

Preparasi Katalis CaO/*Fly Ash* dan Penggunaannya pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Sawit *Off-Grade* menjadi Biodiesel

Robi Maulana¹, Zuchra Helwani^{1,*}, Edy Saputra¹

¹Jurusan Teknik Kimia,

Fakultas Teknik, Universitas Riau

Kampus Binawidya Jl. HR Subrantas Km 12,5 Pekanbaru 28293

robimaul@gmail.com

*Corresponding Author email: zuchra.helwani@lecturer.unri.ac.id

ABSTRACT

A palm fly ash supported calcium oxide (CaO) catalyst was prepared and used in transesterification from off-grade palm oil for biodiesel production. The catalyst synthesized by loading CaO of calcium nitrate tetrahydrate (Ca(NO₃)₂·4H₂O) into fly ash through impregnation method. The optimum catalyst preparation conditions were determined by influence of calcination temperature and weight ratio of Ca(NO₃)₂·4H₂O and fly ash. Catalyst with highest catalytic activity was achieved when calcined at 800 °C and proportion of Ca(NO₃)₂·4H₂O to fly ash is 80:20. Under the conditions of oil : methanol ratio of 1:6, catalyst dosage of 6 wt% and temperature of 70 °C for 2 h, the biodiesel yield reaches to 71,77%. CaO, SiO₂, Ca(OH)₂ and Ca₂SiO₄ were found in the catalyst through X-ray diffraction (XRD) while the basic strength of the catalyst $H_- > 9,3$ was determined by using Hammett indicator phenolphthalein. Surface area of the developed catalyst is 24,342 m²/g through Brunauer-Emmett-Teller (BET). Characteristics of biodiesel such as density, kinematic viscosity, acid value, flash point has been matched with standard for biodiesel specification of Indonesia.

Keywords: *calcium oxyde, catalyst, fly ash, biodiesel, off-grade palm oil, impregnation, calcination, transesterification.*

1. Pendahuluan

Sawit *off-grade* sisa sortasi di Pabrik Kelapa Sawit (PKS) dapat dijadikan bahan baku pembuatan biodiesel melalui proses transesterifikasi. Keuntungan menggunakan katalis heterogen dalam reaksi transesterifikasi adalah tidak korosif, ramah lingkungan, mudah dipisahkan, selektifitas tinggi, dapat digunakan kembali, dan tidak banyak limbah (Liu dkk., 2008). Kalsium Oksida (CaO) merupakan jenis katalis basa heterogen yang paling banyak dikembangkan diantaranya CaO, CaCO₃ dan Ca(OH)₂ (Kouzu dkk., 2008), CaO/Fe₃O₄

(Liu dkk., 2010), dan CaO/*fly ash* (Ho dkk., 2014). Namun, penggunaan CaO sebagai katalis memiliki kendala, ion oksigen (O²⁻) pada permukaannya mudah membentuk ikatan hidrogen dengan metanol atau gliserol, meningkatkan viskositas gliserol dan membentuk suspensoid dengan CaO sehingga menyulitkan proses pemisahan (Liu dkk., 2010). Untuk mengatasi masalah tersebut, CaO dapat disokong oleh suatu logam aktif (Liu dkk., 2008).

Menurut Ho dkk., (2014) katalis CaO dapat disokong dengan *fly ash* (abu terbang) sisa pembakaran fraksi ringan dari sabut dan

cangkang pada boiler yang tidak dimanfaatkan (Ranjbar dkk., 2014). Menurut Zahrina dkk. (2012) *fly ash* sawit dapat dijadikan sebagai sumber silika dalam pembuatan katalis. Kandungan silika di dalam *fly ash* sawit mampu berperan sebagai adsorben yang efektif, baik untuk ditempati oleh situs aktif dalam reaksi. Kadar silika yang tinggi akan meningkatkan sifat mekanik, sifat kekerasan dan morfologi (Bahruddin dkk., 2012). Di lain pihak, sifat mekanik yang tinggi pada katalis akan mencegah terjadinya *leaching* (Helwani dkk., 2016).

Suhu dan waktu kalsinasi dapat mempengaruhi pembentukan CaO (Marinkovic dkk., 2016). Penelitian oleh Ho dkk., (2014) diperoleh bahwa semakin tinggi suhu kalsinasi dan semakin lama waktu kalsinasi maka *yield* biodiesel yang diperoleh cenderung menurun. Suhu kalsinasi tergantung pada bahan utama (prekursor) untuk pembentukan CaO yang digunakan. Kuat basa menerangkan sisi aktif katalis untuk transesterifikasi. Kuat basa ditentukan menggunakan indikator Hammett seperti phenolphthalein ($H_- = 9,8$), Nile blue ($H_- = 10,1$) dan 2,4-dinitroaniline ($H_- = 18,4$). Kesic dkk. (2012) menggunakan katalis CaO:ZnO, dengan kondisi optimum *yield* biodiesel mencapai 99%. Semakin besar kuat basa, semakin tinggi aktifitas katalitik katalis. Tang dkk. (2012) menggunakan katalis CaO/Fe₃O₄ untuk melihat pengaruh rasio molar n(Ca) : n(Fe) pada suhu kalsinasi 600 °C selama 6 jam. Kondisi terbaik didapat dengan rasio molar Ca:Fe sebesar 5:1, *yield* biodiesel meningkat dengan meningkatnya kandungan Ca.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan yang digunakan yaitu minyak dari sawit *off-grade* hasil ekstraksi, Ca(NO₃)₂·4H₂O, *fly ash*, aquades, metanol p.a, H₂SO₄ pekat, etanol teknis, asam

oksalat, indikator PP dan KOH.

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan adalah ayakan 100 dan 200 mesh, labu leher tiga 500 ml, oven, furnace, heating mantel, hot plate, timbangan analitik, kondenser, spindle press, piknometer 10 ml, viskometer Oswald, buret, Cleveland Flash Point Tester, Brunnaur-Emmett-Teller (BET), statif, GC-MS (Kromatografi Gas-Spektrometer Massa), XRD (X-Ray Diffraction).

Prosedur Penelitian

Tahapan penelitian akan diuraikan dibawah ini:

1. Persiapan Bahan Baku

Langkah pertama adalah pencucian buah dari kotoran. Selanjutnya buah dikukus sebanyak 3 kg dalam dandang selama 120 menit. Setelah itu, buah dipres menggunakan spindle hydraulic press. Hasil ekstraksi dimasukkan ke dalam corong pisah. Minyak yang diperoleh kemudian dianalisa untuk mengetahui kadar ALB dan kadar air.

2. Reaksi Esterifikasi

Minyak hasil ekstraksi ditimbang sebanyak 60 gram dan dimasukkan ke dalam reaktor esterifikasi. Setelah suhu mencapai 60°C, pereaksi metanol dengan rasio mol metanol : minyak = 12:1 dan katalis H₂SO₄ 1%-b ditambahkan. Reaksi berlangsung selama 1 jam dan kecepatan pengaduk 400 rpm. Campuran berupa katalis H₂SO₄ dan metanol sisa dipisahkan menggunakan corong pisah. Lapisan bawah diperiksa kadar ALB-nya (Budiawan dkk., 2013), kemudian dilanjutkan ke tahap reaksi transesterifikasi.

3. Reaksi Transesterifikasi

Lapisan bawah pemisahan produk esterifikasi dimasukkan ke dalam reaktor transesterifikasi sebanyak 50 gram,

dipanaskan hingga suhu 70 °C, metanol ditambahkan dengan rasio mol metanol : minyak = 6:1, katalis CaO/*fly ash* sebesar 6%-b minyak dan kecepatan pengadukan 400 rpm. Setelah 3 jam, campuran didinginkan dan disaring dengan kertas saring *wathman*. Endapan katalis dipisahkan dari filtratnya. Filtrat yang didapat dilanjutkan ke proses pemisahan dan pemurnian biodiesel.

3. Hasil dan Pembahasan

3.1 Ekstraksi Sawit *Off-grade*

Buah sawit *off-grade* diekstraksi menggunakan alat *spindle press* dan menghasilkan minyak sawit *off-grade* sebesar 18,53% atau sekitar 556 gr. Kadar ALB tinggi maka dilakukan proses esterifikasi sebelum transesterifikasi. Kadar ALB minyak sawit *off-grade* yang awalnya adalah 6,19% menurun menjadi 0,96%. Karakteristik minyak sawit *off-grade* ditampilkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Sawit *Off-grade*

Karakteristik	Hasil Ekstraksi	Standar CPO SNI 01-2901-2006
Densitas (40°C) (kg/m ³)	892,11	-
Viskositas (40°C) (mm ² /s)	29,47	-
Kadar air (%)	3,5	Maks 0,5
Kadar ALB (%)	6,19	Maks 0,5
Warna	Jingga kemerahan	Jingga kemerahan

3.2 Karakteristik dan *yield* Biodiesel

Yield biodiesel terendah diperoleh sebanyak 45,19% menggunakan katalis variasi suhu kalsinasi sebesar 900 °C dan rasio berat Ca(NO₃)₂.4H₂O : FA sebesar 90:10, dimana kadar CaO dalam katalis sebesar 68,11%. Sedangkan *yield* biodiesel

tertinggi diperoleh sebanyak 71,77% menggunakan katalis variasi suhu kalsinasi sebesar 800 °C dan rasio berat Ca(NO₃)₂.4H₂O : FA sebesar 80:20, dimana kadar CaO dalam katalis sebesar 48,69%.

Perbedaan yang terjadi dikarenakan katalis pada suhu kalsinasi 800 °C, rasio berat Ca(NO₃)₂.4H₂O : FA 80:20 memiliki kandungan CaO yang tinggi diantara katalis yang lainnya, sehingga memberikan kuat basa yang lebih tinggi. Semakin besar kuat basa, semakin tinggi aktifitas katalitik katalis sehingga *yield* biodiesel yang dihasilkan juga semakin tinggi (Kesic dkk., 2012). Suhu kalsinasi sebesar 800 °C tidak terlalu menyebabkan struktur kimia katalis berubah yang menyebabkan deaktivasi katalis. Luas permukaan katalis pada suhu 850 °C yang terlalu besar menyebabkan distribusi situs-situs aktif tidak merata di seluruh pori dan permukaan katalis sehingga tidak seluruhnya bereaksi (Samik dkk., 2014). Sedangkan menurut Liu dkk. (2010) jumlah CaO yang terlalu sedikit maka sisi aktif dari katalis semakin sedikit sehingga *yield* yang dihasilkan kecil. Dengan demikian, luas permukaan (BET) tidak terlalu berpengaruh pada aktivitas katalis CaO/FA.

Di sisi lain, tingginya suhu kalsinasi 900 °C katalis dengan rasio berat Ca(NO₃)₂.4H₂O:FA 90:10 menurunkan sisi basa katalis. Peningkatan lebih lanjut dari suhu kalsinasi menyebabkan bagian komponen aktif dari katalis menjadi hilang dan menyebabkan aglomerasi katalis. Terlalu tingginya kadar CaO yang terdapat dalam katalis sebesar 68,11% menyebabkan intensitas CaO menurun dikarenakan CaO telah banyak bereaksi dengan SiO₂ dari *fly ash* membentuk Ca₂SiO₄ sehingga menurunkan kuat basanya. Kelebihan CaO didalam katalis dapat menyebabkan adanya kemungkinan permukaan padatan CaO tidak dapat lagi menguraikan metanol menjadi ion metoksida sehingga reaksi transesterifikasi

tidak dapat berlangsung dengan baik (Fanny dkk., 2012).

Tabel 2. Karakteristik Biodiesel Hasil Penelitian

Karakteristik	Hasil Penelitian	Standar SNI 7182:2015
Densitas (kg/m ³)	860,49	850 – 890
Viskositas	3,75	2,3 – 6,0
Kinematik (mm ² /s)		
Titik nyala (°C)	135	Min. 100
Angka asam (mg-KOH/g-biodiesel)	0,24	Maks. 0,5

Biodiesel hasil penelitian diuji dan dikarakterisasi sebelum digunakan ke mesin. Adapun spesifikasi ataupun standar mutu biodiesel yang diperoleh dibandingkan dengan karakteristik biodiesel berdasarkan SNI 7182:2015 ditampilkan pada Tabel 2. Karakteristik yang diuji adalah densitas, viskositas kinematik, angka asam dan titik nyala karena merupakan parameter paling penting (Romero dkk., 2011).

Seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2, karakteristik biodiesel yang didapatkan besarnya sudah memenuhi syarat kelayakan menurut SNI atau standar mutu biodiesel Indonesia. Biodiesel dengan *yield* tertinggi diuji menggunakan *Gas Chromatography - Mass Spectrometry* (GC-MS), kromatografi ditampilkan pada Gambar 1. Dari hasil analisis pola fragmentasi GC-MS menunjukkan puncak-puncak metil ester dengan kadar yang besar memiliki waktu retensi (tr) yaitu (39,407; 43,167; 43,402 dan 44,095) menit. Komposisi terbesar adalah metil palmitat sebesar 42,84%. Sedangkan komposisi yang paling sedikit pada biodiesel adalah metil stearat sebesar 3,10%. Hasil konversi dari gugus asam karboksilat menjadi metil ester pada proses produksi biodiesel mencapai 80,79%.

Kesimpulan

Biodiesel dapat dihasilkan dari minyak sawit *off-grade* menggunakan katalis CaO/FA pada tahap transesterifikasi. Katalis heterogen CaO/*fly ash* dapat disintesis dan memiliki nilai kuat basa sebesar $H_+ > 9,3$ menggunakan indikator Hammett fenolftalein. *Yield* biodiesel tertinggi diperoleh sebesar 71,77% menggunakan katalis pada suhu kalsinasi 800 °C dan rasio berat Ca(NO₃)₂.4H₂O : FA sebesar 80:20, kadar CaO dalam katalis sebesar 48,69%. Semakin tinggi suhu kalsinasi, *yield* biodiesel yang diperoleh semakin rendah. *Yield* biodiesel cenderung meningkat dengan meningkatnya kadar CaO di dalam katalis. Aktivitas katalis CaO/*fly ash* tidak dipengaruhi oleh luas permukaannya (BET) melainkan dipengaruhi oleh kuat basa katalisnya.

Daftar Pustaka

- Bahrudin, L. Saktiani, Yanuar dan R. Satoto. 2012. Pemanfaatan Limbah Fly Ash Pabrik Kelapa Sawit Sebagai Filler Substitusi untuk Material Karet Alam Termoset: Pengaruh Nisbah Fly Ash/Carbon Black dan Kadar Coupling Agent Maleated Natural Rubber. *Prosiding Insentif Riset SINas*. 0404.
- Budiawan, R.Zulfansyah, W. Fatra dan Z. Helwani. 2013. Off-grade Palm Oil as A Renewable Raw Material for Biodiesel Production by Two-Step Processes. *ChESA Conference*. Januari. Banda Aceh.7: 40 – 50.
- Fanny W. A., Subagjo dan T. Prakoso. 2012. Pengembangan Katalis Kalsium Oksida untuk Sintesis Biodiesel. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*. 11 (2) : 66-73.
- Helwani, Z., N. Aziz, J. Kim dan M. R. Othman. 2016. Improving The Yield of Jatropha Curcas's FAME through Sol-Gel Derived Meso-porous

- Hydrotalcites. *Renewable Energy*. 86: 68-74.
- Ho, W.W.S., H.K. Ng, S.Gan dan S.H. Tan. 2014. Evaluation of Palm Oil Mill Fly Ash Supported Calcium Oxide as A Heterogenous Base Catalyst in Biodiesel Synthesis from Crude Palm Oil. *Energy Conversion and Management*. 88 : 1167-1178.
- Kesic, Z., I. Lukic, M. Zdujic, H. Liu dan D. Skala. 2012. Mechanochemically synthesized $\text{CaO} \cdot \text{ZnO}$ catalyst for biodiesel production. *Procedia Engineering*. 42 : 1278-1287.
- Kouzu, M., T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka dan J. Hidaka. 2008. Calcium Oxide as Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and its Application to Biodiesel Production. *Fuel*. 87:2798 - 2806.
- Liu, C., L.V., Pengmei. Yuan, Z., F. Yan dan W. Luo. 2010. The Nanometer Magnetic Solid Base Catalyst for Production of Biodiesel. *Renewable Energy*. 15 : 1531-1536.
- Liu, X.J., He, H.Y., Y. Wang dan S. Zhu. 2008. Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using CaO as A Solid Base Catalyst. *Fuel*. 87 :216-221.
- Marinkovic, D.M., M.V. Stankovic, A.V. Velickovic, J.M. Avramovic, M.R. Miladinovic, O.O. Stamenkovic, V.B. Veljkovic dan D.M. Jovanovic. 2016. Calcium Oxide as a promising heterogenous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 56 : 1387-1408.
- Romero, R., S.L Martinez dan R. Natividad. 2011. Biodiesel Production by Using Heterogenous Catalysts. *Centro Conjunto de Investigacion en Quimica Sustentable UAEM-UNAM*. Mexico.
- Samik, R. Ediati dan D. Prasetyoko. 2014. Review: Pengaruh Kebasaan dan Luas Permukaan Katalis Terhadap Aktivitas Katalis Basa Heterogen untuk Produksi Biodiesel. *Jurusan Kimia Fakultas MIPA Institut Teknologi Sepuluh Nopember*, Surabaya.
- Tang, S., L. Wang, Y. Zhang, S. Li, S. Tian, dan B. Wang. 2012. Study on Preparation of $\text{Ca/Al/Fe}_3\text{O}_4$ Magnetic Composite Solid Catalyst and Its Application in Biodiesel Transesterification. *Fuel Processing Technology*. 95 : 84-89.
- Zahrina, I., Yelmida dan F. Akbar. 2012. Sintesis ZSM-5 dari Fly Ash Sawit Sebagai Sumber Silika dengan Variasi Nisbah Molar Si/Al dan Temperatur Sintesis. *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*. 9 : 94-99