



ARTIKEL

Sintesis Etil Levulinat dari Asam Levulinat menggunakan Katalis Heterogen Zeolite Socony Mobile-5 (ZSM-5)

Ahmad Fauzan^{1*}, Adzqia Nur Hanifah¹, Dian Ratna Sumina¹, Novia Rahmadani Putri¹

¹Politeknik Negeri Bandung, Indonesia

Koresponden: E-mail: ahmad.fauzan@polban.ac.id

Submitted 25 Feb 2023

Revised 28 March 2023

Published 15 Apr 2023

ABSTRAK

Meningkatnya populasi penduduk akan diiringi dengan peningkatan penggunaan bahan bakar fosil untuk berbagai keperluan. Pada tahun 2021, cadangan minyak bumi nasional sebesar 4,17 miliar barrel yang diperkirakan akan tersedia hingga tahun 2030, hal tersebut memicu adanya pengembangan teknologi untuk mencari sumber energi alternatif, salah satunya yaitu biomassa yang dapat dikonversi menjadi biodiesel. Etil levulinat merupakan senyawa kimia berbasis biomassa yang memiliki banyak kegunaan, salah satunya yaitu sebagai zat aditif campuran bahan bakar. Etil levulinat dapat dihasilkan melalui reaksi esterifikasi dari asam levulinat dan etanol menggunakan katalis heterogen ZSM-5. Sintesis etil levulinat dilakukan pada suhu 77-78°C dengan variasi waktu esterifikasi (3 jam, 6 jam, 9 jam), rasio mol asam levulinat : etanol (1:4, 1:8, 1:12), dan *catalyst loading* (%-wt) (15%, 20%, 25%). Analisis karakteristik etil levulinat yang dihasilkan menggunakan alat uji *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) dan metode titrasi asam basa untuk mengetahui nilai konversi asam levulinat. Berdasarkan hasil percobaan, diperoleh nilai konversi asam levulinat tertinggi sebesar 94,86% dengan proses esterifikasi selama 9 jam, rasio mol 1:8, dan *catalyst loading* (%-wt) sebesar 25%. Melalui uji GC-MS diperoleh 5 peak tertinggi dan produk etil levulinat terletak pada peak ke-5 dengan luas area 525.350. Melalui analisis performa katalis (*catalyst reusability*), katalis heterogen ZSM-5 dapat digunakan kembali hingga 4 kali *run* dengan nilai konversi asam levulinat awal sebesar 87,96% dan nilai konversi asam levulinat akhir sebesar 71,55%.

Kata Kunci : : biomassa; biodiesel; etil levulinat; katalis heterogen; ZSM-5

ABSTRACT

The growing population will lead to a rise in fossil fuel consumption for diverse needs. In 2021, the country's oil reserves amounted 4.17 billion barrels and only available until 2030, this has triggered the development of technology to search for alternative energy sources, for the example is biomass that can be converted into biodiesel. Ethyl levulinate is a biomass-based chemical compound that has many uses, for the example is as an additive for fuel blends. Ethyl levulinate can be produced through the esterification reaction of levulinic acid and ethanol using the heterogeneous catalyst ZSM-5. The synthesis of ethyl levulinate was carried out at a temperature of 77-78°C with variations in esterification time (3 hours, 6 hours, 9 hours), mol ratio of levulinic acid to ethanol (1:4, 1:8, 1:12), and catalyst loading (%-wt) (15%, 20%, 25%). The characteristics of the produced ethyl levulinate were analyzed using Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) and acid-base titration method to determine the conversion value of levulinic acid. Based on the experimental results, the highest conversion value of levulinic acid obtained was 94.86% with a 9-hour esterification process, a mol ratio of 1:8, and a catalyst loading (%-wt) of 25%. Through GC-MS analysis, the five highest peaks were obtained, and the ethyl levulinate product was located at the 5th peak with an area of 525.350. Through catalyst reusability, the heterogeneous catalyst ZSM-5 can be reused for up to 4 runs with levulinic acid conversion value of 87.96% and a final levulinic acid conversion value of 71.55%.

Keywords: : biomassa; biodiesel; ethyl levulinat; heterogeneous catalyst; ZSM-5

1. PENDAHULUAN

Pada beberapa tahun mendatang, permintaan akan energi akan terus meningkat sejalan dengan pertumbuhan

populasi dan kemajuan negara-negara maju menjadi negara industri. Namun, diperkirakan produksi minyak bumi global akan mengalami penurunan drastis hingga 20 miliar barrel

pada tahun 2050. Menurut Kementerian Energi dan Sumber Daya Alam (ESDM) pada tahun 2021, tercatat bahwa jumlah cadangan minyak bumi nasional tersisa 4,17 miliar *barrel* yang diperkirakan akan tersedia hingga 9,5 tahun mendatang [1]. Hal tersebut menjadi isu yang sangat serius dari berbagai pihak sehingga mendorong upaya pencarian sumber energi alternatif yang terbarukan dan ramah lingkungan [2]. Pengembangan energi terbarukan di tanah air pun menjadi suatu keharusan, hal tersebut sesuai dengan Peraturan Pemerintah Indonesia Nomor 79 Tahun 2014 tentang Kebijakan Energi Nasional, yang menargetkan kontribusi energi terbarukan mencapai 23% dari total sumber energi nasional pada tahun 2025 [3]. Salah satu solusi terkait permasalahan tersebut adalah biodiesel yang merupakan bahan bakar cair yang berasal dari minyak nabati dan lemak hewani [4]. Biodiesel memiliki sifat fisika dan kimia yang mirip dengan minyak diesel [5]. Biodiesel memiliki keunggulan dibandingkan dengan minyak diesel karena tidak bersifat beracun, ramah lingkungan karena bahan bakunya tidak mengandung belerang serta menghasilkan emisi yang rendah sehingga dapat menghasilkan efisiensi pembakaran yang tinggi [6].

Etil levulinat diperoleh melalui proses dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat, yang kemudian diesterifikasi dengan etanol sehingga menghasilkan etil levulinat dan air [7]. Berdasarkan hasil penelitian oleh Texaco and Biofine Inc, penggunaan etil levulinat dengan kadar 20% sebagai campuran bahan bakar diesel dari fosil telah diklaim aman bagi mesin [8]. Etil levulinat mempunyai suhu pengapian yang tinggi dan mengandung oksigen 33% serta menghasilkan efisiensi pembakaran bersih yang tinggi [9]. Reaksi esterifikasi adalah reaksi yang lambat sehingga membutuhkan bantuan katalis untuk mendukung kecepatan laju reaksi. Pada penelitian ini digunakan katalis heterogen ZSM-5 untuk mempercepat reaksi esterifikasi.

Katalis heterogen memberikan banyak keuntungan dalam penggunaannya yaitu katalis mudah dipisahkan dari produknya, ramah lingkungan, lebih murah, dan tidak korosif [10]. Kelebihan lain dari katalis heterogen adalah dapat digunakan kembali. Dengan adanya *catalyst reusability* dapat mendukung prinsip kimia bersih karena proses yang terbarukan dan dapat meminimalisir produk samping [11]. Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis heterogen ZSM-5 yang berasal dari zeolit dengan struktur tipe MFI (*Mobile Five-1*) yang pertama kali diproduksi pada tahun 1972 oleh Argauer dan [12]. ZSM-5 banyak dimanfaatkan sebagai adsorben dan katalis dalam berbagai aplikasi, termasuk pengolahan petrokimia serta pemisahan cairan dan gas [13]. Katalis ZSM-5 memiliki ukuran pori yang sedang yaitu 0.53-0.58 nm dan termasuk kedalam golongan katalis asam kuat sehingga proses reaksi esterifikasi dapat berjalan secara optimum.

Dari penelitian yang dilakukan Pasquale dkk. proses sintesis etil levulinat menggunakan katalis heterogen *heteropoly acid* (HPA) berhasil mengkonversi asam levulinat hingga 93%. Akan tetapi, katalis ini memiliki kelemahan jika dibandingkan dengan katalis heterogen lainnya dimana

tingkat kelarutan yang tinggi dalam air dan pelarut polar lainnya, dan memiliki luas permukaan yang rendah, sehingga dapat mengurangi efisiensi dan efektivitas kinerja katalis [14]. Berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan sebelumnya, belum adanya penelitian sintesis etil levulinat menggunakan katalis heterogen ZSM-5 sehingga perlu dilakukan penelitian lebih lanjut terkait pengaruh waktu esterifikasi, rasio mol : etanol, dan *catalyst loading* (%-wt) terhadap nilai konversi asam levulinat tertinggi.

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mengetahui pengaruh esterifikasi, rasio mol asam Mengetahui pengaruh waktu esterifikasi, rasio mol asam levulinat : etanol, dan *catalyst loading* (%-wt) terhadap konversi asam levulinat. Mengetahui karakteristik produk esterifikasi asam levulinat yang dihasilkan dengan metode *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS). Mengetahui performa katalis heterogen ZSM- 5 melalui percobaan *catalyst reusability* terhadap konversi asam levulinat.

2. METODE

2.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah rangkaian alat esterifikasi, *glassware*, neraca analitik, botol sampel, botol semprot, kertas saring, cawan penguap, corong *buchner*, dan alat uji GS-MS.

2.2 Bahan

Bahan yang digunakan adalah asam levulinat dan katalis ZSM-5 yang diperoleh dari marketplace *alibaba*, etanol *p.a*, NaOH *p.a*, HCl *p.a* serta Indikator Fenoltalein.

2.3 Prosedur

Secara garis besar, penelitian ini terdiri dari tahapan utama yaitu esterifikasi, pemisahan katalis dan produk, analisis, dan pengolahan data.

Esterifikasi

Proses esterifikasi dilakukan dengan menggunakan labu leher empat yang ditempatkan pada *oil bath* yang berisi *white oil* dengan variasi rasio mol (asam levulinat : etanol) sebesar 1:4, 1:8, dan 1:12. Masukkan asam levulinat dan etanol ke dalam labu leher empat sesuai perhitungan rasio. Lakukan pengadukan menggunakan motor dan batang pengaduk. Katalis heterogen ZSM-5 divariasikan sebesar 15%, 20%, dan 25% kemudian ditambahkan ke dalam labu leher empat secara perlahan dengan pengadukan oleh motor pengaduk. Proses esterifikasi berjalan pada suhu 77-78°C dengan variasi waktu 3, 6 dan 9 jam kemudian sampling dilakukan setiap 1 jam.

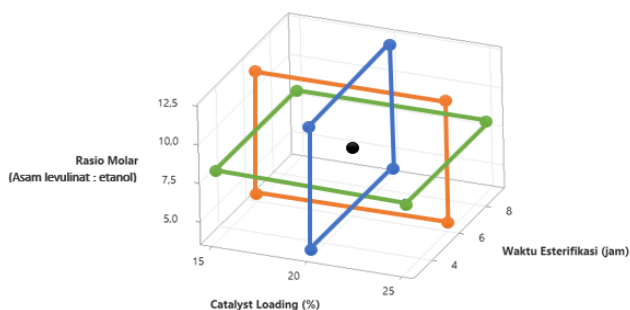
Pemisahan

Pemisahan dilakukan secara 2 tahap yaitu, pemisahan katalis ZSM-5 dan pemisahan produk etil levulinat dan air. Sampel yang telah diambil ketika proses esterifikasi, selanjutnya akan dipisahkan antara etil levulinat, air dan katalis ZSM-5. Katalis ZSM-5 yang telah dipisahkan kemudian dicuci dengan aquades untuk selanjutnya disaring menggunakan kertas saring dalam corong *buchner*

dan katalis yang telah tersaring dikeringkan menggunakan oven pada suhu 105 °C selama 1 jam. Selanjutnya produk etil levulinat akan dipisahkan dari produk sampingnya yaitu air dengan menambahkan toluene dengan perbandingan 1:1 kedalam corong pisah kemudian akan terbentuk 2 lapisan dimana lapisan atas merupakan air yang terikat toluene dan lapisan bawah merupakan produk etil levulinat

Penentuan Rancangan Percobaan menggunakan Minitab 21

Rancangan percobaan yang umum digunakan adalah *Central Composite Design* (CCD) dan *Box-Behnken Design* (BBD). Rancangan percobaan yang digunakan pada penelitian ini yaitu metode *Box-Behnken Design* (BBD) dengan 3 jenis variabel bebas, yaitu *catalyst loading* (15%, 20%, 25%), *mol ratio* asam levulinat:etanol (1:4, 1:8, 1:12), dan waktu esterifikasi (3 jam, 6 jam, dan 9 jam). Berdasarkan metode *Box-Behnken Design* (BBD) diperoleh 15 run seperti yang disajikan pada **Gambar 2.1**



Gambar 2.1 Box Behnken Design

Tabel 2.1 Variasi Operasi

Run	Waktu (jam)	Rasio Mol Asam Levulinat:Etanol (mol/mol)	Catalyst Loading (%)
1	6	8	20
2	3	8	25
3	6	12	15
4	6	8	20
5	3	8	15
6	9	4	20
7	3	12	20
8	6	4	25
9	6	12	25
10	3	4	20
11	6	4	15
12	9	12	20
13	9	8	25
14	6	8	20
15	9	8	15

Analisis Etil Levulinat

Analisis etil levulinat dilakukan dengan menggunakan titrasi Asam-Basa untuk mengetahui nilai konversi asam levulinat. Sampel ditimbang dengan berat sekitar 0,6 gram

selanjutnya ditambahkan indikator fenolftalein (PP) sebanyak 2 tetes kemudian dititrasi menggunakan NaOH 0,1 N.

Analisis Performa Katalis

Analisis performa katalis ZSM-5 dilakukan untuk mengetahui kualitas katalis ZSM-5 ketika digunakan kembali dalam mengkonversi asam levulinat menjadi etil levulinat. Analisis performa ini menggunakan metode yang dilakukan oleh Nandiwale, 2013. Katalis ZSM-5 yang telah digunakan disaring kemudian dicuci menggunakan aquades dan dikeringkan dalam oven pada suhu 105°C selama 1 jam [11]. Setelah dikeringkan, katalis ZSM-5 digunakan kembali dalam proses esterifikasi sebanyak 3 kali run dengan kondisi yang sama. Sampel diambil setiap satu jam sekali kemudian dilakukan analisis titrasi asam-basa untuk mengetahui nilai konversi asam levulinat.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Katalis Heterogen ZSM-5

Berdasarkan spesifikasinya, katalis ZSM-5 memiliki ukuran partikel <10µm atau sekitar 1250 mesh apabila diayak menggunakan sieve shaker. Katalis ZSM-5 termasuk kedalam katalis heterogen yang berbentuk partikel halus. Penggunaan katalis heterogen memberikan banyak keuntungan antara lain mudah dipisahkan dari produknya melalui filtrasi karena fasanya berbeda dengan produknya (Guan dkk., 2009) [10]. Pada penelitian ini katalis ZSM-5 dapat dipisahkan dari sampel produk dengan cara penyaringan menggunakan corong buchner lalu dipanaskan dalam oven dengan suhu 105°C selama 1 jam. Massa katalis ZSM-5 setelah dilakukan pemisahan tertera pada **Tabel 3.1**

Tabel 3.1 Data Massa Katalis Sebelum dan Sesudah Proses Esterifikasi

Run	Massa Katalis Awal (gram)	Massa Katalis Akhir (gram)	Massa yang hilang (gram)
1	2,9	2,6317	0,2683
2	3,625	2,7111	0,9139
3	1,45	1,1935	0,2565
4	2,9	2,4795	0,4205
5	2,175	2,0682	0,1068
6	5,8	4,5272	1,2728
7	1,93	1,3674	0,5626
8	7,25	5,3897	1,0603
9	2,41	2,2399	0,1701
10	5,8	4,4138	1,3862
11	4,35	2,0747	0,2753
12	1,93	1,3657	0,5643
13	3,625	2,9222	0,7028
14	2,9	2,5949	0,3051
15	2,175	1,7243	0,4507

Berdasarkan **Tabel 3.1** terjadi penurunan massa katalis awal esterifikasi dan massa katalis setelah esterifikasi. Berdasarkan penelitian yang dilakukan, penurunan massa katalis tersebut dapat disebabkan oleh katalis yang menempel dan berkerak pada dinding labu leher empat dan ketika proses penyaringan sebagian katalis masih terbawa karena ukuran pori kertas saring yang kurang sesuai hal ini ditandai dengan filtrat yang berwarna keruh.

3.2 Proses Esterifikasi Asam Levulinat

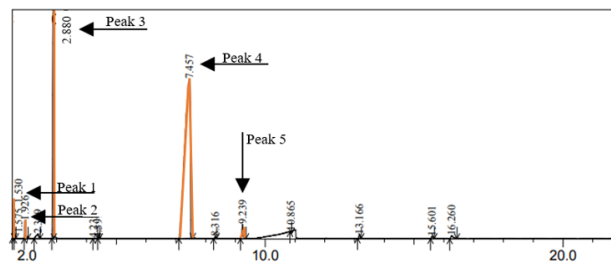
Proses esterifikasi terjadi dengan mereaksikan asam karboksilat dengan alkohol ataupun etanol untuk membentuk senyawa ester dan air dengan bantuan katalis [16]. Pada proses esterifikasi ini dilakukan dengan mereaksikan asam levulinat dan etanol *p.a* 98% dengan bantuan katalis ZSM-5 untuk menghasilkan produk etil levulinat. Esterifikasi berlangsung pada suhu 77-78°C dengan variasi waktu 3 jam, 6 jam 9 jam, *catalyst loading* (%-wt) yang digunakan sebesar 15%, 20%, dan 25%, serta rasio mol 1:4, 1:8, 1:12.

Rancangan percobaan esterifikasi didasari oleh metode *Box-Behnken Design* (BBD) pada aplikasi *Minitab* 21 yaitu dengan melakukan 15 kali run esterifikasi. Setelah proses esterifikasi selesai dilakukan, didapatkan nilai konversi asam levulinat melalui metode titrasi asam basa. Konversi asam levulinat didapatkan dari penurunan konsentrasi asam levulinat yang ditunjukkan dari penurunan nilai titrasi sampel dalam etanol menggunakan NaOH 0,1 N. Nilai konversi yang didapat pada percobaan esterifikasi dengan variabel operasi yang diperoleh berdasarkan metode *Box-Behnken Design*. Nilai konversi asam levulinat dari setiap run disajikan pada **Tabel 3.2**

Tabel 3.2 Konversi Asam Levulinat

Run	waktu (jam)	Rasio Mol Asam Levulinat : Etanol	Catalyst Loading (%-wt)	Konversi (%)
1	6	1:8	20	81.09
2	3	1:8	25	30.68
3	6	1:12	15	41.85
4	6	1:8	20	80.84
5	3	1:8	15	30.49
6	9	1:4	20	82.08
7	3	1:12	20	25.97
8	6	1:4	25	64.24
9	6	1:12	25	43.20
10	3	1:4	20	32.79
11	6	1:4	15	39.29
12	9	1:12	20	75.23
13	9	1:8	25	94.86
14	6	1:8	20	82.67
15	9	1:8	15	81.32

Berdasarkan **Tabel 3.2**, nilai konversi tertinggi didapatkan pada run 13 yaitu sebesar 94,86% dengan variabel operasi *catalyst loading* 25%, rasio mol asam levulinat : etanol = 1:8, dan waktu selama 9 jam dengan suhu 77-78°C. Selanjutnya sampel dipisahkan menggunakan corong pisah dengan pelarut toluene agar dapat mengikat air hasil produk samping reaksi esterifikasi. Sampel produk asam levulinat yang telah bebas air selanjutnya akan dianalisis menggunakan GC-MS pada Lab. Kimia Fisik Institut Teknologi Bandung. Hasil analisis menggunakan GC-MS terdapat pada **Gambar 3.2**



Gambar 3.1 Hasil Analisis GC-MS sampel

Tabel 3.3 Komposisi Senyawa pada Produk Esterifikasi Asam Levulinat

Peak	Retention Time	Senyawa
1	1,530	Ethanol (CAS) Ethyl Alcohol
2	1,926	Ethanol, 2-methoxy- (CAS) 2-Methoxyethanol
3	2,880	Benzene, methyl-(CAS) Toluene
4	7,457	Methyl 3-acetylpropanoate
5	9,239	Pentanoic acid, 4-oxo, ethyl ester (CAS) Ethyl Levulinate

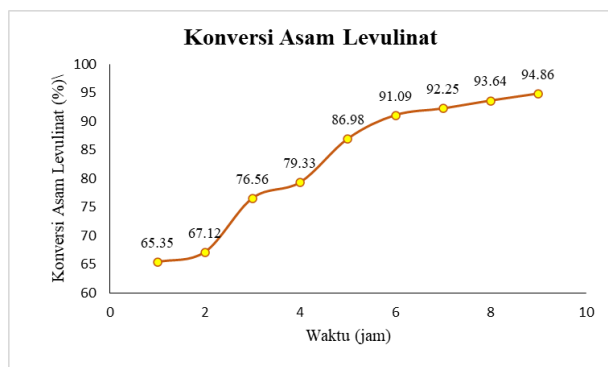
Pada hasil analisis menggunakan uji GC-MS, produk yang dihasilkan berupa etil levulinat terdapat pada peak 5 dengan *Retention Time* 9,239 dan luas area sebesar 525.305. Sedangkan luas area terbesar dari uji GC-MS merupakan senyawa *Methyl 3-acetylpropanoate* sebesar 28.051.897.

Berdasarkan **Gambar 3.1** masih terdapat senyawa lain yang terkandung dalam produk esterifikasi asam levulinat. Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil esterifikasi asam levulinat untuk menghasilkan produk etil levulinat belum murni. Pada hasil analisis terdapat beberapa senyawa lain yang terbentuk yaitu *ethyl alcohol*, *2-Methoxyethanol*, toluene, dan *acetylpropanoate*. Senyawa *ethyl alcohol* terdapat pada produk esterifikasi asam levulinat dikarenakan proses penguapan pada proses esterifikasi tidak berjalan secara optimum dalam mengkonversi asam levulinat dengan etanol, hal tersebut ditandai dengan nilai konversi asam levulinat yang tidak mencapai 100%, karena kandungan etanol yang masih tersisa. Senyawa *2-Methoxyethanol* merupakan jenis senyawa turunan dari etanol. Adanya senyawa tersebut disebabkan karena etanol

yang digunakan pada proses esterifikasi tidak teruapkan secara sempurna sehingga menyebabkan terbentuknya senyawa lain ataupun senyawa turunannya dan salah satunya adalah 2-Methoxyethanol.

Kemudian adanya senyawa toluene disebabkan karena senyawa toluene yang ikut terbawa oleh sampel produk ketika proses pemisahan antara produk esterifikasi asam levulinat dan air sebagai produk samping. Sedangkan senyawa *acetyl propanoate* atau $C_6H_{10}O_3$ dikenal sebagai etil etanoat yang merupakan turunan dari asam levulinat. Dalam proses esterifikasi antara asam levulinat dan etanol yang tidak sempurna dapat membentuk senyawa ester lain selain dari etil levulinat dan salah satunya terbentuk senyawa ester berupa *acetyl propanoate*.

Selain melakukan uji GC-MS, sampel produk esterifikasi dianalisis nilai konversi asam levulinat untuk mengetahui kinetika reaksinya. Kinetika pada reaksi esterifikasi menggunakan run 13 (9 jam, *catalyst loading* 25%, dan rasio mol asam levulinat : etanol = 1:8) yang menghasilkan nilai konversi asam levulinat tertinggi yaitu 94,86%. Adapun kenaikan konversi asam levulinat ditunjukkan pada **Gambar 3.2** berikut.

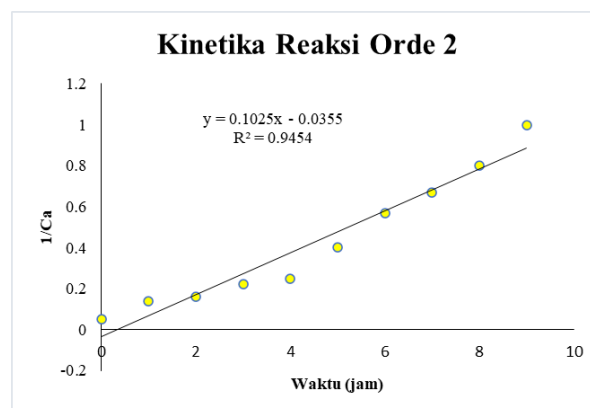


Gambar 3.2 Konversi Asam Levulinat

Berdasarkan **Gambar 3.2** menunjukkan nilai konversi asam levulinat selama 9 jam terus mengalami kenaikan dan belum berada pada keadaan konstan yang berarti reaksi belum mencapai kesetimbangan, karena reaksi esterifikasi merupakan reaksi yang *reversible*. Karena nilai konversi dari asam levulinat masih mengalami kenaikan sehingga belum dapat diketahui waktu optimum untuk dapat menghasilkan nilai konversi yang paling tinggi. Adapun kinetika reaksi dilakukan untuk dapat mengetahui kecepatan laju reaksi dari konversi asam levulinat menjadi etil levulinat. Model kinetika reaksi ditunjukkan pada **Gambar 3.3** berikut.

Laju reaksi menggambarkan seberapa cepat reaktan terpakai dan produk terbentuk [15]. Berdasarkan **Gambar 3.3** nilai R^2 dari grafik diperoleh sebesar 0,9454 dan nilai kinetika reaksi esterifikasi asam levulinat diperoleh sebesar 0,1025 M/s. Pada grafik tersebut menunjukkan bahwa kinetika reaksi menggunakan orde 2 terjadi secara *irreversible* tetapi disini nilai "k" hanya dihitung satu saja, dan hal tersebut tidak sesuai karena apabila menggunakan kinetika reaksi orde 2 jumlah nilai "k" sebanyak 2-3 atau $K = k_1 + k_2$ hal tersebut dikarenakan ketika proses esterifikasi jumlah reaktan yang digunakan dibuat berlebih yang

bertujuan untuk menggeser kesetimbangannya ke arah produk. Hal tersebut diperkuat dengan kinetika reaksi yang belum mencapai kondisi setimbang dengan proses esterifikasi selama 9 jam.



Gambar 3.3 Kinetika Reaksi Orde 2 terhadap Hasil Percobaan Run 13

3.3 Analisis Statistik

Hasil percobaan dilakukan analisis statistik metode RSM (*Response Surface Methodology*) dan diperoleh regresi untuk mengetahui seberapa dekat data hasil penelitian dengan data pada pemodelan. Diperoleh persamaan multivariabel yang digunakan untuk menghitung konversi pada pemodelan pada **Gambar 3.4** berikut.

$$Y = -346,8 + \overset{A}{14,77 X_1 + 24,82 X_2 + 25,22 X_3} - \overset{B}{0,844 X_1^2 - 1,245 X_2^2 - 0,5789 X_3^2} - \overset{C}{0,001 X_1 X_2 + 0,214 X_1 X_3 - 0,2950 X_2 X_3} \rightarrow C$$

Gambar 3.4 Persamaan Regresi

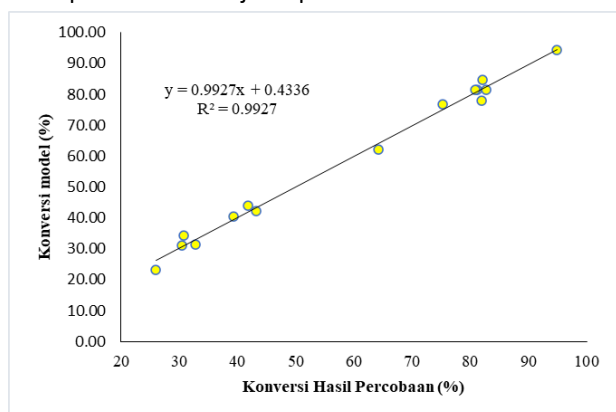
Keterangan :

Y = konversi asam levulinat, X_1 = Waktu esterifikasi (jam), X_2 = Rasio Mol Asam Levulinat: Etanol, X_3 = *catalyst loading* (%-wt).

Berdasarkan persamaan regresi di atas, persamaan terbagi menjadi tiga (3) jenis persamaan yaitu regresi linear (A), persamaan regresi kuadrat (B), dan persamaan regresi linear berganda (C). Setiap variabel (X_1 , X_2 , dan X_3) akan berpengaruh terhadap variabel konversi asam levulinat (Y). Apabila koefisien pada setiap variabel bernilai lebih dari nol maka garis pada nilai variabel Y akan mengalami kenaikan, begitu juga sebaliknya apabila nilai koefisien kurang dari nol, maka nilai variabel Y akan mengalami penurunan (Suyono, 2015). Selain itu, persamaan regresi didukung oleh tanda pada koefisien dari masing-masing variabel yaitu berupa tanda positif (+) dan negatif (-). Tanda positif akan berpengaruh terhadap nilai Y, begitu juga sebaliknya tanda negatif tidak akan berpengaruh terhadap nilai Y yang dihasilkan.

Dari persamaan nilai regresi yang diperoleh dapat dibuat grafik yang menunjukkan seberapa dekat data hasil penelitian yang didapatkan dengan data prediksi atau pemodelan. Adapun grafik perbandingan konversi asam

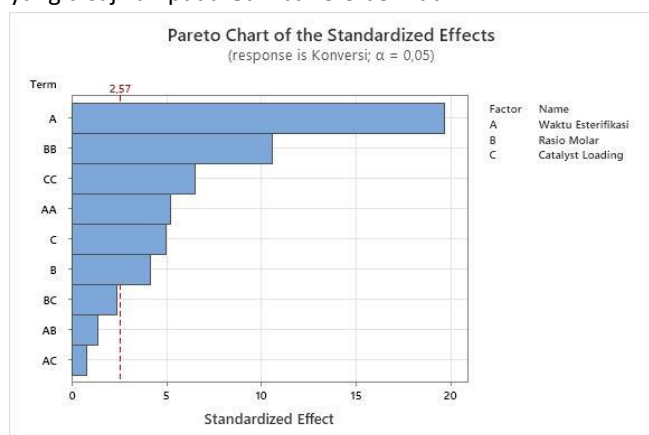
levulinat yang diperoleh dari hasil penelitian dengan konversi pemodelan disajikan pada **Gambar 3.5** berikut.



Gambar 3.5 Perbandingan Konversi Asam Levulinat Hasil Percobaan dengan Konversi Pemodelan

Berdasarkan **Gambar 3.5** dihasilkan nilai koefisien determinasi (R^2) sebesar 99,27%. Hasil tersebut menunjukkan bahwa nilai konversi asam levulinat hasil percobaan sangat dekat dengan nilai konversi pemodelan sehingga data yang didapatkan sudah cukup tepat.

Untuk mengetahui variabel yang berpengaruh terhadap konversi asam levulinat dapat menggunakan *Pareto Chart* yang disajikan pada **Gambar 3.6** berikut.



Gambar 3.6 Pareto Chart Konversi Asam Levulinat Hasil Percobaan

Gambar 3.6 adalah analisis berdasarkan *Pareto Chart* yang menunjukkan variabel yang berpengaruh terhadap besarnya nilai konversi asam levulinat yang dihasilkan. Untuk menentukan variabel yang berpengaruh pada *Pareto Chart* dilihat dari nilai variabel yang melebihi garis referensi yaitu 2,571. Dapat terlihat bahwa variabel yang paling berpengaruh adalah waktu esterifikasi. Berdasarkan **Gambar 3.6** waktu esterifikasi merupakan variabel yang paling berpengaruh terhadap nilai konversi asam levulinat. Adapun variasi waktu yang digunakan selama proses esterifikasi adalah 3 jam, 6 jam, dan 9 jam. Berdasarkan hasil yang telah diperoleh semakin lama waktu esterifikasi maka akan semakin tinggi juga nilai konversi yang di dapatkan. Selain waktu esterifikasi, *catalyst loading* dan rasio mol asam levulinat : etanol pun mempengaruhi nilai konversi yang di dapatkan. Katalis memiliki pengaruh besar terhadap

jalannya reaksi esterifikasi karena reaksi yang menggunakan katalis akan menghasilkan nilai konversi yang lebih tinggi dibandingkan dengan tidak menggunakan katalis. Hal ini sejalan dengan hasil penelitian (Halder dkk., 2020) melakukan penelitian tanpa menggunakan katalis dalam proses esterifikasi memperoleh %yield kurang dari 20% dan ketika menggunakan katalis SBZ@POP dengan massa katalis 10-60 mg mengalami kenaikan 30-70% sehingga memperoleh %yield tertinggi sebesar 80% [16].

Adapun *catalyst loading* yang divariasikan pada penelitian ini yaitu 15%, 20% dan 25%. Ketika penambahan massa katalis nilai konversi asam levulinat cenderung mengalami peningkatan dan diperoleh nilai konversi tertinggi sebesar 94,86% dengan *catalyst loading* 25% sehingga semakin banyak massa katalis yang ditambahkan maka semakin tinggi nilai konversi yang dapat dihasilkan. Penelitian yang dilakukan oleh Nandiwale dkk., (2013) dengan menggunakan variasi *catalyst loading* 10% - 35% mengalami kenaikan %yield dari 73% menjadi 93% dengan *catalyst loading* 10% menjadi 25%. Dan *catalyst loading* diatas 25% konversinya tidak mengalami kenaikan yang signifikan, hal tersebut mungkin disebabkan oleh resistensi difusi pada pori- pori katalis dan kurangnya aksesibilitas situs aktif [11]. Kemudian rasio mol asam levulinat : etanol juga berpengaruh terhadap nilai konversi asam levulinat yang dihasilkan. Rasio mol yang divariasikan pada penelitian ini adalah 1:4, 1:8, dan 1:12. Nilai konversi asam levulinat meningkat dengan meningkatnya rasio mol asam levulinat : etanol dari 1:4 menjadi 1:8 dan pada rasio mol 1:12 terjadi penurunan konversi asam levulinat dari 82,67% menjadi 75,23%. Hal tersebut dapat disebabkan karena reaksi esterifikasi merupakan reaksi *reversible*, jumlah etanol yang terlalu banyak dapat mengencerkan reaktan sehingga menurunkan konversi dari asam levulinat karena keterbatasan transfer massa (Nandiwale dkk., 2013) [11]. Pada penelitian ini rasio mol asam levulinat terhadap etanol 1:8 menjadi rasio mol optimum untuk menghasilkan nilai konversi asam levulinat yang tinggi.

3.4 Karakteristik Etil Levulinat yang Dihasilkan

Sampel yang dihasilkan dari reaksi esterifikasi kemudian diuji karakteristiknya yaitu densitas dan viskositas pada suhu 25°C serta titik didih. Penentuan nilai densitas menggunakan alat piknometer dengan ukuran 25 mL, dan viskositas dengan menggunakan metode *ostwald viscometer*.

Tabel 3.4 Nilai Densitas, Viskositas Kinematik dan Titik Didih

Densitas (g/mL)		Viskositas (cP)		Titik Didih (°C)	
Percob aan	Literat	Percob aan	Litera tur	Percob aan	Litera tur
	1,019 (MSDS Etil Levuli nat)		1,5 (Unlu dkk., 2016)		92-95 (MSD S Etil Levuli nat)
0,9840		1,478		96	

Nilai densitas dari sampel hasil percobaan dan literatur menunjukkan nilai yang cukup dekat, perbedaan nilai tersebut dapat disebabkan karena terjadi perubahan suhu sampel ketika dilakukan pengukuran. Suhu akhir sampel setelah dilakukan pengukuran yaitu sebesar 26°C. Suhu pengukuran dapat mempengaruhi nilai densitas, dimana semakin tinggi suhu pengujian maka semakin kecil nilai densitas yang dihasilkan [17]. Nilai densitas etil levulinat sebagai *additive biodiesel* akan berpengaruh terhadap kualitas dari campuran bahan bakar antara biodiesel dengan etil levulinat. Peningkatan densitas etil levulinat akan menyebabkan peningkatan densitas pada campuran bahan bakar, karena etil levulinat mempunyai nilai densitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan biodiesel [18].

Nilai viskositas dari hasil percobaan menunjukkan nilai yang lebih kecil dibandingkan dengan literatur. Hal tersebut disebabkan karena suhu sampel produk yang lebih tinggi yaitu sebesar 26°C. Menurut Rosalina [19] nilai viskositas dipengaruhi oleh suhu, dimana semakin tinggi suhu yang digunakan, maka semakin rendah viskositas sampel yang terukur. Viskositas sangat penting bagi bahan bakar karena menjadi ukuran resistensi cairan untuk mengalir. Nilai viskositas yang tinggi akan berpengaruh pada sistem pengumpanan bahan bakar, performa pembakaran bahan bakar, dan penurunan efisiensi panas [20]. Namun, viskositas yang terlalu rendah akan menyebabkan lemah dan kurangnya pelumasan yang akan menyebabkan keausan dan kebocoran [21].

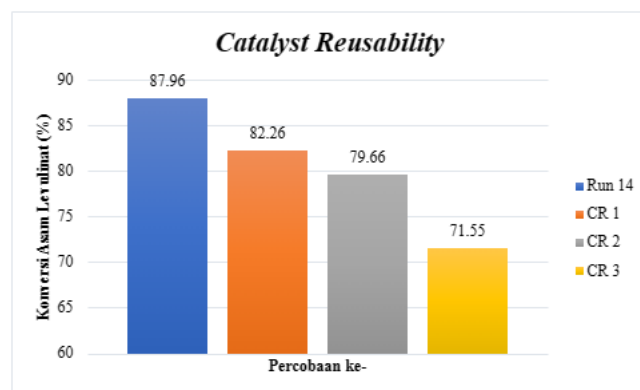
Nilai titik didih dari hasil percobaan menunjukkan nilai yang lebih tinggi dari titik didih etil levulinat murni. Hal ini dapat disebabkan karena pada sampel masih terdapat senyawa lain terbentuk yaitu *ethyl alcohol*, *2-Methoxyethanol*, toluene, dan *acetylpropanoate*. Titik didih dari senyawa lain secara berturut turut yaitu 78°C; 124°C; 110°C; dan 170°C. Titik didih senyawa lain menunjukkan mayoritas memiliki titik didih yang lebih tinggi dari titik didih etil levulinat murni. Hal ini menyebabkan nilai titik didih yang terukur lebih tinggi.

3.5 Catalyst Reusability

Catalyst Reusability dilakukan untuk mengetahui kualitas katalis ZSM-5 ketika digunakan kembali dalam mengkonversi asam levulinat menjadi etil levulinat. Katalis yang digunakan adalah katalis pada run 14 yang menghasilkan nilai konversi untuk selanjutnya digunakan kembali dalam proses sintesis etil levulinat sebanyak 3 kali run dengan kondisi operasi yang sama. Berikut merupakan **Gambar 3.6** diagram yang menunjukkan performa katalis ZSM-5 setelah digunakan kembali.

Berdasarkan penelitian (Nandiwale dkk., 2013) dengan menggunakan katalis DTPA/DH-ZSM-5₉₇ untuk mengkonversi asam levulinat melakukan penggunaan katalis kembali sebanyak 3 kali run dengan rasio mol 1:8 dan waktu esterifikasi selama 4 jam mengalami penurunan nilai konversi asam levulinat lebih dari 15% menurun dari 94% menjadi 77% [11]. Penurunan tersebut dapat disebabkan karena masih terdapatnya reaktan atau produk yang menempel pada permukaan katalis sehingga menyebabkan

katalis tidak dapat berfungsi dengan baik [22]. Pada **Gambar 3.6** menunjukkan penurunan nilai konversi, penggunaan katalis ZSM-5 dengan nilai konversi berturut-turut sebesar 87,96%; 82,26%; 76,99%; dan 71,55%. Pada setiap percobaan terjadi penurunan secara konstan sebesar 5%. Penurunan konversi asam levulinat dapat disebabkan karena katalis terkontaminasi oleh O₂, H₂O, dan CO₂, terjadinya perubahan struktur pada percobaan sebelumnya maupun proses regenerasi, dan dapat disebabkan karena terdapat gugus aktif yang meluruh dari katalis akibat dari percobaan sebelumnya maupun pada saat proses pencucian [22].



Gambar 3.6 Catalyst Reusability Run 14

KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan, sintesis etil levulinat menggunakan katalis ZSM-5 memiliki nilai konversi tertinggi sebesar 94,86%. Kondisi reaksi optimum dicapai saat waktu esterifikasi 9 jam, *Catalyst loading* (%-wt) 25% dan rasio mol asam levulinat : etanol optimum sebesar 1:8. Karakteristik sampel produk berdasarkan uji GC-MS, didapatkan senyawa etil levulinat pada peak 5 dengan *Retention Time* 9,239 dan luas area sebesar 525.305, sedangkan luas area terbesar merupakan senyawa *Methyl 3-acetylpropanoate* sebesar 28.051.897. *Catalyst Reusability* dilakukan sebanyak 4 kali dengan kondisi operasi esterifikasi selama 6 jam, rasio mol 1:8 dan *catalyst loading* sebesar 20%. Konversi asam levulinat secara berturut-turut sebesar 87,96%; 82,26%; 76,99%; dan 71,55%.

KONTRIBUSI PENULIS

AN dan NR melakukan kajian terkait referensi esterifikasi asam levulinat menjadi etil levulinat menggunakan katalis heterogen ZSM-5, penyusunan laporan penelitian, dan melakukan analisis produk. AN terkhususnya melakukan perencanaan dan desain penelitian, merangkai alat esterifikasi, dan memeriksa konsistensi serta akurasi data penelitian. NR melakukan uji karakteristik dan analisis produk yang dihasilkan, menginterpretasikan hasil yang diperoleh, dan penyuntingan naskah serta artikel ilmiah. AF dan DR terlibat dalam pengumpulan data eksperimental, pembuatan gambar dan grafik yang diperlukan, pemantauan dan *supervise* keseluruhan penelitian, serta

memberikan saran dan masukan yang berharga selama proses penelitian. Seluruh penulis ikut serta dalam penulisan revisi dan telah membaca dan menyetujui versi final naskah.

UCAPAN TERIMA KASIH

Terima kasih kepada Bapak Ahmad Fauzan dan Ibu Dian Ratna Suminar selaku dosen pembimbing yang telah memberikan masukan dan saran dalam penyusunan laporan dan jurnal ilmiah ini. Kemudian kami ucapkan terima kasih kepada seluruh staf dan para pengajar dari jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Bandung yang telah memfasilitasi kami untuk melaksanakan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Kementerian Energi dan Sumber Daya Alam. "Cadangan Minyak Indonesia Tersedia untuk 9,5 Tahun dan Cadangan Gas 19,9 Tahun". Siaran Pers Nomor: 028.Pers/04/SJI/2021. 2021.
- [2] Y. Sun dan J. Cheng, "Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: A review". *Bioresource Technology*, vol. 83, 1–11, 2002.
- [3] Peraturan Pemerintah Republik Indonesia 2014. No. 79, Tentang Kebijakan Energi Nasional.
- [4] V. Sisca, "Aplikasi Katalis Padat Dalam Produksi Biodiesel Application Solid Catalyst in Biodiesel Production". *Jurnal Zarah*, vol. 6, no. 1, 30–38, 2018.
- [5] Z. Helwani, M.R. Othman, N. Aziz, W.J.N. Fernando, dan J. Kim, "Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review", *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no 12, 1502–1514, 2009.
- [6] A. Murugesan, C. Umarani, R. Subramanian, N. Nedunchezian, "Biodiesel as an alternative fuel for diesel engines-A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 13, no. 3, 653–662, 2009.
- [7] H. Im, B. Kim, dan J.W. Lee, "Concurrent production of biodiesel and chemicals through wet in situ transesterification of microalgae", *Bioresource Technology*, vol. 193, 386–392, 2015.
- [8] Texaco. "Texaco/NYSERDA/Biofine: Ethyl Levulinate D-975". 2000.
- [9] D. Unlu, O. Ilgen, dan N.D. Hilmioglu, "Biodiesel additive ethyl levulinate synthesis by catalytic membrane: SO₄-2/ZrO₂ loaded hydroxyethyl cellulose", *Chemical Engineering Journal*, vol. 302, 260–268, 2016
- [10] G. Guan, K. Kusakabe, dan S. Yamasaki, "Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil", *Fuel Processing Technology*, vol. 90, no. 4, 520–524, 2009.
- [11] K.Y. Nandiwale, S.K. Sonar, P.S. Niphadkar, P.N. Joshi, S.S. Deshpande, V.S. Patil, dan V.V. Bokade, "Catalytic upgrading of renewable levulinic acid to ethyl levulinate biodiesel using dodecatungstophosphoric acid supported on desiccated H-ZSM-5 as catalyst". *Applied Catalysis A: General*, vol. 460–461, 2013
- [12] C. Falamaki, M. Edrissi, dan M. Sohrabi, "Studies on the crystallization kinetics of zeolite ZSM-5 with 1,6-hexanediol as a structure-directing agent". *Zeolites*, vol. 19, no. 1, 2–5, 1997
- [13] N. Kumar, V. Nieminen, K. Demirkan, T. Salmi, D.Y. Murzin, dan E. Laine, "Effect of synthesis time and mode of stirring on physico-chemical and catalytic properties of ZSM-5 zeolite catalysts". *Applied Catalysis A: General*, vol. 235, 113–123, 2002
- [14] G. Pasquale, P. Vázquez, G. Romanelli, dan G. Baronetti, "Catalytic upgrading of levulinic acid to ethyl levulinate using reusable silica-included Wells-Dawson heteropolyacid as catalyst". *Catalysis Communications*, vol. 18, 115–120, 2012
- [15] M.B. Nasution, M. Arifah, dan R.N. Tsabitah, "Pengamatan Laju Reaksi Terhadap Faktor-Faktor yang Mempengaruhinya", *Jurnal Laju Reaksi*, 2014.
- [16] M. Halder, P. Bhanja, M.M. Islam, S. Chatterjee, A. Khan, A. Bhaumik, dan S.M. Islam, "Porous organic polymer as an efficient organocatalyst for the synthesis of biofuel ethyl levulinate". *Molecular Catalysis*, vol. 494, 2020.
- [17] N. Abdurrojaq, R.D. Devitasari, L. Aisyah, N.A. Faturrahman, S. Bahtiar, W. Sujarwati, C.S. Wibowo, R. Anggarani, dan M. Maymuchar, "Perbandingan Uji Densitas Menggunakan Metode ASTM D1298 dengan ASTM D4052 pada Biodiesel Berbasis Kelapa Sawit", *Lembaran publikasi minyak dan gas bumi*, vol. 55, 49–57, 2021.
- [18] P. Kwanchareon, A. Luengnaruemitchai, dan S. Jai-In, "Solubility of a diesel-biodiesel-ethanol blend, its fuel properties, and its emission characteristics from diesel engine". *Fuel*, vol. 86, 1053–1061, 2007.
- [19] R. Rosalina, "Pengukuran Viskositas Minyak Goreng pada Berbagai Variasi Suhu dengan Menggunakan Fiber Optik", vol. 87, 149–200, 2017.
- [20] D. Unlu, N. Boz, O. Ilgen, dan N. Hilmioglu, "Improvement of Fuel Properties of Biodiesel with Bioadditive Ethyl Levulinat". *Open Chemistry*, vol. 16, 647–652, 2018.
- [21] G. Martínez, N. Sánchez, J.M. Encinar, dan J.F. González, "Fuel properties of biodiesel from vegetable oils and oil mixtures. Influence of methyl esters distribution", *Biomass and Bioenergy*, vol. 63, 22–32, 2014.
- [22] N. Kaur, dan A. Ali, "Kinetics and reusability of Zr/CaO as heterogeneous catalyst for the ethanolysis and methanolysis of *Jatropha crucas*

Chemica Isola, Volume 3, Issue 1, April, 2023, 162-170
oil". Fuel Processing Technology, vol. 119, 173–
184, 2014.