

Proses Pembuatan Biodiesel di dalam Reaktor Unggun Diam (*Fixed Bed Reactor*) dengan Katalis Padat Alumina Berbasis Logam

Susila Arita

Jurusan Teknik Kimia FT-Unsri

Abstrak – PROSES PEMBUATAN BIODIESEL DI DALAM REAKTOR UNGGUN DIAM (*FIXED BED REACTOR*) DENGAN KATALIS PADAT ALUMINA BERBASIS LOGAM. Proses pembuatan biodiesel dengan katalis padat sudah mulai di teliti oleh para peneliti antara lain oleh Schuchard et al., 1997,1998 (guanidine) sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi, Suppes et al., 2000 (CaCO_3) dengan suhu reaksi tinggi ($> 220^\circ\text{C}$). Fang Chai et al., 2007 menggunakan heteropolyacid, Rohm Haas menggunakan amberlist BD 20, Wei Z., 2008 membuat cangkang telur sebagai katalis padat, Masakazu Toda, 2005 mengembangkan katalis padat dari gula. Hasil yang di dapatkan bervariasi. Hasil penelitian Schuchard et al. masih mempunyai problem yaitu mereka menemukan aktifitas katalis mulai mengalami kerusakan setelah 1 jam reaksi, sehingga reaksi yang dihasilkan tidak komplit dan pemisahan fase jadi lebih sulit. Sedangkan peneliti yang lain (sda) menyimpulkan dengan reaksi solid esterifikasi biaya bahan baku lebih rendah, fleksibilitas proses naik, yield biodiesel lebih tinggi, kemurnian biodiesel dan gliserol lebih tinggi dan prosesnya lebih aman dan sederhana. Pada penelitian ini peneliti mencoba katalis padat alumina berbasis logam untuk digunakan pada reaksi transesterifikasi pada suhu antara $55-65^\circ\text{C}$, dengan laju alir $< 150 \times 10^{-6}$ l/jam, panjang reaktor 30 cm, diameter pipa reaktor 2,5 cm. Pelarut yang digunakan adalah methanol (30% dari volume trigliserida). Reaktor di pasang horizontal dengan pemanas dilakukan didalam water batch. Aliran dilakukan secara sirkulasi dengan waktu 1 jam, 2jam dan 3 jam. Variabel proses yang diteliti adalah volume crude biodiesel (konversi trigliserida menjadi biodiesel) dan crude gliserin yang dihasilkan. Kemudian dilakukan analisa angka asam, FFA, angka penyabunan dan viskositas biodiesel yang dihasilkan. Dari hasil penelitian yang dilakukan disimpulkan bahwa katalis padat alumina berbasis logam berperan cukup aktif untuk memproduksi biodiesel, semakin lama waktu reaksi semakin tinggi konversi yang dihasilkan. Untuk penelitian awal ini didapatkan konversi tertinggi 91% dengan waktu sirkulasi 3 jam. Dengan teknologi ini Standar Nasional Indonesia untuk biodiesel dapat dicapai, dilihat dari parameter angka asam, FFA, angka penyabunan dan viskositas yang dianalisa.

Kata kunci : katalis padat, alumina, transesterifikasi, biodiesel

Abstract – *BIODIESEL PRODUCTION PROCESS IN FIXED BED REACTOR USING METAL BASED ALUMINA AS SOLID CATALYST. Biodiesel production process using solid catalyst has been investigated by many researchers such as Schuchard et al., 1997, 1998 using guanidine as catalyst for transesterification reaction, Suppes et al, 2000 using CaCO_3 at high temperature ($> 220^\circ\text{C}$), Fang Chai et al. 2007 using heteropolyacid, Rohm Haas using amberlist BD 20, and Wei Z.,*

2008 using eggshell as solid catalyst. Masakazu Toda, 2005 developed solid catalyst from sugar. The results obtained vary. Schuchard et al had problem catalyst degeneration after one hour reaction, made incomplete reaction and the phase separation became more difficult. While other researchers agreed to conclusion that esterification solid reaction makes cost of raw materials lower, increase process flexibility, higher yield of biodiesel, biodiesel and gliserol purity higher and the process more safe and simple. This study, metal based alumina solid catalyst was used in the transesterification reaction at temperatures between $55-65^\circ\text{C}$, flow rates was less than 150×10^{-6} L/hour, the reactor length was 30 cm and the pipe diameter was 2.5 cm. The solvent was methanol (30 % v/v of triglycerides). Reactor lied horizontally in heated water bath. The flow circulated for one, two and three hours. The studied variable process was volume of crude biodiesel (triglyceride to biodiesel conversion) and crude glycerin generated. After that, acid number, FFA, saponification number and viscosity of the biodiesel was analyzed. The results of the experiments indicate that metal based alumina solid catalyst play an active enough to produce biodiesel, the more time the higher conversion result. This preliminary study obtained 91 % conversion at highest for three hours circulation. With this technology indonesian national standard (SNI stand for Standar Nasional Indonesia) can be achieved, based on acid number, FFA, saponification number and viscosity analyzed

Keywords : solid catalyst, alumina, transesterification, biodiesel

I. PENDAHULUAN

Pembuatan biodiesel pada saat ini baik skala laboratorium maupun dalam skala industri kebanyakan menggunakan katalis fase liquid yang bersifat asam maupun basa, tergantung pada besarnya kandungan asam lemak bebas dalam bahan baku. Hasil campuran reaksi dengan metode ini mengandung *excess methanol*, gliserin, katalis dan reaktan sisa yang tidak bereaksi. Untuk menghilangkan *excess methanol* dilakukan dengan cara destilasi atau dengan *vacuum evaporator*, gliserin di ambil dengan menggunakan asam menjadi *crude gliserin*, untuk mendapatkan biodiesel lebih murni dilakukan pencucian dengan air panas, terakhir di lakukan pengeringan air dan impuritis lainnya dengan *vacuum drying*.

Ada berbagai kelemahan dalam penggunaan katalis liquid. Residu katalis harus dihilangkan dari produk biodiesel yang dihasilkan, terutama ketika menggunakan katalis asam. Dan ketika menggunakan katalis basa

pembentukan sabun tak bisa dihindari, maka pencucian dan pemurnian harus maksimal untuk menghasilkan produk yang standar. Pada proses pemurnian tersebut beberapa alat yang di perlukan harus di tambahkan, tentunya biaya produksi jadi lebih tinggi. Dengan alasan kelemahan diatas, penelitian mencari katalis padat yang paling efektif untuk produksi biodiesel mulai di perkenalkan.

II. DASAR TEORI

Proses pembuatan biodiesel yang sudah berkembang saat ini yang mudah diikuti dan dilakukan adalah proses reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dengan katalis fase liquid asam ataupun bersifat basa dengan suhu dan tekanan reaksi yang rendah. Namun dalam perkembangannya proses pemisahan dan pemurnian masih terkendala dengan adanya lapisan emulsifier pembentukan sabun pada bahan baku dengan kandungan yang cukup tinggi seperti pada minyak jarak pagar atau minyak CPO *off grade*. Untuk menghindari permasalahan di atas para peneliti telah mulai berpaling dengan menggunakan katalis padat. Dari hasil penelitian menunjukkan dengan katalis padat tersebut *yield* produk lebih besar, angka asam dan kandungan gliserol total lebih rendah dari pada menggunakan katalis basa (KOH dan NaOH), produk biodiesel dan gliserol lebih murni, lebih ramah lingkungan, sehingga biaya produksi biodiesel jadi lebih ekonomis.

Penggunaan katalis padat sudah banyak dilakukan oleh para peneliti. *Schuchard et al., 1997,1998* telah mencoba guanidine (organik polimer) sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi, dengan sistem kontinu dan telah menghasilkan *patent p93246, 1984*. Pada penelitian ini problem yang ditemui aktifitas katalis mulai mengalami kerusakan setelah 1 jam reaksi, sehingga reaksi yang dihasilkan tidak komplit sehingga pemisahan fase jadi lebih sulit. *Suppes et al., 2000* telah menggunakan CaCO_3 dengan reaksi sistem batch berbahan baku lemak sapi dan minyak kedelai, pelarut yang digunakan diethylene glycol (DEG). Walaupun hasilnya belum jelas. Kerusakan CaCO_3 di sebabkan oleh degradasi thermal pada suhu tinggi, sehingga disarankan suhu reaksi tidak boleh $> 220^\circ\text{C}$. Lancaster (Windham, NH), IOWA Limestone Co (Des Moines, IA.) daftar yang berpotensi menjadi katalis : $\text{Tl}(\text{OR})_4$, $(\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{Sn})_2\text{O}$, Na_2CO_3 , K_2CO_3 , ZnCO_3 , MgCO_3 , CaCO_3 , ZnO , CH_3COOCa , CHCOOBa .

Fang Chai et al., 2007 mengembangkan reaksi katalitik heteropolyacid (HPA) $\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ untuk memproduksi biodiesel dari *Eruca Sativa Gars. Oils* (ESG oil) dengan methanol dan suhu reaksi yang bervariasi. Mereka mempelajari optimasi kondisi reaksi seperti : waktu reaksi, temperatur, rasio minyak dan methanol, jumlah katalis. Hasil penelitian menunjukkan aktifitas yang hampir sama dengan hasil reaksi dengan katalis basa ataupun asam, dan pemisahan produk lebih

mudah. Dan kesimpulan yang lebih penting mereka mendapatkan aktifitas katalis tidak dipengaruhi oleh kandungan FFA dan kandungan air minyak nabati. Pada reaksi esterifikasi dapat berjalan pada temperatur rendah dan waktu reaksi lebih pendek. Biodiesel yang dihasilkan masuk pada standar ASTM.

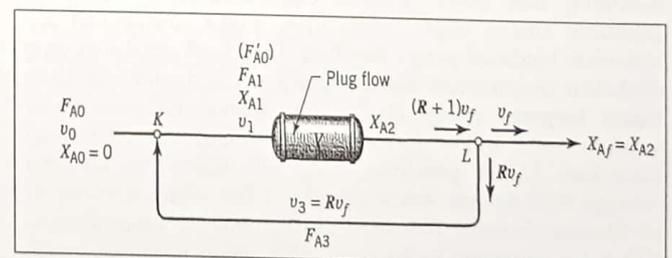
Rohm Haas, menggunakan katalis amberlist BD 20 pada reaksi esterifikasi dengan kandungan FFA tinggi misalnya untuk *crude vegetable oils*, lemak binatang, lemak, *fatty acid distillate* dan material *recycle* dengan *range* FFA 0.5-100%, mereka mendapatkan untuk semua bahan baku diatas didapat konversi yang signifikan. Mereka menyimpulkan dengan reaksi *solid* esterifikasi ini biaya bahan baku lebih rendah, fleksibilitas proses naik, *yield* biodiesel lebih tinggi, kemurnian biodiesel dan gliserol lebih tinggi dan prosesnya lebih aman dan sederhana. Paten (pending) : AMBERSEP™ BD19, AMBERLITE™ BD10DRY™, AMBERSEP™ BD50.

Wei Z., 2008, menggunakan cangkang telur yang dikalsinasi pada proses pembuatan katalis dengan suhu tertentu, lalu katalis cangkang telur ini mereka aplikasikan pada reaksi transesterifikasi trigliserida, Mereka observasi dan investigasi struktur dan aktivasinya. Mereka menemukan aktifitas yang tinggi dengan kualitas biodiesel yang cukup baik.

Masakazu Toda, 2005, mengembangkan katalis padat dari gula untuk memproduksi biodiesel. Mereka melihat tingginya performance katalis terhadap kualitas produksi biodiesel yang dihasilkan, katalisnya mudah di *recycle*.

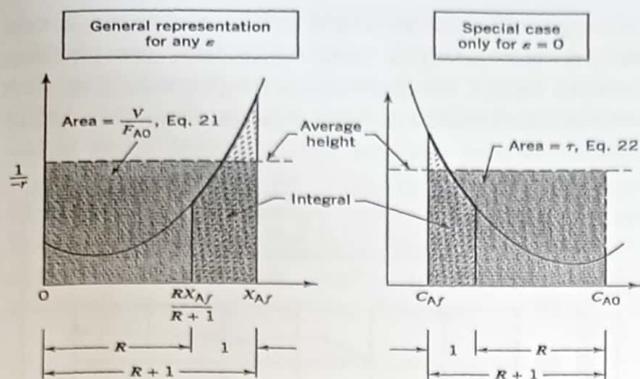
Fixed Bed Reactor (FBR) merupakan reaktor yang di buat dari pipa PVC 1" panjang 30 cm, yang di letakkan secara horizontal ke dalam waterbatch sehingga panas reaksi dapat di jaga konstan. Katalis yang berbentuk bubuk (200 μm) dimasukkan kedalam kertas saring lalu dimasukkan kedalam pipa, sehingga katalis tidak akan ikut pada aliran. Sistem yang digunakan adalah reaktor *recycle* yang diharapkan hasilnya akan mendekati hasil reaktor berpengaduk.

Skema *Recycle Reactor* untuk sistem kontinu menurut Leven Spiel (bab 6) ditunjukkan pada gambar 1.



Gambar. 1 Nomenklatur *Recycle Reactor* (Leven Spiel)

Dari grafik pada gambar 2a dan persamaannya pada gambar 2b dapat dilihat bahwa pada FBR dengan sistem *recycle*, semakin besar jumlah volume yang di *recycle* sistem reaksi akan semakin mendekati sistem reaktor berpengaduk.



Gambar.2a. Representasi ketika densitas/volume campuran reaksi tidak berubah atau konstan

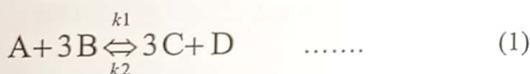
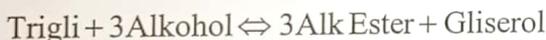
$$\frac{V}{F_{A0}} = (R+1) \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{\frac{R}{R+1} X_A - r_A}$$

$$\begin{matrix} R=0 & R=\infty \\ \frac{V}{F_{A0}} = \int_0^{X_{Af}} \frac{dX_A}{-r_A} & \frac{V}{F_{A0}} = \frac{X_{Af}}{-r_{Af}} \\ \text{plug flow} & \text{mixed flow} \end{matrix}$$

Gambar 2b. Persamaan Performance Recycle Reactor

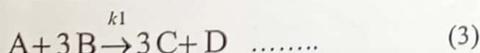
A. Stoikiometri reaksi

Stoikiometri reaksi transesterifikasi triglicerida menjadi biodiesel atau dikenal dengan methyl ester menggunakan katalis homogen, adalah sebagai berikut :



$$-r_A = k_1 C_A^\alpha C_B^\beta - k_2 C_C^\gamma C_D^\theta \quad \dots \quad (2)$$

Stoikiometri reaksi menunjukkan reaksi diatas adalah reaksi reversible, tapi pada prakteknya di lapangan pelarut methanol di berikan secara berlebihan dengan tujuan laju reaksi lebih cepat dengan konversi reaktan menjadi produk lebih besar. Maka reaksi cenderung kekanan sehingga kesetimbangan reaksi sulit dicapai, sehingga reaksi menjadi reaksi kesatu arah saja yaitu irreversible. Sehingga persamaan (7) dapat ditulis seperti di bawah ini:



$$-r_A = k_1 C_A^1 C_B^n \quad \dots \quad (4)$$

n menyatakan kalau B di tambahkan berlebihan yang tidak sesuai dengan hukum stoikiometri reaksi, sehingga C_B di tentukan dari C_{B0}-b/a (C_{A0}X_A).

Leven spiel menyatakan bila salah satu reaktan di tambahkan berlebihan (excess) terhadap reaktan yang lain maka reaktan tersebut dapat diabaikan sehingga laju reaksi hanya tergantung pada reaktan dengan mol

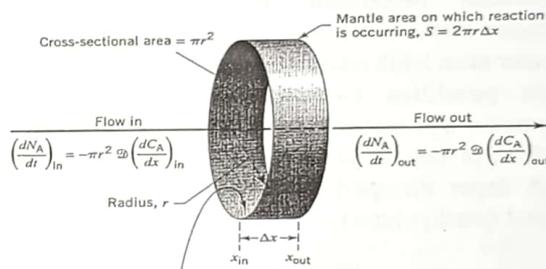
terkecil. Maka persamaan (9) menjadi persamaan reaksi elementer yang sederhana berorde 1 seperti dibawah ini:

$$-r_A = k_1 C_A^1 \quad \dots \quad (5)$$

Namun karena pada penelitian ini katalisnya berfase heterogen dengan reaktannya, maka menentukan laju reaksi katalitik tidak semudah menentukan laju reaksi pada fase homogen. Pada penelitian ini bila ingin menentukan laju reaksi heterogen katalitik maka harus di ketahui beberapa tahapan proses reaksi heterogen seperti di bawah ini :

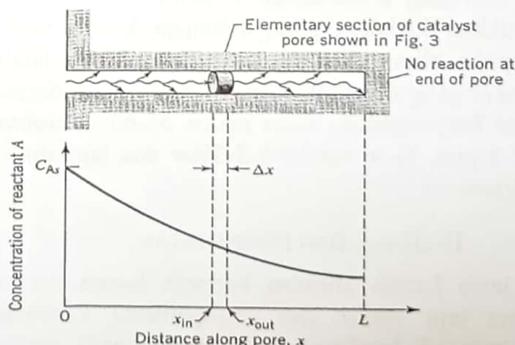
- Perpindahan massa reaktan dari bulk ke permukaan katalis (proses difusi)
- Difusi reaktan dari pori permukaan ke dalam pori internal katalis
- Adsorpsi reaktan ke permukaan katalis
- Reaksi pada permukaan katalis
- Desorption prooduk dari permukaan
- Difusi produk dari dalam ke permukaan luar katalis
- Perpindahan massa produk dari pori luar ke bulk.

Tahapan prosesnya bila dilihat dari awal fluida terdifusi kepermukaan luar pori katalis sampai dihasilkan produk reaksi, dapat dilihat pada gambar dibawah ini.



Gambar 3. Tahapan proses reaksi katalitik perelemen pori katalis

Kemudian gambar di bawah ini menunjukkan profil penurunan konsentrasi reaktan sepanjang volume katalis padat dalam fungsi waktu reaksi.



Gambar 4. Profil penurunan konsentrasi reaktan sepanjang volume katalis.

B. Material balance untuk reaktan A per section element

Output – input + yang hilang karna reaksi = 0

$$A - \text{produk} + (-r_A)V = 0 \quad \dots \quad (6)$$

Pengaruh koefisien difusivitas terhadap laju reaksi dapat dilihat pada persamaan.

$$u \frac{dC_A}{dl} - D \frac{d^2C_A}{dl^2} + kC_A^\lambda = 0$$

Disubstitusikan pers (12) (5) kedalam persamaan(6), maka didapatkan hasilnya :

$$-\pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in} + k' C_A (2\pi r \Delta x) = 0 \quad \dots\dots (7)$$

Dari persamaan laju reaksi diatas, kemudian di substitusikan kedalam persamaan desain FBR. Dimana semua persamaan desain untuk reactor ideal katalitik atau reactor fluida-solid dihasilkan dari reactor homogen, yang membedakan adalah pada volume katalis yang tergantung dengan berat dan densitas katalis. Untuk reactor batch ideal, bentuk diferensial persamaan desain reaksi heterogen sebagai berikut:

$$N_{A0} \frac{dX}{dt} = -r'_A W \quad \dots\dots (8)$$

Sedangkan untuk *fixed bed* ideal reactor adalah

$$F_{A0} \frac{dX}{dW} = -r'_A \quad \dots\dots (9)$$

Kemudian persamaan ini dimasukkan kedalam persamaan diatas (7) dan di selesaikan dengan program komputer akan lebih mudah.

Pada penelitian awal ini peneliti belum sampai menentukan laju reaksi katalitik heterogennya, tapi baru pada kinerja katalis padat tipe alumina berbasis logam apakah dapat memperbesar konversi gliserida menjadi biodiesel (methyl ester).

III. METODOLOGI

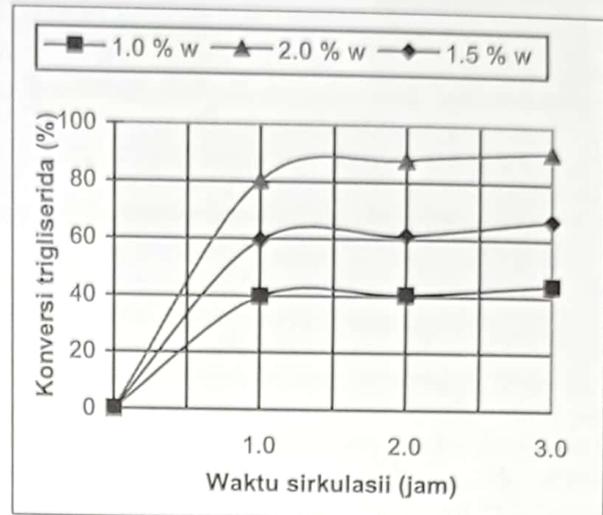
Fixed Bed Reactor (FBR) merupakan reaktor yang di buat dari pipa PVC 1" panjang 30 cm, yang di letakkan secara horizontal di dalam waterbatch sehingga panas reaksi dapat di jaga konstan. Katalis yang berbentuk bubuk (dp 200 µm) dimasukkan kedalam kertas saring lalu dimasukkan kedalam pipa, sehingga katalis tidak akan ikut pada aliran. Sistem yang digunakan adalah reaktor *recycle* yang diharapkan hasilnya akan mendekati hasil reaktor berpengaduk. Suhu reaksi 55-60°C, waktu *recycle* 1-2-3 jam, % w katalis 1-2-3%w dan laju alir 150×10^{-6} l/jam.

IV. HASIL DAN PEMBAHASAN

Kinerja jenis katalis alumina berbasis logam dalam mempercepat laju reaksi dan memperbesar konversi trigliserida menjadi biodiesel dapat dilihat pada grafik pada gambar 5.

Didalam *fixed bed* reactor dengan *recycle*, konversi mulai konstan pada waktu reaksi yang sama yaitu antara 1.5-1.7 jam, dan semakin besar jumlah katalis semakin tinggi konversi trigliserida menjadi biodiesel (91%). Diketahui bahwa didalam *fixed bed* reactor, dengan katalis padat yang kompak, akan membuat adanya *pressure drop* yang cukup besar dalam sistem reaksi,

sehingga sulit untuk mencapai titik keseimbangan, namun dengan sistem *recycle* yang cukup lama dan porositas internal katalis cukup besar, maka *pressure drop* akan membantu distribusi reaktan menuju *site active* katalis lebih cepat.



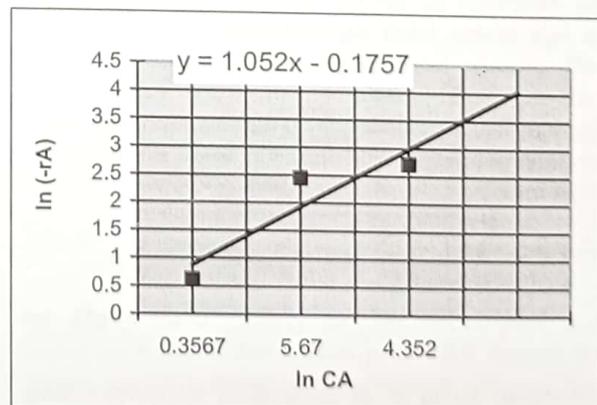
Gambar.5. Pengaruh % berat katalis padat terhadap konversi trigliserida menjadi biodiesel didalam *fixed bed* reaktor *recycle*

Dengan mengasumsi bahwa volume yang *direcycle* membuat sistem FBR hampir sama dengan sistem berpengaduk maka laju reaksi reaksi di hitung dengan sistem batch berorde reaksi 1 untuk trigliserida. Persamaan di hitung dengan metode diferensial seperti di bawah ini :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (10)$$

$$\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A} = \int_0^t k_1 dt \quad (11)$$

$$\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = -k_1 t$$



Gambar 6. kurva laju reaksi vs konsentrasi reaktan

Dari grafik diatas didapat harga konstanta kecepatan reaksi 1.052, dengan persamaan empiris dari reaksi pembuatan biodiesel dalam FBR adalah sebagai berikut :

$$Y = 1.052 X - 0.1757$$

V. KESIMPULAN

Dari hasil penelitian yang dilakukan disimpulkan bahwa katalis padat alumina berbasis logam berperan cukup aktif untuk memproduksi biodiesel, semakin lama waktu reaksi semakin tinggi konversi yang dihasilkan. Untuk penelitian awal ini didapatkan konversi tertinggi 91% dengan waktu sirkulasi 3 jam. Dengan teknologi ini Standar Nasional Indonesia untuk biodiesel dapat dicapai, dilihat dari parameter angka asam, FFA, angka penyabunan dan viskositas yang dianalisa.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] FANG CHAI, FENGHUA CAO, FENGYING ZHAI, YANG CHEN, XIAOHONG WANG, ZHONGMIN SU, "Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst"
- [2] GRYGLEWICKS S, "Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts", Bioresource technology ISSN 0960-8524
- [3] MASAKAZU TODA, ATSUSHI TAKAGAKI, MAI OKAMURA, JUNKO N. KONDO, SHIGENOBU HAYASHI, KAZUNARI DOMEN, & MICHIKAZU HARA, Green chemistry: "Biodiesel made with sugar catalyst", *Nature* **438**, 178, 10 November 2005.
- [4] ROHM HASS AMBERLYST™ BD20, "Solid Catalyst FFA Esterification Technology", Science Direct, 2008
- [5] SATOSHI FURUTA, HIROMI MATSUHASHI, AND KAZUSHI ARATA, "Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalysis in fixed bed reactor", *Biomass and Bioenergy* Volume 30, Issue 10, Pages 870-873, October 2006
- [6] SATOSHI FURUTA, HIROMI MATSUHASHI, AND KAZUSHI ARATA, "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure", *Catalysis Communications*, Volume 5, Issue 12, Pages 721-723, December 2004.
- [7] WEI Z, XU C, LI B. "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production", *Bioresource Technol.* 100(11):2883-5, 2009.