

## PEMBUATAN ETHANOL FUEL GRADE DENGAN METODE ADSORBSI MENGGUNAKAN ADSORBENT GRANULATED NATURAL ZEOLITE DAN CAO

Endah Retno D<sup>1</sup>, Agus P<sup>1</sup>, Barkah Rizki S dan Nurul Wulandari<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret

<sup>2</sup>Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sebelas Maret.

Email : endah\_rd@uns.ac.id

### Abstract

*Bioethanol is one of renewable energy sources used complementarily with gasoline and called gasohol. Bioethanol used in the mixture must have at least 99% concentration (fuel grade). One of the methods to get ethanol concentration over 99% is adsorbtion. The aim of this research is to obtain fuel grade bioethanol with the concentration up to 99% using adsorbtion method in a fixed bed column. The adsorbent used are granulated natural zeolite and granulated CaO powder. The research is also aimed to study the effect of adsorbent type and weight to the concentration of bioethanol produced. The materials used in this research are zeolite powder, CaO powder, alginate, aquadest, dan alcohol 70%wt. The adsorber column consists of 2 parts: adsorbent column (3,6cm) and outer column (3,8cm). The adsorbent column is filled with adsorbent which placed inside a basket to ease adsorbent input and removal. Granulated natural zeolite is made by mixing zeolite powder with alginate solution. After that, the mixture is dried in the oven and calcined in a maple furnace at 400°C. Granulated CaO powder is made in an almost identical way. Bioethanol in the storage tank (stockpot) is vaporized at  $\pm 80^{\circ}\text{C}$ . The vapor flows through the fixed bed column packed with adsorbent, and at the output the vapor is condensed with a condenser. Liquid bioethanol from the effluent is stored and then analyzed using picnometer. The result of granulated natural zeolite adsorbent shows that the highest concentration obtained is 99,7193% with the adsorbent weight at 200 grams. For granulated CaO the concentration obtained is 99,6954% at 200 grams of adsorbent. From the research we can learn that the more adsorbent mass used, the higher concentration can be obtained. For the type of adsorbent, it is concluded that granulated natural zeolite is better than granulated CaO powder.*

**Keywords:** *adsorbtion, ethanol fuel grade, fixed bed column, granulated CaO powder, granulated natural zeolite,*

### Pendahuluan

Bioetanol merupakan salah satu sumber energi terbarukan karena sifatnya yang dapat diperbaharui secara cepat. Bioetanol merupakan cairan tidak berwarna dan mempunyai berat molekul 46,07 gr/mol (Perry, 1984). Penggunaan bahan bakar bioetanol juga dapat mengurangi emisi karbon. Pemanfaatan bioetanol sebagai bahan bakar alternatif di Indonesia hanya digunakan pada sektor industri farmasi, kesehatan, dan minuman. Bioetanol dapat digunakan sebagai bahan bakar murni atau dicampur dengan bensin dalam konsentrasi yang bervariasi. Gasohol adalah pengganti premium merupakan campuran antara bioetanol (>99%) dengan premium. Untuk memperoleh bioetanol *fuel grade* dengan kadar >99%, digunakan teknologi pemisahan lanjut yaitu distilasi azeotrop, pervorasi membran, dan adsorbsi. Teknologi pemisahan lanjut masih terus dikembangkan untuk mendapatkan teknologi yang sederhana dan efisien sehingga mudah diaplikasikan. Proses pengeringan etanol yang banyak digunakan di industri adalah adsorbsi. Adsorbsi merupakan salah satu cara pengeringan bioetanol dengan biaya yang lebih ekonomis. Media adsorbsi (*adsorbent*) yang biasa digunakan adalah zeolit alam dan CaO.

Mineral alam zeolit yang merupakan senyawa alumino-silikat dengan struktur sangkar terdapat di Indonesia dalam jumlah besar dan tersebar di berbagai daerah baik di pulau Jawa, Sumatera, dan Sulawesi dengan bentuk hampir murni dan harga murah. Mineral zeolit mempunyai struktur "*framework*" tiga dimensi dan mempunyai sifat unik seperti dehidrasi, adsorben dan penyaring molekul, katalisator, dan penukar ion sehingga memungkinkan penggunaannya sangat luas.

Berdasarkan sifatnya sebagai adsorben terhadap gas dan hidrasi molekul air, zeolit digunakan untuk pengeringan pada berbagai produk industri, salah satunya adalah pengeringan bioetanol.

Zeolit alam yang digunakan adalah *clinoptilolite*. Proses penjerapan dengan adsorben berupa *clinoptilolite* ini dapat dimodifikasi dengan memperbesar ukuran zeolit menjadi granular.

Ketersediaan zeolit di Indonesia sangat melimpah akan tetapi penggunaannya belum dapat dimanfaatkan secara optimal. Zeolit sering digunakan sebagai adsorben yang memiliki daya serap tinggi, relatif tidak mudah jenuh, dan mudah untuk diregenerasi. Akan tetapi zeolit memerlukan aktivasi fisis dan kimia untuk mendapatkan zeolit dengan daya adsorpsi tinggi.

Kalsium oksida (CaO), umumnya disebut *quicklime*, adalah senyawa kimia yang banyak digunakan untuk dehidrator, pengering gas, dan pengikat karbon dioksida pada cerobong asap. CaO merupakan senyawa turunan dari kalsium hidroksida. Senyawa ini mampu mengikat air pada etanol karena bersifat sebagai dehidrator sehingga cocok digunakan sebagai adsorben pada proses pengeringan etanol.

Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan bioetanol dengan kadar >99% (*fuel grade*) melalui metode adsorpsi dalam kolom unggun tetap dengan bahan penjerap *granulated natural zeolite* dan *granulated CaO powder*. Penelitian ini juga bertujuan mempelajari pengaruh jenis adsorben dan berat adsorben terhadap kadar bioetanol setelah proses adsorpsi.

Adsorpsi adalah salah satu proses pengeringan etanol melalui suatu proses pemisahan bahan dari campuran gas atau campuran cairan, bahan harus dipisahkan ditarik oleh permukaan sorben padat dan diikat oleh gaya-gaya yang bekerja pada permukaan tersebut. Adsorben adalah bahan padat dengan luas permukaan yang besar. Permukaan luas ini terbentuk karena banyaknya pori-pori yang halus pada permukaan tersebut. Pemilihan adsorben yang baik didasarkan pada luas permukaannya yang besar. Dalam penelitian Michael R. Ladisch, 1984, penelitian alat adsorber yang digunakan yaitu *Bench-Scale Adsorber*. Sistem operasi dari alat adsorber ini seperti Bench-Scale Adsorber yang mana uap etanol-air akan melewati kolom unggun tetap. Peralatan bench-scale adsorber yang berdiameter-dalam 25,4 mm x tinggi bed-nya 49 cm sebelumnya telah dikeringkan semalam agar udara dapat melalui aliran pada 88 ke 90 °C. Suhu dinding kolom telah diperbaiki pada suhu bed awal selama proses berjalan oleh sirkulasi air panas melalui jaket (mantel). Dalam penelitian Ivan, et al (2011) adsorbent CaO-Zeolit digunakan sebagai adsorben dalam mendapatkan bioetanol dengan kadar >99% (*fuel grade*).

## Tinjauan Pustaka

### *Fuel Grade Ethanol*

*Fuel grade ethanol* adalah alkohol murni yang bebas air (*anhydrous alcohol*) dan berkadar lebih dari 99,5%. Penggunaan bioetanol sebagai bahan bakar kendaraan bermotor bervariasi antara *blend* hingga bioetanol murni. Bioetanol sering disebut dengan notasi "Ex", dimana x adalah persentase kandungan bioetanol dalam bahan bakar. Beberapa contoh penggunaan notasi "Ex" antara lain:

1. E100, bioetanol 100% atau tanpa campuran
2. E85, campuran 85% bioetanol dan bensin 15%
3. E5, campuran 5% bioetanol dan bensin 95%

Bioetanol dengan kandungan 100% memiliki nilai oktan (*octane*) RON 116 – 129, yang relatif lebih tinggi dibandingkan bahan bakar premium dengan nilai oktan RON 88. Karena nilai oktan yang tinggi, bioetanol dapat digunakan sebagai pendongkrak oktan (*octane booster*) untuk bahan bakar beroktan rendah. Nilai oktan yang lebih tinggi pada bioetanol juga berpengaruh positif terhadap efisiensi dan daya mesin.

### Adsorpsi

Adsorpsi adalah suatu proses pemisahan bahan dari campuran gas atau campuran cairan, bahan harus dipisahkan ditarik oleh permukaan adsorben padat dan diikat oleh gaya-gaya yang bekerja pada permukaan tersebut. Adsorben (*Adsorbent*) adalah bahan padat dengan luas permukaan yang besar. Permukaan luas ini terbentuk karena banyaknya pori-pori yang halus pada permukaan tersebut. Pemilihan adsorben yang baik didasarkan pada luas permukaannya yang besar. Contoh adsorben antara lain karbon aktif, *silica gel*, CaO, zeolit dan lain sebagainya. (Handojo, 1995). Permukaan adsorben pada umumnya secara fisika maupun kimia heterogen dan energi ikatan sangat mungkin berbeda antara satu titik dengan titik lainnya. Pada praktiknya, proses adsorpsi bisa dilakukan secara tunggal namun bisa pula merupakan kelanjutan dari proses pemisahan dengan cara distilasi.

Karena proses adsorpsi berlangsung secara partaian, baik itu pada unggun tetap ataupun unggun bergerak, maka proses adsorpsi akan memiliki sifat dinamik.

Proses penjerapan dalam adsorpsi dipengaruhi :

1. Bahan penjerap

Bahan yang digunakan untuk menjerap mempunyai kemampuan berbeda-beda, tergantung dari bahan asal dan juga metode aktivasi yang digunakan.

2. Ukuran butir

Semakin kecil ukuran butir, maka semakin besar permukaan sehingga dapat menjerap kontaminan makin banyak. Secara umum kecepatan adsorpsi ditunjukkan oleh kecepatan difusi zat terlarut ke dalam pori-pori partikel adsorben. Ukuran partikel yang baik untuk proses penjerapan antara -100/ +200 mesh.

### 3. Derajat keasaman (pH larutan)

Untuk asam-asam organik, adsorpsi akan meningkat bila pH diturunkan, yaitu dengan penambahan asam-asam mineral. Ini disebabkan karena kemampuan asam mineral untuk mengurangi ionisasi asam organik tersebut. Sebaliknya apabila pH asam organik dinaikkan yaitu dengan penambahan alkali, adsorpsi akan berkurang sebagai akibat terbentuknya garam.

### 4. Waktu jerap

Waktu jerap yang lama akan memungkinkan proses difusi dan penempelan molekul zat terlarut yang terjerap berlangsung dengan baik.

### 5. Konsentrasi

Pada konsentrasi larutan rendah, jumlah bahan dijerap sedikit, sedang pada konsentrasi tinggi jumlah bahan yang dijerap semakin banyak. Hal ini disebabkan karena kemungkinan frekuensi tumbukan antara partikel semakin besar.

## Adsorben

Adsorben adalah bahan-bahan yang sangat berpori, dan adsorpsi berlangsung terutama pada dinding-dinding pori atau pada daerah tertentu di dalam partikel itu. Karena pori-pori adsorben biasanya sangat kecil maka luas permukaan dalamnya menjadi beberapa kali lebih besar dari permukaan luar. Adsorben yang telah jenuh dapat diregenerasi agar dapat digunakan kembali untuk proses adsorpsi. Macam-macam adsorben dalam pengeringan etanol antara lain:

### 1. Zeolit

Mineral zeolit adalah kelompok mineral aluminium silikat terhidrasi  $L_mAl_xSi_yO_z.nH_2O$ , dari logam alkali dan alkali tanah (terutama Ca dan Na), m, x, y, dan z merupakan bilangan 2 hingga 10, n koefisien dari  $H_2O$ , serta L adalah logam. Zeolit secara empiris ditulis  $(M^+, M^{2+})Al_2O_3SiO_2.zH_2O$ ,  $M^+$  berupa Na atau K dan  $M^{2+}$  berupa Mg, Ca, atau Fe. Li, Sr atau Ba dalam jumlah kecil dapat menggantikan  $M^+$  atau  $M^{2+}$ , g dan z bilangan koefisien. Densitas zeolit antara 2,0 -2,3 g/cm<sup>3</sup>. Struktur zeolit dapat dibedakan dalam tiga komponen yaitu rangka aluminosilikat, ruang kosong saling berhubungan yang berisi kation logam, dan molekul air dalam fase *occluded*.

Zeolit mengandung karbon organik. Untuk menghilangkan karbon perlu pembakaran pada suhu 300°C selama 1-2 jam. Pembakaran bertujuan menghilangkan karbon organik. Zeolit alam yang semula kehijauan berubah warna menjadi cokelat muda.

Zeolit mempunyai beberapa sifat antara lain: mudah melepas air akibat pemanasan, tetapi juga mudah mengikat kembali molekul air dalam udara lembab. Oleh sebab sifatnya tersebut maka zeolit banyak digunakan sebagai bahan pengering. Disamping itu zeolit juga mudah melepas kation dan diganti dengan kation lainnya, misal zeolit melepas natrium dan digantikan dengan mengikat kalsium atau magnesium. Sifat ini pula menyebabkan zeolit dimanfaatkan untuk melunakkan air. Zeolit dengan ukuran rongga tertentu digunakan pula sebagai katalis untuk mengubah alkohol menjadi hidrokarbon sehingga alkohol dapat digunakan sebagai bensin. Selain itu zeolit juga dapat digunakan sebagai adsorben zat warna brom dan untuk pemucatan minyak sawit mentah.

### 2. Silica Gel

*Silica gel* adalah substansi-substansi yang digunakan untuk menyerap kelembaban dan cairan partikel dari ruang yang berudara/bersuhu. Silica gel yang siap untuk digunakan berwarna biru. Ketika silica gel telah menyerap banyak kelembaban, ia akan berubah warnanya menjadi pink (merah muda). Ketika ia berubah menjadi warna pink (merah muda), ia tidak bisa lagi menyerap kelembaban. Ia harus meregenerasi. Hal ini dapat dilakukan dengan menghangatkannya di dalam mesin oven. Panas nya mengeluarkan kelembaban, lalu ia akan berubah warnanya menjadi biru dan kembali bisa digunakan.

### 3. Karbon Aktif

Karbon aktif merupakan senyawa karbon amorph, yang dapat dihasilkan dari bahan-bahan yang mengandung karbon atau dari karbon yang diperlakukan dengan cara khusus untuk mendapatkan permukaan yang lebih luas. Luas permukaan karbon aktif berkisar antara 300-3500 m<sup>2</sup>/gram dan ini berhubungan dengan struktur pori internal yang menyebabkan karbon aktif mempunyai sifat sebagai adsorben. Karbon aktif dapat mengadsorpsi gas dan senyawa-senyawa kimia tertentu atau sifat adsorpsinya selektif, tergantung pada besar atau volume pori-pori dan luas permukaan. Daya serap karbon aktif sangat besar, yaitu 25%-100% terhadap berat karbon aktif.

Sifat karbon aktif yang paling penting adalah daya serap. Dalam hal ini, ada beberapa faktor yang mempengaruhi daya serap adsorpsi, yaitu: sifat adsorben, sifat serapan, dan temperatur.

Karbon aktif yang merupakan adsorben adalah suatu padatan berpori, yang sebagian besar terdiri dari unsur karbon bebas dan masing-masing berikatan secara kovalen. Dengan demikian, permukaan karbon aktif bersifat non polar. Selain komposisi dan polaritas, struktur pori juga merupakan faktor yang penting diperhatikan. Struktur pori berhubungan dengan luas permukaan, semakin kecil pori-pori karbon aktif, mengakibatkan luas

permukaan semakin besar. Dengan demikian kecepatan adsorpsi bertambah. Untuk meningkatkan kecepatan adsorpsi, dianjurkan agar menggunakan karbon aktif yang telah dihaluskan.

Banyak senyawa yang dapat diadsorpsi oleh karbon aktif, tetapi kemampuannya untuk mengadsorpsi berbeda untuk masing-masing senyawa. Adsorpsi akan bertambah besar sesuai dengan bertambahnya ukuran molekul serapan dari struktur yang sama, seperti dalam deret homolog. Adsorpsi juga dipengaruhi oleh gugus fungsi, posisi gugus fungsi, ikatan rangkap, struktur rantai dari senyawa serapan.

Dalam pemakaian karbon aktif dianjurkan untuk menyelidiki temperatur pada saat berlangsungnya proses. Karena tidak ada peraturan umum yang bisa diberikan mengenai temperatur yang digunakan dalam adsorpsi. Faktor yang mempengaruhi temperatur proses adsorpsi adalah viskositas dan stabilitas thermal senyawa serapan. Jika pemanasan tidak mempengaruhi sifat-sifat senyawa serapan, seperti terjadi perubahan warna atau dekomposisi, maka perlakuan dilakukan pada titik didihnya.

#### 4. CaO (Kalsium Oksida)

Kalsium oksida (CaO), umumnya disebut *quicklime*, adalah senyawa kimia yang banyak digunakan. Kalsium oksida memiliki densitas sebesar  $3,35 \text{ g/cm}^3$ . Kalsium oksida dapat juga mengikat air pada etanol karena bersifat sebagai dehidrator.

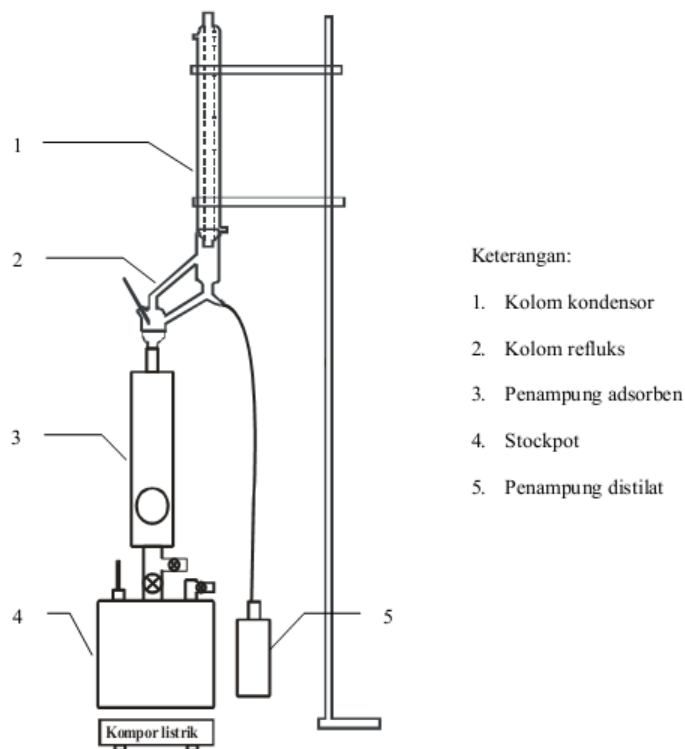
### Bahan dan Metode Penelitian

#### Bahan

Bahan yang digunakan adalah bioetanol  $\pm 70\%$ , Zeolit Alam *powder*, CaO *Powder*, Alginat, dan *Aquadest*.

#### Alat

Alat utama yang digunakan adalah rangkaian alat distilasi dan rangkaian kolom unggun tetap.



Gambar 1. Rangkaian adsorber etanol

#### Metode Penelitian

*Granulated natural zeolite* dan *granulated CaO* dibuat dengan cara mencampur masing-masing bahan baku dengan larutan alginat (2% berat). Untuk *granulated natural zeolite* perbandingan campurannya adalah 2:1 dan untuk *granulated CaO powder* perbandingannya adalah 10:7. Adonan dibentuk dengan menggunakan cetakan dengan diameter lubang 1 cm kemudian dipotong-potong dengan panjang 1 cm. Adsorben yang terbentuk kemudian dioven pada suhu  $110^\circ\text{C}$  hingga diperoleh kadar air 5%. Kemudian dikalsinasi menggunakan *muffle furnace* pada suhu  $400^\circ\text{C}$  selama 4 jam. Sebelum digunakan, adsorben dioven pada suhu  $110^\circ\text{C}$ .

Proses adsorpsi etanol diawali dengan proses distilasi sampai kadar etanol  $\pm 95\%$  menggunakan kolom distilasi batch dengan suhu  $80^\circ\text{C}$ . 500 ml etanol ditempatkan dalam penampung etanol umpan (*stockpot*), dan

adsorben ditempatkan dalam kolom adsorben. Variabel yang digunakan adalah jenis adsorben (*granulated natural zeolit* dan *granulated CaO*) dan berat adsorben (100 gram; 150 gram; 200 gram). Etanol dalam *stockpot* dipanaskan dengan kompor listrik pada suhu 80°C. Uap etanol yang dihasilkan akan melewati adsorben yang ditempatkan dalam kolom adsorben dan kemudian dilewatkan dalam kondensor untuk dikondensasikan. Etanol cair hasil keluaran ditampung dalam piknometer dan diukur beratnya agar diketahui densitas dan konsentrasinya. Pengambilan sampel dilakukan setiap 10 menit sampai umpan dalam *stockpot* habis. Setelah umpan dalam *stockpot* habis, adsorben dikeluarkan dari kolom *adsorber* lalu ditimbang.

Tabel 1. Data berat jenis dan konsentrasi etanol keluaran adsorber setiap satuan waktu dengan adsorben dari zeolit alam

Variabel	Percobaan I	Percobaan II	Percobaan III
	Variabel Berat Adsorben		
	100 gram % w/w	150 gram % w/w	200 gram % w/w
0 menit*	97,0973	98,4299	97,1502
5 menit	97,5058	98,7629	99,7126
10 menit	99,2178	98,7962	99,7193
15 menit	98,3093	98,9038	99,5365
20 menit	95,6678	98,8771	99,3409

\*Waktu 0 menit ialah waktu pada saat etanol mulai menetes pada *accumulator*.

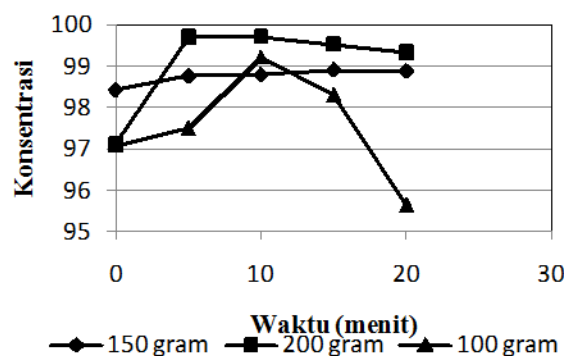
Tabel 2. Data berat jenis dan konsentrasi etanol keluaran adsorber setiap satuan waktu dengan adsorben dari CaO powder

Variabel	Percobaan I	Percobaan II	Percobaan III
	Variabel Berat Adsorben		
	100 gram % w/w	150 gram % w/w	200 gram % w/w
0 menit*	95,3250	96,0720	97,4402
5 menit	96,3182	98,3093	98,0797
10 menit	98,2502	98,5298	98,1635
15 menit	97,1841	97,0973	99,6954
20 menit	96,4099	97,7939	98,3135

\*Waktu 0 menit ialah waktu pada saat etanol mulai menetes pada *accumulator*.

**Hasil dan Pembahasan**

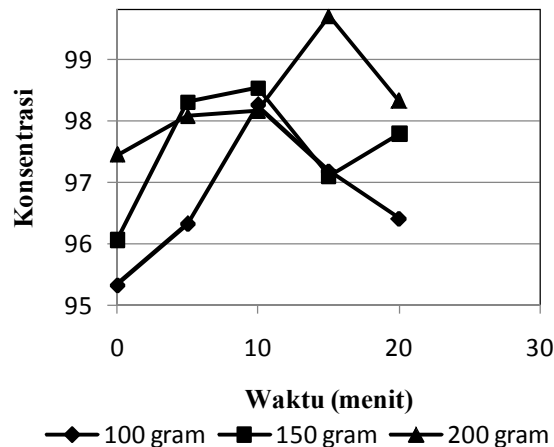
a. Pengaruh massa *adsorbent granulated natural zeolite*



Gambar 2. Grafik hubungan antara waktu vs konsentrasi etanol

Gambar 2 menunjukkan hubungan antara konsentrasi etanol keluaran adsorber setiap waktu tersebut pada variabel berat *adsorbent granulated natural zeolite*. Dapat dilihat untuk berat adsorben 100 gram konsentrasi etanol tertinggi yaitu 99,2178% pada menit ke 10. Untuk berat adsorben 150 gram, konsentrasi etanol 98,9038% dan untuk berat adsorben 200 gram konsentrasi didapat 99,7193%. Pada variabel berat adsorben terlihat bahwa semakin besar berat adsorben didapatkan konsentrasi uap etanol semakin besar. Kenaikan kadar etanol pada campuran etanol-air dikarenakan semakin besar berat adsorben yang digunakan maka semakin banyak uap air yang terjebak dalam adsorben sehingga konsentrasi uap etanol dalam campuran uap etanol-air semakin besar.

b. Pengaruh massa *adsorbent granulated CaO powder*



Gambar 3. Grafik hubungan antara waktu vs konsentrasi etanol

Dari gambar 3 dapat dilihat untuk berat adsorben 100 gram konsentrasi etanol tertinggi yaitu 98,2502% pada menit ke 10. Untuk berat adsorben 150 gram, konsentrasi etanol 98,5298% dan untuk berat adsorben 200 gram konsentrasi didapat 99,6954%. Pada variabel berat adsorben terlihat bahwa semakin besar berat adsorben didapatkan konsentrasi uap etanol semakin besar. Kenaikan kadar etanol pada campuran etanol-air dikarenakan semakin besar berat adsorben yang digunakan maka semakin banyak uap air yang terjebak dalam adsorben sehingga konsentrasi uap etanol dalam campuran uap etanol-air semakin besar.

### Kesimpulan

1. Pengaruh variabel berat adsorben *granulated natural zeolite* terhadap konsentrasi uap etanol adalah semakin besar berat adsorben maka semakin besar pula konsentrasi etanol.
2. Pengaruh variabel berat adsorben *granulated CaO powder* terhadap konsentrasi uap etanol adalah semakin besar berat adsorben maka semakin besar pula konsentrasi etanol.

### Daftar Pustaka

- Aufar, Ivan Mizanul., dan Diah Kusumastuti, (2011), "Etanol *Fuel Grade* dengan Metode Adsorpsi dalam Kolom Unggun Tetap Menggunakan Adsorben Cao-Zeolit *Granular*", Laporan Penelitian, Surakarta: UNS.
- Handojo L, (1995), "Teknologi Kimia Bagian 2", PT Padnya Paramita, Jakarta.
- Michael R. Ladisch, (1984), "I&EC Process Design & Development", *American Chemical Society*, American.
- Perry, R.H., and Green, D., (1984), "Perry's Chemical Engineers", *Hand's book, 6<sup>th</sup> Edition*, Mc Graw Hill Book Co. New York.