

PIROLISIS KULIT KAYU PINUS *MERKUSII* MENJADI *BIO-OIL* MENGGUNAKAN KATALIS Cr/LEMPUNG CENGAR

Ramadhoni Febrian¹, Syaiful Bahri², Khairat²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, ² Dosen Jurusan Teknik Kimia S1
Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293
ramadhonefebrian25@gmail.com

ABSTRACT

Bio-oil is produced from biomass through pyrolysis. Then, potential biomass is bark of pine. Bark of pine merkusii can be processed into bio-oil by pyrolysis used Cr/clay catalyst. This research aims to produce bio-oil from bark of pine with Cr/clay catalyst as an alternative fuel, observing the effect of the ratio of catalyst Cr/clay weight to biomass, and observing the influence of Chromium (Cr) impregnation and characterizing physical and chemical characteristic of bio-oil. In the pyrolysis process, 50 grams of pine bark with -100 + 200 mesh, the Cr / clay catalyst with weight variation of the biomass are 3%, 5% and 7% and the variation of Chromium (Cr) impregnation on clay are 0%, 1%, 2% and 3%. And 500 ml of silinap was added to the pyrolysis reactor. Pyrolysis process occurred for 120 minutes at a 320° C and the stirring speed is about 300 rpm. This research resulted in the greatest yield on the use of Cr/clay catalysts 7% of weight to the biomass and 3% metal content is about 65.77%. Characteristics of physical properties was obtained 0.812 g / ml of density, 0.902 cSt of viscosity, 7.626 mg NaOH / gram samples of acidity and 31°C of flash point. While the chemical characteristics of the bio-oil was obtained from the analysis using Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GCMS) and it found several dominant chemical components such as 9,12-Octadecadienoyl chloride, Cyclohexane, 1-methyl-2-pentyl, Octadecanoic acid, 2-Pentene, 24.4-trimethyl and Cyclohexane, 3- (3,3-dimethylbutyl).

Keywords: Bio-oil, pyrolysis, bark of pine merkusii, Cr/Clay catalyst

1. Pendahuluan

Indonesia memiliki berbagai jenis sumber energi dengan jumlah yang cukup besar. Namun, hingga saat ini masyarakat pada umumnya masih mengandalkan energi yang bersumber dari bahan bakar fosil. Konsumsi energi terbesar di Indonesia adalah bahan bakar minyak (BBM) yang berasal dari minyak bumi. Ketergantungan Indonesia terhadap bahan bakar fosil hampir 97% [Kementerian ESDM, 2015]. Pemakaian yang besar tersebut menyebabkan cadangan minyak bumi Indonesia terus menurun. Menurut data dari Kementrian ESDM pada

tahun 2010 cadangan minyak bumi Indonesia sebesar 4.230,2 MMSTB dan jumlah ini menurun pada tahun 2013 menjadi 3.692,5 MMSTB. Dengan jumlah yang terbatas dan pemakaian yang sangat besar maka dapat diperkirakan tidak lama lagi cadangan minyak bumi akan habis.

Oleh karena itu diperlukan sumber energi alternatif yang terbaharukan dan dapat menggantikan bahan bakar fosil. Sumber energi alternatif yang saat ini sedang banyak dikembangkan adalah sumber energi berbasis biomassa seperti *bio-oil*. Salah satu biomassa yang potensial untuk dikembangkan menjadi bahan baku pembuatan *bio-oil* adalah kulit

kayu pinus. Kulit kayu pinus selama ini hanya menjadi limbah perkebunan atau limbah industri. Industri pengolahan bubur kertas hanya menggunakan kayu pinus sedangkan limbahnya digunakan sebagai bahan bakar boiler. Selain jumlahnya yang cukup melimpah, kulit pinus juga memiliki kandungan holoselulosa dan lignin yang tinggi yaitu 59,38 dan 40,43% [Hassan *et al*, 2009]. Kedua komponen ini merupakan bahan baku utama pembuatan *bio-oil*.

Untuk memproduksi *bio-oil* maka digunakan juga katalis untuk mempercepat reaksi. Lempung alam dapat digunakan sebagai katalis karena memiliki ukuran pori yang besar hingga 98 m²/g, stabilitas termal yang tinggi hingga 600°C dan aktivitas katalitik yang baik [Darwanta dan Sriyanto, 2008]. Lempung jumlahnya sangat banyak di Provinsi Riau. Di Kabupaten Kuantan Singingi cadangan lempung sebesar 4.313.700 m³ [Bahri dan Rivai, 2010].

Katalis logam pengemban digunakan untuk membantu kinerja katalis agar lebih baik. Logam yang digunakan adalah logam dari golongan transisi seperti (Cr, Ni, Mo dan Co). Namun, logam Cr dipilih karena logam ini dalam konfigurasi elektronnya memiliki orbital yang hanya terisi setengah penuh pada kulit d oleh elektron yaitu [18Ar] 3d⁵ 4s¹. Hal ini menyebabkan logam Cr lebih reaktif daripada logam lainnya dalam membentuk ikatan dengan reaktan.

Proses yang digunakan untuk menghasilkan *bio-oil* disebut dengan pirolisis. Jika dibandingkan dengan teknologi pengolahan biomassa yang lain pirolisis lebih unggul untuk menghasilkan produk berupa cairan. Jika dibandingkan dengan gasifikasi dan pembakaran yang hanya menghasilkan produk cairan 5% dan 30%. Pirolisis dapat menghasilkan cairan hingga 75% [Innovative Natural Resource Solutions LLC, 2004]. Maka dari itu dalam penelitian ini diproduksi *bio-oil* dengan menggunakan kulit kayu pinus sebagai bahan baku dan Cr/lempung sebagai

katalis. Tujuan penelitian ini adalah untuk menghasilkan *bio-oil* sebagai bahan bakar alternatif, mempelajari pengaruh rasio berat katalis Cr/lempung terhadap biomassa dan pengaruh rasio pengembanan logam Cr pada lempung terhadap *yield bio-oil* dan menentukan karakteristik fisika dan kimia *bio-oil*.

2. Metode Penelitian

Bahan baku

Bahan baku penelitian meliputi kulit kayu pinus *merkusii*, lempung cengar, H₂SO₄ 1,2 M (Merck), BaCl₂ (Merck), aquades (Brata Chem), gas N₂, O₂, dan H₂ (Aneka Gas), CrCl₃.6H₂O (Merck), NaOH 0,1 N (Merck), asam oksalat 0,2 N (Merck), indikator *Phenolphthalein* (PP) dan silinap 280M (Pertamina).

Peralatan yang digunakan

Alat utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah lumpang porselin, ayakan 100 dan 200 mesh, reaktor alas datar ukuran 1 liter, oven, heating mantel, timbangan analitik, kertas saring, tabung dan regulator gas N₂, O₂, dan H₂, reaktor pirolisis, kondenser, piknometer 10 ml, viskometer Oswald, magnetic stirrer (Dragon Lab MS-H280 Pro), hot plate, Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (Shimadzu tipe 2010S), Scanning Electron Microscope (Hitachi S-3400N), Brenet Emmet Teller (Nova 3200e Quantachrome), pengaduk listrik (Heidolph) dan thermocouple thermometer (Barnant).

Prosedur Penelitian

Berikut prosedur pengerjaan penelitian ini:

1. Pembuatan Katalis Cr/Lempung

Tahap pertama lempung yang masih dalam bentuk bongkahan ditumbuk dan diayak hingga berukuran -100+200 mesh.

Selanjutnya lempung diaktivasi dengan merendam lempung 75 gram kedalam larutan H_2SO_4 1,2 M sebanyak 500 ml selama 6 jam pada temperatur 60°C sambil diaduk pada reaktor alas datar. Kemudian sampel tersebut didiamkan selama 16 jam lalu disaring dan dicuci menggunakan aquades berulang kali sampai tidak ada ion SO_4^{4-} yang terdeteksi oleh larutan BaCl_2 , *cake* dikeringkan pada temperatur 120°C selama 4 jam [Yunanda, 2015].

Berikutnya dilakukan impregnasi logam Cr dengan cara sampel lempung yang telah diaktivasi dilarutkan dalam 200 ml $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan di aduk dengan *magnetic stirrer* sambil dipanaskan menggunakan *hot plate* pada temperatur 60°C selama 3 jam, kemudian dikeringkan dalam *oven* selama 6 jam pada temperatur 110°C (diperoleh sampel Cr/lempung).

Tahap berikutnya, Cr/lempung dikalsinasi. Sampel Cr/lempung dimasukkan ke dalam tube diantara *porcelain bed* dan *glass woll*. Sampel dikalsinasi selama 6 jam pada temperatur 500°C sambil dialirkan gas nitrogen 400 ml/menit, kemudian sampel dioksidasi pada temperatur 400°C menggunakan gas oksigen dengan laju alir 400 ml/menit selama 2 jam dan reduksi pada temperatur 400°C menggunakan gas hidrogen 400 ml/menit selama 2 jam. [Yunanda, 2015]. Katalis yang dihasilkan dikarakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui struktur dan morfologi permukaan katalis dan BET untuk mengetahui luas permukaan katalis.

2. Pirolisis Bio-Oil

Biomassa kulit kayu pinus dijemur dibawah terik matahari setelah kering ditumbuk hingga halus dan diayak hingga ukuran -100+200 mesh.

Kemudian kulit kayu pinus halus sebanyak 50 gram, *thermo oil* (silinap) sebanyak 500 ml dan katalis Cr/lempung dengan persentase tertentu (variasi 3%; 5%;

7% b/b terhadap biomassa) dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Pirolisis dilakukan selama 120 menit dengan temperatur 320°C tanpa adanya oksigen dengan mengalirkan gas nitrogen 1,35 ml/detik dan diaduk dengan kecepatan 300 rpm. Uap yang dihasilkan akan melalui kondensor untuk dikondensasi menjadi cairan yang disebut *bio-oil*.

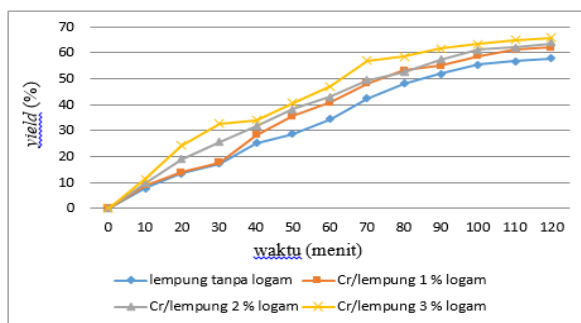
3. Karakterisasi Bio-Oil

Bio-oil yang diperoleh kemudian dikarakterisasi sifat fisika yang meliputi densitas, viskositas, angka keasaman dan titik nyala. Analisa kimia yang meliputi dan analisa senyawa kimia dengan *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*.

3. Hasil dan Pembahasan

Pengaruh Variasi Kadar Logam Cr pada Katalis Cr/Lempung Terhadap Yield Bio-Oil

Dalam penelitian ini digunakan variasi kadar logam Kromium (Cr) 0%; 1%; 2%; 3% b/b terhadap lempung dan variasi berat katalis Cr/lempung 3%; 5%; dan 7% b/b terhadap. Dari hasil penelitian menunjukkan ada perubahan dari *yield* yang dihasilkan dengan adanya variasi pengembangan logam Cr. Gambar 1. menunjukkan pengaruh variasi pengembangan logam Cr pada lempung terhadap *yield* dengan 3% b/b biomassa.



Gambar 1. Pengaruh Kadar Logam Cr/lempung terhadap *yield Bio-oil* pada Berat Katalis 7% terhadap biomassa

Gambar 1 menunjukkan perolehan *yield bio-oil* pada variasi kadar pengembanan logam Cr 0%; 1%; 2%; 3% terhadap lempung menghasilkan *yield* berturut-turut 57,6%; 62,09%; 63,68%; 65,77%. Berdasarkan hasil tersebut menunjukkan bahwa dengan meningkatnya kadar logam yang diembankan ke dalam lempung maka membantu meningkatkan *yield bio-oil*. Logam yang berperan sebagai fasa aktif dapat mempercepat reaksi. Sedangkan penyangga berupa lempung berfungsi memberikan luas permukaan yang lebih besar bagi fasa aktif. Dengan adanya logam pengembanan maka situs aktif juga meningkat yang berdampak pada peningkatan *yield* [Setiadi dan Pratiwi, 2007].

Luas permukaan menjadi salah satu faktor yang berpengaruh pada aktivitas katalis. Luas permukaan katalis diperlihatkan pada Tabel 1.

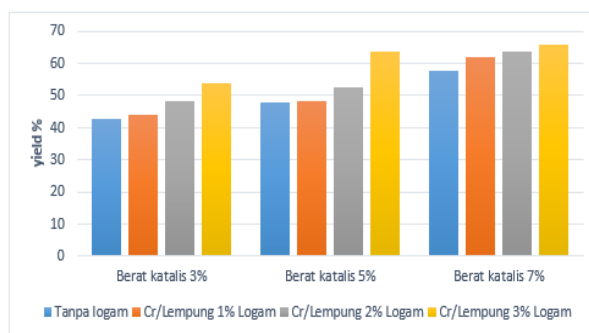
Tabel 1. Luas Permukaan Katalis Cr/lempung

No.	Katalis	Luas Permukaan (m ² /gr)
1.	Lempung Aktivasi dengan H ₂ SO ₄ *	2,377
2.	Cr/Lempung 1% Kalsinasi, Oksidasi dan Reduksi	11,300
3.	Cr/Lempung 2% Kalsinasi, Oksidasi dan Reduksi	11,415
4.	Cr/Lempung 3% Kalsinasi, Oksidasi dan Reduksi	16,719

Tabel 1. memperlihatkan bahwa lempung hasil aktivasi memiliki luas permukaan 2,377 m²/g dan meningkat setelah dilakukan impregnasi logam, kalsinasi, oksidasi, dan reduksi seperti pada katalis Cr/lempung 3% logam Cr yaitu 16,719 m²/g. Aktivasi lempung menggunakan menghasilkan lempung dengan situs aktif yang lebih besar, meningkatkan keasaman, meningkatkan stabilitas termal sehingga meningkatkan daya adsorpsi dari lempung itu sendiri [Suarya, 2008]. Begitu juga impregnasi logam Cr, kalsinasi, oksidasi dan reduksi juga memperluas permukaan katalis. Dengan luas permukaan yang bertambah maka

memungkinkan pertambahan situs aktif katalis sehingga meningkatkan kinerja katalis. [Marsih *et al*, 2006 dalam Sunarno *et al*, 2011] menerangkan bahwa peningkatan luas permukaan katalis terjadi akibat logam yang terdistribusi lebih baik dan lebih banyak dipermukaan katalis.

Pengaruh Variasi Berat Katalis Cr/Lempung terhadap Biomassa pada Yield Bio-oil



Gambar 2. Pengaruh Variasi Berat Katalis Cr/Lempung terhadap Yield Bio-Oil

Dari Gambar 2. terlihat bahwa dengan adanya peningkatan berat katalis terhadap biomassa maka perolehan *yield bio-oil* menjadi meningkat pula. *Yield* tertinggi pada penelitian ini diperoleh pada berat katalis Cr/lempung 7% terhadap biomassa dan kadar pengembanan logam Cr terhadap lempung 3% yaitu sebesar 65,77%. Hal ini terjadi karena semakin banyak jumlah katalis yang digunakan maka semakin luas permukaannya dan semakin banyak aktifnya. Sehingga kemungkinan reaktan untuk bereaksi dengan katalis akan lebih besar dan dapat meningkatkan produk *bio-oil*.

Karakteristik Bio-Oil

Analisa Sifat Fisika

Hasil analisa sifat fisika *bio-oil* dapat dilihat pada Tabel 2 berikut.

Tabel 2. Karakteristik Fisika *Bio-Oil*

Logam	Katalis	Densitas (gram/ml)	Viskositas (cSt)	Titik Nyala (°C)	Angka Keasaman (mg NaOH/gram sampel)
0%	3%	0,829	1,458	39	12,561
	5%	0,884	1,144	38	9,869
	7%	0,960	1,152	40	13,907
1%	3%	0,811	0,838	34	11,215
	5%	0,896	0,846	34	5,832
	7%	0,887	0,951	32	4,037
2%	3%	0,821	1,273	38	13,009
	5%	0,878	1,579	33	11,215
	7%	0,796	0,846	32	8,075
3%	3%	0,792	0,991	31	8,972
	5%	0,793	0,878	31	6,729
	7%	0,812	0,902	31	7,626

Tabel 2 memperlihatkan nilai densitas berada pada nilai 0,792 – 0,960 gram/ml. Mohan *et al* [2006] biasanya densitas *bio-oil* antara 0,94 – 1,2 gram ml. Densitas yang rendah ini disebabkan oleh banyaknya senyawa-senyawa berberat molekul kecil didalam *bio-oil*.

Viskositas *bio-oil* antara 0,838 – 1,579 cSt. Nilai ini cukup kecil daripada standar dari Dynamotive [2006] yakni 1,2 cSt. [Qi *et al*, 2007] menjelaskan bahwa viskositas yang rendah karena kadar air yang tinggi dalam *bio-oil* dan sedikitnya kandungan senyawa aromatis didalam *bio-oil*.

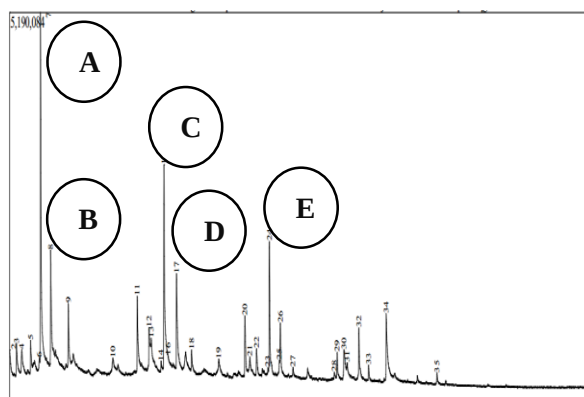
Titik nyala untuk bahan bakar juga menjadi hal penting bahan bakar. Data Dynamotive [2006] menyatakan bahwa titik nyala *bio-oil* antara 31-42°C. Sedangkan pada penelitian ini diperoleh titik nyala antara 31-40°C. Hal ini terjadi karena banyaknya senyawa berantai pendek yang dihasilkan dan merupakan hasil dekomposisi dari selulosa dan hemiselulosa.

Produk *bio-oil* juga bersifat asam karena mengandung senyawa-senyawa asam karboksilat. Angka keasaman yang diperoleh berkisar antara 4,037 – 13,009 mg NaOH/gram sampel. Mohan *et al* [2006] mengatakan angka keasaman *bio-oil* biasanya 35,1- 50 mg NaOH/gram sampel. Hal ini terjadi karena produk *bio-oil* mengandung

sedikit gugus asam karboksilat yaitu berkisar 9 – 13% saja.

Analisa Komponen Kimia

Analisa komponen atau senyawa kimia *bio-oil* menggunakan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC/MS) seperti pada Gambar 3 berikut.



Gambar 3. Kromatogram *Bio-oil* pada Kadar Logam Cr 1% terhadap lempung dengan Berat Katalis 7% terhadap Biomassa

Hasil analisa komponen dilakukan pada *bio-oil* yang dihasilkan oleh katalis Cr/lempung 1% kadar logam dan berat katalis 7% terhadap biomassa. Adapun senyawa dominan yang terdapat dalam *bio-oil* tersebut adalah (A) 2-Pentene,2,4,4-trimethyl (19,98%); (B) 1-Propene, 2-methyl-, (5,77%); (C) Cyclohexanone, 3-(3,3-dimethylbutyl) (14,51%); (D) 1-Propene,2-methyl (5,19%); (E) Silane, Trimethyl-2-Propyne (6,63%). Senyawa-senyawa yang diperoleh pada pirolisis bergantung pada jenis biomassa, katalis dan kondisi operasi.

4. Kesimpulan

Pirolisis kulit kayu pinus *merkusii* menggunakan katalis Cr/lempung dapat menghasilkan *bio-oil* sebagai bahan bakar alternatif.

Peningkatan kadar pengembunan logam Cr terhadap lempung dapat mempengaruhi perolehan *yield bio-oil* menjadi lebih banyak

dan dengan meningkatnya jumlah katalis yang digunakan dalam penelitian ini terhadap biomasa juga meningkatkan perolehan *yield bio-oil*. *Yield* tertinggi diperoleh pada penggunaan katalis Cr/lempung 7% berat terhadap biomassa dan kadar logam 3% yaitu 65,77%.

Hasil karakterisasi sifat fisika *bio-oil* pada *yield* tertinggi adalah densitas 0,812 gram/ml, viskositas 0,902 cSt, angka keasaman 7,626 mg NaOH/gr sampel dan titik nyala 31°C. sedangkan komponen kimianya berupa adalah alkena 83%; alkana 7,06%; keton 23,71%; alkohol 8,1%; metil ester 6,77% dan silane 11,06%.

Daftar Pustaka

Bahri, S., dan Rivai. R. 2010. *Chemical Modification On Natural Clay And Its Application On Equilibrium Study OfThe Adsorption Of Pb²⁺ In Aqueous Solution*. *Jurnal Sains dan Teknologi*, Department of Chemical Engineering, 9, Hal. 49-54.

Darwanta dan Sriyanto. 2008. *Sintesis Katalis Mesopori Ni/Mo Teremban Lempung Terpilar Si dan Aplikasinya Pada Cracking Limbah Plastik Menjadi Bahan Bakar Cair*. *SAINS*, Vol. 1, Hal. 9-15.

Dynamotive. 2006. *Product Information Booklet*, Dynamotive Bio-oil Information Booklet, Canada.

Hassan, E., Steele, P.H., Mitchell, B., Ingram, L. 2009. *Physical and Chemical Characterization of fast pyrolysis Bio-Oil Produced from Various Southern Forestry Feedstocks*. Forest Products Department, Mississippi State University.

Innovative Natural Resource Solutions LLC. 2004. *Bio-oil Opportunity Analysis*, New Hampshire. <http://www.nh.gov/oep/programs/energy/doc>

uments/nh biooilopportunityanalysis.pdf, diakses pada 21 Juli 2016 Pukul.03.05 WIB.

Kemeterian ESDM. 2015. *Statistik Migas*. www.migas.esdm.go.id, diakses pada 27 Maret 2016 pukul. 20.35 WIB.

Mohan, D., Pittman, C.U. dan Steele, P.H. 2006. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-Oil: a Critical review*, *Energy & Fuels* No. 20, Hal. 849-889.

Qi, Z., Jie, C., Tiejun, W. dan Ying X. 2007. *Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research*. *Energy Conversion and Management* 48, page 87-92.

Setiadi dan Pertiwi A. 2007. *Preparasi dan Karakterisasi Zeolit Alam Untuk Konversi Senyawa Abe Menjadi Hidrokarbon*, *Prosiding Kongres dan Simposium Nasional Kedua MKICS*. Semarang, 18-19 April 2007, Hal. (C-8-1) – (C-8-6).

Suarya, P. 2008. *Adsorpsi Pengotor Minyak daun Cengkeh oleh Lempung Teraktivasi Asam*, *Jurnal Kimia*, 2, 19-24.

Sunarno, Bahri, S., Fermi, M.I. dan Widiyanto, R. 2011. *Catalytic Slurry Cracking Cangkang Sawit Menjadi Curde Bio-Fuel Dengan Katalis Ni/ZSM-5 dan NiMo/ZSM-5*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.

Yunanda, I.Y. 2015. *Pirolisis Kulit Kayu Pinus Merkusii Menjadi Bio-oil Menggunakan Katalis Mo/Lempung cengar*. *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau, Pekanbaru.