

SUHU DAN WAKTU HIDROTERMAL PADA SINTESIS ZSM-5 DARI METAKAOLIN

Hartati Hartati*, Alfa Akustia Widati, Aning Purwaningsih, Alfinda Novi Kristanti,
Anik Fathur Rohmah

Departemen Kimia, Fakultas Sains dan Teknologi
Universitas Airlangga

*email: hartati@fst.unair.ac.id

Received 6 Maret 2018

Accepted 2 Mei 2018

Abstrak

Sintesis ZSM-5 dilakukan dari metakaolin terdealuminasi tanpa penambahan templat organik. Sintesis dilakukan melalui pengaturan suhu hidrotermal mulai suhu 120°C, 150°, dan 170°C. Hasil sintesis dikarakterisasi dengan difraksi sinar-X, spektroskopi FTIR, dan adsorpsi/desorpsi nitrogen. Pengaturan suhu hidrotermal pada 120°C selama 24 jam belum menghasilkan ZSM-5, sedangkan sintesis pada suhu 150°C selama 24 jam telah diperoleh hasil ZSM-5. Hidrotermal pada 170° juga dapat membentuk ZSM-5 dengan pengotor mordenit dan kurang kristalin dibandingkan sintesis pada 150°C.

Katakunci: ZSM-5, metakaolin, terdealuminasi, tanpa templat, pengaturan suhu dan waktu

Abstract

Synthesis of ZSM-5 is carried out from dealuminated metakaolin without the addition of organic template. The synthesis is done by setting the hydrothermal temperature from 120°C, 150°C, and 170°C. The results were characterized by an X-ray diffraction, FTIR spectroscopy, and nitrogen adsorption/desorption. Hydrothermal temperature setting at 120°C for 24 hours has not produced ZSM-5, while the synthesis at 150°C for 24 hours was obtained ZSM-5. Hydrothermal at 170 °C can still form ZSM-5 with mordenite impurities and less crystalline than synthesis at 150 °C.

Keywords: ZSM-5, dealuminated metakaolin, without organic templates, temperature and time settings

Pendahuluan

Secara umum sintesis zeolit dilakukan melalui reaksi sumber silika dan alumina secara hidrotermal menggunakan templat sesuai dengan produk zeolit yang diinginkan. Sintesis ZSM-5 biasanya menggunakan templat TPAOH (Niu et al., 2017; Liua et al., 2018) atau TPABr (Mouhiuddin et al., 2016, Ali et al., 2017, Wu et al., 2017). Namun demikian telah banyak pula sintesis ZSM-5 dilakukan tanpa templat organik (Didik et al., 2012; Hartati et al., 2017). Sintesis ZSM-5 tanpa templat organik saat ini lebih dipilih

karena relatif lebih aman bagi lingkungan. Penggunaan templat organik pada sintesis ZSM-5 memerlukan tahapan penghilangan templat setelah produk diperoleh, yang biasanya dilakukan melalui kalsinasi. Penghilangan templat ini dapat menyebabkan polusi udara, sehingga perlu dihindari.

Sementara itu untuk sumber silika, sebagian peneliti menggunakan bahan alami seperti kaolin (Mohiuddin et al., 2016, Hartati et al., 2017, Rustam et al., 2017) atau sekam padi (Panpa, 2009, Ali et al., 2017), sedangkan peneliti lain banyak

yang menggunakan bahan kimia, seperti tetraetilortosilikat (TEOS) (Hartati et al., 2016, Biligetu, et al., 2017) atau Ludox (Jiao et al., 2017). Penggunaan bahan alam seperti kaolin dan lain-lainnya selain lebih hemat dari sisi persiapan bahan, juga menguntungkan bagi peneliti dari negara yang masih berkembang karena pemesanan bahan biasanya memerlukan waktu yang cukup lama. Pada sisi lain, sintesis ZSM-5 dari bahan alam seperti kaolin diharapkan dapat meningkatkan nilai bahan baku agar dapat menjadi komoditas yang lebih berharga.

Penggunaan kaolin sebagai bahan baku (sumber) silika dan alumina dalam sintesis ZSM-5 biasanya melalui penambahan silika, misalnya dari TEOS (Hartati et al., 2016). Di sini kami melaporkan sintesis ZSM-5 dari metakaolin (kaolin terkalsinasi) tanpa penambahan penambahan templat organik dan tanpa penambahan silika. Untuk mencukupi rasio mol Si/Al dalam sintesis ZSM-5 dilakukan melalui dealuminasi metakaolin yang digunakan, sedangkan agar sintesis dapat dilakukan tanpa templat dilakukan melalui pengaturan suhu dan waktu hidrotermal.

Metode Penelitian

Alat dan bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah kaolin alam yang diperoleh dari Kepulauan Bangka dan Belitung, asam klorida (HCl, Merck, 37%), natrium hidroksida (NaOH, Merck, 99%) dan akuades.

Prosedur

a. Metakaolinisasi

Metakaolinisasi bertujuan untuk memperoleh kaolin. Kaolin Bangka Belitung dikalsinasi menggunakan *furnace* selama 8 jam pada suhu 650°C. Metakaolin yang diperoleh kemudian dikarakterisasi menggunakan XRF (*X-ray Fluorescence*) dan XRD (*X-ray Diffraction*).

b. Dealuminasi metakaolin

Sejumlah metakaolin direfluks dengan larutan HCl 8 M (perbandingan masa metakaolin dan volume HCl = 1: 5, pada suhu 80°C selama 2 jam, diperoleh M1. Dengan cara yang sama dilakukan metakaolinisasi dengan refluks menggunakan HCl 6 M, diperoleh M2. Produk yang diperoleh masing-masing disaring dan dicuci dengan akuades dan sentrifugasi secara berulang hingga pH netral. Metakaolin terdealuminasi yang diperoleh kemudian dikeringkan pada suhu 100°C selama 24 jam (Pan et al., 2014). Metakaolin terdealuminasi kering dikarakterisasi dengan XRF.

c. Sintesis ZSM-5 dari Metakaolin Terdealuminasi

Sebanyak 2,2 g M1 dan 0,8 g M2 dicampur dengan larutan NaOH (0,86 g dalam 64 mL akuades) dalam piala polipropilen, sehingga diperoleh campuran dengan komposisi molar $0,1\text{SiO}_2:0,008\text{Al}_2\text{O}_3:0,0215\text{NaOH}:3,55\text{H}_2\text{O}$. Campuran diaduk menggunakan pengaduk magnet dengan kecepatan 400 rpm selama ± 5 jam pada suhu kamar. Kemudian campuran dibagi 2. Campuran 1 didiamkan pada suhu kamar selama 19 jam kemudian dipindahkan kedalam *autoclave stainless steel*, lalu dilakukan proses hidrotermal pada suhu 170°C selama ± 5 jam. Campuran 2 didiamkan selama 24 jam pada suhu kamar. Selanjutnya campuran 1 dan 2 dicampur, kemudian campuran dilakukan proses hidrotermal dengan variasi suhu 120°C selama 72 jam, pada 150°C selama 24; 48; dan 72 jam serta pada 170°C selama 24; 48; dan 60 jam. Produk yang terbentuk dipisahkan dari filtratnya menggunakan sentrifugasi, padatan dicuci dengan akuades hingga pH netral dan dikeringkan pada suhu 100°C selama 24 jam Selanjutnya produk dikarakterisasi menggunakan FTIR, XRD, dan adsorpsi/desorpsi nitrogen.

d. Karakterisasi

Bahan dasar penelitian, yaitu metakaolin dan kaolin terdealuminasi ditentukan komposisi kimianya menggunakan *X-Ray Fluorescence* (XRF).

Sejumlah sampel dihaluskan hingga menjadi serbuk, kemudian ditempatkan pada tempat sampel hingga sekitar 1/3 dari tinggi tempat sampel dan diratakan. Selanjutnya tempat sampel yang berisi sampel dimasukkan ke dalam alat untuk diukur komposisi kimianya.

Analisis sampel dari bahan dasar dan hasil sintesis secara *X-Ray Diffraction* (XRD) dilakukan dengan cara menempatkan sampel yang telah dihaluskan pada tempat sampel dan diratakan, lalu tempat sampel dimasukkan ke dalam alat. Sampel disinari dengan sinar-X menggunakan radiasi Cu-K α dengan rentang sudut $2\theta = 5 - 50^\circ$.

Untuk mengetahui perubahan karakteristik vibrasi kerangka zeolit hasil sintesis dilakukan dengan spektrofotometer *Fourier Transform Infrared* (FTIR). Kira-kira sebanyak 1 mg sampel dihaluskan hingga menjadi serbuk yang halus menggunakan mortar agat dengan dicampurkan sekitar 100 mg padatan KBr. Campuran dalam bentuk serbuk ditempatkan pada preparat dan ditekan dengan alat pengepres untuk membentuk pelet yang transparan. Kemudian sampel dalam bentuk pelet dimasukkan ke dalam wadah sampel dan direkam spektrumnya dengan FTIR pada rentang bilangan gelombang 400 - 4000 cm^{-1} .

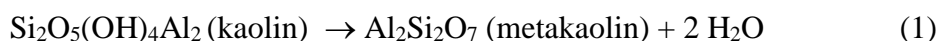
Penentuan pori sampel hasil sintesis dilakukan dengan adsorpsi/desorpsi nitrogen. Sebanyak 0,05 gram sampel divakum selama 2 jam pada suhu 150 °C. Selanjutnya sampel dialiri gas N $_2$ dan

diadsorpsi pada temperatur yang sangat rendah (77°K) dalam tekanan vakum. Luas permukaan sampel diukur dari jumlah molekul yang terdeposit (teradsorpsi) pada *monolayer*. Luas permukaan spesifik (S_{BET}) dihitung dengan metode BET, sedangkan distribusi ukuran pori dianalisis dari metode BJH.

Hasil dan Pembahasan

Metakaolinisasi dan Dealuminasi Metakaolin

Metakaolinisasi merupakan proses kalsinasi kaolin menjadi metakaolin. Kaolin memiliki bentuk kristalin yang stabil secara kimiawi diubah menjadi bentuk amorf yang lebih reaktif (Ayele et al., 2015). Proses metakaolinisasi dilakukan dengan menempatkan kaolin pada tutup kurs porselen atau krus kapal dan diratakan sampai tipis ± 2 mm agar semua permukaan lapisan kaolin dapat teraliri panas. Selanjutnya kalsinasi kaolin dilakukan pada suhu 650°C selama 8 jam (Feng et al., 2008). Berdasarkan Johnson dan Arshad (2014), suhu kalsinasi optimum metakaolinisasi antara 600-800°C. Kaolin yang semula berwarna putih, setelah dikonversi menjadi metakaolin berwarna putih kekuningan. Perubahan warna ini disebabkan karena rusaknya struktur lembar kaolin akibat lepasnya gugus hidroksil dari struktur kaolin (Cheng, et al., 2012). Reaksi pembentukan metakaolin atau pelepasan air pada proses metakaolinisasi ditunjukkan oleh persamaan 1..



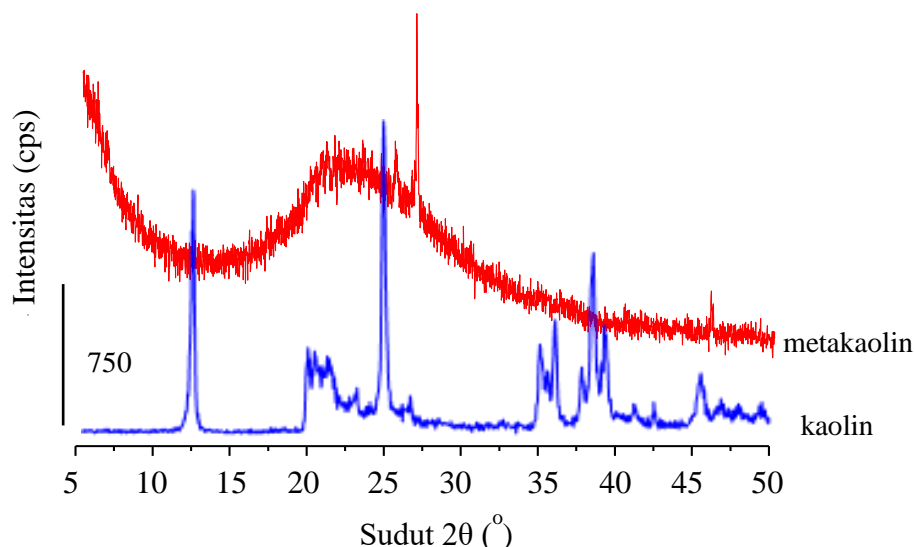
Perubahan pola difraksi dari kolin menjadi metakaolin dapat dilihat pada Gambar 1. Pola difraksi pada Gambar 1 menunjukkan bahwa kaolin memiliki puncak pada sudut 2θ sekitar 12,3° dan 24,8°. Hasil ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Ayele et al. (2015) yang menyebutkan puncak khas kaolin berada pada 2θ sekitar 12,34° dan 24,64°.

Tampak perubahan pola difraksi dari kaolin ke metakaolin dari kristalin menjadi amorf, dengan puncak melebar pada sudut 2θ sekitar 23°. Bentuk kristal kaolin berupa lapisan-lapisan yang saling terikat akibat adanya interaksi gugus hidroksil antar lapisan. Pada saat kalsinasi, gugus hidroksil melepaskan diri dari koordinasi ion Al $^{3+}$ menghasilkan air. Produk hasil

dehidroksilasi atau metakaolinisasi adalah produk amorf yaitu metakaolin (Cheng, et al., 2012).

Komposisi metakaolin dianalisis dengan XRF yang hasilnya disajikan pada Tabel 1. Tabel 1 menunjukkan komposisi metakaolin Bangka Belitung mengandung SiO_2 sebesar 54,3% dan Al_2O_3 sebesar 38,6% sehingga rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sekitar 2,39. ZSM-5 merupakan zeolit dengan rasio mol Si/Al tinggi dari 10 hingga 100 (Kovo, 2011), sehingga untuk memenuhi kriteria ZSM-5 perlu peningkatan rasio mol Si/Al. Rasio mol Si/Al dapat ditingkatkan melalui dealuminasi, yaitu proses pengurangan

alumina dari kerangka metakaolin (Pan et al., 2014). Hasil XRF pada Tabel 1 menunjukkan komposisi oksida pada metakaolin sebelum dan sesudah dealuminasi. Ada dua macam perlakuan dealuminasi pada metakaolin, yang hasilnya ditunjukkan pada Tabel 1, yaitu dealuminasi dengan HCl 6 M (M1) dan HCl 8 M (M2). Tampak pada Tabel 1 kadar alumina turun cukup tajam setelah dilakukan refluks menggunakan HCl 6 M pada suhu 80°C selama 2 jam, bahkan pada refluks dengan HCl 8 M pada suhu dan waktu yang sama dapat menghilangkan kadar alumina dari metakaolin



Gambar 1. Pola difraksi kaolin dan metakaolin (Hartati, et al., 2017)

Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 dilakukan dari bahan dasar metakaolin terdealuminasi dengan metode hidrotermal. Hidrotermal dilakukan pada berbagai suhu dan waktu. Pola difraksi hasil sintesis ditunjukkan pada Gambar 2. Pada Gambar 2 ditunjukkan bahwa pola difraksi hasil sintesis dengan suhu hidrotermal 120°C selama 72 jam (120-72) belum menghasilkan ZSM-5, karena yang terlihat adalah puncak melebar yang khas bagi padatan amorf. Pola difraksi yang menunjukkan puncak tajam pada $2\theta = 26,28^\circ$ menunjukkan bahwa hasil sintesis tercampur dengan kuarsa. Sementara itu

hasil sintesis pada suhu 150°C selama 24 jam menunjukkan pola difraksi dengan puncak-puncak pada 2θ sekitar 6,01; 7,76; 8,64; 22,14; 22,87; 23,07; 23,68; 24,18; 25,55; 26,19; 26,45; 27,53. Adanya puncak pada 2θ sekitar $7-8^\circ$ dan sekitar $23^\circ - 25^\circ$ menunjukkan bahwa ZSM-5 telah terbentuk (Pan et al., 2014), sedangkan beberapa puncak pada 2θ sekitar 26,19; 26,45; 27,53 merupakan kuarsa (Mohiuddin et al., 2016), dan pada sekitar 25,55 menunjukkan mordenit. Pola difraksi hasil sintesis ZSM-5 dengan suhu hidrotermal 150°C selama 48 jam (150-48) menunjukkan puncak pada sudut 2θ sekitar 5,85; 9,62; 22,31; 23,09; 23,72; 25,68;

27,74; sedangkan hasil sintesis pada suhu hidrotermal 150°C selama 72 jam (150-72) menunjukkan puncak pada sudut 2 θ sekitar 5,44; 9,79; 21,72; 22,28; 25,70; 26,33; 27,70; 27,90. Tampak bahwa semakin lama waktu hidrotermal puncak yang menunjukkan kekhasan ZSM-5 semakin berkurang dan mulai bertumbuh kristal mordenit di samping kuarsa (Pan, et al., 2014).

Pola difraksi hasil sintesis pada suhu 170°C selama 24; 48; dan 60 jam ditunjukkan juga pada Gambar 3. Pola difraksi hasil sintesis pada suhu 170°C selama 24 jam (170-24) menunjukkan puncak 2 θ sekitar 12,64; 18,74; 21,42; 22,38; 23,02; 24,78; 24,84; 25,44; 26,96;

30,10, sedangkan hasil sintesis selama 48 jam (170-48) menunjukkan puncak pada sudut 2 θ sekitar 12,58; 18,78; 21,38; 22,34; 23,06; 24,80; 24,84; 25,40; 26,86; 30,08. Difaktogram XRD sintesis ZSM-5 pada 170°C selama 72 jam (170-72) menunjukkan puncak pada sudut 2 θ sekitar 12,60; 18,80; 21,36; 22,28; 23,06; 24,82; 24,86; 25,76; 26,92; 30,14. Dari ketiga perlakuan di atas tidak terlihat adanya karakteristik puncak ZSM-5. Hal ini dikarenakan semakin tinggi suhu hidrotermal fasa metastabil ZSM-5 akan membentuk fasa yang lebih stabil seperti mordenit dan kuarsa (Mohiuddin et al., 2016)

Tabel 1. Data XRF metakaolin dan metakaolin terdealuminasi

No.	Oksida	Kadar (%b/b)		
		Metakaolin	Metakaolin terdealuminasi (M1)	Metakaolin terdealuminasi (M2)
1.	Al ₂ O ₃	38,60	13,00	-
2.	SiO ₂	54,30	82,20	96,00
3.	K ₂ O	0,72	0,31	0,21
4.	CaO	0,58	0,35	0,37
5.	TiO ₂	1,57	1,89	2,24
6.	V ₂ O ₅	0,03	0,02	0,02
7.	Cr ₂ O ₃	0,05	-	0,31
8.	MnO	0,04	0,03	-
9.	Fe ₂ O ₃	3,38	2,00	0,63
10.	NiO	0,49	0,07	0,06
11.	CuO	0,08	0,05	0,04
12.	ZnO	0,02	-	-
13.	Ga ₂ O ₃	0,04	0,05	-
14.	Re ₂ O ₇	0,07	-	-

Tabel 2. Bilangan gelombang vibrasi ulur dan tekuk pada sampel yang diukur dengan FTIR

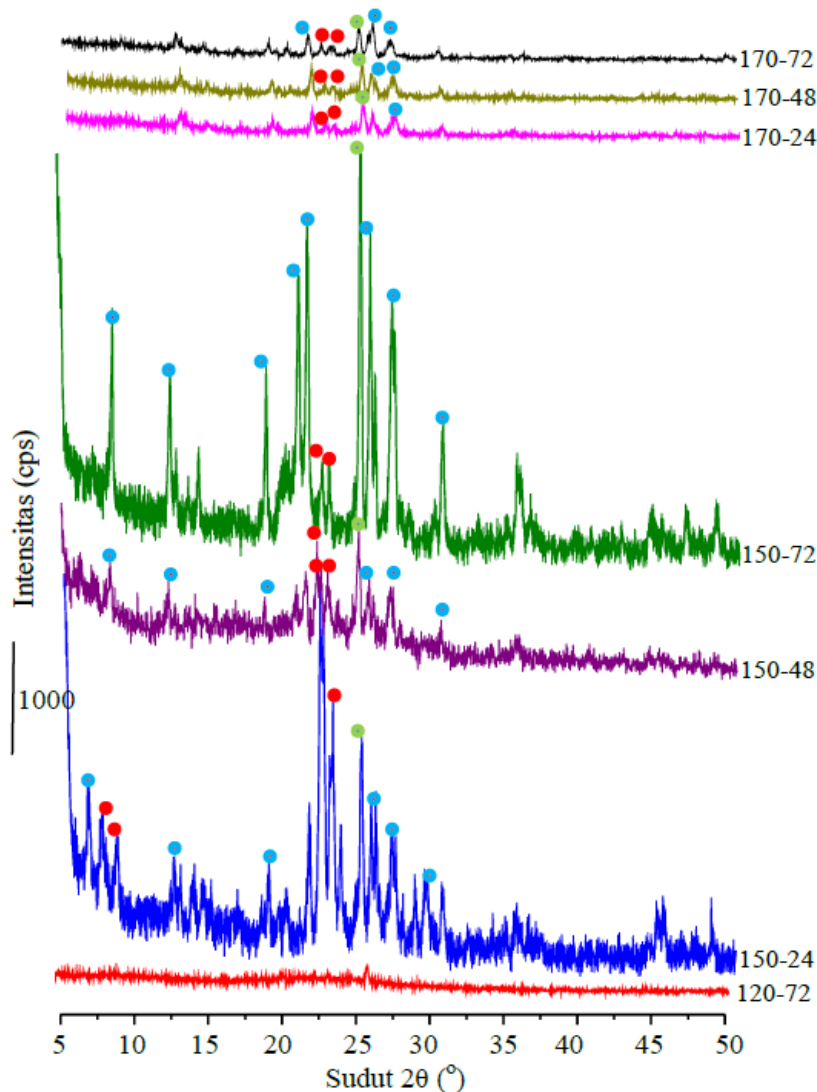
Sampel	Bilangan gelombang (cm ⁻¹)					
	Vibrasi ulur				D5R	Tekuk T-O
	Asimetri		Simetri			
eksternal	internal	Eksternal	internal			
120-72	-	1076	793	-	546	457
150-24	1227	1064	791	-	545	449
150-48	1228	1042	791	-	547	434
150-72	1228	1067	795	-	553	446
170-24	1226	1072	797	737	559	453
170-48	1228	1074	799	742	555	455
170-60	1228	1064,	777	694	557	457

Karakteristik vibrasi kerangka zeolit ditentukan dengan spektrofotometer FTIR. Gambar 4 menunjukkan vibrasi kerangka hasil sintesis pada berbagai suhu dan

waktu hidrotermal. Data selengkapnya tercantum pada Tabel 2. Berdasarkan data pada Tabel 2 dan diperkuat dengan Gambar 4 ditunjukkan bahwa hasil sintesis

yang dilakukan pada 120° C selama 72 jam (120-72) telah menunjukkan adanya pita serapan khas pada bilangan gelombang 546 yang menunjukkan adanya cincin 5 dari struktur pentasil, namun tidak tampak adanya pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1220 cm⁻¹. Hal ini menunjukkan sintesis dengan suhu hidrotermal 120°C selama 72 jam telah terbentuk ZSM-5 tetapi pembentukannya

belum sempurna. Terbentuknya ZSM-5 ditandai dengan munculnya pita serapan khas MFI pada bilangan gelombang sekitar 550 dan 1220 cm⁻¹. Pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 550 cm⁻¹ menunjukkan adanya cincin 5 dari struktur zeolit pentasil (D5R), sedangkan pita serapan pada bilangan gelombang sekitar 1220 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi ulur Si-O-T dengan T adalah Si atau Al



Gambar 2. Pola difraksi sinar-X hasil sintesis (●kuarsa, ●ZSM-5 dan ●mordenit)

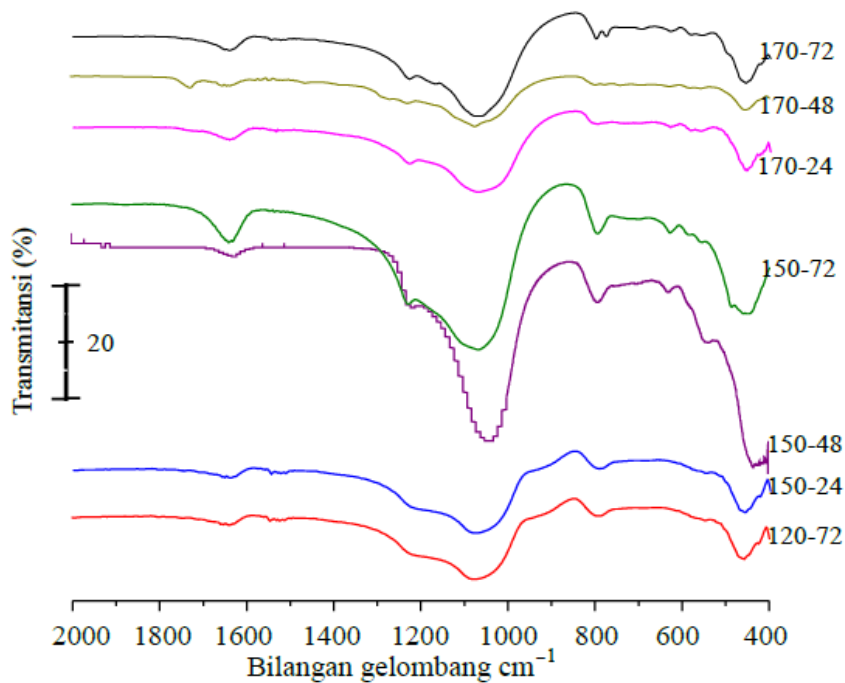
Berdasarkan Tabel 4 ditunjukkan pula bahwa hasil sintesis pada 150°C selama 24, 48, dan 72 jam menunjukkan terbentuknya pita khas untuk MFI yang mencirikan ZSM-5, demikian juga hasil sintesis pada 170° C selama 24, 48, dan 72 jam. Namun pada hasil sintesis pada 170° C selama 24,

48, dan 72 tidak hanya menunjukkan terbentuknya ZSM-5, karena semua hasil muncul pita vibrasi ulur simetri internal sekitar 700°C yang menunjukkan pita serapan mordenit (Li and Wu, 2003). Hal ini juga dapat dilihat pada Gambar 4. Berdasarkan spektra yang tercantum pada

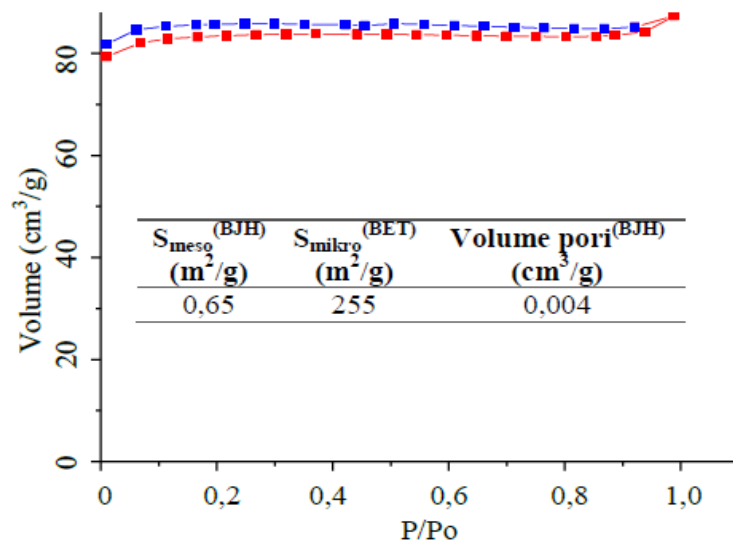
Gambar 4 ditunjukkan bahwa pita serapan ZSM-5 sangat rendah dan jauh lebih kecil dibandingkan sintesis pada suhu 150°C.

Untuk mengetahui pori padatan hasil sintesis dilakukan dengan adsorpsi/desorpsi nitrogen. Pada Gambar 5 disampaikan hanya satu hasil analisis pori hasil sintesis pada 170° C selama 48, yang menunjukkan bahwa kurva adsorpsi/desorpsi nitrogen sesuai dengan

type I untuk padatan mikropori, yang tampak adsorpsi dimulai pada tekanan rendah $P/P_0=0,0098$ meningkat tajam ke $P/P_0 = 0,0689$ kemudian linier serta tidak ada loop histeresis. Pada tabel yang disisipkan ditunjukkan bahwa luas permukaan sampel hampir keseluruhan mikropori, dengan volume pori yang sangat kecil, yaitu hanya $0,004 \text{ cm}^3/\text{g}$.



Gambar 4. Spektra FTIR hasil sintesis ZSM-5 pada suhu 120°C, 150°, dan 170°C



Gambar 5. Kurva adsorpsi/desorpsi nitrogen sampel hasil sintesis

Kesimpulan

Sintesis ZSM-5 dari metakaolin terdealuminasi dapat dilakukan pada suhu 150°C atau lebih selama 24 jam atau lebih, tetapi belum dihasilkan ZSM-5 murni, karena masih mengandung kuarsa dan mordenit. Sintesis pada suhu 150°C selama 24 jam menghasilkan ZSM-5 relatif paling sedikit pengotornya. Sintesis pada suhu 150°C menghasilkan kristal yang relatif lebih baik dibandingkan sintesis pada 170°C, karena sistesis pada

170°C menghasilkan padatan kristal dengan puncak jauh lebih pendek pada pola difraksinya, dan mengandung pengotor mordenit lebih banyak. Hasil sintesis menunjukkan bahwa padatan yang terbentuk adalah mikropori.

Ucapan terima kasih

Terima kepada Menteri Riset Teknologi dan Pendidikan Tinggi yang telah memberi dana riset PUPT, Nomor: 018/SP2H/LT/DRPM/2016, Tanggal 17 Februari 2016.

Daftar Pustaka

- Ali, I., Hassan, A., Shabaan, S., El-Nasser, K., 2017, Synthesis and characterization of composite catalysts Cr/ZSM-5 and their effects toward photocatalytic degradation of p-nitrophenol, *Arabian Journal of Chemistry*, 10, S2106–S2114
- Ayele, L., Pariente, J.P., Chebude, Y., Diaz, I., 2015, Synthesis of Zeolite A from Ethiopian Kaolin, *Microporous and Mesoporous*, 215, 29-36
- Biliget, T., Wang, Y., Nishitoba, T., Otomo, R., Park, S., Mochizuki, H., Kondo, J.N., Tatsumi, T., Yoko, T., 2017, Al distribution and catalytic performance of ZSM-5 zeolites synthesized with various alcohols, *Journal of Catalysts*, 353, 1-10
- Cheng, H., Liu, Q., Mac, S., Frost, R.L., 2012, The thermal Behavior of Kaolinite Intercalation Complexes-A Review, *Thermochimica Acta*, 545, 1-13
- Feng, H., Chuyi, L., Hong, S., 2008, Effect of Calcination Temperature of Kaolin Microspheres on the In Situ Synthesis of ZSM-5, *Catalyst Letters*, 129, 71-78
- Frantz, T.S., Ruiz, W.A., da Rosa, C.A., Mortola, V.B., 2016, Synthesis of ZSM-5 with High Sodium Content for CO₂ Adsorption, *Microporous and Mesoporous Materials*, 222, 209-217
- Hartati, H., Widati, A.A., Setyawati, H., Fitri, S., 2016, Preparation of Hierarchical ZSM-5 from Indonesian Kaolin by Adding Silica, *Chemistry & Chemical Technology*, Vol. 10, No. 1, 87-90
- Hartati, H., Widati, A.A., Dewi, T.K., Prasetyoko, D., 2017, Direct Synthesis of Highly Crystalline ZSM-5 from Indonesian Kaolin, *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 12 (2), 251-255
- Hartati, Akustia, A., Permana, I., Prasetyoko, D., 2016, Three-step Crystallization in Synthesis of ZSM-5 without Organic Template, *AIP Conference Proceedings*, 1718, 060002-1 - 060002-8
- Hartati, Widati, A.A., Kristanti, A.N., Purwaningsih, A., Alfiani, 2017, Organic Template Free Synthesis of ZSM-5 from Calcinated Indonesian Kaolin, *AIP Conference Proceedings*, 1888, 020024-1 - 020024-6
- Jiao, Y., Fan, X., Perdjon, M., Yang, Z., Zhang, J., 2017, Vapor-phase transport (VPT) modification of ZSM-5/SiC foam catalyst using TPAOH vapor to improve the methanol-to-propylene (MTP) reaction, *Applied Catalysis A, General*, 545, 104–112
- Johnson, E.B.G., Arshad, S.E., 2014, Hydrothermally Synthesized Zeolites based on Kaolinite: A Review, *Applied Clay Science* 97-98, 215-221

- Li, C. and Wu, Z., 2003, Microporous Materials Characterized by Vibrational Spectroscopies, dalam Handbook of Zeolites Science and Technology, Marcel and Dekker, New York
- Liu, Q., Wena, D., Yang, Y., Fei, Z., Zhanga, Z., Chena, X., Tanga, J., Cuia, M., Qiao, X., 2018, Enhanced catalytic performance for light-olefins production from chloromethane over hierarchical porous ZSM-5 zeolite synthesized by a growth-inhibition strategy, *Applied Surface Science*, 435, 945–952
- Mohiuddin, E., Isa, Y.M., Mdleleni, M.M., Sincadu, N., Key, D., Tshabalala, T., 2016, Synthesis of ZSM-5 from impure and beneficiated Grahamstown kaolin: Effect of kaolinite content, crystallisation temperatures and time, *Applied Clay Science*, 119, 213–221
- Niu, X., Gao, J., Wang, K., Miao, Q., Dong, M., Wang, G., Fan, W., Qin, Z., Wang, J., 2017, Influence of crystal size on the catalytic performance of H-ZSM-5 and Zn/H-ZSM-5 in the conversion of methanol to aromatics, *Fuel Processing Technology*, 157, 99–107
- Panpa, W., Jinawath, S., 2009, Synthesis of ZSM-5 zeolite and silicalite from rice husk ash, *Applied Catalysis B: Environmental*, 90 (3–4), 389–394
- Pan, F., Lu, X., Wang, Y., Chen, S., Wang, T., Yan, Y., 2014, Organic Template-free Synthesis of ZSM-5 Zeolite from Coal-Series Kaolinite, *Materials Letters*, 115, 5–8
- Prasetyoko, D., Ayunanda, N., Fansuri, H., Hartanto, H., Ramli, Z., 2012, Phase Transformation of Rice Husk Ash in the Synthesis of ZSM-5 without Organic Template, *ITB J. Sci.*, 44 A (3), 250–262
- Rustam, Ediati, R., Septiyana, B., Zein, Y.M., Bahruji, H., Qoniah, I., Hartati, Nur, H., Prasetyoko, D., 2017, Direct synthesis of ZSM-5 from kaolin and the influence of organic template, *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 13(2), 137–142
- Wu, T., Chen, S., Yuan, G., Cao, Y., Su, K., 2017, Enhanced catalytic performance in butylene cracking by hierarchical surface silicon-rich ZSM-5, *Fuel Processing Technology* 167, 162–170