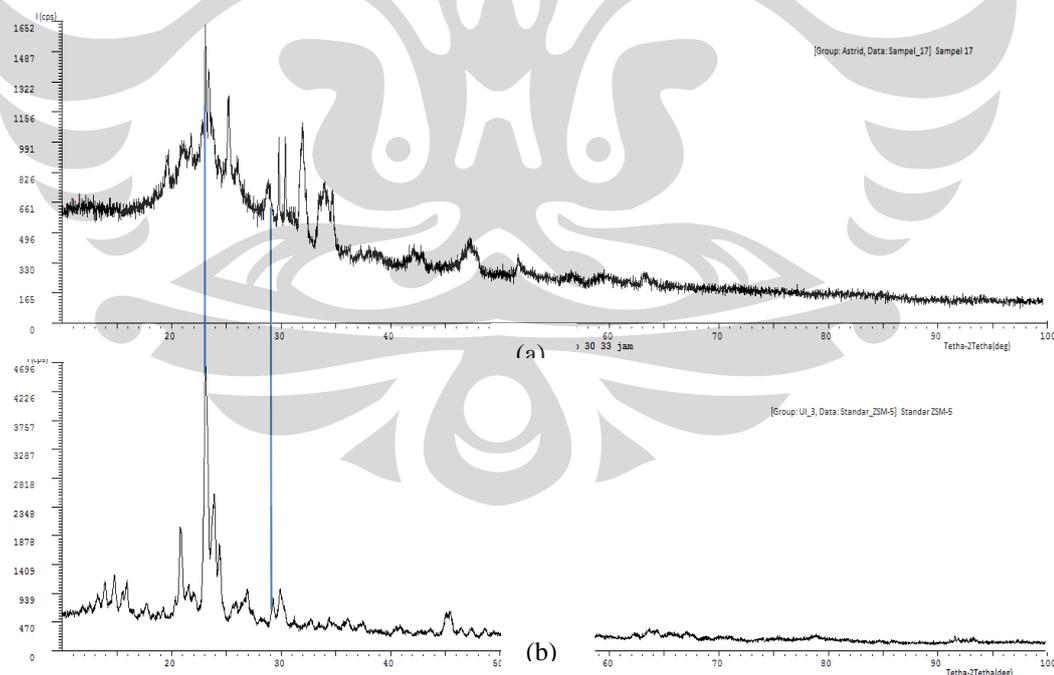
Gambar 4.30(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 15 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 70$  dengan waktu kristalisasi 48 jam. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\theta = 19.5^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $28.17^\circ$  dengan intensitas 1682.9, 1616.5, dan 1672.2. Terdapat 3 *peak* pada difraktogram sampel 15 yang bersesuaian dengan *peak* difraktogram ZSM-5 standar yakni berada sudut  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $30.38^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan program *database X-ray Diffraction*, difraktogram di atas tidak dapat ditentukan kandungan senyawanya karena difraktogram tersebut tidak memiliki kemiripan dengan difraktogram senyawa manapun. Namun dengan menggunakan data literatur pada banyak jurnal, menyebutkan bahwa *peak-peak* yang berada pada sudut khas ZSM-5 merupakan *peak* kristal  $\alpha\text{-SiO}_2$  (Hua *et al.*,2003) dan terdapat pula *peak* natrium dengan intensitas yang cukup tinggi pada daerah sudut  $32.06^\circ$  (Tracey,1996). Selain itu, terdapat kristal natrium silika alumina atau ZSM-5 dalam jumlah yang kecil. Difraktogram sampel 15 juga didominasi oleh fasa kuarsa.



**Gambar 4.31** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 16; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.31(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 16 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  dengan waktu kristalisasi 24 jam. Sedangkan gambar 4.31(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Difraktogram sampel 16 cenderung berfasa amorf meskipun terlihat beberapa *peak* muncul. *Peak-peak* tersebut berada pada sudut  $2\theta = 32.206^\circ$ ,  $19.2^\circ$ , dan  $29.067^\circ$  dengan intensitas 3118, 1342, dan 1220. *Peak-peak* tersebut menunjukkan terdapatnya fasa analsim.

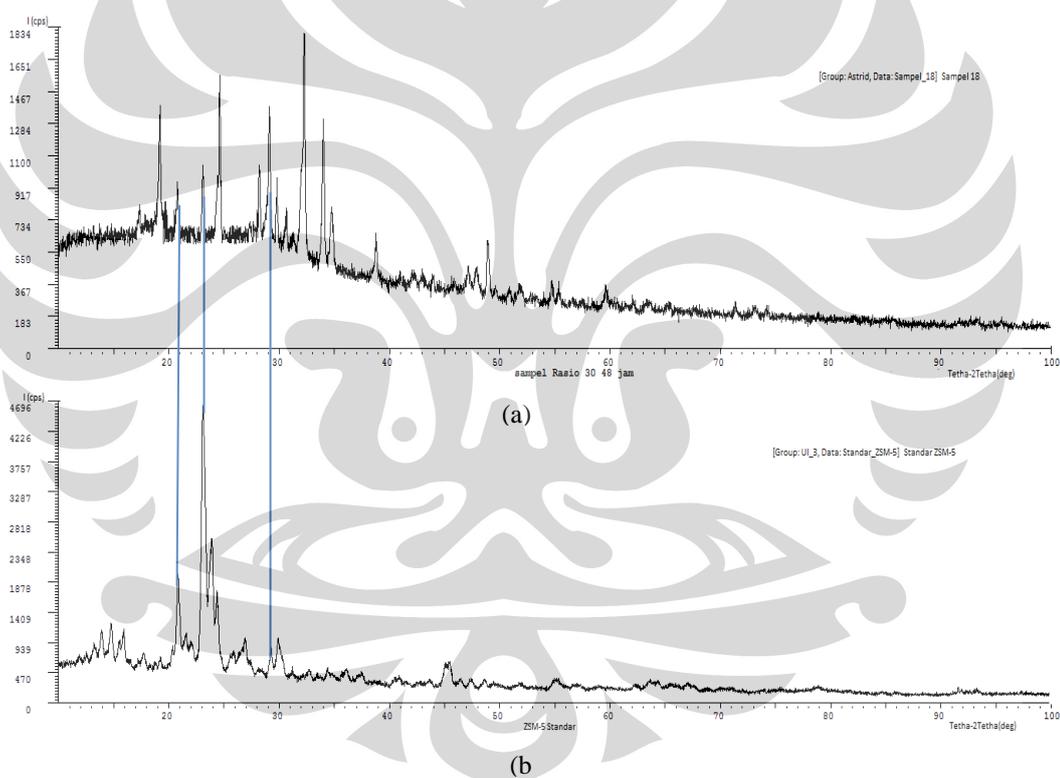
Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas cenderung amorf dan tidak dapat ditentukan kandungannya. Namun, *peak* yang cukup meruncing pada daerah sudut  $32.06^\circ$  menunjukkan terdapatnya kandungan natrium. Waktu kristalisasi 24 jam dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ , belum cukup untuk membentuk kristal natrium silika alumina atau ZSM-5 tetapi difraktogram sampel 16 didominasi oleh fasa analsim dengan sedikit fasa amorf.



**Gambar 4.32** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 17; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.32(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 17 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  dengan waktu

kristalisasi 33 jam. Sedangkan gambar 4.32(b) merupakan difraktogram ZSM-5 standar. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\Theta = 23.161^\circ$ ,  $25.254^\circ$ , dan  $32.056^\circ$  dengan intensitas 827.5, 616.2, dan 531.1. Terdapat dua *peak* pada difraktogram sampel 17 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $23.07^\circ$  dan  $29.8^\circ$ . Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas bersifat mendekati amorf tetapi sebagian kecil membentuk fasa analsim. Hal ini menunjukkan masih banyak silika yang tidak bereaksi. Namun, pada daerah sudut  $23^\circ$ - $25^\circ$  yang merupakan sudut munculnya *peak* khas kristal ZSM-5, terdapat satu *peak* yang cukup kuat yakni pada sudut  $23.57^\circ$ .



**Gambar 4.33** Difraktogram *X-ray Diffraction* (a) Sampel 18; (b) ZSM-5 Standar

Gambar 4.33(a) di atas merupakan hasil karakterisasi menggunakan *X-ray Diffraction* untuk sampel 18 yakni rasio  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  dengan waktu kristalisasi 48 jam. Beberapa *peak* terkuat berada pada sudut  $2\Theta = 32.28^\circ$ ,  $34.074^\circ$ , dan  $29.141^\circ$  dengan intensitas 1340.8, 826.2, dan 741. Terdapat 3 *peak*

pada difraktogram sampel 18 yang bersesuaian dengan *peak* pada difraktogram ZSM-5 standar yakni berada pada sudut  $20.8^\circ$ ,  $23.07^\circ$ , dan  $29.8^\circ$ .

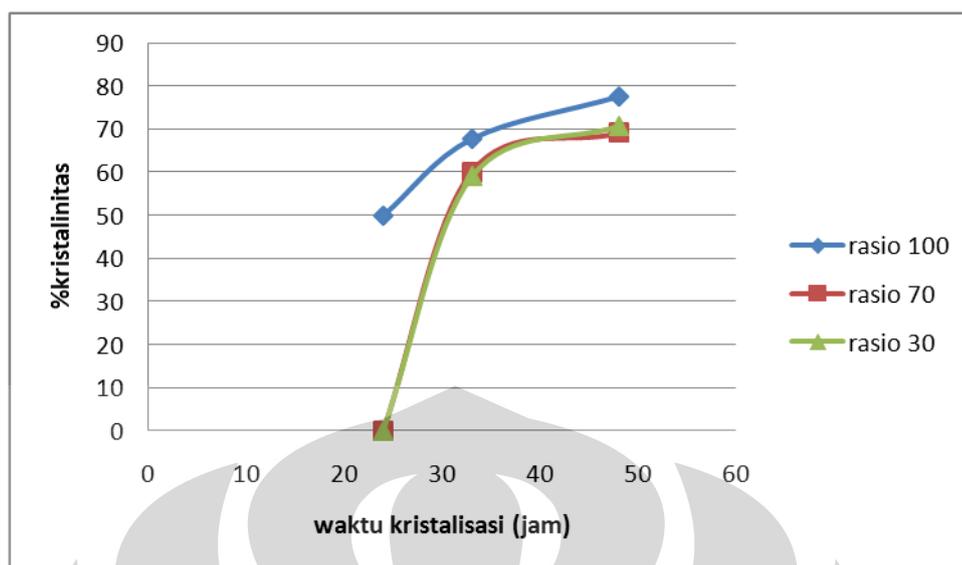
Berdasarkan hasil analisa menggunakan program database *X-ray Diffraction* diketahui bahwa difraktogram di atas tidak menyerupai difraktogram *peak* senyawa manapun sehingga tidak dapat ditentukan kandungan senyawanya. Namun berdasarkan literatur, *peak-peak* dengan intensitas kuat pada daerah sudut di sekitar sudut khas ZSM-5 merupakan *peak* kristal  $\alpha$ -SiO<sub>2</sub>. *Peak-peak* fasa kuarsa yang terbentuk lebih sempurna dibandingkan difraktogram sebelumnya. *Peak* yang sangat mencolok pada daerah sudut  $32.06^\circ$  dengan intensitas tertinggi merupakan *peak* natrium. Pada difraktogram sampel 18 ini, tidak terdapat fasa amorf. Pemanasan dengan suhu  $180^\circ\text{C}$  selama 48 jam dengan rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> belum mampu menghasilkan kristal ZSM-5 secara sempurna.

#### 4.3.2.1 Hasil Persentase Kristalinitas ZSM-5 Pada Variasi Rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dengan menggunakan perhitungan yang sama pada bagian sebelumnya untuk mendapatkan persentase kristalinitas, maka akan diamati hubungan antara rasio mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (30, 70, dan 100) terhadap waktu kristalisasi (24, 33, dan 48 jam). Persentase kristalinitas sampel 10 hingga 18 dapat dilihat pada tabel 4.8 di bawah ini (Perhitungan detail dapat dilihat pada lampiran C):

**Tabel 4.8** % Kristalinitas Variasi Rasio Mol SiO<sub>2</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Variasi Waktu Kristalisasi

Waktu Kristalisasi (jam)	% Kristalinitas		
	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 100	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 70	SiO <sub>2</sub> / Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> = 30
24	49.96	0	0
33	67.75	60.12	59.00
48	77.6	69.12	70.81



**Gambar 4.34** Persentase Kristalinitas ZSM-5 Sebagai Fungsi Rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  Dengan Variasi Waktu Kristalisasi

Grafik 4.34 di atas memperlihatkan hubungan antara rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap persentase kristalinitas. Ketiga kurva tersebut yakni kurva rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100, 70,$  dan  $30$  memiliki kecenderungan yang sama yaitu persentase kristalinitas naik seiring dengan kenaikan waktu kristalisasi. Grafik di atas juga menunjukkan kecenderungan bahwa kristalinitas ZSM-5 meningkat dengan kenaikan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Hal tersebut dapat dijelaskan sebagai berikut, sumber silika yang digunakan dalam penelitian ini adalah berasal dari *waterglass* dengan kandungan  $\text{SiO}_2$  sebesar 48.68%. Silika dalam *waterglass* ini berada dalam kondisi metastabil sehingga akan dengan mudah mengalami transformasi fasa kristalin. Periode induksi akan lebih mudah dan dapat dicapai dengan waktu yang singkat sehingga laju nukleasi dan pertumbuhan kristal akan berlangsung lebih cepat dan akan berlangsung lebih lama. Oleh karena itu, dengan penambahan silika ke dalam larutan atau dengan kata lain dengan peningkatan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  akan meningkatkan laju nukleasi dan pertumbuhan kristal sehingga otomatis meningkatkan persentase kristalinitas.

Selain itu, semakin banyak kandungan silika maka akan semakin banyak pula monomer-monomer silika yang dihasilkan dan akan semakin banyak pula ikatan interpartikel silika dengan alumina yang akan terbentuk. Artinya, akan semakin banyak nukleat-nukleat yang terbentuk dan mengalami agregasi sehingga

kemungkinan terbentuknya suatu tatanan atom yang rapi (struktur kristal) lebih besar. Dengan demikian, laju nukleasi dan pertumbuhan kristal akan meningkat, dan secara otomatis akan meningkatkan persentase kristalinitas.

Nukleat mengalami pertumbuhan yang disebut dengan proses nukleasi membentuk kristal. Reaksi kimia yang terjadi selama periode induksi dimana nukleat-nukleat saling bergabung, bersifat endotermis sehingga memerlukan panas dari luar. Suhu dan waktu kristalisasi memegang peranan yang sangat penting dalam proses kristalisasi. Semakin lama waktu kristalisasi, maka akan semakin banyak panas yang dihasilkan sehingga membuat nukleat-nukleat termobilisasi lebih mudah dan cepat, menghasilkan struktur kristal hingga pada akhirnya memasuki periode pertumbuhan kristal. Semakin lama waktu kristalisasi, maka periode pertumbuhan kristal ZSM-5 akan semakin optimal sehingga persentase kristalinitas akan meningkat.

Pada waktu kristalisasi 24 jam, hanya kurva dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  yang telah mengalami periode induksi dan pertumbuhan kristal, terlihat dari persentase kristalinitas untuk rasio mol 100 sebesar 49.96 sedangkan untuk rasio mol 70 dan 30 belum terlihat adanya periode induksi dan pertumbuhan kristal yang ditandai dengan persentase kristalinitas nol.

Pada selang waktu kristalisasi 24 dan 33 jam, sampel dengan rasio mol 70 dan 30 mengalami pertumbuhan kristal yang sangat pesat dan cepat sehingga pada saat waktu kristalisasi mencapai 33 jam, persentase kristalinitas untuk rasio mol 70 dan 30 masing-masing adalah 60.12 dan 59. Hal ini mengindikasikan periode induksi dan pertumbuhan kristal untuk reaktan dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$  dan 30 lebih lambat daripada rasio mol 100 dan dimulai pada saat waktu kristalisasi 24 jam lebih sedikit.

Sedangkan untuk rasio mol 100, pada selang waktu 24 dan 33 jam mengalami kenaikan persentase kristalinitas sebesar 17.79. Pada selang waktu 33 dan 48 jam, periode pertumbuhan kristal tercepat diperlihatkan oleh reaktan dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ . Sedangkan untuk rasio mol 100 mengalami penurunan laju pertumbuhan kristal dimana pada selang waktu 24 dan 33 mengalami pertumbuhan pesat dengan kenaikan sebesar 17.79 % sedangkan pada selang waktu 33 dan 48 jam mengalami kenaikan persentase kristalinitas sebesar

9.85%. Namun, terdapat fenomena unik pada kurva dengan rasio mol 100 yakni pada saat waktu kristalisasi 48 jam, persentase kristalinitas yang dihasilkan adalah 77.6. Angka ini tidak relevan dengan grafik 4.22 yang menjelaskan bahwa periode pertumbuhan kristal untuk reaktan dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  berakhir setelah waktu kristalisasi 34 jam dengan kristalinitas akhir 69.3%.

Fenomena yang terjadi pada waktu kristalisasi 48 jam ini dikenal sebagai proses rekristalisasi. Proses kristalisasi melalui proses *primary nucleation* berlangsung ketika terbentuk gel homogen dimana fasa gel berkontak secara penuh dengan fasa liquid sehingga nukleat yang dihasilkan dari fasa gel akan tumbuh menjadi kristal. Sedangkan pada proses rekristalisasi pembentukan nukleat berasal dari partikel kecil pada gel yang terlarut dalam fasa liquid. Proses ini dapat dimungkinkan karena adanya *gel aging* dimana pada saat *gel aging*, fasa gel akan terpisah dari larutan liquid dan dengan adanya tegangan fluida mengakibatkan gel melepas sejumlah nukleat yang selanjutnya dapat berkontak dengan fasa liquid pada permukaan gel sehingga nukleat tersebut dapat tumbuh kembali menjadi kristal.

Selain dengan *gel aging*, pemisahan larutan gel homogen juga dapat dilakukan dengan memperpanjang waktu kristalisasi pada suhu dan tekanan tinggi. Oleh sebab itu, sangat rasional bila pada waktu kristalisasi 48 jam terjadi proses rekristalisasi. Rasio mol  $\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$  berpengaruh terhadap pembentukan struktur *building block* kristal ZSM-5. Lebih lanjut, *building block* akan menentukan kristal apa yang akan terbentuk. Zeolit ZSM-5 memiliki standarisasi rasio mol reaktan  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yakni 5-100 (Bhatia,2000).

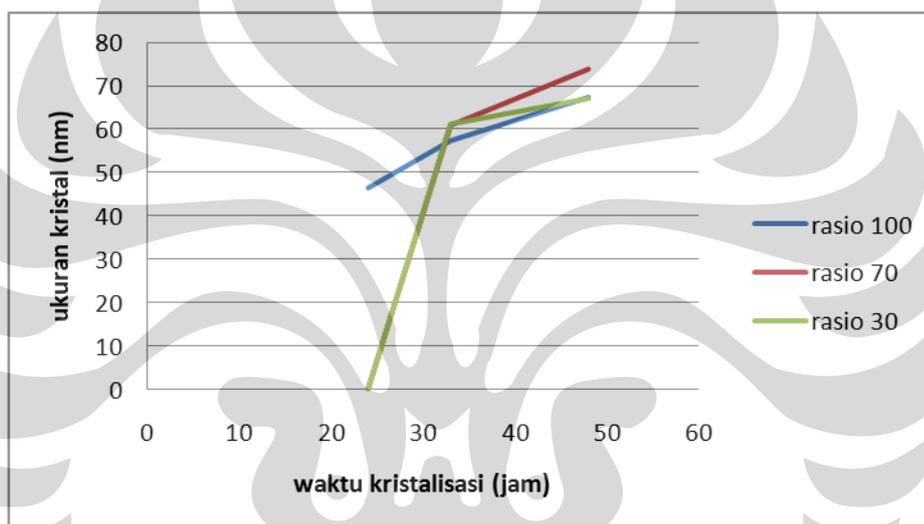
#### 4.3.2.2 Hasil Ukuran Kristal ZSM-5 Pada Variasi Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabel 4.9 menunjukkan hasil perhitungan ukuran kristal yang dilakukan dengan menggunakan persamaan Debye Scherrer pada berbagai rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

**Tabel 4.9** Ukuran Kristal ZSM-5 Untuk Variasi Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Rasio Mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	Waktu Kristalisasi (jam)	Ukuran Kristal Rata-Rata (nm)
100	24	46.45
	33	57.38

	48	67.4
70	24	0
	33	60.75
	48	73.9
30	24	0
	33	61.2
	48	67.09



**Gambar 4.35** Hubungan Ukuran Kristal Untuk Variasi Rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Grafik 4.35 di atas menunjukkan pengaruh rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  terhadap ukuran kristal ZSM-5 yang dihasilkan. Ukuran kristal dihitung dengan menggunakan persamaan Debye Scherrer. Berdasarkan grafik tersebut, terlihat bahwa ukuran kristal untuk rasio 100 memiliki ukuran yang paling kecil untuk waktu kristalisasi 24, 33, dan 48 jam. Pada waktu kristalisasi 33 jam, ukuran kristal terbesar diberikan oleh rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  sedangkan pada waktu kristalisasi 48 jam, rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$  menghasilkan ukuran kristal ZSM-5 terbesar. Pada saat tersebut, ukuran kristal ZSM-5 pada rasio 100 mengalami kenaikan yang cukup signifikan karena adanya proses rekristalisasi.

Proses rekristalisasi mengakibatkan ukuran kristal pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  naik secara signifikan bahkan ukurannya mampu mengalahkan

ukuran kristal pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  untuk waktu kristalisasi yang sama yakni 48 jam. Hal ini dapat dimengerti karena kemungkinan pada variasi rasio mol 30, proses rekristalisasi belum berlangsung karena laju nukleasi dan pertumbuhan kristal yang lebih lambat dibandingkan dengan rasio 70 dan 100, terlihat dari persentase kristalinitas yang lebih rendah dibandingkan dua variasi mol lainnya. Namun, secara keseluruhan, dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maka ukuran kristal yang dihasilkan akan semakin kecil. Untuk waktu kristalisasi 24 jam, ukuran kristal tidak dapat dibandingkan karena pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$  dan 30, tidak terbentuk kristal ZSM-5 sehingga ukuran kristalnya nol atau tidak dapat dihitung.

Rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  mempengaruhi morfologi dan ukuran kristal yang terbentuk. Semakin tinggi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , maka semakin kecil ukuran kristal. Semakin banyak kandungan silika maka akan semakin banyak pula monomer-monomer silika yang dihasilkan dan akan semakin banyak pula ikatan interpartikel silika dengan alumina yang akan terbentuk. Artinya, akan semakin banyak nukleat-nukleat yang terbentuk sehingga laju nukleasi akan menjadi lebih cepat dan akibatnya akan ada banyak sekali nukleat-nukleat yang terbentuk.

Selanjutnya, nukleat akan mengalami agregasi dan densifikasi hingga memasuki periode pertumbuhan kristal. Namun, bila jumlah nukleat terlalu banyak, justru akan membuat ukuran kristal menjadi lebih kecil karena nukleat-nukleat cenderung akan mengalami agregasi dan mengelompok sehingga akan dihasilkan kelompok-kelompok agregat lebih banyak tetapi dengan ukuran yang lebih kecil bila dibandingkan dengan jumlah nukleat yang tidak terlalu banyak sehingga nukleat-nukleat tersebut akan saling bergabung mengalami agregasi sehingga dihasilkan hanya beberapa agregat dengan ukuran yang lebih besar. Ukuran agregat yang kecil dan kemudian mengalami densifikasi dan pertumbuhan kristal secara otomatis akan membuat ukuran kristal ZSM-5 yang dihasilkan menjadi lebih kecil.

Berdasarkan data persentase kristalinitas dan ukuran kristal yang dihasilkan, maka kondisi terbaik sintesis ZSM-5 adalah pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dan waktu kristalisasi selama 48 jam yang menghasilkan persentase kristalinitas mencapai 77.6 % dan ukuran kristal 67.4 nm

### 4.3.3 Variasi *Gel aging*

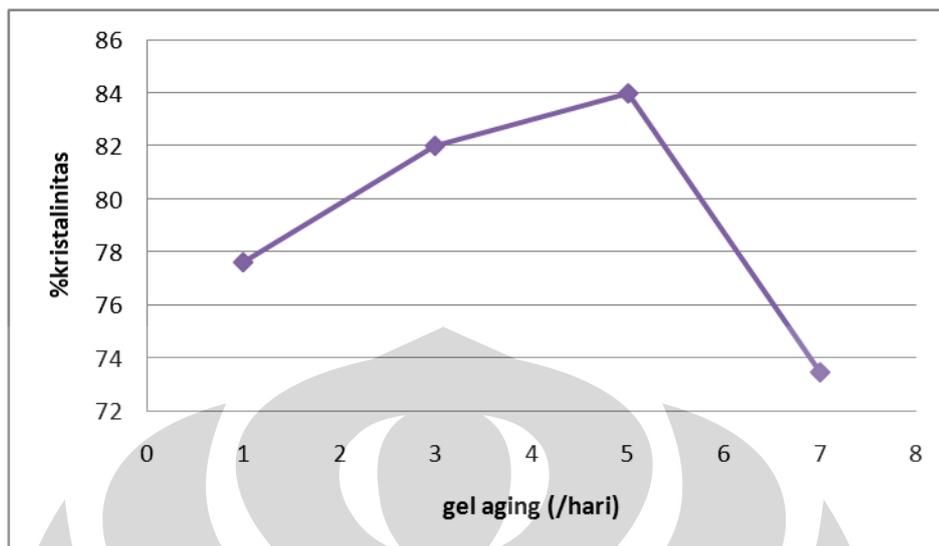
Variabel operasi lain yang divariasikan untuk mendapatkan kondisi optimal sintesis ZSM-5 adalah *gel aging*. Tujuan variasi ini adalah untuk melihat pengaruh *gel aging* pada proses kristalisasi berdasarkan parameter persentase krsitalinitas yang dihasilkan. Kemudian larutan yang telah mengalami *gel aging* ini akan dikristalisasi dengan menggunakan kondisi sintesis optimal yang didapatkan dari pengolahan data sebelumnya. Kondisi optimal yang akan digunakan adalah waktu kristalisasi 48 jam dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ . Variasi *gel aging* yang dilakukan dapat dilihat pada tabel 4.10 di bawah ini:

**Tabel 4.10** Variasi *Gel aging* yang Digunakan

Jenis Sampel	Variasi <i>Gel aging</i> (hari)
19	1
20	3
21	5
22	7

**Tabel 4.11** Variasi *Gel aging* Terhadap % Kristalinitas ZSM-5 Pada Suhu 180°C , 48 jam

<i>Gel aging</i> (hari)	% Kristalinitas
1	77.6
3	82.32
5	84
7	73.47



**Gambar 4.36** Grafik Hubungan *Gel aging* Terhadap Persentase Kristalinitas ZSM-5

*Gel aging* merupakan kondisi dimana gel yang telah terbentuk dari larutan silika dan alumina dibiarkan selama beberapa waktu sebelum dimasukkan ke dalam *teflon-lined stainless steel* yang dipanaskan dalam oven elektrik untuk proses kristalisasi. Kondisi yang sesuai untuk proses *gel aging* adalah pada suhu ruang ( $25-27^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan atmosferik. *Gel aging* dalam penelitian ini divariasikan mulai dari 1, 3, 5 hingga 7 hari. Pada gambar 4.36 menunjukkan efek *gel aging* pada persentase kristalinitas. Sampel yang digunakan pada variasi ini adalah sampel dengan rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan waktu kristalisasi 48 jam pada suhu  $180^{\circ}\text{C}$ . Variasi *gel aging* 1 hari, menggunakan data sampel 7.

Semakin lama proses *gel aging*, maka persentase kristalinitas akan meningkat. Namun, pada saat data terakhir, terjadi penurunan persentase kristalinitas dan difraktogram sampel 22 didominasi oleh fasa kuarsa. Hal tersebut dapat disebabkan banyak faktor seperti terlarutnya kembali nukleat-nukleat yang dihasilkan pada permukaan gel sebelum melewati proses kristalisasi pada kondisi hidotermal. Masing-masing difraktogram, mulai dari sampel 19 hingga sampel 22 memberikan bentuk *peak* yang berbeda satu sama lain yang menandakan *gel aging* juga berpengaruh terhadap struktur kristal senyawa yang terbentuk sehingga dimungkinkan terbentuknya struktur kristal lain diluar kristal ZSM-5.



**Gambar 4.37** Sampel yang Mengalami *Gel aging*

Gambar 4.37 di atas menunjukkan larutan gel homogen yang mengalami *gel aging*. Pada proses *gel aging*, gel yang terlarut dalam larutan induk akan terlepas sehingga membentuk semacam endapan putih pada bagian bawah wadah. Efek utama dari proses *gel aging* adalah memperpendek *induction period* dan mempercepat proses pertumbuhan kristal. Hal ini dapat terjadi karena adanya proses rekristalisasi selama *gel aging*. Proses rekristalisasi terjadi karena adanya *secondary nucleation* yang diinduksi oleh proses *gel aging*. Pada saat *gel aging*, larutan gel homogen akan terpisah. Gel terlarut pada fasa liquid akan terpisah, terlepas dan mengendap di bagian bawah. Kemudian dengan adanya kontak dengan fasa liquid pada permukaan gel, maka akan dihasilkan nukleat-nukleat baru sehingga dengan adanya *gel aging* jumlah nukleat akan semakin banyak.

Peningkatan jumlah nukleat ini akan mempercepat pembentukan kristal dan pada saat yang bersamaan akan mengakselerasi kelarutan gel sehingga akan ada banyak nukleat yang terlepas dari fasa gel dan berkontak dengan fasa liquid mengalami homogenous nukleasi. *Gel aging* berpengaruh pada proses nukleasi dan kristalisasi yakni : meningkatkan laju nukleasi, menurunkan *induction period* sehingga dapat lebih cepat mencapai *induction period*, menurunkan ukuran kristal, dan meningkatkan jumlah kristal yang terbentuk. Pada saat proses *gel aging*, larutan akan terpisah menjadi dua fasa yakni liquid-solid yang membentuk kesetimbangan.

Pada pH yang cukup tinggi (8-11), larutan alumina akan membentuk anion  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ . Sementara untuk larutan silika pada temperatur ruang akan membentuk anion co-exist berdasarkan rasio pH basa terhadap silika dan konsentrasi. *Gel aging* juga berpengaruh pada proses pembentukan kristal zeolit. *Gel aging* akan mempercepat *induction period* dimana dengan *gel aging* akan meningkatkan jumlah nuclei yang terbentuk pada fasa gel. *Gel aging* berlangsung selama beberapa hari dalam suhu ruang. *Gel aging* juga mempengaruhi ukuran kristal

yang terbentuk. Dengan meningkatkan periode *gel aging*, maka jumlah nukleat akan meningkat, sehingga akan menurunkan ukuran kristal rata-rata.

Variasi *gel aging* menunjukkan hasil terbaiknya pada hari ke-5 yang memberikan hasil persentase kristalinitas tertinggi yakni 84%. Kondisi optimum sintesis ZSM-5 dicapai pada rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ , waktu kristalisasi selama 48 jam, dengan *gel aging* selama 5 hari.



## BAB 5 PENUTUP

### 5.1 Kesimpulan

1. Struktur kristal ZSM-5 telah terbentuk dengan waktu kristalisasi kurang dari 3 hari menggunakan prosedur sintesis ZSM-5 yang lebih sederhana, cepat, dan ekonomis.
2. Struktur ZSM-5 lebih mudah terbentuk bila kandungan alumina dikurangi atau dengan kata lain persentase kristalinitas ZSM-5 memiliki kecenderungan meningkat dengan kenaikan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
3. Rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  berpengaruh pada morfologi kristal ZSM-5. Rasio mol yang semakin tinggi akan menghasilkan kristal ZSM-5 dengan ukuran yang semakin kecil.
4. Difraktogram *X-ray Diffraction* menunjukkan sampel dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang tinggi akan menghasilkan kristal dengan fasa kuarsa lebih banyak sedangkan sampel dengan rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  yang rendah, menghasilkan fasa amorf dan analsim lebih banyak.
5. Efek utama dari proses *gel aging* adalah memperpendek *induction period* dan mempercepat proses pertumbuhan kristal ZSM-5. Hal ini dapat terjadi karena adanya proses rekristalisasi selama *gel aging*.
6. Kondisi optimum yang dapat dicapai pada proses sintesis ZSM-5 adalah pada rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$  dengan pemanasan selama 48 jam dan melalui proses *gel aging* selama 5 hari yang menghasilkan persentase kristalinitas ZSM-5 sebesar 84% .

### 5.2 Saran

Difraktogram yang digunakan sebagai acuan dalam perhitungan persentase kristalinitas sampel seharusnya adalah difraktogram ZSM-5 yang disintesis menggunakan prosedur yang sama dengan prosedur sintesis yang digunakan pada penelitian ini sehingga dapat dihasilkan perhitungan yang lebih tepat.

## DAFTAR PUSTAKA

- Barrer, R. M. 1981. *Zeolites and Their Synthesis*. Zeolites. 1:130–140
- Barrer, R. M. 1982. *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*. London: Academic Press
- Bhatia, Subhash 2000. *Zeolite Catalysis : Principles and Applications*. Florida : CRC Press, inc, Boca Raton.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Use*. London : Wiley and Sons.
- Campbell, M. Ian. 1988. *Catalysis at Surfaces*. New York : Chapman and Hall
- Costa, Enrique, *et al.* 1992. *Conversion of n-Butanone-Acetone Mixtures to C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> Hydrocarbon on H-ZSM-5 type Zeolites*. Jurnal: Spanyol.
- Davis, M. E., *et al.* 1992. *Zeolite and Molecular Sieve Synthesis*. Chem. Mater., 4:756–768
- Derouane, E. G. *et al.* 1992. *Zeolite Microporous Solids: Synthesis, Structure and Selectivity*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht.
- Direktorat Logistik Institut Teknologi Bandung. 2010. *Harga Berbagai Senyawa Kimia Sintetik*. ([http:// www.logistik.itb.ac.id](http://www.logistik.itb.ac.id))
- Djamin, Martin, 2006. *Keynote Speech* Menteri Negara Riset dan Teknologi. Jakarta.
- Feijen, E. J. P., *et al.* 1994. *Zeolites and Their Mechanism of Synthesis*. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art
- Fessenden, J, Ralph. 1984. *Kimia Organik. Jilid 2. 2<sup>nd</sup> ed.* Jakarta : Erlangga.
- Flanigen, E. M. 1976. *Zeolite Chemistry and Catalysis*; Rabo, J. A., Ed.; American Chemical Society: Washington, D.C., Vol. 171, pp 80-117.

Haerudin, Herry. 2007. *Platform Riset Konstruksi Katalis Produksi Komoditi Turunan Minyak Bumi*. Jakarta : LIPI Press

Hart, Harold. 1990. *Kimia Organik 6<sup>th</sup> ed.* Jakarta : Erlangga

Higgins, J. B. 1990. *Silica Zeolites and Clathrasils*. in: *Mineralogy of Silica*, pp.507–543, Reviews in Mineralogy. New York : Mineralogical Society of America

Hua *et al.* 2003. *Rapid Synthesis of ZSM-5 Zeolite Catalyst*. Hangzhou : J Zhejiang Univ SCI

Ibraheem, O. Ali, *et al.* 2006. *Synthesis and Characterization of ZSM-5 Zeolite From Rice Husk Ash and Their Adsorption of Pb<sup>2+</sup> onto Unmodified and Surfactant-Modified Zeolite*. Cairo: Al-Azhar University, Nasr City

Jacobs, P. A.; Beyer, H. K.; Valyon, J. *Zeolites* 1981, 1, 161-168

Jansen, J. C. 1991. *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Amsterdam : Elsevier

Kim, S. H., *et al.* 2006. *Organic-Free Synthesis of ZSM-5 With Narrow Crystal Size Distribution Using Two-Step Temperature Process*. Micropor. & Mesopor. Mater 92.181-188.

Khatamian *et al.* 2007. *Preparation and Characterization of Nanosized ZSM-5 Using Kaolin and Investigation of Kaolin Content*. Iran: University of Tabriz.

Lowe, P.J., *et al.* 1998. *Innovation in Zeolite Materials Science*. Studies in surface Science and Catalysis, 37. Elsevier. p. 1.

Meier, W.M., *et al.* 1992. *Atlas of Zeolite Structure Types. Third Revised Ed.* Butterworth-Heinemann: London-Boston-Singapore-Sidney-Toronto.

Meyers, Robert.1993. *Handbook of Petroleum Refining Processes*.New York : McGraww-Hill

Miller,J. US Patent 00555 88 51 A

Milton, R. M.1989. *Zeolite Synthesis*. Symp. Ser. No. 398, p. 1

Mohamed, F.I. Zidan,*et al.* 2008. *Synthesis of ZSM-5 Zeolite From Rice Husk ash: Characterization and Implications for Photocatalytic Degradation Catalysts*. Micropor. & Mesopor. Mater. 108.193–203.

Mohamed, I.Othman,*et al.* 2005. *Effect of Thermal Treatment on Surface and Bulk Properties of Fe/ZSM-5 Zeolites Prepared by Different Methods*. Micropor. Mesopor. Mater.87.93-102.

Mutaftschiev, B.1993.*Nucleation Theory: Handbook of Crystal Growth*. Elsevier Science Publishers, B. V., U.K.

Nastro, Z.*et al.*1984.*Catalysis on Theenergyscene*. Studies in Surface Science and Catalysis,19.Elsevier.p.138.

Petrik, C.T. Oconnor.1995.*Catalysis by Microporous Materials, Studies in Surface Science and Catalysis*.Vol. 94. Elsevier. p.517.

Poerdjono, F.1997. *Seminar: Aktivasi H-Zeolit dari ZAI Granular (Perbandingan Kapasitas Pertukaran Kation dan Kualitatif Inti Aktif)*. Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia UI : Depok

Prayitno,KB. 1989. *Zeolit sebagai Alternatif Industri Komoditi Mineral Indonesia*. BPPT No. XXXV.

Ribeiro,F.*et al.*1984. *Zeolite : Science and Technology*. Martinus Nijhoff Publisher.

Rollman, L. D. 2000. *Templates in Zeolite Crystallization*. Adv. Chem. Ser., 173–387

Sunarti, Mursi. 1994. *Zeolit Tinjauan Literatur*. Jakarta : Pusat Dokumentasi dan Formasi Ilmiah, LIPI.

Tanabe, Kozo *et al.* 1989. *New Solid Acids and Bases and Their Catalytic Properties*. Tokyo: Kondansha LTD and Elsevier Science Publisher

Treacy, J. B. Higgins. 1996. *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. New York : Elsevier. p. 523.

Warsito, Sri. 2008. *Pengaruh Penambahan Surfaktan Cetyltrimethylammonium bromide (n-CTMABr) Pada Sintesis Zeolit Y*. Semarang: Fak.MIPA Universitas Diponegoro

Weitkamp, H. G. 1994. *Studies in Surface Science and Catalysis*. 84:3–21

Ying, Xu, *et al.* 1984. *Nonaqueous Synthesis of ZSM-35 and ZSM-5, Zeolites*. 9:468–473

**LAMPIRAN A**

**Perhitungan Berat Reaktan yang Digunakan Pada Sintesis ZSM-5**

**Rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100**

Basis perhitungan adalah 100 g *waterglass* .

1. Berat *waterglass*/ sodium silika (Na<sub>2</sub>O = 48.02%, SiO<sub>2</sub> = 46,68%)

Massa SiO<sub>2</sub> : 46.68 % x 100 gram = 46.68 gram

$$n \text{ SiO}_2 : \frac{m}{Mr} = \frac{46.68 \text{ gram}}{60 \text{ gram/mol}} = 0.8 \text{ mol} \rightarrow n \text{ Si} = 0.8 \text{ mol}$$

2. Berat Aluminium sulfat hidrat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18 H<sub>2</sub>O)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ Al}_2\text{O}_3} = \frac{100}{1} \rightarrow \frac{n \text{ Si}}{n \text{ Al}} = \frac{100}{1/2} = 200$$

$$n \text{ Al} = n \text{ Si} / 200 = 0.8 \text{ mol} / 200 = 0.004 \text{ mol}$$

$$n \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = 0.004 \text{ mol} / 2 = 0.002 \text{ mol}$$

$$m \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = n \times Mr$$

$$m \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = 0.002 \text{ mol} \times 666 \text{ gram/mol} = 1.33 \text{ gram}$$

3. Berat Etilendiamin (EDA)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ EDA}} = \frac{100}{44} \rightarrow \frac{n \text{ Si}}{n \text{ EDA}} = \frac{100}{44}$$

$$n \text{ EDA} = (n \text{ Si} \times 44) / 100$$

$$n \text{ EDA} = (0.8 \text{ mol} \times 44) / 100 = 0.352 \text{ mol}$$

$$m \text{ EDA} = n \times Mr$$

$$m \text{ EDA} = 0.352 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/mol} = 21.12 \text{ gram}$$

$$V \text{ EDA} = m/\rho = 21.12 \text{ gram} / (0.896 \text{ gram/ml}) = 23.6 \text{ ml}$$

4. Berat Air (H<sub>2</sub>O)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{n \text{ Si}}{n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{100}{4000}$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = (n \text{ Si} \times 4000) / 100$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = (0.8 \text{ mol} \times 4000) / 100 = 32 \text{ mol}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = n \times Mr$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = 32 \text{ mol} \times 18 \text{ gram/mol} = 576 \text{ gram Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$$

$$V \text{ H}_2\text{O} = m/\rho = 576 \text{ gram} / (1 \text{ gram/ml}) = 576 \text{ ml}$$

(Lanjutan)

Perhitungan kebutuhan air demineralisasi di atas merupakan jumlah total termasuk kandungan air bebas pada *waterglass*, alumunium sulfat, dan etilendiamin sehingga perlu dihitung pula kandungan air bebas pada setaip reaktan lainnya. Maka air demineralisasi yang ditambahkan merupakan pengurangan kebutuhan air total dengan kandungan air bebas pada reaktan lainnya. Perhitungan dengan cara yang sama juga dilakukan untuk variasi rasio mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  lainnya yakni 70 dan 30.

**Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$**

1. Berat *waterglass*/ sodium silika ( $\text{Na}_2\text{O} = 48.02\%$ ,  $\text{SiO}_2 = 46,68\%$ )

Massa *waterglass* : 100 gram

Massa  $\text{SiO}_2$  :  $46.68\% \times 100 \text{ gram} = 46.68 \text{ gram}$

$$n \text{ SiO}_2 : \frac{m}{Mr} = \frac{46.68 \text{ gram}}{60 \text{ gram/mol}} = 0.8 \text{ mol} \rightarrow n \text{ Si} = 0.8 \text{ mol}$$

2. Berat Alumunium sulfat hidrat ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O}$ )

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ Al}_2\text{O}_3} = \frac{70}{1} \rightarrow \frac{n \text{ Si}}{n \text{ Al}} = \frac{70}{1/2} = 140$$

$$n \text{ Al} = n \text{ Si} / 140 = 0.8 \text{ mol} / 140 = 0.0057 \text{ mol}$$

$$n \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = 0.004 \text{ mol} / 2 = 0.00285 \text{ mol}$$

$$m \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = n \times Mr$$

$$m \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = 0.00285 \text{ mol} \times 666 \text{ gram/mol} = 1.8981 \text{ gram}$$

3. Berat Etilendiamin (EDA)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ EDA}} = \frac{70}{44} \rightarrow \frac{n \text{ Si}}{n \text{ EDA}} = \frac{70}{44}$$

$$n \text{ EDA} = (n \text{ Si} \times 44) / 100$$

$$n \text{ EDA} = (0.8 \text{ mol} \times 44) / 70 = 0.5 \text{ mol}$$

$$m \text{ EDA} = n \times Mr$$

$$m \text{ EDA} = 0.5 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/mol} = 30.17 \text{ gram}$$

$$V \text{ EDA} = m/\rho = 30.17 \text{ gram} / (0.896 \text{ gram/ml}) = 33.67 \text{ ml}$$

4. Berat Air ( $\text{H}_2\text{O}$ )

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{n \text{ Si}}{n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{70}{4000}$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = (n \text{ Si} \times 4000) / 70$$

(Lanjutan)

$$n \text{ H}_2\text{O} = (0.8 \text{ mol} \times 4000) / 70 = 45.71 \text{ mol}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = n \times \text{Mr}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = 45.71 \text{ mol} \times 18 \text{ gram/mol} = 822.86 \text{ gram}$$

$$V \text{ H}_2\text{O} = m/\rho = 822.86 \text{ gram} / (1 \text{ gram/ml}) = 822.86 \text{ ml}$$

### Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30

1. Berat *waterglass*/ sodium silika (Na<sub>2</sub>O = 48.02%, SiO<sub>2</sub> = 46,68%)

Massa *waterglass* : 100 gram

Massa SiO<sub>2</sub> : 46.68 % x 100 gram = 46.68 gram

$$n \text{ SiO}_2 : \frac{m}{\text{Mr}} = \frac{46.68 \text{ gram}}{60 \text{ gram/mol}} = 0.8 \text{ mol} \rightarrow n \text{ Si} = 0.8 \text{ mol}$$

2. Berat Aluminium sulfat hidrat (Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.18 H<sub>2</sub>O)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ Al}_2\text{O}_3} = \frac{30}{1} \rightarrow \frac{n \text{ Si}}{n \text{ Al}} = \frac{30}{1/2} = 60$$

$$n \text{ Al} = n \text{ Si} / 60 = 0.8 \text{ mol} / 60 = 0.0133 \text{ mol}$$

$$n \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = 0.0133 \text{ mol} / 2 = 0.00665 \text{ mol}$$

$$m \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = n \times \text{Mr}$$

$$m \text{ Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{ H}_2\text{O} = 0.00665 \text{ mol} \times 666 \text{ gram/mol} = 4.4289 \text{ gram}$$

3. Berat Etilendiamin (EDA)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ EDA}} = \frac{30}{44} \rightarrow \frac{n \text{ Si}}{n \text{ EDA}} = \frac{30}{44}$$

$$n \text{ EDA} = (n \text{ Si} \times 44) / 30$$

$$n \text{ EDA} = (0.8 \text{ mol} \times 44) / 30 = 1.1733 \text{ mol}$$

$$m \text{ EDA} = n \times \text{Mr}$$

$$m \text{ EDA} = 1.1733 \text{ mol} \times 60 \text{ gram/mol} = 70.4 \text{ gram}$$

$$V \text{ EDA} = m/\rho = 70.4 \text{ gram} / (0.896 \text{ gram/ml}) = 78.57 \text{ ml}$$

4. Berat Air (H<sub>2</sub>O)

$$\frac{n \text{ SiO}_2}{n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{n \text{ Si}}{n \text{ H}_2\text{O}} = \frac{30}{4000}$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = (n \text{ Si} \times 4000) / 30$$

$$n \text{ H}_2\text{O} = (0.8 \text{ mol} \times 4000) / 30 = 106.67 \text{ mol}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = n \times \text{Mr}$$

$$m \text{ H}_2\text{O} = 106.67 \text{ mol} \times 18 \text{ gram/mol} = 1920 \text{ gram} \rightarrow V \text{ H}_2\text{O} = 1920 \text{ ml}$$

**LAMPIRAN B**

**Perhitungan Sudut  $2\theta$  yang Digunakan Dalam Penentuan Persentase Kristalinitas dan Ukuran Kristal ZSM-5**

Perhitungan nilai sudut  $2\theta$  dilakukan dengan menggunakan persamaan Bragg:

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

Keterangan:

$d$  = nilai *d-spacing* yang digunakan berdasarkan US Patent Office

$n = 1$

$\lambda$  = panjang gelombang yang digunakan yakni 1.54 Angstrom

Nilai *d-spacing* yang akan digunakan sebagai acuan pada penelitian ini adalah sebagai berikut (US patent) : 3.85, 7.4, 6.3, 5.56, 4.25, 2.99, dan 2.94. Kemudian dengan menggunakan persamaan Bragg akan didapatkan nilai sudut  $2\theta$  yang dijadikan sebagai acuan perhitungan intensitas relatif setiap peak.

**1. Nilai *d-spacing* = 3.85**

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

$$\sin\theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\theta = 1.54 / 2(3.85)$$

$$\sin\theta = 0.2$$

$$\theta = 11.536^\circ$$

$$2\theta = 23.07^\circ$$

**2. Nilai *d-spacing* = 7.4**

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

$$\sin\theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\theta = 1.54 / 2(7.4)$$

$$\sin\theta = 0.1$$

$$\theta = 5.9392^\circ$$

$$2\theta = 12^\circ$$

**3. Nilai *d-spacing* = 6.3**

$$2.d.\sin\theta = n.\lambda$$

$$\sin\theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\theta = 1.54 / 2(6.3)$$

$$\sin\theta = 0.1222$$

$$\theta = 7.02^\circ \rightarrow 2\theta = 14.04^\circ$$

**4. Nilai  $d$ -spacing = 5.56**

$$2.d.\sin\Theta = n.\lambda$$

$$\sin\Theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\Theta = 1.54 / 2(5.56)$$

$$\sin\Theta = 0.1385$$

$$\Theta = 7.961^\circ$$

$$2\Theta = 15.922^\circ$$

**5. Nilai  $d$ -spacing = 4.25**

$$2.d.\sin\Theta = n.\lambda$$

$$\sin\Theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\Theta = 1.54 / 2(4.25)$$

$$\sin\Theta = 0.18118$$

$$\Theta = 10.4385^\circ$$

$$2\Theta = 20.87^\circ$$

**6. Nilai  $d$ -spacing = 2.99**

$$2.d.\sin\Theta = n.\lambda$$

$$\sin\Theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\Theta = 1.54 / 2(2.99)$$

$$\sin\Theta = 0.2575$$

$$\Theta = 14.922^\circ$$

$$2\Theta = 29.84^\circ$$

**7. Nilai  $d$ -spacing = 2.94**

$$2.d.\sin\Theta = n.\lambda$$

$$\sin\Theta = \lambda / 2.d$$

$$\sin\Theta = 1.54 / 2(2.94)$$

$$\sin\Theta = 0.262$$

$$\Theta = 15.1887^\circ$$

$$2\Theta = 30.38^\circ$$

## LAMPIRAN C

## Perhitungan Persentase Kristalinitas

Perhitungan Dilakukan Menggunakan Microsoft Excel 2010

**Sampel Rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 18$  jam**

	J	K	L	M	N	O	P	Q
1	I max	3370						
2			Sudut 2θ	Intensitas Relatif Sampel				
3			12	0				
4			14	24.6884273				
5			16	0				
6			20.8	0				
7			23.07	28.10089021				
8			29.8	0				
9			30.38	0				
10					sum intensitas relatif sampel			52.7893
11			Sudut 2θ	Intensitas Relatif ZSM-5 Standar				
12			12	15				
13			14	23				
14			16	19.72				
15			20.8	43.14				
16			23.07	96.97				
17			29.8	17.46				
18			30.38	14.34				
19					sum intensitas relatif standar			229
20		%kristalinitas		23.01993612				

Gambar C.1 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 18$  jam

**Sampel Rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 22$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	I max	3370							
2			Sudut 2θ	Intensitas Relatif sampel					
3			12	20.4748					
4			14	24.6884					
5			16	0					
6			20.8	0					
7			23.07	42.819					
8			29.8	18.9911					
9			30.38	0				sum intensitas relatif sampel	106.973
10									
11			Sudut 2θ	Intensitas Relatif ZSM-5 Standar					
12			12	15					
13			14	23					
14			16	19.72					
15			20.8	43.14					
16			23.07	96.97					
17			29.8	17.46					
18			30.38	14.34				sum intensitas relatif standar	229
19									
20		%kristalinitas		46.648					

Gambar C.2 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 22$  jam

**Sampel Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100, t = 26 jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	3370						
2			sudut 2θ	Intensitas	Relatif sampel			
3			12	0				
4			14	27.65579				
5			16	0				
6			20.8	30.4451				
7			23.07	0				
8			29.8	30.86053				
9			30.38	29.4362				
10					sum intensitas relatif sampel			118.3976
11								
12			Sudut 2θ	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar			
13			12	15				
14			14	23				
15			16	19.72				
16			20.8	43.14				
17			23.07	96.97				
18			29.8	17.46				
19			30.38	14.34				
20					sum intensitas relatif standar			229
21								
22	%kristalinitas		51.62987					

**Gambar C.3** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100, t = 26 jam

**Sampel Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100, t = 30 jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	3370						
2			Sudut 2θ	Intensitas	Relatif sampel		sudut	peak width
3			12	0			12	0
4			14	27.6558			14	0.15
5			16	0			16	0
6			20.8	27.4777			20.8	0.15
7			23.07	55.5786			23.07	0.15
8			29.8	26.7062			29.8	0.15
9			30.38	0			30.38	0
10					sum intensitas relatif sampel			137.418
11			Sudut 2θ	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar			
12			12	15				
13			14	23				
14			16	19.72				
15			20.8	43.14				
16			23.07	96.97				
17			29.8	17.46				
18			30.38	14.34				
19					sum intensitas relatif standar			229
20	%kristalinitas		59.9243					

**Gambar C.4** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100, t = 30 jam

(Lanjutan)

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 34$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	2400						
2			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif Sampel			
3			12	0				
4			14	38.8333				
5			16	41.0833				
6			20.8	0				
7			23.07	79.1667				
8			29.8	0				
9			30.38	0				
10					sum intensitas relatif sampel			159.083
11								
12			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar			
13			12	15				
14			14	23				
15			16	19.72				
16			20.8	43.14				
17			23.07	96.97				
18			29.8	17.46				
19			30.38	14.34				
20					sum intensitas relatif standar			229
21	% kristalinitas		69.3718					

**Gambar C.5** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 34$  jam**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 38$  jam**

	D	E	F	G	H
1	I max	3370			
2			sudut	I relatif	
3			12	0	
4			14	27.6558	
5			16	29.5549	
6			20.8	41.6617	
7			23.07	60.2374	
8			29.8	0	
9			30.38	0	
10				159.11	
11			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar
12			12	15	
13			14	23	
14			16	19.72	
15			20.8	43.14	
16			23.07	96.97	
17			29.8	17.46	
18			30.38	14.34	
19				229	
20	%kristalinitas		69.3833		

**Gambar C.6** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 38$  jam

(Lanjutan)

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 42$  jam**

	D	E	F	G	H	I
1	I max	3370				
2			sudut	I relatif		
3			12	0		
4			14	27.6558		
5			16	27.4777		
6			20.8	43.5015		
7			23.07	60.089		
8			29.8	0		
9			30.38	0		
10				158.724		
11			Sudut 2θ	Intensitas Relatif ZSM-5 Standar		
12			12	15		
13			14	23		
14			16	19.72		
15			20.8	43.14		
16			23.07	96.97		
17			29.8	17.46		
18			30.38	14.34		
19				229		
20	%kristalinitas		69.3118			

Gambar C.7 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 42$  jam**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 24$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	3395						
2			sudut 2θ	Intensitas relatif sampel				
3			12	0				
4			14	27.4521				
5			16	28.7482				
6			20.8	28.7482				
7			23.07	29.6318				
8			29.8	0				
9			30.38	0				
10					sum intensitas relatif sampel			114.58
11			Sudut 2θ	Intensitas Relatif ZSM-5 Standar				
12			12	15				
13			14	23				
14			16	19.72				
15			20.8	43.14				
16			23.07	96.97				
17			29.8	17.46				
18			30.38	14.34				
19					sum intensitas relatif standar			229
20			%kristalinitas	49.9652				

Gambar C.8 Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio 100,  $t = 24$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 33$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	2200						
2			sudut $2\theta$	Intensitas	relatif sampel			
3			12	0				
4			14	42.3636				
5			16	44.8182				
6			20.8	0				
7			23.07	68.1818				
8			29.8	0				
9			30.38	0				
10					sum intensitas relatif sampel			155.364
11			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar			
12			12	15				
13			14	23				
14			16	19.72				
15			20.8	43.14				
16			23.07	96.97				
17			29.8	17.46				
18			30.38	14.34				
19					sum intensitas relatif standar			229
20	%kristalinitas		67.7497					

**Gambar C.9** Perhitungan Persentase Kristalinitas sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 33$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 48$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	3370						
2			sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif sampe;			
3			12	0				
4			14	0				
5			16	0				
6			20.8	59.5252				
7			23.07	56.3798				
8			29.8	29.6736				
9			30.38	32.4036				
10					sum intensitas relatif sampel			177.982
11			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar			
12			12	15				
13			14	23				
14			16	19.72				
15			20.8	43.14				
16			23.07	96.97				
17			29.8	17.46				
18			30.38	14.34				
19					sum intensitas relatif standar			229
20	%kristalinitas		77.613					

**Gambar C.10** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio 100,  $t = 48$  jam

**Sampel Rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ,  $t = 24$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J	K
1	I max	1556						
2			Sudut $2\theta$	Intensitas Relatif Sampel				
3			12	0				
4			14	0				
5			16	0				
6			20.8	0				
7			23.07	0				
8			29.8	0				
9			30.38	0				
10					sum intensitas relatif sampel			0
11								
12			Sudut $2\theta$	Intensitas Relatif ZSM-5 Standar				
13			12	15				
14			14	23				
15			16	19.72				
16			20.8	43.14				
17			23.07	96.97				
18			29.8	17.46				
19			30.38	14.34				
20					sum intensitas relatif standar			229
21		%kristalinitas		0				

**Gambar C.11** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio 70,  $t = 24$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ,  $t = 33$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J
1	I max	1956					
2			sudut	intensitas relatif sampel			
3			12	0			
4			14	0			
5			16	0			
6			20.8	0			
7			23.07	87.5767			
8			29.8	0			
9			30.38	50.1022			
10					SUM		137.679
11							
12			Sudut $2\theta$	Intensitas Relatif ZSM-5 Standar			
13			12	15			
14			14	23			
15			16	19.72			
16			20.8	43.14			
17			23.07	96.97			
18			29.8	17.46			
19			30.38	14.34			
20					SUM		229
21		%KRISTALINITAS		60.1218			

**Gambar C.12** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 70,  $t = 33$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ,  $t = 48$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J
1	I max	2508					
2			sudut	Intensitas	relatif sampel		
3			12	0			
4			14	0			
5			16	0			
6			20.8	39.075			
7			23.07	79.3461			
8			29.8	0			
9			30.37	39.8724			
10					sum	158.293	
11							
12			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar		
13			12	15			
14			14	23			
15			16	19.72			
16			20.8	43.14			
17			23.07	96.97			
18			29.8	17.46			
19			30.38	14.34			
20					sum	229	
21			%kristalinitas	69.1238			

**Gambar C.13** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio 70,  $t = 48$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ,  $t = 24$  jam**

	D	E	F	G	H	I	J
1	I max	1834					
2			sudut	Intensitas	relatif sampel		
3			12	0			
4			14	0			
5			16	0			
6			20.8	0			
7			23.07	0			
8			29.8	0			
9			30.38	0			
10					sum	0	
11			Sudut $2\theta$	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar		
12			12	15			
13			14	23			
14			16	19.72			
15			20.8	43.14			
16			23.07	96.97			
17			29.8	17.46			
18			30.38	14.34			
19					sum	229	
20			%kristalinitas	0			

**Gambar C.14** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio 30,  $t = 24$  jam

**Sampel Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30, t = 33 jam**

	D	E	F	G	H	I
1	I max	1800				
2		sudut	intensitas	relatif sampel		
3		12	0			
4		14	0			
5		16	0			
6		20.8	0			
7		23.07	80.6667			
8		29.8	54.4444			
9		30.38	0			
10				sum	135.111	
11		Sudut 2θ	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar		
12		12	15			
13		14	23			
14		16	19.72			
15		20.8	43.14			
16		23.07	96.97			
17		29.8	17.46			
18		30.38	14.34			
19				sum	229	
20	%kristalinitas		59.0005			

**Gambar C.15** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio Mol 30, t = 33 jam

**Sampel Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 30, t = 48 jam**

	D	E	F	G	H	I	J
1	I max	1834					
2		sudut	intensitas	relatif sampel			
3		12	0				
4		14	0				
5		16	0				
6		20.8	51.7993				
7		23.07	57.0338				
8		29.8	53.3261				
9		30.38	0				
10				sum	162.159		
11		Sudut 2θ	Intensitas	Relatif ZSM-5 Standar			
12		12	15				
13		14	23				
14		16	19.72				
15		20.8	43.14				
16		23.07	96.97				
17		29.8	17.46				
18		30.38	14.34				
19				sum	229		
20	%kristalinitas		70.8119				

**Gambar C.16** Perhitungan Persentase Kristalinitas Sampel Dengan Rasio 30, t = 48 jam

**LAMPIRAN D**  
**Perhitungan Ukuran Kristal ZSM-5**

Perhitungan dilakukan menggunakan Microsoft Excel 2010

**Sampel Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100, t = 18 jam**

	R	S	T	U	V	W	X
1	Ukuran kristal						
2	sudut	peak width	peak width(nm)	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0	0.99452	0	
4	14	0.17	1700000	0.002965556	0.992546	46.5644009	
5	16	0	0	0	0.99	0	
6	20.8	0	0	0	0.98357	0	
7	23.07	0.25	2500000	0.004361111	0.98	32.0691538	
8	29.8	0	0	0	0.966376	0	
9	30.38	0	0	0	0.965	0	
10					total	39.3167773	
11							

**Gambar D.1** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Rasio Mol 100, t = 18 jam

**Sampel Rasio Mol SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 100, t = 22 jam**

	M	N	O	P	Q	R	S
1							
2	sudut	peak width(cm)	peak width(nm)	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0.17	1700000	0.00297	0.99452	46.4719763	
4	14	0.17	1700000	0.00297	0.99255	46.5644009	
5	16	0	0	0	0.99	0	
6	20.8	0	0	0	0.98357	0	
7	23.07	0.25	2500000	0.00436	0.98	32.0691538	
8	29.8	0.15	1500000	0.00262	0.96638	54.2021096	
9	30.38	0	0	0	0.965	0	
10					total	44.8269101	
11							
12							

**Gambar D.2** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Rasio Mol 100, t = 22 jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 26$  jam**

	L	M	N	O	P	Q	R
1							
2	sudut	peak width	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0	0.99452	0	
4	14	0.15	1500000	0.00262	0.99255	52.7729877	
5	16	0	0	0	0.99	0	
6	20.8	0.22	2200000	0.00384	0.98357	36.3099482	
7	23.07	0	0	0	0.98	0	
8	29.8	0.15	1500000	0.00262	0.96638	54.2021096	
9	30.38	0.15	1500000	0.00262	0.965	54.2793967	
10					total	49.3911106	
11							
12							

**Gambar D.3** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 26$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 30$  jam**

	J	K	L	M	N	O	P
1							
2	sudut	peak width	Peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0	0.99452	0	
4	14	0.15	1500000	0.00262	0.99255	52.7729877	
5	16	0	0	0	0.99	0	
6	20.8	0.15	1500000	0.00262	0.98357	53.2545908	
7	23.07	0.15	1500000	0.00262	0.98	53.4485896	
8	29.8	0.15	1500000	0.00262	0.96638	54.2021096	
9	30.38	0	0	0	0.965	0	
10		137.418			total	53.4195694	
11							
12							

**Gambar D.4** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan rasio Mol 100,  $t = 30$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 34$  jam**

	L	M	N	O	P	Q	R
1							
2	Sudut 2θ	peak(cm)	peak(nm)	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0	0.99452	0	
4	14	0.1	1000000	0.00174	0.99255	79.15948	
5	16	0.12	1200000	0.00209	0.99	66.13588	
6	20.8	0	0	0	0.98357	0	
7	23.07	0.2	2000000	0.00349	0.98	40.08644	
8	29.8	0	0	0	0.96638	0	
9	30.38	0	0	0	0.965	0	
10					total	61.79393	
11							
12							

**Gambar D.5** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan rasio Mol 100,  $t = 34$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 38$  jam**

	I	J	K	L	M	N	O
1							
2	sudut	peak width	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0	0.99452	0	
4	14	0.2	2000000	0.00349	0.99255	39.5797408	
5	16	0.15	1500000	0.00262	0.99	52.9087049	
6	20.8	0.11	1100000	0.00192	0.98357	72.6198965	
7	23.07	0.1	1000000	0.00174	0.98	80.1728844	
8	29.8	0	0	0	0.96638	0	
9	30.38	0	0	0	0.965	0	
10					total	61.3203066	
11							

**Gambar D.6** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 38$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 42$  jam**

	J	K	L	M	N	O	P
1							
2	sudut	peak width(cm)	peak width(nm)	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0	0.99452	0	
4	14	0.1	1000000	0.00174	0.99255	79.1594815	
5	16	0.11	1100000	0.00192	0.99	72.1482339	
6	20.8	0.15	1500000	0.00262	0.98357	53.2545908	
7	23.07	0.2	2000000	0.00349	0.98	40.0864422	
8	29.8	0	0	0	0.96638	0	
9	30.38	0	0	0	0.965	0	
10					total	61.1621871	
11							

**Gambar D.7** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 42$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 24$  jam**

	L	M	N	O	P	Q
1						
2	sudut $2\theta$	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0.2	0.00349	0.99255	39.5797	
5	16	0.15	0.00262	0.99	52.9087	
6	20.8	0.15	0.00262	0.98357	53.2546	
7	23.07	0.2	0.00349	0.98	40.0864	
8	29.8	0	0	0.96638	0	
9	30.38	0	0	0.965	0	
10				total	46.4574	
11						

**Gambar D.8** Pengukuran Ukuran Kristal Sampel Dengan rasio Mol 100,  $t = 24$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 33$  jam**

	L	M	N	O	P	Q
1						
2	sudut 2θ	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0.1	0.00174	0.99255	79.1595	
5	16	0.15	0.00262	0.99	52.9087	
6	20.8	0	0	0.98357	0	
7	23.07	0.2	0.00349	0.98	40.0864	
8	29.8	0	0	0.96638	0	
9	30.38	0	0	0.965	0	
10				total	57.3849	
11						

**Gambar D.9** Pengukuran Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 100,  $t = 33$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 100$ ,  $t = 48$  jam**

	L	M	N	O	P	Q
1						
2	sudut 2θ	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0	0	0.99255	0	
5	16	0	0	0.99	0	
6	20.8	0.15	0.00262	0.98357	53.2546	
7	23.07	0.15	0.00262	0.98	53.4486	
8	29.8	0.1	0.00174	0.96638	81.3032	
9	30.38	0.1	0.00174	0.965	81.4191	
10				total	67.3564	
11						

**Gambar D.10** Pengukuran Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 70,  $t = 48$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ,  $t = 33$  jam**

xrd penelitian final.xlsx						
	K	L	M	N	O	P
1						
2	sudut	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0	0	0.99255	0	
5	16	0	0	0.99	0	
6	20.8	0	0	0.98357	0	
7	23.07	0.2	0.00349	0.98	40.0864	
8	29.8	0	0	0.96638	0	
9	30.38	0.1	0.00174	0.965	81.4191	
10				total	60.7528	
11						

**Gambar D.11** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 70,  $t = 33$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 70$ ,  $t = 48$  jam**

xrd penelitian final.xlsx						
	K	L	M	N	O	P
1						
2	sudut	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0	0	0.99255	0	
5	16	0	0	0.99	0	
6	20.8	0.1	0.00174	0.98357	79.8819	
7	23.07	0.2	0.00349	0.98	40.0864	
8	29.8	0	0	0.96638	0	
9	30.37	0.08	0.0014	0.965	101.774	
10				total	73.9141	
11						

**Gambar D.12** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan rasio Mol 70,  $t = 48$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ,  $t = 33$  jam**

	J	K	L	M	N	O
1						
2	sudut	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0	0	0.99255	0	
5	16	0	0	0.99	0	
6	20.8	0	0	0.98357	0	
7	23.07	0.3	0.00523	0.98	26.7243	
8	29.8	0.085	0.00148	0.96638	95.6508	
9	30.38	0	0	0.965	0	
10				total	61.1875	
11						

**Gambar D.13** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 30,  $t = 33$  jam

**Sampel Rasio Mol  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$ ,  $t = 48$  jam**

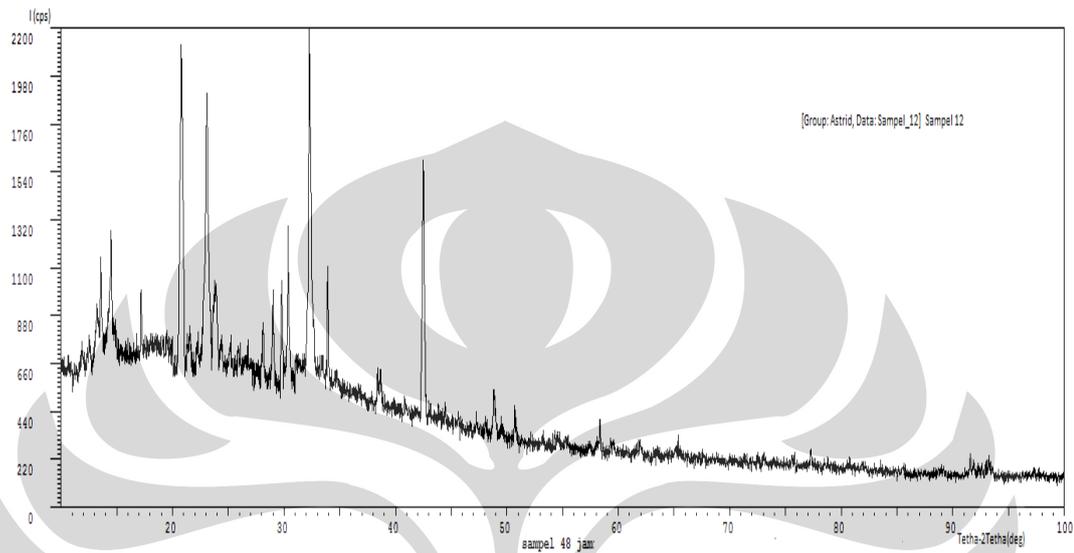
	K	L	M	N	O	P
1						
2	sudut	peak width	beta	cos teta	ukuran kristal	
3	12	0	0	0.99452	0	
4	14	0	0	0.99255	0	
5	16	0	0	0.99	0	
6	20.8	0.1	0.00174	0.98357	79.8819	
7	23.07	0.2	0.00349	0.98	40.0864	
8	29.8	0.1	0.00174	0.96638	81.3032	
9	30.38	0	0	0.965	0	
10				total	67.0905	
11						

**Gambar D.14** Perhitungan Ukuran Kristal Sampel Dengan Rasio Mol 30,  $t = 48$  jam

**LAMPIRAN E**

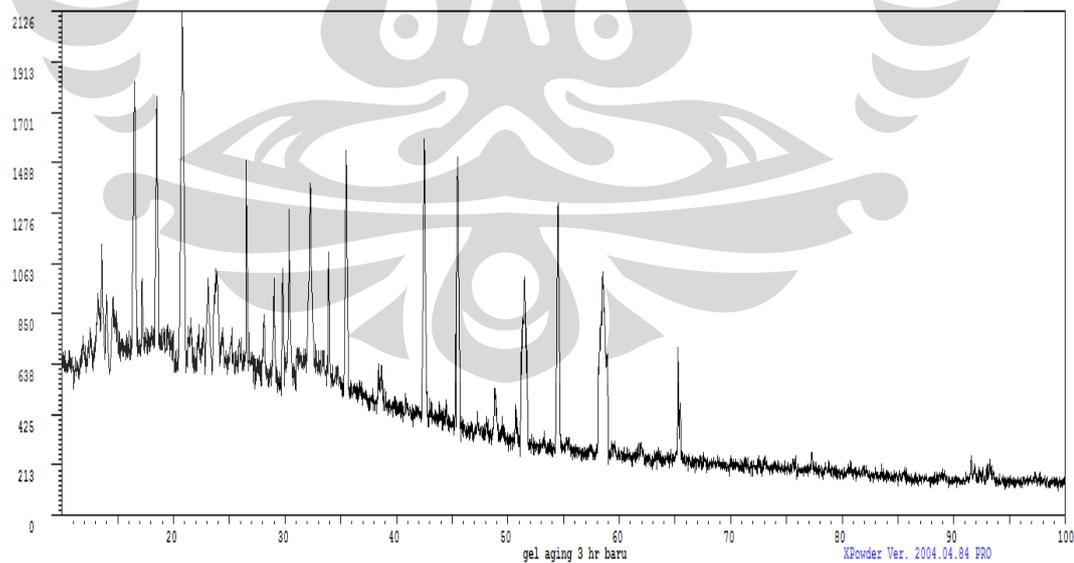
**Difraktogram Sampel Dengan Variasi *Gel Aging***

**Sampel Dengan Gel Aging 1 Hari**



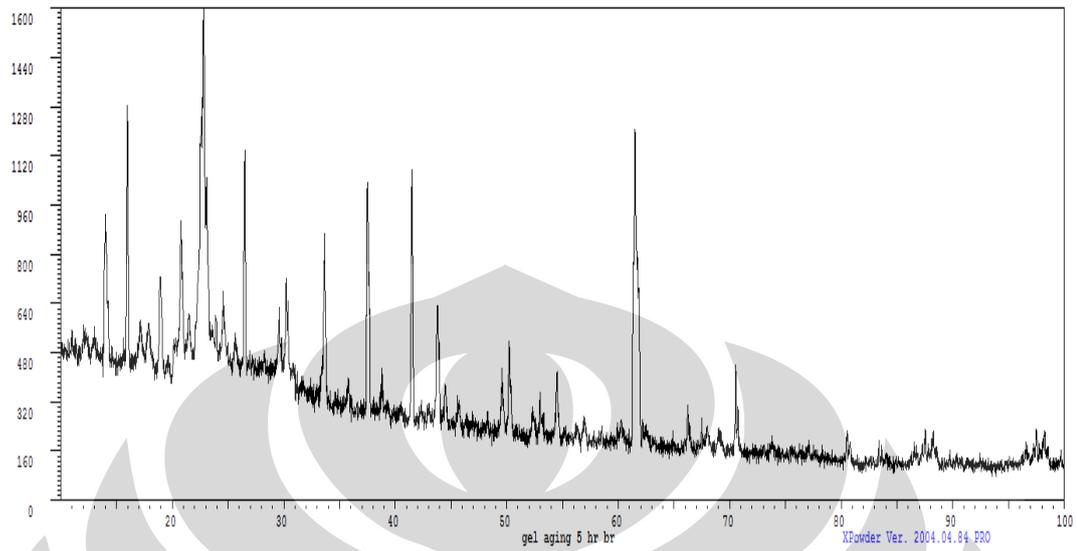
**Gambar E.1** Difraktogram Sampel Dengan *Gel Aging* 1 Hari

**Sampel Dengan Variasi *Gel Aging* 3 Hari**



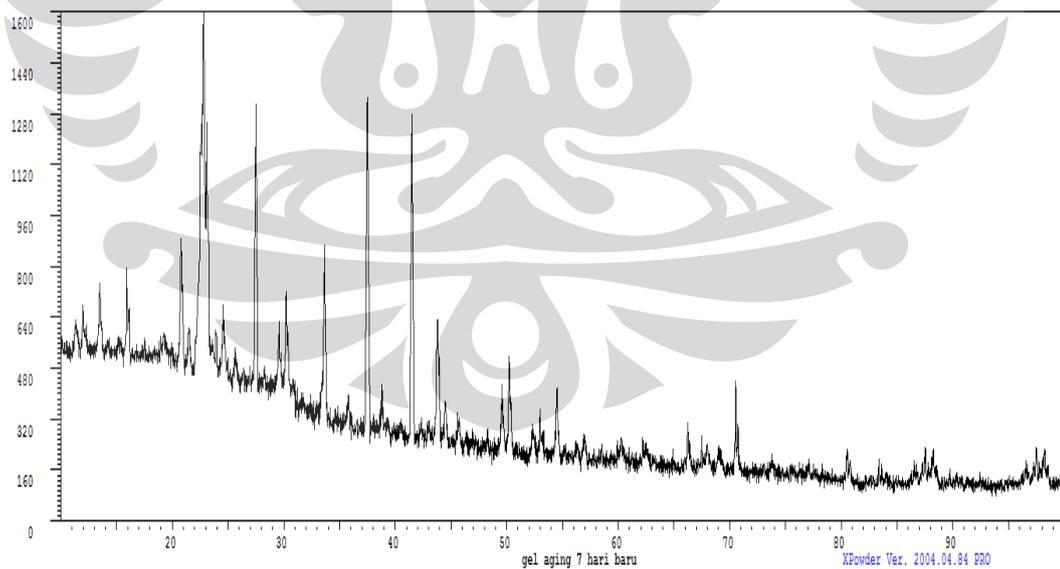
**Gambar E.2** Difraktogram Sampel Dengan *Gel Aging* 3 Hari

### Sampel Dengan *Gel Aging* 5 Hari



Gambar E.3 Difraktogram Sampel Dengan *Gel Aging* 5 Hari

### Sampel Dengan *Gel Aging* 7 Hari



Gambar E.4 Difraktogram Sampel Dengan *Gel Aging* 7 Hari