

Review : Penggunaan Katalis Heterogen pada Produksi Biodiesel A Review: Use of Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production

¹⁾Gusma Harfiana Abbas, ²⁾Nita Magfirah Ilyas

^{1,2)}Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Makassar, Jalan Dg Tata Raya, Makassar

Email: gusma.harfiana@unm.ac.id

ABSTRAK

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif yang telah menjadi bahan penelitian yang menarik saat ini karena bersifat ramah lingkungan dan dianggap sebagai bahan bakar alternatif yang tepat untuk masa depan dimana biodiesel terbuat dari sumber biologis terbarukan seperti minyak nabati dan lemak hewani. Biodiesel dapat diproduksi melalui reaksi transesterifikasi ataupun esterifikasi dimana minyak atau lemak direaksikan dengan alkohol monohidrat dengan bantuan katalis. Proses transesterifikasi dipengaruhi oleh cara reaksi, rasio molar alkohol terhadap minyak, jenis alkohol, sifat dan jumlah katalis, waktu reaksi, dan suhu. Berbagai penelitian telah dilakukan dengan menggunakan minyak yang berbeda sebagai bahan baku dan alkohol yang berbeda (metanol, etanol, butanol), serta katalis yang berbeda. Penelitian terbaru saat ini berfokus pada aplikasi katalis heterogen untuk menghasilkan biodiesel, karena bersifat ramah lingkungan dan lebih ekonomis. Jurnal ini membahas literatur mengenai produksi biodiesel baik katalitik maupun nonkatalitik serta keuntungan dan kerugian dari berbagai metode dan katalis yang digunakan.

Kata Kunci: *Biodiesel, Katalis, Katalis Heterogen*

PENDAHULUAN

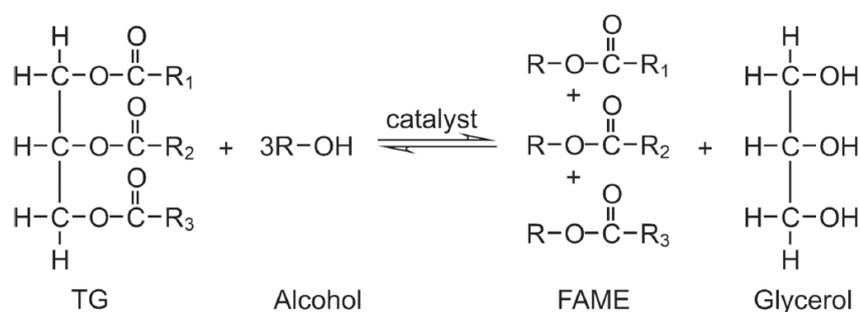
Dewasa ini cadangan minyak bumi semakin berkurang dan masalah lingkungan juga semakin menjadi perhatian dunia. Hal ini mendorong pencarian bahan bakar alternatif terbarukan yang mampu memenuhi permintaan energi yang bersifat ramah lingkungan. Produksi biofuel sekarang meningkat sebagai pengganti

bahan bakar fosil. Biodiesel telah menjadi bahan penelitian yang menarik saat ini karena bersifat ramah lingkungan dan dianggap sebagai bahan bakar alternatif yang tepat untuk masa depan dimana biodiesel terbuat dari sumber biologis terbarukan seperti minyak nabati dan lemak hewani. Nama Biodiesel diperkenalkan di Amerika Serikat pada tahun 1992 oleh

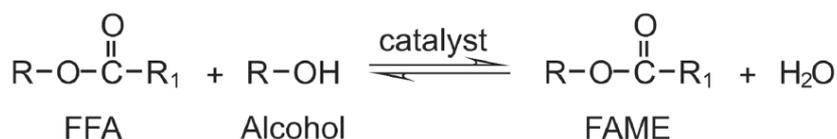
National Soy diesel Development Board (sekarang National Bio Diesel Board) yang telah memelopori komersialisasi biodiesel di Amerika Serikat¹. Biodiesel didefinisikan sebagai ester monoalkil dari asam lemak turunan lipid yang terbentuk secara alami dan dapat diproduksi bersama dengan gliserol melalui reaksi transesterifikasi.²

FAME (*fatty acid methyl esters*/ asam lemak metil ester) dalam biodiesel diproduksi secara komersial melalui dua cara, yaitu transesterifikasi trigliserida

(TG) dan esterifikasi asam lemak bebas (FFA). Transesterifikasi terjadi dengan adanya alkohol rantai pendek (biasanya metanol) dan katalis, seperti yang ditunjukkan pada Skema 1. Transesterifikasi TG menjadi FAME adalah proses dengan tiga tahap. Pertama, digliserida terbentuk dari trigliserida, kemudian monogliserida dan akhirnya terbentuk FAME. Gliserol diproduksi sebagai produk sampingan dari reaksi. Reaksi menghasilkan 3 mol FAME dan 1 mol gliserol untuk setiap mol TG.³



Skema 1. Reaksi Transesterifikasi dari Trigliserida (TG)



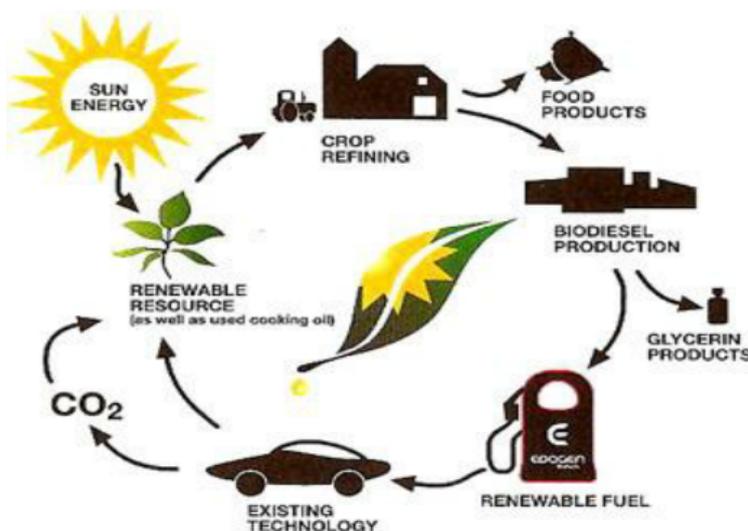
Skema 2. Reaksi Eksterifikasi dari Asam Lemak Bebas (FFA)

Bahan bakar biodiesel (asam lemak metil ester (FAME)) dari minyak sayur, terutama mengandung trigliserida (TG) dan asam lemak bebas (FFA), dianggap sebagai alternatif terbaik untuk pengganti bahan bakar diesel pada mesin diesel dan digunakan rapi (100% biodiesel) atau dapat

dicampur dengan minyak bumi diesel. Berikut ini merupakan keuntungan menggunakan bahan bakar biodiesel:

- Memberikan potensi ketergantungan yang lebih rendah pada minyak mentah minyak bumi,

- Merupakan sumber daya terbarukan,
- Memberikan potensi pengurangan gas rumah kaca emisi karena siklus CO₂ tertutup (Gambar 1),
- Memiliki profil emisi pembakaran yang lebih rendah (terutama SO_x),
- Memberikan potensi peningkatan pedesaan ekonomi,
- Dapat terurai secara hayati,
- Dapat digunakan tanpa modifikasi mesin,
- Memberikan performa mesin yang baik,
- Pembakaran yang lebih baik ditunjukkan karena: kandungan oksigen,
- Menunjukkan toksisitas rendah,
- Memiliki kemampuan untuk dicampur dalam proporsi apa pun dengan bahan bakar diesel berbasis minyak bumi biasa.⁴



Gambar 1. Siklus CO₂ dengan penggunaan Biodiesel

PRODUKSI BIODIESEL

Bahan baku untuk biodiesel dapat dibagi menjadi tanaman minyak, termasuk kedelai, lobak dan sebagainya; pohon minyak termasuk pistachio Cina dan minyak sawit; dan lemak hewani lainnya, sisa minyak makanan. Karena sifatnya yang ramah lingkungan dan terbarukan, asam lemak metil ester (FAME) menjadi sangat

penting. Salah satu keunggulan bahan bakar ini adalah bahan baku yang digunakan untuk produksi bersifat alami dan terbarukan. Semua jenis minyak ini berasal dari sayuran atau lemak hewani, sehingga dapat terurai secara hayati dan tidak beracun. Sifat kimia khas minyak nabati diberikan pada Tabel 2 [15]. Fraksi khas asam lemak dalam minyak nabati yang

berbeda diberikan pada Tabel 3 [16,17]. Beberapa sifat bahan bakar biodiesel dari minyak yang berbeda ditunjukkan pada Tabel 4 [18].

Bahan baku biodiesel sangat tergantung pada iklim dan kondisi tanah setempat, akibatnya daerah yang berbeda memfokuskan upaya mereka pada jenis minyak yang berbeda. Seperti terlihat pada Gambar 1, di Amerika Serikat minyak kedelai terutama digunakan sebagai bahan baku, sedangkan Jerman terutama menggunakan minyak rapeseed yang bahkan mendirikan sektor ekonomi khusus untuk mengembangkan biodiesel. Saat ini, biodiesel sudah muncul di 1.500 SPBU Jerman. Di AS, biodiesel ditentukan oleh ASTM D6751, sebuah badan otoritatif pada tahun 1996 dan standar yang diterbitkan pada tahun 2000 [19,20].

KATALIS HETEROGEN

Secara umum, ada dua kategori katalis heterogen yang digunakan untuk produksi biodiesel yaitu katalis heterogen asam dan katalis heterogen basa.

Katalis Heterogen Asam

Terlepas dari efektivitas katalis asam homogen, dapat menyebabkan masalah kontaminasi absolut yang memerlukan proses pemisahan dan pemurnian produk yang baik [11]. Hal ini

akan berdampak pada biaya produksi yang lebih tinggi. Katalis asam heterogen diyakini memiliki potensi sebagai alternatif katalis asam homogen. Beberapa keunggulan katalis asam heterogen adalah tidak sensitif terhadap kandungan FFA, dapat secara bersamaan melakukan esterifikasi dan transesterifikasi, menghilangkan tahap pencucian biodiesel, proses pemisahan katalis lebih sederhana dari produk, regenerasi dan penggunaan kembali katalis dimungkinkan dan juga mengurangi masalah korosi [12]. Selain itu, katalis asam padat lebih disukai daripada katalis asam cair karena fakta bahwa mereka mengandung beberapa situs dengan kekuatan yang berbeda dari keasaman Bronsted atau Lewis [14]. Katalis asam bronsted memiliki keuntungan mempromosikan esterifikasi dan transesterifikasi simultan dengan penggunaan bahan baku yang lebih murah yang mengandung konsentrasi tinggi asam lemak bebas [27]. Situs asam Lewis lebih aktif dibandingkan dengan Bronsted tetapi berisiko keracunan dari air dan/atau asam lemak bebas. Secara umum dikatakan, aktivitas rendah dari katalis asam relatif terhadap rekan basa disebabkan oleh mekanisme reaksi yang berbeda. Namun, upaya untuk memanfaatkan katalis asam heterogen untuk transesterifikasi trigliserida terbatas karena sudut pandang menakutkan untuk laju reaksi yang rendah

dan kemungkinan reaksi samping yang merugikan [26].

Akibatnya, mekanisme dan faktor mempengaruhi reaktivitas katalis asam padat belum sepenuhnya dipahami. Tidak banyak pekerjaan yang dilaporkan pada katalis asam heterogen dibandingkan dengan katalis basa heterogen. Jenis katalis asam padat yang umum digunakan dalam reaksi esterifikasi dan transesterifikasi antara lain tungsten oksida, zirkonia tersulfonasi (SZ), sakarida tersulfonasi, resin Nafionl, dan silika mesopori terfungsionalisasi organosulfur [28]. Beberapa kondisi reaksi menggunakan transesterifikasi katalis asam heterogen tercantum dalam Tabel 1. Muthu et al. (2010) melaporkan 95% hasil biodiesel dari minyak Mimba dengan menggunakan zirkonia sulfat sebagai katalis asam padat dan rasio metanol terhadap minyak 9:1. Dibandingkan dengan Shu et al. (2010), hasil biodiesel dari limbah minyak nabati dilaporkan 94,8% dengan menggunakan asam padat berbasis karbon sebagai katalis dan metanol untuk alkohol. Brucato dkk. (2010) menggunakan zirkonia amorf yang didoping titanium sebagai katalis asam heterogen dan memperoleh hasil biodiesel 65% dari rapeseed dengan rasio metanol terhadap minyak yang lebih tinggi (40:1).

Katalis Heterogen Basa

Sejumlah penelitian telah dilakukan pada katalis heterogen untuk mengatasi masalah yang disebabkan oleh katalis homogen dalam produksi biodiesel. Sebagian besar katalis heterogen yang dikembangkan untuk produksi biodiesel adalah oksida alkali atau oksida logam alkali tanah yang didukung pada area permukaan yang luas (Helwani, et al., 2009). Katalis basa heterogen lebih aktif daripada katalis asam heterogen, mirip dengan rekan-rekan homogen mereka [17]. Selain itu, katalis basa padat, misalnya kalsium oksida (CaO) memberikan banyak keuntungan seperti aktivitas yang lebih tinggi, waktu hidup katalis yang lama, dan dapat berjalan dalam kondisi reaksi sedang [18]. Meskipun demikian, CaO sebagai katalis juga dapat memperlambat laju reaksi produksi biodiesel [19].

Meskipun demikian, reaksi dari CaO dengan gliserol dapat mengeluarkan kalsium digliseroksidaselama transesterifikasi yang mengakibatkan perlunya langkah pemurnian ekstra seperti resin penukar ion untuk menghilangkan kandungan larut dalam biodiesel (Gryglewicz, 1999; Kouzu dkk., 2008; Kouzu dkk., 2009). Tabel 1 daftar beberapa kondisi reaksi untuk berbagai jenis katalis basa heterogen dalam transesterifikasi lipid. Hasil biodiesel tertinggi dilaporkan oleh Nakatani et al. (2009) dengan 96,5%

diperoleh dari minyak kedelai dengan menggunakan cangkang tiram sebagai katalis. Transesterifikasi dilakukan pada suhu 65°C menggunakan methanol sebagai alkohol dengan perbandingan 6:1 dan 25 katalis wt% loading selama 5 jam reaksi. Viriya-empikul dkk. (2012) dan Wei et al. (2009) keduanya melaporkan transesterifikasi dengan menggunakan kulit telur sebagai katalis yang merupakan perbandingan terdekat dengan penelitian ini.

Viriya-empikul dkk. (2012) diperoleh rendemen biodiesel 94,1% dari minyak sawit olein ketika transesterifikasi dilakukan pada suhu 60°C selama 2 jam dengan rasio metanol terhadap minyak 15:1

dan pemuatan katalis 10% berat. Sementara Wei et al. (2009) melaporkan 95% hasil biodiesel pada minyak kedelai. Reaksi dilakukan pada suhu 65°C selama 3 jam dan rasio metanol terhadap minyak adalah 9:1 dengan pemuatan katalis 3% berat. Sebagian besar literatur melaporkan katalis basa heterogen menggunakan suhu reaksi yang lebih rendah (<65°C). Faktanya, suhu di atas 70°C akan menghasilkan hasil yang lebih rendah karena metanol menguap pada 65°C [22]. Selain itu, transesterifikasi dengan katalis basa terbukti memiliki laju reaksi yang lebih tinggi dibandingkan dengan transesterifikasi dengan katalis asam yang membutuhkan kondisi reaksi yang lebih kuat termasuk suhu yang lebih tinggi selama transesterifikasi [12].

Tabel 1. Perbandingan kondisi reaksi untuk berbagai jenis katalis

Katalis	Kondisi Reaksi					Yield Biodiesel	Keterangan	Referensi
	Suhu (°C)	Jenis Alkohol (rasio molar alkohol : minyak)	Jumlah Katalis (% berat)	Waktu reaksi (jam)	Kecepatan stirer (rpm)			
Katalis Heterogen Asam								
Titanium-doped amorphous zirconia	245	Methanol (40:1)	11	-	-	Rapeseed oil, 65%	-	6
Sulfated zirconia	65	Methanol (9:1)	1	2	-	Neem oil, 95%	-	7
Carbon-based solid acid catalyst	220	Methanol (16.8:1)	0.2	4.5	-	Waste vegetable oil, 94.8%	-	8
Katalis Heterogen Basa								
Bone	60	Methanol (20:1)	18	4	600	Rapeseed oil, 96% Peanut oil, 94%	Batch reactor	5
Rice Husk	65	Methanol (24:1)	4	3	300	Soybean oil, 99.5%	Shake flask	9

Snail shells	60	Methanol (6.03:1)	2	7	-	Waste frying oil, 99.58%	10
Eggshells - Snail shells Venus shells	60	Methanol (15:1)	10	2	-	Palm olein oil, 94.1% Palm olein oil, 93.2% Palm olein oil, 92.3%	11
Vegetable oil asphalt	220	Methanol (16.8:1)	0.2	4.5	-	Vegetable oil, 94.8%	12

KELEBIHAN DAN KEKURANGAN KATALIS HETEROGEN

Perbandingan kelebihan dan kekurangan dari katalis heterogen asam dan katalis heterogen basa ditunjukkan pada Tabel 2.

Tabel 2. Perbandingan Kelebihan dan Kekurangan Katalis Heterogen Asam dan Basa

Jenis Katalis	Kelebihan	Kekurangan
Katalis Heterogen Basa	<ul style="list-style-type: none"> Dapat digunakan kembali [47] Mudah dipisahkan dari produk [47] Laju reaksi yang relatif lebih cepat daripada yang dikatalisis asam transesterifikasi [12] Reaksi dapat terjadi pada reaksi ringan kondisi dan energi yang relatif lebih rendah [12] Waktu hidup katalis yang lama [14] 	<ul style="list-style-type: none"> Keracunan katalis saat terkena udara sekitar [12] Sensitif terhadap kandungan FFA dalam minyak karena sifatnya sifat dasar [12] Saponifikasi dapat terjadi jika kandungan FFA dalam minyak lebih dari 2 wt.% [12] Saponifikasi akan menurunkan biodiesel menghasilkan dan menyebabkan masalah selama produk pemurnian [12], [14] Rasio molar alkohol terhadap minyak yang lebih tinggi [55] Menghasilkan lebih banyak air limbah dari pemurnian [55] Keterbatasan difusi [55]
Katalis Heterogen Asam	<ul style="list-style-type: none"> Tidak sensitif terhadap FFA dan kandungan air dalam minyak [11] Metode yang lebih disukai jika oli bermutu rendah digunakan [12] 	<ul style="list-style-type: none"> Laju reaksi rendah [12], [14], [55] Reaksi samping yang tidak menguntungkan Biaya lebih tinggi [55] Kondisi reaksi tinggi dan lebih lama

	<ul style="list-style-type: none"> • Esterifikasi dan transesterifikasi terjadi secara bersamaan [12] • Pemisahan katalis yang mudah dari produk [12] • Kemungkinan besar untuk menggunakan kembali dan meregenerasi katalis [12], [13] • Dapat didaur ulang [55] 	<ul style="list-style-type: none"> • waktu reaksi [14], [55] • Kebutuhan energi lebih [12] • Pencucian situs aktif katalis dapat terjadi • terhadap kontaminasi produk [12]
--	---	---

KESIMPULAN

Transesterifikasi menggunakan katalis basa heterogen ditemukan hemat biaya karena dapat digunakan kembali, tersedia secara luas, mudah dipisahkan dari produk dan waktu hidup yang lebih lama [12]. Namun, penggunaan katalis basa padat perlu dieksplorasi dan dikembangkan secara menyeluruh untuk mengurangi saponifikasi dan mengatasi keterbatasan difusi sehingga menghasilkan rendemen yang lebih baik. Pengembangan katalis enzim diperlukan agar prosesnya lebih ramah lingkungan dan memenuhi kebutuhan lingkungan. Proses tersebut berpotensi untuk menghasilkan produk berkualitas tinggi yang dapat bersaing dengan bahan bakar petro-diesel [9]. Kekhawatiran pemanasan global meresmikan permintaan biodiesel atas bahan bakar petro-diesel. Penggunaan biodiesel diperkirakan akan berkembang pesat sehingga memicu kebutuhan untuk menemukan metode yang lebih canggih

yang ekonomis dan ramah lingkungan untuk memproduksi biodiesel.

Daftar Pustaka

1. Singh SP, Singh D. Biodiesel production through the use of different sources and characterization of oils and their esters as the substitute of diesel: A review. *Renew Sustain Energy Rev.* 2010;14(1):200-216. doi:10.1016/J.RSER.2009.07.017
2. Boury A, Zussa A, Campos C, et al. Study of Biodiesel Production By Heterogeneous Catalysis Using Magnetic Nanoparticles Supported in Silica in a Packed Bed Reactor. *J Eng Exact Sci.* 2019;5(1):0137-0142. doi:10.18540/jcecvl5iss1pp0137-0142
3. Clohessy J, Kwapinski W. Carbon-based catalysts for biodiesel production-A review. *Appl Sci.* 2020;10(3). doi:10.3390/app10030918
4. Katabathini N, Lee A, Wilson K. Catalysts in Production of Biodiesel: A Review. *J Biobased Mater Bioenergy.*

- 2007;1(1):1-12.
doi:10.1166/jbmb.2007.002
5. A. Bajaj, P. Lohan, P. N. Jha, and R. Mehrotra “Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview,” *J. Mol. Catal. B Enzym.* vol. 62, no. 1, pp. 9-14, Jan. 2010
 6. a. Brucato, a. Busciglio, F. Di Stefano, F. Grisafi, G. Micale, and F. Scargiali, “High temperature solidcatalized transesterification for biodiesel production,” *Chem. Eng. Trans.*, vol. 19, pp. 31–36, 2010.
 7. H. Muthu, V. S. Selvabala, T. K. Varathachary, D. K. Selvaraj, J. Nandagopal, and S. Subramanian, “Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via transesterification,” *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 27, no. 4, pp. 601–608, 2010.
 8. Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, and J. Wang, “Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 8, pp. 2589–2596, Aug. 2010.
 9. K.-T. Chen, J.-X. Wang, Y.-M. Dai, P.-H. Wang, C.-Y. Liou, C.-W. Nien, J.-S. Wu and C.-C. Chen, “Rice husk ash as a catalyst precursor for biodiesel production,” *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, vol. 44, no.4, pp. 622–629, Jul. 2013.
 10. Birla, B. Singh, S. N. Upadhyay, and Y. C. Sharma, “Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell,” *Bioresour. Technol.*, vol. 106, no. 2012, pp. 95–100, Mar. 2012.
 11. N. Viriya-empikul, P. Krasae, W. Nualpaeng, B. Yoosuk, and K. Faungnawakij, “Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes,” *Fuel*, vol. 92, no. 1, pp. 239–244, Feb. 2012.
 12. Q. Shu, J. Gao, Z. Nawaz, Y. Liao, D. Wang, and J. Wang, “Synthesis of biodiesel from waste vegetable oil with large amounts of free fatty acids using a carbon-based solid acid catalyst,” *Appl. Energy*, vol. 87, no. 8, pp. 2589–2596, Aug. 2010.