

APLIKASI KATALIS PADAT DALAM PRODUKSI BIODIESEL

APPLICATION SOLID CATALYST IN BIODIESEL PRODUCTION

Vivi Sisca*, (sisca_vivi@yahoo.com)

Jurusan Kimia Universitas Andalas
Universitas Andalas padang

Abstrack

The depletion of petroleum reserves and rising petroleum prices resulted in the diversion of alternative fuels that are renewable resources such as biodiesel. Biodiesel production is currently derived from vegetable oils using liquid catalysts. The use of solid catalysts solves problems related to costly separation and corrosion methods, resulting in cleaner products and greatly reduces the cost of producing biodiesel. In this paper, it is reviewed the development of solid catalyst and its catalytic activity. transesterification and esterification reactions simultaneously can be performed by solid catalysts in converting oils with low amounts of free high fatty acids. This paper discusses parameters that affect biodiesel.

Key word : Biodiesel; Heterogeneous Catalyst; Solid Acid; Transesterification; Esterification

Abstrak

Menipisnya cadangan minyak bumi dan kenaikan harga minyak bumi mengakibatkan pengalihan bahan bakar alternatif yang merupakan sumber daya terbarukan seperti biodiesel. Produksi biodiesel saat ini berasal dari minyak nabati dengan menggunakan katalis cair. Penggunaan katalis padat mampu memecahkan masalah terkait metode pemisahan dan korosi yang mahal, menghasilkan produk yang lebih bersih serta sangat mengurangi biaya produksi biodiesel. Pada Tulisan ini, ditinjau kembali pengembangan katalis padat dan aktivitas katalitiknya. reaksi transesterifikasi dan esterifikasiseacara simultan mampu dilakukan oleh katalis padat dalam mengubah minyak dengan jumlah asam lemak bebas yang tinggi kualitas rendah . Makalah ini membahas parameter yang mempengaruhi biodiesel.

Kata kunci : Biodiesel; Katalis heterogen; Asam padat; Transesterifikasi; Esterifikasi

PENDAHULUAN

Menipisnya cadangan minyak bumi di dunia menjadi perhatian yang sangat serius dari berbagai kalangan. Diperkirakan beberapa tahun kedepan cadangan minyak bumi akan habis sehingga diperlukan bahan bakar alternatif yang bersifat dapat diperbaharui (renewable resources) sebagai pengganti minyak bumi. Salah satu solusinya adalah biodiesel yang merupakan bahan bakar cair turunan dari minyak tanaman dan lemak hewan (Helwani, dkk., 2009, Sharma, dkk., 2008, Zabeti, dkk., 2009).

Sifat fisika dan kimia Biodiesel mirip dengan minyak diesel (Helwani, dkk., 2009). Tetapi, biodiesel memiliki keunggulan

dibandingkan dengan minyak diesel yaitu: merupakan sumber daya energi terbarukan (renewable energy), tidak bersifat toksik, ramah lingkungan karena bahan baku tidak mengandung sulfur serta emisi (CO_x dan particular matter) rendah, cetane number tinggi, viskositas tinggi, dan memiliki sifat pelumasan baik, tidak perlu modifikasi mesin, dan campuran biodiesel dan bahan bakar diesel dapat meningkatkan efisiensi mesin (Murugesan, dkk., 2008a).

Transesterifikasi trigliserida (TGs) menggunakan metanol merupakan reaksi utama dalam sintesis biodiesel yang menghasilkan senyawa kimia fatty acid methyl ester (biodiesel). Ada tiga jenis katalis yang digunakan untuk

membuat biodiesel dari trigliserida menggunakan alkohol, yaitu katalis asam, katalis basa, dan enzim (Gao, dkk., 2010). Alkohol yang biasanya digunakan adalah metanol karena harganya lebih murah dan mempunyai keunggulan dilihat dari sifat fisika dan kimianya yaitu lebih polar dan rantai karbonnya lebih pendek dibandingkan etanol (Helwani, dkk., 2009). Katalis asam maupun basa dapat berupa homogen atau heterogen. Sebagian besar produksi biodiesel Di seluruh dunia menggunakan katalis homogen, yang bersifat korosif dan tidak dapat digunakan kembali dan menghasilkan limbah yang perlu dinetralkan, oleh karena itu, meningkatkan keseluruhan biaya dan menyebabkan masalah lingkungan

Umumnya, katalis homogen yang digunakan pada proses produksi biodiesel dengan transesterifikasi trigliserida dan metanol adalah NaOH, KOH, atau metoksidanya, H₂SO₄, dan HCl. Katalis ini susah dipisahkan, dapat merusak lingkungan, bersifat korosif, dan menghasilkan limbah beracun (Guan, dkk., 2009, Helwani, dkk., 2009, Yan, dkk., 2009). Penggunaan katalis heterogen memberikan banyak keuntungan antara lain mudah dipisahkan dari produknya melalui filtrasi karena fasanya berbeda dengan produknya, mudah diregenerasi, dapat digunakan kembali, tidak menghasilkan sabun jika bereaksi dengan FFA, lebih ramah lingkungan, lebih murah, dan tidak bersifat korosif (Guan, dkk., 2009, Georgianni, dkk., 2009).

Teknologi yang digunakan dalam produksi biodiesel

Sebagian besar biodiesel yang diproduksi berasal dari transesterifikasi minyak nabati, lemak hewani, dan lemak olahan melalui penambahan metanol (atau alkohol lainnya) dan katalis, menghasilkan gliserol. Bahan mengandung trigliserida, asam lemak bebas, dan kontaminan lainnya tergantung pada hasil prosesnya. Katalis yang paling umum dalam produksi biodiesel adalah katalis homogen seperti natrium hidroksida dan kalium hidroksida. Keuntungan menggunakan katalis tersebut reaksi berlangsung pada tingkat yang jauh lebih tinggi dan kurang korosif daripada katalis asam homogen (H₂SO₄). katalis dapat bekerjapada rentang 0,3% sampai sekitar 1,5%. Setelah reaksi, katalis harus dinetralkan dan dicuci dengan banyak air untuk mengeluarkan garam yang dihasilkan (Ma & hanna, 1999, Fredman dkk, 1986). Reaksi dilakukan dengan menggunakan batch, reaktor tangki yang diaduk dengan suhu

sekitar 65 ° C. Telah di lakukan penelitian Rasio alkohol terhadap trigliserida dari 4: 1 sampai 20: 1 (mol: mol), dengan rasio 6: 1 yang paling umum. Alkohol utama yang digunakan dalam produksi biodiesel adalah metanol karena biaya dan ketersediaannya yang mudah (Zhang dkk, 2003). Meskipun katalis homogen yang mengkatalisis proses produksi biodiesel relatif cepat, dan menunjukkan hasil tinggi, harganya murah dibandingkan dengan produk petrodiesel karena bahan baku yang digunakan dan katalis tidak dapat diperbaharui setelah reaksi. Pilihan lemak atau minyak yang akan digunakan dalam memproduksi biodiesel tergantung pada proses dan biaya bahan baku dan hasil buangnya. Minyak berkualitas rendah mengandung kadar asam lemak bebas yang tinggi (FFA) dan air. FFA yang ada pada bahan baku akan bereaksi dengan katalis homogen untuk menonaktifkan katalis dan terbentuknya hasil samping sabun yang tidak diinginkan. Adanya air dalam campuran reaksi juga menyebabkan penonaktifan katalis homogen. (Ma & Hanna , 1999), menyatakan bahwa air harus dijagadi bawah 0,06% dan FFA harus disimpan di bawah 0,5 wt% untuk mendapatkan konversi terbaik. Untuk mengurangi biaya produksi biodiesel, beberapa peneliti melakukan penelitian menggunakan katalis padat dan minyak berkualitas rendah seperti sisa minyak dari bahan limbah (Mat dkk, 2011). Produksi biodiesel yang menggunakan katalis padat biaya produksinya lebih rendah karena sifat katalis yang dapat digunakan kembali untuk bahan baku berkualitas rendah (Lopez dkk, 2005).

Katalis padat

Katalis padat adalah alternatif katalis dalam transesterifikasi minyak nabati untuk produksi biodiesel karena katalis padat tidak akan larut dalam campuran reaktan, sehingga menghilangkan masalah pemisahan pada proses homogen. Penggantian katalis homogen dikarenakan teknis yang sulit dan banyaknya limbah di netralisasi selama proses. Katalis homogen diharapkan dapat diganti dengan katalis padat karena alasan ekonomi dan lingkungan. Penelitian dan pengembangan katalis basa padat pada umumnya memiliki keunggulan dibandingkan asam padat (Hattori, 2001).

katalis padat untuk produksi biodiesel

Pengembangan katalis padat untuk produksi biodiesel telah banyak dijelaskan dalam jurnal ilmiah yang mencakup penggunaan

karbonat dan hidrokarbonat dari logam alkali; oksida logam alkali; hidroksida logam alkali; resin anionik dan zeolit. Padatan mengkatalisis reaksi dengan menyumbangkan elektron. Tabel 1 menunjukkan katalis padat yang digunakan dalam produksi biodiesel. Beberapa katalis memperlihatkan aktivitas katalitik yang baik sama dengan katalis homogen. Namun, katalis padat tidak digunakan pada industri, karena kurangnya pengetahuan teknis dan ilmiah yang berkaitan dengan sifatnya, sebagian besar penelitiannya didasarkan pada reaktor batch skala kecil. Kinerja basa padat seperti cesium di tukar sodium zeolit (NaCsX), hidrotalsit ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_{16}\cdot 4(\text{H}_2\text{O})$), Barium hidroksida ($\text{Ba}(\text{OH})_2$) dan MgO telah diteliti oleh Leclercq dkk. [9]. Terlihat bahwa sifat yang kuat diperlukan untuk melakukan reaksi sintesis biodiesel. Beberapa katalis padat seperti oksida logam alkali tanah (CaO , BaO) dan hidroksida logam alkali tanah ($\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$) sebagian larut dalam air dan alkohol yang ikut dalam produk akhir biodiesel.

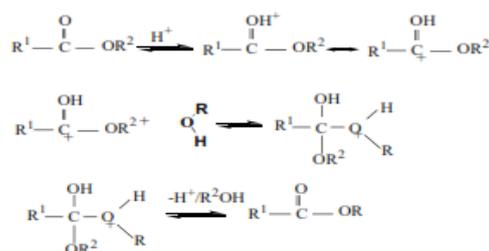
(Mazzochia dkk, 2004) menegaskan bahwa $\text{Ba}(\text{OH})_2$ sedikit larut dalam reaksi dimana biodiesel dan gliserin yang dihasilkan masing-masing mengandung 0,06% dan 0,25% barium. (Suppes et al, 2004) melakukan produksi biodiesel dengan menggunakan zeolit yaitu NaX , NaY faujasit, NaX bercampur kalium (KX), pertukaran cesium NaX (CsX), dan zeolit ETS-10. Kekuatan zeolit yang dipertukarkan ion logam meningkat dengan meningkatnya sifat elektroforesis kation. Oklusi gugus oksida logam alkali dalam ruang zeolit menghasilkan peningkatan dasar bahan. (Loterio dkk, 2006) menyatakan bahwa penggunaan zeolit ETS-10 memperlihatkan konversi biodiesel 80% bila dilakukan pada suhu 60°C dan setelah 24 jam. Mereka juga menjelaskan pencucian ETS-10 ke dalam campuran reaksi. (Helwani dkk, 2009) menjelaskan bahwa oksida alkali tanah adalah padatan potensial untuk digunakan dalam transesterifikasi trigliserida. Asal-usul dioksida alkali tanah dihasilkan oleh adanya pasangan ion $\text{M}^{2+} - \text{O}^{2-}$ ion pada koordinasi yang berbeda. Kekuatan kelompok II oksida dan hidroksida meningkat dengan urutan sebagai berikut; $\text{Mg} < \text{Ca} < \text{Sr} < \text{Ba}$. Basa turunan Ca paling menjanjikan karena harganya lebih murah dan menunjukkan kelarutan metanol rendah. (Gryglewicz, 1999) menguji kinerja CaO , MgO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, dan $\text{Ba}(\text{OH})_2$ untuk produksi biodiesel pada suhu reaksi 65°C . Hasil penelitian menunjukkan bahwa $\text{Ba}(\text{OH})_2$ menunjukkan

kinerja yang baik meskipun dilarutkan dalam metanol.

Dijelaskan bahwa CaO dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bereaksi dengan metanol untuk membentuk kalsium metoksida di permukaan. Dijelaskan juga CaO dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ bereaksi dengan metanol membentuk kalsium metoksida di permukaan. Ion kalsium metoksida mengkatalisis ion metoksida yang terbentuk oleh NaOH , namun dengan aktivitas katalitik rendah. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ tidak dapat mengkatalisis reaksi, MgO merupakan katalis tidak aktif. Kinerja CaO adalah 3 - 4 kali lebih lambat dari pada NaOH , memberikan konversi 90% dalam 2,5 jam. Telah dijelaskan bahwa jika CaO digunakan kembali untuk beberapa berjalan tanpa penonaktifan yang signifikan, sehingga CaO akan hilang (Granados, et all 2007). Reaksi katalitik dihasilkan atas keikutsertaan katalis heterogen dan homogen dalam pembentukan spesies aktif yang dilepaskan. Aktivitas katalitik yang dihasilkan dari alumina dengan garam logam alkali juga telah diteliti. (Kim et all, 2004) menggunakan $\text{Na}/\text{NaOH} / \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, padat, untuk transesterifikasi minyak nabati menjadi biodiesel. Katalis tersebut mampu mencapai titik konversi sebesar 94% dalam 2 jam. Terlepas dari upaya penelitian yang telah disebutkan sebelumnya, belum ada produksi biodiesel yang berhasil menggunakan padatan dengan memperhatikan pemeliharaan dan penggunaan.

Asam Padat untuk produksi biodiesel

Asam sulfat dan senyawa alkil sulfonat merupakan katalis asam yang paling banyak digunakan untuk produksi biodiesel. Katalis asam lebih disukai di dalam asam sulfat. Menggunakan katalis asam sulfat menghasilkan metil ester lebih banyak dibandingkan dengan katalis lain tetapi reaksinya lambat (lebih dari tiga jam) dan suhu di atas 100°C . Mekanisme reaksi dalam suasana asam dapat dilihat pada Gambar 1. (Meher et all 2010).



- R = alkildari molekul alkohol
 R^1 = Rantai karbon asam lemak
 R^2 = Gliserida

Asam cair ini dapat menyebabkan korosi dan bahaya lingkungan yang ditimbulkannya. Hal tersebut tidak memungkinkan untuk menggunakan kembali asam cair, katalis asam padat lebih disukai daripada asam cair. Katalis asam padat menggantikan asam-asam cair yang kuat. Namun, penggunaan katalis asam padat pada produksi biodiesel masih terbatas karena kurangnya pemahaman mengenai reaktivitas katalis asam padat. Berbagai katalis padat telah diperiksa untuk reaksi transesterifikasi dan katalis baru terus jelaskan dalam literatur. Tabel 1 menunjukkan beberapa asam padat yang digunakan dalam produksi biodiesel.

Tabel: 1 Katalis asam padat dan basa yang digunakan untuk transesterifikasi

Katalis asam padat		Katalis Basa Padat
Sulphonic ion exchanged resin		Hydrotalcites (Mg-Al) Hydrotalcites (Mg-Al) Cs-exchanged sepiolite
Amberlyst -15		Oxides like MgO, CaO, La ₂ O ₃ , ZnO
Nafion		
Unstated alumina	Zirconia-	Quanidine anchored
Sulphated tin oxide		cellulose/polymer
Sulphated zirconia/alumina		NN ⁿ N ⁿ tricyclohexyl
Zeolites (H-Y) Beta, H-ZSM-5, ETS-4,10 MCM family	H-	quanidine
Heteropoly acids H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ , H ₄ SiW ₁₂ O ₄₀		encapsulated in Y zeolite
Cs _{2.5} H _{0.5} PW ₁₂ O ₄₀		Metal salts of amino acids
Zinc acetate on silica		CaCO ₃ , Ba(OH) ₂
Organosulphonic acid on mesoporous silica		Cs exchanged faujasites
Mesoporous zirconium phosphate	unstated	Li-promoted CaO
		K _x X/Al ₂ O ₃ (X- halide ion or other
		mono/di-valent anion)
		Zinc aluminates

Asam padat mengkatalisis reaksi dengan menyumbangkan proton atau elektron. Asam padat sangat berkembang dengan baik sehingga banyak asam padat lebih kuat daripada asam sulfat yang disebut superacid padat. Superacid didefinisikan sebagai asam yang menunjukkan kekuatan asam lebih tinggi dari pada 100% asam sulfat. Asam padat banyak digunakan dalam industri perminyakan untuk aplikasi seperti cracking dan reforming. Tabel 2 menunjukkan beberapa contoh asam padat yang digunakan dalam studi produksi biodiesel. Proses katalisator menguntungkan katalis asam cair karena

prosesnya yang sederhana. Ada beberapa pertimbangan dalam pengembangan asam padat; Pertama, katalis harus memiliki stabilitas yang lebih tinggi dari asam untuk menghindari pencuciannya. Yang kedua adalah dengan peningkatan perpindahan massa untuk menghindari keterbatasan difusional. Selain itu, harus menjadi bahan murah pada skala industri. Dengan mempertimbangkan kondisi tersebut, peneliti mencari yang kuat. Asam dengan hidrofobisitas meningkat dan stabilitas termal tinggi sampai 250°C. Permukaan katalis hidrofobik lebih disukai dalam produksi biodiesel untuk menghindari penutupan permukaan asam padat dengan air (Iopez et all, 2005, Lotero et all, 2005).

Zeolit termasuk di antara berbagai jenis padatan anorganik yang digunakan sebagai katalis untuk produksi biodiesel. Zeolit dapat disintesis dengan variasi sifat asam dan tekstur, sehingga katalis zeolit digunakan dalam produksi biodiesel. (Noiroj et. All, 2009) menjelaskan hasil biodiesel menggunakan katalis zeolit KOH/Na-Y mencapai konversi 91% untuk menjadi metil ester dalam 8 jam pada suhu 66°C. Zeolit mikropori memiliki pori sangat kecil tidak sesuai untuk reaksi transesterifikasi trigliserida karena keterbatasan difusi reaktan di dalam mikropori. Superacid padat merupakan katalis sangat berguna dalam produksi biodiesel. Zirkonia sulfat dan zirkonia tungstated adalah contoh superacid yang menunjukkan kinerja katalitik yang tinggi. (Furuta et. All, 2004) menggunakan alumina zirkonia tungstated, zirkonia alumina tersulfonasi dan oksida timah sulfida untuk penelitian mereka terhadap konversi biodiesel. (Furuta et. All, 2004) menggunakan alumina zirkonia tungstated, zirkonia alumina tersulfonasi dan oksida timah sulfida untuk penelitian mereka terhadap konversi biodiesel. Mereka juga menjelaskan konversi 94%, 99% dan 100% pada suhu 175°C untuk esterifikasi asam n-oktanoat (representasi FFA) dengan menggunakan alumina zirkonia tungstated, zirkonia-alumina tersulfonasi dan oksida timah sulfida. Hal itu disebutkan oleh (Furuta et. All, 2004) bahwa efek katalitik untuk reaksi esterifikasi penting untuk produksi bahan bakar biodiesel karena adanya asam lemak bebas pada minyak berkualitas rendah. Dengan demikian, esterifikasi asam n-oktanoat dengan metanol menjadi metil n-oktanoat dilakukan dengan cara yang sama seperti transesterifikasi dari minyak kedelai. Aluminium zirkonia dihilangkan, timah oksida sulfat dan

alumina zirkonia sulfat telah menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi pada suhu di atas 175°C tanpa adanya produk sampingan. (Furuta et. All, 2004) juga menjelaskan bahwa zirkonia-alumina tungstated adalah katalis yang menjanjikan untuk produksi bahan bakar biodiesel karena aktivitas katalitik yang bagus untuk transesterifikasi dan esterifikasi. Katalis asam kuat padat yang digunakan dalam produksi biodiesel melalui transesterifikasi trigliserida adalah yang dibentuk oleh heteropolyacids yang didukung. (Kulkarni et.all, 2006) menjelaskan bahwa aktivitas katalitik yang tinggi dalam transesterifikasi minyak canola yang mengandung 10% FFA menggunakan imobilisasi jenis heteroidimogen tipe-keragin (HPA) pada berbagai support seperti hidrous zirkonia, silika, alumina dan karbon aktif. Biodiesel juga diproduksi melalui esterifikasi simultan dan transesterifikasi campuran minyak nabati dan asam lemak bebas dengan etanol menggunakan heteropolyacids yang di support pada berbagai oksida. (Katada et.all 2009) menjelaskan bahwa katalis asam padat yang berasal dari asam heteropoli memperlihatkan lebih tinggi aktivitas katalitik untuk transesterifikasi antara triolein dan etanol dibandingkan dengan aktivitas. katalis asam padat konvensional. Kinerja katalis sangat peka terhadap suhu kalsinasi dan temperatur kalsinasi 500°C memberikan katalis yang sangat aktif.

Potensi Katalis Asam Padat

Ada banyak publikasi tentang transesterifikasi katalisasi padatan berkaitan dengan sifat dan aktivitas katalitiknya. Katalis padat telah memperlihatkan kinerja katalitik yang tinggi pada minyak nabati berkualitas tinggi. Sebaliknya, kinerja katalitik yang rendah diamati pada minyak nabati berkualitas rendah karena adanya sejumlah asam lemak bebas yang signifikan, menghasilkan pembentukan sabun. Cara alternatif untuk mengolah minyak nabati berkualitas rendah ini adalah dengan menggunakan katalis asam. Kekurangannya asam homogen seperti asam klorida dan asam sulfat membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama dan dapat menimbulkan korosi, masalah pada peralatan. Tabel 2 mencantumkan beberapa Temuan penelitian tentang konversi biodiesel menggunakan katalis asam padat yang berbeda. Temuan menunjukkan bahwa reaksi asam-katalis memerlukan suhu tinggi dan waktu yang lebih lama untuk hasil konversi yang tinggi.

Tabel: 2 penelitian tentang produksi biodiesel dengan katalis asam padat yang berbeda

Katalis Padat	Konversi (%)	Suhu reaksi (°C)	Waktu reaksi	Rujukan
Sulfated tin oxide 100				
Sulfated zirconia-alumina	99	175°C	20	Furuta et al, 2004
Zirconia-alumina	94			
Zinc oxide (ZnO)	83			
H β – zeolite	59	120 °C	24	Karmee et al, 2005
Montmorillonite K-10	47			
Sulfated zirconia	90,3			
Sulfated stannous oxide	90,2			
Zinc oxide	86,1	200 °C	4	Jitputti et al, 2006
KNO ₃ /ZrO ₂	74,4			
KNO ₃ /KL zeolite	71,4			
Zirconia oxide	64,5			
Zirconia oxide Fe-Co-1	32,8	170 °C	8	Sreeprasanth et al, 2006
Fe-Zn-1	98,3			
Tungstated zirconia alumina	90			
Titanium zirconia	83	250 °C	20	Furuta et al, 2006
Aluminium zirconia	80			
NaX zeolite (Si/Al = 1.23), loaded with 10% KOH	85,6	65 °C	8	Xie&li, 2006
Sulfonated carbon	90	80 °C	12	Chen&Fan g, 2011
Cesium exchanged tungstophosphoric acid	92	65 °C	3	Srilatha, et al, 2012

Pengaruh Kondisi Operasi pada Produksi Biodiesel

Suhu Reaksi

Tingkat reaksi sangat dipengaruhi oleh suhu reaksi. Umumnya reaksi dilakukan pada 65°C dan pada tekanan atmosfer. Transesterifikasi terjadi pada suhu yang berbeda, tergantung pada minyak yang digunakan. (Marchetti et.all 2007) mempelajari pengaruh suhu operasi yang bervariasi terhadap hasil produk dengan menggunakan katalis padat. Suhu reaksi yang

dipilih adalah pada $T = 30^{\circ}\text{C}$, 45°C dan 55°C . Ditemukan bahwa meningkatkan suhu operasi menghasilkan kenaikan konversi akhir. Tingkat reaksi yang lebih tinggi diperoleh pada suhu yang lebih tinggi, namun reaksi yang dekat dengan titik didih metanol berpotensi menyebabkan pembentukan gelembung yang pada gilirannya mencegah reaksi pada antar muka tiga fasa (katalis padat - minyak - alkohol). (Liu et al., 2008) menyatakan bahwa suhu reaksi optimum diperoleh pada 65°C bila menggunakan CaO sebagai katalis padat. Penemuan serupa dijelaskan oleh (Encinar et al., 2010) dalam penelitian mereka tentang reaksi trans-esterifikasi trigliserida dengan metanol menggunakan katalis $\text{KNO}_3 / \text{CaO}$.

Rasio Alkohol terhadap Minyak

Salah satu variabel terpenting yang mempengaruhi biodiesel hasil adalah rasio molar alkohol terhadap trigliserida. Rasio stoikiometri untuk transesterifikasi membutuhkan tiga mol alkohol dan satu mol trigliserida untuk menghasilkan tiga mol ester asam lemak dan satu mol gliserol. Namun, transesterifikasi membutuhkan kelebihan alkohol yang besar untuk mendorong reaksi ke kanan. Namun, perbandingan molar alkohol yang terlalu tinggi terhadap minyak nabati menyebabkan peningkatan kelarutan gliserol dalam lapisan metil ester yang membuat sulit proses pemisahan (Fillieres et al., 1995). Bila gliserin tetap dalam larutan, ia membantu menggerakkan keseimbangan kembali ke kiri, menurunkan hasil ester. Encinar et al. [34] melakukan uji coba berdasarkan rasio molar alkohol yang berbeda terhadap minyak nabati dengan menggunakan katalis $\text{KNO}_3 / \text{CaO}$, yaitu; dengan perbandingan molar metanol / minyak yang berbeda dari 6: 1, 9: 1 dan 12: 1. Rasio molar metanol / minyak yang lebih tinggi membutuhkan waktu lebih lama untuk konversi. Mereka menyatakan bahwa rasio molar metanol / minyak optimum untuk reaksi adalah 6: 1.

Intensitas campuran

Dalam reaksi transesterifikasi, pencampuran sangat penting karena reaktan awalnya adalah sistem tiga fasa. Reaksi difusi antara fasa menghasilkan laju reaksi yang lambat. Setelah tiga fasa dicampur dan reaksi telah dimulai, pengadukan tidak lagi diperlukan karena metil ester bertindak sebagai pelarut bersama untuk reaktan (Srivastava et al., 200). Demikian (Encinar et al., 2010) menjelaskan

bahwa metil ester terbentuk bertindak sebagai pelarut bersama untuk reaktan dan akhirnya membentuk sistem fase tunggal. Efek pencampuran sangat penting pada daerah laju reaksi lambat dan kenaikan laju pencampuran meningkatkan perpindahan massa di permukaan katalis padat. Seiring fase tunggal terbentuk, pencampuran menjadi tidak signifikan.

Pemahaman efek pencampuran pada kinetika transesterifikasi Prosesnya penting untuk proses scale-up design.

Waktu Reaksi

Konversi biodiesel meningkat seiring waktu reaksi. (Kim et al., 2004) mempelajari hasil konversi biodiesel menggunakan katalis homogen (NaOH) dan katalis heterogen (Na / NaOH / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sesuai waktu reaksi. Produksi biodiesel maksimum dicapai dalam waktu 1 jam untuk sistem katalis homogen dan heterogen. Namun, hasil biodiesel untuk sistem katalis homogen 20% lebih tinggi dari pada sistem katalis heterogen. (Xie & Li, 2006) mempelajari pengaruh waktu reaksi terhadap hasil produk dengan adanya katalis 35% $\text{KI} / \text{Al}_2\text{O}_3$. Waktu reaksi bervariasi dari 1 sampai 10 jam. Hasil percobaan menunjukkan bahwa konversi meningkat dengan pada waktu reaksi 4 sampai 8 jam, dan kemudian tetap konstan setelahnya. Konversi maksimum 90% minyak kedelai dicapai setelah 8 jam (Xie & Li, 2006).

Rasio katalis terhadap minyak

Produksi biodiesel dapat dipengaruhi oleh jumlah katalis yang digunakan dalam reaksi. Untuk katalis homogen, produksi biodiesel dilakukan dengan menggunakan katalis sekitar 1%. Namun, untuk katalis heterogen jumlah katalis yang digunakan bergantung pada jenis katalis padat. (Liu et al., 2008) mempelajari konversi minyak kedelai menjadi biodiesel dengan menggunakan CaO sebagai katalis padat. Hasil biodiesel (95%) diperoleh saat reaksi dilakukan selama 3 jam dengan menggunakan konsentrasi katalis 8%. (Garcia et al., 2008). melakukan penelitian menggunakan zirkonia tersulfidasi dengan konsentrasi katalis berkisar antara 2-5%. Mereka menjelaskan konversi tertinggi dicapai jika katalis 5% digunakan.

KESIMPULAN

Beberapa katalis padat telah diteliti untuk sintesis biodiesel namun penggunaannya hanya terbatas pada laju reaksi, reaksi samping yang tidak menguntungkan dan masalah pencucian..

Beberapa katalis padat memiliki sifat asam dan basa, sehingga memungkinkan untuk mengkatalisis reaksi esterifikasi dan transesterifikasi yang terjadi. Perbaikan terus dilakukan untuk katalis ini di daerah yang terkait dengan stabilitas lokasi aktif, stabilitas termal dan peningkatan perpindahan massa. Peningkatan ketahanan terhadap pengotor air biasanya ada dalam kualitas yang tidak dimurnikan atau rendah bahan baku. Diharapkan katalis homogen akan diganti dengan katalis padat terutama karena alasan lingkungan dan ekonomi.

DAFTAR RUJUKAN

- Chen, G., Fang, B. (2011). Preparation of solid acid catalyst from glucose starch mixture for biodiesel production. *Bioresource Technology*. 102(3): 2635-2640.
- Encinar, J.M., González, J.F., Pardal, A., Martín, G. (2010). Rape oil transesterification over heterogeneous catalysts. *Fuel Processing Technology*. 91(11): 1530-1536.
- Fillières, R., Benjelloun-Mlayah, B. And Delmas, M. (1995). Ethanolysis of rapeseed oil: Quantitation of ethyl esters, mono-, di-, and triglycerides and glycerol by high-performance size-exclusion chromatography. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 72(4): 427-432.
- Freedman, B., Butterfield, R.O. and Pryde, E.H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 63(10): 1376-1380.
- Furuta, S., Matsushashi, H. and Arata, K. (2004). Catalytic action of sulfated tin oxide for etherification and esterification in comparison with sulfated zirconia. *Applied Catalysis A: General*. 269(1-2): 187-191.
- Furuta, S., Matsushashi, H., and Arata, K. (2004). Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*. 5(12): 721-723.
- Gao, Lijing, Teng, Guangyuan, dan Wei, Ruiping, (2010), Biodiesel from Palm Oil Via Loading KF/Ca – Al Hydrotalcite Catalyst. *Biomass and Bioenergy*, Vol. 34, Hal. 1283 – 1288.
- Garcia, C.M, Teixeira, S., Marciniuk, L.L. Schuchardt, U. (2008). Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia, *Bioresources Technology* 99: 6608–6613
- Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.P., Pomonis, P.J., dan Kontominas, M.G., (2009), Transesterification of Soybean Frying Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Catalysts, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, Hal. 671–676
- Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J. and Fierro, J.L.G. (2007).
- Gryglewicz, S. (1999). Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*. 70: 249-253.
- Guan, Guoqing, Kusakabe, Katsuki, dan Yamasaki, Satoko, (2009), Tri-Potassium Phosphate as A Solid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Cooking Oil, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, Hal. 520–524.
- Hattori, H. (2001). Solid base catalysts: generation of basic sites and application to organic synthesis. *Applied Catalysis A: General*. 222(1-2): 247-259.
- Helwani Z, Othman M.R, Aziz N, Kim J, Fernando W.J.N. (2009) Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. *Applied Catalysis A: General*. 363:1-10
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., dan Fernando, W.J.N., (2009), Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review *Applied Catalysis A: General*, Vol. 363, Hal. 1–10.
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*. 116 (1): 61-66.

- Katada, N., Hatanaka, T. Ota, M. Yamada, K. Okumura, K., Niwa, M. (2009). Biodiesel production using heteropoly acid-derived solid acid catalyst H₄PNbW₁₁O₄₀/WO₃-Nb₂O₅. *Applied Catalysis A: General*, 363: 164–168
- Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S. and Lee, K.Y. (2004). Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catalysis Today*. 93-95(1): 315-320.
- Kulkarni, M.G. and Dalai, A.K. (2006). Waste Cooking Oil An Economical Source for Biodiesel: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 45(9): 2901-2913
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel*. 87(2): 216-221.
- Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Ziao, X. (2008). Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Fuel* 87: 216–221
- López, D.E., Goodwin, J.J.G., Bruce, D.A. and Lotero, E. (2005). Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 295(2):97-105.
- Lotero, E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Suwannakarn, K., Liu, Y. and Lopez, D.E. (2006). The Catalysis of Biodiesel Synthesis. *Catalysis*. Royal Society of Chemistry. 19: 41- 83
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A. and Goodwin, J.G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44(14): 5353-5363.
- Ma, F. and Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production: A review. *Bioresource Technology*. 70(1): 1-15.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. (2007). Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*. 86 (5-6): 906-190.
- Mat R, Ling O.S, Johari A, Mohamed M. (2011) In situ biodiesel production from residual oil recovered from spent bleaching Earth. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*. 6(1): 53-57.
- Mazzocchia, C., Modica, G., Kaddouri, A. and Nannicini, R. (2004). Fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalysts in the presence of microwaves. *Comptes Rendus Chimie*. 7(6-7):601-605.
- Murugesan, A., Umarani, C., Subramanian, R., dan Nedunchezian, N., (2008a), Biodiesel as an Alternative Fuel for Diesel Engines - A Review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. XXX, Hal XXXX
- Noiroj, K., Intarapong. P., Luengnaruemitchai, A., Jai-In, S. (2009). A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/ NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. *Renewable Energy*. 34(4): 1145-1150.
- Ono, Y. and Baba, T. (1997). Selective reactions over solid base catalysts. *Catalysis Today*. 38(3): 321-337.
- Sharma, Y.C., Singh, B., dan Upadhyay, S.N., (2008), Advancements in Development and Characterization of Biodiesel: A Review, *Fuel*, Vol. 87, Hal. 2355–2373.
- Sreeprasanth, P.S., Srivastava, R., Srinivas, D. and Ratnasamy, P. (2006). Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants. *Applied Catalysis A: General*. 314 (2): 148-159
- Srilatha, K., Sree, R., Prabhavathi Devi. B.L.A, Sai Prasad P.S., Prasad R.B.N, Lingaiah N., (2012) Preparation of biodiesel from rice bran fatty acids catalyzed by heterogeneous cesium-exchanged 12-tungsto- phosphoric acids. *Bioresource Technology*. 116: 53-57
- Srivastava, A. and Prasad, R. (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 4(2): 111-133.
- Suppes, G.J., Dasari, M.A., Doskocil, E.J. Mankidy, P.J. and Goff, M.J. (2004). Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*. 257: 213-223.
- Xie, W., Li, H. (2006) Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 255(1-2):1-9
- Yan, Shuli, Salley, Steven O., dan Simon, K.Y., (2009), Simultaneous Transesterification and Esterification of Unrefined or Waste Oils Over ZnO-La Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 353, Hal. 203–212.
- Zabeti, Masoud, Daud, Wan Mohd Ashri Wan,

dan Aroua, Mohamed Kheireddine, (2009), Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: A Review, *Fuel Processing Technology*, Vol. 90, Hal. 770–777.

Zhang Y, Dube MA, McLean DD, Kates M. (2003) Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*. 89(1): 1-16.