

## IMPREGNASI NIKEL KLORIDA PADA ZEOLIT-Y UNTUK KATALIS HIDRORENGKAH MINYAK BUMI

Sriatun

Jurusan Kimia FMIPA UNDIP Semarang  
Jl. Prof. H. Soedarto, SH Tembalang, Semarang

### ABSTRAK

Telah dilakukan impregnasi nikel klorida pada zeolite-Y dan penggunaannya untuk katalis hidrorengkah. Zeolit-Y sintetik dimodifikasi dengan menambahkan amonium nitrat 2 M, dan dikalsinasi selama 5 jam pada suhu 450°C. Kemudian, produk diimpregnasi dengan nikel klorida dalam etanol. Konsentrasi larutan klorida nikel masing-masing adalah 0,4%, 0,6%, 0,8%, 1,0%, 1,2% dan 1,6%. Karakter Ni/zeolit-Y dan H/zeolit-Y diperoleh dengan mengukur kandungan nikel dan kristalinitas. Pengujian aktivitas katalis dilakukan menggunakan proses hidrorengkah pada suhu 350°C dan menggunakan umpan fraksi 150-230°C dari minyak mentah Minas. Produk perengkahan cair dianalisis dengan kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS). Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa ada peningkatan kandungan nikel pada H/zeolit-Y setelah proses impregnasi. Dari pengukuran kristalinitas, diketahui bahwa kristalinitas relatif H/zeolit-Y setelah impregnasi menurun sekitar 26 - 28%. Uji aktivitas menunjukkan bahwa Cairan Hasil Perengkahan (CHP) tertinggi sebesar 55% (diisikan Ni 2,51%). Selain itu, kami mendapat informasi bahwa Ni/zeolite-Y dapat mengubah senyawa C<sub>13</sub>-C<sub>23</sub> dari umpan dan menghasilkan fraksi C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> sebagai senyawa baru.

**Kata kunci:** *imprgenasi, nikel klorida, zeolit-Y, hidrorengkah*

### ABSTRACT

Impregnation of nickel chloride onto the Y-zeolite and their utilization for hydrocracking catalyst have be done. The synthetic Y-zeolite was modified by added of ammonium nitrat 2 M, then these were calcinated for 5 hours at 450°C. Furhter, the product was impregnated with nickel chloride in ethanol. The concentration of nickel chloride solution were 0,4 %, 0,6%, 0,8%, 1,0%, 1,2% and 1,6%, respectively. The character of Ni/Y-zeolite and H/Y-zeolite were conducted by measuring nickel content and crystallinity. Activity test of catalyst was carried out in hydrocracking procees at 350°C and 150-230°C fraction of Minas Crude Oil was used as feed. Finally, the liquid product was analyzed by gas chromatograph-mass spectroscopy. The result of this experiment showed that nickel content onto H/Y zeolite after impregnation process increase. From the measuring of crystallinity, it has been known that relative crystallinity of H/Y-zeolite after impregnation was decrease about 26 – 28%. The test of activity showed that the highest of CHP was 55% (loaded Ni 2,51%). In addition, we got information that Ni/Y were able to convert the C<sub>13</sub>-C<sub>23</sub> coumpound of the feed, to produce the C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub> as new coumpound.

**Key words:** *imprgenation, nickel clroride, Y-zeolite, hydrocracking*

### PENDAHULUAN

Pada dasawarsa tahun terakhir tercatat bahwa peningkatan konsumsi bahan bakar minyak sekitar 6,4% sedangkan peningkatan produksi hanya 1,3%. Kondisi ini menuntut usaha-usaha untuk melakukan efisiensi pengolahan minyak bumi yaitu dengan proses perengkahan terkatalisis.

Pada proses perengkahan dengan hidrogen (hidrorengkah) terjadi konversi fraksi berat minyak bumi menjadi fraksi ringan. Dalam menggunakan katalis perlu dipertimbangkan kemampuan katalis dalam mengadsorpsi reaktan

maupun mendesorpsi produk karena hal ini berkaitan erat dengan aktivitas dan selektivitasnya pada produk tertentu. Keberhasilan proses ini diharapkan mampu menyeimbangkan antara ketersediaan dan tingkat kebutuhan bahan bakar minyak fraksi ringan. Untuk itu pada proses hidrorengkah perlu dipilih katalis yang sesuai sehingga dapat diperoleh fraksi ringan semaksimal mungkin.

Zeolit merupakan kristal aluminosilikat tiga dimensi. Adanya bentuk, rongga dan pori yang spesifik menjadikan zeolit sebagai material multiguna yaitu dimanfaatkan sebagai penapis

molekuler, penukar ion (anion maupun kation), adsorben dan katalisator (Hamdan, 1992).

Biasanya logam-logam dari golongan transisi digunakan sebagai katalis. Namun mengingat penggunaan logam dalam jumlah besar tidaklah menguntungkan karena biayanya mahal. Selain itu pada temperatur tinggi, logam dalam bentuk bubuk seringkali mengalami aglomerasi, maka diperlukan bahan pengemban untuk mengatasinya. Dalam hal ini dapat memanfaatkan zeolit. Logam diembankan pada padatan zeolit melalui impregnasi atau pertukaran kation. Adanya logam dalam zeolit menjadikan material ini bersifat sebagai katalis bifungsional. Sifat ini pula yang dapat meningkatkan selektivitasnya sebagai katalis.

Penelitian dan pemanfaatan zeolit sebagai material pengemban telah lama dilakukan antara lain penelitian yang dilakukan di Jepang. Negara ini telah menggunakan zeolit alam sekitar 100.000 ton pada tahun 1990-an (bulletin PPTM, 1991). Untuk zeolit sintetis, industri perminyakan telah menggunakan zeolit-Y dalam proses perengkahan (Luengo, Yates, 1995). Dari penelitian Romero *et al* (1997) diketahui bahwa untuk mengembangkan logam ke dalam zeolit diperlukan prekursor yang sesuai, diketahui pula bahwa prekursor anorganik lebih baik karena tidak meninggalkan deposit karbon.

Dalam penelitian ini modifikasi zeolit-Y dilakukan dengan cara mengembankan logam nikel dari prekursor NiCl<sub>2</sub> secara impregnasi. Hasil modifikasi berupa Ni/zeolit-Y selanjutnya dimanfaatkan untuk meningkatkan aktivitas hidrorengkah minyak bumi fraksi 150 – 230°C menjadi fraksi bensin.

#### **METODE PENELITIAN**

Dalam penelitian ini terdapat beberapa tahap yaitu:

##### **Penyiapan sampel umpan**

Pada tahap ini sampel minyak bumi mentah dari kilang minyak Cepu didestilasi pada temperatur 150 – 230°C pada tekanan 76 CmHg. Fraksi

destilat digunakan sebagai umpan dalam uji aktivitas katalis Ni/zeolit-Y.

##### **Transformasi Na/zeolit-Y menjadi H/zeolit-Y**

Zeolit-Y sintetis yang digunakan berupa Na/zeolit-Y. Na/zeolit-Y terlebih dahulu dibuat dalam bentuk asam H/zeolit-Y yaitu dengan menambahkan amonium nitrat 3 M, kemudian digojog selama 24 jam. Selanjutnya disaring dengan kertas *Whatmann* 42 dan dicuci dengan akuades hingga pHnya netral, residu dikeringkan dan dikalsinasi selama 5 jam pada temperatur 450°C.

##### **Modifikasi zeolit-Y dengan prekursor NiCl<sub>2</sub>**

Pengembanan logam nikel dilakukan dengan mencampur H/zeolit-Y dengan larutan NiCl<sub>2</sub> dalam etanol. Konsentrasi larutan NiCl<sub>2</sub> dibuat bervariasi yaitu 0,4%; 0,6%; 0,8%; 1,0% dan 1,2%. Campuran dibuat pada pH 6, kemudian digojog selama 24 jam. Setelah pelarut diuapkan, produk dikeringkan dan kemudian diaktivasi dengan cara kalsinasi pada temperatur 450°C selama 5 jam dengan aliran gas nitrogen, oksidasi dengan gas oksigen pada temperatur 350°C selama 3 jam. Setelah dingin direduksi dengan gas hidrogen selama 3jam pada temperatur 300°C.

##### **Uji aktivitas**

Minyak bumi fraksi 150 –230°C dimasukkan ke dalam kolom reaktor (sebagai umpan), kemudian saringan diletakkan di atasnya, diberi *glasswool* dan katalis. Adapun perbandingan berat umpan:katalis adalah 2:1. Reaksi dilakukan pada temperatur 300°C dialiri gas hidrogen dengan laju 100 ml/menit. Cairan hasil reaksi ditampung dan dianalisa.

##### **Analisis**

Analisis kandungan logam nikel dengan menggunakan spektroskopi serapan atom (AAS).

Analisis cairan hasil hidrorengkah (CHP) dilakukan dengan kromatografi gas (GC) dan kromatografi gas – spektroskopi massa (GC/MS) untuk mengetahui komponen penyusunnya,

selanjutnya diolah dengan mengacu pada metode yang digunakan oleh Arroyo (2000).

Definisi konversi mengacu pada metode yang digunakan Arroyo yaitu (luas area umpan - luas area CHP)/ luas area umpan (ditentukan dari data kromatografi gas). Selektivitas adalah selisih luas area CHP dan umpan dibagi jumlah total selisih keduanya.

$$X_i = (F_i^o - F_i)/F_i^o \times 100\%$$

$$X = \sum Y_i X_i$$

$$S_i = (F_i - F_i^o)/\sum(F_i - F_i^o) \text{ dengan catatan } F_i > F_i^o$$

Di mana:  $X_i$ : konversi komponen ke-i,  $X$ : konversi total,  $F_i^o$ : luas area komponen ke-i pada umpan,  $F_i$ : luas area komponen ke-i pada CHP,  $Y_i$ : fraksi mol komponen ke-i pada umpan (dihitung dengan membandingkan luas area per komponen dibagi luas total area pada umpan),  $S_i$ : Selektivitas komponen ke-i

Rumusan di atas digunakan untuk mencari besarnya komponen penyusun CHP.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

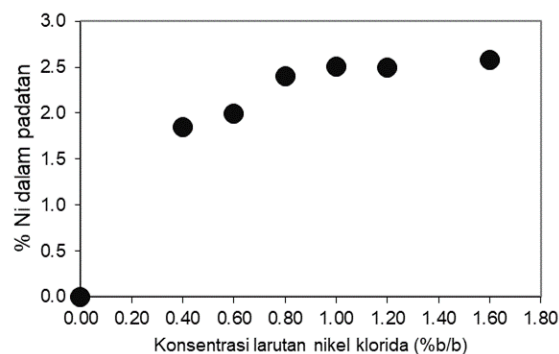
Pada bab pembahasan ini akan dipaparkan hasil-hasil penelitian mengenai karakter katalis dengan variasi konsentrasi serta pengaruhnya terhadap aktivitas katalitik pada proses hidrorengkah minyak bumi fraksi 150 –230°C. Karakter katalis dapat diidentifikasi dengan melakukan beberapa analisis seperti pengukuran kandungan logam nikel dan pengukuran kristalinitas.

### Pengaruh konsentrasi larutan nikel klorida terhadap jumlah nikel teremban

Dengan mengetahui kandungan logam nikel dapat diketahui pengaruh variasi konsentrasi terhadap jumlah nikel yang terembankan dalam padatan katalis. Hubungan konsentrasi larutan nikel klorida terhadap jumlah nikel teremban ditunjukkan pada gambar 1.

Pada gambar tersebut terdapat kecenderungan bahwa kandungan logam nikel teremban pada padatan semakin meningkat dengan bertambahnya konsentrasi larutan nikel klorida

(prekursor). Hal ini dapat dipahami karena semakin besar konsentrasi ion nikel dalam larutan maka semakin besar kemungkinan ion nikel tersebut bertumbukan dan berinteraksi dengan padatan. Selain itu makin besar konsentrasi larutan menyebabkan perbedaan potensial kimia yang besar pula, hal ini mengakibatkan ion nikel lebih mudah berinteraksi dengan padatan.



**Gambar 1.**Hubungankonsentrasi larutan nikel klorida terhadap % nikel teremban

Dari data tersebut juga dapat dikatakan bahwa zeolit H/Y yang digunakan mempunyai kapasitas adsorpsi yang relatif kecil. Fenomena ini dapat ditinjau dari dua segi yaitu pertama, kecilnya persentase nikel yang teremban dalam padatan kemungkinan disebabkan oleh adanya logam Na dalam zeolit setelah proses pertukaran kation dengan larutan amonia. Hasil pengukuran logam Na memberikan informasi bahwa padatan zeolit H/Y masih mengandung logam Na sebesar 32%, ini berarti belum seluruh NaY berubah menjadi bentuk asamnya. Pada proses impregnasi dengan larutan nikel klorida, kation  $Ni^{2+}$  harus mampu menggantikan kation  $H^+$  pada zeolit. Oleh karena padatan zeolit masih mengandung kation  $Na^+$ , maka kation  $Ni^{2+}$  sulit menggantikan kation tersebut. Hal ini mengakibatkan pengembanan logam nikel dalam zeolit relatif kecil. Kedua adalah faktor pelarut, dalam proses impregnasi ini digunakan pelarut etanol. Kemungkinan ionisasi garam nikel klorida dalam etanol tidak sebesar jika dalam air, akibatnya jumlah ion  $Ni^{2+}$  dalam etanol yang berinteraksi dengan padatan lebih sedikit. Di samping itu, struktur etanol lebih

bulky (meruah) dibanding air, sehingga penetrasi ion  $Ni^{2+}$  pada padatan berkurang.

**Pengaruh konsentrasi larutan nikel klorida terhadap kristalinitas padatan pengemban**

Kristalinitas padatan sangat dipengaruhi oleh keasaman, maka impregnasi dilakukan secara serentak pada kondisi yang sama yaitu pada pH 6, pada pH yang sama diharapkan spesies nikel dalam larutan juga sama. Dimungkinkan keberadaan nikel dalam padatan akan mempengaruhi kestabilan kristal. Penentuan kristalinitas padatan katalis dilakukan dengan menjumlahkan intensitas puncak-puncak khas, di mana puncak-puncak khas untuk zeolit Y terdapat pada sudut difraksi ( $2\theta$ ) 6,335°; 10,310°; 12,050°; 15,875°; 20,585°; 23,885° dan 31,045° (Gallezout, 1984). Hasil pengukuran kristalinitas padatan katalis disajikan pada tabel 1.

Tabel 1 Tabel kristalinitas relatif padatan Zeolit Ni/Y pada berbagai konsentrasi larutan nikel klorida terhadap kristalinitas Zeolit H/Y

Sudut Difraksi ( $2\theta$ )	Intensitas Puncak (cacah)				
	HY	Konsentrasi larutan nikel klorida (% b/b)			
		0,4	0,8	1,0	1,2
6,335	702	119	172	146	135
10,310	376	92	100	77	94
12,050	350	88	85	92	94
15,875	630	169	193	182	180
20,585	404	96	112	128	108
23,885	488	193	169	172	180
31,045	166	48	55	56	52
Total	3116	805	886	853	843
Kristalinitas Relatif (%)	100	26	28	27	27

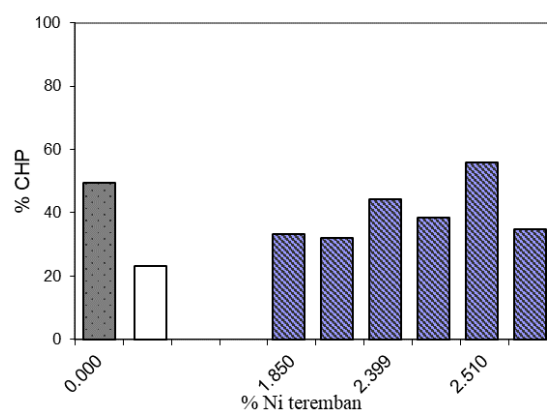
Dari tabel 1 terlihat adanya penurunan intensitas baik pada puncak-puncak khas maupun intensitas total pada katalis. Ditinjau dari perbedaan kristalinitas zeolit H/Y sebelum dan setelah proses impregnasi dengan larutan  $NiCl_2$ , adanya penurunan kristalinitas kemungkinan disebabkan oleh beberapa faktor. Pertama,

penurunan kristalinitas mungkin dikarenakan logam nikel masuk ke dalam situs-situs kerangka padatan zeolit H/Y. Keberadaan nikel ini mengakibatkan terjadinya ikatan koordinasi antara nikel dengan atom oksigen, sehingga terjadi penataan ulang dan menghasilkan situs asam Lewis yang menguntungkan sebagai sisi aktif katalis (Arif, 2001; Barrer 1978). Kedua, pada saat proses impregnasi larutan nikel klorida dengan Zeolit H/Y terjadi penurunan pH sistem dari 10 menjadi 6, hal ini mengakibatkan perubahan spesies alumina pada zeolit. Perubahan ini dapat mengakibatkan lepasnya alumina dari struktur sehingga terjadi kerusakan pada kristal (dealuminasi).

Untuk mengetahui keberhasilan proses impregnasi  $NiCl_2$  pada zeolit H/Y ini sebagai katalis perlu dilakukan uji aktivitas, maka pada sub bab ini akan dibahas hubungan jumlah nikel pada padatan terhadap jumlah pembentukan CHP dan komposisinya.

**Pengaruh Jumlah Nikel Teremban terhadap Persentase Cairan Hasil Hidrorengkah (CHP)**

Proses hidrorengkah menghasilkan gas, cair dan juga padatan (kokas), tetapi pada bagian ini hanya akan dibahas produk yang berupa cairan. Hubungan jumlah nikel teremban dengan persentase CHP dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 2 Hubungan % nikel teremban dengan % CHP

Pada gambar 2 tampak bahwa % CHP hasil hidrorengkah termal adalah hampir dua kali

lebih besar daripada dengan zeolit H/Y, sedangkan dengan Ni/Y diperoleh hasil bervariasi dari 32 – 55%. CHP merupakan produk hidrorengkah berupa cairan dengan berat molekul sedang ( $C_{11} - C_{25}$ ).

Pada dasarnya reaksi hidrorengkah merupakan reaksi *endoterm* yang memerlukan energi besar. Dengan reaksi termal maupun katalitik mestinya hasil yang diperoleh tidak banyak berbeda, sehingga orang akan memilih menggunakan katalis hanya semata-mata efisiensinya. Kecepatan pemecahan ikatan karbon-karbon tergantung pada temperatur dan waktu kontak (*contact time*), di mana parameter ini berpengaruh terhadap pembentukan fasa saat reaksi berlangsung. Ternyata kondisi ini mempengaruhi distribusi produk (fasa gas, cair dan padat) yang dihasilkan pada hidrorengkah (Knight, 1975).

Pada temperatur tinggi dengan waktu kontak pendek akan menghasilkan fasa gas dan cair lebih banyak karena dengan waktu yang pendek kemungkinan karbon-karbon untuk berpolimerisasi akan berkurang. Dengan adanya katalis pemecahan ikatan karbon-karbon tidak mutlak tergantung pada temperatur. Hadirnya katalis pada hidrorengkah dapat mempersingkat waktu reaksi sehingga kemungkinan produk berupa gas atau cair lebih besar. Namun penggunaan zeolit H/Y sebagai katalis kurang menguntungkan karena gas yang terbentuk tidak mampu terkondensasi oleh alat sehingga cairan yang diperoleh sedikit.

Data-data sebelumnya menunjukkan kenaikan konsentrasi larutan nikel klorida kurang berpengaruh terhadap tingkat kristalinitas, sehingga karakter katalis ini kurang berpengaruh terhadap pembentukan jumlah CHP. Dengan demikian dapat diprediksikan bahwa yang berpengaruh dalam pembentukan CHP adalah pendistribusian logam nikel tersebut di dalam padatan.

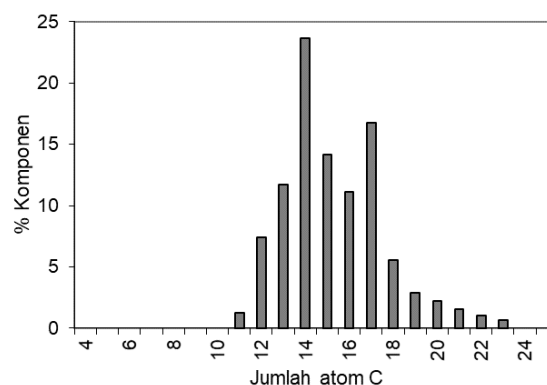
Pada gambar 3.2 juga terlihat bahwa tidak terdapat hubungan linier antara jumlah nikel

terreban dengan persentase CHP atau dengan kata lain pada variasi jumlah nikel terreban dihasilkan persentase CHP yang bervariasi pula. Persentase CHP tertinggi yang diperoleh dengan menggunakan Zeolit Ni/Y pada jumlah nikel terreban 2,51%.

Padatan pengemban dengan bentuk dan ukuran pori yang spesifik mempunyai selektivitas terhadap reaktan. Hanya reaktan yang mempunyai bentuk dan ukuran sesuai yang dapat teradsorpsi dan berinteraksi lebih lanjut. Adanya logam nikel pada padatan pengemban berfungsi sebagai situs aktif katalitik. Keadaan ini berpengaruh terhadap pembentukan intermediet reaktan yang telah teradsorpsi pada tahap sebelumnya. Bentuk intermediet yang berbeda-beda akan menghasilkan produk yang berbeda pula. Ini berarti adanya logam nikel akan berpengaruh pada selektivitas produk. Hal ini dapat diamati terutama pada CHP hasil hidrorengkah tanpa katalis dan hasil hidrorengkah dengan katalis zeolit Ni/Y yang sudah diimpregnasi dengan nikel klorida.

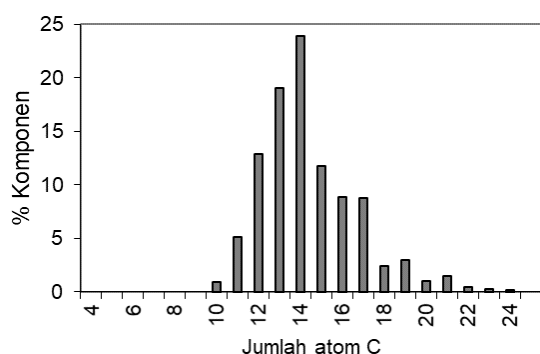
#### Pengaruh jumlah nikel terreban terhadap susunan komponen CHP

Komponen dalam CHP ditentukan dengan analisis menggunakan kromatografi gas-massa (GC-MS). Puncak kromatogram CHP yang munculnya di bawah waktu retensi umpan merupakan produk hidrorengkah. Sebagai perbandingan, penentuan komponen juga dilakukan terhadap umpan minyak bumi fraksi 150 – 230°C.



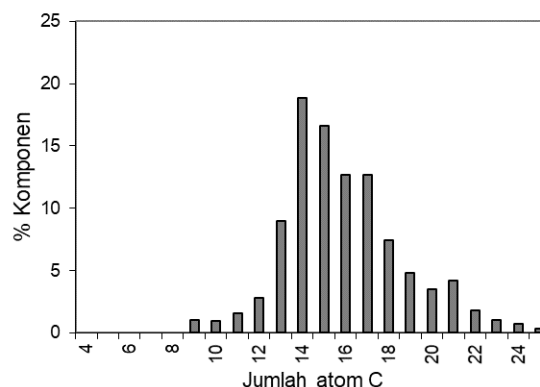
Gambar 3. Komponen penyusun minyak bumi fraksi 150-230°C

Umpan terdiri dari fraksi kerosen ( $C_{11}$ - $C_{17}$ ) dan fraksi pertengahan ( $C_{18}$ - $C_{23}$ ) dengan komponen tertinggi  $C_{14}$  kemudian diikuti  $C_{17}$  dan  $C_{15}$ . Komponen CHP termal terdiri dari  $C_{10}$ - $C_{23}$  (gambar 4) dengan komponen utama  $C_{14}$ ,  $C_{13}$  dan  $C_{12}$ . Komponen  $C_{17}$  pada CHP ini kemungkinan telah direngkah menjadi komponen lebih kecil yaitu  $C_{10}$ - $C_{13}$  terbukti terjadi peningkatan persentase pada komponen-komponen tersebut. Pada gambar terlihat bahwa hidrorengkah termal tidak mengandung komponen  $C_7$ ,  $C_8$  dan  $C_9$ .



Gambar 4. Komponen penyusun CHP hidrorengkah termal

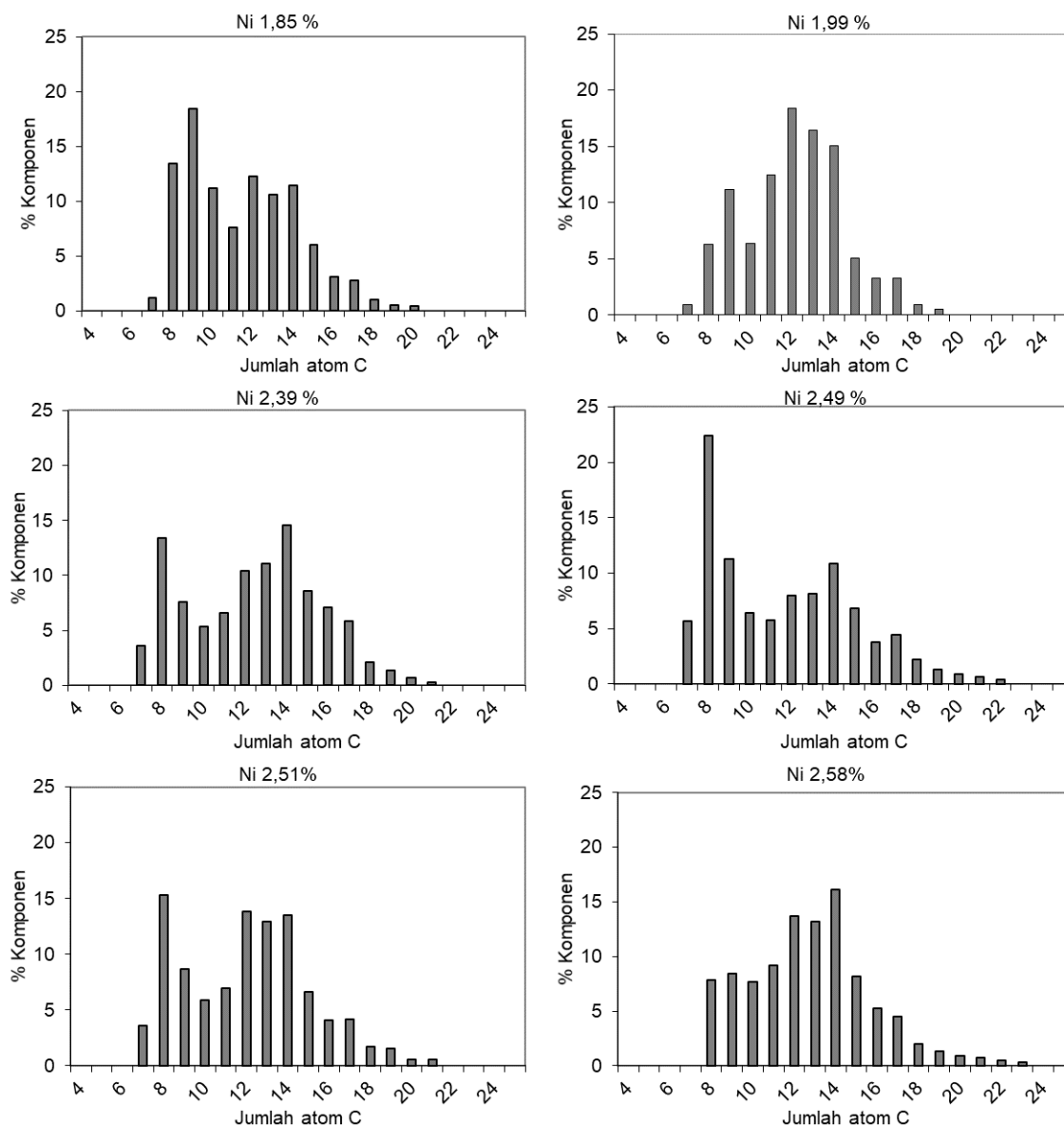
Pada CHP hasil hidrorengkah dengan katalis H/zeolit-Y (gambar 5) tidak mengandung komponen  $C_7$ ,  $C_8$  tetapi sudah mulai muncul komponen  $C_9$  dan  $C_{10}$ . Komponen ini muncul karena pada katalis H/zeolit-Y mengandung situs asam yang dapat mengkatalisis proses hidrorengkah sehingga mampu mempertahankan komponen hidrokarbon berantai pendek yang terbentuk. Di samping itu H/zeolit-Y mempunyai bentuk dan ukuran pori yang sesuai untuk mengadsorbsi komponen tersebut.



Gambar 5. Komponen penyusun CHP hidrorengkah dengan katalis H/zeolit-Y

Katalis Ni/zeolit-Y pada jumlah nikel yang bervariasi menghasilkan komponen baru  $C_7$ - $C_{10}$  kecuali pada konsentrasi tinggi komponen baru tidak mengandung  $C_7$ . Komposisi penyusun CHP pada berbagai jumlah nikel yang teremban dapat dilihat pada gambar 6. Komponen utama CHP hasil hidrorengkah dengan katalis Ni/zeolit-Y adalah  $C_8$ . Komponen-komponen pada CHP yang mengalami pengurangan persentase adalah  $C_{13}$ - $C_{23}$  pengurangan persentase komponen utama terlihat nyata. Ini menunjukkan telah terjadi pemecahan ikatan karbon-karbon pada ikatan  $\sigma$  (tunggal) maupun ikatan  $\pi$  (ganda) pada komponen-komponen tersebut menjadi komponen lebih kecil.

Katalis Ni/zeolit-Y mempunyai aktivitas yang baik untuk meningkatkan produk CHP terbukti mampu menghasilkan komponen  $C_7$ . Aktivitas katalis Ni/zeolit-Y dipengaruhi oleh dua hal yaitu sifat katalitik dari bahan pengemban H/zeolit-Y dan sifat katalitik dari logam nikel yang diembankan. Fungsi katalis H/zeolit-Y adalah menghasilkan komponen  $C_9$ , ini berarti fungsi logam nikel sebagai katalis adalah menghasilkan komponen  $C_7$  dan  $C_8$  serta meningkatkan persentase tiap komponen tersebut.



**Gambar 6.** Komposisi komponen penyusun CHP hasil hidrorengkah dengan katalis Ni/zeolit-Y pada berbagai variasi nikel teremban

### KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan serta uraian pembahasan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Semakin besar konsentrasi larutan nikel klorida maka semakin besar pula jumlah nikel yang teremban dalam padatan. Kristalinitas relatif zeolit H/Y setelah ada nikel adalah turun, besarnya konsentrasi larutan nikel klorida tidak mempengaruhi kristalinitas.
2. Reaksi hidrorengkah dengan katalis Ni/zeolit-Y lebih baik dibanding katalis H/zeolit-Y maupun termal.

### DAFTAR PUSTAKA

- Arief, B., 2001, Modifikasi Abu Layang dan Zeolit-Y dan Sifatnya sebagai Katalis Hydrocracking Fraksi Minyak Bumi”, Tesis S-2 UGM, Yogyakarta.
- Arroyo, J.A.M, Martens, G.G, Froment, G.F, Marin, G.B, Jacobs, P.A and Martens, J.A, 2000, Hydrocracking and Isomerization of n-paraffin mixtures and hydrotreated gasoil on Pt/ZSM-22:confirmation of pore mouth and key-lock catalysis in liquid phase, Applied Catalysis A: General, Elsevier Science, 9-22.
- Barrer, R.M., 1978, Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, London and New York.

- Buletin PPTM, 1991, "Tinjauan terhadap Kegiatan penelitian Karakteristik dan Pemanfaatan Zeolit Indonesia yang Dilakukan PPTM Periode 1980 – 1991, Vol. 13, No. 4, Pusat pengembangan Teknologi Mineral, Bandung.
- Gallezout, P., 1984, X-ray Technique in Catalysis, dalam Anderson, J.R., Catalysis Science and Technologies, Vol. 5, 244 – 269.
- Hamdan, H., 1992, Introduction to Zeolite Synthesis, Characterization and Modification, 1<sup>st</sup> Edition, Universiti Teknologi Malaysia, Kualalumpur.
- Knight, W.N.N. and Peniston-Bird, M.L., 1975, Cracking and Reforming, dalam Hobson, G.D., Modern Petroleum Technology, Applied Science Publisher London, 278 – 344.
- Luengo, M.A.M dan Yates, M. 1995, Zeolitic Materials as Catalysts for organic synthesis, Journal of Material Science, Vol. 30, 4483-4491.
- Romero, M.D., Calles, J.A. and Rodriguez, 1997, An Influence of the Preparation Method and Metal Precursor Compound on the Bifunctional Ni/HZSM-5 Catalysis, Ind. Eng. Chem. Res., 36: 3533-3540.