

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Plastik

Plastik merupakan polimer yang terdiri dari molekul rantai panjang yang dibentuk dengan proses polimerisasi, yaitu penggabungan beberapa molekul sederhana (monomer) melalui proses kimia menjadi molekul besar (makromolekul atau polimer). Plastik merupakan polimer ringan yang unsur penyusun utamanya adalah karbon, hidrogen, nitrogen, belerang dan elemen organik dan anorganik lainnya (Sonawane et al., 2015).

Plastik dapat dikelompokkan menjadi dua macam yaitu *thermoplastic* dan *thermosetting*. Polimer termoplastik adalah polimer yang mempunyai sifat tidak tahan terhadap panas. Jika polimer jenis ini dipanaskan, maka akan menjadi lunak dan didinginkan akan mengeras. Sedangkan *thermosetting* adalah plastik yang jika telah dibuat dalam bentuk padat, tidak dapat dicairkan kembali dengan dipanaskan. Berdasarkan sifat kedua kelompok plastik tersebut dapat dilihat perbedaannya pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Perbedaan Polimer Termoplastik dan Termosetting

Polimer Termoplastik	Polimer Termosetting
Mudah diregangkan	Keras dan Rigid
Fleksibel	Tidak fleksibel
Titik leleh rendah	Tidak meleleh jika dipanaskan
Dapat dibentuk ulang	Tidak dapat dibentuk ulang

(Sumber: Kumar et al, 2021)

Jenis plastik yang dapat didaur ulang diberi kode berupa nomor untuk memudahkan dalam mengidentifikasi dan penggunaannya. Penggunaan plastik berbeda-beda sesuai dengan jenis dan karakteristiknya yang dapat dilihat pada Tabel 2.2.



Gambar 2.1 Nomor kode plastik

Tabel 2.2 Jenis plastik, kode dan penggunaannya

No. Kode	Jenis Plastik	Penggunaan
1	PET (polyethylene terephthalate)	botol kemasan air mineral, botol minyak goreng, jus, botol sambal, botol obat, dan botol kosmetik
2	HDPE (High-density Polyethylene)	botol obat, botol susu cair, jerigen pelumas, dan botol kosmetik
3	PVC (Polyvinyl Chloride)	pipa selang air, pipa bangunan, mainan, taplak meja dari plastik, botol shampo, dan botol sambal.
4	LDPE (Low-density Polyethylene)	kantong kresek, tutup plastik, plastik pembungkus daging beku, dan berbagai macam plastik tipis lainnya.
5	PP (Polypropylene)	cup plastik, tutup botol dari plastik, mainan anak, dan margarine
6	PS (Polystyrene)	kotak CD, sendok dan garpu plastik, gelas plastik, atau tempat makanan dari styrofoam, dan tempat makan plastik transparan
7	Other (O), jenis lainnya selain dari no.1 hingga 6	botol susu bayi, plastik kemasan, gallon air minum, suku cadang mobil, alat-alat rumah tangga, komputer, alat-alat elektronik, sikat gigi, dan mainan lego

(Sumber : Kurniawan, 2012)

2.1.1 Jenis-jenis Plastik

Plastik digolongkan menjadi beberapa golongan berdasarkan sifatnya.

a) Berdasarkan Sifat fisiknya:

- Termoplastik. Merupakan jenis plastik yang bisa didaur-ulang/dicetak lagi dengan proses pemanasan ulang. Contoh: polietilen (PE), polistiren (PS), ABS, polikarbonat (PC)
- Termosetting. Merupakan jenis plastik yang tidak bisa didaur-ulang/dicetak lagi. Pemanasan ulang akan menyebabkan kerusakan

molekul-molekulnya. Contoh: resin epoksi, bakelit, resin melamin, urea-formaldehida

Tabel 2.3. Perbedaan Polimer Termoplastik dan Termoseting

Polimer Termo Plastik	Polimer Termo Setting
Mudah diregangkan	Keras dan Rigid
Fleksibel	Tidak fleksibel
Titik leleh rendah	Tidak meleleh jika dipanaskan
Dapat dibentuk ulang	Tidak dapat dibentuk ulang

(Sumber: Budyiantoro, 2010)

b) Berdasarkan kinerja dan penggunaannya:

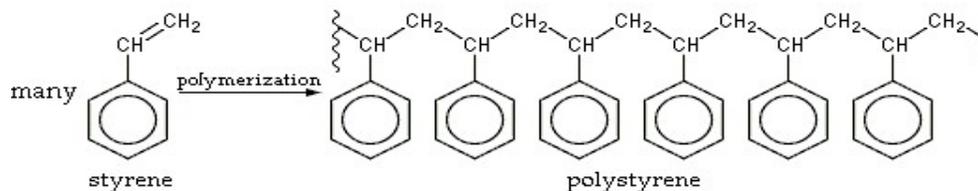
- Plastik komoditas; sifat mekanik tidak terlalu bagus, tidak tahan panas. Contohnya: PE, PS, ABS, PMMA, SAN. Aplikasi: barang-barang elektronik, pembungkus makanan, botol minuman
- Plastik teknik; tahan panas, temperatur operasi di atas 100 °C, sifat mekanik bagus. Contohnya: PA, POM, PC, PBT. Aplikasi: komponen otomotif dan elektronik.
- Plastik teknik khusus; temperatur operasi di atas 150 °C, sifat mekanik sangat bagus (kekuatan tarik di atas 500 Kgf/cm²). Contohnya: PSF, PES, PAI, PAR. Aplikasi: komponen pesawat.

c) Berdasarkan sumbernya:

- Polimer alami : kayu, kulit binatang, kapas, karet alam, rambut.
- Polimer sintetis yang tidak terdapat secara alami: nylon, poliester, polipropilen, polistiren.
- Polimer sintetis terdapat di alam tetapi dibuat oleh proses buatan: karet sintetis.
- Polimer alami yang dimodifikasi: seluloid, cellophane (bahan dasarnya dari selulosa tetapi telah mengalami modifikasi secara radikal sehingga kehilangan sifat-sifat kimia dan fisika asalnya).

2.2 Polystyrene

Polystyrene adalah plastik polimer yang mudah dibentuk bila dipanaskan, rumus molekulnya adalah $(-CHC_6H_5-CH_2-)_n$. Sangat kaku dalam suhu ruangan. *Polystyrene* dapat dijumpai pada perkakas dari plastik, kotak CD, gelas plastik, wadah makanan dan nampan.



Gambar 2.2 Rantai Polystyrene (PS)

(Sumber: Sumarni.,2008)

Styrofoam merupakan suatu jenis plastik yang dibuat dari monomer *styrene* melalui proses polimerisasi. *Polystyrene* ini bersifat sangat amorphous, mempunyai indeks refraksi tinggi, dan sukar ditembus oleh gas, kecuali uap air. Dapat larut dalam alkohol rantai panjang, kitin, ester hidrokarbon yang mengikat klorin. *Polystyrene* ini juga sangat ringan, kaku, tembus cahaya, dan murah, tetapi cepat rapuh. Karena kelemahannya tersebut, *polystyrene* dicampur dengan seng dan senyawa butadiena yang menyebabkan *polystyrene* kehilangan sifat jernihnya dan berubah warna menjadi putih susu (Hariady, dkk, 2014). Tabel 2.1 menunjukkan karakteristik dari *polystyrene*. PS memiliki nilai konduktivitas termal dan daya penyerapan air yang rendah yaitu 0,035-0,037 W/ (m °K) pada 10 °C (Omnexus, 2020), serta titik leleh polystyrene yaitu 82-103 °C dengan berat jenis 1,04-1,1 gr/cm³

2.3 Pirolisis

Ada beberapa metode yang dapat digunakan untuk mengkonversi sampah plastik menjadi bahan bakar cair, antara lain: *pyrolysis*, *thermal cracking*, and *catalitic cracking*. Diantara ketiga metode tersebut, metode pirolisis adalah metode yang dianggap paling menjanjikan. Pirolisis berasal dari dua kata yaitu *pyro* yang berarti panas dan *lysis* yang berarti penguraian atau degradasi, sehingga pirolisis berarti penguraian biomassa oleh panas pada suhu lebih dari 150°C. Pirolisis merupakan proses *thermal cracking* yaitu proses perekahan atau

pemecahan rantai polimer menjadi senyawa yang lebih sederhana melalui proses *thermal* (pemanasan/pembakaran) dengan tanpa maupun sedikit oksigen.

Pirolisis merupakan proses endotermis artinya proses pirolisis hanya bisa terjadi ketika dalam sistem diberikan energi panas. Energi panas yang dibutuhkan pada proses ini dapat bersumber dari tenaga listrik maupun dari tungku pembakaran dengan bahan bakar berupa limbah kayu seperti potongan-potongan kayu, serbuk gergaji, dan lain-lain. Istilah lain dari pirolisis adalah “*destructive distillation*” atau destilasi kering, merupakan proses penguraian yang tidak teratur dari bahan-bahan organik yang disebabkan oleh adanya pemanasan tanpa berhubungan dengan udara luar.

Plastik yang mengalami proses pirolisis akan terdekomposisi menjadi material-material pada fase cair dalam bentuk minyak bakar, fase gas berupa campuran gas yang dapat terkondensasi maupun tidak dapat terkondensasi dan fase padat berupa residu maupun tar (Hamidi dkk, 2013). Dibandingkan dengan bio-fuel seperti biodisel maupun bioetanol, minyak hasil pirolisis plastik memiliki beberapa kelebihan. Minyak hasil pirolisis tidak mengandung air sehingga nilai kalorinya lebih besar. Selain itu, minyak hasil pirolisis tidak mengandung oksigen sehingga tidak menyebabkan korosi (Hidayah & Syafrudin, 2018).

Pirolisis yaitu pemanasan dalam kondisi bebas oksigen mengurai senyawa organik dari suatu bahan menjadi produk cair dan gas dengan melepaskan ikatan bahan-bahan anorganik yang terikat. Proses pirolisis dapat disebut juga dengan proses perengkahan atau *cracking*. *Cracking* adalah proses pemecahan rantai polimer menjadi senyawa dengan berat molekul yang lebih rendah. Hasil dari proses *cracking* plastik dapat digunakan sebagai bahan kimia atau bahan bakar. Terdapat tiga jenis proses *cracking* yaitu *hidro cracking*, *thermal cracking* dan *catalytic cracking* (Panda, 2011).

2.3.1 Hydro Cracking

Hydro cracking adalah proses cracking dengan mereaksikan plastik dengan hidrogen di dalam wadah tertutup yang dilengkapi dengan pengaduk pada temperatur antara 423 – 673 K dan tekanan hidrogen 3 – 10 MPa. Dalam proses hydrocracking ini dibantu dengan katalis. Untuk membantu pencampuran dan reaksi biasanya digunakan bahan pelarut *1-methyl naphtalene*, *tetralin* dan *decalin*.

Beberapa katalis yang sudah diteliti antara lain alumina, amorphous silica alumina, zeolite dan sulphate zirconia. Penelitian tentang proses hydrocracking ini antara lain telah dilakukan oleh Rodiansono (2005) yang melakukan penelitian *hydro cracking* sampah plastik *polipropilena* menjadi bensin (hidrokarbon C5-C12) menggunakan katalis NiMo/Zeolit dan NiMo/Zeolit-Nb2O5. Proses *hydro cracking* dilakukan dalam reaktor semi alir (semi flow-fixed bed reactor) pada temperatur 300, 360, dan 400 °C; rasio katalis/umpan 0,17; 0,25; 0,5 dengan laju alir gas hidrogen 150 mL/jam. Uji aktivitas katalis NiMo/zeolite yang menghasilkan selektivitas produk C7-C8 tertinggi dicapai pada temperatur 360 °C dan rasio katalis/umpan 0,5. Kinerja katalis NiMo/zeolit menurun setelah pemakaian beberapa kali, tetapi dengan proses regenerasi kinerjanya bisa dikembalikan lagi.

2.3.2 Thermal Cracking

Thermal cracking termasuk proses pirolisis, yaitu dengan cara memanaskan bahan polimer tanpa oksigen. Proses ini biasanya dilakukan pada temperatur antara 350-900 °C. Dari proses ini akan dihasilkan arang, minyak dari kondensasi gas seperti parafin, isoparafin, olefin, *naphthene* dan aromatik serta gas yang tidak bisa terkondensasi.

Bajus dan Hájeková, 2010, melakukan penelitian tentang pengolahan campuran 7 jenis plastik menjadi minyak dengan metode *thermal cracking*. Tujuh jenis plastik yang digunakan dalam penelitian ini dan komposisinya dalam persen berat adalah HDPE (34,6%) , LDPE (17,3%), LLPE (17,3%), PP (9,6%), PS (9,6%), PET (10,6%), dan PVC (1,1%). Penelitian ini menggunakan *batch reactor* dengan temperatur dari 350 sampai 500 °C. Dari penelitian ini diketahui bahwa *thermal cracking* pada campuran 7 jenis plastik akan menghasilkan produk yang berupa gas, minyak dan sisa yang berupa padatan. Adanya plastik jenis PS, PVC dan PET dalam campuran plastik yang diproses akan meningkatkan terbentuknya karbon monoksida dan karbon dioksida di dalam produk gasnya dan menambah kadar *benzene, toluene, xylenes, styrene* di dalam produk minyaknya.

Minyak yang dihasilkan selanjutnya dianalisa dengan gas *chromatography/mass spectrometry* untuk mengetahui distribusi jumlah atom karbonnya. Dari hasil analisa tersebut diketahui bahwa komposisi minyak dari

campuran plastik PE dan PP tersebut mempunyai jumlah atom Carbon yang setara dengan solar, yaitu C12 – C 17.

2.3.2 *Catalytic Cracking*

Cracking cara ini menggunakan katalis untuk melakukan reaksi peretakan. Dengan adanya katalis, dapat mengurangi temperatur dan waktu reaksi. Proses katalitik dapat mempercepat reaksi, proses penguraian molekul besar menjadi molekul kecil dilakukan dengan suhu tinggi. Jenis katalis yang sering digunakan adalah silica, alumunia, dan zeolite (Trisunaryanti, 2018).

Osueke dan Ofundu (2011) melakukan penelitian konversi plastik *low density polyethylene* (LDPE) menjadi minyak. Proses konversi dilakukan dengan dua metode, yaitu dengan *thermal cracking* dan *catalyst cracking*. *Pyrolysis* dilakukan di dalam tabung stainless steel yang dipanaskan dengan elemen pemanas listrik dengan temperatur bervariasi antara 475 – 600 °C. Kondenser dengan temperatur 30 – 35 °C, digunakan untuk mengembunkan gas yang terbentuk setelah plastik dipanaskan menjadi minyak. Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah silica alumina. Dari penelitian ini diketahui bahwa dengan temperatur *pyrolysis* 550 °C dan perbandingan katalis/sampah plastik 1 : 4 dihasilkan minyak dengan jumlah paling banyak.

Berikut ini merupakan tahapan-tahapan yang terjadi pada proses mekanisme reaksi katalitik :

1. Difusi eksternal, yaitu reaktan berdifusi ke permukaan katalis.
2. Difusi internal, yaitu reaktan berdifusi ke dalam rongga-rongga katalis menuju permukaan aktif katalis.
3. Adsorpsi, yaitu proses dimana reaktan terserap secara kimia ke permukaan aktif katalis.
4. Terjadinya reaksi pada sisi aktif katalis sehingga reaktan terkonversi menjadi produk.
5. Desorpsi, yaitu proses dimana produk terlepas dari permukaan katalis.

Produk dari reaksi dapat diklasifikasikan sebagai produk gas (C₁-C₄) dan produk cair (C₅-C₄₄). Produk gas dianalisa dengan kromatografi gas. Produk cair dianalisis dengan distilasi simulasi (ASTM metode D-2887), yang sesuai dengan bensin, turbosine (atau bahan bakar jet atau nafta), minyak tanah, minyak gas dan

fraksi bahan bakar minyak. Tabel 2.1 menunjukkan produk cair yang sesuai dengan fraksi *refinery*.

Tabel 2.4 Produk Cair yang Sesuai dengan Fraksi Refineri

Fraksi Refineri	Nomor Karbon	Boiling Point (°C)
<i>Gasoline</i>	C ₅ -C ₁₂	39-220
<i>Jet Fuel, Naptha</i>	C ₁₃ -C ₁₄	221-254
<i>Kerosene</i>	C ₁₅ -C ₁₇	255-300
<i>Gas Oil</i>	C ₁₈ -C ₂₈	301-431
<i>Fuel Oil</i>	C ₂₉ -C ₄₄	432-545

(Sumber: Kirk-Othmer, 2010)

2.4 Katalis

Katalis merupakan zat yang ditambahkan dalam sistem reaksi untuk mempercepat reaksi. Katalis dapat menyediakan situs aktif yang berfungsi untuk mempertemukan reaktan dan menyumbangkan energi dalam bentuk panas sehingga molekul pereaktan mampu melewati energi aktivasi secara lebih mudah. Oleh karena fungsinya yang sangat penting, maka penggunaan katalis menjadi kebutuhan yang sangat penting dalam berbagai industri. Kemampuan suatu katalis dalam mempercepat laju reaksi dipengaruhi oleh berbagai faktor. Faktor-faktor yang mempengaruhi kinerja katalis antara lain adalah sifat fisika dan kimia katalis; kondisi operasi seperti temperatur, tekanan, laju alir, waktu kontak; jenis umpan yang digunakan; jenis padatan pendukung yang digunakan. Katalis yang dipreparasi dengan cara yang berbeda akan menghasilkan aktivitas dan selektivitas yang berbeda (Rieke dkk, 1997).

Ada tiga jenis katalis utama yang digunakan dalam pirolisis sampah plastik. Katalis ini meliputi; FCC, zeolit dan katalis silikaalumina. Katalis FCC dikenal sebagai silika-alumina dengan pengikat yang terdiri dari matriks non-zeolit dan kristal zeolit (Degnan, 2000; Magee dan Mitchell, 1993). Katalis ini banyak digunakan di kilang minyak bumi untuk memecahkan minyak berat menjadi bensin dan minyak bumi cair. Katalis FCC yang digunakan dalam proses pirolisis dikenal sebagai katalis FCC bekas, karena berasal dari industri

pemurnian. Selain itu, katalis ini berhasil digunakan dalam proses pirolisis meskipun mengandung beberapa pengotor. Abbas-Abadi dkk. (2014) melaporkan bahwa rasio katalis/polimer 20% berat merupakan rasio optimum untuk konversi maksimum limbah plastik HDPE menjadi minyak cair. Namun, peningkatan rasio katalis/polimer meningkatkan produksi gas dan arang. Kyong dkk. (2002) melakukan pirolisis berbagai jenis sampah plastik seperti PS, LDPE, HDPE, dan PP dengan menggunakan katalis FCC dan melaporkan 80–90% produksi minyak cair. Secara keseluruhan dibandingkan dengan katalis lain, katalis FCC meningkatkan hasil minyak cair (Degnan, 2000).

Katalis silika-alumina adalah katalis amorf yang memiliki situs asam Lewis sebagai akseptor elektron dan situs asam Bronsted dengan atom hidrogen yang dapat terionisasi. Keasaman katalis ini ditentukan dengan menggunakan rasio mol $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{HAl}_3$. Keasaman katalis ini mempengaruhi produksi minyak cair dari pirolisis limbah plastik. Semakin tinggi keasaman, semakin rendah produksi minyak cair. Sakata dkk. (1996) melakukan pirolisis HDPE dengan menggunakan tiga jenis katalis silikaalumina yang berbeda seperti SA-1, SA-2, dan ZSM-5. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa katalis SA-2 dengan keasaman lebih rendah menghasilkan jumlah minyak cair maksimum (74,3 wt%), sedangkan ZSM-5 dengan keasaman lebih tinggi menghasilkan jumlah minyak cair yang lebih rendah (49,8 wt%). Namun, selama kontak fase uap, produksi gas meningkat karena dekomposisi hidrokarbon lebih lanjut. Selain itu, suhu mempengaruhi kinerja katalis ini. Luo dkk. (2000) melakukan pirolisis PP dan HDPE pada suhu yang lebih tinggi (500°C) yang meningkatkan produksi minyak cair masing-masing menjadi 90 dan 85 % berat. Oleh karena itu, produksi minyak cair dapat ditingkatkan dengan menggunakan katalis silika-alumina dengan keasaman rendah dan suhu proses tinggi. Katalis zeolit adalah saringan kristal alumino-silikat yang memiliki kerangka tiga dimensi dengan rongga dan saluran, di mana kation dapat berada. Kemampuan pertukaran ion dan pori-pori terbuka adalah karakteristik utama dari katalis ini.

Katalis zeolit memiliki perbandingan SiO_2 , yang berbeda Al_2HAl_3 yang menentukan reaktivitasnya dan juga mempengaruhi produk akhir dari proses pirolisis. Katalis zeolit dengan keasaman tinggi lebih aktif dalam proses

perengkahan, sehingga meningkatkan produksi olefin ringan dan menurunkan fraksi berat (Artetxe dkk., 2013). Selain itu, penggunaan katalis ini meningkatkan produksi gas dan menurunkan hasil minyak cair. Pirolisis katalitik HDPE dengan HZSM-5 pada 450°C menghasilkan 35% berat minyak cair dengan 65% berat gas (Seo dkk., 2003), saat menggunakan katalis dan bahan baku yang sama pada 500°C, minyak cair diturunkan menjadi 4,4 wt% dengan produksi gas 86,1 wt% (Hernandez dkk., 2007). Katalis zeolit secara keseluruhan meningkatkan produksi hidrokarbon yang mudah menguap. Selain itu HZSM-5 memiliki tingkat deaktivasi yang sangat rendah, sehingga lebih cocok untuk digunakan kembali katalis. Semua katalis yang disebutkan di atas memiliki karakteristik yang berbeda dan mempengaruhi produk dari proses pirolisis. Namun, di antara katalis ini, katalis FCC dan silika-alumina meningkatkan hasil minyak cair dan menurunkan fraksi gas dibandingkan dengan katalis zeolit. Selain itu, penggunaan katalis bekas daripada katalis segar membuatnya lebih ekonomis (Sharuddin dkk., 2016).

2.4.1. Keuntungan penggunaan katalis dalam pirolisis

Katalis digunakan untuk meningkatkan kualitas produk dan kinerja keseluruhan dari proses pirolisis. Seperti disebutkan sebelumnya bahwa peneliti yang berbeda menggunakan berbagai jenis katalis seperti ZSM-5, HZSM-5, FCC, zeolit alam, alumina aktif, dan lumpur merah (Miskolczi dkk., 2009; Hernandez dkk., 2007; Acilias dkk., 2007; Sriningsih dkk., 2014). Katalis memiliki dampak yang berbeda pada proses pirolisis dan produknya.

2.4.1.1. Pengaruh katalis pada kualitas minyak cair

Berdasarkan Miskolczi dkk. (2006), dan Lopez dkk. (2012), penggunaan katalis meningkatkan kualitas minyak cair. Miskolczi dkk. (2013) Lebih lanjut dijelaskan bahwa katalis mempengaruhi mekanisme pirolisis dan mengubah heteroatom menjadi fase gas. Apalagi menurut Bhaskar dkk. (2002), penggunaan katalis dapat menurunkan konsentrasi halogen dalam minyak cair pirolisis. Penggunaan katalis silika alumina menurunkan kandungan bromin dalam minyak cair pirolisis (Blazso dkk., 2002). Penggunaan katalis ZSM-5 menurunkan kandungan nitrogen, fosfor dan belerang dalam minyak cair pirolisis, terutama dalam bensin, sesuai dengan Miskolczi dkk. (2009), proses degradasi polutan terjadi pada skala yang lebih besar di pori-pori internal kecil ZSM-5. Selama

konversi katalitik dari bahan bakar turunan sampah (RDF), penggunaan katalis mengurangi pembentukan asam karboksilat yang kurang korosif (Whyte et al., 2015). Selain itu, katalis melibatkan penghilangan spesies teroksidasi yang mengarah pada peningkatan HHV minyak cair (Pattiya dkk., 2008). Katalis yang mengandung logam menunjukkan efisiensi penghilangan pengotor yang tinggi dari minyak cair pirolisis (Miskolczi dkk., 2013).

2.4.1.2. Pengaruh katalis pada waktu retensi dan suhu

Perengkahan katalitik plastik dipromosikan dalam pirolisis untuk membuat keseluruhan proses layak secara ekonomi dengan mengurangi waktu retensi dan suhu (Chen dkk., 2014; Acilias et al., 2007). Peneliti yang berbeda telah melaporkan bahwa penggunaan katalis memberikan hasil produk yang serupa pada suhu dan waktu retensi yang lebih rendah dibandingkan dengan pirolisis termal. Lopez dkk., 2011; Ohkita dkk., 1993). Peningkatan tingkat retak pada suhu yang lebih rendah diamati di bawah kondisi katalitik (Lee, 2001). Katalis zeolit menunjukkan laju reaksi perengkahan C–C yang tinggi karena luas permukaan porinya yang tinggi sehingga mempercepat degradasi termal plastik (Bridgewater, 2012;Miskolczi dkk., 2009).

2.4.1.3. Pengaruh katalis pada senyawa minyak cair

Seperti yang dinyatakan sebelumnya, penggunaan katalis dalam proses pirolisis meningkatkan kualitas minyak cair pirolisis (Panda dkk., 2010) dengan senyawa aromatik (Lee, 2012). Selain itu, penggunaan katalis meningkatkan kontrol produksi hidrokarbon dari jenis plastik HDPE, LDPE, PP, dan PS. Pirolisis termal plastik menghasilkan senyawa rantai karbon tinggi mulai dari C₅ ke C₂₈, sedangkan penggunaan katalis menurunkan minyak berat dan meningkatkan fraksi bensin (C₅-C₁₂) dalam minyak cair pirolisis (Syamsiro dkk., 2014).

2.4.1.4. Pengaruh katalis pada sifat fisik minyak cair

Penggunaan katalis mempengaruhi sifat fisik minyak cair pirolisis (Whyte et al., 2015), seperti viskositas yang merupakan salah satu parameter penting untuk setiap produk minyak bumi. Abdullah dkk. (2010) melaporkan bahwa viskositas yang sesuai untuk bahan bakar minyak pada 25°C adalah ≤.1000. Oli dengan kekentalan yang tinggi mempengaruhi kinerja mesin karena

sulitnya memompa oli ke dalam mesin selama pengoperasiannya. Oleh karena itu diperlukan pompa untuk menginjeksikan bahan bakar ke dalam alat penyemprot, sehingga prosesnya menjadi mahal

2.4.1.5. Pengaruh katalis pada gas yang dihasilkan

Penggunaan katalis meningkatkan produksi gas dan menurunkan hasil minyak cair tetapi meningkatkan kualitasnya. Gas yang dihasilkan dari proses pirolisis terdiri dari CO, CO₂, H₂ dan CH₄ (Whyte et al., 2015). Namun, pirolisis PVC menghasilkan gas klor (Lopez dkk., 2011b). Penggunaan katalis mendukung rute dekarboksilasi, dan karenanya meningkatkan CO₂ produksi dan menurunkan konsentrasi CO (Whyte dkk., 2015; Ates dkk., 2013). Namun, pengaruh katalis yang paling penting pada gas yang dihasilkan adalah peningkatan konsentrasi hidrogen dan isomerisasi kerangka karbon yang mengakibatkan peningkatan konsentrasi i-butana (Ates dkk., 2013). Miskolczi dkk. (2009) melaporkan bahwa penggunaan katalis ZSM-5 menghasilkan gas yang terutama mengandung C₃ hidrokarbon dari PP, sedangkan C₂ dan C₄ Hidrokarbon dihasilkan dari limbah kemasan. Perbedaan komposisi gas yang dihasilkan disebabkan oleh struktur bahan baku yang digunakan. Selain itu, HHV gas yang dihasilkan masing-masing adalah 45,9–46,6 MJ/kg dari limbah pertanian dan pengemasan (Miskolczi dkk., 2009) dan 17,1–21,9 MJ/m³ dari RDF (Whyte et al., 2015).

2.4.2. Jenis-jenis dan Karakteristik Katalis

2.4.2.1. Jenis katalis

Dalam pirolisis katalitik, berbagai jenis katalis seperti katalis homogen (Kaminsky dan Nunez, 2007), bahan asam mesopori (Aguado dkk., 2007), padatan mesopori non-asam katalis FCC (Olazar dkk., 2009), zeolit (Aguado dkk., 2009), dan oksida logam (Siddiqui dan Redhwi, 2009) diperiksa (Tabel 5). Namun, katalis yang paling umum digunakan adalah zeolit, silikaalumina, MCM-41 dan FCC (Lin dan Yang, 2007; Miskolczi dkk., 2006). Katalis zeolit telah dipelajari secara ekstensif oleh berbagai ilmuwan dan ditemukan lebih baik dalam degradasi poliolefin (Lopez dkk., 2011). Fitur utama dari katalis zeolit adalah kekuatan asam, ukuran pori dan distribusi pori (Panda dkk., 2010). Dalam pirolisis katalitik lanjut, katalis bi-fungsional (reforming) yang memiliki situs

asam dan logam dicirikan (Panda dkk., 2010). Berbagai jenis logam seperti Ni, Co, dan Mo didoping di atas situs asam yang disediakan oleh alumina-silikat (Sriningsih dkk., 2014). Reaksi hidrogenasi dan dehidrogenasi dilakukan oleh situs logam, sedangkan situs asam mempercepat proses isomerisasi. Buekens dan Huang, 1998; Panda dkk., 2010).

Peningkatan hasil gas dalam pirolisis katalitik disebabkan oleh struktur antar kristal yang tinggi dari katalis yang mempercepat reaksi perengkahan, isomerisasi dan aromatisasi (Panda dkk., 2010). Selanjutnya, meningkatkan produksi aromatik dalam minyak cair (Lopez dkk., 2011). HZSM-5 meningkatkan senyawa volatil dalam minyak cair (Hernandez dkk., 2007). Selain itu, meningkatkan rasio karbon bercabang dan mengurangi pembentukan parafin dan olefin rantai lurus (Panda dkk., 2010). Selain itu, nanokristalin HZSM-5 meningkatkan produksi gas selama pirolisis katalitik (Mastral dkk., 2006). Katalis FCC memiliki rasio Si/Al 1,5 (Chung dkk., 2003). Katalis ini memiliki luas permukaan mikropori dan BET yang lebih kecil, sehingga menghasilkan lebih banyak minyak cair dibandingkan dengan katalis lain seperti ZSM-5 yang memiliki luas mikropori tinggi (Seo dkk., 2003). Mordenite dan Clinoptillolite adalah NZ dengan area mikropori yang mendukung hasil minyak cair dibandingkan dengan gas (Lee, 2012; Miskolczi dkk., 2006). Reformasi katalis seperti doping melalui impregnasi basah Ni, Co dan Mo dengan NZ diperiksa. Hasil penelitian menunjukkan bahwa doping tidak mempengaruhi kristalinitas katalis secara keseluruhan. Namun, Co-Mo/Z menunjukkan efisiensi tinggi dalam konversi plastik menjadi minyak cair kisaran bensin karena keasamannya yang tinggi (Sriningsih dkk., 2014).

2.4.2.2. Karakteristik katalis

Perengkahan katalitik pada katalis asam terjadi dengan pembentukan karbokation yang membutuhkan situs asam kuat (Acilias et al., 2007). Kekuatan asam dan sifat tekstur seperti luas permukaan BET, keasaman, ukuran pori, volume pori, rasio Si/Al, stabilitas termal, dan dimensi adalah karakteristik utama dari katalis asam. Keasaman katalis memainkan peran penting dalam pirolisis katalitik.

Katalis mikropori dengan struktur kristal internal yang tinggi meningkatkan proses katalitik, menghasilkan lebih banyak gas, dan menurunkan hasil minyak cair tetapi meningkatkan kualitasnya (Lopez dkk., 2011). Sedangkan katalis dengan volume makropori memiliki pengaruh yang kecil terhadap kuantitas minyak cair, karena menghasilkan senyawa rantai karbon yang besar (Miskolczi dkk., 2006). Stabilitas termal katalis sangat penting untuk proses pirolisis. Nizami dkk. (2015b) melaporkan bahwa NZ hadir di KSA menunjukkan stabilitas termal pada suhu tinggi (hingga 900°C) yang menunjukkan potensinya untuk digunakan sebagai katalis dalam proses pirolisis. Studi yang berbeda menunjukkan bahwa aktivitas katalis meningkat dengan peningkatan suhu proses (Syamsiro dkk., 2014). Namun, dengan berlalunya waktu, aktivitas katalis menurun karena pengendapan kokas atau pengotor yang ada dalam bahan baku yang mengurangi kekuatan situs asam (Syamsiro dkk., 2014; Lopez dkk., 2012). Selain itu, katalis dengan lebih dari satu dimensi memungkinkan lebih banyak retak daripada katalis satu dimensi karena menyediakan lebih banyak luas permukaan untuk retak (Lee, 2012).

2.4.3 Magnesium Karbonat ($MgCO_3$)

Magnesium karbonat ($MgCO_3$) atau dikenal pula dengan nama lamanya *magnesia alba*, adalah suatu garam anorganik yang berupa padatan putih. Beberapa bentuk hidrat dan basa magnesium karbonat ($MgCO_3$) juga terdapat sebagai mineral.

Magnesium karbonat ($MgCO_3$) merupakan material yang serbaguna selain digunakan sebagai bahan superkonduktor dan adsorben juga dapat digunakan sebagai katalis. Katalis $MgCO_3$ dapat digunakan sebagai katalis untuk produksi biodiesel (Natewong et al., 2016), butanol dari etanol (Cimino et al., 2019), degradasi asam oksalat dengan proses ozonasi (Haidari et al., 2016), adsorpsi CO_2 , dan penghilangan H_2S (Siriwardane et al., 2017). Magnesium dalam bentuk oksidanya memiliki sifat seperti tidak beracun, stabil dalam air, dan ramah lingkungan sehingga mendukung penggunaan $MgCO_3$ sebagai katalis (Asgari et al., 2019). Selain itu, material logam magnesium memiliki harga ekonomis dan proses pembuatan yang sederhana.

Pirolisis plastik menggunakan bantuan katalis $MgCO_3$ menunjukkan sinergi positif yang kuat terhadap produksi hidrokarbon aromatik selama kopyrolisis plastik *polystyrene*, karena memiliki sifat stabilitas yang baik terhadap suhu tinggi dan ketahanan yang baik terhadap gesekan. Hal ini menunjukkan bahwa oksida logam dengan sifat basa yang didukung pada karbon luas permukaan tinggi dapat menjadi katalis yang efisien. (Yuan, R., & Shen, Y.2019).

2.5 Produk Dari Proses Pirolisis

2.5.1. Minyak Cair dan Aplikasi Potensialnya

Minyak cair hasil pirolisis plastik berpotensi untuk dimanfaatkan sebagai sumber energi alternatif (Rehan et al., 2016b) .Lopez dkk. (2011) dan Williams (2006) melaporkan bahwa proses pirolisis dapat mengubah 78-84% plastik menurut beratnya menjadi minyak cair. Selain itu, energi teoritis yang dibutuhkan untuk mengubah 1 kg PE menjadi minyak cair dan produk bernilai tambah lainnya adalah 1,047 MJ/kg; sementara minyak cair memiliki sifat yang sama dibandingkan dengan diesel konvensional. Berbagai penelitian telah dilakukan untuk aplikasi minyak cair pirolisis sebagai bahan bakar transportasi (Mukherjee dan Thamocharan, 2014; Nileshkumar dkk., 2015; Lee dkk., 2015). Oli cair tersebut telah dicampur dengan solar dengan perbandingan 10%, 20%, 30%, dan 40% dan digunakan pada berbagai jenis mesin diesel dalam berbagai penelitian (Frigo dkk., 2014; Mukherjee dan Thamocharan, 2014; Nileshkumar dkk., 2015; Lee dkk., 2015; Gardy dkk., 2014)

Penelitian ini bertujuan untuk menguji pengaruh pencampuran oli cair pirolisis dengan solar konvensional terhadap unjuk kerja mesin dan emisi gas buang.Lee dkk. (2015) melaporkan bahwa pada 20/80% (minyak pirolitik/diesel konvensional), kinerja mesin menurun 13% pada 2450 rpm, sementara mencapai hingga 17% pada 3500 rpm. Selain itu, mesin berjalan dicapai hanya untuk beberapa menit dengan 37%, dan pada 56% terjadi penurunan kinerja mesin di bawah beban menengah.Nileshkumar dkk. (2015) melaporkan bahwa performa mesin tidak berubah hingga rasio pencampuran 20%/80%. Konsumsi bahan bakar menurun dengan meningkatnya rasio minyak cair pirolitik. Namun,Cletus dkk. (2013), melaporkan bahwa konsumsi bahan bakar meningkat karena nilai kalor minyak cair pirolisis yang rendah dibandingkan dengan diesel konvensional.

2.5.2. Char dan Aplikasi Potensialnya

Char adalah produk sampingan dari proses pirolisis. Ini pada dasarnya adalah plastik yang tidak terbakar yang tersisa di reaktor. Produksi arang dalam jumlah yang sangat rendah (1–1,3 g dari 1 kg plastik) dibandingkan dengan produk proses lainnya seperti minyak cair dan gas (Lopez dkk., 2009; Williams, 2006). Arang memiliki potensi untuk digunakan dalam berbagai aplikasi lingkungan dan energi. Jindaporn dan Lertsatitthanakorn (2014), melaporkan bahwa arang dari pirolisis HDPE memiliki karbon tetap (46,03%), bahan mudah menguap (51,40%), kadar air (2,41%), dan sedikit abu. Arang dari pirolisis PS dan HDPE memiliki HHV masing-masing sebesar 36,29 dan 23,04 MJ/kg (Syamsiro dkk., 2014). Jindaporn dan Lertsatitthanakorn (2014) menyiapkan briket setelah menghancurkan arang HDPE menjadi bubuk. Briket yang dihasilkan (1 kg) digunakan untuk memanaskan 1 liter air (dari suhu kamar ke suhu didih) dalam waktu 13 menit. Selain itu, arang memiliki potensi untuk digunakan dalam berbagai aplikasi lingkungan seperti adsorpsi logam berat dari air limbah kota dan industri dan gas beracun (Heras et al., 2014). Lopez dkk. (2009), secara termal mengaktifkan arang ban bekas pada 900°C selama 3 jam. Ini meningkatkan volume pori char BET dan luas permukaan masing-masing menjadi 44 dan 55%, dengan penurunan ukuran pori sebesar 5%. Pengaktifan uap arang dari pirolisis limbah ban dapat menurunkan kandungan belerang arang, sehingga menjadi produk yang lebih ramah lingkungan. Bernardo (2011) mengupgrade arang dari ko-pirolisis limbah PE, PS dan PP dengan biomassa dan limbah ban. Arang aktif digunakan untuk adsorpsi zat warna metilen biru yang menunjukkan adsorpsi zat warna yang signifikan (3,59–22,2 mg/g). Selain itu, arang dapat digunakan sebagai bahan baku untuk karbon aktif atau sumber energi untuk boiler (Fernandez dkk., 2011).

2.5.3. Gas dan aplikasi potensialnya

Komponen utama gas yang dihasilkan dari pirolisis berbagai jenis plastik adalah metana, hidrogen, propana, propena, etana, etena dan butana. Williams dan Williams, 1998). Hanya pirolisis PVC yang menghasilkan gas klorin berbahaya (Chen dkk., 2014). Kenaikan suhu proses meningkatkan produksi gas (Lopez dkk., 2011). Dilaporkan bahwa 1 kg bahan baku plastik

menghasilkan sekitar 13-26,9% gas menurut beratnya (Chen dkk., 2014). Penggunaan katalis meningkatkan proses perengkahan yang juga meningkatkan produksi gas. Gas yang dihasilkan dari sampah plastik memiliki nilai kalor yang tinggi. Miskolczi dkk. (2009) melaporkan bahwa gas yang dihasilkan dari pirolisis limbah plastik pertanian memiliki 45,9 dan 46,6 MJ/kg HHV. Selain itu, gas yang dihasilkan dari pirolisis PP dan PE memiliki HHV masing-masing sebesar 50 dan 42 MJ/kg (Jung et al., 2010). Selain itu, hasil serupa untuk HHV pirolisis limbah ban (45 MJ/kg) juga dilaporkan oleh Frigo dkk. (2014). Oleh karena itu, gas yang dihasilkan dapat digunakan dalam boiler untuk pemanasan atau turbin gas untuk pembangkitan listrik tanpa pengolahan gas buang (Fernandez dkk., 2011). Selain itu, berdasarkan komposisinya, 1-butena dan isoprena dapat diperoleh kembali melalui kondensasi dan dapat digunakan dalam produksi ban (Frigo et al., 2014). Sedangkan, setelah pemisahan dari gas lain, propena dan etana dapat digunakan sebagai bahan baku kimia untuk menghasilkan poliolefin (Sharuddin dkk., 2016)

Bensin adalah cairan mudah terbakar yang berasal dari minyak bumi yang digunakan terutama sebagai bahan bakar mesin kendaraan bermotor (Amrullah, dkk. 2018). Menurut Wiyantoko (2016) *gasoline* atau bensin merupakan campuran hidrokarbon yang mendidih dibawah 180°C yang memiliki struktur molekul C₄-C₁₂ meliputi parafin, olefin, dan aromatik. Distribusi penyusun hidrokarbon C₄-C₁₂ meliputi 4–8% (v/v) alkana, 2–5% (v/v) alkena, 25–40% (v/v) iso-alkana, 3–7% (v/v) sikloalkana, 1–4% (v/v) sikloalkena, dan 20–50% (v/v) aromatik. Karakter utama dari gasoline meliputi:

1. Bebas dari air, gum, dan sulfur korosif
2. *Vapor lock*
3. Kecepatan dan percepatan pemanasan
4. Kualitas anti ketuk
5. Kemudahan melarut
6. Warna
7. *Specific gravity*
8. IBP
9. EP

Sifat-sifat penting dari motor *gasoline* antara lain:

1. Sifat Pembakaran

Sifat pembakaran ini diukur menggunakan parameter angka oktan. Angka oktan merupakan ukuran kecenderungan *gasoline* untuk melakukan pembakaran tidak normal yang timbul sebagai ketukan mesin. Semakin tinggi angka oktan suatu bahan bakar, maka semakin berkurang kecenderungannya untuk mengalami ketukan dan semakin tinggi kemampuannya untuk digunakan pada rasio kompresi tinggi tanpa mengalami ketukan.

2. Sifat Penguapan

Sifat volatilitas yang biasa digunakan dalam spesifikasi motor *gasoline* yaitu kurva distilasi, tekanan uap, dan perbandingan vapor/liquid.

3. Sifat Pengkaratan

Senyawa belerang dalam minyak bumi ada yang bersifat korosif dan semuanya dapat terbakar di dalam mesin dan menghasilkan belerang oksida yang korosif dan dapat merusak bagian-bagian mesin. Belerang bersifat racun dan dapat menimbulkan kerusakan pada lingkungan, karena itu kandungan belerang dalam mogas dibatasi dalam suatu spesifikasi.

4. Sifat Stabilitas dan Kebersihan

Parameter spesifikasi yang berkaitan dengan sifat *gasoline* yang bersih, aman, dan tidak merusak dalam penyimpanan dan pemakaian adalah zat gum, korosi, dan berbagai uji tentang kandungan senyawa belerang yang bersifat korosif.

Spesifikasi bahan bakar bensin 88, 90 dan 92 yang dipasarkan di dalam negeri berdasarkan surat keputusan Direktur Jendral Minyak dan Gas Bumi Nomor 933.K/10/DJM.S/2013, Nomor 0486.K/10/DJM.S/2017 dan Nomor 3674.K/10/DJM.S/2006 dapat dilihat pada Tabel 2.5, 2.6 dan 2.7

Tabel 2.5 Spesifikasi Bensin 88

No	Karakteristik	Satuan	Batasan		Metode	
			Min.	Maks.	ASTM	Lain
1.	Bilangan Oktana Angka Oktana Riset (RON)	RON	88,0	-	D 2699	
2.	Stabilitas Oksidasi	menit	360	-	D 525	
3.	Kandungan Sulfur	% m/m	-	0,05	D 2622 atau D 4294 atau D 7039	
4.	Kandungan Timbal (Pb)	g/l		0,013	D 3237	
			Injeksi timbal tidak diizinkan			
5.	Kandungan Logam (Mangan, Besi)	Mg/l	Tidakterlacak		D 3831 atau D 5185	UOP 391
6.	Kandungan Oksigen	% m/m	-	2,7	D 4815 atau D 6839 atau D 6730	
7.	Kandungan Olefin	% v/v			D 1319 atau D 6839 atau D 6730	
8.	Kandungan Aromatik	% v/v	Dilaporkan		D 1319 atau D 6839 atau D 6730	
9.	Kandungan Benzena	% v/v			D 1319 atau D 6839 atau D 6730 atau D 3606	
	Distilasi :					
	10% vol. penguapan	°C	-	74		
	50% vol. penguapan		75	125		
10.	90% vol. penguapan		-	180	D 86	
	Titik didih akhir		-	215		
	Residu	% vol	-	2,0		
11.	Sendimen	Mg/l	-	1	D 5452	
12.	<i>Unwashed gum</i>	Mg/100ml	-	70	D 381	
13.	<i>Washed gum</i>	Mg/100ml	-	5	D 381	
14.	Tekanan Uap	kPa	45	69	D 5191 atau D 1298	
15.	Berat jenisat 15°C	Kg/m3	715	770	D 130	
16.	Korosi bilah tembaga	Merit	Kelas 1		D 3227	
17.	Sulfur Mercaptan	% massa	-	0,002		
18.	Penampilan visual		Jernih dan Terang			
19.	Bau		Dapat dipasarkan			
20.	Warna		Kuning			
21.	KandunganPewarna	g/100l	-	0,13		

Tabel 2.6 Spesifikasi Bensin 90

No	Karakteristik	Satuan	Batasan		Metode ASTM
			Min.	Maks.	
1.	Bilangan Oktana Angka Oktana Riset (RON)	RON	90,0	-	D 2699
2.	Stabilitas Oksidasi	menit	360	-	D 525
3.	Kandungan Sulfur	% m/m	-	0,05	D 2622 atau D 4294 atau D 7039
4.	Kandungan Timbal (Pb)	g/l	Injeksi timbal tidak diizinkan	0,002	D 3237
5.	Kandungan Fosfor	Mg/l	-	-	D 3231
6.	Kandungan Logam (Mangan, Besi)	Mg/l	-	1	D 3831
7.	Kandungan Silikon	Mg/l	-	-	ICP-AES
8.	Kandungan Oksigen	% m/m	-	2,7	D 4815 atau D 6839 atau D 6730
9.	Kandungan Olefin	% v/v	-	*	D 1319
10.	Kandungan Aromatik	% v/v	-	*	D 1319
11.	Kandungan Benzena	% v/v	-	*	D 4420
Distilasi :					
	10% vol. penguapan	°C	-	74	
	50% vol. penguapan		77	125	
12.	90% vol. penguapan		-	180	D 86
	Titik didih akhir		-	215	
	Residu	% vol	-	2,0	
13.	Sendimen	Mg/l	-	1	D 5452
14.	<i>Unwashed gum</i>	Mg/100ml	-	70	D 381
15.	<i>Washed gum</i>	Mg/100ml	-	5	D 381
16.	Tekanan Uap	kPa	45	69	D 5191 atau D 323
17.	Berat jenisat 15°C	Kg/m3	715	770	D 5191 atau D1298
18.	Korosi bilah tembaga	Merit	Kelas 1		D 130
19.	Uji Doctor		Negatif		IP 30
20.	Sulfur Mercaptan	% massa	-	0,002	D 3227
21.	Penampilan visual		Jernih dan Terang		
22.	Warna		hijau		

Tabel 2.7 Spesifikasi Bensin 92

No	Karakteristik	Satuan	Batasan		Metode
			Min.	Maks.	ASTM
1.	Bilangan Oktana Angka Oktana Riset (RON)	RON	92,0	-	D 2699
2.	Stabilitas Oksidasi	menit	480	-	D 525
3.	Kandungan Sulfur	% m/m	-	0,05	D 2622 atau D 4294 atau D 7039
4.	Kandungan Timbal (Pb)	g/l	0,013 Injeksi timbal tidak diizinkan		D 3237
5.	Kandungan Fosfor	Mg/l	-	-	D 3231
6.	Kandungan Logam (Mangan, Besi)	Mg/l	-	-	D 3831
7.	Kandungan Silikon	Mg/l	-	-	ICP-AES
8.	Kandungan Oksigen	% m/m	-	2,7	D 4815 atau D 6839 atau D 6730
9.	Kandungan Olefin	% v/v	-	*	D 1319
10.	Kandungan Aromatik	% v/v	-	50,0	D 1319
11.	Kandungan Benzena	% v/v	-	5,0	D 4420
Distilasi :					
	10% vol. penguapan	°C	-	70	
	50% vol. penguapan		77	110	
12.	90% vol. penguapan		130	180	D 86
	Titik didih akhir		-	215	
	Residu	% vol	-	2,0	
13.	Sendimen	Mg/l	-	1	D 5452
14.	<i>Unwashed gum</i>	Mg/100ml	-	70	D 381
15.	<i>Washed gum</i>	Mg/100ml	-	5	D 381
16.	Tekanan Uap	kPa	45	60	D 5191 atau D 323
17.	Berat jenisat 15°C	Kg/m ³	715	770	D 5191 atau D1298
18.	Korosi bilah tembaga	Merit	Kelas 1		D 130
19.	Uji Doctor		Negatif		IP 30
20.	Sulfur Mercaptan	% massa	-	0,002	D 3227
21.	Penampilan visual		Jernih dan Terang		
22.	Warna		Biru		
23.	Kandungan Pewarna	g/100 l	-	0,13	

