

Pirolisis Kayu Ketapang (*Terminalia catappa*) Menjadi *Bio-oil* Menggunakan Katalis Mo/NZA

Ridho Fahrozi¹, Syaiful Bahri² dan Khairat³

Laboratorium Teknik Reaksi Kimia
Jurusan Teknik Kimia S1, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
*Email : ridho.fahrozi@rocketmail.com

ABSTRACT

Petroleum is explored and consumed everyday, while the formation process takes millions of years. Therefore, it need alternative energy which not dependent on fossil resources and can be renewable, one of them is to produced bio-oil from biomass. One of the potential biomass which used as raw material for bio-oil is Terminalia catappa. Biomass can be converted to bio-oil by the way of pyrolysis. The purpose of this study determine the effect of developing of metal (0%, 0.5%, 1% and 1.5%) and variation of Mo/NZA catalyst to produce bio-oil and characterized the physical and chemical properties bio-oil. Pyrolysis of Terminalia catappa with Mo/NZA catalyst in the slurry reactor has been done by feeding 50 grams of Terminalia catappa with the size - 100+200 mesh, silinap 500 ml, variation in levels of catalyst 1%, 2%, 3% w/w of the feedstock, at 320°C for 120 minutes. The results showed that the optimum yield obtained on 0.5% Mo/NZA catalyst in level of catalyst 3%, amounting to 68.53%. The test results showed that the physical properties of density 0.979 g/ml, viscosity 3.27 cSt, flash point 52°C and acidity 48.49 mg NaOH/gram of sample. The results of chemical analysis by GC-MS, obtained the dominant chemical components in bio-oil were acetaldehyde 6,98%; acetic acid 58.42%; 2-propanone 11.04%; propanoic acid 4.36% and 2-furancarboxaldehyde 5.55%.

Keywords: Alternative energy, Biomass, Bio-oil, Mo/NZA, Pyrolysis, Terminalia catappa

1. Pendahuluan

Minyak bumi merupakan salah satu sumber energi yang pada saat ini kegunaan dan pemanfaatannya sangat luas. Hal ini terbukti dalam berbagai macam sektor kebutuhan masyarakat, mulai dari kebutuhan rumah tangga, industri, hingga transportasi, masih bergantung pada keberadaan sumber energi yang berasal dari fosil ini. Di sisi lain, minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tak dapat diperbarui dan dari tahun ke tahun keberadaannya semakin berkurang. Saat ini, cadangan minyak Indonesia hanya tinggal sekitar 7,4 miliar barel [BP Migas, 2013]. Sedangkan tingkat produksi minyak bumi yaitu 986 ribu barel perhari dengan konsumsi 1,304 juta barel perhari [BP Migas, 2011].

Oleh karena itu, diperlukan energi alternatif yang tidak bergantung pada sumber daya fosil dan dapat diperbarui.

Salah satu sumber energi alternatif yang dapat diperbarui adalah pemanfaatan biomassa menjadi *bio-oil*. Penggunaan biomassa sebagai sumber energi terbarukan karena biomassa merupakan sumber energi yang ramah lingkungan serta jumlahnya yang berlimpah. Salah satu biomassa yang potensial untuk digunakan adalah kayu ketapang (*Terminalia catappa*). Kayu ketapang merupakan tanaman tropis dan menurut Thomson dan Evans [2006], kayu dari batang ketapang sangat cocok untuk dijadikan bahan bakar. Kayunya memiliki efek pembakaran yang sangat bagus dan memiliki kandungan kimia yang potensial untuk dijadikan bahan bakar alternatif, salah satunya yaitu *bio-oil*. Batang ketapang memiliki kandungan selulosa yang cukup tinggi, yaitu 41,80%. Dikarenakan ketapang merupakan tanaman tropis, maka di daerah Riau tidak akan sulit untuk mencari lahan

sebagai tempat pembudidayaan ketapang (*Terminalia catappa*) sebagai bahan baku *bio-oil* nantinya.

Proses yang digunakan dalam memproduksi *bio-oil* adalah pirolisis. Pirolisis menguraikan bahan organik secara kimia melalui pemanasan dengan mengalirkan nitrogen sebagai gas inert. Uap organik kemudian dikondensasikan menjadi cairan. Cairan hasil pirolisis dikenal sebagai *bio-oil*. Proses pirolisis bahan organik berlangsung beberapa tahap yaitu pemanasan sampai dengan suhu 170°C terjadi kehilangan air dan pengeringan, dekomposisi hemiselulosa pada suhu 200-260°C, dilanjutkan dengan dekomposisi selulosa pada suhu 260-300°C dan dekomposisi lignin pada suhu di atas 300°C.

Untuk mempercepat terjadinya reaksi pada proses pirolisis maka diperlukan adanya katalis, salah satunya yaitu pemanfaatan metal berpengemban zeolit sebagai katalis. Sistem katalis logam pengemban yaitu suatu sistem katalis yang dibuat dengan cara menempatkan komponen aktif logam ke dalam suatu bahan pengemban berpori seperti zeolit. Penempelan logam pada zeolit bertujuan untuk memperluas atau memperbanyak permukaan aktif (situs aktif). Teknik yang biasa digunakan adalah impregnasi.

Dalam penelitian ini digunakan Molibdenum (Mo) sebagai logam dalam pengemban NZA. Berdasarkan penelitian Trisunaryanti *et al.*, [2005], pengemban Mo ke dalam zeolit dapat meningkatkan pusat asam dan juga tidak merusak kristalinitas zeolit. Hal ini mengindikasikan bahwa logam Mo dapat terdispersi dengan baik dalam zeolit. Penggunaan logam Mo sebagai fasa aktif pada pengemban NZA dapat mengoptimalkan kinerja katalis dalam proses pirolisis kayu ketapang (*Terminalia catappa*) menjadi *bio-oil*.

Pada penelitian ini akan dilakukan pirolisis kayu ketapang dengan

menggunakan katalis Mo/NZA dengan variasi pengemban logam Mo terhadap NZA sebesar 0; 0,5; 1; 1,5 % serta variasi berat katalis 1; 2 dan 3 % dari berat biomassa. Tujuan dilakukannya penelitian ini adalah memanfaatkan potensi kayu ketapang untuk dijadikan *bio-oil* sebagai bahan bakar alternatif. Menentukan pengaruh pengemban logam Mo dan berat katalis Mo/NZA terhadap *yield bio-oil* serta karakteristik fisika dan kimia *bio-oil* yang dihasilkan.

2. Metode Penelitian

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahapan, yaitu:

Pembuatan katalis Mo/NZA

Proses pembuatan katalis Mo/NZA dimulai dengan memperkecil ukuran zeolit yang kemudian diayak dengan ayakan - 100+200 *mesh* dengan ketentuan ukuran partikel yang diambil merupakan partikel-partikel yang lolos pada pengayak 100 *mesh* dan tertahan pada pengayak 200 *mesh*.

Selanjutnya dilakukan proses dealuminasi zeolit. Sebanyak 200 gram zeolit direfluks dalam 1000 ml HCl 6 N selama 30 menit pada suhu 50°C sambil diaduk dengan motor pengaduk pada reaktor alas datar bervolume 2 liter, kemudian disaring dan dicuci berulang kali sampai tidak ada ion Cl⁻ yang terdeteksi oleh larutan AgNO₃, *cake* dikeringkan pada suhu 110°C selama 3 jam dalam oven. Sampel tersebut kemudian direfluks kembali dalam 1000 ml larutan NH₄Cl 1 N pada temperatur 90 °C, selama 3 jam perhari yang dilakukan sampai satu minggu. Sampel lalu disaring, dicuci dan dikeringkan dengan oven selama 24 jam. Pada tahap ini didapat sampel yang dinamai dengan sampel NZA.

Tahap berikutnya, dilakukan pengemban (impregnasi) logam Mo sesuai variasi yang ditentukan (0%; 0,5%, 1% dan 1,5%) terhadap NZA. Proses dimulai dengan merefluks sampel NZA dan 100 ml

$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dalam reaktor alas datar ukuran 1 L pada suhu 60°C selama 6 jam sambil diaduk. Selesai di refluks, sampel dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C . Didapatlah katalis Mo/NZA sesuai dengan persentase berat logam. Katalis Mo/NZA lalu diaktivasi katalis, dimana 45 gram Mo/NZA dengan persentase logam Mo 0; 0,5; 1; dan 1,5%) dimasukkan ke dalam *tube* yang sebelumnya telah diisi dengan *porcelain bed* sebagai *heat carrier* dan diantara *porcelain bed* dengan unggun katalis diselipkan *glass woll* sebagai penyeimbang unggun katalis. *Tube* dipasang pada *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu 500°C selama 6 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ± 400 ml/menit. Dilanjutkan dengan oksidasi pada suhu 400°C menggunakan gas oksigen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam dan reduksi pada suhu 400°C menggunakan gas hidrogen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam.

Proses Pembuatan *Bio-oil*

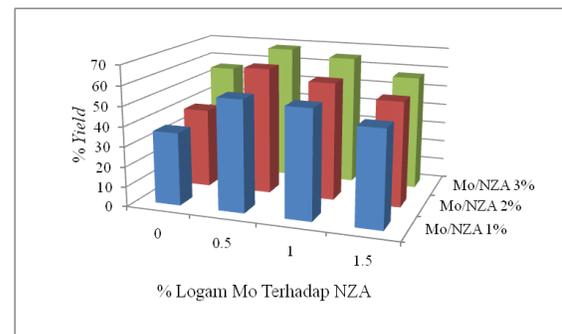
Biomassa berupa kayu ketapang dihaluskan untuk selanjutnya dikeringkan di bawah terik matahari, yang kemudian diayak dengan ayakan -100+200 *mesh*. Untuk tahapan pembuatan *bio-oil*, biomassa berupa kayu ketapang yang telah dihaluskan sebanyak 50 gram beserta 500 ml *thermo-oil* (silinap) dan katalis Mo/NZA dengan persentase (variasi 1%; 2% dan 3% terhadap biomassa) dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Proses pirolisis dilakukan pada suhu 320°C dengan mengalirkan gas nitrogen. Diaduk dengan kecepatan pengadukan 300 rpm selama 2 jam. Kemudian terbentuk gas, gas yang terbentuk ini akan di kondensasi menggunakan kondensor sehingga dihasilkan *bio-oil*.

Produk berupa *bio-oil* selanjutnya dikarakterisasi dengan melakukan analisa fisika (densitas, viskositas, titik nyala dan angka keasaman) dan analisa kimia (GC-MS).

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Pengaruh Pengembanan Logam Mo dan Variasi Berat Katalis Mo/NZA Terhadap Yield *Bio-oil* yang Dihasilkan

Dilakukan proses pirolisis biomassa dari kayu ketapang selama 2 jam menggunakan suhu 320°C . Pengaruh variasi kadar logam katalis Mo/NZA terhadap *yield bio-oil* yang dihasilkan pada proses pirolisis menggunakan berat katalis 1%, 2% dan 3% dapat dilihat pada Gambar 3.1 di bawah ini.



Gambar 3.1 Pengaruh Pengembanan Logam Mo dan Variasi Berat Katalis Mo/NZA Terhadap *Yield Bio-oil* yang Dihasilkan

Yield bio-oil optimum didapat pada pengembanan logam Mo/NZA 0,5% dengan berat katalis 3%, yakni sebesar 68,53%. Hal ini menunjukkan bahwa pengembanan logam Mo pada NZA dapat meningkatkan *yield* yang diperoleh. Dapat disimpulkan bahwa dengan pengembanan logam Mo ke dalam NZA akan meningkatkan luas permukaan dari NZA, sehingga aktivitas dari katalis Mo/NZA akan semakin meningkat bila dibandingkan dengan tanpa pengembanan logam [Hutabarat, 2012].

Namun, terjadi penurunan *yield* dari *bio-oil* yang dihasilkan pada pengembanan logam Mo 1% dan pada pengembanan logam Mo 1,5%. Hal ini dapat disebabkan karena adanya distribusi logam yang tidak merata pada pori-pori zeolit, dimana dengan semakin banyaknya logam yang diembankan mengakibatkan jumlah pori-pori zeolit

semakin kecil, banyak logam yang tidak tertampung ke dalam pori-pori zeolit sehingga terjadi aglomerasi (penumpukan logam aktif di permukaan zeolit) yang mengakibatkan luas permukaan katalis menurun [Jusniwarlis,2011], yang akan berpengaruh pada keasaman permukaan zeolit dan kristalinitasnya [Trisunaryanti, *et al.*, 2005]. Penurunan *yield bio-oil* ini kemungkinan juga disebabkan karena banyaknya produk gas *non condensable* yang terbentuk, dimana pada saat proses perengkahan lebih banyak menghasilkan fraksi-fraksi hidrokarbon ringan yang tidak dapat dikondensasi. Jenis hidrokarbon tersebut memiliki titik didih lebih rendah daripada temperatur lingkungan sehingga dengan penambahan konsentrasi katalis yang relatif tinggi telah menurunkan jumlah *yield bio-oil* [Purwanto, *et al.*, 2011].

Dari Gambar 3.1 juga memperlihatkan pengaruh berat katalis Mo/NZA terhadap *yield bio-oil* yang dihasilkan dalam proses pirolisis kayu ketapang. Menggunakan katalis Mo/NZA dengan variasi berat katalis 1%, 2% dan 3% terhadap biomasanya, terlihat bahwa terjadi peningkatan *yield bio-oil* yang dihasilkan, dengan semakin meningkatnya persentase katalis yang digunakan dalam proses pirolisis. *Yield bio-oil* optimum diperoleh pada penggunaan katalis Mo/NZA 3% dengan kadar logam Mo nya 0,5%. Dimana, *yield bio-oil* tertinggi yang didapat sebesar 68,53%.

Peningkatan *yield bio-oil* ini disebabkan karena semakin meningkatnya persentase katalis Mo/NZA yang digunakan, sehingga semakin luas media kontak antara fasa aktif dengan reaktan yang menyebabkan terjadinya dekomposisi atau pemutusan ikatan dari selulosa, hemiselulosa dan lignin yang semakin besar pada rongga katalis [Samosir, 2014].

3.2 Hasil Karakterisasi Fisika *Bio-oil*

Untuk hasil analisa fisika berdasarkan *yield bio-oil* optimum, yaitu pada

pengembangan logam Mo 0,5% dengan berat katalis Mo/NZA 3% terhadap biomassa (kayu ketapang) diperoleh densitas 0,979 gr/ml, viskositas 3,27 cSt, titik nyala 52 °C dan angka keasaman 48,49 mg NaOH/gr sampel. Data hasil perbandingan karakterisasi sifat fisika *bio-oil* dari kayu ketapang, pada pengembangan logam Mo 0,5%, berat katalis Mo/NZA 3% terhadap biomassa (kayu ketapang) dengan karakteristik fisika *bio-oil* standar serta penelitian-penelitian terdahulu dapat dilihat pada Tabel 3.1 dan Tabel 3.2

Tabel 3.1 Perbandingan Karakteristik Fisika *Bio-oil* dari Kayu Ketapang dengan *Bio-oil* Standar

Parameter	<i>Bio-oil</i> dari Kayu Ketapang	<i>Bio-oil</i> Standar
Densitas (gram/ml)	0,979	0,94 - 1,21*
Viskositas (cSt)	3,27	4-78***
Titik Nyala (°C)	52	45 – 100*
Angka Keasaman (mg NaOH/gram sampel)	48,49	35,1 – 50*

Keterangan : * : Mohan [2006]
 ** : Smallwood [2008]
 *** : Dynamotive [2012]

Tabel 3.2 Perbandingan Hasil Karakterisasi Sifat *Bio-oil*

Parameter	Penelitian Ini 2014	Jusniwarlis 2011	Hutabarat 2012	Zulkiffi <i>et al</i> 2012	Sukma 2013
Densitas (gr/ml)	0,979	1,046	0,918	1,038	0,910
Viskositas (cSt)	3,27	25,96	3,091	8,211	10,839
Titik Nyala (°C)	52	55	61	54	52
Angka Keasaman (mg NaOH/gr sampel)	48,49	68,268	55,14	90,40	46,66
Yield (%)	68,53%	49%	54,7%	58,1%	55,10%
Biomassa	Kayu Ketapang	Serabut Kelapa Sawit	Pelepah Sawit	Ampas Tapioka	Kayu Ketapang
Katalis	Mo/NZA	NiMo/NZA	Mo/NZA	NiMo/NZA	NiMo/NZA

Dari Tabel 3.1 dan Tabel 3.2 terlihat bahwa karakteristik *bio-oil* dari kayu ketapang telah termasuk ke dalam *range* karakteristik dari *bio-oil* standar, serta jika dibandingkan dengan karakteristik-karakteristik *bio-oil* dari peneliti sebelumnya tidak jauh berbeda.

Namun, viskositas yang didapat lebih kecil daripada viskositas *standar bio-oil* (4-78 cSt), yaitu sebesar 3,27 cSt. Hal ini

disebabkan hidrokarbon rantai pendek yang terdapat dalam *bio-oil* kayu ketapang lebih banyak dari pada *bio-oil* standar, dimana saat proses pirolisis banyak hidrokarbon rantai panjang yang terengkah menjadi hidrokarbon yang lebih pendek. Sehingga menyebabkan viskositas *bio-oil* kayu ketapang lebih kecil dibandingkan dengan *bio-oil* standar.

Berdasarkan hasil karakteristik fisiknya, maka *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis kayu ketapang (*Terminalia catappa*) potensial untuk dikembangkan sebagai sumber bahan bakar alternatif.

3.3 Analisa Kimia *Bio-oil*

Dilakukan analisa kimia *bio-oil* berupa kromatografi gas-spektroskopi massa (GC-MS) dari katalis dengan pengembanan 0,5% logam Mo dan berat katalis Mo/NZA 3% (sebagai variasi dengan *yield bio-oil* optimum) untuk mengetahui senyawa-senyawa yang terkandung di dalam *bio-oil*. Dari hasil GC-MS, terdapat sebanyak 12 puncak jumlah senyawa pada *bio-oil*. 5 (lima) puncak tertinggi yang mempunyai luas area: astaldehid 6,98%; asam asetat 58,42%; 2-propanon 11,04%; asam propionat 4,36% dan furankarboksaldehid 5,55%. Lima puncak tertinggi ini merupakan komponen-komponen dalam *bio-oil* yang sebagian besar merupakan hasil dekomposisi dari selulosa dan hemiselulosa. Dapat dilihat bahwa *bio-oil* yang dihasilkan mengandung komponen-komponen yang diperlukan untuk menjadi *bio-oil*, seperti yang telah dijelaskan oleh NREL [2000], dimana komponen organik yang terdapat di dalam *bio-oil* yakni memiliki kandungan-kandungan dari kelompok asam, ester, alkohol, keton, aldehid, alkena, furan dan senyawa lainnya yang merupakan karakteristik dari *bio-oil*.

Pada penelitian ini dapat dilihat bahwa *bio-oil* yang dihasilkan bersifat asam, hal ini disebabkan karena suhu yang digunakan pada saat pirolisis 320°C, maka yang banyak

terdekomposisi adalah senyawa-senyawa yang terkandung di dalam selulosa dan hemiselulosa. Dimana, hemiselulosa terdekomposisi pada suhu 240-350 °C, dan selulosa terdekomposisi pada suhu 160-260 °C [Mohan *et al*, 2006]. *Bio-oil* yang dihasilkan dalam penelitian ini masih jauh dari produk tujuan, yaitu *bio-oil* dengan kandungan fenol lebih dari 50%, agar bisa digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi. Hal ini disebabkan karena fenol didapat dari lignin, dimana lignin terdekomposisi pada suhu di atas 300°C. Suhu pirolisis yang digunakan adalah 320°C, sehingga sebagian besar lignin di dalam biomassa kayu ketapang belum terdekomposisi. De wild [2011] telah menjelaskan bahwa pembentukan senyawa fenol merupakan hasil dekomposisi lignin di dalam biomassa pada rentang suhu 400-500 °C.

4. Kesimpulan

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa, *bio-oil* yang dihasilkan belum memenuhi kriteria sebagai bahan bakar alternatif pengganti minyak bumi.

Pengembanan logam ke dalam katalis serta persentase katalis Mo/NZA terhadap biomassa mempengaruhi *yield bio-oil* yang dihasilkan. Pada penelitian ini *yield bio-oil* terbesar diperoleh pada penggunaan pengembanan logam Mo 0,5% terhadap NZA dengan katalis 3% terhadap biomassa dalam proses pirolisis, yaitu sebesar 68,53%. Dan *yield bio-oil* terkecil diperoleh pada pengembanan logam Mo 0% dengan katalis 1% terhadap biomassa, *yield bio-oil* nya sebesar 36,84%.

Variasi terbaik pada proses pirolisis kayu ketapang dengan menggunakan katalis Mo/NZA yaitu dengan konsentrasi Mo/NZA 0,5% dan berat katalis terhadap biomassa sebesar 3% dengan sifat fisika *bio-oil* yang didapat dari variasi ini antara lain: densitas 0,979 gr/ml, viskositas 3,27 cSt, angka

keasaman 48,49 mg NaOH/gr sampel dan titik nyala nya 52°C. Serta senyawa kimia paling dominan beserta luas areanya, antara lain: aetaldehid 6,98%; asam asetat 58,42%; 2-propanon 11,04%; asam propanoat 4,36% dan 2-furankarboksaldehid 5,55%.

5. Daftar Pustaka

BP Migas, Editorial., 2011. *Dari Minyak, terbitlah Gas*. Buletin Badan Pelaksana Kegiatan Usaha Hulu Minyak dan Gas Bumi, 73, 2.

BP Migas, 2013, *Statistik Minyak Bumi 2012*, <http://www.esdm.go.id>. Diakses pada 23 Maret 2014, Pkl 20.05 WIB.

De Wild, P.J., Reith, H dan Heeres, H.J. 2011. *Biomass Pyrolysis for Chemicals*. Biofuels. 2 (2). 185 – 208. Chapter 1.

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

Hutabarat, B., 2012. *Pirolisis Pelepah Sawit Menjadi Bio-oil Menggunakan Katalis Mo/NZA*. Skripsi. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.

Mohan, D., C.U. Pittman, dan P.H. Steel. 2006. *Pyrolysis of Wood/Biomass for Bio-oil: A Critical Review*. *Journal Energy and Fuels* 20: 848-889.

National Renewable Energy Laboratory (NREL). 2000. *A Review of The Chemical and Physical Mechanisms of the Storage Stability of Fast Pyrolysis Bio-oils*. Lakewood, Colorado.

Purwanto, W. W., Ningrum, A. O., dan Muthi, R. 2011. *Pengembangan Produksi dari Limbah Kelapa Sawit dengan Metode Fast Pyrolysis*. Fakultas Teknik Universitas Indonesia. ISSN, 190-0500.

Samosir, A., 2014. *Pirolisis Limbah Pelepah Sawit Menjadi Bio-oil Menggunakan Katalis NiMo/Lempung Cengar*.

Skripsi. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Smallwod. 2008. *Hydroprocessing of Pyrolysis Bio-oil to Fuel and Chemical*. Pacific Northwest National Laboratory us. Departemant of Energy, www.saferalliance.net/.../2008/05/smallwod-2008-and-bioenergy-w.html.

Thomson, L.A.J. dan Evans, B., 2006. *Terminalia Catappa (Tropical Almond) Combretaceae (Combretum Family)*. *Jurnal Species Profiles for Pacific Island Agroforestry* 2(1): 1-17.

Trisunaryanti, W., E. Triwahyuni, dan S. Sudiono. 2005. *Preparasi, Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dan Mo-Ni/Zeolit Alam*. *Jurnal TEKNO IN* 10(4): 269-282.