

BAB IV. ZEOLIT ALAM INDONESIA SEBAGAI KANDIDAT KATALIS ASAM PADAT YANG UNGGUL UNTUK PROSES *UPGRADING BIO-OIL* MELALUI TEKNIK ESTERIFIKASI

Sri Kadarwati¹, Riska Nurfirda Annisa¹, dan Evalisa Apriliani¹

¹Program Studi Kimia FMIPA, Universitas Negeri Semarang

srika@mail.unnes.ac.id; riskana40@gmail.com;

evalisaapriliani@gmail.com

DOI: <https://doi.org/10.15294/ik.v1i1.63>

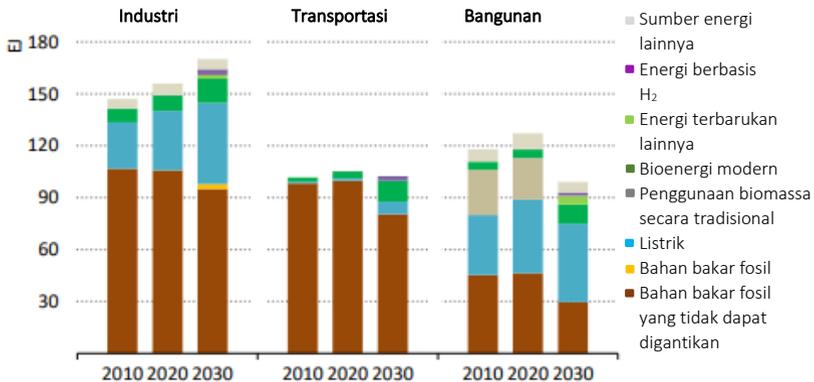
Abstrak

Isu lingkungan dan ketersediaan bahan bakar berbasis fosil yang semakin menipis mendorong upaya-upaya eksplorasi sumber-sumber energi baru terbarukan yang bersifat lebih ramah lingkungan. Biomassa sebagai salah satu sumber energi terbarukan sangat potensial untuk dieksplorasi dan dikonversi menjadi bahan bakar cair melalui proses pirolisis menjadi *bio-oil*. Namun sayangnya, *bio-oil* tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan bakar mesin berteknologi tinggi, seperti mesin kendaraan bermotor, diantaranya karena keasamannya yang tinggi, bersifat tidak stabil dan nilai kalor yang rendah. Upaya peningkatan kualitas *bio-oil* terus diteliti dan dikembangkan. Beberapa proses *upgrading bio-oil* seperti pembentukan emulsi dan penambahan pelarut, *hydrocracking*, *hydrotreatment*, *steam reforming*, dan reaksi dalam *supercritical fluids* telah diteliti dan dikembangkan. Esterifikasi merupakan salah satu teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, murah dan cukup efektif untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*. Pada bab ini, *upgrading bio-oil* melalui teknik esterifikasi katalitik didiskusikan secara rinci. Beberapa katalis baik homogen maupun heterogen yang digunakan dalam proses esterifikasi *bio-oil* baik *bio-oil* riil maupun senyawa-senyawa model juga dijelaskan. Selain itu, penggunaan katalis berbasis zeolit yang terfokus pada zeolit alam Indonesia dikaji potensi dan keunggulannya secara mendalam.

Kata kunci: *upgrading bio-oil*; esterifikasi; zeolit alam Indonesia.

PENDAHULUAN

Eksplorasi sumber energi terbarukan selalu menjadi topik hangat dan diminati dalam riset pengembangan teknologi. Hal itu sebagian disebabkan oleh terus meningkatnya kebutuhan sumber energi. Bahkan, *International Energy Agency* (IEA) dalam *World Energy Outlook 2021* melansir bahwa pada tahun 2030 bahan bakar berbasis fosil akan digantikan secara signifikan oleh sumber energi dengan emisi rendah, diantaranya energi terbarukan (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>). Eksplorasi sumber energi baru terbarukan harus menjadi perhatian khusus bagi para peneliti dan pemangku kebijakan pada sektor energi dan sumber daya alam.



Gambar 4.1. Prediksi Konsumsi Energi Berdasarkan Sumber Energi Dan Sektor Pengguna (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>).

Selain isu tersebut, isu penting lain yang mendorong pengembangan teknologi untuk menghasilkan sumber energi yang ramah lingkungan dengan memanfaatkan sumber-sumber energi baru terbarukan adalah keselamatan lingkungan. Emisi gas buang yang mengandung gas-gas berbahaya bagi lingkungan seperti metana, karbon monoksida, oksida-oksida sulfur dan nitrogen dapat mengancam keselamatan lingkungan dalam bentuk efek rumah kaca atau hujan asam. Teknologi untuk menghasilkan bahan

bakar yang ramah lingkungan, bersifat *carbon neutral* dan tersedia melimpah sangat penting untuk dilakukan.

Bahan bakar cair masih mendominasi kebutuhan bahan bakar di Indonesia, terutama sektor transportasi dan industri sebagaimana ditampilkan pada Gambar 4.1 (<https://www.iea.org/reports/world-energy-outlook-2021>). Meskipun beberapa sektor yang menggunakan bahan bakar cair telah beralih ke sumber energi lain, misalnya listrik, namun masih belum dapat menggantikan bahan bakar cair secara dominan. Pengembangan teknologi untuk menghasilkan bahan bakar cair dari sumber-sumber alam yang melimpah sangat potensial untuk dilakukan.

Salah satu sumber energi baru terbarukan yang tersedia melimpah di alam adalah biomassa. Biomassa dapat diperoleh dari berbagai sektor di Indonesia, misalnya perkebunan, pertanian dan sebagai limbah rumah tangga (Dani & Wibawa, 2018). Indonesia dapat menghasilkan 146,7 juta ton biomassa per tahun, yang ekuivalen dengan 470 GJ/tahun (Zafar, 2021). Biomassa mengandung makromolekul lignoselulosa yaitu lignin, selulosa dan hemiselulosa dengan jumlah bervariasi bergantung pada jenisnya. Biomassa dapat menjadi sumber energi yang menjanjikan dengan *energy density* bervariasi (17-22 MJ/kg), yang biasanya bergantung pada jenis biomassa (Gardner *et al.*, 2015).

Biomassa sangat potensial untuk diubah menjadi bahan bakar cair melalui teknik konversi termal pirolisis. Dalam proses pirolisis, makromolekul lignoselulosa dalam biomassa terdekomposisi secara termal dengan oksigen terbatas atau tanpa adanya oksigen membentuk fase uap dengan berat molekul yang lebih kecil (Hu & Gholizadeh, 2019). Hasil kondensasi dari fase uap tersebut akan menghasilkan fraksi cair yang dikenal dengan *bio-oil*. Selain *bio-oil*, proses pirolisis juga menghasilkan produk padat yang disebut dengan *biochar* dan produk gas. Komposisi ketiga produk tersebut pada proses pirolisis sangat dipengaruhi oleh mode pirolisis yang dipilih, jenis, ukuran partikel dan kadar air biomassa yang digunakan sebagai bahan baku, konfigurasi reaktor,

dan kondisi pirolisis yang digunakan seperti temperatur dan laju pemanasan (Gao *et al.*, 2016).

BIO-OIL: KEUNGGULAN DAN TANTANGAN

Densifikasi energi biomassa biasanya dilakukan untuk mengatasi masalah transportasi, penyimpanan, dan *handling bulk* biomassa. Teknik yang dapat dilakukan untuk densifikasi energi biomassa meliputi densifikasi mekanik dan pirolisis. Densifikasi biomassa secara mekanik melibatkan pengaplikasian tekanan pada biomassa, sementara pengaplikasian pemanasan tanpa adanya oksigen pada rentang temperatur bervariasi dilakukan pada teknik pirolisis (Nunes *et al.*, 2021). Pada umumnya, teknik pirolisis cepat pada temperature 400–500°C dengan waktu tinggal fase uap sangat pendek (1–2 detik) akan menghasilkan produk cair berupa *bio-oil* sebagai produk yang dominan. Konversi biomassa menjadi cairan melalui teknik pirolisis menyuguhkan beberapa kemudahan seperti lebih mudah disimpan, digunakan, dimodifikasi dan diproses lebih lanjut.

Bio-oil merupakan *biofuel* dengan fase cair yang dihasilkan dari pirolisis biomassa. *Bio-oil* memiliki bau yang khas karena kandungan senyawa-senyawa aldehida dan asam-asam organik. *Bio-oil* mengandung ratusan senyawa kimia dengan proporsi beragam, dari senyawa yang memiliki berat molekul yang sangat rendah seperti air, formaldehida, dan asam asetat hingga yang sangat kompleks seperti senyawa-senyawa fenolik, senyawa-senyawa gula anhidrat dan oligomer (Pires *et al.*, 2019).

Bio-oil memiliki sifat yang sangat berbeda dengan bahan bakar cair berbasis fosil. Sifat dan karakteristik khas *bio-oil* hasil pirolisis biomassa disajikan pada Tabel 1 (diadaptasi dari Oasmaa *et al.* (2012)). Sifat dan karakteristik bahan bakar komersial juga disajikan sebagai pembanding. *Bio-oil* mengandung senyawa-senyawa organik dengan gugus fungsi beroksigen, polimer dan air. *Bio-oil* juga dapat mengandung senyawa-senyawa anorganik padat dan *biochar* (Wang, 2013; Bamboriya *et al.*, 2019). Kandungan senyawa-senyawa polar dalam *bio-oil* menyebabkan *bio-oil* tidak dapat bercampur dengan bahan bakar fosil. Selain itu, *bio-oil*

memiliki kandungan air sebesar 20-30%. Oleh karenanya, *bio-oil* memiliki nilai kalor yang lebih rendah dibandingkan dengan bahan bakar fosil. *Bio-oil* bersifat asam karena kandungan asam-asam organik yang tinggi ($\pm 42\%$) dengan didominasi oleh asam asetat ($\pm 35\%$) (Zhang *et al.*, 2014).

Tabel 4.1. Sifat dan Karakteristik *Bio-oil* Hasil Pirolisis Biomassa Dibandingkan Dengan Bahan Bakar Komersial (Oasmaa *et al.* (2012).

Sifat/karakteristik	<i>Bio-oil</i>	Bahan bakar komersial
C (%b/b)	56	85
H (%b/b)	6	11,1
O (%b/b)	38	1
Air (%b/b)	20 - 30	0,025
Padatan (%b/b)	0,01 - 0,1	0
Abu (%b/b)	0,01 - 0,2	0,01
Nitrogen (%b/b)	0 - 0,4	0
Sulfur (%b/b)	0 - 0,05	0,2
Stabilitas	Tidak stabil	stabil
Viskositas pada 40 °C (cSt)	13 - 35	3,0 - 7,5
Densitas pada 15 °C (kg/dm ³)	1,10 - 1,30	0,70 - 0,85
<i>Flash point</i> (°C)	40-110	60
<i>Pour point</i> (°C)	-9 - -36	-15
LHV (MJ/kg)	13 - 18	40,3
pH	2 - 3	netral
Titik didih	Telah terdekomposisi	160-400 °C

Densitas dan viskositas merupakan parameter penting suatu bahan bakar cair karena berpengaruh besar pada performa mesin dan efisiensi proses pembakaran bahan bakar (Hoang, 2018; Younis *et al.*, 2019) sehingga secara langsung berimbas pada emisi gas buang yang dihasilkan (Tüccar *et al.*, 2018). Selanjutnya nilai densitas dan viskositas bahan bakar cair berimplikasi pada spesifikasi dan desain mesin akibat sensitivitas *rotary distributor-pump systems* terhadap kedua parameter bahan bakar tersebut (Yates & Rabe, 2007).

Densitas *bio-oil* cukup tinggi, sekitar 1,2 g/mL, jika dibandingkan dengan bahan bakar komersial dengan densitas sekitar 0,85 g/mL sebagaimana disajikan pada Tabel 1. Hal ini

mengindikasikan bahwa *bio-oil* hanya memiliki $\pm 42\%$ atau $\pm 61\%$ energi bahan bakar komersial, masing-masing berdasarkan massa dan volume. Viskositas *bio-oil* dapat memiliki nilai bervariasi (25-1.000 cSt, diukur pada temperatur 40 °C) bergantung pada bahan baku biomass dan parameter proses pirolisis yang diterapkan pada saat produksi *bio-oil* (Nolte & Liberatore, 2010; Younis *et al.*, 2019). Parameter pirolisis seperti jenis dan konfigurasi *pyrolyser*, serta temperatur pirolisis dapat memberikan pengaruh signifikan pada kandungan air, kandungan komponen fraksi ringan, dan perilaku *aging bio-oil* (Paenpong & Pattiya 2016; Onay, 2007; Jamilatun *et al.*, 2020).

Bio-oil juga memiliki kandungan oksigen hingga mencapai 40%b/b yang menjadikannya bersifat sangat reaktif. Komponen-komponen dalam *bio-oil* dapat saling bereaksi selama penyimpanan pada temperatur ruang yang dikenal dengan istilah *aging* (Wang & Ben, 2020) menghasilkan fraksi dengan berat molekul lebih tinggi. Sebagai akibatnya, viskositas *bio-oil* akan meningkat seiring waktu penyimpanan *bio-oil* pada temperatur kamar. Fenomena seperti juga dapat disebut dengan repolimerisasi. Repolimerisasi komponen-komponen aktif dalam *bio-oil* dapat berlangsung lebih cepat pada temperatur yang lebih tinggi (Hu *et al.* 2013).

Beberapa sifat dan karakteristik *bio-oil* tersebut mendorong dilakukannya upaya peningkatan kualitas *bio-oil*. Upaya tersebut bertujuan agar kualitas *bio-oil* mendekati kualitas (ditandai dengan sifat dan karakteristik) bahan bakar cair komersial. Mengingat *bio-oil* merupakan kandidat sumber bahan bakar cair yang baru terbarukan, proses peningkatan kualitas *bio-oil* (*upgrading*) sangat penting dan mendesak untuk dilakukan

UPGRADING BIO-OIL

Upgrading bio-oil bertujuan untuk memperbaiki beberapa sifat *bio-oil*, seperti tingkat keasaman yang tinggi, kandungan air yang tinggi, bersifat tidak stabil dan nilai kalor yang rendah. *Bio-oil* yang telah melalui proses *upgrading* memiliki tingkat keasaman dan kandungan air yang lebih rendah dan bersifat lebih stabil

dengan nilai kalor yang lebih tinggi. Selain itu, *upgrading bio-oil* dapat pula bertujuan untuk mengkonversi *bio-oil* menjadi *biofuels* (fraksi gasoline, disel, atau LPG) dengan penghilangan oksigen secara sempurna (*complete oxygen removal*) dari komponen-komponen *bio-oil* dan diikuti dengan proses *refining* konvensional. *Upgrading bio-oil* dapat dilakukan melalui metode fisika dan metode kimia. Secara fisika, *upgrading bio-oil* dapat dilakukan dengan pembentukan emulsi dan penambahan pelarut. Sementara itu, secara kimia, *upgrading bio-oil* dilakukan melalui beberapa teknik diantaranya *hydrocracking*, *hydrotreatment*, *steam reforming*, reaksi dalam *supercritical fluids*, dan esterifikasi (Pawar *et al.*, 2020).

Ekstraksi pelarut merupakan teknik *upgrading* yang sederhana untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*. Pada teknik ini pelarut polar (misalnya etanol, metanol, etil asetat, dan aseton) ditambahkan pada *bio-oil* untuk mengurangi viskositas dan meningkatkan homogenitas dan densitas energi *bio-oil*. Penggunaan metanol sebagai pelarut *bio-oil* dilaporkan dapat menurunkan viskositas *bio-oil* hingga 20 kali lipat (Mostafazadeh *et al.*, 2018). Telah dilaporkan pula bahwa penambahan aseton dalam *bio-oil* mampu mempengaruhi sifat fisika dan kimia *bio-oil*, yaitu terjadinya peningkatan pH *bio-oil*, sementara kandungan air dan viskositas *bio-oil* dapat diturunkan (Liu *et al.*, 2014). Aseton juga menunjukkan efek inhibisi terhadap reaksi *aging bio-oil* yang dapat mendorong terjadi repolimerisasi komponen-komponen aktif dalam *bio-oil*. Akan tetapi, teknik *upgrading* ini tidak berkontribusi pada penghilangan komponen-komponen yang tidak dikehendaki dalam *bio-oil*, seperti senyawa-senyawa oksigenat (senyawa dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen).

Pembentukan emulsi merupakan teknik fisika yang sederhana untuk meningkatkan kualitas *bio-oil*. Teknik *upgrading* ini melibatkan pencampuran (*blending*) *bio-oil* dengan bahan bakar disel lain atau biodiesel dengan adanya surfaktan yang berfungsi untuk meningkatkan sifat ignisi *bio-oil*. Telah dilaporkan sebelumnya bahwa pembentukan emulsi *bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis *softwood* dengan oktanol sebagai surfaktan mampu

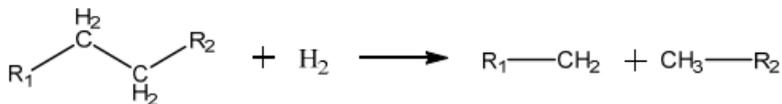
menurunkan viskositas, keasaman, dan kandungan air *bio-oil* secara signifikan (Jiang & Ellis, 2010). Kondisi yang diterapkan dalam teknik *upgrading* tersebut adalah 4%v/v surfaktan, rasio *bio-oil* terhadap biodiesel sebesar 4:6 (v/v), kecepatan pengadukan sebesar 1.200 rpm selama 15 menit pada temperatur 30 °C. Meskipun pembentukan emulsi merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, namun teknik ini membutuhkan biaya yang tinggi untuk surfaktan dan memiliki konsumsi energi yang tinggi. Selain itu, teknik ini juga tidak mampu menghilangkan komponen-komponen dalam *bio-oil* yang tidak dikehendaki (Kanhounnon *et al.*, 2019). Dengan begitu, teknik ini kurang dapat diaplikasikan dalam skala yang besar.

Baru-baru ini, proses *upgrading bio-oil* juga telah memanfaatkan sifat-sifat fluida superkritis seperti densitas yang menyerupai *liquid*, sifat difusi dan viskositas yang menyerupai gas, serta transfer massa dan kalor yang sangat tinggi (Jo *et al.*, 2018). Beberapa penelitian telah dilaporkan terkait dengan penggunaan teknik *upgrading* ini serta keefektifannya dalam meningkatkan kualitas *bio-oil*. *Bio-oil* yang diproduksi dari biomassa kayu-kayuan telah melalui proses *upgrading* menggunakan fluida superkritis terkatalisis katalis berbasis Ni pada temperatur 250–350 °C with the use of a Ni-based catalyst (Lee *et al.*, 2019). Katalis MgNiMo/AC dilaporkan memberikan kinerja terbaik pada temperatur 350 °C dengan *yield bio-oil* yang telah ter-*upgrade* sebesar 70,5%(b/b) dengan rasio molar O/C sebesar 0,19, angka asam total total sebesar 6,2 mg KOH/g, dan nilai kalor sebesar 33,4 MJ/kg. Setelah proses *upgrading bio-oil* tersebut dilaporkan bahwa kandungan senyawa-senyawa oksigenat yang tidak dikehendaki dalam *bio-oil* seperti asam karboksilat, aldehida, dan levoglukosan dapat dihilangkan dengan jumlah yang signifikan. Selain itu, keasaman dan viskositas *bio-oil* setelah proses *upgrading* dapat diturunkan dengan signifikan. Dari penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa perlakuan dengan fluida superkritis dapat meningkatkan densitas energi *bio-oil*. Namun demikian, reaktor khusus yang mampu dioperasikan pada tekanan tinggi akibat penggunaan fluida superkritis dibutuhkan agar perlakuan dapat berlangsung baik.

Selain itu, ancaman korosi terhadap peralatan yang digunakan selama eksperimen juga harus diperhitungkan dengan saksama.

Upgrading bio-oil secara kimia dapat dilakukan salah satunya dengan teknik *steam reforming*. Metode ini dipandang cukup efektif untuk mengubah *bio-oil* menjadi *syngas* yang kaya akan hidrogen (Quan *et al.*, 2017). Teknik ini memerlukan temperatur tinggi (700–1000 °C) dengan katalis berbasis Ni. Telah dilaporkan bahwa *upgrading bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis abu sekam padi dengan teknik *steam reforming* terkatalisis pada temperatur 700–800 °C dengan rasio *steam*/karbon sebesar 15–20 dan *liquid hourly space velocity* (LHSV) sebesar 0,5–1,0/jam (Lan *et al.* 2010). Meski *upgrading bio-oil* menggunakan teknik *steam reforming* mampu menghasilkan *syngas* yang kaya akan hidrogen dengan densitas energi tinggi, namun teknik ini memiliki keterbatasan yang mensyaratkan digunakannya reaktor yang dapat dioperasikan pada temperatur tinggi (mencapai 1.000 °C) sehingga mengurangi sisi kepraktisannya.

Proses hidrorengkah merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang melibatkan perengkahan (*cracking*) komponen fraksi berat dalam *bio-oil* menjadi fraksi-fraksi yang lebih ringan. Proses hidrorengkah melibatkan dua tahap reaksi utama yaitu perengkahan katalitik komponen-komponen dengan berat molekul tinggi dan hidrogenasi molekul-molekul hasil perengkahan sebagaimana ditunjukkan pada Gambar 4.2 (Mortensen *et al.*, 2011). Kondisi ekstrim (temperatur sekitar 300–500 °C dan tekanan sebesar 10–20 MPa) dan katalis dibutuhkan agar proses hidrorengkah dapat berlangsung baik. Produk yang dihasilkan dari proses ini meliputi fase *liquid* yang mengandung senyawa-senyawa organik, fase air, gas dan kokas.



Gambar 4.2. Reaksi yang Terjadi pada Proses Hidrorengkah Fraksi Berat Komponen-komponen *Bio-oil*.

Keberlangsungan reaksi hidrorengkah *bio-oil* dipengaruhi oleh beberapa parameter yaitu temperatur reaksi, tekanan hidrogen, waktu tinggal reaktan pada permukaan katalis dan jenis katalis yang digunakan dalam proses hidrorengkah. Proses hidrorengkah *bio-oil* yang diperoleh dari pirolisis cepat potongan kayu pinus menunjukkan bahwa proses ini mampu menghasilkan *biofuel* dengan nilai kalor sebesar 43,6 MJ/kg, kandungan oksigen sebesar 0,5 % (b/b), dan nilai angka asam total sebesar 0,3 mg KOH/g (Tanneru & Steele, 2015). Densitas dan viskositas *biofuel* hasil hidrorengkah masing-masing sebesar 0,9 g/mL dan 1,8 cSt, yang sangat dekat dengan sifat-sifat bahan bakar cair komersial sebagaimana ditunjukkan oleh Tabel 1. Meskipun teknik *upgrading* ini sangat menjanjikan untuk mengubah *bio-oil* yang memiliki banyak keterbatasan untuk digunakan sebagai bahan bakar cair menjadi *biofuel* yang memiliki sifat sangat dekat dengan bahan bakar cair komersial, proses ini membutuhkan kondisi operasi yang ekstrim yaitu temperatur dan tekanan hidrogen yang tinggi sehingga akan meningkatkan biaya produksi *biofuel* secara signifikan.

Teknik *upgrading bio-oil* yang dipandang cukup efektif adalah *hydrotreatment*. Teknik ini sudah mapan dalam proses *refinery* minyak bumi pada kisaran temperatur 300–450 °C dan tekanan hidrogen hingga mencapai 20 MPa. Proses *hydrotreatment* yang diberlakukan dalam proses pengolahan minyak bumi mencakup hidrodemetalisasi (HDM) untuk menghilangkan logam dalam minyak bumi, hidrodeshulfurisasi (HDS) untuk menghilangkan kandungan sulfur dalam minyak bumi, hidrogenasi (HDN) untuk menghilangkan kandungan nitrogen dalam minyak bumi, dan hidrodeshidrogenasi (HDO) untuk menghilangkan kandungan oksigen dalam minyak bumi. Proses *hydrotreatment* berlangsung dengan bantuan katalis. Katalis komersial yang biasa digunakan adalah NiMo, NiW, dan CoMo tersulfidasi yang diimbangkan pada alumina (Morales-Delarosa & Campos-Martin, 2014). *Yield* dan karakteristik *bio-oil* hasil *upgrading* sangat bergantung pada temperatur, waktu tinggal reaktan pada permukaan katalis, tekanan hidrogen, jenis pelarut,

jenis katalis dan konfigurasi reaktor. Pemilihan katalis yang tepat untuk proses ini merupakan aspek yang sangat penting.

Hidrodeoksigenasi (HDO) katalitik terhadap *bio-oil* merupakan teknik yang paling menjanjikan untuk memproduksi bahan bakar yang memiliki sifat-sifat menyerupai bahan bakar berbasis fosil (berkualitas tinggi) dengan kandungan karbon yang tinggi diantara teknik *hydrotreatment* yang telah dijelaskan sebelumnya. Selain itu, HDO juga secara efektif memungkinkan untuk memperoleh *chemical building blocks* dari *bio-oil* melalui pelepasan air pada saat HDO berlangsung (Jin *et al.*, 2020). Proses penghilangan oksigen dari *bio-oil* berlangsung dengan bantuan katalis pada temperature mencapai 400 °C dan tekanan 20 MPa (Bridgwater, 2012). Karena komposisi *bio-oil* yang sangat kompleks, reaksi yang terjadi selama berlangsungnya proses *upgrading* dengan teknik HDO bisa jadi bermacam-macam, diantaranya kondensasi dan dekarbonilasi dengan pemutusan ikatan C-C menggunakan retro-aldol, dekarboksilasi, hidrogenolisis ikatan C-O-C, hidrodeoksigenasi, hidrogenasi ikatan C-O, C=O dan C=C, deoksigenasi langsung, perengkahan, hidrorengkah, dehidrasi gugus C-OH, demetilasi, demetoksilasi, dan *methyl transfer* (Dabros *et al.*, 2018; Li *et al.*, 2010; Furimsky, 2000).

Reaksi utama yang terjadi selama HDO berlangsung melibatkan pemisahan air yang terdapat sebagai komponen dalam *bio-oil*, kemudian disusul dengan terjadinya dehidrasi pada fase organik (*oil phase*) melalui reaksi kondensasi-polimerisasi yang dilanjutkan dengan reaksi dekarboksilasi di mana oksigen dihilangkan melalui pelepasan air. Setelah itu, *oil phase* mengalami reaksi hidrogenasi untuk mengubah ikatan-ikatan tak jenuh menjadi ikatan-ikatan jenuh. Reaksi hidrogenolisis juga terjadi melalui pemutusan ikatan C-O dan menghilangkan oksigen dalam bentuk air. Reaksi hidrorengkah terjadi untuk memecah komponen dengan berat molekul tinggi menjadi komponen dengan berat molekul yang lebih rendah. Selain itu, reaksi oligomerisasi dan polimerisasi juga dapat terjadi antara senyawa-senyawa dengan

gugus fungsi yang mengandung oksigen dengan reaktivitas yang tinggi (Fermoso *et al.*, 2017).

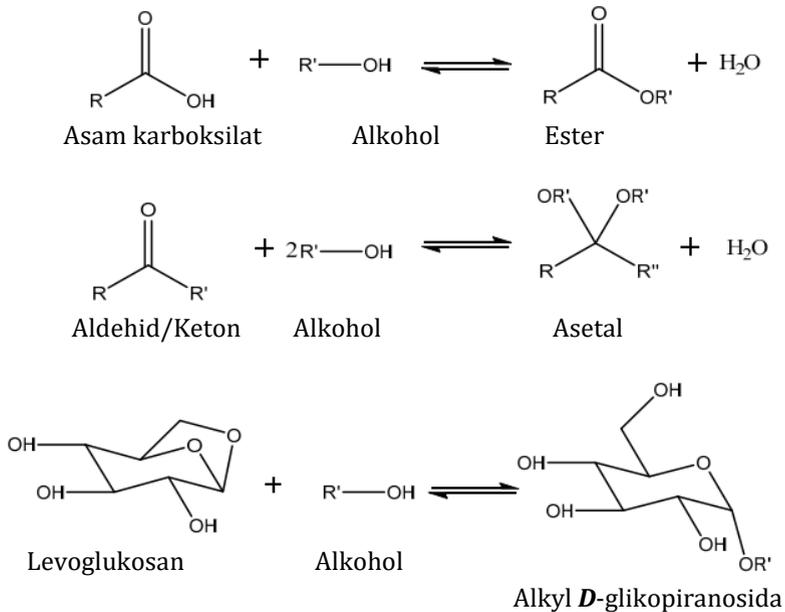
Teknik *upgrading bio-oil* secara kimia yang mudah, sederhana, dan murah adalah esterifikasi. Teknik *upgrading* ini dapat dilakukan pada kondisi yang cukup ringan untuk meningkatkan kualitas *bio-oil* hasil pirolisis biomassa melalui reaksi antara komponen-komponen reaktif dalam *bio-oil* dan alkohol. Metanol merupakan jenis alkohol yang paling banyak digunakan karena sifatnya yang cukup reaktif terhadap komponen-komponen dalam *bio-oil*. Kajian secara detail tentang teknik *upgrading bio-oil* melalui proses esterifikasi disajikan pada bagian berikutnya dari bab ini.

TEKNIK ESTERIFIKASI SEBAGAI TEKNIK *UPGRADING BIO-OIL* YANG EFEKTIF DAN SEDERHANA

Bio-oil memiliki beberapa sifat yang tidak diinginkan sebagai bahan bakar cair. *Bio-oil* memiliki tingkat korosivitas dan instabilitas yang tinggi akibat tingginya kandungan asam-asam karboksilat dan senyawa-senyawa lain yang memiliki gugus-gugus fungsi yang mengandung oksigen. Esterifikasi dipandang sebagai metode yang dapat mengatasi tingginya sifat korosif *bio-oil* dengan mengkonversi asam-asam karboksilat dalam *bio-oil* menjadi senyawa ester yang lebih bersifat netral dan menurunkan polaritas *bio-oil* sehingga lebih kompatibel dengan bahan bakar cair komersial dan/atau sistem *refinery* yang ada saat ini. Selain itu, pada saat esterifikasi berlangsung, reaksi-reaksi lain juga dapat terjadi (Hu 2019).

Teknik *upgrading bio-oil* melalui proses esterifikasi banyak menyita perhatian peneliti dalam mengembangkan teknologi untuk memperoleh bahan bakar cair alternatif berbasis biomassa yang dikenal sebagai *biofuels*. Esterifikasi merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang potensial untuk memperbaiki karakteristik *bio-oil*, diantaranya menurunkan viskositas, korosivitas, nilai kalor dan stabilitas kimiawi *bio-oil* sebagai bahan bakar (Junming *et al.*, 2008; Doshi *et al.*, 2005; Zhang *et al.*, 2006). Esterifikasi tidak mensyaratkan kondisi operasi yang ekstrim, hanya memerlukan

bahan baku alkohol yang murah, *setting* eksperimen yang mudah dioperasikan, dan dapat dikombinasikan dengan teknik *upgrading bio-oil* lain misalnya hidrogenasi, yang saat ini mulai dikembangkan karena keefektifannya (Xu *et al.*, 2016; Chen *et al.*, 2016). Dalam proses esterifikasi *bio-oil*, reaksi antara komponen-komponen reaktif dalam *bio-oil* dengan gugus fungsi yang mengandung atom oksigen seperti asam asetat, aldehyd/keton, dan levoglukosan dan alkohol terjadi masing-masing dengan menghasilkan produk ester, asetal dan alkil-*D*-glikopiranosida, sebagaimana ditunjukkan oleh skema reaksi pada Gambar 4.3 (Sundqvist *et al.*, 2015).



Gambar 4.3. Reaksi antara Asam Karboksilat, Aldehyd/Keton, dan Levoglukosan dan Alkohol yang Terjadi Pada Teknik *Upgrading Bio-oil* Melalui Proses Esterifikasi

Kompleksitas komponen-komponen penyusun *bio-oil* menyebabkan sulitnya studi *upgrading real bio-oil*. Studi *upgrading bio-oil* termasuk teknik esterifikasi seringkali hanya melibatkan

senyawa-senyawa model yang dianggap mewakili *bio-oil*. Senyawa-senyawa yang dimaksud diantaranya asam asetat atau asam format, fenol, furfural dan aldehida. Studi terhadap senyawa-senyawa model dapat membantu untuk mengidentifikasi produk yang terjadi dalam proses *upgrading* dan menyusun mekanisme reaksinya. Namun, fakta menunjukkan bahwa penggunaan senyawa-senyawa model dalam proses *upgrading bio-oil* tidak sepenuhnya dapat menggambarkan kondisi dan perilaku riil senyawa-senyawa komponen penyusun *bio-oil* riil. Perilaku berbeda komponen-komponen tersebut dalam *bio-oil* riil menghasilkan produk reaksi yang berbeda dengan perilaku senyawa-senyawa tersebut dalam *upgrading* senyawa model. Sebagai contohnya, asam-asam karboksilat dapat dikonversi menjadi ester melalui esterifikasi *bio-oil*, namun esterifikasi tidak dapat mengkonversi aldehida, fenol dan keton secara efektif. Senyawa-senyawa tersebut relatif resisten dalam esterifikasi *bio-oil* riil (Zhang *et al.*, 2015). Kompleksitas komponen-komponen penyusun *bio-oil* dimungkinkan sebagai penyebabnya, sehingga mengakibatkan interaksi-interaksi yang kompleks pula selama berlangsungnya esterifikasi. Selain itu, terjadinya kompetisi antar-reaksi yang mungkin terjadi selama proses esterifikasi juga dapat terjadi dengan perubahan lingkungan reaksi seperti perubahan pH dan komposisi komponen penyusun *bio-oil* akibat terbentuknya atau terkonversinya senyawa-senyawa tertentu. Sebagai akibatnya, proses *upgrading* yang melibatkan *bio-oil* riil sedikit *tricky* dan memerlukan kondisi dan teknik yang harus terus dikembangkan.

Esterifikasi *bio-oil* sebagai salah satu teknik *upgrading* yang efektif, sederhana dan menjanjikan telah banyak dilaporkan. Esterifikasi *bio-oil* yang diperoleh dari kulit kelapa sawit terkatalisis Amberlyst 15 dilaporkan efektif untuk mengkonversi asam-asam karboksilat dalam *bio-oil* menjadi alkohol (Weerachanchai *et al.*, 2012). Hal yang sama juga terjadi pada senyawa-senyawa aldehida dalam *bio-oil*. Namun, nilai kalor *bio-oil* setelah proses esterifikasi masih dalam kisaran 23-25 MJ/kg. Perbaikan dan pengembangan teknik esterifikasi sebagai salah

satu teknik *upgrading bio-oil* yang sangat penting terus diperlukan supaya diperoleh *bio-oil* pasca esterifikasi dengan nilai kalor yang meningkat signifikan mendekati nilai kalor bahan bakar cair komersial.

KATALIS DALAM PROSES ESTERIFIKASI *BIO-OIL*

Teknik esterifikasi dapat berlangsung baik dengan keterlibatan katalis. Katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil* harus mampu memfasilitasi reaksi antara asam-asam organik dalam *bio-oil* dan alkohol. Esterifikasi dapat menurunkan viskositas dan kandungan air *bio-oil*. Selain itu, nilai kalor *bio-oil* dapat ditingkatkan melalui esterifikasi sebagai akibat dari penurunan kandungan air dan polaritas *bio-oil*.

Esterifikasi *bio-oil* dengan berbagai katalis dan kondisi telah banyak dilaporkan. Katalis homogen berupa larutan H_2SO_4 dan HCl 1% telah digunakan sebagai katalis dalam esterifikasi *bio-oil* dan berhasil memperbaiki karakteristik *bio-oil* yang meliputi viskositas kinematik (masing-masing sebesar 3,06 dan 3,03 cSt pada 40 °C), densitas (masing-masing sebesar 1,20 dan 1,23 kg/L pada 20 °C), nilai kalor (masing-masing sebesar 20,17 dan 18,31 MJ/kg), kandungan air (masing-masing sebesar 0,83 dan 0,84% b/b), pH (masing-masing sebesar 3,28 dan 2,99), dan bilangan asam (masing-masing sebesar 0,27 dan 1,04 mg-KOH/g) (Sondakh *et al.*, 2019).

Esterifikasi *bio-oil* terkatalisis larutan H_2SO_4 juga dilakukan untuk mengurangi tingkat keasaman dan meningkatkan nilai kalor *bio-oil* (Aziz *et al.*, 2017). *Bio-oil* yang digunakan sebagai bahan baku dalam proses esterifikasi diproduksi melalui pirolisis berbantuan gelombang mikro terhadap cangkang sawit. Proses esterifikasi mampu menaikkan pH *bio-oil* dari 3,37 menjadi 5,09–5,12 dan nilai kalor *bio-oil* dari 27,19 menjadi 34,78–41,52 MJ/kg (Aziz *et al.*, 2017).

Esterifikasi menggunakan katalis padat lebih disukai karena memberikan beberapa keuntungan diantaranya mudah dipisahkan sehingga menurunkan biaya operasional (Fadhel *et al.*, 2010). Selain itu, penggunaan katalis padatan dapat

memungkinkan proses dilakukan secara kontinu dan *streamline* (Pagán-Torres *et al.*, 2017). Meski demikian, penggunaan katalis padatan juga memiliki kelemahan, diantaranya rendahnya aktivitas dan selektivitasnya dalam proses yang dikatalisis (Fadhel *et al.*, 2010).

Esterifikasi senyawa model sebagai representasi *bio-oil* menggunakan etanol terkatalisis asam 12-tungstosilikat memberikan konversi asam hampir mencapai 90% pada temperatur 77 °C, rasio molar etanol terhadap asam sebesar 5:1, jumlah katalis 4% b/b selama 8,3 jam (Prasertpong *et al.*, 2020). *Bio-oil* setelah esterifikasi menunjukkan peningkatan karakteristik *bio-oil* sebagai bahan bakar yang ditunjukkan oleh peningkatan nilai kalor dari 17,6 MJ/kg menjadi 23,2 MJ/kg (Prasertpong *et al.*, 2020).

Penelitian tentang *upgrading bio-oil* melalui teknik esterifikasi menggunakan katalis asam padat $40\text{SiO}_2/\text{TiO}_2\text{-SO}_4^{2-}$ dan basa padat $30\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-NaOH}$ juga telah dilaporkan (Zhang *et al.*, 2006). Hasil penelitian menunjukkan bahwa viskositas dinamis *bio-oil* turun secara signifikan. Selain itu, repolimerisasi yang diindikasikan oleh peningkatan viskositas secara signifikan selama 8 bulan proses *aging* tidak teramati. Hal ini berakibat positif pada fluiditas dan stabilitas *bio-oil*. Densitas *bio-oil* dapat diturunkan dari 1,24 menjadi 0,96 kg/m³, dan nilai kalor meningkat masing sebesar 50,7 dan 51,8%. Hasil penelitian juga menunjukkan bahwa kedua katalis yang digunakan mampu untuk mendorong pembentukan ester. Bahkan, katalis asam padat mampu mengkonversi asam organik volatil dan nonvolatil hingga mencapai 20 kali lipat. Selain esterifikasi katalitik, katalis asam padat juga mengkatalisis reaksi adisi alkohol dengan gugus karbonil menjadi asetal. Beberapa komponen *bio-oil* mengalami proses isomerisasi dengan adanya katalis basa padat (Zhang *et al.*, 2006).

Katalis resin penukar ion tipe 732 dan NKC-9 digunakan dalam *upgrading bio-oil* melalui teknik esterifikasi dengan metanol menggunakan sistem *batch* (Wang *et al.*, 2010). Bilangan asam *bio-oil* setelah esterifikasi terkatalisis resin penukar ion tipe 732 dan

NKC-9 dapat diturunkan masing-masing sebesar 88,54% dan 85,95%, yang mengindikasikan terjadinya konversi asam-asam organik dalam *bio-oil* menjadi senyawa-senyawa ester. Selain itu, nilai kalor *bio-oil* mengalami peningkatan masing-masing sebesar 32,26 dan 31,64%, kandungan air mengalami penurunan masing-masing sebesar 27,74 dan 30,87%, sedangkan densitas dan viskositas *bio-oil* masing-masing mengalami penurunan sebesar 21,77 dan 97% untuk kedua katalis (Wang *et al.*, 2010). Selain menggunakan sistem *batch* dalam esterifikasi *bio-oil* terkatalisis resin penukar ion tipe 732, reaksi sistem kontinu juga dilakukan. Hasilnya menunjukkan bahwa bilangan asam *bio-oil* mengalami penurunan drastis sebesar 92,61%. Uji *aging* menunjukkan peningkatan stabilitas *bio-oil*. Selain itu, uji korosi menggunakan lempeng tipis aluminium menunjukkan penurunan laju korosi dengan adanya *bio-oil* yang telah mengalami *upgrading* dengan teknik esterifikasi (Wang *et al.*, 2010).

Katalis campuran oksida ZrO_2-TiO_2 tersulfatasi dengan rasio yang berbeda juga digunakan sebagai katalis dalam esterifikasi asam asetat sebagai representasi *bio-oil* (Liu *et al.*, 2015) menggunakan etanol. Konversi asam asetat sebesar 93,7% dilaporkan terkonversi menjadi ester pada saat katalis dengan 50 %b/b ZrO_2 digunakan pada 100 °C. Karakteristik *bio-oil* sebagai bahan bakar meningkat setelah proses esterifikasi yang ditandai dengan penurunan luas puncak kromatogram asam asetat setelah proses esterifikasi secara signifikan dari 15,87% menjadi 0,774%. Hal ini mengindikasikan bahwa perbaikan sifat *bio-oil* telah dicapai dengan penggunaan katalis ZrO_2-TiO_2 tersulfatasi dalam esterifikasi *bio-oil*. Penambahan etanol dalam esterifikasi *bio-oil*, kandungan air dalam *bio-oil* mengalami penurunan dari 40% menjadi 16,9%, sedangkan nilai kalor *bio-oil* mengalami peningkatan dari 8,08 kJ/g menjadi 22,7 kJ/g (Liu *et al.*, 2015).

Proses esterifikasi sebagai teknik *upgrading bio-oil* memiliki beberapa keterbatasan jika diaplikasikan secara tunggal. Penelitian baru-baru ini telah mengembangkan teknik *upgrading bio-oil* dengan menggabungkan beberapa teknik *upgrading bio-oil* sekaligus sehingga memberikan efek sinergi pada peningkatan

kualitas *bio-oil* secara signifikan. Teknik *upgrading bio-oil* yang mengkombinasikan reaksi esterifikasi dan netralisasi menggunakan metanol dengan katalis CaO dilaporkan dapat memberikan keuntungan ganda, yaitu sebagai katalis dalam proses esterifikasi sekaligus sebagai zat penetral *bio-oil* (Chong *et al.*, 2020). Kemampuan metanol dalam menurunkan keasaman *bio-oil* dapat ditingkatkan secara signifikan oleh keberadaan CaO yang mengkombinasikan esterifikasi dan netralisasi sekaligus. Sebanyak 98% asam-asam organik dalam *bio-oil* berhasil dikonversi dengan keberadaan 5%b/b CaO dan rasio metanol/*bio-oil* sebesar 0,5. Penelitian ini juga menunjukkan bahwa netralisasi *bio-oil* teramati dominan selama proses esterifikasi-netralisasi *bio-oil* terkatalisis CaO (Chong *et al.*, 2020).

Kombinasi teknik *upgrading bio-oil* esterifikasi, hidrogenasi, HDO dan depolimerisasi menggunakan katalis Ni/SiO₂-ZrO₂ dan etanol yang berasal dari biomassa menunjukkan bahwa senyawa-senyawa ester, alkohol, fenolik dan sikloketon merupakan komponen-komponen utama yang terdapat dalam *bio-oil* setelah proses *upgrading* (Zhang *et al.*, 2015). Sementara itu, senyawa-senyawa aldehida dapat dihilangkan secara sempurna dari *bio-oil* melalui hidrogenasi katalitik. Selain itu, asam-asam organik juga dapat dihilangkan secara sempurna melalui proses esterifikasi katalitik menggunakan etanol superkritis. pH *bio-oil* setelah proses *upgrading* meningkat secara drastis dari 2,38 menjadi 5,24, sementara nilai kalor *bio-oil* pasca *upgrading* meningkat menjadi 24,4 MJ/kg. Senyawa oligomer yang berasal dari lignin dalam *bio-oil* terdepolimerisasi lebih lanjut dengan bantuan katalis Ni/SiO₂-ZrO₂. Perbaikan sifat-sifat *bio-oil* tersebut mengindikasikan kemungkinan penggunaan *bio-oil* secara langsung sebagai bahan bakar, misalnya pada mesin *boiler*. Selain itu, pembentukan *coke* selama proses *upgrading* juga dapat dihindari (Zhang *et al.*, 2015).

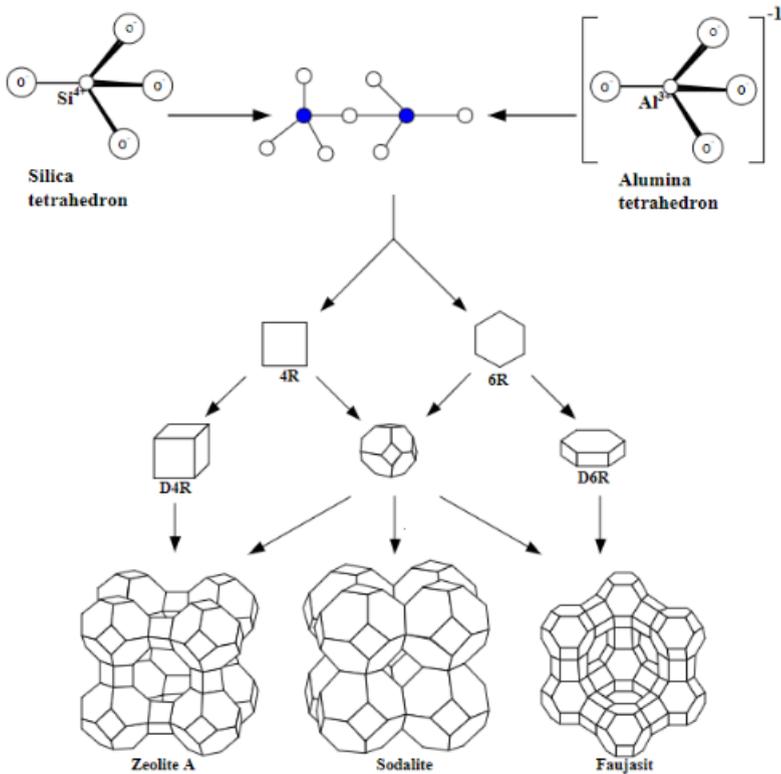
Tiga jenis katalis Raney Ni juga dilaporkan telah digunakan sebagai katalis dalam proses *upgrading bio-oil* menggunakan teknik esterifikasi-hidrogenasi dua tahap (Xu *et al.*, 2021). Hasil penelitian menunjukkan bahwa tahap pertama dalam esterifikasi

mampu menurunkan kandungan bahan-bahan aktif dalam *bio-oil* secara signifikan yang meliputi senyawa-senyawa asam, keton, dan aldehida, sedangkan kandungan senyawa-senyawa alkohol dan ester dapat ditingkatkan dari 10,53% menjadi 47,55% sehingga dapat memperbaiki stabilitas *bio-oil* dan lebih kompatibel dalam proses hidrogenasi selanjutnya. Tahap kedua adalah hidrogenasi sebagai tahap lanjutan untuk meningkatkan kualitas *bio-oil* menggunakan katalis *Raney* Ni dan *Raney* Ni yang termodifikasi logam pada temperatur 140 °C. Katalis Mo-RN menunjukkan efek hidrogenasi terbaik dengan kandungan asam hanya sebesar 5,44% dan komponen yang bersifat stabil mencapai 90,16%. Hal ini mungkin disebabkan oleh tingginya aktivitas hidrogenasi dan stabilitas termal katalis *Raney* Ni yang dikombinasikan dengan spesi MoOx. Selain itu, *bio-oil* hasil upgrading dapat digunakan sebagai pelarut dalam esterifikasi *raw bio-oil*. Oleh karena itu teknik *upgrading bio-oil* kombinasi esterifikasi dan hidrogenasi sangat potensial untuk dikembangkan karena mengurangi biaya proses akibat berkurangnya penggunaan pelarut alkohol dan penggunaan energi untuk memisahkan pelarut dari produk *upgrading* (Xu *et al.*, 2021).

ZEOLIT ALAM INDONESIA SEBAGAI MATERIAL KATALIS UNGGUL UNTUK ESTERIFIKASI *BIO-OIL*

Bio-oil yang diproduksi dari pirolisis biomassa tidak dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar karena tingginya kandungan senyawa-senyawa dengan gugus fungsi beroksigen dan asam-asam organik. Hal ini menyebabkan *bio-oil* bersifat tidak stabil dan bersifat korosif. Esterifikasi dapat menghasilkan senyawa dengan rantai yang lebih panjang panjang dan mampu menstabilkan senyawa-senyawa dengan gugus fungsi yang mengandung oksigen. Teknik ini dipandang sebagai teknik yang sangat menjanjikan, yang dapat menurunkan keasaman dan kandungan oksigen dalam *bio-oil*, sehingga meningkatkan kestabilan *bio-oil* dan menurunkan konsumsi hidrogen pada proses *refining* dalam sistem *refinery*.

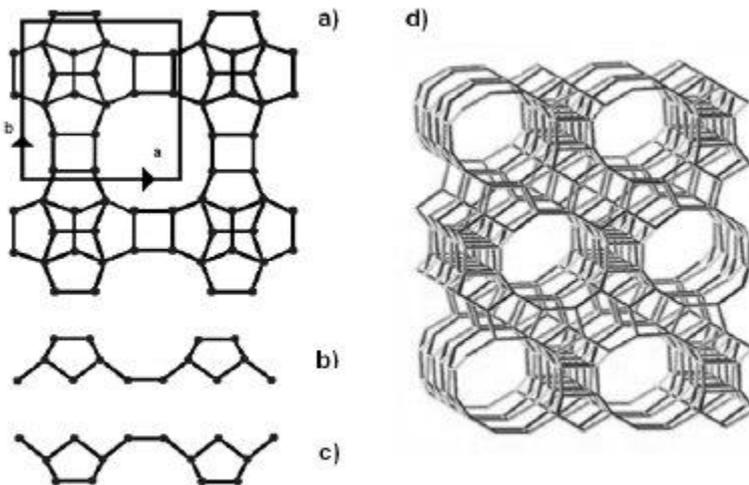
Material zeolit dilaporkan sangat potensial sebagai katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil*. Selama ini, zeolit dikenal sebagai katalis asam yang digunakan secara luas pada berbagai industri, utamanya proses produksi bahan bakar dari minyak bumi. Zeolit juga dilaporkan digunakan sebagai katalis dalam proses-proses *upgrading bio-oil*, yang mampu mengakomodasi proses perengkahan gugus-gugus fungsi beroksigen untuk menghasilkan hidrokarbon.



Gambar 4.4. Struktur Satuan dari Zeolit A, Sodalit dan Faujasit (Masoudian *et al.*, 2013).

Zeolit merupakan alumino-silikat yang bersifat *porous* dan kristalin dengan struktur rangka teratur yang terdiri dari Si-O dan Al-O tetrahedral yang berselang-seling (Gambar 4.4 dan Gambar 4.5). Zeolit dapat dibedakan menjadi zeolit alam dan zeolit sintetis.

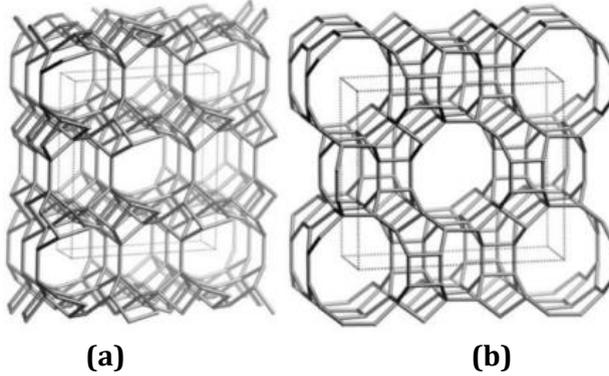
Zeolit sintetis memiliki struktur lebih “rapi” dan teratur. Zeolit jenis ini telah banyak digunakan sebagai penukar ion, adsorben, saringan molekuler dan katalis (Wang *et al.*, 2013). Muatan negatif dari struktur Al-O tetrahedral yang tidak terikat secara kaku pada kerangka zeolit menyebabkan zeolit dapat mengikat kation-kation logam penyeimbang (dari golongan alkali dan alkali tanah) dan dapat dipertukarkan.



Gambar 4.5. *Building Blocks* Tipe Zeolit Beta: Lapisan Dasar Bidang a) [001], b) [010], c) [100] dan d) Struktur Pori Zeolit Beta (Leite *et al.*, 2009).

Zeolit alam diperoleh secara langsung dari alam dengan harga relatif lebih murah dibandingkan dengan zeolit sintetis. Struktur zeolit alam terbentuk dari alumina dan silika tetrahedral tiga dimensi yang satu sama lain dihubungkan oleh atom oksigen sehingga membentuk kanal-kanal yang dapat diisi oleh molekul air (Mirzaei *et al.*, 2016). Molekul air yang terdapat dalam pori-pori zeolite dapat dihilangkan dengan cara pemanasan. Zeolit alam memiliki beberapa kelebihan diantaranya harganya yang relatif murah, tersedia melimpah dengan kapasitas pertukaran kation yang tinggi, dapat bertindak sebagai saringan molekuler, memiliki

luas permukaan yang tinggi karena strukturnya yang bersifat *porous*, memiliki struktur yang stabil meskipun pada lingkungan yang asam, mampu menetralkan larutan asam melalui pertukaran kation dengan ion H^+ yang terdapat di dalam larutan (Mirzaei *et al.*, 2016).



(a) (b)
Gambar 4.6. Struktur (a) Klinoptilolit dan (b) Mordenit
Garis putus-putus menunjukkan ukuran dari sel satuan zeolit
(Jänchen *et al.*, 2015).

Zeolit alam Indonesia terbentuk di alam sebagai material mikropori dengan mineral yang biasanya didominasi oleh klinoptilolit dan mordenit (Gambar 4.6) (Jänchen *et al.*, 2015). Zeolit alam terbentuk dari sedimentasi abu vulkanik yang telah mengalami proses alterasi. Proses alterasi terjadi pada lingkungan pengendapan deposit baru yang menyebabkan perubahan material dari abu vulkanik yang bersifat amorf menjadi mineral zeolit yang bersifat kristalin (Ibrahimi & Sayyadi, 2015).

Penggunaan zeolit sebagai katalis dalam teknik *upgrading bio-oil* melalui proses esterifikasi telah dilaporkan. Reaksi terkatalisis zeolit yang terjadi tidak hanya pada asam karboksilat, namun juga pada komponen-komponen reaktif lain dalam *bio-oil* dan metil fenol (Milina *et al.*, 2014). Pembentukan ester sangat dipengaruhi oleh temperatur esterifikasi dan ukuran pori zeolit. *Yield* tertinggi teramati pada reaksi esterifikasi dengan katalis zeolit beta dan faujasit yang memiliki ukuran pori yang relatif besar. Reaksi ini berlangsung secara kompetitif dengan reaksi

repolimerisasi yang dapat mengarah pada pembentukan kokas. Zeolit relatif stabil dan mampu mempertahankan karakteristiknya, yang meliputi jumlah situs-situs asam dan kristalinitasnya sehingga dapat digunakan kembali tanpa perlakuan regenerasi. Hal ini merupakan potensi besar zeolit sebagai katalis asam padat dalam proses *upgrading bio-oil*. Konversi asam-asam karboksilat dalam *bio-oil* meningkat secara signifikan pada esterifikasi terkatalisis zeolit akibat kemudahan akses reaktan terhadap situs aktif pada permukaan zeolit (Milina *et al.*, 2014).

Performa zeolit sebagai katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil* menggunakan zeolit alam Indonesia yang berasal dari Bayah yang mendapatkan perlakuan awal menggunakan larutan NaOH juga telah dilaporkan. Zeolit alam setelah perlakuan memiliki rasio Si/Al sebesar 3,91 dan luas permukaan sebesar 150 m²/g. Zeolit dari Bayah ini dilaporkan mampu menurunkan angka asam total *bio-oil* secara signifikan (Irawan *et al.*, 2021). Selain zeolit alam Bayah, zeolit alam Indonesia yang berasal dari Wonosari Yogyakarta juga telah digunakan sebagai katalis pada reaksi esterifikasi *bio-oil*. Zeolit yang telah diaktivasi menggunakan larutan HF, HCl, dan NH₄Cl ini dilaporkan mampu menurunkan angka asam *bio-oil* yang diproduksi dari pirolisis cepat serbuk gergaji kayu sengon secara signifikan (Kadarwati *et al.*, 2021).

Zeolit sintetik mesopori seperti ZSM-5 yang disintesis melalui metode hidrotermal langsung dengan bantuan surfaktan organosilan komersial dilaporkan digunakan sebagai katalis reaksi esterifikasi *bio-oil* artifisial yang mengandung asam asetat dan asam levulinat. Efek sinergis dari keasaman dan struktur zeolit teramati mampu meningkatkan performa katalis zeolit secara signifikan, yang meliputi aktivitas, *yield* ester, pembentukan kokas yang minimal, dan penggunaan kembali katalis tanpa regenerasi (Rodponthukwaji *et al.*, 2017). Bahkan, zeolit dalam penelitian ini mampu meningkatkan aktivitas katalitik pada reaksi esterifikasi asam levulinat dan etanol menghasilkan etil levulinat yang dapat digunakan sebagai bahan campuran bahan bakar disel (Rodponthukwaji *et al.*, 2017).

Studi lain juga melaporkan penggunaan katalis ZSM-5 sebagai katalis reaksi esterifikasi *bio-oil* yang mentransformasi asam-asam organik aldehida dan furfural dalam *bio-oil* menjadi senyawa-senyawa ester (Wei & Lei, 2014; Wei *et al.*, 2015) pada temperatur 60-135 °C selama 1-8 jam. Sebanyak 89% asam organik dalam *bio-oil* mampu dikonversi menjadi ester dengan selektivitas lebih dari 90%. Studi termodinamika menunjukkan bahwa proses ini bersifat endotermik yang melibatkan pemutusan ikatan pada gugus karbonil yang terikat pada asam organik. Selain itu, reaksi antara metanol dan intermediet asam yang bersifat elektrofilik menunjukkan sifat eksotermik (Wei *et al.*, 2015).

SIMPULAN

Bio-oil memiliki beberapa karakteristik yang merugikan seperti tingginya tingkat keasaman dan kandungan air, rendahnya nilai kalor dan bersifat tidak stabil sehingga tidak memenuhi persyaratan sebagai bahan bakar. *Bio-oil* memiliki kandungan senyawa dengan gugus fungsi beroksigen yang tinggi sehingga bersifat tidak stabil bahkan pada penyimpanan pada temperatur kamar. Selain itu, *bio-oil* bersifat korosif karena mengandung asam-asam organik dengan jumlah besar dan memiliki nilai kalor yang rendah akibat kandungan air yang tinggi. Esterifikasi merupakan teknik *upgrading bio-oil* yang sederhana, murah dan efektif untuk menurunkan keasaman *bio-oil* dengan mengkonversi asam-asam organik dalam *bio-oil* menjadi ester dengan bantuan katalis. Zeolit merupakan katalis yang potensial sebagai katalis dalam proses esterifikasi. Selain meningkatkan laju esterifikasi asam organik dengan alkohol, zeolit mampu menetralkan *bio-oil* melalui pertukaran kation penyeimbang zeolit dan ion H⁺ dalam *bio-oil*. Diantara zeolit yang telah banyak diteliti, zeolit alam Indonesia dilaporkan memiliki potensi yang tinggi sebagai katalis dalam proses esterifikasi *bio-oil* karena sifatnya yang mudah dimodifikasi, memiliki luas permukaan yang tinggi, dan jumlah situs asam yang memadai untuk mengakomodasi berlangsungnya reaksi esterifikasi *bio-oil* dengan adanya alkohol. Penggunaan zeolit alam Indonesia dalam proses *upgrading bio-oil* sangat menguntungkan

karena harganya yang murah sehingga dapat menurunkan biaya proses produksi *biofuel*.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terimakasih kepada Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat Universitas Negeri Semarang atas dukungan pendanaan melalui skema Penelitian Dasar 2021 yang didanai oleh DIPA Universitas Negeri Semarang 2021 dengan nomor kontrak: 262.26.4/UN37/PPK.3.1/2021 tanggal 26 April 2021.

Daftar Pustaka

- Aziz, S.M.A., Wahi, R., Ngaini, Z., Hamdan, S., & Yahaya, S.A., 2017. Esterification of Microwave Pyrolytic Oil from Palm Oil Kernel Shell. *Journal of Chemistry*, 8359238, pp.1-8.
- Bamboriya, O.P., Thakur, L.S., Parmar, H., Varma, A.K. & Hinge, V.K., 2019. A Review on Mechanism and Factors Affecting Pyrolysis of Biomass. *International Journal of Research in Advent Technology*, 7(3), pp.1014-1024.
- Bridgwater, A.V., 2012. Review of Fast Pyrolysis of Biomass and Product Upgrading. *Biomass Bioenergy*, 38, pp.68-94.
- Chong, Y.Y., Thangalazhy-Gopakumara, S., Gan, S., Lee, L.Y. & Ng, H.K., 2020. Esterification and Neutralization of Bio-oil from Palm Empty Fruit Bunch Fibre with Calcium Oxide. *Bioresource Technology Reports*, 12(100560).
- Dabros, T.M., Stummann, M.Z., Høj, M., Jensen, P.A., Grunwaldt, J.-D., Gabrielsen, J., Mortensen, P.M. & Jensen, A.D., 2018. Transportation Fuels from Biomass Fast Pyrolysis, Catalytic Hydrodeoxygenation, and Catalytic Fast Hydropyrolysis. *Progress in Energy and Combustion Science*, 68, pp.268-309.
- Dani, D., & Wibawa, A., 2018. Challenges and Policy for Biomass Energy in Indonesia. *International Journal of Business, Economics and Law*, 15(5), pp.41-47.
- Doshi, V.A., Vuthaluru, H.B., & Bastow, T., 2005. Investigations into the Control of Odour and Viscosity of Biomass Oil Derived from Pyrolysis of Sewage Sludge. *Fuel Processing Technology*, 86(8), pp.885-897.
- Fadhel, A.Z., Pollet, P., Liotta, C.L. & Eckert, C.A., 2010. Combining the Benefits of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis

- with Tunable Solvents and Near Critical Water. *Molecules*, 15(11), pp.8400-8424.
- Fermoso, J., Pizarro, P., Coronado, J.M., & Serrano, D., 2017. Advanced Biofuels Production by Upgrading of Pyrolysis Bio-oil. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Energy and Environment*, 6, pp.e245.
- Furimsky, E., 2000. Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*, 199, pp.147-190.
- Gao, Y., Yang, Y., Qin, Z. & Sun, Y., 2016. Factors Affecting the Yield of Bio-oil from the Pyrolysis of Coconut Shell. *Springer Plus*, 5(3330),pp.1-8.
- Gardner, J.L., He, W., Li, C., Wong, J., Sale, K.L., Simmons, B.A., Singh, S., & Tanjore, D., 2015. Calorimetric Evaluation Indicates that Lignin Conversion to Advanced Biofuels is Vital to Improving Energy Yields. *RSC Advances*, 5, pp.51092-51101..
- Hoang, A.T., 2018. Prediction of the Density and Viscosity of Biodiesel and the Influence of Biodiesel Properties on a Diesel Engine Fuel Supply System. *Journal of Marine Engineering & Technology*, 20(5), pp.299-311.
- Hu, X., & Gholizadeh, M., 2019. Biomass Pyrolysis: A Review of the Process Development and Challenges from Initial Researches up to the Commercialisation Stage. *Journal of Energy Chemistry*, 39, pp.109-143.
- Hu, X., 2019. Stabilization of Bio-oil via Esterification. dalam *Chemical Catalysts for Biomass Upgrading*. Editor: M. Crocker & E. Santillan-Jimenez. 97-144. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Hu, X., Wang, Y., Mourant, D., Gunawan, R., Lievens, C., Chaiwat, W., Gholizadeh, M., Wu, L., Li, X. & Li, C.-Z., 2012. Polymerization on Heating up of Bio-oil: A Model Compound Study. *Reaction Engineering, Kinetics, and Catalysis*, 59(3), pp.888-900.
- Ibrahimi, M.M., & Sayyadi, A.S., 2015. Application of Natural and Modified Zeolites in Removing Heavy Metal Cations from Aqueous Media: An Overview of Including Parameters Affecting the Process. *International Journal of Geology, Agriculture and Environmental Sciences*, 3(2), pp.1-7.
- International Energy Agency, 2021. *World Energy Outlook 2021*. diakses 24 November 2021.

- Irawan, A., Bindar, Y., Kurniawan, T., Alwan, H., Rosid., & Fauziah, N.A., 2021. Bayah Natural Zeolites to Upgrade the Quality of Bio Crude Oil from Empty Fruit Bunch Pyrolysis. *Journal of Engineering and Technological Sciences*, 53(3), pp.210308.
- Jamilatun, S., Elisthatiana, Y., Aini, S.N., Mufandi, I., & Budiman, A., 2020. Effect of Temperature on Yield Product and Characteristics of Bio-oil From Pyrolysis of *Spirulina platensis* Residue. *Elkawnie Journal of Islamic Science and Technology*, 6(1), pp.96-108.
- Jänchen J., Herzog T.H. & Thrun E., 2015. Natural Zeolites in Thermal Adsorption Storage and Building Materials for Solar Energy Utilization in Houses. *Third Southern African Solar Energy Conference SASEC 2015*, pp.336-340.
- Jiang, X., & Ellis, N., 2010. Upgrading Bio-oil through Emulsification with Biodiesel: Mixture Production. *Energy Fuels*, 24, pp.1358-1364.
- Jin, W., Pérez, L.P., Yu, J., Odriozola, J., Gu, S., & Reina, T., 2020. Cost-Effective Routes for Catalytic Biomass Upgrading. *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry*, 23, pp.1-9.
- Jo, H., Verma, D., & Kim, J., 2018. Excellent Aging Stability of Upgraded Fast Pyrolysis Bio-oil in Supercritical Ethanol. *Fuel*, 232, pp.610-619.
- Junming, X., Jianchun, J., Yunjuan, S., & Yanju, L., 2008. Bio-oil Upgrading by Means of Ethyl Ester Production in Reactive Distillation to Remove Water and to Improve Storage and Fuel Characteristics. *Biomass Bioenergy*, 32(11), pp.1056-1061.
- Kadarwati, S., Apriliani, E., Annisa, R.N., Jumaeri, J., Cahyono, E., & Wahyuni, S., 2021. Esterification of Bio-Oil Produced from Sengon (*Paraserianthes falcataria*) Wood Using Indonesian Natural Zeolites. *International Journal of Renewable Energy Development*, 10(4), pp.747-754.
- Kanhounnon, W.G., Kuevi, U.A., Kpotin, G.A., Koudjina, S., Hougue, A.K., Atohoun, G.Y.S., Mensah, J.-B., & Badawi, M., 2019. Quantum Mechanistic Study of Furan and 2-methylfuran Hydrodeoxygenation on Molybdenum and Tungsten Sulfide Clusters. *Journal of Molecular Modelling*, 25(237).
- Lee, J.-H., Lee, I.-G., Park, J.-Y., & Lee, K.-Y., 2019. Efficient Upgrading of Pyrolysis Bio-oil over Ni-based Catalysts in Supercritical Ethanol. *Fuel*, 241, pp.207-217.

- Leite, E., Naydenova, I., Pandey, N., Babeva, T., Majano, G., Mintova, S., & Toal, V., 2009. Investigation of the Light Induced Redistribution of Zeolite Beta Nanoparticles in an Acrylamide-Based Photopolymer. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 11(2), pp.024016.
- Li, N., Tompsett, G.A., & Huber, G., 2010. Renewable High-Octane Gasoline by Aqueous-Phase Hydrodeoxygenation of C5 and C6 Carbohydrates over Pt/Zirconium Phosphate Catalysts. *Chemistry-Sustainability-Energy-Materials*, 3, pp.1154-1157.
- Liu, R., Fei, W., & Shen, C., 2014. Influence of Acetone Addition on the Physicochemical Properties of Bio-oils. *Journal of the Energy Institute*, 87, pp.127-133.
- Liu, Y., Li, Z., Leahy, J.J. & Kwapinski, W., 2015. Catalytically Upgrading Bio-oil via Esterification. *Energy Fuels*, 29(6), pp. 3691-3698.
- Masoudian, S.K., Sadighi, S., & Abbasi, A., 2013. Synthesis and Characterization of High Aluminum Zeolite X from Technical Grade Materials. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 8(1), pp.54 -60.
- Milina, M., Mitchell, S., & Pérez-Ramírez, J., 2014. Prospectives for Bio-oil Upgrading via Esterification Over Zeolite Catalysts. *Catalysis Today*, 235, pp.176-183.
- Mirzaei, N., Hadi, M., Gholami, M., Fard, R.F., & Aminabad, M.S., 2016. Sorption of acid dye by surfactant modified natural zeolites. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 59, pp.186-194.
- Morales-Delarosa, S., & Campos-Martin, J., 2014. Catalytic Processes and Catalyst Development in Biorefining. *Advances in Biorefineries*, pp.152-198.
- Mortensen, P.M., Grunwaldt, J.-D., Jensen, P.A., Knudsen, K., & Jensen, A.D., 2011. A Review of Catalytic Upgrading of Bio-oil to Engine Fuels. *Applied Catalysis A: General*, 407, pp.1-19.
- Mostafazadeh, A.K., Solomatnikova, O., Drogui, P., & Tyagi, R.D., 2018. A Review of Recent Research and Developments in Fast Pyrolysis and Bio-oil Upgrading. *Biomass Conversion and Biorefinery volume*, 8, pp.739-773.
- Nolte, M.W., & Liberatore, M.W., 2010. Viscosity of Biomass Pyrolysis Oils from Various Feedstocks. *Energy Fuels*, 24(12), pp.6601-6608.

- Nunes, L.J.R., Matias, J.C.O., Loureiro, L.M.E.F., Sá, L.C.R., Silva, H.F.C., Rodrigues, A.M., Causer, T.P., DeVallance, D.B., & Ciolkosz, D.E., 2021. Evaluation of the Potential of Agricultural Waste Recovery: Energy Densification as a Factor for Residual Biomass Logistics Optimization. *Applied Sciences*, 11(20), pp.1-23.
- Oasmaa, A., Kuoppala, E., & Elliott, D.C., 2012. Development of the Basis for an Analytical Protocol for Feeds and Products of Bio-oil Hydrotreatment. *Energy & Fuels*, 26(4), pp.2454-2460.
- Onay, O., 2007. Influence of Pyrolysis Temperature and Heating Rate on the Production of Bio-oil and Char from Safflower Seed by Pyrolysis, Using a Well-swept Fixed-bed Reactor. *Fuel Processing Technology*, 88(5), pp.523-531.
- Paenpong, C., & Pattiya, A., 2016. Effect of Pyrolysis and Moving-Bed Granular Filter Temperatures on the Yield and Properties of Bio-oil from Fast Pyrolysis of Biomass. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 119, pp.40-51.
- Pagán-Torres, Y.J., Lu, J., Nikolla, E., & Alba-Rubio, A.C., 2017. Chapter 17 - Well-Defined Nanostructures for Catalysis by Atomic Layer Deposition. dalam *Studies in Surface Science and Catalysis*, 177, pp.643-676.
- Pawar, A., Panwar, N.L., & Salvi, B.L., 2020. Comprehensive Review on Pyrolytic Oil Production, Upgrading and Its Utilization. *J Mater Cycles Waste Manag*, 22, pp.1712-1722.
- Pires, A.P.P., Arauzo, J., Fonts, I., Domine, M.E., Arroyo, A.F., Garcia-Perez, M.E., Montoya, J., Chejne, F., Pfromm, P., & Garcia-Perez, M., 2019. Challenges and Opportunities for Bio-oil Refining: A Review. *Energy Fuels*, 33(6), pp.4683-4720.
- Prasertpong, P., Jaroenkhasemmesuk, C., Regalbutto, J.R., Lipp, J., & Tippayawong, N., 2020. Optimization of Process Variables for Esterification of Bio-oil Model Compounds by a Heteropolyacid Catalyst. *Energy Reports*, 6, pp.1-9.
- Quan, C., Xu, S., & Zhou, C., 2017. Steam Reforming of Bio-oil from Coconut Shell Pyrolysis Over Fe/olivine Catalyst. *Energy Conversion and Management*, 141, pp.40-47.
- Sondakh, R.C., Hambali, E., & Indrasti, N.S., 2019. Improving Characteristic of Bio-oil by esterification method. International Conference on Green Agro-industry and Bioeconomy. *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science*, 230(012071).

- Sundqvist, T., Oasmaa, A., & Koskinen, A., 2015. Upgrading Fast Pyrolysis Bio-Oil Quality by Esterification and Azeotropic Water Removal. *Energy Fuels*, 29, pp.2527–2534.
- Tanneru, S.K., & Steele, P.H., 2015. Direct Hydrocracking of Oxidized Bio-oil to Hydrocarbons. *Fuel*, 154, pp.268–274.
- Tüccar, G., Tosun, E., & Uludamar, E., 2018. Investigations of Effects of Density and Viscosity of Diesel and Biodiesel Fuels on NO_x and other Emission Formations. *Academic Platform Journal of Engineering and Science*, 6(2), pp.81-85.
- Wang, C., Zhou, J., Wang, Y., Yang, M., Li, Y., & Meng, C., 2013. Synthesis of Zeolite X from Low-grade Bauxite. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88, pp.1350–1357.
- Wang, J.-J., Chang, J., & Fan, J., 2010. Catalytic Esterification of Bio-oil by Ion Exchange Resins. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 38(5), pp. 560-564.
- Wang, J.-J., Chang, J., & Fan, J., 2010. Upgrading of Bio-oil by Catalytic Esterification and Determination of Acid Number for Evaluating Esterification Degree. *Energy Fuels*, 24(5), pp. 3251–3255.
- Wang, R., & Ben, H., 2020. Accelerated Aging Process of Bio-Oil Model Compounds: A Mechanism Study. *Frontier Energy Resources*, 8(79), pp.1-12.
- Wang, S., 2013. *High-Efficiency Separation of Bio-Oil, Biomass Now - Sustainable Growth and Use*. IntechOpen.
- Weerachanchai, P., Tangsathitkulchai, C., & Tangsathitkulchai, M., 2012. Effect of Reaction Conditions on the Catalytic Esterification of Bio-oil. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 29, pp.182–189.
- Wei, Y., & Lei, H., 2014. Advanced Upgrading of Extracted Water Phase Bio-oil via Esterification by ZSM-5 Catalysis. *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 141893057.
- Wei, Y., Lei, H., Zhu, L., Zhang, X., Yadavalli, G., Liu Y., & Yan, D., 2015. Oxygen-Containing Fuels from High Acid Water Phase Pyrolysis Bio-Oils by ZSM-5 Catalysis: Kinetic and Mechanism Studies. *Energies*, 8(6), pp.5898-5915.
- Xu, Y., Zhang, L., Chang, J., Zhang, X., Ma, L., Wang, T., & Zhang, Q., 2016. One Step Hydrogenation-esterification of Model Compounds and Bio-oil to Alcohols and Esters Over Raney Ni Catalysts. *Energy Conversion and Management*, 108, pp.78–84.

- Xu, Y., Zhang, L., Lv, W., Wang, C., Wang, C., Zhang, X., Zhang, Q., & Ma, L., 2021. Two-Step Esterification–Hydrogenation of Bio-Oil to Alcohols and Esters over Raney Ni Catalysts. *Catalysts*, 11(818), pp.1-10.
- Yates, A.D.B., & Rabe, T., 2007. The Effect of Diesel Density, Injection Technology and External Variables on the Acceleration Performance of Modern Passenger Cars. *SAE Transactions*, 116, pp.78–87.
- Younis, M.R., Farooq, M., Imran, M., Kazim, A.H., & Shabbir, A., 2019. Characterization of the Viscosity of Bio-oil Produced by Fast Pyrolysis of the Wheat Straw. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 43(15), pp.1853-1868.
- Zafar, S., 2021. *Biomass Energy in Indonesia*. Diakses 24 November 2021.
- Zhang, Q., Chang, J., Wang, T., & Xu, Y., 2006. Upgrading Bio-oil over Different Solid Catalysts. *Energy Fuels*, 20(6), pp.2717–2720.
- Zhang, Q., Zhang, L., Wang, T., Xu, Y., Zhang, Q., Ma, L., He, M., & Li, K., 2014. Upgrading of Bio-oil by Removing Carboxylic Acids in Supercritical Ethanol. *Energy Procedia*, 61, pp.1033–1036.
- Zhang, X., Chen, L., Kong, W., Wang, T., Zhang, Q., Long, J., Xu, Y., & Ma, L., 2015. Upgrading of Bio-oil to Boiler Fuel by Catalytic Hydrotreatment and Esterification in an Efficient Process. *Energy*, 84, pp.83–90.