



Terakreditasi: SK No.: 66b/DIKTI/Kep/2011  
Website : <http://ejournal.undip.ac.id/index.php/reaktor/>

Reaktor, Vol. 16 No. 2, Juni Tahun 2016, Hal. 49-56

## *Hydrothermal Liquefaction* Limbah Distilasi Bioetanol Generasi-2

Sabar Pangihutan Simanungkalit<sup>\*)</sup>, Dieni Mansur, dan Muhammad Arifuddin Fitriady

Pusat Penelitian Kimia – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia  
Kawasan PUSPIPTEK – Serpong, Tangerang Selatan – Banten (Indonesia)

<sup>\*)</sup>Penulis korespondensi: [sp.simanungkalit@gmail.com](mailto:sp.simanungkalit@gmail.com)

### Abstract

**HYDROTHERMAL LIQUEFACTION OF 2nd GENERATION BIOETHANOL DISTILLATION RESIDUE.** *In this research, hydrothermal liquefaction process of 2nd generation bioethanol distillation residue of oil palm empty fruit bunches was investigated. The research focused on the effect of physical and chemical parameters towards liquid product characteristics. Temperatures (250-310°C) and process times (0-120 min) were observed as physical parameters, while the effect of addition of catalyst Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0-20%) was observed as chemical parameters. Based on the results of elemental analysis and calculation of calorific value, the optimum temperature and processing time were 270°C and 30 minute. The addition of catalyst Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dropped the calorific value of liquid product and showed fluctuates pattern. Meanwhile, the chemical compounds contained in liquid products based on GC-MS were 2,3-butanediol; acetic acid; acetone; ethanol; glycerin; phenol; 2,6-dimethoxy phenol; 2-methoxy phenol and propylene glycol. The greater of catalyst Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration increased the concentration of ethanol in liquid products, which reached about 16% mol Carbonat 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. However, the use of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> catalyst showed insignificant influence.*

**Keywords:** 2nd generation bioethanol; distillation residue; hydrothermal liquefaction

### Abstrak

*Proses hydrothermal liquefaction limbah distilasi bioetanol generasi-2 dari tandan kosong kelapa sawit difokuskan untuk mengetahui pengaruh parameter-parameter fisik dan kimia terhadap karakteristik produk cair yang dihasilkan. Untuk parameter fisik yang diamati adalah suhu (250-310°C) dan waktu proses (0-120 menit), sedangkan untuk parameter kimia akan diamati pengaruh penambahan katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0-20%). Berdasarkan hasil analisa elemental dan perhitungan nilai kalor, suhu dan waktu proses optimum adalah 270°C dan 30 menit. Penambahan katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> menyebabkan turunnya nilai kalor dari produk cair dan memperlihatkan pola yang fluktuatif. Sementara itu, senyawa kimia yang terkandung dalam produk cair berdasarkan hasil analisa GC-MS adalah 2,3-butandiol; asam asetat; aseton; etanol; gliserin; fenol; 2,6-dimetoksi fenol; 2-metoksi fenol dan propilen glikol. Semakin besar konsentrasi katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> meningkatkan konsentrasi etanol dalam produk cair, yakni mencapai sekitar 16 mol % Carbon pada 20% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Sedangkan penggunaan katalis K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tidak memberikan pengaruh yang signifikan.*

**Kata kunci:** bioetanol generasi-2; limbah distilasi; hydrothermal liquefaction

**How to Cite This Article:** Simanungkalit, S.P., Mansur, D., dan Fitriady, M.A., (2016), *Hydrothermal Liquefaction* Limbah Distilasi Bioetanol Generasi-2, *Reaktor*, 16(2), 49-56, <http://dx.doi.org/10.14710/reaktor.16.2.49-56>

## PENDAHULUAN

Ketersediaan bahan fosil semakin terbatas, namun permintaan akan bahan bakar jenis ini terus meningkat. Hal ini bakar mendorong dilakukannya eksplorasi terhadap sumber energi baru dan terbarukan untuk menggantikan energi fosil terutama pada sektor pembangkit listrik dan transportasi (Sanders dkk., 2007). Salah satu strategi dalam bidang transportasi yang dapat dilakukan adalah dengan mengembangkan biofuel seperti bioetanol yang merupakan bahan bakar yang ramah lingkungan (Reith dkk., 2002). Bioetanol merupakan bahan bakar nabati yang diperoleh dengan cara mengkonversi karbohidrat yang terkandung di dalam biomassa (seperti: limbah agro industri) dengan bantuan mikroba (Sun dan Cheng, 2002; Taherzadeh dan Karimi, 2007). Saat ini penelitian bioetanol difokuskan pada pemanfaatan biomassa lignoselulosa sebagai bahan baku (bioetanol generasi-2).

Proses produksi bioetanol generasi-2 terdiri dari pre-treatment, hidrolisis, fermentasi dan distilasi (Limayem dan Ricke, 2012). Limbah utama yang dihasilkan dalam proses produksi bioetanol generasi-2 adalah black liquor (lindi hitam) yang merupakan limbah dari proses pre-treatment serta limbah distilasi. Limbah distilasi merupakan limbah akhir dari sebuah proses bioetanol generasi-2. Komponen utama dari limbah distilasi ini adalah air, selain itu terkandung juga lignin yang tidak terdegradasi pada proses pre-treatment, mineral, larutan kimiawi yang digunakan selama proses, etanol yang tidak terdistilasi serta senyawa organik yang tidak terhidrolisis dan tidak terfermentasi (Maas dkk., 2008). Meskipun komponen utama limbah distilasi adalah air, namun tidak bisa dibuang langsung ke lingkungan karena dapat menyebabkan pencemaran air. Oleh karena itu diperlukan teknologi lanjutan untuk mengolah limbah ini menjadi material yang bernilai ekonomi.

Hingga saat ini, referensi mengenai pengolahan dan pemanfaatan limbah distilasi bioetanol generasi-2 masih sedikit sekali. Maas dkk. (2008) memisahkan limbah distilasi bioetanol dari jerami gandum menjadi 2 bagian, yakni limbah cair dan limbah padat. Limbah cair kemudian digunakan sebagai bahan baku produksi gas metan dengan proses biodegradasi anaerob sedangkan limbah padat dikeringkan dan dijadikan bahan bakar pada boiler biomassa. Salah satu metode yang dapat diterapkan pada proses pengolahan limbah distilasi bioetanol generasi-2 adalah *hydrothermal liquefaction* (HTL). Dengan menggunakan metode ini limbah distilasi dapat diproses tanpa melalui tahapan pengeringan terlebih dahulu, karena kandungan air yang sangat tinggi dalam limbah distilasi dapat digunakan sebagai pelarut (solven).

HTL merupakan proses konversi biomassa (padatan), dimana struktur biopolimer biomassa dipecah menjadi komponen cair dalam kondisi super kritik dengan kisaran suhu antara 247-374°C (Elliott dkk., 2014). Sementara itu, penggunaan katalis dalam proses HTL biomassa sudah dilakukan untuk meningkatkan efisiensi proses dan konversi biomassa

(Karagoz dkk., 2006; Ross dkk., 2010; Minowa dkk., 1995; Sun dkk., 2010). Dari sekian banyak katalis, KOH, LiOH, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> adalah jenis katalis yang paling sering digunakan (Li dkk., 2011; Xu dan Etcheverry, 2008; Wang dkk., 2013).

Dalam penelitian ini dilakukan penerapan proses HTL dalam pengolahan limbah distilasi bioetanol generasi-2 dari tandan kosong kelapa sawit. Penelitian difokuskan untuk mengetahui pengaruh parameter-parameter fisik dan kimia terhadap karakteristik produk cair yang dihasilkan. Parameter fisik yang diamati adalah suhu dan waktu proses, sedangkan untuk parameter kimia akan diamati pengaruh penambahan katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

## METODE PENELITIAN

### Bahan Baku dan Katalis

Limbah distilasi yang digunakan berasal dari *Pilot Plant* bioetanol generasi-2 berbahan baku tandan kosong kelapa sawit, yang berada di Pusat Penelitian Kimia-LIPI (PUSPIPTEK-Serpong). Limbah distilasi kemudian disedimentasi dalam botol tertutup rapat selama 72 jam untuk mengendapkan padatan yang terdapat di dalam limbah distilasi. Air pada lapisan atas kemudian dipisahkan dari lumpur (*slurry*) yang ada pada lapisan bawah hasil sedimentasi. Lumpur (*slurry*) inilah yang kemudian disebut sebagai bahan baku dalam penelitian ini. Sebelum diproses, bahan baku terlebih dahulu dianalisa kadar air menggunakan *Moisture Analyzer* (MB45, Ohaus) pada suhu 105°C selama 30 menit, serta analisa komponen menggunakan HPLC (*Waters e2695 Separation Module*) dan *Elemental Analyzer* (Truespec CHN; Leco) berdasarkan ASTM D 5373-08. Hasil analisa komponen dan komposisi bahan baku ditunjukkan dalam Tabel 1. Kadar air yang terkandung dalam bahan baku, meliputi kandungan air dan etanol yang terlarut di dalam bahan baku. Sehingga besarnya total kandungan padatan, termasuk glukosa dan silosa dalam bahan baku adalah 9,08%.

Tabel 1. Komposisi bahan baku (limbah distilasi bioetanol generasi-2)

Komponen	Konsentrasi (wt.%)
Kadar air	90,92
Etanol	2,28
Glukosa	0,94
Silosa	1,18
Komponen padat lainnya	6,96
C	5,79
H	10,85
O	83,07
N	0,29

### Proses *Hydrothermal Liquefaction*

Proses *hydrothermal liquefaction* (HTL) dilakukan dalam reaktor *autoclave* yang terbuat dari bahan *stainless steel* 304 dengan volume 280 ml dan diameter dalam 54 mm (Gambar 1). Berat bahan baku untuk setiap proses adalah ±50 gram. Untuk proses menggunakan katalis, katalis ditambahkan ke dalam

bahan baku sebanyak 5, 15, dan 20% dari total kandungan padatan yang ada di bahan baku. Setelah bahan baku dan katalis dimasukkan, reaktor ditutup rapat dan udara yang ada di dalam reaktor dibilas (*purging*) sebanyak 3 kali dengan menggunakan gas Nitrogen (N<sub>2</sub>). Kemudian reaktor dipanaskan dari suhu ruang hingga mencapai suhu proses. Variasi suhu proses dalam penelitian ini yakni 250, 270, 290 dan 310°C. Setelah suhu proses sudah tercapai, kemudian suhu dipertahankan selama waktu proses (menit). Variasi waktu proses dalam penelitian ini adalah 0, 15, 30, 60 dan 120 menit. Jika waktu proses sudah terpenuhi maka reaktor didinginkan hingga mencapai suhu ruang, agar produk proses HTL dapat diambil.

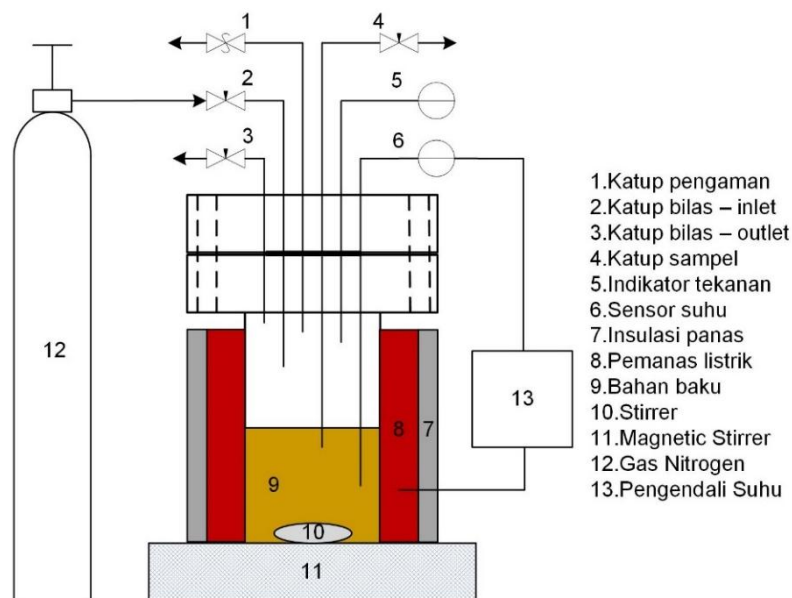
Dalam proses HTL, kandungan padatan bahan baku terdekomposisi menjadi tar dan gas pada tekanan dan suhu yang tinggi. Besarnya kandungan padatan yang terdekomposisi dinyatakan sebagai konversi dan dihitung dengan persamaan (1). Produk proses HTL berbentuk padat (*char*), cair (*tar*) dan gas. Pemisahan produk padat dan cair dilakukan dengan proses filtrasi. Produk cair (*tar*) kemudian dianalisa menggunakan *Elemental Analyzer* (Truespec CHN; Leco). Dari hasil analisa tersebut kemudian dihitung besarnya nilai kalor (HHV) produk cair berdasarkan persamaan Dulong (pers. 2) (Sun dkk., 2010). Selanjutnya, produk cair (*tar*) juga dianalisa menggunakan *Gas Chromatography-Mass Spectrometry* (GC-MS) Agilent Technologies 5977A MSD - DB WAX column (NIST mass spectral database), dengan n-

butanol sebagai internal standar. Hasil analisa GC-MS dihitung berdasarkan persentase karbon (C) dalam bahan baku dan dinyatakan dalam satuan % mol Carbon.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Suhu Proses

Pengaruh variasi suhu proses HTL terhadap karakteristik dan nilai kalor produk cair ditunjukkan pada Tabel 2. Dimana proses HTL dilakukan dengan waktu proses = 0 menit. Berdasarkan hasil yang didapatkan, semakin tinggi suhu proses maka konversi proses semakin besar. Hal ini disebabkan oleh laju dekomposisi dan pemecahan komponen lignoselulosa dari struktur matriks biomassa akan meningkat seiring dengan meningkatnya suhu (Chan dkk., 2015). Hasil analisa elemental menunjukkan dengan naiknya suhu proses menyebabkan persentase kandungan Carbon dalam produk cair cenderung menurun perlahan. Hal ini diprediksi terjadi karena peningkatan suhu menyebabkan kandungan Carbon (C) dalam produk cair terdekomposisi menjadi senyawa volatil (Valdez dkk., 2012). Berdasarkan perhitungan nilai kalor, suhu proses 270°C memiliki nilai kalor yang paling besar sehingga dianggap sebagai suhu optimum. Dengan alasan tersebut, suhu proses 270°C digunakan sebagai suhu acuan untuk proses HTL dengan variasi waktu proses.



Gambar 1. Reaktor *hydrothermal liquefaction*

$$\text{Konversi (\%)} = \frac{\text{Kandungan padatan bahan baku (gr)} - \text{Produk padat (gr)}}{\text{Kandungan padatan bahan baku (gr)}} \times 100\% \quad (1)$$

$$\text{HHV (MJ/kg)} = 0.3383C + 1.422 \left( H - \frac{O}{8} \right) \quad (2)$$

Tabel 2. Pengaruh suhu proses HTL terhadap karakterisasi produk cair

Suhu (°C)	wt%				HHV (MJ)	Konversi (%)
	C	H	O <sup>a</sup>	N		
250	2,96	11,07	85,68	0,29	1,52	64,13
270	3,00	11,23	85,54	0,23	1,77	66,99
290	2,61	11,27	85,90	0,23	1,63	70,14
310	2,44	10,55	86,79	0,22	0,40	73,49

<sup>a</sup> Dihitung berdasarkan selisih (100 - C% - H% - N%)

Tabel 3. Karakteristik produk cair (pengaruh waktu proses)

Waktu (menit)	wt%				HHV (MJ)	Konversi (%)
	C	H	O <sup>a</sup>	N		
0	3,00	11,23	85,54	0,23	1,77	66,99
15	2,93	11,13	85,76	0,19	1,57	58,52
30	2,67	11,73	85,37	0,21	2,40	59,51
60	2,55	11,72	85,51	0,22	2,33	63,61
120	2,48	11,80	85,49	0,23	2,43	64,22

<sup>a</sup> Dihitung berdasarkan selisih (100 - C% - H% - N%)

Tabel 4. Karakteristik produk cair (pengaruh penambahan katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	wt%				HHV (MJ)	Konversi (%)
	C	H	O <sup>a</sup>	N		
0	2,67	11,73	85,37	0,21	2,40	59,51
10	3,01	10,75	86,03	0,21	1,01	52,05
15	3,09	11,05	85,66	0,21	1,53	46,95
20	3,13	10,59	86,08	0,20	0,81	43,57

<sup>a</sup> Dihitung berdasarkan selisih (100 - C% - H% - N%)

Tabel 5. Karakteristik produk cair (pengaruh penambahan katalis K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%)	wt%				HHV (MJ)	Konversi (%)
	C	H	O <sup>a</sup>	N		
0	2,67	11,73	85,37	0,21	2,40	59,51
10	2,72	10,86	86,23	0,19	1,03	55,81
15	1,99	10,87	86,96	0,18	0,67	50,39
20	1,56	10,40	87,89	0,15	0,00	46,43

<sup>a</sup> Dihitung berdasarkan selisih (100 - C% - H% - N%)

### Pengaruh Waktu Proses

Karakteristik produk cair hasil proses HTL pada suhu 270°C dengan variasi waktu proses ditunjukkan dalam Tabel 3. Berdasarkan hasil analisa elemental, semakin lama waktu proses maka persentase karbon (C) dalam produk cair semakin berkurang namun dalam jumlah yang sangat sedikit. Persentase konversi cenderung naik dari waktu proses 15 sampai 120 menit. Sementara itu, hasil perhitungan nilai kalor produk cair memperlihatkan pola yang fluktuatif. Chan dkk. (2015) juga mendapatkan hasil produk cair yang fluktuatif dari proses HTL limbah padat kelapa sawit. Dari hasil yang didapat, nilai kalor tertinggi didapatkan pada saat waktu proses = 120 menit, namun besarnya tidak terlalu jauh berbeda dengan nilai kalor yang didapatkan saat waktu proses = 30 menit. Besarnya konsumsi energi yang dibutuhkan untuk waktu proses = 120 menit lebih besar daripada waktu proses = 30 menit. Dengan alasan tersebut, maka waktu proses 30 menit dianggap waktu proses optimum dan akan digunakan sebagai waktu proses acuan dalam proses HTL dengan penambahan katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

### Pengaruh Penambahan Katalis

Tabel 4 dan Tabel 5 merupakan hasil karakteristik produk cair proses HTL limbah distilasi bioetanol dengan variasi penambahan katalis alkali Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Berdasarkan hasil analisa, penambahan Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> meningkatkan persentase kandungan karbon dalam produk cair, namun tidak terjadi dengan signifikan. Hal ini bertolak belakang dengan pengaruh akibat penambahan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, dimana persentase karbon (C) cenderung berkurang.

Penambahan katalis alkali Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sama-sama menyebabkan turunnya persentase hidrogen (H). Sehingga dari hasil perhitungan, penambahan kedua katalis alkali ini menyebabkan turunnya nilai kalor produk cair. Hal ini disebabkan oleh kadar air bahan baku yang lebih dari 85% sehingga nilai kalor produk cair yang dihasilkan rendah (Yokoyama dan Matsumura, 2008). Sementara itu, pengaruh penambahan katalis alkali Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> terhadap komposisi senyawa kimia dalam produk cair ditampilkan dalam Gambar 2. Produk cair yang dihasilkan dianalisa dengan GCMS sehingga diketahui senyawa-senyawa kimia yang terkandung didalamnya. Senyawa tersebut meliputi 2,3-butandiol,

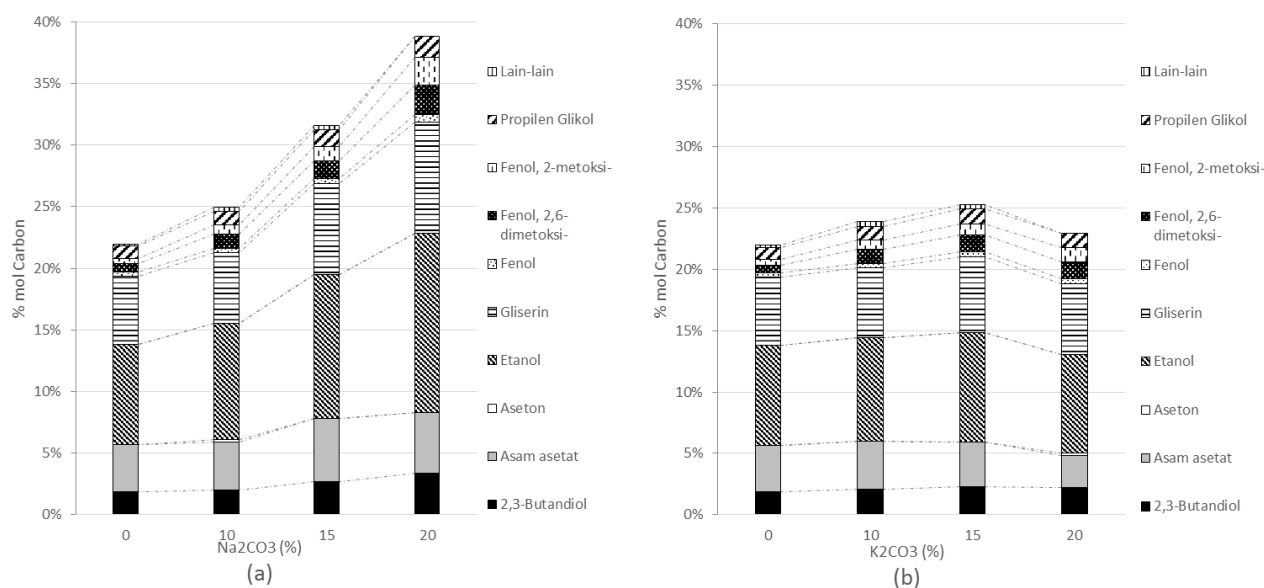
asam asetat, aseton, etanol, gliserin, fenol, 2,6-dimetoksi fenol, 2-metoksi fenol, dan propilen glikol. Dari produk cair yang dihasilkan dengan penggunaan katalis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  terlihat bahwa produksi etanol meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi katalis dan mencapai sekitar 16 mol % Carbon pada 20%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Dari hasil ini dapat dikatakan bahwa dengan memproses limbah distilasi secara *hydrothermal liquefaction*, dapat menghasilkan etanol yang terlarut di dalam produk cair dan etanol tersebut dapat menambah produksi etanol secara keseluruhan dari tandan kosong kelapa sawit. Selain etanol, senyawa kimia yang dihasilkan dalam persentase yang cukup banyak adalah gliserin, asam asetat, dan 2,3-butandiol. Gliserin atau gliserol dapat dihasilkan dari proses hidrogenolisis karbohidrat (Smith, 2012). Begitu juga halnya dengan etanol, asam asetat, dan 2,3-butanediol yang berasal dari dekomposisi karbohidrat melalui reaksi hidrolisis dimana biasanya diproduksi melalui proses fermentasi karbohidrat (Adams dan Stanier, 1945). Hal ini dapat dijelaskan dengan prinsip kerja dari subkritik air. Kondisi subkritik air adalah pada rentang suhu  $100\text{-}374^\circ\text{C}$  dan tekanan dibawah 22,1 MPa. Pada kondisi ini air berupa cairan, mempunyai konstanta dielektrik tinggi dan terjadi penurunan densitas dibanding kondisi atmosfer ( $\rho\ 25^\circ\text{C} = 1\ \text{g/ml}$ ;  $\rho\ 300^\circ\text{C} = 0,75\ \text{g/ml}$ ) sehingga menyebabkan senyawa hidrokarbon lebih mudah terlarut di dalam air. Perubahan sifat air dari polar menjadi semi polar ini disebabkan karena terjadinya peningkatan konstanta dielektrik (*relative permittivity*,  $\epsilon_r$ ), konstanta disosiasi ( $K_w$ ), dan difusi pada kondisi subkritik.

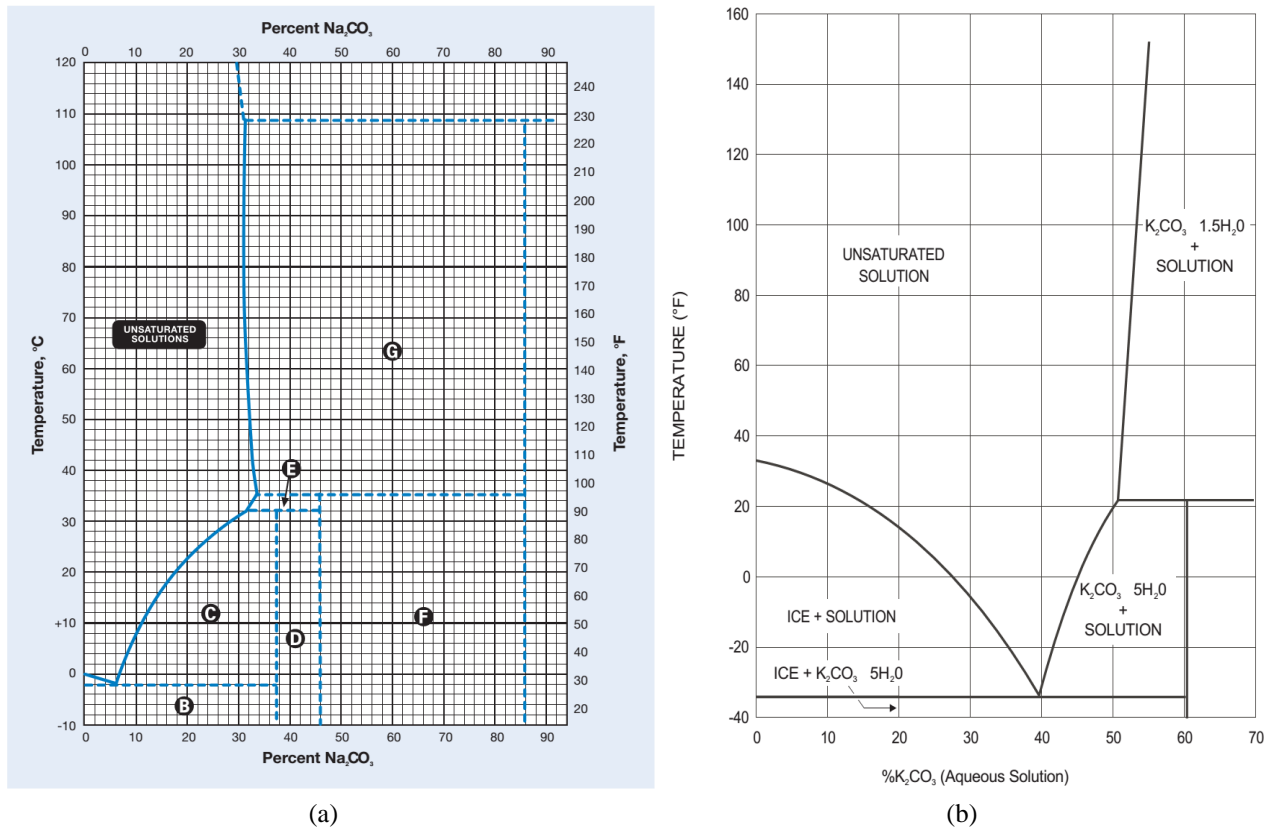
Pada proses HTL yang menggunakan katalis asam atau basa pada kondisi subkritik air, reaksi berlangsung lebih cepat karena terbentuknya ion-ion hidronium ( $\text{H}^+$ ) dan hidroksida ( $\text{OH}^-$ ) dalam

konentrasi tinggi yang berasal dari auto-ionisasi air seperti yang terlihat pada persamaan (3) (Thiruvenkadam dkk., 2015; Lachos-Perez dkk., 2016). Oleh karena itu, pada proses HTL limbah distilasi pada suhu  $270^\circ\text{C}$  dan tekanan 7 MPa, penggunaan katalis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (10-12%) menghasilkan persentase total senyawa kimia yang lebih besar daripada proses HTL tanpa menggunakan katalis ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 = 0\%$ ), seperti yang terlihat pada Gambar 2(a). Persentase total senyawa kimia yang dihasilkan meningkat dengan semakin tingginya konsentrasi  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  yang ditambahkan. Begitu juga halnya dengan penambahan katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dengan konsentrasi 10-15%, menghasilkan persentase yang sedikit lebih besar dibanding yang tidak menggunakan katalis. Akan tetapi, dengan penggunaan katalis  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sebanyak 20% tidak memberikan peningkatan yang signifikan seperti halnya  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Perbedaan persentase total senyawa kimia yang dihasilkan antara katalis  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dan  $\text{K}_2\text{CO}_3$  dapat dijelaskan sebagai berikut,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  dengan konsentrasi 10-20% terlarut sempurna di dalam air pada suhu  $8\text{-}23^\circ\text{C}$  (Gambar 3a). Begitu juga halnya dengan 10-20%  $\text{K}_2\text{CO}_3$  yang terlarut pada rentang suhu  $15\text{-}27^\circ\text{C}$ . Dimana semakin tinggi konsentrasi  $\text{K}_2\text{CO}_3$  sampai 40% maka akan terlarut pada suhu yang lebih rendah (Gambar 3b). Berdasarkan Gambar 3 tersebut dapat diasumsikan bahwa pada kondisi proses ( $T=270^\circ\text{C}$ ;  $P= 7\ \text{MPa}$ ) kedua katalis terlarut sempurna di dalam air dan terionisasi menjadi ion-ion alkali  $\text{Na}^+$  dan  $\text{K}^+$  serta  $\text{CO}_3^{2-}$  dimana ion sodium dan ion potasium terdispersi di dalam larutan. Sementara ion karbonat akan bereaksi dengan  $\text{H}^+$  dari air membentuk ion hidrogen karbonat seperti yang dapat dilihat pada persamaan reaksi (4)-(6) (Lakhanisky, 2002; Caveman, 2016).

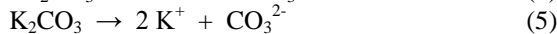
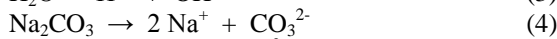


Gambar 2. Komposisi senyawa kimia produk cair (pengaruh penambahan katalis)



Gambar 3. Diagram fase larutan, (a).Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (b). K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, (Sumber: General Chemical Industrial Products, 2016; Armand Products Company, 2016).

Disosiasi air pada kondisi subkritik :



Dari teori kimia klasik tentang sifat-sifat periodik unsur dikenal ada istilah keelektronegatifan dan energi ionisasi. Berdasarkan teori ini unsur pada golongan alkali (IA) yang dapat diurutkan dari atas ke bawah menjadi H, Li, Na, K, Rb, Cs dan Fr, mempunyai keelektronegatifan yang semakin kecil ke arah Fr. Keelektronegatifan adalah kemampuan atom menarik atau menangkap elektron. Keelektronegatifan ini berbanding lurus dengan potensial ionisasi (Irfan, 1988). Artinya jika keelektronegatifan besar maka potensial ionisasi pun semakin besar. Antara Na dan K potensial ionisasi Na lebih besar dari pada K. Hal ini dapat dijadikan alasan bahwa potensial ionisasi Na pada Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lebih besar dibanding K pada K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, sehingga kemampuan untuk mendegradasi biomassa pada limbah distilasi juga lebih besar yang menghasilkan persentase total senyawa kimia yang lebih tinggi.

**KESIMPULAN**

Proses *hydrothermal liquefaction* (HTL) terhadap limbah distilasi bioetanol generasi-2 dengan kadar air 90,92% dalam reaktor *autoclave* didapatkan bahwa parameter fisik, yakni suhu proses memiliki pengaruh yang signifikan, dimana semakin besar suhu

akan meningkatkan konversi biomassa dalam proses HTL. Sementara itu, untuk parameter fisik waktu proses tidak menunjukkan pengaruh yang begitu berarti, sehingga efisiensi energi panas menjadi hal yang sangat perlu dipertimbangkan dalam pemilihan waktu proses. Untuk parameter kimia, yakni penambahan katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> didapatkan hasil bahwa penambahan katalis tersebut menyebabkan turunnya nilai kalor dari produk cair proses HTL. Di sisi lain, semakin tinggi konsentrasi katalis Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> akan meningkatkan persentase kandungan senyawa kimia dalam produk cair proses HTL. Sedangkan untuk katalis K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap kandungan senyawa kimia dalam produk cair proses HTL.

**UCAPAN TERIMA KASIH**

Penulis berterima kasih kepada Dr. Eng. Nino Rinaldi sebagai Ketua PME – PP Kimia LIPI serta kepada Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia yang mendanai penelitian ini melalui skema Riset Unggulan LIPI 2015.

**DAFTAR PUSTAKA**

Adams, G.A. and Stanier, R.Y., (1945), Production and properties of 2,3-butanediol: III. Studies on the biochemistry of carbohydrate fermentation by *Aerobacillus polymixa*, *Canadian Journal of Research*, 23b(1), pp. 1-9.

- Armand Products Company, (2016), Technical data – Properties of potassium carbonate, [http://www.armandproducts.com/pdfs/k2so3p33\\_46.pdf](http://www.armandproducts.com/pdfs/k2so3p33_46.pdf), Download 28 Maret 2016.
- Caveman, (2016), A primitive alkali: Potash, Caveman Chemistry website, <http://cavemanchemistry.com/oldcave/projects/potash/>. Download 28 Maret 2016.
- Chan, Y.H., Yusup, S., Quitain, A.T., Tan, R.R., Sasaki, M., Lam, H.L., and Uemura, Y., (2015), Effect of process parameters on hydrothermal liquefaction of oil palm biomass for bio-oil production and its life cycle assessment, *Energy Conversion and Management*, 104, pp. 180–188.
- Elliott, D.C., Biller, P., Ross, A.B., Schmidt, A.J., and Jones, S.B., (2014), Bioresource Technology Hydrothermal liquefaction of biomass : Developments from batch to continuous process, *Bioresour. Technol.*, 178, pp. 147–156.
- General Chemical Industrial Products, (2016), Soda ash – Technical & handling guide, <http://www.genchem.com/pdf/sodaashtech.pdf>, Download 28 Maret 2016.
- Irfan, A., (1988), *Penuntun pelajaran kimia berdasarkan kurikulum 1984, Disesuaikan dengan GBPP 1987, Untuk SMA*, Ganeca Exact Bandung.
- Karagöz, S., Bhaskar, T., Muto, A., and Sakata, Y., (2006), Hydrothermal upgrading of biomass: effect of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> concentration and biomass/water ratio on products distribution, *Bioresour. Technol.*, 97(1), pp. 90–98.
- Lachos-Perez, D., Martinez-Jimenez, F., Rezende, C.A., Tompsett, G., Timko, M., and Forster-Carneiro, T., (2016), Subcritical water hydrolysis of sugarcane bagasse: An approach on solid residues characterization, *Journal of Supercritical Fluids*, 108, pp. 69–78.
- Lakhanisky, T., (2002), Sodium carbonate, SIDS Initial assesment report for SIAM 15, Boston,USA. <http://www.inchem.org/documents/sids/sids/Naco.pdf>. Download 28 Maret 2016.
- Li, H., Hurley, S., and Xu, C., (2011), Liquefactions of peat in supercritical water with a novel iron catalyst, *Fuel*, 90(1), pp. 412–420.
- Limayem, A. and Ricke, S.C., (2012), Lignocellulosic biomass for bioethanol production: Current perspectives, potential issues and future prospects, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 38(4), pp. 449–467.
- Maas, R.H., Bakker, R.R., Boersma, A.R., Bisschops, I., Pels, J.R., de Jong, E., Weusthuis, R.A., and Reith, H., (2008), Pilot-scale conversion of lime-treated wheat straw into bioethanol: quality assessment of bioethanol and valorization of side streams by anaerobic digestion and combustion, *Biotechnol. Biofuels*, 1, pp. 1-13.
- Minowa, T., Murakami, M., Dote, Y., Ogi, T., and Yokoyama, S-Y, (1995), Oil production from garbage by thermochemical liquefaction. *Biomass Bioenergy*, 8(2), pp. 117–120.
- Reith, J.H., Uil den, H., Veen van, H., Laat de, W.T.A.M., Niessen, J.J., Jong de, E., Elbersen, H.W., Weusthuis, R.A., Dijken van, J.P., and Raamsdonk, L., (2002), Coproduction of bio-ethanol, electricity and heat from biomass residues, *12th European Conference and Technology Exhibition on Biomass for Energy, Industry and Climate Protection*, pp. 1118-1123.
- Ross, A.B., Biller, P., Kubacki, M.L., Li, H., Lea-Langton, A., and Jones, J.M., (2010), Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids, *Fuel*, 89(9), pp. 2234–2243.
- Sanders, J., Scott, E., Weusthuis, R.A., and Mooibroek, H., (2007), Bio-refinery as the bio-inspired process to bulk chemicals, *Macromol. Biosci.*, 7, pp. 105-117.
- Smith, P.B., (2012), Carbohydrate hydrogenolysis, Chapter 12 in Biobased monomers, polymers and materials, *American Chemical Society*, Washington DC, pp. 183–196.
- Sun, Y. and Cheng, J., (2002), Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review, *Bioresour. Technol.*, 83, pp. 1-11.
- Sun, P., Heng, M., Sun, S., and Chen. J., (2010), Direct liquefaction of paulownia in hot compressed water: influence of catalysts, *Energy*, 35(12), pp. 5421–5429.
- Taherzadeh, M.J. and Karimi, K., (2007), Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: a review, *BioRes.*, 2, pp. 472-499.
- Thiruvankadam, S., Izhar, S., Yoshida, H., Danquah, M.K., and Harun, R., (2015), Process application of Subcritical Water Extraction (SWE) for algal bio-products and biofuels production, *Applied Energy*, 154, pp. 815–828.
- Valdez, P.J., Nelson, M.C., Wang, H.Y., Lin, X.N., and Savage, P.E., (2012), Hydrothermal liquefaction of *Nannochloropsis* sp.: Systematic study of process variables and analysis of the product fractions, *Biomass and Energy*, 46, pp. 317-331.
- Wang, Y., Wang, H., Lin, H., Zheng, Y., Zhao, J., and Pelletier, A., (2013), Effects of solvents and catalysts in liquefaction of pinewood sawdust for the

production of biocrude oils, *Biomass Bioenergy*, 59, pp. 158–167.

Xu, C. and Etcheverry, T., (2008), Hydro-liquefaction of woody biomass in sub- and supercritical ethanol with iron-based catalysts, *Fuel*, 87(3), pp. 335–345.

Yokoyama, S. and Matsumura, Y., (2008), *The Asian biomass handbook*, The Japan Institute of Energy, Tokyo, pp. 21–135.