

PERANCANGAN REAKTOR UNTUK PRODUKSI BIODIESEL GENERASI 2 DARI BIOMASA SAWIT

Maharani Dewi Solikhah^{1,*}, Adi Prismantoko², Adinda Prawitasari³, Bina Restituta Barus⁴, Agus Kismanto⁵

¹⁾Balai Teknologi Bahan Bakar dan Rekayasa Disain, Badan pengkajian dan Penerapan Teknologi, Gedung 480 Kawasan PUSPIPTEK Tangerang Selatan 15314

*Email: maharani.dewi@bppt.go.id

Diterima: 28 Juli 2021

Direvisi: 13 November 2021

Disetujui: 27 Januari 2022

ABSTRAK

Indonesia merupakan negara yang kaya akan biomassa, akan tetapi belum dimanfaatkan, antara lain biomassa sawit yang berupa tandan kosong maupun pelepah sawit. Biomassa tersebut dapat dikonversi menjadi biohidrokarbon melalui proses pirolisis yang menghasilkan bio-oil dan dilanjutkan dengan proses up-grading untuk meningkatkan kualitas. Upgrading Bio-oil menjadi biohidrokarbon dapat dilakukan melalui berbagai proses produksi, antara lain proses hidrotermal. Bio-oil dari biomassa sawit maupun kayu-kayuan berbeda dari minyak diesel, antara lain memiliki kandungan air tinggi (11-50%), memiliki keasaman tinggi, serta viskositas yang tinggi (> 40 cP). Berdasarkan karakteristik tersebut, proses hidrotermal memiliki keunggulan yaitu mampu beroperasi dengan bahan baku yang memiliki kandungan air tinggi. Kondisi operasi proses hidrotermal berada 300 – 400 °C, 150 – 200 bar. Untuk itu, dilakukan perancangan reactor upgrading bio-oil menggunakan proses hidrotermal untuk beroperasi pada suhu 420 °C dan tekanan hingga 220 bar.

Kata Kunci: upgrading bio-oil, perancangan reactor, biomassa sawit.

ABSTRACT

Indonesia has abundance of biomass that underutilized, including oil palm biomass in such as empty fruit bunches and palm fronds. The biomass can be converted into biohydrocarbons through a pyrolysis process that produces bio-oil and followed by an up-grading process to improve its quality. Upgrading Bio-oil into biohydrocarbons can be conducted through various production processes, including hydrothermal processes. Bio-oil has different characteristic compared to diesel fuel. Bio-oil has a high water content (11-50%), high acidity, and high viscosity (> 40 cP). Based on these characteristics, the hydrothermal process has the advantage of being able to operate with raw materials that have a high water content. The operating conditions of the hydrothermal process are 300 – 400 °C, 150 – 200 bar. For this reason, a bio-oil upgrading reactor was designed using a hydrothermal process to operate at a temperature of 420 °C and a pressure of up to 220 bar.

Keywords: upgrading bio-oil, reactor design, oil palm biomass.

PENDAHULUAN

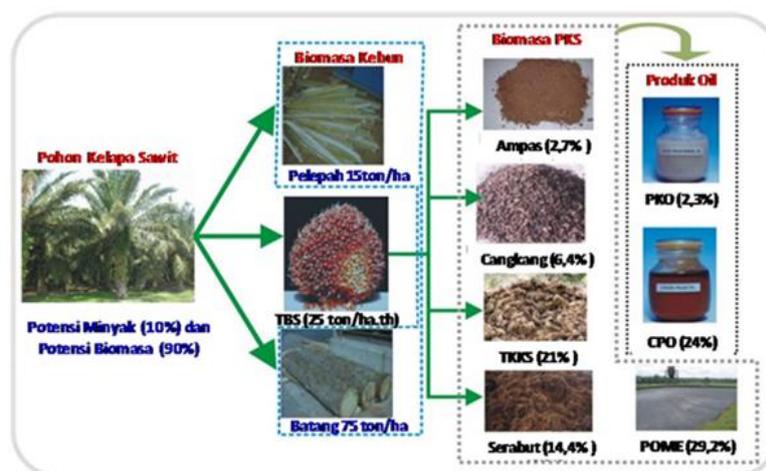
Biomassa merupakan sumber energi terbesar keempat di dunia dan khususnya menjadi sumber energi yang menarik bagi banyak negara karena ketersediaan dan

keberlanjutannya. Sumber utama biomassa berasal dari sektor pertanian, kehutanan, dan perkebunan dengan pemanfaatan utamanya sebagai umpan untuk pembangkit listrik. Biomassa menghasilkan sumber energi

terbarukan yang dinilai berdampak positif bagi lingkungan, ekonomi, dan ketahanan energi suatu negara (Bridgwater & Peacocke, 2000).

Salah satu sumber biomassa yang tersedia secara luas di kawasan Asia Tenggara, khususnya Indonesia adalah kelapa sawit. Eksplorasi utama kelapa sawit adalah minyak sawit, sedangkan sisanya dinyatakan sebagai limbah yang terdiri dari tandan kosong kelapa sawit (TKKS), serat/fiber, cangkang, pelepah, dan batang. Pertumbuhan industri kelapa sawit di Indonesia menunjukkan perkembangan yang signifikan. Pada tahun 2018, produksi crude palm oil (CPO) Indonesia mencapai 42,04 juta

14 hari dengan pemotongan tiga pelepah setiap pohonnya yang rata-rata beratnya mencapai 10 kg (Devendra, 1990). Apabila setiap hektar ditanam 144 pohon, maka setiap 14 hari akan diperoleh \pm 4.320 kg pelepah atau 8.640 kg/bulan/ha dengan kandungan kering sebuah pelepah sekitar 35% sehingga jumlah bahan kering pelepah/bulan/ha sebesar 3.024 kg. Dalam pemanfaatannya, pelepah sawit biasa digunakan sebagai pakan ternak dan pupuk kompos untuk memenuhi nutrisi pepohonan sawit di area perkebunan. Namun, pemanfaatan pelepah sebagai sumber energi belum banyak dilakukan mengingat adanya tuntutan pelepah



Gambar 1. Potensi Biomassa dalam Industri Kelapa Sawit

ton dengan angka ekspor mencapai 74% dari total produksi (Sitanggang, 2018). Secara morfologi, sebuah pohon kelapa sawit terdiri dari tiga komponen biomassa utama yaitu pelepah sawit (10,4 ton/ha/tahun) atau 15 ton/ha/tahun termasuk daun dan lidi, tandan buah segar/TBS (25 ton/ha/tahun), dan batang (75 ton/ha/tahun). Pabrik kelapa sawit mengolah TBS dan menghasilkan sejumlah limbah biomassa yaitu tandan kosong kelapa sawit/TKKS (21%), cangkang (6,4%), serabut (14,4%), ampas (2,7%), dan limbah cair berupa *palm oil mill effluent*/POME (29,2%) (Sulaiman, 2013). Keseluruhan potensi biomassa kelapa sawit ini digambarkan pada Gambar 1.

Pelepah sawit merupakan hasil sampingan dari proses pemanenan TBS. Adapun siklus pemangkasan dilakukan setiap 14 hari

harus kembali ke lahan.

Sebagai salah satu limbah biomassa, pelepah sawit dinilai prospektif untuk dikonversi menjadi sumber energi terbarukan. Secara umum, komponen utama suatu biomassa terdiri dari tiga yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Gambar 1 menunjukkan tempat ketiga komponen tersebut di pada suatu tanaman.

Selulosa memiliki komposisi umum $C_6H_{10}O_5$ dengan $n = 500-4000$, hemiselulosa memiliki komposisi umum $C_5H_8O_4$ dengan $n = 50-200$, sedangkan lignin memiliki cabang yang panjang, polimer mononuklear aromatik dan umumnya berikatan untuk menggabungkan serat selulosa dan hemiselulosa sehingga membentuk gugus lignoselulosa (Vassilev, Baxter, K. Andersen, & G. Vassileva, 2010). Berikut disampaikan komposisi kimia dari

komponen yang terkandung dalam suatu pelepah sawit berbasis kering (Kausar, 2012).

Tabel 1. Komposisi Kimia Pelepah Sawit

Komponen	Komposisi (%)
Selulosa	35,88
Hemiselulosa	26,47
Lignin	18,90
Ekstraktif	9,05
Air	9,70

1. Produksi Bio-oil dari Biomassa

Proses konversi biomassa dapat dilakukan dengan tiga metode yaitu pembakaran, gasifikasi, dan pirolisis. Namun, di antara ketiganya pirolisis dinilai sebagai teknologi terbaik karena produk yang dihasilkan terdiri dari *bio-crude oil* (BCO) sebagai gas terkondensasi, gas sintetik (gas tidak terkondensasi seperti CO₂, H₂), dan arang (bio-char) (Seith, 2009).

Selanjutnya akan dibahas mengenai dua metode pirolisis yang telah umum digunakan dalam produksi bio-oil di dunia. Dalam proses konversi via rute pirolisis, konversi biomassa menjadi BCO dapat dihasilkan melalui dua rute utama yaitu pirolisa cepat (*flash/fast pyrolysis*) dan liquifaksi hidrotermal (*hydrothermal liquefaction/HTL*).

1.1. Pirolisis Cepat (*Fast Pyrolysis*)

Fast pyrolysis merupakan proses dekomposisi termal dari komponen organik tanpa adanya kehadiran oksigen didalam proses pada suhu 350–600°C. Proses ini mensyaratkan bahan baku biomassa yang relatif kering atau dibatasi kelembaban tertentu. Proses ini menghasilkan sejumlah produk yaitu uap organik, gas (CO₂, H₂O, CO, dll) dan padatan berupa char atau arang. Padatan dalam produk pirolisis disebut arang yang umumnya mengandung komponen karbon (C), hidrogen (H), oksigen (O) dengan sedikit unsur logam. Komponen cair yang dihasilkan merupakan uap organik terkondensasi (BCO) yang mengandung asam karboksilat, alkohol, keton, aldehid, hidrokarbon, dan senyawa lainnya.

Sedangkan gas yang dihasilkan mengandung H₂, CO, CO₂, CH₄, dan lainnya. Jumlah dari masing-masing produk pirolisis ini sangat dipengaruhi oleh kondisi operasi yang diterima dalam perlakuan termasuk temperatur operasi, panas reaksi, dan waktu tinggal dalam reaktor (Benanti, Freda, Loreface, Braccio, & Sharma, 2011).

Tabel 2. Perbandingan Temperatur dan Waktu Proses Pirolisis terhadap Komposisi Produk

Proses	Produk (dalam %)		
	Cair	Gas	Arang
Pirolisis Cepat Temperatur: 400-600°C Waktu tinggal: < 2 detik	75	12	13
Pirolisis Menengah Temperatur: 500°C Waktu tinggal: sedang (5-10 menit)	50	25	25
Pirolisis Lambat Temperatur: 350-400°C Waktu tinggal: > 10 menit	30	35	35

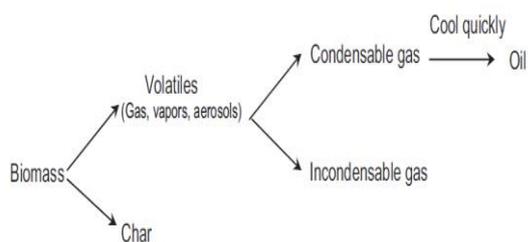
Sumber: (Meiga Setyo Winanti, 2011)

Beberapa faktor yang mempengaruhi hasil proses pirolisis antara lain:

- Temperatur pirolisis, peningkatan temperatur dapat meningkatkan kesempurnaan proses dekomposisi biomassa.
- Waktu pirolisis, peningkatan waktu reaksi dapat meningkatkan persentase produk cair dan gas, sebaliknya menurunkan produk padat. Waktu proses berkaitan dengan jenis dan kuantitas biomassa yang diproses.
- Humiditas/kadar air, tingginya kadar air dapat menyebabkan timbulnya uap air dalam proses pirolisis yang mengakibatkan ketidakmampuan tar untuk mengembun di dalam pendingin, mengakibatkan peningkatan waktu yang digunakan untuk proses pemanasan.
- Ukuran umpan biomassa, hal ini berkorelasi dengan tujuan pemakaian, persyaratan alat pyrolyzer, dan target hasil arang (Meiga Setyo Winanti, 2011).

Fast pyrolysis untuk produksi BCO telah dikembangkan sejak awal eksperimen pada

tahun 1970-an. Beberapa reaktor dan proses pirolisis telah dikembangkan dan fast pyrolysis terbukti paling menjanjikan untuk menghasilkan produk bio-oil, kimia, dan produk turunan. Sejak tahun 1990-an, beberapa organisasi penelitian berhasil mengembangkan pabrik fast pyrolysis skala besar. Bridgewater dan Peacocke secara intensif melakukan review terhadap komponen kunci dari fast pyrolysis dan hasil produk liquid, serta mendeskripsikan sistem reaksi utama dan proses yang telah berlangsung selama hampir 20 tahun.



Gambar 2. Alur Reaksi Fast Pyrolysis Biomassa

Dengan fast pyrolysis, molekul biomassa berukuran kecil dikonversi menjadi produk minyak melalui reaksi homogen pada fasa gas. Sejumlah mekanisme pirolisis juga telah diteliti, seperti model Broido-Shafizadeh. Review yang lebih komprehensif mengenai myriad models untuk menjelaskan reaksi pirolisis biomassa dilakukan oleh Blasi et al., yang mereview sejumlah mekanisme semi-global yang dikenal sebagai weight low kinetics dan species selectivity. Model pirolisis partikel single sederhana ditampilkan pada gambar 2.3. Biomassa dipanaskan secara cepat tanpa udara, ter-evaporasi dan secara cepat dikondensasi menjadi bio-oil. Produk utama, bio-oil diperoleh dan menghasilkan yield hingga 80% dari bahan baku kering, bersamaan dengan by-product arang dan gas.

Saat ini, Venderbosch dan Prins sedang mereview teknologi fast pyrolysis termasuk tantangan ke depannya meliputi (1) pengembangan reaktor dan proses pirolisis yang reliable, (2) demonstrasi pemanfaatan minyak pirolisis di boiler, dan (3) pengembangan

teknologi untuk produksi bahan kimia dan biofuel dari minyak pirolisis.

1.2. *Hydrothermal Liquefaction (HTL)*

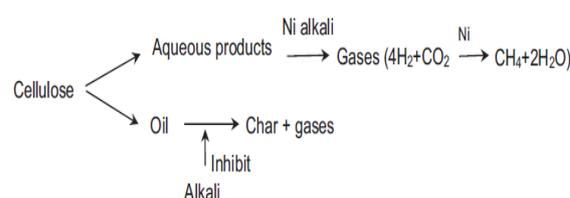
Berbeda dengan fast pyrolysis yang memerlukan umpan biomassa dalam kondisi kering, HTL justru lebih fleksibel atau toleran terhadap biomassa yang memiliki kadar kelembaban tinggi.. HTL pada awalnya digunakan untuk mengkonversi batubara menjadi bahan bakar minyak, namun sekarang aplikasinya digunakan lebih meluas termasuk biomassa kayu, limbah pertanian, limbah organik, dan tanaman akuatik seperti alga. Tidak seperti fast pyrolysis, perkembangan teknologi HTL belum banyak dieksplor sehingga data yang diketahui mengenai proses ini relatif minim, namun teknologi mengedapankan hal baru dalam proses konversi limbah menjadi bahan bakar.

HTL dikenal juga dengan istilah likuifaksi langsung, *upgrading hydrothermal/pyrolysis*, depolimerisasi, dan solvolysis. HTL merupakan reaksi biomassa dalam air pada temperatur dan tekanan tinggi dengan atau tanpa bantuan katalis, yang bertujuan untuk menjaga air pada kondisi superkritikal. Penggunaan air sebagai solven meniadakan proses pengeringan biomassa dan menghindari terjadinya reaksi-reaksi samping pada temperatur rendah. Produk utama HTL adalah bio-oil, dengan produk samping (*by-product*) berupa residu padatan, bio-char, dan air yang terkandung dalam komponen organik terlarut.

Tabel 3. Perbandingan Proses Fast Pyrolysis dan HTL untuk Produksi BCO

Metode	Persyaratan kondisi	Mekanisme reaksi/ deskripsi proses	Kajian Teknis	
			Kelebihan	Kelemahan
Fast pyrolysis	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatur (450-500°C); ▪ Waktu tinggal singkat (~1s); ▪ Tekanan atmosferik; ▪ Diperlukan pengeringan 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Molekul kecil dikonversi menjadi produk minyak melalui reaksi homogen pada fase gas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yield produk mencapai 80%, ▪ Biaya kapital rendah. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kualitas bahan bakar rendah
HTL	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Temperatur rendah (300-400°C); ▪ Waktu tinggal panjang (0,2-1 jam); ▪ Tekanan tinggi (5-20 MPa); ▪ Tidak diperlukan pengeringan 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Terjadi pada fasa medium yang tergolong reaksi kompleks bertahap 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Kualitas bio-oil lebih tinggi (nilai kalor tinggi), ▪ Kandungan kelembaban rendah. 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Yield BCO rendah (20-60%) ▪ Memerlukan alat bertekanan tinggi ▪ Biaya kapital tinggi

Proses HTL terjadi pada media air yang tergolong reaksi bertahap kompleks termasuk solvolysis, dehidrasi, dekarboksilasi, dan hidrogenasi dari kelompok fungsional. Dekomposisi selulosa dipelajari oleh Minowa et.al, pengaruh penambahan katalis natrium karbonat, pengurangan katalis nikel, dan ketiadaan katalis pada dekomposisi selulosa pada air panas terkompresi. Tim peneliti mengungkapkan bahwa hidrolisis memegang peran penting dalam pembentukan glukosa/oligomer, yang dapat dengan cepat terdekomposisi menjadi produk liquid non-glukosa, arang dan gas. Dalam kondisi tanpa katalis, arang dan gas terproduksi sebagai intermediate di antara minyak. Kehadiran katalis alkali justru menghalangi pembentukan arang karena produk minyak yang dihasilkan tergolong stabil. Lebih lanjut, pengurangan nikel dapat digunakan untuk aplikasi reaksi steam reforming dari produk liquid sebagai produk intermediate dan reaksi masinasi. Yield produk liquid dari proses konversi hidrotermal berkisar antara 7-70%, tergantung banyak faktor termasuk tipe substrat, temperatur, tekanan, waktu tinggal, tipe solven, dan penggunaan katalis.



Gambar 3. Alur Reaksi HTL dari Selulosa

Perbandingan karakteristik dan kajian teknis kedua proses termokimia tersebut dapat dilihat pada tabel 3 di atas.

2. Bio-crude Oil (BCO)

2.1 Karakteristik Dasar BCO

Penampakan BCO adalah coklat tua, kental, dan berbau asap. Karakteristik ini dihasilkan dari komposisi kimia minyak yang secara signifikan berbeda dari minyak turunan minyak bumi. BCO adalah campuran multikomponen yang terdiri dari molekul ukuran berbeda yang berasal terutama dari reaksi depolimerisasi dan fragmentasi dari tiga blok bangunan utama biomassa yaitu selulosa, hemiselulosa, dan lignin. Oleh karena itu, komposisi unsur bio-oil lebih menyerupai biomassa daripada minyak petroleum. BCO merupakan campuran kompleks dari ratusan senyawa organik, utamanya terdiri dari asam,

alkohol, aldehid, ester, keton, fenol, dan oligomer turunan lignin. Beberapa senyawa ini berhubungan langsung dengan senyawa BCO yang tidak diinginkan. BCO dinilai menjanjikan untuk substitusi bahan bakar fosil, meningkatkan nilai tambah produk dan secara simultan berkontribusi untuk meningkatkan harga jual limbah biomassa. Eksistensi BCO mulai meningkat sejak dua dekade terakhir bersamaan dengan tumbuhnya industri biodiesel. Dalam industri BCO, dikenal dua pemain besar yang menguasai pasar dunia yaitu BTG Biomass Technology System dan Licella yang masing-masing mengembangkan BCO dengan teknologi pirolisis cepat (fast pyrolysis) dan hidrotermal, serta memanfaatkan bahan baku biomassa yang tersedia di Australia dan Eropa, seperti kayu pinus, jagung, tebu, dan limbah pertanian lainnya.

Berikut ditampilkan perbandingan karakteristik beberapa BCO yang berasal dari TKKS, kotoran manusia, kayu, dan petroleum konvensional (minyak bakar/*heavy petroleum fuel oil*).

Tabel 4. Perbandingan Karakteristik BCO dari Beberapa Sumber Biomassa

Karakteristik	TKKS	Kayu Pinus	Minyak Bakar
			(<i>petroleum based</i>)
Kadar air (%-wt)	11,54	15-30	0,1
pH	2,8	2,5	-
Specific gravity	-	1,2	0,94
Analisis elemental			
C	41,81	54-58	85
H	5,73	5,5-7,0	11
O	0,84	35-40	1,0
N	45,71	0-0,2	0,3
Kandungan abu	5,9	0-0,2	0,1
HHV (MJ/kg)	26,49	16-19	40
Viskositas (50°C, cP)	-	49-100	180
Padatan (%-wt)	-	0,2-1	1
Residu Distilasi (%-wt)	-	Sd 50	1

2.2 Spesifikasi BCO berbasis Pelepah Sawit

Pemanfaatan TKKS sebagai salah satu sumber biomassa terkendala pada sifat fisika dan kimianya yaitu sifatnya yang liat sehingga menyulitkan dalam proses penanganan, kandungan air dan kandungan logam alkali-nya yang juga tinggi sehingga dikhawatirkan membebani proses pretreatment. Bahan baku alternatif yang menjanjikan adalah pelapah sawit. Tabel 7 menyajikan perbandingan karakteristik antara BCO berbasis TKKS dan pelelah.

Tabel 5. Perbandingan Karakteristik BCO Berbahan TKKS dan Pelelah

Parameter	Kelapa Sawit	
	TKKS	Pelelah
Selulosa	23,83	36,67
Hemiselulosa	15,90	18,71
Lignin	39,51	27,38
Kandungan air (%-massa)	11,54	41,91
pH	2,8	3,1
Nilai kalor (HHV), (MJ/kg)	26,49	12,19

Sumber: (Solikhah et al., 2018)

Sebagai kandidat biomassa yang potensial, karakteristik pelelah sawit menjanjikan karena mengandung senyawa selulosa yang tinggi. Kandungan selulosa berpengaruh pada kecepatan pembentukan produk, semakin tinggi kandungan selulosa, maka semakin tinggi kecepatan pembentukan produknya (Song, Hu, Wang, & Chen, 2000).

2.3 Penggunaan BCO

Sebagai bahan bakar cair terbarukan, bio-oil dapat dengan mudah disimpan dan ditransportasikan. Dapat pula digunakan untuk mensubstitusi minyak bahan bakar pada beragam aplikasi statis seperti boiler, furnace, mesin diesel, dan turbin untuk generator listrik. Alternatif lainnya, bio-oil dapat digunakan sebagai bahan baku untuk produksi aditif, resin tipe fenol-formaldehid, *wood flavor*, dan lainnya. Berikut ini beberapa industri pengguna bio-oil, antara lain:

- (1) Bahan bakar pada boiler/burner/ sistem furnace untuk menghasilkan panas
- (2) Pembakaran pada mesin diesel/ turbin untuk menghasilkan daya/ power
- (3) Dapat digunakan sebagai bahan bakar transportasi setelah dilakukan upgrading
- (4) Produksi anhydro-sugar seperti levoglucosan, yang memiliki potensi untuk industry farmasi, surfaktan, dan polimer biodegradable,
- (5) Dapat digunakan sebagai asap cair dan *wood flavor*
- (6) Produksi bahan kimia dan resin (seperti agrokimia, pupuk, asam, dan agen pengontrol emisi)
- (7) Dapat digunakan untuk membuat aditif seperti *bio-binder* aspal.

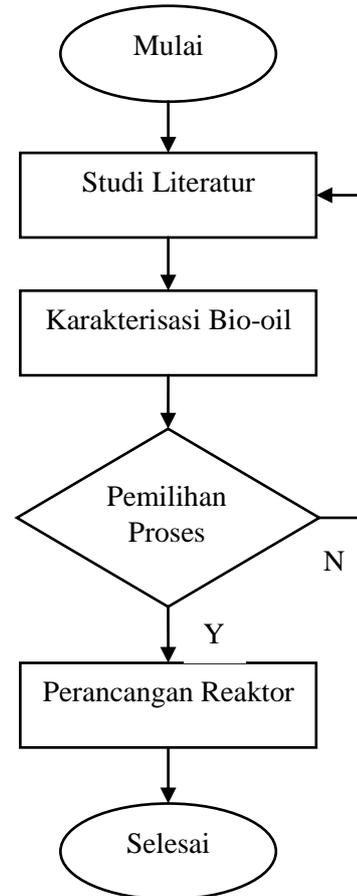
Dengan potensi penggunaan bio-oil yang begitu besar, perlu dikaji peningkatan kualitas bio-oil agar memiliki kualitas sebagai biohidrokarbon khususnya dengan spesifikasi seperti minyak diesel. Perlu pula dilakukan uji coba produksi *upgrading* bio-oil dari biomasa sawit. Untuk itu, tulisan ini akan membahas perbandingan teknologi untuk *upgrading* bio-oil, melakukan kajian karakteristik bio-oil, serta menentukan teknologi dan kondisi operasi dalam proses *upgrading* bio-oil. Dengan demikian, dapat dilakukan perancangan reaktor yang diperlukan untuk uji coba *upgrading* bio-oil.

METODE PENELITIAN

Gambar 4 merupakan diagram alir dari penelitian ini. Untuk dapat melakukan perancangan reaktor skala laboratorium, maka dilakukan hal-hal berikut ini :

1. Pemilihan proses *upgrading* BCO berdasarkan studi literatur.
2. Karakterisasi bio-oil yaitu dengan parameter kadar air (metode Karl Fischer), angka asam (metode ASTM D664), dan kadar sulfur (metode ASTM D4294). Adapun BCO yang digunakan berbahan baku dari kayu pinus yang diperoleh dari BTG (BTG World, Enschede, The Netherlands)

3. Perancangan reaktor sesuai dengan kondisi operasi dan hasil karakterisasi bahan baku.



Gambar 4. Diagram Alir Penelitian

Penelitian dilakukan dengan membandingkan beberapa literatur mengenai proses *upgrading* BCO, baik kondisi operasi maupun mekanismenya. Dengan mengacu kepada hasil karakteristik bio-oil yang telah diuji, maka dapat ditentukan proses *upgrading* BCO yang fisible. Kemudian dilakukan perancangan reaktor *upgrading* BCO sesuai dengan karakteristik dan jenis proses yang telah ditentukan tersebut.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Upgrading Bio-Oil

Upgrading BCO diperlukan, agar BCO tidak hanya dapat dikonsumsi oleh boiler, tetapi BCO dapat dipergunakan untuk pasar yang lebih luas, misalnya untuk keperluan pembangkitan listrik melalui teknologi genset, mesin diesel, turbin, mesin stirling ataupun

keperluan yang lebih luas lagi, misalnya sebagai pengganti BBM untuk kebutuhan transportasi. Kebutuhan akan BBM di Indonesia khususnya sektor transportasi terus meningkat yang mengakibatkan pembengkakan pada subsidi energi pada tahun 2014. Sebagai bagian dari kebijakan energi, pemanfaatan biofuel terus ditingkatkan secara kualitas dan jumlahnya. Saat ini yang dimaksud dengan biofuel, adalah biodiesel dapat diproduksi dari berbagai macam bahan baku diantaranya kelapa sawit, canola, jatropha, maupun alga, diolah melalui teknologi esterifikasi atau transesterifikasi yang mereaksikannya dengan methanol. Sehingga sifat fisiknya mendekati minyak diesel. Namun demikian, biodiesel mempunyai karakteristik tersendiri sesuai dengan bahan baku maupun prosesnya.

Beberapa metode *upgrading* telah diteliti dan diujicobakan untuk memperoleh upgrade bio-oil yang potensial untuk beragam aplikasi mesin. Karakteristik, perkembangan, keuntungan dan kerugiannya diuraikan sebagai berikut:

1.1. *Hydrotreating*

Secara umum, kandungan hidrogen dalam minyak bumi mempengaruhi tingkat kualitas produk yang dihasilkan. Hal ini yang mendorong adanya unit hidrogenasi di kilang. Hingga saat ini, proses hidrogenasi yang paling banyak digunakan untuk konversi minyak bumi dan produk minyak bumi adalah *hydrotreating* (HDT). HDT merupakan proses hidrogenasi sederhana atau non-destruktif yang digunakan dengan tujuan meningkatkan kualitas produk tanpa perubahan yang berarti dari rentang titik didih. Hidrogenasi tanpa pemecahan simultan digunakan untuk menjenuhkan olefin atau mengubah aromatik menjadi naftena. Di bawah tekanan atmosferik, olefin dihidrogenasi sekitar $500 \pm 1^\circ\text{C}$. Proses ini lazim digunakan pada kilang minyak bumi modern. Bio-oil memungkinkan untuk diproses pada kilang konvensional, termasuk pencampuran dengan minyak mentah (*crude oil*). Kandungan oksigen dalam bio-oil dapat dihilangkan melalui proses hidrogenasi, dengan menggunakan katalis

sistem sulfida seperti $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Proses HDT memerlukan kondisi operasi yang rendah, namun sayangnya yield produk bio-oil yang dihasilkan relatif rendah, dengan produk samping berupa arang, kokas, dan tar yang dapat menyebabkan penonaktifan katalis dan penyumbatan reaktor.

1.2. *Hydrocracking*

Dalam industri perminyakan, proses *hydrocracking* dinilai kurang populer dibandingkan HDT. *Hydrocracking* adalah proses termal yang berlandusung pada temperatur ($4350 \pm 1^\circ\text{C}$) dan tekanan (100-2000 psi) tinggi dimana proses *cracking* disertai dengan hidrogenasi. Produk akhir yang dihasilkan akan memiliki karakter atau kualitas yang jauh berbeda dengan produk awal. Proses ini tergolong kompleks sehingga memungkinkan banyaknya reaksi yang terjadi. Proses ini dibantu dengan katalis berfungsi ganda yaitu katalis silika-alumina (zeolit) yang berfungsi untuk melakukan proses *cracking*, platinum dan tungsten oksida yang berfungsi untuk mengkatalisasi reaksi, dan nikel berfungsi untuk melakukan proses hidrogenasi. Sejauh ini, alumina merupakan support yang paling banyak digunakan. *Hydrocracking* adalah metode yang paling efektif untuk meningkatkan persentase produk ringan, namun diperlukan temperatur dan tekanan yang sangat tinggi untuk menekan produk asam, sehingga dianggap tidak ekonomis dan boros energi.

1.3. *Fluida Superkritis (Supercritical Fluid/SFC)*

Suatu fluida dianggap superkritis ketika temperatur dan tekanannya melebihi titik kritisnya. Dalam perkembangannya, SFC digunakan untuk meningkatkan hasil dan kualitas BCO dengan nilai kalor yang lebih tinggi dan viskositas yang lebih rendah. Air adalah fluida superkritis yang paling murah dan umum digunakan dalam proses hidrotermal, namun memiliki kelemahan seperti yield BCO yang lebih rendah dan viskositas yang lebih tinggi karena kandungan oksigen yang tinggi. Untuk meningkatkan kualitas minyak, dapat

digunakan pelarut organik seperti etanol, butanol, aseton, 2-propanol, n-heksanol, 1,4-dioksan, dan metanol, serta gliserol. Semua pelarut ini menunjukkan dampak yang signifikan terhadap hasil dan kualitas bio-oil yang dihasilkan. Kelebihan proses SFC ini adalah dapat berlangsung pada temperatur yang relatif rendah, prosesnya ramah lingkungan, namun harga pelarut yang dinilai berbiaya tinggi untuk aplikasi skala besar.

1.4. Esterifikasi/Penambahan Solven

Pelarut polar seperti metanol, etanol, dan furfural telah umum digunakan untuk menghomogenisasi dan menurunkan viskositas minyak biomassa, serta dapat meningkatkan nilai kalor. Penambahan pelarut dapat mengurangi viskositas minyak melalui tiga mekanisme berikut: (1) pengenceran fisik tanpa mempengaruhi laju reaksi kimia, (2) mengurangi laju reaksi dengan pengenceran molekuler atau dengan mengubah mikrostruktur minyak, dan (3) reaksi kimia antara pelarut dan komponen minyak yang mencegah pertumbuhan rantai lebih lanjut. Penambahan solven dapat dilakukan saat sebelum maupun sesudah proses pirolisis. Keuntungan proses ini antara lain menurunkan viskositas dan keasaman bio-oil, meningkatkan volatilitas dan nilai kalor, serta kemudahan proses pencampuran dengan minyak petroleum. Katalis yang umum dipakai pada proses *upgrading bio-oil* adalah katalis heterogen, termasuk katalis asam padat, basa padat, cair ionik, HZSM-5, dan aluminium silikat.

1.5. Emulsifikasi

Bio-oil memiliki kecenderungan tidak larut dengan bahan bakar hidrokarbon. Namun dengan bantuan surfaktan, bio-oil dapat mengemulsi dengan minyak petroleum. Beberapa hal yang perlu diperhatikan dalam proses emulsi bio-oil dalam minyak petroleum adalah dosis surfaktan, rasio bio-oil dan minyak petroleum, intensitas pengadukan (dalam satuan rpm), waktu pencampuran, dan temperatur pengemulsi. Perkembangan penelitian menghasilkan teknik homogenisasi tekanan

tinggi (*high-pressure homogenization/HPH*) untuk meningkatkan sifat fisika dan kimia dari bio-oil berbasis *switchgrass*. Kelebihan proses ini ditunjukkan dengan penurunan angka asam, viskositas, dan kadar air dibandingkan dengan bio-oil awal, selain itu menghasilkan karakteristik pengapian yang baik, namun nilai kalor, angka setana, dan tingkat korosivitas belum memuaskan. Kelemahan proses ini adalah tingginya kebutuhan energi untuk produksi, juga pemilihan material pompa dan injektor mesin harus menyesuaikan sifat dan karakteristik bio-oil yang dihasilkan.

1.6. Steam Reforming

Istilah 'reforming' mengacu pada proses konversi termal fraksi minyak bumi menjadi produk yang lebih volatil dengan angka oktana yang lebih tinggi dan mewakili reaksi simultan seperti perengkahan, dehidrogenasi, dan isomerisasi. Reforming juga mengacu pada konversi gas hidrokarbon dan senyawa organik yang diuapkan menjadi gas yang mengandung hidrogen seperti gas sintetik yang merupakan campuran karbon monoksida dan hidrogen. *Fast pyrolysis* yang diikuti dengan *steam reforming* katalitik dan *shift conversion* dari fraksi spesifik untuk memperoleh gas hidrogen dari bio-oil dinilai merupakan cara efektif untuk *upgrading BCO*. Katalis berbasis nikel (Ni) menunjukkan aktivitas yang baik dalam memproses BCO.

1.7. Ekstraksi Kimia dari BCO

Ada banyak zat yang dapat diekstraksi dari BCO, di antaranya (1) fenol yang dapat digunakan dalam industri resin, asam organik volatil, nitrogen herocycles, dan n-alkana, (2) triacetonamine (TAA) yang mencapai hasil 27,9% dan kemurnian hingga 80,4%, (3) aspal dan bio-binder aspal dari hasil proses hidrotermal bio-oil untuk mengganti aspal berbasis minyak bumi.

1.8. Katalitik Hidrotermal

a. Liquefaksi Hidrotermal

Liquefaksi hidrotermal biomassa dapat menghasilkan BCO dengan memberikan

perlakuan suhu dan tekanan tinggi dengan adanya pelarut berupa air.

b. Katalis untuk Proses Hidrotermal

ZSM-5 merupakan salah satu jenis zeolit yang pertama kali dibuat oleh divisi katalis Mobil Oil Corporation pada tahun 1972 (Weitkamp & Puppe, 2013). Hasil yang didapatkan berupa padatan dengan diameter pori kisaran 5 angstrom dan perbandingan Si/Al sebagai parameter kristal zeolit selalu di atas 5 sehingga disebut secara lengkap sebagai ZSM-5 (Kokotailo, 1980). ZSM-5 merupakan keluarga dari zeolit dengan jenis struktur MFI yang mempunyai sifat fisik dan kimia sangat dipengaruhi oleh berbagai keadaan antara lain faktor kisi dan faktor pori. ZSM-5 secara luas digunakan dalam industri petroleum sebagai katalis pemecah fluida karena keberadaan sisi asam pada permukaannya. ZSM-5 dapat digunakan dalam bentuk H-nya atau dalam bentuk yang telah ditukar dengan ion logam lain seperti nikel atau seng. Dalam komunitas katalis, ada banyak ide besar yang menarik pada zeolit nanokristal karena kemampuannya mengembangkan aktifitas katalis sehingga meningkatkan luas permukaan dan menurunkan jarak difusi molekul. Beberapa kelompok telah dibandingkan aktifitas katalitiknya yaitu ZSM-5 nanokristal dengan ukuran partikel 20 – 50 nm dan ZSM-5 mikrokristal, pada reaksi penataan ulang epoksida. Hasil penelitian menunjukkan bahwa zeolit nanokristal menghasilkan konversi yang lebih besar dibanding zeolit mikrokristal. (Kang et al., 2009) menunjukkan bahwa material mikropori – mesopori dibentuk dari lembaran ultra tipis dari ZSM-5 yang memperlihatkan pengembangan aktifitas katalitik untuk konversi metanol menjadi bensin. Material komposit ini juga lebih tahan terhadap deaktivasi yang terjadi karena deposisi arang. (Firoozi, Baghalha, & Asadi, 2009) menunjukkan bahwa penggunaan ZSM-5 nanokristal menghasilkan konversi yang lebih tinggi dibanding ZSM-5 mikrokristal pada reaksi metanol menjadi propilen. Akibat diameter pori zeolit ZSM-5 relatif kecil, difusi dari produk dan reaktan dengan ukuran kristal

yang lebih besar menjadi lambat. Perbedaan pendekatan telah membawa pada perkembangan tampilan dari zeolit ZSM-5. Salah satu pendekatannya yaitu dengan percobaan kristal zeolit yang lebih besar yang diperlakukan dalam asam atau basa untuk membentuk mesopori dengan pelepasan kerangka atom-atom. Bahan mesopori telah menarik banyak perhatian, terutama sebagai katalis, karena peningkatan transfer massa reaktan dan produk ke sisi aktif terutama pada ZSM-5 (Petushkov, Yoon, & Larsen, 2011). (do Nascimento, Angélica, Da Costa, Zamian, & da Rocha Filho, 2011) di dalam penelitiannya menjelaskan bahwa reaksi esterifikasi pada umumnya membutuhkan katalis asam. Penggunaan katalis heterogen lebih banyak diaplikasikan di industri karena dapat direcovery yang akhirnya dapat menekan biaya pengeluaran. Keasaman katalis sangat berpengaruh pada reaksi esterifikasi. Keasaman pada katalis yang tinggi dapat meningkatkan konversi produk. Akhir-akhir ini diketahui bahwa ZSM-5 merupakan katalis asam terbaik untuk reaksi esterifikasi asam asetat dengan benzil alkohol karena menghasilkan selektivitas yang tinggi dan tidak menghasilkan produk samping lain yang tidak diinginkan (Kirumakki, Nagaraju, & Narayanan, 2004). Pori ZSM-5 merupakan jaringan mikropori yang seragam sehingga dapat menampung molekul secara selektif dan memainkan peran penting dalam aplikasi katalis. Pori yang kecil dari bahan mikropori terlalu kecil bagi molekul besar, sehingga sulit untuk menghasilkan alkil ester sebagai bahan baku biodiesel. Peneliti melakukan modifikasi pori zeolit dengan ukuran meso. Mesopori digunakan untuk memecahkan keterbatasan difusi molekul dan perubahan molekul yang besar (Cheng, Wang, Gilbert, Fan, & Huber, 2012). Pada penelitian sebelumnya yang telah dilakukan (Prasetyoko, Purnamasari, & Hartanto, 2011), pada reaksi esterifikasi minyak jelantah menggunakan katalis ZSM-5 mesopori dengan variasi rasio Si/Al dan variasi waktu aging didapatkan konversi ALB sekitar 93 % untuk ZSM-5

dengan rasio Si/Al = 20 dan waktu aging 24 jam. ZSM-5 dengan rasio Si/Al = 20 ini menghasilkan konversi paling tinggi karena memiliki jumlah asam Brønsted paling banyak. Sedangkan pada penelitian (Sundaryono, Handayani, & Budiman, 2015) yang mereaksikan ALB dengan katalis ZSM-5 mesopori yang disintesis dengan metode sintesis prekursor zeolit nanokluster, menghasilkan konversi ALB sebesar 95,44 %. Oleh karena hasil konversi dari penelitian ini yang tinggi, peneliti mencoba mensintesis ZSM-5 mesopori dengan metode sintesis prekursor zeolit nanokluster yang diuji pada reaksi esterifikasi dengan reaktan berupa asam lemak stearin kelapa sawit.

1.9. Co-processing pada Fluid Catalytic Cracking

Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Pinho, et.al., Bio-oil dapat diproses bersama dengan Vacuum Gas Oil (co-processing) dalam proses Fluid Catalytic Cracking (FCC) (de Rezende Pinho et al., 2017). Pengujian tersebut dilakukan di fasilitas milik PETROBRAS di FCC Unit berkapasitas 200 kg/jam pada campuran hingga 10%, serta dapat menghasilkan produk fraksi bensin maupun disel seperti jika menggunakan 100% VGO. Hasil tersebut menunjukkan bahwa bio-oil dari biomasa sawit pun memiliki potensi untuk dapat diproses melalui co-processing pada unit FCC. Akan tetapi, dengan kandungan air yang tinggi membatasi volume campuran dalam co-processing.

Tabel 6. Rangkuman Metode Upgrading Bio-Oil

Metode Upgrading	Kondisi Perlakuan	Mekanisme Reaksi (Deskripsi Proses)	Kelayakan Teknologi	
			Keunggulan	Kelamahan
<i>Hydrotreating/ Hydrofining</i>	Kondisi rendah (~500°C, tekanan rendah) Diperlukan gas H ₂ /CO Katalis (CoMo, NiMo, HDS, HZSM-5)	Hidrogenasi tanpa <i>cracking</i> simultan (mengeliminasi N, O, S sebagai NH ₃ , H ₂ O dan H ₂ S)	Rute proses lebih murah, telah dikomersialisasi	Pembentukan coking tinggi (8-25%) Kualitas bio-oil rendah
<i>Hydrocracking/Hydrogenolysis/Catalytic Cracking</i>	Kondisi sedang (> 350°C, 100-2000 Psi) Diperlukan gas H ₂ /CO atau donor solven H ₂ Katalis (Ni/Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ .TiO ₂)	Hidrogenasi dengan <i>cracking</i> simultan Destruktif (menghasilkan produk berberat molekul rendah)	Meningkatkan jumlah produk ringan	Memerlukan peralatan yang komplit, berbiaya tinggi, resiko deaktivasi katalis, dan penyumbatan reaktor
<i>Sub-/Super-Critical Fluid</i>	Kondisi rendah Digunakan solven organik (mis. alkohol, aseton, etil asetat, gliserol)	Reaksi berlangsung melalui keunikan sifat transportasi: difusivitas pada gas, densitas pada cairan, serta material tak terlarutkan pada gas maupun cairan	Yield bio-oil tinggi Kualitas bio-oil tinggi (kandungan O ₂ dan viskositas rendah)	Harga solven mahal
Penambahan Solven	Kondisi rendah Digunakan solven polar (air, metanol, etanol, furfural)	Mengurangi viskositas minyak melalui 3 mekanisme: (1) Dilusi fisis (2) Dilusi molekular atau mengganti mikrostruktur minyak Reaksi kimia seperti esterifikasi dan asetisasi	Praktis Biaya solven relatif murah Kualitas bio-oil lebih baik	Mekanisme penambahan solven belum dijelaskan dengan rinci
Emulsifikasi	Kondisi rendah	Kombinasi dengan	Mudah dalam	Proses produksi

Tabel 6. Rangkuman Metode Upgrading Bio-Oil

Metode Upgrading	Kondisi Perlakuan	Mekanisme Reaksi (Deskripsi Proses)	Kelayakan Teknologi	
			Keunggulan	Kelamahan
	Diperlukan surfaktan	minyak petroleum. Meningkatkan kelarutan bio-oil dalam minyak petroleum dengan penambahan surfaktan.	pengoperasian Tidak korosif	memerlukan suplai energi yang besar
<i>Steam Reforming</i>	Temperatur tinggi (800-900°C) Katalis (mis. Ni)	<i>Catalytic steam reforming + water-gas shift</i>	Menghasilkan H ₂ sebagai sumber energi bersih	Kompleks Memerlukan reaktor tunak, <i>dependable</i> , dan pengembangan secara simultan
Ekstraksi Kimia	Kondisi rendah	Ekstraksi solven, distilasi atau modifikasi kimia	Nilai tambah dari hasil ekstraksi bahan kimia	Biaya teknik separasi dan refining tergolong tinggi
Hydrothermal conversion	Kondisi sedang (350°C, 150 – 200 bar) Katalis berbasis zeolite, misalnya ZSM-5	Reaksi katalitik dengan pelarut air.	Tidak perlu penghilangan air di bahan baku	Masih memerlukan eksplorasi untuk skala besar

2. Karakteristik Bio-Oil

Bio-oil yang akan digunakan dalam uji coba reactor adalah bio-oil yang berasal dari kayu pinus dan memiliki karakteristik lignoselulosa yang menyerupai biomasa sawit. Adapun hasil uji karakteristik dari bio-oil ini terdapat pada Table 7 berikut. Berdasarkan tabel tersebut, bio-oil ini memiliki kadar air dan keasaman yang tinggi. Hal ini sesuai dengan penelitian sebelumnya, yang menyatakan kandungan air bio-oil melebihi 11% (Solikhah et al., 2018). Namun apabila dibandingkan dengan standar mutu minyak diesel, maka keasaman dan kadar airnya jauh melebihi spesifikasi yang disyaratkan.

Tabel 7. Hasil Uji Karakteristik Bio-oil

Parameter	Satuan	Nilai	Metode
Angka asam total	mg KOH/g	63.97	ASTM D 664
Kadar air	% mass	21.5	Karl Fischer
Sulfur	ppm	51.93	ASTM D4294

3. Perancangan Reaktor Upgrading Bio-Oil skala laboratorium

Kandungan air yang tinggi dalam bio-oil menjadi kendala dalam berbagai proses *upgrading bio-oil*. Berdasarkan penelitian oleh de Rezende Pinho et al. (2017), karakteristik bio-oil tersebut menyebabkan penggunaan bio-oil dalam proses *fluid catalytic cracking* terbatas dalam 10 % *co-processing* dengan *Vacuum Gas Oil*. Proses penghilangan air ini memerlukan biaya yang tidak sedikit. Hal ini dapat membatasi produksi biohidrokarbon dari biomasa.

Di lain pihak, berdasarkan Tabel 6, proses hydrothermal merupakan proses yang toleran terhadap jumlah air yang tinggi dalam bio-oil. Prosesnya pun dapat terjadi pada kondisi sedang yaitu pada suhu 350 °C dengan tekanan 150 – 200 bar. Proses *upgrading* ini memerlukan katalis yang dicampurkan dengan bio-oil dan air sehingga memerlukan sistem pengaduk. Untuk dapat mengetahui kelayakan proses *upgrading* bio-oil ini, diperlukan reaktor serba guna yang tahan asam dan berpengaduk agar mampu digunakan dalam optimasi proses hydrothermal. Oleh karena itu, dirancang reactor dengan spesifikasi seperti pada Tabel 8.

Adapun gambar detil dari reaktor tersebut terdapat pada Gambar 5.

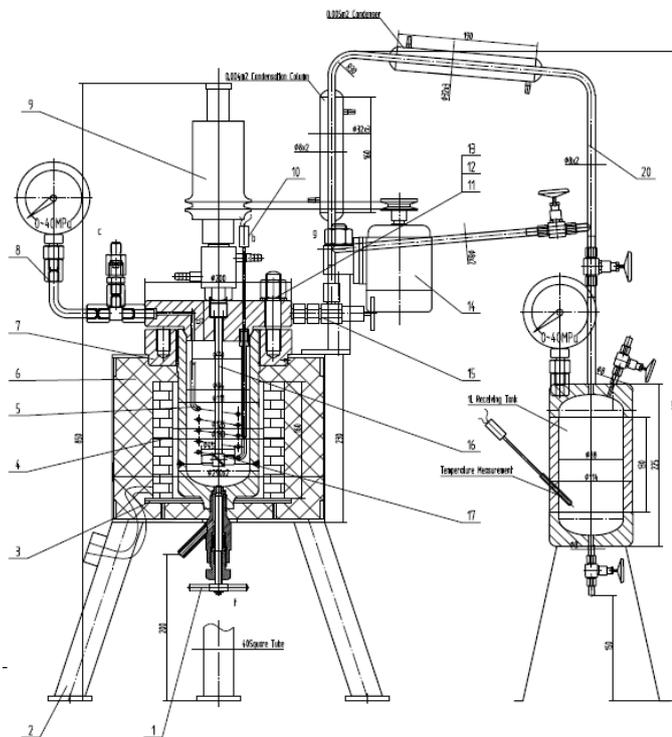
Tabel 8. Spesifikasi Reaktor Skala Laboratorium

Parameter	Kondisi
Suhu operasi	400 °C
Suhu maksimal	420 °C
Tekanan operasi	200 bar
Tekanan maksimal	220 bar
Putaran pengaduk	0 – 1500 rpm
Volume	1 liter

Asesoris :

- Tempat feeding bahan baku
- Gas inlet

- Pressure indicator
- Pressure relief valve
- Temperature indicator and controller
- Condenser
- Receiving tank
- Reflux line
- Sampling port
- Drain Venting
- Double mechanical seal/anti leak connection
- Control panel
- Gas detector



Technical Table

Item	Index
Design Pressure (MPa)	22
Design Temperature (°C)	420
Working Volume (L)	1.0
Reaction Medium	no corrosion to stainless steel or steel corrosion
Material	SS304/Incoltact with Incolt
Mixing speed (rpm)	0-1500
Motor Power (kW)	0.3
Heating Power (kW)	3
Rupture (Explosion Pressure) (MPa)	22±0.25
/	/

Nozzle Table

Symbol	Nominal Size	Connection Size (mm)	Connection Type	Usage/Name
a	DN3	M14x1.5	Internal Thread	Gas Inlet (Liquid Inlet)
b	DN3	M12x1.25	Internal Thread	Temperature Measurement
c	DN3	M14x1.5	Internal Thread	Pressure gauge/pressure relief port
d	DN3	M14x1.5	Internal Thread	Vent Port
e1-2	DN3	M14x1.5	Internal Thread	Internal Oil Inlet/Outlet
f	DN6	M16x1.5	Internal Thread	Bottom Electrode
h	ø19	M24x1.5	Internal Thread	Solid Feeding Port
g	DN3	M14x1.5	Internal Thread	Reflex Port

Gambar 5. Rancangan Reaktor skala Laboratorium untuk *Upgrading Bio-Oil*

KESIMPULAN

Upgrading Bio-oil menjadi biohidrokarbon dapat dilakukan melalui berbagai proses produksi, antara lain proses hydrothermal. Bio-oil dari biomasa sawit maupun kayu-kayuan berbeda dari minyak diesel, antara lain memiliki kandungan air tinggi (11-50%), memiliki keasaman tinggi, serta viskositas yang tinggi (> 40 cP). Berdasarkan karakteristik tersebut, proses hidrotermal memiliki

keunggulan yaitu mampu beroperasi dengan bahan baku yang memiliki kandungan air tinggi. Kondisi operasi proses hidrotermal berada 300 – 400 °C, 150 – 200 bar. Untuk itu, dilakukan perancangan reactor upgrading bio-oil menggunakan proses hidrotermal untuk beroperasi pada suhu 420 °C dan tekanan hingga 220 bar.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan ucapan terima kasih kepada Kemenristekdikti atas dukungannya dalam penelitian ini melalui Program Insentif Sistem Inovasi Nasional (InSINas) 2019.

DAFTAR PUSTAKA

- Benanti, E., Freda, C., Loreface, V., Braccio, G., & Sharma, V. K. (2011). Simulation of olive pits pyrolysis in a rotary kiln plant. *Thermal science*, 15(1), 145-158.
- Bridgwater, A., & Peacocke, G. (2000). Fast pyrolysis processes for biomass. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4(1), 1-73.
- Cheng, Y. T., Wang, Z., Gilbert, C. J., Fan, W., & Huber, G. W. (2012). Production of p- xylene from biomass by catalytic fast pyrolysis using ZSM- 5 catalysts with reduced pore openings. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(44), 11097-11100.
- de Rezende Pinho, A., de Almeida, M. B., Mendes, F. L., Casavechia, L. C., Talmadge, M. S., Kinchin, C. M., & Chum, H. L. (2017). Fast pyrolysis oil from pinewood chips co-processing with vacuum gas oil in an FCC unit for second generation fuel production. *Fuel*, 188, 462-473.
- Devendra, C. (1990). *Roughage resources for feeding in the ASEAN region*. Paper presented at the The First Asean Workshop on Tech Animal Feed Production Utility Food.
- do Nascimento, L. A. S., Angélica, R. S., Da Costa, C. E., Zamian, J. R., & da Rocha Filho, G. N. (2011). Comparative study between catalysts for esterification prepared from kaolins. *Applied Clay Science*, 51(3), 267-273.
- Firoozi, M., Baghalha, M., & Asadi, M. (2009). The effect of micro and nano particle sizes of H-ZSM-5 on the selectivity of MTP reaction. *Catalysis Communications*, 10(12), 1582-1585.
- Kang, N. Y., Song, B. S., Lee, C. W., Choi, W. C., Yoon, K. B., & Park, Y.-K. (2009). The effect of Na₂SO₄ salt on the synthesis of ZSM-5 by template free crystallization method. *Microporous and Mesoporous Materials*, 118(1-3), 361-372.
- Kausar, H. (2012). Physical, chemical and biological changes during the composting of oil palm frond. *African Journal of Microbiology Research*, 6(19), 4084-4089.
- Kirumakki, S. R., Nagaraju, N., & Narayanan, S. (2004). A comparative esterification of benzyl alcohol with acetic acid over zeolites H β , HY and HZSM5. *Applied Catalysis A: General*, 273(1-2), 1-9.
- Kokotailo, G. T. (1980). Crystalline zeolite product constituting ZSM-5/ZSM-11 intermediates. In: Google Patents.
- Meiga Setyo Winanti, D. M. H. (2011). *Pabrik Bio-oil dari Jerami Padi dengan Proses Pirolisis Cepat Teknologi Dynamotive*. (Non-Degree Text), Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya. Retrieved from <http://digilib.its.ac.id/ITS-NonDegree-3100011044328-16893> (3100011044328)
- Petushkov, A., Yoon, S., & Larsen, S. C. (2011). Synthesis of hierarchical nanocrystalline ZSM-5 with controlled particle size and mesoporosity. *Microporous and Mesoporous Materials*, 137(1-3), 92-100.
- Prasetyoko, D., Purnamasari, I., & Hartanto, D. (2011). *Esterifikasi asam lemak stearin kelapa sawit menggunakan katalis H-ZSM-5 mesopori yang disintesis dengan metode nanopreursor*. Paper presented at the Seminar Nasional Zeolit VII.
- Seith, S. M. (2009). *Analysis of Bio-Oil from Palm Oil Wastes through Batch Pyrolysis Process*. (Bachelor in Chemical Engineering), Malaysia Pahang, Malaysia.
- Sitanggang, T. (2018). *Indonesia Palm Oil Supply and Demand*. Retrieved from Nusa Dua, Bali:
- Solikhah, M., Pratiwi, F., Heryana, Y., Wimada, A., Karuana, F., Raksodewanto, A., & Kismanto, A. (2018). *Characterization of bio-oil from fast pyrolysis of palm frond and empty fruit bunch*. Paper presented at the IOP conference series: Materials science and engineering.

- Song, C., Hu, H., Wang, G., & Chen, G. (2000). Liquefaction of biomass with water in sub- and supercritical states. *Scientific Research Fund For Doctoral Award Unit*.
- Sulaiman, N. A. a. F. (2013). The Oil Palm Wastes in Malaysia. In *Biomass Now - Sustainable Growth and Use*.
- Sundayono, A., Handayani, D., & Budiman, S. W. T. (2015). Perengkahan katalitik metil ester dari minyak limbah cair pabrik minyak kelapa sawit dengan katalis Cr/Mo/HZA dan Ni/Mo/HZA. *Journal of Agroindustrial Technology*, 25(1).
- Vassilev, S., Baxter, D., K. Andersen, L., & G. Vassileva, C. (2010). An overview of the chemical composition of biomass. *Fuel*, 89, 913-933. doi:10.1016/j.fuel.2009.10.022
- Weitkamp, J., & Puppe, L. (2013). *Catalysis and zeolites: fundamentals and applications*: Springer Science & Business Media.

