Aplikasi Alur Sintesis Baru Untuk Pembuatan Biodesel Super Setana Melalui Proses Hidrotreating Minyak Nabati Non Pangan Menggunakan Katalis

Soja Siti Fatimah¹, Agus Setiabudhi¹, Ratnaningsih Eko S¹, Rifan H, Uki Marzuki¹, Dora N¹, dan Natasha¹

¹ Jurusan Pendidikan Kimia FPMIPA
Universitas Pendidikan Indonesia (UPI)
Jl. Dr. Setiabudhi 229 Bandung 40154, Phone/Fax: 022 200579
Email: soja_sf@upi.edu

ABSTRAK

Pembuatan biodiesel dari minyak nabati non pangan adalah salah satu alternatif yang memungkinkan untuk mengatasi masalah global berkurangnya cadangan minyak bumi, juga mencegah penggunaan komoditas pangan menjadi bahan baku energi yang dapat memicu terjadinya krisis pangan. Pembuatan biodiesel dilakukan melalui proses hidrotreating katalitik tergolong baru. Metode ini memiliki lebih banyak keunggulan dibandingkan metode pembuatan biodiesel melalui transesterifikasi. Proses hidrotreating katalitik diawali pada skala laboratorium menggunakan reaktor sistem batch pada minyak goreng terlebih dahulu. Percobaan dilakukan dengan menggunakan beberapa katalis berbasis logam aktif Ni, dalam bentuk logam, sulfida, dan terpilarisasi bentonit. Selain itu dilakukan percobaan dengan variasi jenis katalis, temperatur, tekanan, menggunakan reaktor batch untuk mengetahui kondisi hidrotreating optimum. Hasil uji aktivitas Ni/Al₂O₃ belum menunjukkan terjadinya rantai alkana, sedangkan untuk katalis (NiPilC), dan NiS/Al₂O₃, telah menunjukkan terjadinya rantai karbon alkana yaitu : undekana sebesar 0,23%, dodekana : 0,09%, dan pentadekana : 0,15%. Kondisi optimum reaksi hidrogenasi minyak nabati (hidrotreating) dicapai pada suhu 300°C, tekanan 25 kg/cm², dengan perbandingan katalis dan bahan minyak nabati sebesar 1%

1. Pendahuluan

Kebutuhan energi dunia meningkat, selama ini dipenuhi dari minyak bumi dan bahan bakar fosil lainnya yang merupakan sumber energi tidak terbarukan. sumber Pencarian energi alternatif, khususnya dari sumber daya alam terbarukan merupakan hal yang perlu dilakukan segera. Pembuatan biodiesel dari minyak nabati adalah salah satu alternatif yang paling memungkinkan saat ini.

sumber biodiesel yang telah mulai dikembangkan ternyata adalah merupakan komoditas pangan yang dapat memicu terjadinya krisis pangan. Proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati dilakukan melalui proses transesterifikasi. Produk biodesel transesterifikasi mempunyai bilangan setana tidak tinggi, hanya sekitar 45.

Selain dengan proses transesterifikasi, biodiesel dapat diproduksi melalui proses hidrotreating. Proses ini terbukti mampu mengubah minyak biji matahari menjadi biodiesel (Huber dkk., 2007). Produk biodiesel yang dihasilkan adalah alkana rantai lurus. Proses ini dilakukan dengan bantuan suatu katalis dan berlangsung pada tekanan dan temperarur yang relatif tinggi.

Tujuan utama penelitian ini adalah untuk memperoleh biodiesel super setana dari minyak nabati non pangan melalui proses hidrotreating katalitik. Adapun tahapan kerjanya diawali dari sintesis katalis, karakterisasi katalis, uji aktivitas katalis, dan pencarian kondisi optimum hidrotreating katalitik untuk mendapat produk rantai karbon alkana.

2. Bahan dan Metode Penelitian

2.1 Bahan

Bahan yang digunakan terdiri atas : $NiNO_3.6H_2O$ p.a, Al_2O_3 , Ca-bentonit, DMS, gas H_2 , gas N_2 , minyak goreng, HCl, akuades, dan larutan $AgNO_3$

2.1 Metode

Tahapan penelitian yang dilakukan meliputi : preparasi tiga jenis katalis yang digunakan pada hidrotreating, karakterisasi katalis hasil preparasi, dan uji katalis pada proses hidrotreating.

Preparasi Katalis

Preparasi katalis dilakukan berdasarkan adaptasi prosedur kerja yang telah dikembangkan dalam literatur (Moulijn dkk., 1993; Rautanen, 2002 ; Fern´andez, dkk., 2007). Terdapat 3 jenis katalis yang disintesis yaitu Ni/Al₂O₃, NiS/Al₂O₃ dan Logam nikel terpilarisasi bentonit (Nip-PilC)

Preparasi katalis logam diawali dengan pembuatan larutan garam precursor, larutan garam prekursor Ni(NO₃)₂ (Nikel Nitrat), Kemudian mengimpregnasikan logam Ni ke permukaan Al₂O₃, dengan cara reflux pada (82-85)°C selama 3 jam. Selanjutnya dilakukan penyaringan dan pemanasan pada suhu 120°C selama 17 jam dan kalsinasi dilakukan menggunakan furnace pada 500°C selama 4 jam untuk mengubah kation Ni menjadi bentuk oksidanya, kemudian didinginkan desikator. Untuk katalis logam tersulfida, Proses sulfidasi ini dilakukan dengan memasukan katalis dan DMS kedalam reaktor. Untuk katalis logam terpilarisasi bentonit dilakukan dengan impregnasi logam Ni ke permukaan bentonit dengan cara reflux.

Karakterisasi Katalis Hasil Preparasi

Hasil preparasi katalis logam dan logam tersulfida dari NiO/Al₂O₃ dikarakterisasi menggunakan FTIR dan XRD, untuk mengetahui logam Ni yang telah terimpregnasi pada Al₂O₃ dan bentonit. Kandungan logam Ni dalam katalis hasil preparasi ditentukan menggunakan instrumen AAS.

Uji Aktivitas Katalis

Untuk mengetahui keaktifannya, katalis diaplikasikan pada reaksi reduksi itu sendiri dan pada reaksi katalis hidrotreating minyak goreng. Prosesnya diawali dengan perhitungan secara teoritis tentang komposisi gas di dalam reaktor dan perhitungan besarnya tekanan diperlukan untuk menghidrogenasi sejumlah tertentu minyak goreng. Analisis GCMS terhadap minyak goreng awal, dilakukan untuk mengetahui kandungan asam lemak dalam minyak goreng sehingga perhitungan teoritis untuk menentukan besarnya tekanan gas yang diperlukan dalam reaksi dapat lebih akurat.

3. Hasil dan Pembahasan

Katalis Hasil Preparasi

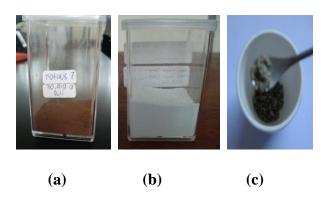
Katalis NiO/Al $_2$ O $_3$ diperoleh setelah mengimpregnasikan Ni(NO $_3$) $_2$.6H $_2$ O 0,2 M yang berupa cairan berwarna hijau jernih ke permukaan Al $_2$ O $_3$ yang berbentuk serbuk halus berwarna putih. Katalis NiO/Al $_2$ O $_3$ yang dihasilkan katalis berwarna hijau kebiruan

Katalis lempung terpilar yaitu Ni-PilC, dengan prekursor logam nikel yang berasal dari Ni(NO₃)₂.6H₂O yang menggunakan metode *wet impregnation*, yaitu dengan menginterkalasikan logam nikel ke dalam material penyangga bentonit dalam keadaan larutannya. Proses pilarisasi bentonit menggunakan nikel terdiri dari beberapa tahapan yaitu aktivasi bentonit,

pembuatan larutan polioksokation, pencucian, dan kalsinasi.

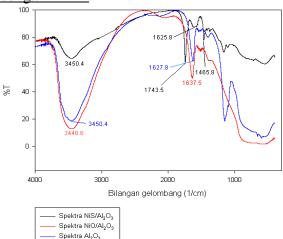
Katalis NiS/Al_2O_3 , alumina digunakan sebagai material pendukung. Alumina adalah zat yang berbentuk serbuk halus berwarna putih. Larutan Ni(NO₃)₂ merupakan larutan yang digunakan sebagai prekursor untuk logam Ni. Setelah katalis disintesis. NiO/Al₂O₃ sebelum diuii aktivitasnya, katalis tersebut disulfidasi dengan menggunakan DMS (dimethyl sulfide) menjadi katalis NiS/Al₂O₃.

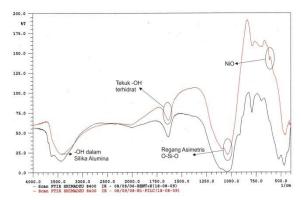
Ketiga bentuk fisis dari katalis hasil preparasi ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Bentuk fisis katalis hasil preparasi : (a) Ni-PilC (b) NiO/Al₂O₃ (c) NiS/Al₂O₃

Karakterisasi Katalis Hasil preparasi dengan FTIR

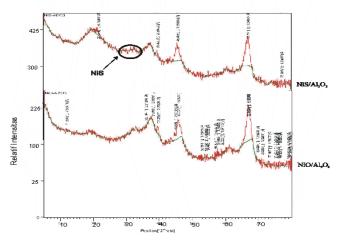




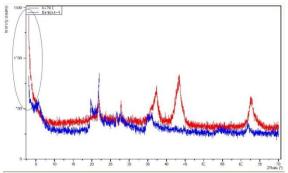
Gambar 3 Spektra FTIR H bentonit (bawah) dan spektra Ni-PilC (atas)

Dari spektra NiO/Al₂O₃, menunjukan adanya vibrasi yang khas untuk Al₂O₃, yaitu pada bilangan gelombang 1637,5 cm⁻¹. Pada bilangan gelombang 650 cm⁻¹ menunjukkan adanya vibrasi khas yang menunjukkan gugus khas Ni-O (Hardian, 2008). Hal tersebut mengindikasikan bahwa Ni-O telah berhasil diimpregnasikan pada bentonit.

Karakterisasi Katalis Menggunakan XRD



Pada spektra XRD untuk NiS/Al $_2$ O $_3$ (grafik atas) terdapat puncak yang lemah pada rentang 2 θ antara 28°-33,5°. Puncak tersebut adalah puncak dari NiS,



Gambar 5 Difraktogram XRD H bentonit dan Ni-PilC

Puncak baru pada difraktogram dengan 20 48,4215 menunjukkan kemungkinan adanya keberadaan Ni-O dengan intensitas yang cukup kuat, sangat dimungkinkan untuk terjadinya perubahan pola difraksi akibat adanya Ni-O tersebut.

<u>Karakterisasi Kandungan Katalis Ni dengan</u> AAS

Kandungan prekursor Ni dalam katalis NiO/Al_2O_3 dapat diketahui kandungan dengan melakukan analisis AAS terhadap sampel NiO/Al₂O₃. Parameter pengukuran pada instrumen AAS, adalah bahan bakar asetilena-udara, laju alir 2:4, lamp current 7 mA, panjang gelombang 232,0 nm, pengulangan triplo.Data yang diperoleh dari hasil analisis AAS adalah kandungan prekursor logam Ni dalam katalis NiO/Al₂O₃ sebesar 28,435 ppm sedangkan dalam larutan katalis Ni-PilC yaitu sebesar 0,999%

3. Uji Katalis untuk Reaksi Hidrogenasi

Variasi Jenis Katalis, Tekanan dan Temperatur

Uji aktivitas katalis Ni/Al₂O₃ pada hidrotreating minyak goreng, hanya mengubah komposisi utama yang terdapat dalam minyak bumi, dan menghasilkan turunan asam lemak, tanpa menghasilkan jenis alkana.

Proses hidrogenasi menggunakan katalis NiS/Al₂O₃ dilakukan pada variabel

tekanan yang berbeda-beda dengan suhu pemanasan yang sama yaitu 250°C. Lamanya pemanasan adalah 2 jam. Produk yang dihasilkan baru satu yaitu pentadekana dengan persentasi 0,15%. Oleh karena itu untuk katalis nikel terpilarisasi bentonit dilakukan berdasarkan Tabel 1 dan Tabel 2.

Tabel 1Variabel untuk ketiga sampel Hidrotreating pada suhu 250 °C

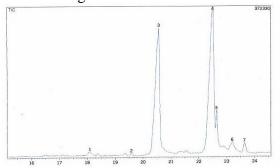
No	Variabel Reaksi	Sampel 1	Sampel 2	Sampel 3
1	Suhu (°C)	250	250	250
2	Tekanan (kg/cm ²)	23	30	34
3	Waktu reaksi	2 jam	2 jam	2 jam
4	Massa Katalis	0,5 g	0,5 g	0,5 g
5	Massa Bimoli	50 g	50 g	50 g

Tabel 2Variabel untuk ketiga sampel Hidrotreating pada suhu 300 °C

No	Variabel Reaksi	Sampel 4	Sampel 5	Sampel 6
1	Suhu (°C)	300	300	300
2	Tekanan (kg/cm ²)	25	31	28
3	Waktu reaksi	2 jam	2 jam	1 jam
4	Massa Katalis	0,5 g	0,5 g	0,5 g
5	Massa Bimoli	50 g	50 g	50 g

4. Analisis Produk Menggunakan GCMS

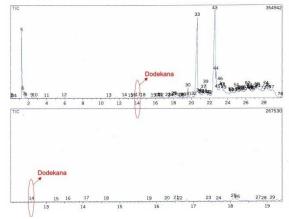
4.1 Analisis GCMS Sampel Minyak Goreng



Gambar 6. Kromatogram GCMS Minyak goreng

Analisis GCMS terhadap sampel awal diperlukan untuk mengetahui komponen penyusun sampel bimoli ini. **Analisis** dilakukan tanpa diderivatisasi meniadi senyawa ester terlebih dahulu untuk komponen awal, mengetahui terutama tentang komposisi asam lemak bebas yang terdapat pada bahan dasar.

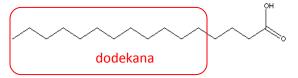
Kandungan terbesar minyak goreng sesuai data GCMS di atas adalah 40,67% untuk asam palmitat, 49,34% asam $\Delta 8$ -oktadekenoat, dan 4,90 % untuk asam stearat. Dibuktikan puncak no.3 yang cukup tinggi sebagai asam palmitat dan puncak no. 4 yang merupakan asam $\Delta 8$ -oktadekenoat, dan puncak no. 5 yang merupakan asam stearat.



Gambar 7. Kromatogram GCMS Sampel Kondisi 4

Pada kromatogram gambar 7 telah terjadi pembentukan produk berupa fraksi alkana (hanya sedikit), maka kemungkinan katalis Ni-PilC pada kondisi 4 ini selain merengkahkan trigliserida, mampu juga merengkahkannya menjadi fraksi alkana. Pada kondisi 4 ini dihasilkan dodekana dengan persentase 0,12%.

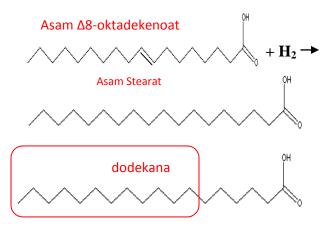
Adapun kemungkinan perolehan dodekana berasal dari perengkahan ikatan tunggal asam palmitat, asam stearat dan $\Delta 8$ -oktadekenoat yang telah terhidrogenasi menjadi asam stearat. Seperti terlihat pada gambar 8.



Dari asam palmitat

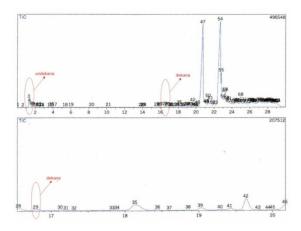


Dari asam stearat



Gambar 8. Perkiraan Jalur Perolehan Dodekana

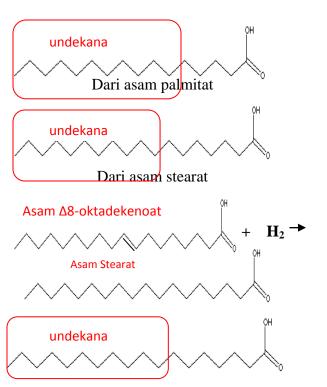
Produk hasil reaksi *hydrocracking* minyak goreng dilakukan pada tekanan 31 kg/cm² dan suhu 300°C dengan perbandingan katalis Ni-PilC terhadap minyak kelapa sawit sebanyak 1%. Kromatogram hasil GCMS sampel kondisi 5 ditunjukkan pada gambar 9.



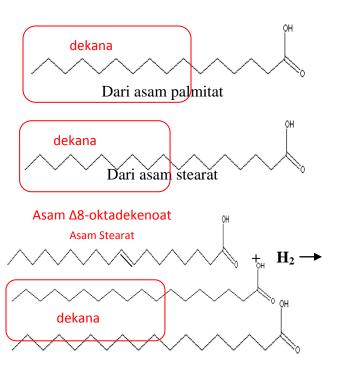
Gambar 9. Kromatogram GCMS Sampel Kondisi 5

Berdasarkan data GCMS sampel kondisi 5 di atas, dengan pembacaan puncak dilakukan dengan lebih sensitif sehingga puncak kecil pun dapat terlihat. Hal tersebut dilakukan untuk melihat kemungkinan terbentuknya fraksi alkana yang mungkin terbentuk walaupun dalam jumlah yang sangat sedikit. Namun karena terjadi pembentukan produk berupa fraksi alkana (hanya sedikit), maka kemungkinan katalis Ni-PilC kondisi 5 pada ini selain merengkahkan trigliserida, juga mampu merengkahkannya menjadi fraksi alkana. Pada kondisi 5 ini dihasilkan undekana dan dekana yang masing berpresentase 0,23% dan 0.09%.

Adapun kemungkinan perolehan undekana dan dekana berasal dari pemutusan ikatan tunggal pada asam palmitat, asam stearat, maupun pada asam 8-oktadekenoat yang telah di-hydrocracking menjadi asam stearat. Seperti pada gambar 10 dan gambar 11.



Gambar 10. Perkiraan Jalur Perolehan Undekana



Gambar 11. Perkiraan Jalur Perolehan Dekana

Secara umum proses hidrotreating ini belum berlangsung optimal. Karena produk yang dihasilkan masih jauh dari yang diharapkan. Hal tersebut terjadi karena suhu aktif katalis belum tercapai, sebagaimana penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh Bayu, Setiadi, Setiawan, Anondho, dan Pertamina dengan suhu reaksi 350-450°C, sedangkan pada penelitian ini hanya menggunakan suhu 250-300°C.

Faktor lainnya adalah tekanan. menurut perhitungan teoritis membutuhkan tekanan minimum sebesar 53,347 kg/cm² untuk sampel dalam bentuk asam lemak bebasnya dan 155,212 kg/cm² untuk sampel dalam bentuk trigliserida yang masingmasing pada suhu reaksi 250°C dan 58,458 kg/cm² untuk sampel dalam bentuk asam lemak bebasnya dan 170,057 kg/cm² untuk sampel dalam bentuk trigliserida yang masing-masing pada suhu reaksi 300°C, sedangkan pada pnelitian ini menggunakan tekanan reaksi 23-34 kg/cm². Hal tersebut didukung pula dengan data bahwa Pertamina menggunakan tekanan 175kg/cm² untuk reaksi hydrocracking (Pertamina, 2009).

Katalis NiS/Al₂O₃ yang digunakan pada penelitian ini, memiliki aktivitas yang masih rendah terhadap konversi trigliserida yang terdapat pada minyak goreng menjadi alkana cair dan beberapa produk seperti asam lemak. Kondisi reaksi hidrogenasi dilakukan pada tekanan 15 kg/cm² dengan suhu pemanasan 250°C dan waktu reaksi 2 jam menggunakan katalis NiS/Al₂O₃ sebesar 2%. Alkana yang dihasilkan adalah alkana dengan atom karbon C₁₅, dengan komposisi yang masih sedikit, yaitu 0,15%.

5. Kesimpulan dan Saran

Berdasarkan data hasil penelitian dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Katalis nikel oksida bentonit terpilar (NiPilC), NiO/Al₂O₃, dan NiS/Al₂O₃,

- telah berhasil disintesis, melalui metode *wet impregnation*.
- Karakterisasi katalis hasil preparasi 2. berdasarkan analisis FTIR diketahui gugus Ni-O pada bilangan gelombang 650 cm⁻¹ telah terbentuk. Analisis hasil difraksi sinar X terhadap katalis Ni-PilC, menunjukkan bahwa proses pemilaran telah berhasil. Hasil uji aktivitas Ni/Al_2O_3 menunjukkan terjadinya rantai alkana, sedangkan untuk katalis (NiPilC), dan NiS/Al₂O₃, telah menunjukkan rantai karbon terjadinya alkana undekana sebesar 0,23%, dodekana: 0,09%, dan pentadekana :0,15%
- 3. Kondisi optimum reaksi hidrogenasi minyak nabati (hidrotreating) dicapai pada suhu 300°C, tekanan 25 kg/cm², dengan perbandingan katalis dan bahan minyak nabati sebesar 1%.

SARAN

- 1. Perlu dilakukan optimasi parameter suhu dan tekanan yang lebih tinggi lagi agar dihasilkan lebih banyak lagi rantai karbon alkana.
- 2. Perlu efektivitas dan efisiensi reaktor yang digunakan dalam proses hidrotreating katalitik, terutama pada penggunaan mantel heater agar dapat digunakan pada suhu tinggi.
- 3. Perlu dilakukan uji coba katalis pada minyak nabati nonpangan

DAFTAR PUSTAKA

- 1. Carraretto, C., Macor, A., Mirandola, A., Stoppato, A., dan Tonon, S. (2004). "Biodiesel As Alternative Fuel:Experimental Analysis and Energetic Evaluations". *Energy.* **29**, 2195–2211.
- 2. da Rocha Filho, G.N., brodzki, D., Djega-Mariasassou, G., (1993)"Formation of

- alkanes, alkylcycloalkanes and alkylbenzenes during the catalytic hydrocracking of vegetable oils", *Fuel*, **72**,4, 543-549.
- 3. Demirbas, A. (2007). "Progress and Recent Trends in Biofuels". *Progress in Energy and Combustion Science*. **33**, 1-18.
- 4. Demirbas, M.F. dan Mustafa Balat. (2006)."Recent Advances on The Production and Utilization Trends of Bio-Fuels: A Global Perspective", *Energy Conversion and Management*, **47**, 2371–2381.
- Fern´andez, M.B., Tonetto, G.M., Crapiste, G., dan Damiani, D.E., (2007).
 "Kinetics of The Hydrogenation of Sunflower Oil Over Alumina Supported Palladium Catalyst". *International Journal Of Chemical Reactor Engineering*. 5. 1-22.
- 6. Huber, G.W., O' Connor, P., dan Corma, A. (2007). "Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures". *Applied Catalysis*. **329**, 120-129.
- 7. Linnaila, Raimo. (2005). *Ultimate Synthetic Biodiesel Process Applying Novel Catalyst Technology*. Presentasi pada Albemarle-seminar, Vienna.
- 8. Mazzocchia, C., Modica, G., Kaddouri, A., dan Nannicini, R. (2004)" fatty acid methyl esters synthesis from triglycerides over heterogeneous catalyst in the presence of microwave", *C.R. Chimie*, 7.601-605

- 9. Moser, B.A., Haas, M.J., Winkler, J.K., Jackson, M.A., Erhan, S.Z., dan List, G.R. (2007), "Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybean oil as biodiesel", *Eur.J.Lipid.Sci. Technol.*, 109, 17-24
- 10. Moulijn, J. A. (1993). Catalysis, An Integrated Approach to Homogeneous, Heterogeneous and Industrial Catalysis. Amsterdam: Elsevier Science Publishers.
- 11. Navigant Consulting, Inc. (2006). Renewable Energy Blueprint; Chapter 4: Biofuels And Hybrid, Electric, and Alternative Fuel Vehicles. San Francisco.
- 12. Rautanen, P. (2002). Liquid Phase Hydrogenation of Aromatic Compounds on Nickel Catalyst. Dissertation for the degree of Doctor of Science in Technology. Helsinki University of Technology. Finland.