

Hidrogenasi Simultan pada Pirolisis Cangkang Sawit Menjadi Bio-Oil dengan Katalis ZSM-5

Anisa Mutamima¹, Syaiful Bahri¹, Wan Junaidi¹, Fathiyah Huwaidah
Husna², Sunarno^{1*}

¹Teknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru 28291, Indonesia

²Teknik Kimia, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta, 55284, Indonesia

ARTICLE HISTORY

Received : 25 Januari 2023

Revised : 20 Februari 2023

Accepted : 22 Maret 2023

KEYWORDS

bio-oil
cangkang sawit
hidrogenasi
katalis
pirolisis

*correspondence author:

Email: sunarno@lecturer.unri.ac.id



ABSTRACT

Increasing consumption of fossil fuels and decreasing oil production in Indonesia are the current energy problems. In order to overcome the threat of an energy crisis and optimize the potential of energy resources in Indonesia, research on renewable alternative energy is needed. One of the renewable energy sources is bio-oil. Bio-oil can be produced through the pirolisis process of palm shell biomass using a ZSM-5 catalyst. In this study, the pirolisis process was modified by adding hydrogen (hydrogenation pirolisis), to produce bio-oil which has a higher calorific value. This study aims to determine the effect of pirolisis temperature and ZSM-5 catalyst ratio on the yield of bio-oil in pirolisis hydrogenation and to determine the physical and chemical characteristics of the resulting bio-oil. The pirolisis hydrogenation process was conducted with 50 grams of palm shells measuring -40+60 mesh, 500 ml silinap and a stirring speed of 300 rpm. The highest yield was obtained at a pirolisis temperature of 320 °C and 2.5% ZSM-5 catalyst with a yield of 70.21%. The results of the physical characterization of bio-oil showed a heating value of 44.00 MJ/kg, a density of 0.972 g/ml, a viscosity of 1.021 cSt, a flash point of 49 °C, a pH of 3.8 and an acidity value of 51.51 g NaOH/g bio-oil. GC-MS analysis showed that the main ingredients of bio-oil were 50.29% acetic acid, 30.39% phenol, 8.19% methyl ester and 5.25% ethanol. The bio-oil obtained can be further processed to become an alternative energy source to replace petroleum.

1. PENDAHULUAN

Impor minyak dan gas (migas) di Indonesia terus mengalami kenaikan seiring meningkatnya permintaan energi masyarakat. Sepanjang periode 2009-2019 jumlah impor migas nasional telah meningkat dari 36,4 juta ton menjadi 49,1 juta ton atau rata-rata kenaikan sebesar 3,6% per tahun. Adapun impor minyak mentah periode 2009-2018 meningkat dari 10,64 juta ton menjadi 16,9 juta ton (Badan Pusat Statistik, 2019). Untuk menyikapi ancaman krisis energi tersebut dan mengoptimalkan potensi sumber energi di Indonesia, maka perlu diadakan langkah pengembangan energi alternatif yang dapat diperbaharui (Sunarno dkk, 2020). Bio-oil merupakan salah satu sumber energi alternatif yang dapat diperbaharui dan ramah lingkungan (Jefriadi dkk, 2019). Bio-oil dapat diproduksi dari cangkang sawit melalui proses pirolisis (Akbar dan Sunarno, 2013).

Provinsi Riau merupakan provinsi yang memiliki perkebunan kelapa sawit terbesar di Indonesia dengan luas yaitu 2.493.176 ha dan produksi mencapai rata-rata 8.721.148 ton per tahun, data ini terus mengalami kenaikan dari tahun sebelumnya (Direktorat Jenderal Perkebunan, 2018). Cangkang sawit dihasilkan sebanyak 6,5% per ton tandan buah segar (DITJEN PPHP, 2006). Limbah cangkang sawit untuk daerah Riau diperkirakan berada pada jumlah 566,87 ribu ton di tahun 2018. Menurut penelitian Febijanto (2011), bahwa penggunaan cangkang sawit sebagai bahan bakar boiler hanya mampu mengurangi 40% dari keseluruhan

jumlah limbah cangkang sawit yang ada di pabrik sawit. Masalah yang terkait dalam penggunaan *bio-oil* sebagai bahan bakar adalah nilai kalor dari *bio-oil* masih rendah bila dibandingkan dengan nilai kalor bahan bakar fosil (Sunarno dkk, 2022). Untuk mendekati nilai kalor BBM diperlukan modifikasi dari pirolisis biasa yaitu dengan meningkatkan rasio H/C dari *bio-oil*. Penambahan H₂ dapat menyebabkan *oxygen removal* dengan *internal dehydration* dan *decarboxylation* selama awal proses pirolisis, sehingga meningkatkan nilai kalor. Hal ini dapat menghasilkan produk dengan rasio H/C yang lebih tinggi dan sejalan dengan meningkatnya *Low Heating Value* (LHV) produk (Balat, 2008).

Konversi biomassa menjadi *bio-oil* menggunakan proses *pyrolysis* sebelumnya telah dilakukan Carlson dkk (2008) menggunakan beberapa jenis katalis untuk memperoleh *bio-oil* dengan temperatur yang digunakan 400-600 °C. Penggunaan katalis ZSM-5 memperlihatkan hasil yang lebih baik dibandingkan jenis katalis lainnya. Carlson menyimpulkan bahwa ZSM-5 menghasilkan hidrokarbon aromatik lebih besar dibanding dengan zeolit lain dalam pirolisis biomassa. Namun, *yield* yang diperoleh pada penelitian ini masih rendah, yaitu 30%.

Beberapa penelitian lain tentang pirolisis biomassa telah dilakukan. Sukiran (2008) Melakukan pirolisis tandan kosong sawit pada suhu 500 °C, kecepatan pemanasan 100 °C/min, ukuran partikel 91-106 µm, diperoleh *yield* terbesar 42,28% dan nilai kalor 19,92 MJ/kg. Luthfia dkk (2014) melakukan penelitian pembuatan *bio-oil* dari cangkang sawit pada suhu 450 °C dan diperoleh *yield* 44,6% dengan viskositas 14,17 cSt.

Pada penelitian yang telah dilakukan menunjukkan bahwa nilai kalor masih dibawah 20 MJ/kg dengan viskositas yang tinggi serta *yield* yang diperoleh masih dibawah 50%. Pada penelitian ini akan dilakukan hidrogenasi pirolisis cangkang sawit menjadi *bio-oil* dengan katalis ZSM-5 dan *thermo-oil* sebagai media pemanas pada reaktor *slurry*. Adanya proses hidrogenasi pirolisis diharapkan dapat meningkatkan nilai kalor dan *yield bio-oil*, disertai dengan penurunan nilai viskositas *bio-oil*.

2. METODE

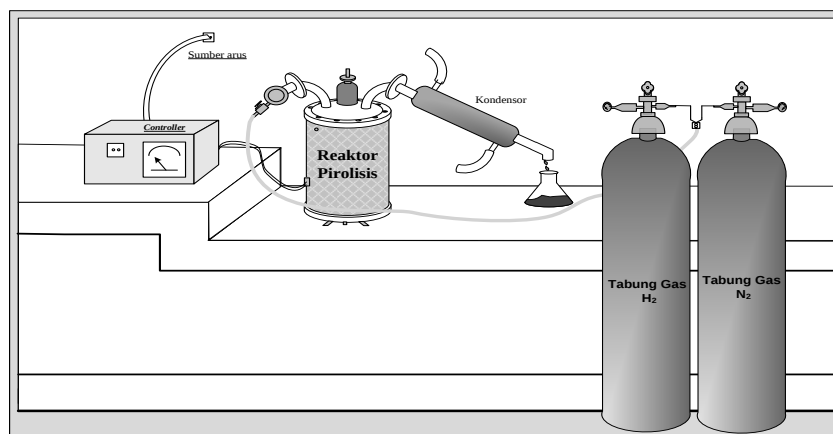
2.1 Alat dan Bahan

Bahan-bahan yang akan digunakan dalam penelitian ini yaitu abu sawit PTPN V Sei Galuh, larutan HCl 10 N, NaOH, Al(OH)₃, aquades, cangkang sawit, gas nitrogen, gas hidrogen, silinap 280M. Sedangkan Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah lumpang porselin, pengayak 40 dan 60 *mesh*, labu leher tiga, buret, ketel 1 liter dan 2 liter, satu set motor pengaduk, *oven*, *thermocouple thermometer* (Barnant), teflon, reaktor *autoclave*, timbangan analitik, tabung dan regulator gas N₂ dan H₂, reaktor *pirolysis*, kondensor, pignometer, viskometer ostwald, gelas piala, pengaduk listrik (*Heidolph*) dan bom kalorimeter. Rangkaian alat pirolisis disajikan pada Gambar 1.

2.2 Prosedur Penelitian

2.2.1 Pembuatan ZSM-5

Sintesis ZSM-5 mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Sunarno dkk (2009) dengan kondisi suhu 175 °C, Si/Al 30 selama 18 jam.



Gambar 1. Susunan Alat Proses Pirolisis

2.2.2 Hidrogenasi Pirolisis Cangkang sawit dengan Katalis ZSM-5

Cangkang sawit yang telah dihaluskan dengan ukuran -40+60 mesh sebanyak 50 g beserta 500 ml *thermos-oil* (silinap) dan katalis ZSM-5 dengan masing-masing variasi berat (0,5; 1,5; 2,5; 3,5) %b/b dari biomassa dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis yang dilengkapi dengan pengaduk dan kondensor. Pirolisis dilakukan pada variasi suhu 300 °C, 310 °C, 320 °C dan 330 °C tanpa kehadiran oksigen. Pada awal proses gas Nitrogen dialirkan dengan laju alir sebesar 1,35 mL/detik, setelah suhu pirolisis mencapai 200 °C, aliran gas Nitrogen dihentikan dan diganti dengan mengalirkan gas Hidrogen dengan kecepatan 1,35 mL/detik. Kemudian pengaduk listrik digunakan (*Heidolph*) pada kecepatan pengadukan 300 rpm selama waktu tertentu hingga tidak ada *bio-oil* yang menetes lagi, dan air dialirkan ke kondensor. *Bio-oil* yang dihasilkan ditampung dalam gelas piala untuk dilakukan analisis sifat fisika dan kimia.

2.2.3 Analisa Karakteristik *Bio Oil*

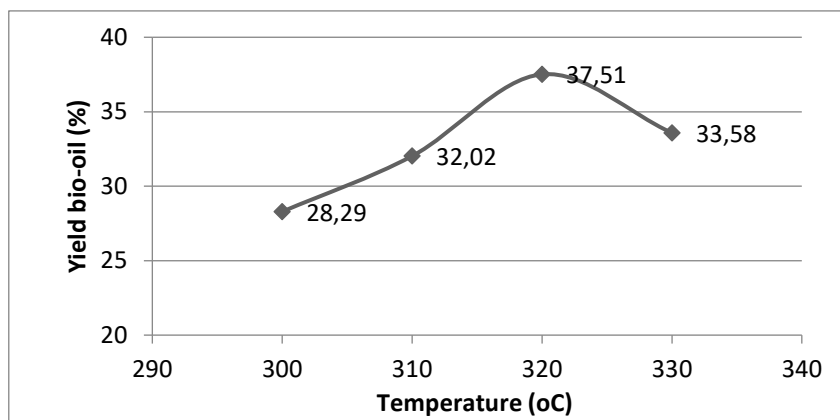
Hasil *bio-oil* yang didapat kemudian dikarakterisasi berdasarkan sifat fisiknya (densitas, viskositas, angka keasaman, titik nyala, dan nilai kalor). Selain itu juga % *yield* yang dihasilkan dari proses pirolisis cangkang sawit dihitung. Uap organik yang telah dikondensasikan menjadi liquid (*bio-oil*) ditimbang. Setelah diperoleh massa *bio-oil*, *yield* dapat dihitung dengan persamaan :

$$Yield = \frac{Massa\ Produk}{Massa\ Umpa} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (1)$$

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pengaruh Suhu Hidrogenasi Pirolisis Terhadap *Yield*

Dalam menentukan pengaruh suhu hidrogenasi pirolisis terhadap *yield bio-oil* yang diperoleh digunakan variabel berubah berupa suhu hidrogenasi pirolisis sebesar 300 °C, 310 °C, 320 °C, dan 330 °C, dan variabel tetap berupa massa cangkang sawit 50 g dan jumlah katalis ZSM-5 sebesar 0,5% b/b dari biomassa. Proses hidrogenasi pirolisis dibantu dengan penambahan silinap sebanyak 500 ml sebagai *thermo oil* dan pengadukan 300 rpm. *Yield bio-oil* yang diperoleh dapat dilihat pada Gambar 2.



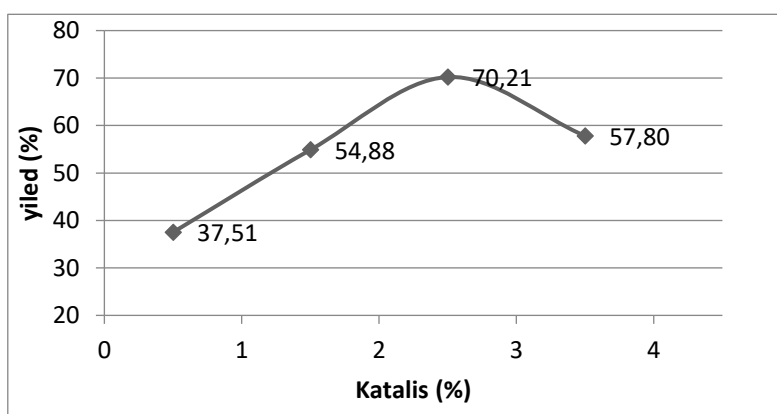
Gambar 2. Pengaruh suhu terhadap *yield bio-oil*

Berdasarkan hasil yang diperoleh pada Gambar 2 diketahui bahwa *yield bio-oil* meningkat seiring meningkatnya suhu hidrogenasi pirolisis sampai suhu 320 °C. Pada suhu hidrogenasi pirolisis 300 °C diperoleh *yield* sebesar 28,29% dan *yield bio-oil* meningkat pada suhu 320 °C menjadi 37,51%. Suatu reaksi perengkahan adalah reaksi yang melibatkan proses pemutusan rantai karbon, dimana untuk dapat memutuskan suatu ikatan diperlukan energi panas yang besar. Namun pada suhu 330 °C *yield bio-oil* mengalami penurunan menjadi 33,58%. Hal ini karena terjadi perengkahan sekunder dari uap pirolitik menjadi gas kondensable seperti metana, hidrogen, karbon monoksida dan karbon dioksida. Pengaruh suhu terhadap *yield bio-oil* ini cenderung mirip dengan penelitian yang dilakukan oleh Chen dkk (2017).

3.2 Pengaruh Konsentrasi Katalis ZSM-5 Terhadap *Yield Bio-oil*

Setelah didapatkan suhu optimum 320 °C, selanjutnya dilakukan hidrogenasi pirolisis dengan suhu optimum tersebut dan variasi katalis ZSM-5 1,5; 2,5 dan 3,5% b/b dari biomassa. Perolehan *yield* setiap variasi katalis dapat dilihat pada Gambar 3.

Gambar 3 memperlihatkan bahwa pada *range* variasi katalis 0,5-2,5% b/b dari biomassa, terjadi peningkatan *yield bio-oil* yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan dengan semakin besarnya persentasi katalis ZSM-5 yang digunakan, maka semakin besar pula kemungkinan untuk terjadinya reaksi dekomposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin pada rongga katalis yang menyebabkan *yield bio-oil* semakin besar.



Gambar 3. Pengaruh Konsentrasi Katalis ZSM-5 terhadap *Yield Bio-oil*

Selain suhu, faktor penting yang dapat mempercepat laju reaksi adalah katalis. Katalis ZSM-5 memiliki stabilitas yang tinggi terhadap asam dan tahan terhadap suhu tinggi. Penggunaan katalis ZSM-5 dapat menurunkan energi aktivasi pada proses hidrogenasi pirolisis, sehingga dengan energi aktivasi yang semakin rendah akan menyebabkan nilai konstanta laju reaksi yang semakin besar. Persamaan Arrhenius menyatakan bahwa energi aktivasi reaksi berbanding terbalik terhadap nilai konstanta laju reaksi, dan nilai konstanta laju reaksi berbanding lurus terhadap kecepatan suatu reaksi. Semakin besar kecepatan reaksi yang terjadi akan menyebabkan pembentukan produk yang semakin besar pula. Peningkatan jumlah katalis ZSM-5 yang digunakan, yaitu 0,5-2,5% pada suhu yang sama akan menyebabkan perolehan *yield bio-oil* yang semakin besar.

Pada penggunaan katalis ZSM-5 3,5 % b/b dari biomassa. terjadi penurunan *yield bio-oil* yang dihasilkan dibandingkan pada katalis 2,5% b/b dari biomassa. Hal ini diperkirakan karena banyak terbentuk fraksi-fraksi hidrokarbon rantai pendek yang terbentuk dan tidak dapat dikondensasikan oleh air pada suhu kamar, sehingga *yield bio-oil* yang dihasilkan menjadi lebih kecil dan *yield gas* yang dihasilkan semakin besar. Namun, secara keseluruhan diperkirakan bahwa semakin besar penggunaan katalis akan mempercepat reaksi dan meningkatkan *yield produk*, hanya saja dengan penggunaan katalis ZSM-5 3,5% b/b dari biomassa menyebabkan *yield produk bio-oil* yang dihasilkan lebih sedikit dari pada *yield produk gas*. Sehingga katalis pada *range* 2,5% b/b dari biomassa dan suhu 320 °C merupakan kondisi optimum untuk menghasilkan *yield bio-oil* terbesar pada penelitian ini.

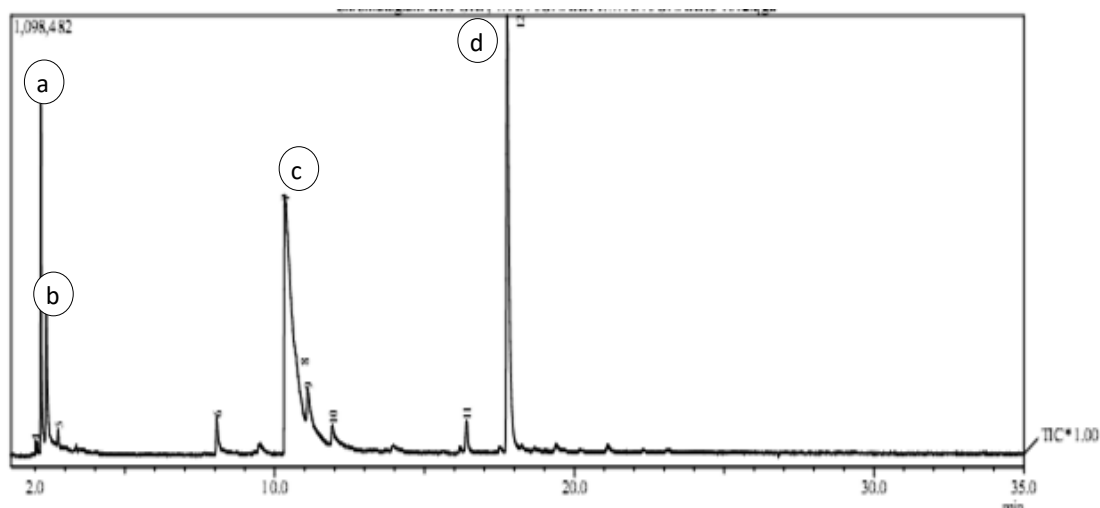
3.2 Karakteristik Sifat Fisika dan Kimia *Bio-oil*

Bio-oil yang diperoleh pada suhu 320 °C dengan penggunaan katalis 2,5% b/b dari biomassa dan *bio-oil* suhu 320 °C dengan penggunaan katalis 3,5% b/b dari biomassa dikarakterisasi sifat fisis dan kimianya. Karakterisasi sifat fisika yang dilakukan meliputi penentuan nilai kalor, massa jenis, viskositas, pH, angka keasaman dan titik nyala. Data perbandingan hasil karakterisasi sifat fisika *bio-oil* pada penelitian ini dan penelitian terdahulu dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Hasil Perbandingan Karakterisasi Sifat *Bio oil* dengan Literatur

Parameter	<i>Bio-oil</i>				
	Dynamotive	Sukiran (2008)	Sunarno (2013)	Penelitian ini	
				2,5% b/b	3,5 % b/b
Nilai Kalor (MJ/kg)	16-19	19,92	-	44,00	43,92
Densitas (g/ml)	0,94-1,2	0,88-1	1,008	0,972	0,959
Viskositas (cSt)	4-70	-	12,53	1,021	0,927
pH	2-3	3,1	-	3,8	3,5
Angka Keasaman (g KOH/g sampel)	-	68,63	-	51,51	55,47
Titik Nyala (°C)	48-67	-	49	49	52

Bio-oil dengan *yield* optimum, yaitu *bio-oil* dengan penggunaan katalis ZSM-5 2,5 % b/b dari biomassa selanjutnya dilakukan analisa kimia berupa kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS). Analisa GC-MS menghasilkan kromatogram yang menyatakan jumlah persentasi komponen kimia yang terkandung di dalam *bio-oil*.



Gambar 3 Hasil Kromatogram GC *Bio-oil* Cangkang Sawit dengan 2,5 % katalis ZSM-5 dari biomassa

Hasil kromatogram MS pada Gambar 3 menunjukkan beberapa komponen yang terdapat pada *bio-oil* yang diperoleh, yaitu : a = Metil ester, b = Methanol, c = Acetic Acid, d = Phenol. Berdasarkan hasil analisis GC-MS terlihat bahwa terdapat 4 komponen yang dominan dengan puncak-puncak tertinggi. Fenol (d) menjadi komponen dengan puncak tertinggi dengan luas area 30,39 %. Komponen lain yang dominan adalah asam asetat (c) dan merupakan komponen yang dominan dengan luas area 50,29% namun tidak mendukung *bio-oil* menjadi bahan bakar alternatif. Adapun komponen lain yang dominan adalah metil ester yaitu sebesar 8,19% dan metanol sebesar 5,25%.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian ini diperoleh *yield bio-oil* tertinggi 70,21% (kondisi optimum) diperoleh melalui proses pirolisis pada suhu 320 °C dengan penggunaan katalis ZSM-5 sebanyak 2,5 % dari berat biomassa cangkang sawit. Hasil karakterisasi sifat fisika *Bio oil* berupa nilai kalor 44,00 MJ/kg, densitas 0,972 g/ml, viskositas 1,021 cSt, titik nyala pada 59 °C, pH 3,8 dan angka keasaman 51,51 mg KOH/g sampel. Hasil analisis GC-MS menunjukkan komponen dalam *bio-oil* antara lain asam asetat (50,22%), fenol (30,39 %), metil ester (8,19%), dan methanol (5,25%).

DAFTAR PUSTAKA

- Akbar, F., & Sunarno. (2013). Pirolisis Katalitik Tandan Kosong Sawit Menjadi Bio-oil dengan Katalis HZSM-5. *Eksergi*, 11(1), 23-26
- Badan Pusat Statistik. (2019). *Volume Ekspor Impor Migas dan Non Migas Indonesia*, Jakarta: s.n.

- Balat, M. (2008). Mechanism of Thermochemical Biomass Conversion Process. Part 3: Reaction of Liquifaction. *Energy Source, Part A: Recovery, Utilization and Environmental Effect*, 30, 636-648.
- Carlson, T. R., Vispute T. P., & Huber G. W. (2008). *Green Gasoline by Catalytic Fast Pyrolysis of Solid Biomass Derived Compounds*. Chemical Sustainability Energy Material, 397- 400, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Chen X, Chen Y, Yang H, Chen W, Wang X, & Chen H. (2017). Fast pyrolysis of cotton stalk biomass using calcium oxide. *Bioresour. Technol.*, 233, 15-20.
- Direktorat Jenderal Perkebunan. (2018). *Statistik Perkebunan Indonesia Komoditas Kelapa Sawit 2015-2017*. Sekretariat Direktorat Jenderal Perkebunan. Jakarta.
- Febijanto, I. (2011). Kajian Teknis dan Keekonomian Pembangkit Listrik Tenaga Biomassa Sawit, *Pusat Teknologi Pengembangan Sumber Daya Energi*, Jakarta
- Jefriadi, Bahri, S., Sunarno, & Jelita, R. (2019). Pirolisis of Cassava Baggase into Bio-oil Using Ni/NZA Catalysts. *Konversi*, 8(2), 92-98.
- Luthfia, N., Natanael, A., Sunarno, & Budiman, A. (2014). Pirolisis of Palm-Oil Shell to Bio-Oil. *Proceeding the Regional Conference on Chemical Engineering 2014*, 1-4
- Sukiran, M.A.B. (2008). Pirolisis of Empty Oil Palm Fruit Bunches Using them Quartz Fluidised- Fixed Bed Reactor. *Dissertation*. University of Malaya, Kuala Lumpur.
- Sunarno, Saputra, E., Zahrina I., Rochmadi, & Budhijanto. (2009). Pembuatan ZSM-5 dari Silika Presipitasi Abu Sawit sebagai Katalis Proses Catalytic Cracking Limbah Padat Sawit. *Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia "Kejuangan"*, 1-4
- Sunarno & Akbar F. (2013). Pirolisis Katalitik Tandan Kosong Sawit Menjadi Bio-oil dengan Katalis HZSM-5. *Eksergi*.11(1), 1-10
- Sunarno, Saputra E., Fermi M.I., & Utama P.S. (2020). Non-Catalytic Co-pirolisis of Empty Fruit Bunch of Palm and Solid Tire Waste Into Upgrade Bio-oil. *Int. J. Renew. Energy. Res.* 10(2), 687-692.
- Sunarno, Zahrina, I, Nanda, W.R, & Amri, A. (2022), Upgrading of pirolisis oil via catalytic co-pirolisis of treated palm oil empty fruit bunch and plastic waste. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 1-9.