

KONVERSI TERMAL KAYU KETAPANG (*TERMINALIA CATAPPA L.*) MENJADI *BIO-OIL* DENGAN TEKNOLOGI PIROLISIS MENGGUNAKAN KATALIS NiMo/NZA

Ari Aditia Sukma*, Syaiful Bahri**, dan Aman**

*Jurusan Teknik Kimia Universitas Riau

**Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Km 12,5 Simpang Baru Panam, Pekanbaru 28293
ariaditiasukma@rocketmail.com

ABSTRACT

Availability of fossil fuels are depleting resulted in higher mining costs and selling prices to the public. In addition, the results of its combustion also releases GHG to the environment. One way to reduce the use of fossil fuels is produce bio-oil through pyrolysis technology. Ketapang rod is a huge potential used as feedstock for bio-oil production because its high cellulose content (41.80%). Synthesis of bio-oil from Ketapang stem begins with the process of size reduction of biomass and natural zeolite to -100+200 mesh size. Then, into the natural zeolite impregnated Ni and Mo to form the bimetallic catalyst NiMo/NZA. The catalyst is then activated through the stages of calcination, oxidation, and reduction. Pyrolysis process is done by varying the weight percentage of catalyst to biomass, ie: 1.5%, 2%, 2.5%, and 3% w/w. In addition, the catalytic pyrolysis process is carried 3% NZA only and 3% NiMo/NZA were activated by calcination process alone. The highest yield was obtained on the use of catalysts NiMo/NZA perfect activated which amounted to 91.05%. From physics analysis performed on the bio-oil obtained: density of 0.91 g/ml, viscosity 10.839 cSt, acid number 46.954 mg NaOH/g sample, flash point 52°C, and the heating value 42.66 MJ/Kg. The figures are included in the range of physical characteristics of diesel-oil. Five (5) the dominant compound results of chemical analysis by GC-MS of the bio-oil from Ketapang rod by using a catalyst NiMo/NZA 3% by weight are: 3,4,4-trimethyl-2-nonene (10.29%), isobutylene (8.84%), 2,2-dimethyl-butane (8.05%), 3,4,4-trimethyl-2-pentene (5.76%), and 2-methyl-1-heptene (5.26%).

Keywords: Bio-oil, Pyrolysis, and Catalyst NiMo/NZA

1. Pendahuluan

Dengan semakin menipisnya cadangan sumber energi tidak terbarukan, seperti minyak bumi, batubara, dan gas alam, maka biaya untuk penambangannya akan semakin bertambah yang berdampak pula pada meningkatnya harga jual ke masyarakat. Pada saat yang bersamaan, energy-energi tidak terbarukan tersebut juga melepaskan emisi karbon ke atmosfer yang menjadi penyumbang besar terhadap pemanasan global [Contained Energy Indonesia, 2011].

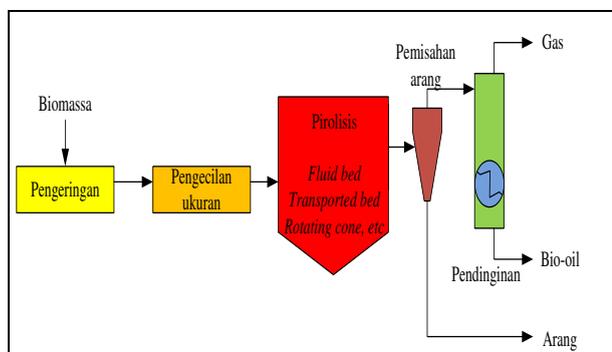
Salah satu usaha untuk mengurangi ketergantungan terhadap energi tidak terbarukan tersebut ialah dengan memproduksi *bio-oil* dari biomassa yang diproses melalui teknologi pirolisis. Kayu adalah biomassa yang telah digunakan selama berabad-abad oleh manusia. Kayu-kayu yang dapat dijadikan bahan baku *bio-oil* ialah kayu-kayu yang bukan merupakan produk unggulan serta pertumbuhannya yang cepat, syarat-syarat tersebut ada pada kayu Ketapang (*Terminalia Catappa L.*).

Tabel 1. Komponen-komponen utama penyusun batang Ketapang

No	Parameter	Satuan	Hasil Analisa
1.	Kadar selulosa	%	41,80
2.	Kadar hemiselulosa	%	15,33
3.	Kadar lignin	%	31,44
4.	Kadar abu	%	2,41
5.	Kadar komponen ekstraktif	%	9,92

Dari Tabel 1. terlihat bahwa kandungan selulosa batang Ketapang cukup tinggi, yakni 41,80%, dimana menurut Mohat *et al* [2006] semakin tinggi kandungan selulosa maka akan semakin banyak *bio-oil* yang dihasilkan.

Pirolisis merupakan proses termokimia dari dekomposisi termal biomassa menjadi molekul-molekul yang lebih kecil baik dalam bentuk padat, cair, ataupun gas tanpa kehadiran oksigen [Demirbas, 2007 dalam Xu *et al.*, 2012]. Nilson, *et al.*, [1999] dalam Mohan *et al.*, [2006] menyebutkan bahwa proses degradasi utama dari pirolisis terjadi pada suhu 225°C-325°C. Tipikal proses pirolisis terlihat pada Gambar 1, yang menggambarkan langkah-langkah persiapan biomassa, alternatif-alternatif reaktor yang digunakan, dan proses pengumpulan produk *bio-oil*.

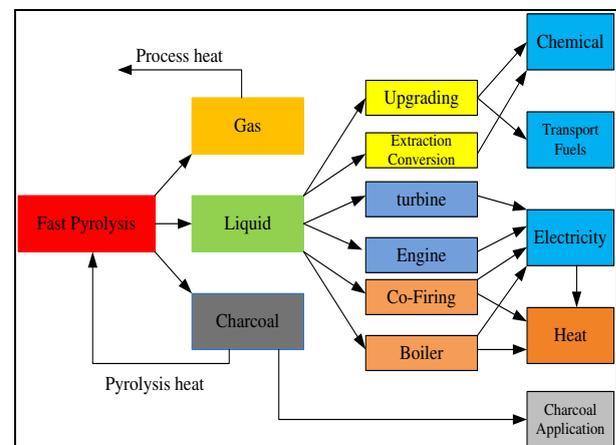


Gambar 1. Konseptual proses pirolisis cepat [IEA Bioenergy, 2007]

Selain beberapa keunggulan dari *bio-oil*, diantaranya emisi NO_x yang 50% lebih

sedikit daripada bahan bakar konvensional dan bebas dari CO₂ [Contained Energy Indonesia, 2011], *bio-oil* juga memiliki beberapa kelemahan yang menyebabkan penggunaannya masih terbatas hingga saat ini. Kelemahan-kelemahan tersebut antara lain, yaitu: keasaman yang tinggi (pH ~2,5), viskositas dan densitas tinggi, volatilitas rendah, serta tidak dapat bercampur dengan bahan bakar fosil [Xu *et al.*, 2012]. Menurut Williams *et al.*, [1994] dalam Mohan *et al.*, [2006] penggunaan katalis berpengemban dapat meningkatkan kualitas *bio-oil*.

Katalis dengan sistem logam pengemban merupakan katalis yang baik, karena logam dapat terdispersi merata pada permukaan pengemban [Nugrahaningtyas, 2008]. Dengan cadangan zeolit alam hingga 207 juta ton yang tersebar di pulau Sumatera, Jawa, dan Sulawesi [Bahri, 2010], maka sangat berpotensi untuk dijadikan sebagai pengemban. Untuk meningkatkan kinerja dari zeolit alam tersebut sebagai katalis, maka dapat dilakukan proses pengimpregnasian logam-logam transisi. Diantara logam-logam transisi yang biasanya digunakan sebagai promotor dan fasa aktif katalis ialah Mo dan Ni. Li *et al* [2000] menyebutkan bahwa penggabungan kedua logam Ni dan Mo pada katalis NiMo/zeolit memberikan efek sinergis dan mempunyai aktivitas yang tinggi.



Gambar 2. Berbagai aplikasi produk-produk pirolisis [IEA Bioenergy, 2007]

Gambar 2 merangkum beberapa kemungkinan penggunaan dari produk-produk pirolisis, dimana terlihat bahwa *bio-oil* memiliki banyak manfaat bagi kehidupan. Dengan dilakukannya penelitian ini, diharapkan dapat diketahui potensi kayu Ketapang untuk dijadikan *bio-oil* sebagai bahan bakar alternatif serta mengetahui pengaruh rasio berat katalis NiMo/NZA terhadap biomassa pada *yield* dan kualitas *bio-oil* yang dihasilkan.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang diperlukan adalah: batang Ketapang, zeolit alam Yogyakarta, HCl 6 N, NH₄Cl 1 N, AgNO₃, aquades, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (ammonium hepta molibdat), Ni(NO₃)₂·6H₂O (nikel nitrat), gas N₂, O₂, dan H₂, NaOH 0,1 N, asam oksalat 0,2 N, indikator PP dan *thermo-oil* berupa silinap 280 M.

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah lumpang porselein, *blender*, pengayak 100 dan 200 mesh, reaktor alas datar ukuran 1 liter, satu set motor pengaduk, *oven*, *heating mantel*, timbangan analitik, kertas saring, tabung dan regulator gas N₂, reaktor pirolisis, kontrol temperatur, pengaduk listrik, kondensor, *thermocouple thermometer* (Barnant), piknometer, viskometer Ostwald, gelas piala, buret, erlenmeyer, pipet tetes, gelas ukur 500 ml, *Cleveland flash point tester*, dan GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*).

Variabel Penelitian

Variabel yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari variabel tetap dan variabel bebas. Variabel tetap yang dilakukan ialah: massa biomassa batang Ketapang 50 gr, ukuran partikel biomassa dan zeolit alam -100+200 mesh, persentase pengembanan logam Ni dan Mo sebanyak 0,5% dari zeolit alam, temperature pirolisis 320°C, waktu pirolisis 2 jam, dan kecepatan pengadukan 300 rpm. Sedangkan Variabel

berubahnya ialah: Persentase berat katalis NiMo/NZA terhadap biomassa (1,5%; 2%; 2,5% ; 3%; 3% b/b). Selain itu, juga dilakukan pirolisis dengan 3% NZA saja dan 3% NiMo/NZA terkalsinasi saja.

Prosedur Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

1. Pembuatan katalis NiMo/NZA

Tahap pertama zeolit alam digerus dalam lumpang porselein untuk memperkecil ukuran partikel, kemudian diayak dengan ukuran -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 alam dengan perlakuan HCl 6 N dan NH₄Cl 1 N. Setyawan dan Handoko (2002) dalam Bahri *et al* (2010) menyebutkan bahwa proses dealuminasi optimal terjadi pada konsentrasi HCl 6 N. Perlakuan asam (dealuminasi) dan pengembanan logam terhadap zeolit alam dapat meningkatkan keasaman katalis yang berpengaruh langsung terhadap aktivitas dan selektivitas katalis [Bahri, *et al.*, 2010]. Zeolit alam sebanyak 100 gram direfluks dalam larutan HCl 6 N sebanyak 500 ml selama 30 menit pada suhu 50°C sambil diaduk dengan motor pengaduk pada reaktor alas datar bervolume 1 liter, kemudian disaring dan dicuci berulang kali sampai tidak ada ion Cl⁻ yang terdeteksi oleh larutan AgNO₃, *cake* dikeringkan pada suhu 130°C selama 3 jam dalam oven. Sampel tersebut kemudian direndam kembali dalam 500 ml larutan NH₄Cl 1 N pada temperatur 90°C sambil diaduk pada reaktor alas datar selama 3 jam sehari yang dilakukan sampai satu minggu. Sampel tersebut kemudian disaring dan dicuci setelah itu dikeringkan dalam oven selama 24 jam. Pada tahap ini didapat sampel yang dinamai dengan sampel NZA.

Tahap berikutnya dilakukan pengembanan (impregnasi) logam Ni dan

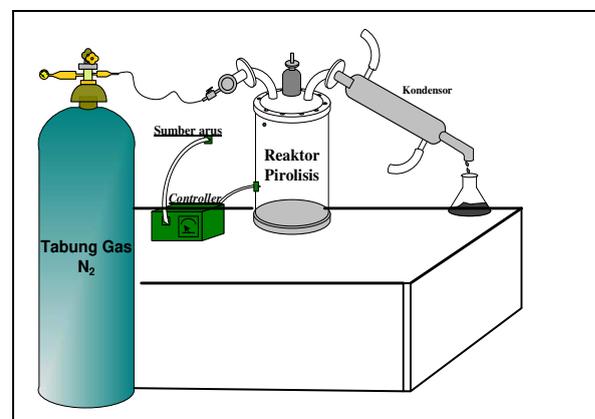
Mo sebesar 0,5% dari berat NZA. Proses dimulai dengan melarutkan sampel NZA ke dalam 500 ml $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dan direfluks pada suhu 60°C selama 6 jam sambil diaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 L, kemudian disaring dan dicuci. *Cake* kemudian dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 3 jam (diperoleh sampel Mo/NZA). Sampel tersebut kemudian direfluks kembali dengan larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ pada suhu 90°C dengan waktu 6 jam juga sambil diaduk pada reaktor alas datar ukuran 1 L, kemudian disaring dan dicuci kembali. Sampel ini selanjutnya dikeringkan dalam oven pada suhu 120°C selama 3 jam.

Selanjutnya, katalis NiMo/NZA diaktivasi dengan melakukan proses-proses kalsinasi, oksidasi, dan reduksi. Proses ini diawali dengan memasukkan sampel katalis ke dalam *tube* yang sebelumnya telah diisi dengan *porcelain bed* sebagai *heat carrier* dan penyeimbang unggun katalis, diantara *porcelain bed* dengan unggun katalis diselipkan *glass woll*. *Tube* ditempatkan dalam *tube furnace* secara vertikal, dikalsinasi pada suhu 500°C dengan selama 6 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ± 400 ml/menit, hal ini didasarkan pada penelitian yang dilakukan oleh Bahri *et al* (2010), bahwa kristalinitas dan pembentukan fasa aktif tertinggi pada katalis NiMo/NZA didapatkan pada waktu kalsinasi 6 jam. 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*

Pertama-tama biomassa berupa kayu Ketapang dipotong kecil-kecil lalu dijemur sampai kering di bawah terik matahari, kemudian dihaluskan menggunakan *blender* untuk selanjutnya dikeringkan di dalam oven hingga beratnya konstan. Biomassa tersebut kemudian diayak untuk memperoleh ukuran partikel-100+200 mesh.

Selanjutnya, biomassa berupa kayu Ketapang yang telah dihaluskan sebanyak 50 gram beserta 500 ml *thermo-oil* (silinap) dan katalis NiMo/NZA 0,5% dimasukkan ke dalam reaktor pirolisis. Perbandingan berat katalis dengan biomassa dilakukan dengan variasi 1,5%, 2% dan 2,5% dan 3% dari berat biomassa serta perlakuan dengan NZA saja dan katalis NiMo/NZA terkalsinasi saja. Proses pirolisis dilakukan pada suhu 320°C tanpa kehadiran oksigen dengan mengalirkan gas nitrogen dengan laju alir 80 ml/menit dari dalam tabung dengan tekanan yang rendah. Diaduk dengan pengaduk listrik (*Heidolph*) pada kecepatan pengadukan 300 rpm selama 2 jam. Kemudian terbentuk gas, gas yang terbentuk ini akan di kondensasi menggunakan kondensor sehingga dihasilkan *bio-oil*, selanjutnya produk *bio-oil* tersebut ditampung dalam *beaker glass*. Rangkaian alat proses pirolisis kayu Ketapang dengan katalis NiMo/NZA menjadi *bio-oil* ini dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Rangkaian alat proses pirolisis [Narasta, 2012]

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, titik nyala, dan nilai kalor dari *bio-oil* yang dihasilkan. Sedangkan analisa kimia dilakukan dengan GC-MS.

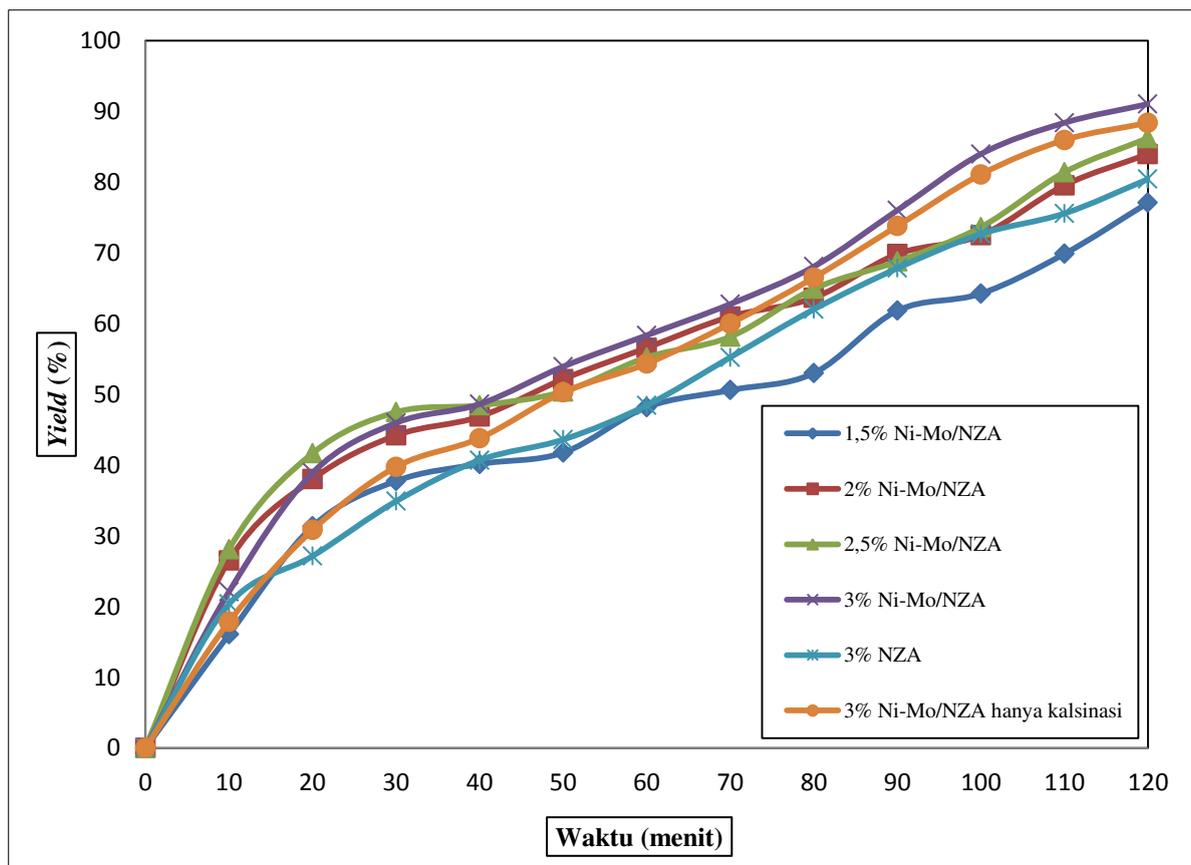
3. Hasil dan Pembahasan

Untuk mengetahui pengaruh dari persentase berat katalis NiMo/NZA terhadap biomassa pada *yield bio-oil*, telah dilakukan proses pirolisis dengan variasi berat katalis sebesar 1,5%, 2%, 2,5%, dan 3% b/b. Selain itu, juga dilakukan proses pirolisis dengan menggunakan katalis NZA saja dan NiMo/NZA yang diaktivasi hanya dengan proses kalsinasi tanpa oksidasi dan reduksi untuk membandingkannya dengan *bio-oil* yang dihasilkan melalui pirolisis dengan NiMo/NZA teraktivasi sempurna (kalsinasi, oksidasi, dan reduksi).

terendah didapat pada 1,5% NiMo/NZA, yaitu sebanyak 77,09%. Hal ini sesuai dengan pernyataan Lestari (2010), bahwa dengan bertambahnya persentase berat katalis terhadap biomassa dengan ukuran partikel yang serupa (dalam hal ini-100+200 mesh), berarti bahwa jumlah pori pada katalis semakin meningkat sehingga luas permukaannya juga semakin besar. Keadaan ini dapat dijelaskan bahwa luas permukaan total NiMo/NZA adalah akumulasi dari luas permukaan (dinding) pori dan kanal-kanal penyusun zeolit yang berbentuk silinder ataupun Kristal.

Pengaruh Variasi Berat Katalis NiMo/NZA terhadap *Yield Bio-oil*

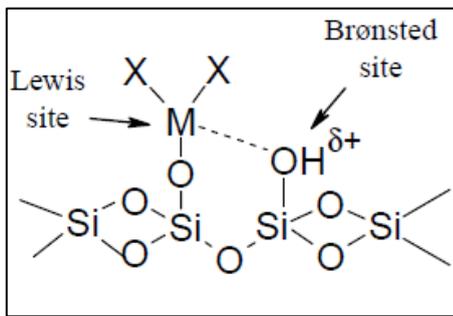
Dari Gambar 4 terlihat bahwa *yield* optimum diperoleh pada penggunaan katalis 3% NiMo/NZA dari biomassa, yakni sebesar 91,05%. Sedangkan *yield*



Gambar 4. Pengaruh pengembangan logam, proses aktivasi, dan rasio berat katalis NiMo/NZA terhadap biomassa pada *yield bio-oil* pirolisis batang Ketapang

Pengaruh Pengembanan Logam Ni dan Mo terhadap Yield Bio-oil

Yield pada 3% NiMo/NZA juga lebih besar dibandingkan yield pada penggunaan katalis 3% NZA saja (80,43%). Keberadaan logam transisi Ni dan Mo akan meningkatkan keasaman katalis. Logam-logam transisi tereduksi menjadi logam yang bersifat asam dikarenakan memiliki elektron yang belum berpasangan pada orbital d. Keasaman total katalis akan meningkatkan aktivitas katalis karena semakin banyak situs asam Lewis (menerima pasangan elektron) di dalam bangun katalis [Siswodiharjo, 2006].



Gambar 5. Situs asam Lewis dan Bronstead pada zeolit berpengembanan logam [Wilson dan Clark, 2000]

Dari Gambar 5 terlihat bahwa logam-logam yang disimbolkan dengan 'M', memberikan situs asam Lewis kepada zeolit alam sehingga meningkatkan situs aktifnya. Hal ini menunjukkan bahwa proses pengembanan logam Ni dan Mo ke dalam zeolit alam sangat berperan besar dalam membentuk situs aktif tersebut. Dimana, situs aktif pada katalis berperan sebagai fasilitator di dalam reaksi pirolisis. Sehingga, semakin banyak situs aktif yang dimiliki oleh suatu katalis, maka *yield bio-oil* yang dihasilkan juga akan semakin besar (Lestari, 2010).

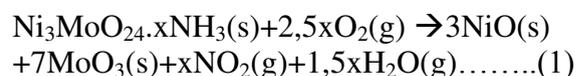
Zeolit sebagai pengembanan, juga memiliki sisi aktif berupa situs asam Brownstead, yang sangat berperan besar dalam proses katalitik. Namun, keberadaan logam-logam transisi seperti nikel (Ni) dan molibdenium (Mo) yang terdistribusi secara

merata pada zeolit semakin meningkatkan daya katalitiknya. Hal ini dikarenakan oleh keberadaan situs asam Lewis yang disumbangkan oleh logam-logam transisi tersebut.

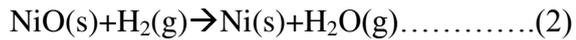
Pengaruh Proses Oksidasi dan Reduksi pada Katalis NiMo/NZA terhadap Yield Bio-oil

Dari Gambar 4 juga terlihat bahwa *yield* pada penggunaan katalis 3% NiMo/NZA yang teraktivasi sempurna (melalui tahapan kalsinasi, oksidasi, dan reduksi) lebih besar dibandingkan *yield* yang diperoleh dengan 3% NiMo/NZA dengan aktivasi secara kalsinasi saja (88,39%). Hal ini dikarenakan proses aktivasi yang kurang sempurna apabila hanya dilakukan dengan tahapan kalsinasi saja. Dimana, oksida logam yang terbentuk belum optimal serta belum dirubah ke dalam fasa metaliknya, sehingga masih bermuatan (masih dalam bentuk ion).

Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan pengotor-pengotor organik, seperti air yang masih terjebak di rongga-rongga katalis. Adanya kandungan air dalam struktur zeolit akan mengurangi kestabilannya (Siswodihardjo, 2006). Oleh karena itu, proses kalsinasi dilakukan agar struktur zeolit lebih stabil dan tahan pada temperatur proses yang tinggi. Selain itu, proses kalsinasi juga berfungsi untuk membentuk oksida-oksida logam serta berperan dalam pemerataan distribusi ion-ion logam yang diembankan ke dalam zeolit alam. Sedangkan, proses oksidasi berfungsi untuk membentuk oksida-oksida lanjut serta mengeliminasi elemen-elemen non logam yang tidak diharapkan pada proses impregnasi. Berikut ini merupakan reaksi oksidasi yang terjadi pada proses aktivasi katalis NiMo/NZA [Montesinos dalam Kadarwati, 2010].



Selanjutnya, proses reduksi berfungsi untuk merubah ion-ion logam menjadi bentuk unsurnya. Dengan kata lain, proses ini berfungsi untuk merubah fasa oksida lanjut dari logam menjadi fasa metalik dan intermetalik. Berikut ini merupakan reaksi reduksi yang terjadi pada proses aktivasi katalis NiMo/NZA [Montesinos dalam Kadarwati, 2010].



Analisa Fisika *Bio-oil*

Hasil analisa fisika *bio-oil* hasil dari pirolisis batang Ketapang (*Terminalia Catappa L.*) dapat dilihat pada Tabel 2. Dari Tabel 2 tersebut terlihat bahwa nilai densitas *bio-oil* mengalami peningkatan

dari 1,5% NiMo/NZA hingga 2,5% NiMo/NZA. Namun, pada 3% NiMo/NZA densitas *bio-oil* yang dihasilkan mengalami penurunan kembali menjadi 0,91 gr/ml.

Tingginya nilai densitas dari *bio-oil* disebabkan oleh banyaknya komponen-komponen dengan berat molekul tinggi, seperti fenol yang terkandung di dalamnya. Densitas yang tinggi mengakibatkan *bio-oil* memiliki berat yang lebih besar dengan volume yang sama dibandingkan *fuel oil*. Hal ini dapat menyebabkan bertambahnya biaya transportasi dan distribusinya. Selain juga beresiko terhadap terjadinya kebocoran pada pipa serta bertambahnya biaya perpompaaan karena *pressure drop* yang tinggi [Mohan *et al*, 2006].

Tabel 2. Hasil analisa fisika sampel *bio-oil* hasil pirolisis batang Ketapang

No	Sampel	Densitas (gr/ml)	Viskositas (cSt)	Angka Keasaman (mg NaOH/gr sampel)	Titik Nyala (°C)	Nilai Kalor (MJ/Kg)
1	1,5% NiMo/NZA dari biomassa	0,803	11,464	55,382	55	48,65
2	2% NiMo/NZA dari biomassa	0,884	10,947	50,308	54	-
3	2,5% NiMo/NZA dari biomassa	0,969	11,096	46,795	54	-
4	3% NiMo/NZA dari biomassa	0,910	10,839	46,954	52	42,66
5	3% NZA	0,968	9,88	58,062	56	44,03
6	3% NiMo/NZA hanya kalsinasi	0,811	12,89	47,744	58	46,46

Dari Tabel 2 juga dapat dibandingkan bahwa densitas *bio-oil* dengan 3% NiMo/NZA lebih kecil dibandingkan *bio-oil* dengan 3% NZA saja, hal ini mengindikasikan bahwa penggunaan pengemban dapat memperbaiki kualitas *bio-oil* (dalam hal ini densitas), hal ini sesuai dengan pernyataan Williams *et al.*, [1994] dalam Mohan *et al.*, [2006] bahwa penggunaan pengemban dapat meningkatkan kualitas *bio-oil*.

Viskositas yang tinggi menyebabkan *bio-oil* sulit untuk mengalir

dengan baik dalam proses distribusi dan transportasinya. Sehingga, biasanya selama penyimpanan dan tranportasi *bio-oil* harus berada pada suhu di atas 15°C dan di bawah 60°C untuk mengurangi viskositas dan terbentuknya polimerisasi. Selain itu, Bahan bakar dengan viskositas yang tinggi akan memberikan atomisasi yang rendah sehingga memberikan hasil mesin sulit di *start* dan gas buang yang berasap.

Namun, dari Tabel 3 terlihat bahwa viskositas *bio-oil* dari pirolisis batang Ketapang dengan menggunakan 3%

NiMo/NZA ternyata sudah cukup rendah dibandingkan dengan viskositas dari *bio-oil* konvensional. Hal ini berarti *bio-oil* dari batang Ketapang lebih mudah dalam hal penyimpanan dan pendistribusiannya serta lebih memiliki sedikit asap pada gas buangnya. Selain itu, juga terlihat bahwa viskositas *bio-oil* yang dihasilkan berada pada rentang viskositas *diesel oil* [Dynamotive, 2006].

Keasaman yang tinggi dari bahan bakar cair dapat menyebabkan korosi pada bahan-bahan yang biasanya dipakai sebagai tempat penyimpanannya, yakni yang terbuat dari *carbon steel* dan *stainless steel*. Oleh karena itu, semakin rendah angka keasaman berarti semakin baik kualitas *bio-oil*-nya. Dari Tabel 2 terlihat bahwa angka keasaman *bio-oil* dari batang Ketapang yang terendah terdapat pada penggunaan 2,5% NiMo/NZA sebesar 46,795 mg NaOH/gr sampel dan diikuti dengan *bio-oil* pada penggunaan 3% NiMo/NZA sebesar 46,954 mg NaOH/gr sampel. Semakin tinggi angka keasaman *bio-oil* menunjukkan semakin banyaknya asam-asam organik yang terkandung di dalamnya [Dynamotive, 2006].

Dari Tabel 5 terlihat bahwa angka keasaman *bio-oil* dari batang Ketapang lebih rendah dibandingkan *bio-oil* dari ampas Tapioka, pelepah Sawit, cangkang Sawit, dan batang Sawit. Angka keasamannya hanya lebih tinggi dibandingkan dari angka keasaman *bio-oil* dari kulit Pinus.

Dari analisa titik nyala terlihat bahwa *bio-oil* dengan 3% NiMo/NZA memiliki titik nyala paling rendah dibandingkan yang lainnya, yakni 52°C. Semakin rendah titik nyala berarti semakin mudah *bio-oil* tersebut untuk terbakar. Pada umumnya, nilai titik nyala yang sering diperoleh pada *bio-oil* ialah 64°C. Untuk mendapatkan titik nyala yang lebih rendah sehingga *bio-oil* tersebut lebih mudah menyala, biasanya dilakukan penambahan alkohol. Alkohol dapat mengurangi viskositas dan mengkonversi aldehyd dan keton menjadi asetal yang memperlambat

reaksi kondensasi. Namun, titik nyala yang terlalu rendah juga dapat mempersulit penanganannya [Mohan *et al*, 2006]. Titik nyala *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis batang Ketapang pada penelitian ini sudah cukup bagus, yakni 52°C, seperti yang tampak pada Tabel 3, angka ini juga berada pada rentang titik nyala *bio-oil* konvensional dan *diesel oil*.

Tabel 3. Perbandingan karakteristik fisika antara *bio-oil* dari batang Ketapang dengan *bio-oil* konvensional dan *diesel oil*

No	Parameter	<i>Bio-oil</i> dari Batang Ketapang	<i>Conventional Bio-oil</i> *	<i>Diesel Oil</i> **
1	Densitas (gr/ml)	0,910	1,1-1,4	0,81-0,89
2	Viskositas, pada 40°C (cSt)	10,839	15-35***	1,3-24,0
3	Titik Nyala (°C)	52	40-110***	38-55
4	Nilai Kalor (MJ/Kg)	42,66	15-19	42,6-45,6****

Keterangan: * : Yu *et al* [2007]

** : IARC volume 45 [1989]

*** : Lehto *et al* [2013]

**** : Boundy *et al* [2011]

Selanjutnya, nilai kalor yaitu jumlah energi maksimum yang dibebaskan oleh suatu bahan bakar melalui reaksi pembakaran sempurna persatuan massa atau volume bahan bakar. Pada umumnya nilai kalor yang terdapat pada *bio-oil* ialah setengah (1/2) dari nilai kalor yang dimiliki oleh *fuel oil*, hal ini merupakan salah satu kelemahan dari *bio-oil*, dimana hal ini disebabkan karena banyaknya kandungan air dan oksigen yang di dalamnya [Dynamotive, 2006].

Namun, nilai kalor *bio-oil* dari pirolisis batang Ketapang dengan menggunakan 3% NiMo/NZA ternyata sudah cukup tinggi dibandingkan dengan nilai kalor dari *bio-oil* konvensional, yakni mencapai 2 kali lipatnya. Hal ini berarti

bahwa kandungan air dan oksigen yang terdapat pada *bio-oil* dari batang ketapang sudah cukup rendah, sehingga lebih ekonomis karena hal ini juga berarti *hanya* diperlukan setengah dari volume *bio-oil* batang Ketapang untuk memperoleh panas keluaran yang sama dari pembakaran *bio-oil* konvensional. Selain itu, dari Tabel 3 juga terlihat bahwa nilai kalor *bio-oil* yang dihasilkan berada pada rentang nilai kalor *diesel oil*. Hal ini mengindikasikan bahwa *bio-oil* dari batang Ketapang sangat berpotensi untuk dikembangkan lebih lanjut menjadi pengganti *diesel oil*.

Perbandingan karakteristik fisika *bio-oil* dari batang Ketapang dengan *bio-oil* dari beberapa jenis biomassa dengan kondisi proses yang berbeda dapat dilihat pada Tabel 4. Terlihat bahwa *yield bio-oil*

serta nilai kalor yang diperoleh lebih besar dari pada *bio-oil* dari biomassa pohon Cemara, pohon Ek, dan alga *C. Protothecoides*. Hal ini berarti bahwa biomassa batang Ketapang lebih potensial untuk dijadikan bahan baku *bio-oil*. Nilai densitasnya juga mendekati densitas dari *bio-oil* yang lain. Namun, viskositas *bio-oil* dari batang Ketapang lebih rendah dibandingkan dengan viskositas *bio-oil* dari biomassa yang lain. Hal ini menunjukkan bahwa *bio-oil* dari batang ketapang lebih mudah dalam pendistribusiannya. Ditambah lagi dengan nilai kalor yang lebih tinggi menjadikan *bio-oil* dari batang Ketapang lebih ekonomis.

Tabel 4. Perbandingan karakteristik fisika antara *bio-oil* dari batang Ketapang dengan *bio-oil* dari beberapa jenis biomassa dengan kondisi proses yang berbeda

No	Parameter	Jenis Biomassa			
		Batang Ketapang (<i>Terminalia Catappa L.</i>)	Pohon Cemara	Pohon Ek	Alga <i>C. Protothecoides</i> *
1	Yield <i>Bio-oil</i> (%)	91,05	84,00**	83,00	57,90
2	Densitas (gr/ml)	0,910	1,20	1,29	0,92
3	Viskositas, pada 40°C (cP)	9,864	73	450	20
4	Titik Nyala (°C)	52	55	55	88****
5	Nilai Kalor (MJ/Kg)	42,66	22,49***	23,1	41

Sumber: * : Mohan *et al* [2006]

** : Hoekstra [2011]

*** : Ozcimen [2010]

**** : Al-iwayzy dan Yusaf [2013]

Perbandingan karakteristik fisika *bio-oil* dari batang Ketapang dengan *bio-oil* dari beberapa jenis biomassa dengan kondisi proses yang serupa dapat dilihat pada Tabel 5. Dari Tabel 5 tersebut terlihat bahwa baik densitas, viskositas, angka keasaman, titik nyala dan nilai kalor dari berbagai jenis biomassa yang sudah dilakukan oleh peneliti terdahulu menunjukkan nilai yang hampir sama. Dari

sini dapat disimpulkan bahwa *bio-oil* yang dihasilkan memiliki sifat/karakteristik fisika yang mirip. Namun, biomassa batang Ketapang memiliki keunggulan dalam hal perolehan *yield bio-oil* yang mencapai 91,05%. Sehingga, dengan hasil yang cukup tinggi tersebut, mengindikasikan bahwa penggunaan biomassa ini lebih efektif untuk dijadikan bahan baku *bio-oil* dibandingkan biomassa yang lain.

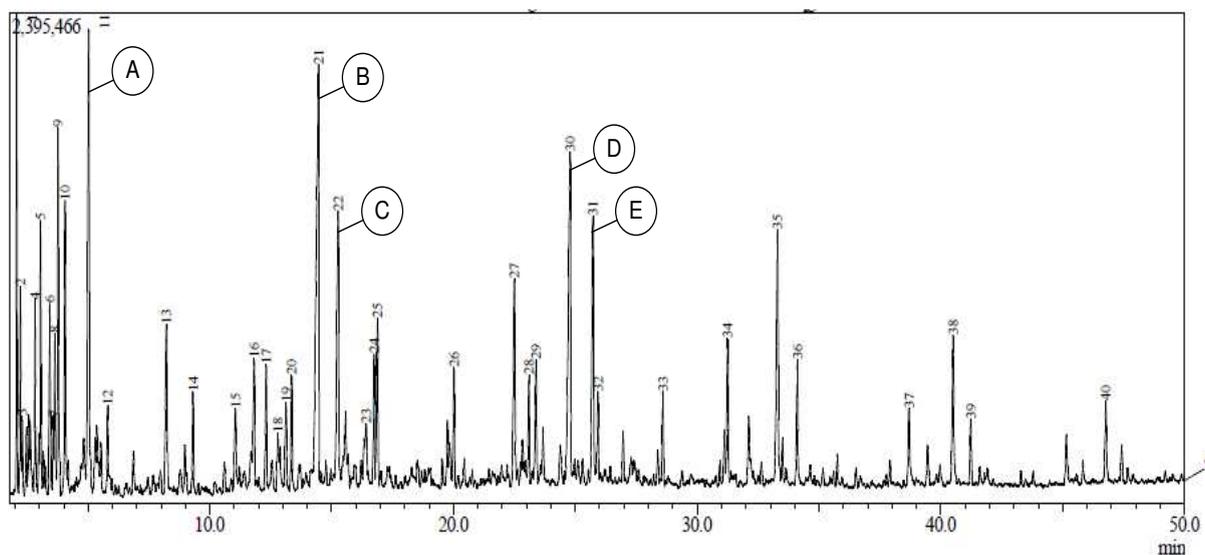
Tabel 5. Perbandingan karakteristik fisika antara *bio-oil* dari batang Ketapang dengan *bio-oil* dari beberapa jenis biomassa dengan kondisi proses yang serupa

No	Peneliti	Analisa Fisika					Biomassa
		Yield (%)	Densitas (gr/ml)	Viskositas (cSt)	Angka Keasaman (mg NaOH/gr sampel)	Nilai Kalor (MJ/Kg)	
1	Sukma, 2013 NiMo/NZA	91,05	0,910	10,839	46,954	42,66	Batang Ketapang
2	Zulkifli, 2012 NiMo/NZA	58,1	1,038	11,420	86,47	45,59	Ampas Tapioka
3	Asril, 2012 Co-Mo/NZA	51,76	0,919	8,020	17,78	44,04	Kulit Pinus
4	Hutabarat, 2012 Mo/NZA	54,7	0,918	3,091	55,14	42,56	Pelepah Sawit
5	Narasta, 2011 NiMo/NZA	60,8	1,032	8,211	90,40	-	Cangkang Sawit
6	Jusniwarlis, 2011 NiMo/NZA	66,20	1,0468	27,340	79,699	-	Batang Sawit

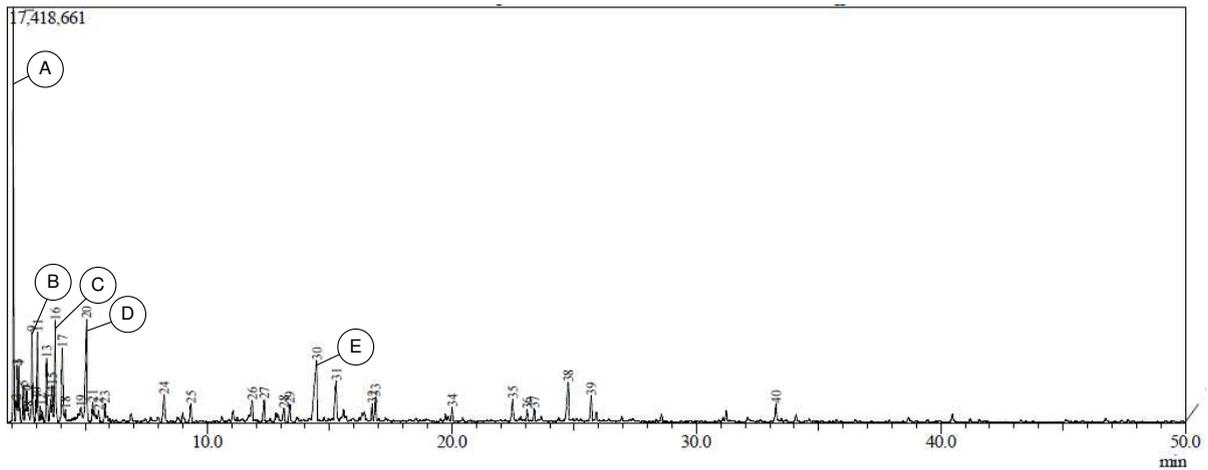
Dari analisa fisika yang sudah dilakukan serta membandingkannya dengan *bio-oil* konvensional dan *diesel oil*, maka dapat disimpulkan bahwa *bio-oil* dari batang Ketapang sangat potensial untuk selanjutnya dikembangkan menjadi bahan bakar pengganti *diesel oil*. Sehingga, penggunaan bahan bakar fosil dapat dikurangi yang berdampak pula pada berkurangnya emisi gas rumah kaca.

Analisa Kimia *Bio-oil*

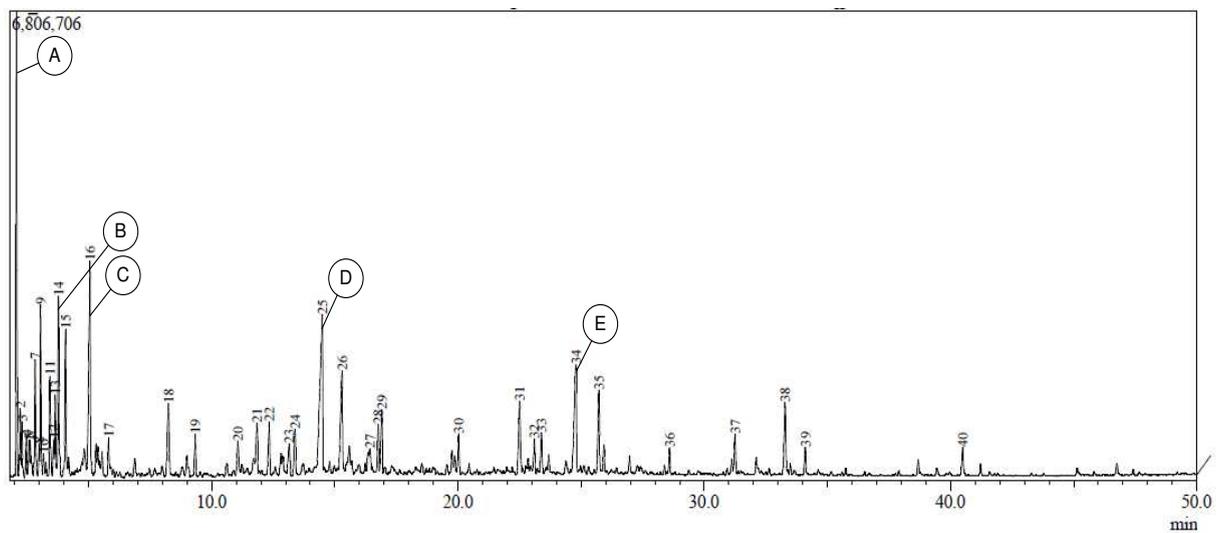
Hasil analisa komponen-komponen kimia *bio-oil* yang dilakukan dengan menggunakan GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectrometry*) dapat dilihat pada Gambar 6 sampai Gambar 9 berikut ini.



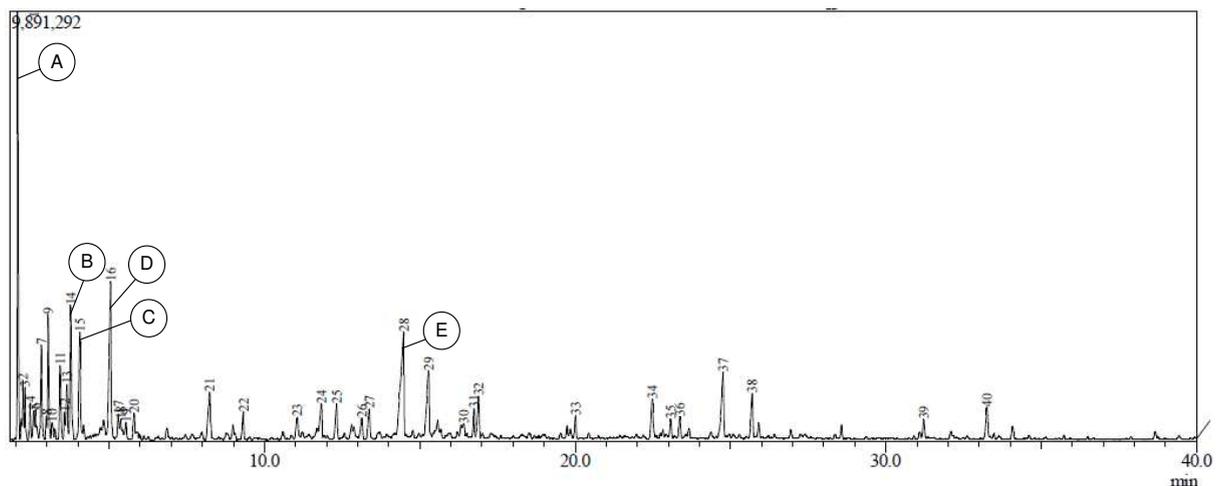
Gambar 6. Kromatogram *Bio-oil* menggunakan 3% NZA



Gambar 7. Kromatogram *Bio-oil* menggunakan 1,5% NiMo/NZA



Gambar 8. Kromatogram *Bio-oil* menggunakan 3% NiMo/NZA



Gambar 9. Kromatogram *Bio-oil* menggunakan 3% NiMo/NZA kalsinasi

Puncak-puncak A, B, C, D dan E yang ditunjukkan pada Gambar 6 hingga 9 merupakan senyawa-senyawa yang paling

dominan dijumpai pada *bio-oil* hasil pirolisis dari batang Ketapang. Adapun

nama kelima senyawa tersebut dapat dilihat pada Tabel 6 hingga 9 berikut ini.

Tabel 6. Senyawa dominan pada *bio-oil* menggunakan 3% NZA

Puncak	Waktu Retensi	Area (%)	Nama Senyawa
11	5.029	7.03	2,2,4-Trimetil-Propana
21	14.462	11	2,4,4-Trimetil-2-Pentena
22	15.271	5.14	2,4,4-Trimetil-1-Pentena
30	24.788	7.68	3,4,4-Trimetil-2-Pentena
31	25.723	4.79	2-Metil-1-Heptena

Tabel 7. Senyawa dominan pada *bio-oil* menggunakan 1,5% NiMo/NZA

Puncak	Waktu Retensi	Area (%)	Nama Senyawa
1	2.062	15.73	Isobutilena
9	2.821	4.82	3-Metil-Pentena
16	3.774	5.69	2,4,4-Trimetil-1-Pentena
20	5.059	8.65	2,2,4-Trimetil-Heksana
30	14.467	8.00	2,3,4-Trimetil-2-Nonena

Tabel 8. Senyawa pada *bio-oil* menggunakan 3% NiMo/NZA

Puncak	Waktu Retensi	Area (%)	Nama Senyawa
1	2.065	8.84	Isobutilena
14	3.771	5.26	2-Metil-1-Heptena
16	5.051	8.05	2,2-Dimetil-Butana
25	14.490	10.29	3,4,4-Trimetil-2-Nonena
34	24.790	5.76	3,4,4-Trimetil-2-Pentena

Tabel 9. Senyawa dominan pada *bio-oil* menggunakan 3% NiMo/NZA kalsinasi

Puncak	Waktu Retensi	Area (%)	Nama Senyawa
1	2.062	11.52	2-Metil-1-Propena
14	3.770	5.61	2,4,4-Trimetil-1-Pentena
15	4.058	4.69	Pentametil-Cyclopropana
16	5.053	8.61	2,2,4,4-Tetrametil-Pentana
28	14.483	9.8	2,4,4-Trimetil-2-Pentena

Dari Tabel 6 hingga Tabel 9 terlihat adanya kandungan komponen *paraffin* (alkana), *olefin* (alkena), dan *cycloalkanes* atau *naphthenes* yang terdapat pada *bio-oil* dari batang Ketapang. Berdasarkan tabel-tabel tersebut, kelima senyawa dominan yang terdeteksi pada *bio-oil* relatif berbeda satu sama lain, praktis hanya ada 1 senyawa yaitu 2,4,4-Trimetil-1-Pentena yang termasuk ke dalam tiga dari empat sampel tersebut ke dalam golongan senyawa yang dominan. Dimana, menurut Ophardt [2003] dalam Zulkifli [2012], 2,4,4-Trimetil-1-Pentena merupakan salah satu senyawa bensin.

Dari Gambar 6 hingga 9 terlihat bahwa meskipun jumlah puncak yang terdeteksi pada alat GC-MS hanya 40, namun terdapat puncak-puncak lain yang lebih kecil terlihat pada gambar-gambar tersebut. Hal ini dikarenakan karena kekompleksitasan dari *bio-oil* yang menjadikannya sulit atau bahkan mustahil untuk dikarakterisasi secara sempurna [Wildschut (2009) dalam Xu *et al* (2012)]. Namun, hal ini sudah membuktikan bahwa proses pirolisis yang dilakukan dapat mendekomposisi selulosa, hemiselulosa dan lignin dari batang Ketapang.

Jika dibandingkan, puncak-puncak pada Gambar 6 lebih banyak dan lebih tinggi jika dibandingkan dengan puncak-puncak yang terdapat pada Gambar 7, 8, dan 9. Hal ini membuktikan bahwa penggunaan logam Ni dan Mo yang diimbangkan ke dalam zeolit alam dapat meningkatkan kualitas dari katalis itu sendiri. Dimana, menurut Bahri *et al* [2010], penggunaan katalis dalam proses pirolisis dapat meningkatkan *yield* dan kualitas *bio-oil* yang dihasilkan. Sedangkan, tinggi puncak-puncak yang terdapat pada Gambar 4.7, 4.8, dan 4.9 tidak terlalu berbeda satu dengan yang lain.

4. Kesimpulan

1. Semakin tinggi persentase berat katalis NiMo/NZA terhadap biomassa, maka semakin besar *yield bio-oil* yang dihasilkan.
2. Pengembangan logam ke dalam zeolit alam dapat meningkatkan aktifitas katalitiknya, sehingga *yield bio-oil* yang dihasilkan juga semakin besar.
3. Katalis NiMo/NZA yang diaktivasi dengan melalui tahapan kalsinasi, oksidasi, dan reduksi menghasilkan *yield* yang lebih tinggi dibandingkan dengan katalis NiMo/NZA yang diaktivasi dengan proses kalsinasi saja.
4. *Yield bio-oil* tertinggi diperoleh pada penggunaan katalis dengan menggunakan katalis NiMo/NZA 3% berat dari biomassa, yakni 91,05%.
5. Hasil analisa fisika dari *bio-oil* hasil pirolisis batang Ketapang dengan menggunakan katalis NiMo/NZA 3% berat dari biomassa adalah: densitas 0,91 gr/ml, viskositas 10,839 cSt, angka keasaman 46,954 mg NaOH/gr sampel, titik nyala 52°C, dan nilai kalor 42,66 MJ/Kg.
6. Lima (5) senyawa dominan hasil analisa kimia dengan GC-MS terhadap *bio-oil* dari batang Ketapang dengan menggunakan katalis NiMo/NZA 3% berat adalah: 3,4,4-trimetil-2-nonena (10,29%),

isobutilena (8,84%), 2,2-dimetil-butana (8,05%), 3,4,4-trimetil-2-pentena (5,76%), dan 2-metil-1-heptena (5,26%).

Ucapan Terima Kasih

Terima kasih yang sebesar-besarnya penulis hanturkan kepada kedua orang tua, Dekman dan Asnita. Kepada adik yang sangat saya sayangi, Ratih Mutiara Sukma. Kepada rekan-rekan sesama penelitian di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis, serta seluruh teman sejawat Teknik Kimia Universitas Riau angkatan 2009 yang telah banyak membantu dalam terselesaikannya penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Al-lwayzy, S.H., dan T. Yusaf .2013.*Chlorella protothecoides* Microalgae as an Alternative Fuel for Tractor Diesel Engines. *Article Energies* 2013 (6): 766-783.
- Asril, D. 2012. Konversi Kulit Pinus menjadi *Bio-oil* dengan Metode Pirolisis menggunakan Katalis CoMo/NZA. *Skripsi*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.
- Bahri, S., Y.S. Indra, P.S. Utama, dan Muhdarina. 2010. Sintesis dan Karakterisasi Katalis Bimetal Ni-Mo-zeolit untuk Proses Pencairan Langsung Biomasa menjadi *Bio-oil*. *Makalah Ilmiah*. Seminar Nasional Fakultas Teknik-UR. 29-30 Juni. Pekanbaru.
- Boundy, B., S.W. Diegel, L. Wright, dan S.C. Davis. 2011. Biomass energy Data Book (Edition 4). Amerika Serikat: U.S. Department of Energy.
- Contained Energy Indonesia. 2011. *Buku Panduan Energi yang Terbarukan*. Kementerian Dalam Negeri. Jakarta.
- Dynamotive. 2006. *Product Information Booklet*. Canada: Dynamotive *Bio-oil* Information Booklet.
- Hoekstra, E., W.P.M. Van Swaaij, S.R.A. Kersten, dan K.J.A. Hogendoor . 2011. Fast pyrolysis in a novel wire-

- mesh reactor: Decomposition reactions of pine wood and model compounds. Belanda: University of Twente.
- Hutabarat, B. 2012. Pirolisis Cangkang Sawit Menjadi *Bio-oil* dengan katalis Ni-Mo/NZA. *Skripsi*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.
- IARC Monograph (Volume 45). 1989. Occupational Exposures in Petroleum Refining; Crude Oil and Major Petroleum Fuels. Prancis: IARC intern. tech. Rep.
- IEA Bioenergy. 2007. *Biomass Pyrolysis*. Bioenergy Research Group, Aston University. UK.
- Jusniwarlis. 2011. Efek Kandungan Logam Ni-Mo/NZA pada Proses Pencapaian Langsung Biomassa menjadi *Bio-oil*. *Skripsi*, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.
- Kadarwati, S., S. Wahyuni, W. Trisunaryanti, dan Triyono. 2010. Preparation, Characterization, and Catalytic Activity Test of Ni-Mo/Natural Zeolite on Pyridine Hydrodenitrogenation. *Jurnal Indo. J. Chem* (3): 327-333.
- Lehto, J., A. Oasma, Y. Solantausta, M. Kyto, dan D. Chiaramonti. 2013. Fuel Oil Quality and combustion of Fast Pyrolysis *Bio-oils*. Finlandia: VTT Technical Research Centre of Finland.
- Lestari, D.Y. 2010. *Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolite Alam dari Berbagai Negara. Prosiding seminar nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010*. 30 Oktober. Universitas Negeri Yogyakarta: 1-7.
- Li, D., H. Xu, G. D. Jr. Guthrie. 2000. Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *J. Cat.* 189, 281-296.
- Mohan, D., C.U. Pittman, dan P.H. Steel. 2006. Pyrolysis of Wood/Biomass for *Bio-oil*: A Critical Review. *Jurnal Energy and Fuels* 20: 848-889.
- Narasta, Z.P. 2012. Variasi Kadar Logam Ni-Mo pada *Catalytic Pyrolysis* Cangkang Sawit menjadi *Bio-oil*. *Skripsi* Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.
- Nugrahaningtyas, K.D., D.M. Widjonarko, W. Trisunaryanto, dan Triyono. 2008. Preparasi Dan Karakterisasi Katalis Bimetal Nimo/Zelolit Alam:1. Jurusan Kimia FMIPA, UNS. Surakarta.
- Ozcimen, D. 2010. *An Approach to the Characterization of Biochar and Bio-Oil*. Turki: Bioengineering Department, Yildiz Technical University.
- Siswodiharjo. 2006. Reaksi hidorengkah katalis Ni/ zeolit, Mo/zeolit, NiMo/zeolit terhadap parafin. *Skripsi*. Universitas Sebelas Maret.
- Wilson, K, dan J.H.Clark. 2000. Solid acids and their use as enviromentallyfriendly catalysts in organic synthesys. *Jurnal Pure Appl. Chem* (72): 1313-1319.
- Xu, Y., X. Hu, W. Li, dan Y. Shi. 2012. Preparation and Characterization of *Bio-oil* from Biomass. *Jurnal Progress in Biomass and Bioenergy Production* (10): 198-220.
- Yu, F., S. Deng, P. Chen, Y. Liu, Y. Wan, A. Olson, D. Kittelson, dan R. Ruan. 2007. Physical and Chemical Properties of *Bio-oils* from Microwave Pyrolysis of Corn Stover. *Jurnal Applied Biochemistry and Biotechnology* (7): 136-140.
- Zulkifli, T. 2012. Pirolisis Ampas Tapioka menjadi *Bio-oil* menggunakan Katalis Ni-Mo/NZA. *Skripsi*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau.