

PEMBUATAN SERBUK KARBON AKTIF DARI LIMBAH BAMBU SEBAGAI PENYANGGA KATALIS LOGAM DALAM SINTESIS BIOFUEL SECARA FISCHER-TROPSCH

Endah Kusuma Rastini¹, Jimmy¹, Wahyu Panji Asmoro²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional Malang

²Jurusan Teknik Mesin, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Nasional Malang
Jln. Bendungan Sigura-gura No 2 Malang 65145, Telp. 0341-551431

e-mail : endahkr@gmail.com

ABSTRACT

Fischer-Tropsch synthesis is an alternative route for conversion of biomass into liquid fuels which is quite promising because biofuel product has characteristics identical to fossil fuels. Biomass is converted to synthesis gas (CO and H₂) by polymerization into long chain hydrocarbons (waxes) and subsequently cut into cracking processes resulting in short chain hydrocarbons (C₅-C₁₂) which are biofuels. Use of activated carbon as a support can produce biofuel directly. This study aims at characterizing activated carbon powder as a metal catalysts support in Fischer-Tropsch synthesis and utilize bamboo waste as activated carbon source. The activated carbon from bamboo was produced by an activation combination of Carbonization-H₃PO₄ (A), Carbonization-H₃PO₄-Steam (B). Bamboo was size-reduced, dried and carbonated at 500°C with nitrogen stream in carbonization reactor, powdered, then activated with 85% H₃PO₄ and washed to neutral pH. After drying, the sample was functionalized with 65% HNO₃, neutralized, dried and calcined at 700°C. The crystal structure of activated carbon was analyzed using XRD. Activated carbons of various activation sequences had identical XRD profiles and had shown specific spectra for activated carbon. The resulting activated carbon corresponds to the crystal structure based on the diffraction angle of XRD analysis. Activated carbon initiated by steam and then treated with phosphoric acid (B) showed better results in the oxygen functional groups formation. The spectrum of the functional groups of alcohols, phenols, carbonyls, carboxylates appeared with considerable intensity compared to the activation treatment without steam. This suggests that a combination of physical activation (steam) and chemical activation (phosphoric acid) increased the formation of oxygen functional groups compared with the nitric acid functionalization only.

Keywords: bamboo waste, powder activated carbon, catalyst support

ABSTRAK

Sintesis Fischer-Tropsch merupakan rute alternatif untuk konversi biomassa menjadi bahan bakar cair yang cukup menjanjikan karena produk biofuel yang dihasilkan memiliki karakteristik identik dengan bahan bakar fosil. Biomassa dikonversi menjadi gas sintesis (CO dan H₂) melalui polimerisasi menjadi hidrokarbon rantai panjang (wax) dan selanjutnya dipotong-potong melalui proses perengkahan menghasilkan hidrokarbon rantai pendek (C₅-C₁₂) yang merupakan biofuel. Penggunaan karbon aktif sebagai penyangga dapat menghasilkan biofuel secara langsung. Penelitian ini bertujuan karakterisasi serbuk karbon aktif sebagai penyangga katalis logam yang akan digunakan dalam sintesis Fischer-Tropsch dan memanfaatkan limbah bambu sebagai sumber karbon aktif. Pembuatan karbon aktif dari bambu ini dilakukan dengan kombinasi aktivasi Karbonisasi-H₃PO₄ (A), Karbonisasi-H₃PO₄-Steam (B). Bambu dikecilkan ukurannya, dikeringkan dan diarangkan pada 500°C dengan aliran gas nitrogen dalam reaktor karbonisasi, diserbukkan, selanjutnya diaktivasi dengan H₃PO₄ 85% dan dicuci sampai pH netral. Setelah pengeringan, sampel difungsionalisasi dengan HNO₃ 65%, dinetralkan, dikeringkan dan dikalsinasi pada 700°C. Struktur kristal pada karbon aktif dianalisa menggunakan XRD. Karbon aktif hasil berbagai urutan aktivasi memiliki profil XRD yang identik dan sudah menunjukkan spektra khas untuk karbon aktif. Karbon aktif yang dihasilkan sudah sesuai dengan struktur kristal berdasarkan sudut difraksi hasil analisis XRD. Aktivasi karbon yang diawali dengan steam kemudian ditreatment dengan asam fosfat (B) menunjukkan hasil yang lebih baik dalam hal terbentuknya gugus fungsi oksigen. Spektra gugus fungsi alkohol, fenol, karbonil, karboksilat muncul dengan intensitas yang cukup besar dibandingkan perlakuan aktivasi tanpa menggunakan steam. Hal ini menunjukkan bahwa kombinasi aktivasi fisik (steam) dan aktivasi kimia (asam fosfat) meningkatkan terbentuknya gugus fungsi oksigen dibandingkan proses fungsionalisasi menggunakan asam nitrat saja.

Kata kunci: limbah bambu, serbuk karbon aktif, penyangga katalis

I. PENDAHULUAN

Kebutuhan energi yang semakin tinggi berbanding terbalik dengan ketersediaan cadangan energi yang umumnya masih mengandalkan minyak bumi. Regulasi yang kurang baik menyebabkan harga minyak dunia semakin terpuruk di kisaran USD 50 perbarel. Hal ini menyebabkan konsumsi minyak bumi semakin meningkat dan mempercepat waktu habisnya cadangan energi fosil. Oleh karena itu, semakin banyak peneliti yang mencoba menggali potensi sumber energi baru dan terbarukan sebagai antisipasi permasalahan di atas. Sintesis Fischer-Tropsch merupakan teknologi untuk memproduksi bahan bakar yang memiliki karakteristik sama dengan bahan bakar fosil, sehingga dapat digunakan seutuhnya pada permesinan konvensional. Bahan baku teknologi ini adalah gas sintesis (campuran gas CO dan H₂) yang dapat diperoleh dari batubara, gas alam maupun biomassa. Ada dua tahapan utama dalam konversi gas sintesis menjadi bahan bakar cair, yaitu reaksi polimerisasi (Fischer-Tropsch) dan perengkahan. Gas CO dipolimerisasi membentuk hidrokarbon rantai panjang yang selanjutnya dipotong-potong secara selektif dalam proses perengkahan menghasilkan hidrokarbon rantai pendek (C₅-C₁₂) yang merupakan bahan bakar cair yang diinginkan. Katalis logam, seperti Co dan Fe banyak digunakan dalam reaksi Fischer-Tropsch, sedangkan zeolite HZSM-5 banyak digunakan dalam proses *hydrocracking*. Penggunaan dua tahapan proses ini cukup mahal, sehingga teknologi ini kurang layak secara komersial dan tidak banyak

berkembang saat harga minyak dunia rendah. Sehingga diperlukan alternatif untuk menyederhanakan dua tahapan tersebut. Penggabungan katalis logam/zeolite [1] [2] [3] dan polimerisasi terbatas menggunakan logam/karbon [4], [5] sampai hidrokarbon rantai pendek dapat menyerhanakan proses menjadi satu tahap [6]. Konsep polimerisasi terbatas merupakan konsep baru yang akan dikaji dalam penelitian ini. Beberapa penelitian yang menggunakan karbon aktif sebagai penyangga katalis logam memberikan indikasi kenaikan selektivitas hidrokarbon rantai pendek (*biofuel*) dibandingkan penggunaan penyangga lain, namun selektivitas terhadap beberapa produk samping juga cukup tinggi. Katalis Co berpenyangga karbon aktif memberikan distribusi *biofuel* yang cukup tinggi dibandingkan penyangga karbon nanotube dan karbon mesopori [7]. Katalis Fe berpenyangga karbon aktif memberikan selektivitas *biofuel* cukup tinggi, namun selektivitas produk samping CO juga cukup tinggi [8]. Hal inilah yang akan diatasi dengan optimasi properti karbon aktif sehingga produk samping bisa ditekan seminimal mungkin dan selektivitas *biofuel* dapat ditingkatkan.

Salah satu sumber karbon aktif yang cukup potensial dan murah adalah limbah bambu. Karbon aktif yang diolah dari bambu menunjukkan karakteristik permukaan dan porositas yang baik [9]. Bambu dapat dikonversi menjadi arang dan karbon aktif melalui karbonisasi dilanjutkan aktivasi [10], [11]. Proses karbonisasi bertujuan untuk meningkatkan kandungan karbon dan

menciptakan porositas awal, sedangkan proses aktivasi akan menambah jumlah pori. Karbonisasi dilakukan pada temperatur 300-400°C. Proses karbonisasi akan menghasilkan gas dan minyak (tar) apabila didinginkan pada temperature kamar. Residu proses karbonisasi adalah arang primer yang merupakan material dasar dalam langkah aktivasi. Aktivasi steam pada temperatur lebih tinggi memberikan aktivasi yang lebih baik dan meningkatkan perluasan jaringan pori yang sempit [12]. Asma et al membuat karbon aktif dari limbah bambu menggunakan karbonisasi dan aktivasi steam dalam reaktor temperatur tinggi. Karbon aktif yang diperoleh dari bambu menunjukkan karakteristik permukaan dan porositas yang baik, dengan luas permukaan BET mencapai 719 m²/g. Kondisi terbaik tercapai pada temperatur aktivasi 800°C dan waktu aktivasi 120 menit [9]. Hasil ini menunjukkan bahwa limbah bambu memiliki potensi yang cukup menjanjikan untuk produksi karbon aktif.

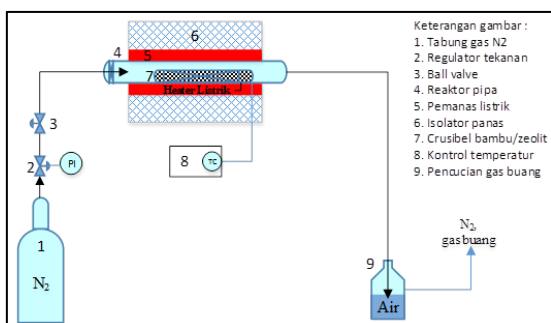
Material karbon bersifat inert, namun beberapa mengandung gugus fungsi yang melekat pada permukaannya. Gugus fungsi juga dapat dibuat sesuai keperluan dengan berbagai jenis agen fungsionalisasi. Gugus yang mengandung oksigen merupakan gugus fungsi yang paling banyak ditemukan pada permukaan karbon. Berbagai gugus fungsi mengandung oksigen seperti gugus karbonil, lakton, hidroksil, karbonil, kuinon, eter, piron, anhidrat karboksilat, kromin, laktol dan densitas electron π pada karbon permukaan datar [13]. Berbagai metode digunakan untuk menambahkan gugus fungsi (fungsionalisasi)

pada karbon aktif. Agen oksidasi yang dapat digunakan terdiri dari asam nitrat, hidrogen peroksida, kalium permanganat, asam sulfat dan natrium peroksidisulfida. Dari berbagai penelitian, oksidasi menggunakan oksidator kuat seperti asam nitrat atau natrium peroksidisulfat menghasilkan karbon dengan dominasi gugus karboksilat, sedangkan perlakuan dengan peroksida meningkatkan gugus fenol [15] [16]. Xiong *et al.* menggunakan logam Fe sebagai katalis dan melakukan fungsionalisasi pada 1 gram karbon bola (*carbon sphere*) menggunakan 100 mL asam nitrat (55% volume) dengan hasil terbaik pada temperatur 90°C selama 17 jam (BET surface area 2,6 m²/g dan volume pori 0,0046 cm³/g) [5]. Fu *et al.* menggunakan logam Co sebagai katalis dan melakukan fungsionalisasi pada karbon aktif menggunakan larutan asam nitrat 28% pada 80°C selama 4 jam (BET surface area 1897 m²/g; volume pori 1,00 cm³/g; ukuran pori 0,9 nm) [7]. Karbon aktif memberikan karakteristik BET dan volume pori lebih baik dibandingkan karbon bola. Penelitian ini bertujuan untuk modifikasi properti karbon aktif yang dapat meningkatkan selektivitas biofuel dalam proses Fischer-Tropsch dan memanfaatkan limbah bambu sebagai sumber karbon aktif.

II. METODOLOGI

Bahan-bahan yang digunakan adalah bambu petung (*Dendrocalamus asper*), H₃PO₄ p.a. (Merck), HNO₃ p.a. (Merck). Peralatan yang digunakan adalah reaktor karbonisasi (Gambar 1), *hotplate magnetic*

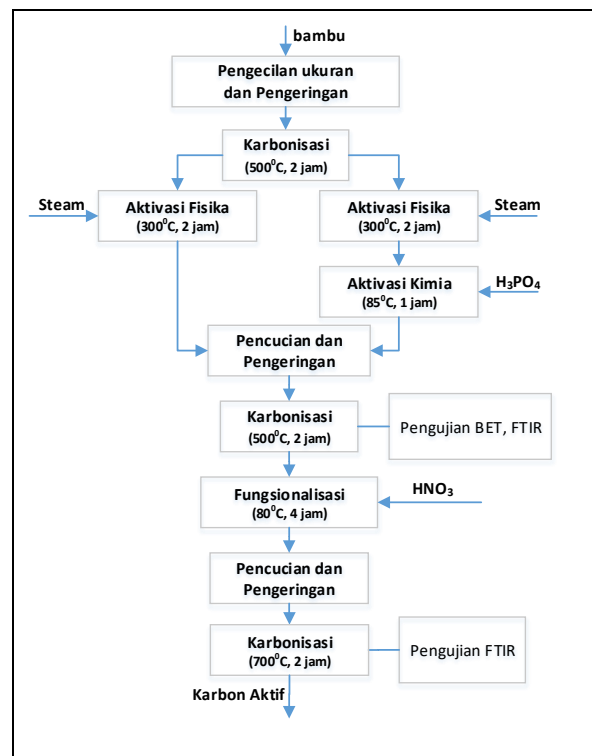
stirrer, hot air oven, timbangan digital dan peralatan gelas standar.



Gambar 1. Skema reaktor karbonisasi

Pembuatan karbon aktif dari bambu ini dilakukan dengan kombinasi aktivasi Karbonisasi-H₃PO₄ (A), Karbonisasi-H₃PO₄-Steam (B). Bambu diserbukkan, dikeringkan dan diarangkan pada 500°C dengan aliran gas nitrogen dalam reaktor karbonisasi. Karbonisasi dilakukan selama 2 jam. Arang bambu ditambah activating agent (H₃PO₄) 85% dengan perbandingan bambu : H₃PO₄ sebesar 1:5 di aduk selama 1 jam pada suhu 85°C, kemudian dilakukan pencucian sampai pH netral dan pengeringan di dalam oven pada suhu ±110°C selama ±2 jam. Setelah pengeringan, sampel difungsionalisasi dengan HNO₃ 65%. Tujuan utama fungsionalisasi adalah membentuk gugus fungsi oksigen yang akan memperkuat penambatan unsur logam Fe dan Co pada penyangga karbon pada impregnasi katalis. Setelah difungsionalisasi, dilakukan pencucian sampai pH netral dengan air distilasi untuk menghilangkan sisa-sisa activating agent. Setelah dicuci, sampel dikeringkan pada oven suhu ±110°C selama 24 jam dan dikalsinasi selama 2 jam suhu

700°C. Sampel karbon aktif yang didapatkan kemudian disimpan di dalam desikator untuk menjaga karbon aktif tetap kering. Karakterisasi karbon aktif dengan XRD, FTIR, BET dan Spektrofometri.



Gambar 2. Diagram alir penelitian

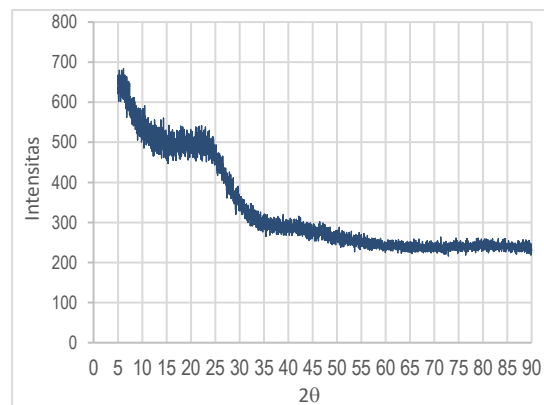
III. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pembuatan karbon aktif dari bambu

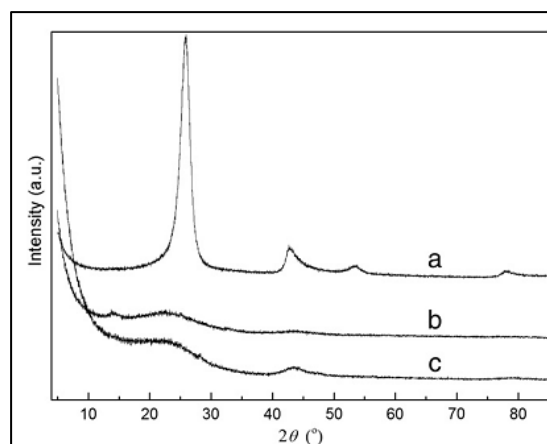
Pembuatan karbon aktif menggunakan kombinasi aktivasi kimia dan fisika dengan variasi urutan aktivasi meliputi karbonisasi-H₃PO₄ (A), karbonisasi-steam-H₃PO₄ (B). Luas permukaan, ukuran pori dan gugus fungsi merupakan parameter penting bagi karbon aktif yang akan digunakan sebagai penyangga katalis. Pengujian BET full isotherm pada karbon aktif hasil aktivasi A menunjukkan luas permukaan hanya 5,700 m²/g dan diameter pori rata-rata sebesar

2,6581 nm. Luas permukaan ini sangat kecil untuk karbon aktif. Kemungkinan hal ini disebabkan karena prosedur aktivasi yang tidak sesuai atau pemanasan pada reaktor kalsinasi yang kurang sempurna. Percobaan ini akan diulang kembali untuk memastikan kedua hal tersebut berjalan sebagaimana mestinya. Apabila ditinjau dari diameter pori, karbon aktif yang dihasilkan termasuk kategori mesopori. Hal ini sudah sesuai dengan spesifikasi yang diharapkan karena impregnasi katalis pada penyangga mesopori dapat meningkatkan difusivitas katalis sehingga kuantitas katalis yang masuk ke dalam pori lebih maksimal.

Struktur kristal pada karbon aktif dianalisa menggunakan XRD (X-Ray Diffraction). Untuk mengetahui struktur kristal pada puncak tertentu, dilakukan pencocokan dengan database dari berbagai jurnal. Profil karbon aktif pada analisis XRD dengan urutan aktivasi B ditunjukkan pada Gambar 3. Pola spektra XRD karbon aktif yang terbentuk identik dengan pola spektra XRD karbon aktif hasil penelitian Fu et al [7] seperti terlihat pada gambar 4. Puncak tajam terjadi pada sudut difraksi 2θ di bawah 100 dan puncak landai berada pada sudut difraksi 2θ antara 200 dan 250. Karbon aktif hasil berbagai urutan aktivasi memiliki profil XRD yang identik dan sudah menunjukkan spektra khas untuk karbon aktif.



Gambar 3. Spektra XRD karbon aktif dengan urutan aktivasi karbonisasi-asam fosfat



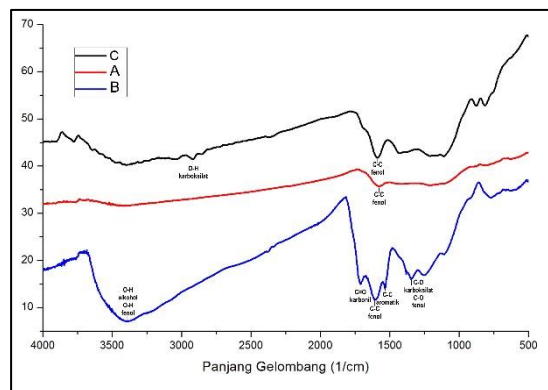
Gambar 4. Spektra XRD karbon aktif (kurva c) [7]

Fungsionalisasi Karbon Aktif

Fungsionalisasi karbon aktif merupakan proses pembentukan gugus fungsi pada permukaan karbon aktif yang bertujuan untuk meningkatkan kapasitas katalis logam yang dilekatkan pada permukaan karbon aktif saat impregnasi. Gugus fungsi oksigen banyak digunakan dalam proses fungsionalisasi karbon aktif sebagai katalis dalam reaksi Fischer-Tropsch. Keberadaan dan jenis gugus fungsi oksigen dalam karbon aktif yang dibuat dapat diuji menggunakan FTIR. Pengujian FTIR dilakukan pada karbon,

urutan aktivasi A dan urutan aktivasi B dengan hasil ditunjukkan pada Gambar 5. Proses fungsionalisasi berhasil membentuk gugus oksigen berupa gugus karboksilat, karbonil, alkohol dan fenol. Besaran panjang gelombang dapat digunakan untuk menentukan untuk membandingkan kuantitas gugus fungsi yang terbentuk. Tabel 1. menunjukkan besaran panjang gelombang hasil pengujian FTIR untuk karbon, urutan aktivasi A dan B. Karbon yang belum diaktifkan sudah mengandung gugus fungsi fenol meskipun sangat minor yang ditunjukkan dengan puncak spektra yang kecil. Karbon yang diaktifkan melalui penambahan asam fosfat mengalami pelepasan gugus fungsi fenol dan asam karboksilat yang sudah ada sebelumnya sehingga hasil pengujian FTIR menunjukkan bahwa puncak spektra gugus fungsi tersebut mengalami penurunan. Aktivasi karbon yang diawali dengan steam kemudian ditreatment dengan asam fosfat (B) menunjukkan hasil yang lebih baik. Spektra gugus fungsi alkohol, fenol, karbonil, karboksilat muncul dengan intensitas yang cukup besar dibanding perlakuan aktivasi tanpa menggunakan steam. Hal ini menunjukkan bahwa kombinasi aktivasi fisik (steam) dan aktivasi kimia (asam fosfat) meningkatkan terbentuknya gugus fungsi oksigen pada proses fungsionalisasi menggunakan asam nitrat. Aktivasi steam melakukan penetrasi air pada pori serbuk karbon sehingga meningkatkan sifat hidrofilik karbon. Sifat hidrofilik ini membantu meningkatkan aktivitas asam fosfat dalam

proses aktivasi maupun meningkatkan kinerja asam nitrat dalam proses fungsionalisasi.



Gambar 5. Spektra FTIR karbon dan karbon aktif terfungsionalisasi pada urutan aktivasi A dan B

Tabel 1. Gugus fungsi yang terbentuk setelah proses fungsionalisasi

Urutan Aktivasi	peak (1/cm)	Area	Gugus Fungsi (primer)	Gugus Fungsi (sekunder)
Karbon	1111.03	110.832	C-O karboksilat	
	1209.41	64.499	C-O karboksilat	
	1429.3	67.793	C-C aromatik	
	1587.47	137.291	C-C aromatik	
	2858.6	27.766	O-H karboksilat	C-H alkana
	2916.47	22.993	O-H karboksilat	C-H alkana
	3381.33	12.641	O-H alkohol	O-H fenol
P1 fungsi	1109.11	89.004	C-O karboksilat	
	1209.41	42.732	C-O karboksilat	
	1413.87	8.507	C-C aromatik	
	1572.04	8.612	C-C aromatik	
	3398.69	9.648	O-H alkohol	O-H fenol
P2 fungsi	1111.03	95.137	C-O karboksilat	
	1253.77	58.915	C-O karboksilat	
	1344.43	38.235	N-O senyawa nitro	
	1535.39	20.48	C-C aromatik	
	1606.76	29.501	C-C aromatik	C-C alkana
	1708.99	56.284	C=O karbonil	
	3387.11	5.054	O-H alkohol	O-H fenol

IV. KESIMPULAN

Karbon aktif hasil berbagai urutan aktivasi memiliki profil XRD yang identik dan sudah menunjukkan spektra khas untuk karbon aktif. Karbon aktif yang dihasilkan sudah sesuai dengan struktur kristal berdasarkan sudut difraksi hasil analisis XRD. Aktivasi karbon yang diawali dengan steam kemudian ditreatment dengan asam fosfat (B) menunjukkan hasil yang lebih baik dalam hal terbentuknya gugus fungsi oksigen. Spektra gugus fungsi alkohol, fenol, karbonil,

karboksilat muncul dengan intensitas yang cukup besar dibandingkan perlakuan aktivasi tanpa menggunakan steam. Hal ini menunjukkan bahwa kombinasi aktivasi fisik (steam) dan aktivasi kimia (asam fosfat) meningkatkan terbentuknya gugus fungsi oksigen dibandingkan proses fungsionalisasi menggunakan asam nitrat saja.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] S. Bessell, "Investigation of bifunctional zeolite supported cobalt Fischer-Tropsch catalysts," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 126, no. 2, pp. 235–244, 1995.
- [2] A. N. Pour, M. Zare, S. M. Kamali Shahri, Y. Zamani, and M. R. Alaei, "Catalytic Behaviors of Bifunctional Fe-HZSM-5 Catalyst in Fischer-Tropsch Synthesis," *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 1, no. 6, pp. 183–189, 2009.
- [3] M. J. Valero-Romero *et al.*, "Carbon/H-ZSM-5 Composites as Supports for Bi-Functional Fischer-Tropsch Synthesis Catalysts," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 6, no. 8, pp. 2633–2646, 2016.
- [4] T. Fu, Y. Jiang, J. Lv, and Z. Li, "Effect of Carbon Support on Fischer-Tropsch Synthesis Activity and Product Distribution over Co-Based Catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, pp. 141–149, 2013.
- [5] H. Xiong, M. Moyo, M. A. M. Motchelaho, L. L. Jewell, and N. J. Coville, "Applied Catalysis A: General Fischer – Tropsch Synthesis over Model Iron Catalysts Supported on Carbon Spheres : The effect of Iron Precursor, Support Pretreatment, Catalyst Preparation Method and Promoters," *Applied Catal. A, Gen.*, vol. 388, no. 1–2, pp. 168–178, 2010.
- [6] L. V Sineva, E. Y. Asalieva, and V. Z. Mordkovich, "The Role of Zeolite in The Fischer–Tropsch Synthesis over Cobalt–Zeolite Catalysts," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 84, no. 11, pp. 1176–1189, 2015.
- [7] T. Fu, Y. Jiang, J. Lv, and Z. Li, "Effect of carbon support on Fischer – Tropsch synthesis activity and product distribution over Co-based catalysts," *Fuel Process. Technol.*, vol. 110, pp. 141–149, 2013.
- [8] W. Ma, Y. Ding, J. Yang, X. Liu, and L. Lin, "Study of Activated Carbon Supported Iron Catalysts for Teh Fischer-Tropsch Synthesis," vol. 84, no. 1, pp. 11–19, 2005.
- [9] I. W. Asma, J. Rafidah, E. Puad, and H. Shaharuddin, "Production of Activated Carbon from Industrial Bamboo Wastes," vol. 23, no. 4, pp. 417–424, 2011.
- [10] B. H. Hameed, A. T. M. Din, and A. L. Ahmad, "Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: Kinetics and equilibrium studies," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 819–825, 2007.
- [11] E. L. K. Mui, W. H. Cheung, M. Valix, and G. Mckay, "Activated carbons from bamboo scaffolding using acid activation," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 74, no. 2, pp. 213–218, 2010.
- [12] B. G. Prakash Kumar, K. Shivakamy, L. R. Miranda, and M. Velan, "Preparation of steam activated carbon from rubberwood sawdust (Hevea brasiliensis) and its adsorption kinetics," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 922–929, 2006.
- [13] J. L. Figueiredo and P. Serp, *Carbon Material for Catalysis*. Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, Inc, 2009.
- [14] J. A. Bandosz, T. J.; Jagiello, J.; Amankwah, K. A. G.; Schwarz, "Chemical and Structural Properties of Clay Minerals Modified by Inorganic and Organic Material," *Clay Miner.*, vol. 27, no. 4, pp. 435–444, 1992.
- [15] I. I. Salame and T. J. Bandosz, "Surface Chemistry of Activated Carbons: Combining the Results of Temperature-Programmed Desorption, Boehm, and Potentiometric Titrations.," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 240, no. 1, pp. 252–258, 2001.