

Sintesis Zeolit Y dari Kaolin Terbenefisiasi

Endang Sri Rahayu^a, Subagjo^b, Tjokorde Walmiki^b, Melia Laniwati G^b.

Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Bandung, Bandung 40012

E-mail : ki@polban.ac.id, cheitb@che.itb.ac.id

ABSTRAK

Pada saat ini kebutuhan Indonesia akan katalis perengkahan-hidrogenasi untuk distilat menengah mencapai 400 ton/tahun, dan seluruhnya masih dipenuhi melalui impor. Komponen utama katalis perengkahan-hidrogenasi adalah SiO_2 dan Al_2O_3 sebagai penyangga dan penyedia pusat aktif asam, serta fasa aktif hidrogenasi. Kaolin yang melimpah di Indonesia mengandung SiO_2 dan Al_2O_3 , sehingga berpeluang digunakan sebagai bahan pembuatan zeolit Y untuk penyedia pusat aktif asam katalis.

Tujuan penelitian ini adalah mendapatkan resep dan prosedur pembuatan zeolit Y dari kaolin Bangka. Resep dan prosedur yang dikembangkan mencakup benefisiasi kaolin, pembentukan mikrosfer, aktivasi kaolin dan komposisi adonan. Prosedur benefisiasi yang dikembangkan berhasil mengurangi 60 hingga 70% pengotor dalam kaolin dan sekaligus menghasilkan mikrosfer berukuran sangat kecil. Kaolin mikrosfer kemudian dikalsinasi pada temperatur 700 °C, 1013 °C dan 1050 °C, untuk menghasilkan kaolin aktif K_{700C}, K_{1013C} dan K_{1050C} sebagai bahan baku pembuatan zeolit Y.

Resep dan prosedur pembuatan zeolit Y yang dikembangkan dapat menghasilkan zeolit dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang tinggi, yaitu 4,9, kristalinitas = 46,0%-b dan kemurnian > 86% dengan waktu reaksi relatif singkat, 15 jam. Keberhasilan ini membenarkan hipotesis bahwa kaolin K_{700C} merupakan sumber Al_2O_3 ; K_{1013C} merupakan sumber silika, dan K_{1050C} merupakan sumber silika dan mullite. Selain itu keberhasilan ini juga membenarkan hasil-hasil penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa untuk mensintesis zeolit Y dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,5$ dibutuhkan adonan dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7-10$ mol/mol dan kehadiran metakaolin.

Kata Kunci

Kaolin, benefisiasi, aktivasi, kaolin aktif, komposisi adonan, zeolit Y.

1. PENDAHULUAN

Berdasarkan laporan tahunan Pertamina, pada tahun 2010 dan 2012 total produksi distilat menengah berturut-turut adalah 26,62 dan 26,95 juta kL, sementara kebutuhan distilat menengah pada tahun 2010 dan 2012 adalah 45,32 dan 45,47 juta kL [1][2]. Kondisi ini membuat kekurangan distilat menengah sekitar 41% dari total kebutuhan. Tingginya konsumsi distilat menengah tersebut menunjukkan peran penting unit-unit penghasil distilat menengah, yang utama adalah unit *hydrocracker*. Proses *hydrocracking* atau perengkahan-hidrogenasi adalah proses perengkahan hidrokarbon fraksi berat menjadi fraksi ringan melalui pemutusan ikatan C-C disertai hidrogenasi. Minyak bumi yang makin lama semakin berat akan menghasilkan residu semakin banyak yang memiliki nilai ekonomi yang rendah, dan tingginya kebutuhan distilat menengah menjadikan proses *hydrocracking* atau perengkahan-hidrogenasi semakin penting di dalam kilang minyak bumi. Pada saat ini kebutuhan Indonesia akan katalis perengkahan-hidrogenasi untuk distilat menengah mencapai 400 ton/tahun [2], dan seluruhnya masih dipenuhi melalui impor. Proses perengkahan-hidrogenasi membutuhkan katalis berfungsi ganda, yaitu fungsi perengkahan oleh pusat aktif asam dan fungsi hidrogenasi/dehidrogenasi oleh pusat aktif logam. Pusat aktif asam dapat disediakan oleh senyawa polimer anorganik dalam ikatan SiO_2 dan Al_2O_3 seperti zeolit Y dan oksida amorf, yang sekaligus berfungsi sebagai penyangga logam aktif pada katalis perengkahan-hidrogenasi.

Diantara banyak jenis mineral, kaolin mengandung SiO_2 dan Al_2O_3 dalam persentase tinggi, dan terdapat dalam jumlah yang besar di Indonesia. Oleh karena itu, kaolin berpeluang untuk diolah menjadi penyangga, baik menjadi alumina-silika amorf maupun zeolit Y, dan dapat diolah lebih lanjut menjadi katalis perengkahan-hidrogenasi. Berdasarkan hal tersebut, penelitian konversi kaolin menjadi zeolit-oksida amorf perlu dilakukan.

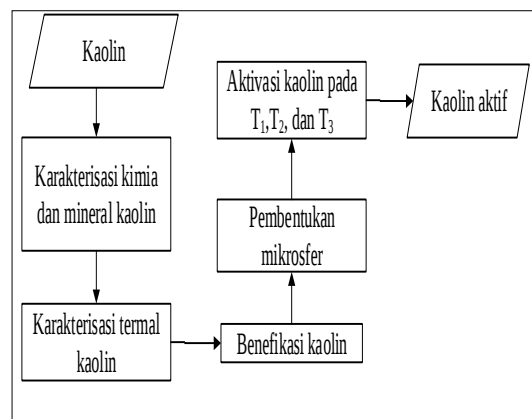
Kaolin merupakan salah satu jenis mineral lempung, yang mengandung beberapa komponen kristal terutama kaolinit dengan komposisi kimia $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$. Hasil kalsinasi kaolinit dapat digunakan untuk mensintesis zeolit atau saringan molekul [3]. Dalam sintesis zeolit dari kaolin, para peneliti pada umumnya mengaktifkan kaolin dengan kalsinasi pada satu temperatur tertentu dan mempelajari pengaruh temperatur terhadap hasil sintesis [4],[5],[6],[7]. Perlakuan panas pada kaolin mengakibatkan terjadinya transformasi struktur

kaolin. Pada temperatur 550–650 °C kaolin mengalami dehidroksilasi menghasilkan metakaolin $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, pada 900-950 °C hidroksil (OH^-) dalam metakaolin terlepas untuk membentuk fasa spinel dan silika amorf, dan pada 1100 °C, fasa spinel mengalami nukleasi dan bertransformasi membentuk mullite, $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, dan kristal kristobalite SiO_2 [8]. Menurut Zheng dkk., (2005), metakaolin dapat dijadikan sumber alumina, dan silika amorf hasil kalsinasi pada temperatur di atas 900 °C dapat dijadikan sumber silika.

Sangat menarik bila zeolit dapat disintesis dari prekursor hasil aktivasi kaolin pada beberapa temperatur berbeda, yang dicampur dengan komposisi yang tepat, sehingga diperoleh produk yang diinginkan. Penelitian ini dilakukan untuk menghasilkan resep pembuatan zeolit Y, yang disusun dengan memanfaatkan hasil penelitian beberapa peneliti, terutama penelitian dari Zheng dkk., (2005) dan Murat dkk., (1992), dengan menggunakan kaolin Bangka. Murat dkk., (1992) menyatakan bahwa untuk sintesis zeolit Y dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,5$, adonan reaktan harus memiliki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7-10 \text{ mol/mol}$

2. METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian sintesis zeolit Y dari kaolin terbenefisasi dilaksanakan mengikuti strategi yang disajikan pada Gambar 1 dan Gambar 2.

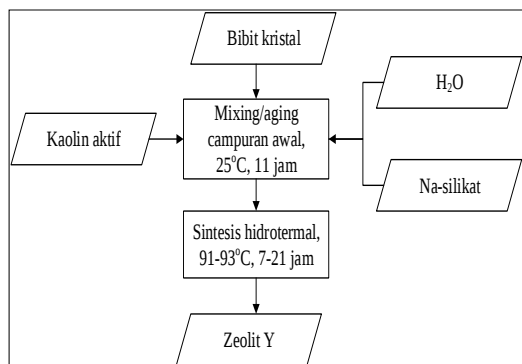


Gambar 1: Diagram alir preparasi kaolin aktif.

Gambar 1 menampilkan diagram alir preparasi kaolin aktif. Penelitian diawali dengan karakterisasi kimia dengan metode analisis basah, untuk menentukan kandungan silika dan alumina di dalam kaolin, serta

pengotor yang perlu disingkirkan. Karakterisasi mineral dengan analisis XRD, untuk menentukan kandungan kristal mineral dalam kaolin. Benefisasi kaolin dilakukan melalui metode flokulasi selektif, untuk menyingkirkan pengotor yang dapat mengganggu sintesis zeolit Y dan kinerja katalis yang dihasilkan. Hasil benefisasi yang berupa suspensi kemudian dikeringkan menggunakan *spray dryer*, sekaligus untuk mendapatkan kaolin mikrosfer berukuran $< 10 \mu\text{m}$. Karakterisasi termal dilakukan menggunakan TGA/DSC (*thermogravimetric analysis/differential scanning calorimetry*) untuk mendapatkan informasi tentang temperatur transformasi fasa kaolin. Pemilihan temperatur aktivasi kaolin didasarkan pada hasil karakterisasi termal ini. Mikrosfer yang dihasilkan pada tahap benefisasi, kemudian dikalsinasi pada 700°C pada 1013°C , dan pada 1050°C untuk menghasilkan kaolin aktif ($\text{K}_{700\text{C}}$), ($\text{K}_{1013\text{C}}$) dan ($\text{K}_{1050\text{C}}$) yang diperlukan pada sintesis zeolit Y.

Gambar 2 menampilkan diagram alir sintesis zeolit Y dari kaolin aktif. Sintesis zeolit Y diawali dengan pembuatan adonan atau campuran awal yang terdiri dari kaolin aktif $\text{K}_{700\text{C}}$, $\text{K}_{1013\text{C}}$, $\text{K}_{1050\text{C}}$, dan bibit kristal zeolit Y, air dan Na-silikat yang berfungsi sebagai dispersan. Bibit kristal dibuat dengan mengadaptasi penelitian Ginter dkk. (1992) dengan komposisi molar $12,5\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:9,75\text{Na}_2\text{O}:485\text{H}_2\text{O}$ yang dimatangkan selama 24 jam.



Gambar 2: Diagram alir sintesis zeolit Y dari kaolin

Komposisi campuran awal diatur sedemikian rupa sehingga memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang berada dalam rentang 7-10 mol/mol, agar zeolit yang diperoleh memiliki rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,5$. Komposisi campuran awal disajikan pada Tabel 1.

Persentase bibit kristal dalam campuran reaksi sebesar 18%-b, dan rasio fasa padat kaolin aktif/fasa cair ditentukan = 5%-

Tabel 1: Komposisi campuran awal sintesis zeolit Y dari kaolin

	Komposisi Campuran Awal									
	$\text{K}_{700\text{C}}$	$\text{K}_{1013\text{C}}$	$\text{K}_{1050\text{C}}$	SiO_2	Al_2O_3	Na_2O	H_2O	$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$	$\frac{\text{SiO}_2}{\text{Al}_2\text{O}_3}$	$\frac{\text{H}_2\text{O}}{\text{Na}_2\text{O}}$
	(%-b)			(mol)				(mol/mol)		
Rum 1	10	85	5	10,4	1	6,4	932	0,61	10,44	146
Rum 2	20	70	10	8,5	1	5,3	774	0,62	8,47	146
Rum 3	30	65	5	6,8	1	4,5	662	0,66	6,8	146
Rum 4	0	100	0	13,7	1	8	1169	0,59	13,67	146
Rum 5	10	90	0	10,4	1	6,4	931	0,61	10,45	146
Rum 6	100	0	0	2,3	1	2,2	329	0,97	2,31	146

b. Campuran awal dimatangkan pada temperatur ruang selama 11 jam sebelum diproses secara hidrotermal.

Zeolit Y disintesis dalam reaktor berpengaduk yang terbuat dari teflon dengan volume 600 ml dan dilengkapi dengan refluks serta diletakkan di dalam *oil batch*. Temperatur reaksi $91\text{--}93^\circ\text{C}$, $\text{pH} \pm 13$, kecepatan pengaduk 170 rpm. Hasil zeolit Y dikarakterisasi dengan analisis XRD, untuk menentukan kandungan zeolit Y.

3. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

3.1 Hasil Karakterisasi Kimia

Hasil karakterisasi kimia kaolin Bangka dan beberapa jenis kaolin dari negara lain ditampilkan pada Tabel 2.

Tabel 2: Komposisi kimia kaolin

Komposisi Kimia	% -berat				
	Kaolin Bangk a ¹	Kaolin Ahoko Nigeri a ²	Kaolin Ranong Thailand d ³	Kaolin Chin a ⁴	Kaolin Georgi a ⁵
SiO_2	49,86	72,46	45,63	44,21	45,30
Al_2O_3	30,51	18,96	35,75	37,75	38,38
Fe_2O_3	0,69	1,05	0,77	0,78	0,30
TiO_2	0,29	-	0,04	-	1,44
CaO	1,49	-	0,02	0,45	0,05
MgO	1,07	0,13	0,04	0,08	0,25
Na_2O	0,45	0,02	-	0,07	0,27
K_2O	0,59	0,43	0,99	0,46	0,44
Hilang Pijar	15,05	6,17	13,38	17,25	13,97
Total	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

¹Hasil Penelitian

²Kovo, (2009)

³Janjira, (2002)

⁴Zheng, (2005)

⁵Murray, (1960)

Kaolin Bangka mengandung SiO_2 dan Al_2O_3 dalam persentase tinggi, sehingga sesuai dengan yang diperlukan dalam campuran awal untuk sintesis zeolit Y. Kualitas kaolin Bangka hampir sama dengan kaolin Ranong dan China, tetapi di bawah kaolin Ahoko yang mengandung SiO_2 lebih tinggi. Seperti bahan alam pada umumnya kaolin Bangka mengandung berbagai pengotor berupa oksida-oksida logam, selain SiO_2 dan Al_2O_3 . Banyak pakar melaporkan bahwa pengotor tersebut dapat berpengaruh pada sintesis zeolit dan/atau produk zeolit [9],[11],[12],[13]. Melalui proses benefisiassi diharapkan dapat menurunkan kadar pengotor dari kaolin.

3.2 Hasil Karakterisasi Mineral

Hasil karakterisasi mineral kaolin Bangka dan kaolin dari negara lain ditampilkan pada Tabel 3

Tabel 3: Komposisi mineral kaolin

Komposisi Mineral	%berat	
	Kaolin Bangka*	Kaolin China**
Kaolinite	63,6	82
Gibbsite	26,5	-
Quartz	1,6	0,1
Muscovite	8,3	-
Total	100,0	

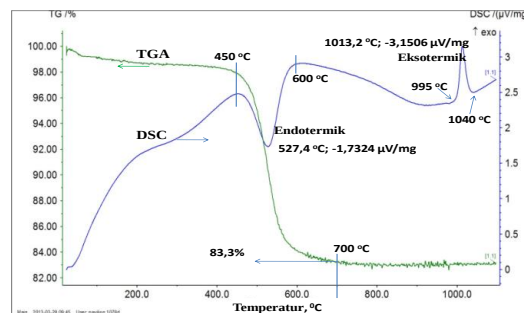
*Hasil Penelitian

**Zheng (2005)

Kaolin Bangka mengandung mineral kaolinite ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) cukup tinggi yaitu 63,3%-b. Kandungan kaolinite yang tinggi adalah penting, karena kaolinite merupakan mineral dalam kaolin yang dapat dikonversi menjadi kaolin aktif, dan diperuntukkan sebagai sumber SiO_2 dan Al_2O_3 dalam sintesis zeolit. Namun demikian, mineral gibbsite dan muscovit secara berurutan akan terkonversi menjadi boehmite dan metakaolin [9],[11], yang diperlukan dalam sintesis zeolit Y.

3.3 Hasil Karakterisasi Termal

Hasil karakterisasi kimia kaolin Bangka ditampilkan pada Gambar 3.



Gambar 3 :Kurva DSC/TGA kaolin Bangka

Kurva TGA menampilkan penurunan massa kaolin yang memperlihatkan terjadinya proses dehidrasi pada temperatur 29 °C hingga 450 °C dan proses dehidrosilasi pada rentang temperatur 450–600 °C, mengindikasikan transformasi fasa kaolinite menjadi fasa metakaolin. Pada proses ini struktur kaolinite runtuh, dan membentuk struktur alumina silikat amorf yang disebut metakaolin. Kurva DSC menggambarkan aliran energi dari ambien ke kaolin yang terjadi karena perbedaan temperatur antara kaolin dan ambien. Pada rentang temperatur 29–450 °C energi dibutuhkan untuk proses dehidrasi dari air terikat secara fisik pada kaolin dan pelepasan air dari konversi gibbsite menjadi boehmite. Pada rentang temperatur 450–600 °C dan 995–1040 °C kurva DSC menampilkan puncak reaksi endotermik dimana berlangsung proses dehidrosilasi kaolin menjadi metakaolin, dan reaksi eksotermik di mana berlangsung tranformasi fasa metakaolin menjadi spinel dan silika amorf. Selanjutnya, kedua rentang temperatur ini diadaptasi untuk aktivasi kaolin. Fasa kaolin aktif metakaolin dan silika amorf diperlukan dalam sintesis zeolit Y.

3.4 Hasil Benefisiassi Kaolin

Proses flokulasi selektif dalam benefisiassi kaolin bertujuan untuk memisahkan mineral pengotor halus berupa logam oksida dari kaolin, melalui agregasi mineral pengotor dalam suspensi dan membentuk aglomerat oleh kehadiran flokulan berupa polimer, dan didukung oleh kehadiran senyawa polivalensi kation. Aglomerat partikel terbentuk melalui adsorpsi selektif gugus fungsional polimer pada pengotor berlapis kation, dan meninggalkan partikel kaolin dalam kondisi terdispersi. Kation dari senyawa polivalensi diperlukan, untuk mengaktifkan polimer dengan mekanisme pembentukan lapisan (+) pada permukaan pengotor yang berfungsi menurunkan zeta potensial pengotor. Kondisi ini akan mendukung terjadinya adsorpsi dan reaksi gugus polimer flokulan dengan logam pada permukaan pengotor, yang

menghasilkan senyawa tidak larut dalam air melalui ikatan kovalen atau ion, dan mudah mengendap [14]. Hasil benefisiasi kaolin ditampilkan pada Tabel 4.

Tabel 4: Komposisi kimia kaolin Bangka

Kaolin Bangka		
Komposisi Kimia (Analisa Basah)	%-berat	
	Sebelum Benefikasi	Sesudah Benefikasi
SiO ₂	49,86	50,18
Al ₂ O ₃	30,51	29,87
Fe ₂ O ₃	0,69	0,19
TiO ₂	0,29	0,09
CaO	1,49	0,56
MgO	1,07	0,81
Na ₂ O	0,45	3,38
K ₂ O	0,59	0,44
Hilang Pijar	15,05	14,48
Total	100,00	100,00

Proses benefisiasi kaolin dilakukan dengan metode flokulasi selektif menggunakan dispersan Na₂SiO₃ dan senyawa kation polivalensi CaCl₂.2H₂O dengan dosis 100-200 ppm (Behl dkk., 1996), serta flokulan *Poly Acryl Amide* (PAM) yang ditetapkan dalam rasio massa CaCl₂.2H₂O/PAM = 125 [15]. Proses benefisiasi dengan kadar dispersan=1%-b, promotor=156 ppm dan flokulan=1,25 ppm merupakan kondisi proses terbaik, menghasilkan penurunan pengotor oksida logam Fe₂O₃, TiO₂, dan CaO dari kaolin sekitar 60-70%. Penurunan pengotor dari kaolin hingga 100% sangat sulit diperoleh, seperti hasil-hasil yang telah dicapai oleh beberapa penelitian sejenis [13],[14],[15]. Peningkatan Na₂O dalam kaolin diperoleh dari lingkungan suspensi kaolin yang menggunakan Na₂SiO₃ dalam jumlah cukup tinggi dalam suspensi. Peningkatan Na₂O ini tidak memberikan masalah, karena Na₂O akan diperlukan kembali dalam proses sintesis zeolit Y. Kaolin berukuran mikrosfer < 10 µm dihasilkan melalui pengeringan suspensi kaolin hasil flokulasi selektif, dengan *spray drier* yang dioperasikan pada temperatur 90-110°C, laju pengumpana suspensi 80 ml/jam dan laju udara 750 L/menit serta dialirkan secara *cocurrent*. Mikrosfer kaolin kemudian diaktivasi pada temperatur 700°C, 1013°C, dan 1050°C selama dua jam untuk menghasilkan fasa kaolin aktif K_{700C}, K_{1013C} dan K_{1050C} sebagai prekursor sintesis zeolit Y.

3.5 Hasil Aktivasi Kaolin

Hasil aktivasi kaolin Bangka ditampilkan pada Tabel 5.

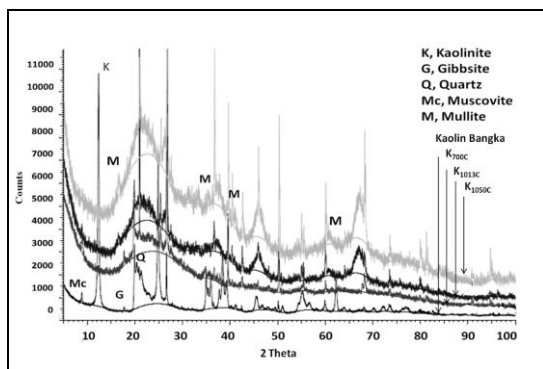
Tabel 5: Struktur pori dan kekristalan kaolin dan kaolin aktif

Kalsinasi Kaolin		Hasil Analisis BET			Hasil Analisis XRD	
T (°C)	t (Jam)	Diameter Pori Rata-rata (Å)	Luas Permukaan Spesifik (m ² /g)	Volume Pori Total (mL/g)	Amorf (%)	Kristalin (%)
-	-	204	33,10	0,169	25,7	74,3
700	2	295	12,92	0,095	59,9	40,1
700	4	287	14,31	0,103	61,5	38,5
1013	2	392	8,07	0,079	63,5	36,5
1050	2	404	7,95	0,080	62,6	37,4
1100	2	234	10,62	0,062	61,4	38,6

Tabel 5 memperlihatkan kekristalan kaolin Bangka sebelum diaktivasi, mengandung fasa amorf 25,7%-b dan fasa kristal 74,3%-b. Fasa amorf pada kaolin pada umumnya mengandung silika amorf, besi hidroksida amorf dan Al hidroksida amorf [16],[17]. Aktivasi kaolin melalui kalsinasi pada temperatur 700°C, 1013°C, dan 1050°C selama dua jam menghasilkan fasa kaolin aktif K_{700C}, K_{1013C} dan K_{1050C}. Kalsinasi kaolin pada temperatur 700°C dengan waktu empat jam menghasilkan sedikit perubahan terhadap tekstur pori dan kekristalan dari kalsinasi dua jam. Hasil ini tidak memberikan keuntungan yang signifikan terhadap perolehan metakaolin (K_{700C}) sebagai produk amorf yang dikehendaki dibandingkan dengan kebutuhan energi yang dua kali lebih besar.

Fasa kaolin aktif K_{700C} merupakan sumber alumina karena bersifat lebih mudah melepaskan Al₂O₃ dari pada SiO₂ yang terkandung, sedangkan K_{1013C} merupakan sumber silika karena mudah melepaskan SiO₂ dari pada Al₂O₃. Kondisi ini didukung oleh hasil-hasil penelitian terkait [8],[18],[19],[20],[21].

Fasa kaolin aktif K_{1013C} memiliki tekstur pori yang berbeda dari K_{700C} secara signifikan, dan fasa amorf sedikit lebih besar karena terbentuknya SiO₂ amorf. Sifat SiO₂ amorf dalam K_{1013C} mudah terlepas dan larut dalam alkali, yang diperlukan dalam sintesis zeolit Y. Fasa kaolin aktif K_{1050C} memiliki tekstur pori tidak jauh berbeda dari K_{1013C}, dan mengalami sedikit penurunan fasa amorf karena terbentuk mullite. Pada fasa K_{1050C} ini, mullite terbentuk dan meningkat pada kalsinasi pada temperatur 1100°C, diperlihatkan oleh penurunan diameter pori dan peningkatan fasa kristal. Senyawa mullite dalam jumlah sedikit diperlukan dalam sintesis zeolit Y untuk memberikan sifat kuat terhadap zeolit [8]. Gambar 4 menampilkan difraktogram fasa kaolin Bangka dan kaolin Bangka aktif.



Gambar 4 : Difraktogram Kaolin Bangka dan Kaolin Aktif

Puncak kaolinite kaolin Bangka pada sudut $2\theta = 12,4$ menghilang setelah kaolin dikalsinasi, ditampilkan pada difraktogram fasa kaolin aktif K_{700C} dan fasa-fasa kaolin aktif yang lain. Kondisi ini memperlihatkan bahwa kaolinite telah terkonversi secara sempurna menjadi metakaolin pada temperatur 700°C , sedangkan difraktogram K_{1013C} memperlihatkan puncak mineral mullite pada sudut $2\theta = 16,6; 32,9; 35,4; 41$ dan $60,1$, dan tampak lebih jelas pada difraktogram K_{1050C} .

3.6 Hasil Sintesis Zeolit Y

Kondisi proses variabel tetap ditentukan untuk rasio padatan/air = 5%-b, persentase bibit kristal dalam campuran reaksi = 18%-b, pematangan campuran awal pada temperatur ruang selama 11 jam, temperatur reaksi pada rentang $91-93^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} \pm 13$, kecepatan pengaduk reaktor = 170 rpm. Tabel 6 menampilkan zeolit Y hasil sintesis hidrotermal dari kaolin dengan variabel bebas rasio komposisi kaolin aktif $K_{700C} : K_{1013C} : K_{1050C}$ dalam campuran awal dan waktu kristalisasi. Kehadiran SiO_2 amorf dalam jumlah tinggi yang mudah terlepas dari K_{1013C} dan Al_2O_3 yang mudah terlepas dari K_{700C}

Tabel 6: Pengaruh Komposisi Kaolin Aktif dan Waktu Reaksi

Proses	Komposisi Kaolin Aktif			Rasio SiO ₂ / Al ₂ O ₃	Sintesa Zeolit Y secara Hidrotermal		Produk					
	Run	K _{700C} (%-b)	K _{1013C} (%-b)		K _{1050C} (%-b)	T (°C)	t (jam)	NaY		NaP	Kristal	
1	10	85	5	10,1	91-93	15	21	87,8	46	0	54	54,7
2	20	70	10	8,5	91-93	15	21	0	62,1	56,7	37,9	
3	30	65	5	6,8	91-93	15	21	7	20	57	80	
4	0	100	0	13,7	91-93	15		0		0		
5	10	90	0	10,1	91-93	15		74,1		13,2		
6	100	0	0	2,3	91-93	15		9,4		51,5		
7	10	85	5	10,1	91-93	7		0		0		29
8	10	85	5	10,1	91-93	9		27,1		0		27,6
9	10	85	5	10,1	91-93	11		75,4		0		31,4
10	10	85	5	10,1	91-93	13		86		0		34,6
11	10	85	5	10,1	91-93	15		87,8		0		54,7
12	10	85	5	10,1	91-93	21		46		54		

dalam campuran awal akan mempermudah terbentuknya nuklei dalam bentuk sol pada waktu pematangan campuran awal. Sol ini dalam proses hidrotermal akan melakukan penyusunan ulang membentuk kristal zeolit NaY. Murat dkk., (1992) melaporkan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam campuran awal 7–10 mol/mol, akan menghasilkan zeolit NaY secara optimal. Penelitian ini menggunakan beberapa rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, untuk mengkaji pengaruh komposisi kaolin aktif dan waktu reaksi. Hipotesis bahwa kaolin K_{700C} merupakan sumber Al_2O_3 ; K_{1013C} merupakan sumber silika, dan K_{1050C} merupakan sumber silika dan mullite. Rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam campuran awal disusun dengan menggunakan hipotesis bahwa seluruh kandungan silika dari K_{1013C} dan alumina dari K_{700C} terlepas dan larut ke dalam sistim campuran reaksi.

Hasil sintesis Zeolit NaY dengan kekristalan tertinggi dicapai pada campuran awal yang menggunakan kuantitas K_{700C} sedikit (10%), sehingga memiliki rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam campuran awal = 10,1 mol/mol (run 1 dan 5), dalam waktu kristalisasi 15 jam. Sintesis pada run 1 menghasilkan kekristalan 54,7%-b dengan kemurnian zeolit NaY 87,8% yang memiliki rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,35$ mol/mol. Selanjutnya hasil perulangan enam kali sintesis zeolit Y yang dilakukan kemudian, memperoleh standar deviasi kekristalan zeolit Y = 5,46 dari nilai rata-rata = 45,95 %-b, dan standar deviasi rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 0,476$ dari rata-rata = 4,872 mol/mol.

Berdasarkan hasil tersebut, hipotesis bahwa kaolin aktif K_{700C} merupakan sumber Al_2O_3 ; K_{1013C} merupakan sumber silika, dan K_{1050C} merupakan sumber silika dan mullite, serta seluruh silika dari K_{1013C} , alumina dari K_{700C} terlepas dan larut ke dalam sistim campuran reaksi adalah benar. Dengan demikian hasil zeolit Y terbaik telah diperoleh, dengan menggunakan campuran awal dari kaolin aktif dan bibit kristal dalam formulasi $10,1\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:6,4\text{Na}_2\text{O}:932\text{H}_2\text{O}$. Formulasi ini juga

juga membenarkan hasil-hasil penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa untuk mensintesis zeolit Y dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,5$ dibutuhkan adonan dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7-10$ dan kehadiran metakaolin.

Hasil ini memperlihatkan bahwa kehadiran $\text{K}_{700\text{C}}$ dan sumber silika yang tinggi ($\text{K}_{1013\text{C}}$) dalam campuran awal berpengaruh secara signifikan dalam pembentukan zeolit Y. Di samping itu jumlah pengotor Fe^{3+} dan Ca^{2+} yang cukup rendah sebagai hasil proses benefisi kaolin, diperkirakan tidak cukup memberikan pengaruh melalui efek *fluxing* dalam sistem reaksi dari kedua logam. Bentuk mikrosfer kaolin hasil *spray drying* berukuran $< 10 \mu\text{m}$ mendukung konversi kaolinite menjadi metakaolin dan lainnya berlangsung secara sempurna untuk menghasilkan fasa-fasa kaolin aktif.

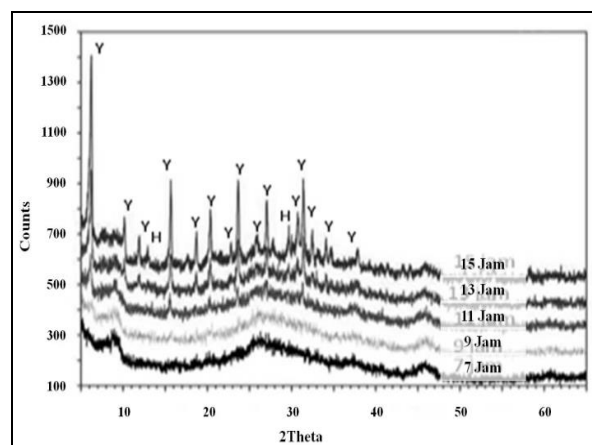
Beberapa penelitian sintesis zeolit Y dari kaolin, telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya. Brown dkk., (1980) menghasilkan kekristalan = 30% yang memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,02$ mol/mol, dalam waktu sintesis 16 jam. Zheng dkk., (2005) menghasilkan kekristalan = 40% yang memiliki rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,05$ mol/mol, dalam waktu sintesis 24 jam. Selanjutnya Htay dan Oo, (2008) menggunakan formulasi campuran awal $6\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:9\text{Na}_2\text{O}:249\text{H}_2\text{O}$, dan waktu sintesis 48 jam menghasilkan kemurnian NaY = 74% dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 3,53$ mol/mol.

Kajian terhadap metakaolin dibuat melalui sintesis zeolit NaY, menggunakan $\text{K}_{700\text{C}}$ dengan kuantitas 20 dan 30% (run 2 dan run 3) sehingga campuran awal memiliki rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 8,5 dan 6,8 mol/mol. Kondisi proses ini menghasilkan zeolit NaY dalam waktu sintesis yang lebih panjang yaitu = 21 jam, di mana run 3 menghasilkan zeolit P > zeolit Y. Peningkatan persentase $\text{K}_{700\text{C}}$ memberikan kecenderungan penurunan NaY dan peningkatan NaP yang dihasilkan, karena kuantitas Al_2O_3 dalam campuran awal tinggi. Rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam zeolit NaP berkisar 2-5, sedangkan zeolit NaY > 3 . Contoh formulasi kimia zeolit NaY dan zeolit NaP secara berurutan adalah: $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4,8\text{SiO}_2.8,9\text{H}_2\text{O}$ dan $\text{Na}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.2\text{SiO}_2.5\text{H}_2\text{O}$ [9].

Suatu hal yang menarik terjadi pada run 4, di mana campuran awal tidak mengandung metakaolin, dan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 13,7$. Kondisi proses tanpa kehadiran metakaolin ini belum menghasilkan kristal zeolit Y pada waktu sintesis = 15 jam, karena metakaolin diperlukan dalam sintesis zeolit Y, yang berfungsi sebagai promotor (Brown dkk., 1980). Hasil proses sintesis tanpa metakaolin sulit

membentuk kristal zeolit, karena tidak tersedianya Al_2O_3 yang cukup dalam sistem reaksi. Sumber alumina dari hasil pelarutan mineral gibbsite yang terkandung dalam kaolin ataupun dari bibit kristal tidak cukup mendukung pembentukan zeolit Y. Kajian terhadap campuran awal yang tidak mengandung $\text{K}_{1013\text{C}}$ juga dilakukan (run 6), dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ dalam campuran awal = 2,3 mol/mol dan menghasilkan zeolit NaP pada waktu sintesis = 15 jam.

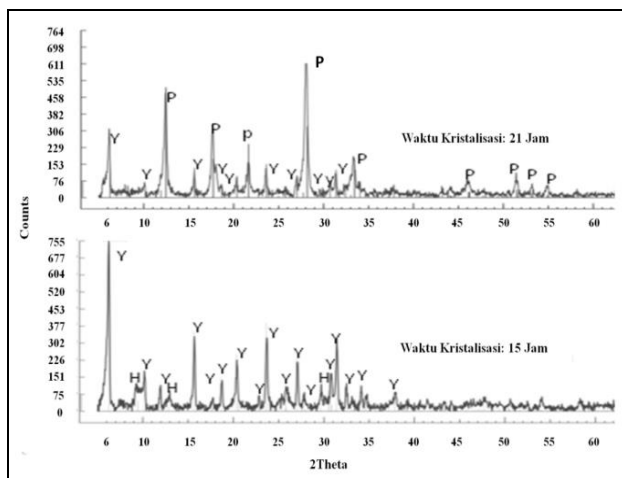
Variabel bebas waktu reaksi dikaji secara lebih detail pada sintesis zeolit Y, dengan menggunakan komposisi kaolin aktif pada run 1. Kekristalan dan kemurnian zeolit NaY meningkat seiring dengan waktu proses seperti ditampilkan pada Tabel 6. Kristal zeolit Y (puncak Y) belum terbentuk pada waktu sintesis 7 jam, dan mulai terbentuk pada waktu sintesis 9 jam, serta tampak lebih jelas pada waktu kristalisasi 11 jam dan menguat pada jam berikutnya hingga 15 jam, seperti ditampilkan pada Gambar 5.



Gambar 5: Difraktogram kristal zeolit Y sebagai fungsi

waktu reaksi

Reaksi lanjut dari zeolit NaY menjadi zeolit NaP terjadi pada waktu sintesis 21 jam, seperti ditampilkan pada Tabel 6 (run 12) dan Gambar 6.



Gambar 6: Difraktogram hasil sintesis zeolit dengan waktu 15 jam dan 21 jam

Penurunan puncak zeolit Y yang bersamaan dengan munculnya puncak zeolit P mengindikasikan berlangsungnya reaksi konsekutif dari NaY menjadi NaP dan pelepasan Al_2O_3 dari $\text{K}_{700\text{C}}$ yang meningkat seiring dengan waktu. Selain melalui mekanisme reaksi konsekutif dari zeolit NaY, pembentukan zeolit NaP diduga juga berlangsung melalui reaksi paralel dengan pembentukan zeolit NaY.

7. KESIMPULAN

Prosedur benefisi yang dikembangkan berhasil mengurangi 60 hingga 70% pengotor dalam kaolin dan sekaligus menghasilkan mikrosfer berukuran sangat kecil. Kaolin mikrosfer kemudian dikalsinasi pada temperatur 700 °C, 1013 °C dan 1050 °C, untuk menghasilkan kaolin aktif sebagai bahan baku pembuatan zeolit Y.

Resep dan prosedur pembuatan zeolit Y yang dikembangkan dapat menghasilkan zeolit dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang tinggi, yaitu 4,9, kristalinitas = 46,0%-b dan kemurnian > 86% dengan waktu reaksi relatif singkat, 15 jam.

Keberhasilan ini membenarkan hipotesis bahwa kaolin $\text{K}_{700\text{C}}$ merupakan sumber Al_2O_3 ; $\text{K}_{1013\text{C}}$ merupakan sumber silika, dan $\text{K}_{1050\text{C}}$ merupakan sumber silika dan mullite. Selain itu keberhasilan ini juga membenarkan hasil-hasil penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa untuk mensintesis zeolit Y dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 > 3,5$ dibutuhkan adonan dengan rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 7-10$ mol/mol dan kehadiran metakaolin.

UCAPAN TERIMA KASIH

Ditujukan kepada Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Kemdikbud, atas dukungan finansial untuk penelitian ini melalui hibah penelitian program desentralisasi ITB 2013.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Pertamina Laporan Tahunan, "Ikhtisar Kinerja Operasi, 4-6. Kinerja Operasional", hal. 88-98, 2010.
- [2] Pertamina Laporan Tahunan, "Ikhtisar Kinerja Operasi", hal. 6-9, 2012.
- [3] D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use,". John Wiley & Sons, New York, 1974.
- [4] H. Feng, C. Li, and H. Shan, "Effect of Calcination Temperature of Kaolin Microspheres on the In situ Synthesis of ZSM-5", *Catal Lett*, vol. **129**, pp.71-78, 2009.
- [5] Q. Miao, Z. Zhou, J. Yang, J. Lu, S. Yan, and J. Wang, "Synthesis of NaA zeolite from kaolin source", *Front. Chem. Eng. China*, vol.3, no. 1, pp. 8-11, 2009.
- [6] A. H. A. K. Mohammed, S. Karim, and A. M. Rahman, "Characterization and Cracking Activity of Zeolite Prepared from Local Kaolin", *Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering*, vol.11, no. 2, pp. 35-42, 2010.
- [7] M. Gougazeh, and J. C. Buhl, "Synthesis and characterization of zeolite A by hydrothermal transformation of natural Jordanian kaolin", *Journal of the Association of ARAB Universities for Basic and Allied Sciences*, vol.15, pp.35-42, 2014.
- [8] S. Zheng, S. Sun, Z. Zhang, X. Gao, and X. Xu, "Effect of Properties of Calcined Microspheres of Kaolin on The Formation of NaY", *Bulletin of The Catalyst Society of India*, vol. 4, pp. 12-17, 2005.
- [9] M. Murat, A. Amokrane, J. P. Bastide, and L. Montanaro, "Synthesis of Zeolites From Themally Activated Kaolinite. Some Observation On Nucleation and Growth", *Clay Minerals*, vol. **27**, pp. 119-130, 1992.
- [10] D. M. Ginter, A. T. Bell, and C. J. Radke, "Synthesis of Microporous Materials, *Molecular Sieves*, Van Nostrand Reinhold, New York, vol. **1**, p 6, 1992.
- [11] R. M. Barrer, "Zeolite Synthesis", *An Overview*, London, UK, 1990.
- [12] T. N. Don, V. D. Thang, P. T. Huyen, P. M. Hao, and N. K. D. Hong, "Y Zeolite from Kaolin taken in Yen Bai-Vietnam: Synthesis, Characterization and Catalytic Activity for Cracking of n-heptane", *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. **159**, pp. 197-200, 2006.
- [13] L. Bieseki, F. G. Penha, and S. B. C. Pergher, "Zeolit A synthesis employing a Brazilian coal ash as the silicon and aluminum source and its applications in adsorption and pigment formulation", *Materials Research*, vol. **16** , no. 1, 2013.

- [14] S. Behl, M. J. Willis, and R. H. Young, "Method for separating mixture of finely divided mineral", *U.S. Patent* 5 535 890, 1996.
- [15] W. L. Gartforth, R. J. Pruett, D. L. Archer, J. Yuan, M. J. Garska, and H. V. Brown, "Method for separating mixture of finely divided minerals and product thereof, *US Patent* 6068693, 2000.
- [16] P. Aparicio, and E. Galan, "Mineralogical Interference on Kaolinite Crystallinity Index Measurement", *Clays and Clay Minerals*, vol. **47**, no. 1, pp. 12-27, 1999.
- [17] S. X. Hua, S. Z. Yue, Y. S. Jie, and F. D. Jun, "Amorphous matter in kaolin and its geological implications", *Journal of Zhejiang University Science*, vol. **2**, no. 1, pp. 84-88, 2001.
- [18] T. Jiang, and G. H. Li, "Desilication from diasporic bauxite by roasting-alkali leaching process", *Chinese Journal of Nonferrous Metals, China*, vol. **10**, no. 4, pp. 534-538, 2000.
- [19] A. K. Chakraborty "DTA study of preheated kaolinite in the mullite formation region", *Thermochimica Acta*, vol. **398**, no. 12, pp. 203-209, 2003.
- [20] G. Z. Qiu, and T. Jiang, "Activation and removal of silicon in kaolinite by thermochemical process", *Scandinavian Journal of Metallurgy*, vol. **33**, no. 2, pp. 121-128, 2004.
- [21] D. Guillermo, C. Terrazas, I. R. Jorge, M. Ortiz, and M. T. M. Letecia, "Iron Leaching of Mexican Clay of Industrial Interest by Oxalic Acid", 2004.
- [22] S. M. Brown, and G. M. Woltermann, "Zeolitized composite bodies and manufacture thereof", *US Patent* 4235753, 1980.
- [23] M. M. Htay, and M. M. Oo, "Preparation of Zeolite Y Catalyst for Petroleum Cracking", *World Academy of Science, Engineering and Technology*, vol. **36**, pp. 859-865, 2008.