

Pembuatan Zeolit Sintetis dan Aplikasinya Sebagai Katalis pada *Cracking* Cangkang Sawit Menjadi *Bio-Oil*

Sunarno¹ dan Silvia Reni Yenti²

¹Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Riau

²Laboratorium Teknologi Produk, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Riau

Kampus Binawidya Km 12,5 Simp. Baru Pekanbaru 28293

Telp. (0761) 63270, Fax. (0761) 63270

E-mail: narnounri@yahoo.com

Abstract

Palm oil plantations are increasing each year resulting in increased production of Crude Palm Oil (CPO) negative impact on the increasing number of solid waste oil. One of the solid waste oil palm is palm shells used as fuel oil boiler produces ash that could potentially be used for the synthesis of Zeolite Socony Mobil-5 (ZSM-5) (ratio of Si/Al 30). The purpose of this research to see the effect of variation calcination temperature in the preparation of the catalyst Ni/ZSM-5. Ni/ZSM-5 synthesis using impregnation method at a temperature of 90 °C for 6 hours. Furthermore calcined at temperature variation, 400 °C, 500 °C, and 600 °C for 4 hours with a nitrogen gas stream later in the oxidation with oxygen gas flow and reduced by flowing hydrogen gas. Oxidation and reduction, respectively for 2 hours at a temperature of 400 °C. Ni/ZSM-5 formed were analyzed by BET method and tested its performance with the pyrolysis process of palm shells into bio-oil. Bio-oil is obtained characterized density, viscosity and flame point. BET method is widely known by the biggest catalyst surface at a temperature of 500 °C calcination is 67.874 m²/g. While the performance test Ni/ZSM-5 1% of the mass of palm shell bio-oil yield obtained was 43% greatest. From the results of physical characterization of bio-oil is known density 0.954 g/ml, 12.65 cp viscosity and flash point 62 °C.

Keywords: BET, bio-oil, cracking, palm shell, Ni/ZSM-5

1. Pendahuluan

Saat ini industri sawit merupakan salah satu komoditas yang memegang peranan penting dalam perekonomian Indonesia. Hal ini dapat dilihat dari luas perkebunan sawit yang meningkat tiap tahunnya, yaitu dari 7,0 juta hektar pada tahun 2008 menjadi 7,3 juta hektar pada tahun 2009. Sedangkan produksi minyak sawit *Crude Palm Oil* (CPO) terus mengalami peningkatan dari 19,2 juta ton pada tahun 2008 meningkat menjadi 19,4 juta ton pada tahun 2009 [ICN, 2009].

Dengan semakin meningkatnya produksi CPO maka akan mengakibatkan peningkatan jumlah limbah sawit. Untuk itu diperlukan suatu cara agar limbah sawit dapat dimanfaatkan sehingga limbah sawit dapat ditanggulangi.

Sawit mengandung lebih kurang 67% brondolan, 21,5% tandan kosong, 11,1% *blowdown* dan 0,4% penguapan pertandan buah segar. Tiap brondolan diperoleh CPO (*Crude Palm Oil*) kasar 43,5% dan biji serta ampas 23,5%. Didalam biji mengandung biji 10,4%, cangkang sekitar 5,4% dan kernel 5% [Naibaho, 1996].

Limbah padat berupa cangkang dan sabut digunakan sebagai bahan bakar ketel (*boiler*) untuk menghasilkan energi mekanik dan panas. Masalah yang kemudian timbul adalah sisa dari pembakaran pada ketel (*boiler*) berupa abu sawit dengan jumlah yang terus meningkat sepanjang tahun tahunnya yang sampai sekarang masih belum termanfaatkan.

Abu sawit umumnya dibuang di *landfill* atau ditumpuk begitu saja di dalam area industri. Penumpukan abu sawit dapat menimbulkan masalah lingkungan. Karena abu sawit ini mengandung banyak silika maka dapat dikonversi menjadi silika terspresipitasi [Saputra, 2006]. Abu sawit asal Propinsi Riau berupa sabut dan cangkang berkadar silika berturut-turut 61,3 dan 76,2% berat [Zahrina, 2003]. Sehingga penggunaan abu sawit dapat digunakan dalam pembuatan katalis ZSM-5. Katalis ZSM-5 merupakan salah satu zeolit sintesis yang banyak digunakan di industri terutama untuk reaksi perengkahan.

Siswodiharjo [2006] telah melakukan penelitian reaksi hidrorengkah paraffin menggunakan katalis Ni/Zeolit, Mo/Zeolit dan NiMo/Zeolit. Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Ni/Zeolit memiliki efektivitas katalis yang paling baik. Katalis Zeolit akan diganti dengan ZSM-5 karena ZSM-5 memiliki aktivitas dan selektivitas serta stabilitas termal yang tinggi. ZSM-5 juga menyediakan permukaan yang luas untuk menebarkan komponen aktif berupa logam.

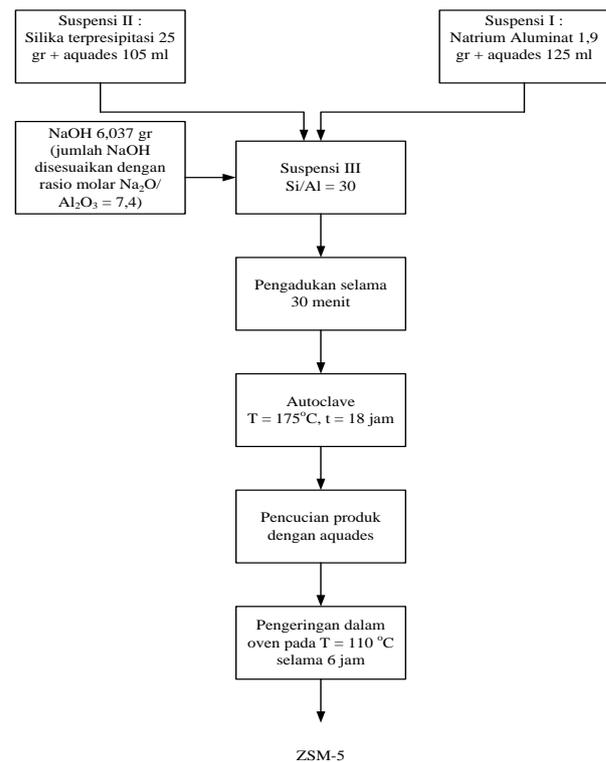
Untuk memperoleh katalis ZSM-5 yang baik, dibuat suatu sistem logam pengemban yaitu dengan cara menempelkan komponen aktif logam Ni. Keuntungan yang diperoleh adalah komponen aktif logam dapat didistribusikan secara merata ke seluruh pori-pori pengemban sehingga luas permukaan katalis menjadi besar. Katalis Ni/ZSM-5 ini akan diuji kinerjanya dalam proses pirolisis *bio-oil*.

Bio-oil ini merupakan salah satu energi alternatif pengganti bahan bakar dari minyak bumi yang mengalami penurunan produksi tiap tahunnya. *Bio-oil* sebagai pengganti bahan bakar minyak bumi memiliki beberapa keuntungan yaitu *bio-oil* sangat ramah lingkungan karena dapat mendaur ulang limbah, mengurangi penimbunan, mencegah pencemaran tanah dan air tanah, tidak menghasilkan emisi SO_x dan ketika dibakar emisi NO_x yang dihasilkan hanya sekitar 15%. Karena *bio-oil* memiliki kandungan nitrogen dan sulfur yang sangat sedikit.

Bio-oil adalah cairan yang dapat larut dalam air, bahan bakar yang dapat dioksigenasi, mengandung karbon, hidrogen dan oksigen. Anugra [2011] telah melakukan penelitian pirolisis cangkang sawit menjadi *bio-oil* didapatkan rasio katalis 1%wt Ni/NZA dan suhu pirolisis 320°C dan pada kecepatan pengadukan 300 rpm. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk menentukan pengaruh variasi suhu kalsinasi terhadap luas permukaan katalis.

2. Bahan dan Metode

Sintesis ZSM-5 mengacu pada prosedur yang telah dilakukan oleh Misidian [2009] dengan kondisi suhu 175°C, Si/Al 30 selama 18 jam. Terlebih dahulu akan dilakukan pembuatan silika terspresipitasi dan natrium aluminat.



Gambar 1. Sintesis Katalis Ni/ZSM-5

Sampel ZSM-5 direfluks dengan larutan Ni(NO₃)₂·6H₂O sebanyak 500 ml pada suhu 90°C selama 6 jam, kemudian disaring dan dicuci. Sampel ini

dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 3 jam sehingga didapat sampel Ni/ZSM-5. Pengembanan logam sebesar 3% b/b terhadap sampel ZSM-5 dikalsinasi pada variasi suhu 400, 500, dan 600°C dengan waktu 4 jam sambil dialirkan gas nitrogen sebesar ± 400 ml/menit, dilanjutkan dengan oksidasi pada suhu 400°C menggunakan gas oksigen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam dan reduksi pada suhu 400°C menggunakan gas hidrogen sebesar ± 400 ml/menit selama 2 jam.

Untuk menguji aktivitas kinerja Ni/ZSM-5 diuji dengan melakukan pirolisis cangkang sawit mengacu pada penelitian yang telah dilakukan oleh Anugra (2010). Cangkang sawit yang telah dihancurkan ditimbang sebanyak 50 gram dengan ukuran 40-60 mesh beserta 500 ml *thermal oil* (silinap 280 M) dimasukkan ke dalam reaktor dan ditambahkan 1%-wt Ni/ZSM-5 dari berat cangkang sawit kemudian dilakukan pirolisis pada temperatur 320°C dan pada kecepatan pengadukan 300 rpm hingga waktu tertentu. Gas Nitrogen dialirkan ke dalam reaktor dengan laju alir 1,3 mL/detik. Diulangi dengan variasi suhu kalsinasi Ni/ZSM-5 lainnya (Ni/ZSM-5 dengan suhu kalsinasi yaitu 400, 500, dan 600°C).

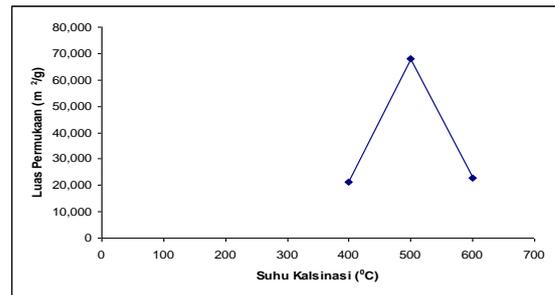
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Analisis Data Suhu Kalsinasi

Dari hasil pengujian dengan menggunakan BET (Gambar 2) diketahui bahwa pada suhu kalsinasi 400°C luas permukaan katalis 21,300 m²/g, suhu kalsinasi 500°C dihasilkan luas permukaan 67,874 m²/g dan pada suhu kalsinasi 600°C dihasilkan luas permukaan 22,959 m²/g. Dari hasil yang diperoleh diketahui bahwa suhu kalsinasi mempengaruhi luas permukaan katalis Ni/ZSM-5.

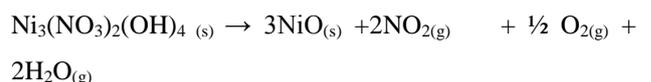
Suhu kalsinasi 400°C luas permukaan katalis yang diperoleh kecil hal ini disebabkan fasa aktif yang diembankan belum terbentuk secara sempurna. Pendapat ini sesuai dengan penelitian Elmasry [1994] yang menyatakan bahwa fasa aktif terbentuk pada suhu diatas

623 K atau 350°C. Ini berarti bahwa perlu suhu yang lebih tinggi agar fasa aktif dapat terbentuk.



Gambar 2. Hubungan Suhu Kalsinasi terhadap Luas Permukaan Katalis

Tetapi pada suhu 500°C terjadi peningkatan luas permukaan katalis Ni/ZSM-5. Hal ini menunjukkan bahwa fasa aktif telah terbentuk dan pengembanan logam Ni terdistribusi secara merata pada dinding pori. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Marsih, dkk [2006] yang menyatakan bahwa peningkatan luas permukaan katalis terjadi akibat adanya logam yang terdistribusi dengan lebih baik dan lebih banyak berada di permukaan katalis. Pada tahap pengeringan setelah impregnasi, garam prekursor Ni(NO₃)₂·6H₂O akan berubah menjadi Ni₃(NO₃)₂(OH)₄ [Sietsma, 2008]. Pada tahap kalsinasi terjadi reaksi:



Reaksi ini menunjukkan bahwa fasa oksida akan terbentuk pada tahap kalsinasi dan gas seperti NO₂, O₂, H₂O akan hilang seiring dengan meningkatnya suhu kalsinasi. Gas-gas seperti NO₂, O₂, H₂O merupakan pengotor yang jika terdapat pada katalis akan membuat pori-pori katalis dipenuhi pengotor sehingga luas permukaan katalis menjadi kecil. Jika pengotor-pengotor ini hilang secara sempurna maka luas permukaan katalis akan meningkat karena pori-pori katalis lebih terbuka.

Setelah fasa oksida terbentuk maka fasa oksida ini akan direduksi menjadi logam Ni yang diinginkan



Sementara pada suhu kalsinasi 600°C terjadi penurunan luas permukaan katalis. Penurunan luas

permukaan spesifik Ni/ ZSM-5 disebabkan fasa aktif yang diharapkan dari logam yang diimbangkan belum menempel pada penyangga terdekomposisi. Putera [2008] menyatakan fasa aktif sangat rentan terdekomposisi pada suhu tinggi, sehingga untuk mempertahankan fasa aktif diperlukan penyangga yang stabil terhadap suhu tinggi. Dalam hal ini, sesuai dengan laporan Handoko yang menyatakan bahwa penurunan luas permukaan katalis dapat disebabkan oleh proses pendispersian logam Ni ke dalam pori ZSM-5 tidak merata dan terjadi penumpukan logam yang mengakibatkan tertutupnya saluran pori-pori ZSM-5. Tertutupnya saluran pori dalam ZSM-5 mengakibatkan jumlah gas nitrogen yang teradsorpsi pada permukaan ZSM-5 menjadi berkurang. Penumpukan logam ini akan menyebabkan terjadinya sintering.

Sintering merupakan suatu proses berkumpulnya partikel-partikel logam yang membentuk gumpalan-gumpalan pada permukaan pori pengemban sehingga menutup sebagian pori dan sisi aktif katalis. Proses sintering juga menyebabkan luas permukaan efektif logam menjadi menurun. Hal ini sesuai dengan hasil penelitian Bhatia [1999] yang menyatakan bahwa jika dispersi kurang optimal akan menyebabkan logam terakumulasi pada salah satu sisi katalis sehingga akan menutup pori-pori katalis, yang akibatnya dapat mengurangi luas permukaan katalis.

3.2. Analisis Data Luas Permukaan Katalis dan Yield Bio-Oil

Tabel 1 menunjukkan data hasil perolehan *yield bio oil* pada berbagai suhu kalsinasi dengan menggunakan katalis Ni/ZSM-5. Persentase *yield bio-oil* dengan katalis Ni/ZSM-5 yang dipirolisis pada suhu 320°C pada variasi suhu kalsinasi 400, 500, dan 600°C berturut-turut nilainya adalah 31%, 42%, dan 34%.

Luas permukaan katalis mempengaruhi *yield bio oil* yang dihasilkan. Hal ini ditunjukkan pada penggunaan katalis dengan luas permukaan 67,874 m²/g menghasilkan *yield bio oil* yang tinggi yaitu 42%. Luas permukaan

katalis akan mempengaruhi aktivitas katalis, semakin luas permukaan suatu katalis maka fasa aktif yang tersebar semakin banyak sehingga akan meningkatkan aktivitas [Putera, 2008]. Peristiwa ini sinergi dengan yang dilaporkan oleh Putera (2008) yaitu luas permukaan katalis akan mempengaruhi aktivitas katalis, semakin luas permukaan suatu katalis maka fasa aktifnya semakin banyak sehingga akan meningkatkan aktivitas produk.

Tabel 1. Hasil Perolehan *Yield Bio-Oil*

Suhu Kalsinasi (°C)	Luas Permukaan Ni/ZSM-5 (m ² /g)	Yield Bio-Oil (%)
400	21.300	32
500	67.874	40
600	22.959	34

Pada suhu kalsinasi 600°C dan luas permukaan katalis 22,959 m²/g, *yield bio oil* mengalami penurunan menjadi 34%. Hal ini mengindikasikan bahwa kinerja katalis yang mengalami penurunan akibat dari tertutupnya permukaan katalis oleh molekul-molekul reaktan yang tidak terdesorpsi.

3.3. Karakterisasi Bio-Oil

Bio oil yang diperoleh kemudian dikarakterisasi sifat-sifatnya. Karakterisasi yang dilakukan meliputi penentuan massa jenis, viskositas (ASTM D-445) dan titik nyala (ASTM D-92).

Tabel 2. Hasil Perbandingan Karakterisasi Sifat *Bio oil* dengan Literatur

No	Parameter	Standar Bio Oil [Smallwood, 2008]	Bio Oil Ni/ZSM-5
1	Massa Jenis, gr/ml	0,94-1,2	0,954
2	Viskositas, cp	10-150	12,65
3	Titik Nyala, °C	48-55	62

Dari Tabel 2 menunjukkan bahwa penggunaan katalis Ni/ZSM-5 pada proses pirolisis cangkang sawit dapat meningkatkan kualitas *bio-oil* seperti massa jenis, viskositas, dan titik nyala. Dengan demikian *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis cangkang sawit dengan katalis Ni/ZSM-5 memenuhi standar *bio-oil*.

4. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan dan pembahasannya, maka dapat disimpulkan bahwa pada sintesis katalis Ni/ZSM-5 penelitian ini, suhu kalsinasi mempengaruhi luas permukaan katalis. Luas permukaan yang paling besar dihasilkan pada suhu kalsinasi 500°C yaitu 67,874 m²/g. Hasil pengujian aktivitas katalis Ni/ZSM-5 pada proses pirolisis cangkang sawit menjadi *bio-oil* menunjukkan luas permukaan katalis berbanding lurus terhadap *yield bio-oil* yang dihasilkan. Hasil uji karakteristik *bio-oil* pada proses pirolisis cangkang sawit dengan menggunakan katalis Ni/ZSM-5 diketahui densitas *bio-oil* : 0,954 gr/ml, viskositas : 13,196 cSt dan titik nyala 62°C.

Daftar Pustaka

Anugra, R. D. 2011. *Efek Kandungan Logam Ni/NZA Pada Proses Pencairan Langsung Biomassa Menjadi Bio Oil*. Laporan Penelitian. Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik. Pekanbaru.

Bathia, S., Zabidi, N.A., Twaiq, M., Farouq, A. 1999. Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons : Performance of Various Zeolite Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 38(9): 3230-3237.

Elmasry, M. A. A., Gaber, A., Khater, M. H. 1998. Thermal Decomposition of Ni(ii) and Fe(iii) Nitrates and Their Mixture. *Journal of Thermal Analysis* 52: 489-495.

Indonesian Commercial Newsletter. 2009. Industri Palm Oil di Indonesia November 2009. <http://www.datacon.co.id/CPO1-2009Sawit.html>. Diakses pada 1 April 2011.

Misdian, D. 2009. *Pembuatan CoMo/ZSM-5 dari Abu Sawit Sebagai Katalis pada Pengolahan Biomassa Menjadi Bahan Bakar Cair*. Laporan Penelitian. Jurusan Teknik Kimia. Fakultas Teknik Universitas Riau. Pekanbaru.

Naibaho, P. M. 1996. *Teknologi Pengolahan Kelapa Sawit*. Pusat Penelitian Kelapa Sawit. Medan.

Putera, D. D. 2008. *Sintesis Fotokatalisis CuO/ZnO untuk Konversi Metanol Menjadi Hidrogen*. Skripsi. Program Studi Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Institut Teknologi Bandung.

Saputra, E., Utama P. S., dan Aman. 2006. Pembuatan Industrial Grade Silica Dari Limbah Padat Abu Sabut Sawit dengan Proses Ekstraksi dan Sol-Gel. *Kumpulan Hasil Penelitian Unggulan Universitas Riau*. Lembaga Penelitian UR. Hal 199-201.

Sietsma, Jelle R, A., Friedrich, H., Broersma, A., Versluij-Helder, M., Dillen, A. J. V., Jongh, P, E., Jong K, P. 2008. How Nitric oxide affects the decomposition of supported nickel nitrate to arrive at highly dispersed catalyst. Elsevier. Netherlands. Hal 227-235.

Siswodiharjo. 2006. *Reaksi Hidrorengkah Katalis Ni/Zeolit, Mo/Zeolit, Ni-Mo/Zeolit Terhadap Parafin*. Abstrak FMIPA UNS. Surakarta.

Zahrina, I. dan Rina, D. S. 2003. *Studi Pemanfaatan Abu Sawit Sebagai Sumber Silika Pada Konversi Zeolit Alam Menjadi ZSM – 5*. Laporan Penelitian. Lembaga Penelitian UR. Pekanbaru.