

Produksi Biodiesel Berbahan Baku *Crude Palm Oil Off Grade* : Komparasi Temperatur Pengembangan Zeolite/KI

Eka Kurniasih

*Jurusan Teknik Kimia, Politeknik Negeri Lhokseumawe
Jln. B.Aceh Medan Km.280 Buketrata 24301 INDONESIA*

ekakurniasih@pnl.ac.id

Abstrak— Katalis heterogen adalah agen percepatan reaksi yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktannya dari awal reaksi hingga akhir reaksi. Penggunaan katalis heterogen dapat memudahkan tahap separasi produk biodiesel. Katalis heterogen dapat bersumber dari sumber daya alam, seperti zeolite. Zeolite alam yang berasal dari Ujong Pancu, Aceh Besar memiliki karakter fisik berbentuk bongkahan batuan berwarna hijau kebiruan, yang menga mengandung SiO_4 dan Al_2O_3 dan impurities lainnya. Untuk mengisolasi zeolite dibutuhkan beberapa tahapan, yaitu (1) pengecilan ukuran hingga 80/100 mesh, (2) aktivasi dengan HCl 4 N selama 10 jam pada temperatur 90°C , (3) Pengembangan KI konsentrasi 0,4 M, (4) Kalsinasi. Pada proses pengembangan, faktor temperatur sangat memperangaruhi banyaknya inti aktif yang terbentuk. Dalam penelitian ini dilakukan variasi temperatur pengembangan, yaitu 30°C dan 90°C untuk mengetahui efek peningkatan temperatur terhadap karakteristik katalis yang dihasilkan. Karakteristik morfologi zeolite/KI yang teremban menunjukkan bahwa proses pemanasan memberikan efek terhadap ukuran partikel katalis zeolite/KI teremban. Katalis zeolite/KI teremban 90°C menunjukkan ukuran partikel sebesar $3,07\ \mu\text{m}$ - $22,926\ \mu\text{m}$ sedangkan zeolite/KI teremban 30°C menunjukkan ukuran partikel $2,417\ \mu\text{m}$ - $35,601\ \mu\text{m}$. Katalis zeolite/KI diujikan pada sintesa biodiesel menggunakan *fatty acid methyl ester* (FAME) yang berasal *crude palm oil off grade* menggunakan reaksi transesterifikasi. Dari hasil analisa kromatografi gas diketahui bahwa zeolite/KI yang diimpregnasi pada temperature 90°C menunjukkan selektivitas terhadap reaksi transesterifikasi dengan perolehan metil ester sebesar 67,39%, sementara zeolite/KI (30°C) menghasilkan 38,88%.

Kata kunci— Biodiesel, Katalis heterogen, Partikel, Pengembangan, Zeolite

Abstract— Heterogeneous catalysts werw reaction accelerating agents that had different phases than the reactants from the beginning of the reaction to the end of the reaction. The used of heterogeneous catalysts gave eased method for separation stage of biodiesel products. Heterogeneous catalysts can be sourced from natural resources, such as zeolite. Natural zeolite was mined from Ujong Pancu, Aceh Besar which had physical characteristics in the form of chunks of bluish green colored rocks, which contain SiO_4 and Al_2O_3 and other impurities. To isolated zeolite, several steps were needed, namely (1) size reduction to 80/100 mesh, (2) activation with HCl 4 N for 10 hours at 90°C , (3) impregnated of KI at concentration 0.4 M, (4) Calcination. In the process of development, the temperature factor greatly affects the number of active nuclei formed. In this research, variations in development temperature are 30°C and 90°C to find out the effect of increasing temperature on the characteristics of the catalyst produced. The morphological characteristics of zeolite/KI embraced indicate that the heating process has an effect on the size of the zeolite/KI catalyst particles. The zeolite/KI catalyst of 90°C shows particle size of $3.07\ \mu\text{m}$ - $22.926\ \mu\text{m}$ while the zeolite / KI of 30°C is of particle size of $2,417\ \mu\text{m}$ - $35,601\ \mu\text{m}$. The zeolite / KI catalyst tested for the synthesis of biodiesel using *fatty acid methyl ester* (FAME) derived from *crude palm oil off grade* using a transesterification reaction. From the results of gas chromatography analysis, it is known that zeolite/KI impregnated at 90°C gave the highest selectivity to transesterification with the acquisition of methyl esters of 67.39%, while zeolite/KI (30°C) gave the ester content of 38.88%

Keywords— Biodiesel, Heterogen catalyst, particle, impregnated, zeolite

I. PENDAHULUAN

Fatty Acid Methyl Ester (FAME) adalah alkil ester dari asam karboksilat rantai sedang hingga panjang dari trigliserida nabati atau hewani yang disintesa dari reaksi esterifikasi atau transesterifikasi. FAME biasa dikenal sebagai biodiesel. Pemerintah berfokus untuk menggeser penggunaan bahan bakar fosil menuju bahan bakar terbarukan, salah satunya biodiesel. Karena karakteristik fisika dari biodiesel mendekati karakteristik fisika dari bahan bakar fosil, khususnya diesel. Dalam penggunaannya sebagai bahan bakar, biodiesel masih harus diblending dengan bahan bakar fosil, misalnya B20 (20% biodiesel yang diblending dengan 80% bahan bakar fosil). Target akhirnya adalah penggunaan 100% biodiesel sebagai bahan bakar kendaraan ataupun industri.

Biodiesel diproduksi melalui reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dipercepat menggunakan katalis. Jenis katalis yang umum digunakan adalah katalis homogen baik itu asam ataupun basa. Jenis katalis homogen asam antara lain HCl, H_2SO_4 yang sangat diminati karena sifat higroskopisnya, CH_3COOH . Katalis homogeny basa yaitu KOH, CaOH dan NaOH yang lebih diminati karena kereaktifannya yang lebih tinggi dari senyawa basa lainnya.

Produksi biodiesel menggunakan katalis homogen memiliki kelemahan, seperti pembentukan sabun, pemisahan biodiesel dari katalis sangat kompleks. Untuk mengatasi kerugian, pemanfaatan katalis heterogen dalam produksi biodiesel dikembangkan. Katalis heterogen sangat mudah dipisahkan dari biodiesel dan dapat digunakan kembali. Selain itu, produksi biodiesel dengan menggunakan katalis heterogen tidak menemukan pembentukan sabun [1-3 dalam 4].

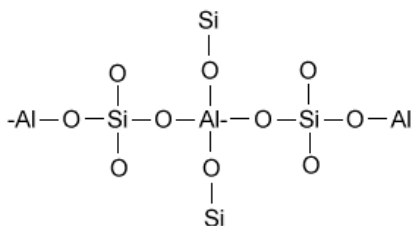
Katalis heterogen yang digunakan antara lain CaO, ZnO, SrO_2 . Selain itu terdapat katalis heterogen yang disintesa dengan metode kombinasi dengan senyawa lain. Impregnasi adalah salah satu metode untuk mengkombinasi dua (senyawa logam) atau lebih senyawa menjadi satu katalis. Untuk mengkombinasi katalis, dibutuhkan suatu material yang bertindak sebagai support. Material support biasanya berfas padat. Sifat padatan yang dipertimbangkan dalam pemilihan support adalah kekuatan mekanik, kestabilan pada rentang kondisi reaksi, luas permukaan yang besar, porositas, harga tidak terlalu mahal dan inert. Pemilihan jenis support sangat penting dalam sintesa katalis heterogen. Contoh support yang paling banyak digunakan adalah alumina, silica alumina, karbon, zeolite. [5]

Tujuan penggunaan support adalah mendapatkan penyebaran material katalis yang optimum sehingga luas

permukaan reaksi lebih besar. Cara ini dapat menghasilkan katalis dengan efisiensi yang tinggi, luas permukaan spesifik logam maksimum, menaikkan stabilitas termal sehingga waktu hidup katalis menjadi lebih lama dan menghasilkan katalis yang dapat diregenerasi. Tetapi pada beberapa reaksi katalitik, support juga dapat memiliki aktifitas katalitik sehingga baik support maupun logam aktif dapat mempercepat reaksi.

Prinsip impregnasi adalah Prinsip impregnasi adalah memasukkan katalis logam secara paksa ke dalam rongga-rongga support dengan cara merendam support ke dalam precursor logam aktif disertai dengan pengadukan dan pemanasan. Metode impregnasi terbagi dua, yaitu : (1) impregnasi kering, (2) impregnasi basah. Pada impregnasi kering, material yang diimpregnasi dijaga tetap dalam keadaan kering, volume larutan fasa aktif sebanding dengan volume pori support, berkisar 1-1,2 kali dari volume pori support, sehingga jumlah larutan prekursor dengan pori tersedia pada pengembangan adalah sama. Sedangkan impregnasi basah lebih banyak dibandingkan dengan metode kering, sehingga garam lebih mudah bermigrasi ke dalam larutan pori support.

Pada penelitian ini digunakan, zeolite alam sebagai material support. Mineral zeolit adalah kelompok mineral aluminium silikat terhidrasi $L_mAl_xSi_yO_z.nH_2O$, dari logam alkali dan alkali tanah (terutama Ca, dan Na), m, x, y, dan z merupakan bilangan 2 hingga 10, n koefisien dari H_2O , serta L adalah logam. Zeolit secara empiris ditulis $(M^+, M^{2+})Al_2O_3.SiO_2.zH_2O$, M^+ berupa Na atau K dan M^{2+} berupa magnesium, kalsium, atau besi. Litium, stronsium atau barium dalam jumlah kecil dapat menggantikan M^+ atau M^{2+} , g dan z bilangan koefisien. Beberapa jenis zeolit berwarna putih, kebiruan, kemerahan, coklat, atau warna lainnya karena hadirnya oksida besi atau logam lainnya. Densitas zeolit antara 2,0 – 2,3 g/cm³, dengan bentuk halus dan lunak. Kilap yang dimiliki bermacam-macam. Struktur zeolit dapat dibedakan dalam tiga komponen yaitu rangka aluminosilikat, ruang kosong saling berhubungan yang berisi kation logam, dan molekul air dalam fase *occluded* [6 dalam 7].



Gambar 1. Struktur Dasar Dari Zeolite

Zeolite alam yang digunakan berasal dari daerah Ujung pancu, Aceh Besar yang berbentuk bongkahan batuan. Sebelum digunakan sebagai katalis, zeolite alam diaktivasi dengan asam kuat, dan dilakukan pengembangan senyawa logam KI konsentrasi 0,4 M pada temperature 30°C dan 90°C.

II. METODOLOGI PENELITIAN

Sintesa katalis heterogen zeolite/KI teremban ini dilaksanakan melalui beberapa tahapan, yaitu (1) pengecilan ukuran, (2) aktivasi dengan HCl 4N, (3) Impregnasi dengan KI, (4) aplikasi untuk produksi biodiesel dari FAME yang berasal dari crude palm oil off grade

Bahan

Zeolite alam yang berasal dari Ujong Pancu, Aceh besar, HCl 37% (pa), aquadest, KI (pa), meti ester dari crude palm oil off grade

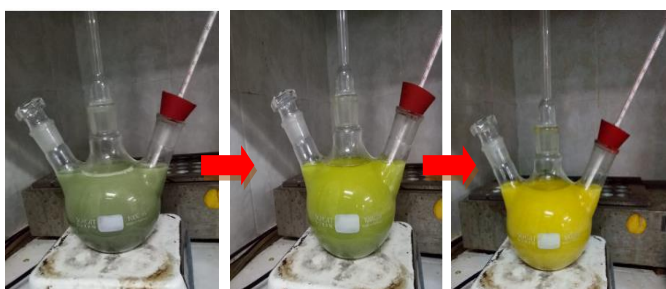
Peralatan

Untuk pengecilan ukuran digunakan crusher dan ayakan, dan *reaktor glass* leher 3 lengkap dengan kondensor, filter buchner

Prosedur Penelitian

Aktivasi Zeolite

Sintesa katalis heterogen zeolite/KIawali dengan mengecilkan ukuran bongkahan batuan zeolite menjadi bentuk serbuk pada 80/100 mesh. Selanjutnya serbuk zeolite diaktivasi menggunakan larutan asam kuat HCl 4 N selama 10 jam pada temperature 90°C. Selama proses aktivasi berlangsung, terjadi pelepasan ion Fe^{2+} sehingga warna larutan berubah dari hijau kebiruan menjadi kuning cerah. Ion Fe^{2+} berasal dari tanah, karena zeolite yang digunakan bersumber dari pegunungan.



Gambar 2. Perubahan Warna Zeolite Pada Saat Aktivasi dengan HCl 4 M

Menurut [8], zeolit alam yang diaktivasi dengan cara diasamkan menggunakan HCl bertujuan untuk menghilangkan senyawa anorganik yang menutup pori-pori pada zeolit serta mengurangi jumlah kation dalam zeolit. Pada proses aktivasi, ion H^+ akan mengurai ikatan atom Al yang berada pada struktur zeolit. Ion H^+ ini akan menyerang atom oksigen yang terikat pada Si dan Al. Berdasarkan harga energi disosiasi ikatan Al-O (116 kJmol⁻¹) jauh lebih rendah dibandingkan energi disosiasi katan Si-O (190 kJmol⁻¹), maka ikatan Al-O jauh lebih mudah terurai dibandingkan Si-O. Sehingga ion H^+ akan cenderung menyebabkan terjadinya pemutusan ikatan Al-O dan akan terbentuk gugus silanol.

Serbuk zeolite teraktivasi kemudian difilter menggunakan Buchner untuk mempercepat proses. Selama proses filtrasi, dilakukan pencucian dengan aquadest hingga pH air pencucian 6-7. Selanjutnya serbuk zeolite dikeringkan menggunakan oven pada temperature 105°C-110°C.



Gambar 3. Proses Filtrasi Dan Serbuk Zeolite Setelah Pengeringan

Serbuk zeolite yang telah dikeringkan harus disimpan didalam desikator untuk menghindari proses adsorpsi uap air bebas kedalam pori zeolite. Sebab adsorpsi uap air kedalam pori zeolite dapat menurunkan sifat katalitik zeolite.

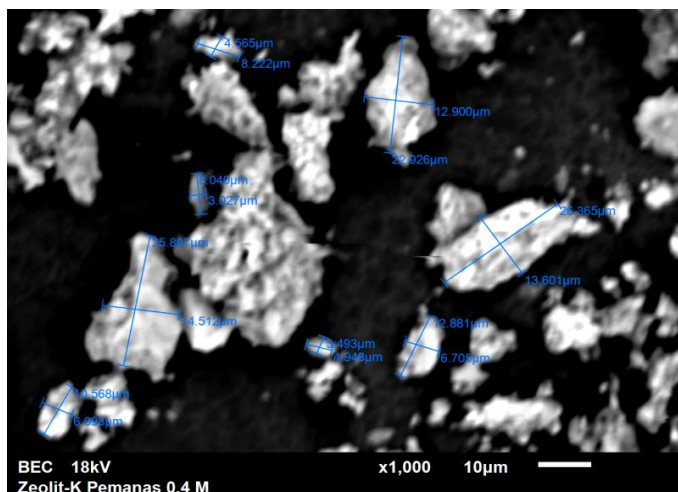
Zeolite teraktivasi selanjutnya diimpregnasi menggunakan larutan KI 0,4 M selama 2 jam dengan rasio serbuk zeolite : larutan KI (1:1) b/v. Proses impregnasi dilakukan pada dua temperature berbeda yaitu 30°C (temperatur ruang) dan 90°C. Setelah proses impregnasi, dilakukan proses kalsinasi untuk mengikat senyawa KI kedalam pori zeolite lebih kuat lagi sehingga mengakibatkan terbentuknya active site dari zeolite sebagai katalis. Proses kalsinasi dilakukan pada temperatur 600°C selama 4 jam didalam furnace.

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

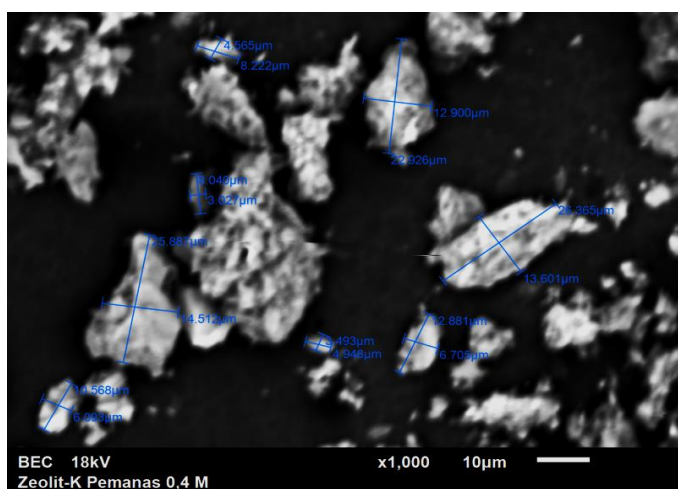
Proses impregnasi adalah salah satu metode untuk memperbaiki kinerja suatu material yang memiliki sifat katalitik seperti zeolite. Pengembangan senyawa logam KI kedalam zeolite bertujuan untuk meningkatkan sifat katalitik dari zeolite itu sendiri.

a. Pengaruh Temperatur Terhadap Morfologi Zeolite/KI

Variasi temperature pengembangan dilakukan untuk mengetahui signifikansi dari perubahan temperature terhadap morfologi dan selektivitas dari katalis zeolite/KI. Dari hasil penelitian menunjukkan adanya perbedaan ukuran partikel zeolite akibat pengaruh dari variasi temperatur impregnasi.



(a)



(b)

Gambar 4. Karakteristik Morfologi Dari Zeolite/KI Teremban (a) 90°C, (b) 30°C

Katalis zeolite/KI yang diimpregnasi dengan KI 0.4 M (90°C) menunjukkan ukuran partikel sebesar 3,07 μm-22,926

μm sedangkan zeolite/KI 0,4 M (30°C) menunjukkan ukuran partikel 2,417 μm-35,601 μm. Walaupun ukuran partikel terdapat pada zeolite/KI (30°C) tetapi sebaran ukuran partikel lebih homogen pada pengembangan 90°C. Dalam hal ini menunjukkan bahwa keseragaman partikel dipengaruhi oleh temperatur pengembangan (impregnasi). Temperatur pengembangan KI yang lebih tinggi menyebabkan molekul KI lebih aktif dan reaktif dalam mengisi pori-pori zeolite

Morfologi permukaan dari zeolite/KI yang dihasilkan menunjukkan adanya gumpalan-gumpalan yang menyelimuti partikel zeolite, yang menunjukkan bahwa senyawa impregnator telah mengisi pori-pori dari zeolite. Keadaan morfologi permukaan ini juga ditemui pada penelitian sebelumnya [9] yang menunjukkan adanya gumpalan yang menyelimuti zeolite alam. Dalam sintesisnya juga menggunakan HCl sebagai aktivator.

Dari pengukuran diameter partikel zeolite/KI diketahui bahwa kedua jenis perlakuan temperature impregnasi telah menghasilkan zeolite/KI dengan ukuran mikro (μm). Selain itu proses impregnasi yang dilakukan dengan metode refluks dapat menghasilkan ukuran mikro pada partikel zeolite/KI.

b. Selektivitas Katalis Zeolite/KI Teremban Pada Reaksi Transesterifikasi

Katalis zeolite/KI teremban diujikan pada reaksi transesterifikasi untuk mengoptimalkan perolehan metil ester dari reaksi sebelumnya. Sebanyak 150 ml *fatty acid metil ester* (FAME) direaksikan dengan metanol dengan penambahan katalis zeolite/KI teremban sebesar 2,5% (b/v) untuk masing variasi temperature pengembangan. Proses transesterifikasi berlangsung selama 120 menit, temperatur 65°C. Reaksi transesterifikasi adalah reaksi reversible yang lambat, maka untuk mempercepat reaksi selain menambahkan katalis juga harus menggeser konstanta kesetimbangan reaksi kekanan dengan menggunakan reaktan berlebih. Pada penelitian ini rasio metanol yang digunakan adalah 1:10 (mol). Dari hasil penelitian diketahui, bahwa zeolite/KI (90°C) memiliki selektivitas yang lebih tinggi dari pada zeolite/KI (30°C). Hal ini disebabkan oleh partikel zeolite/KI (90°C) yang lebih seragam sehingga kontak antara reaktan dengan sisi aktif lebih homogeny dan lebih banyak terjadi dibandingkan dengan zeolite/KI (30°C) yang kurang homogen. Pada saat berlangsung transesterifikasi, zeolite/KI (30°C) membentuk *sludge* (seperti lumpur) yang lebih kental dari pada zeolite/KI (90°C). Hal ini dimungkin oleh meleburnya partikel zeolite/KI (30°C) pada saat reaksi dan proses pengadukan. Partikel yang melebur ini lebih banyak mengandung zeolite dibandingkan *active site* zeolite. *Sludge* yang terbentuk ini mengganggu homogenitas dari campuran reaktan sehingga kontak antara katalis zeolite/KI dengan reaktan sangat rendah, sehingga percepatan pembentukan metil ester juga sangat rendah.

Selama 120 menit, campuran diaduk dengan kecepatan tetap 400 rpm. Semakin lam waktu reaksi, proses pengadukan lebih mudah terjadi untuk biodiesel yang dikatalisis oleh zeolite/KI (90°C). Hal ini disebabkan oleh semakin meningkatnya kandungan ester yang terbentuk sehingga menurunkan densitas dan visositas campuran. Berbeda hal nya dengan biodiesel yang dikatalisis dengan zeolite/KI (30°C) yang tidak mengalami perubahan signifikan sepanjang 120 menit reaksi transesterifikasi berlangsung. Berhasilnya suatu reaksi transesterifikasi dapat dilihat dari menurunnya dnsitas dan viskositas suatu senyawa. Sebab tujuan utama dari reaksi ini adalah menurunkan densitas dan viskositas trigliserida

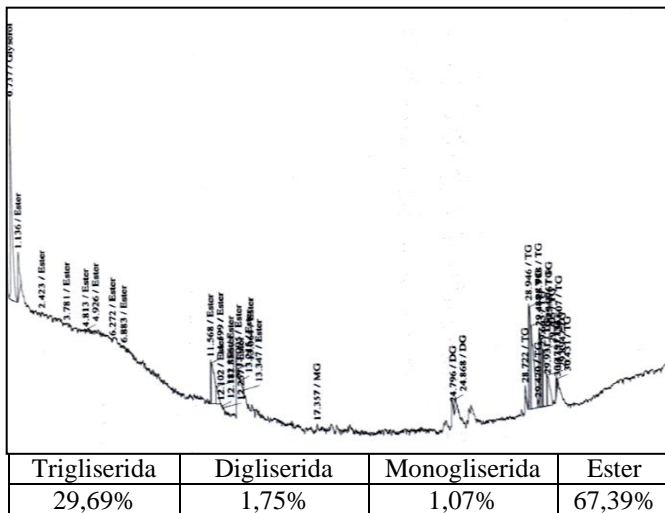
menjadi metil ester sehingga dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel.

Diakhir reaksi, katalis zeolite/KI yang dipisahkan dari prodk dengan teknik dekantasi. Densitas dan viskositas biodiesel yang dihasilkan dianalisa menggunakan densitometer dan viscosimeter.

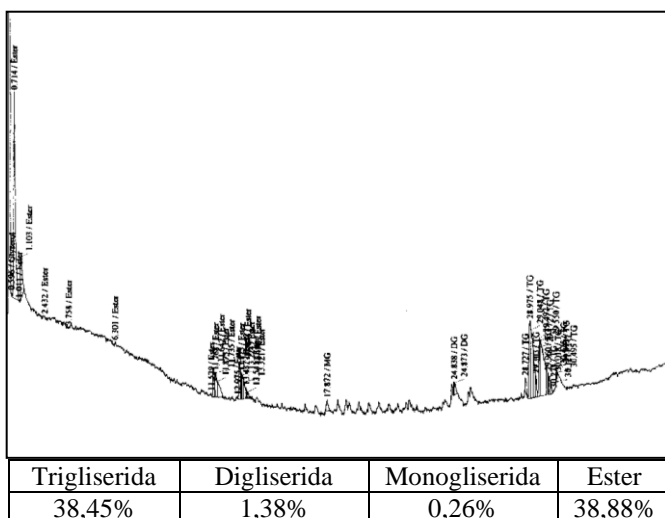
Tabel 1. Perubahan Sifat Fisika Biodiesel

Parameter	FAME	Biodiesel (Zeolit/KI 90°C)	Biodiesel (Zeolit/KI 30°C)
Densitas g/cm^3	0,89	0,86	0,88
Viskositas Kinematik (cm^2/s)	7,4	6,5	6,8
Warna	orange	Coklat	Coklat

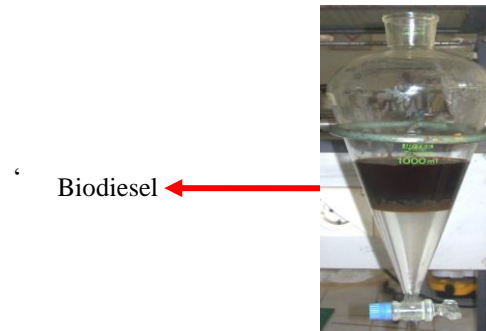
Biodiesel yang dihasilkan dikonfirmasi menggunakan GCMS (Agilent, column Db 5 ht) dan diketahui bahwa biodiesel yang dikatalisis menggunakan zeolite/KI (90°C) menghasilkan metil ester sebesar 67,39%, sementara zeolite/KI (30°C) menghasilkan 38,88%. Tetapi dari hasil reaksi pembentukan metil ester belum sempurna karena masih terdapat unreacted oil, monogliserida dan trigliserida yang belum terkonversi.



Gambar 5. Kromatogram Biodiesel Dengan Katalis Zeolite/KI Pengembanan 90°C



Gambar 6. Kromatogram Biodiesel Dengan Katalis Zeolite/KI Pengembanan 30°C



Gambar 7. Produk Biodiesel

Dari hasil kromatografi gas dapat dilihat bahwa peak-peak yang terbentuk sangat padat terdeteksi pada biodiesel (zeolite/KI 90°C). Hal ini menunjukkan konsentrasi ester yang cukup tinggi didalam campuran tersebut. Berbeda halnya dengan kromatogram untuk biodiesel (zeolite/KI 30°C) yang menunjukkan peak yang sedikit terdeteksi diawal, sebab konsnetrasi ester yang terbentuk lebih rendah.

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian terbukti bahwa temperatur impregnasi berpengaruh terhadap morfologi katalis zeolite/KI yang terbentuk. Berdasarkan ukuran partikel, zeolite/KI teremban (90°C) memberikan ukuran partikel yang lebih seragam dan memberikan selektifitas pada reaksi transesterifikasi lebih tinggi dari katalis zeolite/KI pengembanan 30°C.

REFERENSI

- [1] Krawczyk T 1996 Biodiesel-Alternative fuel makes in road but hurdles remain INFORM 7 pp 801-829.
- [2] Kalam M A and Masjuki H H 2002 Biodiesel from palmoil-an analysis of itsproperties and potential Biomass and Bioenergy 23 p 471-479
- [3] Dennis Y C, Xuan W and M K H Leung. 2009. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification Applied Energy 87 2010 1083-1095
- [4] Wicaksono, Adit Rizky Wicaksono, Firdaus, Hakim Firdaus dan Okvitarini, Ndaru.2016. Synthesis H-Zeolite catalyst by impregnation KI/KIO3 and performance test catalyst for biodiesel production. IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 107 (2016) 012044 doi:10.1088/1757-899X/107/1/012044
- [5] Wendri, Tio Putra., Arief Syukri. 2016. Pembuatan Katalis Dengan Metode Impregnasi. https://www.academia.edu/30227682/Metode_Impregnasi_Katalis
- [6] Harben, P.W. dan Kuzvart, M. 1996. Industrial Minerals: A Global Geology. Industrial Minerals Information Ltd, Metal Bulletin PLC. London.
- [7] Budi Rianto, Lalang, Amalia, Suci, Khalifah, Susi Nurul. 2012. Pengaruh Impregnasi Logam Titanium Pada Zeolit Alam Malang Terhadap Luas Permukaan Zeolit. Alchemy, Vol. 2 No. 1 Oktober 2012, Hal. 58-67
- [8] Harjanti, R.S., 2008. Jurnal Rekayasa Proses, 2(1) 28-32.
- [9] Ramadhani, Dimas Gilang, Fatimah,Nur Fitri, sarjono, Alfian Wahyu, Setyoko, Heri, dan Nuhayati, Nanik Dwi. 2017. Sintesis Ni/Zeolit Alam Teraktivasi Asam Sebagai Katalis Pada Biodiesel Minyak Biji Ketapang. Jurnal Kimia Dan Pendidikan Kimia, Vol 2, No 1, ISSN 2503-4146, ISSN 2503-4154 (online)