



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENINGKATAN KUALITAS BIO-OIL DARI TANDAN KOSONG
KELAPA SAWIT MENGGUNAKAN METODE FAST PYROLYSIS
DENGAN KATALIS ZEOLIT**

SKRIPSI

**RAHMA MUTHIA
0706270011**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2011**



UNIVERSITAS INDONESIA

**PENINGKATAN KUALITAS BIO-OIL DARI TANDAN KOSONG
KELAPA SAWIT MENGGUNAKAN METODE FAST PYROLYSIS
DENGAN KATALIS ZEOLIT**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

**RAHMA MUTHIA
0706270011**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2011**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Rahma Muthia

NPM : 0706270011

Tanda Tangan :

Tanggal : 22 Juni 2011

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :

Nama : Rahma Muthia

NPM : 0706270011

Program Studi : Teknik Kimia

Judul Skripsi : Peningkatan Kualitas Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan Metode Fast Pyrolysis dengan Katalis Zeolit

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

DEWAN PENGUJI

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

Penguji : Ir. Mahmud Subandriyo, M.Sc., P.hD ()

Penguji : Ir. Dijan Supramono, M.Sc ().

Penguji : Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T. ()

Ditetapkan di : Depok

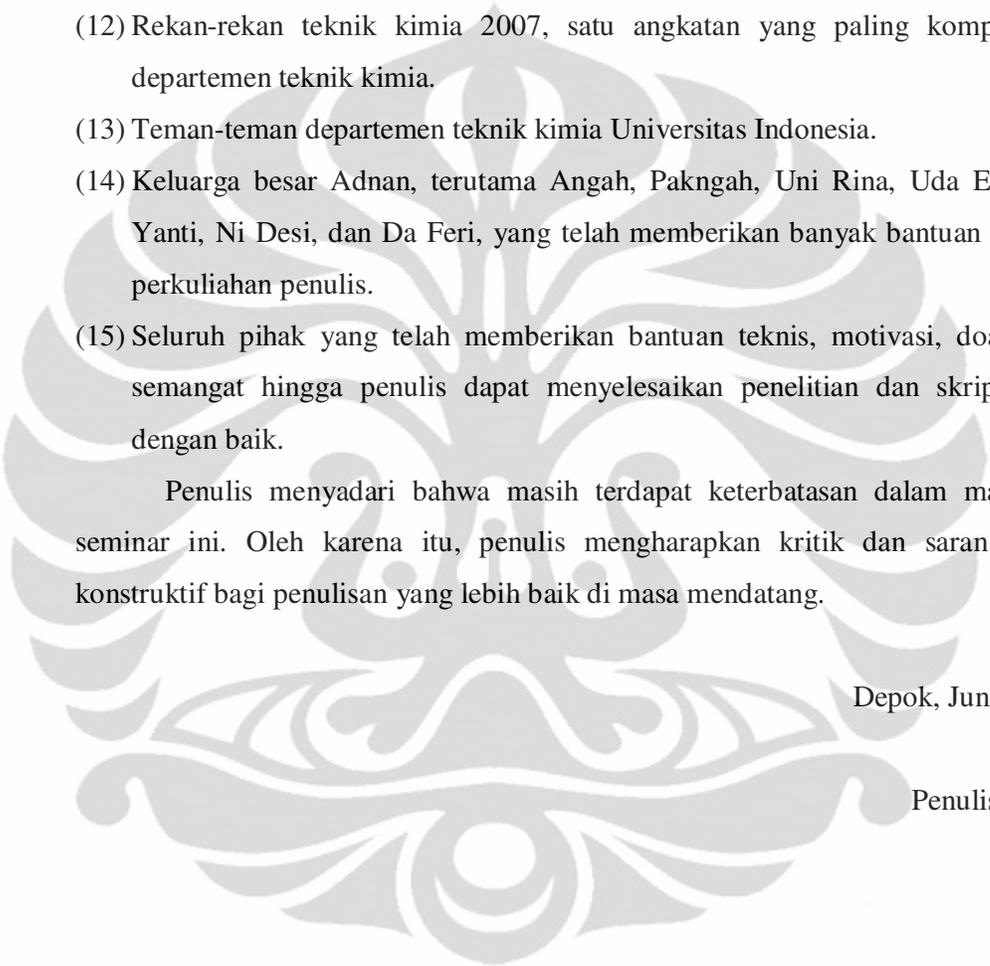
Tanggal : 22 Juni 2011

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Allah SWT, atas karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan skripsi yang berjudul “Peningkatan Kualitas Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan Metode Fast Pyrolysis dengan Katalis Zeolit”. Salawat dan salam penulis kirimkan untuk Rasulullah SAW, figur teladan yang merupakan manusia paling berpengaruh dalam sejarah peradaban.

Penyusunan skripsi ini tidak terlepas dari bantuan berbagai pihak. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Kedua orang tua penulis, ayahanda Mahyuddin dan ibunda Rahima Adnan, yang senantiasa mengiringi langkah penulis dengan tempaan motivasi, iringan doa, dan dukungan materi.
- (2) Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA., ketua departemen teknik kimia sekaligus dosen pembimbing penulis yang selalu meluangkan waktu untuk memberikan pemikiran tentang penelitian dan skripsi ini.
- (3) Dr. Heri Hermansyah, S.T., M.Eng, selaku dosen pembimbing akademik.
- (4) Bapak dan Ibu dosen teknik kimia yang telah memberikan ilmu pengetahuan, semangat, dan motivasi selama penulis menjalani perkuliahan.
- (5) Kedua kakak penulis, Rahmad Mahendra, S.Kom dan Rizki Mardian, S.Kom yang telah mentransfer semangat kepada penulis untuk menjalani perkuliahan di kampus terbaik di negeri ini. *We are the yellow jacket!*
- (6) Kang Jajat, Mang Ijal, Mas Eko, dan Mas Taufik; karyawan teknik kimia yang sangat kontributif sehingga penelitian ini terselenggara dengan baik.
- (7) Pak Profesor Bambang di Program Pasca Sarjana Salemba UI, Mbak Pipit di UIN Ciputat, Pak Manto di Lemigas, Pak Yosef di Batan, Mas Zakiyudin di Metalurgi UI, Gondang operator BET RPKA.
- (8) Alien Olifitria Ningrum, teman satu perjuangan seminar, penelitian, dan skripsi yang selalu memberikan saran dan bantuan.
- (9) Suci Ayunda, Annalisia Rudatin, Isdiana Karina Putri, Zayyanatun Zulfa, Friska Amallia, Maria Linawati, Desy Christanti Amalia, Glifanny Ramadani, Agustina Rahayu, sahabat penulis yang selalu memberikan semangat dan ruang untuk berbagi.

- 
- (10) Teman-teman satu perjuangan dalam penelitian: Ayuko Cheeryo, Deni Novitasari, Ikha Muliawati, Winda Saragih, Dhinda Prinita. Terima kasih untuk kebersamaan yang sangat berkesan.
 - (11) Geng RPKA yang membuat laboratorium menjadi rumah kedua yang nyaman di semester 8: Adit, Ilul, Eka, Teh Wilda, Teh Elin, Ryan, Edi, Sukma.
 - (12) Rekan-rekan teknik kimia 2007, satu angkatan yang paling kompak di departemen teknik kimia.
 - (13) Teman-teman departemen teknik kimia Universitas Indonesia.
 - (14) Keluarga besar Adnan, terutama Angah, Pakngah, Uni Rina, Uda Era, Ni Yanti, Ni Desi, dan Da Feri, yang telah memberikan banyak bantuan dalam perkuliahan penulis.
 - (15) Seluruh pihak yang telah memberikan bantuan teknis, motivasi, doa, dan semangat hingga penulis dapat menyelesaikan penelitian dan skripsi ini dengan baik.

Penulis menyadari bahwa masih terdapat keterbatasan dalam makalah seminar ini. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang konstruktif bagi penulisan yang lebih baik di masa mendatang.

Depok, Juni 2011

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

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

Nama : Rahma Muthia
NPM : 0706270011
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:

**Peningkatan Kualitas Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit
Menggunakan Metode Fast Pyrolysis dengan Katalis Zeolit**

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 mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari 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 : 22 Juni 2011

Yang menyatakan

(Rahma Muthia)

ABSTRAK

Nama : Rahma Muthia
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Penelitian : Peningkatan Kualitas Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit Menggunakan Metode Fast Pyrolysis dengan Katalis Zeolit

Penelitian berupa peningkatan kualitas *bio-oil* dengan bahan baku tandan kosong kelapa sawit merupakan sebuah kontribusi untuk merealisasikan pemanfaatan *bio-oil* sebagai bahan bakar alternatif. Hingga saat ini, terdapat beberapa kendala yang menghalangi penggunaan *bio-oil* di tengah masyarakat, yaitu rendahnya nilai *heating value*, tingginya tingkat keasaman, korosif, dan tidak stabilnya produk. Permasalahan tersebut bersumber dari tingginya kandungan senyawa oksigenat di dalam *bio-oil*. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan *bio-oil* dengan kadar oksigenat yang lebih rendah. Dalam penelitian ini, digunakan metode *fast pyrolysis* pada temperatur 550° C, dengan empat perlakuan, yaitu produksi *bio-oil* tanpa katalis, dengan katalis RCC komersial, dengan katalis zeolit alam lampung teraktivasi, dan dengan katalis nanokristal ZSM-5 yang disintesis di laboratorium. Dari hasil sintesis katalis tidak terbentuk kristal SiO₂, Al₂O₃, dan kristal mineral zeolit tertentu sehingga diperoleh beberapa evaluasi dari sintesis yang dijalankan. Produk *bio-oil* memiliki properti fisik dan kimia yang berbeda satu sama lain. Katalis zeolit terbukti mampu mereduksi senyawa oksigenat. Selain itu, katalis tersebut meningkatkan sejumlah kadar fenol yang mampu menaikkan nilai *heating value*. Secara berurutan, kandungan senyawa oksigenat dan fenol pada *bio-oil* tanpa katalis, dengan RCC komersial, dengan ZAL teraktivasi, dan dengan katalis sintesis adalah 42,48% dan 10,74%; 31,79% dan 29,1%; 33,26% dan 26,49%; serta 36,09% dan 22,94%. RCC komersial merupakan katalis yang memberikan produk *bio-oil* terbaik dengan penurunan senyawa oksigenat. Hal ini disebabkan karena kekuatan kristal yang lebih baik dibandingkan katalis zeolit alam teraktivasi dan katalis yang disintesis di laboratorium.

Kata kunci: kelapa sawit, tandan kosong, *bio-oil*, *fast pyrolysis*, zeolit.

ABSTRACT

Nama : Rahma Muthia
Study Program : Chemical Engineering
Title : Increasing Quality of Bio-oil from Empty Fruit Bunch of Palm Using Fast Pyrolysis Method by Zeolite Catalyst

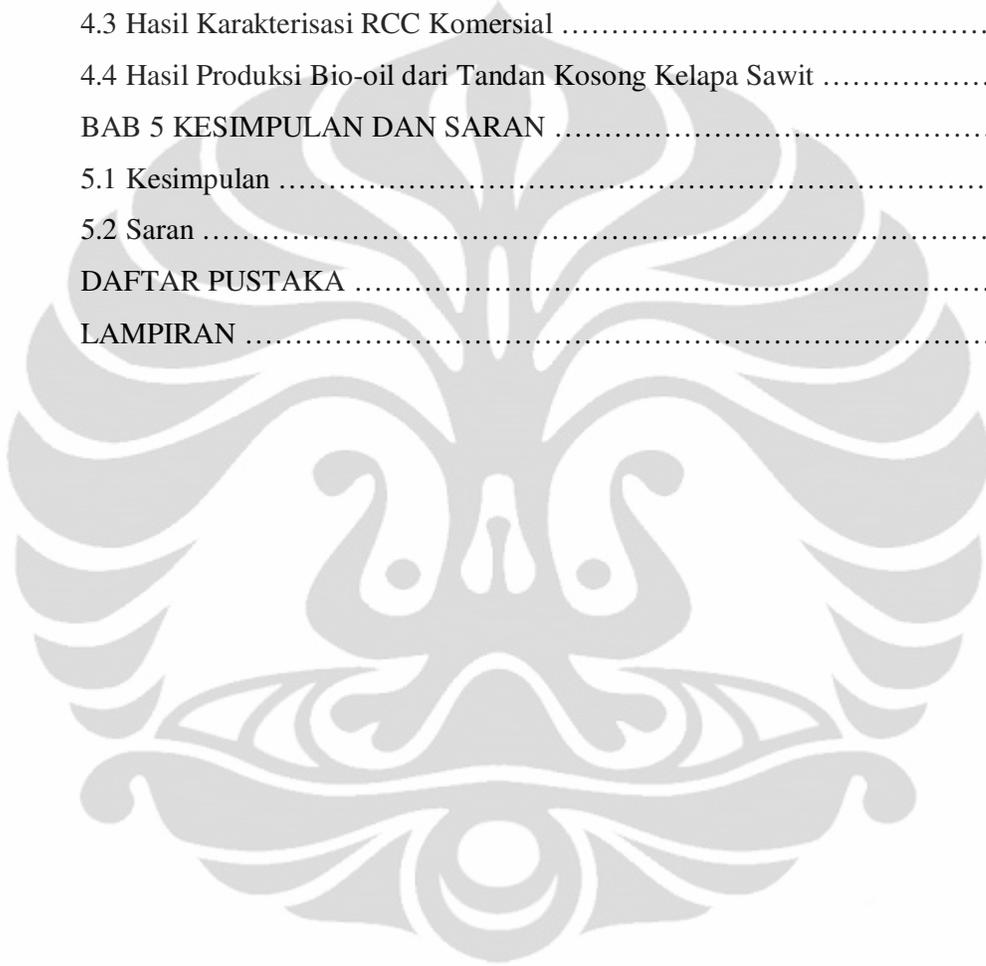
Research in increasing quality of bio-oil with empty fruit bunch of palm as raw materials was a contribution to realize the utilization of bio-oil as an alternative fuel. There were several obstacles that inhibit the use of bio-oil, namely low heating value, high levels of acidity, corrosive, and unstable products. Those problem were due to the high content of oxygenate compounds in the bio-oil. Purpose of the research is to get bio-oil product with less oxygenate compounds. This study uses methods of fast pyrolysis at 550° C, with four treatments: production of bio-oil without catalyst, with commercial RCC, with activated lampung zeolite catalyst, and with nanocrystal ZSM-5 catalyst synthesized in the laboratory. Synthesis catalyst did not form crystal SiO_2 , Al_2O_3 and specific zeolite mineral, so it brings some evaluations. Bio-oil products have different physical and chemical properties. Zeolite catalyst can reduce oxygenate compounds. Besides, it is able to increase phenol quantity that makes effect for increasing of heating value. Sequentially, oxygenates and phenol content in bio-oil produced without catalyst, with commercial RCC, with activated lampung zeolite catalyst, and with nanocrystal ZSM-5 catalyst synthesized are 42.48% and 10.74%; 31.79% and 29.1%; 33.26% and 26.49%; 36.09% and 22.94%. Commercial RCC gives best quality bio-oil with less oxygenates. It is caused by better crystalline strength compared with activated lampung zeolite catalyst and synthesized catalyst at laboratory.

Keywords: palm, empty fruit bunch, bio-oil, fast pyrolysis, zeolite catalyst.

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS	vii
ABSTRAK	viii
ABSTRACT	ix
DAFTAR ISI	x
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiii
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Manfaat Penelitian	4
1.6 Sistematika Penulisan	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Biomassa	6
2.2 Biomassa Kelapa Sawit	10
2.3 Bio-oil	12
2.4 Metode Fast-Pyrolysis	13
2.5 Katalis Zeolit	16
2.6 Sintesis ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal	21
2.7 Nanokatalis	29
BAB 3 METODE PENELITIAN	31
3.1 Rancangan Penelitian	32
3.2 Variabel Penelitian	33
3.3 Alat dan Bahan	34

3.4 Prosedur Penelitian	37
3.5 Teknik Analisis dan Penyimpulan Data	41
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	45
4.1 Hasil Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5	45
4.2 Hasil Karakterisasi Zeolit Alam Lampung Teraktivasi	49
4.3 Hasil Karakterisasi RCC Komersial	51
4.4 Hasil Produksi Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit	53
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	65
5.1 Kesimpulan	65
5.2 Saran	66
DAFTAR PUSTAKA	67
LAMPIRAN	70



DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Struktur Selulosa	7
Gambar 2.2. Struktur Hemiselulosa	8
Gambar 2.3. Struktur Lignin	8
Gambar 2.4 Reaksi Kondensasi $\text{Si}(\text{OH})_4$ dan $\text{Al}(\text{OH})_4$	25
Gambar 2.5 Framework Si-O-Al	25
Gambar 2.6 Mekanisme Pertumbuhan Kristal ZSM-5	27
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	33
Gambar 3.2 Skema <i>Fluidized Bed Reactor</i>	36
Gambar 3.3 Diagram Alir Sintesis Nanokristal ZSM-5	37
Gambar 3.4 Diagram Alir Pembuatan <i>Bio-oil</i>	40
Gambar 4.1 Produk Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5	45
Gambar 4.2 Difraktogram Katalis Sintesis Setelah <i>Running</i> 1 dan Standar Katalis ZSM-5	46
Gambar 4.3 Hasil Uji EDX Katalis Sintesis Setelah <i>Running</i> 1	47
Gambar 4.4 Hasil Uji SEM Katalis Sintesis Setelah <i>Running</i> 1	48
Gambar 4.5 Difraktogram Katalis Sintesis Setelah <i>Running</i> 2 dan Standar Pembandingnya	49
Gambar 4.6 Difraktogram ZAL Teraktivasi	50
Gambar 4.7 Uji Kandungan Senyawa ZAL Teraktivasi	51
Gambar 4.8 Difraktogram RCC Komersial dan Standar Pembandingnya	52
Gambar 4.9 Uji Kandungan Senyawa RCC Komersial	53
Gambar 4.10 Produk Cair Bio-oil	54
Gambar 4.11 Kromatogram Analisis GC-MS Produk Bio-oil	56
Gambar 4.12 Kandungan Fenol dan Oksigenat di dalam Bio-oil	58
Gambar 4.13 Produksi Bio-oil	59
Gambar 4.14 Densitas Produk Cair Bio-oil	62
Gambar 4.14 Viskositas Produk Cair Bio-oil	63

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Klasifikasi sumber daya biomassa	9
Tabel 2.2. Potensi energi alternatif di Indonesia	9
Tabel 2.3 Kegunaan dari Komponen Kelapa Sawit	11
Tabel 2.4 Perbandingan karakteristik tandan kosong kelapa sawit dan sumber biomassa lainnya	11
Tabel 2.5 Karakteristik <i>bio-oil</i>	12
Tabel 2.6 Kandungan spesifik pada <i>bio-oil</i> dari berbagai umpan dan bahan bakar fosil	13
Tabel 2.7 Jenis pirolisis dan karakteristiknya	13
Tabel 2.8 Persentase produk dari berbagai jenis pirolisis	14
Tabel 2.9 Kandungan <i>bio-oil</i> dari umpan pohon jepang	21
Tabel 3.1 Peralatan Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5	34
Tabel 3.2 Peralatan Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5	35
Tabel 4.1 Hasil Uji pH terhadap <i>Bio-oil</i>	60
Tabel 4.2 Perbandingan Karakteristik Bio-oil dengan Diesel	64

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dalam kehidupan sehari-hari, aktivitas manusia tidak terlepas dari pemakaian sumber energi fosil. Intensitas penggunaan 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 (Asthary, 2008). Maraknya isu keterbatasan cadangan sumber energi fosil membutuhkan perhatian serius. Diperlukan upaya mereduksi ketergantungan terhadap penggunaan bahan bakar fosil, sekaligus usaha pengoptimalan penggunaan sumber energi alternatif baru.

Sebuah jenis sumber energi terbarukan yang berpotensi untuk diterapkan adalah energi biomassa. Hingga saat ini, Indonesia belum memberdayakan penggunaan biomassa dengan baik. Perbandingan kapasitas terpasang dan sumber daya biomassa baru mencapai angka 0,64% (Batubara, 2008). Dalam kenyataannya, di Indonesia terdapat berbagai sumber biomassa yang mudah diperoleh dan berpotensi dijadikan pasokan utama bagi kebutuhan energi di masa mendatang. Salah satu sumber biomassa tersebut adalah limbah kelapa sawit.

Penggunaan limbah kelapa sawit sebagai sumber biomassa menguntungkan karena selain efektif menjadi solusi dan langkah bijak untuk pengelolaan limbah, hal ini memiliki prospek pengembangan yang cerah, di mana Indonesia merupakan produsen kelapa sawit terbesar kedua setelah Malaysia sejak tahun 2003 (Prasetyani dan Miranti, 2009). Sebagian besar industri kelapa sawit di Indonesia selama ini cenderung membuang limbah sisa industri tanpa melakukan pengolahan lebih lanjut untuk memperoleh produk lain yang dapat dimanfaatkan (Prasetya, 2005). Pengolahan limbah kelapa sawit menjadi biomassa tentunya mendatangkan manfaat positif dari segi lingkungan, sosial, dan ekonomi. Adapun bentuk pengolahan yang berpotensi dikembangkan adalah produksi biomassa berupa *bio-oil* sebagai substituen diesel bagi kendaraan bermotor di masa mendatang.

Pada kenyataannya, konversi limbah kelapa sawit menjadi *bio-oil* ternyata belum mencapai kualitas maksimal setara dengan karakteristik diesel. Terdapat kendala yang menyebabkan *bio-oil* tidak diolah dan digunakan lebih lanjut hingga saat ini. Masalah utama yaitu banyaknya kandungan senyawa oksigenat yang menyebabkan rendahnya nilai *heating value*, tingginya tingkat keasaman, korosif, tidak stabilnya produk, dan tingginya viskositas *bio-oil*. Masalah tersebut pada akhirnya mengakibatkan tidak aplikatifnya produk *bio-oil* yang dihasilkan.

Bertolak dari permasalahan tersebut, maka perlu dilakukan peningkatan kualitas produk *bio-oil* yang akan dihasilkan. Penelitian ini dilakukan untuk meminimalisasi kandungan senyawa oksigenat di dalam *bio-oil*. Pemakaian katalis merupakan salah satu langkah yang seharusnya dilakukan (Czernik, 2002). Penelitian ini menggunakan katalis zeolit sebagai material yang diharapkan dapat meningkatkan kualitas *bio-oil*. Pemilihan zeolit sebagai katalis didasarkan pada keunggulannya, yaitu memiliki luas permukaan yang besar, stabil pada temperatur tinggi, mempunyai sifat keasaman yang tinggi, serta cocok untuk digunakan pada proses perengkahan senyawa (Tago, dkk. 2009). Variasi yang diberikan adalah adanya perbedaan kekristalan katalis sehingga didapatkan suatu hasil studi pengaruh penambahan katalis zeolit dengan tipe tertentu terhadap kualitas *bio-oil* yang dihasilkan. Jenis katalis pertama berupa nanokristal ZSM-5 yang disintesis di laboratorium Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia. Jenis katalis lain adalah zeolit alam lampung teraktivasi dan RCC komersial yang diperoleh dari PT Pertamina.

Adapun bagian kelapa sawit yang tepat untuk dijadikan *bio-oil* adalah tandan kosong karena terbukti memberikan *yield* dan selektivitas terbaik dibandingkan komponen kelapa sawit lain beserta limbahnya (Sukiran dkk, 2009). Metode yang digunakan adalah *fast pyrolysis* dengan kondisi operasi optimal pada suhu 550° C. Hingga saat ini, penelitian produksi *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit hanya terbatas pada penentuan kondisi optimal untuk operasi *fast pyrolysis*. Oleh karena itu, penelitian yang dilakukan akan memperkenalkan peningkatan kualitas *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit dengan menggunakan katalis zeolit. Aspek terbaru lain dalam penelitian ini adalah pembuatan katalis nanokristal ZSM-5 sebagai salah satu variabel bebas.

Penelitian ini diharapkan memberikan kontribusi terhadap upaya memaksimalkan penggunaan sumber daya yang berpotensi dijadikan sebagai sumber energi alternatif di Indonesia. Selain itu, penelitian diharapkan mampu mengoptimalkan pemakaian sumber daya berupa limbah kelapa sawit sehingga diperoleh suatu pola penggunaan yang tepat daya dan tepat guna.

1.2 Perumusan Masalah

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

1. Bagaimana cara melakukan sintesis katalis nanokristal ZSM-5 beserta analisis karakteristiknya?
2. Bagaimana pengaruh penambahan katalis zeolit terhadap peningkatan kualitas *bio-oil*?
3. Bagaimana perbandingan kualitas produk *bio-oil* yang dihasilkan terhadap karakteristik diesel?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Mendapatkan katalis nanokristal ZSM-5 yang disintesis di laboratorium Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
2. Memperoleh produk *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit dengan kandungan oksigenat yang lebih rendah.
3. Membandingkan karakteristik *bio-oil* dengan diesel.

1.4 Batasan Masalah

Ruang lingkup permasalahan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Penggunaan tandan kosong kelapa sawit sebagai bahan baku utama untuk produksi *bio-oil*. Pemilihan ini didasarkan pada potensi tandan kosong kelapa sawit untuk dijadikan bahan baku terbaik bagi *bio-oil* sesuai dengan ketersebarannya di Indonesia.
2. Pembuatan *bio-oil* dengan menggunakan metode *fast pyrolysis* dengan kondisi operasi 550° C.

3. Pembuatan *bio-oil* dilakukan di dalam *fluidized bed reactor*.
4. Penggunaan katalis zeolit, yaitu nanokristal ZSM-5, zeolit alam lampung teraktivasi, dan RCC komersial, untuk meningkatkan kualitas produk *bio-oil*.
5. Karakterisasi katalis dilakukan dengan melakukan uji *X-Ray Diffraction* (XRD), *Scanning Electron Microscope* (SEM), *Energy Dispersive X-Ray* (EDX), dan *X-Ray Fluorescence* (XRF).
6. Karakterisasi produk *bio-oil* dilakukan dengan mengecek neraca massa, uji pembakaran, analisis densitas dan viskositas, serta identifikasi komponen senyawa dengan uji *Gas Chromatograph and Mass Spectrometer* (GC-MS).

1.5 Manfaat Penelitian

Penelitian yang dilakukan memberikan kegunaan sebagai berikut.

1. Memberikan kontribusi berupa upaya memaksimalkan penggunaan sumber daya yang berpotensi dijadikan sebagai energi alternatif di Indonesia.
2. Mengoptimalkan pemakaian sumber daya berupa limbah kelapa sawit sehingga diperoleh suatu pola penggunaan yang tepat daya dan tepat guna dalam rangka memaksimalkan pembangunan sains, ekonomi, sosial, dan lingkungan di Indonesia.

1.6 Sistematika Penulisan

Bab I Pendahuluan

Di dalam bab ini dipaparkan latar belakang penelitian, perumusan masalah, tujuan penulisan, batasan masalah, manfaat penelitian, dan sistematika penulisan.

Bab II Tinjauan Pustaka

Bab ini berisi penjelasan mengenai biomassa, biomassa kelapa sawit, *bio-oil*, metode *fast pyrolysis*, dan katalis zeolit.

Bab III Metode Penelitian

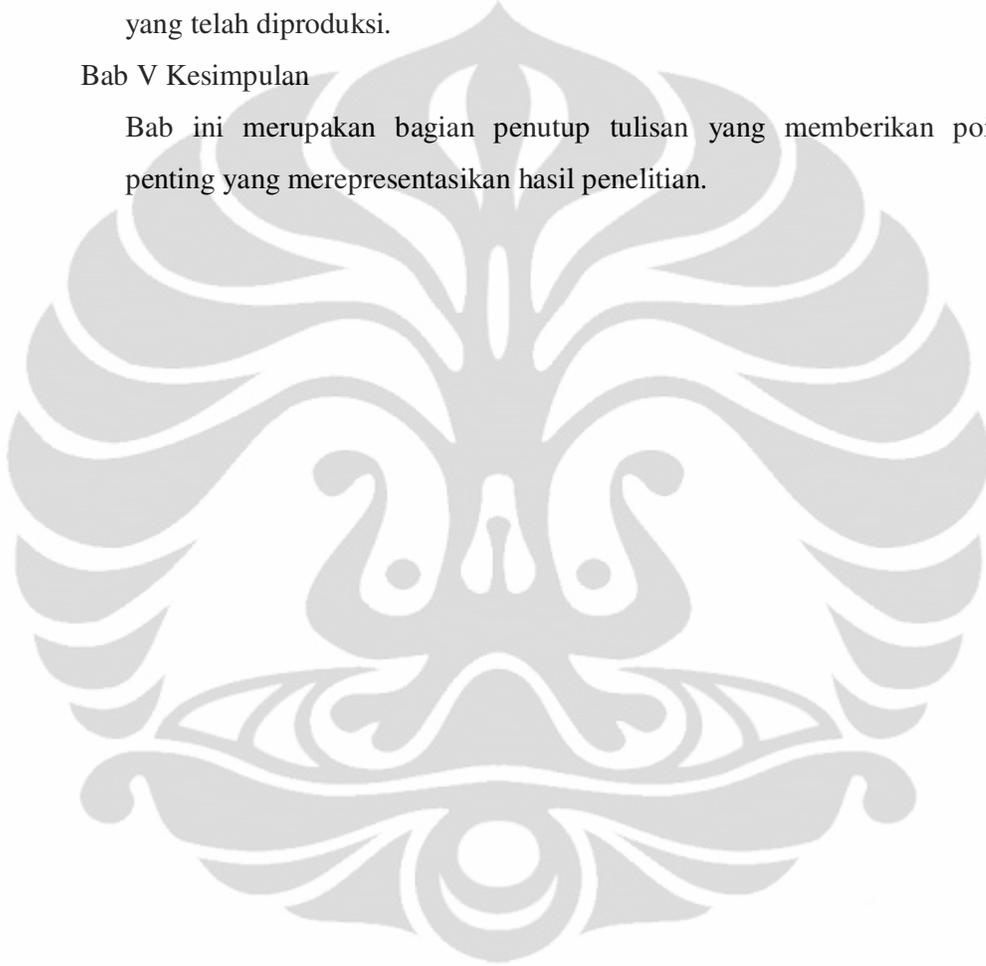
Bab ini memberikan uraian tentang diagram alir penelitian, variabel penelitian, alat dan bahan, skema peralatan, prosedur penelitian, serta teknik analisis dan penyimpulan data.

Bab IV Hasil dan Pembahasan

Di dalam bab ini akan diberikan penjelasan tentang semua hal yang berkaitan dengan prosedur dan analisis penelitian yang dilakukan. Pembahasan mencakup hasil sintesis katalis nanokristal ZSM-5, hasil karakterisasi zeolit alam lampung teraktivasi dan RCC komersial, serta kajian tentang *bio-oil* yang telah diproduksi.

Bab V Kesimpulan

Bab ini merupakan bagian penutup tulisan yang memberikan poin-poin penting yang merepresentasikan hasil penelitian.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

Dalam bab tinjauan pustaka ini, akan dibahas teori-teori yang berkaitan dengan topik yang diangkat. Teori tersebut dikategorikan menjadi subbab biomassa, biomassa kelapa sawit, *bio-oil*, metode *fast-pyrolisis*, dan katalis zeolit.

2.1 Biomassa

Biomassa merupakan materi yang dihasilkan dari makhluk hidup seperti binatang dan tumbuhan, di mana materi tersebut bersifat dapat diperbaharui. Dalam konteks energi, biomassa merupakan komponen bahan biologis hidup atau baru mati yang dapat digunakan sebagai bahan bakar. Biomassa diperoleh dalam skala besar dari industri budidaya, seperti pertanian, perkebunan, kehutanan, peternakan, dan perikanan.

Biomassa merupakan produk reaksi fotosintetik dari karbondioksida dengan air, yang terdiri atas karbon, oksigen, dan hidrogen, yang terdapat dalam bentuk polimerik makroskopik kompleks. Bentuk-bentuknya adalah:

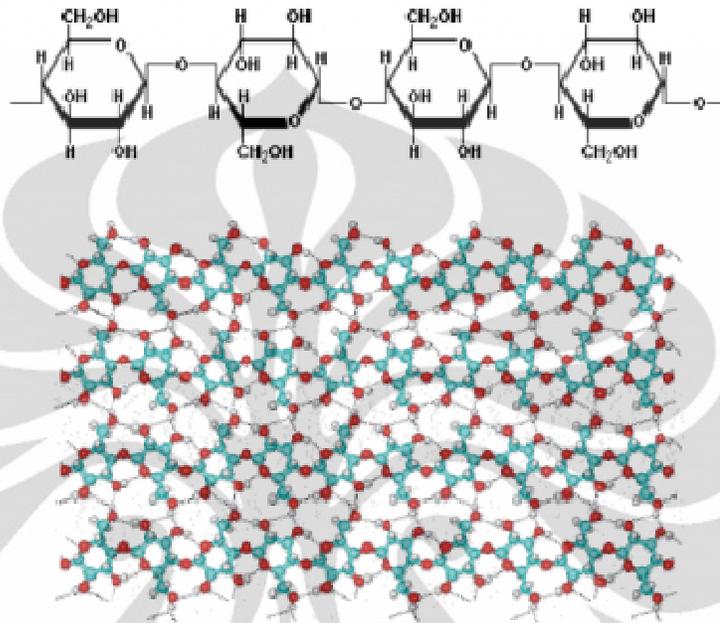
Selulosa	$(C_6H_{10}O_5)_x$
Hemiselulosa	$(C_5H_8O_4)_y$
Lignin	$(C_9H_{10}O_3(CH_3O)_{0.9-1.7})_z$

Komposisi senyawa-senyawa pokok di atas bervariasi untuk tiap spesies tanaman. Biasanya, biomassa mengandung 40-60% berat selulosa, 20-40% berat hemiselulosa, dan 10-25% berat lignin pada tiap basis kering. Dalam hal degradasi termal, ketiga komponen ini yang paling mudah terdegradasi adalah hemiselulosa, kemudian selulosa dan yang paling sulit adalah lignin.

a) Selulosa

Selulosa adalah polimer glukosa yang tidak bercabang. Bentuk polimer ini memungkinkan selulosa saling menumpuk/terikat menjadi bentuk serat yang sangat kuat. Panjang molekul selulosa ditentukan oleh jumlah unit *glucan* di dalam polimer yang disebut dengan derajat polimerisasi. Derajat polimerase selulosa tergantung pada jenis tanaman dan umumnya dalam kisaran 2000 – 27000 unit *glucan*. Selulosa dapat dihidrolisis menjadi glukosa dengan

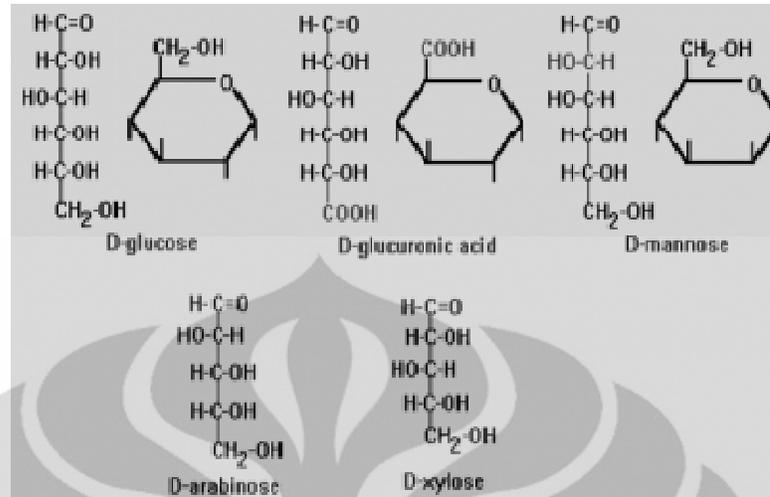
menggunakan asam atau enzim. Selulosa memiliki titik didih yang tinggi serta tidak larut dalam air. Hal ini disebabkan oleh tiga gugus hidroksil yang dimiliki selulosa yang dapat membentuk ikatan hidrogen.



Gambar 2.1 Struktur Selulosa
(Isroi, 2008)

b) Hemiselulosa

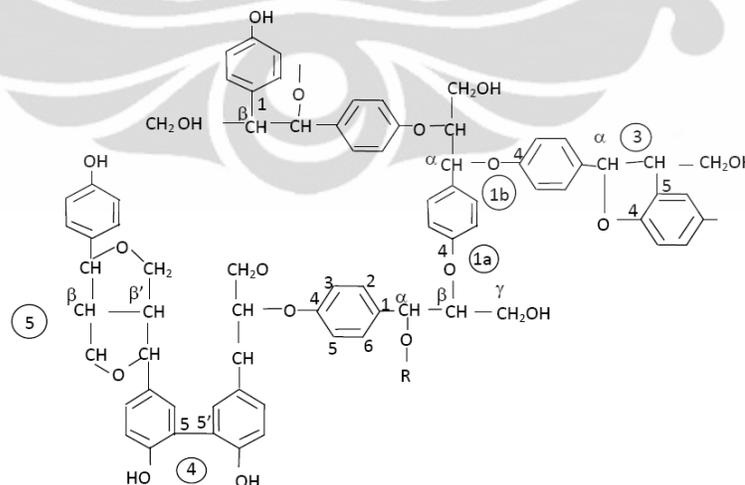
Hemiselulosa mirip dengan selulosa yang merupakan polimer gula. Namun, berbeda dengan selulosa yang hanya tersusun dari glukosa, hemiselulosa tersusun dari bermacam-macam jenis gula. Monomer gula penyusun hemiselulosa terdiri dari monomer gula berkarbon 5 (C_5) dan 6 (C_6), misalnya xylosa, mannososa, glukosa, galaktosa, arabinosa, dan sejumlah kecil rhamnosa, asam glukorolat, asam metal glukoronat, dan asam galaturonat. Xylosa adalah salah satu gula C_5 dan merupakan gula terbanyak kedua di biosfer setelah glukosa. Kandungan hemiselulosa di dalam biomassa lignoselulosa berkisar antara 11%-37% berat kering biomassa. Hemiselulosa lebih mudah dihidrolisis daripada selulosa, tetapi gula C_5 lebih sulit difermentasi menjadi etanol daripada gula C_6 .



Gambar 2.2 Struktur Hemiselulosa
(Isroi, 2008)

c) Lignin

Lignin adalah molekul kompleks yang tersusun dari unit *phenylpropane* yang terikat di dalam struktur tiga dimensi. Lignin adalah material yang paling kuat di dalam biomassa. Lignin memiliki titik leleh yang cukup rendah yaitu 140°C. Zat ini sangat resisten terhadap degradasi, baik secara biologi, enzimatik, maupun kimia. Lignin memiliki rasio dari C:O dan H:O lebih besar dibandingkan dengan fraksi karbohidrat lainnya di dalam biomassa. Hal ini membuat lignin lebih potensial untuk proses oksidasi.



Gambar 2.3 Struktur Lignin
(Manuel Garcia-Perez, 2008)

Sumber daya biomassa dapat diklasifikasikan menjadi empat sektor, yaitu hutan, pertanian, industri, dan sampah.

Tabel 2.1 Klasifikasi sumber daya biomassa

Sektor	Tipe	Contoh
Hutan	Hutan khusus penghasil bahan baku biomassa	Penanaman pohon yang memiliki waktu rotasi cenderung singkat (contoh: pohon <i>willow</i> , pohon <i>poplar</i> , pohon <i>eucalyptus</i>)
	Hasil hutan	Balok kayu dan ranting
Pertanian	Lignoselulosa kering	Tanaman <i>herbaceous</i>
	Minyak, gula dan dan hasil panen yang mengandung kanji	Minyak untuk metilester (contoh: minyak lobak, bunga matahari) Gula untuk etanol (contoh: tebu)
	Residu pertanian	Jerami, ranting-daun dari kebun anggur dan pohon buah
	Zat sisa makhluk hidup	Kotoran hewan, basah dan kering
Industri	Sisa industri	Sampah kayu industri, serbuk gergaji
		Sampah dari industri kertas
Sampah	Lignoselulosa kering	Sampah dari taman dan kebun (contoh: rumput, daun, ranting)
	Sampah yang telah terkontaminasi	Limbah kayu yang telah rusak
		Limbah yang dapat terdegradasi, gas buangan
		Lumpur saluran air

(European Biomass Industry Association, 2009)

Di Indonesia, terdapat berbagai sumber daya alam yang dapat dijadikan sebagai bahan baku biomassa. Tabel 2.2 menjelaskan besar peluang pengembangan biomassa untuk diimplementasikan sebagai energi alternatif di masa mendatang.

Tabel 2.2 Potensi energi alternatif di Indonesia

Sumber	Potensi (MW)	Kapasitas Terpasang (MW)	Pemanfaatan (%)
<i>Large hydro</i>	75.000	4.200	5,600
Biomassa	50.000	302	0,604
<i>Geothermal</i>	20.000	812	4,060
Mini/mikro hidro	459	54	11,764
Energi cahaya	156.487	5	0,00319
Energi angin	9286	0,50	0,00538
Total	311.232	5.373,5	22,03

(Direktur Energi Baru Terbarukan dan Konservasi Energi, 2008)

2.2 Biomassa Kelapa Sawit

Kelapa sawit merupakan tumbuhan yang mampu berkembang dengan baik di daerah tropis. Kelapa sawit memiliki dua daerah asal yang menjadi landasan pembagiannya menjadi dua jenis spesies. Kelapa sawit Afrika, *Elaeis guineensis*, berasal dari Afrika Barat di antara Angola dan Gambia, sedangkan kelapa sawit Amerika, *Elaeis oleifera*, berasal dari daerah di antara Amerika Tengah dan Amerika Selatan.

Urutan spesifik mengenai kelas dan spesies kelapa sebagai berikut (Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian, 2007).

Kingdom : Tumbuhan
 Divisi : *Magnoliophyta*
 Kelas : *Liliopsida*
 Ordo : *Arecales*
 Famili : *Areaceae*
 Jenis : *Elaeis*
 Spesies : *E. guineensis*

Kelapa sawit merupakan salah satu komoditi yang mengalami pertumbuhan sangat pesat di Indonesia. Iklim tropis Indonesia memberikan peluang yang baik untuk pertumbuhan kelapa sawit sehingga terdapat berbagai perusahaan yang bergerak dalam pengolahan kelapa sawit menjadi aneka produk. 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.

Prospek peningkatan kuantitas produk selayaknya diiringi dengan pengoptimalan pemanfaatan setiap komponen yang dapat dieksploitasi untuk setiap biji kelapa sawit. Lebih lanjut tentang potensi kelapa sawit dijelaskan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Kegunaan dari Komponen Kelapa Sawit

Bagian	Subbagian	Kegunaan
Daun	-	kerajinan, tokoferol, nutrien organik, isoenzim
Tangkai bunga	-	nira, gula merah, anggur sawit, vitamin B kompleks, cuka kelapa
Bunga	-	Estragol
Akar	-	tambang/tali
Batang, pelepah	-	arang, <i>pulp</i> , pasta pati, lignin, silose, silitol, bahan kerajinan, kayu kelapa sawit
Buah	daging buah inti/biji cangkang/serat tandan kosong limbah padat	minyak kelapa sawit tepung, testa, bungkil, minyak inti sawit arang, tepung temperung, <i>bio-oil</i> pangan, non pangan, pakan domba, pelet karbon, selulosa, biogas, alkohol, metan, bubur kayu, lignin, <i>bio-oil</i> bungkil, asetop, metan <i>gashio</i>

(Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian, 2007)

Secara fisik, tandan kosong kelapa sawit terdiri dari berbagai macam serat dengan komposisi berupa selulosa 59,7%, hemiselulosa 22,1%, dan lignin 18,1%. Apabila dilihat dari strukturnya, tandan kosong kelapa sawit adalah kumpulan jutaan serat organik yang memiliki kemampuan dalam menahan air yang ada di sekitarnya. Struktur tersebut akan mengalami proses dekomposisi dan degradasi bahan organik sehingga akan mengalami perubahan struktur menjadi serat yang kuat dan fleksibel. Setiap serat mempunyai dimensi 1 mm panjang, 25 μ m lebar, dan 3 μ m tebal. Tabel 2.4 menjelaskan karakteristik tandan kosong kelapa sawit.

Tabel 2.4 Perbandingan karakteristik tandan kosong kelapa sawit dan sumber biomassa lainnya

Karakteristik	Tandan kosong kelapa sawit	Pohon "poplar aspen"	Ampas jagung	Jerami gandum
Komposisi (%)				
Selulosa	59,7	42,3	31	32,4
Hemiselulosa	22,1	31	43	41,8
Lignin	18,1	16,2	13	16,7
Analisis Proximate (wt%)				
Volatilitas	81,90	-	75,17	71,30
Karbon murni	12,60	-	19,25	19,8
Kandungan abu	3,10	0,65	5,58	8,9
Kandungan air	2,40			

(sambungan)

Karakteristik	Tandan kosong kelapa sawit	Pohon “poplar aspen”	Ampas jagung	Jerami gandum
Analisis Ultimate (wt%)				
Karbon	53,78	51,64	43,65	43,20
Hidrogen	4,37	6,26	5,56	5,00
Nitrogen	0,35	-	0,61	0,61
Oksigen	41,05	41,45	43,31	39,40
Sulfur	<0,10	-	0,01	0,11
H/C	0,98			
O/C	0,58			
Nilai kalor (HHV, MJ/kg)	17,08	20,75	17,65	17,51

(dirangkum dari beberapa sumber)

2.3 Bio-oil

Bio-oil merupakan suatu produk biomassa yang tersusun atas campuran uap organik, seperti asam, alkohol, aldehyd, eter, ester, keton, furan, fenol, dan hidrokarbon. Seperti halnya sumber biomassa lain, *bio-oil* terbuat dari bahan organik yang memiliki selulosa, hemiselulosa, dan lignin. *Bio-oil* memiliki karakteristik tertentu yang dijelaskan pada tabel berikut.

Tabel 2.5 Karakteristik *bio-oil*

Penampilan/rupa	Cairan biru tua, coklat kemerahan dan kehijauan, atau hitam.
Bau	Berbau khas, berbau asap tajam.
Kandungan air	15-30% berat, tergantung perlakuan selama proses produksi.

(Qi, 2006)

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

Tabel 2.6 Kandungan spesifik pada *bio-oil* dari berbagai umpan dan bahan bakar fosil

Karakteristik	Bio-oil dari tandan kosong kelapa sawit	Bio-oil dari pohon “poplar aspen”	Bio-oil dari ampas jagung	Bio-oil dari jerami gandum	Diesel
Komposisi (wt%)					
Char	10,76	11	42,2	22	
Gas	14,7	14	13,7	19	
Liquid	72,36	74,1	43,1	54	
Kandungan air	6,04-6,45	5	6,5	9	0,1
Debu	1,03	0,39	11	4,6	
Kandungan organik (wt%)	61,34	58,9	27,3	37	
pH	3				5
Densitas (gr/cm ³)	1,01-1,2				0,83
Komposisi (wt%)					
Karbon	41,86-56,47				86
Hidrogen	7,85-11,47				13,6
Nitrogen	0,1-0,22				0,2
Oksigen	35,46-50,22				0
Sulfur	-				<0,18
H/C					
O/C					
Nilai kalor, HHV	18,63-25,29				46
Viskositas (cSt)	2,04 – 3,04				4

(dirangkum dari beberapa sumber)

2.4 Metode Fast-Pyrolysis

Pirolisis merupakan metode pembakaran biomassa tanpa melibatkan oksigen pada temperatur tinggi. Produk yang dihasilkan dari pirolisis adalah minyak, arang dan gas sintetik. Masing masing produk pirolisis merupakan bahan bakar yang dapat dikonversi berbagai cara. Pirolisis dibagi menjadi beberapa jenis berdasarkan produk utama yang dihasilkan.

Tabel 2.7 Jenis pirolisis dan karakteristiknya

Jenis Pirolisis	Waktu Tinggal	Laju Pemanasan	Suhu (°C)	Produk
Karbonisasi	Harian	Sangat lambat	400	Arang
Konvensional	5-30 menit	Lambat	600	Minyak, gas, arang
<i>Fast pyrolysis</i>	0.5-5 detik	Sangat cepat	450-600	<i>bio-oil</i>
Cairan-flash	< 1 detik	Cepat	< 650	<i>Bio-oil</i>
Gas-flash	< 1 detik	Cepat	< 650	Zat kimia, gas

(sambungan)

Jenis Pirolisis	Waktu Tinggal	Laju Pemanasan	Suhu (°C)	Produk
Ultra pirolisis	< 0.5 detik	Sangat cepat	1000	Zat kimia, gas
<i>Vacuum pyrolysis</i>	2-30 detik	Medium	400	<i>Bio-oil</i>
<i>Hydro pyrolysis</i>	< 10 detik	Cepat	< 500	<i>Bio-oil</i>
<i>Methano pyrolysis</i>	< 10 detik	Cepat	> 700	Zat kimia

(Bridgewater, 2004)

Pirolisis dapat juga dibedakan berdasarkan persentase produk yang dihasilkan seperti penjelasan pada Tabel 2.8.

Tabel 2.8 Persentase produk dari berbagai jenis pirolisis

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

(Czernick, 2002)

Fast pyrolysis merupakan suatu proses pirolisis dengan peningkatan kecepatan kenaikan temperatur. Dengan metode ini dihasilkan produk cairan berupa *bio-oil* hingga 75%. Produk *fast pyrolysis* berupa arang digunakan oleh masyarakat Indonesia untuk berbagai keperluan rumah tangga. Selain itu, arang dapat dihaluskan dan dicampur dengan air untuk dijadikan *slurry*. Produk gas hasil pirolisis langsung digunakan sebagai bahan bakar gas.

Prinsip dasar dari proses *fast pyrolysis* 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, hidroksiasetaldehida; pada gas, seperti metana, hidrogen, karbonmonoksida; dan pada arang, seperti cincin aromatik.

Parameter yang mempengaruhi produk *fast pyrolysis* adalah temperatur, laju alir gas inert, ukuran partikel umpan masuk, dan kondisi pendukung lain (Bridgewater, 1999). Parameter tersebut akan mempengaruhi proses perengkahan yang terjadi pada struktur biomassa. Selain itu, komposisi kandungan kimia penyusun biomassa, seperti kandungan lignin, selulosa, air, dan abu, juga menghasilkan produk yang bervariasi. Jika biomassa mengandung banyak lignin, maka produk yang dihasilkan mengandung banyak unsur fenol. Apabila biomassa mengandung banyak selulosa, maka semakin tinggi kemungkinan dihasilkannya

bio-oil. Kandungan air umpan biomassa mempengaruhi nilai kalor dari *bio-oil*. Apabila semakin tinggi kandungan abunya maka akan produksi arang akan tinggi pula.

Proses *pyrolysis* biomassa dimulai dengan pemotongan ukuran biomassa sesuai dengan ukuran yang diinginkan kemudian direndam dan dikeringkan. Biomassa tersebut dimasukkan ke dalam tungku. Untuk menyediakan panas pada proses ini dilakukan dengan memasukkan udara atau bahan pembawa panas seperti pasir. Penggunaan sistem *cyclone* dan kondenser dapat digunakan untuk mendapatkan hasil yang diinginkan. *Cyclone* digunakan untuk proses pengumpulan produk berupa arang dan kondenser digunakan pada proses kondensasi uap untuk menghasilkan produk *liquid*. Pendinginan yang cepat juga akan mempengaruhi kuantitas produk *liquid* yang diperoleh.

Untuk kondisi operasi proses pirolisis, pada temperatur dibawah 300°C, maka reaksi yang dominan adalah dehidrasi yang menghasilkan gas CO₂, air, dan CO. Produk utama yang dihasilkan adalah arang. Pada temperatur di atas 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 *liquid* yang diharapkan. Namun, bila suhu terlalu tinggi, maka akan terbentuk *secondary gas* yang sukar untuk dikondensasi, sehingga produk utamanya akan berwujud gas. Bila suhu terlalu rendah, komponen *char* akan lebih banyak terbentuk daripada *liquid*. 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*.

2.5 Katalis Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminasilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam susunan rangkanya (Iswara, 2005). Kata *zeolit* berasal dari bahasa Yunani, yaitu *zein* (membuih) dan *lithos* (batu). Penamaan ini sesuai dengan sifat zeolit yang akan membuih bila dipanaskan pada 100° C karena pada zeolit terdapat air yang akan menguap dan membentuk gelembung bila dididihkan (Iswara, 2005).

2.5.1 Jenis dan Struktur Zeolit

Zeolit berdasarkan cara pembuatannya dapat dibagi menjadi dua, yaitu zeolit alam dan zeolit sintetis seperti ZSM-5.

1. Zeolit alam, terbentuk melalui proses alam: zeolitisasi batuan vulkanik dengan air lingkungan pada sistem terbuka maupun tertutup. Kondisi batuan, tanah, dan lingkungan tempat pembentukannya mempengaruhi sifat fisik, kimia, dan struktur material zeolit alam.
2. Zeolit sintetis, yaitu zeolit yang diperoleh melalui proses sintesis. Zeolit sintesis pada lazimnya diproduksi menggunakan metode hidrotermal. Pembuatan zeolit sintetis sangat tergantung pada manfaatnya. Sifat-sifatnya dimodifikasi, dengan memvariasikan kadar unsur aluminium (Al) dan silika (Si). Pada umumnya, zeolit diklasifikasikan menjadi empat kategori.
 - a. Zeolit sintetis berkadar Si rendah ($Si/Al = 1$), di mana kadar Si yang menyebabkan harga rasio Si/Al mendekati 1. Kadar Si yang rendah menyebabkan daya penukaran kation dari zeolit maksimum. Contoh: zeolit A dan X.
 - b. Zeolit sintesis berkadar Si sedang ($Si/Al = 5$), di mana jika dibandingkan dengan zeolit alam, sintetis ini termasuk jenis *clinoptilolit*, *mordenit*, dan *erionit*.
 - c. Zeolit sintetis berkadar Si tinggi ($Si/Al = 10-100$), yang mampu menyerap molekul-molekul nonpolar dan baik digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon. Contohnya adalah ZSM-5, ZSM-11, dan ZSM-21.
 - d. Zeolit Si (100% Si), di mana jenis ini sama sekali tidak mengandung Al, dapat mengeluarkan atau memisahkan suatu molekul organik dari suatu campuran air. Contohnya adalah zeolit silikat.

Zeolit alam biasanya mengandung kation K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , dan Mg^{2+} , sedangkan zeolit sintetis biasanya hanya mengandung kation K^+ atau Na^+ . Pada zeolit alam, adanya molekul air di dalam pori dan oksida bebas di permukaan, seperti Al_2O_3 , SiO_2 , CaO , MgO , Na_2O , K_2O dapat menutupi pori-pori atau situs aktif dari zeolit sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalitik dari zeolit tersebut. Hal ini merupakan alasan perlunya kegiatan aktivasi zeolit sebelum digunakan. Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan secara fisik maupun kimiawi. Secara fisik, aktivasi dapat dilakukan dengan pemanasan pada suhu $300^\circ-400^\circ C$. Aktivasi secara kimiawi dilakukan dengan pencucian zeolit menggunakan asam anorganik, seperti HF, HCl, dan H_2SO_4 untuk menghilangkan oksida pengotor yang menutupi permukaan pori (Aya, 2011).

Berbagai penelitian telah mampu membedakan zeolit berdasarkan jenis mineral yang terkandung di dalamnya. Lebih dari 40 jenis mineral zeolit diidentifikasi dan dipelajari struktur kristal dan sifat fisiknya. Beberapa mineral yang lazim ditemui yaitu analsim, khabasit, klinoptilolit, erionit, ferrierit, heulandit, laumonit, mordenit, natrolit, wairakit. Di Indonesia, jenis klinoptilolit dan mordenit sering ditemukan pada zeolit alam.

Zeolit termasuk kelompok mineral tektosilikat, terdiri dari unit-unit tetrahedral $[AlO_4]^{-5}$ dan $[SiO_4]^{-4}$ yang saling berhubungan melalui atom O. Atom pusat zeolit dapat berupa Si atau alumina. Jika Si yang menjadi atom pusat, maka muatan listrik zeolit akan netral. Bila alumina yang bervalensi tiga menjadi atom pusat, maka akan muncul muatan negatif pada strukturnya. Atom oksigen terletak berdampingan membentuk tetrahedral, dapat berada pada berbagai rasio, dan tersusun dengan berbagai cara. Kerangka yang terbentuk terdiri atas pori-pori, saluran, dan ruang kosong (Atmadiputri, 2010). Muatan negatif tersebut dinetralisasi oleh logam alkali atau alkali tanah. Rumus empiris zeolit adalah:



M adalah logam alkali tanah, n adalah valensi logam, x dan y adalah bilangan bulat positif. Semakin tinggi rasio Si dan Al pada zeolit, maka tingkat keasaman senyawa tersebut akan semakin tinggi.

Zeolit mempunyai struktur berongga dan biasanya diisi oleh air dan kation yang dapat dipertukarkan. Selain itu, zeolit memiliki ukuran pori yang tertentu

dan bisa dimodifikasi. Oleh sebab itu, zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekular, penukar ion, penyerap bahan, dan katalisator.

Ukuran pori diklasifikasikan berdasarkan diameter pori. Ukuran terkecil yaitu mikropori dengan diameter kurang dari 2 nm, ukuran medium disebut mesopori dengan diameter 2 hingga 50 nm, dan ukuran lebih besar adalah makropori dengan diameter lebih besar dari 50 nm (Atmadiputri, 2010).

Berdasarkan ukuran pori, zeolit sebagai katalis dibedakan menjadi tiga kategori sebagai berikut.

- a. Sistem pori cincin 8 oksigen, yaitu ZSM-8 dan ZSM-34.
- b. Sistem pori cincin 10 oksigen, yaitu ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, ZSM-23, dan ZSM-48.
- c. Sistem pori cincin 12 oksigen, yaitu tipe mordenit dan mazite.

Setiap jenis zeolit memiliki struktur pori dan karakteristik tertentu. Struktur pori mordenit berbentuk elips dan saluran *noninterconnected* pada struktur orthorombik. Klinoptilolit merupakan zeolit yang memiliki cincin 8 dan 10 yang dibatasi oleh dua satuan paralel ke sumbu kristalografi. ZSM-5 menunjukkan struktur pori yang unik, terdiri dari dua saluran yang berpotongan, di mana satu saluran lurus dan saluran yang lain berbentuk sinusoidal dan tegak lurus terhadap bentuknya. Kedua sistem saluran memiliki 10 cincin pembuka berbentuk elips dengan diameter $0,55 \text{ \AA}$ (Meier, 1992).

2.5.2 Penggunaan Zeolit

Dengan struktur kristal, kerangka, dan komposisinya, zeolit digunakan untuk proses adsorpsi, penukar ion, dan katalis. Setelah dilakukannya berbagai penelitian oleh para ahli kimia dan mineral, penggunaan zeolit semakin meluas dalam beberapa dekade. Penggunaan zeolit mulai menyentuh sektor pertanian, peternakan, perikanan, pelestarian lingkungan, dan industri perminyakan.

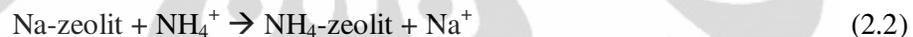
2.5.2.1 Zeolit sebagai Adsorben

Proses pemisahan menggunakan zeolit didasarkan atas sifat utama zeolit yang selektif terhadap molekul sehingga hanya dapat menerima satu jenis molekul untuk lewat, sedangkan molekul lain akan ditahan. Dengan sifat tersebut, maka penggunaan zeolit dapat dipakai pada proses pemisahan campuran gas/cairan dan

pengeringan gas. Khabasit merupakan zeolit pertama yang diketahui dapat mengadsorb dan menahan molekul kecil, seperti asam formiat dan methanol, tetapi tidak dapat menyerap benzena dan molekul yang lebih besar. Khabasit telah digunakan secara komersial untuk mengadsorb gas polutan SO₂ yang merupakan emisi dari cerobong asap (Aya, 2010). Selain khabasit, zeolit lain juga digunakan sebagai adsorben zat warna brom.

2.5.2.2 Zeolit sebagai Penukar Ion

Kemampuan zeolit sebagai penukar ion tergantung pada banyaknya kation tukar pada zeolit. Banyaknya kation tukar pada zeolit ditentukan oleh banyaknya kation Si⁴⁺ yang diganti oleh kation lain yang bervalensi tiga atau lima (Atmadiputri, 2010). Pada zeolit alam Si⁴⁺ biasanya digantikan oleh kation Al³⁺ sehingga kapasitas tukar kation ditentukan oleh perbandingan Si terhadap Al. Kation tukar pada zeolit dapat dipertukarkan dengan kation lain dari logam alkali atau alkali tanah yang lain karena kation tukar tidak terikat dalam rangka zeolit oleh empat atom oksigen seperti Si⁴⁺ dan Al³⁺. Contoh pertukaran kation dengan Na sebagai logam alkali adalah sebagai berikut.



Beberapa jenis zeolit mempunyai afinitas besar terhadap kation tertentu. Klinoptilolit merupakan jenis zeolit yang digunakan untuk membersihkan sampah radioaktif. Bahkan, zeolit digunakan untuk membersihkan senyawa radioaktif pada insiden Chernobyl dan Three-Mile Island (Aya, 2011). Zeolit juga mampu mengurangi tingkat pencemaran logam berat pada lingkungan, seperti Pb²⁺, Cu²⁺, Mn²⁺, Ni²⁺.

2.5.2.3 Zeolit sebagai Katalis

Zeolit merupakan katalis yang efektif untuk proses alkilasi hidrokarbon, isomerisasi, dan perengkahan. Tiga sifat zeolit yang berperan dalam fungsinya sebagai katalis adalah penyaring molekul untuk menyeleksi peraksi, hasil antara, dan produk akhir; pusat asam; dan rasio Si/Al.

Zeolit dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi katalitik. Ciri paling khusus dari zeolit adalah ruang kosong yang membentuk saluran di dalamnya. Bila zeolit digunakan pada proses katalitik, akan terjadi difusi molekul ke dalam ruang bebas antar kristal dan reaksi kimia di permukaan saluran tersebut.

Zeolit dimanfaatkan sebagai katalis karena tersedianya pusat aktif dalam sistem pori katalis. Sistem pori ini berhubungan dengan sifat kristal dari zeolit. Zeolit dapat berfungsi sebagai katalis asam karena kationnya dapat dipertukarkan. Sebagai contoh, zeolit alam umumnya memiliki kation jenis alkali (misalnya Na^+), jika kation ini dipertukarkan dengan NH_4^+ yang diikuti pemanasan, maka pada permukaan zeolit akan terdapat ion H^+ . Secara katalitik, ion berfungsi sebagai pusat aktif (inti aktif).

Fungsi zeolit sebagai katalis pada sumber energi alam adalah membantu mempercepat reaksi seperti yang dijelaskan sebagai berikut (Atmadiputri, 2010).

1. Perengkahan

Pemotongan rantai hidrokarbon panjang (jumlah atom C banyak) menjadi hidrokarbon pendek dengan jumlah atom C sedikit. Penggunaan zeolit sebagai katalisator untuk perengkahan hidrokarbon dimulai sejak tahun 1960, kemudian berkembang menggantikan pemakaian katalisator mineral aluminosilikat amorf. Gugus yang berperan dalam proses katalitik adalah situs asam pada zeolit, yaitu keasaman gugus hidroksi yang tergabung dengan aluminium tetrahedral (Rahman, dkk. 2002). Beberapa contoh reaksi perengkahan yang memakai zeolit misalnya perengkahan pada n-heptana, n-heksana, minyak, residu, dan minyak mentah. Proses lain misalnya pada fluida (minyak gas), 3-metil pentane, parafin, dan minyak bumi.

2. Isomerisasi parafin

Dengan isomerisasi, normal parafin dan parafin bercabang sedikit dapat diubah menjadi hidrokarbon dengan cabang banyak dengan bilangan oktan yang tinggi. Untuk proses ini, lebih baik digunakan zeolit X atau Y yang mengandung ion Pb karena zeolit yang mengandung Ca tidak aktif untuk isomerisasi.

Dalam rangka peningkatan kualitas produk *bio-oil*, digunakan katalis yang berperan dalam menurunkan energi aktivasi, mempercepat reaksi, dan mengarahkan reaksi untuk membentuk produk yang diinginkan. Katalis zeolit ZSM-5 biasanya menjadi pilihan untuk dilibatkan dalam proses pembuatan *bio-oil* karena mampu merengkahkan senyawa sehingga kualitas produk *bio-oil* menjadi meningkat.

Tabel 2.9 Kandungan *bio-oil* dari umpan pohon jepang

Kandungan (% wt)	Bio-oil dari pohon Jepang	Bio-oil dari pohon Jepang dengan katalis HZSM-5
Berbagai asam	3	1,5
Aromatik	0,05	5,5
Oksigenat	21	15
Fenol	41	52

2.6 Sintesis ZSM-5 dengan Metode Hidrotermal

ZSM-5 merupakan salah satu jenis zeolit sintesis yang dikembangkan oleh para peneliti *Mobile Oil Corp* pada tahun 1960. Material ini dibuat dari sistem campuran yang terdiri dari kation logam alkali dalam kation organik atau kompleks. ZSM-5 bermanfaat sebagai katalis untuk berbagai jenis reaksi, di mana katalis ini telah digunakan secara luas di industri petroleum untuk reaksi isomerisasi hidrokarbon.

ZSM-5 merupakan zeolit sintetik yang mempunyai permukaan asam dan struktur jaringan pori yang luas serta homogen. Struktur kerangka jenis bahan aluminosilikat pada ZSM-5 terbentuk dari bahan dasar pembangun berupa tetrahedron atom silikon atau aluminium. Kemampuan ZSM-5 untuk mempercepat banyak reaksi sangat terkait dengan sifat keasamannya dan parameter penting ZSM-5 dapat dikontrol dengan rasio Si/Al. Namun, beragamnya variasi Si/Al sama sekali tidak mempengaruhi struktur kerangka ZSM-5, tetapi diharapkan dapat menyebabkan pertukaran dalam asam dan distribusi kekuatan asam.

Selain itu, ZSM-5 memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi serta *yield* ringan campuran hidrokarbon cair (C_1 - C_3) maupun gas ($>C_5$) (Costa, dkk. 1992). ZSM-5 merupakan katalis yang memiliki toleran yang cukup tinggi terhadap air sehingga masih dapat teraktivasi walaupun intensitas kontak dengan air cukup tinggi. Oleh karena sifatnya inilah ZSM-5 dipilih sebagai katalis untuk konversi katalitik aseton menjadi hidrokarbon. Namun, umumnya katalis jenis zeolit mudah mengalami deaktivasi, tidak terkecuali pada ZSM-5. Hal ini disebabkan terbentuknya *coke* yang menutupi pori-pori dan inti aktif katalis.

Sintesis ZSM-5 telah banyak dilakukan dengan berbagai macam prosedur dan reaktan dengan tujuan untuk mendapatkan kristal ZSM-5 dengan ukuran yang

lebih besar dan seragam, serta untuk mempelajari peran dan pengaruh senyawa organik yang selalu ditambahkan dalam sintesis ZSM-5.

ZSM-5 disintesis dengan metode hidrotermal, yaitu reaksi yang berlangsung pada suhu dan tekanan yang tinggi ($>100^{\circ}\text{C}$, $> 1\text{ bar}$) dalam larutan *aqueous* dan kondisi *closed system* (Atmadiputri, 2010). Teknik sintesis hidrotermal bukan hanya diterapkan untuk sintesis zeolit dan material berpori sejenisnya, tetapi juga banyak diaplikasikan untuk preparasi material inorganik penting seperti konduktor superionik, sensor kimia, *electronically conducting solid*, material magnetik, dan *luminescence phosphor*. Teknik hidrotermal ini memiliki beberapa keuntungan di antaranya meningkatkan kereaktifan reaktan, mudah untuk melakukan pengontrolan larutan atau reaksi interfasa, pembentukan fasa metastabil, dan menghasilkan fasa kondensasi yang unik.

Temperatur dan tekanan tinggi pada kondisi hidrotermal akan mengakselerasi laju reaksi ion kompleks, intensitas reaksi hidrolisis, mengubah potensial reduksi oksidasi reaktan. Oleh sebab itu, kondisi hidrotermal akan meningkatkan kereaktifan reaktan dengan kelarutan yang rendah pada temperatur lingkungan. Konstanta dielektrik air akan meningkat seiring dengan peningkatan temperatur dan tekanan. Dengan kata lain, kepolaran air semakin meningkat.

Viskositas air menurun dengan meningkatnya temperatur sehingga mobilitas molekul atau ion dalam air pada kondisi hidrotermal akan meningkat secara signifikan. Secara umum pada kondisi hidrotermal, air memiliki peranan sebagai pelarut, mengubah sifat fisika dan kimia reaktan dan produk, mengakselerasi reaksi, serta ikut bereaksi bersama reaktan lainnya pada beberapa reaksi. Proses sintesis teknik hidrotermal biasanya dilakukan dengan *seal* untuk mencegah keluarnya panas atau kebocoran lainnya. Untuk skala laboratorium biasanya digunakan *autoclave stainless steel*.

2.6.1 Bahan Sintesis Zeolit

Proses zeolit harus dilakukan pada kondisi yang sangat steril dan harus bebas pengotor. Pembentukan kristal zeolit sangat sensitif sehingga bila terdapat sedikit saja pengotor saat sintesis, maka akan dapat mempengaruhi proses nukleasi dan pertumbuhan kristal, bahkan beberapa dapat mengakibatkan terbentuknya nukleat lain selain ZSM-5. Oleh sebab itu, pemilihan dan perlakuan

terhadap sumber material untuk sintesis zeolit sangat penting dilakukan. Material penting yang dilibatkan dalam sintesis zeolit adalah sebagai berikut.

a. Air Demineralisasi

Air demineralisasi berperan sebagai agen mineralisasi sehingga dalam perhitungan berat dan komposisi reaktan, kadar air yang diperlukan harus turut diperhitungkan. Perhitungan kadar air harus mempertimbangkan kandungan air di dalam setiap reaktan hidrat, kandungan air dalam reaktan oksida, dan kandungan air bebas pada reaktan lainnya. Oleh sebab itu, penggunaan air saat sintesis merupakan pengurangan jumlah air total yang dibutuhkan dengan kandungan air pada reaktan lainnya yang turut digunakan bersama untuk sintesis zeolit.

b. Sumber Silika

Zeolit dengan kadar alumina yang rendah dapat disintesis menggunakan fume silika sebagai sumber silika. Kandungan air pada fume silika sangat rendah, yaitu 3% dari berat fume silika. Produk yang dihasilkan dengan menggunakan fume silika sebagai sumber silika tanpa penambahan sumber silika adalah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ kurang dari 20.000. Tetrametil dan tetraetil ortosilikat juga dapat digunakan sebagai larutan prekursor untuk sumber silika, di mana senyawa tersebut memiliki tingkat kemurnian yang sangat tinggi (hampir tidak terdapat kontaminan) dan menghasilkan *yield* rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ produk yang sangat tinggi.

Saat sumber silika dicampurkan dengan air, akan terjadi hidrolisis silika yang menghasilkan asam silikat $\text{Si}(\text{OH})_4$. Hidrolisis berlangsung pada pH basa melalui reaksi nukleofilik yang melibatkan ion OH^- dan Si-O^- . Hidrolisis merupakan proses menempelnya ion hidroksida pada inti logam. Berikut reaksi hidrolisis yang terjadi, dengan tetraortosilikat sebagai larutan prekursor silika.



c. Sumber Alumina

Beberapa sumber alumina yang biasa digunakan untuk mensintesis zeolit adalah aluminium nitrat, aluminium sulfat, dan natrium alumina. Saat berlangsungnya pengadukan senyawa prekursor alumina, muncul energi tumbukan antar molekul yang selanjutnya menjadi energi aktivasi sehingga terjadi reaksi anti-hidrat. Reaksi tersebut dijelaskan sebagai berikut, dengan alumina sulfat hidrat sebagai senyawa prekursor alumina.



Selanjutnya, kondisi larutan yang asam dapat mengakselerasi proses disosiasi ionik $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ dan H_2O .



Berlangsungnya proses pengadukan dapat menyebabkan homogenisasi dari larutan yang ada. Efek difusivitas dari pengadukan dapat membantu tingkat kelarutan setiap spesi ion. Maka, ion Al^{3+} akan bereaksi dengan O^{2-} untuk membentuk Al_2O_3 . Reaksi dengan air akan menghasilkan :



2.6.2 Proses Pembentukan Gel Aluminosilikat

Pencampuran larutan silika (bersifat basa) ke dalam larutan alumina (bersifat asam) akan membentuk garam alkali yang memiliki efek elektrolitikkuat terhadap gel sehingga letupan-letupan kecil pun terjadi di wadah reaksi (Feijen, 1994). Pembentukan gel berwarna putih mengindikasikan terbentuknya suatu senyawa baru. Gel yang terbentuk mengandung nukleat yang dapat berkembang menjadi kristal ZSM-5.

Pada saat pencampuran larutan silika dengan alumina, terjadi perubahan pH yang drastis pada masing-masing larutan. Larutan silika mengalami penurunan pH. Sedangkan larutan alumina mengalami kenaikan pH. Kondisi tersebut menyebabkan efek tertentu pada masing-masing larutan. Kenaikan pH menyebabkan aluminium oksida di dalam larutan alumina berubah menjadi anion, seperti reaksi berikut.

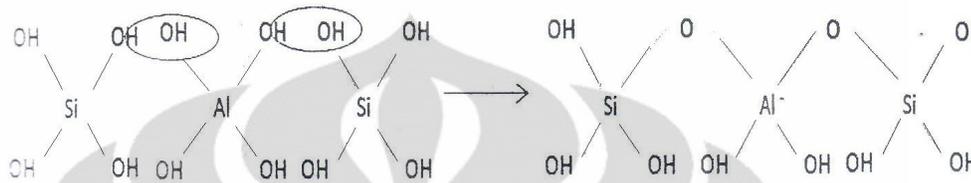


Selain itu, monomer silika mengalami polimerisasi akibat penurunan pH. Pada pH di atas 7 (kondisi basa), laju kelarutan berada pada kondisi maksimum yang mengakibatkan monomer silika akan terionisasi sehingga monomer akan tumbuh tanpa mengalami gelasi atau agregasi.

Pembentukan gel aluminosilkat terjadi melalui dua mekanisme, yaitu reaksi hidrolisis kondensasi polimerisasi dan melalui polimerisasi-depolimerisasi. Kedua mekanisme ini berlangsung secara simultan dan terjadi melalui dua mekanisme yang terpisah satu sama lain. Ketika larutan silika yang mengandung

monomer Si(OH)_4 dicampurkan ke dalam larutan alumina yang mengandung kation Al(OH)_4^- , maka terjadi reaksi kondensasi yang diikuti polimerisasi menghasilkan ikatan Si-O-Al yang merupakan *building block* bagi ZSM-5.

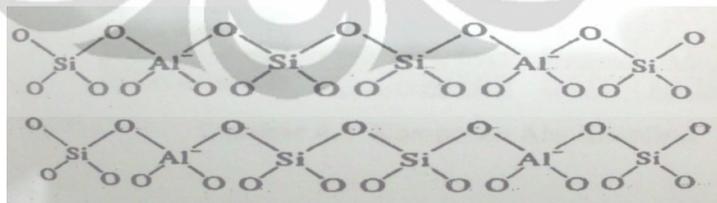
Berikut reaksi yang terjadi saat pencampuran larutan.



Gambar 2.4 Reaksi Kondensasi Si(OH)_4 dan Al(OH)_4^-

Reaksi kondensasi di atas terjadi pada dua monomer silika dan satu monomer alumina. Pada saat kedua larutan dicampurkan, terdapat ratusan monomer silika dan alumina yang bereaksi kondensasi. Reaksi kondensasi tidak hanya terjadi secara menyamping, tetapi juga terjadi pada molekul OH yang berada pada bagian bawah sehingga semua ion hidrogen pada *framework* silika akan tertarik oleh anion hidroksil dari *framework* alumina menghasilkan H_2O .

Selanjutnya O^- pada *framework* silika yang tidak stabil akibat tertariknya ion hidrogen oleh anion hidroksil dari *framework* alumina akan menstabilkan diri dengan membentuk ikatan dengan Al sehingga *framework* Al bermuatan negatif. Demikian seterusnya sehingga terbentuk *framework* Si-O-Al-O-Si-O-Si-O-Al. Reaksi kondensasi diikuti dengan reaksi polimerisasi sehingga menghasilkan kompleks *framework* ikatan Si-O-Al seperti Gambar 2.5.



Gambar 2.5 Framework Si-O-Al

2.6.3 Proses Nukleasi

Nukleasi merupakan proses terbentuknya nukleat-nukleat yang akan mengawali proses pertumbuhan kristal. Nukleat tersebut dapat dikatakan juga sebagai inti kristal dan dapat mengalami pertumbuhan yang semakin besar atau tidak tumbuh sama sekali dan tetap menjadi nukleat. Beberapa hal penting dalam proses nukleasi di antaranya sebagai berikut (Breck, 1974).

1. Laju nukleasi meningkat seiring dengan peningkatan proses *undercooling* atau dengan kata lain seiring dengan kenaikan kestabilan. Namun, viskositas menurun seiring dengan peningkatan proses penurunan temperatur (*undercooling*).
2. Proses nukleasi tidak dapat diamati pada periode inkubasi.
3. Peningkatan waktu inkubasi dapat berubah secara signifikan oleh adanya sedikit saja perubahan komposisi.

Mekanisme nukleasi pada sistem cair-padat dapat dibagi menjadi dua kategori (Atmadiputri, 2010).

1. *Primary Nucleation*

a. Nukleasi homogen

Proses nukleasi berlangsung dalam fasa cair, di mana pencampuran reaktan-reaktan untuk mensintesis zeolit akan menghasilkan suatu larutan homogen yang di dalamnya dapat terinisiasi proses nukleasi pada kondisi operasi yang tepat.

b. Nukleasi heterogen

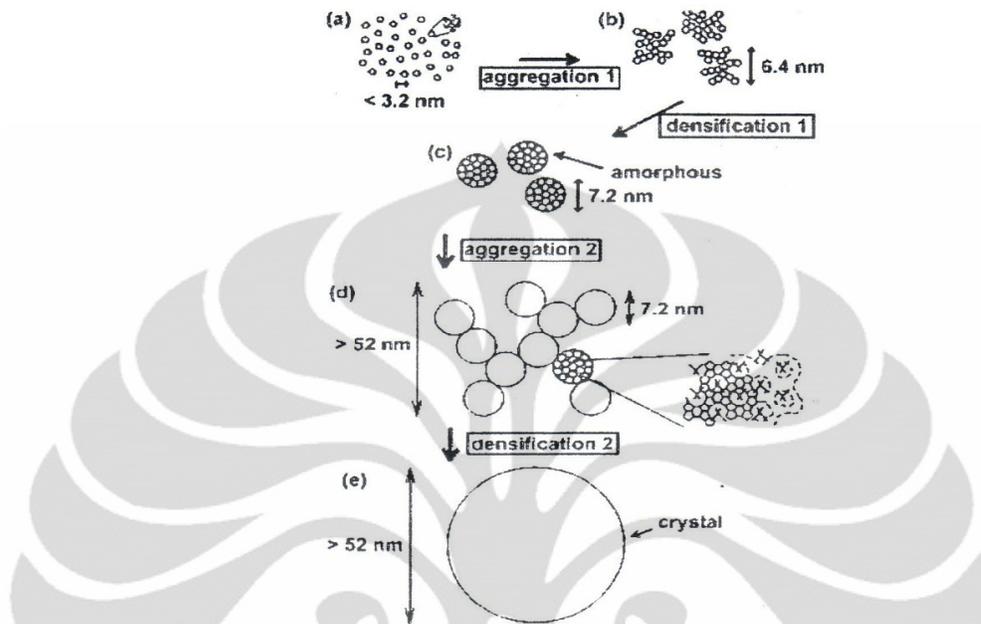
Proses nukleasi berasal dari larutan amorf. Pencampuran reaktan-reaktan untuk sintesis akan menghasilkan suatu larutan gel yang terdiri dari dua fasa, yaitu cair dan padat. Pada proses *gel aging*, nukleat pada fasa gel dapat berkontak dengan fasa cair. Hal ini baik untuk mempercepat proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Namun, bila proses *gel aging* dilakukan terlalu lama, maka nukleat yang terbentuk akan terlarut bersama fasa cair. Hal ini sangat mempengaruhi proses nukleasi dan pertumbuhan kristal. Meskipun demikian, proses nukleasi heterogen lebih banyak digunakan daripada nukleasi homogen.

2. *Secondary Nucleation*

Secondary nucleation diakselerasi oleh kehadiran *parent crystal* pada fasa yang sama dan terjadi dengan energi aktivasi yang lebih rendah daripada *primary nucleation*. *Parent crystal* dapat berupa *seed* yang ditambahkan saat proses sintesis. Mekanisme *secondary nucleation* diinduksi oleh beberapa hal, yaitu *fluid shear*, *contact breeding*, dan *fracture*. Ketiganya membutuhkan pergerakan fluida yang cukup untuk menghancurkan *parent crystal*. *Secondary nucleation* dapat dipicu dengan cara agitasi atau pengadukan dengan menggunakan stirrer.

2.6.4 Pertumbuhan Kristal Zeolit

Mekanisme pertumbuhan kristal dijelaskan pada gambar di bawah ini.



Gambar 2.6 Mekanisme Pertumbuhan Kristal ZSM-5 (Atmadiputri, 2010)

Mekanisme pertumbuhan kristal pada zeolit merupakan suatu proses kompleks yang melibatkan banyak fenomena kimia dan fisika. Pada Gambar (a), nuklei terbentuk dari fasa hidrogel dengan ukuran diameter kurang dari 3,2 nm. Selanjutnya nuklei-nuklei yang terbentuk akan mengalami agregasi tahap pertama (Gambar b) sehingga nuklei yang berdekatan akan saling bergabung untuk membentuk agregat dengan ukuran diameter yang otomatis ikut membesar hingga mencapai 6,4 nm.

Pada Gambar (c), agregat yang terbentuk akan mengalami densifikasi tahap pertama menjadi gumpalan dengan pori yang lebih tersusun. Pada Gambar (d) terjadi proses agregasi tahap dua. Pada tahap ini, amorf zeolit yang terbentuk akan membesar dan terus tumbuh, lalu bergabung dengan amorf lainnya untuk membentuk molekul besar dengan diameter lebih dari 52 nm. Tahap terakhir yaitu Gambar (e), di mana terjadi proses densifikasi tahap kedua. Pada tahap ini akan terbentuk kristal zeolit karena adanya pertumbuhan senyawa amorf yang terus membesar.

Secara umum, pertumbuhan kristal memiliki karakteristik sebagai berikut.

1. Laju pembentukan benih kristal atau nukleus yang stabil meningkat seiring dengan peningkatan kondisi *supersaturation* atau *undercooling*, biasanya meningkat dengan cara pengadukan. Kristal tidak akan terbentuk, kecuali pada kondisi *undercooling* atau *supersaturation* yang rendah.
2. Pada kondisi yang sama, struktur atau bentuk kristal yang berbeda akan terbentuk pada laju pembentukan yang berbeda pula.

Keberhasilan proses nukleasi ditentukan secara kinetika dan dikarakterisasi oleh adanya waktu induksi yang dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu temperatur dan jenis kation organik yang digunakan. Laju pertumbuhan material baru dari kristal pada proses pertumbuhan kristal dan sebagian kecil di antaranya dipengaruhi oleh beberapa faktor, yaitu kenaikan temperatur.

Fakta ini berkebalikan dengan proses nukleasi. Laju nukleasi meningkat sangat cepat dengan kenaikan waktu hingga mencapai titik maksimum, lalu akan turun secara signifikan. Hal ini dikarenakan adanya kompetisi antara proses nukleasi dengan proses pertumbuhan kristal. Pada proses pertumbuhan kristal, diperlukan nutrisi kimia yang diambil dari nukleat yang terbentuk sehingga laju nukleasi akan meningkat hingga titik tertentu, yakni titik saat pertumbuhan kristal mulai berlangsung dan membutuhkan banyak nutrisi kimia yang diambil dari nukleat sehingga mengakibatkan penurunan laju nukleasi. Variabel yang mempengaruhi proses kristalisasi di antara sebagai berikut (Atmadiputri, 2010).

1. Temperatur

Baik laju nukleasi maupun laju pembentukan kristal akan meningkat seiring dengan kenaikan temperatur. Waktu induksi pada pembentukan zeolit menurun secara cepat dengan adanya kenaikan temperatur. Temperatur mempengaruhi proses keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi.

2. pH

Kenaikan pH pada temperatur konstan akan mempengaruhi kinetika reaksi, begitu juga apabila temperatur naik pada pH yang konstan. Waktu induksi menurun seiring dengan kenaikan pH. pH mempengaruhi proses keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi dari aluminosilikat. Dengan kata lain, ukuran dari aluminosilikat akan meningkat seiring dengan penurunan pH. Perbedaan ukuran

pada *building blocks* menyebabkan perbedaan struktur kristal yang akan terbentuk.

3. Rasio Si/Al

Rasio mol Si/Al akan mempengaruhi morfologi kristal yang terbentuk. Semakin tinggi rasio mol Si/Al, maka persentase kristalinitas akan semakin tinggi dan ukuran rata-rata kristal yang terbentuk akan semakin kecil.

4. Jenis kation organik atau ligan

Keseimbangan polimerisasi dan depolimerisasi dapat dipengaruhi oleh efek kestabilan dari jenis kation atau ligan tertentu dan sumber reaktan tertentu. *Building blocks* dan kation organik bersama-sama akan membentuk struktur kerangka kristal zeolit. Jenis kation atau ligan yang berbeda akan menghasilkan kerangka struktur yang berbeda pula.

5. Waktu

Kebanyakan struktur zeolit adalah metastabil yaitu tidak terlalu terstabilkan secara hidrotermal. Oleh karena itu, dengan meningkatkan waktu kristalisasi, zeolit yang terbentuk akan terkristalisasi menjadi *denser structure*.

6. Konsentrasi

Reaksi dengan volume yang lebih besar menghasilkan rasio $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang lebih besar pula pada produk.

7. Sumber silika

Sumber silika yang banyak mengandung monomer-monomer akan menghasilkan ukuran kristal rata-rata yang lebih kecil, sedangkan sumber silika yang banyak mengandung polimer akan menghasilkan ukuran kristal yang lebih besar.

2.7 Nanokatalis

Pada tahun 1974, istilah nanoteknologi pertama kali dipopulerkan oleh peneliti Jepang, Norio Taniguchi (LIPI, 2005). Nanoteknologi merupakan teknologi yang mampu mengerjakan ketepatan lebih kecil dari satu mikrometer. Pengertian yang terkandung di dalam dunia nanoteknologi lebih dari sekadar miniaturisasi dalam skala nanometer, melainkan suatu istilah dari teknologi yang

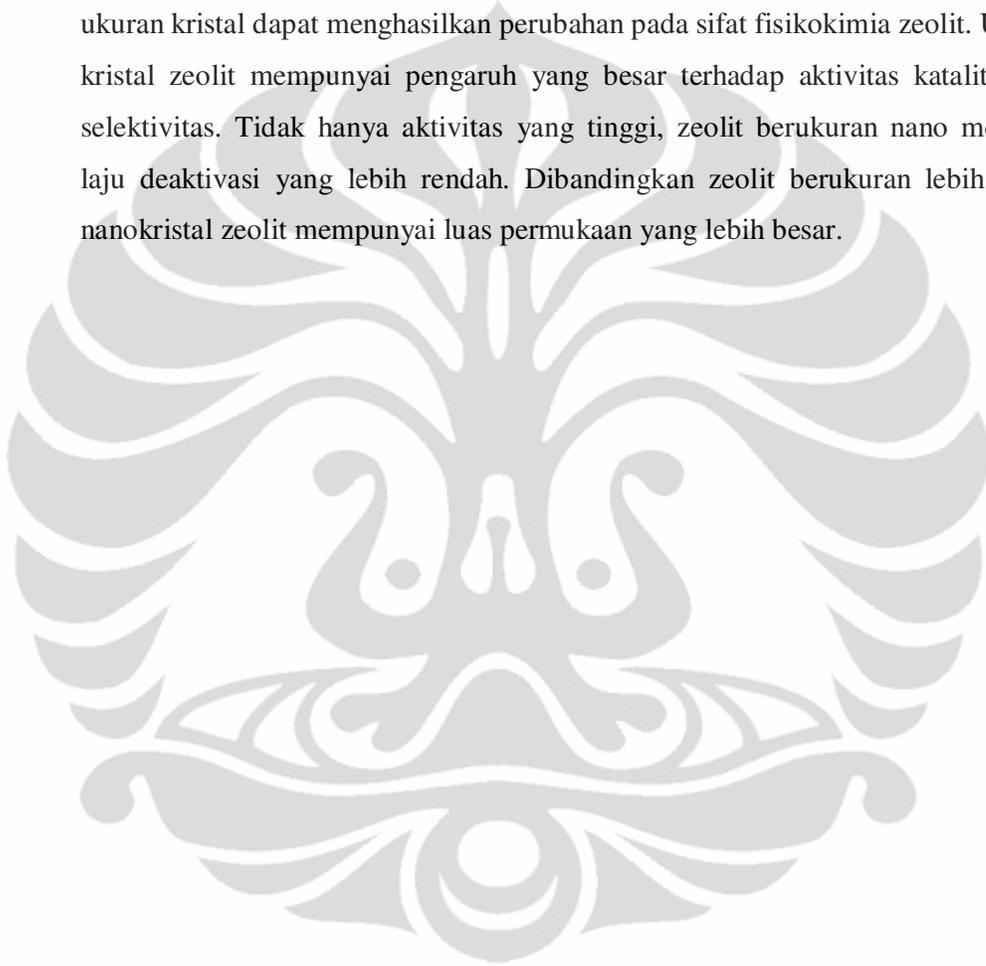
diaplikasikan di seluruh aspek kehidupan manusia dan memberikan signifikansi yang besar terhadap peningkatan manfaat suatu material.

Material yang berskala nano dengan kisaran antara 1-100 nanometer disebut nanomaterial. Dengan ukuran nano, sifat material lebih menguntungkan. Sifat dari nanomaterial berbeda dan jauh lebih baik jika dibandingkan dengan bentuknya yang lebih besar dan tersedia dalam bentuk polikristalin. Hal ini bergantung pada struktur mikro yang ditentukan oleh komposisi kimia, ukuran *grain*, struktur atom, orientasi kristalografi, nomor koordinat, dan dimensionalitas (Raffi, 2007). Dengan pengaruh dimensi kristalnya, fraksi volum atom pada nanomaterial terletak pada batas *grain* yang memberikan sifat khusus.

Berikut beberapa keunggulan dari material yang berukuran nano (Aya, 2010).

1. Sifat elektrik. Nanomaterial mempunyai energi yang lebih besar daripada material berukuran normal karena nanomaterial memiliki luas permukaan yang lebih besar. Misalnya, baterai logam nikel-hidrida yang terbuat dari nanokristal nikel dan hidrida membutuhkan sedikit *recharging* dan memiliki masa hidup yang lebih lama.
2. Sifat magnetik. Tingkat kemagnetan akan meningkat dengan penurunan ukuran butiran partikel dan kenaikan luas permukaan per satuan volume partikel sehingga nanomaterial memiliki sifat yang bagus dalam meningkatkan sifat kemagnetan.
3. Sifat mekanik. Nanomaterial memiliki kekerasan dan ketahanan terhadap goresan yang lebih besar apabila dibandingkan material berukuran normal. Dengan adanya sifat ini, nanomaterial diterapkan dalam industri otomotif untuk digunakan pada busi.
4. Sifat optik. Sistem nanokristal memiliki sifat optikal yang berbeda dengan sifat kristal konvensional. Dengan perkembangan teknologi dari material mendukung perkembangan sifat nanofotonik.
5. Sifat kimia. Dengan adanya peningkatan luas permukaan area, nanomaterial memiliki aktivitas kimia yang lebih tinggi. Sifat ini mendukung berkembangnya ilmu bagi nanokatalis dan nanopartikel.

Dalam beberapa dekade, berbagai penelitian mulai dititikberatkan terhadap sintesis katalis yang bersifat nanokristal. Dalam hal ini, sintesis katalis zeolit berukuran nano merupakan salah satu bidang penelitian yang paling diminati. Di beberapa aplikasi penggunaannya, zeolit dengan ukuran kristal kurang dari 100 nm berpotensi untuk menggantikan zeolit berukuran konvensional. Penurunan ukuran kristal dapat menghasilkan perubahan pada sifat fisikokimia zeolit. Ukuran kristal zeolit mempunyai pengaruh yang besar terhadap aktivitas katalitik dan selektivitas. Tidak hanya aktivitas yang tinggi, zeolit berukuran nano memiliki laju deaktivasi yang lebih rendah. Dibandingkan zeolit berukuran lebih besar, nanokristal zeolit mempunyai luas permukaan yang lebih besar.



BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Rancangan Penelitian

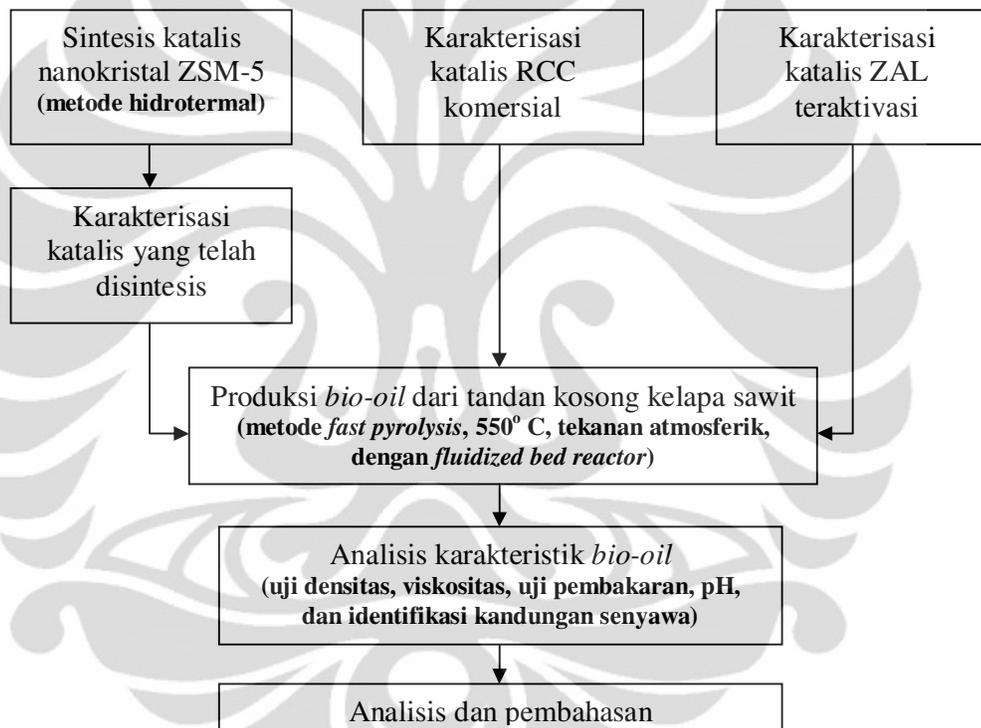
Penelitian dilakukan di laboratorium Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia. Adapun tujuan utama penelitian ini adalah untuk memperoleh produk *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit menggunakan metode *fast pyrolysis* dengan katalis zeolit. Empat kegiatan utama selama penelitian adalah melakukan sintesis dan preparasi beberapa jenis katalis zeolit, melakukan uji karakterisasi katalis, memproduksi *bio-oil*, dan menganalisis perolehan *bio-oil*. Penelitian ini menggunakan tiga jenis katalis zeolit, yaitu nanokristal ZSM-5, RCC komersial, dan zeolit alam lampung (ZAL) teraktivasi.

Katalis nanokristal ZSM-5 diperoleh dengan melakukan sintesis di laboratorium. Tiga bahan utama, yaitu tetraortosilikat, tetrapropil ammonium hidroksida, dan aluminium sulfat hidrat didapatkan dari distributor yang menyalurkan barang dari Aldrich Singapura. Setelah bahan dan alat disiapkan, dilakukan sintesis katalis nanokristal ZSM-5 dengan metode hidrotermal. Pada pembahasan selanjutnya, penamaan jenis zeolit ini disebut katalis sintesis.

Katalis RCC komersial yaitu jenis katalis zeolit sintesis yang diperoleh dari PT Pertamina. Tipe dan nama katalis zeolit tidak dinyatakan secara resmi dari PT Pertamina. RCC komersial ini lazim digunakan pihak perusahaan untuk membantu reaksi perengkahan. Sementara itu, jenis katalis ketiga adalah ZAL yang diberikan perlakuan kimiawi. Jenis katalis ini tidak disintesis dan diberikan perlakuan di dalam penelitian ini, melainkan didapatkan dari penelitian lain dengan menggunakan prosedur aktivasi kimiawi tertentu (Muliawati, 2011). Di pembahasan selanjutnya, katalis yang diperoleh dari PT Pertamina disebut RCC komersial, sedangkan katalis ZAL yang diberi perlakuan kimiawi disebut katalis zeolit alam lampung teraktivasi teraktivasi. Dengan demikian, dalam penelitian ini dilakukan satu sintesis katalis nanokristal ZSM-5 serta perolehan dua katalis jadi berupa RCC komersial dan ZAL teraktivasi. Ketiga jenis zeolit ini selanjutnya dikarakterisasi dengan XRD, XRF, EDX, dan SEM.

Setelah ketiga katalis siap untuk digunakan, dilakukan produksi *bio-oil*. Dilakukan empat kali produksi *bio-oil*, yaitu produksi tanpa katalis, dengan katalis nanokristal ZSM-5 yang disintesis di laboratorium, dengan katalis RCC komersial, dan dengan katalis zeolit alam lampung teraktivasi.

Produk *bio-oil* selanjutnya dianalisis untuk mendapatkan karakteristik utamanya. Beberapa uji yang dilakukan adalah uji densitas, viskositas, uji pembakaran, pH, dan identifikasi kandungan senyawa. Gambar 3.1 menunjukkan bagan penelitian yang diterapkan.



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Variabel Penelitian

Variabel yang diamati di dalam penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Variabel bebas, yaitu variabel yang menjadi variasi di dalam penelitian di mana diharapkan diperoleh suatu kecenderungan hasil dan kesimpulan yang tepat. Variabel bebas di dalam penelitian ini adalah variasi kekristalan katalis zeolit yang digunakan. Produksi *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit dilakukan sebanyak empat kali, yaitu tanpa menggunakan katalis zeolit,

dengan katalis RCC komersial, dengan katalis zeolit alam lampung teraktivasi, dan dengan katalis sintesis.

2. Variabel terikat, yaitu karakteristik *bio-oil* mencakup densitas, viskositas, pH, neraca massa, kemampuan pembakaran, dan kandungan senyawa.

3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5

Bahan untuk mensintesis katalis nanokristal ZSM-5 adalah:

1. tetraetil ortosilikat (TEOS) *merck*;
2. tetrapropil ammium hidroksida (TPAOH) *sigma-aldrich*;
3. aluminium sulfat hidrat ((Al₂SO₄)₃.18H₂O) *sigma-aldrich*;
4. aquades;
5. polietilen glikol 6.000.

Peralatan yang dibutuhkan untuk sintesis katalis nanokristal ZSM-5 adalah.

Tabel 3.1 Peralatan Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5

No.	Jenis Alat	Kegunaan Alat
1.	Tabung reaksi	Untuk wadah larutan
2.	Pipet tetes	Untuk memindahkan larutan dari satu wadah ke wadah lain
3.	<i>Beaker glass</i>	Untuk wadah larutan
4.	Gelas ukur	Untuk mengukur volume larutan
5.	Spatula	Untuk mengambil dan memindahkan padatan
6.	Cawan evaporasi	Wadah katalis untuk proses kalsinasi
7.	<i>Magnetic stirrer</i> dan <i>hot plate</i>	Untuk mengaduk dan memanaskan senyawa
8.	Autoklaf	Untuk kristalisasi katalis
9.	<i>Centrifuge</i>	Untuk memisahkan fasa padat dan cair
10.	<i>Plastic wrap</i>	Untuk menutup suatu wadah supaya bebas dari kontaminan
11.	<i>Aluminium foil</i>	Untuk menutup suatu wadah supaya bebas dari kontaminan, bisa digunakan saat pemanasan
12.	<i>Atmospheric furnace</i>	Untuk kalsinasi
13.	Timbangan digital	Untuk mengukur massa senyawa
14.	Corong	Untuk memudahkan proses penyaring
15.	Kertas saring	Untuk menyaring padatan dan memisahkannya dari larutan

3.3.2 Karakterisasi Katalis Zeolit

Karakterisasi katalis merupakan tahapan yang sangat penting karena dengan melakukan karakterisasi maka keefektifan dari preparasi katalis yang dilakukan dapat diketahui (Muliawati, 2010). Instrumen yang digunakan untuk karakterisasi ketiga katalis adalah *X-Ray Diffraction (XRD)*, *Scanning Electron Microscope (SEM)*, *Energy Dispersive X-Ray (EDX)*, dan *X-Ray Fluorescence (XRF)*.

3.3.3 Produksi Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit

Bahan untuk memproduksi *bio-oil* adalah:

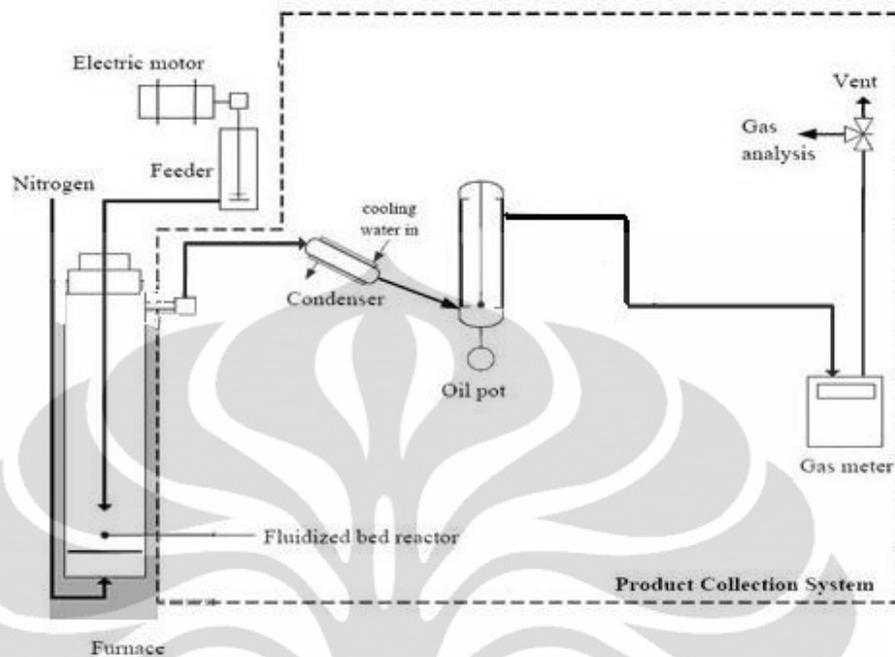
1. serbuk tandan kelapa sawit dengan diameter 0,1-2 mm;
2. katalis (katalis sintesis, RCC komersial, dan ZAL teraktivasi);
3. air;
4. gas N₂;
5. pasir *zircon*.

Peralatan untuk proses *fast pyrolysis* tandan kosong kelapa sawit adalah.

Tabel 3.2 Peralatan Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5

No.	Jenis Alat	Kegunaan Alat
1.	<i>Fluidized bed reactor</i>	Tempat berlangsungnya proses <i>fast pyrolysis</i>
2.	Tempat umpan (<i>feeder</i>)	Tempat menampung umpan sebelum masuk ke dalam reaktor
3.	Motor pendorong umpan	Untuk mendorong umpan sehingga dapat masuk ke dalam reaktor
4.	<i>Furnace</i>	Untuk membungkus dan memanaskan reaktor hingga suhu <i>fast pyrolysis</i>
5.	Kondenser	Untuk mendinginkan gas sehingga terbentuk <i>bio-oil</i>
6.	<i>Water bath</i>	Untuk mengatur sirkulasi dan temperatur air pendingin
7.	Selang silikon	Untuk menghubungkan reaktor dengan kondenser
8.	<i>Seal</i> silikon	Untuk mempererat tutup reaktor <i>fast pyrolysis</i> sehingga sifatnya <i>closed system</i>
9.	Ember	Untuk menampung air dan material lainnya
10.	Panci besi	Untuk menampung <i>char</i>
11.	Statif	Untuk menyangga kondenser

Gambar 3.2 menunjukkan skema *fluidized bed reactor* yang digunakan di dalam penelitian ini.



Gambar 3.2 Skema *Fluidized Bed Reactor*

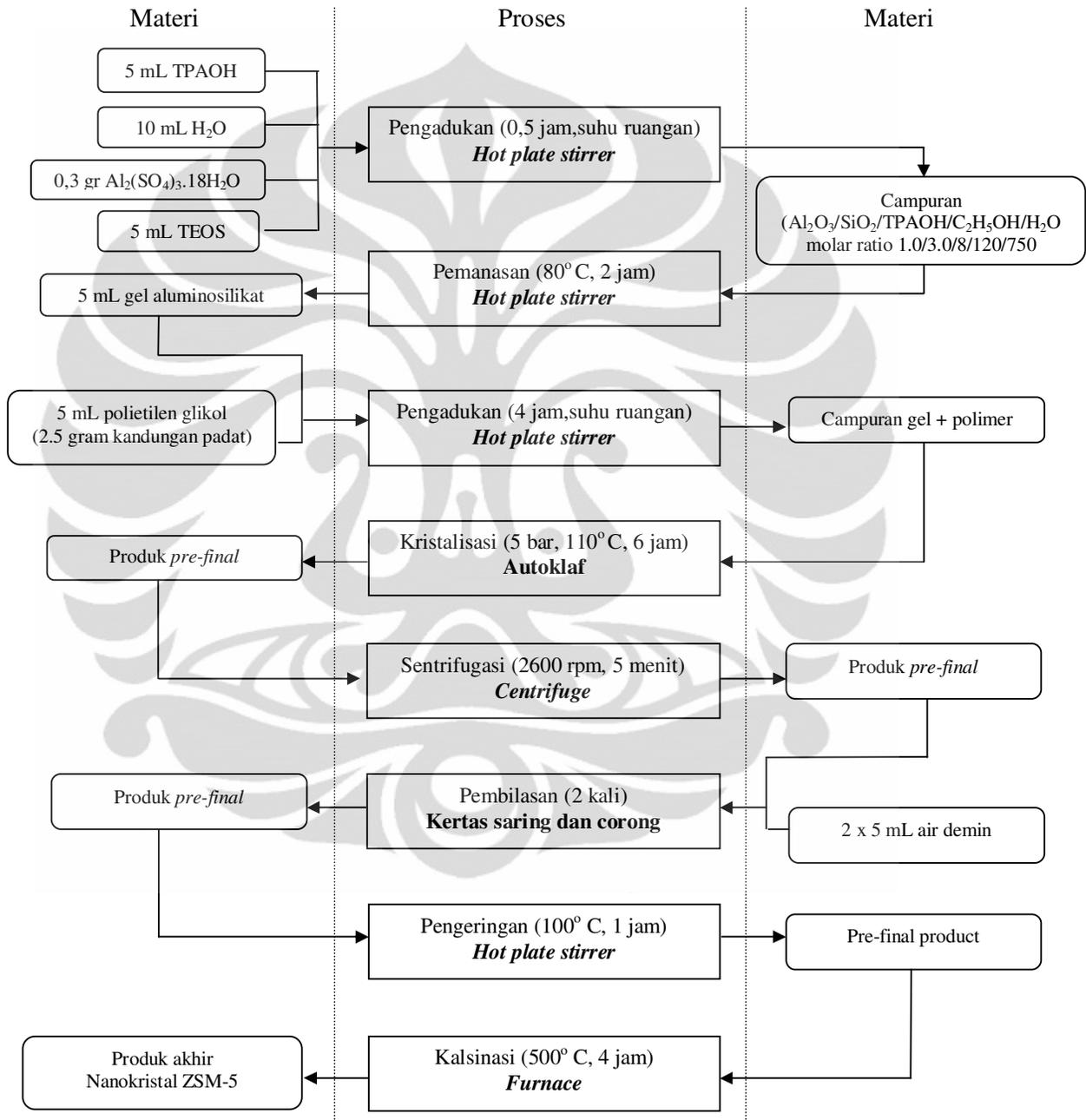
Sebelum menjalankan reaktor, dipastikan *feeder* telah diisi oleh umpan berupa serbuk tandan kosong kelapa sawit. Pasir *zircon* dan katalis telah berada di dalam reaktor. Selain itu, setiap *seal* dan sambungan alat juga harus telah terpasang dengan benar. Hal pertama yang dilakukan untuk menjalankan reaktor adalah mengatur temperatur *furnace* serta menyalakan *water bath* dan mengatur temperatur air pendingin. Selanjutnya, dialirkan nitrogen ke bagian bawah reaktor. Tujuannya adalah untuk memfluidakan katalis dan umpan di dalam reaktor sehingga terjadi kontak yang maksimal antara umpan dan katalis. Selain itu, keberadaan gas nitrogen ditujukan untuk meminimalisasi oksigen di dalam sistem.

Saat temperatur telah mencapai nilai yang dibutuhkan untuk proses *fast pyrolysis*, motor pendorong umpan dinyalakan sehingga serbuk kelapa sawit masuk ke dalam reaktor. Metode *fast pyrolysis* akan menghasilkan produk berupa tiga fasa, yaitu padat (*char*), cair (*bio-oil*), dan gas. Untuk memperoleh *bio-oil*, aliran gas yang keluar dari reaktor diarahkan ke kondenser dengan adanya hubungan selang silikon dari reaktor ke kondenser. Pendinginan secara tiba-tiba akan menyebabkan *primary gas* berubah fas menjadi cair. Di bagian bawah kondenser telah disiapkan wadah penampung cairan keluaran kondenser. Cairan inilah yang disebut *bio-oil*, yang memiliki warna kuning/hitam kecoklatan.

3.4 Prosedur Penelitian

3.4.1 Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5

Gambar 3.3 menunjukkan proses sintesis katalis nanokristal ZSM-5 menggunakan metode hidrotermal.



Gambar 3.3 Diagram Alir Sintesis Nanokristal ZSM-5 (kondisi operasi dari Muller, 2007)

Sebelum memulai sintesis katalis, disiapkan lima bahan utama, yaitu TEOS, TPAOH, alumina sulfat hidrat, air demin, dan polietilen glikol. TEOS memiliki kegunaan sebagai larutan prekursor untuk senyawa silika, alumina sulfat hidrat merupakan senyawa yang menjadi sumber alumina, air demin dibutuhkan dalam reaksi yang terjadi saat berlangsungnya proses sintesis katalis. Sementara itu, TPAOH digunakan sebagai agen pembentuk pori katalis. Polietilen glikol merupakan polimer yang dibutuhkan untuk mengontrol ukuran dan distribusi kristal yang terbentuk.

Saat pengadukan, yaitu saat pencampuran larutan prekursor, diharapkan terjadi reaksi pemutusan ikatan hidrat pada aluminium sulfat, disosiasi ionik, munculnya ikatan baru antara Al^{3+} dan O^{2-} , serta reaksi Al_2O_3 dengan air untuk membentuk larutan alumina. Selain itu, pengadukan TEOS dengan air juga ditujukan untuk menimbulkan reaksi hidrolisis yang menghasilkan larutan silika dan etanol.

Adanya perbedaan pH, yaitu larutan alumina yang asam dan larutan silika yang basa, menyebabkan kedua senyawa mengupayakan terciptanya kestabilan di dalam campuran. Larutan alumina bereaksi dengan ion OH^- untuk menghasilkan $\text{Al}(\text{OH})_4^-$, sedangkan larutan silika mengalami penurunan pH di mana terjadi polimerisasi dari monomer silika. Pencampuran larutan silika dan alumina akan menimbulkan reaksi kondensasi yang membangun *building block* ZSM-5. Akibat reaksi kondensasi, O^- pada ikatan silika menjadi tidak stabil dengan adanya ion hidrogen pada ikatan alumina. Oleh karena itu, untuk mencapai kestabilan Al menjadi bermuatan negatif. Proses ini telah membentuk nukleat yang siap mengalami kristalisasi.

Pemanasan setelah pengadukan bertujuan untuk menghilangkan etanol dan *free water* dari dalam campuran. Selanjutnya, pengadukan bersama polietilen glikol bertujuan untuk mendistribusikan polimer ke dalam gel. Kristalisasi dilakukan di dalam autoklaf, menggunakan tekanan dan temperatur yang tinggi. Tujuannya adalah untuk menimbulkan kesetimbangan antara fasa padat dan cair di dalam autoklaf sehingga terbentuk proses densifikasi dan agregasi dapat berjalan dengan baik. Setelah padatan dan cairan keluar dari autoklaf, dilakukan sentrifugasi untuk memisahkan dua fasa tersebut. Fasa padatan diharapkan telah

mengandung kristal zeolit. Pembilasan dilakukan untuk membuang senyawa pengotor yang menempel bersama kristal. Selanjutnya, pengeringan dilakukan untuk memisahkan kandungan air yang ikut terbawa saat pembilasan berlangsung. Di akhir prosedur sintesis katalis, dilakukan kalsinasi. Tujuannya adalah untuk menghilangkan senyawa yang tidak diinginkan, seperti kandungan inorganik dan polimer yang masih tersisa. Selain itu, kalsinasi dilakukan untuk membentuk fasa padat dari katalis dengan adanya perlakuan temperatur tinggi mencapai 500° C.

Adapun parameter yang menyatakan tercapainya tujuan sintesis nanokristal ZSM-5 adalah terbentuknya kristal SiO₂ dan Al₂O₃ pada struktur katalis, diperoleh ukuran kristal sebesar 100 nm, dan didapatkan rasio Si/Al sebesar 60.

3.4.2 Karakterisasi Katalis Zeolit

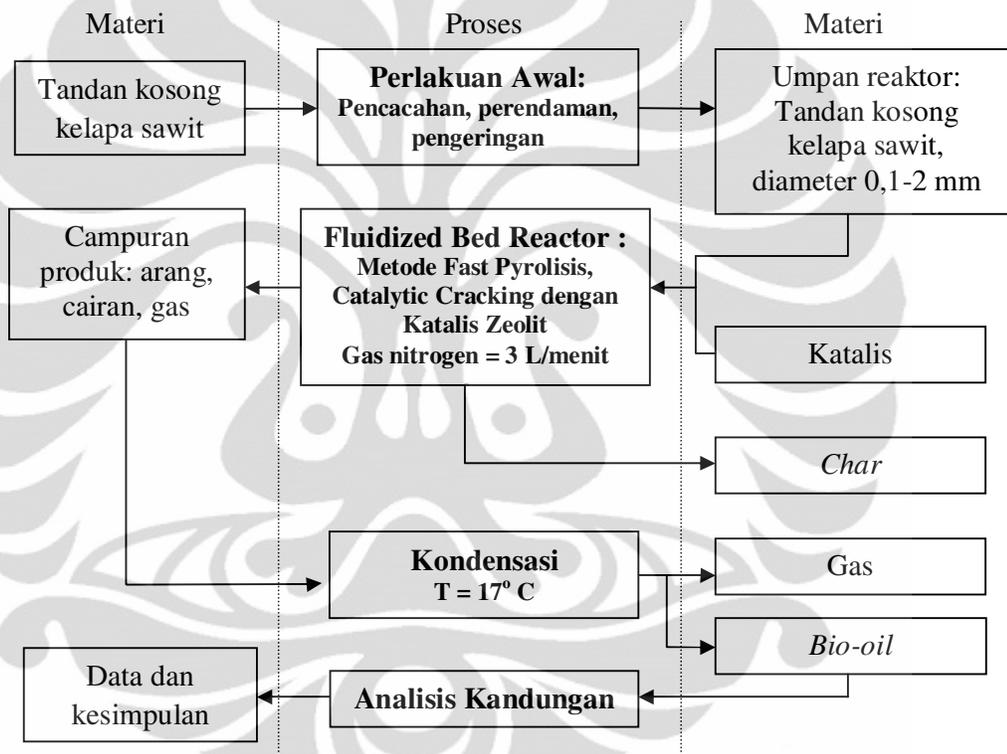
Jika katalis nanokristal ZSM-5 diperoleh dengan melakukan sintesis di laboratorium, katalis RCC komersial dan ZAL teraktivasi diperoleh dalam bentuk produk jadi. RCC komersial diperoleh dari pihak PT Pertamina, di mana jenis katalis ini biasa digunakan untuk merengkahkan senyawa. Sementara itu, katalis ZAL teraktivasi diperoleh dari penelitian terdahulu (Muliawati, 2011). Penelitian terdahulu memberikan perlakuan kimiawi terhadap zeolit alam lampung yang memiliki rasio Si/Al dengan nilai 6. Adapun definisi aktivasi secara kimiawi adalah preparasi yang dilakukan untuk menghilangkan pengotor, meningkatkan rasio Si/Al, dan menguatkan struktur di dalam katalis zeolit alam. Setelah dilakukan aktivasi kimiawi, karakteristik zeolit alam lampung belum diketahui. Oleh karena itu, perlu dilakukan uji karakterisasi ZAL teraktivasi, seiring dengan dibutuhkannya uji karakterisasi RCC komersial dan katalis nanokristal ZSM-5.

Karakterisasi katalis zeolit sebagai bagian yang penting untuk mengetahui sifat katalis akan dilakukan di beberapa laboratorium. Uji XRD dilakukan di laboratorium Lemigas, uji SEM dan XRF dilakukan di laboratorium Program Studi Material Pasca Sarjana Salemba UI, serta uji EDX dilakukan di laboratorium Departemen Teknik Metalurgi UI. Uji XRD memiliki kegunaan untuk mengetahui kristalinitas katalis, uji XRF dan EDX berguna untuk mengetahui komposisi senyawa di dalam katalis, sedangkan uji SEM memiliki

tujuan untuk mengidentifikasi ukuran partikel. Katalis nanokristal ZSM-5 yang disintesis di laboratorium akan disiapkan untuk uji XRD, SEM, dan EDX. Katalis RCC komersial dan ZAL teraktivasi akan diuji menggunakan XRD dan EDX/XRF.

3.4.3 Produksi Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit

Gambar 3.4 menunjukkan proses produksi *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit.



Gambar 3.4 Diagram Alir Pembuatan *Bio-oil*

Penelitian ini mengikuti prosedur berikut.

1. Perlakuan awal
 - a. Persiapan alat dan bahan
 - b. Perlakuan terhadap tandan dan persiapan katalis, yaitu berupa persiapan tandan kosong kelapa sawit dan katalis zeolit sebagai bahan utama dalam penelitian ini. Tahap perlakuan awal ini mencakup pencacahan tandan hingga memiliki ukuran 0,1-2 mm. Selanjutnya, dilakukan perendaman tandan untuk mengurangi kadar abu. Perendaman membutuhkan waktu

selama 24 jam pada suhu lingkungan normal. Setelah itu, dilakukan pengeringan umpan yang telah direndam supaya kadar air dapat diminimalisasi.

- c. Setelah umpan siap untuk digunakan, umpan ditempatkan di dalam *feeder*. Ke dalam reaktor dimasukkan pasir *zircon* dan katalis zeolit. Rasio tandan kosong : katalis zeolit HZSM-5 yang digunakan adalah 15:1.

2. Operasi *fast pyrolysis*

- a. Jika semua bahan dan persiapan proses sudah siap, dilakukan pengaturan temperatur pada *temperature control* yang berada pada panel.
- b. Membuka kecil valve *flowmeter* dengan tujuan penyebaran panas di dalam reaktor dapat merata.
- c. Jika temperatur dari reaktor sudah sama dengan temperatur setelan, maka laju alir gas N₂ diperbesar sesuai dengan aturan yang dibuat.
- d. Memasukkan umpan dari *feeder* yang dibantu dengan menggunakan pengaduk berputar yang dibantu oleh motor pendorong.
- e. Membiarkan proses *fast pyrolysis* berlangsung sampai umpan di *feeder* habis. Proses ini dapat terjadi pada rentang waktu ½ -1 jam, tergantung dari kondisi umpan biomassa saat dimasukkan ke dalam reaktor.
- f. Laju alir gas N₂ pada bagian bawah untuk mem-*fluidized* reaktor sebanyak 3 liter/menit.
- g. Hasil dari proses ini akan menghasilkan *char* dan gas..

3. Pemisahan *char* dan kondensasi gas

Pemisahan *char* terjadi dengan sendirinya di dalam reaktor. *Char* yang terbentuk akan tinggal di dalam reaktor, sedangkan gas akan mengalir keluar melewati selang silikon menuju kondenser. Kondensasi gas adalah proses pendinginan gas hasil *fast pyrolysis*. *Primary gas* yang didinginkan secara cepat akan berubah fasa menjadi cair dan selanjutnya membentuk *bio-oil*.

3.5 Teknik Analisis dan Penyimpulan Data

3.5.1 Teknik Analisis Hasil Karakterisasi Katalis Zeolit

Setelah memperoleh hasil karakterisasi katalis zeolit, maka dilakukan analisis mengenai sifat yang dimiliki katalis.

1. Uji *X-Ray Diffraction* (XRD)

Uji XRD akan menghasilkan difraktogram yang menjelaskan kekristalan katalis. Untuk mengetahui telah terbentuknya kristal yang diinginkan, maka dilakukan perbandingan terhadap difraktogram standar milik kristal tertentu. Misalnya, untuk membuktikan terbentuknya kristal zeolit pada produk sintesis nanokristal ZSM-5, dilakukan pengecekan *peak* SiO_2 dan Al_2O_3 . Untuk mengetahui *peak* yang terbentuk merupakan *peak* SiO_2 dan Al_2O_3 , dilakukan perbandingan terhadap difraktogram standar milik SiO_2 dan Al_2O_3 . Kesesuaian posisi *peak* antara difraktogram senyawa dikarakterisasi dengan difraktogram standar memberikan arti telah terbentuknya senyawa dengan kandungan kristal yang diinginkan. Bila terdapat ketidakcocokan *peak* yang terbentuk pada difraktogram senyawa yang dikarakterisasi dengan difraktogram standar, maka dilakukan analisis lebih mendalam terkait penyimpangan yang terjadi.

Selain memiliki tujuan untuk mengetahui terbentuknya kristal pada katalis zeolit, uji XRD dapat menghasilkan persen kristalinitas katalis. Komputasi pada uji XRD akan otomatis menampilkan persen kristalinitas pada *peak* yang terbentuk. Selain itu, khusus untuk katalis sintesis berupa nanokristal ZSM-5, akan didapatkan ukuran kristal dari uji XRD.

2. Uji *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) dan *X-Ray Fluorescence* (XRF)

Uji EDX dan XRF menyajikan data grafik dan persentase atom tertentu di dalam katalis. Tujuan dilakukannya uji EDX dan XRF pada penelitian ini adalah untuk mengetahui rasio Si/Al pada katalis zeolit yang dikarakterisasi. Maka, dengan melakukan perbandingan langsung terhadap persentase atom Si dan Al di dalam katalis, akan diperoleh rasio Si/Al yang ingin diketahui. Adapun target nilai rasio Si/Al dari katalis sintesis berupa nanokristal ZSM-5 adalah 60. Uji EDX/XRF diharapkan memberikan nilai rasio Si/Al yang berbeda untuk katalis sintesis, RCC komersial, dan ZAL teraktivasi sehingga pada penelitian ini dapat diketahui pengaruh besar rasio Si/Al terhadap kualitas produk *bio-oil*.

3. Uji *Scanning Electron Microscope* (SEM),.

Uji SEM dilakukan terhadap jenis zeolit berupa katalis nanokristal ZSM-5. Tujuan uji SEM adalah untuk mengukur kehomogenan pembentukan ukuran partikel dari sintesis yang dilakukan. Selain itu, uji SEM dapat memberikan data

nilai ukuran partikel katalis. Uji SEM menghasilkan foto partikel katalis yang diperoleh dengan perbesaran gambar untuk pengamatan katalis yang dikarakterisasi. Pengolahan data uji SEM dilakukan dengan mengukur panjang partikel yang terdapat di foto dengan menggunakan penggaris. Selanjutnya, ukuran yang diperoleh dibandingkan dengan skala yang terdapat di bagian bawah foto sehingga diperoleh nilai ukuran partikel.

3.5.2 Teknik Analisis Produksi Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit

Produk cair yang didapat akan dianalisis karakteristik fisika dan kimianya. Karakteristik yang diuji berupa berat jenis, viskositas, pH, kemampuan pembakaran, dan kandungan senyawa. Pengujian karakteristik *bio-oil* sesuai dengan standar yang ada, dengan perincian berikut.

1. Berat Jenis, dengan cara kerja sebagai berikut:
 - a. menimbang piknometer kosong, beratnya W_0 ;
 - b. mengisi piknometer dengan sampel, beratnya W ;
 - c. volume piknometer = V ;
 - d. berat jenis sampel dapat ditentukan dengan rumus = $\frac{W-W_0}{V}$ (3.1)

2. Viskositas

Peralatan:

- | | |
|--------------------------|--------------------|
| - <i>Batch viscosity</i> | - Termometer |
| - <i>Viscometer tube</i> | - <i>Stopwatch</i> |

Cara kerja:

- a. memilih *viscometer tube* yang tepat dan bersih, lalu dikeringkan;
- b. mengisi *viscometer tube* dengan sampel;
- c. memasukkan *tube* ke dalam *batch* pemanas pada temperatur 40°C;
- d. menghisap sampel sampai ke garis batas, kemudian dilonggarkan penghisapnya agar permukaan cairan turun;
- e. menghitung waktu alir dari batas awal sampai batas akhir dengan menggunakan *stopwatch*;
- f. perhitungan viskositas: $cSt = C \times t$ (3.2)
di mana: C = faktor viskometer

t = waktu alir sampel (detik)

3. pH

Alat yang digunakan adalah kertas lakmus dan pH indikator. Prosedur pengukuran pH adalah mencelupkan kertas lakmus ke dalam *bio-oil* yang ingin diketahui tingkat keasamannya. Selanjutnya, warna kertas lakmus dicocokkan dengan warna yang terdapat di pH indikator.

4. Kandungan dan fraksi senyawa sesuai gugus fungsi

Metode yang digunakan: GC/MS

Cara kerja:

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

Sesuai dengan tujuan utama penelitian ini, yaitu memperoleh *bio-oil* dengan kandungan oksigenat yang lebih rendah, hasil identifikasi GC-MS memegang peranan yang sangat penting. Dari kromatogram dan penjelasannya, diketahui fraksi fenol dengan melihat nilai persentase area. Sementara itu, nilai fraksi oksigenat diketahui dengan menjumlahkan nilai persentase area senyawa bergugus karbonil dan karboksil.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Hasil Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5

Sintesis katalis nanokristal ZSM-5 dilakukan dengan menggunakan metode hidrotermal. Katalis yang diperoleh berwarna putih kecoklatan, sesuai dengan properti warna katalis zeolit pada umumnya. Di dalam penelitian ini, dilakukan dua *running* nanokristal ZSM-5 dengan beberapa perbedaan kondisi operasi. *Running 1* yaitu sintesis katalis yang dilakukan dengan menerapkan kondisi operasi seutuhnya sama dengan penjelasan pada metode penelitian di bab sebelumnya. Sementara itu, *running 2* adalah sintesis yang dilakukan dengan menerapkan beberapa kondisi operasi yang telah diubah nilainya, sebagai bentuk evaluasi dari hasil katalis yang diperoleh setelah *running 1*.

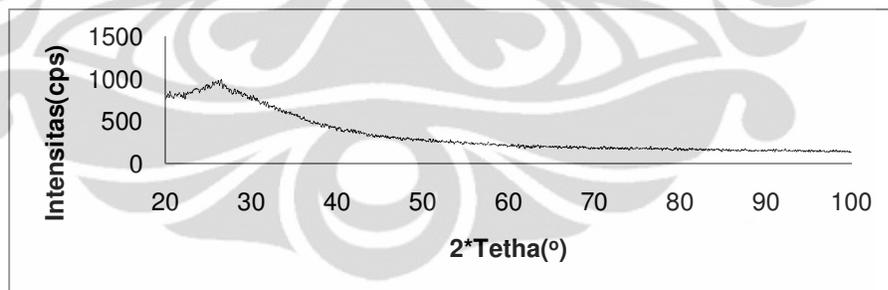


Gambar 4.1 Produk Sintesis Katalis Nanokristal ZSM-5

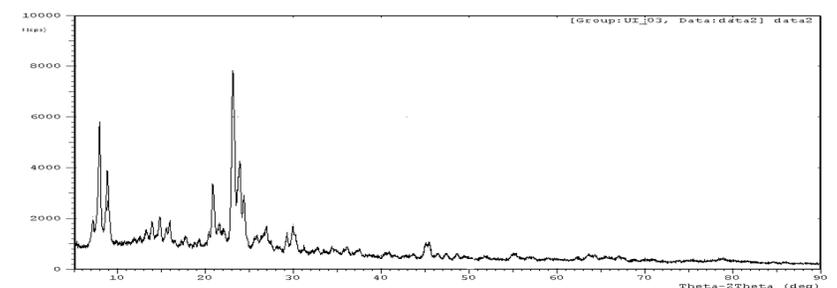
Untuk mengetahui tingkat kesuksesan sintesis katalis dan karakteristiknya, dilakukan tiga uji, yaitu XRD untuk kekristalan katalis, SEM untuk ukuran partikel, dan EDX untuk mengetahui perbandingan Si/Al. Hasil uji XRD selama *running 1*, yaitu periode sebelum dilakukan uji XRD, terdapat pada Gambar 4.2. Uji yang dilakukan ternyata menunjukkan tidak terbentuknya *peak* tertentu pada difraktogram. Pada sudut 20° - 30° , intensitas difraktogram mengalami kenaikan. Namun, peningkatan intensitas tersebut menyisakan area yang bentuknya melebar. Bila dibandingkan dengan difraktogram standar untuk ZSM-5, seharusnya terbentuk *peak* tertinggi SiO_2 pada rentang 20° - 30° , pada nilai 23,3 (Bhatia, 2000).

Dengan demikian, sintesis katalis ternyata tidak menghasilkan kristal zeolit berupa SiO_2 dan Al_2O_3 . Katalis yang disintesis memiliki sifat amorf.

Sifat amorf yang dimiliki katalis diduga berasal dari sifat yang dimiliki silika sebagai senyawa prekursornya. Faktor utama yang menjadi penyebab tidak terbentuknya kristal zeolit adalah kemungkinan gagalnya proses menuju kristalisasi, yaitu pemutusan ikatan hidrat, tidak terbentuknya larutan alumina secara proporsional, dan gagalnya proses densifikasi. Kurangnya kecepatan pengadukan memungkinkan lambannya proses pemutusan ikatan hidrat dan disosiasi ionik pada aluminium sulfat hidrat. Hal ini dapat menghambat berjalannya reaksi kondensasi untuk pembentukan *building block* ZSM-5. Temperatur pemanasan campuran setelah dilakukan pengadukan juga mempengaruhi hasil akhir kekrystalan katalis. Masih rendahnya tingkat pemanasan diduga menyebabkan masih terikatnya kandungan air di dalam gel yang terbentuk. Dengan demikian, larutan alumina susah terbentuk. Selain itu, terdapat kemungkinan gagalnya proses densifikasi, yaitu pembentukan kristal zeolit dengan adanya pembesaran amorf yang bertumbuh kembang. Proses densifikasi berlangsung di dalam autoklaf saat tahapan kristalisasi. Penyebab kegagalan ini juga diduga berasal dari singkatnya waktu kristalisasi.



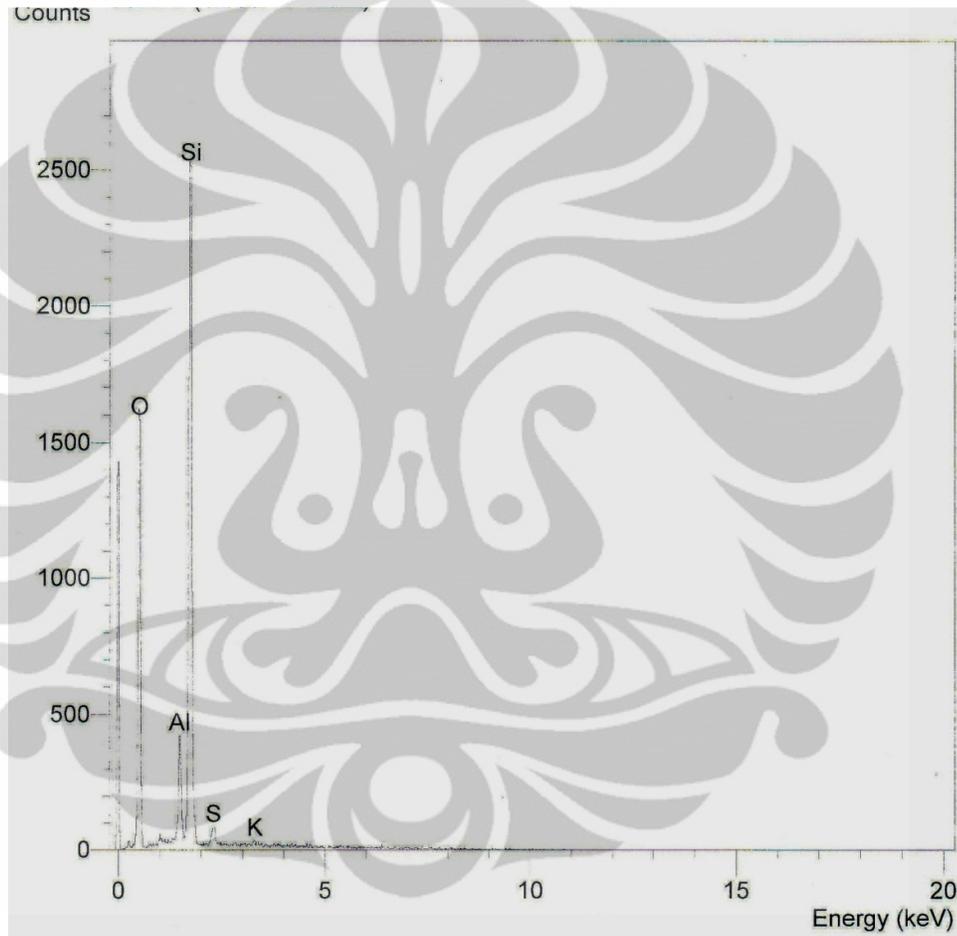
(a)



(b)

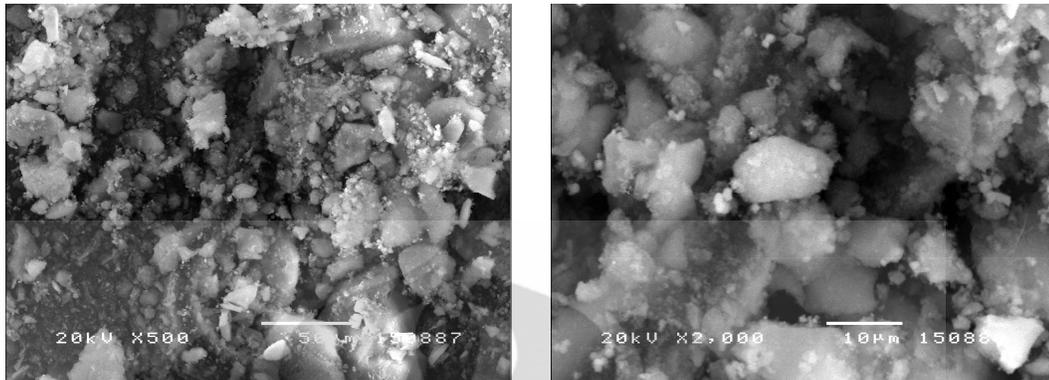
Gambar 4.2 Difraktogram (a) Katalis Sintesis setelah *Running* 1 (b) Standar Katalis ZSM-5

Sementara itu, uji EDX pada Gambar 4.3 menerangkan rendahnya rasio Si/Al pada katalis yang disintesis. Rasio Si/Al yang hanya mencapai angka 6, di mana nilai ini berada di bawah standar rasio Si/Al katalis ZSM-5 yang memiliki nilai 10-100. Rendahnya rasio tersebut disebabkan karena laju reaksi Si yang relatif lebih lambat dibandingkan pembentukan ikatan Al di dalam sampel. Hal ini juga menjadi salah satu faktor terbentuknya senyawa amorf.



Gambar 4.3 Hasil Uji EDX Katalis Sintesis Setelah *Running* 1

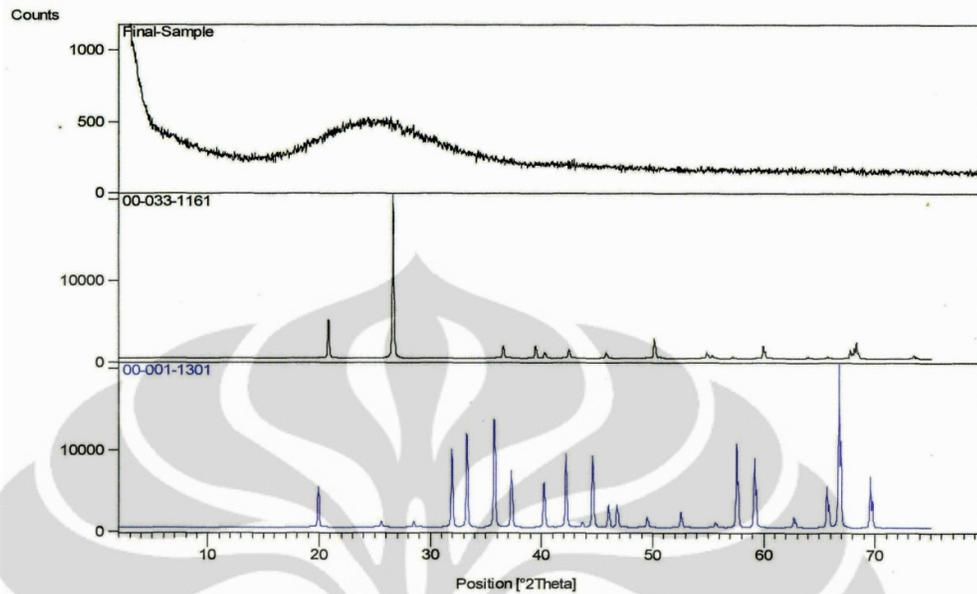
Uji SEM pada Gambar 4.4 memberikan perbandingan antara ukuran partikel yang diperoleh dari proses sintesis di laboratorium dengan ukuran partikel pada katalis di referensi. Katalis yang diinginkan seharusnya memiliki ukuran homogen 100 nm. Namun, pada katalis yang disintesis ternyata terjadi aglomerasi (penggumpalan) mencapai ukuran 15 μm sehingga ukuran partikel tidak dapat diketahui dengan tepat. Terbentuknya ukuran partikel yang bervariasi pada sintesis katalis ini disebabkan karena terjadinya aglomerasi di butiran katalis.



Gambar 4.4 Hasil Uji SEM Katalis Sintesis Setelah *Running* 1

Dengan mempelajari hasil uji XRD, EDX, dan SEM katalis yang disintesis, maka dilakukan kajian ulang kondisi operasi di beberapa bagian prosedur. Selanjutnya, dilakukan *running* 2 untuk kembali mensintesis katalis nanokristal ZSM-5 di laboratorium. Suhu pemanasan setelah pengadukan ditingkatkan, dari 80° C menjadi 100° C. Waktu kristalisasi ditambah dari enam menjadi delapan jam. Selain itu, untuk mendukung lancarnya reaksi pemutusan ikatan hidrat dan disosiasi ionik senyawa aluminium hidrat, pengadukan dilakukan dengan kecepatan yang lebih tinggi.

Setelah memperbaiki beberapa kondisi operasi di beberapa tahapan prosedur, diharapkan dapat diperoleh produk katalis nanokristal ZSM-5. Produk *running* 2 selanjutnya dianalisis dengan melakukan uji XRD untuk mengidentifikasi kekristalannya. Uji XRD ternyata menunjukkan terbentuknya kembali senyawa yang bersifat amorf. Gambar 4.5 menunjukkan difraktogram sampel saat *running* 2, standar SiO₂, dan standar Al₂O₃. Pada rentang sudut 20°-30° untuk difraktogram sampel saat *running* 2, terjadi kenaikan intensitas. Meskipun demikian, peningkatan intensitas tersebut tidak berhasil menciptakan *peak* yang menjadi syarat terbentuknya kristal zeolit. Penyebab belum berhasil terciptanya kristal ZSM-5 disebabkan karena waktu kristalisasi yang masih relatif singkat. Penambahan waktu kristalisasi dari enam menjadi delapan jam saat *running* 2 ternyata belum memberikan pengaruh yang signifikan terhadap munculnya kristal yang diinginkan. Waktu kristalisasi mempengaruhi pembentukan kristal, di mana waktu kristalisasi yang berbeda akan memberikan hasil derajat kekristalan yang berbeda pula (Garcia, dkk. 2005).



Gambar 4.5 Difraktogram Katalis Sintesis Setelah *Running* 2 dan Standar Pembandingnya

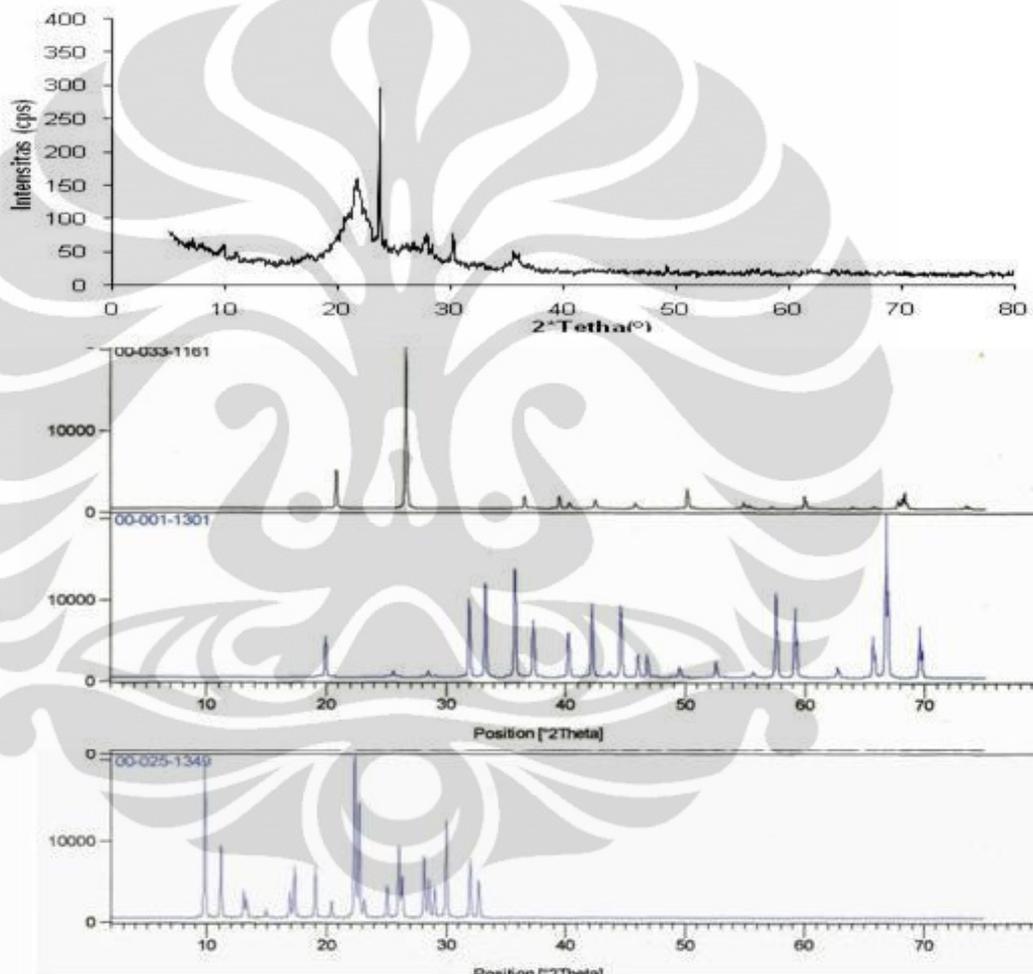
Dari dua *running* yang dilakukan, belum berhasil diproduksi katalis nanokristal ZSM-5. Diduga waktu kristalisasi yang dibutuhkan lebih lama. Oleh karena itu di masa mendatang saat mensintesis katalis nanokristal ZSM-5, perlu dilakukan studi mengenai waktu optimal terbentuknya kristal ZSM-5. Katalis yang bersifat amorf selanjutnya tetap digunakan untuk produksi *bio-oil* sebagai salah satu variabel selain RCC komersial dan ZAL teraktivasi.

4.2 Hasil Karakterisasi Zeolit Alam Lampung Teraktivasi

Penggunaan ZAL teraktivasi merupakan salah satu variabel bebas dalam penelitian ini. Sebelum digunakan untuk produksi *bio-oil*, ZAL dipreparasi dengan aktivasi secara kimiawi. Adapun definisi aktivasi secara kimiawi adalah preparasi yang dilakukan untuk menghilangkan pengotor, meningkatkan rasio Si/Al, dan menguatkan struktur di dalam katalis zeolit alam. Preparasi berupa aktivasi kimiawi dilakukan penelitian terdahulu (Muliawati, 2011) sehingga untuk penelitian ini diperoleh katalis jadi berupa ZAL teraktivasi. Untuk mengetahui karakteristik ZAL yang telah diaktivasi tersebut, dilakukan uji XRD untuk mengetahui kekristalan katalis dan uji XRF untuk mengetahui rasio Si/Al.

Gambar 4.6 menunjukkan hasil uji XRD ZAL yang telah dipreparasi. Pada sudut 20° - 30° terbentuk *peak* klinoptilolit yang tidak terlalu tajam dan sedikit

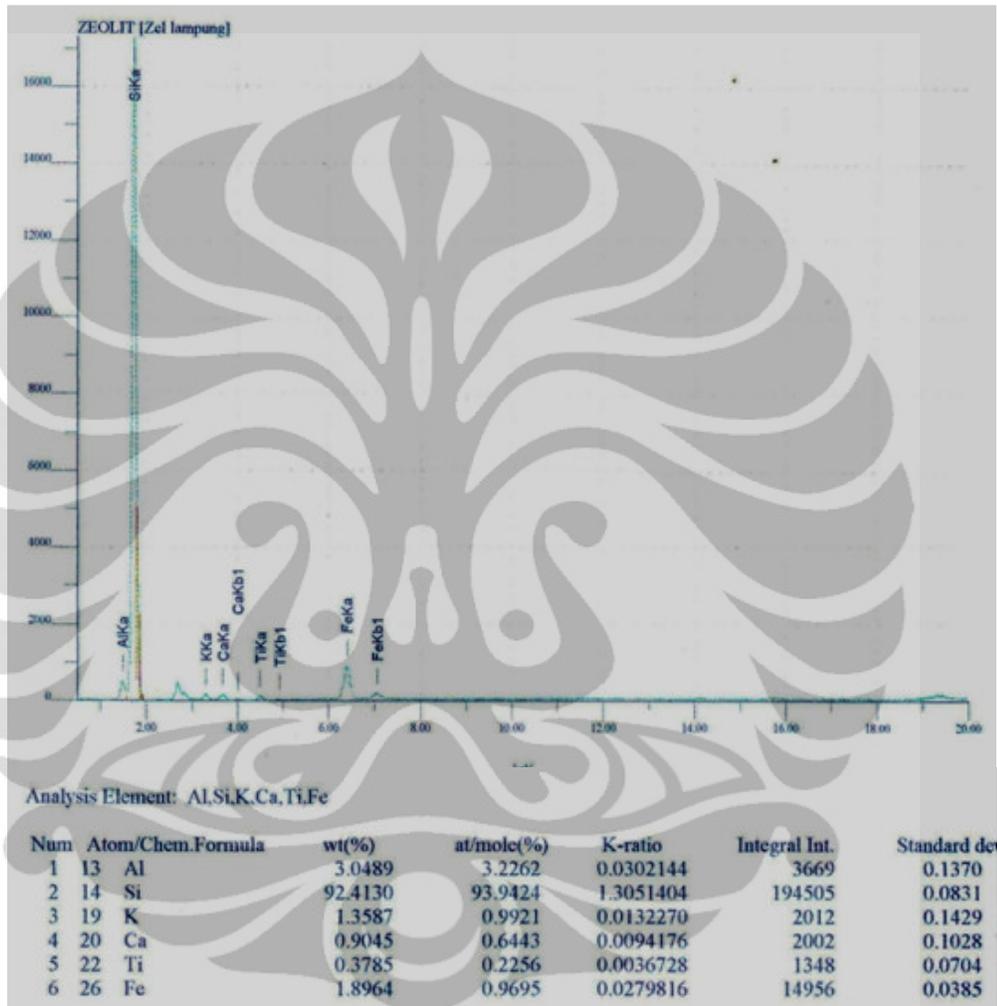
melebar. Selain itu, pada ZAL teraktivasi juga terdapat kristal SiO_2 dan Al_2O_3 yang menjadi ciri utama katalis zeolit. *Peak* yang terbentuk pada difraktogram ZAL teraktivasi secara umum mengindikasikan bahwa sifat kekristalan yang dimiliki katalis tidak terlalu mendominasi. Walaupun demikian, keberadaan kristal diharapkan memberikan pengaruh terhadap penurunan kandungan oksigenat pada produksi *bio-oil*.



Gambar 4.6 Difraktogram ZAL Teraktivasi, Standar SiO_2 , Standar Al_2O_3 , dan Standar Klinoptilolit (berurutan dari atas ke bawah)

Untuk mengetahui rasio Si/Al, maka dilakukan uji XRF. Gambar 4.7 merupakan hasil uji XRF yang menunjukkan persentase senyawa yang terdapat di dalam zeolit alam. Dari persentase yang ditampilkan, diketahui bahwa Si dan Al merupakan senyawa utama yang menyusun struktur zeolit alam teraktivasi. Hasil uji XRF menyatakan rasio Si/Al untuk ZAL teraktivasi bernilai 30. Aktivasi

secara kimiawi ternyata telah meningkatkan rasio Si/Al katalis, di mana sebelum preparasi dilakukan nilai Si/Al ZAL hanya mencapai angka 6. Peningkatan rasio Si/Al diharapkan mampu meningkatkan kemampuan katalis untuk merengkahkan senyawa di saat produksi *bio-oil*.

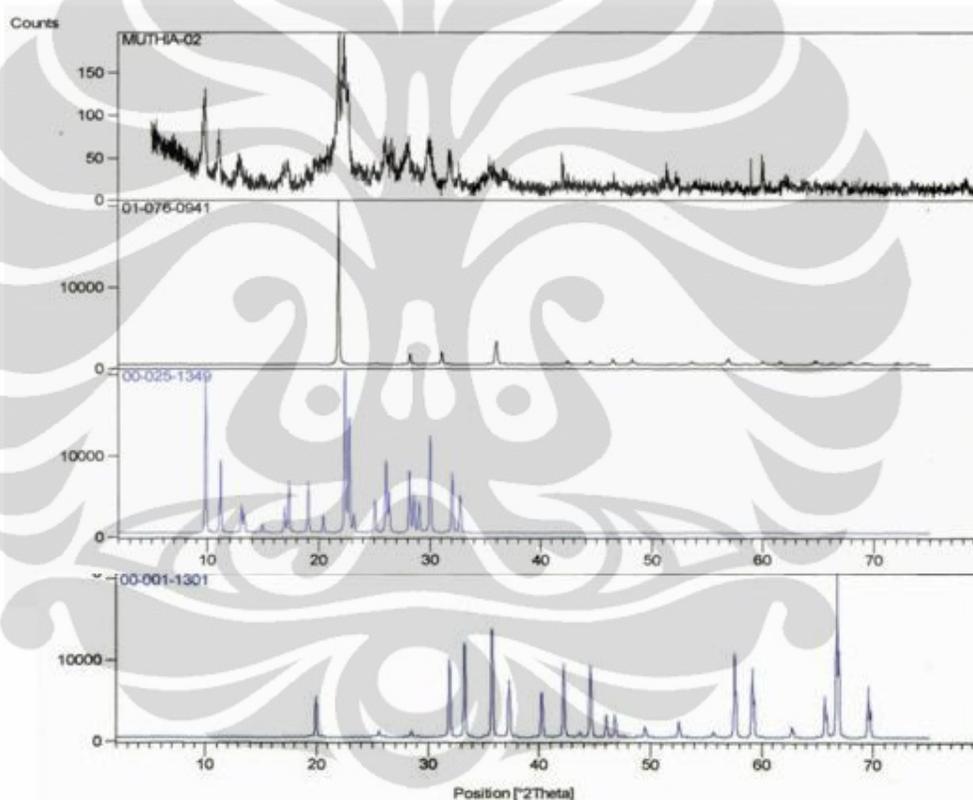


Gambar 4.7 Uji Kandungan Senyawa ZAL Teraktivasi

4.3 Hasil Karakterisasi RCC Komersial

RCC komersial merupakan jenis katalis zeolit yang digunakan oleh PT Pertamina untuk reaksi perengkahan hidrokarbon. Hal tersebut menjadi landasan yang baik untuk pemakaian RCC komersial sebagai katalis yang membantu terciptanya produk *bio-oil* dengan kualitas yang lebih baik, yaitu produk *bio-oil* yang mengandung lebih sedikit oksigenat.

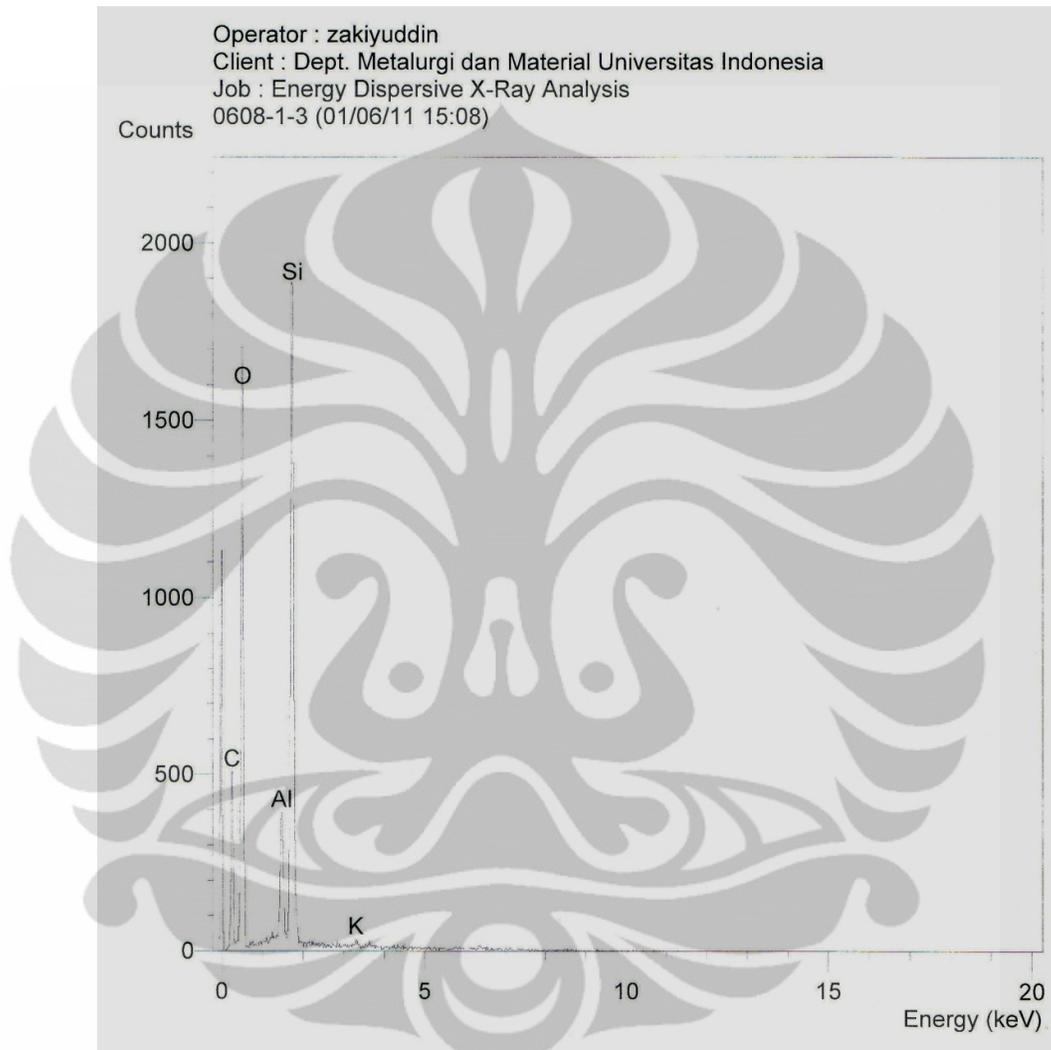
Untuk mengetahui kekristalan dan rasio Si/Al di dalam RCC komersial, dilakukan uji XRD dan EDX. Gambar 4.8 menunjukkan difraktogram RCC komersial dan standar pembandingnya. Uji XRD menunjukkan bahwa RCC komersial memiliki kristal klinoptilolit, SiO_2 , dan Al_2O_3 . Pada sudut 20° - 23° , difraktogram RCC komersial menunjukkan *peak* yang tajam. Beberapa *peak* lain juga menunjukkan kemiripan dengan difraktogram standar. Maka, diketahui bahwa RCC komersial memiliki sifat kristal yang dominan dan tersusun dengan baik.



Gambar 4.8 Difraktogram RCC Komersial, Standar SiO_2 , Standar Klinoptilolit, Standar Al_2O_3 (berurutan dari atas ke bawah)

Gambar 4.9 menunjukkan hasil uji EDX yang dilakukan terhadap katalis RCC komersial. Dengan membandingkan persentase atom Si dan Al, diperoleh nilai rasio Si/Al sebesar 6. Rasio Si/Al pada katalis RCC komersial tergolong rendah untuk kategori zeolit sintesis yang biasanya memiliki rasio Si/Al pada kisaran nilai 10-100. Dengan demikian, disimpulkan bahwa tingkat keasaman katalis RCC komersial tidak terlalu tinggi. Meskipun demikian, diharapkan dengan terdapatnya kandungan SiO_2 dan kristal klinoptilolit yang menunjukkan

kuatnya ikatan alumina dan silika, katalis RCC komersial dapat memberikan performa terbaik untuk menghasilkan produk *bio-oil* dengan kualitas yang lebih baik.



Gambar 4.9 Uji Kandungan Senyawa RCC Komersial

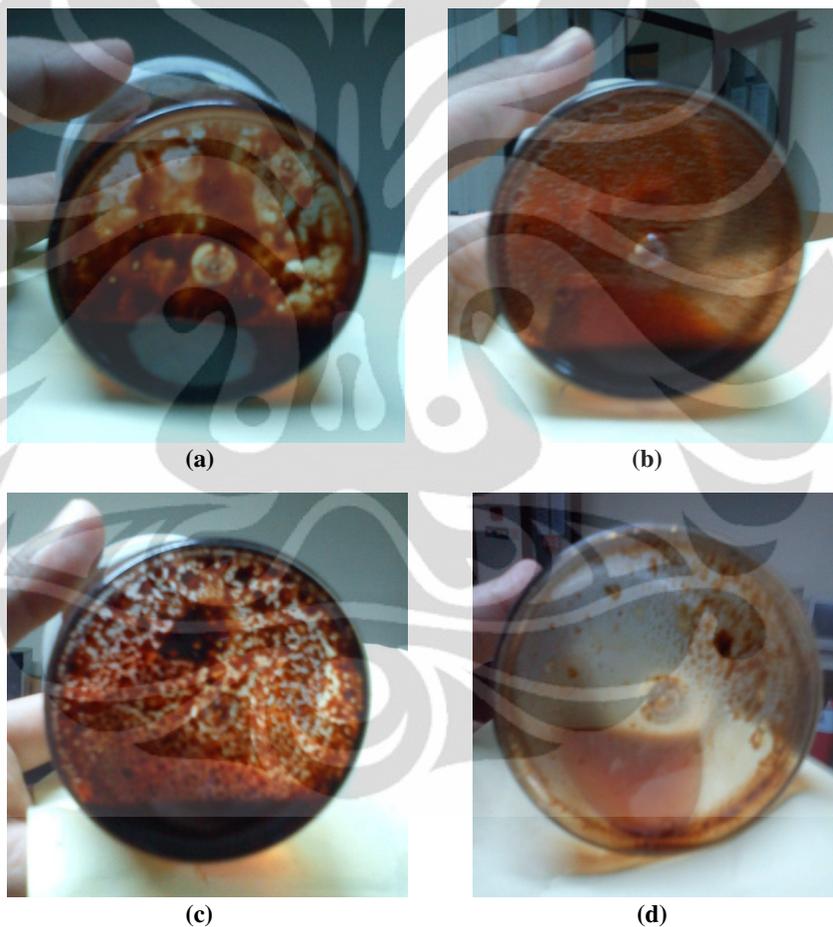
4.4 Hasil Produksi Bio-oil dari Tandan Kosong Kelapa Sawit

4.4.1 Analisis Produk Cair Bio-oil

Dalam penelitian ini, diperoleh *bio-oil* sebagai produk utama yang diinginkan dari perlakuan *fast pyrolysis* terhadap tandan kosong kelapa sawit pada temperatur 550°C . *Bio-oil* dalam fasa cair diperoleh dengan adanya proses kondensasi gas keluaran reaktor. Tidak semua jumlah gas mengalami perubahan

fasa menjadi cair. Gas yang terkondensasi disebut *primary gas*, sedangkan gas yang tidak terkondensasi disebut *secondary gas* dan selanjutnya dinyatakan sebagai jumlah gas yang diproduksi dari proses *fast pyrolysis*.

Seperti pembahasan secara teoritis, *bio-oil* yang diperoleh pada penelitian ini berwarna coklat kemerahan/kehitaman. Gambar 4.10 menampilkan perbandingan wujud fisik empat produk *bio-oil* yang diproduksi dengan perlakuan variabel bebas yang berbeda. Namun, pengambilan dokumentasi pada gambar (d) dilakukan saat sejumlah senyawa *bio-oil* telah teroksidasi dan menguap.



Gambar 4.10 Produk Cair Bio-oil (a) Tanpa Katalis (b) dengan Katalis RCC Komersial (c) dengan Katalis ZAL Teraktivasi (d) dengan Katalis Sintesis

Sesaat setelah produk diperoleh, dilakukan perbandingan warna dan tekstur *bio-oil* secara kasat mata. *Bio-oil* yang diperoleh tanpa ada penambahan katalis cenderung memiliki warna coklat kehitaman. *Bio-oil* yang diperoleh dengan katalis ZAL teraktivasi dan katalis sintesis berwarna coklat kemerahan. Sementara itu, *bio-oil* yang diperoleh dengan adanya katalis RCC komersial

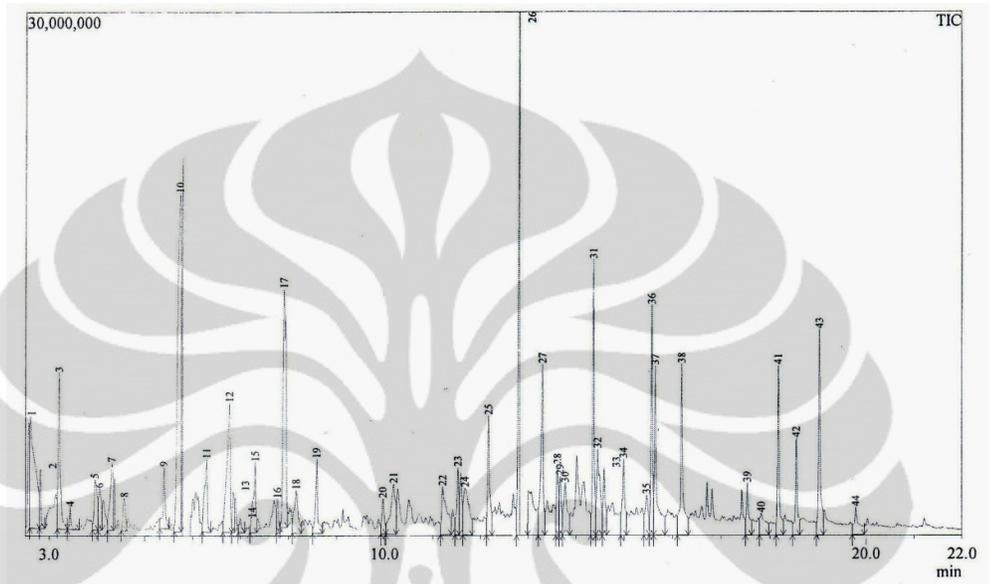
ternyata berbeda apabila dibandingkan produk *bio-oil* lainnya. Sesaat setelah produksi, telah diamati *bio-oil* tersebut berwarna coklat kekuningan. Produk pada gambar (a), (c), (d) relatif lebih pekat dan tidak homogen dibandingkan produk (b). Hal ini dibuktikan dengan munculnya bercak coklat di bagian dasar wadah. Sementara itu, produk (b) yang merupakan *bio-oil* dengan katalis RCC komersial lebih homogen dan tidak menyisakan bercak coklat di dasar wadah.

Seiring berjalannya waktu, keempat produk *bio-oil* mengalami perubahan warna menjadi coklat hitam yang lebih pekat. Hal ini disebabkan karena terjadinya oksidasi *bio-oil* akibat berkontak dengan oksigen di udara. Setelah masa produksi, *bio-oil* disimpan di laboratorium, bukan di ruang vakum yang mengisolasi keberadaan oksigen. Akibatnya, sangat mungkin terjadi perubahan properti fisik dan kimia pada *bio-oil* seiring berjalannya waktu dengan semakin tingginya intensitas berkontak dengan oksigen. Oleh karena itu, analisis sifat fisik dan kimia *bio-oil* dilakukan sesegera mungkin setelah proses produksi selesai dilaksanakan.

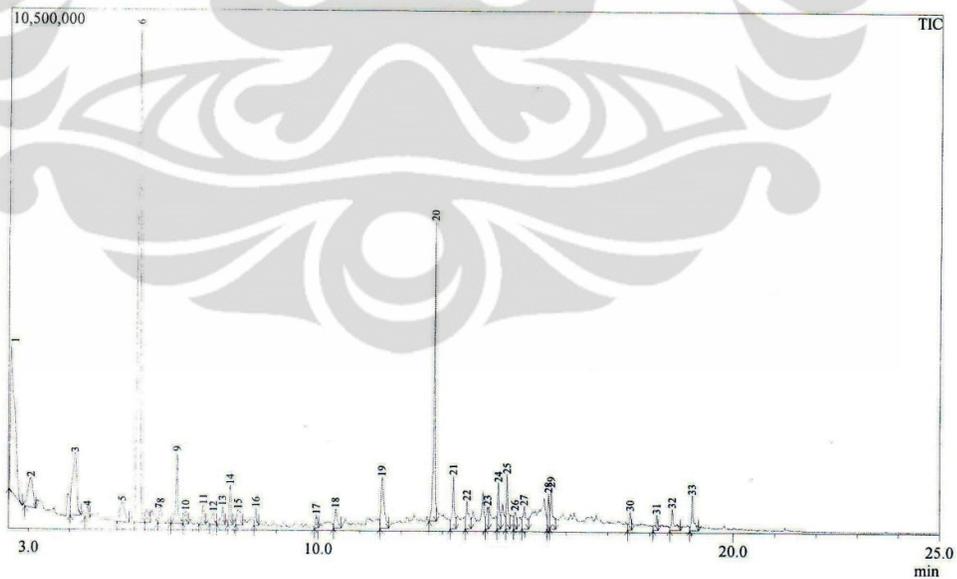
4.4.2 Identifikasi Komponen Senyawa Bio-oil

Untuk mengetahui kandungan senyawa di dalam *bio-oil*, dilakukan karakterisasi GC-MS. Hal yang paling penting dari tujuan pengujian komponen senyawa *bio-oil* adalah untuk mengetahui kadar senyawa fenol dan oksigenat. Sesuai dengan tujuan utama penelitian, pengaruh keberadaan katalis zeolit seharusnya menurunkan kandungan senyawa oksigenat berupa senyawa bergugus karbonil dan karboksil, sekaligus meningkatkan kandungan senyawa fenol. *Bio-oil* yang mengandung banyak oksigenat cenderung korosif, tidak stabil, memiliki viskositas yang tinggi dan pH rendah sehingga berimplikasi pada rendahnya nilai *heating value* (Iliopoulou, 2007). Hal ini akan menghambat pemanfaatan *bio-oil* sebagai bahan bakar. Sebaliknya, kehadiran fenol di dalam *bio-oil* akan meningkatkan nilai *heating value*. Dengan demikian, diharapkan penggunaan katalis zeolit dapat meningkatkan kualitas *bio-oil*, dengan menurunkan kadar senyawa oksigenat dan meningkatkan kandungan fenol.

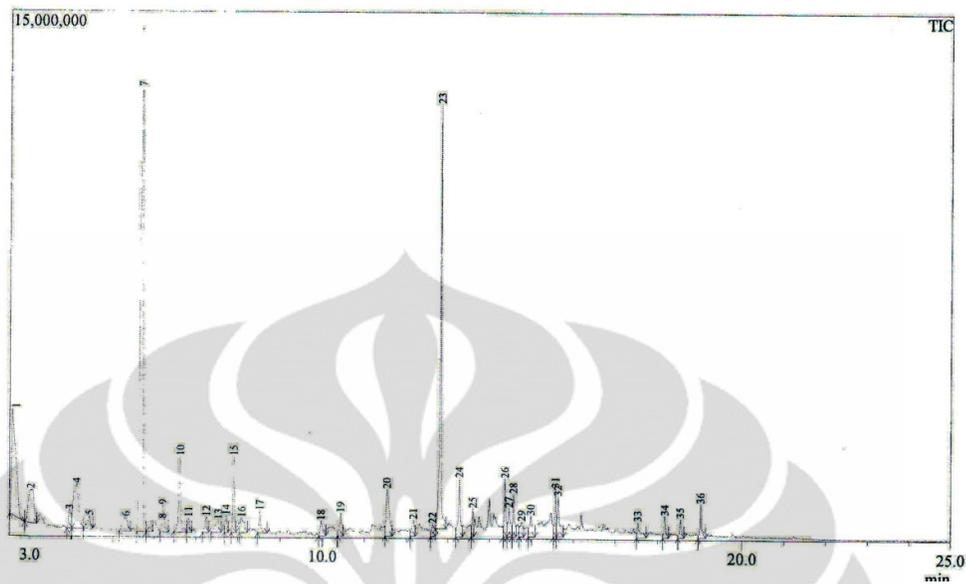
Untuk menguji kandungan senyawa *bio-oil*, pada penelitian ini dilakukan uji GC-MS. Gambar 4.11 menunjukkan hasil pengujian GC-MS terhadap empat produk *bio-oil*.



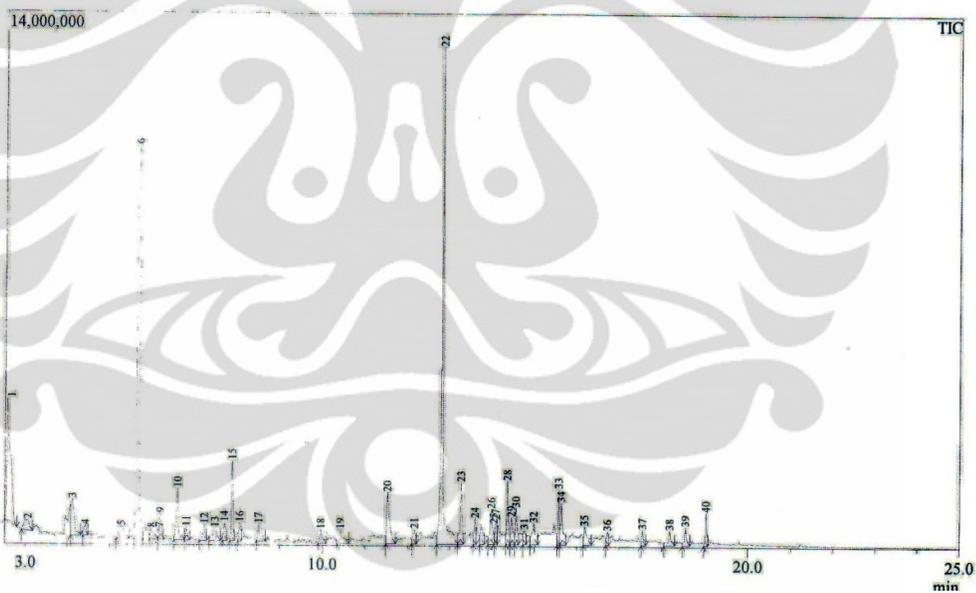
(a)



(b)



(c)



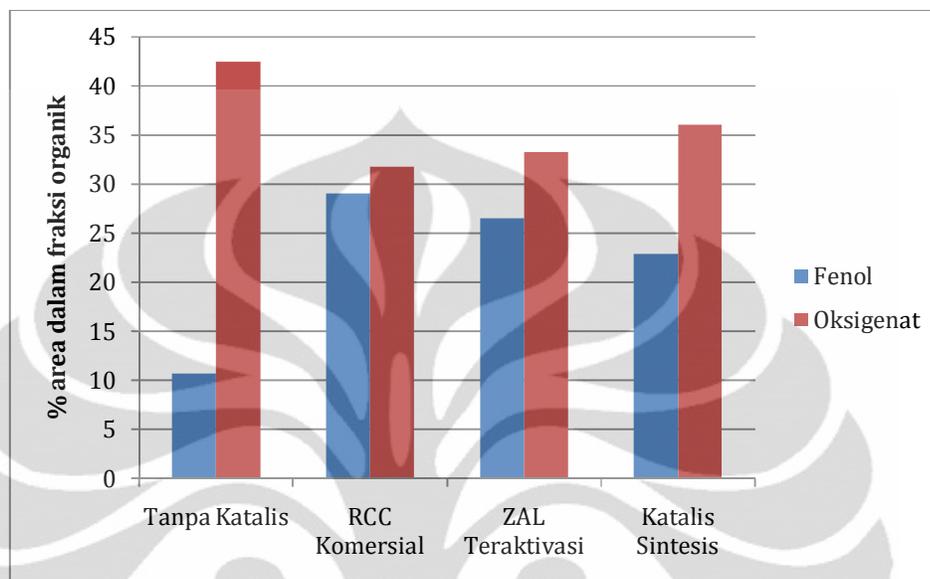
(d)

Gambar 4.11 Kromatogram Analisis GC-MS Produk Bio-oil (a) Tanpa Katalis (b) dengan RCC Komersial (c) dengan ZAL Teraktivasi (d) dengan Katalis Sintesis

Puncak spektra pada gambar 4.14 menunjukkan jenis komponen yang terkandung di dalam *bio-oil*. Misalnya, pada Gambar 4.14 (a) terdapat 44 komponen senyawa yang teridentifikasi. Hal ini dibuktikan dengan terbentuknya 44 *peak* pada kromatogram.

Dari difraktogram dan penjelasannya, dapat dihitung kandungan senyawa oksigenat dan fenol dengan memperhatikan besar persentase area.

Perhitungan jumlah senyawa oksigenat dilakukan dengan menjumlahkan fraksi senyawa karbonil dan karboksil di dalam *bio-oil*. Pada Gambar 4.12 ditampilkan kandungan senyawa oksigenat dan fenol pada keempat jenis produk *bio-oil*.



Gambar 4.12 Kandungan Fenol dan Oksigenat di dalam *Bio-oil*

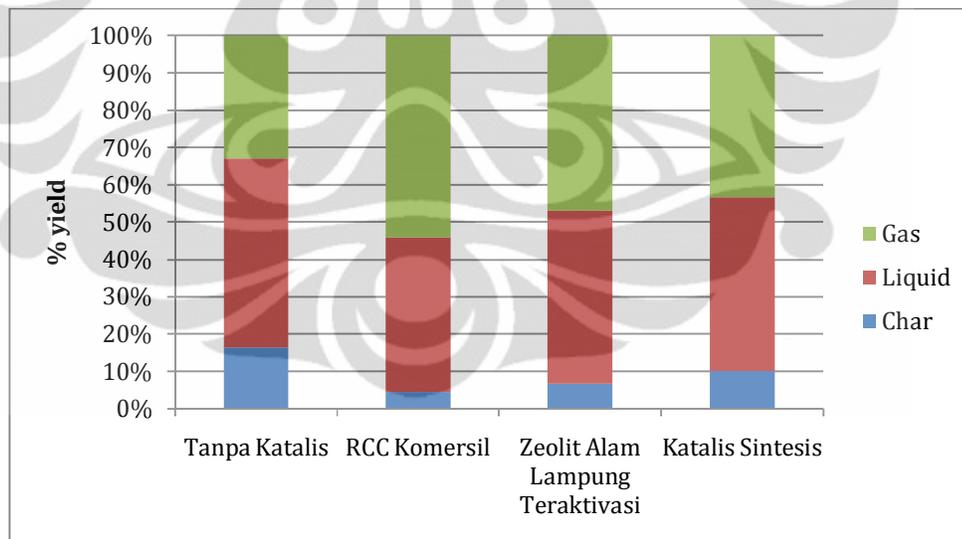
Dari Gambar 4.12 dapat disimpulkan bahwa keberadaan katalis zeolit ternyata memberikan pengaruh terhadap jumlah senyawa oksigenat dan fenol. Keempat jenis *bio-oil* diberikan perlakuan operasi yang sama dengan temperatur 550°C , tetapi keberadaan zeolit ternyata mampu merengkahkan senyawa oksigenat menjadi hidrokarbon lain, termasuk fenol. Secara umum, *bio-oil* yang diproduksi dengan katalis zeolit mampu mereduksi kandungan senyawa asam dari nilai 42,48% dan meningkatkan kandungan fenol dari angka 10,74%. Dari persentase fenol dan oksigenat, RCC komersial merupakan katalis yang membantu terciptanya produk yang berkualitas paling baik, di mana dengan penggunaan katalis ini diperoleh fenol paling banyak, yaitu 29,1%, dan oksigenat paling sedikit, dengan nilai 31,79%. Perolehan fenol lebih banyak dan oksigenat lebih sedikit selanjutnya disusul oleh *bio-oil* dengan katalis ZAL teraktivasi dan katalis sintesis.

Persebaran komposisi yang dijelaskan pada Gambar 4.12 menunjukkan keberhasilan proses perengkahan senyawa hidrokarbon. Perbedaan hasil pada ketiga jenis katalis disebabkan oleh sifat kekristalan masing-masing katalis. RCC komersial merupakan katalis yang memiliki kekristalan paling baik. Walaupun

ZAL teraktivasi memiliki rasio Si/Al paling tinggi, yaitu 30, tetapi sifat kekristalan yang tidak begitu dominan menyebabkan perengkahan yang terjadi tidak lebih baik daripada RCC komersial. Sementara itu, katalis sintesis bersifat amorf sehingga intensitas perengkahan yang terjadi juga lebih minimal. Maka, dari penelitian ini diketahui bahwa kekristalan katalis sangat mempengaruhi efektivitas proses perengkahan yang berlangsung karena kristal pada katalis merupakan fasa aktif yang menyokong terjadinya perengkahan.

4.4.3 Neraca Massa Proses Fast Pyrolysis

Dengan adanya variasi jenis zeolit, dilakukan empat kali produksi *bio-oil*, yaitu produksi *bio-oil* tanpa katalis, dengan katalis RCC komersial, dengan ZAL teraktivasi, dan dengan katalis sintesis. Selain dihasilkan *bio-oil* dalam fasa cair, pada penelitian ini diperoleh produk berupa *char* dan gas. Produksi *bio-oil* dengan perlakuan variabel bebas berbeda ternyata memberikan produk yang berbeda pula komposisinya, antara *bio-oil*, gas, dan *char*. Gambar 4.13 menunjukkan persentase *yield* untuk setiap jenis *bio-oil*.



Gambar 4.13 Produksi Bio-oil

Gambar 4.13 menunjukkan *yield* terendah untuk produk cair *bio-oil* diperoleh saat adanya pemakaian RCC komersial. Sebaliknya, produksi *bio-oil* dari tandan kosong kelapa sawit tanpa adanya perlakuan penambahan katalis menghasilkan paling banyak produk cair *bio-oil*. Secara umum, adanya penambahan zeolit telah menurunkan jumlah produk cair *bio-oil*. Hal ini

menunjukkan telah terjadinya perengkahan hidrokarbon oleh katalis zeolit. Perengkahan telah membuat ikatan pada hidrokarbon rantai panjang terputus menjadi hidrokarbon berantai pendek. Akibatnya, beberapa jenis hidrokarbon rantai pendek yang diperoleh cenderung berubah menjadi fasa gas pada suhu keluaran kondenser karena jenis hidrokarbon tersebut memiliki titik didih yang lebih rendah daripada temperatur lingkungan.

Analisis ini didukung dengan adanya data *yield* gas pada grafik, di mana produksi menggunakan RCC komersial adalah produksi yang paling banyak menghasilkan gas, sedangkan produksi tanpa katalis paling sedikit menghasilkan gas. Selain itu, berdasarkan penelitian *Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Products by Mesoporous Materials: Effect of Steam Stability and Acidity of Al-MCM-41 Catalysts*, telah diketahui bahwa salah satu bukti keberhasilan proses perengkahan dapat dilihat dengan berkurangnya produk cair *bio-oil*, meningkatnya kandungan gas, dan bertambahnya kandungan air di dalam *bio-oil* (Iliopoulou, 2007).

4.4.4 Uji pH

Uji pH dilakukan untuk mengetahui tingkat keasaman *bio-oil*, di mana hal ini dapat menjadi indikasi awal terkait jumlah senyawa asam di dalam *bio-oil*. Uji pH memegang peranan penting terhadap prospek penggunaan *bio-oil* sebagai bahan bakar alternatif diesel. Nilai pH *bio-oil* seharusnya menyerupai pH diesel, yaitu sebesar 5. Apabila tingkat keasaman *bio-oil* terlalu tinggi, produk cair tersebut akan memiliki sifat korosif sehingga tidak dapat digunakan sebagai bahan bakar. Tabel 4.1 menunjukkan nilai pH untuk masing-masing *bio-oil* yang diperoleh dengan perlakuan produksi berbeda.

Tabel 4.1 Hasil Uji pH terhadap *Bio-oil*

No.	Perlakuan Produksi	pH
1.	Tanpa katalis	4
2.	Dengan RCC komersial	5
3.	Dengan ZAL teraktivasi	4
4.	Dengan katalis sintesis	4

Dari keempat produksi yang dilakukan, produksi *bio-oil* dengan RCC komersial menunjukkan nilai pH yang lebih tinggi dibandingkan produk lain.

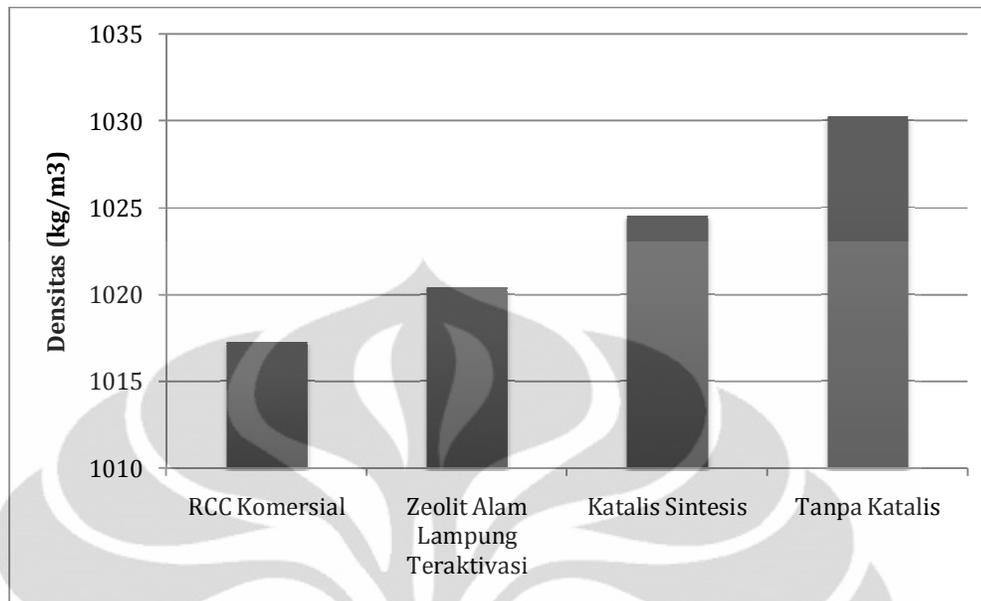
Nilai pH *bio-oil* yang diproduksi menggunakan RCC komersial lebih mendekati nilai bahan bakar *diesel*. Perolehan nilai pH yang lebih baik untuk *bio-oil* tersebut disebabkan dua faktor, yaitu lebih rendahnya kandungan senyawa asam dan meningkatnya kandungan air di dalam *bio-oil*. Hal ini berkaitan dengan berlangsungnya proses perengkahan hidrokarbon oleh katalis RCC komersial. Dengan berkurangnya senyawa asam, maka tingkat senyawa oksigenat berkurang dan diperoleh nilai pH yang lebih tinggi.

Sementara itu, nilai pH tidak dapat menjadi indikator terhadap berlangsungnya proses perengkahan pada *bio-oil* yang diproduksi dengan melibatkan katalis ZAL teraktivasi dan katalis sintesis karena nilai pH yang diperoleh ternyata sama dengan pH *bio-oil* yang diproduksi tanpa melibatkan katalis. Secara teoritis, penambahan katalis zeolit seharusnya mampu merengkahkan senyawa hidrokarbon, termasuk asam, sehingga nilai pH meningkat. Dalam hal ini, proses perengkahan terjadi pada proses produksi *bio-oil* dengan katalis ZAL teraktivasi dan katalis sintesis, walaupun nilai pH tidak mengalami peningkatan. Namun, proses perengkahan yang terjadi tidak diiringi dengan signifikannya peningkatan kandungan air di dalam *bio-oil* sehingga penurunan senyawa asam tidak cukup mampu meningkatkan nilai pH.

4.4.4 Analisis Densitas Bio-oil

Untuk dapat membandingkan karakteristik *bio-oil* dengan diesel, densitas dijadikan sebagai salah satu parameter utama. Gambar 4.14 menunjukkan nilai densitas untuk masing-masing produk cair *bio-oil* yang dihasilkan.

Berbagai produk cair *bio-oil* dengan perlakuan variabel bebas yang berbeda menunjukkan nilai yang berdekatan pada rentang 1017-1030 kg/m³. Nilai ini masih lebih tinggi dibandingkan densitas diesel sebesar 830 kg/m³. Perolehan nilai densitas *bio-oil* diduga terkait dengan masih cukup tingginya kandungan air di dalam produk cair.

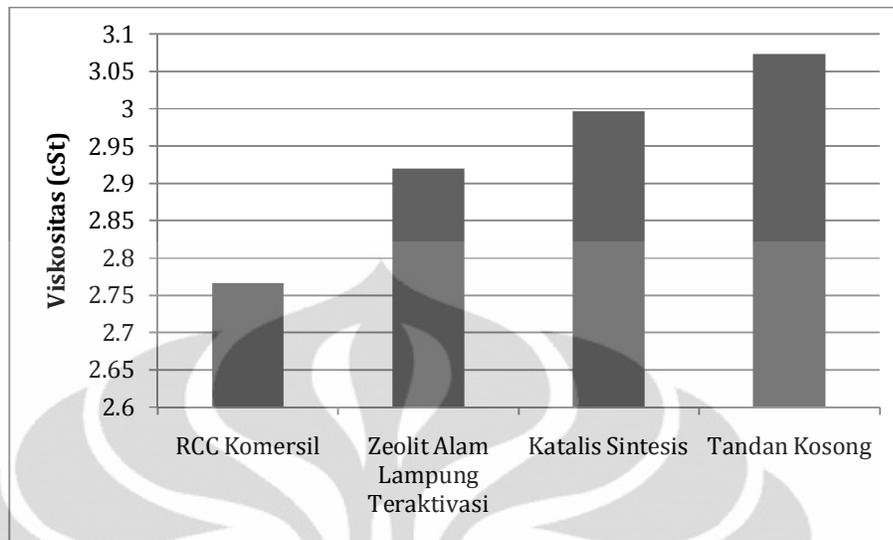


Gambar 4.14 Densitas Produk Cair Bio-oil

Apabila keempat jenis *bio-oil* dibandingkan, RCC komersial memiliki densitas yang paling rendah, sedangkan *bio-oil* yang diproduksi tanpa katalis memiliki densitas yang paling tinggi. Lebih rendahnya densitas RCC hingga paling mendekati besar densitas air diduga karena lebih banyaknya kandungan air di dalam produk cair. Selain itu, *bio-oil* yang diproduksi menggunakan katalis RCC komersial memiliki kandungan hidrokarbon berantai lebih pendek dengan densitas yang lebih rendah. Adanya perbedaan densitas menjadi gambaran terhadap kandungan air dan komponen hidrokarbon. *Bio-oil* yang diproduksi tanpa katalis memiliki densitas lebih berat sehingga diduga lebih banyak mengandung hidrokarbon berantai lebih panjang dan lebih sedikit mengandung air apabila dibandingkan jenis *bio-oil* lainnya.

4.4.5 Analisis Viskositas Bio-oil

Viskositas merupakan properti fisik fluida yang merepresentasikan cepat atau lambatnya kemampuan fluida untuk mengalir. Gambar 4.15 menunjukkan nilai viskositas untuk masing-masing *bio-oil* yang diproduksi dengan perlakuan variabel bebas yang berbeda.



Gambar 4.15 Viskositas Produk Cair Bio-oil

Produk *bio-oil* yang diperoleh memiliki viskositas dengan kisaran nilai 2,76-3 cSt. Nilai ini lebih rendah apabila dibandingkan nilai viskositas pada diesel yang mencapai angka 4. Seperti pembahasan pada densitas, kandungan air yang cukup banyak di dalam *bio-oil* telah menyebabkan bilangan viskositas menjadi lebih rendah. Lebih banyaknya kandungan air di dalam *bio-oil* yang diproduksi dengan RCC komersial telah menyebabkan nilai viskositas menjadi lebih rendah.

4.4.6 Uji Pembakaran

Uji pembakaran dilakukan secara visual, yaitu dengan menyulut api ke wadah yang berisi cairan *bio-oil*. Uji pembakaran yang dilakukan ternyata tidak menghasilkan nyala api untuk keempat jenis *bio-oil*. Namun, terdapat beberapa reaksi pembakaran *bio-oil*. Saat *bio-oil* yang diproduksi dengan katalis RCC komersial dibakar, muncul asap tebal seiring dengan habisnya jumlah *bio-oil* akibat terbakar api. Produk *bio-oil* yang diproduksi dengan katalis ZAL teraktivasi dan katalis sintesis juga menyisakan asap yang tidak terlalu tebal, diiringi dengan terbakarnya sebagian *bio-oil* akibat sulutan api. Sementara itu, *bio-oil* yang diproduksi tanpa katalis tidak mengalami pengurangan jumlah cairan dan tidak menghasilkan asap yang signifikan ketebalannya.

Uji pembakaran menunjukkan bahwa kemampuan nyala *bio-oil* masih belum memenuhi standar kualitas bahan bakar. Hal ini disebabkan karena masih tingginya kandungan air.

4.4.7 Perbandingan Karakteristik Bio-oil dengan Diesel

Hasil uji properti fisik *bio-oil* yang diperoleh saat penelitian dibandingkan dengan sifat yang dimiliki diesel. Tabel 4.6 menunjukkan perbandingan karakteristik *bio-oil* dengan diesel terkait nilai densitas, viskositas, dan pH.

Tabel 4.2 Perbandingan Karakteristik Bio-oil dengan Diesel

Karakteristik	Diesel	Bio-oil (Tanpa Katalis)	Bio-oil (dengan RCC Komersial)	Bio-oil (dengan Katalis ZAL Teraktivasi)	Bio-oil (dengan Katalis Sintesis)
Densitas (kg/m ³)	830	1030,0	1017,27	1020,44	1024,58
Viskositas (cSt)	4	3,07	2,77	2,92	3,00
pH	5	4	5	4	4

Dari perbandingan di atas, diketahui bahwa belum ada produk *bio-oil* yang memiliki karakteristik yang seutuhnya sama dengan diesel. Namun, apabila keempat produk dibandingkan, terdapat peningkatan kualitas antara *bio-oil* yang diproduksi tanpa katalis dengan produksi yang melibatkan penggunaan katalis. Sifat fisik yang dimiliki *bio-oil* yang diproduksi menggunakan katalis ternyata relatif lebih baik. Kandungan senyawa pada uji GC-MS juga telah membuktikan keberhasilan proses perengkahan oleh katalis, dengan adanya penurunan kadar oksigenat dan peningkatan kandungan fenol.

Katalis, RCC komersial memberikan performa terbaik untuk menghasilkan *bio-oil* dengan sifat fisik dan kimia yang lebih baik karena katalis RCC komersial memiliki sifat kekristalan yang paling baik. Kualitas *bio-oil* yang cukup baik diperoleh dengan adanya penggunaan ZAL teraktivasi. Namun, sifat kekristalan yang tidak begitu dominan menyebabkan proses perengkahan kurang berjalan dengan optimal. Dari penelitian ini, diketahui bahwa kekristalan memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kualitas *bio-oil*. Dengan demikian, semakin baik komposisi kristal, akan diperoleh *bio-oil* dengan kualitas yang lebih baik.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Dari penelitian yang dilakukan, diperoleh kesimpulan sebagai berikut.

1. Telah dilakukan sintesis katalis nanokristal ZSM-5, tetapi belum diperoleh katalis dengan kristal zeolit berupa SiO_2 dan Al_2O_3 . Katalis yang diperoleh bersifat amorf, dengan rasio Si/Al bernilai 6, dan ukuran partikel yang bervariasi dalam rentang 500 nm hingga 15 μm .
2. Produk *bio-oil* yang diproses melibatkan katalis zeolit memiliki kadar oksigenat yang lebih rendah dan kandungan fenol yang lebih tinggi. Secara berurutan, kandungan senyawa oksigenat dan fenol pada *bio-oil* tanpa katalis, dengan RCC komersial, dengan ZAL teraktivasi, dan dengan katalis sintesis adalah 42,48% dan 10,74%; 31,79% dan 29,1%; 33,26% dan 26,49%; serta 36,09 dan 22,94%. Dengan membandingkan properti fisik dan kimia, *bio-oil* yang diproduksi dengan katalis RCC komersial memiliki kualitas lebih baik dibandingkan produk lain. Hal ini disebabkan karena kekristalan katalis RCC komersial lebih baik dibandingkan katalis zeolit alam lampung teraktivasi dan katalis sintesis.
3. Semua *bio-oil* yang diperoleh belum memiliki karakteristik yang seutuhnya sama dengan diesel. Hal ini disebabkan karena masih banyaknya kandungan air dan belum hilang sepenuhnya komponen oksigenat di dalam *bio-oil*. Selain itu, hasil yang diperoleh menunjukkan rantai hidrokarbon pada *bio-oil* lebih pendek daripada diesel.

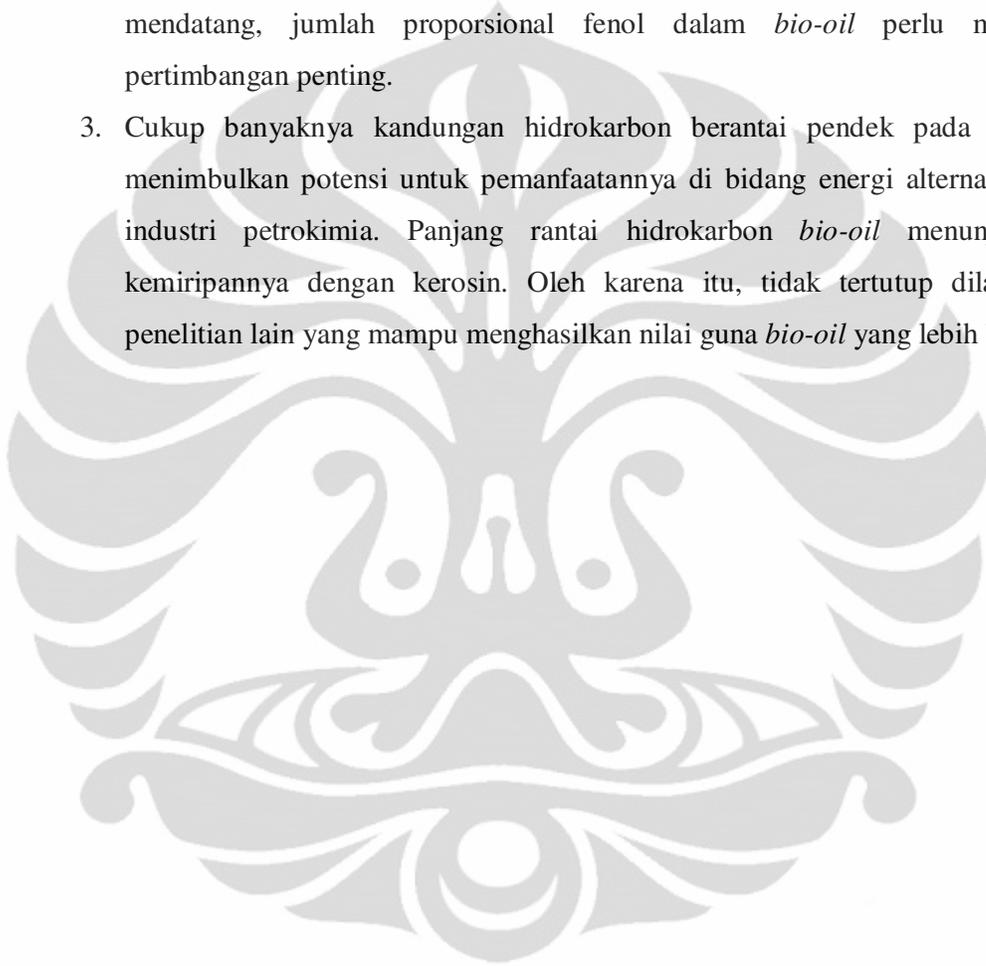
5.2 Saran

Saran yang diberikan untuk meningkatkan kualitas penelitian di masa mendatang adalah.

1. Saat setiap langkah prosedur sintesis nanokristal ZSM-5 selesai dilaksanakan, perlu dilakukan uji karakteristik seperti XRD, SEM, dan uji lain yang diperlukan untuk memastikan pertumbuhan kristal berlangsung dengan baik.

Selain itu, waktu kristalisasi sintesis nanokristal ZSM-5 perlu ditingkatkan secara signifikan untuk mendukung pertumbuhan nukleat menjadi kristal.

2. Meskipun kandungan fenol mampu meningkatkan nilai *heating value*, tetapi kadarnya di dalam produk *bio-oil* perlu dikontrol dalam rangka realisasi penggunaannya bagi energi alternatif. Oleh karena itu di penelitian masa mendatang, jumlah proporsional fenol dalam *bio-oil* perlu menjadi pertimbangan penting.
3. Cukup banyaknya kandungan hidrokarbon berantai pendek pada *bio-oil* menimbulkan potensi untuk pemanfaatannya di bidang energi alternatif dan industri petrokimia. Panjang rantai hidrokarbon *bio-oil* menunjukkan kemiripannya dengan kerosin. Oleh karena itu, tidak tertutup dilakukan penelitian lain yang mampu menghasilkan nilai guna *bio-oil* yang lebih baik.



DAFTAR PUSTAKA

- Abdullah, N, dkk. 2007. Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Oil Palm Empty Fruit Bunches. *Journal of Physical Science*, Vol. 18(1), 57–74.
- Andreae, M.O. 1991. In *Biomass Burning: Its History, Use, Distribution, and Its Impact on the Environmental Quality and Global Change*. Massachusetts: Global Biomass.
- Asthary, Ratih. 2008. Biomassa to Liquid. <http://majarimagazine.com> [28 Februari 2010].
- Atmadiputri, Astrid Fatimah. 2010. Studi Optimasi Sintesis Katalis ZSM-5 Menggunakan Template Organik Etilendiamin (EDA). Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- Aya. 2010. Sekilas tentang Nanomaterial dan Aplikasinya. <http://material-science.com>. [7 Juni 2011].
- Aya. 2010. Zeolit: Struktur dan Fungsi. <http://material-science.com/2010/03/zeolit-struktur-dan-fungsi.html> [5 Juni 2011].
- Batubara, Marwan. 2008. Potret Ketenagalistrikan Nasional. Di dalam: *Seminar "Energy, Today, and Tomorrow"*; Jakarta, 22 November 2008.
- Bhatia, Subhash, dkk. 1999. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Catalyst. *American Chemical Society Journal*.
- Bhatia, Subhash, dkk. 2000. *Zeolite Catalyst: Principle and Applications*. Florida: CRC Press, Inc, Boca Raton.
- Breck, D. W. 1974. *Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use*. London: Wiley and Sons.
- Bridgwater, AV. 2004. Biomass Fast Pyrolysis. *Thermal Science*: Vol. 8 No. 2, pp. 21-49.
- Bridgwater, AV. 1999. *Thermal Conversion of Biomass and Waste: the Status*. Thermal Science.
- Costa, Enrique. dkk. 1992. Conversion of n-Butanon-Acetone Mixtures to C₁-C₁₀ Hydrocarbon on HZSM-5 Type Zeolites. *Jurnal: Spanyol*.
- Czernik, Stefan. 2002. Review of Fast Pyrolysis of Biomass. Di dalam: *Presentasi "25 Years of Research Excellence 1977-2002" by National Renewable Energy Laboratory*; United States of America, 2008.
- Direktur Energi Baru Terbarukan dan Konservasi Energi. 2008. Solusi Aplikatif dan Realistis Menangani Masalah Kelistrikan di Indonesia. Di dalam: *Seminar "Energy, Today, and Tomorrow"*; Jakarta, 22 November 2008.
- European Biomass Industry Association. 2009. www.eubia.org. [1 Maret 2009].
- Feijen, E. J. P., dkk. 1994. *Zeolites and Their Mechanism of Synthesis. Zeolites and Related Microporous Materials: State of the Art*.

- Garcia, dkk. 2005. Catalytic Cracking of HDPE Over Hybrid Zeolitic-Mesoporous Materials. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*: Vol 74 (1-2), 379-386.
- Garcia, Manuel-Perez. 2008. The Formation of Polyaromatic Hydrocarbons and Dioxins During Pyrolysis: A Review of the Literature with Descriptions of Biomass Composition, Fast Pyrolysis Technologies and Thermochemical Reactions. USA: Washington State University, USA.
- Iliopoulou, E.F. dkk. Catalytic Conversion of Biomass Pyrolysis Products by Mesoporous Materials: Effect of Steam Stability and Acidity of Al-MCM-41 Catalysts. *Elsevier: Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 51-57.
- Isroi. 2008. Karakteristik Lignoselulosa Sebagai Bahan Baku Etanol. <http://www.isroi.wordpress.com> [20 Maret 2009].
- Iswara, Gandi. 2005. Sintesis Biogasoline dari Minyak Kelapa Sawit Melalui Reaksi Perengkahan Katalitik dengan Katalis Zeolit Alami. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- Jihan. 2008. Biomassa sebagai Sumber Energi Terbarukan. www.infoblada.com [1 Maret 2010].
- LIPI. 2005. Nanoteknologi, Peluang atau Pilihan? <http://www.nano.lipi.go.id/> [7 Juni 2011].
- Meier, W. M., dkk. 1992. Atlas of Zeolite Structure Types. Third Revised Ed. Butterworth-Heinemann: London-Boston-Singapore-Sidney-Toronto.
- Muliawati, Ikha. 2010. Seminar Rekayasa Masker Anti Polutan Berbasis Katalis Komposit TiO₂-ZAL. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- Muller, dkk. 2007. United States Patent Application Publication: Process for Preparing a Nanosized Zeolitic Material. US 2007/0154388A1.
- Park, Hyun Ju. 2010. Catalytic Pyrolysis of Japanese larch Using Spent HZSM-5. *Korean J. Chem. Eng.* 27(1), 73-75.
- Peby, Agrian. 2010. Biomass to Liquid: Proses Konversi Tandan Kosong Kelapa Sawit Menjadi Bio-oil dengan Metode Pirolisis. Depok: Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia.
- Poerdjono, F. 1997. Seminar Aktivasi H-Zeolit dari ZAI Granular (Perbandingan Kapasitas Pertukaran Kation dan Kualitatif Inti Aktif). Depok: Jurusan Teknik Gas dan Petrokimia Universitas Indonesia.
- Prasetya, Bambang. 2005. Limbah Pertanian Indonesia Berlimpah untuk Energi Alternatif. Di dalam: *Orasi Pengukuhan sebagai Ahli Peneliti Utama*; Jakarta, 14 September 2005.
- Prasetyani, Martha dan Ermina Miranti. 2009. Tulisan Analisis Ekonom Suatu Bank di Jakarta: Potensi dan Prospek Bisnis Kelapa Sawit di Indonesia. Jakarta: artikel ilmiah tidak diterbitkan.
- Pusat Data dan Informasi Departemen Perindustrian. 2007. Gambaran Sekilas Industri Minyak Kelapa Sawit. Jakarta: Departemen Perindustrian.

- Rahman, Arif. Dkk. 2002. Preparasi Zeolit Alam Aktif untuk Proses Perengkahan Katalitik Pengolahan Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin dengan Variasi Suhu dan Waktu Perengkahan. Buletin Penalaran Mahasiswa UGM, Volume 9 No.2 Agustus 2002 (2-6).
- Samolada, dkk. 2000. Catalyst Evaluation for Catalytic Biomass Pyrolysis. ACS Publication, Energy&Fuels 14(6).
- Satterfield, Charles N. 1991. Heterogenous Catalyst in Industrial Practice 2nd ed. USA: McGraw-Hill Inc.
- Soetrisno, Noer. 2008. Peranan Industri Sawit dalam Pengembangan Ekonomi Regional: Menuju Pertumbuhan Partisipatif Berkelanjutan. Di dalam: *Seminar Nasional Dampak Kehadiran Perkebunan Kelapa Sawit terhadap Kesejahteraan Masyarakat Sekitar di Universitas Sumatera Utara*; Medan, 6 Desember 2008.
- Sukiran, dkk. 2009. Pyrolysis of Palm Using the Quartz Fluidized Fixed Bed Reactor. American Journal of Applied Sciences 6(5):869-875.
- Tago, dkk. 2009. Preparation for Size-Controlled MOR Zeolite Nanocrystal Using Water/Surfactant/Organic Solvent. Springer Science+Business Media 52:865-871.
- Qi, Zhang, dkk. 2006. Review of Biomass Pyrolysis Oil Properties and Upgrading Research. Elsevier, Energy Conversion and Management.
- Ying, Xu, dkk. 1984. Nonaqueous Synthesis of ZSM-35 and ZSM-5, Zeolites. 9:468-473.

LAMPIRAN A

Detail Hasil Uji EDX Katalis Sintesis saat Running 1

SEMQuant results. Listed at 12:23:02 on 12/05/11

Operator : Zakiyuddin

Client : Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia

Job : Energy Dispersive X-Ray Analysis

Spectrum label : 0522-2

System resolution = 61 eV

Quantitative method : ZAF (3 iterations).

Analysed all elements and normalized results.

2 peaks possibly omitted : -0.02, 1.02 keV

Standards :

O K Al₂O₃ 17/11/09

Al K Al₂O₃ 17/11/09

Si K Low carbon steel 13/09/06

S K FeS₂ 22/03/06

K K Orthoclase 22/03/06

Tabel A.1 Persentase Elemen di dalam Katalis Sintesis saat Running 1

Element	Spect. Type	Element %	Atomic %
O	ED	53.99	67.52
Al	ED	6.88	5.10
Si	ED	34.98	24.92
S	ED	3.01	1.88
K	ED	1.14	0.58
Total		100.00	100.00

LAMPIRAN B**Detail Persebaran Peak pada Difraktogram Katalis ZAL Teraktivasi****Tabel B.1** Detail Persebaran Peak pada Difraktogram Katalis ZAL Teraktivasi

Peak Search Report (13 Peaks, Max P/N = 7.1)							
[MUTHIA-01.RD] KATALIS ZEOLIT ALAM							
PEAK: 45-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=1.0%, BG=1/1.5, Peak-Top=Centroid Fit							
2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
9.716	9.0957	42	21	8.2	648	10.3	0.525
17.284	5.1262	33	15	5.9	772	12.3	0.875
21.074	4.2122	79	30	11.7	2452	39.2	1.389
21.654	4.1007	67	92	35.9	6263	100	1.157
22.257	3.9908	85	32	12.5	1643	26.2	0.873
23.706	3.7502	67	256	100	1494	23.9	0.099
26.681	3.3384	47	20	7.8	1479	23.6	1.257
27.874	3.1981	44	35	13.7	1049	16.7	0.51
28.422	3.1376	44	21	8.2	242	3.9	0.196
30.163	2.9604	30	51	19.9	1033	16.5	0.344
35.575	2.5215	24	28	10.9	1240	19.8	0.753
35.939	2.4968	21	29	11.3	1760	28.1	1.032
49.25	1.8486	15	12	4.7	412	6.6	0.584

LAMPIRAN C

Detail Persebaran Peak pada Difraktogram Katalis RCC Komersial

Tabel C.1 Detail Persebaran Peak pada Difraktogram Katalis RCC Komersial

Peak Search Report (31 Peaks, Max P/N = 5.5)							
[MUTHIA-02.RD] KATALIS RCC							
PEAK: 47-pts/Quartic Filter, Threshold=2.0, Cutoff=1.0%, BG=1/1.5, Peak-Top=Centroid Fit							
2-Theta	d(A)	BG	Height	I%	Area	I%	FWHM
9.703	9.1074	31	82	54.3	1840	29.6	0.381
11.024	8.0189	24	51	33.8	921	14.8	0.307
12.937	6.8375	17	27	17.9	1091	17.6	0.687
14.911	5.9365	14	12	7.9	461	7.4	0.653
16.928	5.2334	14	27	17.9	1161	18.7	0.731
17.113	5.177	14	31	20.5	1161	18.7	0.637
19.678	4.5077	16	30	19.9	1182	19	0.67
21.5	4.1296	37	31	20.5	2077	33.4	1.139
21.872	4.0603	37	151	100	4960	79.8	0.558
22.267	3.9891	36	142	94	6216	100	0.744
24.979	3.5617	23	13	8.6	288	4.6	0.377
26.003	3.4238	24	42	27.8	1878	30.2	0.76
26.566	3.3525	26	27	17.9	1432	23	0.902
28.013	3.1825	25	40	26.5	1555	25	0.661
29.928	2.9831	20	46	30.5	1553	25	0.574
31.811	2.8107	15	39	25.8	1106	17.8	0.482
32.641	2.7411	14	19	12.6	815	13.1	0.729
34.906	2.5683	15	13	8.6	1008	16.2	1.318
35.384	2.5347	17	25	16.6	1012	16.3	0.688
35.727	2.5111	16	19	12.6	1512	24.3	1.353
36.776	2.4419	18	13	8.6	490	7.9	0.641
41.918	2.1534	10	31	20.5	955	15.4	0.524
42.405	2.1298	12	13	8.6	547	8.8	0.715
51.346	1.778	11	19	12.6	906	14.6	0.811
52.168	1.7519	12	16	10.6	725	11.7	0.77
53.916	1.6991	11	11	7.3	341	5.5	0.527
58.755	1.5702	9	21	13.9	216	3.5	0.175
59.884	1.5433	9	38	25.2	664	10.7	0.297
67.331	1.3895	10	11	7.3	450	7.2	0.695
68.454	1.3695	9	10	6.6	182	2.9	0.309
78.21	1.2212	9	12	7.9	617	9.9	0.874

LAMPIRAN D

Detail Hasil Uji EDX Katalis RCC Komersial

SEMQuant results. Listed at 15:26:34 on 01/06/11

Operator : Zakiyuddin

Client : Dept. Metalurgi dan Material Universitas Indonesia

Job : Energy Dispersive X-Ray Analysis

Spectrum label : 0608-1-3

System resolution = 61 eV

Quantitative method : ZAF (4 iterations).

Analysed all elements and normalized results.

1 peak possibly omitted : -0.02 keV

Standards :

C K Carbon low 13/09/06
 O K Al₂O₃ 17/11/09
 Al K Al₂O₃ 17/11/09
 Si K Low carbon steel 13/09/06
 K K Orthoclase 22/03/06

Tabel D.1 Persentase Elemen di dalam Katalis RCC Komersial

Element	Spect. Type	Element %	Atomic %
C	ED	2.70	4.40
O	ED	52.83	64.50
Al	ED	10.68	7.74
Si	ED	33.11	23.03
K	ED	0.68	0.34
Total		100.00	100.00

LAMPIRAN E
Detail Neraca Massa Produk Bio-oil

Tabel E.1 Neraca Massa Bio-oil yang Diproduksi Tanpa Katalis

BIO-OIL TANPA KATALIS		Mulai	18:54
		Selesai	19:40
IN		OUT	
Umpan	73 gram	Char	12 gram
Pasir	690 gram	Liquid	37,02 gram
		Gas	23,98 gram
		Pasir	690 gram
Produk		Char	Liquid
% Yield		16,44	50,70
			Gas
			32,86

Tabel E.2 Neraca Massa Bio-oil yang Diproduksi dengan Katalis RCC Komersial

BIO-OIL DENGAN KATALIS RCC KOMERSIAL		Mulai	04:20
		Selesai	05:05
IN		OUT	
Umpan	45 gram	Char	2 gram
Pasir	596 gram	Liquid	18,67 gram
		Gas	24,33 gram
		Pasir	596 gram
Produk		Char	Liquid
% Yield		4,45	41,48
			Gas
			54,07

Tabel E.3 Neraca Massa Bio-oil yang Diproduksi dengan Katalis ZAL Teraktivasi

BIO-OIL DENGAN KATALIS ZAL TERAKTIVASI		Mulai	05:39
		Selesai	06:30
IN		OUT	
Umpan	45 gram	Char	3 gram
Pasir	593 gram	Liquid	20,88 gram
		Gas	21,12 gram
		Pasir	593 gram
Produk			
		Char	Liquid
			Gas
% Yield		6,67	46,41
			46,92

Tabel E.4 Neraca Massa Bio-oil yang Diproduksi dengan Katalis Sintesis

BIO-OIL DENGAN KATALIS SINTESIS		Mulai	16:39
		Selesai	17:30
IN		OUT	
Umpan	30 gram	Char	3 gram
Pasir	585 gram	Liquid	14,02 gram
		Gas	12,98 gram
		Pasir	585 gram
Produk			
		Char	Liquid
			Gas
% Yield		10	46,73
			43,27

LAMPIRAN F
Detail Perhitungan Densitas Bio-oil

Diketahui : massa piknometer kosong = 18,1643 gram

volum *bio-oil* = 10 mL

Tabel F.1 Data Massa dan Densitas Bio-oil

Jenis Bio-oil	Massa Piknometer + Bio-oil (gram)	Massa Bio-oil (gram)	Densitas (gram/mL)
Tanpa katalis	28,4673	10,303	1,0303
RCC komersial	28,337	10,1727	1,01727
ZAL teraktivasi	28,3687	10,2044	1,02044
Katalis sintesis	28,4101	10,2458	1,02458

Perhitungan massa *bio-oil* :

Massa *bio-oil* = (massa piknometer + *bio-oil*) – massa piknometer

Perhitungan densitas *bio-oil* :

Densitas *bio-oil* = massa *bio-oil* / volum *bio-oil*

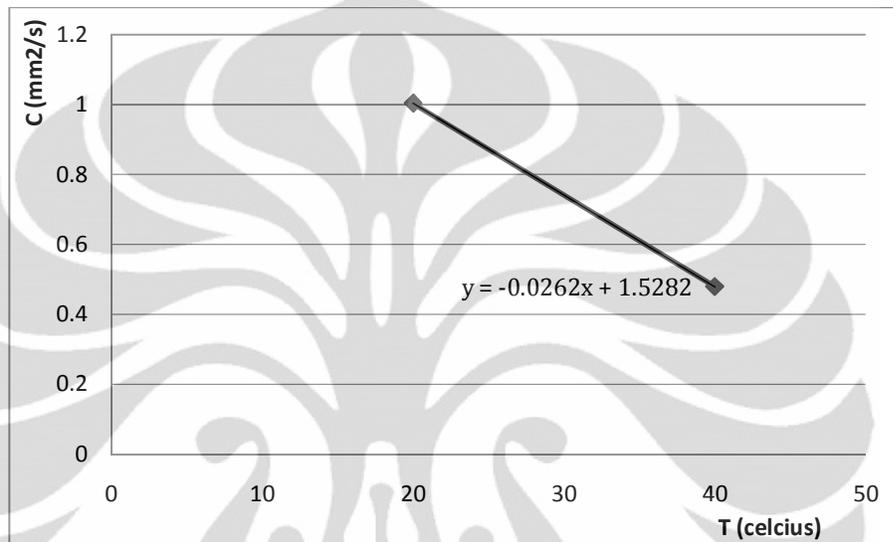
LAMPIRAN G

Detail Perhitungan Viskositas

Diketahui : $C_{20^{\circ}\text{C}} = 1,0038 \text{ mm}^2/\text{s}$

$C_{40^{\circ}\text{C}} = 0,4794 \text{ mm}^2/\text{s}$

Untuk mendapatkan nilai $C_{29^{\circ}\text{C}}$, maka dilakukan intrapolasi nilai T terhadap C :



Gambar G.1 Grafik T vs C

Dari intrapolasi pada grafik, diperoleh nilai $C_{29^{\circ}\text{C}} = 0,7684 \text{ mm}^2/\text{s}$. Data tersebut selanjutnya digunakan untuk menghitung nilai viskositas.

Adapun rumus yang digunakan adalah : $\text{viskositas} = C \times t$

Tabel G.1 Data Waktu Alir dan Viskositas Bio-oil

Jenis Bio-oil	t (s)	C (mm^2/s)	Viskositas (cSt)
Tanpa katalis	4	0,7684	3,0736
RCC komersial	3,6	0,7684	2,76624
ZAL teraktivasi	3,8	0,7684	2,91992
Katalis sintesis	3,9	0,7684	2,99676

LAMPIRAN H
Detail Hasil Uji GC-MS

Tabel H.1 Detail Hasil Uji GC-MS untuk Bio-oil yang Diproduksi Tanpa Katalis

Peak	Komponen	% Area
1	4-methylpyridine	4,86
2	Cyclopentenone	0,64
3	2-furanmethanol	2,81
4	n-butylethylenediamine	0,39
5	2-methyl-2-cyclopentenone	1,42
6	2-furyl methyl ketone	1,05
7	2(5H)-furanone	1,94
8	2(3H)-furanone,5-methyl	0,65
9	2-cyclopenten-1-one, 3-methyl	1,28
10	Phenol	10,74
11	2-furanmethanol	1,85
12	2-cyclopenten-1-one,2-hydroxy-3-methyl	3,72
13	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0,78
14	4-methyl-2(5H)-furanone	0,31
15	Phenol, 2-methyl-/o-cresol	1,60
16	Phenol, 3-methyl-/m-cresol	0,57
17	Phenol, 2-methoxy-/Guaiacol	6,01
18	Trans-2-octenol	1,45
19	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	1,50
20	2-methoxy-4-methylphenol/p-cresol	0,77
21	5-(Hydroxymethyl)dihydro-2(3H)-furanone	2,16
22	Pyrogallol 1-methyl ether	2,18
23	Phenol, 4-ethyl-2-methoxy-/p-ethylguaiacol	1,28
24	1,4-benzenediol/Hydroquinone	2,34
25	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy	2,17
26	Phenol, 2,6-dimethoxy-/Syringol	5,92
27	4-octen-3-ol,2,2-dimethyl	3,57
28	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	1,25
29	4-Hydroxy-2-methylbenzaldehyde	1,10
30	1,4-benzenediol,2,6-dimethyl	1,74
31	Phenol,4-methoxy-3-(methoxymethyl)	3,80
32	Phenol,2-methoxy-4-propenyl-,(E)-	2,50
33	Benzoic acid, 4 hydroxy-, methyl ester	1,31
34	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	1,67
35	1,4-benzenediol,2,3,5-trimethyl-	1,17
36	1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	3,13
37	Propan-2-one, 1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)	3,53
38	2,5-Dimethoxy-4-methylbenzaldehyde	3,60
39	Benzaldehyde,4-hydroxy-3,5-dimethoxy	1,14
40	3,4,5-Trimethoxyacetophenone	1,06

41	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	2,69
42	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	1,73
43	Desaspidinol	3,47
44	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	1,13

Tabel H.2 Detail Hasil Uji GC-MS untuk Bio-oil yang Diproduksi dengan RCC Komersial

Peak	Komponen	% Area
1	Pyrazole, 1,4-dimethyl	13,46
2	2-furanmethanol	3,33
3	2(5H)-furanone	6,03
4	2(3H)-furanone, 5-methyl	0,58
5	3-methyl-2-cyclopentenone	2,30
6	Phenol	29,10
7	2-methylbutanal	0,98
8	2-methyl-4-hexen-3-ol	1,09
9	2-cyclopenten-1-one, 2hydroxy-3-methyl	3,09
10	2-methyl-2,3-divinyloxirane	0,61
11	Phenol, 2-methyl-/m-Cresol	0,89
12	4,5-dimethyl-1-hexene	0,74
13	Phenol, 3-methyl-/m-Cresol	1,10
14	Phenol, 2-methoxy-/Guaiacol	1,44
15	2,6-dimethyloctane	1,34
16	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy	0,67
17	2-methyl-5-pentyltetrahydrofuran	0,53
18	2-propenoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	1,29
19	Quinhydrone	3,45
20	Phenol, 2,6-dimethoxy/Syringol	8,84
21	Octanoic acid, 2-propenyl ester	2,28
22	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	1,68
23	4-ethoxyphenylhydrazine	1,16
24	1,2,4-trimethoxybenzene	1,68
25	Benzoic acid, 4-hydroxy, methyl ester	2,05
26	1H-isoindole-1,3(2H)-dione/Phthalimide	0,88
27	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	1,69
28	5-tert-butylpyrogallol	1,21
29	1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)acetone	2,03
30	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy	0,77
31	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	0,69
32	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	1,36
33	Desaspidinol	1,63

Tabel H.3 Detail Hasil Uji GC-MS untuk Bio-oil yang Diproduksi dengan ZAL Teraktivasi

Peak	Komponen	% Area
1	2,5-dimethylfuran	9,77
2	2-furanmethanol	4,18
3	2-methyl-2-cyclopentenone	1,09
4	Cyclopentenone	4,81
5	2(3H)-furanone, 5-methyl	0,86
6	3-methyl-2-cyclopentenone	1,68
7	Phenol	26,49
8	4-octyne-3,6-diol	1,00
9	2-furanmethanol, tetrahydro	1,19
10	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl	3,37
11	2,3-dimethyl-2-cyclopenten-1-one	0,56
12	Phenol, 2-methyl-/o-Cresol	0,76
13	Pentyl ether	1,08
14	Phenol, 3-methyl-/m-Cresol	0,66
15	Phenol, 2-methoxy-/Guaiacol	2,42
16	n-Undecane	1,27
17	3-ethyl-2-hydroxy-2-cyclopenten-1-one	0,79
18	2-methyl-5-pentyltetrahydrofuran	0,86
19	2-propenoic acid, 2-methyl-, ethyl ester	1,22
20	Quinhydrone	3,22
21	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy	0,92
22	2(3H)-furanone, 5-butyldihydro	0,74
23	Phenol, 2,6-dimethoxy-/Syringol	12,29
24	Octanoic acid, 2-propenyl ester	2,50
25	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	0,95
26	1,2,4-trimethoxybenzene	1,95
27	Phenol, 2-methoxy-4(2-propenyl)-/Eugenol	1,56
28	Benzoic acid, 4-hydroxy-, methyl ester	1,60
29	IH-Isoindole-1,3(2H)-dione/Phthalimide	1,00
30	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	1,44
31	5-tert-Butylpyrogallol	1,51
32	1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)acetone	2,00
33	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3, 5-dimethoxy	1,12
34	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	0,87
35	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	0,85
36	Desaspidinol	1,41

Tabel H.4 Detail Hasil Uji GC-MS untuk Bio-oil yang Diproduksi dengan Katalis Sintesis

Peak	Komponen	% Area
1	Pyrazole, 1,4-dimethyl	9,42
2	2-furanmethanol	1,30
3	2,3-dihydro-4H-pyran	2,62
4	2(3H)-furanone, 5-methyl	0,57
5	3-methyl-2-cyclopentenone	1,56

6	Phenol	22,94
7	Oxirane, (3,3-dimethylbutyl)	1,01
8	5-methyl-3-hexen-2-one	0,73
9	Isopropyl propyl ketone	1,17
10	2-cyclopenten-1-one, 2-hydroxy-3-methyl	2,42
11	2-methyl-2, 3-divinyloxirane	0,54
12	Phenol, 2-methyl	0,82
13	4,5-dumethyl-1-hexene	1,14
14	Phenol, 3-methyl	0,79
15	Phenol, 2-methoxy	2,55
16	2,6-Dimethyloctane	0,86
17	2-cyclopenten-1-one, 3-ethyl-2-hydroxy	0,67
18	2-methyl-5-pentyltetrahydrofuran	0,86
19	2-propenoic acid- 2-methyl, ethyl ester	1,33
20	Quinhydrone	3,35
21	Phenol, 4-ethenyl-2-methoxy	0,83
22	Phenol, 2,6-dimethoxy	18,17
23	Octanoic acid, 2-propenyl ester	2,40
24	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3-methoxy	0,94
25	2,3-dimethylhydroquinone	1,21
26	9-dodecynyl 3-meyhoxybenzoate	2,03
27	2,3-dimethylhydroquinone	1,09
28	1,2,4-trimethoxybenzene	2,23
29	Phenol, 2-methoxy-4-(2-propenyl)	1,46
30	Benzoic acid, 4-hydroxy, methyl ester	1,40
31	1H-isoindole-,13(2H)-dione	0,68
32	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)	1,65
33	1,2,3-trimethoxy-5-methylbenzene	1,64
34	1-(4-isopropoxy-3-methoxyphenyl)acetone	2,01
35	4-methyl-2,5-dimethoxybenzaldehyde	1,41
36	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	0,53
37	Benzaldehyde, 4-hydroxy-3,5-dimethoxy	0,67
38	Phenol, 2,6-dimethoxy-4-(2-propenyl)	1,00
39	Ethanone, 1-(4-hydroxy-3,5-dimethoxyphenyl)	0,91
40	Desaspidinol	1,11