



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**HIDRODEOKSIGENASI *BIO-OIL* MENGGUNAKAN KATALIS CoMo/C  
UNTUK OPTIMASI PRODUKSI ALKANA DAN ALKOHOL**

**SKRIPSI**

**GINA ANNISA**

**0806456581**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA  
DEPOK  
JULI 2012**



**UNIVERSITAS INDONESIA**

**HIDRODEOKSIGENASI *BIO-OIL* MENGGUNAKAN KATALIS CoMo/C  
UNTUK OPTIMASI PRODUKSI ALKANA DAN ALKOHOL**

**SKRIPSI**

**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana**

**GINA ANNISA  
0806456581**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA  
DEPOK  
JULI 2012**

## HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Makalah skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,  
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk  
telah saya nyatakan dengan benar.

Nama : GINA ANNISA

NPM : 0806456581

Tanda Tangan : 

Tanggal : 5 Juli 2012

## HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Gina Annisa  
NPM : 0806456581  
Program Studi : Teknik Kimia  
Judul Skripsi : Hidrodeoksigenasi *Bio-Oil* Menggunakan Katalis  
CoMo/C untuk Optimasi Produksi Alkana dan Alkohol

**Telah berhasil dipertahankan dihadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.**

### DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA

Penguji I : Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng

Penguji II : Kamarza Mulia, PhD

Penguji III : Dr. Ir. Nelson Saksono, MT

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 5 JULI 2012

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Allah SWT berkat limpahan rahmat-Nya, buku skripsi dengan judul “Hidrodeoksigenasi *Bio-oil* Menggunakan Katalis CoMo/C Untuk Optimasi Produksi Alkana dan Alkohol” ini dapat selesai dengan baik. Penulisan buku skripsi ini disusun dalam rangka memenuhi salah syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan makalah seminar ini, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Allah SWT, rahmat-Nya yang memberi kekuatan untuk menyelesaikan penelitian dan skripsi ini.
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia FTUI dan dosen pembimbing penelitian ini, *the best adviser and teacher I've ever meet in my life*.
3. Ibu Ir. Eva Fathul Karamah, MT selaku Pembimbing Akademik, ibu kedua saya di DTK FTUI.
4. Kedua orangtua saya, Gunarto Achmad Soenaryo dan Supinah, atas dukungan dan doanya. Adik saya, Dita dan Lia yang juga sudah membantu saya dalam menjalani penelitian untuk skripsi. *Zonder jullie allemaal, Ik ben niets. Heel erg bedankt!*
5. Kang Jajat, Mang Ijal dan Rahma Muthia, ST, *the real engineer*, terima kasih atas bantuannya demi tercapainya penelitian dan skripsi saya.
6. Teman-teman lab Energi Berkelanjutan, RPKA, dan teman berkeluh kesah (Ibnu, Ivan, Illyin, Tias, Desy, Ichwan, Farah, Ayu, Fanny, Maria, Iqlima, Inggit, Kanya, Bram, Marcho, David, Resi, Febriyan, Haryo, Fakhrian, Mondy, Diemas, Khofiful, Habib, Ario, Tania, Adet, Yeni, Indi, Lolyta, Maylen, Fika, Hendra, Ade, Arifin, Ajeng, Yos), semangat kita semua!
7. Teman-teman Teknik Kimia UI 2008 lain atas canda tawa, bantuan, dan dorongan semangatnya yang tak pernah putus.
8. Muqsita Salmi (FISIP-Komunikasi 2008), Ranggi Sahmura (Teknik Mesin 2009), Rininta Kartika (FISIP-Kriminologi 2006), dan Rineke Twistixa

Arandita (FKUI 2009) orang-orang terdekat yang selalu menyemangati saya dalam penelitian.

9. Teman-teman dekat saya di SMA Negeri 8 Jakarta yang masih sempat menyemangati saya walau dari jauh, terima kasih.
10. Keluarga BTA Group (Para staf BTA 8 dan BTA Program SMP) yang selalu mendengar keluh kesah saya dan memberikan saya semangat.
11. Pihak-pihak lain yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah ikhlas membantu penulis selama penyusunan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa dalam skripsi ini masih terdapat banyak kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan penelitian yang dilaksanakan berguna serta saran untuk perbaikan dimasa yang akan datang.

Depok, Juli 2012

Penulis

## HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

---

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan dibawah ini:

Nama : Gina Annisa  
NPM : 0806456581  
Program Studi : Teknik Kimia  
Departemen : Teknik Kimia  
Fakultas : Teknik  
Jenis Karya : Skripsi

demikian pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

**“Hidrideoksigenasi *Bio-Oil* Menggunakan Katalis CoMo/C Untuk Optimasi  
Produksi Alkana dan Alkohol”**

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 5 Juli 2012

Yang menyatakan



(Gina Annisa)

## ABSTRAK

Nama : Gina Annisa  
NPM : 0806456581  
Judul Penelitian : **“Hidrodeoksigenasi *Bio-oil* Menggunakan Katalis CoMo/C untuk Optimasi Produksi Alkana dan Alkohol”**  
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

Pengembangan *bio-oil* sebagai teknologi *bio-base product* sangat menjanjikan baik untuk energi maupun sebagai *chemicals*. Sayangnya *bio-oil* ini tidak bisa langsung diproses menjadi produk siap pakai seperti bahan bakar atau produk kimia karena sifatnya yang sangat jauh dari sifat-sifat bahan bakar atau produk kimia pada umumnya. Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan senyawa representatif dari senyawa yang digunakan sebagai bahan bakar dan *chemicals* (alkana dan alkohol) dari *bio-oil* melalui *upgrading treatment*, yaitu proses hidrodeoksigenasi (HDO) dengan katalis CoMo/C. Penelitian ini menggunakan *bio-oil* dari pirolisis biomassa tandan kosong kelapa sawit serta katalis CoMo/C dengan *autoclave* sebagai reaktor dimana jenis reaksi yang digunakan adalah *mild* HDO dengan suhu operasi berkisar 100-300°C dan tekanan operasi berkisar 10 bar dan waktu reaksi yang sama untuk tiap suhu. Analisis produk yang ter-*upgrade* menggunakan GC-MS memperlihatkan bahwa produk senyawa alkana rantai panjang tidak terbentuk tetapi alkohol dalam bentuk fenol terbentuk mencapai 21.68%. Bertambahnya suhu operasi reaksi HDO menunjukkan *yield* fenol yang semakin banyak.

**Kata kunci:** Hidrodeoksigenasi, *Bio-Oil*, Katalis CoMo/C.



## ABSTRACT

Name : Gina Annisa  
NPM : 0806456581  
Title of Research : “**Hydrodeoxygenation of Bio-oil Using CoMo/C Catalyst for Optimizing Alkane dan Alcohol Production**”  
Thesis Supervisor : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

Development of bio-oil as bio-technology product base is very promising both for energy and the chemicals. Unfortunately, bio-oil can not be directly processed into ready-made products such as fuels or chemical products because its properties is very different from of fuels or chemical products, in general. The purpose of this research is to produce a representative compound of the component as fuel and chemicals (alkanes and alcohols) such hexane and phenol from bio-oil upgrading through treatment, the process hydrodeoxygenation (HDO) with CoMo/C catalyst. This study uses a bio-oil from biomass pyrolysis oil palm empty fruit bunches and the catalyst CoMo/C with the autoclave as a reactor in which the type of reaction used is mild HDO with an operating temperature range 100-300°C with the pressure 10 bar and reaction time is same for all the temperature. Analysis of the products that were upgraded using GC-MS showed that the products of long chain alkane compounds are not formed but alcohol in the form of phenol is formed reaches 21.68%. Increasing the operating temperature of the HDO reaction shows the increasing of yield of phenol.

**Kata kunci:** Hydrodeoxygenation, Bio-Oil, CoMo/C Catalyst.

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS .....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR .....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	vi
ABSTRAK .....	vii
ABSTRACT .....	viii
DAFTAR ISI .....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL .....	xiii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiv
<b>1. PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah.....	3
1.3 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Manfaat Penelitian.....	4
1.5 Batasan Penelitian.....	4
1.6 Sistematika Penulisan.....	4
<b>2. TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>6</b>
2.1 Biomassa .....	6
2.1.1Selulosa.....	7
2.1.2Hemiselulosa.....	8
2.1.3Lignin.....	9
2.1.4 Potensi Biomassa Kelapa Sawit .....	9
2.2 Pirolisis Biomassa.....	11
2.3 <i>Bio-oil</i> .....	14
2.4 Reaksi Hidrodeoksigenasi.....	16
2.5 Katalis CoMo/C.....	19
2.6 Senyawa dan Produk Tujuan.....	23
2.1.1Heksana.....	23

2.1.2 Fenol .....	24
2.7 <i>State of the Art</i> Penelitian .....	24
<b>3. METODE PENELITIAN</b> .....	27
3.1 Diagram Alir Penelitian .....	27
3.2 Variabel Penelitian .....	29
3.3 Alat dan Bahan .....	30
3.4 Skema Penelitian .....	31
3.5 Prosedur Penelitian .....	31
3.6 Teknik Analisis dan Penyimpulan Data .....	33
<b>4. HASIL DAN PEMBAHASAN</b> .....	35
4.1 Hasil Sintesis Katalis CoMo/C .....	35
4.2 Hasil Produksi <i>Bio-Oil</i> dari Reaksi HDO .....	36
4.2.1 Analisis Produk Cair <i>Bio-Oil</i> .....	36
4.2.2 Identifikasi Komponen Senyawa <i>Bio-Oil</i> .....	39
4.2.3 Neraca Massa <i>Bio-Oil</i> .....	52
4.2.4 Analisis Densitas <i>Bio-Oil</i> .....	56
4.3 Perbandingan Karakteristik <i>Bio-Oil</i> dengan Produk Tujuan .....	57
<b>5. PENUTUP</b> .....	59
5.1 Kesimpulan .....	59
5.2 Saran .....	59
<b>DAFTAR PUSTAKA</b> .....	60
<b>LAMPIRAN</b> .....	63

## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Struktur selulosa .....	8
Gambar 2.2	Struktur hemiselulosa .....	8
Gambar 2.3	Struktur lignin.....	9
Gambar 2.4	Tandan kelapa sawit .....	10
Gambar 2.5	Kegunaan <i>bio-oil</i> .....	15
Gambar 2.6	<i>Volcano plot</i> dalam penentuan logam katalis yang digunakan .....	20
Gambar 2.7	Mekanisme umum reaksi HDO dengan katalis berbasis logam.....	21
Gambar 2.8	Mekanisme reaksi deoksigenasi dengan katalis Co-Mo-S.....	22
Gambar 3.1	Diagram alir penelitian .....	23
Gambar 3.2	Skema penelitian .....	27
Gambar 4.1	Katalis sintesis CoMo/C .....	35
Gambar 4.2	Hasil uji EDX katalis sintesis CoMo/C .....	36
Gambar 4.3	Produk cair <i>bio-oil</i> sebelum melalui proses HDO.....	37
Gambar 4.4	Produk cair <i>bio-oil</i> hasil HDO suhu 100°C.....	37
Gambar 4.5	Produk cair <i>bio-oil</i> hasil HDO suhu 150°C.....	38
Gambar 4.6	Produk cair <i>bio-oil</i> hasil HDO suhu 200°C.....	38
Gambar 4.7	Produk cair <i>bio-oil</i> hasil HDO suhu 250°C.....	38
Gambar 4.8	Produk cair <i>bio-oil</i> hasil HDO suhu 300°C.....	38
Gambar 4.9	Kromatogram analisis GC-MS produk <i>bio-oil</i> sebelum reaksi HDO .....	39
Gambar 4.10	Kromatogram analisis GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil proses HDO suhu 100°C.....	40
Gambar 4.11	Kromatogram analisis GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil proses HDO suhu 150°C.....	40
Gambar 4.12	Kromatogram analisis GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil proses HDO suhu 200°C.....	41
Gambar 4.13	Kromatogram analisis GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil proses HDO suhu 250°C.....	41
Gambar 4.14	Kromatogram analisis GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil proses HDO suhu 300°C.....	42

Gambar 4.15 Hasil senyawa representatif fenol dan oksigenat pada <i>bio-oil</i> sebelum dan sesudah reaksi HDO .....	49
Gambar 4.16 Skala reaktivitas senyawa organik dibawah kondisi <i>hydrotreatment</i> .....	50
Gambar 4.17 Hasil HDO <i>bio-oil</i> dari kayu <i>beech</i> dengan katalis Ru/C.....	51
Gambar 4.18 Persentase <i>yield bio-oil</i> hasil reaksi HDO.....	52
Gambar 4.19 Kromatogram analisis GC-MS produk gas hasil proses HDO suhu 100°C.....	53
Gambar 4.20 Kromatogram analisis GC-MS produk gas hasil proses HDO suhu 150°C.....	54
Gambar 4.21 Kromatogram analisis GC-MS produk gas hasil proses HDO suhu 200°C.....	54
Gambar 4.22 Kromatogram analisis GC-MS produk gas hasil proses HDO suhu 250°C.....	55
Gambar 4.23 Kromatogram analisis GC-MS produk gas hasil proses HDO suhu 300°C.....	55
Gambar 4.24 Hasil <i>tar</i> dari reaksi HDO .....	56
Gambar 4.25 Densitas <i>bio-oil</i> pada variasi suhu reaksi HDO.....	56

## DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Kegunaan dari bagian buah kelapa sawit .....	10
Tabel 2.2	Perbandingan karakteristik biomassa yang ada di Indonesia .....	11
Tabel 2.3	Karakteristik spesifik tandan kosong kelapa sawit .....	11
Tabel 2.4	Persentase produk dari berbagai jenis pirolisis .....	12
Tabel 2.5	Sifat fisik dan sifat kimia dari <i>bio-oil</i> .....	14
Tabel 2.6	Senyawa hasil perengkahan biomassa tandan kosong kelapa sawit .....	16
Tabel 2.7	Daftar penelitian yang sudah ada ( <i>state of the art</i> ) .....	26
Tabel 4.1	Karakterisasi GC-MS produk cair pirolisis pada suhu 550°C .....	42
Tabel 4.2	Karakterisasi GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil reaksi HDO pada suhu 100°C .....	43
Tabel 4.3	Karakterisasi GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil reaksi HDO pada suhu 150°C .....	44
Tabel 4.4	Karakterisasi GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil reaksi HDO pada suhu 200°C .....	45
Tabel 4.5	Karakterisasi GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil reaksi HDO pada suhu 250°C .....	46
Tabel 4.6	Karakterisasi GC-MS produk <i>bio-oil</i> hasil reaksi HDO pada suhu 300°C .....	47
Tabel 4.7	Perbandingan karakteristik <i>bio-oil</i> dengan senyawa dan produk tujuan (heksana, fenol, dan minyak mentah berat) .....	57
Tabel 4.8	Perbandingan karakteristik <i>bio-oil</i> dari berbagai jenis biomassa .....	58

## DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 .....	63
Lampiran 2 .....	64



# BAB 1

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Dalam kehidupan sehari-hari manusia tidak terlepas dari kebutuhan akan senyawa kimia baik dalam bentuk energi maupun senyawa lain yang sudah diproses atau senyawa yang fungsinya sebagai bahan baku dalam suatu proses. Untuk energi, intensitas pemanfaatan yang tidak terkendali dan kurangnya konservasi energi menimbulkan implikasi negatif terhadap ketersediaan bahan bakar fosil. Penelitian *Association for the Study of Peak Oil and Gas* menyatakan bahwa krisis energi global akan terjadi pada akhir abad ini (Peby, 2010). Maka sudah selayaknya isu tentang terbatasnya cadangan sumber energi fosil membutuhkan perhatian yang lebih. Untuk senyawa kimia atau *chemicals* yang digunakan, baik dalam industri atau rumah tangga, juga perlu menjadi perhatian serius karena terkait dengan isu-isu lingkungan. Limbah-limbah yang dikeluarkan baik dari industri maupun rumah tangga terkadang tidak sesuai dengan ambang batas yang sudah ditentukan. Sehingga tidak hanya energi yang memerlukan sumber alternatif, senyawa kimia atau *chemicals* juga memerlukan sumber alternatif yang lain.

Dari sekian banyak alternatif sumber energi dan *chemicals* atau seperti energi dengan memanfaatkan gelombang, angin, tenaga air, nuklir, biodiesel, bioetanol, ada salah satu sumber yang sangat besar potensinya baik untuk energi dan *chemicals* atau *bio-base product*, yaitu biomassa. Sumber biomassa berasal dari siklus biologis yang ada di permukaan bumi, seperti kayu, kotoran hewan, arang, jerami, limbah pertanian (Kirk-Othmer, 1990). Biomassa sudah banyak digunakan, khususnya sebagai bahan bakar di rumah tangga masyarakat pedesaan di Indonesia. Di Indonesia terdapat berbagai sumber biomassa yang mudah diperoleh dan berpotensi untuk dijadikan pasokan utama bagi kebutuhan energi di masa mendatang. Tongkol jagung, jerami, ampas tebu, kulit gabah padi, limbah kelapa sawit sangat melimpah di Indonesia. Tetapi belum ada penanganan yang khusus untuk mengatasi limbah-limbah pertanian seperti yang disebutkan di atas maka pemanfaatan limbah-limbah pertanian tersebut sebagai biomassa sangat potensial.



Karena potensinya yang sangat besar sebagai *bio-base product*, maka berbagai implementasi produk biomassa sudah banyak dijadikan sebagai riset, diantaranya seperti briket biomassa, gasifikasi biomassa, pelet biomassa, serta yang paling banyak digunakan adalah pirolisis biomassa (dengan produk gas, *char*, *bio-oil*).

Dari sekian banyak produk hasil dari pirolisis biomassa, *bio-oil* merupakan produk pirolisis biomassa yang sangat menjanjikan dalam hal pengembangan *bio-base product* dibandingkan hasil pirolisis biomassa yang lain (gas atau *char*). Namun *bio-oil* tidak dapat digunakan langsung untuk bahan bakar atau senyawa kimia karena dalam *bio-oil* masih terdapat banyak senyawa campuran berupa alkana, alkohol, aldehida, keton, dan turunannya yang mempengaruhi sifat fisik dan sifat kimia dari *bio-oil* itu sendiri (Peby, 2010). Oleh karena itu, *bio-oil* perlu di *upgrade* atau di *treatment* dengan cara tertentu agar menghasilkan produk sesuai yang diinginkan.

Salah satu teknologi yang digunakan untuk meng-*upgrade bio-oil* adalah *catalytic hydrotreatment*, dimana salah satunya proses reaksi hidrodeoksigenasi (HDO). Reaksi hidrodeoksigenasi merupakan reaksi hidrogenolisis yang masih turunan dari reaksi hidrogenasi. Reaksi hidrodeoksigenasi merupakan reaksi penambahan hidrogen pada reaktan sekaligus penghilangan oksigen pada reaktan. Sebenarnya, proses *catalytic hydrotreatment* rata-rata mempunyai kondisi operasi dengan suhu dan tekanan yang sangat tinggi yaitu  $>150^{\circ}\text{C}$  dan  $>100$  bar, begitu juga dengan reaksi hidrodeoksigenasi yang rata-rata menggunakan suhu dan tekanan yang tinggi (Mercarder et al., 2008). Tetapi, ada proses *mild* hidrodeoksigenasi yaitu proses reaksi hidrodeoksigenasi dengan menggunakan suhu dan tekanan yang rendah dari kondisi yang biasa digunakan untuk proses hidrodeoksigenasi (Wildschut et al., 2009).

Sebagaimana proses *catalytic hydrotreatment*, pemakaian katalis merupakan salah satu parameter yang penting dalam proses ini. Hasil penelitian terdahulu menunjukkan bahwa katalis Co-Mo mampu memberikan hasil terbaik dalam hal konversi dan laju deoksigenasi untuk reaksi hidrodeoksigenasi menggunakan komponen model seperti fenol, benzaldehida, dan asetofenon (Wang et al., 2011). Hasil studi terhadap penyangga katalis dalam *yield* dari proses hidrodeoksigenasi pun menyatakan bahwa menggunakan penyangga karbon dalam katalis merupakan

cara untuk mengurangi laju pembentukan *coke* (Wildschut et al., 2010). Oleh karena itu, penelitian ini memadukan CoMo sebagai katalis dengan karbon (C) sebagai penyangga katalis dengan harapan memperoleh kinerja yang sama terhadap peningkatan kualitas produk hasil hidredeoksigenasi *bio-oil* dari pirolisis tandan kosong kelapa sawit.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh *yield* dan selektivitas maksimum untuk produksi alkana dan alkohol sebagai perwakilan senyawa yang mempunyai *added value* yang tinggi sekaligus menandakan untuk bahan bakar dan *chemicals*.

Mengacu pada penelitian-penelitian sebelumnya yang berkaitan, penelitian ini dirancang untuk mengetahui *yield* yang dihasilkan dari proses *upgrading bio-oil* dimana *bio-oil* yang digunakan adalah berasal dari hasil pirolisis biomassa tandan kosong kelapa sawit. Dengan kondisi operasi yang sudah ditentukan maka produk yang dihasilkan akan di analisis dengan alat GC-MS untuk mengetahui senyawa apa saja yang ada pada produk dan apakah nantinya senyawa yang diinginkan, yaitu alkana dan alkohol, dalam hal ini heksana dan fenol, paling banyak pada produk setelah proses HDO berlangsung. Selain itu, analisis dari penelitian ini akan membahas pengaruh kondisi operasi dan performa katalis CoMo/C pada reaksi hidredeoksigenasi *bio-oil* ini.

Penelitian ini diharapkan memberikan kontribusi terhadap upaya memaksimalkan penggunaan sumber daya alam yang berpotensi dijadikan sebagai sumber energi dan bahan kimia alternatif, khususnya di Indonesia. Selain itu, penelitian diharapkan mampu mengoptimalkan pemakaian sumber daya alam dan mengembangkan produknya menjadi barang yang berguna, efisien, dan ramah lingkungan.

## 1.2 Rumusan Masalah

Dalam pembahasan ini dirumuskan beberapa permasalahan utama. Penelitian diharapkan mampu menjawab permasalahan yang telah dirumuskan.

1. Suhu untuk kondisi operasi yang tepat untuk proses *mild* hidredeoksigenasi dengan hasil heksana dan fenol paling banyak.

2. Pengaruh katalis CoMo/C terhadap *yield* yang dihasilkan pada reaksi hidrodeoksigenasi *bio-oil*.

### 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah menghasilkan produk yang mempunyai *high added value* seperti alkana dan alkohol, dalam hal ini heksana dan fenol.

### 1.4 Manfaat Penelitian

Manfaat dari penelitian ini diharapkan dapat membantu untuk dapat mengembangkan *bio-base product* menggunakan biomassa serta dapat mengembangkan produk hasil proses HDO untuk diproses kembali menjadi barang-barang lain yang berguna, efisien, dan ramah lingkungan.

### 1.5 Batasan Masalah

Dalam melaksanakan penelitian dan melakukan pembahasan, perlu dilakukan pembatasan untuk membuat kesimpulan konvergen. Adapun batasan permasalahan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. *Bio-oil* yang digunakan berasal dari biomassa tandan kosong kelapa sawit dengan metode *fast pyrolysis* dengan kondisi operasi 500°C, mengacu pada penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya.
2. Proses reaksi hidrodeoksigenasi yang adalah *mild* hidrodeoksigenasi dengan kondisi operasi suhu 100-300°C dan tekanan 10 bar selama dua jam.

### 1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika yang digunakan dalam penulisan ini adalah.

## BAB I PENDAHULUAN

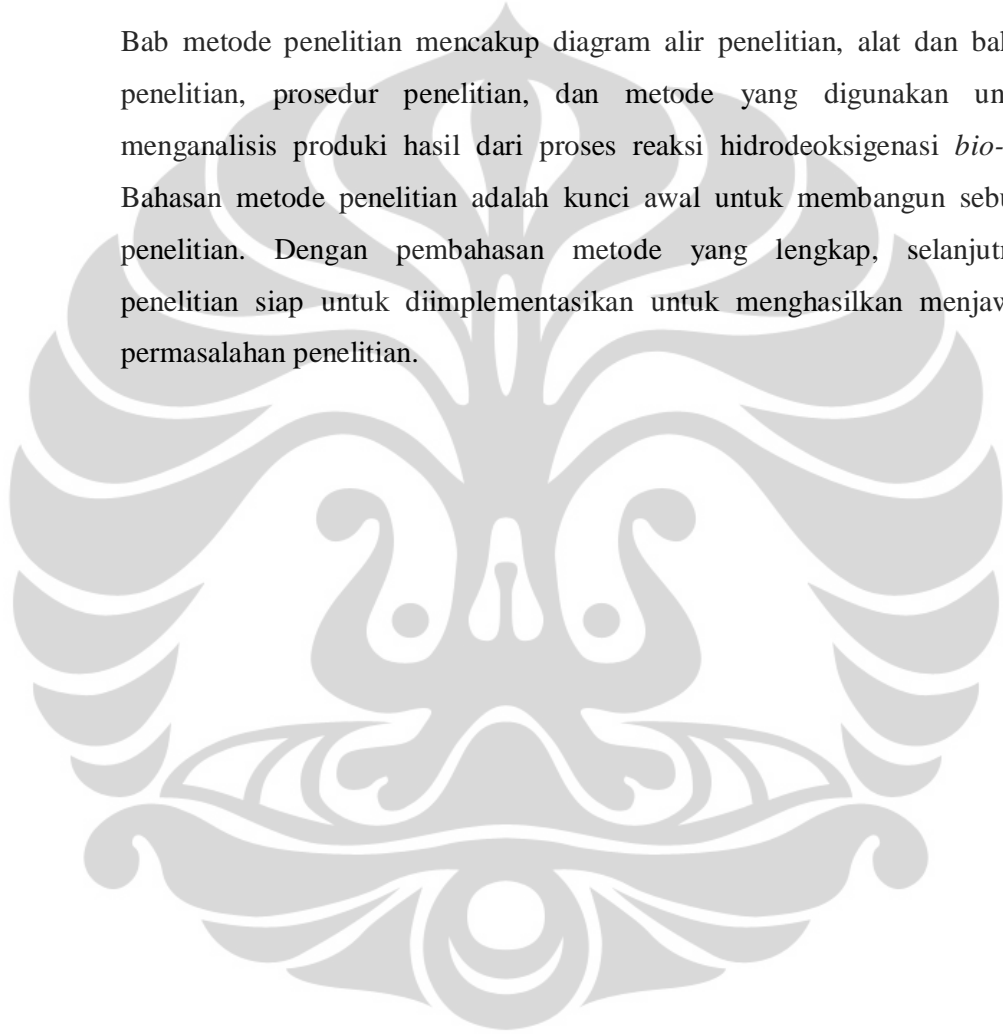
Dalam bab pendahuluan dipaparkan permasalahan untuk menjelaskan tentang penting dan perlunya penelitian. Kajian permasalahan bermuara pada ide penelitian yang akan diimplementasikan. Untuk menghasilkan kesimpulan yang konvergen, dilakukan pembatasan masalah. Pada bagian akhir pendahuluan, dikemukakan tujuan dan manfaat penelitian.

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Bab tinjauan pustaka memuat teori sebagai landasan berpikir dalam melakukan penelitian dan analisis. Teori yang dijelaskan mencakup biomassa, pirolisis biomassa, *bio-oil*, reaksi hidrodeoksigenasi, katalis CoMo/C, heksana, dan fenol.

## BAB III METODE PENELITIAN

Bab metode penelitian mencakup diagram alir penelitian, alat dan bahan penelitian, prosedur penelitian, dan metode yang digunakan untuk menganalisis produksi hasil dari proses reaksi hidrodeoksigenasi *bio-oil*. Bahasan metode penelitian adalah kunci awal untuk membangun sebuah penelitian. Dengan pembahasan metode yang lengkap, selanjutnya penelitian siap untuk diimplementasikan untuk menghasilkan menjawab permasalahan penelitian.



## BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab tinjauan pustaka ini, akan dibahas teori mengenai biomassa, potensi biomassa kelapa sawit, metode *fast-pyrolisis*, *bio-oil*, reaksi *hidrodeoksigenasi*, katalis CoMo/C, heksana, dan fenol.

### 2.1 Biomassa

Biomassa adalah istilah yang digunakan untuk jenis biomassa apapun dalam bentuk padat yang digunakan sebagai bahan bakar, terlebih kayu bakar, arang, kotoran hewan, limbah pertanian, dan limbah padat yang dapat terbiodegradasi. Biomassa merupakan produk reaksi fotosintetik dari karbon dioksida dengan air, yang terdiri atas karbon, oksigen, dan hidrogen, yang terdapat dalam bentuk polimer makroskopik yang kompleks. Bentuk-bentuknya polimer makroskopik tersebut antara lain :

Selulosa	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Hemiselulosa	$(C_5H_8O_4)_y$
Lignin	$(C_9H_{10}O_3(CH_3O)_{0.9-1.7})_z$

Biomassa dapat digunakan secara langsung (misalnya, membakar kayu untuk pemanas/memanaskan dan memasak) atau secara tidak langsung mengkonversikannya menjadi bahan bakar gas/cair atau senyawa kimia dengan *treatment* tambahan. Metode ini sudah banyak digunakan di Indonesia sendiri, terutama di daerah pedesaan. Tetapi, ada sejumlah opsi teknologi yang tersedia untuk menggunakan berbagai jenis biomassa sebagai sumber energi terbarukan. Teknologi konversi dapat dipakai langsung (melepaskan energi secara langsung), dalam bentuk panas atau listrik, atau mungkin mengubahnya ke bentuk lain, seperti *biofuel* cair atau biogas terbakar. Sedangkan untuk beberapa kelas sumber daya biomassa mungkin ada sejumlah pilihan penggunaan, untuk orang lain mungkin ada hanya satu teknologi tepat guna. Teknologi konversi tersebut antara lain adalah

Konversi termal : merupakan proses dominan untuk mengkonversi biomassa menjadi bentuk lain kimia. Pembakaran,

*torrefaction*, pirolisis, dan gasifikasi termasuk ke dalam proses ini.

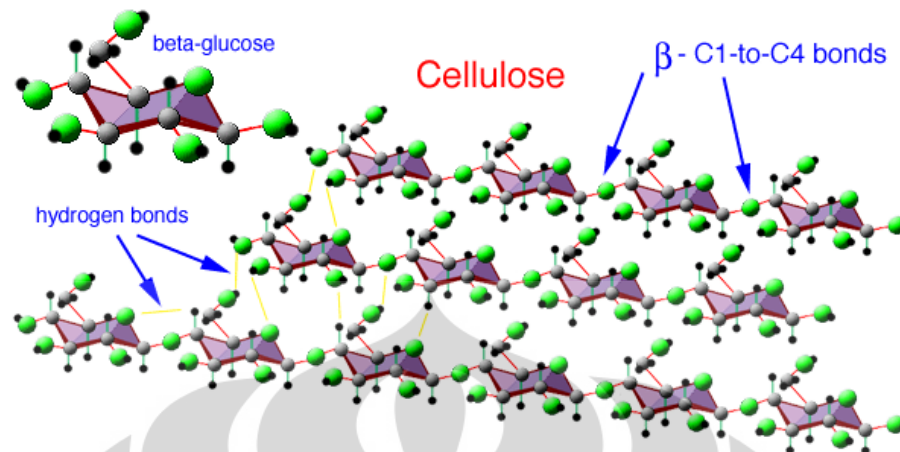
Konversi kimia : Berbagai proses kimia dapat digunakan untuk mengkonversi biomassa menjadi bentuk lain, seperti untuk menghasilkan bahan bakar yang lebih nyaman digunakan, diangkut atau disimpan, atau untuk mengeksploitasi beberapa properti dari proses itu sendiri.

Konversi biokimia : Sebagai bahan alami, biomassa banyak proses biokimia yang sangat efisien telah dikembangkan dalam untuk memecah molekul-molekul yang terdiri biomassa, dan banyak dari proses-proses biokimia konversi dapat dimanfaatkan. Konversi biokimia memanfaatkan enzim dari bakteri dan mikro-organisme untuk memecah biomassa. Dalam kebanyakan kasus mikro-organisme yang digunakan untuk melakukan proses konversi: pencernaan anaerob, fermentasi dan pengomposan.

Pada penelitian ini akan digunakan proses konversi biomassa berupa proses pirolisis. Pada proses pirolisis ini kandungan biomassa sangat menentukan terhadap *yield* yang dihasilkan.

### 2.1.1 Selulosa

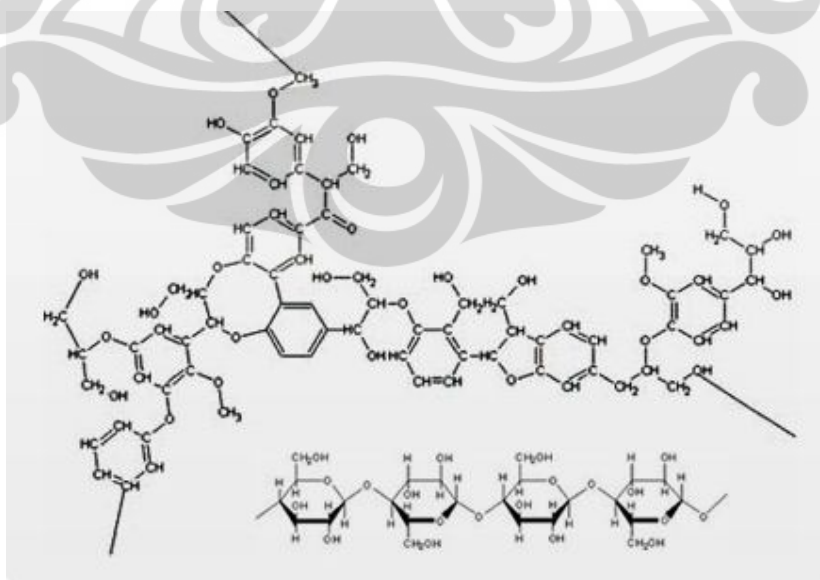
Selulosa merupakan senyawa organik dengan rumus  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , sebuah polisakarida terdiri dari rantai linear ratusan hingga lebih dari sepuluh ribu unit D-glukosa. Selulosa memiliki titik didih yang tinggi serta tidak larut dalam air. Hal ini disebabkan oleh tiga gugus hidroksil yang dimiliki selulosa yang dapat membentuk ikatan hidrogen. Pengaruh kandungan selulosa terhadap produk hasil pirolisisnya adalah pembentukan senyawa levoglucosan (Peby, 2010).



Gambar 2.1. Struktur selulosa ([www.generalbiomass.com](http://www.generalbiomass.com), 2011)

### 2.1.2 Hemiselulosa

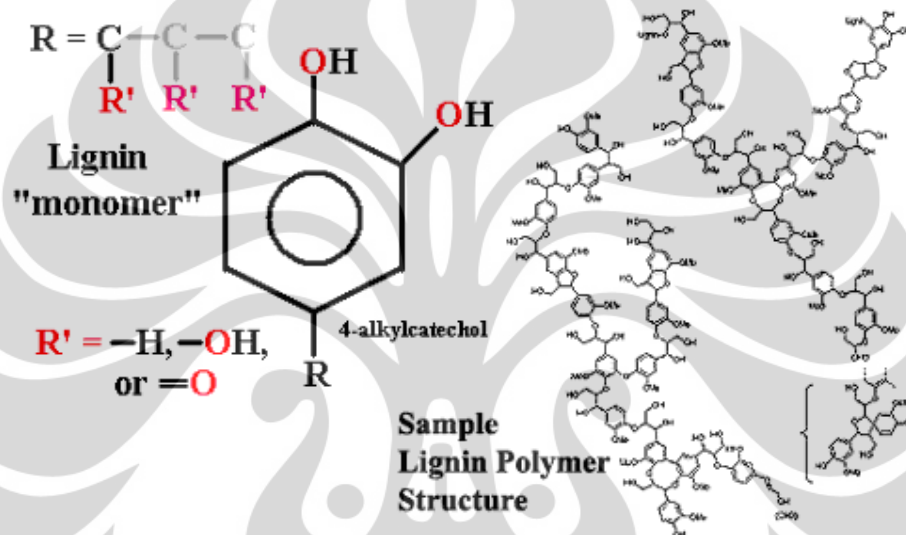
Hemiselulosa adalah salah satu dari beberapa heteropolimer (matriks polisakarida), seperti arabinoksilan, hadir bersama dengan selulosa di semua dinding sel tanaman. Berbeda dengan sifat selulosa yang kuat dan tahan terhadap hidrolisis, hemiselulosa memiliki struktur amorf acak dengan kekuatan kecil. Hal ini mudah dihidrolisis oleh asam encer atau basa serta enzim hemiselulosa. Hemiselulosa tersusun dari bermacam-macam jenis gula yaitu terdiri dari monomer gula berkarbon 5 ( $C_5$ ) dan 6 ( $C_6$ ), misalnya xilosa, manosa, glukosa, galaktosa, arabinosa, dan sejumlah kecil rhamnosa, asam glukorat, asam metal glukoronat, dan asam galaturonat.



Gambar 2.2. Struktur hemiselulosa ([www.electregy.com](http://www.electregy.com), 2011).

### 2.1.3 Lignin

Lignin adalah molekul kompleks yang tersusun dari unit *phenylpropane* yang terikat di dalam struktur tiga dimensi. Berbeda dengan selulosa yang terutama terbentuk dari gugus karbohidrat, lignin terbentuk dari gugus aromatik yang saling dihubungkan dengan rantai alifatik, yang terdiri dari 2-3 karbon. Pada proses pirolisis lignin dihasilkan senyawa kimia aromatis yang berupa fenol, terutama kresol.



Gambar 2.3. Struktur lignin ([www.bio.miami.edu](http://www.bio.miami.edu), 2011)

Di Indonesia, terdapat berbagai sumber daya alam yang dapat dijadikan sebagai bahan baku biomassa, terutama dari sumber perhutanan seperti kayu-kayu, pertanian seperti ampas batang tebu, tongkol jagung, batang padi. Sedangkan di sektor perkebunan salah satu yang sangat potensial adalah kelapa sawit.

### 2.1.4 Kelapa Sawit sebagai Salah Satu Potensi Biomassa di Indonesia

Kelapa sawit merupakan salah satu komoditi yang mengalami perkembangan sangat pesat di Indonesia, begitu juga industrinya. Industri kelapa sawit di Indonesia telah berkembang pesat dengan pertumbuhan luas area perkebunan yang pesat pula, mencapai 6,3 juta hektar berupa 60% perkebunan swasta dan pemerintah dan 40% perkebunan rakyat (Soetrisno, 2008). Hingga tahun 2007, tercatat 965 perusahaan pemerintah dan swasta dengan luas perkebunan mencapai 3,753 juta hektar. Sementara itu, luas perkebunan rakyat pun berkembang dengan pesat mencapai 2,565 juta hektar, suatu pertumbuhan yang



pesat sejak tahun 1979 yang mencatat data luas area sebesar 3.125 hektar. Sehingga mengukuhkan Indonesia sebagai penghasil kelapa sawit terbesar kedua didunia setelah Malaysia (ANTARA News, 2011). Dengan berkembangnya lahan perkebunan dan industri kelapa sawit otomatis menambah banyak juga sampah-sampah hasil industri kelapa sawit, salah satunya adalah tandan kosong kelapa sawit. Tandan kelapa sawit merupakan bagian dari buah kelapa sawit. Tandan kelapa sawit merupakan tempat menempelnya buah sawit dimana buah kelapa sawit merupakan bagian dari tumbuhan kelapa sawit yang paling banyak kegunaannya seperti yang dijelaskan pada Tabel 2.1 berikut (Ningrum, 2011).



Gambar 2.4. Tandan kelapa sawit.

Tabel 2.1. Kegunaan dari bagian buah kelapa sawit (Ningrum, 2011).

Bagian	Sub Bagian	Kegunaan
Buah	Daging buah	Minyak kelapa sawit, lumpur kelapa sawit
	Inti/biji	Tepung, testa, bungkil, minyak sawit
Tandan	Cangkang	Arang, tepung temperung
	Serat	Pangan, non pangan
	Tandan	Pakan domba, pelet karbon, selulosa, biogas, alkohol, metan, <i>pulp</i> , lignin, bungkil, asetop

Secara tidak langsung, potensi pengembangan teknologi biomassa tandan kosong kelapa sawit di Indonesia sendiri sangat menjanjikan. Secara fisik tandan kosong kelapa sawit terdiri dari berbagai macam serat dengan komposisi antara lain selulosa rata-rata sekitar 46-60%, hemiselulosa sekitar 18-22%, dan lignin sekitar 18%.

Tabel 2.2. Perbandingan karakteristik biomassa yang ada di Indonesia (Peby, 2010).

Karakteristik (% berat)	Pohon Aspen	Tongkol Jagung	Jerami	Tandan Kosong Kelapa Sawit
Selulosa	42.3	31	32.4	45.9
Hemiselulosa	31	43	41.8	18.3
Lignin	16.2	13	16.7	18.3
Kandungan Air	5	6.5	9	20
Kandungan Abu	0.39	11	4.6	3.1

Tabel 2.3. Karakteristik spesifik tandan kosong kelapa sawit (Abdullah et al., 2007)

Karakteristik	Nilai
<b>Komposisi</b>	
Selulosa	45.9
Hemiselulosa	18.3
Lignin	18.3
<b>Analisis Proximate (% berat)</b>	
Volatilitas	81.9
Karbon murni	12.6
Kandungan air	3.1
Kandungan Abu	2.4
<b>Analisis Ultimate (% berat)</b>	
C	53.78
H	4.37
O	41.5
N	0.35
H/C	0.98
O/C	0.58
Nilai kalor (MJ/kg)	17.08

## 2.2 Pirolisis Biomassa

Pirolisis adalah dekomposisi termokimia dari biomassa menjadi berbagai produk yang berguna, baik dalam ketiadaan total oksidator atau dengan pasokan terbatas yang tidak mengizinkan gasifikasi ke tingkat yang cukup. Ini adalah salah satu tahap reaksi beberapa zona atau diamati dalam *gasifier* jika kita menggunakan

aplikasi gasifikasi. Selama pirolisis, molekul hidrokarbon besar kompleks biomassa terurai menjadi molekul yang relatif lebih kecil dan sederhana gas, cair, dan char. Pirolisis memiliki kesamaan dan beberapa tumpang tindih dengan proses seperti *cracking*, karbonisasi, *devolatilization*, distilasi kering, dan termolisis, tetapi tidak memiliki kesamaan dengan proses gasifikasi, yang melibatkan reaksi kimia dengan agen eksternal yang dikenal sebagai media gasifikasi. Pirolisis biomassa biasanya dilakukan pada rentang suhu yang relatif rendah 300 sampai 650°C dibandingkan dengan 800 sampai 1000°C untuk gasifikasi. Produk pirolisis tergantung pada desain *pyrolyzer*, karakteristik fisik dan kimia dari biomassa, dan parameter operasi penting seperti tingkat pemanasan, suhu pirolisis, waktu tinggal saat reaksi. Selain itu, kandungan tar dan hasil produk lain tergantung pada tekanan, komposisi ambien gas, dan adanya katalis mineral (Shafizadeh, 1984). Masing masing produk pirolisis merupakan bahan bakar yang dapat dikonversi berbagai cara. Pirolisis dapat dibagi menjadi beberapa jenis berdasarkan produk utama yang dihasilkan dan dibedakan berdasarkan persentase produk yang dihasilkan.

**Tabel 2.4.** Persentase produk dari berbagai jenis pirolisis (Czernick, 2002)

Jenis Pirolisis	Produk		
	Cairan (%)	Arang (%)	Gas (%)
<i>Fast pyrolysis</i>	75	12	13
<b>Karbonisasi</b>	30	35	35
<b>Gasifikasi</b>	30	35	35

Dengan mengubah suhu pirolisis dan tingkat pemanasan, memungkinkan untuk mengubah hasil relatif cair, padat, dan produk gas dari pirolisis. Kecepatan pemanasan tinggi menghasilkan produk yang lebih mudah menguap dan *char* yang lebih reaktif daripada yang dihasilkan dengan proses pemanasan yang rendah, lebih lambat laju pemanasan dan waktu tinggal maka akan menghasilkan *char* sekunder yang merupakan hasil dari reaksi *char* primer dengan produk yang menguap (JFE Project, 2012).

Berdasarkan tingkat pemanasan, pirolisis dapat secara luas diklasifikasikan sebagai lambat (*slow pyrolysis*) dan cepat (*fast pyrolysis*). Hal ini dianggap lambat jika waktu,  $t_{\text{heating}}$ , diperlukan untuk memanaskan bahan bakar dengan suhu pirolisis jauh lebih lama dari karakteristik waktu reaksi pirolisis,  $t_r$ , dan sebaliknya.

Waktu reaksi karakteristik,  $t_r$ , untuk reaksi tunggal diambil sebagai kebalikan dari konstanta laju,  $k$ , dievaluasi pada suhu pirolisis (Probstein dan Hicks, 2006, hal 63.). Ada beberapa varian lainnya tergantung pada media dan tekanan di mana pirolisis yang dilakukan. Untuk pirolisis lambat dan pirolisis cepat pada umumnya dilakukan dengan tidak adanya medium perantara. Sedangkan proses yang memerlukan medium seperti air (*hydrous pyrolysis*) atau hidrogen (*hydro pyrolysis*) digunakan untuk produksi bahan kimia tertentu.

Berdasarkan *Encyclopedia of Energy Technology and the Environment*, pirolisis didefinisikan sebagai proses dekomposisi panas untuk memproduksi gas, cairan organik (*tar*), dan padatan sisa (*char*) pada suhu tinggi. Pirolisis biasanya dipahami sebagai dekomposisi panas yang terjadi pada kondisi bebas oksigen, tetapi pirolisis yang oksidatif hampir selalu menjadi bagian yang berkaitan dari proses pembakaran dan gasifikasi. Bahan-bahan yang cocok sebagai umpan proses pirolisis antara lain batubara, biomassa, plastik, karet, dan fraksi selulosa (50%) dari sampah perkotaan (Serio, 1995).

Prinsip dasar dari proses pirolisis adalah degradasi ikatan kimia pada umpan yang terjadi akibat pemanasan yang cepat tanpa kehadiran oksigen. Dari hasil perengkahan struktur umpan, dihasilkan senyawa tertentu pada *bio-oil*, seperti fenol, air, levoglucosan, hidroksiasetaldehyda; pada gas, seperti metana, hidrogen, karbonmonoksida; dan pada arang, seperti cincin aromatik.

Untuk kondisi operasi proses pirolisis, pada temperatur dibawah 300°C, maka reaksi yang dominan adalah dehidrasi yang menghasilkan gas CO<sub>2</sub>, air, dan CO. Produk utama yang dihasilkan adalah arang. Pada temperatur diatas 400°C, terjadi depolimerisasi yang menghasilkan levoglucosan. Pemanasan yang tinggi mengakibatkan reaksi dehidrasi sangat kecil terjadi sehingga hasil utamanya adalah berupa *liquid*.

Proses pembuatan *bio-oil* biasanya menggunakan metode *fast pyrolysis* dengan kondisi operasi antara 450-600°C. Dalam proses pirolisis, akan terbentuk *primary gas* seiring dengan peningkatan suhu secara periodik. *Primary gas* ini akan mengalami kondensasi sehingga pada akhirnya menjadi cairan yang diharapkan. Namun, bila suhu terlalu tinggi, maka akan terbentuk *secondary gas* yang sukar untuk dikondensasi, sehingga produk utamanya akan berwujud gas (Muthia, 2011).

Bila suhu terlalu rendah, komponen *char* akan lebih banyak terbentuk daripada cair. Selain itu, dikhawatirkan reaksi tidak berjalan dengan optimal sehingga komposisi produk kurang sesuai dengan yang diinginkan. Oleh karena itu, untuk memproduksi *bio-oil* dengan jumlah maksimal, digunakan kondisi operasi optimal seperti yang terdapat dalam spesifikasi metode *fast pyrolysis*.

### 2.3 *Bio-oil*

*Bio-oil* merupakan produk utama yang diinginkan pada proses pirolisis. *Bio-oil* tersusun atas campuran uap organik seperti asam, alkohol, aldehid, eter, ester, keton, furan, fenol, asetaldehid, butanedion, metanol, dan hidrokarbon. Untuk penyusunan kimia dan properti fisika dan kimia dari *bio-oil* dapat dilihat pada Tabel 2.5 berikut.

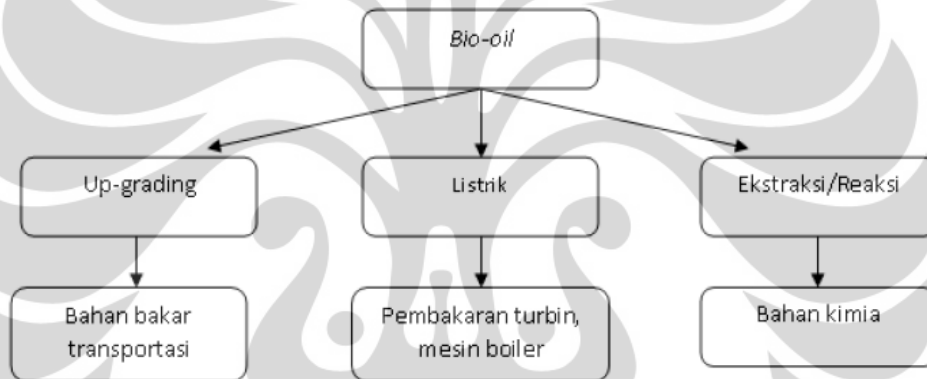
**Tabel 2.5.** Sifat fisik dan sifat kimia dari *bio-oil* (Aston University, 2009).

Penampilan/rupa	Cairan cokelat tua. Berdasarkan bahan baku dan tipe pirolisis yang dipakai, warna yang ditampilkan bias menjadi hitam sampai coklat kemerah-merahan atau hijau tua.
Bau	Berbau aspa tajam yang dapat mengiritasi mata jika terbuka terhadap udara luar untuk waktu yang lama.
Kandungan air	Cairan mengandung kandungan air yang berbeda, yang berbentuk campuran fasa tunggal yang stabil. Biasanya kandungannya sebesar 15-30% berat, tergantung dari cara memproduksi cairan.
Densitas	Densitas dari cairan sangat tinggi yaitu 1,2 kg/L dibandingkan dengan bahan bakar cair ringan yang sekitar 0,85 kg/L.
Viskositas	Viskositas dari <i>bio-oil</i> bervariasi dari yang terendah yaitu 40 cp hingga yang tertinggi, 100 cp. Viskositas berguna pada beberapa aplikasi bahan bakar.
Pengaruh waktu	Berubahnya waktu menyebabkan meningkatnya viskositas dan menurunnya volatilitas.

Cairan *bio-oil* terbentuk dari pendinginan yang cepat produk intermediet dari degradasi cepat selulosa, hemiselulosa, dan lignin.

Dalam beberapa dekade terakhir, berbagai negara menggiatkan riset dan penelitian tentang *bio-oil* untuk menghasilkan produk turunan berupa bahan bakar alternatif. Tabel 2.6 berikut memberikan komparasi antara kandungan *bio-oil* pada umumnya dengan kandungan spesifik dalam bahan bakar fosil.

Selain berpotensi untuk menggantikan bahan bakar fosil, *bio-oil* juga dimanfaatkan menjadi berbagai kegunaan. *Bio-oil* bermanfaat sebagai bahan kimia dalam industri, sumber listrik, pemanas, ekstraksi. Demikian banyaknya manfaat yang diperoleh dari *bio-oil* menjadi pertimbangan untuk melakukan eksplorasi ilmu pengetahuan untuk dapat mengoptimalkan penggunaan sumber daya alam secara optimal sebagai bahan baku *bio-oil*. Untuk lebih jelasnya, kegunaan *bio-oil* dapat dilihat pada Gambar 2.5 berikut:



**Gambar 2.5.** Kegunaan *bio-oil* (Peby, 2010).

*Bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit mengandung banyak senyawa-senyawa kimia sebagai berikut:

**Tabel 2.6.** Senyawa hasil perengkahan biomassa tandan kosong kelapa sawit (Peby, 2010).

Hasil Perengkahan Selulosa	Hasil Perengkahan Hemiselulosa	Hasil Perengkahan Lignin
<i>1-Hydroxy-2-butanone</i>	<i>Propanoic acid</i>	<i>Pyridine</i>
<i>2-methylcyclopentanone</i>	<i>Butanoic acid</i>	<i>Pyrrrol</i>
<i>3-methylcyclopentanone</i>	<i>Acetylfuran</i>	<i>Propanediamide</i>
<i>Butyrolactone</i>	<i>Tetrahydrofurfuryl alcohol</i>	<i>2-methylpyridine</i>
<i>2-methyl-2-cyclopentanone</i>		<i>Phenol</i>
<i>3-methyl-2-cyclopentanone</i>		<i>guaiacol</i>
<i>2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl</i>		<i>syringol</i>
<i>2,3-dimethyl-2-cyclopentanone</i>		
<i>o-methylpenone</i>		
<i>3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one</i>		

Dari data diatas dapat disimpulkan bahwa *bio-oil* masih sangat beragam senyawa penyusunnya. Untuk lebih spesifik maka diperlukan proses lanjutan agar produk yang dihasilkan sesuai dengan yang diinginkan. Salah satunya dengan cara hidrodeoksigenasi.

#### 2.4 Reaksi Hidrodeoksigenasi (HDO)

Seperti yang sudah dibahas pada pembahasan subbab biomassa, bahwa ada tiga teknologi konversi yang digunakan untuk mengkonversi biomassa. Salah satunya adalah pirolisis. Dalam proses pirolisis juga sudah diterangkan bahwa produk intermediet dominan yang dihasilkan adalah *bio-oil*. *Bio-oil* merupakan produk yang menjanjikan untuk teknologi *bio-base product*, sayangnya *bio-oil* tidak bisa digunakan langsung karena mengandung banyak senyawa organik hasil pirolisis selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Peby, 2010).

Seperti halnya teknologi konversi biomassa, terdapat juga beberapa teknologi konversi *bio-oil* menjadi produk yang diinginkan. Berikut ini adalah beberapa teknologi konversi *bio-oil* menjadi produk (Bulushev et al., 2011),

- Gasifikasi

Produk dari proses gasifikasi *bio-oil* adalah produk intermediet berupa *syngas* dan dapat digunakan untuk tenaga listrik atau lebih lanjut dapat diubah menjadi bahan bakar berfasa cair melalui sintesis Fischer-Tropsch

atau pembentukan metanol. Proses ini membutuhkan suhu yang tinggi (lebih dari 700°C).

- *Hydrotreating*

*Hydrotreating* disini adalah proses hidrodeoksigenasi (HDO). Dalam proses ini, katalis dan hidrogen sangat diperlukan. Hidrodeoksigenasi merupakan proses konversi yang memberikan stoikiometri *yield* maksimum hidrokarbon, yaitu sebanyak 56-58% berat dari *bio-oil* (Bridgewater, 1996). Hidrodeoksigenasi terdiri dari banyak reaksi seperti hidrogenasi, *cracking*, dan dekarboksilasi.

- *Cracking* dan Dekarboksilasi

*Cracking* dan dekarboksilasi adalah salah satu pendekatan untuk reaksi deoksigenasi selain dengan proses *hydrotreating*. Reaksi ini tidak memerlukan gas hidrogen. Jika dibandingkan dengan *hydrotreating*, reaksi ini akan memberikan produk yang lebih cenderung ke arah bahan bakar transportasi karena *yield* yang dihasilkan banyak mengandung aromatik (Bridgewater, 1994). Tetapi, *yield* yang dihasilkan cenderung rendah dan jumlah *coke* yang terbentuk relatif tinggi.

- Esterifikasi

Reaksi utama pada proses ini adalah polimerisasi dan kondensasi. Penambahan alkohol dalam jumlah kecil dapat berfungsi sebagai penstabil *bio-oil* (Diebold et al., 1997). Tetapi, proses ini membutuhkan distilasi untuk memisahkan air dan produk (Mahfud et al., 2007).

Dari beberapa proses konversi *bio-oil* menjadi produk, maka proses yang dirasa tepat dengan apa yang ingin dicapai dari tujuan penelitian ini adalah reaksi hidrodeoksigenasi (HDO). Sebagai tambahan, reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) adalah salah satu proses hidrogenolisis untuk menghilangkan oksigen dari senyawa yang ada di produk pirolisis atau pencairan hidrotermal yang berasal dari *bio-oil* menggunakan katalis *hydrotreating* komersial dalam bentuk cair. Proses HDO terbagi dua yaitu *mild* HDO dan *deep* HDO. *Mild* HDO adalah proses HDO dengan kondisi operasi (suhu dan tekanan) yang relatif rendah, dimana suhu yang digunakan tidak lebih dari 400°C (Venderbosch et al., 2009). Sedangkan *deep* HDO



adalah proses reaksi HDO dengan kondisi operasi (suhu dan tekanan) yang relatif tinggi.

Pada reaksi HDO terdapat faktor-faktor atau variabel-variabel yang mempengaruhi hasil dari reaksi HDO *bio-oil*, diantaranya adalah:

a. Sifat fisik, sifat kimia, dan komposisi dari *bio-oil*

Sifat fisik dan sifat kimia dari *bio-oil* seperti kandungan air dan analisis elemental (*proximate* dan *ultimate*) mempengaruhi hasil reaksi HDO dari *bio-oil* itu sendiri. Jika *bio-oil* yang dipakai untuk reaksi HDO banyak mengandung air, maka hasil *bio-oil* yang diperoleh setelah reaksi HDO akan mengandung air lebih banyak lagi, seperti yang dijelaskan Gambar 2.7 disubbab berikutnya. Kandungan atau komposisi senyawa dari *bio-oil* yang akan HDO juga sangat berpengaruh pada hasil akhir dari reaksi HDO *bio-oil* nantinya. Pada studi yang sudah dilakukan, ditemukan bahwa pada proses reaksi HDO, tidak hanya terjadi reaksi hidrogenasi dan deoksigenasi saja tetapi bisa terjadi reaksi esterifikasi antara alkohol dengan asam karboksilat yang terbentuk sebagai reaksi samping pada komponen *bio-oil* saat proses reaksi HDO berlangsung (Xu et al, 2010).

b. Suhu

Normalnya, reaksi HDO menggunakan suhu tinggi (diatas 100°C) dimana suhu mempengaruhi hasil kandungan senyawa yang terbentuk (selektivitas produk).Semakin tinggi suhu reaksi HDO, *yield* *bio-oil* yang dihasilkan akan berkurang karena semakin banyak terbentuknya gas. Tetapi, semakin tinggi suhu reaksi HDO maka derajat deoksigenasi akan semakin besar (Mortensen et al, 2011). Hal ini menandakan bahwa kandungan oksigen dalam *bio-oil* hasil reaksi HDO berkurang.

c. Katalis

Penggunaan jenis katalis yang digunakan untuk reaksi HDO tentunya berpengaruh baik terhadap konversi/*yield* yang dihasilkan maupun selektivitas produk yang akan dihasilkan. *Volcano plot* untuk katalis, yang dijelaskan pada Gambar 2.6 disubbab selanjutnya, dapat digunakan untuk membantu dalam pemilihan katalis untuk reaksi hidrogenasi maupun deoksigenasi dimana logam-logam yang berada pada puncak kurva mempunyai performa yang

sangat baik dalam reaksi hidrogenasi maupun reaksi deoksigenasi. Dalam reaksi HDO, bagian dari katalis yang sangat berpengaruh adalah keberadaan sisi asam Bronsted yang ada pada logam yang digunakan sebagai katalis. Sisi asam Bronsted akan mengikat hidrogen dan dengan mudah akan melepaskan hidrogen tersebut untuk berikatan pada senyawa yang di hidredeoksigenasi. Selain itu, sisi asam Bronsted pada katalis juga berfungsi untuk mengaktifkan gugus okso pada senyawa yang akan di hidredeoksigenasi (Wang et al, 2011).

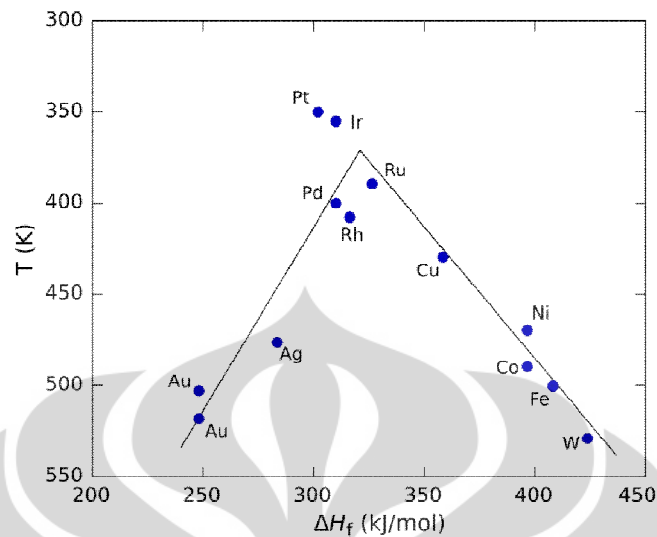
d. Tekanan gas hidrogen

Sebenarnya pada reaksi HDO, peran tekanan tidak terlalu berpengaruh terhadap hasil *yield* yang dihasilkan pada akhir reaksi HDO (Choudhary et al, 2011). Namun, tekanan gas hidrogen digunakan untuk memastikan kelarutan hidrogen yang lebih tinggi pada *bio-oil* dan sehingga ketersediaan hidrogen pada katalis juga tinggi.

## 2.5 Katalis CoMo/C

Hidredeoksigenasi merupakan salah satu bagian dari reaksi hidrogenolisis dimana masih dalam satu lingkup dari reaksi hidrogenasi karena pada reaksi ini menggunakan hidrogen. Karena reaksi hidredeoksigenasi mengambil prinsip dari reaksi-reaksi *hydrotreating* pada pengolahan minyak bumi maka digunakan juga katalis untuk membantu proses reaksi.

Sekarang ini katalis heterogen yang berbasis *noble-metal* untuk proses *hydrotreating* sudah banyak digunakan. Untuk jenis reaksi hidrogenasi, terdapat tiga bagian besar jenis katalis, yaitu logam mulia, oksida logam transisi, dan oksida logam lainnya. Dalam penelitian ini dipilih jenis katalis logam karena, jika memakai oksida logam transisi, unsur logam yang orbital *d*-nya banyak yang kosong cenderung tidak aktif karena adsorpsi yang kuat pada reaktan dan/atau produk dari reaksi (Nasikin et al., 2010) seperti yang terlihat pada Gambar 2.6.



**Gambar 2.6.** Volcano plot dalam penentuan logam katalis yang digunakan.

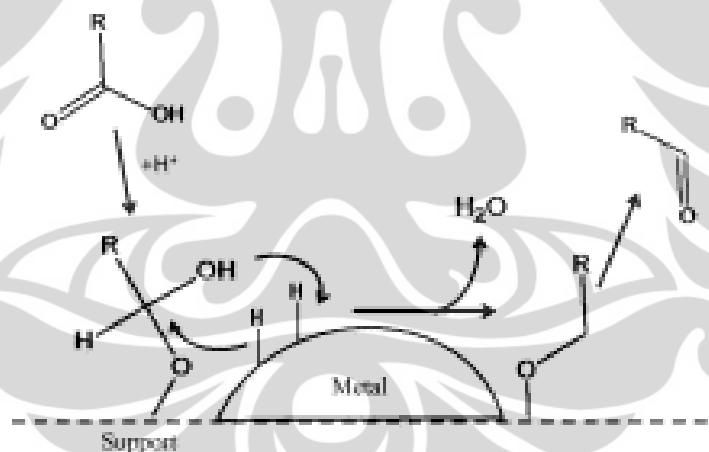
Untuk reaksi hidredeoksigenasi diperlukan dua tipe dari sisi aktif, yaitu satu sisi untuk aktivasi hidrogen dan satu yang lain untuk aktivasi gugus okxi (Wang et al, 2011). Dalam penelitian ini, selain mencari katalis yang sesuai dengan reaksi, pemilihan baik katalis maupun penyangganya untuk penelitian ini juga berdasarkan ketersediaan bahan yang ada, maka katalis yang dirasa tepat adalah CoMo/C. Pemilihan katalis tersebut berdasarkan:

- Kobalt (Co) adalah logam yang biasa digunakan untuk reaksi hidrogenasi maupun deoksigenasi. Logam transisi ini termasuk logam transisi yang mudah didapat dibandingkan logam mulia atau logam transisi lainnya yang dapat digunakan untuk reaksi hidrogenasi. Logam Co terletak pada bagian bawah kurva vulkano dimana menunjukkan daya adsorpsi dan desorpsi tidak terlalu kuat sehingga cocok digunakan untuk reaksi hidrogenasi
- Molibdenum (Mo) bertindak sebagai prekursor yang digunakan untuk difokuskan pada reaksi deoksigenasi *bio-oil*. Sama seperti halnya logam Co, sebenarnya logam Mo juga dapat berfungsi pada reaksi hidrogenasi, selain deoksigenasi. Tetapi, jika terdapat katalis bimetal dengan Mo salah satunya maka logam Mo akan lebih memegang peranan untuk reaksi deoksigenasi (Kubicka et al., 2010). Logam Mo bertindak sebagai sisi asam Bronsted yang dapat mengaktifkan ikatan C-O (Wang et al, 2011).
- Karbon aktif (C) menjadi penyangga katalis dengan pertimbangan laju pembentukan *coke* berkurang dengan menggunakan penyangga netral

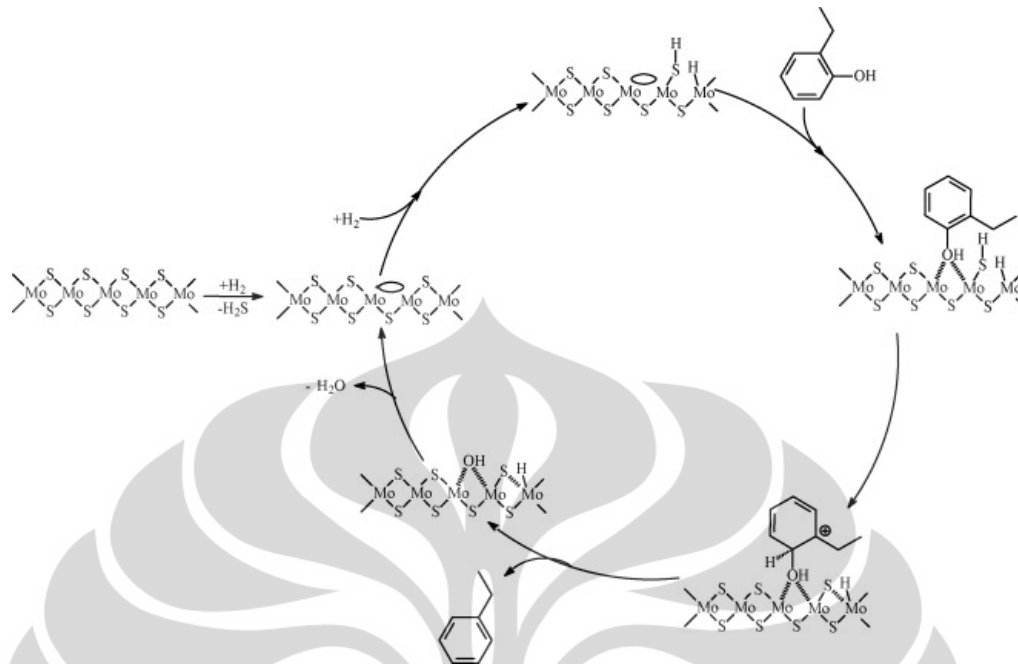
(Wildschut et al., 2010). Selain itu, karbon dipilih sebagai penyangga karena mempunyai pori-pori yang besar serta faktor ketersediaanya yang mudah didapat.

Pada penelitian ini digunakan perbandingan logam kobalt dan molibdenum sebesar 3:10 (persen massa dari basis penyangga katalis). Karena *bio-oil* mengandung senyawa oksigenat yang tinggi, dengan menggunakan massa logam molibdenum yang lebih banyak, dan seperti yang sudah dibahas diatas, diharapkan reaksi deoksigenasi dari *bio-oil* dapat berjalan optimal.

Logam Co maupun logam Mo mempunyai fungsi yang sama karena kedua logam tersebut dapat digunakan baik untuk reaksi hidrogenasi maupun reaksi deoksigenasi dimana mekanisme umumnya digambarkan pada Gambar 2.7. Sebagai contoh, mekanisme reaksi deoksigenasi dijelaskan pada Gambar 2.8 dimana reaksi deoksigenasi menggunakan katalis Mo dengan anggapan reaksi hidrogenasi dengan katalis Co mempunyai mekanisme reaksi yang kurang lebih sama dengan yang dijelaskan oleh Gambar 2.8.



Gambar 2.7. Mekanisme umum reaksi HDO dengan katalis berbasis logam.



**Gambar 2.8.** Mekanisme reaksi deoksigenasi dengan katalis Co-Mo-S (Romero et al., 2010).

Ilustrasi pada Gambar 2.8 merupakan mekanisme reaksi deoksigenasi langsung yang terjadi pada senyawa model 2-etil-fenol dengan katalis berbasis Co-Mo-S. Logam Co pada katalis ini berfungsi sebagai promotor dimana logam Co memberikan elektron pada logam Mo (Mortensen et al, 2011). Mekanisme yang terjadi pertama kali adalah katalis Co-Mo-S mengadsorpsi gas hidrogen sehingga logam Mo akan melepas atom sulfur sehingga dengan gas hidrogen yang berlebih, sulfur akan membentuk gas H<sub>2</sub>S. Lalu senyawa 2-etil-fenol akan diadsorpsi oleh katalis dimana atom oksigen pada fenol yang akan diikat oleh logam Mo. Karena kelebihan muatan, maka gugus -OH akan terikat pada logam Mo dan melepas senyawa etil-benzena. Lalu hidrogen dan gugus -OH yang masih terikat pada logam Mo akan membentuk air sebagai produk sampingnya. Sama seperti halnya 2-etil-fenol, senyawa *bio-oil* akan mengalami reaksi deoksigenasi yang kurang lebih sama seperti apa yang diilustrasikan pada Gambar 2.8. Dengan gambaran mekanisme diatas serta penggunaan katalis yang sama diharapkan nantinya senyawa tujuan, yaitu heksana dan fenol, akan terbentuk.

Untuk proses sintesis katalis, katalis yang sudah di-*screening* atau dipilih maka akan dibuat dengan metode impregnasi. Metode impregnasi sendiri adalah salah satu cara deposisi komponen aktif. Metode impregnasi adalah metode

deposisi yang paling sederhana. Tujuannya adalah untuk memenuhi pori dengan larutan garam logam dengan konsentrasi yang cukup untuk memberikan *loading* yang tepat (Nasikin et al., 2010). Setelah katalis sudah siap maka katalis dikarakteristik agar kita dapat mengetahui apakah katalis sudah sesuai dengan keinginan kita atau tidak. Metode impregnasi reduksi adalah cara sederhana untuk mendapatkan garam yang akan menjadi inti aktif pada katalis, terlebih untuk inti aktif tunggal. Misalnya dengan cara mencampurkan larutan-larutan yang mengandung unsur yang akan menjadi inti aktif katalis maka akan terjadi reaksi reduksi-oksidasi sehingga membentuk garam. Tahap penting yang harus dilakukan adalah tahap pencucian dan pengeringan serta kalsinasi katalis.

## **2.6 Senyawa dan Produk Tujuan**

### **2.6.1 Heksana**

Normal heksana (n-heksana) adalah sebuah senyawa kimia antropogenik dan alami. n-Heksana merupakan konstituen minor minyak mentah dan gas alam. Dalam produk komersial, n-heksana dibuat dari penyulingan minyak bumi, n-heksana memiliki banyak kegunaan sebagai pelarut khusus dan ekstraktan minyak. Dalam bentuk yang sangat murni, n-heksana yang digunakan dalam laboratorium kimia sebagai ekstraktan untuk berbagai hidrokarbon dan senyawa organik nonpolar.

Hampir semua n-heksana diperoleh dari campuran minyak bumi melalui distilasi fraksional terkontrol dan lainnya kilang berbasis proses (Speight, 1991). n-heksana juga dapat disintesis dari limbah tebu menggunakan katalis khusus (SUCRON, 1996).

n-Heksana digunakan terutama sebagai ekstraktan dimakan-minyak untuk berbagai tanaman biji seperti kacang kedelai, biji kapas, biji canola, rami (biji rami), biji sawi, kacang tanah, dan biji *safflower* yang kemudian diolah menjadi makanan bagi manusia atau ternak (Bhagya et al., 1992). Sementara itu, n-heksana dapat berasal dari pelarut minyak bumi (misalnya pentana) atau pelarut organik lainnya (misalnya, kloroform, metanol, etanol, atau amonia-alkohol campuran).

### 2.6.2 Fenol (*Syringol*)

Fenol merupakan senyawa turunan benzena dengan gugus –OH (alkohol) sehingga memiliki bau yang khas. Fenol dihasilkan melalui oksidasi benzena atau asam benzoat. Proses produksi fenol yang komersial masih dari hasil oksidasi batubara.

Kegunaan sangat banyak terutama pada industri dan dunia kesehatan. Fenol dapat digunakan sebagai antiseptik dan obat-obatan. Fenol juga berfungsi dalam sintesis senyawa aromatis yang terdapat dalam batu bara. Turunan senyawa fenol atau fenolat banyak terjadi secara alami sebagai flavonoid alkaloid atau senyawa lain yang banyak terdapat pada tumbuhan.

*Syringol* merupakan salah satu senyawa fenolat dimana bersama dengan senyawa *guaiacol*, dihasilkan dari pirolisis lignin. *Syringol* merupakan senyawa penting pada asap pembakaran kayu. Pada pembuatan makanan dengan pengasapan, *syringol* merupakan senyawa kimia utama yang menyebabkan makanan berbau asap sedangkan *guaiacol* menyebabkan rasa asap pada makanan itu sendiri. Turunan senyawa *syringol* sendiri banyak digunakan untuk keperluan fotografi.

Heksana dan fenol yang merupakan turunan senyawa minyak bumi. Oleh karena itu, diharapkan dari reaksi hidrodeoksigenasi *bio-oil*, senyawa heksana dan fenol akan banyak terbentuk untuk membuktikan bahwa *bio-oil* dapat berpotensi sebagai salah satu sumber alternatif untuk produksi alkana rantai panjang seperti heksana dan alkohol terutama fenol.

### 2.7 *State of the Art* Penelitian

Suatu penelitian tidak terlepas dari penelitian-penelitian sebelumnya. Dari penelitian sebelumnya kita dapat memperoleh ide-ide lain yang terinspirasi dari penelitian yang sudah ada. Namun, penelitian harus tetap asli walaupun terinspirasi dari penelitian sebelumnya. Sama seperti penelitian ini, tidak terlepas dari penelitian sebelumnya. Dengan konsep yang sama tetapi menggunakan katalis, kondisi operasi, dan *bio-oil* dari jenis biomassa yang berbeda diharapkan dapat menghasilkan produk yang berbeda juga dari segi kualitas dan kuantitas.

Penelitian sebelumnya banyak yang menggunakan model senyawa sebagai representatif dari senyawa yang ada *bio-oil*. Seperti Wang, et al. Yang

menggunakan fenol, benzaldehida, dan asetofenon sebagai perwakilan senyawa yang ada pada *bio-oil*. Dengan reaksi hidroleoksidasi menggunakan katalis Co-Mo-B amorf maka menghasilkan alkana dan alkohol lebih kepada bentuk siklik. Ada juga Senol, et al., dengan senyawa model metil heptanoat, etil heptanoat, heptanol, dan asam heptanoat yang menggunakan katalis komersial NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan menambahkan H<sub>2</sub>S akan menghasilkan produk dengan kecenderungan terbentuknya oksida karbon yang lebih banyak.

Selain yang memakai senyawa model, ada juga yang langsung memakai *bio-oil* hasil pirolisis biomassa seperti apa yang dikerjakan De Wild, et al. dan Piskorz, et al.. De Wild, et al. mereaksikan *bio-oil* dari pirolisis lignin menggunakan katalis Ru/C menghasilkan fenol, sikloalkana, alkana, dan sikloheksanol pada produknya. Sedangkan Piskorz, et al. menggunakan katalis CoMo *sulphided* menghasilkan senyawa alifatik dan aromatik pada produknya.

Secara lebih lengkap, berikut ini tabel tentang penelitian sebelumnya yang terkait dengan penelitian yang akan dilakukan.



Tabel 2.7. Daftar penelitian-penelitian yang sudah ada (*state of the art*).

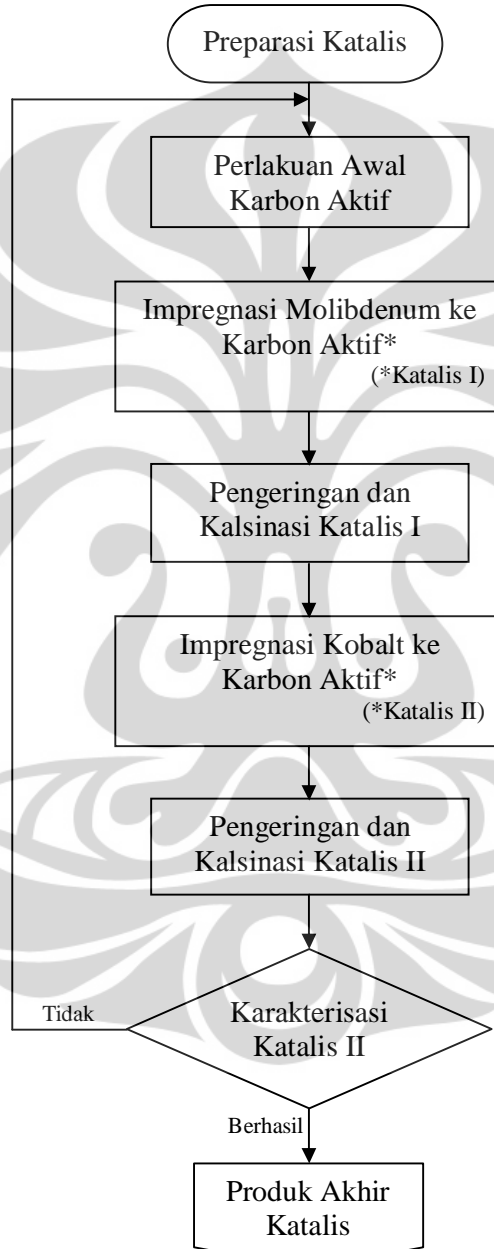
Pengarang	Kondisi Operasi					Proses	Analisis Produk
	Reaktor	Feed	Suhu	Tekanan	Katalis		
Piskorz et al	<i>non-isothermal cont. packed bed</i>	OFWA	415 C	-	sulphided commercial CoMo	HDO OFWA	Fasa organik ringan dengan persen berat 60-65% dari yield. 62% berat dari fasa ini adalah alifatik, dan sisanya adalah aromatik.
De Wild et al	<i>batch autoclave</i>	Bio-oil dari pirolisis lignin	359 C	100 bar H <sub>2</sub>	Ru/C	HDO bio-oil	Fenol, sikloalkana, sikloheksanol, alkana
Wang et al 2011	<i>autoclave</i>	Phenol, benzaldehyde, acetophenone	548 K	4 MPa H <sub>2</sub>	Co-Mo-B amorf	HDO memakai komponen model	Fenol = sikloheksana, sikloheksena, sikloheksanol, benzena, sikloheksanon. Benzaldehida = metilsikloheksana, toluena, benzilalkohol. Asetofenon = etilsikloheksana dan etilbenzena.
Senol et al 2007	<i>Fixed bed flow</i>	methyl heptanoate, ethyl heptanoate, heptanol and heptanoic acid	-	-	Ni-Mo dan Co-Mo dengan alumina(sulphided) + H <sub>2</sub> S, CS <sub>2</sub>	HDO memakai komponen model	Penambahan H <sub>2</sub> S pada katalis menghasilkan produk utama yaitu dari hidrokarbon C7 ke C6 dan berujung pada meningkatnya pembentukan oksida karbon (CO dan CO <sub>2</sub> ).

### BAB 3

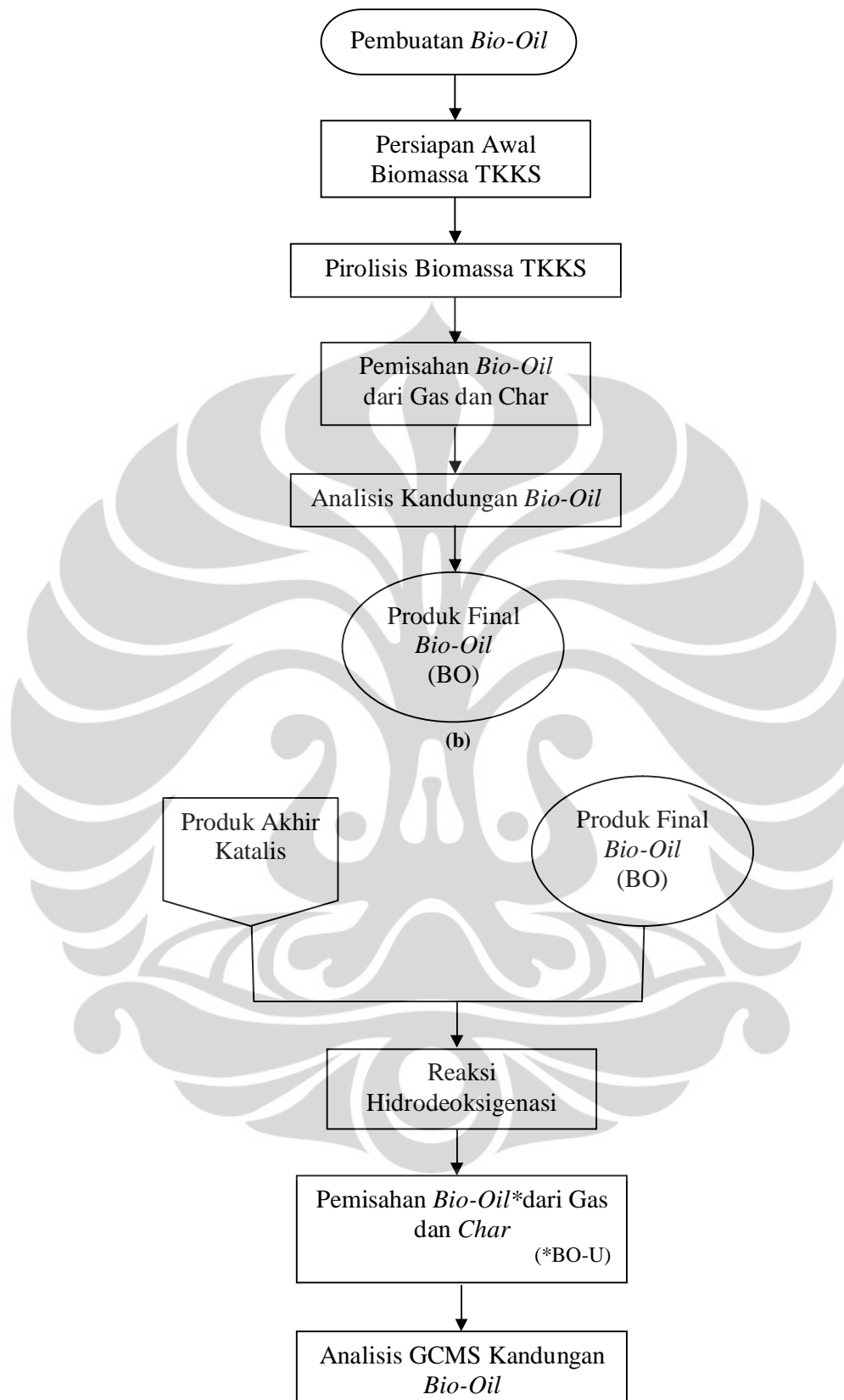
## METODE PENELITIAN

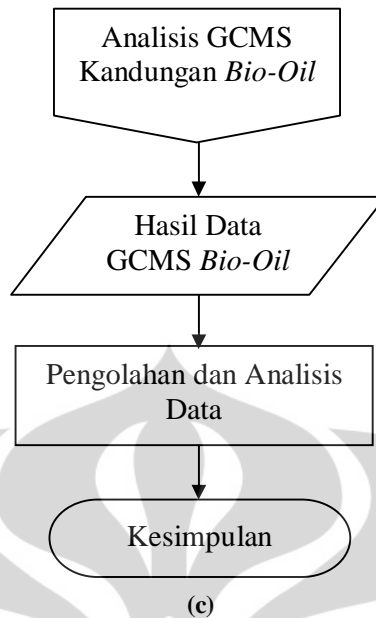
### 3.1 Diagram Alir Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan mengikuti diagram alir berikut.



(a)





**Gambar 3.1.** Diagram Alir Penelitian; a) Pembuatan katalis CoMo/C, b) Pembuatan bio-oil, c) Reaksi hidredeoksigenasi *bio-oil* dengan katalis CoMo/C.

Diagram alir penelitian di atas memuat proses-proses utama yang akan dilakukan selama penelitian berlangsung. Penelitian mencakup eksekusi preparasi katalis dengan metode impregnasi setelah itu karakterisasi katalis, pembuatan *bio-oil* dengan metode *fast pyrolysis*, serta kegiatan pemisahan arang, kondensasi, dan analisis kandungan yang semuanya merupakan kegiatan prapelaksanaan proses reaksi hidredeoksigenasi *bio-oil*. Setelah itu melakukan reaksi hidredeoksigenasi yang merupakan pelaksanaan kegiatan serta pemisahan arang, kondensasi, dan analisis kandungan yang merupakan kegiatan pasca proses reaksi hidredeoksigenasi *bio-oil*. Penjelasan lebih lanjut terdapat pada bagian subbab prosedur penelitian.

### 3.2 Variabel Penelitian

Variabel bebas dalam penelitian ini adalah :

#### 1. Suhu operasi

Dalam penelitian ini akan digunakan lima variasi suhu, yaitu 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, dan 300°C. Lima variasi ini digunakan untuk proses reaksi hidredeoksigenasi dan produknya akan dibandingkan pada kondisi operasi mana yang menghasilkan heksana dan fenol lebih banyak.

Maka, dalam penelitian ini akan dilakukan lima kali pengambilan data yang mengikuti diagram alir penelitian, yaitu menggunakan katalis CoMo/C dengan

tekanan 10 bar selama 2 jam untuk masing-masing suhu 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, dan 300°C.

Variabel terikat yang diperoleh mencakup berat jenis dan kandungan senyawa untuk produk yang diperoleh.

### 3.3 Alat dan Bahan

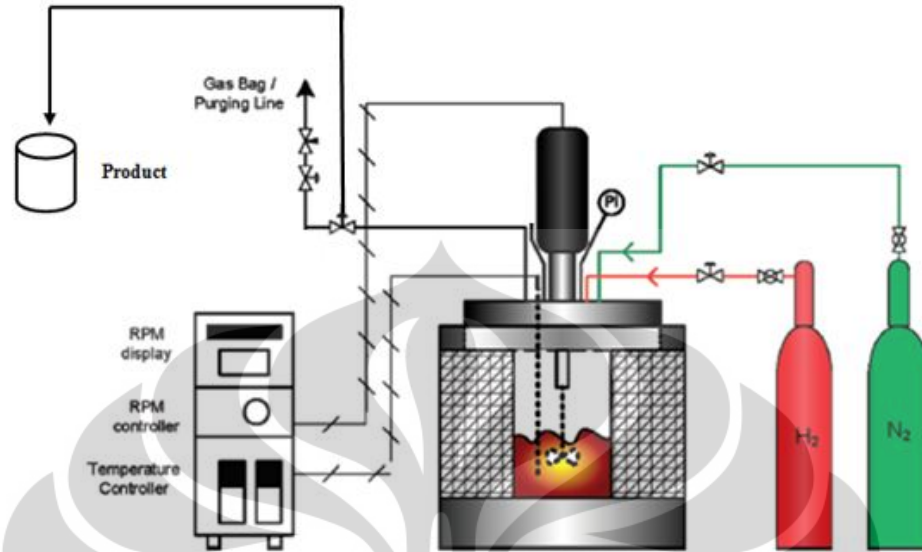
Peralatan yang akan digunakan pada proses persiapan awal (preparasi katalis dan pembuatan *bio-oil*) sampai reaksi hidrodeoksigenasi *bio-oil* dari pirolisistandan kelapa sawit adalah:

- |                                 |                                     |
|---------------------------------|-------------------------------------|
| 1. <i>Autoclave</i>             | 7. Pompa air                        |
| 2. Motor pengaduk umpan         | 8. Selang                           |
| 3. Pemanas                      | 9. Ember                            |
| 4. <i>Fluidized bed reactor</i> | 10. Statif                          |
| 5. Kondenser                    | 11. Pengatur temperatur dan tekanan |
| 6. <i>Gas trap</i>              | 12. Mesin penyaring                 |

Untuk bahan yang digunakan adalah:

- ❖ Bahan pembuatan katalis
  - Karbon aktif
  - $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
  - $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (AHM)
  - $\text{HNO}_3$  (6 Molar)
  - Aquadest
- ❖ Bahan pembuatan *bio-oil*
  - Biomassa: tandan kosong kelapa sawit
  - Air
  - Pasir Zircon
  - Gas Nitrogen ( $\text{N}_2$ )
  - Gas Hidrogen ( $\text{H}_2$ )

### 3.4 Skema Peralatan



Gambar 3.2. Skema Penelitian Utama (Wildschut dkk, 2009).

### 3.5 Prosedur Penelitian

Penelitian ini mengikuti prosedur berikut:

#### 1. Perlakuan awal

- a. Persiapan alat dan bahan
- b. Persiapan katalis dan *pembuatan bio-oil*, yaitu berupa pelaksanaan impregnasi untuk menghasilkan katalis CoMo/C serta melakukan pirolisis biomassa tandan kosong kelapa sawit sebagai bahan utama dalam penelitian ini.

Tahap perlakuan awal untuk membuat katalis ini, yaitu perlakuan awal karbon aktif untuk menghilangkan pengotor yang ada pada pori dan permukaannya. Karbon aktif diaduk dengan HNO<sub>3</sub> 6 Molar selama kurang lebih 18 jam. Setelah 18 jam pengadukan, karbon aktif disaring untuk memisahkan HNO<sub>3</sub> lalu karbon aktif yang sudah dipisahkan dari HNO<sub>3</sub> dicuci dengan air untuk menghilangkan ion-ion HNO<sub>3</sub> yang masih tertinggal pada pori dan permukaan karbon aktif. Lalu karbon aktif yang telah dicuci dikeringkan dengan suhu 110°C dengan oven selama 3 jam. Setelah karbon aktif hilang kandungan airnya, maka impregnasi logam molibdenum dari garamnya diaduk selama 20 jam dengan pemanasan 70°C. Setelah air pada proses ini berkurang, katalis disaring dan dioven pada suhu dan waktu yang

sama seperti pada perlakuan awal karbon aktif. Lalu kembali melakukan impregnasi logam kobalt dari garamnya dengan perlakuan yang sama dan terakhir dikalsinasi dengan suhu 500°C selama 5 jam. Katalis yang sudah jadi di karakterisasi, apakah komposisi katalis sudah sesuai yang diinginkan atau tidak.

Tahap selanjutnya adalah pirolisis biomassa tandan kosong kelapa sawit mengacu pada penelitian sebelumnya dimana pirolisis dilakukan pada suhu 550°C dan tekanan atmosferik. Gas hasil pirolisis biomassa akan dikondensasi agar menjadi *bio-oil*. Kondensasi uap adalah proses pendinginan uap hasil proses pirolisis yang berupa cairan. Proses pendinginan dilakukan sebanyak dua kali. Pendinginan pertama adalah dengan air yang berada pada pendingin lurus. Pendinginan kedua dengan air dingin yang berada pada pendingin spiral. Pendinginan bertujuan untuk mendapatkan banyak produk yang terkondensasi. Setelah *bio-oil* sudah didapatkan maka mempersiapkan katalis CoMo/C yang akan digunakan untuk proses reaksi hidroleoksisenasi.

## 2. Persiapan reaksi hidroleoksisenasi *bio-oil*

Sebelum pelaksanaan penelitian, ada beberapa hal yang harus dilakukan yaitu perngecekan *autoclave* dan mengkalibrasi pengatur laju alir gas N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> dan mengukur laju alir gas N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> minimum untuk *autoclave*.

## 3. Operasi reaksi hidroleoksisenasi

- a. Jika semua bahan dan persiapan proses sudah siap, dilakukan pengaturan suhu dan tekanan pada kontrol yang berada pada panel.
- b. Memasukkan *bio-oil* dan katalis CoMo/C (katalis yang digunakan 5% massa dari massa *bio-oil* awal basis basah) yang sudah dipersiapkan.
- c. Menutup *autoclave* dan mengalirkan gas nitrogen pada tekanan yang lebih rendah dari tekanan operasi. Tujuan mengalirkan gas nitrogen adalah untuk menjaga agar udara yang ada didalam *autoclave* tidak ikut bereaksi.
- d. Jika suhu dan tekanan dari *autoclave* sudah sama dengan yang diinginkan, maka alirkan gas hidrogen pada tekanan mendekati tekanan operasi. Hidrogen yang dialirkan akan menghilangkan gas nitrogen yang masih tersisa di *autoclave*.

- e. Menyalakan mesin pengaduk dan pemanas, lalu mengontrol suhu dan tekanan operasi selama waktu operasi 2 jam.
- f. Hasil dari proses ini juga akan menghasilkan *char* yang akan dipisahkan dari produk lain yang berfasa cair.
- g. Gas dikeluarkan melalui *valve* yang berbeda lalu disimpan dalam *gas sampler*.
- h. Mengulangi proses yang sama untuk hidrodeoksigenasi yang lain dengan variasi suhu operasi yang berbeda.

#### 4. Pemisahan *char*

Pemisahan *char* bertujuan untuk memisahkan produk yang berfasa cair dengan padat. Pemisahan ini juga bertujuan memudahkan pada saat menguji kandungan senyawa *bio-oil* dengan GC-MS.

### 3.6 Teknik Analisis dan Penyimpulan Data

Produk cair yang didapat akan dianalisis karakteristik fisika dan kimianya. Karakteristik yang diuji yaitu berupa berat jenis, viskositas, pH, kandungan gugus fungsi, kandungan air, dan kandungan unsur dasar C, H, O, dan N. Pengujian karakteristik produk hasil hidrodeoksigenasi *bio-oil* sesuai dengan standar yang ada, dengan perincian berikut.

- a. Uji densitas
  1. Menimbang piknometer kosong, beratnya  $W_0$ .
  2. Mengisi piknometer dengan sampel, beratnya  $W$ .
  3. Volume piknometer =  $V$
  4. Berat jenis sampel dapat ditentukan dengan rumus  $= \frac{W - W_0}{V}$
- b. Uji kandungan senyawa beserta fraksinya sesuai gugus fungsi

Metode yang digunakan: GC/MS

Cara kerja:

1. Menyalakan alat GC/MS dan perangkat komputer berikut softwarena.
2. Menginjeksikan larutan standar.
3. Menginjeksikan sampel ke dalam kolom.
4. Membaca grafik yang diperoleh dari setiap kali injeksi sampel.



c. Analisis performa reaksi

Analisis performa reaksi merupakan analisis lanjutan dari uji kandungan unsur dan senyawa beserta fraksinya. Analisis ini menggunakan beberapa parameter, yaitu

- Konversi

Konversi merupakan parameter yang bersifat kualitatif. Sesuai dengan tujuan penelitian, konversi menandakan seberapa efektif reaksi hidrodeoksigenasi untuk mengubah senyawa yang ada pada *bio-oil* dengan kecenderungan produk alkana dan alkohol.

- *Yield*

*Yield* merupakan parameter yang bersifat kuantitatif. Hasil konversi yang didapat akan diidentifikasi sesuai senyawa dalam produk hasil dari reaksi hidrodeoksigenasi dalam satuan fraksi atau persen berat.

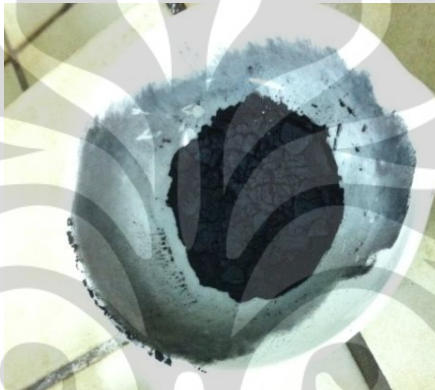
Setelah dilakukannya studi pustaka dan eksperimen, maka fokus dari penelitian ini akan menganalisis produk dari hidrodeoksigenasi *bio-oil* dengan mempelajari kandungannya. Hasil penelitian dapat menunjukkan produk hasil dari hidrodeoksigenasi dengan katalis CoMo/C menghasilkan fraksi alkana dan alkohol lebih banyak daripada yang terdapat pada *bio-oil*. Selain itu, juga akan diperoleh kesimpulan tentang suhu operasi yang paling optimal untuk menghasilkan alkana dan alkohol dengan kualitas maksimal.

## BAB 4

### HASIL DAN PEMBAHASAN

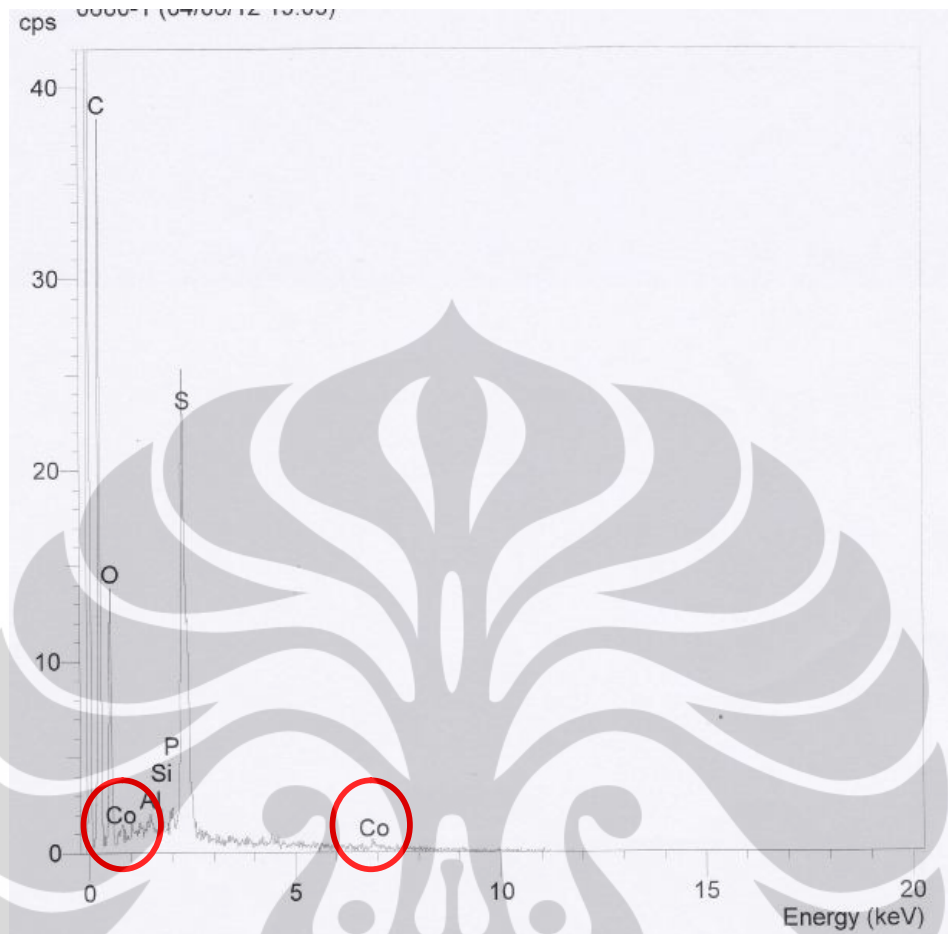
#### 4.1 Hasil Sintesis Katalis CoMo/C

Sintesis katalis CoMo/C dilakukan dengan menggunakan metode impregnasi. Katalis yang diperoleh berwarna hitam, sesuai dengan warna komponen *support* katalis yang dipakai dalam hal ini adalah karbon aktif, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 4.1.



Gambar 4.1. Katalis sintesis CoMo/C.

Untuk mengetahui berhasil atau tidaknya katalis serta karakteristiknya maka dilakukan uji EDX untuk mengetahui perbandingan logam Co dan Mo dalam katalis, dimana pada subbab 2.5 disebutkan bahwa jumlah perbandingan logam kobalt dan molibdenum yang ideal adalah 3:10. Pada Gambar 4.2 dapat dilihat bahwa *peak* yang terdeteksi hanya logam Co sedangkan logam Mo tidak terdeteksi *peak*-nya. Ada dua kemungkinan mengapa logam Mo tidak terdeteksi pada saat uji EDX. Kemungkinan pertama, karena logam Mo menghilang pada saat katalis dikeringkan dengan oven atau pada saat proses kalsinasi dalam proses sintesis katalis atau kemungkinan kedua, karena logam Mo terimpregnasi sempurna ke dalam pori karbon aktif sehingga tidak terdeteksi pada permukaan saat karakterisasi dengan EDX. Karena prinsip uji EDX yang hanya menganalisis bagian permukaan saja, data yang didapat kurang representatif untuk menjelaskan perbandingan komposisi yang logam Co dan logam Mo yang terdapat pada katalis yang sudah disintesis.



**Gambar 4.2.** Hasil uji EDX katalis sintesis CoMo/C.

Namun, pada hasil penelitian ini dianggap logam Mo tidak terdapat pada katalis yang disintesis sehingga dari hasil sintesis katalis CoMo/C ini akan dijelaskan juga selanjutnya bagaimana pengaruh penggunaan katalis sintesis, yang hanya terdiri dari logam Co saja, pada proses reaksi HDO *bio-oil* terutama terhadap kandungan senyawa *bio-oil*.

## 4.2 Hasil Produksi *Bio-oil* dari Reaksi HDO

### 4.2.1 Analisis senyawa *bio-oil*

Dalam penelitian ini, diperoleh *bio-oil* sebagai produk utama yang diinginkan dari perlakuan hidrodeoksigenasi dengan katalis CoMo/C terhadap *bio-oil* hasil pirolisis biomassa tandan kosong kelapa sawit pada suhu 550°C. *Bio-oil* didapat dari kondensasi gas reaktor saat proses pirolisis berlangsung. *Bio-oil* merupakan hasil *primary gas* dimana gas jenis ini dapat terkondensasi. Sedangkan

gas yang tidak dapat dikondensasi lagi disebut *secondary gas* (Muthia, 2011). *Bio-oil* yang diperoleh pada penelitian ini berwarna coklat kekuningan tetapi karena mudah teroksidasi maka akan cepat berubah warna menjadi coklat kehitaman dimana ditunjukkan dengan Gambar 4.3.

Kemudian dilakukan proses reaksi HDO pada *bio-oil* mengacu pada metode penelitian. Pada proses reaksi HDO, *bio-oil* yang telah dihasilkan dari proses pirolisis, dimasukkan kedalam *autoclave* bersama dengan katalis CoMo/C yang telah disintesis. *Bio-oil* hasil reaksi HDO dapat dilihat pada Gambar 4.3; 4.4; 4.5; 4.6; 4.7; dan 4.8.



**Gambar 4.3.** Produk cair *bio-oil* sebelum melalui proses HDO.



**Gambar 4.4.** Produk cair *bio-oil* hasil HDO suhu 100°C.



**Gambar 4.5.**Produk cair *bio-oil* hasil HDO suhu 150°C.



**Gambar 4.6.**Produk cair *bio-oil* hasil HDO suhu 200°C.



**Gambar 4.7.**Produk cair *bio-oil* hasil HDO suhu 250°C.



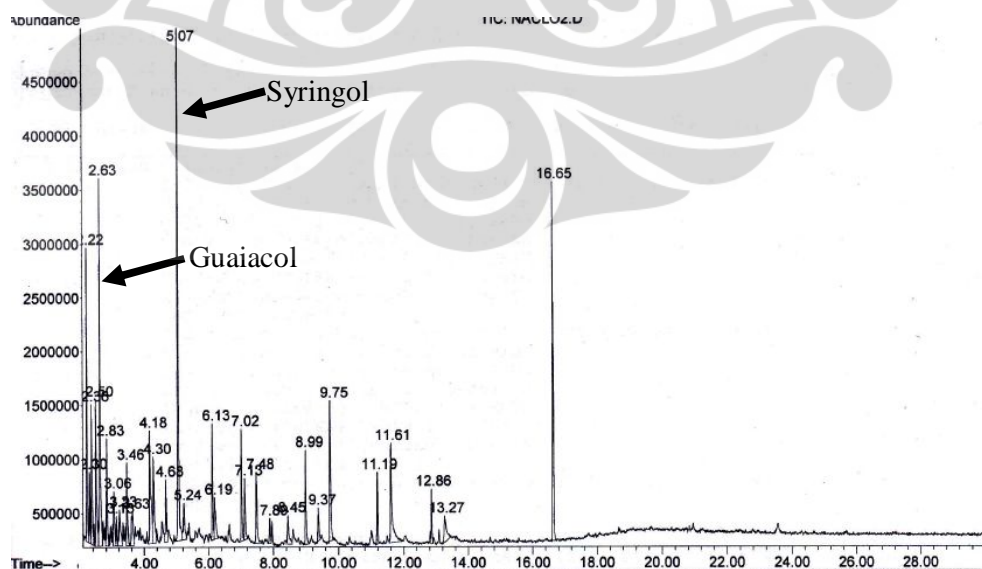
**Gambar 4.8.**Produk cair *bio-oil* hasil HDO suhu 300°C.

*Bio-oil* yang belum mengalami proses HDO mempunyai fase minyak yang belum homogen, masih terpisah antara minyak, *tar*, serta air. Karena sifatnya belum stabil, *bio-oil* yang belum mengalami proses HDO akan mudah teroksidasi ditunjukkan dengan Gambar 4.3 dimana terjadi perubahan warna dari terang ke gelap karena terbentuknya senyawa oksigenat dan *tar* yang lebih banyak sehingga *bio-oil* yang dihasilkan agak kental. *Tar* pada *bio-oil* tersebut sangat banyak dan mengendap bagian bawah wadah. Sedangkan *bio-oil* yang mengalami proses HDO mempunyai fase minyak yang homogen dengan jumlah *tar* yang sedikit.

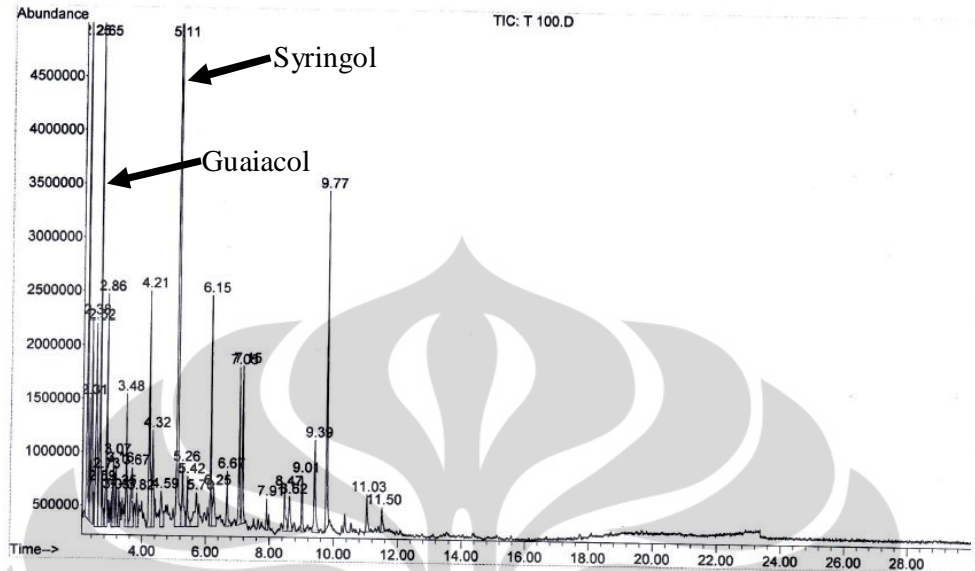
#### 4.2.2 Identifikasi komponen senyawa *bio-oil*

Untuk mengetahui kandungan senyawa di dalam *bio-oil* maka dilakukan karakterisasi GC-MS. Tujuan pengujian komponen senyawa *bio-oil* adalah untuk mengetahui kadar senyawa tujuan dari proses HDO, yaitu heksana dan fenol. Sesuai dengan tujuan utama penelitian, dengan adanya katalis CoMo/C akan menaikkan kandungan fenol dengan menurunkan kandungan senyawa karbonil dan karboksil dan diharapkan senyawa fenol pada *bio-oil* akan terhidrogenasi menjadi alkan sehingga produk yang dihasilkan berupa campuran alkana dan fenol. Sehingga diharapkan penggunaan katalis CoMo/C pada proses HDO dapat meningkatkan kualitas *bio-oil* dengan menurunkan kadar senyawa oksigenat.

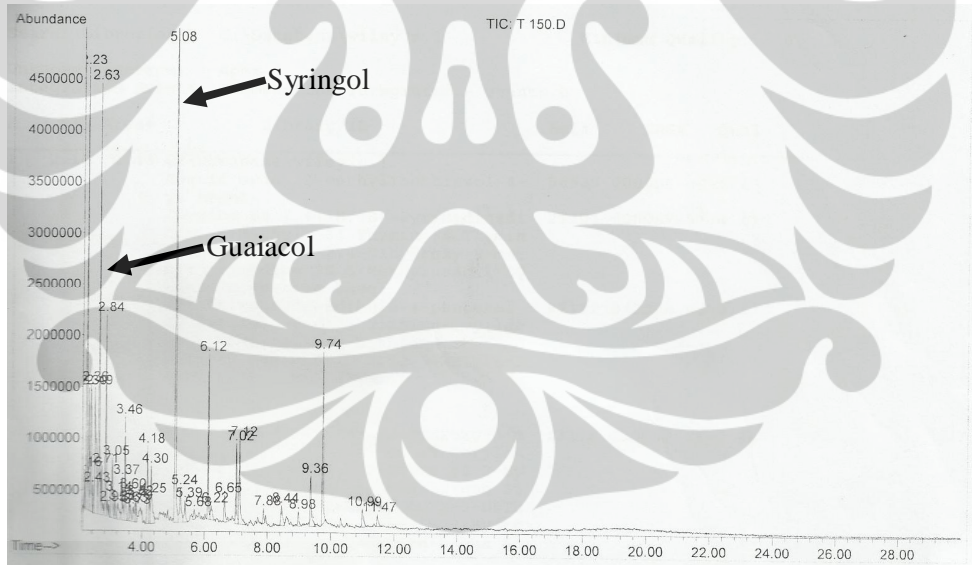
Gambar 4.9; 4.10; 4.11; 4.12; 4.13; dan 4.14 menunjukkan hasil pengujian GC-MS terhadap enam produk *bio-oil*.



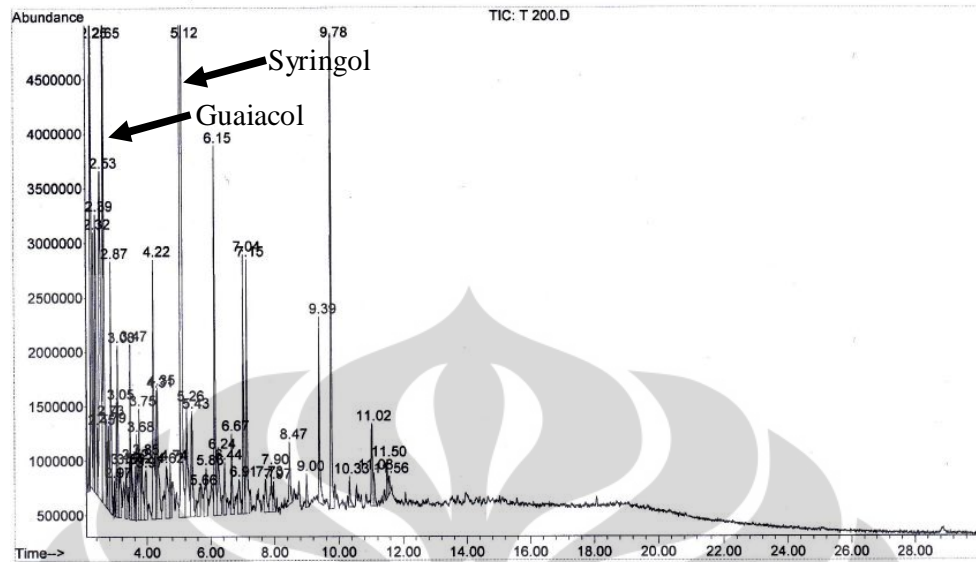
Gambar 4.9. Kromatogram analisis GC-MS produk *bio-oil* sebelum reaksi HDO.



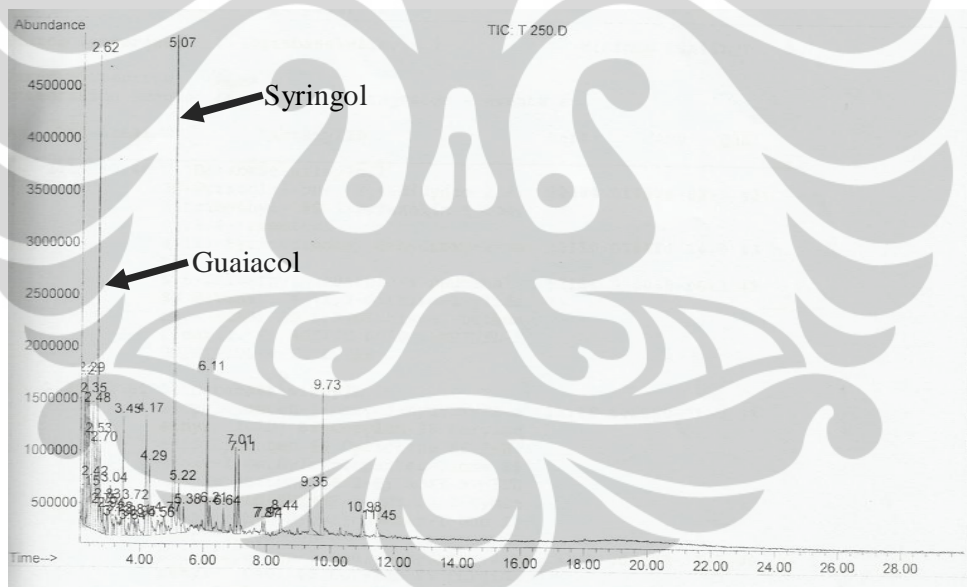
**Gambar 4.10.** Kromatogram analisis GC-MS produk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 100°C.



**Gambar 4.11.** Kromatogram analisis GC-MS produk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 150°C.

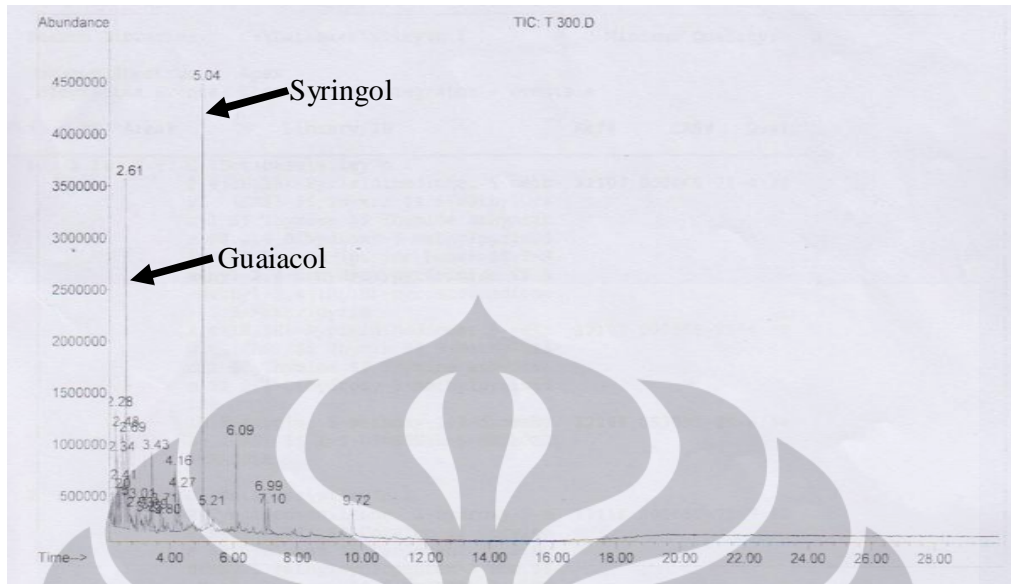


**Gambar 4.12.** Kromatogram analisis GC-MS produk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 200°C.



**Gambar 4.13.** Kromatogram analisis GC-MS produk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 250°C.





**Gambar 4.14.** Kromatogram analisis GC-MS produk *bio-oil* hasil HDO suhu 300°C.

Banyaknya puncak spektrum atau *peak* pada Gambar 4.9; 4.10; 4.11; 4.12; 4.13; dan 4.14 menunjukkan banyak dan jenis komponen yang terkandung dalam *bio-oil* baik *bio-oil* sebelum reaksi HDO dan sesudah reaksi HDO. Terdapat 30 sampai 50 jenis komponen yang terkandung dalam *bio-oil* yang ditabulasikan pada Tabel 4.1; 4.2; 4.3; 4.4; 4.5; dan 4.6. *Peak* yang tinggi menandakan senyawa yang paling banyak terkandung pada *bio-oil*, yaitu senyawa fenol berupa *syringol* dan *guaiacol*.

**Tabel 4.1.** Karakterisasi GC-MS produk cair pirolisis (*bio-oil*) pada suhu 550°C.

No	% Area	Senyawa
1	6.5	2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one
2	1.52	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one
3	3.95	2-methyl-phenol
4	4.54	3-methyl-phenol
5	<b>8.35</b>	<b>2-methoxy-phenol (guaiacol)</b>
6	2.5	3-ethyl-2-hydroxy-2 cyclopenten-1-one
7	1.94	2,4-dimethyl-phenol
8	0.67	4-chloro-phenol
9	1.65	3,5-dimethyl-phenol
10	2.34	2-methoxy-4-methyl-phenol
11	1.7	2-ethoxy-phenol
12	4.51	3-methoxy-1,2-benzenediol
13	2.92	7,7-bimethyl-bicyclo [3.3.0] octan-2-one
14	1.81	2-methoxy-4-vinyl-phenol
15	<b>15.59</b>	<b>2,6-dimethoxy-phenol (syringol)</b>

**Tabel 4.1.** Karakterisasi GC-MS produk cair pirolisis (*bio-oil*) pada suhu 550°C (lanjutan).

No	% Area	Senyawa
16	1.56	<i>2,4-dimethoxy-phenol</i>
17	2.79	<i>4-methoxy-2-methyl-1 (methylthio) benzene</i>
18	1.76	<i>2-methoxy-4-(1-propenyl)-phenol</i>
19	2.9	<i>3-(2-naphthyl)-1-butene</i>
20	1.75	<i>4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacetic acid</i>
21	2.2	<i>1,4dihydrophenanthrene</i>
22	0.67	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
23	1.38	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
24	2.53	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
25	0.89	<i>1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone</i>
26	3.59	<i>desaspidinol</i>
27	1.54	<i>hexadecanoic acid</i>
28	4.63	<i>n-hexadecanoic acid</i>
29	1.26	<i>methyl ester-9-octadecenoic acid (Z)</i>
30	1.69	<i>9-octadecenoic acid (E)</i>
31	8.36	<i>bis (2-ethylhexyl) phthalate</i>

**Tabel 4.2.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 100°C.

No	% Area	Senyawa
1	9.2	<i>2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one</i>
2	1.64	<i>2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one</i>
3	3.93	<i>2-methyl-phenol</i>
4	4.88	<i>4-methyl-phenol</i>
5	0.48	<i>2-furanone</i>
<b>6</b>	<b>8.08</b>	<b><i>2-methoxy-phenol (guaiacol)</i></b>
7	0.88	<i>quinuclidine-3-ol</i>
8	3.62	<i>3-ethyl-2-hydroxy-2 cyclopenten-1-one</i>
9	0.45	<i>3-ethyl-2-formylthiophene</i>
10	1.63	<i>3,5-dimethyl-phenol</i>
11	1.11	<i>2,5-dichloro-1-phenyl-2-pentene</i>
12	0.78	<i>3-ethyl-phenol</i>
13	2.4	<i>1,4-dimethoxy-benzene</i>
14	2.03	<i>1,4:3,6-dianhydro-.alpha.-d-glucopyranose</i>
15	0.9	<i>1-(1-pentenyl)-pyrrolidine</i>
16	4.93	<i>3-methoxy-1,2 benzenediol</i>
17	2.68	<i>7,7-bimethyl-bicyclo [3.3.0] octan-2-one</i>
18	1.32	<i>4-methyl-1,2 benzenediol</i>
<b>19</b>	<b>17.67</b>	<b><i>2,6-dimethoxy-phenol (syringol)</i></b>
20	1.87	<i>3,4-dimethoxy-phenol</i>
21	1.08	<i>malonil guanidine</i>
22	1.76	<i>4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde</i>

**Tabel 4.2.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 100°C (lanjutan).

No	% Area	Senyawa
23	3.68	<i>3-acetyl-6-methyl-2h-pyran-2,4(3h)-dione</i>
24	1.43	<i>1-(2,3,4-trihydroxyphenyl)-ethanone</i>
25	1.38	<i>1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone</i>
26	2.47	<i>2,3,5-trimethoxytoluene</i>
27	2.64	<i>2-methoxy-4-propyl-phenol</i>
28	0.58	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
29	1.22	<i>4-hydroxy-3-methoxy-benzeneacetic acid</i>
30	0.96	<i>4-hydroxy-3,5-dimethoxy-benzaldehyde</i>
31	1.02	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
32	2.36	<i>1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone</i>
33	5.59	<i>1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-2-pentanone</i>
34	0.91	<i>diphenylmethane</i>
35	0.62	<i>n-(4-methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide</i>

**Tabel 4.3.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 150°C.

No	% Area	Senyawa
1	0.43	<i>3-methylisothiazol-4-yl ester acetic acid</i>
2	10.77	<i>2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one</i>
3	3.19	<i>2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one</i>
4	4.52	<i>2-methyl-phenol</i>
5	0.58	<i>2,2-dimethyl-3-heptyne</i>
6	6.25	<i>4-methyl-phenol</i>
7	0.48	<i>2-furanone</i>
<b>8</b>	<b>9.09</b>	<b><i>2-methoxy-phenol (guaiacol)</i></b>
9	1.17	<i>1,3-diaza-4-imino-cyclohexane-2-dione</i>
10	4.48	<i>3-ethyl-2-hydroxy-2 cyclopenten-1-one</i>
11	0.3	<i>2,2-dimethyl-3-heptyne</i>
12	2.45	<i>3,5-dimethyl-phenol</i>
13	0.61	<i>2-furanpropionic acid</i>
14	0.9	<i>3-ethyl-phenol</i>
15	1.23	<i>3-isobutylidenepentane-2,4-dione</i>
16	2.61	<i>2-methoxy-4-methylphenol</i>
17	0.7	<i>4-(methylthio)-phenol</i>
18	0.6	<i>6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo [3.1.0] hexan-2-one</i>
19	0.58	<i>S-phenyl ester ethanethioic acid</i>
20	0.51	<i>3,4,5,6,7,8-hexahydro-2h-chromene</i>
21	0.59	<i>3,5-diethyl-2-hydroxycyclopent-2-en-1-one</i>
22	2.53	<i>3-methoxy-1,2 benzenediol</i>
23	0.71	<i>2,5-dipropyl-thiophene</i>
24	2.64	<i>7,7-bimethyl-bicyclo [3.3.0] octan-2-one</i>
<b>25</b>	<b>19.46</b>	<b><i>2,6-dimethoxy-phenol (syringol)</i></b>

**Tabel 4.3.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 150°C (lanjutan).

No	% Area	Senyawa
26	1.77	<i>3,5-dimethoxy-phenol</i>
27	0.93	<i>malonil guanidine</i>
28	0.41	<i>4-hydroxy-3-methoxy-benzaldehyde</i>
29	3.96	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid</i>
30	0.75	<i>1-methoxy-2-methyl-4-(methylthio) benzene</i>
31	0.94	<i>1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone</i>
32	2.2	<i>2,3,5-trimethoxytoluene</i>
33	3.08	<i>1,2-dihydro-3-propyl-1-methyl-2-pyrazine</i>
34	0.41	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
35	0.98	<i>methyl-(2-hydroxy-3-ethoxy-benzyl) ether</i>
36	0.57	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
37	2.1	<i>1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone</i>
38	5.23	<i>desaspidinol</i>
39	0.95	<i>2-methyl-1,1'-biphenyl</i>
40	0.58	<i>n-(4-methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide</i>

**Tabel 4.4.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 200°C.

No	% Area	Senyawa
1	6.55	<i>2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one</i>
2	1.52	<i>2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one</i>
3	3.32	<i>3-methyl-phenol</i>
4	0.55	<i>acetylpyrrole</i>
5	6.37	<i>2-ethyl-3,5 dimethyl pyrazine</i>
<b>6</b>	<b>8.45</b>	<b><i>2-methoxy-phenol (guaiacol)</i></b>
7	0.73	<i>2-methyl-4-nitro-1H-imidazole</i>
8	1.16	<i>2-methyl-benzeneamine</i>
9	2.47	<i>3-ethyl-2-hydroxy-2 cyclopenten-1-one</i>
10	0.24	<i>2-hydroxy-4,6-dimethylpyrimidine-hydrochloride</i>
11	0.87	<i>meta-methoxybenzenethiol</i>
12	1.66	<i>ethoxy-benzene</i>
13	0.7	<i>3,5-diethyl-2methyl-pyrazine</i>
14	0.72	<i>4-methyl-1,3-benzenediamine</i>
15	1.3	<i>1,4-dimethoxy-benzene</i>
16	0.8	<i>2,6-dimethyl-1,5-heptadie-4ol-acetate</i>
17	0.4	<i>2-hydroxy-3-propyl-2-cyclopenten-1-one</i>
18	0.8	<i>1,2 benzenediol</i>
19	1.52	<i>2,5-dimethyl-3-propenyl-pyrazine</i>
20	1.05	<i>phenylphospine</i>
21	0.88	<i>4-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one</i>
22	3.31	<i>3-methoxy-1,2 benzenediol</i>
23	1.22	<i>2-methoxy-benzeneethanol</i>

**Tabel 4.4.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 200°C (lanjutan).

No	% Area	Senyawa
24	2	<i>1-oxyl-2,2,5,5-tetramethyl-3-acetyl-pyrroline</i>
25	1.25	<i>4-methyl-1,2 benzenediol</i>
26	0.79	<i>5-dimethylamino-4-penten-2-ynal</i>
<b>27</b>	<b>18.7</b>	<b><i>2,6-dimethoxy-phenol (syringol)</i></b>
28	2.17	<i>3,4-dimethoxy-phenol</i>
29	1.78	<i>2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine</i>
30	0.61	<i>4-ethyl-1,3 benzenediol</i>
31	1.1	<i>2,6-dimethyl-1,4 benzenediol</i>
32	3.51	<i>4-hydroxy-3-methoxy-benzoic acid</i>
33	1.25	<i>1-(2,3,4-trihydroxyphenyl)-ethanone</i>
34	0.83	<i>N-aminoacenaphthyleneimine</i>
35	0.98	<i>1-[4-(methylthio) phenyl] ethanone</i>
36	0.71	<i>(7-exo)-hydroxy-7 methyl-7-nitro--bicyclo [3.2.1] octan-8-one</i>
37	2.08	<i>2,3,5-trimethoxytoluene</i>
38	2.98	<i>1-methyl-n-vanillyl-2-phenethanamine</i>
39	0.62	<i>4,6,6-trimethyl-3-udecen-2,5,10-trione</i>
40	0.69	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
41	0.35	<i>4-(1-cyclohexene-1-yl)-morpholine</i>
42	0.88	<i>1-(2'-methyl-3'-hydroxypropyl)-.beta.-carboline</i>
43	0.41	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
44	2.07	<i>1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone</i>
45	4.99	<i>desaspidinol</i>
46	0.36	<i>5-amino-7-chloro-3-(2-ethenyl)3h-1,2,3-triazolo-[4,5-d] pyrimidine</i>
47	1.01	<i>4-(phenylmethyl)-benzoic acid</i>
48	0.52	<i>s-[2-aminophenyl]-dl-cysteine</i>
49	0.47	<i>4-hydroxymellein</i>
50	0.22	<i>n-(2-chloropropylidene)-2-ethylcyclohexylamine</i>

**Tabel 4.5.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 250°C.

No	% Area	Senyawa
1	0.48	<i>2,4-dihydro-2,4,5-trimethyl-3h-pyrazol-3-one</i>
2	2.81	<i>2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one</i>
3	2.74	<i>2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one</i>
4	3.73	<i>2-methyl-phenol</i>
5	1.35	<i>3,5,5-trimethyl-2-cyclopenten-1-one</i>
6	5.2	<i>3-methyl-phenol</i>
7	3.52	<i>tetrahydro-2-[(tetrahydro-2-furanyl)methoxy]-2,3,4-trimethylfuran 2h-pyran</i>
<b>8</b>	<b>10.32</b>	<b><i>2-methoxy-phenol (guaiacol)</i></b>
9	2.23	<i>4-nitro-1-methylimidazole</i>

**Tabel 4.5.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 250°C (lanjutan).

No	% Area	Senyawa
10	1.09	<i>2,6-dimethyl-phenol</i>
11	0.73	<i>3-ethyl-2-hydroxy-2 cyclopenten-1-one</i>
12	0.65	<i>5-ethylcyclopent-1-enecarboxaldehyde</i>
13	2.65	<i>2,4-dimethyl-phenol</i>
14	0.52	<i>n,n,2,6-tetramethyl-4-pyridinamine</i>
15	1.11	<i>3-ethyl-phenol</i>
16	3.42	<i>2-methoxy-4-methylphenol</i>
17	0.53	<i>2-ethoxy-phenol</i>
18	1.48	<i>2,5-dimethyl-3-propenyl-pyrazine</i>
19	0.53	<i>3-bromo-propanoic acid</i>
20	0.98	<i>2,4-dimethylfuran</i>
21	4.53	<i>3-methoxy-1,2 benzenediol</i>
22	3.08	<i>7,7-bimethyl-bicyclo [3.3.0] octan-2-one</i>
23	1.27	<i>3,5-dihydroxytoluene</i>
24	0.97	<i>1-methoxy-1,4-cyclohexadiene</i>
<b>25</b>	<b>18.78</b>	<b><i>2,6-dimethoxy-phenol (syringol)</i></b>
26	2.42	<i>3,4-dimethoxy-phenol</i>
27	1.21	<i>2-amino-4,6-dihydroxypyrimidine</i>
28	3.97	<i>3-hydroxy-4-methoxybenzoic acid</i>
29	1.27	<i>1-(2,3,4-trihydroxyphenyl)-ethanone</i>
30	0.98	<i>1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-ethanone</i>
31	2.32	<i>2,3,5-trimethoxytoluene</i>
32	2.64	<i>1-methyl-n-vanillyl-2-phenethanamine</i>
33	0.6	<i>2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)-phenol</i>
34	0.4	<i>(3s)-2-chloro-1-phenyl-1-penten-3-ol</i>
35	0.76	<i>methyl-(2-hydroxy-3-ethoxy-benzyl)ether</i>
36	2.25	<i>1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)-ethanone</i>
37	4.52	<i>1-(2,4,6-trihydroxyphenyl)-2-pentanone</i>
38	1.03	<i>diphenylmethane</i>
39	0.86	<i>n-(4-methoxyphenyl)-2-hydroxyimino-acetamide</i>

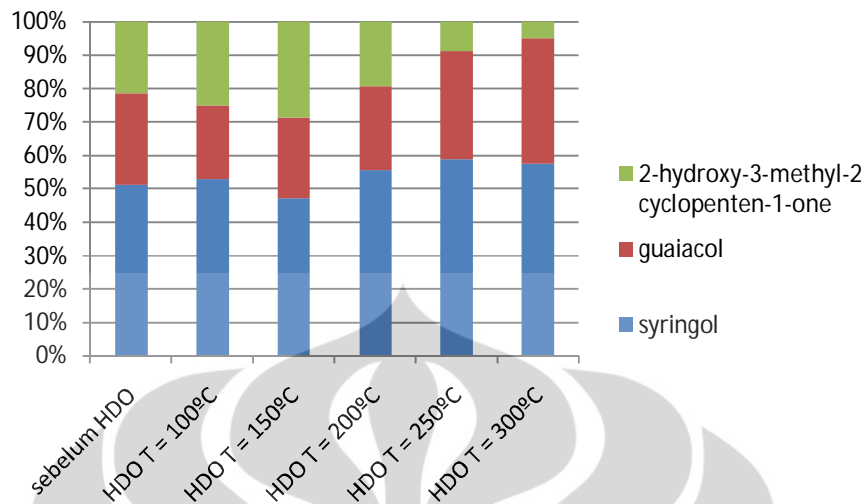
**Tabel 4.6.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 300°C.

No	% Area	Senyawa
1	0.67	<i>5 methyl-2,4(1h,3h)-pyrimidinedione</i>
2	1.91	<i>2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one</i>
3	4.22	<i>2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one</i>
4	3.76	<i>2-methyl-phenol</i>
5	1.91	<i>2-methyl-1-acetylcyclopent-1-ene</i>
6	12.06	<i>4-methyl-phenol</i>
<b>7</b>	<b>14.04</b>	<b><i>2-methoxy-phenol (guaiacol)</i></b>
8	4.99	<i>3-methoxy-1,2,4-triazine-1-oxide</i>

**Tabel 4.6.** Karakterisasi GC-MS produk *bio-oil* hasil reaksi HDO pada suhu 300°C (lanjutan).

No	% Area	Senyawa
9	0.98	<i>(methylthio)-benzene</i>
10	0.45	<i>4-methyl-3-penten-2-one</i>
11	1.34	<i>2,4-dimethyl-phenol</i>
12	0.97	<i>(1'-butenyl)thiophene</i>
13	4.45	<i>2-methoxy-4-methylphenol</i>
14	1.8	<i>3,5-dimethyl-2-(1-propenyl) pyrazine</i>
15	0.7	<i>3-(diethylamino)-2-propenal</i>
16	4.44	<i>3-methoxy-1,2 benzenediol</i>
17	3.22	<i>7,7-bimethyl-bicyclo [3.3.0] octan-2-one</i>
<b>18</b>	<b>21.68</b>	<b><i>2,6-dimethoxy-phenol (syringol)</i></b>
19	1.5	<i>2,6-dimethoxy-phenol</i>
20	4.86	<i>vanillic acid</i>
21	2.42	<i>2,3,5-trimethoxytoluene</i>
22	2.58	<i>1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone</i>
23	1.59	<i>1-(2,4,6-trihydroxy-3-methylphenyl)-1-butanone</i>

Dari keenam tabel diatas dapat dilihat bahwa komponen utama *bio-oil* adalah senyawa fenol dan senyawa oksigenat. Untuk semua *bio-oil*, senyawa *syringol* memiliki presentasi paling besar dan signifikan dibandingkan senyawa lainnya. Setelah senyawa *syringol*, senyawa *guaiacol* juga memiliki presentasi yang signifikan besarnya jika dibandingkan dengan senyawa lain. Kedua senyawa tersebut merupakan hasil perengkahan dari lignin, sedangkan senyawa furan, asetat, dan aromatik berasal dari degradasi selulosa dan hemiselulosa. Gambar 4.15 menjelaskan lebih sederhana senyawa yang diperoleh pada *bio-oil* sebelum dan sesudah reaksi HDO dengan menggunakan senyawa representatif oksigenat dan fenol.

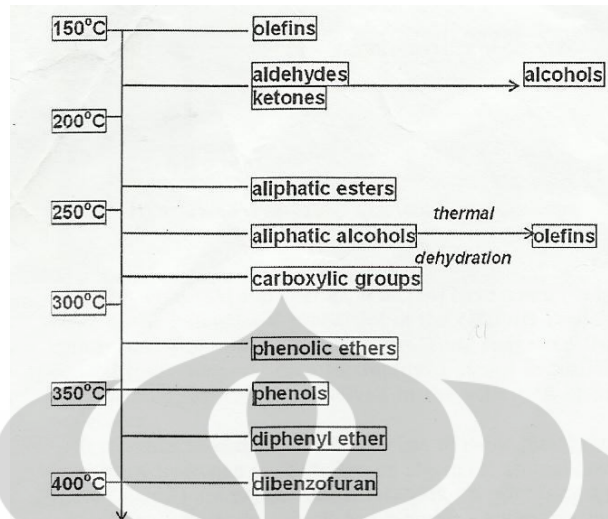


**Gambar 4.15.** Hasil senyawa representatif fenol dan oksigenat pada *bio-oil* sebelum dan sesudah reaksi HDO.

Pada Gambar 4.15 terlihat bahwa senyawa fenol, baik *syringol* maupun *guaiacol*, mengalami kenaikan konsentrasi dalam hal ini ditandai dengan persentase area pada kromatogram hasil GC-MS. Sedangkan senyawa oksigenat karbonil, dalam hal ini diwakili oleh senyawa *2-hydroxy-3-methyl-2 cyclopenten-1-one* pada suhu 100-150°C menunjukkan konsentrasi yang meningkat lalu pada suhu 200-300°C konsentrasinya menurun drastis. Dapat ditarik kesimpulan bahwa reaksi HDO pada *bio-oil* berlangsung yang ditandai dengan menurunnya konsentrasi senyawa oksigenat seperti keton dan meningkatnya konsentrasi alkohol dalam hal ini diwakili oleh fenol.

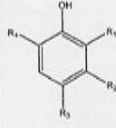


Hal diatas semakin diperkuat dengan Gambar 4.16 yang menyatakan bahwa mulai pada suhu 100-200°C, senyawa aldehida dan keton akan bereaksi membentuk alkohol. Lalu pada suhu 250-300°C, senyawa karboksil akan beraksi dengan terdehidrasi. Berarti, hasil *yield* pada proses reaksi HDO *bio-oil* ini sesuai dengan Gambar 4.16 yang merupakan penelitian yang sudah dilakukan sebelumnya.





**Gambar 4.16.** Skala reaktivitas senyawa organik dibawah kondisi *hydrotreatment* (Elliot et al., 2006).

Pada penelitian lain menunjukkan perbaikan kualitas *bio-oil* dengan reaksi HDO menghasilkan alkana dan alkohol menggunakan katalis Ru/C seperti Gambar 4.17 dibawah. *Bio-oil* yang digunakan adalah *bio-oil* hasil pirolisis kayu *beech*. Reaksi HDO ini dilakukan pada suhu 350°C dengan tekanan 200 bar. Hasil dari reaksi HDO dengan katalis Ru/C menunjukkan hasil yang sangat baik. Alkana berupa heksana terbentuk, lalu senyawa-senyawa fenol juga terbentuk serta senyawa alkilbenzen. Hal ini penggunaan katalis nobel-metal yaitu logam Ru serta kondisi operasi yang tinggi mempengaruhi penghilangan oksigen serta pembentukan alkana rantai panjang

Compound	Area (%)	General structure
<b>Phenolics</b>		
Phenol	0.91	
3-methylphenol	0.74	
3-Propylphenol	0.72	
4-Ethyl-phenol	0.74	
2-Ethyl-6-methyl phenol	0.33	
2,3-dimethylphenol	0.35	
<b>Alkylbenzenes</b>		
1-methyl-2-ethylbenzene	0.35	
1,2,3-trimethylbenzene	0.11	
1-(methyl-ethyl)benzene	0.17	
<b>Naphthalenes</b>		
Decahydronaphthalene	0.11	
1,2,3,4-tetrahydro-5,7-dimethyl-naphthalene	0.09	
1,2,3,4-tetrahydro-5-methyl-naphthalene	0.08	
<b>Alkanes</b>		
Hexane	1.11	
1-ethyl-3-methylcyclopentane	0.83	
1-propyl-cyclopentane	0.73	
1-methylcyclohexane	0.69	
1-propylcyclohexane	0.66	
1-methyl-2-propylcyclohexane	0.66	
Heptadecane	0.49	
5-propyltridecane	0.32	
Heptane	0.32	
1,3-dimethylcyclohexane	0.30	
Nonane	0.28	

**Gambar 4.17.** Hasil HDO *bio-oil* dari kayu *beech* dengan katalis Ru/C (Wildschut et al., 2009).

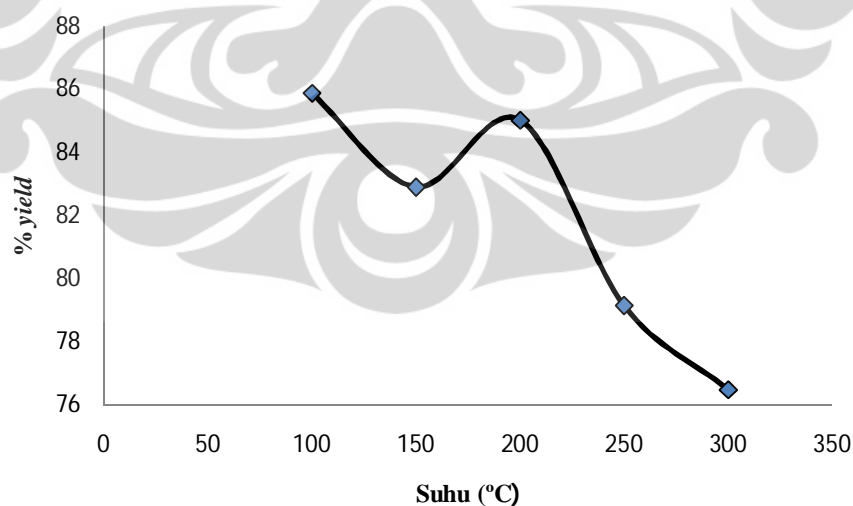
Secara keseluruhan, reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) terbukti meningkatkan senyawa fenol yang ada pada *bio-oil*, dimana semakin tinggi suhu reaksi maka senyawa fenol pada *bio-oil* akan meningkat serta menurunkan senyawa oksigenat seperti turunan senyawa keton dan karboksilat. Namun, variasi suhu yang dilakukan untuk reaksi HDO ini belum optimal untuk menghasilkan senyawa alkana. Hal ini dikarenakan kurangnya peran katalis, logam Mo yang tidak ada pada katalis, sehingga proses deoksigenasi pada proses HDO tidak berlangsung maksimal, dimana logam Mo yang memegang peranan penting dalam proses deoksigenasi.

Penggunaan katalis CoMo/C pada reaksi HDO *bio-oil* ini sesuai dengan tujuan yang sudah dijelaskan pada subbab 2.5 bahwa hasil reaksi HDO *bio-oil* hasil pirolisis biomassa andan kosong kelapa sawit menghasilkan *bio-oil* dengan *tar* atau *coke* yang sedikit. Hal yang memegang peranan penting disini adalah karbon aktif sebagai penyangga katalis netral dimana dengan luas permukaan yang besar memungkinkan reaksi antara *bio-oil* dengan gas hidrogen lebih intens sehingga produk fraksi berat berupa *tar* yang dihasilkan sedikit.

#### 4.2.3 Neraca massa proses HDO *bio-oil*

Dengan adanya variasi suhu yang dipakai untuk proses HDO, dilakukan lima kali proses HDO dengan suhu yang berbeda, yaitu proses HDO dengan suhu 100°C, 150°C, 200°C, 250°C, dan 300°C. Selain *bio-oil*, hasil reaksi HDO *bio-oil* juga menghasilkan *tar* dan gas. Produksi *bio-oil* dengan variabel bebas, yaitu variasi suhu operasi pada reaksi HDO, memberikan hasil produk yang berbeda antara komposisi *bio-oil*, *tar*, dan gasnya walaupun tidak signifikan perbedaannya. Gambar 4.18 menunjukkan persentase *yield bio-oil* yang dihasilkan untuk setiap suhu operasi reaksi HDO *bio-oil* dimana persamaan yang digunakan untuk menghitung *yield bio-oil* yang dihasilkan ditunjukkan dengan persamaan 4.1.

$$Yield\ Bio - Oil = \frac{\text{massa bio-oil}_{\text{akhir}}}{\text{massa bio-oil}_{\text{awal}}} \times 100\% \quad (4.1)$$

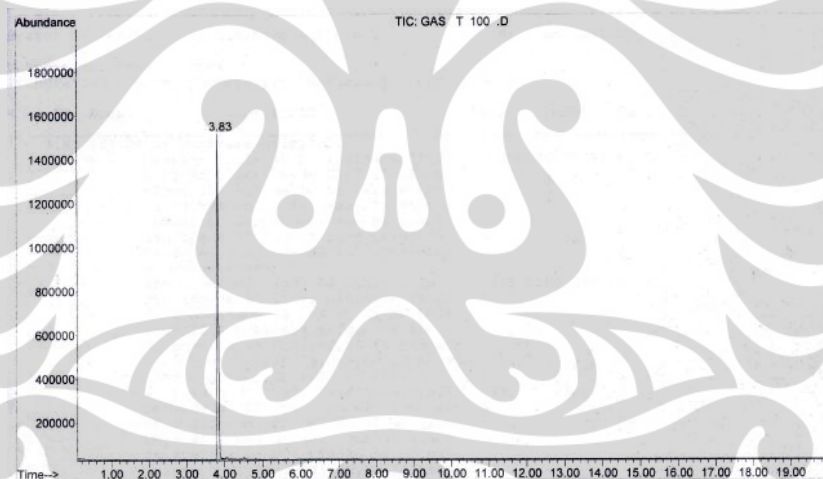


**Gambar 4.18.** Persentase *yield bio-oil* hasil reaksi HDO.

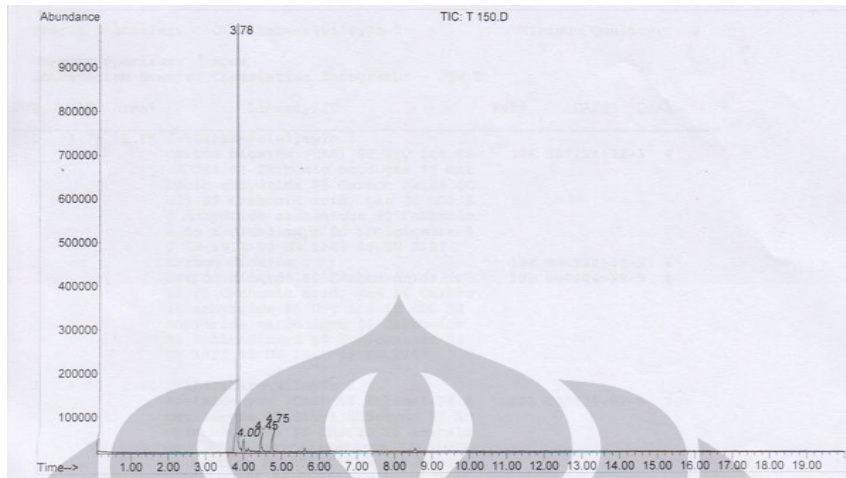
Gambar 4.18 menunjukkan *yield bio-oil* untuk suhu 100°C sampai 200°C memberikan hasil yang sama yaitu berkisar 85,9-76,5%. Namun saat suhu 250°C dan seterusnya, *yield bio-oil* mulai menurun yang ditandai dengan bertambahnya *tar* dan gas yang dihasilkan.

Pada Gambar 4.18, tren plot grafik *yield bio-oil* yang didapat menurun seiring bertambahnya suhu operasi reaksi HDO. Pembentukan gas dan *tar* yang semakin banyak mengindikasikan *yield bio-oil* yang semakin turun seiring bertambahnya suhu. Hal ini juga dibuktikan pada saat reaksi HDO berlangsung pada suhu tinggi maka tekanan yang ditunjukkan pada kontrol dan *gauge* akan semakin besar nilainya.

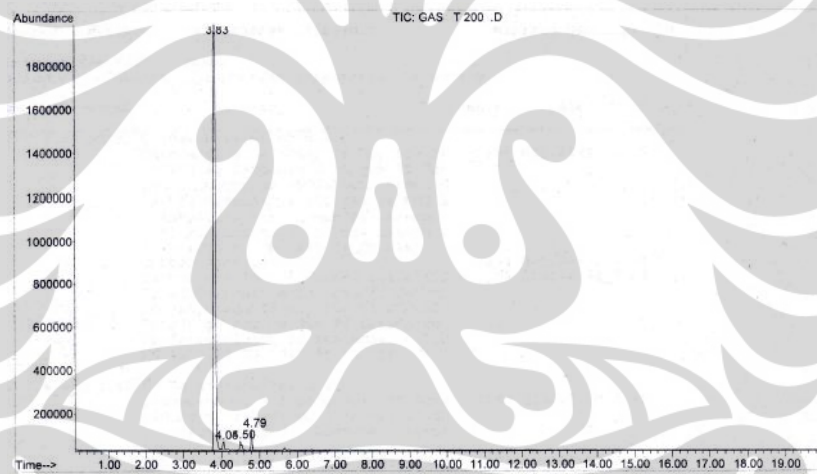
Pada hasil akhir reaksi HDO *bio-oil*, gas yang terbentuk juga dikarakterisasi. Berikut ini Gambar 4.19; 4.20; 4.21; 4.22; dan 4.23 hasil identifikasi senyawa gas dari reaksi HDO *bio-oil*.



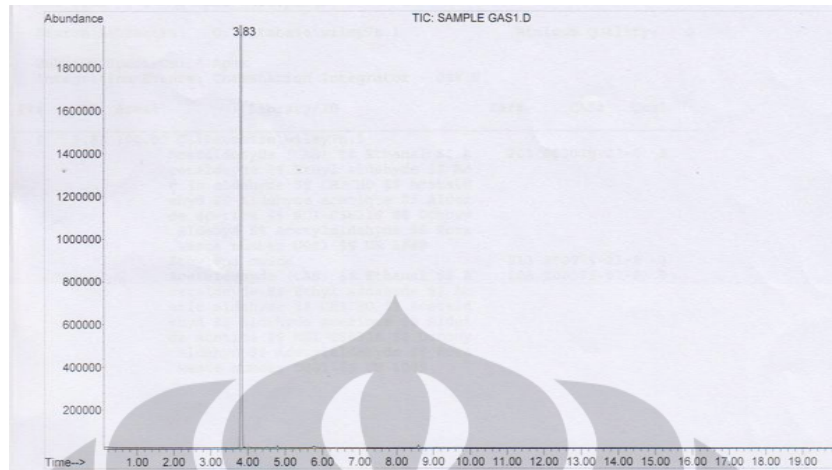
Gambar 4.19. Kromatogram analisis GC-MS produk gas untuk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 100°C.



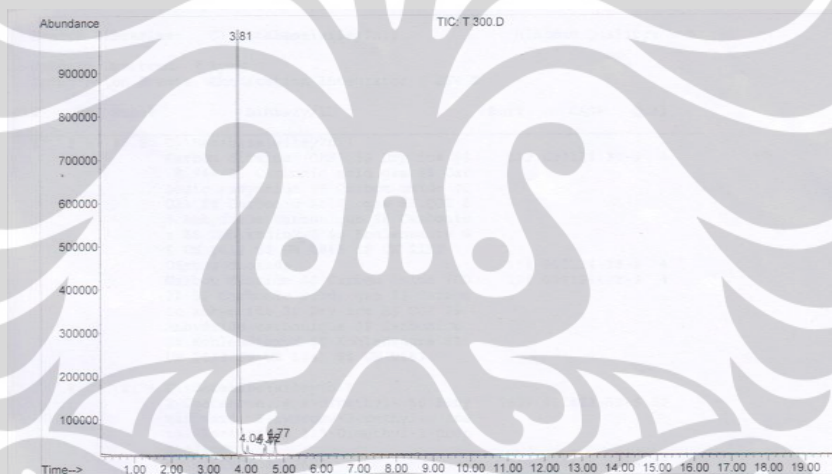
**Gambar 4.20.** Kromatogram analisis GC-MS produk gas untuk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 150°C.



**Gambar 4.21.** Kromatogram analisis GC-MS produk gas untuk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 200°C.



**Gambar 4.22.** Kromatogram analisis GC-MS produk gas untuk *bio-oil* hasil proses HDO suhu 250°C.



**Gambar 4.23.** Kromatogram analisis GC-MS produk gas untuk *bio-oil* hasil HDO suhu 300°C.

Gas yang dihasilkan dari reaksi HDO *bio-oil* banyak mengandung karbon dioksida ( $\text{CO}_2$ ) dimana terlihat pada *peak* yang muncul pada kromatogram. *Tar* yang dihasilkan pada reaksi HDO tidak sebanyak pada *bio-oil* hasil pirolisis. Setelah reaksi HDO *bio-oil*, *tar* yang didapat menempel pada batang pengaduk *autoclave* yang ditunjukkan pada Gambar 4.24.

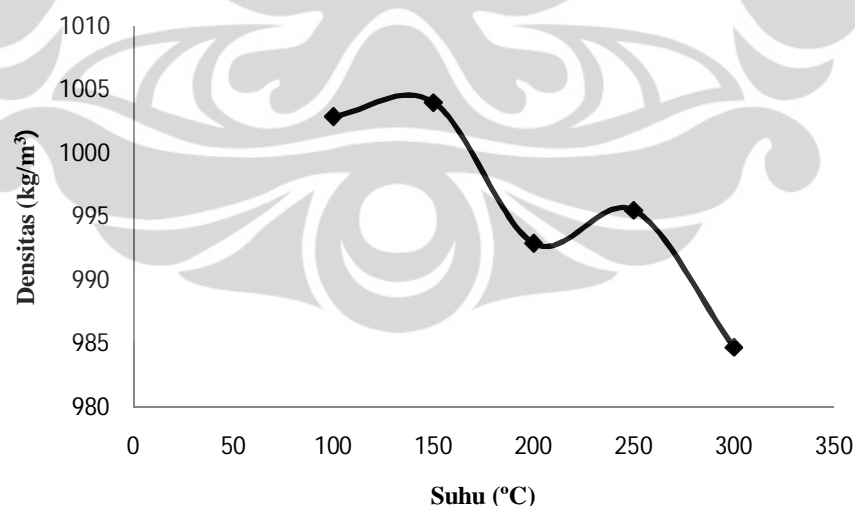


Gambar 4.24. Hasil tar dari reaksi HDO.

#### 4.2.4 Analisis densitas *bio-oil*

Peningkatan atau penurunan konsentrasi senyawa dalam *bio-oil* akan mempengaruhi sifat fisik produk *bio-oil*, salah satunya adalah densitas. Karena variasi yang digunakan dalam penelitian ini adalah suhu, maka pengaruh suhu juga turut mempengaruhi densitas dari *bio-oil*.

Densitas merupakan salah satu sifat fisik yang pengujiannya dilakukan untuk mengetahui karakteristik *bio-oil* dengan karakteristik produk lain yang menjadi tujuan sebagai pembandingan. Dari hasil perhitungan yang dilakukan diperoleh, dengan mengacu pada subbab 3.6, bahwa kenaikan suhu operasi pada proses HDO menyebabkan penurunan densitas *bio-oil*. Hasil perhitungan data densitas terhadap suhu ditunjukkan pada Gambar 4.25 berikut.



Gambar 4.25. Densitas *bio-oil* pada variasi suhu reaksi HDO.

Berdasarkan Gambar 4.25, densitas dari *bio-oil* hasil reaksi HDO untuk suhu 100-300°C mempunyai rentang densitas yang tidak begitu jauh, yaitu bernilai

984,7-1002,9 kg/m<sup>3</sup>. Nilai densitas *bio-oil* ini mendekati nilai densitas air (1000 kg/m<sup>3</sup>) dan jika dibandingkan dengan densitas bahan bakar seperti bensin atau diesel, densitas *bio-oil* masih sangat besar. Nilai densitas *bio-oil* yang mendekati nilai densitas air menunjukkan bahwa *bio-oil* memiliki kandungan air yang besar.

Kecenderungan nilai densitas yang menurun dengan seiring bertambahnya suhu reaksi menunjukkan bahwa terbentuknya senyawa yang lebih ringan karena reaksi HDO dengan suhu tinggi. Perengkakan yang terjadi pada suhu tinggi akan semakin cepat sehingga senyawa dengan molekul yang lebih pendek dan sederhana akan terbentuk.

#### 4.3 Perbandingan Karakteristik *Bio-Oil* dengan Senyawa dan Produk Tujuan

Setelah perhitungan densitas sebagai representatif dari salah satu sifat fisik dari *bio-oil*, agar mengetahui kedekatan karakteristik dari senyawa dari senyawa dan produk tujuan dalam hal ini alkana (heksana) dan alkohol (fenol) serta minyak mentah berat, maka hasil *bio-oil* dibandingkan dengan senyawa dan produk tujuan dalam hal ini heksana dan fenol serta minyak mentah berat. Perbandingan tersebut ditampilkan pada Tabel 4.7 berikut ini.

**Tabel 4.7.** Perbandingan karakteristik *bio-oil* dengan senyawa dan produk tujuan (heksana, fenol, dan minyak mentah berat).

Karakteristik	<i>Bio-Oil</i>	Fenol	Heksana	Minyak Mentah Berat
Densitas (kg/m <sup>3</sup> )	984,7-1002,9	1450	655	920-1000

Berdasarkan Tabel 4.7, perbedaan antara karakteristik sifat fisik berupa densitas sangat signifikan. Densitas *bio-oil* mendekati air, mengindikasikan bahwa *bio-oil* masih mengandung banyak air. Hal ini diperkuat oleh data yang terdapat pada Tabel 4.8 yang menerangkan komposisi dari *bio-oil* dari berbagai jenis biomassa termasuk *bio-oil* dari biomassa tandan kosong kelapa sawit.



**Tabel 4.8.** Perbandingan karakteristik *bio-oil* dari berbagai jenis biomassa (Muthia, 2011).

Karakteristik	<i>Bio-oil</i> tandan kosong kelapa sawit	<i>Bio-oil</i> pohon poplar aspen	<i>Bio-oil</i> ampas jagung	<i>Bio-oil</i> jerami gandum
Komposisi (% massa)				
<i>Char/tar</i>	10,76	11	42,2	22
Gas	14,7	14	13,7	19
Cair	72,36	74,1	43,1	54
Kandungan air	6-6,5	5	6,5	9
Debu	1,03	0,39	11	4,6
Kandungan organik	61,34	58,9	27,3	37

Sebelum reaksi HDO, kandungan air pada *bio-oil* mencapai 6,5% massa, dimana nilai kandungan air tersebut cukup tinggi. Setelah reaksi HDO, nilai kandungan air akan lebih tinggi lagi karena seperti yang diilustrasikan Gambar 2.8 pada subbab 2.4, dimana hasil dari reaksi deoksigenasi juga berupa air.

Kandungan air pada *bio-oil* sebelum dan sesudah reaksi HDO tidak dianalisis. Hal ini dikarenakan banyak senyawa yang terkandung pada *bio-oil* yang merupakan senyawa yang terlarut dalam air sehingga jika dilakukan pemanasan atau sentrifugasi, hasilnya kurang valid untuk mengukur kandungan air yang terdapat dalam *bio-oil*.

Peninjauan kandungan senyawa yang didapat dari hasil analisis GC-MS, *bio-oil* hasil reaksi HDO masih jauh dari produk tujuan, yaitu heksana dan fenol, dimana masih banyak terkandung senyawa oksigenat sehingga proses reaksi HDO *bio-oil* ini masih perlu dikaji lebih dalam lagi terutama dari segi kondisi operasi agar tercapainya produk tujuan dengan hasil yang maksimal.

## BAB 5 PENUTUP

### 5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat ditarik dari penelitian ini diantaranya adalah:

1. *Bio-oil* mempunyai potensi besar dalam industri kimia dalam menghasilkan fenol dalam jumlah besar.
2. Belum diperoleh katalis CoMo/C dengan perbandingan Co:Mo sebesar 3:10. *Loading* Co yang terdeteksi pada katalis sebanyak 19%, sedangkan logam Mo tidak ada pada katalis yang disintesis.
3. Produk *bio-oil* hasil proses HDO memiliki sifat yang lebih stabil dengan kandungan senyawa karboksil dan karbonil lebih rendah. Selain itu, *tar* hasil dari proses HDO lebih sedikit dimana hal ini sesuai dengan tujuan pemilihan *support* katalis. Senyawa alkana pada proses ini tidak terbentuk, tetapi senyawa jenis fenol sangat berlimpah. Senyawa fenol (*syringol*) yang paling banyak dihasilkan pada suhu 300°C dengan konsentrasi sebanyak 21.68%.
4. Tujuan penggunaan *support* karbon aktif pada katalis CoMo/C pada reaksi HDO *bio-oil* tercapai, dimana hasil *tar* yang dihasilkan lebih sedikit.

### 5.2 Saran

Saran yang dapat diberikan untuk meningkatkan perolehan penelitian ini adalah:

1. Karakterisasi katalis menggunakan XRF agar komposisi katalis diketahui secara pasti.
2. Menggunakan katalis tertentu pada saat proses pirolisis lalu dilanjutkan dengan proses HDO dengan katalis tertentu agar reaksi dapat diarahkan paling tidak mendekati kepada produk yang diinginkan.
3. Pengkajian dari segi kondisi operasi untuk menghasilkan alkana agar tujuan untuk menghasilkan senyawa yang representatif dengan bahan bakar dapat tercapai.

## DAFTAR PUSTAKA

- Adjaye, J.D. dan N.N. Bakhshi. "Production of Hydrocarbons by Catalytic Upgrading of a Fast Pyrolysis Bio-Oil. Part I: Conversion Over Various Catalysts". *Fuel Processing Technology* 45 (1995): 161-183.
- Al-Zeghayer, Y.S., et al. "Activity of CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Catalyst in Hydrodesulfurization: Effects of Co/Mo Ratio and Drying Condition". *Applied Catalysis A: General* 282 (2005): 163-171.
- Bridgwater, AV. "Biomass Fast Pyrolysis". *Thermal Science* Vol. 8 No. 2, pp. 21-49, 2004.
- Bui, Van Ngoc, et al. "Hydrodeoxygenation of Guaiacol Part II: Support Effect for CoMoS Catalysts on HDO Activity and Selectivity". *Applied Catalysis B: Environmental* 101 (2011): 246-255.
- Bulushev, Dmitri M., dan Ross, Julian R.H.. "Catalysts for Conversion of Biomass to Fuels Via Pyrolysis and Gasification: A Review". *Catalysis Today* (2011).
- Chuang, Kui-Hao, et al. "NO Removal by Activated Carbon-Supported Copper Catalysts Prepared by Impregnation, Polyol, and Microwave Heated Polyol Processes". *Applied Catalysis A: General* 397 (2011): 234-240.
- Choudhary, T.V. dan C.B. Phillips. "Renewable Fuels via Catalytic Hydrodeoxygenation". *Applied Catalysis A: General* 397 (2011): 1-12.
- Czernick, Stefan. *Review of Fast Pyrolysis of Biomass*. Golden, USA: National Renewable Energy Laboratory, 2002.
- Elliott, D. C. "Historical Developments in Hydroprocessing of Bio-Oils". *Energy Fuels* 21, (2007): 1792.
- Farag, Hamdy. "Synthesis of CoMo-based Carbon Hydrodesulfurization Catalysts: Influence of the Order of Metal Impregnations on the Activity".
- Ferrari, M., et al. "CoMo/Carbon Hydrodeoxygenation Catalysts: Influence of the Hydrogen Sulfide Partial Pressure and of the Sulfidation Temperature". *Catalysis Today* 65 (2001): 257-264.
- Kaluza, Ludek dan Miroslav Zdrzil. "Carbon-Supported Mo Catalysts Prepared by a New Impregnation Method Using a MoO<sub>3</sub>/Water Slurry: Saturated Loading,

- Hydrodesulfurization Activity and Promotion by Co”. *Carbon* 39 (2001): 2023-2034.
- Kobayashi, Hirokazu, et al. “Conversion of Cellulose Into Renewable Chemicals by Supported Metal Catalysis”. *Applied Catalysis A: General* 409-410 (2011): 13-20.
- Kubicka, David dan Kaluza Ludek. “Deoxygenation of Vegetable Oils Over Sulfided Ni, Mo, and NiMo Catalysts”. *Applied Catalysis A: General*, (2010): 199-208.
- Li, Ying, et al. “An Efficient Route for the Preparation of Activated Carbon Supported Ruthenium Catalysts with High Performance for Ammonia Synthesis”. *Catalysis Today* 174 (2011): 97-105.
- Mercader, F. de Miguel, et al. “Hydrodeoxygenation of Pyrolysis Oil Fractions: Process Understanding and Quality Assessment Through Co-processing in Refinery Units”. Netherlands (2008).
- Mercader, F. de Miguel, et al. “Pyrolysis Oil Upgrading by High Pressure Thermal Treatment”. *Fuel* 89 (2010): 2829-2837.
- Mortensen, P.M., et al. “A Review of Catalytic Upgrading of Bio-Oil to Engine Fuels”. *Applied Catalysis A: General* 407 (2011): 1-19.
- Muthia, Rahma. *Peningkatan Kualitas Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan Metode Fast Pyrolysis dengan Katalis Zeolit*. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia, 2011.
- Nasikin, M., dan Bambang Heru Susanto. *Katalisis Heterogen*. Depok: UI-Press, 2010.
- Ningrum, Alien Olifitria. *Proses Pembuatan Bio-oil dari Limbah Kelapa Sawit (Tandan, Cangkang, dan Serat) untuk Bahan Bakar Alternatif dengan Metode Fast Pyrolysis*. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia, 2011.
- Ogunlaja, Adeniyi S., et al. “Preparation of Co-Mo Catalyst Using Activated Carbon Produced from Egg Shell and SiO<sub>2</sub> as Support – A Hydrogenation Study”. *Orbital* Vol 2 No. 2 (2010). 29 Mei 2011.  
([www.orbital.ufms.br/index.php/dqi/article/viewPDFInterstitial/107/57](http://www.orbital.ufms.br/index.php/dqi/article/viewPDFInterstitial/107/57))

- Pashigreva, A.S., et al. "Activity and Sulfidation Behavior of the CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrotreating Catalyst: The Effect of Drying Conditions". *Catalysis Today* 149 (2010): 19-27.
- Peby, Agrian. *Biomass to Liquid: Proses Konversi Tandan Kosong Kelapa Sawit Menjadi Bio-Oil dengan Metode Pirolisis*. Skripsi. Depok: Universitas Indonesia, 2010.
- Qi, Zhang, et al. "Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research". *Energy Conversion and Management* 48, (2007): 87-92.
- Romero, Y., et al. "Hydrodeoxygenation of 2-ethylphenol as a Model Compound of Bio-crude Over Sulfided Mo-based Catalyst: Promoting Effect and Reaction Mechanism". *Applied Catalyst B: Environmental* 96 (2010): 213-223.
- Somy, Afsaneh, et al. "Adsorption of Carbon Dioxide Using Impregnated Activated Carbon Promoted by Zinc". *International Journal of Greenhouse Gas Control* 3 (2009): 249-254.
- Sulaiman, F., dan N. Abdullah. "Optimum Conditions for Maximising Pyrolysis Liquids of Oil Palm Empty Fruit Bunches". *Energy* (2011): 1-8.
- Venderbosch, R.H., et al. "Stabilization of Biomass-Derived Pyrolysis Oils". *Wiley Interscience* (2009).
- Wampler, Thomas. *Applied Pyrolysis Handbook, Second Edition*. USA, 2007.
- Wang, Weiyan, et al. "Amorphous Co-Mo-B Catalyst with High Activity for the Hydrodeoxygenation of Bio-Oil". *Catalyst Communication* 12 (2011): 436-440.
- Wang, et al. "Characteristics of Bio-Oil-Syngas and Its Utilization in Fischer-Tropsch Synthesis". China-Japan, 2007.
- Wildschut, J., et al. "Catalyst Studies on the Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil". *Applied Catalyst B: Environmental* 99 (2010): 298-306.
- Wildschut, J., et al. "Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalyst". *Ind. Eng. Chem. Res.* 48 (2009): 10324-10334.
- Xu, Y., et al. "Upgrading of the Liquid Fuel from Fast Pyrolysis of Biomass Over MoNi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". *Applied Energy* 87 (2010): 2886-2891.

## LAMPIRAN

### Lampiran 1

#### Perhitungan Densitas *Bio-Oil*

**Tabel 1.** Perhitungan densitas *bio-oil*.

Kondisi <i>Bio-Oil</i>	Massa Piknometer	Massa Piknometer	Densitas (kg/m <sup>3</sup> )
	Volume 10 mL Kosong (g)	Volume 10 mL Berisi <i>Bio-Oil</i>	
Sebelum HDO	18,216	28,435	1021,9
HDO T = 100°C	18,266	28,295	1002,9
HDO T = 150°C	18,178	28,218	1004
HDO T = 200°C	18,227	28,156	992,9
HDO T = 250°C	18,161	28,116	995,5
HDO T = 300°C	18,243	28,09	984,7

#### Contoh perhitungan densitas *bio-oil*:

Densitas *Bio-Oil* Sebelum HDO:

1. Menimbang piknometer kosong ( $W_0$ ) = 18,216 g
2. Mengisi piknometer dengan sampel ( $W$ ) = 28,435 g
3. Volume piknometer ( $V$ ) = 10 mL
4. Densitas sampel dapat ditentukan dengan rumus =  $\frac{W-W_0}{V}$

$$\frac{28,435-18,216}{10} = 1,0219 \text{ g/mL} = 1021,9 \text{ kg/m}^3$$

Maka densitas *bio-oil* sebelum HDO adalah 1021,9 kg/m<sup>3</sup>.

## Lampiran 2

### Perhitungan Konversi/*Yield Bio-Oil* Hasil Reaksi HDO

**Tabel 2.** Perhitungan % *yield bio-oil* setelah reaksi HDO.

Kondisi <i>Bio-Oil</i>	Volume <i>Bio-Oil</i> yang Digunakan (m <sup>3</sup> )	Densitas <i>Bio-Oil</i> Sebelum (kg/m <sup>3</sup> )	Volume <i>Bio-Oil</i> Setelah Reaksi HDO (m <sup>3</sup> )	Densitas Sesudah HDO(kg/m <sup>3</sup> )	Massa <i>Bio-Oil</i> Sebelum HDO (kg)	Massa <i>Bio-Oil</i> Sesudah HDO (kg)	% <i>Yield</i> (Massa)
Sebelum HDO	0,00008	1021,9			0,081752		
HDO T = 100°C	0,00008		0,00007	1002,9		0,070203	85,87313
HDO T = 150°C	0,00008		0,0000675	1004		0,06777	82,89705
HDO T = 200°C	0,00008		0,00007	992,9		0,069503	85,01688
HDO T = 250°C	0,00008		0,000065	995,5		0,064708	79,15097
HDO T = 300°C	0,00008		0,0000635	984,7		0,062528	76,48553

#### Contoh perhitungan % *yield bio-oil*:

% *Yield Bio-Oil* Setelah HDO T = 100°C:

Dengan menggunakan persamaan

$$\text{Yield Bio - Oil} = \frac{\text{massa bio - oil}_{\text{akhir}}}{\text{massa bio - oil}_{\text{awal}}} \times 100\%$$

maka % *yield* yang diperoleh untuk reaksi HDO pada suhu 100°C sebesar 85,8%.