BIODIESEL HASIL ESTERIFIKASI SEKALIGUS TRANSESTERIFIKASI CPO KUALITAS EMPAT DENGAN METANOL MENGGUNAKAN ASAM SULFAT SEBAGAI KATALIS

BIODIESEL FROM SIMULTANEOUSLY ESTERIFICATION AND TRANSESTERIFICATION OF METHANOL AND THE FOUTH QUALITY OF CPO USING SULFURIC ACID AS CATALYST

Sri Widarti, Tina Mulya Gantina, Maridjo, Syafrudin,
Dewi Apriani, Riva Atu Salihah
(Politeknik Negeri Bandung)

ABSTRAK

Dalam penelitian ini, *Crude palm oil* (CPO) kualitas empat atau *palm fatty acid distillate* (PFAD) dan metanol digunakan sebagai bahan baku untuk membuat biodiesel. Dengan menggunakan cara *Gas Chromatography-Mass Spectroscopy* (GC-MS) untuk menganalisis CPO, CPO diketahui terdiri atas digliserida (7%mol), siklo tetradekana (3.6%mol), dodekanal (3.3%mol), dan asam lemak bebas (*Free Fatty Acid,* FFA, 86.77%mol). FFA terdiri atas asam palmitat, oleat dan stearat. Asam sulfat digunakan sebagai katalis. Dalam *stirred batch reactor,* terjadi reaksi esterifikasi FFA sekaligus reaksi transesterifikasi digliserida dengan metanol. Hasil optimasi reaksi dan dan analisis produk menggunakan GC-MS diperoleh konversi FFA sebesar 98.54% dan konversi digliserida 100% pada temperatur 60°C, molar rasio CPO:methanol 1:9.5, *catalyst loading* 0.5% dan waktu reaksi 1 jam. Konsentrasi FFA dalam campuran produk menjadi 1,26% (mol). Karakteristik biodiesel yang diperoleh adalah densitas 0.882 g/ml, viskositas 7.91 cst, kadar air 0.09434 %(vol). Nilai kalor 9.7 kkal/g. Viskositas biodiesel dari PFAD yang dicampur dengan solar menunjukkan campuran 10% biodiesel memenuhi viskositas standar minyak solar (1.6 s.d. 5.8 cst).

Katakunci; Biodiesel, Esterifikasi, Transesterifikasi, CPO, FFA

ABSTRACT

In this research, methanol and the lowest quality of CPO or palm fatty acid distillate (PFAD) were used as row materials in biodiesel production. Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS) method was used to analyze the CPO. CPO containing diglycerides (7%), cyclotetradecane (3.6%), dodecanal (3.3%) and free fatty acid (86.77%) consists of palmitate,

stearic, and oleic acid. Esterification of FFA and transsesterification of diglycerides with methanol were done simultaneously using sulfuric acid as catalyst and stirred batch reactor. Reaction optimizing and product analyzing by GC MS showed that FFA and diglycerides conversion were 98.7% and 100% at 60°C, 1 hour time reaction, 1 : 9.5 molar ratio and 0.5% catalyst loading. The residue of FFA concentration in product was 1.26% (mol). Biodiesel viscosity, density, water content, and calorie value characteristics consecutively range 0.882 gr/ml, 7.91 cst, 0.09434% (vol.), 9.7 kkal/gr. Biodiesel from PFAD blended with solar (10%) has completed the solar standard of viscosity (1.6 to 5.8 cst).

Keywords: Biodiesel, Esterification, Transesterification, CPO, FFA

PENDAHULUAN

Biodiesel adalah senyawa ester hasil proses pemecahan trigliserida berbobot molekul besar. Pemakaian biodiesel memiliki beberapa keuntungan dibandingkan dengan minyak diesel, di antaranya dapat diproduksi secara domestik, *biodegradable*. Juga, emisi partikel, karbon monoksida, dan nitrogenoksida lebih rendah. Emisi CO_2 secara keseluruhan lebih kecil daripada minyak diesel yang dimulai dari pertumbuhan tanaman sampai konversi trigliserida menjadi biodiesel. Biodiesel dapat dipakai tanpa atau dicampur dengan minyak diesel (Noureddini, H. et al., 2005).

Beberapa sumber minyak nabati telah dilaporkan dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel, seperti minyak kelapa sawit (Chongkhong, et al., 2009), minyak kedelai (Cao,et al., 2005), minyak biji bunga matahari, minyak dari *micro algae*, minyak buah karet (Rhamadas, A. S, 2005) .

Beberapa jenis CPO adalah CPO dengan kadar *Free Fatty Acid* (FFA) < 5%, CPO off grade (minyak kotor) dengan FFA 5-20%, CPO parit dengan FFA 20-70%, dan *Palm fatty acid destilate* (PFAD) dengan FFA>70% (www.ristek.go.id , 2006). Untuk mengubah minyak yang mengandung kadar FFA tinggi biasanya dilakukan dua tahap reaksi: esterifikasi untuk mengubah FFA menjadi biodiesel dan transesterifikasi untuk mengubah gliserida menjadi biodiesel (Rhamadas, A. S, 2005).

Pada penelitian ini, digunakan CPO kualitas 4, *palm fatty acid distillate*

(PFAD), sebagai bahan baku yang harganya relatif murah dibandingkan dengan CPO jenis lain. Di samping itu, CPO kualitas 4 ini tidak dapat dikonsumsi karena memiliki kadar FFA yang tinggi (besar dari 70%) dan gliserida yang rendah sehingga penggunaannya sebagai bahan baku pembuatan biodiesel tidak akan bersaing dengan penggunaannya sebagai bahan konsumsi manusia. Optimasi reaksi menggunakan katalis asam sulfat dilakukan untuk mencari kondisi reaksi optimum (waktu reaksi pendek, molar rasio CPO:methanol rendah dan temperatur reaksi yang rendah).

METODE

Bahan yang digunakan dalam penelitian adalah metanol (Merck), asam sulfat kualitas p.a. dan CPO kualitas 4 yang diperoleh dari Provinsi Riau, Indonesia. CPO berada dalam keadaan padat dan berwarna oranye dalam temperatur dan tekanan ruang. Untuk menentukan komposisi CPO, digunakan cara *gas chromatography – mass spectroscopy* (GC-MS).

Sebelum dilakukan reaksi, bahan baku dipanaskan untuk mengurangi kadar air. Eksperimen dilakukan dalam *stirred batch reactor*. Temperatur setiap reaksi diamati dengan mencelupkan termometer ke dalam reaktor dan dibuat konstan secara manual dengan menggunakan pemanas merk Matle. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan *magnetic-stirrer*. Parameter reaksi yang diamati adalah temperatur, molar rasio methanol: CPO dan waktu reaksi (Rhamadas, A. S, 2005). Untuk melihat pengaruh temperatur, reaksi dilakukan pada molar rasio 9.5, waktu reaksi 0.5 jam dan katalis 0.5% (v/v, volume asam sulfat pekat/volume metanol). Untuk parameter molar rasio, reaksi dilakukan pada temperatur 60°C waktu reaksi 0.5 jam dan katalis 0.5% (v/v). Untuk parameter waktu reaksi, reaksi dilakukan pada temperatur 60°C, molar rasio konstan 9.5 dan katalis 0.5% (v/v). Hasil setiap reaksi

dipisahkan dan dicuci dengan aquades untuk menghilangkan sisa asam (pH diamati menggunakan pHmeter) dan dikeringkan. Produk dianalisis dengan menggunakan eter sebagai pelarut dengan cara *gas chromatography* yang ditandem dengan *mass spectrophotometer* (GC-MS) merk Shimadzu QP 5050 A.

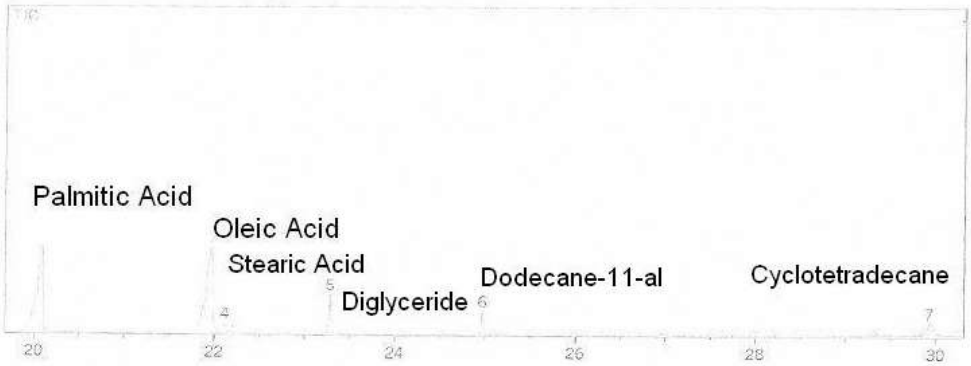
HASIL DAN PEMBAHASAN

Komposisi PFAD

Komposisi senyawa yang ada dalam CPO dapat dilihat pada Tabel.1 dan kromatogramnya dapat dilihat pada Gambar 1. CPO terdiri atas digliserida, tiga jenis asam lemak, aldehid, dan hidrokarbon. Ketiga asam lemak tersebut adalah asam palmitat, stearat, dan oleat. Total FFA yang terdapat dalam campuran adalah 86.431%.

Tabel.1. Komposisi CPO Kualitas 4

Senyawa	% mol
Asam Palmitat	41.46
Asam Oleat	43.02
Asam Stearat	1.951
Diglyserida	6.678
Docenal/Dodecane-11-al	3.252
Cyclotetradecane	3.643



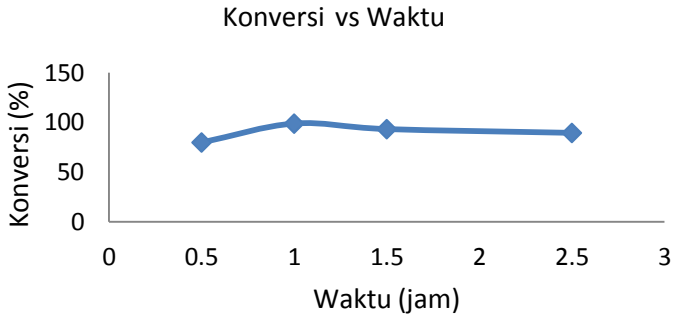
Gambar 1. Kromatogram CPO Kualitas 4

Pengaruh Waktu Reaksi

Reaksi dilakukan pada molar rasio 9.5, temperatur 60°C, katalis 0.5% (v/v), dan pada waktu 0.5, 1. 1.5 2 dan 2.5 jam. Untuk menghasilkan kontak antara minyak dan metanol yang tidak saling campur, dilakukan pengadukan dengan kecepatan tetap pada berbagai waktu reaksi. Dari spektrum GC-MS, didapat komposisi produk sehingga konversi setiap reaksi dihitung menggunakan persamaan berikut.

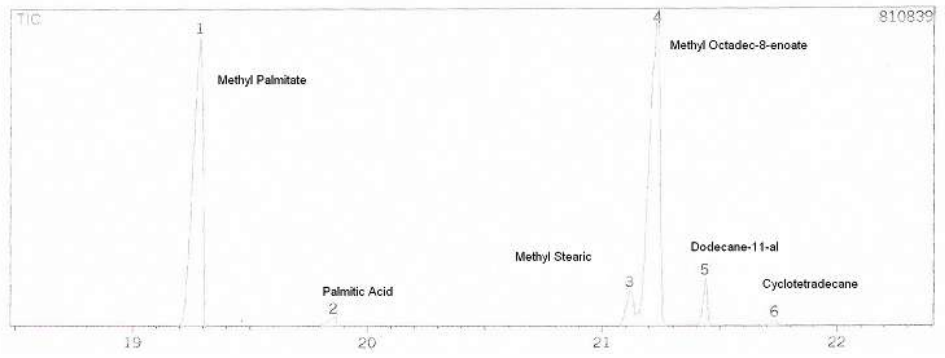
$$\text{Konversi} = \frac{\text{\%mol senyawa pada bahan baku - \% mol senyawa pada produk}}{\text{\%mol senyawa pada bahan baku}} \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$

Pengaruh waktu terhadap konversi FFA dalam CPO kualitas 4 dapat dilihat pada Gambar 2 dan Tabel 2.



Gambar 2. Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konversi FFA

Konversi tertinggi (98.54%) diperoleh ketika waktu reaksi 1 jam dengan konsentrasi FFA dalam campuran produk sebanyak 1.26% (Gambar 3). Dalam semua variasi waktu reaksi, semua digliserida telah terkonversi (konversi digliserida mencapai 100%) Hal ini dapat dilihat dari data GC-MS dengan tidak ditemukannya puncak digliserida dalam campuran produk, kromatogram dapat dilihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Kromatogram Hasil Reaksi pada Temperatur 60°c, 0.5% (V/V) Katalis, Waktu 1 Jam dan Molar Rasio 9.5.

Asam palmitat (41.46% dalam bahan baku) berkurang dengan meningkatnya waktu reaksi dan mencapai konsentrasi minimum pada waktu reaksi 1 jam. Jika waktu reaksi ditingkatkan, asam ini akan bertambah lagi dalam campuran produk, seperti terlihat pada Tabel 2. Hal ini dapat disebabkan keadaan setimbang reaksi esterifikasi asam palmitat belum tercapai. Dalam waktu 2.5 jam, jumlah asam palmitat bertambah.

Konsentrasi asam oleat berkurang dengan bertambah lamanya reaksi dan pengurangan tidak terlalu berarti setelah 2-2.5 jam. Hal ini disebabkan reaksi esterifikasi asam oleat telah mencapai keadaan setimbang setelah 2 jam.

Asam stearat (1.951% dalam bahan baku) tidak ditemukan dalam campuran produk pada setiap waktu yang diamati. Konversi asam stearat membentuk metilstearat telah mencapai 100% pada waktu 0.5 jam.

Tabel 2. Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Konversi FFA

Waktu (jam)	Palmitic Acid %(mol)	Oleic Acid %(mol)	Stearic Acid %(mol)	Konversi (%)
0.5	4.55	2.55	0	79.56
1	1.26	0	0	98.54
1.5	3.96	2.13	0	92.98
2.5	9.08	0.31	0	89.18

Pengaruh Temperatur

Reaksi dilakukan pada rasio molar 9.5, katalis 0.5% (v/v), dan waktu reaksi 0.5, jam. Temperatur divariasikan pada 50, 60, 70, dan 80°C. Pengadukan dilakukan dengan kecepatan yang sama dengan kecepatan pengadukan pengaruh waktu reaksi. Pada temperatur 80°C, ditemukan warna campuran produk menjadi kehitam-hitaman sehingga tidak dianalisis lebih lanjut. Konversi reaksi esterifikasi dengan memvariasikan temperatur ini dapat dilihat pada Tabel 3 dan konversi transesterifikasi dan esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 4.

Tabel.3 Konsentrasi FFA dan Konversi Dalam Berbagai Temperatur

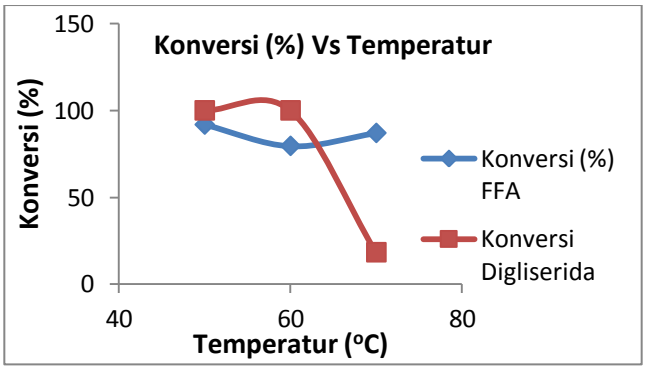
Temperatur (^{o}C)	Palmitic Acid %(mol)	Linoleic Acid %(mol)	Stearic Acid %(mol)	Konversi FFA (%)
50	4.55	2.55	0	91.82
60	11.06	6.68	0	79.56
70	10.37	0.79	0	87

Konversi FFA turun dari 91.82% pada 50°C menjadi 79.56% pada 60°C dan pada 70°C naik kembali menjadi 87%. Konsentrasi asam palmitat bertambah dengan kenaikan temperatur dan berkurang secara tidak berarti pada saat temperatur dinaikkan. Untuk asam linoleat, konsentrasi tertinggi terdapat ketika reaksi berlangsung pada temperatur 60°C. Asam stearat tidak ditemukan dalam temperatur 50, 60 dan 70°C yang menunjukkan asam stearat sudah terkonversi 100% menjadi metil stearat dalam waktu 0.5 jam pada rentang temperatur yang diamati.

Kromatogram GC-MS menunjukkan bahwa puncak serapan digliserida dan monogliserida muncul pada campuran produk bila reaksi dilakukan pada temperatur 70°C. Ini menunjukkan bahwa pada temperatur 70°C reaksi digliserida (DG) menjadi monogliserida (MG) bergeser ke arah pembentukan digliserida dan reaksi MG menjadi metil ester bergeser ke arah pembentukan MG. Pada temperatur 50 dan 60°C, konversi DG menjadi metil ester dan gliserol mencapai 100% . Ini terlihat dari tidak ditemukannya puncak serapan DG dan MG pada kromatogram (Gambar 3).

DG ↔ MG

MG ↔ Metilester + Gliserol



Gambar 4. Konversi FFA dan Gliserida VS Temperatur

Pengaruh Molar Rasio

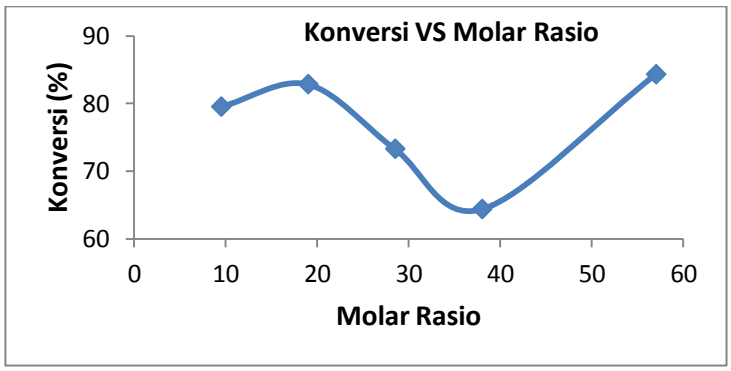
Reaksi dilakukan pada konsentrasi katalis 0.5% (v/v), pada waktu 0.5 jam, temperatur 60°C dan molar rasio methanol: CPO divariasikan dari 9.5, 19, 28.5, 38, dan 57. Hasil reaksi dapat dilihat pada Tabel 4 dan Gambar 5.

Pada kondisi reaksi dan dalam berbagai molar rasio, konversi digliserida menjadi metil ester mencapai 100%. Ini terlihat dari tidak adanya puncak serapan DG dan MG pada kromatogram-spektrum GC-MS. Hal ini bisa disebabkan oleh makin berlebihnya jumlah methanol dalam campuran reaksi sehingga reaksi bergeser ke arah pembentukan metil ester.

Seperti terlihat pada Tabel 4 dan Gambar 5, konversi FFA naik ketika ketika molar rasio naik dua kali lipat dan turun ketika molar rasio naik menjadi tiga kali semula. Penurunan konversi FFA mencapai minimum pada molar rasio 38 atau empat kali semula dan meningkat lagi pada molar rasio 57 atau lima kali molar rasio semula. Perubahan ini berbanding lurus dengan perubahan konsentrasi asam palmitat dan asam linoleat, sedangkan konversi asam stearat mencapai 100% pada berbagai molar rasio.

Tabel 4. Konsentrasi FFA dan Konversi dalam Berbagai Molarrsio Metanol:CPO

Molar Rasio	Palmitic Acid %(mol)	Linoleic Acid %(mol)	Stearic Acid %(mol)	Konversi (%) FFA
9.5	11.06	6.68	0	79.56
19	9.76	5.1	0	82.87
28.5	14.22	8.93	0	73.32
38	18.87	12	0	64.42
57	8.13	5.46	0	84.34



Gambar 5. Konversi FFA VS Molar Rasio

Karakterisasi dilakukan terhadap biodiesel yang dihasilkan pada proses waktu reaksi 1 jam, molar rasio 9.5, *catalyst loading* 0.5% (v/v), dan pada temperatur 60°C dan karakterisasi hasil pencampuran biodiesel dengan solar dalam perbandingan volume (%v/v) 10 dan 20% dapat dilihat pada tabel 5.

Tabel 5. Karakteristik Biodiesel, Hasil Campuran dengan Solar, Solar dan Biodiesel Standart SNI-04-781-2006

	Massa Jenis (gr/ml)	Viskositas Kinematik (Cst)	Nilai Kalor (Kkal/gr)	Kadar Air (%Vol)
Biodiesel dari FFA	0.882	7.91	9.7	0.09
Biodiesel standart	0.85-0.890	3.3-6		≤ 0.07
Solar	0.87	5.8	10.8	0.05
Campuran 10%	0.878	5.65		
Campuran 20%	0.889	6.73		

Dari tabel, terlihat bahwa karakteristik biodiesel dari kualitas empat belum memenuhi standar biodiesel menurut SNI 2006. Hal ini dapat diatasi dengan mencampurkan solar ke dalam biodiesel. Dalam campuran 10%(v/v) biodiesel dalam solar, karakteristik

bahan bakar ini dapat memenuhi standar biodiesel.

SIMPULAN DAN SARAN

Dari kromatogram dan spektrum GC-MS, terlihat bahwa pada kondisi reaksi konsentrasi asam sulfat 0.5%(v/v), temperatur 60°C, dan waktu reaksi 0.5 jam konversi transesterifikasi digliserida 100%. Praktis, bertambahnya molar rasio dan waktu reaksi konversi digliserida tidak terpengaruh, tetap 100%.

Konversi esterifikasi FFA dipengaruhi oleh ketiga parameter, yaitu temperatur, molar rasio, dan waktu reaksi. Molar rasio methanol: CPO, temperature, dan waktu reaksi yang menghasilkan konversi tertinggi adalah berturut-turut 57 (84.34%), 50 ^{o}C (91.82%) dan 1 jam (98.54)

Biodiesel hasil esterifikasi dan transesterifikasi memiliki viskositas di atas standar solar. Bila biodiesel ini dicampur dengan solar (10% biodiesel), viskositas turun dan memenuhi standar minyak solar. Ini berarti bahwa biodiesel yang dihasilkan dari PFAD berpotensi untuk digunakan pada mesin diesel.

DAFTAR PUSTAKA

Abreu, Frederique. Dkk. 2005. “New Multiphase Catalytic Systems Based on Tin Compounds Active for Vegetable Oil Transesterification Reaction”, J. of Molecular Catalysis *A: Chemical* 227, hlm. 263-267

Cao, Weiliang, dkk, 2005. “Preparation of Biodiesel from Soybean Oil Using Supercritical Methanol and Co-Solvent”, *Fuel* 84, hlm. 347-351

Carraretto, C. dkk. 2004. “Biodiesel as Alternative Fuel: Analysis and Energetic Evaluations”, *Energy* 29, hlm. 2195-2211

Demirbas, Ayhan. 2002. “Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol”, *Energy Conversion and Management* 43, hlm. . 2349-2356

Ebiura, Takahiro, dkk. 2005. “Selective Transesterification of Triolin with Methanol to Methyloleat and Glycerol Using Alumina Loaded with Metal Salt as A Solid-Base Catalyst”, *Applied Catalysis A: General* 283, hal. 111-116

Furuta, Satoshi, dkk. 2004. “Biodiesel Fuel Production with Solid Superacid Catalysis in Fixed Bed Reactor under Atmospheric Pressure’, *Catalysis Communication*, 5, hlm. 721-723.

Iso, Mamoru, dkk. 2001. "Production of Biodiesel Fuel from Triglycerides and Alcohol Using Immobilized Lipase", J. of *Molecular Catalysis B: Enzymatic* 16, hlm. 53-58

Madras, Giridhar. Dkk. 2004. "Synthesis of Biodiesel in Supercritical Fluids", *Fuel* 83, hlm. 2029-2033

Neureddini, H. dkk. 2005. "Immobilized Pseudomonas Cepacia for Biodiesel Fuel Production from Soybean Oil', *Bioresource Technology* 96, hlm. 769-777

Rhamadas, A. S., dk. 2005. "Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil', *Fuel* 84, hlm. 335-340

Widarti, Sri. 2006. " Transesterifikasi Trigliserida dengan Alkohol dalam Proses Pembuatan Biodiesel", *Fluida* , Vol 5, No. 2, hlm. 25-33

Van Gerpen, Jon. 2005. "Biodiesel Processing and Production', *Fuel Processing Technology* 86, hlm. 1097-1107

Chongkhong,S., Tongurai,C., Chetpattananondh, P.2009. "Continuous Esterification for Biodiesel Production from Palm Fatty Acid Distillate Using Economical Process" *Renewable Energy* 34, hlm. 1059–1063