



## Sintesis ZSM-5 dari Fly Ash Sawit Sebagai Sumber Silika dengan Variasi Nisbah Molar Si/Al dan Temperatur Sintesis

Ida Zahrina, Yelmida, Fajril Akbar

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia Jurusan Teknik Kimia  
Fakultas Teknik Universitas Riau  
Kampus Binawidya UR Km 12,5 Panam Pekanbaru Telp. 0761-566937  
Email: ida.zahrina@gmail.com

### Abstract

Palm fly ash is biomass/waste in the palm oil industry. Palm fly ash has high content of amorphous silica. ZSM-5 is one of synthetic zeolite which is widely used as catalyst in industries. ZSM-5 has high activity and selectivity to several hydrocarbon conversion reaction. Hence, ZSM-5 is being investigated for the conversion of vegetable oil to hydrocarbon. It can be synthesized from silica and alumina. Sources of silica that can be added to the ZSM-5 synthesis, are sodium silicate, hydrated silica, water glass sol silica, gelled silica, clay, precipitated silica and calcined silica. ZSM-5 was synthesized free-template by using palm fly ash as silica source. In this research synthesis of ZSM-5 was carried out in autoclave at 18 hours and  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  molar ratio by various molar ratio from 30 to 40 and temperature in the range of 150 to 190 °C. The product was then analyzed using FTIR method. The best ZSM-5 product was obtained at Si/Al molar ratio of 40 and process temperature of 150 °C.

Keywords: FTIR, Palm fly ash, ZSM-5

### 1. Pendahuluan

ZSM-5 merupakan salah satu zeolit sintesis yang banyak digunakan di industri terutama sebagai katalis karena memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi pada beberapa reaksi konversi hidrokarbon serta tidak mudah terdeaktivasi (Prasad dan Bakhshi, 1986). ZSM-5 disintesis dari campuran silika dan alumina serta basa organik (sebagai *templating agent*) dengan komposisi dan kondisi operasi tertentu. Sumber silika yang biasa ditambahkan berupa natrium silikat (silika monomer), silikat hidrat, silika sol, silika gel (silika polimer), *calcined silica*, *fumed silica*, dan silika presipitasi. Basa organik (sebagai *templating agent*) yang biasa digunakan adalah tetrapropilamonium bromida, tetrabutylamonium bromida, senyawa amina (dietilamin), alkohol (butanol, propanol), serta basa anorganik seperti KOH dan NaOH juga dibutuhkan pada sintesis ZSM-5 (Chumaidi dan Roesyadi, 1999, Fitoussi dan Amir, 1997). Chen dkk., (2000) mengklaim bahwa senyawa N-2 adamantilglisin, N-sikloheksilglisin dan asam amino heksanoat dapat pula digunakan sebagai basa organik pada sintesis ZSM-5.

Vempati (2002) melakukan sintesis ZSM-5 menggunakan abu sekam padi sebagai sumber silika tanpa adanya templat. Sintesis ZSM-5 tanpa menggunakan templat dapat mengurangi biaya produksi. Penyingkiran templat dari produk ZSM-5 dilakukan pada

suhu tinggi sehingga menyebabkan degradasi struktur zeolit. Selain itu, penggunaan templat dalam sintesis ZSM-5 juga berdampak negatif terhadap lingkungan (Vempati, 2002, Miller, 2001). Vempati (2002) mensintesis ZSM-5 dengan nisbah molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  antara 15 – 150, nisbah molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  antara 2 – 10. Pemanasan dilakukan dengan sistem tertutup pada suhu 150 – 220 °C selama 18 jam. ZSM-5 fasa tunggal diperoleh pada nisbah molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  35 dan temperatur 190 °C selama 18 jam dengan nisbah molar  $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$  sebesar 7,4.

Setiap satuan massa tandan buah segar akan menghasilkan minyak sawit sekitar 21% berat, dan limbah padat berupa tandan kosong sawit (TKS) 21% berat, cangkang 6% berat, sabut sawit 11% berat dan *palm kernel cake* 3% berat [Saputra, 2006]. Limbah tersebut digunakan oleh pabrik pengolahan minyak sawit sebagai bahan bakar boiler. Abu yang dihasilkan sebagian digunakan sebagai pupuk. Abu sabut dan cangkang sawit asal Provinsi Riau berkadar silika 61,3 dan 76,2% berat (Zahrina, 2007a). *Fly ash* sawit juga kemungkinan memungkinkan untuk digunakan sebagai sumber silika pada sintesis ZSM-5. Penelitian ini bertujuan untuk memanfaatkan *fly ash* sawit sebagai sumber silika pada sintesis ZSM-5 tanpa templat dengan memvariasikan nisbah molar Si/Al dan temperatur sintesis.

## 2. Metodologi

### 2.1. Pembuatan Natrium Aluminat

Bahan yang digunakan untuk pembuatan natrium aluminat adalah NaOH dan Al(OH)<sub>3</sub> buatan Merck. Natrium aluminat dibuat dengan cara melarutkan 109,5 gr NaOH dalam 1000 ml aquades, ke dalam larutan tersebut dimasukkan sebanyak 76 gr Al(OH)<sub>3</sub> sambil diaduk. Setelah semua Al(OH)<sub>3</sub> larut kemudian dibiarkan hingga terbentuk endapan. Endapan kemudian disaring dan dipanaskan dalam oven sampai kadar airnya konstan (Zahrina, dkk, 2007b).

### 2.2. Persiapan Fly Ash Sawit

*Fly ash* sawit yang digunakan pada penelitian ini berasal dari PTPN V Sungai Pagar. Sebelum digunakan, *fly ash* sawit terlebih dahulu diayak dan dianalisa kadar silika dan karbon. Analisa kadar silika dan karbon dilakukan di Puslitbang Tekmira Bandung. Analisa kadar silika menggunakan metode SNI 13-3608-1994 dan kadar karbon dengan metode (ASTM D.5373).

### 2.3. Sintesis ZSM-5

Sintesis ZSM-5 mengacu pada prosedur dan kondisi proses yang telah dilakukan oleh Vempati (2002), namun dengan sumber silika yang berasal dari abu sawit. Sintesis ZSM-5 dilakukan pada variasi nisbah molar SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30, 35 dan 40 serta variasi temperatur sintesis 150, 160, 170, 180 dan 190 °C.

Sintesis ZSM-5 dilakukan melalui tahapan berikut: *fly ash* sawit sebanyak 2 gram dicampur dengan aquades sebanyak 8,4 gram (suspensi 1). Pada tempat terpisah dicampurkan natrium aluminat dan NaOH dalam jumlah tertentu (sesuai nisbah molar Na<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 7,4) dan aquades sebanyak 10 gram (suspensi 2). Selanjutnya suspensi 1 dicampur dengan suspensi 2 sehingga menghasilkan suspensi 3. Ke dalam suspensi 3 ditambahkan asam silikat sebanyak 1% dari massa campuran suspensi 3. Lalu dilakukan pengadukan selama 30 menit yang kemudian dimasukkan dalam *autoclave*. Sintesis dilakukan pada suhu 190 °C dan waktu 12, 15, 18, 21 dan 24 jam. Padatan yang terbentuk dari pemanasan dengan menggunakan *autoclave* dicuci dengan aquades dan dikeringkan pada suhu 110 °C selama 6 jam. Setelah itu produk dikalsinasi di dalam furnace pada suhu 500 °C selama 6 jam. Setelah di kalsinasi, produk sintesis di karakterisasi dengan FTIR (*Fourier*

*Transform Infra Red*). Analisa FTIR dilakukan di Jurusan Kimia Fakultas MIPA Universitas Andalas Padang.

## 3. Hasil dan Pembahasan

*Fly ash* sawit diperoleh dari PT. Perkebunan Nusantara V, Sungai Pagar. Kadar silika dan karbon dalam abu sawit dianalisa di Puslitbang Tekmira Bandung. Kadar silika dalam *fly ash* sawit sebesar 86,7% berat dan karbon sebesar 0,36% berat.

### 3.1. Pengaruh temperatur pada sintesis ZSM-5

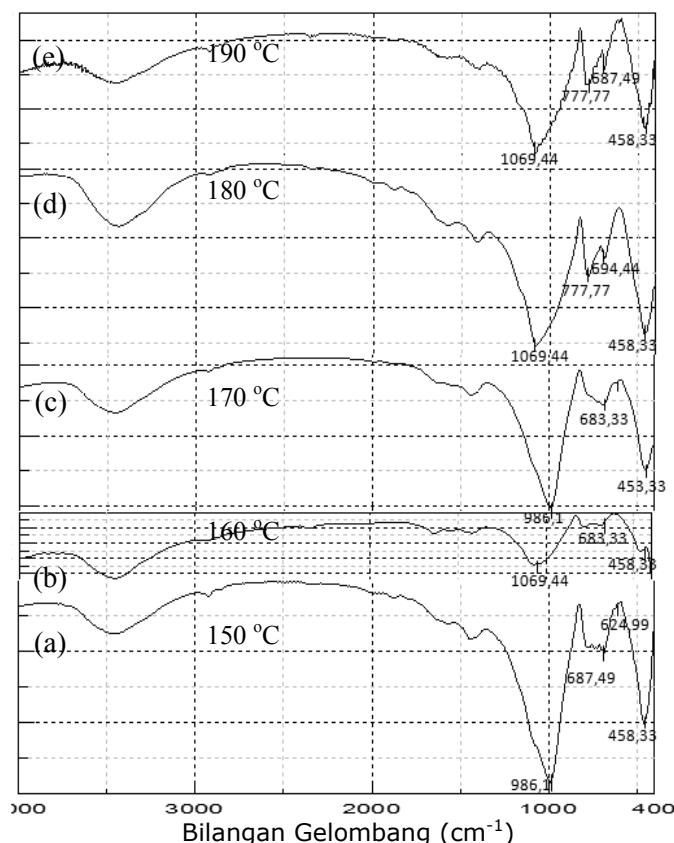
Suhu pada sintesis ZSM-5 merupakan salah satu faktor terpenting pada pembentukan ZSM-5. Dengan memvariasikan temperatur sintesis maka akan diketahui temperatur optimum untuk pembentukan ZSM-5, sehingga energi yang digunakan dapat ditekan seminimal mungkin.

Menurut Vempati (2002), karakteristik terbentuknya ZSM-5 ditandainya dengan adanya pita serapan pada bilangan gelombang yang dapat dilihat pada Tabel 1. Spektrogram inframerah produk sintesis pada nisbah Si/Al sebesar 30, waktu 18 jam dan variasi temperatur sintesis dapat dilihat pada Gambar 1.

**Tabel 1.** Karakteristik gelombang ZSM-5. [Vempati, 2002]

Karakteristik	Bilangan Gelombang cm <sup>-1</sup>
Rent. Asimetris	1250-950
Rent. Simetris	720-650
Vibrasi Cincin ganda	650-500
Ikatan Si-O	500-420

Pada Gambar 1 (grafik b, d dan e) terdapat bilangan gelombang 1069,44 cm<sup>-1</sup> dan pada grafik a dan c terdapat bilangan gelombang 986, 1 cm<sup>-1</sup> yang menunjukkan adanya rentang asimetris pada produk yang dihasilkan. Rentang simetris terdapat pada produk yang dihasilkan yaitu berurutan bilangan gelombangnya 687, 49; 683, 3; 683, 3 dan 777, 7 cm<sup>-1</sup>. Vibrasi cincin ganda yang cukup tajam terdapat pada grafik d dan e yaitu pada bilangan gelombang 694, 44 dan 687, 49 cm<sup>-1</sup>. Sedangkan pada grafik a, b, dan c terdapat vibrasi cincin ganda yang lemah yaitu pada bilangan gelombang 624, 9; 683, 3 dan 624, 9 cm<sup>-1</sup>. Vibrasi tekuk Si-O terdapat pada bilangan gelombang 458,33 cm<sup>-1</sup>.



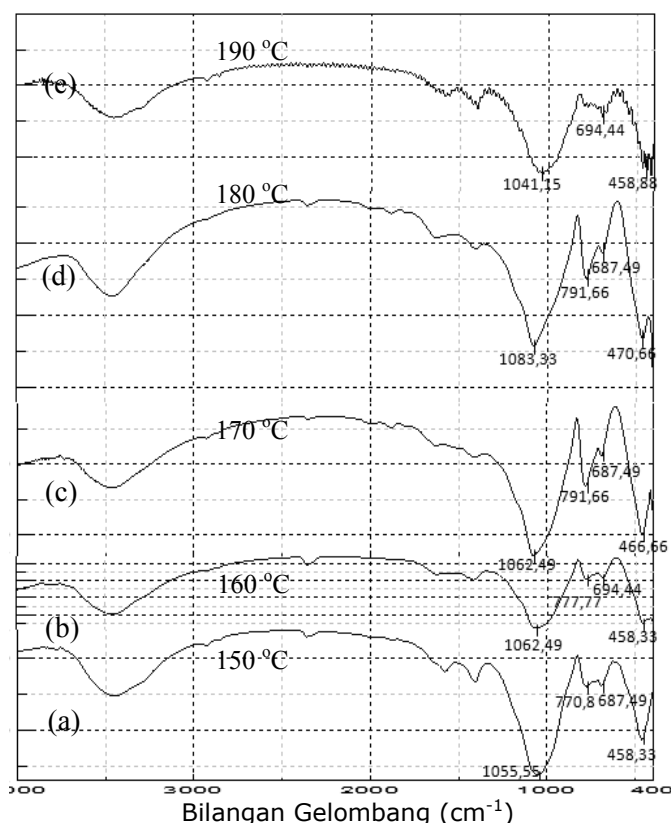
**Gambar 1.** Spektrogram inframerah produk pada nisbah Si/Al 30, waktu 18 jam dan variasi temperatur sintesis

Hasil analisis produk dengan FTIR pada nisbah molar Si/Al sebesar 35, waktu 18 jam dan temperatur bervariasi dapat dilihat pada Gambar 2. Setiap produk dengan nisbah Si/Al sebesar 35 memiliki serapan rentang asimetri yang kuat, sedangkan pada rentang simetri grafik c dan d menunjukkan serapan yang cukup kuat yaitu pada bilangan gelombang 791,66  $\text{cm}^{-1}$ . Pada grafik a, b, dan e memiliki serapan yang lemah yaitu pada 770,8; 777,7 dan 694,44  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi cincin ganda tidak terdapat pada grafik e, sedangkan pada grafik a, b, c, dan d terdapat vibrasi cincin ganda pada bilangan gelombang 687,49; 694,44; 697,49 dan 687,49  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi tekuk Si-O cukup kuat terdapat pada 458,33, 458,33, 466,66, 470,66 dan 458,88  $\text{cm}^{-1}$ .

Pada Gambar 3 grafik a, c, d, dan e terdapat serapan yang cukup kuat pada rentang asimetri yaitu pada bilangan gelombang 1083,33; 1041,66; 1083,33 dan 1062,5  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan pada grafik b serapan rentang asimetrinya lemah yaitu pada bilangan gelombang 1027,77  $\text{cm}^{-1}$ . Rentang simetri yang serapannya kuat ada pada grafik a, c dan d yaitu pada 791,6, 777,7 dan 791,6  $\text{cm}^{-1}$ , sedangkan pada grafik b dan e lemah.

Vibrasi cincin ganda berurutan ada pada bilangan gelombang 687,5; 693,33; 687,5; 694,4 dan 694,4  $\text{cm}^{-1}$ . Vibrasi tekuk berurutan terdapat pada bilangan gelombang 469,6; 469,6; 458,3; 458,3 dan 458,3  $\text{cm}^{-1}$ .

Berdasarkan data yang ditampilkan pada Gambar 1, produk sintesis dengan nisbah Si/Al 30 semakin terlihat karakteristik ZSM-5 ketika temperatur dinaikkan yang ditandai dengan vibrasi cincin ganda yang semakin terbentuk, namun pada daerah gugus fungsi tidak terdapat bilangan serapan yang tajam. Pada Gambar 2, spektrogram produk sintesis dengan nisbah Si/Al sebesar 35 menunjukkan bahwa karakteristik ZSM-5 semakin terbentuk pada suhu 180°C, namun masih sama dengan sintesis nisbah Si/Al 30 belum terdapat serapan yang cukup tajam pada daerah gugus fungsi. Pada Gambar 3, sintesis dengan nisbah Si/Al 40 dapat dilihat ZSM-5 semakin terbentuk ketika temperatur diturunkan dan daerah gugus fungsinya semakin terbentuk. Hal ini kemungkinan disebabkan karena peningkatan temperatur sintesis akan merusak struktur zeolit sehingga daerah gugus fungsinya tidak menunjukkan bilangan gelombang yang tajam pada spektrogram.



**Gambar 2.** Spektrogram inframerah produk sintesis pada nisbah molar Si/Al 35, waktu 18 jam dan variasi temperatur sintesis

Berdasarkan data yang ditampilkan pada ketiga gambar di atas, produk yang disintesis pada nisbah Si/Al sebesar 30 dan 190 °C, nisbah Si/Al sebesar 35 pada 180 °C dan nisbah Si/Al sebesar 40 pada 150 °C memiliki bilangan serapan yang sesuai dengan karakteristik ZSM-5. Diantara ketiganya, hanya produk yang disintesis pada nisbah molar Si/Al 40 pada suhu 150 °C memiliki kesamaan bilangan serapan pada daerah sidik jari bila dibandingkan dengan hasil FTIR dari Vempati (2002). Jadi ada kecenderungan ZSM-5 akan terbentuk ketika temperatur sintesis diturunkan.

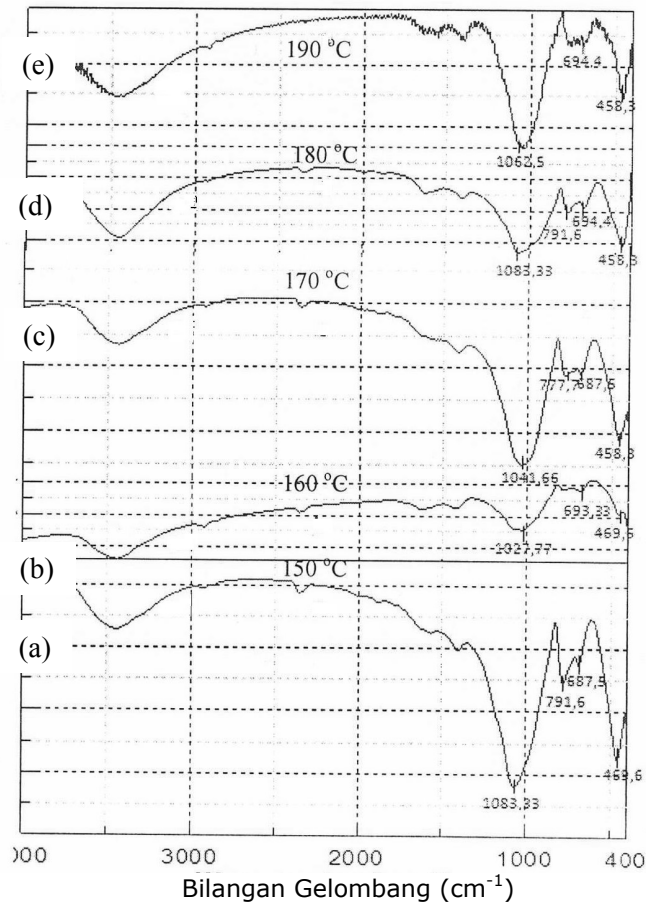
### 3.2. Pengaruh nisbah molar Si/Al pada sintesis ZSM-5

Nisbah molar Si/Al merupakan faktor yang sangat berperan pada laju kristalisasi ZSM-5. Dengan meningkatnya nisbah molar Si/Al maka akan terjadinya peningkatan kristalisasi ZSM-5. Selain itu nisbah molar Si/Al mempengaruhi kekuatan asam pada ZSM-5, kekuatan asam akan bertambah dengan naiknya nisbah molar Si/Al (Jacobs dan Marten, 1987).

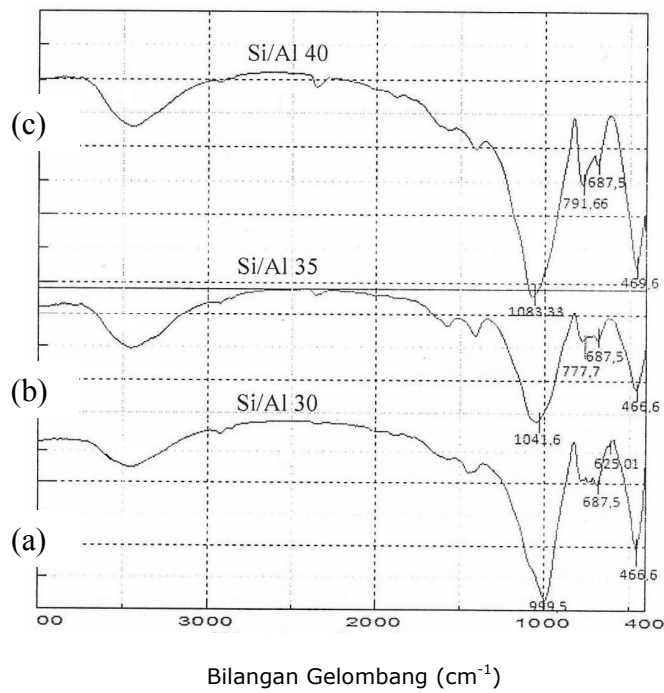
Hasil analisis menggunakan FTIR produk pada temperatur 150 °C dengan variasi

nisbah molar Si/Si sebesar 30, 35, dan 40 diperlihatkan pada Gambar 4. Spektrum produk dengan nisbah Si/Al sebesar 30 memiliki serapan yang tajam pada rentang asimetris yaitu pada bilangan gelombang 999,5  $\text{cm}^{-1}$ . Pada rentang simetri dan vibrasi cincin ganda terdapat serapan yang kurang tajam yaitu pada bilangan gelombang 687,5  $\text{cm}^{-1}$  dan 625  $\text{cm}^{-1}$ . Pada bilangan gelombang 466,6  $\text{cm}^{-1}$  terdapat serapan yang tajam pada vibrasi tekuk Si-O. Spektrum serapan produk dengan nisbah molar Si/Al sebesar 35 terdapat serapan yang tajam pada rentang asimetri dan vibrasi tekuk Si-O yaitu pada bilangan gelombang 1041,6  $\text{cm}^{-1}$  dan 466,6  $\text{cm}^{-1}$ .

Sedangkan pada rentang smetri dan vibrasi cincin ganda terdapat serapan yang lemah pada bilangan gelombang 777,7  $\text{cm}^{-1}$  dan 687,7  $\text{cm}^{-1}$ . Grafik c menunjukkan spektrum serapan produk dengan nisbah Si/Al sebesar 40 terdapat serapan yang tajam pada semua karakteristik ZSM-5 yaitu rentang asimetri pada bilangan gelombang 1083,33  $\text{cm}^{-1}$ , rentang simetri pada bilangan gelombang 791,66  $\text{cm}^{-1}$ , vibrasi cincin ganda pada bilangan gelombang 687,5  $\text{cm}^{-1}$  dan vibrasi tekuk Si-O pada bilangan gelombang 469,6  $\text{cm}^{-1}$ .



**Gambar 3.** Spektrogram inframerah produk pada nisbah 40, waktu 18 jam dan variasi temperatur sintesis



**Gambar 4.** Spektrogram inframerah produk sintesis pada temperatur 150 °C, waktu 18 jam dengan variasi nisbah molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Secara teoritis zeolit dengan nisbah molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  tinggi memiliki kestabilan tinggi terhadap asam dan memiliki stabilitas kerangka yang tinggi (Jacobs dan Marten, 1987). Jadi, kondisi terbaik untuk sintesis ZSM-5 dari fly ash sawit yaitu nisbah Si/Al sebesar 40, tetapi belum memiliki daerah gugus fungsi yang sesuai dengan FTIR ZSM-5 yang diperoleh Vempati (2002).

#### 4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil analisis FTIR dapat diketahui bahwa kondisi terbaik untuk sintesis ZSM-5 dari fly ash sawit adalah pada nisbah molar Si/Al sebesar 40 dan temperatur sintesis  $150^\circ\text{C}$ . Produk sintesis ini perlu dikarakterisasi lebih lanjut dengan Difraksi Sinar X dan *Scanning Electron Microscope* (SEM).

#### Ucapan Terimakasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada DP2M Dikti yang telah membiayai penelitian ini melalui Hibah Bersaing tahun anggaran 2009. Terima kasih juga penulis haturkan kepada Dekan Fakultas Teknik, dan Rektor Universitas Riau. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Hendra Febrianto yang telah melaksanakan penelitian ini.

#### Daftar Pustaka

- Chen, C.S.H., Thomas, F. dan Forbus. (2000) Large Crystal ZSM-5, its Synthesis and Use, *United State Patent 6.013.233*.
- Chumaidi, A., Roesyadi, A. (1999) Pembuatan Katalis ZSM-5 dari Zeolit Alam Untuk Sintesa Reaksi Metanol Menjadi Hidrokarbon, *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, Surabaya.

Fitoussi, M., Amir, K. (1997) Process for Production of Zeolites. *United State Patent 5.624.658*.

Jacobs, P.A., Martens, J.A. (1987) *Synthesis of High-Silica Aluminosilicate Zeolite: Studies in Surface and Catalysis*, Isevier Science Publisher, Netherland

Miller, S.J. (2001) Method for making ZSM-5 Zeolites, *United State Patent 6.261.534*.

Prasad, Y.S., Bakhshi, N.N. (1986) Catalytic Conversion of Canola Oil to Fuel and Chemical Feedstock, Part I. Effect of Process Condition on the Performance of ZSM-5 Catalyst, *The Canadian Journal of Chemical Engineering* 64, 278 – 284.

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 Bersaing*, Pekanbaru.

Vempati, R.K. (2002) ZSM-5 made from Siliceous Ash, *United State Patent 6.368.571*.

Zahrina, I. (2007a) Pemanfaatan Abu Sabut dan Cangkang Sawit Sebagai Sumber Silika pada Sintesis ZSM-5 dari Zeolit Alam. *Jurnal Sains dan Teknologi*, 6(2), 21-27.

Zahrina, I., Saputra, E., Evelyn, Santoso, I.A., Ramelo, R. (2007b) Sintesis ZSM-5 tanpa Templat Menggunakan Silika Presipitasi Asal Abu Sawit Sebagai Sumber Silika, *Jurnal Natur Indonesia*, 9(2), 15-21.