

EFEK ZEOLITE ZSM-5 SEBAGAI KATALIS CRACKING PIROLISIS LIMBAH PLASTIK UNTUK MEMPEROLEH BAHAN BAKAR ALTERNATIF

Ramli Thahir¹⁾, Alwathan¹⁾, Ramli¹⁾, Muh. Irwan¹⁾
Dosen Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Samarinda,

ABSTRACT

The use of plastic is increasing every year which causes the accumulation of plastic waste to increase because it is difficult to degrade by nature. So the aim of this paper is to optimize the pyrolysis product of 500 g of polypropylene (PP) plastic waste by mixing 50 g (10: 1) ZSM-5 zeolite catalyst that has been activated (450 °C, 3 hours, 1 atm). Then analyzed the characteristics of the catalyst using Fourier transform infrared (FT-IR) to determine the groups composing the catalyst, EDS analysis results showed the catalyst consisted of (C: 17%, O: 39.64%, Al: 2.67%, Si: 40, 20 wt.%) And analysis of Brouner Emmet Teller (BET) showed that the catalyst surface area changed 252,501 m² / g after being activated 335,776 m² / g. The pyrolysis process using a fixed bed reactor takes place at a temperature of 500-650 °C with a heating rate of 15.46 K / minute, including the slow pyrolysis category. The degraded plastic becomes a hydrocarbon (HC) vapor in the reactor and is flowed through a 4-tray distillation bubble cap plate column to condense. At 560 °C, the optimum liquid oil was 68.43 wt.%.

Keywords: Distillation; Condesate; Zeolite ZSM-5; Polypropylene; Pirolisis

1. PENDAHULUAN

Plastik merupakan salah satu komoditas yang telah begitu luas digunakan dan kadang-kadang disebut sebagai salah satu inovasi terbesar dari era milenium. Keunggulan plastik dibandingkan bahan yang lain yaitu ringan, harganya lebih murah, fleksibel dan tidak berkarat, sehingga pemanfaatan plastik secara global semakin meningkat tiap tahun dari berbagai industri sampai rumah tangga [1]. Selain itu, apabila telah digunakan akan dibuang tempat pembuangan akhir (TPA) sampah yang menghabiskan banyak ruang karena sulit terurai atau terdagradasasi. Oleh karena itu, pengolahan sampah plastik yang efektif perlu dilakukan penelitian. Salah satu alternatif pengolahan limbah plastik yang efektif adalah pirolisis, pirolisis mampu memperlakukan polimer plastik yang heterogen dan terkontaminasi tanpa pra-penyortiran dan pra-perawatan yang kompleks [2]. Pirolisis merupakan proses penguraian molekul hidrokarbon rantai panjang (polimer) menjadi ukuran yang lebih kecil (monomer) dengan penggunaan panas, dalam durasi yang lebih singkat dan kondisi dengan tidak adanya oksigen [3]. Produk yang dihasilkan senyawa hidrokarbon yang mudah menguap yang dapat dikondensasikan sebagai bahan bakar minyak dan hidrokarbon yang tidak terkondensasi digunakan sebagai bahan bakar gas, selain itu dihasilkan char yang dapat digunakan sebagai karbon aktif. Sehingga dapat meminimalisasi dampak terhadap lingkungan.

Seiring dengan itu, kebutuhan energi tiap tahun semakin meningkat, sementara energi yang digunakan saat ini bersumber dari fosil yang bersifat tidak terbarukan dan jumlahnya semakin terbatas, maka untuk tetap menjaga keseimbangan energi diperlukan pencarian sumber energi alternative. Pada dasarnya, berbagai jenis plastik memiliki komposisi hidrokarbon yang berbeda melalui analisis proksimat dapat didefinisikan sebagai teknik untuk mengukur sifat kimia dari senyawa plastik berdasarkan pada empat elemen khusus yaitu kadar air, karbon tetap, bahan mudah menguap dan kadar abu. Zat volatil dan kadar abu adalah faktor utama yang mempengaruhi hasil minyak cair dalam proses pirolisis. Bahan volatil tinggi disukai produksi minyak cair sementara kadar abu yang tinggi menurunkan jumlah minyak cair, akibatnya meningkatkan hasil gas dan pembentukan arang [3].

Metode pirolisis plastik dapat diaplikasikan dengan metode *thermal* atau katalitik. Produk pirolisis plastik secara *thermal* terutama terdiri dari hidrokarbon lurus dari rantai C₁ sampai C₈₀ yang mengandung komponen berat molekul yang jauh lebih besar [4], Hal ini dapat disebabkan karena pada proses pirolisis *thermal* rantai polimer putus secara tidak sempurna pada temperatur tinggi (> 580 °C) sehingga diperoleh lilin sebagai polimer [5]. Oleh karena itu, tinjauan ini berfokus pada pengaruh temperature terhadap pirolisis *catalytic cracking* menggunakan katalis zeolite ZSM-5 dalam pemutusan ikatan polimer yang lebih pendek dalam meningkatkan kualitas bahan bakar.

Bahan bakar cair yang diperoleh dari proses pirolisis tidak dapat langsung digunakan sebagai bahan

¹Korespondensi penulis: Nama Alwathan, Telp 0812346429249, alwathan@polnes.ac.id

bakar karena adanya abu dan lilin dari bahan baku, maka produk pirolisis dimurnikan menggunakan *distillation bubble cap plate column*. Melalui proses ini diharapkan mengurangi waktu tinggal uap dalam reaktor dan menggeser penguapan ke area bersuhu lebih rendah, sehingga menurunkan suhu uap rata-rata. Ini membentuk kondisi perpindahan massa yang lebih menguntungkan dan memperoleh hasil cair tertinggi [5].

2. METODOLOGI PENELITIAN

2.1. Bahan dan Preparasi Sampel

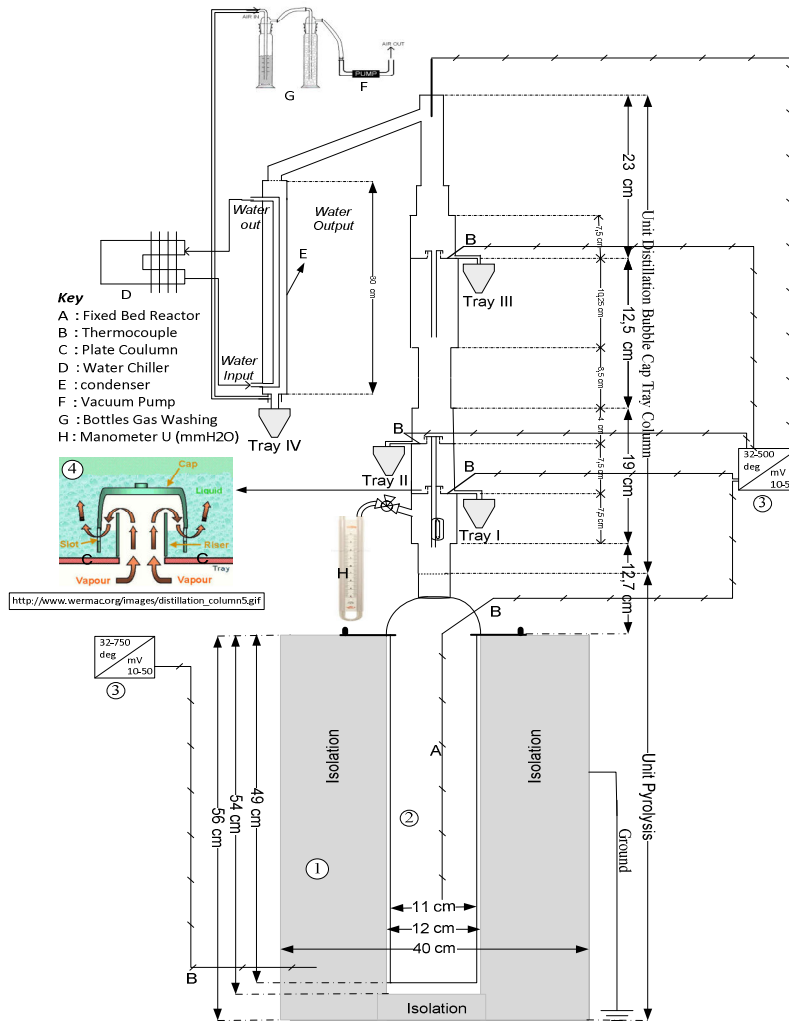
Limbah plastik disortir menurut kode resin yang dikembangkan oleh Society of Plastik Industries dan dicuci untuk memisahkan kotoran dan kemudian dipotong menjadi potongan-potongan kecil (1 x 3 cm) dengan menggunakan mesin enumerator untuk meminimalkan volume ruang sampel dalam reaktor.

Katalis yang digunakan untuk percobaan pirolisis adalah zeolit ZSM-5 komersial yang disediakan oleh Pingxiang Naike Chemical Industry Equipment Packing Corporation. Zeolit ini telah dipilih untuk rasio Si/Al = 25. Zeolite di kalsinasi pada temperatur (450 °C, 3 jam, 1 atm) [6][7]; [8]; [9]; [10].

2.2. Eksperimen

Penelitian ini menggunakan reaktor tipe fixed bed, terbuat dari stainless steel (2). Proses pemanasan reaktor mencapai suhu maksimum 750°C (3), dalam ruang yang telah diisolasi untuk mengurangi panas keluar dari sistem (1). Reaktor ini dapat bekerja baik pada proses pirolisis *thermal* atau *catalytic*, suhu diukur dengan pengontrol sumber pemanas listrik menggunakan metode Integral Proposal (PI) dengan Off-Set 2 °C sebagai pengontrol variabel proses. Tingkat pemanasan adalah 15,46 K / menit, termasuk kategori pirolisis lambat. Temperatur variabel pada 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620 dan 650 °C di bawah vakum ($\Delta P = -3 \text{ mmHg}$) untuk menghilangkan udara (oksigen) dalam reaktor.

Sebelum dilakukan pirolisis, bahan baku 500 g dan katalis ZSM-5 50 g yang telah dipreparasi dicampur (10:1). Kemudian sampel dipanaskan dan dilelehkan menghasilkan uap organik dalam reaktor dan pengaruhnya terhadap hasil menjadi minyak cair, gas dan arang (Gambar 1). Uap dari reaktor mengalir melalui *distillation kolom bubble cap* karena panas dari reaktor dan tekanan vakum, residu abu dan lilin (wax) yang dibawa oleh uap akan turun ke reaktor karena kondensat atau tahanan di bawah pelat kolom. Sedangkan uap yang tidak terkondensasi mengalir melalui riser (arus balik di bawah tutup) bergerak turun melalui ruang annular (antara riser dan tutup), akhirnya membentuk gelembung cair (campuran uap dengan kondensat) melalui serangkaian slot yang tersedia sepanjang tepi tutup di bagian bawah, uap kondensat mengalir di atas pelat kolom dan ditampung di tray I (4), sebagai produk minyak. pavor yang tidak terkondensasi di tray I, melalui kolom I mengalami resistansi (hambatan) di bawah pelat kolom II, sehingga pavor yang mempunyai titik didih lebih tinggi akan terkondensat dan melalui kolom I kemudian ditampung dalam tray I. Sedangkan uap yang tidak terkondensat mengalir melalui riser, bergerak turun melalui ruang annular dan membentuk gelembung melalui serangkaian slot dan kondensat mengalir pada plat kolom II dan ditampung di tray II, proses ini diulang untuk tray III. Sedangkan, uap yang tidak terkondensasi di tray III merupakan senyawa volatil (titik didih rendah) dikondensasikan melalui kondensor menggunakan pendingin air ($\pm 5 \text{ }^\circ\text{C}$), kemudian uap yang terkondensasi ditampung di tray IV. Sedangkan uap yang tidak terkondensasi mengalir melalui bottle gas washing yang diisi dengan larutan H_2O_2 10 %,v/v untuk menyerap senyawa-senyawa asam atau toxic menggunakan pompa vakum sebelum di buang ke lingkungan. Setiap kondensat yang melewati tray telah diukur suhu menggunakan termokopel digital Leybold series 666 209 (3). Uraian proses dan Persentase massa produk dihitung dalam (wt.%) konversi, minyak, gas dan residu (char) [5].



Gambar 1. Rangkaian pyrolysis catalitik cracking terintegrasi Dengan distillation Bubble Plate Coloum[5]

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakteristik Zeolite ZSM-5 dengan Fourier transform infrared (FT-IR)

Analisa FT-IR dari Thermo scientific dengan resolusi 2 cm^{-1} dan dalam kisaran $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$. Pada prinsipnya, IR *spectroscopy* untuk mengetahui mekanisme situs aktif dalam katalisis zeolit. Wavenumber kisi yang khas pada zeolit ZSM-5 biasanya muncul dalam kisaran $400\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$, sedangkan pita yang sesuai dengan wavenumber ikatan OH dari $3600\text{--}3626\text{ cm}^{-1}$. Tabel. 1 menunjukkan gugus aktif yang terdapat dalam zeolit ZSM-5

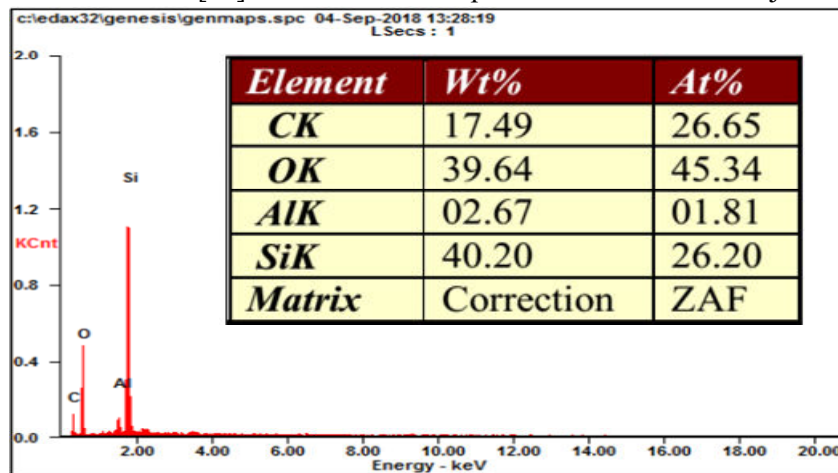
Tabel 1. Spectrum FT-IR zeolite sebelum dan setelah kalsinasi dari range Wavenumber $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$

Jenis gugus	Bilangan Gelombang (cm^{-1})		Range (cm^{-1})
	Sblm Aktivasi	Setelah Aktivasi	
TO4 (T = Si, Al) tetrahedra	425.20	428.43	500-420 (Internal Tetrahedra)
Double ring	536.81	534.81	650-500 (External linkages)
-OTO- (Sym. Stretch)	784.80	787.27	820-750 (External linkages)
Al-O (Asy. Stretch)	1050.46	1054.51	1150-1050 (External linkages)
Asy. Stretch	-	1211.73	1250-950 (Internal Tetrahedra)
Si-O	1628.70	1637.05	1625.00
Si-H	2037.05	-	-
Gugus OH	3649.69	-	3600-3626

[11]; [12]; [10]

3.2. Karakteristik Zeolite ZSM-5 dengan EDS

Analisis katalis zeolit ZSM-5 digunakan Energy Dispersive Spectrometer (EDS) untuk mengetahui unsur dan komposisi dalam katalis [13]. Hasil analisa komposisi unsur ZSM-5 ditunjukkan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Komposisi unsur dan kuantitas % wt Katalis ZSM-5

Dari Gambar 2 persentase berat komponen utama yang ditemukan O (39,64%), Si (40,20%) dan Al (2,67%).

3.3. Karakteristik Zeolite ZSM-5 dengan BET

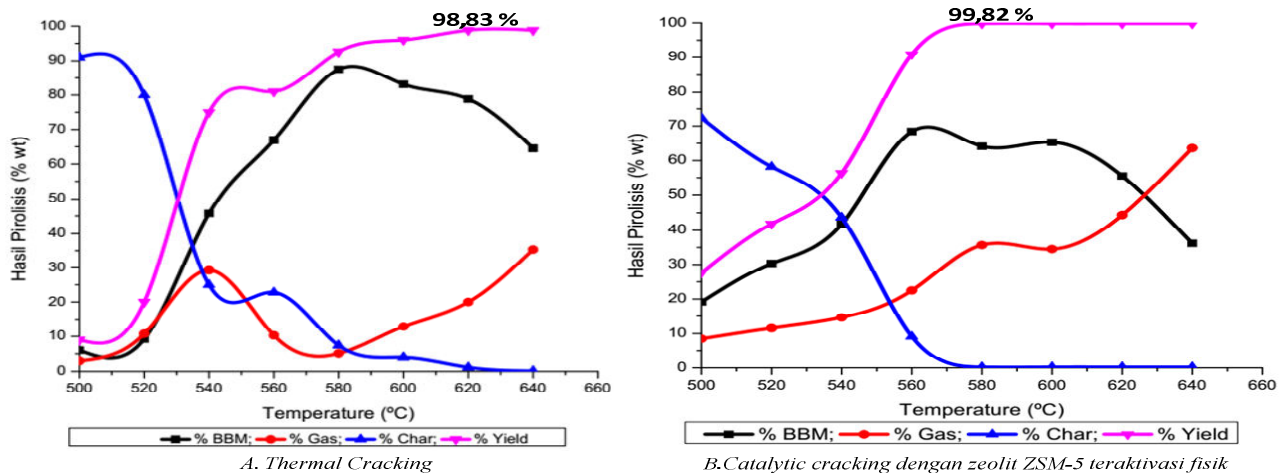
Bruneur Emmet Teller (BET) digunakan untuk karakteristik analisis distribusi ukuran partikel dan *surface area* spesifik dan analisis porositas katalis. Volume mikropori diperoleh dari analisa t-plot. Volume pori total diperoleh dari jumlah nitrogen yang diserap P/Po. Volume mesopori diperoleh dari hasil pengurangan volum pori total dengan volum mikropori. Tabel 2. Karakterisasi BET menjelaskan mengenai adsorpsi molekul gas pada permukaan zat padat. Kuantitas molekul gas bergantung pada luas permukaan zat padat yang dianalisa.

Tabel 2. Parameter surface area zeolite ZSM-5

Katalis, ZSM-5	Relative Pressure P/Po	Surface Area, m ² /g	Correlation coefficient, r	Volume STP, cm ³ /g
Sebelum Aktivasi	0.100-0.301	252.501	0.996945	88.14
Setelah Aktivasi	0.105-0.149	335.776	0.998756	113.44
Regenerasi	0.099-0.300	215.622	0.997565	74.25

3.4. Konversi Polypropilena dan Yield liquid dari Pirolisis Catalytic Cracking

Limbah plastik dipirolisis dalam reaktor pirolisis jenis fixed bed proses semi batch dari bahan *stainless steel*. Katalis zeolit ZSM-5 bentuk powder yang telah diaktivasi fisika (kalsinasi) dan limbah plastik polipropilena (PP) dicampur dengan katalis dengan perbandingan 50 gram katalis/500 gram PP (1/10 wt.%). Sampel yang telah dipersiapkan dimasukkan dalam reaktor pirolisis untuk mendegradasi material plastik. Temperatur pirolisis sebagai variable proses pada 500, 520, 540, 560, 580, 600, 620 dan 650 °C. Perbandingan hasil gas, cairan dan residu dari degradasi *thermal* dan *catalytic cracking* limbah plastik polipropilena (PP) dirangkum dalam 3.



Gambar 3. Grafik perbandingan antara produk pirolisis thermal dan catalytic (%.wt) terhadap temperatur proses

Dari Gambar 3 menunjukkan bahwa perubahan degradasi limbah plastik yang terjadi selama proses pirolisis terhadap temperature. Pada temperatur proses dari 520-560 °C diperoleh liquid lebih banyak, hal ini terjadi karena adanya panas mempercepat pemutusan ikatan polimer dan struktur polimer mengalami reaksi perpindahan rantai hydrogen antar molekuler membentuk hidrokarbon dari ion karbonium katalis ZSM-5 yang membentuk senyawa paraffins, olefins, naphtha and aromatic (PONA) sehingga diperoleh liquid lebih banyak dibandingkan gas. Sehingga, kondisi batas optimum penguraian limbah plastik terkonversi menjadi bahan bakar minyak dicapai pada temperature 560 °C, hal ini diperoleh yield liquid pirolisis maksimum (68.43 %), gas (22.47 %) dan sisa char. Sedangkan pada temperature di atas 560 °C diperoleh gas secara signifikan meningkat terus dengan meningkatnya temperature, hal ini disebabkan adanya katalis yang memiliki situs asam di permukaan yang membentuk ion karbonium sehingga mempercepat terjadi reaksi sekunder, dengan demikian senyawa PONA yang mempunyai rantai panjang membentuk senyawa hidrokarbon sederhana (gas). Selain itu sisa plastik yang belum mengalami dekomposisi dan vapor yang mempunyai rantai panjang mengalami pemutusan ikatan langsung terdekomposisi menjadi hidrokarbon sederhana dan lebih cepat karena temperature yang tinggi. Dengan demikian, adanya katalis meningkatkan laju produk isomerisasi dan meningkatkan hasil isomer hidrokarbon lebih sederhana sehingga terbentuk hidrokarbon sederhana dalam fase gas. Namun, keasaman yang kuat dan ukuran pori yang tinggi menyebabkan penonaktifan katalis dengan cepat. Dengan demikian, menurut literatur, lebih disukai untuk melakukan pirolisis poliolefin dengan adanya katalis dengan keasaman ringan dan umur panjang untuk memutuskan ikatan rantai polimer karbon pada saat pirolisis hal ini sesuai yang diteliti oleh Dewangan et al., 2016 dan Rehan et al., 2017 [13]; [14].

Selain itu, menunjukkan bahwa konversi merupakan jumlah yeald liquid dan gas sebagai produk utama sebaliknya dengan terbentuknya char sebagai sisa pirolisis dalam reactor. Pada suatu saat akan mengalami daerah yang konstan, ini menandakan pembentukan liquid adalah maksimum. Apabila proses pirolisis dilanjutkan senyawa PONA dalam fase uap sebagai hidrokarbon dalam bentuk liquid akan terdegradasi menjadi gas yang sulit terkondensasi. Dari analisis langsung, karbon resedu ditemukan (0,13 wt%) dan komponen utama adalah volatile matter (99,87 wt%) hal ini sesuai dengan kajian Anuar et al. 2016 [3] bahwa kandungan volatile matter untuk pirolisis plastik (> 97% wt%) untuk plastik PP sedangkan abu adalah minoritas.

4. KESIMPULAN

Efek temperature terhadap katalis ZSM-5 powder melalui refinery *distillation bubble cap plate column*. Kondisi optimum diperoleh pada temperatur 560 °C. Pada temperatur di atas optimum diperoleh gas lebih tinggi. Sedangkan pirolisis *thermal* diperoleh lilin (wax) yang tinggi.

5. DAFTAR PUSTAKA

- [1] R. Thahir, S.R. Juliastuti, A. Altway, Analysis of Liquid Fuel from Plastic Waste using Refinery Distillation Bubble Cap Plate Column with Integrated Thermal Cracking Method, Int. Jounal Simul.

- Syastems, *Sci. Technol.* 20 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.5013/IJSSST.a.20.01.34>.
- [2] K. Li, S.W. Lee, G. Yuan, J. Lei, S. Lin, P. Weerachanchai, Y. Yang, J. Wang, Investigation into the Catalytic Activity of Microporous and Mesoporous Catalysts in the Pyrolysis of Waste Polyethylene and Polypropylene Mixture, *Energies*. 439 (2016). <https://doi.org/10.3390/en9060431>.
- [3] Anuar, F. Abnisa, W.M.A. Wan Daud, M.K. Aroua, A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Convers. Manag.* 115 (2016) 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>.
- [4] J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, *Catalytic Upgrading of Plastic Wastes*, 1st ed., Wiley & Sons, Ltd, Edithvale Australia, 2006. <https://doi.org/10.1002/0470021543.ch3>.
- [5] R. Thahir, A. Altway, S.R. Juliastuti, Production of liquid fuel from plastic waste using integrated pyrolysis method with refinery distillation bubble cap plate column, *Energy Reports*. 5 (2019) 70–77. <https://doi.org/10.1016/j.egypr.2018.11.004>.
- [6] S.L. Wong, N. Ngadi, T.A.T. Abdullah, I.M. Inuwa, Conversion of low density polyethylene (LDPE) over ZSM-5 zeolite to liquid fuel, *Fuel*. 192 (2017) 71–82. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.12.008>.
- [7] G. Lopez, M. Artetxe, M. Amutio, J. Bilbao, M. Olazar, Thermochemical routes for the valorization of waste polyolefinic plastics to produce fuels and chemicals. A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 73 (2017) 346–368. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.142>.
- [8] J.R. Kim, J.H. Yoon, D.W. Park, Catalytic recycling of the mixture of polypropylene and polystyrene, *Polym. Degrad. Stab.* 76 (2002) 61–67. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(01\)00266-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(01)00266-X).
- [9] K.C. Liang, F.M. Yeh, C.G. Wu, H.M. Lee, Gasoline Production by Dehydration of Dimethyl Ether with NH₄-ZSM-5 Catalyst, *Energy Procedia*. 75 (2015) 554–559. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2015.07.452>.
- [10] I.R. Shaikh, R.A. Shaikh, A.A. Shaikh, J.A. War, S.P. Hangirgekar, A.L. Shaikh, P.R. Shaikh, R.R. Shaikh, H-ZSM-5 Zeolite Synthesis by Sourcing Silica from the Wheat Husk Ash : Characterization and Application as a Versatile Heterogeneous Catalyst in Organic Transformations including Some Multicomponent Reactions, *J. Catal.* 2015 (2015) 14. <https://doi.org/10.1155/2015/805714>.
- [11] K. Byrappa, B.V.S. Kumar, Characterization of zeolites by infrared spectroscopy, *Asian J. Chem.* 19 (2007) 4933–4935. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(98\)80021-8](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(98)80021-8).
- [12] B. Shokri, M.A. Firouzjah, S.I. Hosseini, FTIR analysis of silicon dioxide thin film deposited by metal organic-based PECVD, *Proc. 19th Int. Plasma Chem. Soc.* (2009) 1–4. <https://doi.org/www.ispc-conference.org>.
- [13] A. Dewangan, D. Pradhan, R.K. Singh, Co-pyrolysis of sugarcane bagasse and low-density polyethylene : Influence of plastic on pyrolysis product yield, *Fuel*. 185 (2016) 508–516. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.08.011>.
- [14] M. Rehan, R. Miandad, M.A. Barakat, I.M.I. Ismail, T. Almeelbi, J. Gardy, A. Hassanpour, M.Z. Khan, A. Demirbas, A.S. Nizami, Effect of zeolite catalysts on pyrolysis liquid oil, *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 119 (2017) 162–175. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2016.11.015>.

6. UCAPAN TERIMAKASIH

Penulis berterima kasih kepada Politeknik Negeri Samarinda dan Direktorat Riset dan Pengabdian Masyarakat Deputi Bidang Penguatan Riset dan Pengembangan telah memberikan dukungan keuangan dan fasilitas yang diperlukan untuk studi penelitian.