



Pengaruh Waktu Hidrotermal terhadap Karakteristik Zeolite Socony Mobile-5 (ZSM-5) Tanpa *Template* Menggunakan Reaktor *Autoclave*

[The Effect of Hydrothermal Time in Characteristics of Zeolite Socony Mobile-5 (ZSM-5) Without Template Using Autoclave Reactor]

Mukhtar Ghozali, Gamaliel Tanaka, Muhammad Misbahussalam, Tifa Paramitha*

Politeknik Negeri Bandung, Departemen Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia Produksi Bersih, Bandung

Abstract. ZSM-5 is a synthetic zeolite which has a complex production process and is affected by operating conditions, such as temperature and time. In this study, synthesized ZSM-5 without template by hydrothermal method. An autoclave reactor was used for the hydrothermal process. The aim of this study was to investigate the effect of varied hydrothermal times of 24 and 48 hours with a hydrothermal temperature of 180°C on the characteristic of ZSM-5. The raw materials used were silica oxide and aluminum hydroxide as a source of silica and alumina. The synthesis results were characterized using X-Ray Diffraction (XRD). Based on XRD results, the best result was obtained in performed at 48 hours hydrothermal time indicating the formation of ZSM-5 material at the 22.2° position. The percentage crystallinity of the sample at the hydrothermal time of 48 hours was 51.3%.

Keywords: ZSM-5, template-free, hydrothermal metode, reaktor autoclave, X-Ray Diffraction (XRD)

Abstrak. ZSM-5 adalah zeolit sintesis yang memiliki proses produksi yang kompleks dan dipengaruhi oleh kondisi operasi, seperti suhu dan waktu. Pada penelitian ini, sintesis ZSM-5 tanpa *template* dengan metode hidrotermal. Reaktor *autoclave* digunakan untuk proses hidrotermal. Tujuan penelitian ini yaitu untuk mengetahui pengaruh variasi waktu hidrotermal 24 dan 48 jam pada suhu hidrotermal 180 °C terhadap karakteristik hasil sintesis. Bahan baku yang digunakan adalah silika oksida dan aluminium hidroksida sebagai sumber silika dan alumina. Hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan *X-Ray Diffraction* (XRD). Berdasarkan hasil analisa XRD, hasil terbaik diperoleh pada waktu hidrotermal 48 jam yang menandakan terbentuknya material ZSM-5 yaitu pada posisi 22,2°. Persen kristalinitas sampel pada waktu hidrotermal 48 jam adalah 51,3%.

Kata kunci: ZSM-5, tanpa *template*, metode hidrotermal, reaktor autoclave, X-Ray Diffraction (XRD)

Diterima: 29 Agustus 2021, Disetujui: 13 Desember 2021

Sitasi: Ghozali, M., Tanaka, G., Misbahussalam, M., dan Paramitha, T. (2021). Pengaruh Waktu Hidrotermal Terhadap Karakteristik Zeolite Socony Mobile-5 (ZSM-5) Tanpa *Template* Menggunakan Reaktor *Autoclave*. *KOVALEN: Jurnal Riset Kimia*, 7(3): 208-213.

LATAR BELAKANG

Zeolit merupakan katalis yang banyak digunakan dalam proses perengkahan katalitik (Widayat *et al.*, 2016). Zeolit merupakan katalis terbaik untuk proses perengkahan minyak

karena memiliki kestabilan termal yang tinggi, berstruktur mikrokristalin dan mampu memekatkan reaktan yang terkandung dalam pori-pori (Vinodh *et al.*, 2016). Beberapa jenis katalis zeolit yang telah digunakan dalam perengkahan katalitik diantaranya adalah MCM-41, MCM-22, Zeolit Y dan ZSM-5. Dari

* Corresponding author

E-mail: tifa.paramitha@polban.ac.id

<https://doi.org/10.22487/kovalen.2021.v7.i3.15598>



beberapa jenis zeolit tersebut, *Zeolite Socony Mobile-5* (ZSM-5) merupakan katalis yang efektif karena strukturnya yang unik, keasaman, selektivitas bentuk, dan tahan terhadap termal yang baik (Khoshbin & Karimzadeh, 2017).

ZSM-5 merupakan kelompok zeolit yang mempunyai ukuran pori 5,1–5,6 Å dengan rantai atau ikatan saluran lurus dan zig-zag (Zhang et al., 2016) serta memiliki rumus kimia umum $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ (Febriawan, 2015). Pada awalnya, ZSM-5 disintesis oleh Argauer dan Landolt dengan menggunakan *template* organik. *Template* berfungsi sebagai pengarah struktur ZSM-5. Namun, penggunaan *template* organik dalam sintesis ZSM-5 dapat menyebabkan masalah, meliputi biaya produksi yang tinggi, keracunan, polusi udara dan pengendapan kokas pada katalis setelah dekomposisi yang tidak sempurna dari bahan organik (Caldeira et al., 2016).

Dengan demikian, penelitian terkait sintesis ZSM-5 tanpa *template* menarik untuk dilakukan. Dalam mensintesis ZSM-5 tanpa *template*, parameter proses seperti jenis bahan baku, komposisi molar umpan, prosedur pencampuran, waktu pemeraman dan suhu kristalisasi perlu dikontrol dengan tepat karena rentang kerja untuk setiap parameter jauh lebih sempit daripada sistem dengan *template* organik (Kang et al., 2009). ZSM-5 tanpa *template* telah berhasil disintesis oleh beberapa peneliti (Dey et al., 2013; Kang et al., 2009; Widayat & Annisa, 2017; Yin et al., 2015).

Kang et al. (2009) telah melakukan sintesis ZSM-5 tanpa *template* dengan memvariasikan penambahan Na_2SO_4 dan diketahui bahwa konsentrasi Na_2SO_4 dalam larutan melebihi 24,4 mol per 100 mol SiO_2

akan menghambat pembentukan kristal ZSM-5. Dey et al. (2013) telah melakukan sintesis ZSM-5 tanpa *template* dengan bahan baku silika dari abu sekam padi, suhu hidrotermal 150 °C, dan dilakukan variasi waktu hidrotermal. Berdasarkan penelitian Dey et al. (2013) diperoleh bahwa peningkatan waktu hidrotermal dari 72 jam hingga 96 jam menghasilkan peningkatan derajat kristalisasi. Yin et al. (2015) memvariasikan waktu hidrotermal dan diketahui bahwa material ZSM-5 dapat terbentuk pada suhu 190 °C dan waktu hidrotermal 10 jam. Waktu hidrotermal yang lebih lama akan mendorong terbentuknya kuarsa. Berdasarkan hasil penelitian Widayat & Annisa (2017) diketahui bahwa peningkatan suhu kalsinasi dari 500°C hingga 800°C dapat meningkatkan derajat kristalinitas.

Metode yang digunakan dalam sintesis ZSM-5 tanpa *template* adalah metode kristalisasi hidrotermal (Rohayati et al., 2017; Shestakova et al., 2019; Widayat & Annisa, 2017). Pada penelitian ini dilakukan sintesis ZSM-5 tanpa *template* dengan metode hidrotermal dan suhu hidrotermal sebesar 180 °C, yang mana suhu tersebut berbeda dari penelitian Dey et al. (2013) dan Yin et al. (2015). Proses hidrotermal dilakukan dengan menggunakan reaktor *autoclave*. Variasi yang dilakukan adalah variasi waktu hidrotermal. Selanjutnya, hasil sintesis ZSM-5 di analisa dengan menggunakan XRD untuk mengetahui karakteristiknya.

METODE PENELITIAN

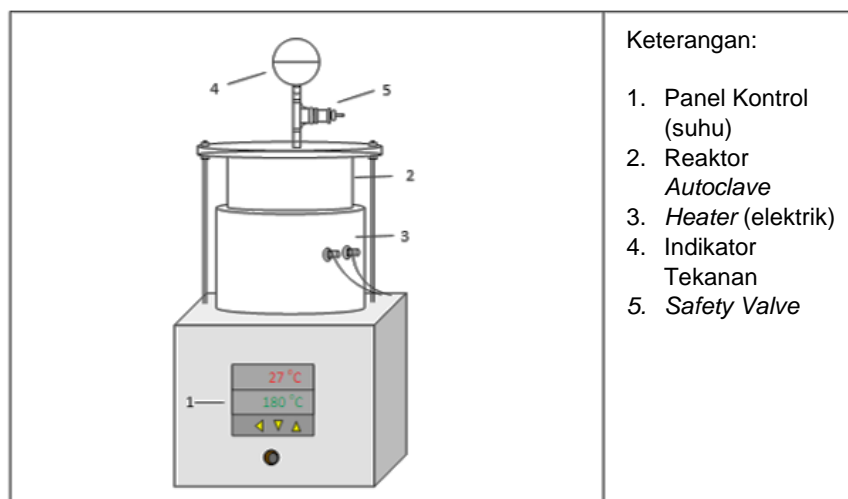
Bahan dan Peralatan

Penelitian ini menggunakan bahan baku meliputi aluminium hidroksida teknis ($\text{Al}(\text{OH})_3$, 95%), natrium hidroksida teknis (NaOH, 99%), silika oksida teknis (SiO_2), dan aquades.

Pada penelitian ini, reaktor *autoclave* dirancang untuk digunakan pada proses hidrotermal yang memiliki tekanan dan suhu operasi cukup tinggi. Reaktor *autoclave* dioperasikan pada suhu 180°C dengan tekanan 10 barg.

Rangkaian alat *autoclave* terbuat dari *stainless steel*. Reaktor memiliki dimensi

meliputi tinggi 13 cm, diameter dalam 7 cm dan tebal dinding 0,3 cm serta dilengkapi dengan indikator tekanan dan *safety valve* yang diatur pada tekanan 15 barg. Pemanasan diperoleh dari pemanas elektrik dengan suhu maksimum yang dapat dicapai pemanas adalah 400°C.



Gambar 1. Reaktor *Autoclave*

Prosedur Penelitian

Sintesis ZSM-5

Tahapan sintesis ZSM-5 meliputi proses penyiapan larutan bahan baku, proses hidrotermal, proses pencucian, proses pengeringan, dan proses kalsinasi. Larutan bahan baku memiliki komposisi molar sebesar 1500 H₂O: 40 SiO₂: 90 NaOH: 1 Al(OH)₃. Sebelumnya, larutan silika disiapkan dengan mencampurkan 4,96 silika oksida dan 25,8 ml aquades, kemudian dilakukan pengadukan menggunakan stirrer selama 5 menit. Larutan alumina disiapkan dengan mencampurkan 28,2 ml aquades, 0,72 gram natrium hidroksida dan 0,312 gram aluminium hidroksida, kemudian dilakukan pengadukan menggunakan stirrer selama 5 menit. Selanjutnya, larutan silika dan larutan alumina dicampurkan dan diaduk

kembali menggunakan stirrer selama 5 menit. Proses hidrotermal dilakukan dengan reaktor *autoclave*, suhu hidrotermal 180 °C, dan divariasikan waktu hidrotermal 24 dan 48 jam. Setelah proses hidrotermal selesai, produk dicuci menggunakan aquades. Proses pengeringan menggunakan oven pada suhu 150°C selama 3 jam. Kemudian, proses kalsinasi dilakukan dengan menggunakan *furnace* selama 4 jam pada suhu 600°C (Modifikasi metode Yin *et al.*, 2015).

Karakterisasi dengan X-Ray Diffraction

Instrumen *X-Ray Diffraction* yang digunakan untuk analisis sampel hasil sintesis adalah *Bruker D8 Advance X-Ray Diffraction* yang memiliki kemampuan analisis kristal dan fase amorf dalam campuran dengan tingkat akurasi ≤0,01. Kurva hasil analisa

dibandingkan dengan puncak-puncak kurva ZSM-5 standar yaitu pada puncak difraksi 22-25°, sehingga dapat ditentukan terbentuk atau tidaknya ZSM-5 hasil sintesis. Berdasarkan hasil analisa XRD juga dapat dihitung persen kristalinitas menggunakan persamaan sebagai berikut.

$$\% \text{ kristalinitas} = \frac{A}{B} \times 100\% \quad (1)$$

Keterangan:

A: luas area kristalin pada kurva

B: Luas area total (kristalin dan amorf) pada kurva

HASIL DAN PEMBAHASAN

Hasil Sintesis ZSM-5

Kristal ZSM-5 telah dihasilkan dengan metode hidrotermal dan berbahan baku silika oksida dan alumunium hidroksida. Pada sintesis ZSM-5 tanpa *template* ditambahkan senyawa natrium hidroksida sebagai sumber ion Na⁺ yang berfungsi sebagai agen pengarah struktur dan penyeimbang kristal ZSM-5 yang bermuatan negatif (Persson *et al.*, 1995).

Proses pencucian dilakukan dengan menggunakan aquades dan dilanjutkan proses filtrasi. Parameter pada proses pencucian adalah filtrat yang dihasilkan memiliki nilai pH 7 atau netral. Tujuannya adalah untuk menghilangkan sisa natrium hidroksida yang tidak ikut bereaksi pada proses hidrotermal. Selanjutnya, proses pengeringan dan proses kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan air pada produk ZSM-5.

Reaktor Autoclave

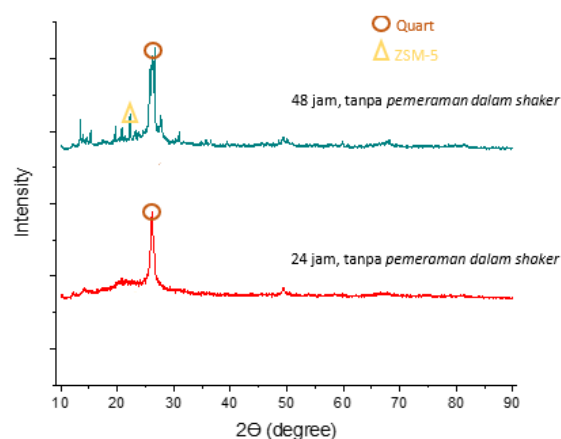
Reaktor *autoclave* merupakan reaktor yang digunakan untuk melakukan proses hidrotermal yaitu proses yang membutuhkan tekanan dan suhu tinggi. Pada saat dioperasikan, reaktor *autoclave* dijaga dalam kondisi kedap udara sehingga tidak ada

pertukaran zat dari dalam reaktor ke lingkungan ataupun sebaliknya.

Kesetimbangan uap dan cairan di dalam reaktor menyebabkan terjadinya reaksi kondensasi yang diikuti dengan reaksi polimerisasi membentuk ikatan Si-O-Al hingga membentuk kerangka kristal ZSM-5. Pada penelitian ini didapatkan indikasi terbentuknya ZSM-5 pada variasi waktu hidrotermal 48 jam sehingga dapat disimpulkan kinerja dari reaktor *autoclave* cukup baik.

Hasil Analisis X-Ray diffraction (XRD)

Hasil analisa sampel dengan X-Ray diffraction dapat menunjukkan jenis kristal yang terbentuk dan derajat kristalinitas. Jenis kristal dapat diketahui dengan membandingkan hasil analisa sampel dengan kurva XRD standar, yang mana untuk ZSM-5 memiliki puncak 2θ khas pada posisi 22-25°.



Gambar 2. Difraktogram XRD Sampel

Berdasarkan kurva difraktogram pada Gambar 2 diperoleh intensitas puncak pada posisi 26,16° untuk sampel 24 jam. Sedangkan, untuk sampel 48 jam diperoleh intensitas puncak pada 20,8° dan 26,6°. Intensitas-intensitas puncak tersebut menunjukkan terbentuknya kristal kuarsa. Hal ini disebabkan karena pada campuran reaksi pembentukan ZSM-5 tanpa *template*, kristal ZSM-5 yang

terbentuk bersifat metastabil dan cenderung larut kembali. Selain itu, pada waktu hidrotermal yang lama dapat memfasilitasi terbentuknya kristal yang lebih stabil seperti kuarsa (Prasetyoko *et al.*, 2012; Yin *et al.*, 2015). Berdasarkan kurva difraktogram pada Gambar 2 diketahui juga intensitas puncak pada posisi $22,2^\circ$ untuk sampel 48 jam, yang mengindikasikan terbentuknya ZSM-5 meskipun intensitas puncaknya rendah.

Kedua sampel pada kurva difraktogram menunjukkan pola difraksi yang tidak teratur pada rentang nilai 15° hingga 30° . Pola difraksi tersebut menunjukkan bahwa sampel cenderung memiliki fasa amorf. Hal ini dikarenakan zat padat amorf memiliki pola atom yang tidak teratur sehingga apabila dipancarkan oleh sinar maka menghasilkan pola difraksi yang tidak teratur.

Proses terbentuknya senyawa amorf merupakan suatu tahapan dalam mensintesis ZSM-5. Akan tetapi perlu adanya kesinambungan antara banyaknya senyawa yang dilarutkan atau senyawa amorf dengan waktu hidrotermal sehingga didapatkan hasil sintesis yang menyisakan sedikit senyawa berbentuk amorf dan produk ZSM-5 yang lebih maksimal.

Tabel 1. Persen Kristalinitas Sampel

| Sampel | Persen Kristalinitas (%) | Keterangan |
|--------|--------------------------|----------------------|
| 24 jam | 33,9 | Tidak terdapat ZSM-5 |
| 48 jam | 51,3 | Terdapat ZSM-5 |

Tabel 1 menunjukkan persen kristalinitas sampel hasil sintesis. Berdasarkan Tabel 1 diketahui bahwa persen kristalinitas meningkat dengan meningkatnya waktu hidrotermal

hingga 48 jam. Lama waktu kristalisasi mempengaruhi derajat kristalinitas (Widayat & Annisa, 2017). Kristalisasi dapat terjadi pada proses pemeraman, kalsinasi, maupun hidrotermal. Semakin lama waktu kristalisasi menghasilkan zeolit dengan struktur yang semakin padat.

KESIMPULAN

Proses sintesis ZSM-5 tanpa *template* dengan metode hidrotermal dapat dilakukan dengan menggunakan reaktor *autoclave*. Hasil sintesis ZSM-5 dengan waktu hidrotermal 48 jam mengindikasikan terbentuknya material ZSM-5, meskipun terdapat pengotor kuarsa dan fase amorf. Persen kristalinitas meningkat dengan meningkatnya waktu hidrotermal hingga 48 jam. Persen kristalinitas dengan waktu hidrotermal 48 jam adalah 51,3%.

UCAPAN TERIMAKASIH

Peneliti mengucapkan terima kasih kepada Politeknik Negeri Bandung yang telah memberikan bantuan dana untuk penelitian ini melalui program bantuan pendanaan penyusunan proyek Tugas Akhir.

DAFTAR PUSTAKA

- Caldeira, V. P. S., Santos, A. G. D., Pergher, S. B. C., Costa, M. J. F., & Araujo, A. S. (2016). Use of A Low-Cost Template-Free ZSM-5 For Atmospheric Petroleum Residue Pyrolysis. *Química Nova*, 39(3), 292–297. <https://doi.org/10.5935/0100-4042.20160019>
- Dey, K. P., Ghosh, S., & Naskar, M. K. (2013). Organic template-free synthesis of ZSM-5 zeolite particles using rice husk ash as silica source. *Ceramics International*, 2(39), 2153–2157. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.083>
- Febriawan, D. (2015). Waktu Aging dalam Sintesis ZSM-5 pada $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 60 Suhu 175°C dengan Benih ZSM-5

- [Skripsi]. Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.
- Kang, N. Y., Song, B. S., Lee, C. W., Choi, W. C., Yoon, K. B., & Park, Y.-K. (2009). The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1), 361–372. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2008.09.016>
- Khoshbin, R., & Karimzadeh, R. (2017). Synthesis of mesoporous ZSM-5 from rice husk ash with ultrasound assisted alkali-treatment method used in catalytic cracking of light naphtha. *Advanced Powder Technology*, 28(8), 1888–1897. <https://doi.org/10.1016/j.apt.2017.04.024>
- Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte, J., & Otterstedt, J.-E. (1995). Synthesis of stable suspensions of discrete colloidal zeolite (Na, TPA)ZSM-5 crystals. *Zeolites*, 7(15), 611–619. [https://doi.org/10.1016/0144-2449\(95\)00070-M](https://doi.org/10.1016/0144-2449(95)00070-M)
- Prasetyoko, D., Ayunanda, N., Fansuri, H., Hartanto, D., & Ramli, Z. (2012). Phase Transformation of Rice Husk Ash in the Synthesis of ZSM-5 without Organic Template. *Journal of Mathematical and Fundamental Sciences*, 44(3), 250–262. <https://doi.org/10.5614/itbj.sci.2012.44.3.5>
- Rohayati, Krisnandi, Y. K., & Sihombing, R. (2017). Synthesis of ZSM-5 zeolite using Bayat natural zeolite as silica and alumina source. *AIP Conference Proceedings*, 1862, 030094. <https://doi.org/10.1063/1.4991198>
- Shestakova, D. O., Sashkina, K. A., & Parkhomchuk, E. V. (2019). Template-Free Synthesis of Hierarchical Zeolite ZSM-5. *Petroleum Chemistry*, 59(8), 838–844. <https://doi.org/10.1134/S0965544119080188>
- Vinodh, R., Babu, C. M., Abidov, A., Ravikumar, R., Peng, M. M., Palanichamy, M., Cha, W. S., & Jang, H. T. (2016). Catalytic Conversion on Zeolites: Synthesis and Characterization. *International Journal of U- and e- Service, Science and Technology*, 9(5), 383–394. <https://doi.org/10.14257/ijunesst.2016.9.5.35>
- Widayat, W., & Annisa, A. N. (2017). Synthesis and Characterization of ZSM-5 Catalyst at Different Temperatures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 214, 012032. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/214/1/012032>
- Widayat, W., Wicaksono, A. R., Firdaus, L. H., & Okvitarini, N. (2016). Synthesis H-Zeolite catalyst by impregnation KI/KIO₃ and performance test catalyst for biodiesel production. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 107, 012044. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/107/1/012044>
- Yin, Z. H., Chen, Y., Wang, Z. W., Xing, Y., Tian, X. J., Yu, Q., & Meng, C. G. (2015). Synthesis of ZSM-5 Zeolite without Organic Template. *Advanced Materials Research*, 1096, 176–180. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1096.176>
- Zhang, L., Fu, W., Yu, Q., Tang, T., Zhao, Y., Zhao, H., & Li, Y. (2016). Ni₂P clusters on zeolite nanosheet assemblies with high activity and good stability in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene. *Journal of Catalysis*, C(338), 210–221. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.029>