

Kinetika Reaksi Transesterifikasi CPO ber-FFA Tinggi Dengan Menggunakan Katalis ZnO Sintesis

Juni Irwanda¹⁾, Sri Helianty²⁾, Yusnimar²⁾

¹⁾Mahasiswa, Program Studi Sarjana Teknik Kimia ²⁾Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Teknologi Produk
Program Studi Sarjana Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Bina Widya Jl. HR. Soebrantas Km 12,5 Simpang Baru, Pekanbaru 28293
Email : juniirwanda14@gmail.com

ABSTRACT

Synthesized catalyst ZnO precipitant zinc oxalate was used as the catalyst for converted Crude Palm Oil (CPO) which has a high Free Fatty Acid (FFA) into methyl ester. This research is aimed to determine the kinetics of transesterification reaction of high FFA CPO to methyl ester with that catalyst. The data of kinetics transesterification reaction is done by isolation technique that is by comparison of mole ratio of CPO : methanol 1: 18. Kinetic of transesterification was carried out at different temperatures (45 - 65°C) and different times of reaction (0 - 60 minutes). The effects of temperatures and time of the reaction rate constant were investigated. The result showed that content of methyl ester increased with the increasing of the reaction temperatures. The highest content of methyl ester of 97,7% was obtained at 65°C and 60 minutes of reaction time. The rate constant of transesterification was determined by employing integral and differential method with the overall chemical reaction following the pseudo first order reaction. The activation energy was 36,55 kJ/mol.

Keywords: kinetic, methyl ester, transesterification, ZnO catalyst

1. PENDAHULUAN

Kebutuhan energi di Indonesia dari tahun ke tahun terus meningkat. Menurut data Outlook Energi Indonesia (2015), konsumsi energi final di Indonesia pada periode 2000-2013 mengalami peningkatan dari 206,28 juta ton pada tahun 2000 menjadi 310,77 juta ton pada tahun 2013 atau meningkat rata-rata sebesar 3,02% per tahun. Sektor transportasi mengalami pertumbuhan terbesar yang mencapai 6,71% per tahun.

Berbagai permasalahan energi yang di hadapi saat ini perlu dicari solusi yang tepat untuk menjamin ketersediaan energi dengan harga yang terjangkau untuk jangka panjang. Salah satu upaya yang dilakukan pemerintah melalui Peraturan Presiden No. 5 tahun 2006 tentang kebijakan energi

nasional yang berprinsip pada kebijakan harga, diversifikasi dan konversi energi. Diversifikasi energi adalah pemanfaatan energi alternatif, salah satunya adalah Bahan Bakar Nabati (BBN) seperti biodiesel.

Tanaman sawit merupakan salah satu sumber bahan bakar nabati yang saat ini menjadi komoditas pertanian utama dan unggulan di Indonesia, sebagai pemicu dan pemacu pertumbuhan ekonomi dan sebagai pendorong berkembangnya industri berbasis minyak sawit di Indonesia. Minyak sawit dengan kadar *free fatty acid* (FFA) yang tinggi tidak termasuk kedalam jenis minyak untuk konsumsi dan juga tidak bernilai jual. Salah satu jenis minyak nabati dengan kadar FFA tinggi adalah minyak hasil olahan sawit *off grade*.

Sawit *off grade* merupakan sawit sisa sortiran TBS (Tandan Buah Segar) yang dilakukan oleh pabrik sawit. Sawit *off grade* terdiri dari buah muda, abnormal, lewat matang dan mulai busuk. Ketersediaan sawit *off grade* cukup banyak, yaitu 7–10% dari sebuah pabrik CPO (Arifin, 2009). Keberadaan sawit *off grade* dalam jumlah signifikan akan menurunkan kualitas CPO sehingga menurunkan harga jual di pasaran nasional dan internasional. Karena akan menurunkan kualitas CPO, minyak dari sawit *off grade* dapat dipandang sebagai minyak berkualitas rendah. Sawit *off grade* dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku alternatif pembuatan biodiesel walaupun memiliki kadar FFA tinggi (Budiawan dkk., 2013)

Secara umum pembuatan biodiesel dari minyak nabati menggunakan katalis basa homogen. Katalis basa homogen untuk reaksi transesterifikasi dapat bereaksi dengan FFA membentuk sabun, sehingga akan menghambat pembentukan biodiesel (Yan, dkk., 2009). Selain itu masalah utama penggunaan katalis homogen yaitu tidak dapat dimanfaatkan kembali dan pemisahan katalis dari produk biodiesel membebani proses dan biaya pemisahan (Asri, dkk. 2010). Untuk mengatasi masalah ini pemanfaatan katalis heterogen mulai diperhitungkan. Katalis heterogen memiliki beberapa keunggulan, seperti mudah untuk dipisahkan (yacob, dkk., 2009), kemurnian gliserol tinggi sebagai produk samping (furuta, dkk., 2006) serta lebih murah dan lebih ramah lingkungan dibandingkan dengan katalis homogen (Asri, dkk. 2015). Katalis heterogen yang sedang dikembangkan salah satunya adalah katalis ZnO.

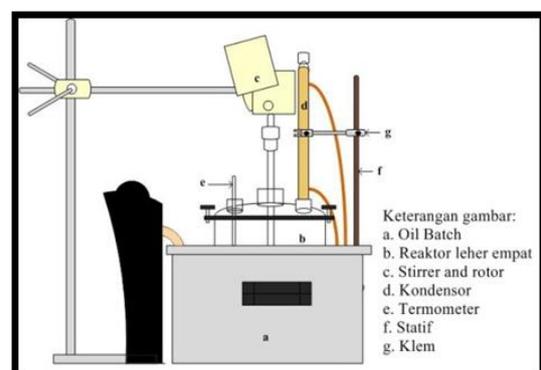
Kinerja katalis ZnO dalam pembuatan biodiesel sudah dibuktikan oleh beberapa peneliti (Highina, 2011; Kumar, 2014; Martin, 2016), Martin (2016) telah

melakukan penelitian tentang pembuatan biodiesel dari minyak sawit ber-FFA tinggi dengan dua tahap reaksi yaitu esterifikasi dan transesterifikasi. Pembuatan biodiesel dilakukan dengan menggunakan metanol teknis, H_2SO_4 p.a sebagai katalis pada transesterifikasi dan ZnO sintesis sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi. Reaksi dilaksanakan pada kondisi ratio mol minyak metanol 1:18, temperatur $65^\circ C$ dan jumlah katalis ZnO 0,5% berat minyak dan terbukti dapat menghasilkan biodiesel dengan yield 98%. Untuk itu perlu dilakukan studi tentang kinetika reaksi transesterifikasinya karena penting didalam penilaian keekonomisan reaksi. Dalam skala industri data kinetika perlu diketahui untuk informasi dalam *design* reaktor serta pengoptimalan proses (Shin, dkk., 2014)

2. METODE PENELITIAN

2.1 Alat dan Bahan

Alat yang digunakan pada penelitian ini yaitu reaktor leher empat untuk proses reaksi esterifikasi dan transesterifikasi, *water batch*, rotor dan batang pengaduk, statif, klem, kondensor, termometer, neraca analitik, pipet tetes, gelas ukur, gelas kimia dan peralatan gelas lainnya.



Gambar 1 Rangkaian Alat Pembuatan Biodiesel

Bahan yang digunakan pada penelitian ini yaitu CPO dengan kadar FFA 6,19% sebagai bahan baku yang diperoleh dari PTPN V Sei Pagar. Bahan kimia yang digunakan adalah metanol sebagai pereaksi, H₂SO₄ sebagai katalis pada reaksi esterifikasi dan ZnO sebagai katalis pada reaksi transesterifikasi.

2.2 Prosedur Penelitian

Prosedur pada penelitian ini secara keseluruhan dilakukan dengan beberapa tahap, yaitu tahap proses pembuatan biodiesel (esterifikasi dan transesterifikasi), serta tahap analisa hasil reaksi transesterifikasi.

Variabel Penelitian terdiri dari variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap pada penelitian ini yaitu ratio mol minyak : metanol 1:18 dan jumlah katalis 0,5% berat CPO. Variabel berubah pada penelitian ini adalah waktu reaksi 0, 10, 20, 30, 40, 50 dan 60 menit dengan temperatur reaksi 45, 55 dan 65°C

Pembuatan biodiesel terdiri dari dua tahap, yaitu Reaksi esterifikasi dilakukan dengan nisbah mol minyak terhadap metanol sebanyak 1:18 yang setara dengan 677,2 ml. Metanol dipanaskan di dalam reaktor batch berpengaduk sampai temperatur sekitar 65°C dan dipertahankan ±5°C. Kemudian katalis H₂SO₄ ditambahkan sebanyak 1% dari berat minyak ke dalam reaktor. Setelah suhu metanol tercapai, minyak CPO ber FFA tinggi dicampurkan sebanyak 750 gram ke dalam reaktor. Setelah proses esterifikasi dinyatakan selesai, langsung dilanjutkan dengan proses transesterifikasi yang ditandai dengan penambahan katalis padatan ZnO. Waktu reaksi selama 60 menit dan temperatur reaksi sebesar 45, 55 dan 65°C. Sampel diambil sebanyak 10 mL di rentang waktu yang berbeda yaitu 0, 10,

20, 30, 40, 50 dan 60 menit. Setelah reaksi berlangsung selama 1 jam alat dimatikan dan dibiarkan sampai dingin. Kemudian sampel dianalisa kadar metil esternya.

3 . HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1 Pengaruh Temperatur dan Waktu Reaksi Terhadap Konversi CPO

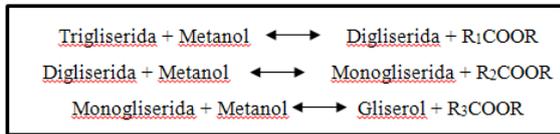
Pengaruh temperature dan waktu reaksi pembuatan biodiesel dari CPO ber-FFA tinggi dengan menggunakan katalis ZnO sintesis pada penelitian ini didapat dengan memvariasikan waktu reaksi selama 60 menit dengan interval 10 menit. Reaksi dilakukan dengan 3 temperatur berbeda yaitu 45, 55 dan 65°C dengan perbandingan ratio mol minyak : metanol 1:18 dan jumlah katalis 0,5% berat CPO.

Kadar metil ester yang didapat secara umum meningkat dengan meningkatnya temperature. Pada awal mula reaksi dalam periode waktu 10-40 menit kadar metil ester meningkat secara signifikan, tetapi hal sebaliknya didapatkan pada selang waktu reaksi 40-60 menit. Pada temperatur 45, 55 dan 65°C dalam periode waktu 10-40 menit kadar metil ester meningkat 20-75% sedangkan pada periode waktu 40-60 menit kadar metil ester hanya meningkat 1-3% saja. Kadar tertinggi metil ester disetiap temperatur berada antara 86,7-97,7% yang mana kadar tertinggi dihasilkan pada temperatur 65°C sebesar 97,7%. Hal ini menunjukkan bahwa temperatur dan waktu reaksi sangat mempengaruhi kadar metil ester yang dihasilkan.

3.2 Kinetika Reaksi Transesterifikasi

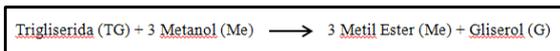
Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi tiga tahap dan *reversible* dimana mono dan digliserida terbentuk sebagai *intermediate*. (Diasakaou dkk, 1999, Mu'azu dkk, 2015). Reaksi *reversible* berarti bahwa reaksi transesterifikasi akan

mencapai kondisi kesetimbangan. Mula-mula trigliserida bereaksi dengan metanol membentuk digliserida yang mana kemudian bereaksi lagi dengan metanol membentuk monogliserida dan akhirnya monogliserida bereaksi dengan metanol membentuk metil ester dan gliserol, sebagaimana dapat dilihat pada gambar 3



Gambar 3 Reaksi Tiga Tahap Transesterifikasi

Dikarenakan produk akhir dari reaksi transesterifikasi adalah metil ester dan gliserol maka tahapan reaksi diatas dapat disederhanakan menjadi 1 tahap reaksi (Kusdiana dan Saka, 2001)



Gambar 4 Reaksi Total Transesterifikasi

Pada penelitian ini digunakan metanol dengan jumlah yang berlebih dengan perbandingan ratio molar dengan CPO yaitu 1:18. Penggunaan metanol berlebih ini diharapkan dapat mengarahkan reaksi dominan ke arah kanan dan memudahkan dalam penentuan kinetika reaksinya. Menurut Song, dkk., (2007) jika menggunakan metanol dengan perbandingan 15 kali lebih besar maka reaksi akan dominan berlangsung kearah kanan dan reaksi dapat dikatakan sebagai reaksi *irreversible*.

Kajian kinetika reaksi transesterifikasi yang berdasarkan gambar 4 dapat dinyatakan dalam bentuk persamaan:

$$-r_{TG} = -\frac{dX_{TG}}{dt} = k' (1 - X_{TG})^\alpha \dots\dots\dots(1)$$

Dimana, $k' = k \times (1 - X_{Me})^\beta$

Persamaan (1) merupakan persamaan yang digunakan untuk reaksi non-katalitik, oleh karena pada penelitian ini menggunakan reaksi katalitik pada reaktor batch maka persamaan (1) dapat ditulis menjadi persamaan (2) (Ivenspiel, 1999)

$$-r_{TG} = -\frac{dX_{TG}}{dt} = \frac{W}{V} k' (1 - X_{TG})^\alpha \dots\dots\dots(2)$$

Dimana, W merupakan berat katalis yang digunakan dalam satuan gram (gr).

Penentuan kinetika reaksi transesterifikasi berarti menentukan besaran k dan α secara matematis. Ada sejumlah metode dalam menentukan nilai besaran-besaran tersebut diantaranya dengan metode integral dan metode diferensial.

a. Metode Integral

Metode integral didasarkan pada pengandaian harga orde reaksi tertentu terhadap suatu komponen. Jadi reaksi diandaikan berorde α terhadap komponen trigliserida (TG) dan akan dilihat bahwa reaksi transesterifikasi ini mengikuti kinetika reaksi orde satu atau orde dua.

Dengan mengintegrasikan persamaan (2) dan memasukkan nilai $\alpha = 1$ maka persamaan (2) menjadi

$$-\ln(1 - X_{TG})^1 = \frac{W}{V} k' t \dots\dots\dots(3)$$

Reaksi ini mengikuti reaksi orde satu, dibuktikan dengan memplot data $-\ln(1 - X_{TG})$ vs t. Data diterima jika kelinieran garis (R^2) mendekati 1. Dari hasil plot data didapat bahwa kecendrungan data membentuk linear dengan nilai R^2 mencapai 0,99 yang berarti bahwa reaksi transesterifikasi ini mengikuti kinetika reaksi orde satu.

b. Metode Diferensial

Metode diferensial merupakan salah satu metode dalam penentuan kinetika reaksi transesterifikasi dalam penelitian ini.

Metode diferensial berarti mendiferensiasi persamaan 2 secara matematis dan persamaan 2 dapat disederhanakan menjadi

$$\ln\left(-\frac{dX_{TG}}{dt}\right) = \ln \frac{W}{V} k' + \alpha \ln(1 - X_{TG}) \dots(4)$$

Nilai k' dan α pada persamaan diatas ditentukan dengan memplot nilai $\ln\left(-\frac{dX_{TG}}{dt}\right)$ vs $\ln(1 - X_{TG})$

Dari plot data yang telah dilakukan didapatkan nilai α pada temperatur 65, 55 dan 45°C berturut-turut 0,6, 0,7 dan 1,2. Nilai α yang didapat sama halnya dengan metode integral yaitu mendekati angka 1 yang berarti bahwa reaksi transesterifikasi ini mengikuti model kinetika reaksi orde satu. Reaksi orde satu berarti bahwa reaksi tidak bergantung pada konsentrasi reaktan serta reaksi tidak melibatkan banyak tumbukan antar molekul pada reaksi tersebut. . Asri, dkk. (2015), yacob, dkk. (2015), Shin, dkk (2014) dan lukic, dkk (2014) dalam penelitian yang telah dilakukan mendapatkan bahwa orde reaksi transesterifikasi mengikuti kinetika orde 1 orde reaksi didapat dengan menggunakan metode integral. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi transesterifikasi ini benar mengikuti model kinetika reaksi orde 1.

Dikarenakan reaksi ini mengikuti kinetika reaksi orde satu maka nilai k' akan sama dengan nilai k .

Nilai k yang didapat meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur, hal ini sesuai dengan yang dinyatakan oleh Arrhenius dalam persamaan (5), yakni

$$k = A \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \dots\dots\dots(5)$$

Dari persamaan yang dinyatakan Arrhenius tersebut nilai E_a dapat ditentukan dengan menyederhanakan persamaannya menjadi

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \dots\dots\dots(6)$$

Nilai E_a didapat dengan memplot nilai $\ln k$ vs $1/T$ yang ditampilkan pada gambar 4.13. Pada penelitian ini didapat nilai E_a sebesar 36,55 kJ/mol dan nilai konstanta A $1,10 \times 10^3$. Nilai E_a yang didapat sesuai dengan teori yang mengatakan bahwa nilai E_a dalam reaksi transesterifikasi menggunakan katalis heterogen berkisar antara 26 – 82 kJ/mol. Yacob dkk., (2015) mendapatkan nilai k dalam mengkonversi *rice bran oil* dengan katalis heterogen KOH-ZnO sebesar 0,018/menit. Nilai k yang didapat pada penelitian ini lebih besar yaitu 0,068/menit . gr katalis. Selain itu yacob, dkk., (2015) juga mendapatkan nilai E_a dalam mengkonversi *rice bran oil* menjadi biodiesel dengan katalis KOH-ZnO sebesar 59,41 kJ/mol, nilai ini lebih besar daripada yang didapat pada penelitian ini. Hal tersebut menunjukkan bahwa katalis ZnO sintesis yang digunakan pada penelitian ini dapat mensintesis CPO menjadi biodiesel dengan harga k lebih besar dan E_a lebih kecil dibandingkan dengan yang menggunakan katalis KOH-ZnO.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan, maka dapat disimpulkan bahwa Reaksi transesterifikasi CPO ber-FFA tinggi yang dikatalisis dengan ZnO pada penelitian ini dipengaruhi oleh temperatur dan waktu reaksi. Kadar metil ester terbesar yang didapat yaitu pada temperatur 65°C selama 1 jam sebesar 98% dengan nilai E_a sebesar 36,55 kJ/mol. Nilai k pada temperatur 45-65°C adalah 0,035–0,068/(menit)(gr.katalis). Kinetika reaksi transesterifikasi CPO ber-FFA tinggi yang dikatalisis dengan ZnO sintesis pada penelitian ini mengikuti kinetika reaksi

orde 1 dengan Persamaan laju reaksi sebagai berikut:

$$-r_A = 1,10 \times 10^3 \exp\left(\frac{36,55}{RT}\right) C_A$$

DAFTAR PUSTAKA

- Arifin, J.K. (2009). Pemanfaatan Buah Sawit Sisa Sortiran Sebagai Sumber Bahan Baku Asam Lemak. *Tesis*. Program S2 Teknik Kimia Universitas Sumatra Utara. Medan.
- Arita, S., Dara, M., dan B. Irawan, J. (2008). Pembauatan Metal Ester Asam Lemak dari CPO Off Grade dengan Metode Esterifikasi- Transesterifikasi. *Jurnal Teknik Kimia*, 15, pp. 34 - 43.
- Asri, N.P., Anisa, A., Rizqi, F., Roesyadi, A., Budikarjono, K., Suprpto. dan Gunardi, I. (2010). *Biodiesel Production from Palm Oil Using CaO/Al2O3 as a Solid Base Catalyst*, Proceeding of the 1st International Seminar on Fundamental & Application of Chemical Engineering (ISFACHE), Kuta, Bali
- Asri, N. P., Budikarjono, K., Suprpto., dan Roesyadi, A. (2015). Kinetics of palm oil Transesterification Using Double promoted Catalyst CaO/KI/ γ -Al2O3. *J. Eng. Technol. Sci.* 47, pp. 353-363.
- Budiawan, R., Zulfansyah, Fatra, R., dan Helwani, Z. (2013). *Off-grade Palm Oil as a Renewable Raw Material for Biodiesel Production By Two Step Processes*. ChESA Conference. Januari. Banda Aceh. Chemical Engineering on Science and Application. 7 : 40-50.
- Diasakaou, M., Louloudi, A. dan Papayanakos, N., (1998). Kinetics of Non Catalytic Transesterification of Soybean Oil. *Fuel*, 77, pp. 1927-1932.
- Furuta, S., Matsuhashi, H., dan Rata, K. (2006). Biodiesel Fuel Production with Solid Amorphous-Zirconia Catalyst in Fixed Bed Reactor. *Biomass and Bioenergy*, 30, pp. 870-873.
- Gemi, Y., Helianty, S., dan Yusnimar. (2015). Pembuatan Biodiesel Dari Sawit Off Grade Dengan Menggunakan Katalis ZnO Komersial Pada Proses Transesterifikasi. *JOM FTEKNIK*, 2, pp. 1-7
- Highina, B. K., Bugaje, I.M., dan Umar, B. (2011). Biodiesel Production From Jatropha Caucus Oil In A Batch Reactor Using Zinc Oxide As Catalyst. *Journal Of Petroleum Technology And Alternative Fuels*, 2, pp. 146-149.
- Kumar, V. dan Kant, P. (2014). Biodiesel Production From Sorghum Oil By Transesterification Using Zinc Oxide As Catalyst. *Petroleum & Coal*, 56, pp. 35-40
- Kusdiana, D. dan Saka, S., (2001). Kinetics of Transesterificationin Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, 80, pp. 693-698.
- Levenspiel, O. (1999). *Chemical Reaction Engineering*. Wiley International Edition: John Wiley and Sons, Inc, Canada.
- Lukic, I., Kesic, Z. dan Skala, D. (2014). Kinetics of Heterogeneous Biodiesel Synthesis Using Supported ZnO as Catalyst. *Chem. Eng. Technol.* 37, pp. 1879–1884
- Martin, I.F., Helianty, S., dan Yusnimar. (2016). Pembuatan Crude Biodiesel

Dari CPO ber-FFA tinggi Dengan Menggunakan Katalis ZnO sintesis. *JOM FTEKNIK*, Vol 3, No. 2.

- Mu'azu, K., Mohammed-Dabo, I. A., Waziri, S. M., Ahmed, A. S., Bugaje I. M., dan Zanna U. A. S. (2015). Kinetic Modeling of Transesterification of *Jatropha curcas* Seed Oil Using Heterogeneous Catalyst. *Engineering and Technology AASCIT*. 2, pp. 87-94
- Outlook Energi Indonesia, (2015). *Pengembangan Energi dalam Mendukung Program Substitusi BBM*. Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi : Jakarta.
- Shin, H. Y., Ryu, J. H. dan An, S. H., (2014). Biodiesel Synthesis from Soybean Oil Using Zinc Oxide in Supercritical Methanol. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 47, pp. 815–820
- Song, E. U., Lim, J. W., Lee, H. S. dan Lee, Y. W. (2007) Transesterification of RBD Palm Oil Using Supercritical Methanol, *Journal of supercritical Fluids*, 44, pp. 356 - 363
- Yacob, A. R., Mustajab, M. K. A. dan Samadi, N. S, (2009). Calcination Temperature of Nano MgO Effect on Base Transesterification of Palm Oil. *World Academy of Science, Engineering and Technology*, 56, pp. 408-412.
- Yan, S., Steven, O., Salley, dan Simon. K. Y. (2009). Simultaneous Transesterification and Esterification of Unrefined or Waste Oils Over ZnO-La₂O₃ Catalysts. *Journal Applied Catalysis A:General*. 353, pp. 203–212.