

PIROLISIS KAYU CEMARA (*CASUARINA EQUISETIFOLIA*) MENJADI BIO-OIL DENGAN MENGGUNAKAN KATALIS NiMo/LEMPUNG

Hade Karimata¹, Syaiful Bahri², Edy Saputra²

¹ Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subranta Km 12,5 Pekanbaru 28293

² Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Jl. HR Subranta Km 12,5 Pekanbaru 28293

Hade_dee21@yahoo.com

ABSTRACT

The basic of national energy problem this era is consumtion of fossil energy that increase rapidly which not equal with source of fossil energy itself. Requirement for the source of energy which increasing and petroleum reserve as source of primary energy which continuing attenuate to become the main reason for the importance of searching for alternative energy sources instead of petroleum. Biomass specially pine wood only considered as waste that pollutes the environment, whereas the pine bark is biomass that can be processed to become alternative energy that is bio-oil. Bio-oil can be produced through pyrolysis process using catalyst NiMo/clay. This research aim to study the effect of the ratio of amount of catalyst to biomass which have variation of 3%, 6% and 9% w/w respectively and also the effect of NiMo metal concentrate on clay equal to 0%, 1%, 2% and 3% w/w respectively of the yield bio-oil produced. In this research, pine bark biomass as muches 50 grams with particle size of -100+200 mesh, silinap 500 ml, and catalyst NiMo/clay placed into pyrolysis reactor. Process of pyrolysis is conducted at temperature 320 °C and stirring speed of 300 rpm during 120 minute with stream of nitrogen gas (N₂) as inert gas. The result obtained indicated that optimum yield obtained at 2% catalyst NiMo/clay as much as 9% of biomass that is equal to 51,102%. Physical properties test result obtained that is density (1,0429 gr/ml), viscosity (9,307 cSt), acid number (22,470 mg of NaOH/gr of sample) and flash point (53 °C) respectively. Result of chemical analysis with GC-MS, obtained the dominant chemical components in bio-oil are Cyclohexane, Cyclohexanone, Pentane, 1-Pentene, 2-Pentene.

Keywords: Biomass, Bio-oil, Catalysts NiMo/clay, Pine Wood, Pyrolysis

1. Pendahuluan

Minyak bumi, gas bumi, dan batubara mempunyai peranan besar sebagai sumber energi untuk mendukung berbagai kegiatan ekonomi dan sosial masyarakat. Seiring dengan pertumbuhan penduduk di Indonesia, konsumsi bahan bakar yang berasal dari minyak bumi, terus meningkat dari tahun ke tahun. Jika sumber energi ini digunakan secara terus - menerus maka akan berakibat pada krisis energi [BAPPENAS, 2010]. Oleh sebab itu perlu adanya sumber

energi baru yang dapat diperbaharui dan jumlahnya memadai. Salah satu energi alternatif yang dapat dikembangkan yaitu bio-oil.

Bio-oil dapat diolah menjadi bahan bakar minyak dan dapat diproduksi dari biomassa. Salah satu biomassa yang dapat dimanfaatkan adalah kayu cemara. Tumbuhan ini dapat hidup dengan baik bila ditempatkan di tempat yang terbuka dan kena sinar matahari langsung terutama daerah dataran rendah (Stevanus, 2012).

Kayu cemara ini memiliki potensi yang bagus untuk dijadikan bahan baku produksi *bio-oil*. memiliki kandungan selulosa yang cukup tinggi, Kayu cemara memiliki kandungan selulosa cukup tinggi sebesar 44%, (Anindyawati, 2009).

Salah satu teknologi proses yang dapat digunakan dalam pembuatan *bio-oil* yaitu pirolisis. Pada proses pirolisis, adanya katalis dapat mempercepat terbentuknya *bio-oil*. Salah satu bahan yang dapat dijadikan katalis adalah lempung. Keunggulan lempung sebagai katalis yaitu memiliki struktur pori yang lebih besar dibandingkan zeolit, stabilitas termal tinggi, luas permukaan yang lebih besar dan aktivitas katalitik yang baik. Salah satu lempung yang dapat digunakan adalah lempung Cengar yang diperoleh dari Desa Cengar, Kecamatan Kuantan Mudik, Kabupaten Kuantan Singgingi.

Kualitas lempung sebagai katalis dapat ditingkatkan dengan cara mendistribusikan logam ke dalam pori lempung. Menurut Morad [2006] dengan menempatkan komponen aktif logam ke dalam suatu bahan berpori dapat menyebabkan luas permukaan menjadi lebih besar, yang pada akhirnya akan memperbesar luas kontak antara katalis dengan reaktan, sehingga reaksi berjalan cepat. Contoh logam yang dapat digunakan adalah NiMo. Kombinasi antara logam NiMo dan lempung dapat meningkatkan luas permukaan dan stabilitas termal yang tinggi. Oleh sebab itu, untuk mendapatkan kualitas *bio-oil* yang dihasilkan menjadi lebih baik digunakan NiMo/lempung sebagai katalis dalam proses pirolisis.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang diperlukan adalah lempung dari Desa Cengar Kecamatan Kuantan Mudik Kabupaten Kuantan Singgingi, H_2SO_4 1,2 M, $NiCl_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $BaCl_2$, aquades, gas

N_2 , O_2 , dan H_2 , kulit kayu pinus, NaOH, asam oksalat dan silinap 280M (*thermo oil*).

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini lumpang porselin, pengayak 100 dan 200 mesh, reaktor alas datar ukuran 1 L, satu set motor pengaduk, oven, *furnace tube*, timbangan analitik, tabung serta regulator gas N_2 , O_2 dan H_2 , reaktor pirolisis, *condenser*, *heating mantle*, *thermocouple thermometer* (Barnant), piknometer, *viskometer Ostwald*, gelas piala, pengaduk listrik (*Heidolph*) dan GC – MS (Kromatografi gas-spektroskopi massa).

Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel bebas. Variabel tetap yang dilakukan ialah: biomassa yang digunakan adalah kayu cemara, temperatur reaktor pirolisis ($320^{\circ}C$), kecepatan pengadukan (300 rpm), proses pirolisis dilakukan selama 2 jam dan silinap yang digunakan adalah series 280M. Sedangkan Variabel berubahnya ialah: pengembunan logam NiMo divariasikan sebesar 0%, 1%, 2% dan 3% b/b terhadap lempung dan jumlah katalis NiMo/lempung divariasikan sebesar 3%, 6%, dan 9% b/b terhadap biomassa.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

1. Pembuatan Katalis NiMo/lempung

Tahap pertama adalah lempung yang sudah membatu ditumbuk dan diayak dengan ukuran ayakan -100+200 mesh dimana partikel lempung yang diambil merupakan partikel-partikel yang lolos pada pengayak 100 mesh dan tertahan pada pengayak 200 mesh.

Selanjutnya lempung diaktivasi dengan larutan H_2SO_4 1,2 M. Lempung cengar sebanyak 150 gram dalam larutan H_2SO_4 1,2

M sebanyak 600 ml direfluks selama 6 jam pada suhu 50 °C sambil diaduk dengan motor pengaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 liter, kemudian sampel tersebut didiamkan selama 16 jam yang selanjutnya disaring dan dicuci menggunakan aquades berulang kali sampai tidak ada ion SO_4^{2-} yang terdeteksi oleh larutan BaCl_2 , cake dikeringkan pada suhu 110 °C selama 4 jam dalam oven.

Tahap berikutnya dilakukan impregnasi logam Ni dan Mo dengan cara lempung yang telah diaktivasi dilarutkan dalam 100 ml $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ dan direfluks pada suhu 90 °C selama 6 jam sambil diaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 liter. Cake kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 3 jam. Cake yang di dapat kemudian dilarutkan kembali ke dalam 100 ml $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ dan direfluks pada suhu 90 °C selama 6 jam sambil diaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 liter. Cake kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 110 °C selama 3 jam. Sehingga diperoleh NiMo/lempung. Selanjutnya, NiMo/lempung diaktivasi dengan proses kalsinasi, oksidasi, dan reduksi. Proses ini diawali dengan memasukkan katalis ke dalam *tube* yang sebelumnya telah diisi dengan *porcelain bed* sebagai *heat carrier* dan penyeimbang unggan katalis. Diantara *porcelain bed* dengan unggan katalis diselipkan *glass wool*. *Tube* ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu 500 °C dengan selama 6 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ± 400 ml/menit. Selanjutnya, katalis dioksidasi 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.

2. Sintesa *Bio-Oil*

Biomassa berupa kayu cemara dijemur sampai kering di bawah terik matahari.

Kemudian dikeringkan dalam oven untuk menghilangkan kadar airnya sampai beratnya konstan. Ukuran kayu cemratersebut diperkecil (dihancurkan) dan diayak (*screening*) untuk memperoleh ukuran yang lolos ayakan -100+200 mesh.

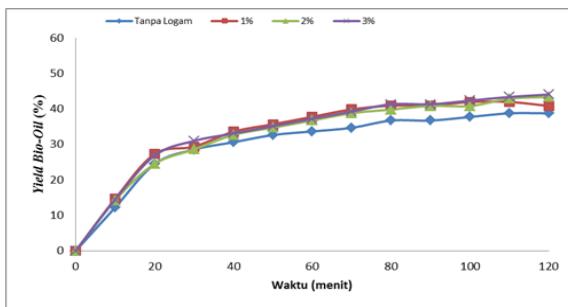
Selanjutnya, 50 gram kayu cemara, 500 ml silinap dan katalis NiMo/lempung (sesuai dengan variasi jumlah katalis terhadap biomassa) dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Kemudian dialirkan gas nitrogen dengan laju alir sebesar 1,35 mL/detik ke dalam reaktor. Reaktor dioperasikan pada suhu 320 °C, diaduk dengan pengaduk listrik (*heidolph*) pada kecepatan pengadukan 300 rpm. Proses pirolisis akan menghasilkan produk cair (*bio-oil*) akibat proses kondensasi.

3. Karakterisasi *Bio-Oil*

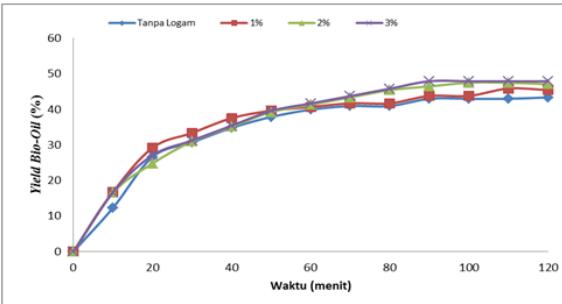
Produk berupa *bio-oil* selanjutnya dikarakterisasi dengan melakukan analisa fisika dan kimia. Analisa fisika yang dilakukan terdiri dari: penentuan densitas, viskositas, angka keasaman, dan titik nyala dari *bio-oil* yang dihasilkan. Sedangkan analisa kimia dilakukan dengan GC-MS.

3. Hasil dan Pembahasan

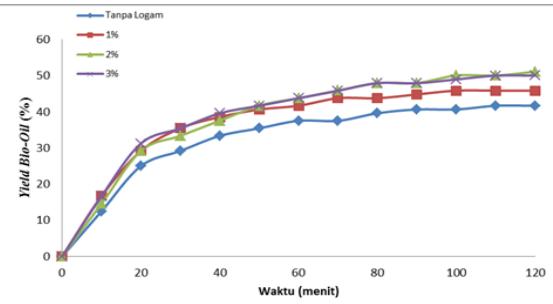
Untuk mengetahui pengaruh kadar logam NiMo yang diembankan pada lempung terhadap *yield bio-oil* yang diperoleh digunakan variasi kadar logam 0%, 1%, 2% dan 3% b/b dengan jumlah katalis yang digunakan sebanyak 3%; 6% dan 9% b/b terhadap biomassa. Dimana maksud dari kadar logam 0% adalah tanpa adanya pengembangan logam. Pengaruh variasi kadar logam pada katalis NiMo/lempung terhadap *yield bio-oil* yang dihasilkan pada setiap variasi jumlah katalis yang digunakan dapat dilihat pada Gambar 1, 2 dan 3.



Gambar 1 Pengaruh Kadar Logam NiMo/lempung terhadap Yield Bio-oil yang dihasilkan dengan Jumlah Katalis Sebanyak 3% terhadap Biomassa.



Gambar 2 Pengaruh Kadar Logam NiMo/lempung terhadap Yield Bio-oil yang dihasilkan dengan Jumlah Katalis Sebanyak 6% terhadap Biomassa.

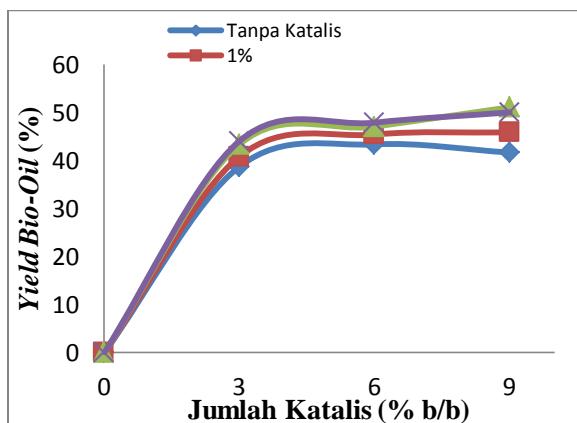


Gambar 3 Pengaruh Kadar Logam NiMo/lempung terhadap Yield Bio-oil yang dihasilkan dengan Jumlah Katalis Sebanyak 9% terhadap Biomassa.

Gambar 1, 2 dan 3 menunjukkan hubungan variasi kadar logam yang diembankan pada katalis terhadap *yield bio-oil* yang diperoleh. Pada penggunaan katalis sebesar 3% b/b terhadap biomassa persentase *yield bio-oil* yang diperoleh pada logam 0%, 1%, 2% dan 3% b/b NiMo/lempung berturut-turut adalah 38,745%, 40,824%, 43,365% dan 44,05%. Pada penggunaan katalis sebesar 6% b/b terhadap biomassa persentase *yield bio-oil* yang diperoleh pada logam 0%, 1%, 2% dan 3% b/b NiMo/lempung berturut-turut adalah 43,373%, 45,426%, 47,067% dan 47,9%. Sedangkan pada penggunaan katalis sebesar 9% b/b terhadap biomassa persentase *yield bio-oil* yang diperoleh pada logam 0%, 1%, 2% dan 3% b/b NiMo/lempung berturut-turut adalah 41,676%, 45,874%, 51,102% dan 50,035%. Perolehan *yield bio-oil* pada penggunaan katalis sebesar 3% dan 5% b/b terhadap biomassa mengalami peningkatan. Diketahui bahwa penggunaan katalis

dengan adanya pengembangan logam dapat meningkatkan *yield bio-oil* yang dihasilkan dibandingkan dengan katalis tanpa adanya pengembangan logam. Menurut Setiadi dan Pertiwi [2007], sistem katalis logam pengembangan dapat meningkatkan luas permukaan spesifik dari lempung sehingga aktivitas dari katalis juga semakin meningkat. Logam sebagai fasa aktif dan promotor berperan untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi. Sedangkan penyangga atau *support* berfungsi untuk memberikan luas permukaan yang lebih besar bagi fasa aktif, meningkatkan stabilitas termal dan efektivitas katalis. Dapat dilihat juga semakin besar kadar logam yang diembankan, maka *yield bio-oil* yang diperoleh juga semakin besar. Hal ini sesuai dengan penelitian yang telah dilakukan Surya [2014], semakin tinggi kadar NiMo yang diembankan ke dalam *support* lempung, maka luas permukaan katalis semakin meningkat dan *yield bio-oil* yang diperoleh juga akan meningkat.

Sedangkan pada penggunaan katalis sebesar 9% b/b terhadap biomassa perolehan *yield bio-oil* mengalami penurunan pada kadar logam 3% NiMo/lempung. Penurunan *yield bio-oil* ini kemungkinan disebabkan karena dengan semakin banyaknya jumlah katalis dan semakin besarnya kadar logam yang digunakan memungkinkan semakin banyaknya 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. Hal ini disebabkan karena logam NiMo yang diembankan cenderung selektif terhadap pemutusan rantai C-C dan C-H [Vang dkk, 2005]. Untuk mengetahui hubungan antar jumlah katalis yang digunakan terhadap *yield bio-oil* yang dihasilkan dapat dilihat pada Gambar 2.



Gambar 4. Pengaruh Jumlah Katalis NiMo/lempung terhadap *Yield Bio-oil*

Dari Gambar 4 dapat dilihat hubungan antara jumlah katalis yang digunakan dan *yield bio-oil* yang dihasilkan. Persentase *yield bio-oil* tertinggi yang diperoleh pada penggunaan katalis 3% terhadap biomassa, 6% terhadap biomassa dan 9% terhadap biomassa berturut-turut adalah 44,049% pada pengembangan logam 3% NiMo/lempung, 47,900% pada pengembangan logam 3% NiMo/lempung dan 51,102% pada pengembangan logam 2%

NiMo/lempung. Semakin besar jumlah katalis yang digunakan, maka *yield bio-oil* yang dihasilkan semakin besar pula. Hal ini sesuai dengan teori yang menyatakan bahwa dengan adanya penambahan jumlah katalis akan menyebabkan energi aktivasi menjadi semakin kecil dan kecepatan reaksi semakin besar, sehingga *yield bio-oil* yang dihasilkan juga semakin besar.

Analisa Fisika *Bio-oil*

Hasil uji karakteristik sifat fisika *bio-oil* dari kayu cemra menggunakan katalis 0%, 1%, 2% dan 3% b/b NiMo/lempung secara keseluruhan dapat dilihat pada Tabel 1 berikut.

Tabel 1. Hasil Uji Karakteristik *Bio-oil* dari Kayu Cemara

Variasi Logam NiMo (% b/b)	Variasi Katalis NiMo/Lempung (% b/b)	Densitas (gr/ml)	Viskositas (cSt)	Angka Asam (mg NaOH/gr sampel)	Titik Nyala	Yield (%)
3	0	1,0196	9,307	16,643	47	38,745
	1	1,0206	9,001	17,419	52	40,842
	2	1,0325	9,866	22,697	50	43,365
	3	1,0488	9,052	23,500	49	44,050
5	0	1,0327	9,561	17,215	48	43,373
	1	1,0324	9,764	17,611	50	45,426
	2	1,0232	9,357	18,954	47	47,067
	3	1,0413	9,612	20,177	52	47,900
9	0	1,0419	9,154	20,165	54	41,676
	1	1,0426	9,205	21,314	48	45,874
	2	1,0429	9,307	22,470	53	51,102
	3	1,0424	9,510	23,256	51	50,035

Dari Tabel 1 terlihat bahwa uji karakteristik *bio-oil* yang terdiri dari densitas, viskositas, angka keasaman dan titik nyala. Nilai uji fisika berdasarkan *yield bio-oil* optimum yang diperoleh pada katalis 2% NiMo/lempung sebanyak 9% katalis yaitu densitas 1,0429 gr/ml, viskositas 9,307 cSt, angka keasaman 22,470 mg NaOH/gr sampel dan titik nyala 53 °C.

Hasil uji karakteristik *bio-oil* kayu cemra menggunakan katalis dengan kadar logam NiMo sebanyak 2% terhadap lempung dengan jumlah katalis 9% sudah hampir mendekati karakteristik *conventional bio-oil* dan *diesel oil*. Perbandingan hasil karakterisasi fisika *bio-oil* dari kayu

cemradengan karakteristik fisika *conventional bio-oil* dan bahan bakar

minyak berupa *diesel oil* dapat dilihat pada Tabel 2 berikut.

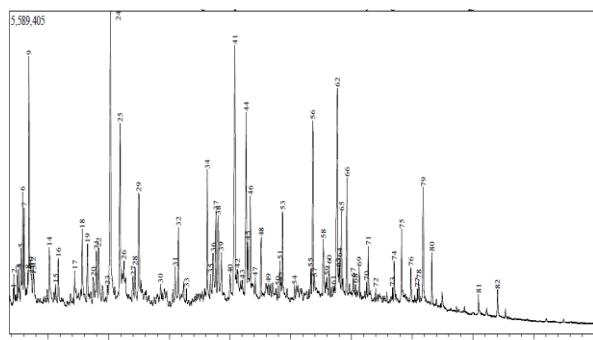
Tabel 2. Perbandingan Karakteristik Fisika antara *Bio-oil* Kayu cemra dengan *Conventional Bio-Oil* dan *Diesel Oil*

Parameter	<i>Bio-Oil</i> dari Kulit Kayu Pinus	<i>Conventional Bio-Oil*</i>	<i>Diesel Oil**</i>
Densitas (gr/ml)	1,0429	0,94-1,2	0,81-0,89
Viskositas (cSt)	9,307	8,13-150	1,3-24,0
Titik Nyala (°C)	53	48-55	38-55
Angka Keasaman (mg NaOH/gr sample)	22,470	102,9	42,6-45,6***

Sumber : * : Khor [2009]
** : IARC monographs volume 45 [1989]
*** : Boundy dkk [2011]

Analisa Kimia *Bio-oil*

Analisa komponen kimia *bio-oil* dilakukan dengan menggunakan GC-MS. Timbulnya puncak-puncak pada analisa GC-MS tersebut telah membuktikan bahwa proses pirolisis yang dilakukan dapat mendekomposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin. Puncak-puncak senyawa pada *bio-oil* hasil pirolisis kayu cemra dapat dilihat pada Gambar 5.



22,470 mg NaOH/gr sampel dan titik nyala 53 °C serta 5 senyawa yang paling dominan yaitu Cyclohexane 8,44%, Cyclohexanone 7,88%, Pentane 5,85%, 1-Pentene 3,86%, 2-Pentene 3,22%

Daftar Pustaka

- Anindyawati, T., 2009. Prospek Enzim dan Limbah Lignoselulosa Untuk Produksi Bioetanol. *Jurnal. Pusat Penilitian Bioteknologi.*
- Badan Perencanaan Pembangunan Nasional (BAPPENAS). (2010). *Rencana Pembangunan Jangka Menengah Nasional.* Jakarta: BAPPENAS Printing Office.
- Bouny, B., S.W. Diegel, L. Wright, dan S.C. Davis. 2011. *Biomass energy Data Book (Edition 4).* Amerika Serikat: U.S. Department of Energy.
- IARC Monograph (Volume 45). 1989. Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels. Prancis: IARC intern. tech. Rep.
- Khor, K.H., K.H. Lim dan Z.A. Zainal, 2009, *Characteristic of Bio-Oil : A By-Product from Slow Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches,* University Sains Malaysia.
- Morad.,A.N.,M.,2006, *Process Design in Degumming and Bleaching of palm oil, Centre of Lipids Engineering and Applied Research,* University Teknologi Malaysia.
- Setiadi dan A. Pertiwi. 2007. *Preparasi dan Karakterisasi Zeolit Alam untuk Konversi Senyawa Abe menjadi Hidrokarbon.* Prosiding Kongres dan Simposium Nasional Kedua MKICS 2007.
- Setyawan, D. dan P. Handoko. 2001. *Preparasi Katalis Cr/Zeolit Melalui Modifikasi Zeolit Alam.*
- Surya,. 2014. Konversi Pelepas Nipah Menjadi Bio Oil dengan variasi Katalis Ni.Mo/Lempung Cengar Melalui Proses Pirolisis, *Skripsi, Teknik Kimia Universitas Riau, Pekanbaru.*
- Stevanus. 2012. *Pohon Cemara.* <http://www.stevanusblog.wordpress.com/category/pohon-cemara/> diakses pada 20 Maret 2014
- Vang, R., Honkala, K., Dahl, S., Vestegaard, K. E., Schnadt, J. 2005. *Controlling the Catalytic Bond-Breaking Selectivity of Ni Surface by Step Blocking,* Nature Material, Vol:4, p. 160-162