

Pemanfaatan Zeolit Alam Klinoptilolite Sebagai Katalisator dalam Alkoholisis Minyak Jarak

Ratna Sri Harjanti
Politeknik LPP
Jl. LPP No. 1A, Balapan, Yogyakarta

Abstract

The use of solid catalyst in alcoholysis can increase the purity of ester because the separation process of solid catalyst is simpler than that of liquid catalyst. Prior to the ester formation, the ethanol was activated by the zeolite, forming alkoxide molecules. These molecules can attack the carbonyl functional group at the triglyceride in Jatropha oil and form ester. Jatropha oil, ethanol, and clinoptilolite zeolite powder were added into an autoclave equipped with manometer, thermometer, sampling valve, and heater. The autoclave was then powered up and rotated, and sampling was performed at time interval of 10 minutes. The reaction was performed at a temperature of 120°C and an autoclave rotation speed 110 rpm, with varied catalyst percentage and ethanol-oil equivalent ratio. The conversion was determined by analyzing the glycerol concentration of the lower layer with acetyl method. This study confirms that clinoptilolite type zeolite is effective catalyst for alcoholysis of jatropha oil. When the ethanol-oil ratio was 12.55 mg/kg/mg/kg, the catalyst percentage was 2.56% weight, the glyceride conversion reached 73%.

Key words: alcoholysis, clinoptilolite, Jatropha oil, zeolite

Abstrak

Penggunaan katalisator padat pada proses alkoholisis diharapkan dapat meningkatkan kemurnian ester karena katalis padat lebih mudah dipisahkan dari pada katalis cair. Salah satu jenis katalisator padat adalah zeolit alam klinoptilolite. Dengan pertimbangan kemudahan dalam pemisahan sisa katalis dari ester yang terbentuk, maka dilakukan penelitian tentang alkoholisis minyak jarak dengan katalisator zeolit klinoptilolite dalam autoklaf. Minyak jarak, etanol, dan serbuk zeolit klinoptilolite dimasukkan ke dalam autoklaf yang dilengkapi dengan manometer, termometer, kran pengambil cuplikan, dan pemanas, kemudian autoklaf diputar. Cuplikan diambil pada setiap selang waktu 10 menit. Konversi reaksi dicari dengan menganalisa kadar gliserol lapisan bawah dengan cara asetin. Reaksi dilakukan pada suhu 120°C dan pada kecepatan putaran autoklaf 110 rpm dengan variasi prosentase katalisator dan perbandingan ekivalen etanol-minyak. Pembentukan ester diawali dengan pengaktifan etanol oleh zeolit membentuk senyawa alkoxide. Alkoxide inilah yang akan menyerang gugus karbonil pada trigiserid minyak jarak, sehingga terbentuk ester. Zeolit klinoptilolite dapat digunakan sebagai katalisator reaksi alkoholisis dengan kondisi proses yang relatif baik dijumpai pada prosentase katalisator 2,56% dan perbandingan ekivalen etanol-minyak 12,55 mg/kg/mg/kg. Pada keadaan ini konversi gliserid mencapai 73%.

Kata kunci: alkoholisis, klinoptilolite, minyak jarak, zeolit

Pendahuluan

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal alumino silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah. Struktur zeolit berupa kristal polimer anorganik dengan kerangka tetrahedral AlO_4 dan SiO_4 . Rumus struktur zeolit dapat dituliskan sebagai $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y \cdot wH_2O]$, dengan n adalah valensi dari kation M, w adalah jumlah molekul air per unit sel, x dan y adalah total jumlah tetrahedral per unit sel (Haslego, 1999).

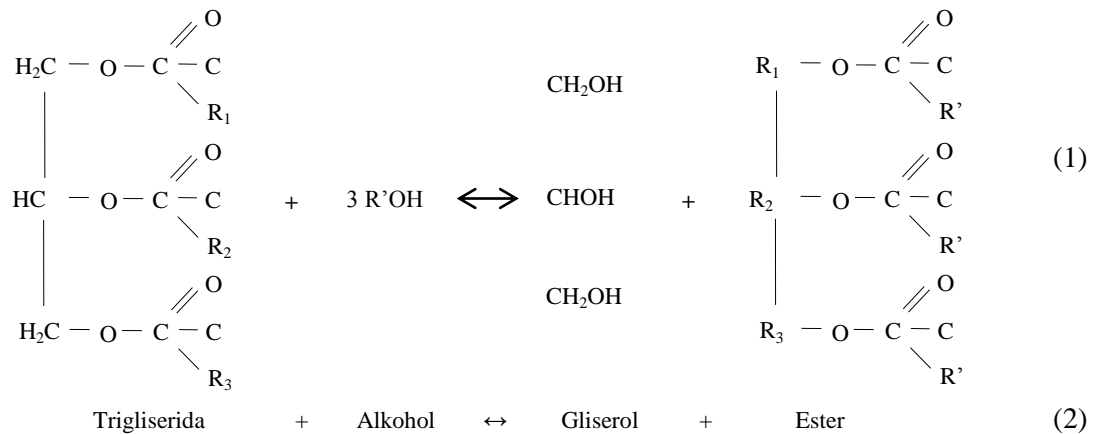
Katalis yang sering digunakan dalam alkoholisis minyak nabati adalah natrium hidroksida (Kirk Othmer, 1992).

Apabila logam natrium disisipkan pada zeolit akan memberikan sifat katalitik yang sesuai sehingga dapat meningkatkan kecepatan reaksi alkoholisis (Haslego, 1999).

Alkoholisis minyak nabati akan menghasilkan gliserol dan ester. Pada struktur zeolit, semua atom Al dalam bentuk tetrahedral sehingga atom Al akan bermuatan negatif karena berkoordinasi dengan atom oksigen. Zeolit dapat dimanipulasi dengan menyisipkan logam tertentu sehingga memiliki sifat katalitik tertentu (Haslego, 1999).

Reaksi alkoholisis minyak nabati dapat disajikan sebagai berikut.

* Alamat korespondensi: email: ratna_sh_st@yahoo.com,
Telp.(0274) 555776

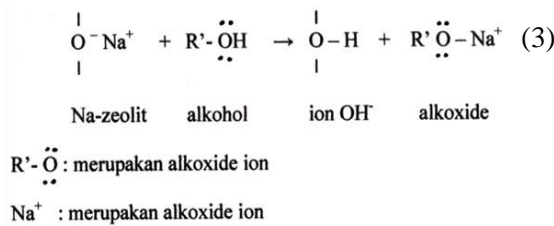


(Encinar,2005)

Zeolit alam yang diaktifkan dengan NaOH akan bersifat basa dan mengikat ion Na⁺, sehingga sering disebut Na-zeolit (O - Na⁺). Mekanisme reaksi yang terjadi di dalam reaksi alkoholisis minyak jarak dengan katalisator Na-zeolit, adalah sebagai berikut:

Pengaktifan etanol oleh zeolit

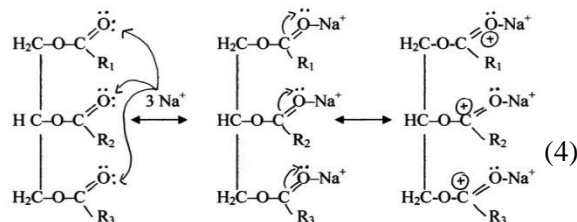
Na-zeolit akan mengaktifkan alkohol membentuk alkoksida. Alkohol mendifusi ke permukaan luar katalis, sehingga terjadi pertukaran ion H⁺ dengan ion Na⁺.



(Serio, 2008)

Pengaktifan trigliserid oleh zeolit

Minyak mendifusi ke permukaan luar katalis, sehingga ion Na⁺ pada zeolit akan mendekati gugus karbonil. Na⁺ akan mencari posisi paling nukleofilik, sehingga Na⁺ akan mendekati O yang mempunyai dua pasang elektron bebas.

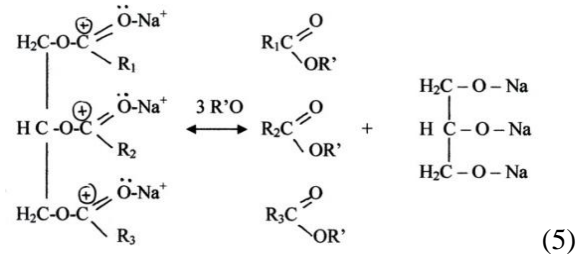


Oksigen memberikan satu pasang elektronnya untuk dipakai bersama-sama dengan Na⁺ sehingga oksigen menjadi kekurangan elektron. Oksigen bersifat elektronegatif, oleh sebab itu oksigen (O) akan berusaha menarik pasangan

elektron pada ikatan rangkap carbon (C). Oleh karena atom C telah memberikan sebagian elektronnya untuk dipakai bersama O, maka C pada ikatan rangkap menjadi bermuatan positif (disebut *carbocation* atau C⁺).

Pembentukan ester

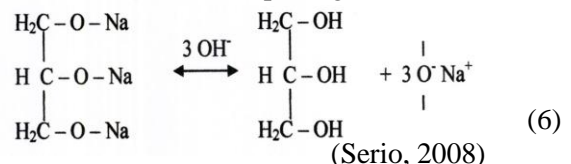
Pada saat pencampuran antara zeolit dengan minyak dan etanol, akan terjadi pengaktifan minyak dan etanol oleh ion Na⁺.



Kemudian etanol yang teraktifkan akan bereaksi dengan minyak yang sudah teraktifkan. Alkoksida memiliki ion R'-O⁻ yang merupakan alkoksida ion dengan dua pasang elektronnya, sedangkan trigliserid yang teraktifkan mempunyai atom C yang bermuatan positif, sehingga R'-O⁻ cenderung mendekati atom C untuk memberikan satu pasang elektronnya untuk dipakai bersama-sama. Setelah terjadi pengaturan elektron untuk mencapai kesetimbangan muatan (sesuai aturan oktet) maka terbentuk ester.

Pelepasan Na-zeolit

Pada pembentukan alkoksida, terbentuk juga ion OH⁻, ion ini akan bertukar tempat dengan ion Na⁺ sehingga terbentuk gliserol. Zeolit dalam bentuk O-Na⁺ akan terlepas lagi.



Gliserol yang terbentuk dihitung dengan persamaan:

$$W = \frac{W_1 \cdot W_3}{W_2 \cdot W_4} V_b - V_c N_0 \quad (7)$$

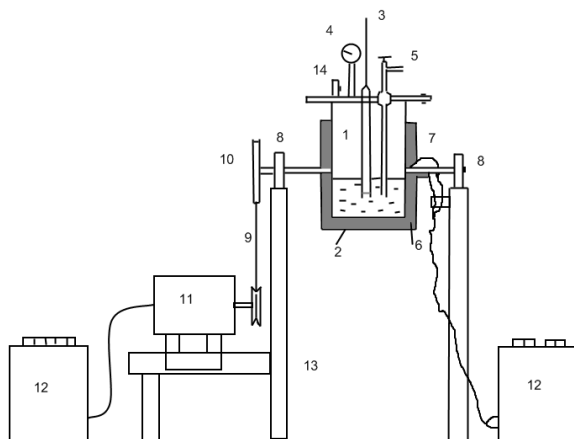
Nilai konversi gliserid dihitung sebagai berikut :

$$X = \frac{W}{W_0} \quad (8)$$

(Griffin, 1995)

Pelaksanaan Penelitian

Minyak jarak yang digunakan mempunyai ekivalen asam bebas 0,05 mgek/gram minyak, dan ekivalen asam total 3,39 mgek/gram minyak. Minyak jarak dimasukkan kedalam reaktor (Gambar 1) bersama-sama dengan etanol dan zeolit.



Keterangan Gambar:

1. Autoklaf
2. Isolator
3. Thermometer
4. Manometer
5. Kran Pengambil Cuplikan
6. Pemanas Listrik
7. Cincin Penghubung Arus
8. Lager
9. Sabuk Penerus Putaran
10. Pulay
11. Motor Listrik
12. Powerstat
13. Penyangga
14. Kran Pemasukan Etanol

Gambar 1. Rangkaian Alat Alkoholisis Minyak Biji Jarak

Zeolit yang digunakan adalah zeolit alam klinoptilolite yang berasal dari Lampung, zeolit ini diaktifkan dengan merebusnya di dalam larutan NaOH 1 N selama 3 jam pada suhu 100°C dan mempunyai harga KPK 2,25 meq/gram zeolit. Etanol yang digunakan mempunyai rapat massa 0,80 g/mL dengan kadar 93,56%.

Termometer dipasang, kemudian pemanas dan pemutar autoklaf dihidupkan. Cuplikan diambil pada setiap selang waktu 10 menit.

Lapisan bawah dianalisis kadar gliserolnya dengan cara asetin (Kirk and Othmer, 1979).

Hasil Penelitian dan Pembahasan Pengaruh Konsentrasi Katalisator

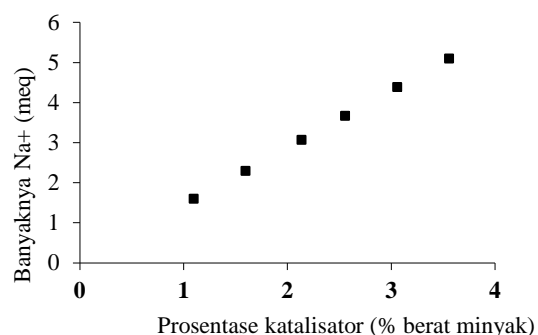
Pengaruh konsentrasi katalisator dipelajari pada kisaran 1,11-3,56% berat minyak, dan peubah yang lain dijaga tetap, yaitu kecepatan pengadukan 110 ppm, suhu 393 K, dan perbandingan etanol-minyak 12,55 gek/gek.

Zeolit yang akan digunakan sebagai katalisator, sebelumnya diaktifkan dengan NaOH sehingga mengikat ion Na⁺. Hal ini menyebabkan semakin banyak katalisator yang digunakan, semakin banyak pula ion Na⁺ yang ditambahkan kedalam larutan, sehingga proton yang dimiliki alkoksida juga semakin banyak. Banyaknya proton yang dimiliki menyebabkan alkoksida semakin asam (menurut Bronsted), sehingga penyerangan gugus karbonil menjadi semakin cepat dan konversi gliserid yang dihasilkan juga semakin besar (Liu, dkk, 2008).

Tabel 1 dan Gambar 3 menunjukkan, semakin banyak katalisator yang dimasukkan, semakin besar pula ion Na⁺ yang terikat, sehingga alkoksida yang terbentuk semakin banyak pula.

Tabel 1. Na⁺ yang terikat dalam katalisator

Prosentase katalisator (% berat minyak)	Na ⁺ yang terikat (meq)
1,11	1,5870
1,60	2,2882
2,14	3,0604
2,56	3,6611
3,06	4,3761
3,56	5,0912



Gambar 2. Hubungan antara Na⁺ yang terbentuk dengan katalisator yang ditambahkan.

Pada saat pencampuran antara zeolit dengan minyak dan etanol, akan terjadi pengaktifan minyak dan etanol oleh ion Na⁺. Zeolit yang telah diaktifkan dengan NaOH, akan mengikat ion Na⁺, yang mana banyaknya ion Na⁺ ini akan mempengaruhi kualitas alkoksida yang terbentuk.

Alkoxide yang terbentuk akan bereaksi dengan trigliserid untuk membentuk ester.

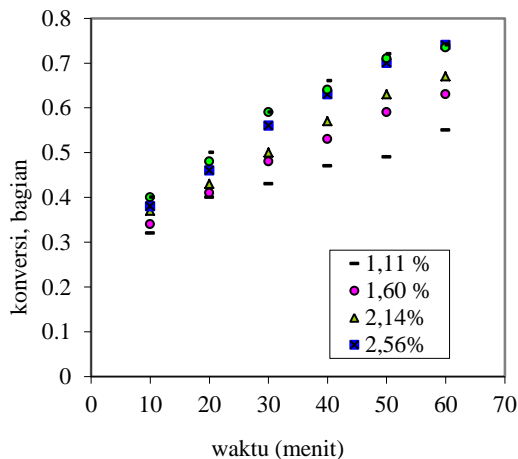
Tabel 2 dan Gambar 3 menunjukkan, semakin banyak katalisator yang ditambahkan ke dalam larutan, semakin besar pula konversi reaksinya.

Tabel 2. Pengaruh Penambahan Katalisator
(N= 110 rpm, P= 4,5 atm, R=12,55 mgek/mgek, T= 393 K)

Waktu, menit	Konversi (bagian) pada pelbagai prosentase					
	1,11	1,60	2,14	2,5	3,0	3,56
10	0,3202	0,342	0,3701	0,3812	0,3953	0,3995
20	0,4027	0,4114	0,4334	0,4676	0,4825	0,5103
30	0,4269	0,4835	0,5056	0,5654	0,5875	0,5912
40	0,4736	0,5357	0,5752	0,6226	0,6390	0,6582
50	0,4895	0,5939	0,6348	0,6965	0,7120	0,7226
60	0,5521	0,6387	0,6735	0,7334	0,7455	0,7552

Hal ini disebabkan karena katalisator zeolit yang ditambahkan akan mengaktifkan minyak dan etanol.

Semakin meningkat konsentrasi katalisator, minyak dan etanol yang teraktifkan juga akan semakin banyak, sehingga memudahkan jalannya reaksi antara minyak dengan etanol. Namun ternyata pada batas konsentrasi tertentu, konversi cenderung tetap walaupun konsentrasi katalisator ditambah.



Gambar 3. Hubungan antara waktu dengan konversi pada berbagai persentase katalisator

Hal ini dapat dijelaskan bahwa: pada konsentrasi katalis yang terlalu tinggi, jumlah Na⁺ yang tersedia berlebih dibanding dengan pereaksi yang ada, sehingga walaupun jumlah katalis ditambah, tidak akan meningkatkan konversi.

Pengaruh Perbandingan Pereaksi Etanol-Minyak

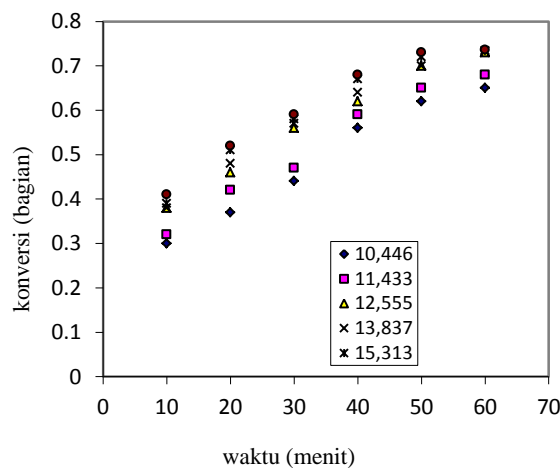
Etanol mempunyai berat molekul yang lebih rendah daripada minyak jarak, sehingga etanol lebih mudah teraktifkan oleh ion Na⁺ yang dibawa katalisator zeolit. Semakin banyak etanol

yang teraktifkan, diharapkan dapat memperbesar konversinya, sehingga perlu dilakukan penelitian dengan mengubah-ubah perbandingan pereaksi etanol-minyak.

Tabel 3 dan Gambar 4 menunjukkan kenaikan konversi reaksi dengan bertambahnya perbandingan ekivalen etanol-minyak. Semakin banyak etanol yang digunakan, semakin banyak senyawa alkoxide yang terbentuk, semakin besar pula konversi reaksinya.

Tabel 3. Pengaruh Perbandingan Ekivalen Etanol-Minyak
(N= 110 rpm, P= 4,5 atm, K= 2,56%, T= 393 K)

Waktu, menit	Konversi (bagian) pada pelbagai perbandingan ekivalen etanol-minyak (mgek/mgek)					
	10,4460	11,4334	12,5553	13,8373	15,3130	17,1084
10	0,3092	0,3271	0,3812	0,3833	0,3919	0,4102
20	0,3787	0,4281	0,4676	0,4894	0,5107	0,5224
30	0,4435	0,4729	0,5654	0,5693	0,5853	0,5955
40	0,5657	0,5911	0,6226	0,6452	0,6669	0,6887
50	0,6246	0,6474	0,6965	0,6989	0,7239	0,7349
60	0,6533	0,6858	0,7334	0,7340	0,7355	0,7367



Gambar 4. Hubungan antara waktu dengan konversi pada berbagai perbandingan ekivalen etanol-minyak

Semakin besar perbandingan ekivalen etanol-minyak, maka kemungkinan etanol yang teraktifkan oleh zeolit akan semakin besar dan tumbukan antara zat-zat pereaksi juga semakin besar, sehingga konversi semakin besar. Katalisator zeolit sebanyak 2,56% berat minyak, apabila ditambahkan pada larutan etanol minyak yang mempunyai perbandingan ekivalen 12,555 mgek/mgek, akan memberikan konversi yang lebih besar daripada penambahan pada perbandingan 10,4460 mgek/mgek. Hal ini disebabkan pada perbandingan ekivalen etanol-minyak 12,555 mgek/mgek pembentukan senyawa alkoksid lebih banyak. Senyawa alkoksid inilah yang akan bereaksi dengan

trigliserid membentuk ester dan gliserol. Namun pada perbandingan etanol-minyak yang lebih tinggi lagi ternyata kenaikan konversi reaksi tidak besar, bahkan cenderung tetap, sehingga kondisi yang relatif baik pada perbandingan 12,555 mgek/mgek.

Kesimpulan

Zeolit alam klinoptilolite yang diaktifkan dengan NaOH dapat digunakan sebagai katalisator dalam reaksi alkoholisis. Terbentuknya ester yang merupakan hasil akhir dari alkoholisis minyak jarak, diawali dengan pengaktifan etanol oleh zeolit membentuk senyawa alkoksid. Alkoksid inilah yang akan menyerang gugus karbonil pada trigliserid minyak jarak.

Semakin banyak katalisator zeolit yang digunakan, konversi reaksi semakin besar, karena zeolit akan mengaktifkan etanol dan minyak. Semakin banyak etanol dan minyak yang teraktifkan akan memudahkan jalannya reaksi. Namun ternyata pada batas konsentrasi tertentu, konversi cenderung tetap walaupun katalisator ditambah, karena pada konsentrasi katalisator yang terlalu tinggi, jumlah Na^+ yang tersedia berlebih dibanding dengan pereaksi yang ada, sehingga penambahan katalisator tidak akan meningkatkan konversi.

Konversi tertinggi yang diperoleh 73%, pada prosentase katalisator 2,56% dan perbandingan ekivalen etanol-minyak 12,55 mgek/mgek.

Daftar Lambang

- W = gliserol yang terbentuk, mgek
 W_0 = jumlah gliserol teoritis pada bahan baku, mgek
 W_1 = berat total campuran pada awal reaksi, gram
 W_2 = berat cuplikan yang diambil, gram
 W_3 = berat lapisan gliserol, gram
 W_4 = berat lapisan gliserol yang dianalisis, gram
 V_b = volume HCl untuk titrasi blangko, mL
 V_c = volume HCl untuk titrasi cuplikan, mL
 N_o = konsentrasi HCl, mgek/mL
 N = kecepatan putaran autoklaf, rpm
 K = perbandingan ekivalen etanol-minyak, mgek/mgek

Daftar Pustaka

- Encinar, J.M., Gonzales, J.F., and Reinares, A.R., 2005, "Biodiesel from Used Frying Oil. Variables Affecting the Yields and Characteristics of the Biodiesel", *Ind. Eng Chem Res*, 44: 5491-5499.
 Griffin, R.C., 1995, "Technical Methods of Analysis", 2.ed., pp. 107-110, Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York.
 Haslego, C., 1999, "Green Chemistry with Zeolite Catalyst", www.cheresources.com.
 Kirk, R.E., and Othmer, D.F., 1979, "Encyclopedia of Chemical Technology" vol.5, pp.817-819, Interscience Encyclopedia, Inc., New York.
 Liu, X, Piao, X, Wang, Y, and Zhu, S, 2008, "Calcium Ethoxide as a Solid Base Catalyst for the Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel", *Energy & Fuels* 22: 1313-1317.
 Serio, M.D., Teseer, R., Pengmei, and Santacesaria, 2008, "Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production", *Energy & Fuel*, 22: 207-217.