

BAB II
STUDI KELAYAKAN AWAL

2.1 Seleksi Proses

2.1.1 Proses Sintesis

Dalam produksi BTX terdapat proses sintesis *bio-oil* yang didapatkan dari biomassa TKKS. Metode sintesis *bio-oil* secara umum ditunjukkan oleh tabel 2.1 sebagai berikut.

Tabel 2. 1 Metode Sintesis Bio-Oil

	Metode	
	<i>Flash / Fast Pyrolysis</i>	<i>Hydrothermal Liquefaction (HTL) / Liquefaction / Hydrothermal Pyrolysis</i>
Suhu	450 – 500°C	300 – 400°C
Tekanan	1 atm	5 – 20 MPa
Waktu Tinggal	+/- 1 s	0,2 – 1 jam
<i>Feed</i>	Kering	Basah
Proses	Molekul kecil yang ringan diubah menjadi produk <i>bio-oil</i> melalui reaksi homogen dalam fase gas	Terjadi dalam fase <i>liquid</i> yang melibatkan rangkaian reaksi kompleks
Kelebihan	<i>Yield</i> minyak tinggi hingga 80% pada kondisi <i>feed</i> kering dan biaya modal rendah	Kualitas <i>bio-oil</i> yang sudah dikomersialkan lebih baik dengan nilai kalor tinggi dan kadar air rendah
Kekurangan	Kualitas bahan bakar yang didapat buruk	Hasil minyak yang relatif rendah (20 – 60%), membutuhkan alat bertekanan tinggi sehingga biaya modal lebih tinggi

(Xiu *et al*, 2012)

Dari perbandingan metode sintesis *bio-oil* maka metode yang digunakan adalah metode *Flash / Fast Pyrolysis* dikarenakan memiliki konversi *bio-oil* yang tinggi dengan kondisi *feed* yang kering sehingga biaya yang dibutuhkan relatif rendah. Namun, pemilihan metode *Flash* atau *Fast Pyrolysis* dibutuhkan beberapa pertimbangan yang ditunjukkan pada tabel 2.2. sebagai berikut:

Tabel 2. 2 *Flash dan Fast Pyrolysis*

Pirolisis	<i>Fast</i>	<i>Flash</i>
Waktu Tinggal	< 5 s	< 0,1 s
<i>Heating Rate</i>	+/- 1000°C/s	+/- 1000°C/s
Suhu	400 – 600°C	650 – 900 °C
<i>Charcoal (%)</i>	< 25	< 20
<i>Bio-oil (%)</i>	< 75	< 20
Gas (%)	< 20	< 70
Kelebihan	Menghasilkan <i>bio-oil</i> yang tinggi, pengaturan peralatan sederhana, dan pengoperasian mudah	Hanya menghasilkan produk gas yang tinggi
Kekurangan	Mengandung kandungan N ₂ dan O ₂ di dalam komposisi <i>bio-oil</i>	Masih digunakan dalam skala laboratorium

(Liu *et al*, 2013)

Berdasarkan perbandingan proses *fast* dan *flash pyrolysis* maka proses yang digunakan adalah *fast pyrolysis* karena dapat menghasilkan *bio-oil* sebesar < 70% dengan peralatan sederhana dan pengoperasian yang mudah. Akan tetapi, proses *fast pyrolysis* menghasilkan kandungan oksigen yang tinggi sehingga diperlukan peningkatan proses dengan penambahan katalis. Proses katalis pada *fast pyrolysis* disebut dengan *Catalytic Fast Pyrolysis* (CFP) yang bertujuan untuk menghilangkan senyawa teroksidasi melalui H₂O, CO dan CO₂ dan memutus reaksi ikatan C-O, dehidrasi, dekarboksilasi, dan dekarbonisasi bahan lignoselulosa pada TKKS sehingga dapat meningkatkan komposisi *bio-oil* (Chang, 2014). Berdasarkan lokasi katalis dalam proses CFP diklasifikasikan menjadi dua yaitu *in situ* dan *ex situ*. CFP *in situ* merupakan proses yang hanya menggunakan reaktor tunggal dimana katalis dimasukkan ke dalam reaktor untuk mengeksplorasi pirolisis dan peningkatan katalitik secara bersamaan. Dalam proses ini, katalis murni atau campuran katalis digunakan sebagai pembawa panas dan uap pirolisis yang dihasilkan dari degradasi termal biomassa berdifusi ke dalam pori – pori katalis dan mengikuti reaksi perengkahan katalitik. Sedangkan, proses CFP *ex situ* memerlukan pemindahan uap pirolisis dari reaktor pirolisis awal ke reaktor kedua dimana uap pirolisis bergabung dengan katalis dan mengikuti reaksi perengkahan katalitik. Keuntungan dan kerugian setiap proses CFP *in situ* dan *ex situ* ditunjukkan pada tabel 2.3 sebagai berikut.

Tabel 2. 3 Proses CFP *In Situ* dan *Ex Situ*

Proses CFP	Keuntungan	Kerugian
<i>In situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Biaya modal yang lebih rendah karena menggunakan reaktor tunggal • Lebih mudah untuk melakukan reaksi katalitik dan peningkatan uap pirolisis • Suhu penguraian lignin lebih rendah sehingga menghasilkan selektivitas yang lebih tinggi terhadap fenol 	<ul style="list-style-type: none"> • Produk alkana yang terbentuk lebih sedikit sehingga atom karbon relatif lebih rendah • Selektivitas poliaromatik yang tidak diinginkan lebih tinggi • Deaktivasi katalis lebih cepat karena pembentukan kokas, pengendapan, dan penyumbatan pori – pori katalis
<i>Ex situ</i>	<ul style="list-style-type: none"> • Dapat mengontrol kondisi operasi secara individu dan reaksi katalitik di dalam pyrolzer • Memungkinkan penggunaan <i>bed</i> katalis di dalam peningkatan katalitik di fase uap 	<ul style="list-style-type: none"> • Penggunaan filter gas panas untuk mengurangi akumulasi logam yang menyebabkan hilangnya karbon • Kompleksitas konfigurasi katalis <i>ex situ</i> menyebabkan peningkatan biaya modal

(Liu *et al*, 2020)

Dari keuntungan dan kerugian lokasi katalis maka digunakan proses CFP *in situ* karena penggunaan reaktor tunggal untuk menghemat biaya, proses penggabungan katalis dengan proses pirolisis lebih mudah serta selektivitas poliaromatik yang tidak diinginkan lebih tinggi sehingga hasil produk aromatik dapat diinginkan. Pemilihan katalis berdasarkan ukuran dan bentuk pori – pori yang baik untuk menghasilkan yield *bio-oil* yang tinggi. Berikut beberapa katalis yang digunakan pada biomassa TKKS ditunjukkan pada tabel 2.4.

Tabel 2. 4 Katalis CFP Terhadap Kualitas *Bio—Oil* dari TKKS

Katalis	Suhu (°C)	Tipe CFP	Yield <i>Bio-Oil</i> (%)
HZSM - 5	300	<i>In situ</i>	29
HZSM - 5	450 – 550	<i>In situ</i>	44,77
H - β	450 – 550	<i>In situ</i>	41,96
K ₂ CO ₃	600	<i>In situ</i>	28

Katalis	Suhu (°C)	Tipe CFP	Yield Bio-Oil (%)
MgO	600	<i>In situ</i>	31
B ₂ O ₃	400	<i>In situ</i>	10

(Pogaku *et al*, 2016)

Berdasarkan perbandingan katalis yang digunakan untuk proses sintesis *bio-oil* dari TKKS didapatkan *yield bio-oil* tertinggi menggunakan katalis HZSM – 5 pada suhu 450°C – 600°C dengan *yield* 44,77%.

2.1.2 Pemilihan Reaktor

Pada proses CFP *in situ* membutuhkan reaktor tunggal sebagai alat proses sintesis *bio-oil* dari TKKS. Berikut beberapa reaktor yang dapat digunakan sebagai proses CFP yang ditunjukkan pada tabel 2.5.

Tabel 2. 5 Reaktor CFP

Reaktor	Yield Bio-Oil	Kompleksitas	Kebutuhan gas	Ukuran Reaktor	Scale Up	Kualitas Gas
<i>Bubbling fluidized bed</i>	75%	Sedang	Tinggi	Sedang	Mudah	Rendah
<i>Circulating fluidized bed</i>	75%	Tinggi	Tinggi	Sedang	Mudah	Rendah
<i>Rotating cone</i>	70%	Tinggi	Rendah	Kecil	Sedang	Tinggi
<i>Entrained flow</i>	60%	Sedang	Tinggi	Sedang	Mudah	Rendah
<i>Ablative</i>	75%	Tinggi	Rendah	Kecil	Sulit	Tinggi
<i>Auger</i>	60%	Sedang	Rendah	Kecil	Sedang	Tinggi
<i>Vacuum</i>	60%	Tinggi	Rendah	Besar	Sulit	Sedang

(Dahlquist *et al*, 2013)

Dari beberapa perbandingan reaktor CFP yang telah ditunjukkan pada tabel 2.5 maka pemilihan reaktor CFP *in situ* menggunakan *bubbling fluidized bed* (BFB) karena menghasilkan *yield bio-oil* sebesar 75% dengan kompleksitas reaktor yang sedang. Berdasarkan pertimbangan yang telah dilakukan dalam pemilihan proses sintesis *bio-oil* maka didapatkan kesimpulan bahwa proses ini menggunakan katalis HZSM – 5 pada proses *Catalytic-Fast Pyrolysis* (CFP) *in – situ* dengan reaktor *Bubbling Fluidized Bed* (BFB).

2.2 Deskripsi Proses

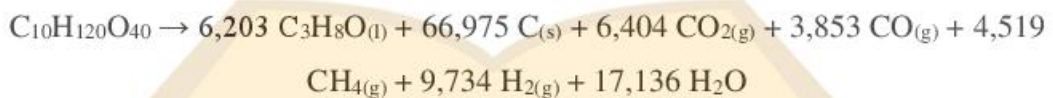
2.2.1 Pre-Treatment TKKS

Bahan baku yang digunakan pada proses pembuatan BTX menggunakan TKKS yang didapatkan dari industri kelapa sawit dan disimpan dalam gudang bahan baku. TKKS dialirkan menggunakan *belt conveyor* menuju *rotary cutter* untuk mengecilkan ukuran TKKS menjadi 0,5 mm. Kemudian ukuran TKKS diseragamkan menggunakan *vibrating screen* dan ukuran yang tidak seragam akan dikembalikan ke *rotary cutter*. Dari *vibrating screen*, TKKS dicuci menggunakan *belt conveyor* yang telah dimodifikasi dan dikeringkan menggunakan *rotary dryer* untuk menurunkan kadar air dengan suhu 150°C dan tekanan 1 atm. Selanjutnya, TKKS dialirkan menggunakan *belt conveyor* menuju reaktor BFB.

2.2.2 Proses Sintesis, Purifikasi, dan Separasi BTX

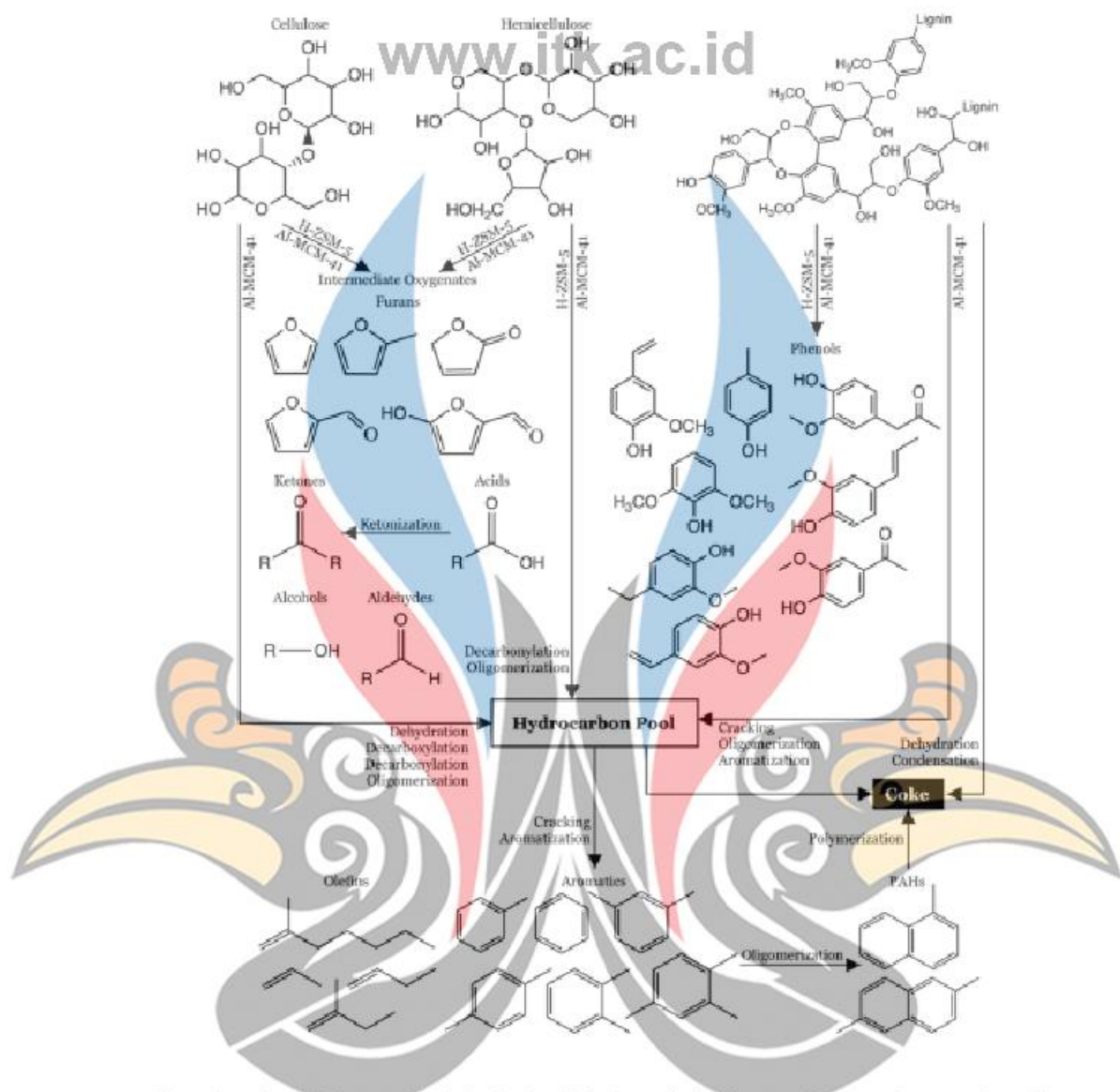
Proses sintesis *bio-oil* dari TKKS menggunakan proses *Catalytic Fast Pyrolysis (CFP) in-situ* dengan penambahan katalis HZSM-5 dan gas nitrogen. Gas nitrogen berfungsi untuk mengikat oksigen di dalam reaktor BFB. TKKS, katalis HZSM-5 dan gas nitrogen dialirkan menuju reaktor BFB yang telah dipanaskan pada suhu 500°C dan tekanan 1 atm melalui jaket pemanas dengan memanfaatkan panas dari *combuster*. Proses ini menghasilkan *bio-oil*, *charcoal*, air, CH₄, CO, CO₂, dan H₂ yang akan dialirkan menuju *cooler*.

Adapun reaksi pembentukan *bio-oil* yang terjadi didalam reaktor BFB dengan asumsi rumus molekul dari biomassa adalah C₁₀₀H₁₂₀O₄₀ yaitu



(Benanti et all, 2011)

dengan mekanisme reaksi ditunjukkan pada gambar 2.1 sebagai berikut.



Gambar 2. 1 Jalur reaksi dari pirolisis katalitik lignoselulosa dengan katalis HZSM-5 dan Al-MCM-41

(Chi *et al*, 2018; Jeenpadiphat *et al*, 2016; dan Wang *et al*, 2014)

Kemudian hasil CFP dari *cooler* dipisahkan dari *charcoal* menggunakan *cyclone*. *Charcoal* disimpan di dalam *bin char*, sedangkan produk *bio-oil*, air, CH₄, CO, CO₂, dan H₂ dialirkan ke dalam kondensor. Hasil dari kondensor tersebut diumpungkan ke dalam separator 3 fasa sebagai proses purifikasi *bio-oil* dari air, CH₄, CO, CO₂, dan H₂. *Bio-oil* yang dihasilkan dari separator akan dilakukan proses separasi menggunakan Menara distilasi I yang dioperasikan pada suhu 181.75°C. Hasil dari Menara distilasi I adalah distilat yang banyak mengandung BTX sedangkan bagian *bottom* secara mayoritas mengandung *indene*, *phenol*, dan

naphthalene yang disimpan pada tangki penyimpanan. Selanjutnya, BTX dialirkan menuju Menara distilasi II yang dioperasikan pada suhu 135.02°C, dimana bagian distilat berupa *benzene* dan *toluene* serta bagian *bottom* menghasilkan *mixed xylene* yang disimpan pada tangki penyimpanan. Kemudian *benzene* dan *toluene* kembali dipisahkan menggunakan Menara distilasi III yang dioperasikan pada suhu 121.81°C dimana bagian distilat menghasilkan *benzene* yang disimpan pada tangki penyimpanan dan bagian *bottom* menghasilkan *toluene* yang disimpan pada tangki penyimpanan.

2.3 Spesifikasi Bahan Baku dan Produk

2.3.1 Bahan Baku Utama

Bahan baku yang digunakan dalam pembuatan BTX menggunakan limbah padat dari industri kelapa sawit berupa Tandan Kosong Kelapa Sawit (TKKS). TKKS mengandung lignoselulosa meliputi selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Berikut komposisi pada TKKS ditunjukkan pada tabel 2.6.

Tabel 2. 6 Komposisi pada TKKS

Karakteristik	Range
Komponen (%)	
Selulosa	17,1 – 59,7
Hemiselulosa	22,1 – 48
Lignin	18,1 – 25
Analisis Elemental (%)	
Karbon	43,6 – 49,07
Hidrogen	5,9 – 6,41
Nitrogen	0,65 – 1,41
Oksigen	38,29 – 49,23
Sulfur	0,10 – 0,40
Analisis Proksimat (%)	
Kandungan moisture	4,1 – 8,96
Kandungan ash (abu)	5,36 – 7
Volatilitas	65,1 – 83,86
Fixed Carbon	7,5 – 23,7
HHV	16,74 – 18,96

(Pogaku *et al*, 2016)

2.3.2 Bahan Baku Penunjang

1. HZSM – 5

www.itk.ac.id

HZSM – 5 digunakan sebagai katalis untuk mempercepat reaksi pada proses CFP. Berikut spesifikasi HZSM – 5 ditunjukkan pada tabel 2.7.

Tabel 2. 7 Spesifikasi HZSM - 5

Spesifikasi HZSM – 5	
Bentuk	Granule
Warna	Putih
Densitas	1,9 – 2,3 g/cm ³
pH	8 - 11
Titik Leleh	> 1600°C
Sifat	Toksik

(ACS Material LLC, 2017)

2. Gas Nitrogen

Gas nitrogen sebagai gas *inert* yang ditambahkan ke dalam proses CFP untuk mencegah oksidasi *bio-oil*. Berikut spesifikasi gas nitrogen ditunjukkan pada tabel 2.8.

Tabel 2. 8 Spesifikasi Gas Nitrogen

Spesifikasi Gas Nitrogen	
Fase	Gas
Rumus molekul	N ₂
Warna	Tidak ada
Berat molekul	28 g/mol
Titik leleh	-210°C
Titik didih	-195,8°C
Suhu kritis	-149,9°C
Tekanan kritis	3390 kPa
Massa jenis uap relatif (20°C)	0,00115
Massa jenis	1,16 kg/m ³
Massa jenis gas relative	0,97
Kelarutan (air)	20 mg/l

(Safety Data Sheet E-4631, 2016)

2.3.3 Produk

1. Benzene

www.itk.ac.id

Benzene merupakan salah satu produk dari BTX yang dipisahkan dari *bio-oil*. Berikut spesifikasi *benzene* ditunjukkan pada tabel 2.9.

Tabel 2. 9 Spesifikasi *Benzene*

Spesifikasi *Benzene*

Fase	<i>Liquid</i>
Rumus molekul	C ₆ H ₆
Warna	Tidak ada
Berat molekul	78,11 g/mol
Titik leleh	5,5°C
Titik nyala	-11°C
Titik didih	80°C
Tekanan uap	166 mmHg (37°C)
Massa jenis relatif	0,874 g/cm ³ (25°C)
Kelarutan	Air (1,88 g/l; 23,5°C)
Sifat	Mudah terbakar, toksik

(Smartlab, 2017)

2. *Toluene*

Toluene merupakan salah satu produk dari BTX yang dipisahkan dari *bio-oil*. Berikut spesifikasi *toluene* ditunjukkan pada tabel 2.10.

Tabel 2. 10 Spesifikasi *Toluene*

Spesifikasi *Toluene*

Fase	<i>Liquid</i>
Rumus molekul	C ₇ H ₈
Warna	Tidak ada
Berat molekul	92,14 g/mol
Titik leleh	-95°C
Titik nyala	4,4°C
Titik didih	110,6°C
Suhu kritis	321°C
Tekanan kritis	41077 hPa
Tekanan uap	30,89 hPa (21,1°C) 109 hPa (50°C)
Massa jenis uap relatif	3,1 (20°C)
Massa jenis relatif	0,87 (20°C)
Massa jenis	870 kg/m ³
Kelarutan	Air (0,057 – 0,059 g/100 ml; 25°C), etanol, eter, aseton (> 10 g/100 ml)
Sifat	Mudah terbakar, iritasi

(Labchem, 2018)

3. Xylene

Xylene merupakan salah satu produk dari BTX yang dipisahkan dari *bio-oil*.

Berikut spesifikasi *xylene* ditunjukkan pada tabel 2.10.

Tabel 2. 11 Spesifikasi Xylene

Spesifikasi Xylene	
Fase	Liquid
Rumus molekul	C_8H_{10}
Warna	Tidak ada
Berat molekul	106,17 g/mol
Titik leleh	-48 - 13°C
Titik nyala	27 - 32°C
Titik didih	138 - 145°C
Suhu kritis	346 - 359°C
Tekanan kritis	35160 – 37100 hPa
Tekanan uap	6,5 – 8,7 hPa (20°C) 32 - 43 hPa (50°C)
Massa jenis uap relatif	3,7 (20°C)
Massa jenis relatif	0,86 – 0,88 (20°C)
Massa jenis	861 - 880 kg/m ³
Kelarutan	Air (0,015 – 0,017 g/100 ml; 25°C), etanol, eter
Sifat	Mudah terbakar, iritasi

(Valtech, 2021)