

AKTIVITAS DAN PEMODELAN KATALIS SILIKAT DARI ABU SEKAM PADI UNTUK KONVERSI HEXANA

D. D. Anggoro^{*)}

Abstrak

Abu sekam padi (Rice Husk Ash, RHA) apabila dikalsinasi pada suhu tinggi (500-600°C) menghasilkan senyawa silikat yang dapat dimanfaatkan untuk berbagai proses kimia. Senyawa silikat merupakan senyawa terbesar penyusun abu sekam padi yaitu mencapai ± 96,6 %. Penelitian pendahuluan menunjukkan bahwa silikat yang dihasilkan dari sekam padi sebesar 15 % dari berat sekam padi yang dikalsinasi. Untuk mengetahui struktur silikat yang dihasilkan maka dilakukan analisa dengan menggunakan X-Ray Diffraction (XRD) dengan cara membandingkan difraktogram dari silikat murni. Silikat yang dihasilkan kemudian diuji kemampuan daya perengkahan dan aromatisasinya sebagai katalis dalam reaksi hexana dengan menggunakan quartz tube reactor pada suhu 200-300°C. Dari analisa XRD dapat disimpulkan bahwa abu sekam padi bisa digunakan sebagai sumber silikat murni. Uji laboratorium menunjukkan bahwa silikat yang dihasilkan dari abu sekam padi mempunyai potensi sebagai katalis untuk reaksi perengkahan dan aromatisasi.

Kata kunci: abu sekam padi; silikat; perengkahan; aromatisasi

Pendahuluan

Di industri-industri kimia katalis merupakan salah satu kebutuhan pokok yang mempunyai peranan penting dalam proses produksinya. Pada tahun 1999 Indonesia masih mengimpor katalis sebanyak 111.149 kg dengan total biaya Rp. 4.772.746.000,00 untuk industri barang-barang hasil kilang minyak bumi dan sebanyak 480.063 kg dengan biaya Rp.1.075.821.000,00 bagi keperluan industri kimia dasar organik untuk bahan kimia khusus (Biro Pusat Statistik,1999). Oleh karena ketergantungan katalis impor yang cukup tinggi, maka perlu dilakukan penelitian untuk mencari sumber alternatif baru sebagai bahan baku pembuatan katalis terutama dari sumber daya alam yang dapat diperbaharui.

Sekam padi merupakan sumber daya alam yang dapat diperbaharui dimana keberadaannya sangat melimpah di Indonesia yang merupakan negara agraris. Pada tahun 2002 industri penggilingan padi menghasilkan sekam sebanyak 1.602.577 kg atau 13.878 m³ (Biro Pusat Statistik, 2002). Selama ini pemanfaatan sekam padi sangat terbatas, bahkan hanya menjadi limbah pertanian yang tidak diinginkan. Pemanfaatan sekam masih terbatas secara tradisional, yaitu digunakan untuk pembakaran batu bata dan selebihnya ditimbun lalu dibakar menjadi abu. Abunya digunakan sebagai abu gosok untuk keperluan rumah tangga saja. Selain daripada itu abu sekam padi juga telah dicoba sebagai penukar ion/kation (Seleng dkk, 1994 dan Supriyanto, 2001)

Padahal di dalam abu sekam padi hasil kalsinasi pada suhu yang tinggi (500-800°C)

terkandung senyawa-senyawa yang dapat dimanfaatkan untuk berbagai proses kimia (Houston, 1971). Adapun komposisi kimia dari sekam padi dan abu sekam padi ditabulasikan pada Tabel 1 dan 2.

Tabel 1. Komposisi sekam padi (Tutsek, 1977)

Air	9%
Protein	3.5%
Lemak	0.5%
Selulosa	30 to 42%
Pentosan	14 to 18%
Abu	14 to 30%

Tabel 2. Komposisi abu sekam padi (Tutsek, 1977)

SiO ₂	92 to 97%
Al ₂ O ₃	0.75 to 3%
Fe ₂ O ₃	0.17 to 2%
CaO	0.36 to 3%
MgO	0.32 to 1.5%

Dari Tabel 2 diketahui bahwa senyawa silikat merupakan senyawa terbesar penyusun abu sekam padi yaitu mencapai 92-97% (Tutsek dkk, 1977). Senyawa inilah yang dapat berperan sebagai katalis (Twig, 1996). Ming and Feg (2000) telah menghasilkan 99% silika dari sekam padi dengan proses pirolisa pada suhu 900°C selama 1 jam dengan dialiri gas nitrogen dalam reaktor quartz tubular.

^{*)}Laboratorium Rekayasa Proses, Jurusan Teknik Kimia FT UNDIIP
Jl. Prof. Sudarto, SH, Tembalang-Semarang 50239
Telp./fax. (024) 7460058, E-mail: anggoro@alumni.undip.ac.id

Silikat dapat digunakan sebagai katalis perengkahan (McKetta, 1981) atau digunakan sebagai bahan dasar pembuatan zeolit sintesis (Halimaton, 1996; Ramli dkk., 1996; dan Scherzer, 1990). Adanya usaha untuk menghasilkan katalis dari sumber alam dalam negeri untuk proses perengkahan dan aromatisasi, maka ketergantungan katalis impor dapat dikurangi sehingga memberi peluang ekspor senyawa aromatis. Selain itu dapat mengurangi ketergantungan akan katalis impor sehingga dapat meningkatkan devisa negara. Dengan adanya usaha pemanfaatan sekam padi sebagai katalis secara tidak langsung akan meningkatkan pendapatan petani pasca panen karena sekam padi dapat dijual dengan harga lebih tinggi.

Tujuan penelitian ini adalah memanfaatkan sekam padi untuk menghasilkan silikat melalui proses kalsinasi dan proses ekstraksi, dan melakukan kajian terhadap kinerja silikat dari sekam padi dalam proses perengkahan dan aromatisasi senyawa heksana, serta membandingkan kinerjanya dengan zeolit Y komersial.

Metodologi Percobaan

Penyiapan abu sekam padi

Sekam padi dibersihkan atau dicuci dengan aquades untuk menghilangkan impuritas atau kotoran yang menempel. Selanjutnya sekam padi yang telah dikeringkan ditimbang sebanyak 100 gram, dan dibakar didalam furnace pada suhu 700 °C selama 2 jam untuk proses kalsinasi. Dari proses kalsinasi ini akan didapatkan abu sekam padi yang banyak mengandung SiO₂ (silikat) yang berwarna putih.

Ekstraksi silikat dari abu sekam padi

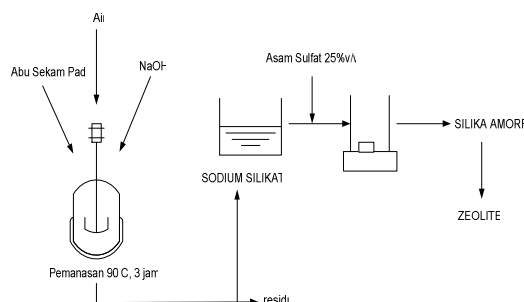
Silikat amorf dihasilkan dengan cara ekstraksi silika dari abu sekam padi dan hasilnya dianalisa dengan menggunakan XRD. Larutan sodium silikat didapat dengan menggunakan metode Halimaton (1996) yaitu mencampurkan 30 gram abu sekam padi dengan 20 ml NaOH 1M dan 300 ml aquades yang dipanaskan pada suhu 90°C selama 3 jam dengan pengadukan. Larutan sodium silikat yang dihasilkan kemudian disaring dan residunya dicuci beberapa kali. Filtrat dan air cucian mengandung silikat.

Tahap pengendapan silikat dilakukan dengan menambahkan H₂SO₄ 25% v/v sedikit demi sedikit kedalam larutan sodium silikat (filtrat) sambil diaduk. Endapan silika gel akan terbentuk ketika pH mendekati 10,5. Penambahan asam sulfat terus dilakukan sampai pH mendekati netral. Silika yang terbentuk dicuci dengan air beberapa kali, kemudian disaring dan dikeringkan dalam oven pada suhu 110°C. Prosedur Ekstraksi Silikat amorf dapat dilihat pada gambar 1.

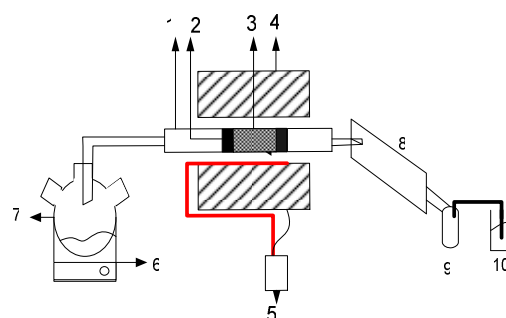
Aktivitas katalis silikat (RHA)

Aktivitas katalis silikat (RHA) ditentukan dengan menggunakan katalis tersebut pada proses

perengkahan dan aromatisasi senyawa n-heksana. Rangkaian alat untuk reaksi perengkahan dan aromatisasi heksana dapat dilihat pada gambar 2.



Gambar 1. Ekstraksi Silikat amorf dari RHA



Gambar 2. Rangkaian alat perengkahan dan aromatisasi n-heksana

Keterangan :

- 1.Reaktor quartz tube berukuran panjang 40 cm dengan diameter 1 cm.
- 2.Penyangga katalis
- 3.Unggun Katalis
- 4.Furnace electric
- 5.Sensor suhu pemanas katalis
- 6.Kontrol suhu pemanas katalis
- 7.Botol produk cair
- 8.Pendingin

Umpan n-heksana dimasukkan melalui bagian samping reaktor. Reaktor diletakkan di dalam furnace elektrik. Pada ujung reaktor dipasang pendingin produk. Kondisi operasi dibuat bervariasi sebagai berikut : suhu dari 200 - 300°C, berat katalis dari 0.1 - 1.0 gram. Produk hasil reaksi dianalisa dengan menggunakan Gas Chromatography (GC) untuk analisa keberadaan BTX (Benzene, Toluene dan Xylene). Dari produk diambil data banyaknya cairan serta gas yang dihasilkan. Produk cair hasil reaksi dianalisa dengan menggunakan GC.

Pemodelan aktivitas katalis silikat RHA

Model empiris untuk produk gas dan cairan dari konversi hexana menggunakan katalis silikat RHA

dapat ditentukan dari analisa data dengan menggunakan *software Statsoft statistica version 6*. Selain itu dengan *software* ini dapat ditentukan juga variabel yang paling berpengaruh dalam reaksi konversi heksana (Amin dan Didi, 2004).

Hasil dan Pembahasan

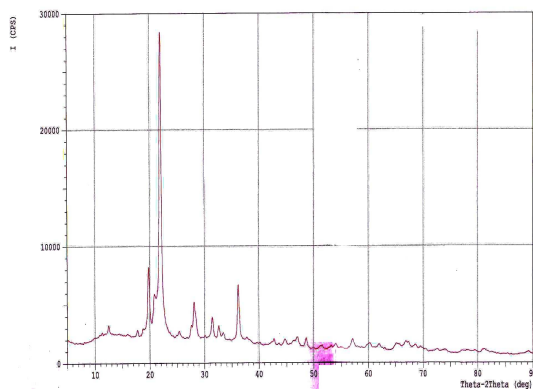
Karakterisasi katalis silikat (RHA)

Sekam padi (100 gram) yang telah dikalsinasi menghasilkan 20% abu sekam padi yang berwarna putih (*white pinkish*). Dari ekstraksi 30 gram abu sekam padi didapatkan 20.1 gram silikat. Dibandingkan Ming dan Feg (2000) silikat yang dihasilkan pada percobaan ini lebih rendah (sekitar 66%). Hal ini mungkin disebabkan oleh proses kalsinasi dan sumber sekam padi yang berbeda.

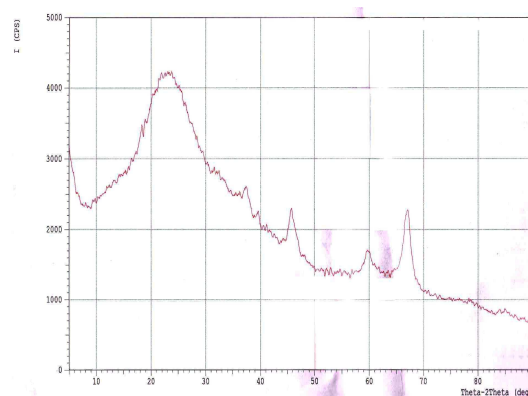
Abu sekam padi dan silikat yang dihasilkan, serta zeolit HY komersial dianalisa dengan X-Ray Diffraction (XRD). Gambar 3 merupakan diffraktogram abu sekam padi yang kalsinasi dengan mengacu pada metode Halimaton (1996), dimana yang digunakan abu sekam padi hasil kalsinasi yang belum diekstrak silikanya. Abu sekam padi mengandung campuran kristalin yang diidentifikasi sebagai *trydimite* dan *crystalite*. Kedua fase kristalin ini bukan bentuk silika amorf yang reaktif (Ramli,1996).

Gambar 4 merupakan diffraktogram silikat yang disintesis dengan mengacu pada metode Halimaton (1996). Sumber silikat yang digunakan adalah silika gel hasil ekstraksi abu sekam padi dengan NaOH. Diffraktogram tersebut menunjukkan bahwa silikat tersebut adalah bentuk silikat amorf reaktif. Silikat amorf yang reaktif ini sangat berpotensi sebagai katalis dalam proses perengkahan dan aromatisasi (Scherzer, 1990).

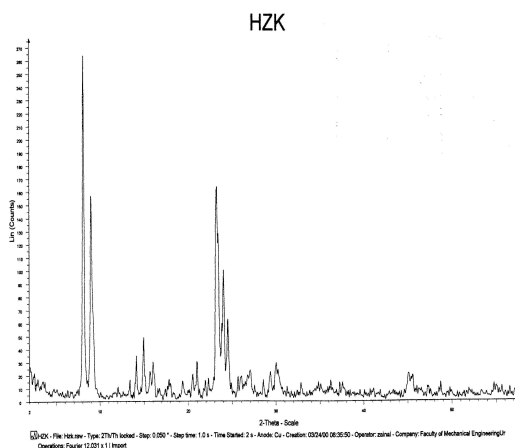
Dalam penelitian ini juga dicoba zeolit HY komersial sebagai pembanding. Gambar 5 menunjukkan diffraktogram Zeolit Y komersial.



Gambar 3. Analisa XRD abu sekam padi



Gambar 4. Analisa XRD silikat amorf reaktif



Gambar 5. Analisa XRD Zeolit Y Komersial

Aktivitas katalis silikat (RHA)

Pada reaksi perengkahan dan aromatisasi heksana sebagai variabel tetap adalah volume n-heksana 50 ml. Adapun variabel berubahnya adalah suhu reaktor 200 – 300 °C dan berat katalis 0.1 – 0.5 gram. Hasil reaksi perengkahan dan aromatisasi heksana dengan menggunakan katalis silikat amorf reaktif dan zeolit HY komersial ditunjukkan pada Table 3.

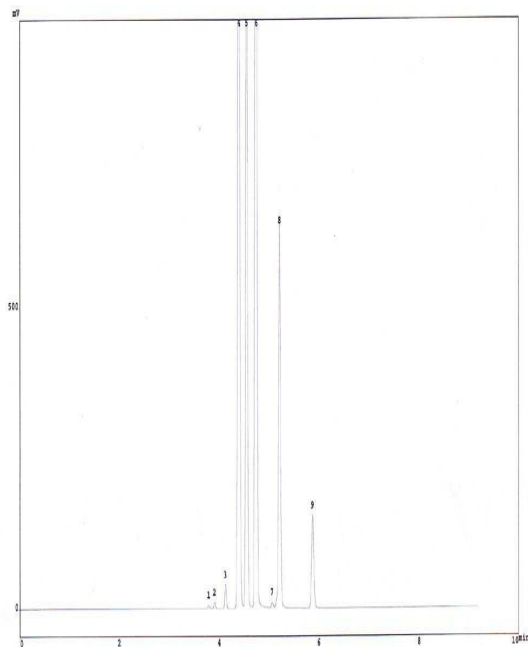
Dari Tabel 3 menunjukkan bahwa jumlah produk cair dari silikat RHA lebih banyak dari pada menggunakan zeolit HY komersial, sebaliknya produk gas dari silikat RHA lebih sedikit dari pada menggunakan zeolit HY. Dari kenyataan ini dapat disimpulkan bahwa zeolit HY komersial lebih mempunyai sifat untuk mendorong reaksi perengkahan heksana menjadi gas dari pada silikat RHA (Scherzer, 1990).

Tabel 3. Hasil perengkahan dan aromatisasi n-heksana dengan katalis silikat amorf reaktif dan Zeolit Y komersial

Run	Suhu (°C)	Berat Katalis (gr)	Katalis silikat		Zeolit Y Komersial	
			Produk Cair (ml)	Gas (ml)	Produk Cair (ml)	Gas (ml)
1	200	0.1	43	7	40	10
2	300	0.1	45	5	39	11
3	250	0.3	40	10	35	15
4	250	0.17	38	12	30	20
5	300	0.5	41	9	35	15
6	179	0.3	43	7	23	27
7	320	0.3	45	5	35	15
8	200	0.5	34	16	36	14
9	250	0.58	30	20	35	15

Data analisa produk cair dengan menggunakan *Gas Chromatography* (Gambar 6) pada beberapa sampel acak menunjukkan bahwa terjadi pengurangan luas area puncak-puncak komponen yang dibandingkan dengan umpan (n-heksana yang belum direaksikan). Data hasil analisa GC n-heksana umpan dan sampel ditabulasikan pada Tabel 4.

Tabel 4 menunjukkan bahwa reaksi dengan katalis silikat akan menghasilkan komponen atau senyawa baru dengan waktu retensi 3,343, 3,448 dan 4,195 menit. Sedangkan pada zeolit Y komersial hanya terbentuk komponen dengan waktu retensi 4,197 menit. Puncak-puncak pada waktu retensi tersebut diprediksikan sebagai senyawa aromatis dan olefin (setelah dibandingkan dengan larutan standart).



Gambar 6. Analisa GC n-heksana umpan

Tabel 4. Perbandingan waktu retensi komponen umpan dan produk konversi hexana

Waktu Retensi Umpan dan Produk (menit)		
Zeolit Y komersial	Silikat	n-Heksana umpan
-	3,343	-
-	3,448	-
3,653	3,641	3,785
3,892	3,885	3,903
4,030	4,015	4,122
4,197	4,195	-
-	-	4,400
4,492	4,472	4,550
4,621	4,600	4,750
-	-	5,061
5,216	5,189	5,206
-	-	5,871

Komponen umpan dengan waktu retensi 4,400 menit (konsentrasi 29.0889 %) dan waktu retensi 5,061 menit (konsentrasi 0.1657 %) tidak ditemukan pada produk reaksi baik menggunakan katalis Silikat maupun zeolit Y komersial karena terjadi proses perengkahan. Dari hal ini dapat dinyatakan bahwa katalis Si sangat berpotensi sebagai katalis perengkahan maupun aromatisasi.

Model empiris produk gas dengan katalis silikat

Dari hasil penelitian, diperoleh jumlah produk gas dari tiap-tiap variabel berubah apabila menggunakan katalis silikat. Data tersebut dapat dilihat pada Tabel 5.

Tabel 5. Fractional Factorial Central Design 2 variabel katalis silikat

Run	X ₁ (°C)	X ₂ (gr)	Y _o (ml)	Y _p (ml)
1	200	0.10	7.000	7.019
2	300	0.10	5.000	6.495
3	250	0.30	10.000	10.951
4	250	0.17	12.000	9.661
5	300	0.50	9.000	10.384
6	179	0.30	7.000	7.331
7	320	0.30	5.000	3.227
8	200	0.50	16.000	15.909
9	250	0.58	20.000	19.072
10	250	0.30	10.000	10.951

Dimana : X₁ = Suhu (°C) ; X₂ = Berat katalis (gr)
 Y_o = Produk gas hasil pengamatan (ml)
 Y_p = produk gas dari model (ml)

Hubungan empiris antara produk gas hasil pengamatan dengan variabel berubah ditampilkan oleh persamaan (1), yaitu:

$$Y = -62.976 + 0.579*X_1 - 0.001*X_1^2 + 19.303*X_2 + 46.534*X_2^2 - 0.125*X_1X_2 \dots\dots\dots (1)$$

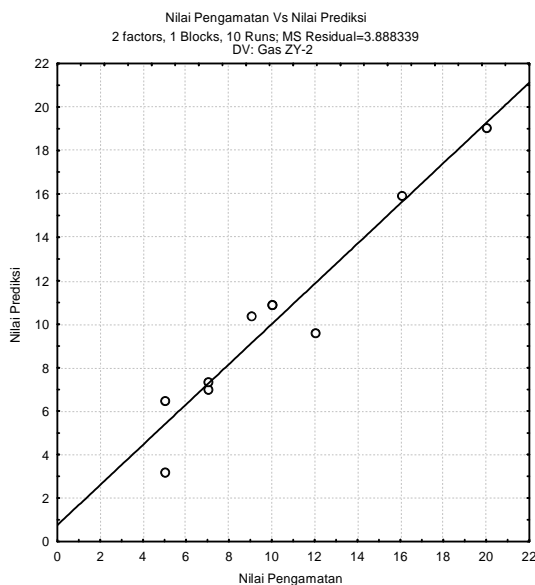
Ketepatan dari model persamaan tersebut dapat dianalisa dengan beberapa cara:

a. Membandingkan antara nilai prediksi dan hasil pengamatan produk gas.

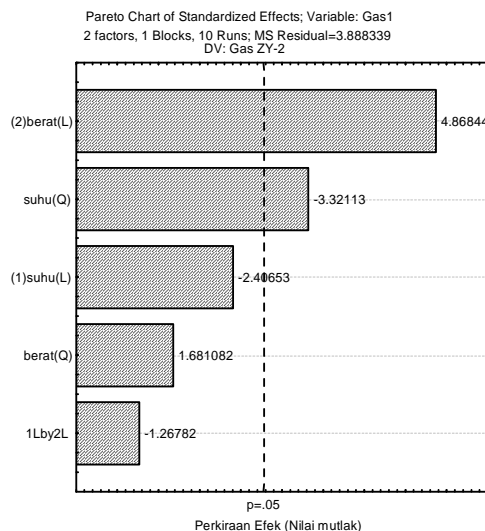
Setiap nilai pengamatan (Y_o) dibandingkan dengan nilai prediksi (Y_p) yang dihitung dari model seperti digambarkan pada gambar 7. Menurut cara ini, titik-titik tersebut mendekati persamaan model empiris (1). Dari grafik dapat dilihat bahwa penyebaran titik tersebut sangat mendekati hasil yang diprediksikan. Titik-titik tersebut terjadi pada run 1 dengan nilai Y_o=7.000; Y_p = 7.019, run 3 dengan nilai Y_o= 10.000; Y_p = 10.951, run 6 dengan nilai Y_o = 7.000; Y_p = 7.331, run 8 dengan nilai Y_o = 16.000; Y_p = 15.909, run 10 dengan Y_o = 10.000; Y_p = 10.951.

b. Dengan menggunakan Diagram Pareto produk gas.

Dari gambar 8 (Pareto Chart), variabel yang paling berpengaruh adalah (2) berat (L) diikuti suhu (Q), lalu (1) suhu (L), dimana berat (Q) dan 1L by 2L dapat diabaikan. Suhu merupakan energi yang dibutuhkan dalam perengkahan senyawa karbon. Reaksi perengkahan akan semakin optimal apabila dilakukan pada suhu yang lebih tinggi. Semakin berat katalis maka semakin banyak tersedia situs aktif, sehingga semakin banyak reaktan yang bereaksi. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa dalam reaksi perengkahan dan aromatisasi dipengaruhi oleh jumlah katalis dan suhu.



Gambar 7. Grafik perbandingan antara nilai prediksi vs pengamatan produk gas



Gambar 8. Diagram Pareto untuk produk gas

Model empiris produk cair dengan katalis silikat

Dari hasil penelitian, diperoleh jumlah produk cair dari tiap-tiap variabel berubah. Data tersebut dapat dilihat pada tabel 6.

Tabel 6. Fractional Factorial Central Design 2 variabel dengan katalis silikat

Run	X ₁ (°C)	X ₂ (gr)	Y _o (ml)	Y _p (ml)
1	200	0.10	43.000	42.981
2	300	0.10	45.000	43.505
3	250	0.30	40.000	39.049
4	250	0.17	38.000	40.339
5	300	0.50	41.000	39.616
6	179	0.30	43.000	42.669
7	320	0.30	45.000	46.773
8	200	0.50	34.000	34.091
9	250	0.58	30.000	30.928
10	250	0.30	40.000	39.049

Dimana : X₁ = Suhu (°C) X₂ = Berat katalis (gr)
 Y_o = Produk cair hasil pengamatan (ml)
 Y_p = produk cair dari model (ml)

Hubungan empiris antara produk cair hasil pengamatan dengan variabel berubah dapat ditampilkan dengan persamaan (2), yaitu:

$$Y = -112.976 + 0.579*X_1 - 0.001*X_1^2 + 19.303*X_2 + 46.534*X_2^2 - 0.125*X_1X_2 \dots\dots\dots (2)$$

Ketepatan model persamaan (2) dapat dianalisa dengan beberapa cara:

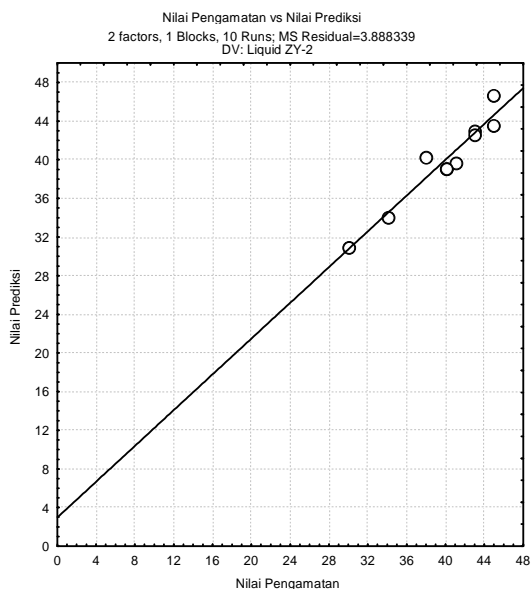
a. Membandingkan antara nilai prediksi dan hasil pengamatan produk cair

Setiap nilai pengamatan (Y_o) dibandingkan dengan nilai prediksi (Y_p) yang dihitung dari model seperti digambarkan pada gambar 9.

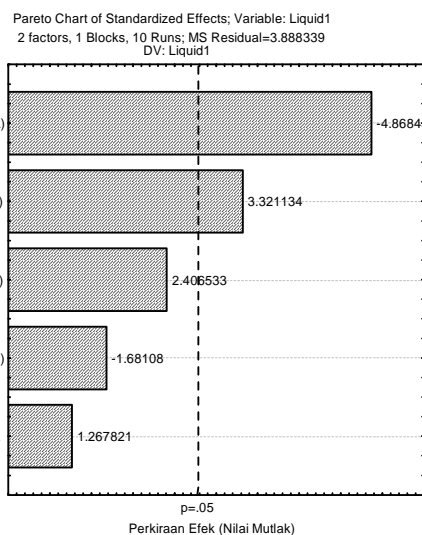
Menurut cara ini, titik-titik pengamatan mendekati garis persamaan (2). Dari Gambar 9 dapat dilihat bahwa penyebaran titik-titik tersebut sangat mendekati hasil yang diprediksikan. Titik-titik tersebut terjadi pada run 1 dengan nilai $Y_o = 43.000$; $Y_p = 42.981$, run 6 dengan nilai $Y_o = 43.000$; $Y_p = 42.669$, run 8 dengan nilai $Y_o = 34.000$; $Y_p = 34.091$, run 9 dengan $Y_o = 30.000$; $Y_p = 30.928$.

b. Dengan menggunakan Diagram Pareto produk cair

Dari gambar 10 (Pareto Chart), variabel yang paling berpengaruh adalah (2) berat (L) diikuti suhu (Q), lalu (1) suhu (L), dimana berat (Q) dan 1L by 2L dapat diabaikan. Suhu merupakan energi yang dibutuhkan dalam perengkahan senyawa karbon. Reaksi perengkahan akan semakin optimal apabila dilakukan pada suhu yang lebih tinggi. Semakin berat katalis maka semakin banyak tersedia situs aktif, sehingga semakin banyak reaktan yang bereaksi. Dari hasil ini dapat disimpulkan bahwa dalam reaksi perengkahan dan aromatisasi dipengaruhi oleh berat dan suhu.



Gambar 9. Grafik perbandingan antara nilai prediksi vs pengamatan produk cair



Gambar 10. Diagram Pareto untuk Produk Cair

Kesimpulan

Dari analisa X-Ray Diffractogram (XRD) dapat disimpulkan bahwa abu sekam padi bisa digunakan sebagai sumber silikat murni. Hasil dari testing silikat dan analisa produk cair menggunakan Gas Kromatografi (GC) menunjukkan bahwa silikat yang dihasilkan dari abu sekam padi mempunyai potensi sebagai katalis untuk reaksi perengkahan dan aromatisasi. Dengan bantuan software Statistica 6 dapat dihasilkan 2 model empiris untuk produk gas dan cair dari konversi Hexana menggunakan katalis silikat dari abu sekam padi (RHA).

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Iswahyudi dan Joko Susanto serta Proyek TPSDP Teknik Kimia UNDIP 2004 yang telah membantu dan membiayai penelitian ini hingga selesai dengan baik.

Daftar Pustaka

Amin, N.A.S. and Didi D.A., (2004), "Optimization of direct conversion of methane to liquid fuels over Cu loaded W/ZSM-5 catalyst". *FUEL*, 83, (4-5), pp. 487-494.

Biro Pusat Statistik, (1999) "*Statistik Perdagangan Luar Negeri Indonesia, Import menurut Jenis Barang dan Negara Asal*", Semarang.

Biro Pusat Statistik, (2002) "*Statistik Perdagangan Luar Negeri Indonesia, Import menurut Jenis Barang dan Negara Asal*", Semarang.

Halimaton Hamdan, et.al. (1996) "Si MAS NMR, XRD and FESEM Studies of Rice Husk Silica For The Synthesis of Zeolites", *Journal of Non-Crystalline Solids*, Elsevier Science B.V., pp. 135

Houston, D.F. (1971), "*Rice, Chemistry and Technology*", Vol IV, American Association of Cereal Chemist Inc, St Paul, Minnecota, pp. 245.

McKetta, J. (1981). "*Encyclopedia of Chemical Processing and Design*", Chapter 13: Cracking, Catalytic to Crystallization, Marcel Dekker Inc., New York. pp. 546

Ming-Tseh Tsay and Feg-Wen Chang, (2000), "*Characterization of rice husk ash-supported nickel catalysts prepared by ion exchange*", Applied Catalysis A: General 203, 15–22

Ramli,Z, Listiorini E., Hamdan H., (1996), "Optimization and Reactivity Study of Silica In The Synthesis of Zeolites From Rice Husk", *Jurnal Teknologi*, bil.25, pp. 25.

Scherzer J. (1990), "*Octane – Enhancing Zeolitic FCC Catalysis*", Marcel Dekker.Inc. pp. 356.

Seleng T, et al, (1994), "Penelitian Pemanfaatan abu Sekam Padi sebagai Penukar Ion Pada Daur Ulang Air Limbah Industri Logam", *Majalah Komunikasi*, pp. 34.

Supriyanto E., dan Adinata I. (2001) "*Pemanfaatan Abu Sekam Padi Sebagai Kation Exchanger Fe^{2+} dengan menggunakan Fluidized Bed Collumn*", Laporan Penelitian Mahasiswa, Teknik Kimia UNDIP Semarang.

Tutsek, et al. (1977), "*Method of producing low-carbon, white husk ash*", United States Patent 4,049,464 September 20, 1977

Twigg, Martin V, (1996). "*Catalyst Handbook*", second edition, Manson Publishing Ltd, London, pp. 267.