

Sintesis ZSM-5 dari Fly Ash Sawit dengan Variasi Waktu Sintesis dan Waktu Kalsinasi

Rafif Sauqi, Fajril Akbar, dan Yelmida

Laboratorium Teknik dan Reaksi Kimia

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293

Email : rafif.sauqi@yahoo.com

ABSTRAK

Fly ash contains many elements of the high silica used as a source of silica for the synthesis of ZSM-5. ZSM-5 zeolite synthesis is one that is widely used in industry mainly as a catalyst. This is due to the ZSM-5 has a high activity and selectivity in several hydrocarbon conversion reactions. This study aimed to the synthesis of ZSM-5 of fly ash as a silica source without using templates with the time variation of the synthesis and calcination time. Synthesis performed in autoclaf at 190 ° C with a temperature variation of synthesis time 16, 18, 20 and 22 hours, calcination is done in a furnace to a temperature of 500 0 C with a variation of calcination time 4 hours, 5 hours and 6 hours. Synthesis products were analyzed by FTIR. The results showed that the best conditions for the synthesis of ZSM-5 from fly ash oil is at synthesis time of 20 hours and calcination time 4 hours. The content of ZSM-5 produced in the x-ray analysis is as much as 3%.

Keyword : *Fly ash, ZSM-5, FTIR, and XRD*

1. Pendahuluan

Limbah industri kelapa sawit terdiri dari limbah cair, padat dan gas. Abuterbang (*Fly Ash*) yang merupakan limbah padat dari boiler

pada pabrik kelapa sawit selama ini belum banyak dimanfaatkan. *Fly Ash* limbah padat pabrik kelapa sawit berasal dari sabut dan cangkang mengandung silika berturut-turut

61,1 % dan 76,2 % berat (Zahrina, 2003).

Fly Ash sawit yang berkadar silika tinggi dapat digunakan sebagai sumber silika pada sintesis ZSM-5. Penggunaan limbah padat abu sawit sebagai sumber silika pada sintesis ZSM-5 juga akan turut mengurangi biaya produksi ZSM-5 (Zahrina, 2010). Febrianto (2010) melakukan sintesis ZSM-5 dari *Fly Ash* sawit dengan nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ antara 30-40, nisbah molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 7,4. Sintesis dilakukan dalam sistem tertutup pada rentang temperatur 150-190⁰C pada waktu 18 jam. Berdasarkan hasil spektrum infra-merah, kondisi terbaik untuk sintesis ZSM-5 dari *Fly Ash* sawit adalah pada nisbah molar Si/Al 40 dan temperatur sintesis 150⁰C. Vempati (2002) mengklaim bahwa ZSM-5 akan diperoleh pada nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35 pada temperature 190⁰C selama 18 jam dengan nisbah molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 7,4. Sulistyanto (2010), melakukan penelitian sintesis ZSM-5 tanpa templat dari fly ash sawit dengan variasi nibah molar Si/Al dan waktu sintesis. Dengan temperature

kalsinasi 500 ⁰C.

Pada penelitian ini, akan disintesis ZSM-5 dari *fly ash* hasil pembakaran pada boiler dari pabrik kelapa sawit, sebagai sumber silikanya. Sintesis ZSM-5 pada penelitian ini akan memvariasikan waktu kalsinasi dan waktu sintesis.

Struktur ZSM-5 mempunyai konfigurasi pola yang terdiri dari tiga grup fungsional dasar yaitu Al_2O_3 , SiO_2 dan Na_2O . ZSM-5 sering dideskripsikan ke dalam grup fungsional ini dan pola zeolit tergantung pada rasio grup ini. Rasio grup ini khususnya rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ merupakan indikator penting dari sifat-sifat zeolit. Rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ berada pada kisaran 15 - 150 dan rasio molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kisaran 2-10. Ketahanan asam dan stabilitas termal meningkat seiring meningkatnya rasio molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (Vempati, 2002).

Pada mulanya, ZSM-5 dibuat menggunakan templat organik dalam campuran sintesisnya. Templat organik ini membantu dalam pembentukan struktur pori ZSM-5. Penggunaan templat menjadikan biaya produksi ZSM-5 lebih besar

karena 50 % biaya produksi digunakan untuk templat.

ZSM-5 dapat juga dibuat menggunakan basa inorganik seperti NaOH. Penambahan NaOH disesuaikan dengan rasio molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yaitu antara 2-10. Vempati (2002) menyatakan bahwa rasio molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang sebaiknya digunakan adalah 7,4.

Vempati (2002) telah mensintesa ZSM-5 menggunakan sumber silika abu sekam padi dan tanpa templat. Sintesis ZSM-5 tanpa menggunakan templat dapat mengurangi biaya produksi ZSM-5. Nilai paling umum kandungan silika (SiO_2) dalam abu sekam padi adalah 94 – 96 % dan apabila nilainya mendekati atau dibawah 90% kemungkinan disebabkan oleh sampel sekam yang telah terkontaminasi oleh zat lain yang kandungan silikanya rendah (Houston, 1972; Prasad, 2000). Penggunaan produk sisa seperti abu sekam padi sebagai sumber silika tersebut juga akan menurunkan biaya produksi ZSM-5.

ZSM-5 disintesa pada sistem tertutup. Campuran bahan baku dipanaskan pada temperatur antara 150°C - 220°C . Waktu pemanasan berkisar antara 6 - 40 jam dan Vempati (2002) menyarankan waktu pemanasan antara 18 - 24 jam. Zahrina dkk (2006) memperoleh ZSM-5 pada temperatur 190°C , nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25 selama 18 jam dengan menggunakan silika terpresipitasi sebagai sumber silika dan natrium aluminat sebagai sumber alumina.

Putro dan Prasetyoko (2007) mensintesis ZSM-5 dengan menggunakan abu sekam padi sebagai sumber silika. Abu sekam padi dipanaskan hingga suhu 600°C menghasilkan abu sekam padi putih. Sintesis ZSM-5 ini dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal dengan suhu 195°C selama 24 jam. Perbandingan mol yang digunakan adalah $10\text{Na}_2\text{O} : 100 \text{SiO}_2 : x \text{Al}_2\text{O}_3 : 1800 \text{H}_2\text{O}$ dengan x yang di variasikan (1,3 ; 2 dan 4). Hasil penelitiannya ZSM-5 terbentuk secara maksimal pada perbandingan $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 50.

Zahrina (2006) telah mensintesis ZSM-5 dengan sumber silika dari *fly ash* dan alumina dari natrium alumina. *Fly ash* tersebut dikonversi menjadi silika terpresipitasi dengan kadar 72,85%. Sintesis dilakukan dengan variasi nisbah molar Si/Al (25, 30, 35). Pada nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 25 dengan waktu 18 jam didapat produk ZSM-5 dengan kristalinitas 67%.

Agustini (2009) Sintesis ZSM-5 dilakukan Agustini pada variabel nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 20, 25 dan 30, temperatur 160°C dan 190°C selama 12, 18 dan 24 jam. Agustini hampir memperoleh ZSM-5 pada suhu 160°C, nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 30 dan waktu sintesis 18 jam.

Analisa infra merah yang lebih cepat yaitu dengan metoda *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Menurut Vempati (2002), karakteristik terbentuknya ZSM-5 ditandai dengan terdapatnya pita serapan dengan panjang gelombang 1212 s.d 1040 cm^{-1} , 720 s.d 650 cm^{-1} , 618 s.d 541 cm^{-1} dan 500 s.d 420 cm^{-1} . Serapan pada bilangan

gelombang 1212 s.d 1040 cm^{-1} menyatakan adanya rentang asimetris pada ikatan TO_4 tetrahedral. Serapan pada bilangan gelombang 720 s.d 650 cm^{-1} menyatakan vibrasi cincin ganda polyhedral kerangka zeolit ZSM-5. Pada bilangan gelombang 500 s.d 420 cm^{-1} menyatakan adanya ikatan Si-O.

Metoda difraksi sinar X (XRD) dapat diketahui keberadaan ZSM-5 dalam produk sintesis. Cara ini dilakukan dengan membandingkan nilai d (jarak antar bidang) pada difraktogram ZSM-5 standar (analisis kualitatif).

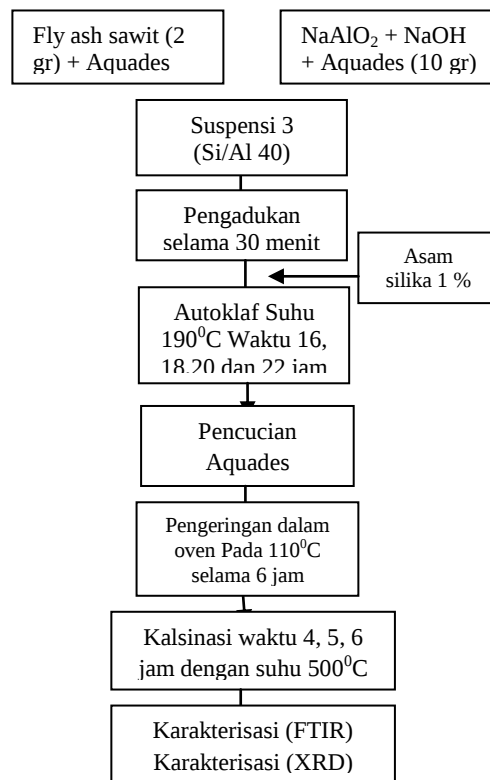
2. Metodologi

Variabel penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap yaitu waktu temperatur sintesis 190°C, temperatur kalsinasi 500°C, nisbah molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 35 dan nisbah molar $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ 7,4. Sedangkan variabel berubahnya yaitu waktu sintesis 16 jam, 18 jam, 20 jam, 22 jam, waktu kalsinasi 4 jam, 5 jam, 6 jam.

Sintesis ZSM-5 mengacu pada prosedur dan kondisi proses yang telah dilakukan oleh Vempati (2002), namun dengan sumber silika yang berasal dari *fly ash* sawit. Dua gram *fly ash* dicampur dengan aquades 8,4 gr (suspensi 1). Natrium aluminat dan NaOH dicampurkan dalam jumlah tertentu sesuai dengan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yaitu 30, 35, 40 dengan aquades 10 gr (suspensi 2). Selanjutnya suspensi 1 dicampur dengan suspensi 2 sehingga menghasilkan suspensi 3.

Suspensi 3 selanjutnya ditambah dengan asam silikat sebanyak 1% dari massa campuran suspensi 3. Campuran ini dilakukan pengadukan selama 30 menit yang kemudian dimasukkan pada *autoclave* pada suhu yang tertentu sesuai dengan variabel yang telah ditentukan (16 jam, 18 jam, 20 jam, 22 jam) dilakukan dengan temperature 190°C . Padatan yang terbentuk dari pemanasan dicuci dengan aquades dan dikeringkan pada suhu 110°C selama 6 jam. Setelah itu produk dikalsinasi di dalam *furnace* dengan suhu 500°C selama 4 jam, 5 jam, 6 jam. Setelah

di kalsinasi, produk di karakterisasi dengan FTIR dan XRD. Blok diagram untuk alur dari pembuatan ZSM-5 dapat dilihat pada Gambar 1.



Gambar 1 Blok diagram sintesa ZSM-5 dari *fly ash* sawit

3. Hasil dan Pembahasan

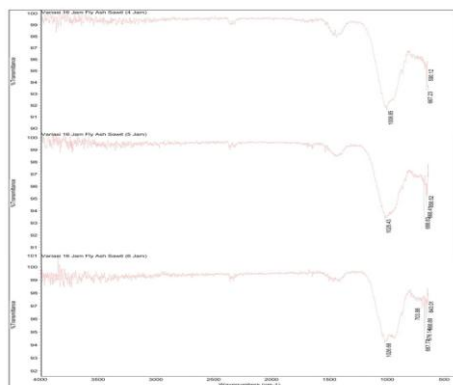
Karakterisasi ZSM-5 dilakukan dengan spektroskopi inframerah, karena dengan metode ini dapat diketahui ikatan yang terbentuk. Menurut Vempati (2002), karakteristik terbentuknya ZSM-5 ditandainya dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik dan Bilangan Gelombang ZSM-5

Karakteristik	Bilangan Gelombang cm^{-1}
Rent. Asimetris	1250-950
Rent. Simetris	720-650
Vibrasi Cincin ganda	650-500
Ikatan Si-O	500-420

Sumber : Vempati, 2002

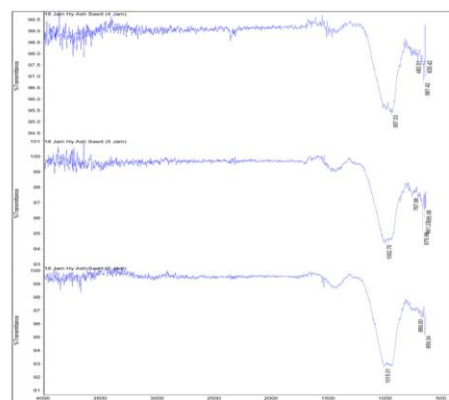
Hasil analisa produk sintesis dengan variasi 16, 18, 20 dan 22 jam dapat dilihat pada gambar 2, 3, 4, dan 5.



Gambar 2. Variasi waktu sintesis 16 jam dan waktu kalsinasi 4, 5 dan 6 jam

Gambar 2 memperlihatkan rentang asimetris dengan panjang gelombang $1008,85 \text{ cm}^{-1}$, rentang simetris $667,23 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi cincin ganda panjang gelombang

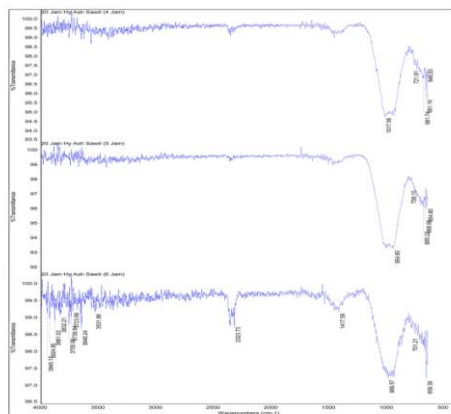
$590,12 \text{ cm}^{-1}$. Untuk waktu kalsinasi 5 jam pada rentang asimetris dengan panjang gelombang $1026,43 \text{ cm}^{-1}$, rentang simetris dengan panjang gelombang $688,83 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi cincin ganda $658,52 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan untuk waktu kalsinasi 6 jam terdapat rentang asimetris dengan panjang gelombang $1073,53 \text{ cm}^{-1}$, rentang simetris $687,77 \text{ cm}^{-1}$ dan vibrasi cincin ganda dengan panjang gelombang $643,01 \text{ cm}^{-1}$



Gambar 3. Variasi waktu sintesis 18 jam dan waktu kalsinasi 4, 5 dan 6 jam

Gambar 3 memperlihatkan untuk waktu kalsinasi 4 jam rentang asimetris dengan panjang gelombang $957,53 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan rentang asimetris pada waktu kalsinasi 5 jam dan 6 jam dengan panjang gelombang $1002,70 \text{ cm}^{-1}$ dan $1015,01$

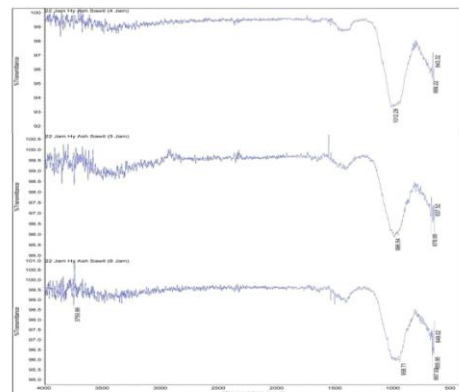
cm^{-1} . Rentang simetris dengan panjang gelombang pada waktu kalsinasi 4 jam dengan panjang gelombang $667,42 \text{ cm}^{-1}$, sedangkan pada waktu kalsinasi 5 jam dan 6 jam terdapat panjang gelombang rentang simetris $675,96 \text{ cm}^{-1}$, dan $689,00 \text{ cm}^{-1}$. Vibrasi cincin ganda pada waktu kalsinasi 4 jam, 5 jam dan 6 jam terdapat panjang gelombang $635,42 \text{ cm}^{-1}$, $655,06 \text{ cm}^{-1}$, dan $659,34 \text{ cm}^{-1}$.



Gambar 4. Variasi waktu sintesis 18 jam dan waktu kalsinasi 4, 5 dan 6 jam

Gambar 4 dapat dilihat rentang asimetris dengan panjang gelombang $1017,56 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan pada waktu kalsinasi 5 jam dan 6 jam terdapat rentang asimetris dengan panjang gelombang $954,60 \text{ cm}^{-1}$, dan $989,57 \text{ cm}^{-1}$. Rentang simetris dari ketiga variasi waktu kalsinasi

menunjukkan panjang gelombang $681,74 \text{ cm}^{-1}$, $685,22 \text{ cm}^{-1}$ dan $659,39 \text{ cm}^{-1}$. Sedangkan vibrasi cincin ganda dengan panjang gelombang $648,55 \text{ cm}^{-1}$, $654,80 \text{ cm}^{-1}$ dan $659,39 \text{ cm}^{-1}$.



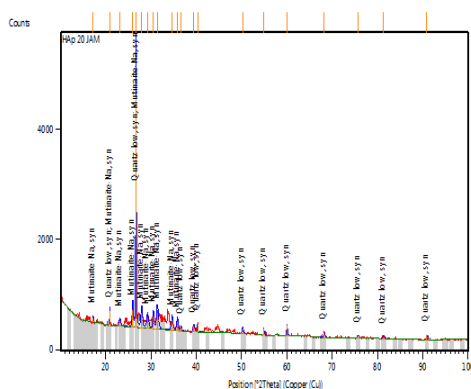
Gambar 5. Variasi waktu sintesis 20 jam dan waktu kalsinasi 4,5 dan 6 jam

Gambar 5 pada rentang asimetris dengan panjang gelombang $1012,29 \text{ cm}^{-1}$, $996,54 \text{ cm}^{-1}$ dan $958,71 \text{ cm}^{-1}$, rentang simetris dengan panjang gelombang $669,22 \text{ cm}^{-1}$ untuk waktu kalsinasi 4 jam, panjang gelombang $678,95 \text{ cm}^{-1}$ untuk waktu kalsinasi 5 jam dan panjang gelombang $667,93 \text{ cm}^{-1}$ untuk waktu kalsinasi 6 jam. Sedangkan rentang simetri pada waktu kalsinasi 4 jam, 5 jam dan 6 jam terdapat serapan khas ZSM-5 dengan puncak yang tajam yaitu $643,32 \text{ cm}^{-1}$, $637,52 \text{ cm}^{-1}$ dan $649,02 \text{ cm}^{-1}$. Untuk vibrasi cincin

ganda dengan panjang gelombang $643,32 \text{ cm}^{-1}$ pada waktu kalsinasi 4 jam, vibrasi cincin ganda pada waktu kalsinasi 5 jam dengan panjang gelombang $637,52 \text{ cm}^{-1}$, untuk waktu kalsinasi 6 jam menunjukkan vibrasi cincin ganda dengan panjang gelombang $649,02 \text{ cm}^{-1}$.

Pada penelitian ini waktu terbaik untuk sintesis ZSM-5 adalah 20 jam dan untuk waktu kalsinasi 5 jam. Selanjutnya untuk mengetahui keberadaan ZSM-5 dari produk sintesis yang dianggap terbaik (waktu sintesis 20 jam dan waktu kalsinasi 5 jam), dilakukan karakterisasi menggunakan difraksi sinar-x.

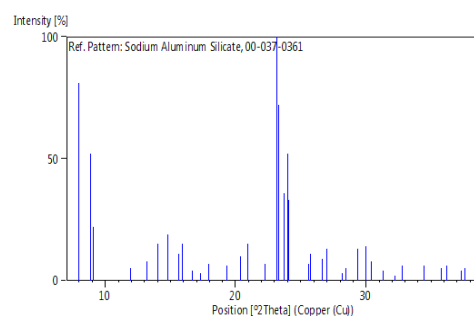
Hasil analisa produk pada waktu sintesis 20 jam dengan waktu kalsinasi 5 jam dapat dilihat pada gambar 6.



Gambar 6 Hasil Analisa XRD Produk pada Waktu Sintesis 20 jam dengan Waktu Kalsinasi 5 jam.

Berdasarkan difraktogram yang terlihat pada gambar 6 dapat dilihat bahwa adanya puncak-puncak yang menunjukkan terbentuknya zat *Mutinaite-Na* atau *Sodium Alumunium Silicate* tetapi jumlahnya masih belum banyak yang terbentuk. Sedangkan yang banyak terbentuk adalah kuarsa. Munculnya puncak kuarsa diduga berasal dari bahan baku *fly ash*, pada penelitian ini *fly ash* yang telah dipreparasi dicampurkan langsung dengan natrium aluminat. Sehingga jika ada kuarsa yang terbentuk dari bahan dasar, akan selalu terbawa dalam produk sintesis.

Gambar 7, memperlihatkan struktur puncak-puncak difraktogram pola XRD dari ZSM-5 standar.



Hasil difraksi sinar-x produk sintesis pada waktu sintesis 20 jam dan waktu kalsinasi 5 jam dibandingkan dengan difraktogram hasil analisa difraksi sinar-x standar. Difraktogram produk sintesis pada gambar 7 terdapat beberapa puncak utama pada sudut 2θ 22 - 25. Pola difraksi produk sintesis ZSM-5 belum memiliki kemiripan dengan puncak ZSM-5 standar. Ini menunjukkan bahwa masih kurang teridentifikasi kristal ZSM-5 dalam produk sintesis ini. Kemungkinan disebabkan kecilnya kadar silika yang terdapat dalam larutan bahan baku pembuatan zeolit. Menyebabkan ikatan sekunder yang akan membentuk bangunan tertier pembangunan zeolit juga sedikit.

4. Kesimpulan

Kandungan kadar silika pada *fly ash* pada penelitian ini sebanyak 38,55 %. *Fly ash* sawit dapat digunakan sebagai sumber silika pada sintesis zeolit, tapi untuk sintesis ZSM-5 membutuhkan kadar silika yang tinggi. Berdasarkan hasil spektrum inframerah, kondisi terbaik untuk sintesis ZSM-5 dari *fly ash*

sawit adalah pada nisbah waktu sintesis 20 jam dan waktu kalsinasi 5 jam. Berdasarkan hasil spektrum XRD ditemukan sedikit sekali ZSM-5 yang terbentuk dari hasil sintesis yaitu (3 %).

Daftar Pustaka

- Agustini, K, 2009, “Pembuatan ZSM-5 dengan Menggunakan Silika Presipitasi dari Abu Sawit”, Skripsi, Universitas Riau.
- Ditjenbun, 2009, Luas Perkebunan Kelapa Sawit, <http://ditjenbun.deptan.go.id/bu dtanan/>, 7 Februari 2011
- Handoko, D.S.P, 2002, “Preparasi Katalis Cr/Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam, *Jurnal ILMU DASAR*, vol. 3 No. 1, 15-23.
- Febrianto, H, 2010 “Pengaruh Temperatur Dan Nisbah Molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Pada Sintesis ZSM-5 Tanpa Templat Dari Fly Ash Sawit”, Skripsi, Universitas Riau.
- Laz, T, 2005, “Potensi Zeolit untuk Mengolah Limbah Industri dan Radioaktif”, *Pusat Pengembangan Pengelolaan Limbah Radioaktif*, Badan Tenaga Nuklir Nasional.

- Mustain., 1997, "Konversi Zeolit Alam Menjadi ZSM-5", *Master Theses from JBPTITBPP*, ITB, Bandung.
- Prasad, Y.S and N.N, Bakhsi., 1986, "Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuels and Chemical Feedstocks", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* vol 64..
- Putro, A.L dan Prasetyoko, D., 2007, "Abu Sekam Padi Sebagai Sumber Silika Pada Sintesis Zeolit ZSM-5 Tanpa Menggunakan Templat Organik", *Akta Kimindo*, Vol. 3 No. 1, 33-36.
- Saputra, R, 2006, Pemanfaatan zeolit sintetis sebagai alternatif pengolahan limbah industri", <http://warmada.staff.ugm.ac.id/Articles/rodhie-zeolit.pdf>, 20 Mei 2011
- Saputra, E., Utama, P.S., Martin, A., Supranto., 2006 "Pembuatan Silika Presipitasi (*Industri Grade Silica*) Dari fly Ash Sawit Limbah Padat Industri Minyak Sawit", *Laporan Hibah*, Pekanbaru.
- Saripin dan Kurniawan, Y, 2010, "Pembuatan Katalis H₂sm-5 Dengan Impregnasi Logam Palladium Untuk Perengkahan Minyak Sawit", Skripsi, Institut Teknologi Surabaya.
- Simparkin, 1999, "Konversi Zeolit Alam Bayah yang Banyak Mengandung Clinoptilolit Menjadi ZSM-5", *Thesis Magister*, ITB, Bandung.
- Sulistyanto, J., 2010, " Sintesis ZSM-5 Tanpa Templat dari Fly Ash Sawit dengan Variasi Nisbah Molar Si/Al dan Waktu Sintesis", Skripsi, Universitas Riau.
- Ulfah, E. M., Yasnur, F. A., dan Istadi, 2006, "Optimasi Pembuatan Katalis Zeolit X dari Tawas, NaOH dan *Water Glass* Dengan Response Surface Methodology", *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 1(3), 2006, 26-32
- Vempati, R.K., 2002, "ZSM – 5 Made from Siliceous Ash" *US Patent* 6, 368, 571.
- Zahrina, I., Saputra, E., Evelyn Santoso, I. A., dan Ramelo, R., 2006, "Sintesis ZSM-5 Tanpa Templat Menggunakan Silika Presipitasi Asal Abu Sawit sebagai Sumber Silika", *Jurnal Natur Indonesia*, Volume 9, Nomor 2, Lembaga Penelitian Universitas Riau, Pekanbaru.

