

PENGARUH PENGGUNAAN KATALIS ZEOLIT ALAM DALAM PIROLISIS LIMBAH PLASTIK JENIS HDPE MENJADI BAHAN BAKAR CAIR SETARA BENSIN

Reno Pratiwi^{1*}, Wiwiek Dahani²

Teknik Perminyakan, Fakultas Teknologi Kebumihan dan Energi, Universitas Trisakti,
Jl. Kiai Tapa no. 1, Jakarta, 11450
^{*}reno.pratiwi@usakti.ac.id

ABSTRAK

Sifat limbah plastik yang sulit diurai oleh alam menjadi latar belakang penelitian mengenai pengolahan plastik yang ramah lingkungan. Pirolisis selain mampu mengolah plastik dengan aman, juga menghasilkan produk cair yang bisa menjadi alternatif sumber bahan bakar. Penelitian yang dilakukan sebelumnya menunjukkan hasil pirolisis dengan karakteristik yang berbeda-beda tergantung pada jenis plastik yang diolah. Suhu tinggi dan rendemen hasil menjadi kendala yang perlu dipecahkan dalam proses pirolisis limbah plastik. Penggunaan katalis zeolit alam diharapkan dapat meningkatkan rendemen hasil dan menurunkan suhu proses pirolisis plastik *HDPE*, sehingga didapat produk cair yang mendekati karakteristik bahan bakar cair bensin. Rasio penggunaan katalis, suhu proses dan karakteristik produk cair yang didapat merupakan variabel yang akan diamati dalam penelitian ini. Nilai *specific gravity*, *pour point* dan *flash point* yang mendekati karakteristik bensin, serta hasil pembacaan GC-MS produk dijadikan parameter yang menentukan keberhasilan penelitian ini.

Kata kunci: *pirolisis, zeolit, plastik HDPE*

ABSTRACT

Plastic properties that not easy decomposed by nature, will give environmental problems. Pyrolysis, while can decomposed plastic safely, its product can be alternative source of fuel. Previous research showed the result of plastic pyrolysis with different characteristics depending on the type of plastics that is processed. High temperature and yield results of the constraints that need to be solved in the process of pyrolysis of waste plastics. The used of natural zeolite catalyst are expected to improve the yield results and the lower the temperature of the pyrolysis process, especially HDPE type of plastics. Thus obtained liquid product which approach the characteristic of plastic fuel of gasoline. The ratio of use of the catalyst, the temperature of the process and the characteristics of the liquid product obtained is variable that will be observed in this study. Proximity value of specific gravity, pour point and flash point to gasoline, and GC-MS analysis of product used as parameter that determines the success of this research.

Keywords : *pyrolysis, zeolite, HDPE plastic*

PENDAHULUAN

Sifat produk berbahan dasar plastik yang fleksibel, praktis dan mudah digunakan, membuat penggunaannya semakin meningkat di jaman modern ini. Berdasarkan data Kementerian Perindustrian, impor produk Polietilena (PE) dan Polipropilena (PP) terus meningkat seiring dengan tumbuhnya penggunaan komoditas plastik di Indonesia. Pada tahun 2012, konsumsi PE di Indonesia sekitar 955.000 ton, dan pada 2014

diperkirakan penggunaan meningkat menjadi 1,11 juta ton per tahun. [www.kemenerin.go.id]

Fakta tersebut berkorelasi pada sampah/limbah plastik yang juga mengalami peningkatan. Berdasarkan data tahun 2010, untuk wilayah DKI Jakarta saja, dihasilkan sampah plastik sebanyak 523,6 ton/hari. Kemampuan lingkungan, terutama tanah, yang lambat dalam mengurai limbah plastik akan membawa permasalahan serius di masa datang. Karena akhirnya kecepatan produksi limbah

plastik akan melebihi kemampuan tanah dalam mengurai, sehingga dikhawatirkan plastik akan merusak fungsi tanah dan lingkungan sekitarnya.

Plastik terutama terdiri dari rantai polimer hidrokarbon ditambah dengan kandungan anti oksidan, pewarna dan bahan penstabil lainnya. Rantai ini membentuk banyak unit molekul berulang, atau "monomer". Plastik yang umum terdiri dari polimer karbon saja atau dengan oksigen, nitrogen, chlorine. Jenis plastik HDPE (*High Density Poly Ethylene*) sebagai bagian dari plastik PE merupakan jenis plastik yang tahan suhu tinggi, sering digunakan untuk botol susu, botol obat, jerigen pelumas, kantong plastik dan gelas plastik.

Pirolisis merupakan proses dekomposisi secara termal dari material organik tanpa keterlibatan oksigen di dalamnya. Proses ini mengakibatkan terjadinya pemutusan rantai senyawa kimia, sehingga akan dihasilkan senyawa yang baru, yang memiliki rantai ikatan lebih pendek. Plastik sebagai bentuk polimer dengan monomer utama berupa rantai hidrokarbon memiliki peluang untuk diolah secara pirolisis dengan harapan dapat dihasilkan senyawa hidrokarbon dengan rantai C yang lebih pendek.

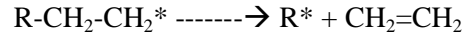
Pirolisis pada polimer hidrokarbon memerlukan energi yang besar (suhu tinggi), dan merupakan reaksi endotermis yang memerlukan kisaran temperatur 350–500°C, mengikuti reaksi radikal bebas ^[Pinto, Lopez]. Pada beberapa penelitian menunjukkan temperatur reaksi mencapai 700–900°C untuk mendapatkan produk yang diinginkan ^[Sarker].

Karakteristik degradasi termal (perengkahan) dari hidrokarbon rantai panjang dapat dijelaskan sebagai berikut :

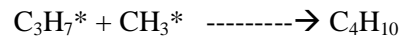
1. Produksi berlimpah rantai C₁₈ sampai dengan C₂₈ pada gas yang dihasilkan
2. Sedikit ditemukan olefin yang memiliki rantai cabang
3. Beberapa diolefin terbentuk di suhu tinggi
4. Selektivitas bensin sangat kecil, karena minyak yang diproduksi memiliki distribusi berat molekul yang luas
5. Dihasilkan gas dan arang cukup banyak
6. Reaksi berjalan lebih cepat bila digunakan katalis

Reaksi ini melalui tiga tahap, yaitu tahap permulaan, tahap perambatan, dan tahap

penghentian. Pada tahap permulaan terjadi pemutusan rantai ikatan yang lemah karena adanya kenaikan suhu. Radikal bebas yang terbentuk pada tahap perambatan akan terpecah lagi membentuk radikal bebas baru yang lebih kecil, dan senyawa stabil, dengan reaksi :



Pada tahap penghentian, radikal-radikal bebas yang ada akan membentuk senyawa stabil, dengan reaksi :



Secara umum pirolisis plastik menghasilkan tiga macam produk, yaitu gas, cairan dan padatan. Pirolisis bahan polimer berupa bahan padat akan menghasilkan gas, yang kemudian mengembun sebagian, serta padatan yang tidak bereaksi lagi dan tersisa di dalam reaktor. Pada penelitian yang pernah dilakukan sebelumnya, konversi dan suhu proses pirolisis plastik dapat diperbaiki dengan melibatkan katalis. Silika alumina maupun zeolit merupakan katalis yang umum digunakan dalam proses perengkahan limbah plastik dengan cara pirolisis. ^[Luo, Vasile, Nurhadi]

Zeolit sintetis ZSM5 sering digunakan dan memberikan hasil gas yang lebih banyak, karena ukuran pori yang lebih kecil dan perbandingan Silika-Alumina yang tinggi. ^[Faravelli] Harga zeolit H-ZSM5 yang sangat tinggi serta belum diproduksi di dalam negeri memberikan kendala tersendiri untuk ketersediaannya dalam jangka panjang.

Di sisi lain, potensi zeolit alam yang banyak terdapat di Indonesia memberikan peluang untuk mengembangkannya sebagai katalis dalam proses pirolisis limbah plastik, dengan terlebih dahulu memberikan perlakuan awal hingga dihasilkan zeolit dengan karakteristik yang diinginkan. Aktivasi zeolit alam dapat dilakukan baik secara fisika maupun secara kimia. Aktivasi secara fisika dilakukan melalui pengecilan ukuran butir, pengayakan, dan pemanasan pada suhu tinggi untuk mengurangi kandungan air dalam zeolit alam, memperbesar pori, serta menghilangkan pengotor-pengotor organik. Sedangkan aktivasi secara kimia dilakukan dengan pengasaman, bertujuan untuk menghilangkan pengotor organik, serta meningkatkan suasana

asam pada zeolit alam yang diyakini dapat mempengaruhi aktivitas zeolit sebagai katalis. Salah satu kelebihan dari zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi [Achyut, Kumar].

Zeolit yang banyak ditemukan dalam batuan alam memiliki kerangka dasar yang terdiri dari unit-unit tetrahedral AlO_4^{2-} dan SiO_4 . Keduanya saling berhubungan melalui atom O, dan di dalam struktur Si^{4+} dapat digantikan dengan Al^{3+} , ataupun sebaliknya. Beberapa penelitian menunjukkan bahwa kerangka tetrahedral dari zeolit tidak stabil terhadap asam atau panas. Namun diketahui pula bahwa zeolit mordenit yang memiliki perbandingan Si/Al = 5 adalah sangat stabil. Maka diusahakan untuk membuat zeolit dengan kadar Si lebih tinggi daripada 1 [Zadgaonkar]. Selektivitas zeolit sebagai katalis proses perengkahan hidrokarbon juga sangat baik pada rasio Si/Al yang tinggi, karena cenderung menyerap molekul-molekul non polar.

Salah satu cara untuk mendapatkan rasio Si/Al yang tertentu adalah dengan dealuminasi. Dengan rasio Si/Al yang tinggi, zeolit akan semakin memiliki ketahanan terhadap suasana asam maupun suhu tinggi hingga 900 K [Zadgaonkar, Gao]. Perlakuan dengan asam lemah juga dapat meningkatkan rasio Si/Al, disamping mampu meningkatkan volume dan luas permukaan [Gao].

Beberapa penelitian sebelumnya telah diamati penggunaan katalis zeolit dari berbagai sumber dengan rasio Si/Al tertentu terhadap perolehan hasil pirolisis limbah plastik [Dermibas, Mastral, Garforth]. Maka pada penelitian ini digunakan zeolit alam Indonesia untuk mengolah limbah plastik, khususnya jenis HDPE, melalui proses pirolisis secara batch.

METODE

Preparasi Katalis Zeolit Alam

Zeolit yang digunakan adalah zeolit alam yang didapat dari Sukabumi. Preparasi dilakukan untuk mengkondisikan zeolit agar memiliki volume dan luas permukaan yang lebih besar, serta kondisi keasaman dan rasio Si/Al sesuai yang diharapkan.

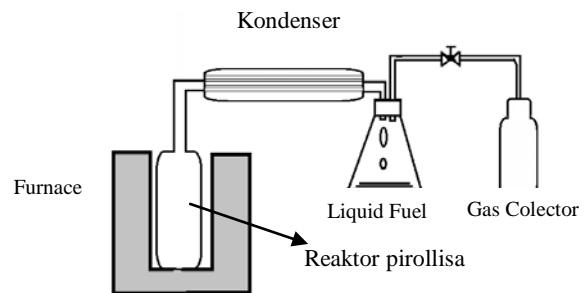
Zeolit ditumbuk dan disaring pada filter berukuran 100 mesh. Sebanyak 100 gram zeolit alam direndam dalam larutan HF 1% (v/v), kemudian direndam dalam HCl 1M

selama 24 jam. Setelah disaring dan dicuci dengan aquades hingga pH filtrat netral, zeolit dikeringkan dalam oven pada suhu 130 °C selama 3 jam. Setelah kering direndam dalam larutan NaOH 2M selama 24 jam. Pencucian dan netralisasi menggunakan aquades kembali dilakukan hingga pH filtrat netral. Zeolit dikeringkan dalam oven pada suhu 130 °C selama 3 jam, sehingga didapat Na-Z (natrium zeolit alam)

Penentuan Si/Al dilakukan dengan metode gravimetri, dan keasaman dari katalis diukur dari kemampuan adsorpsi gas NH_3 .

Pirolisis Limbah Plastik

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dapat digambarkan secara sederhana sebagai berikut :



Gambar 1. Rangkaian alat yang digunakan

Reaktor yang akan digunakan sebelumnya dialiri gas Nitrogen sebagai gas inert selama beberapa menit. Langkah ini dilakukan untuk menjamin kondisi reaktor bebas dari gas oksigen yang tidak diinginkan dalam proses pirolisis.

Limbah Plastik yang hendak dipirolisis diperkecil ukurannya untuk mempermudah masuk dan ditempatkan ke dalam reaktor. Zeolit sebagai katalis ditambahkan pada perbandingan tertentu terhadap jumlah limbah plastic. Pemanasan dilakukan menggunakan pemanas listrik hingga mencapai suhu reaksi yang divariasikan pada besaran 400°C hingga 600°C, dengan interval 30°C. Pengukuran suhu dilakukan langsung di dalam reaktor, diamati sebagai besaran T_1 . Reaksi pirolisis dijalankan selama waktu yang ditetapkan sebagai salah satu variabel yang akan diamati, yaitu waktu tinggal, dimulai dari reaksi selama 30 menit hingga 120 menit, dengan interval sebesar 30 menit.

Gas yang mampu melewati pipa refluks kemudian menuju kondensor yang dilengkapi pendingin air, untuk kemudian mengembun sebagian dan dihasilkan bahan bakar cair. Gas yang masih terkandung dalam produk dapat dialirkan ke dalam tabung penampung gas, atau dibuang begitu saja. Dengan menggunakan prinsip neraca massa, jumlah gas yang dihasilkan pada suhu dan waktu reaksi tertentu dapat ditentukan, bila hasil cair dan residu pada tiap eksperimen diamati massanya.

Pengamatan komposisi hasil dilakukan dengan menggunakan alat GC untuk produk gas dan spektrofotometri untuk hasil cair. Hasil terbaik ditentukan dari produk yang memiliki karakteristik mendekati bensin, meliputi besaran pour point, specific gravity dan flash point. Dengan menggunakan FTIR, komponen penyusun dalam produk yang dihasilkan dibandingkan dengan komposisi hidrokarbon yang ada di dalam bahan bakar bensin, untuk menentukan kondisi operasi (suhu dan waktu proses) yang memberikan hasil paling mendekati dengan bensin.

HIPOTESA

Penggunaan katalis zeolit dalam proses pirolisis limbah plastik dapat menurunkan suhu proses yang memberikan hasil terbaik. Rantai hidrokarbon yang berhasil dipecah akan semakin pendek dan diharapkan menghasilkan produk yang mendekati bahan bakar bensin.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terima kasih kepada Universitas Muhammadiyah Jakarta, melalui acara Seminar Nasional Teknologi, memberikan kesempatan bagi peneliti untuk mempublikasikan rencana penelitiannya. Dengan demikian, diharapkan mendapat masukan-masukan yang membangun dan bersifat memperbaiki/mengkoreksi terhadap rancangan penelitian yang akan dilakukan.

DAFTAR PUSTAKA

Achyut Kumar Panda, 2011, Studies on process optimization for production of liquid fuels from waste plastics, Chemical Engineering Department, National Institute of Technology, Rourkela 769008

- A.U. Zadgaonkar, 2004, Environmental Protection from Plastic Waste Menace. GPEC
- C. Vasile, H. Pakdel, B. Mihai, P. Onu, H. Darie, S. Ciocalteu, 2001, Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 57, pp: 287–303.
- Demirbas A. , 2004, Pyrolysis of municipal plastic waste for recovery of gasoline range hydrocarbons. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 72: 97-102.
- D.P. Serrano, J. Aguado, J.M. Escola, E. Garagorri, J.M. Rodríguez, L.Morselli, G. Palazzi, R. Orsi, 2004, Feedstock recycling of agriculture plastic filmwastes by catalytic cracking, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 : 257–265.
- Faravelli T, Pinciroli M, Pisano F, Bozzano G, Dente M, Ranzi E., 2001, Thermal Degradation of polystyrene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 60: 103-121.
- Gao.I.F., 2006, Optimization of Plastic Pyrolysis for Liquid Fuel, Conference Proceeding of Chemeca, Knowledge and Innovation
- Garforth A, Lin YH, Sharratt PN, Dwyer J., 1998, Production of hydrocarbons by catalytic degradation of high density polyethylene in a laboratory fluidized-bed reactor. *Appl Catal, A-Gen*, 169(2):331-342.
- G.G. Luo, T.T. Suto, S.S. Yasu, K.K. Kato, 2000, Catalytic degradation of high density polyethylene and polypropylene into liquid fuel in a powder-particle fluidizedbed, *Polymer Degradation and Stability*, 70, 97–102.
- G. Manos, A. Garforth, J. Dwyer, 2000, Catalytic degradation of high-density poly-ethylene over different zeolitic structures, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 39 , 1198–1202.
- G. San Miguel, D.P. Serrano, J. Aguado, 2009, Valorization of waste agricultural polyethylene film by sequential pyrolysis and catalytic reforming, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48, 8697–8703
- Lopez, A., 2011, Influence of Time and Temperature on Pyrolysis of Plastic Waste in a Semibatch Reactor. Elsevier, vol. 173.

- Mastral FJ, Esperanza E, Garcia P, Juste M., 2002, Pyrolysis of high-density polyethylene in a fluidized bed reactor. Influence of the temperature and residence time. *J. Anal Appl. Pyrolysis*, 63(1): 1-15
- Mc Murry, . 2000, *J. Organic chemistry*. Fifth edition ed . Vol. 5, Pacific Grove : Brooks/Cole. 172.
- Murata K, Sato K, Sakata Y, 2004, Effect of pressure on thermal degradation of polyethylene. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71: 569-589.
- Nurhadi, M., Characterization and modification of natural zeolite and its cracking properties on petroleum fraction, *Indonesian Journal of Chemistry*,
- Ohkita H, Nishiyama R, Tochiyama Y, Mizushima T, Kakuta N, Morioka Y., 1993, Acid properties of silica-alumina catalyst and catalytic degradation of polyethylene. *Ind Eng Chem Res*, 32(12): 3112-3116.
- Park DW, Hwang EY, Kim JR, Choi JK, Kim YA, Woo HC., 1999, Catalytic degradation of polyethylene over solid acid catalysts. *Polym Degrad Stabil*, 65(2): 193-198.
- Pinto, F., 1999, *Pyrolysis of Plastic Waste, Effect of Plastic Waste Composition on Product Yield*. Elsevier, vol. 51.
- Sarker, M., 2012, Thermal Conversion of Waste Plastic (HDPE, PP, PS) to produce Mixture of Hydrocarbons. *American Journal of Environmental Engineering*, 2(5):128-136.
- Sarker, M., 2012, First Simple and Easy Process of Thermal Degrading Municipal Waste Plastic into Fuel Resource. *IOSR Journal of Engineering*, vol. 2, Issue 9, pp 38-49.
- S. Chaianansutcharit, R. Katsutath, A. Chaisuwan, T. Bhaskar, A. Nigo, A. Muto, Y.Sakata, 2007, Catalytic degradation of polyolefins over hexagonal mesoporous silica:effect of aluminum addition, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 80, 360–368.
- Simon, C.M., W. Kaminsky, and B. Schlesselmann, 1996, Pyrolysis of polyolefins with steam to yield olefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 38: p. 75-87.
- Sorum L, Gronli MG, Hustad JE., 2001, Pyrolysis characteristic and kinetics of municipal solid wastes. *Fuel*, 80: 1217-1227.
- Sumarni, 2008, *Kinetika Reaksi Pirolisis Plastik Low Density Poliethylene (LDPE)*. Jurusan Teknik Kimia, Institut Sains & Teknologi AKPRIND Yogyakarta
- Vasile, C., 2001, Thermal and catalytic decomposition of mixed plastics, *Journal of analytical and Applied Pyrolysis*, 57, 287-303
- Y.-H. Lin, M.-H. Yang, T.-F. Yeh, M.-D. Ger, 2004, Catalytic degradation of high density polyethylene over mesoporous and microporous catalysts in a fluidised-bed reactor, *Polymer Degradation and Stability* 86, 121–128.
- Yuanita, D., 2010, *Kajian modifikasi dan karakterisasi zeolit alam dari berbagai negara, prosiding seminar nasional kimia dan pendidikan kimia 2010*.
- Z.S. Seddegi, U. Budrthumal, A.A. Al-Arfaj, A.M. Al-Amer, S.A.I. Barri, 2002, Catalytic cracking of polyethylene over all-silica MCM-41 molecular sieve, *Applied Catalysis A: General* 225 , 167–176.