

TRANSESTERIFIKASI BODIESEL DARI CPO FFA TINGGI DENGAN KATALIS ZnO KOMERSIAL (PENGARUH VARIASI JUMLAH KATALIS DAN RASIO MOL MINYAK : METANOL)

Khafid Ali Mahdi¹, Yusnimar², Sri Helianty²

¹Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia, ²Dosen Jurusan Teknik Kimia
Laboratorium Teknologi Produk, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya JL. HR. Subrantas Km. 12,5 Pekanbaru 28293
Email : khafid_alimahdi@yahoo.co.id

ABSTRACT

Crude palm oil (CPO) has a high free fatty acid concentration can be used as a raw material in the production of crude biodiesel. Recently, ZnO compounds are used as heterogeneous catalysts in the biodiesel production. This research was conducted to produce crude biodiesel from CPO with the effect of variations in the mole ratio of reactants and amount of ZnO catalyst. The process of producing crude biodiesel conducted with two stages, esterification and transesterification reactions. Esterification reaction conditions at a temperature of 65°C, mole ratio of oil : methanol (1: 6, 1:12, and 1:18), and amount of catalyst 1%. Transesterification reaction conditions at a temperature of 65°C were used variation of a mole ratio of oil : methanol (1: 6, 1:12, and 1:18), and amount of catalyst (0.3%, 0.4%, and 0.5%). The highest yield of crude biodiesel obtained 96.18% under the conditions of a temperature of 65 °C, the mole ratio of reactants 1:18 and amount of ZnO catalyst 0.5%. Based on results, the crude biodiesel has a density (40°C) 868 kg/m³, kinematic viscosity (40°C) 5.71 mm²/s, a flash point of 164°C, the acid number of 0.72 mg-KOH/g-biodiesel, saponification numbers 20.83 mg-KOH/g-biodiesel and alkyl ester content of 96.56%. These characteristics of biodiesel are suitable to SNI 04 - 7182- 2006 standard.

Key words : crude biodiesel, crude palm oil, esterification, transesterification, ZnO

1. Pendahuluan

Buah sawit yang memenuhi kriteria kematangan buah dan layak untuk di lakukan pengolahannya menjadi CPO disebut sawit *on grade*, sedangkan buah sawit yang tidak memenuhi kriteria kematangan buah dan tidak layak untuk di lakukan pengolahannya menjadi CPO di sebut sawit *off grade*. Sawit *off grade* terdiri dari buah muda, abnormal, lewat matang dan busuk (Pahan, 2012). Pengolahan sawit *off grade* menjadi CPO akan menghasilkan minyak berkadar asam lemak bebas (ALB) >5% (Arifin, 2009).

Proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati umumnya dibuat dengan reaksi transesterifikasi antara minyak dan alkohol menggunakan katalis homogen seperti sodium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH). Katalis homogen mempunyai beberapa kelemahan, seperti terbentuknya produk samping berupa sabun sehingga dapat menurunkan *yield* biodiesel dan mempersulit proses pemisahan biodiesel dengan katalis, serta bersifat korosif dan limbahnya dapat mencemari lingkungan. Untuk mengatasi kelemahan tersebut, mulai dikembangkan penggunaan katalis heterogen (padat) untuk menggantikan

katalis homogen. Penggunaan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen pada reaksi esterifikasi atau transesterifikasi dengan alkohol dapat mempermudah proses pemisahan katalis dari campuran reaksi. ZnO merupakan salah satu alternatif katalis heterogen yang dapat digunakan pada transesterifikasi (Highina dkk., 2011).

Tujuan dari penelitian ini adalah mempelajari pengaruh jumlah katalis dan rasio mol minyak : metanol terhadap *yield crude biodiesel* pada temperatur 65°C dan tekanan atmosferik melalui reaksi transesterifikasi.

Biodiesel merupakan bahan bakar yang terdiri dari campuran mono alkil ester yang terbuat dari sumber terbarukan seperti minyak nabati atau lemak hewan. Sawit *off grade* merupakan buah sawit dengan ciri-ciri yaitu buah muda (mentah), kurang matang, lewat matang, busuk dan bentuk serta ukurannya abnormal. Pada pabrik CPO buah sawit *off grade* jika diolah menjadi CPO akan menghasilkan kualitas CPO yang rendah karena kadar asam lemak bebas (ALB) >5% (Arifin, 2009). Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi katalitik antara trigliserida dan alkohol (metanol, etanol dan lain-lain) yang menghasilkan produk berupa biodiesel (Guo dkk., 2011), dimana beberapa faktor yang mempengaruhi reaksi transesterifikasi adalah a) jenis bahan baku, b) jenis alkohol, c) katalis, d) rasio mol minyak : metanol, e) temperatur reaksi, f) waktu reaksi dan g) pengadukan.

a. Jenis bahan baku

Terdapat berbagai jenis tumbuhan yang bisa digunakan sebagai bahan baku biodiesel diantaranya sawit, jarak, kelapa, bunga matahari dan lain-lain. Minyak yang dihasilkan dari berbagai sumber akan memberikan spesifikasi masing-masing sehingga biodiesel yang dihasilkan akan mempunyai karakteristik yang berbeda.

b. Jenis alkohol

Alkohol yang sering digunakan adalah metanol dan etanol. Metanol atau yang lebih dikenal dengan alkohol kayu atau metil alkohol adalah turunan alkohol yang paling sederhana. Keunggulan yang dimiliki metanol dibandingkan etanol adalah harga yang lebih murah dan lebih reaktif karena rantai karbonnya lebih pendek sehingga membentuk reaksi biodiesel yang lebih stabil (Budiawan dkk., 2013).

c. Katalis

Katalis berfungsi untuk mengurangi energi aktivasi pada suatu reaksi, jika jumlah katalis dinaikkan, energi aktivasi akan menurun, sehingga konstanta laju reaksi akan semakin besar dan kesetimbangan reaksi akan cepat tercapai, maka konversi reaksi maksimal akan cepat tercapai.

d. Rasio mol minyak : metanol

Rasio molar merupakan perbandingan jumlah mol antara bahan baku minyak dengan pelarut yang digunakan yaitu alkohol dalam reaksi. Pada reaksi esterifikasi berdasarkan stoikiometrinya satu mol metanol cukup untuk bereaksi dengan satu mol asam lemak bebas, namun karena reaksi berjalan bolak balik maka ditambahkan metanol berlebih agar reaksi bergerak ke arah produk.

e. Temperatur reaksi

Semakin tinggi temperatur yang dioperasikan maka akan semakin besar nilai konstanta reaksi, hal ini sesuai dengan persamaan Arrhenius. Jika nilai konstanta reaksi meningkat, maka reaksi akan berjalan semakin cepat, namun demikian temperatur reaksi harus dipertimbangkan berdasarkan titik didih salah satu reaktan.

f. Waktu reaksi

Waktu reaksi merupakan waktu yang dibutuhkan oleh reaktan untuk bereaksi membentuk sebuah produk. Waktu reaksi sebanding dengan konversi yaitu semakin lama reaksi berlangsung maka kemungkinan kontak antar zat akan semakin banyak

sehingga konversi semakin tinggi (Helwani,dkk., 2009).

g. Pengadukan

Pengadukan merupakan suatu proses yang bertujuan agar kontak antara reaktan terjadi dengan baik. Pengadukan sangat berpengaruh terhadap perolehan biodiesel. Semakin cepat pengadukan maka semakin besar frekuensi tumbukan antara minyak, alkohol dan katalis sehingga reaksi akan lebih cepat mencapai kesetimbangan.

2. Metode Penelitian

Bahan yang digunakan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah CPO ber-FFA tinggi, asam sulfat (H_2SO_4) dan Zink Oksida (ZnO) (Merck, Jerman) sebagai katalis pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Aquades sebagai pelarut, KOH 0,1 N, asam oksalat 0,1 N, HCL 0,5 N, indikator fenolftalein 1% dan etanol 96%.

Alat yang dipakai

Alat-alat yang digunakan adalah satu unit reaktor *batch* labu leher tiga, timbangan analitik *muffle furnace*, oven, piknometer, *viscometer Ostwald*, *close cup flash point tester*, cawan porselin, buret, statif dan klem, batang pengaduk, kertas saring, pipet volume 20 ml, pipet tetes dan *aluminium foil* serta peralatan gelas lainnya yang diperlukan untuk proses analisa.

Variabel Penelitian

Variabel yang akan dilakukan pada penelitian ini terbagi atas variabel tetap dan variabel berubah. Variabel tetap yang digunakan yaitu waktu reaksi 100 menit, kecepatan pengadukan 350 rpm dan temperatur reaksi $65^\circ C$. Sementara variabel berubah yang digunakan adalah rasio mol minyak : methanol 1:6;1:112; dan 1:18.

Pelaksanaan Penelitian

Penelitian ini melalui beberapa tahapan dalam pengerjaannya, yaitu:

1. Penentuan kadar air dan ALB pada CPO ber-FFA tinggi.

Bahan baku yang digunakan untuk menghasilkan biodiesel pada penelitian ini adalah CPO ber-FFA tinggi. Pada penelitian ini CPO ber-FFA tinggi berasal dari hasil pengolahan kelapa sawit PT. Perkebunan Nusantara V Sei Pagar, Kampar, Riau. Penentuan kadar air dan ALB pada CPO ber-FFA tinggi dilakukan dengan metoda SNI 01-2901-2006.

2. Preparasi katalis

Katalis yang digunakan adalah ZnO komersial (Merck) dalam bentuk serbuk (*powder*). Sebelum katalis digunakan katalis dikalsinasi pada temperatur $200^\circ C$ di *muffle furnace* dan diaktivasi di dalam *tube furnace* dengan dialiri gas N_2 pada temperatur $500^\circ C$ selama 5 jam (Mukenga dkk., 2012).

3. Proses esterifikasi dan transesterifikasi CPO ber-FFA tinggi ditimbang sebanyak 150 gram dan dimasukkan ke dalam reaktor esterifikasi. Proses dilakukan pada reaktor berpengaduk secara *batch* dan ditempatkan di atas pemanas untuk menjaga temperatur reaksi. Setelah temperatur reaksi tercapai yaitu $65^\circ C$, katalis H_2SO_4 98% sebanyak 1% b/b ditambahkan. Kondensor dipasang, pengaduk mulai dijalankan dan reaksi berlangsung selama 40 menit. Setelah proses esterifikasi selesai, dilanjutkan dengan proses transesterifikasi. Setelah temperatur reaksi mencapai $65^\circ C$, dimasukkan katalis ZnO kedalam reaktor, waktu reaksi mulai dihitung setelah campuran tersebut ditambahkan. Reaksi transesterifikasi berlangsung selama 60 menit. Setelah reaksi tersebut berlangsung selama 60 menit, kemudian alat dimatikan dan dibiarkan sampai dingin.

4. Analisa *crude* biodiesel

Crude biodiesel yang diperoleh ditentukan angka asam, angka penyabunan, kadar alkil ester, berat jenis pada temperatur $40^\circ C$, titik nyala (*flash point*), dan kekentalan (viskositas kinematik) pada

temperatur 40°C.

3. Hasil dan Pembahasan

1. Hasil analisa bahan baku

Analisis karakteristik diperlukan untuk mengetahui perlakuan awal yang dibutuhkan pada proses pembuatan *crude biodiesel*. Hasil Karakteristik CPO ditampilkan pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Karakteristik CPO

No	Karakteristik	Satuan	Nilai
1	Kadar air	%	0,86
2	Kadar asam lemak bebas (FFA)	%	10,39

Pada Tabel 3.1 dapat dilihat karakteristik CPO memiliki kadar FFA tinggi. Oleh karena itu, pembuatan *crude biodiesel* dari CPO ini dilakukan secara esterifikasi dan transesterifikasi.

2. Hasil pembuatan *crude biodiesel*

Hasil perolehan *yield crude biodiesel* yang didapatkan dari penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 3.2 sebagai berikut :

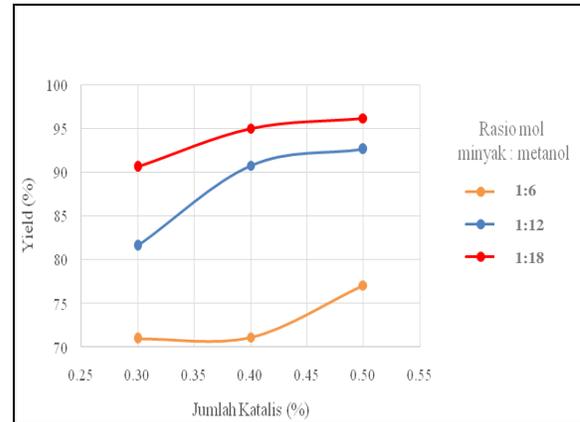
Tabel 3.2 Hasil pembuatan *crude biodiesel*

RasioMol Minyak : Metanol	Yield Crude Biodiesel (%)		
	Jumlah Katalis 0,3%	Jumlah Katalis 0,4%	Jumlah Katalis 0,5%
1:6	70,97	71,15	77,10
1:12	81,61	90,80	92,62
1:18	90,60	95,03	96,18

Yield crude biodiesel terendah diperoleh sebanyak 70,97% pada kondisi proses temperatur reaksi 65°C, rasio mol minyak : metanol 1:6 dan jumlah katalis 0,3%. Sedangkan *yield crude biodiesel* tertinggi diperoleh sebanyak 96,18% pada kondisi proses temperatur 65°C, rasio mol minyak : metanol 1:18 dan jumlah katalis 0,5%.

3. Pengaruh jumlah katalis terhadap *yield crude biodiesel*

Pengaruh jumlah katalis terhadap *yield crude biodiesel* ditampilkan dalam grafik pada Gambar 3.1 berikut :

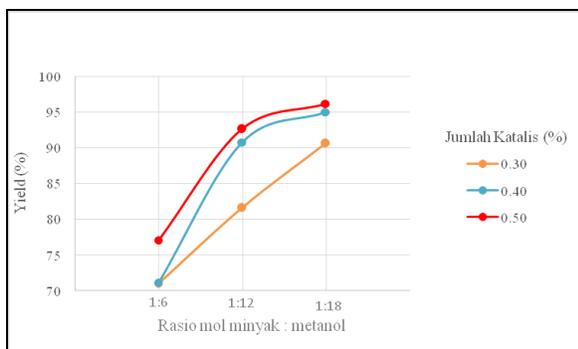


Gambar 3.1 Pengaruh variasi jumlah katalis terhadap *yield crude biodiesel*

Pada Gambar 3.1 dapat dilihat variasi jumlah katalis berpengaruh terhadap *yield crude biodiesel*. Meningkatnya jumlah katalis yang digunakan maka *yield crude biodiesel* yang dihasilkan juga semakin meningkat. Dapat dilihat dari Gambar 3.1, pada penggunaan katalis sebanyak 0,3% b/b minyak dengan kondisi temperatur 65°C ±2°C dan rasio mol minyak : metanol 1:18, *yield crude biodiesel* yang dihasilkan adalah 90,60%. Kemudian pada penggunaan jumlah katalis sebesar 0,4% b/b minyak dengan kondisi operasi yang sama, *yield crude biodiesel* yang dihasilkan meningkat menjadi 95,03%. Pada penggunaan jumlah katalis sebesar 0,5% b/b minyak juga pada kondisi operasi yang sama *yield crude biodiesel* adalah 96,18%.

4. Pengaruh variasi rasio mol minyak : metanol terhadap *yield crude biodiesel*

Pengaruh variasi rasio mol minyak : metanol dapat dilihat pada Gambar 3.2 berikut :



Gambar 3.2 Pengaruh variasi rasio mol minyak : metanol terhadap *yield crude biodiesel*

Pada Gambar 3.2 dapat dilihat variasi rasio mol minyak : metanol berpengaruh terhadap *yield crude biodiesel*. Pada kondisi reaksi dengan rasio mol minyak : metanol 1:6, temperatur 65°C dan jumlah katalis 0,3% *yield crude biodiesel* yang dihasilkan sebanyak 70,97%. Pada rasio mol minyak : metanol 1:12 dan kondisi operasi yang sama *yield crude biodiesel* yang dihasilkan meningkat menjadi sebanyak 81,61%. Dari keseluruhan percobaan dapat dilihat bahwa dengan bertambahnya jumlah rasio mol minyak : metanol yang ditambahkan maka *yield crude biodiesel* yang dihasilkan juga bertambah (Kumar dkk., 2014). Hal ini sesuai dengan asas Le Chateliers, apabila dalam suatu reaksi kesetimbangan jumlah reaktan ditambah maka reaksi akan bergeser kearah kanan atau produk (Highina dkk., 2011).

5. Hasil karakterisasi *crude biodiesel*

Karakterisasi *crude biodiesel* dibutuhkan untuk mengetahui apakah *crude biodiesel* yang dihasilkan sudah sesuai dengan spesifikasi (standar mutu) *crude biodiesel* Indonesia sehingga dapat digunakan sesuai kebutuhannya. Standar mutu yang digunakan adalah SNI 04 - 7182-2006. Parameter yang dianalisis diantaranya adalah densitas, viskositas kinematik, titik nyala, angka asam, angka penyabunan dan

kadar alkil ester yang kemudian dibandingkan dengan karakteristik biodiesel berdasarkan SNI, ditampilkan pada Tabel 3.3.

Tabel 3.3 Karakterisasi *crude biodiesel*

Parameter	<i>Biodiesel</i> CPO FFA tinggi	<i>Biodiesel</i> Standard*
Densitas (kg/m ³)	868,00	850 - 890
Viskositas (mm ² /s)	5,71	2,3 – 6,0
Titik nyala (°C)	164	Min. 100
Angka asam (mg-KOH/ gram sampel)	0,72	Maks. 0,8
Angka penyabunan (mg-KOH/ gram sampel)	20,83	
Kadar alkil ester (% massa)	96,56	Min. 96,5

Densitas *crude biodiesel* yang dihasilkan yaitu 868,00 kg/m³ sudah sesuai dengan standar SNI. Nilai densitas dalam batas SNI dapat menghasilkan pembakaran yang sempurna. Biodiesel dengan densitas yang melebihi standar akan menyebabkan reaksi pembakaran tidak sempurna sehingga dapat meningkatkan emisi dan keausan mesin. Reaksi pembakaran juga dipengaruhi oleh viskositas (kekentalan). Viskositas biodiesel yang didapat adalah 5,71 mm²/s. Tingginya viskositas dapat mempengaruhi system injector mesin diesel sehingga menyebabkan terbentuknya deposit dalam mesin (Kasim, 2010).

Titik nyala biodiesel yang didapat yaitu 164°C. Titik nyala akan mempengaruhi penyimpanan biodiesel. Hasil ini telah sesuai dengan standar yaitu >100°C yang menandakan biodiesel aman dalam proses penyimpanan. Sementara itu angka asam biodiesel yang didapatkan adalah 0,72 mg-KOH/g-biodiesel. Angka asam yang berada dibawah standar yaitu

maksimal 0,8 mg-KOH/g-biodiesel menandakan biodiesel tersebut tidak bersifat korosif sehingga tidak akan menyebabkan kerusakan pada injector mesin.

Selanjutnya, angka penyabunan yang didapatkan adalah 20,83 mg-KOH/g-biodiesel. Angka penyabunan bergantung pada berat molekul dan persentase konsentrasi komponen asam lemak yang terdapat di dalam minyak atau biodiesel. Semakin rendah berat molekul, maka semakin tinggi bilangan penyabunan, juga sebaliknya, rendahnya bilangan penyabunan yang didapatkan dikarenakan adanya kandungan senyawa intermediet yang tinggi dalam biodiesel.

4. Simpulan

Crude Biodiesel dapat dihasilkan dari CPO ber-FFA tinggi melalui reaksi dua tahap dengan menggunakan katalis ZnO komersial (Merck) pada tahap transesterifikasi. Semakin meningkat jumlah katalis dan rasio mol minyak : metanol yang digunakan maka semakin besar *yield crude biodiesel* yang dihasilkan. *Yield crude biodiesel* tertinggi didapat sebanyak 96,18% pada kondisi proses temperatur reaksi 65°C, rasio mol minyak : metanol 1:18 dan jumlah katalis ZnO komersial (Merck) sebanyak 0,5% b/b.

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.

Budiawan, R. Zulfansyah, W. Fatra, dan Z. Helwani., 2013. Off-grade Palm Oil as a Renewable Raw Material for Biodiesel Production By Two-Step Processes. *ChESA Conference*. Januari. Banda Aceh. *Chemical Engineering on Science and Application*. 7 : 40 – 50.

Dinas Perkebunan Provinsi Riau. 2011. Produksi TBS, CPO, Produktifitas Lahan Kelapa Sawit dan Kapasitas PKS di Daerah Riau Tahun 2011. <http://disbun.riau.go.id>. 28 September 2014 (19:00)

Guo, F. dan Z. Fang., 2011. Biodiesel Production with Solid Catalysts, Biodiesel – Feed Stocks and Processing Technologies, Margareta Stoytcheva (Ed.), ISBN : 978-953-307-713-0, InTech. [http : //www.intechopen.com/ books](http://www.intechopen.com/books). 10 Maret 2015 (20:30).

Helwani, Z., M.R. Othman, N. Aziz, , W.J.N. Fernando, dan J. Kim., 2009, Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review, *Fuel Processing Technology*, 90, 1502-1514.

Highina, B.K, I.M. Bugaje, dan B. Umar., 2011. Biodiesel production from Jatropha caucous oil in a batch reactor using zinc oxide as catalyst. *Journal*. University of Maiduguri. Nigeria.

Kasim, R. 2010. Desain Esterifikasi Menggunakan Katalis Zeolit pada Proses Pembuatan Biodiesel dari Crude Palm Oil (CPO) Melalui Metode Dua Tahap Esterifikasi – Transesterifikasi. *Tesis*. Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian Bogor. Bogor.

Mukenga, M, E. Muzenda, K. Jalama, dan R. Meijboom. 2012. Biodiesel Production from Soybean Oil over TiO₂ Supported nano-ZnO. *International Journal of Chemical, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 6 : 4.

Pahan, I. 2012. Panduan Lengkap : Kelapa sawit. Cetakan XI. Penebar Swadaya. Jakarta.