

**Pengaruh Suhu Reaksi dan Rasio CPO/Metanol terhadap
Karakteristik Produk pada Pembuatan Biodiesel dengan
Co-solvent Dietil Eter**

*Effect of Reaction Temperature and the CPO/Metanol Ratio
on the Product Characteristics in the Biodiesel Production
Using Diethyl Eter as Co-Solvent*

Puguh Setyoprato, Edy Purwanto, Rudy Hartanto, & J. Kristianto
Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Surabaya

ABSTRACT

In this research Crude Palm Oil (CPO) and methanol were reacted by applying 5 % basic catalyst (KOH) and adding diethyl ether as co-solvent to produce methyl ester (biodiesel). Co-solvent was added in order to form one-phase reaction mixture, and then higher reaction rate was expected compare with two-phase system. Reaction was carried out batch wise in 1 litre glass reactor stirred continuously at 300 rpm. The objective of this research is to obtain the characteristic of biodiesel product. The advantage using this method was showed by several characteristics of the biodiesel product. The density and viscosity had achieved the commercial biodiesel standard, this biodiesel product has higher flash point of the product compared with solar, which means lower risk factor during storage. The very low sulfur content and the pour point of product that was layed below the maximum allowable limit, are environmentally favorable.

Keywords: Biodiesel, transesterification, methyl-ester

PENDAHULUAN

Pada tahun-tahun terakhir ini dunia dihadapkan pada dua masalah penting, yaitu krisis minyak bumi sebagai sumber energi dan menurunnya kualitas lingkungan (Carraretto *et al.* 2004). Minyak bumi tergolong bahan yang tidak terbarukan (*unrenewable*), sehingga produksi dan pemakaiannya secara terus menerus akan mengakibatkan semakin menipisnya cadangan minyak bumi. Oleh karena itu usaha-usaha untuk mencari sumber energi alternatif menjadi sangat penting. Salah satu sumber energi alternatif yang menarik adalah biodiesel (suatu metil ester), yaitu bahan bakar yang dihasilkan dari minyak nabati. Biodiesel menjadi menarik karena merupakan bahan yang terbarukan (*renewable*) dan lebih ramah lingkungan.

Beberapa keuntungan penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar adalah: tidak memerlukan modifikasi mesin diesel yang telah ada, menghasilkan emisi CO₂, SO₂, jelaga, CO, dan hidrokarbon yang lebih rendah dibandingkan dengan emisi dari *petroleum diesel*, tidak memperparah efek rumah kaca karena siklus karbon yang terlibat pendek, mempunyai kandungan energi yang hampir sama dengan kandungan energi *petroleum diesel* (sekitar

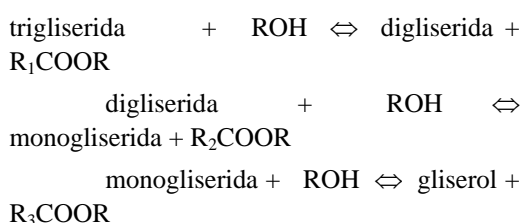
80% dari kandungan *petroleum diesel*), mempunyai indek setan yang lebih tinggi daripada *petroleum diesel*, mudah dalam penyimpanan karena mempunyai titik nyala yang relatif lebih tinggi, merupakan bahan yang terbaru, merupakan bahan yang bersifat *biodegradable*, dan tidak beracun (Korbitz 1999).

Ada empat metode yang sudah banyak dikembangkan dalam memproduksi biodiesel, yaitu : penggunaan langsung (*direct use*) dan pencampuran (*blending*), mikroemulsi, pyrolysis (*thermal cracking*), dan transesterifikasi (alkoholis) (Ma & Hanna 1999).

Transesterifikasi yang juga disebut alkoholisis adalah reaksi antara lemak atau minyak dengan alkohol sehingga dihasilkan ester dan gliserol. Sampai saat ini metode ini dipandang sebagai metode yang paling menguntungkan dalam memproduksi bahan bakar biodiesel dari minyak nabati. Beberapa alkohol yang dapat digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah metanol, etanol, propanol, butanol dan amil alkohol. Diantara alkohol tersebut yang paling sering digunakan adalah metanol dan etanol, terutama metanol,

karena murah dan rantai karbonnya lebih pendek.

Transesterifikasi minyak nabati dengan metanol dapat dilakukan dengan menggunakan katalis homogen (asam atau basa) maupun heterogen (asam, basa atau enzimatik) (Vicente *et al.* 1997). Transesterifikasi dengan katalis basa umumnya jauh lebih cepat dibandingkan dengan transesterifikasi dengan katalis asam, sehingga katalis basa sering digunakan dalam skala komersial. Reaksi transesterifikasi tersusun dari tiga reaksi seri reversibel berikut (Barnwal & Sharma 2004):



Karena jenis reaksinya adalah reaksi kesetimbangan maka alkohol yang berlebih diperlukan untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk, sehingga *yield* ester akan meningkat. Ada tiga parameter utama yang sangat berpengaruh terhadap transesterifikasi CPO, yaitu : rasio mol CPO/metanol, sifat dan jumlah katalis, dan suhu reaksi (Crabbe *et al.* 2001).

Reaksi transesterifikasi minyak nabati yang selama ini dilakukan memerlukan waktu yang cukup lama, yaitu sekitar 1 jam untuk mendapatkan *yield* di atas 90 %. Waktu reaksi yang lama tersebut salah satunya disebabkan oleh reaksinya yang tergolong reaksi dua fasa, yaitu fasa minyak dan fasa alkohol. Salah satu cara untuk mempercepat waktu reaksi adalah dengan penambahan suatu bahan inert yang bertindak sebagai *co-solvent*. *Co-solvent* akan mengubah sistem reaksi dua fasa menjadi satu fasa, karena *co-solvent* mampu melarutkan dengan sempurna baik alkohol maupun trigliserida. *Co-solvent* sebisa mungkin mempunyai titik didih yang dekat dengan titik didih alkohol, sehingga bisa dipisahkan bersama-sama alkohol setelah reaksi berakhir. *Co-solvent* yang lebih disukai berasal dari golongan *cyclic ethers*, karena mempunyai atom oksigen yang bersifat *hydrophilic* sehingga mampu membentuk ikatan hidrogen dengan air dan alkohol dan juga mempunyai gugus hidrokarbon yang bersifat *hydrophobic* yang mempunyai kemampuan melarutkan

senyawa-senyawa organik. Beberapa *co-solvent* yang berasal dari golongan *cyclic ethers* adalah *tetrahydrofuran (THF)*, *1,4-dioxane*, *diethylether*, *methyltertiarybutylether*, dan *diisopropyl ether* (Ma & Hanna 1999). Tujuan penelitian ini adalah mengetahui pengaruh suhu reaksi dan rasio CPO/metanol terhadap karakteristik biodisel yang dihasilkan.

METODE

Sejumlah CPO dimasukkan ke dalam reaktor dan dipanaskan sampai suhu yang diinginkan dalam water bath. Selanjutnya campuran metanol, katalis KOH, dan *co-solvent* dietil eter dituangkan ke dalam reaktor tersebut. Katalis yang digunakan sebanyak 0,5 % berat, sedangkan *co-solvent* dietil eter sebanyak 2 kali volume metanol yang digunakan. Reaksi dijalankan selama 1 jam pada suhu konstan dan dilakukan pengadukan dengan kecepatan 300 rpm.

Setelah reaksi dihentikan campuran reaksi dinetralkan dengan larutan HCl 4 N. Langkah selanjutnya adalah memisahkan sisa metanol dan dietil eter dengan distilasi. Residu dari proses distilasi adalah berupa cairan 2 fasa, fasa atas adalah metil ester (biodisel) sedangkan fasa bawah adalah gliserol. Kedua fasa ini kemudian dipisahkan dengan dekantasi. Biodisel yang terpisah kemudian dicuci dengan aquades. Pada tahap akhir dilakukan pemisahan air pencuci yang masih tertinggal dalam biodisel dengan cara memanaskan sampai suhu 120 °C. Percobaan dilakukan beberapa kali dengan memvariasi suhu dan rasio CPO/metanol. Variasi suhu yang digunakan adalah 30 °C, 45 °C, dan 60 °C, sedangkan variasi rasio CPO/metanol adalah 1:3, 1:6, 1:9, dan 1:12.

Karakteristik biodisel yang dihasilkan ditentukan dengan mengukur besaran-besaran fisik dengan metode berikut : densitas [hydrometer, ASTM D-1298], viskositas kinematik [cannon-fenske routine viscometer, ASTM D-446 dan viscosity kinematic bath, ASTM D-445], titik nyala (flash point) [semi automatic flash point tester, ASTM D-93], titik tuang (pour point) [SETA CLOUD and POUR POINT refrigeration unit, ASTM D-97], kandungan sulfur [sulphur-in-Oil analyzer, ASTM D-4294-01], titik didih [distillation unit, ASTM D-86-01], nilai kalor [bomb calorimeter], dan warna ASTM [colour comparator, ASTM D-1500]. Dari besaran-besaran fisik tersebut dapat ditentukan indeks setan (cetane index) dengan formula : $\text{indek setan} = 454.74 - 1641.416D + 774.74D^2 - 0.554B + 97.803 (\log B)$, dimana D=densitas pada 15 °C (g/ml), B= titik didih (°C).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Secara umum perbandingan sifat-sifat fisik dari biodisel yang dihasilkan dari CPO, CPO,

sample minyak solar, standar spesifikasi biodisel, dan standar spesifikasi minyak solar ditunjukkan pada Tabel 1.

Dari Tabel 1 tersebut terlihat bahwa sifat-sifat fisik biodisel yang dihasilkan secara umum sudah mendekati profil rentang standar spesifikasi biodisel. Viskositas masih sedikit berada di atas standar biodisel namun sudah jauh lebih rendah dibandingkan dengan CPO. Indek setan, meskipun sudah mengalami peningkatan dibandingkan dengan minyak kelapa sawit namun masih sedikit di bawah rentang standar.

Densitas

Dari hasil pengujian diperoleh densitas CPO sebesar 0,9136 gr/cm³. Dengan mengkonversi CPO menjadi biodisel melalui proses transesterifikasi, terjadi penurunan densitas menjadi 0,8742 – 0,8948 gr/cm³. Menurut standart biodisel Amerika densitas tersebut

masih diperbolehkan (yaitu: 0,86 – 0,90 gr/cm³), namun masih berada di atas range spesifikasi densitas minyak solar yaitu: 0,815 – 0,870 gr/cm³.

Densitas biodisel terendah yang didapat adalah 0,8742 gr/cm³, diperoleh pada suhu reaksi 30 °C dengan perbandingan mol CPO/metanol 1:12. Sedangkan densitas tertinggi adalah 0,8948 gr/cm³, diperoleh pada suhu reaksi 30 °C dengan perbandingan mol CPO/metanol 1:3 seperti tampak pada Gambar 1.

Semakin tinggi rasio mol metanol, semakin rendah densitas biodisel yang dihasilkan. Hal ini bisa disebabkan oleh meningkatnya tingkat konversi akibat meningkatnya laju reaksi dan bergesernya kesetimbangan reaksi. Dengan semakin meningkatnya tingkat konversi trigliserida menjadi metil ester, maka densitas biodisel akan semakin menurun karena densitas metil ester lebih rendah daripada densitas trigliserida.

Tabel 1. Perbandingan sifat-sifat fisik biodisel.

Sifat-sifat fisik	Biodisel hasil percob.	CPO	Sample solar *)	Spesifikasi biodisel **)	Spesifikasi solar ***)	Metode
Densitas pada 15°C, gr/cm ³	0,8742-0,8948	0,9136	0,8470	min 0,86 max 0,90	min 0,815 max 0,870	D-1296
Viscositas Kinematik pd 40°C, cSt	4,3916-9,8063	40,179	3,9199	min 1,9 max 6,0	min 1,6 max 5,8	D-445
Titik nyala, °C	98-166	> 200	75	min 130	min 60	D-93
Titik tuang, °C	6-12	7	-1	-	max 18	D-97
Indek setan	42,47- 49,14	42 ‡	56,77	min 47	min 48	D-976
Nilai kalor, kkal/kg	9445-9500	9406	10860	N/A	N/A	bomb calrmtr.
Sulfur, % massa	0,0221-0,0315	0,02563	0,2721	0,0015	max 0,5	D-1552
Warna ASTM	L1,5 – 2.0	L1,5	L2,0	-	max 3,0	D-1500

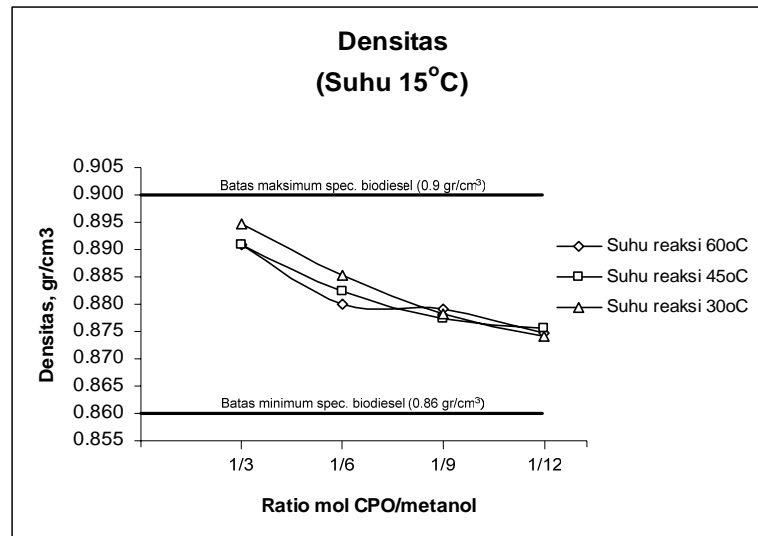
Keterangan:

*) Hasil pengujian sampel minyak solar (SS) yang diambil di SPBU Panjang Jiwo, Surabaya (SPBU No. 54.602.64) tanggal 12 Mei 2005

**) Standar biodisel Amerika dari sumber www.Biodiselstandards_specification.htm

***) Spesifikasi karakteristik minyak solar berdasarkan Keputusan Direktur Jendral Minyak dan Gas Bumi Nomor 113, K/72/DJM/1999

‡ Nilai Cetane Index dari sumber pustaka (Effendi Syarief, *Melawan Ketergantungan Pada Minyak Bumi*)



Gambar 1. Pengaruh rasio mol CPO/metanol terhadap densitas biodisel.

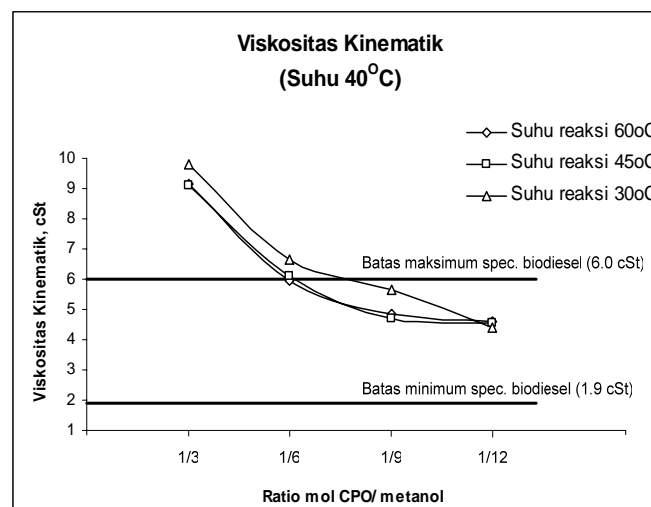
Viskositas

CPO memiliki viskositas kinematik yang sangat tinggi. Dengan proses transesterifikasi CPO menjadi biodisel terjadi penurunan viskositas kinematik yang sangat signifikan. Viskositas kinematik CPO adalah 40,1790 cSt, sedangkan viskositas kinematik biodisel yang dihasilkan berkisar antara 4,3916 – 9,8063 cSt. Ini berarti terjadi penurunan viskositas sampai hampir $\frac{1}{10}$ kali viskositas CPO mula-mula.

Biodisel yang dihasilkan dengan kondisi rasio mol CPO/metanol 1:9 dan 1:12 untuk semua suhu reaksi baik 30 °C, 45 °C, maupun

60 °C dan rasio mol CPO/metanol 1:6 untuk suhu reaksi 60 °C memenuhi spesifikasi standar biodisel Amerika. Namun hanya rasio mol CPO/metanol 1:9 dan 1:12 yang menghasilkan biodisel yang memenuhi standar spesifikasi minyak solar.

Dari Gambar 2 dapat dilihat bahwa semakin kecil rasio mol CPO/metanol maka viskositas kinematik dari biodisel yang dihasilkan semakin menurun. Penurunan viskositas ini disebabkan karena dengan semakin meningkatnya eksese metanol maka akan meningkatkan konversi reaksi.



Gambar 2. Pengaruh rasio mol CPO/metanol terhadap viskositas biodisel

Titik nyala

Dari hasil pengujian titik nyala menunjukkan bahwa dari semua sampel biodisel mempunyai titik nyala antara 79 °C - 166 °C, yang berarti lebih tinggi dari standar titik nyala minyak solar yaitu 60 °C. Hal ini tentunya sangat baik karena menunjukkan bahwa produk biodisel mempunyai kondisi yang lebih aman dari pada minyak solar dalam hal penyimpanan, karena lebih tidak mudah terbakar jika dibandingkan dengan minyak solar.

Titik tuang

Dari hasil pengujian titik tuang menunjukkan bahwa titik tuang biodisel antara 6 °C - 12 °C, yang berarti berada di bawah batas maksimum dari standar minyak solar yaitu 18 °C. Ini berarti biodisel yang dihasilkan dapat digunakan sebagai bahan bakar untuk daerah yang bersuhu udara di atas 12 °C. Untuk Indonesia yang beriklim tropis dimana suhu udara berkisar antara 25 °C - 35 °C, maka biodisel sangat cocok digunakan karena pada suhu itu pembekuan biodisel tidak akan terjadi.

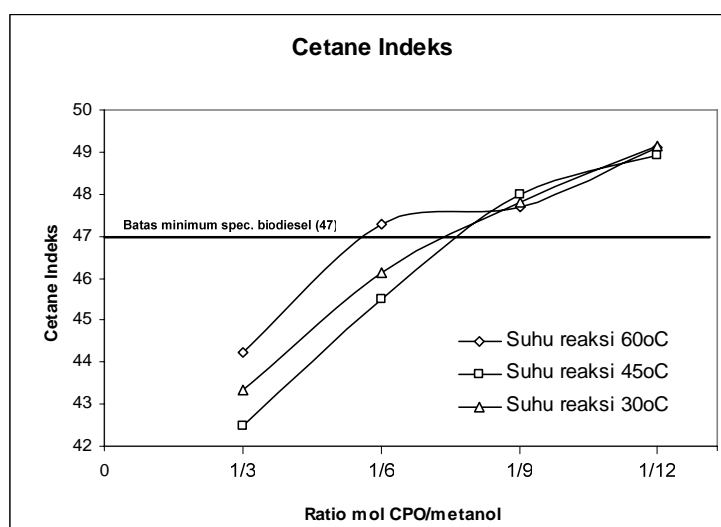
Indek setan

Dari hasil perhitungan indek setan didapatkan bahwa biodisel memiliki indek setan antara 42,47 - 49,14. Indek setan ini didapat dari perhitungan persamaan empiris (ASTM - D976) yang merupakan fungsi dari densitas

pada suhu 15 °C dan suhu distilasi pada 50% *recovery*. Rendahnya indek setan dari biodisel yang didapat lebih dikarenakan densitas dari biodisel yang dihasilkan masih belum cukup rendah. Semakin rendah densitas maka semakin tinggi indek setan, dan semakin tinggi suhu distilasi untuk 50% *recovery* semakin tinggi indek setan. Dari percobaan diperoleh bahwa semakin tinggi rasio mol CPO/metanol akan semakin tinggi indek setan biodisel yang dihasilkan, seperti ditunjukkan pada Gambar 3.

Nilai kalor

CPO memiliki nilai kalor sebesar 9406 kkal/kg. Dengan proses transesterifikasi CPO menjadi biodisel, terjadi kenaikan nilai kalor menjadi 9445-9500 kkal/kg. Sebagai pembandingan digunakan nilai kalor sampel minyak solar yang bernilai 10860 kkal/kg. Nilai kalor biodisel yang dihasilkan berharga 0,41% - 1,00% lebih tinggi dari nilai kalor CPO, tetapi masih dibawah nilai kalor sampel minyak solar. Ditinjau dari nilai kalor yang dihasilkan, biodisel terbaik adalah biodisel yang diperoleh dengan suhu reaksi 60 °C dan rasio mol CPO/metanol 1:3 dengan nilai kalor sebesar 9500 kcal/kg, sedangkan biodisel yang mempunyai nilai kalor terendah adalah biodisel yang diperoleh dengan suhu reaksi 30 °C pada rasio mol CPO/metanol 1:12.



Gambar 3. Pengaruh rasio mol CPO/metanol terhadap indek setan biodisel

Kandungan sulfur

Kandungan sulfur dari CPO maupun biodisel sangat rendah yaitu $\frac{1}{20}$ dari kandungan maksimum sulfur dalam minyak solar yang diijinkan PERTAMINA. Hal ini merupakan kelebihan biodisel dibandingkan minyak solar, karena tingkat gas emisi SO₂ yang dihasilkan lebih rendah. Akibatnya disamping lebih ramah lingkungan, ruang bakar dari suatu mesin akan lebih terlindungi dari korosi dibanding kalau menggunakan minyak solar.

Nilai warna ASTM

Nilai warna biodisel yang dihasilkan masuk kedalam spesifikasi minyak solar yang diijinkan, yaitu maksimum 3,0. Semakin rendah nilai warna menunjukkan biodisel yang diuji semakin jernih. Angka (L) yang tercantum pada nilai warna menandakan kurang dari nilai tersebut, contoh : L2,0 artinya nilai warna ASTM biodisel kurang dari 2,0 tetapi lebih dari 1,5.

KESIMPULAN

Dari beberapa alternatif metode pembuatan biodisel dari CPO, transesterifikasi satu fasa adalah salah satu alternatif yang dapat dipilih. Beberapa keberhasilan dari metode ini telah ditunjukkan dari keunggulan produk biodisel yang dihasilkan pada penelitian ini yaitu : densitas dan viskositas yang sudah memenuhi standar biodisel komersial, harga titik nyala yang lebih tinggi dari titik nyala minyak solar

sehingga memberikan faktor keamanan yang lebih selama penyimpanan, harga titik tuang yang di bawah batas maksimum sehingga terhindar dari pembekuan saat digunakan, serta kandungan sulfur dari biodisel yang sangat rendah sehingga lebih ramah lingkungan.

Hal-hal yang masih perlu diupayakan perbaikan adalah masih agak rendahnya indeks setan akibat densitas yang masih agak tinggi meskipun sudah masuk standar biodisel dan nilai kalor yang masih dibawah nilai kalor sampel minyak solar.

DAFTAR PUSTAKA

- Carraretto C. 2004. Biodisel as Alternative Fuel : Experimental Analysis and Energetic Evaluations. *Energy*, **29**:2195-2211.
- Korbitz, W. 1999. Biodisel Production in Europe and North America, an Encourageing Prospect. *Renewable Energy*, **16**:1078-1083.
- Ma F & Hanna MA. 1999. Biodisel production : a review. *Bioresource Technology*, **70**:1-15.
- Vicente G. 1997. Application of The Factorial Design of Experiments and Response Surface Methodology to Optimize Biodisel Production. *Industrial Crops and Products*, **8**:29-35.
- Barnwal BK & Sharma MP. 2004. Prospect of Biodisel Production from Vegetable Oils in India. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*. (XX), 1-16.
- Crabbe E. 2001. Biodisel Production from Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties. *Process Biochemistry*, **37**:65-71.