

UPGRADING CRUDE BIO-OIL (CBO) DARI BIOMASSA MENJADI UPGRADED BIO-OIL (UBO) DENGAN KATALIS Ni/LEMPUNG

Subangkit Julio Jaya¹⁾, Syaiful Bahri²⁾, Edy Saputra²⁾

1) Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

2) Dosen Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Bina Widya Km 12,5 Simpang Baru, Panam, Pekanbaru 28293

Email : subangkitjuliojaya@yahoo.co.id

ABSTRACT

Objective of this research is to upgrade quality of bio-oil product from biomass of acacia. In this study several parameters were determined such us determine the effect of temperature reaction and ethanol : bio-oil ratio. And then compared physical and chemical characteristic of crude bio-oil (CBO) to upgraded bio-oil (UBO). In upgrading process, mixture of bio-oil and ethanol 36 gram, Ni/clay catalyst 0,3 gram, with variation of ethanol : bio-oil ratio are 5:1 (30 gram ethanol : 6 gram bio-oil), 3:1 (27:9) , 2:1 (24:12) and 1:1 (18:18) as well as temperature reaction variations are 60, 70 and 80 °C. The highest result on bio-oil yields 1:1 ratio and 60 °C was away 79,25% with calorific value increase from 3,784 into 18,339 MJ/kg. The dominant chemical components in crude bio-oil (CBO) such us aldehydes (58,91%), acids (13,43%) and esthers (12,26%) while in upgraded bio-oil (UBO) such us aldehydes (27,45%), phenols and furans (22,75%), alkanes and alkenes (19,48%), esthers (14,84%) and acids (1,53%) respectively.

Keywords: bio-oil, upgrading bio-oil, crude bio-oil (CBO), upgraded bio-oil (UBO)

1. Pendahuluan

Tingkat konsumsi energi terutama yang bersumber dari energi fosil semakin meningkat seiring dengan kemajuan zaman. Menurut data Outlook Energi Indonesia (2014), konsumsi energi final di Indonesia pada periode 2000-2012 mengalami peningkatan dari 764 juta *tonnes oil equivalen* (TOE) pada tahun 2000 menjadi 1079 juta TOE pada tahun 2012 atau meningkat rata-rata sebesar 2,9% per tahun. Jenis energi yang paling dominan adalah penggunaan bahan bakar minyak yang meliputi avtur, avgas, bensin, minyak tanah, minyak solar, minyak diesel, dan minyak bakar. Sektor transportasi merupakan sektor pengguna BBM yang paling besar.

Salah satu upaya yang dilakukan pemerintah melalui Peraturan Presiden Nomor 5 tahun 2006 tentang kebijakan energi nasional yang berprinsip pada kebijakan harga, diversifikasi dan konversi

energi. Diversifikasi energi adalah pemanfaatan energi alternatif, salah satunya adalah Bahan Bakar Nabati (BBN).

Salah satu sumber energi alternatif (BBN) yang dapat diperbaharui adalah pemanfaatan biomassa menjadi *bio-oil*. *Bio-oil* merupakan salah satu alternatif yang dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti BBM. *Bio-oil* adalah bahan bakar cair berwarna gelap beraroma seperti asap dan di produksi dari biomassa, seperti kayu, kulit kayu atau biomassa lainnya yang mengandung selulosa dengan proses pirolisis.

Menurut Annisa (2012), *bio-oil* tidak dapat digunakan langsung untuk bahan bakar karena dalam *bio-oil* masih terdapat banyak senyawa campuran berupa alkana, alkohol, aldehida, keton dan turunannya yang mempengaruhi sifat fisik dan sifat kimia *bio-oil* itu sendiri. Selain itu, menurut Keputusan Direktur Jenderal

Minyak dan Gas Bumi (2008), standar dan mutu (spesifikasi) bahan bakar minyak jenis minyak bakar yang dipasarkan didalam negeri berdasarkan metode uji ASTM D 240 harus memiliki nilai kalori minimal 41,87 MJ/kg, sementara nilai kalori *bio-oil* menurut Revision Group (2011) adalah 16,5 – 17,5 MJ/kg. Oleh karena itu, *bio-oil* perlu di *upgrade* atau di *treatment* dengan cara tertentu agar menghasilkan produk sesuai dengan kualitas yang diinginkan.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah *bio-oil* dari biomassa akasia hasil penelitian Hardi (2016), etanol sebagai bahan baku, Ni/lempung sebagai katalis, NaOH, asam oksalat, indikator pp dan akuades.

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah *heating* mantel, reaktor leher tiga, kondensor, *magnetic stirrer*, enlenmeyer, gelas piala, buret, timbangan analitik, spatula, kertas saring, corong, termometer, *oven*, piknometer, viskometer oswald.

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel bebas. Variabel tetap yang digunakan adalah total *bio-oil* + etanol 36 gram, berat katalis Ni/lempung 0,3 gram dan waktu reaksi 1 jam. Variabel berubahnya adalah rasio berat etanol : *bio-oil* 1:1; 2:1; 3:1 dan 5:1 serta temperatur proses yaitu 60, 70 dan 80 °C.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

Proses *Upgrading Bio-oil*

Sebelum proses *upgrading bio-oil* dilakukan, sampel *bio-oil* hasil pirolisis biomassa akasia (*acacia mangium*) pada kondisi proses tertentu di kumpulkan kedalam suatu wadah. Setelah dicampur, CBO disaring menggunakan kertas saring untuk menghilangkan padatan-padatan yang terdapat dalam CBO.

Setelah proses *treatment* CBO selesai, setelah itu, etanol dan CBO dengan

rasio 1:1 dimasukkan kedalam reaktor. Setelah etanol dan CBO bercampur, katalis ditambahkan kedalam reaktor pada temperatur 60° C. Setelah proses berlangsung selama 1 jam, produk *upgrading* dikeluarkan dari reaktor. Produk *upgrading* disaring dengan kertas saring *whatman* untuk memisahkan katalis dari UBO. Prosedur yang sama diulangi untuk variabel rasio etanol : *bio-oil* 2:1, 3:1 dan 5:1 serta temperatur 70 dan 80° C.

Pengujian *Bio-oil*

Analisa yang dilakukan meliputi analisa fisika dan kimia diantaranya; pengukuran viskositas kinematik, densitas, nilai kalor (HHV), titik nyala, angka keasaman dan GC-MS.

3. Hasil dan Pembahasan

Analisa Sifat Fisika *Bio-oil*

Data hasil perbandingan karakterisasi sifat fisika *bio-oil* pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 1.

Penambahan etanol yang memiliki densitas dan viskositas yang lebih rendah dibandingkan CBO mengakibatkan secara keseluruhan densitas dan viskositas *Upgraded Bio-oil* (UBO) mengalami penurunan dibandingkan *Crude Bio-oil* (CBO), hal tersebut dapat dilihat pada Tabel 1. Penurunan densitas dan viskositas dapat mengurangi resiko sistem injeksi dan pembakaran tidak berjalan sempurna didalam mesin bahan bakar. Angka asam UBO mengalami penurunan signifikan terhadap angka asam CBO sehingga jumlah basa yang diperlukan untuk menetralkan senyawa-senyawa asam yang terkandung dalam *bio-oil* semakin kecil. Hal tersebut menunjukkan bahwa proses reaksi esterifikasi berhasil mengurangi sejumlah senyawa asam yang terkandung dalam CBO, dimana penambahan alkohol dari luar dapat mengkonversi asam dan membentuk ester (Ciddor dkk, 2015). Penurunan angka asam pada UBO dapat meminimalkan resiko korosi dalam mesin yang diakibatkan sifat asam yang korosif. Sementara itu nilai kalor (HHV) UBO mengalami kenaikan terhadap CBO, hal ini

diakibatkan penurunan jumlah asam-asam yang terkandung dalam *bio-oil* (Liu dkk, 2015). Kenaikan nilai kalor UBO dapat meningkatkan jumlah panas yang

dihasilkan dari proses pembakaran UBO dengan udara atau oksigen, sehingga proses pembakaran juga berlangsung lebih cepat dibandingkan dengan CBO.

Tabel 1. Hasil Analisa Fisika *Bio-oil* pada Rasio Berat Etanol : *Bio-oil* 1:1

No.	Parameter	<i>Crude Bio-oil</i> (CBO)	<i>Upgraded Bio-oil</i> (UBO)		
			60° C	70° C	80° C
1	Yield (%)	-	79,25	70,44	57,33
2	Densitas (g/ml)	0,984	0,936	0,949	0,945
3	Viskositas (cSt)	1,776	1,059	1,013	1,034
4	Titik Nyala (° C)	49	46	44	45
5	Angka Asam (mg NaOH/g sampel)	75,29	28,46	34,12	55,69
6	Nilai Kalor (MJ/kg)	3,784	18,339	15,801	6,555

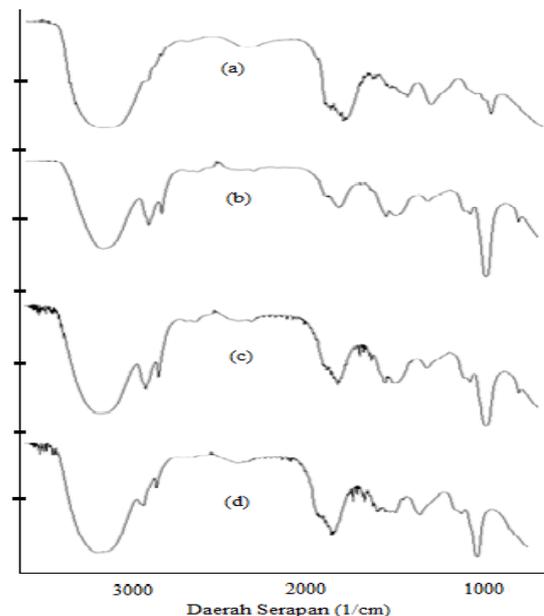
Analisa Sifat Kimia *Bio-oil*

Setelah dilakukan analisa FTIR terhadap CBO serta 3 sampel UBO pada rasio 1:1, didapatkan hasil analisa pada Gambar 1. Pada Gambar 1 (a) hasil analisa FTIR CBO menunjukkan bahwa gugus fungsi dominan yang terdapat didalam CBO adalah gugus asam karboksilat dan alkohol yang memiliki serapan OH pada 3500 – 3200 per cm. Selain itu juga terdapat beberapa gugus fungsi diantaranya aldehida, keton, alkena, alkana serta ester yang terdapat pada serapan 2850 – 2750 serta 1645 – 1000 per cm.

Gambar 1 (b), (c) dan (d) yang merupakan spektra analisa UBO pada rasio 1:1 dan temperatur reaksi 60, 70 dan 80° C dapat dilihat perubahan signifikan terjadi pada serapan 3500 – 3200 per cm yang diduga merupakan gugus asam karboksilat, dimana intensitas kedalaman lembah asam karboksilat mengalami penurunan signifikan dibandingkan CBO. Selain itu gugus ester yang memiliki serapan CO pada 1300 – 1000 per cm juga mengalami perubahan yang signifikan dimana terjadi penambahan intensitas kedalaman lembah.

Pada Tabel 2 dapat dilihat bahwa komposisi senyawa dalam *Crude Bio-oil* (CBO) didominasi oleh senyawa aldehid, asam dan ester. Sementara komposisi senyawa *Upgraded Bio-oil* (UBO) mengalami perubahan pada penurunan jumlah senyawa asam dan aldehid serta peningkatan jumlah senyawa ester,

alkohol, fenol, furan, alkana dan alkena. Hal tersebut menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi esterifikasi pada *bio-oil*. Selain itu telah terjadi C-C coupling pada beberapa senyawa dalam *bio-oil* sesuai dengan pernyataan Papayanakos (2013).



Gambar 1. Spektra Analisa FTIR : (a) CBO; (b) UBO (T = 60° C); (c) UBO (T = 70° C) dan (d) UBO (T = 80° C)

Penurunan jumlah asam dan aldehid adalah salah satu faktor yang menyebabkan kenaikan nilai kalor (HHV) *bio-oil*. Hal tersebut sesuai dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Zhang dkk (2015), dimana terjadi pengurangan jumlah asam dari 25,28% menjadi 0% dan pengurangan jumlah aldehid dari 14,55%

menjadi 3,7% serta meningkatkan nilai

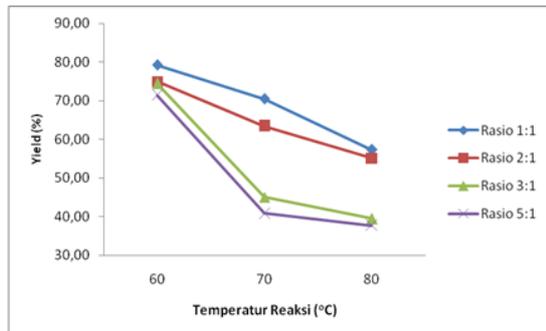
kalor UBO dari 13,1 menjadi 24,4 MJ/kg.

Tabel 2. Komposisi Senyawa *Bio-oil* pada Rasio Berat Etanol : *Bio-oil* 1:1

Senyawa	Komposisi Senyawa dalam <i>Bio-oil</i> (% area)			
	CBO	UBO (T = 60° C)	UBO (T = 70° C)	UBO (T = 80° C)
Asam	13,43	1,53	2,31	0
Ester	12,26	14,84	19,65	21,57
Alkohol	3,52	3,89	15,66	21,75
Fenol, Furan	4,54	22,75	24,24	26,08
Aldehid	58,91	27,45	23,7	25,83
Alkana, Alkena	0	19,48	6,06	1,73
Keton	3,31	5,92	4,94	3,04
Lain-lain	4,04	4,14	3,43	0

Pengaruh Temperatur Reaksi dalam Upgrading *Bio-oil*

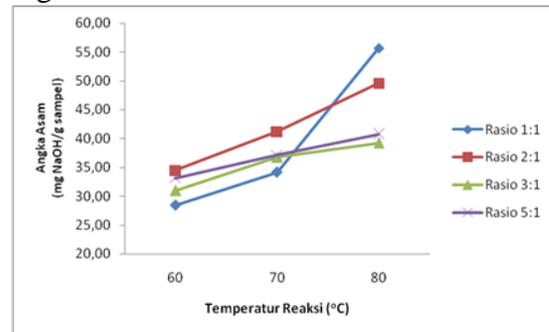
Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa *yield* UBO mengalami penurunan saat temperatur reaksi dinaikkan, hal tersebut dikarenakan sistem reaksi yang tidak terisolasi secara sempurna dan proses refluks yang tidak berjalan dengan sempurna saat temperatur reaksi di sekitar titik didih etanol (70-80 °C), sehingga jumlah total *Upgraded Bio-oil* (UBO) semakin rendah.



Gambar 2 Pengaruh Temperatur Reaksi terhadap *Yield* UBO

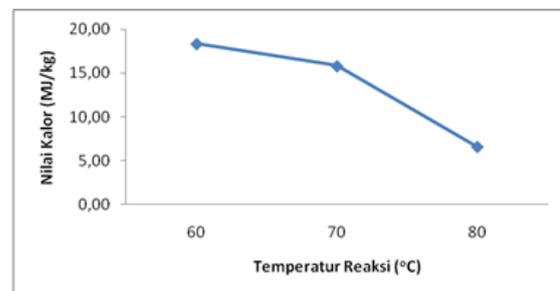
Sementara itu dari Gambar 3 dapat dilihat bahwa angka asam UBO mengalami kenaikan saat temperatur reaksi dinaikkan, hal tersebut terjadi karena asam-asam yang terkonversi melalui reaksi esterifikasi semakin banyak saat temperatur reaksi semakin rendah (dapat dilihat pada Tabel 1), sehingga jumlah basa (NaOH) yang dibutuhkan untuk menetralkan UBO juga semakin banyak. Pada rasio 2:1 dan temperatur 80 °C terjadi kenaikan angka asam yang cukup ekstrem dibanding rasio-rasio yang lain, hal tersebut kemungkinan diakibatkan reaksi

kurang berjalan dengan baik sehingga sejumlah etanol tidak mampu menurunkan angka asam secara maksimal.



Gambar 3 Pengaruh Temperatur Reaksi terhadap Angka Asam UBO

Gambar 4 menunjukkan nilai kalor *Upgraded Bio-oil* pada rasio etanol : *bio-oil* 1:1, dapat dilihat bahwa nilai kalor UBO mengalami penurunan saat temperatur dinaikkan. Kenaikan angka asam pada UBO dapat menyebabkan penurunan nilai kalor (Liu dkk, 2015).

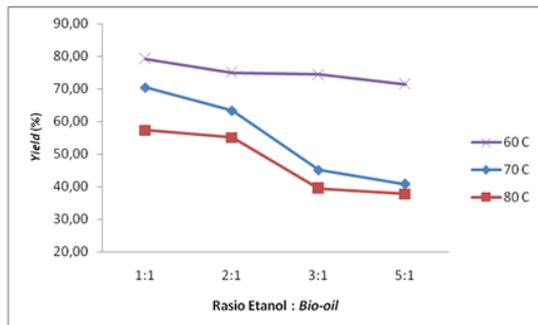


Gambar 4 Pengaruh Temperatur Reaksi terhadap Nilai Kalor UBO

Pengaruh Rasio Etanol : *Bio-oil* dalam Upgrading *Bio-oil*

Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa *yield* UBO mengalami penurunan saat

rasio etanol : *bio-oil* ditingkatkan, hal tersebut dikarenakan jumlah etanol yang semakin banyak dibandingkan *bio-oil*. Semakin banyak perbandingan etanol di dalam *bio-oil*, semakin banyak pula etanol yang menguap dalam sistem reaksi yang tidak terisolasi, hal tersebut mengakibatkan jumlah akhir *bio-oil* dan etanol semakin kecil, sehingga *yield* UBO yang didapatkan juga semakin kecil.



Gambar 5 Pengaruh Rasio Etanol : *Bio-oil* terhadap *Yield* UBO

4. Kesimpulan

Upgrading Bio-oil dari biomassa dapat meningkatkan kualitas fisik (angka asam serta nilai kalor) *Upgraded Bio-oil* (UBO) tetapi belum dapat dijadikan sebagai energi alternatif. *Yield bio-oil* tertinggi didapatkan sebesar 79,25% pada rasio etanol : *bio-oil* 1:1 dan temperatur reaksi 60° C. *Upgrading bio-oil* mampu meningkatkan nilai kalor *bio-oil* dari 3,784 MJ/kg (CBO) menjadi 18,339 MJ/kg pada rasio etanol : *bio-oil* 1:1 dan temperatur reaksi 60 °C serta mampu mengurangi jumlah senyawa asam serta aldehid dan meningkatkan jumlah senyawa ester, alkohol, fenol, furan, alkana dan alkena pada *Crude Bio-oil* (CBO).

Daftar Pustaka

Annisa, G. (2012). Hidrodeoksigenasi *Bio-oil* Menggunakan Katalis CoMo/C Untuk Optimasi Produksi Alkana dan Alkohol. *Skripsi*, Teknik Kimia, Universitas Indonesia, Depok.

Ciddor, L., James, B., James, H., Karen, W dan Adem, F. (2015). Catalytic Upgrading of Bio-oils by Esterification. *European Bioenergy Research Insitute*.

Dang, Q., Zhongyang, L., Jixiang, Z., Jung, W., Wen, C. & Yi, Y. (2013). Experimental study on bio-oil upgrading Pt/SO₄²⁻/ZrO₂/SBA-15 catalys in supercritical ethanol. *Journal of Fuel*, 683-692.

Hardi, A.R. (2016). Konversi Kayu Akasia (*Acacia mangium*) Menjadi *Bio-Oil* dengan Proses Pirolisis Menggunakan Katalis Ni/Lempung, *Skripsi*, Teknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru.

Liu, Y., Zhonglai, L., James, J & Witold, K. (2015). Catalytically Upgrading Bio-oil via Esterification. *Journal of Energy Fuels*, 29, 3691-3698

Outlook Energi Indonesia. (2014). *Pengembangan Energi dalam Mendukung Program Substitusi BBM*, Pusat Teknologi Pengembangan Sumber Daya Energi, Jakarta.

Papayannakos, N. (2013). *Upgrading of Bio-oils from Biomass with Catalytic Hydrotreatment*. Yunani: National Technical University of Athens.

Revision Group (The Way To The Future), (2011). *Comudities*. <http://www.revisiongroup.com/index>, diakses 15 Oktober 2015

Zhang, X., Lungang, C., Wei, K., Tiejun, W., Qi, Z., Jinxing, L., Ying, X & Longlong, M. (2015). Upgrading of bio-oil to boiler fuel by catalytic hydrotreatment and esterification in an efficient process. *Journal of Energy*, 1-8.