

KINETIKA METANOLISIS MINYAK BIJI KAPUK DENGAN KATALISATOR ZEOLIT

Kusmiyati ^{*)}, B. Murachman ^{**)} dan I M. Bendiyasa ^{**)}

Abstrak

Minyak nabati dapat dikembangkan menjadi sumber energi alternative pengganti bahan bakar berasal dari minyak bumi dan gas alam. Reaksi metanolisis minyak biji kapok dapat menghasilkan ester asam lemak dan gliserol. Metil ester asam lemak adalah bahan yang sangat potensial sebagai pengganti bahan bakar disel. Percobaan metanolisis minyak biji kapok dan metanol dengan katalisator zeolit telah dilakukan dalam sebuah autoklaf yang dilengkapi dengan pengatur suhu, pengatur kecepatan pengadukan, dan pengukur tekanan. Percobaan pendahuluan menunjukkan bahwa pada ratio minyak kauk : metanol = 1:6 maka kecepatan reaksi mengikuti orde satu. Selanjutnya percobaan dilakukan pada perbandingan tersebut, dengan penambahan katalis. Pada tiap percobaan suhu dan tekanan dijaga konstan, pengambilan sampel pertama pada saat suhu yang diinginkan tercapai dan selanjutnya sampel diambil tiap selang waktu 10 menit. Peubah yang dipelajari antara lain temperatur, ukuran partikel, dan jumlah katalis terhadap konversi reaksi. Temperatur yang dipelajari pada range 90-130 °C, ukuran partikel zeolit 0,26 mm sampai 0,93 mm dan jumlah katalis 0 sampai 0,053 g/cm³. Berdasarkan model kinetika yang diajukan, maka tahanan difusi intrapartikel dapat diabaikan karena efektifenes faktor mendekati 1. Dari hasil perhitungan diperoleh kecepatan difusi eksternal jauh lebih besar daripada kecepatan reaksi, sehingga dapat dikatakan bahwa sistem dipengaruhi rejim kimia. Nilai konstanta kecepatan reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius yaitu $k = 2.708 \times 10^3 e^{-10556/RT}$.

Kata kunci : kinetika reaksi; metanolisis; minyak disel.

Pendahuluan

Minyak nabati merupakan sumber bahan yang potensial untuk dikembangkan sebagai pengganti bahan bakar disel dan solar karena minyak nabati merupakan bahan baku yang dapat diperbaharui (renewable), dapat dihasilkan secara periodik, mudah mendapatkannya, memperlihatkan kestabilan harga, dan produksinya bisa disesuaikan dengan kebutuhan (Eierdanz, 1992). Menurut Oldman dan Tsagli (1992) penggunaan minyak nabati sebagai sumber energi mempunyai keuntungan yaitu ; mengurangi polusi CO₂ dan menggantikan fungsi minyak diesel yang masih menjadi komoditi mahal di pedesaan.

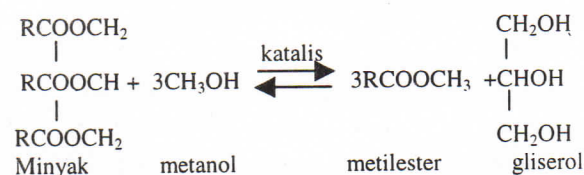
Penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar diesel masih mengalami kendala karena viskositas minyak nabati tinggi. Proses yang bisa dilakukan untuk mengurangi kekentalan minyak nabati adalah dengan mereaksikan minyak nabati dengan alkohol fraksi ringan seperti metanol atau etanol disebut alkoholisis (Swern, 1982). Proses metanolisis minyak nabati menghasilkan ester asam lemak yang mempunyai rantai lebih pendek dan gliserol. Ester asam lemak merupakan produk yang potensial untuk menggantikan minyak diesel. Metil

ester akan menghasilkan asap yang bersih jika dibakar tanpa menimbulkan emisi sulfur dioksida (Hui, 1996).

Penyusunan model kinetika reaksi alkoholisis minyak biji tumbuhan baik menggunakan katalisator basa, asam maupun katalisator padatan telah dilakukan oleh beberapa peneliti namun untuk mengevaluasi kinetika reaksi tidak memperhitungkan transfer massa. Pada penelitian ini telah disusun model kinetika reaksi dengan memperhitungkan nilai koefisien transfer massa maupun koefisien reaksi kimia.

Alkoholisis minyak dengan alkohol fraksi ringan seperti metanol dan etanol merupakan reaksi seimbang, untuk menggeser reaksi ke kanan biasanya digunakan alkohol berlebihan (Hui,1996).

Reaksi antara minyak dengan metanol :



dengan R = gugus alkil atau dapat disederhanakan :



dimana A= gliserid, B= alkohol, C= ester, D= gliserol

Metanol diberikan berlebihan terhadap konsentrasi gliserid sehingga bisa dianggap konsentrasi metanol tidak berubah terhadap waktu. Kecepatan reaksinya merupakan orde satu semu terhadap gliserid. Persamaan kecepatan reaksi orde satu di permukaan katalis per unit volume cairan pada kondisi *steady state* adalah (Yadav dan Mehta, 1994) :

$$R_p = \eta k_{R1} w [A_S] \quad (1)$$

dengan η = effectiveness factor, untuk katalisator bentuk bola reaksi orde satu :

$$\eta = [1/\phi] [\coth(3\phi) - 1/3\phi] \quad (2)$$

Hubungan antara konsentrasi A di dalam pori-pori katalis pada jarak setebal r dari pusat bola dan konsentrasi A di permukaan luar katalis untuk reaksi orde satu menurut Doraiswamy dan Sharma (1984) adalah :

$$\frac{[A]}{[A_S]} = \frac{\sinh(3\phi r/R_i)}{[r/R_i] \sinh(3\phi)} \quad (3)$$

dengan : ϕ = Thiele modulus,

$$\left(\frac{R_i}{3} \right) \left(\frac{\rho_p k_{R1}}{D_e} \right)^{1/2} \quad (4)$$

Kecepatan transfer massa gliserid (A) per unit volume cairan adalah :

$$R_A = k_{SL-A} a_p \{ [A_0] - [A_S] \} \quad (5)$$

Pada keadaan *steady state* $R_A = R_p$, dari persamaan (1) dan (5) diperoleh :

$$R_p = [A_0] w \{ 1/k_{SL-A} a_p + 1/\eta k_{R1} \}^{-1} \quad (6)$$

$$\text{dengan : } a_p = \frac{6w}{\rho_p d_p} \quad (7)$$

Substitusi persamaan (7) ke persamaan (6) diperoleh persamaan (8) :

$$R_p = [A_0] \left\{ \rho_p d_p / 6k_{SL-A} w + 1/\eta k_{R1} w \right\}^{-1} \quad (8)$$

Pada proses *batch*, kecepatan pengurangan gliserid setiap saat dapat dinyatakan dengan persamaan (9) :

$$-\frac{d[A_0]}{dt} = [A_0] \left\{ \rho_p d_p / 6k_{SL-A} w + 1/\eta k_{R1} w \right\}^{-1} \quad (9)$$

Persamaan (9) dapat dinyatakan dalam bentuk konversi, x_A , sebagai berikut :

$$-\frac{d[x_A]}{dt} = [1-x_A] w \left\{ \rho_p d_p / 6k_{SL-A} + 1/\eta k_{R1} \right\}^{-1} \quad (10)$$

dengan kondisi awal $t=0, x_A=0$

Jika persamaan (10) diselesaikan, akan diperoleh :

$$-\ln(1-x_A) = w \left\{ \rho_p d_p / 6k_{SL-A} + 1/\eta k_{R1} \right\}^{-1} t \quad (11)$$

persamaan (11) dapat disederhanakan menjadi,

$$-\ln(1-x_A) = k_o t \quad (12)$$

$$\text{dengan } k_o = w \left\{ \rho_p d_p / 6k_{SL-A} + 1/\eta k_{R1} \right\}^{-1} \quad (13)$$

Nilai k_o dievaluasi dengan membuat kurva antara $-\ln(1-x_A)$ terhadap t, dan tangen arah garis lurus yang didapat adalah k_o . Nilai k_{SL-A} dihitung secara terpisah, dengan asumsi bilangan Sherwood (Sh)= 2.

$$Sh = \frac{k_{SL-A} d_p}{D_{AB}} = 2 \quad (14)$$

Nilai D_{AB} diperkirakan dengan persamaan Wilke dan Chang (Reid, dkk., 1991) sebagai berikut :

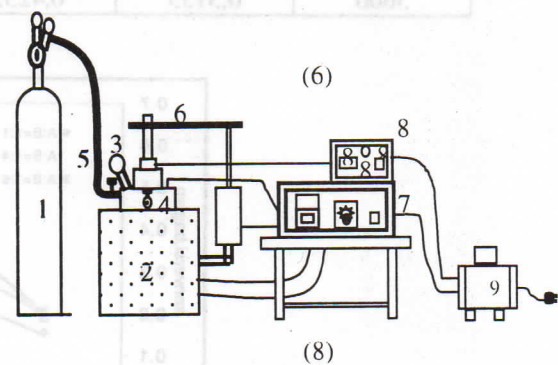
$$D_{AB} = 7,4 \times 10^{-8} \frac{(\varphi M_B)^{1/2} T}{\mu_B \vartheta_A^{0,6}}, \text{ cm}^2/\text{s} \quad (15)$$

Nilai De dan η dihitung dengan metode Newton Raphson menggunakan persamaan (2),(4),(13).

Cara Penelitian

Alat

Rangkaian alat berupa autoclaf yang dilengkapi pengaduk, pemanas, termokopel, pemasukan gas N_2 , dan kran pengambil cuplikan.



Gambar 1. Rangkaian Alat penelitian metanolisis

Keterangan :

1. Tabung gas N_2
2. Autoclaf

3. Manometer
4. Kran pengambil sampel
5. Kran pemasukan gas N₂
6. Motor pengaduk
7. Alat pemanas dan pengatur suhu
8. Alat pengatur putaran
9. Regulator

Jalan penelitian

Minyak biji kapuk, metanol dan katalisator zeolit dimasukkan ke dalam autoklaf kemudian ditutup rapat. Setting suhu yang diinginkan. Putar alat penunjuk kecepatan pemanas sesuai dengan suhu yang diinginkan kemudian powerstat dihidupkan. Sampel pertama diambil pada saat suhu yang diinginkan tercapai, selanjutnya sampel sebanyak 10 ml diambil setiap selang 10 menit selama 60 menit untuk dianalisis kadar gliserolnya.

Analisis hasil

Analisis gliserol dilakukan dengan metode Griffin (1955). Gliserol yang terbentuk dihitung dengan persamaan :

$$G = \frac{W_1 W_3}{W_2 W_4} (V_b - V_c) N_0 \quad (16)$$

dengan :
 G = gliserol yang terbentuk , mgek
 W₁ = berat campuran minyak dan metanol

W₂ = berat cuplikan yang diambil, g
 W₃ = berat lapisan gliserol, g
 W₄ = berat lapisan gliserol yang dianalisis = 1,3 g
 V_b = volum HCl untuk titrasi blangko, ml
 V_c = volum HCl untuk titrasi cuplikan yang dianalisis, ml
 N₀ = konsentrasi HCl, mgek/ml.

Konversi, x_A dihitung dengan rumus =

$$x_A = \frac{G}{(A_2 - A_1)(V_m \rho_m)} \quad (17)$$

dengan :

A₁ = asam lemak bebas, mgek/gminyak
 A₂ = asam lemak total, mgek/gminyak
 V_m = volum minyak untuk proses, ml
 ρ_m = rapat massa minyak biji kapuk, g/ml.

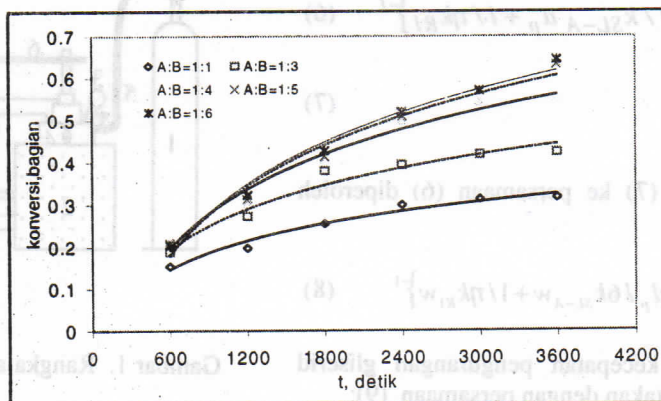
Hasil dan Pembahasan

Pengaruh perbandingan reaktan

Pengaruh perbandingan reaktan dipelajari dengan memvariasikan perbandingan ekuivalen minyak-metanol dan peubah yang lain tetap, yaitu kecepatan pengadukan, suhu, dan konsentrasi katalis. Hubungan antara konversi dan waktu pada perbandingan reaktan yang dipelajari dapat dilihat pada Tabel 1 dan Gambar 2.

Tabel 1. Pengaruh perbandingan ekuivalen reaktan (suhu 403⁰K, N=1000 ppm, w=0,0535 g/cm³)

Waktu, detik	Konversi, bagian , pada perbandingan minyak : metanol				
	1 : 1	1 : 3	1 : 4	1 : 5	1 : 6
600	0,1534	0,1879	0,2175	0,2106	0,2054
1200	0,1972	0,2727	0,3013	0,3125	0,3224
1800	0,2547	0,3802	0,4054	0,4121	0,4273
2400	0,2988	0,3941	0,4982	0,5076	0,5198
3000	0,3121	0,4176	0,5429	0,5682	0,5701
3600	0,3155	0,4232	0,5511	0,6317	0,6439



Gambar 2. Hubungan konversi dengan waktu pada berbagai perbandingan ekuivalen reaktan

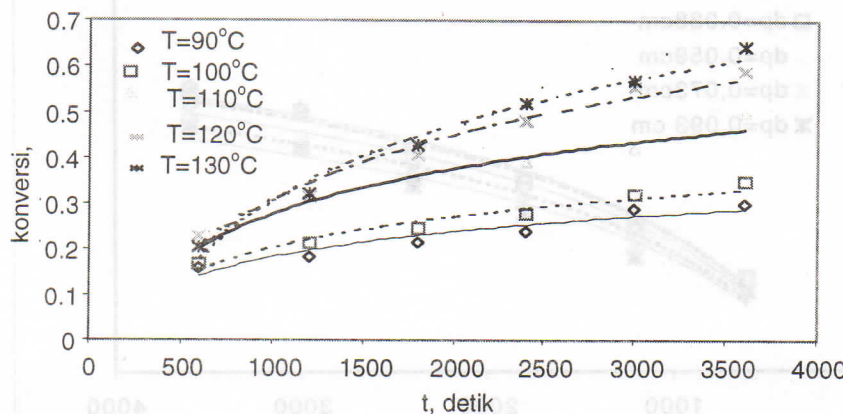
Perbandingan gliserid : metanol makin meningkat akan menyebabkan reaksi akan bergeser ke kanan. Pada perbandingan 1:1 sampai 1:4 konversi minyak naik dengan bertambahnya metanol sedangkan pada perbandingan 1: 5 dan 1 : 6 penambahan kenaikan konversinya tidak signifikan. Pada perbandingan minyak : me-tanol = 1 : 6 reaksinya dianggap searah dan kecepatan reaksinya merupakan orde satu semu terhadap gliserid.

Pengaruh suhu reaksi

Tabel 2 dan Gambar 3 menunjukkan hasil-hasil penelitian tentang pengaruh suhu reaksi. Makin tinggi suhu, konversi dan tetapan kecepatan reaksi semakin besar karena gerakan molekul semakin besar sehingga makin banyak tumbukan antar molekul yang menghasilkan reaksi.

Tabel 2. Pengaruh suhu reaksi (kecepatan pengadukan 1000 ppm, perbandingan minyak : metanol = 1 : 6, w=0,053 g/cm³)

Suhu, ⁰ K detik	Konversi, bagian, pada suhu ⁰ K				
	363	373	383	393	403
600	0,1576	0,1693	0,2242	0,2294	0,2054
1200	0,1835	0,2154	0,2854	0,3164	0,3224
1800	0,2165	0,2460	0,3460	0,4053	0,4273
2400	0,2389	0,2791	0,3919	0,4801	0,5198
3000	0,2905	0,3211	0,4223	0,5537	0,5701
3600	0,3019	0,3502	0,5002	0,5901	0,6439
$k_o \cdot 10^4 (1/s)$	0,6618	0,8129	1,3853	1,7035	2,6449
$k_{obs} \cdot 10^3 (\eta \cdot k_{RI})$ (cm ³ /g.s)	1,2789	1,5762	2,7382	3,3852	5,3813



Gambar 3. Hubungan konversi (x) dengan waktu (t) pada berbagai suhu

Nilai faktor frekuensi dan tenaga aktivasi yang diperoleh berturut-turut 2,708x10³ dan 10.556 cal/mol. Hubungan konstanta kecepatan reaksi teramati dengan suhu bila dinyatakan dalam persamaan Arrhenius adalah : $k_{obs} = 2,708 \times 10^3 e^{-10556/RT}$ dengan R=1,98719 cal/gmol K, T = ⁰K (18)

Pengaruh ukuran butir katalisator

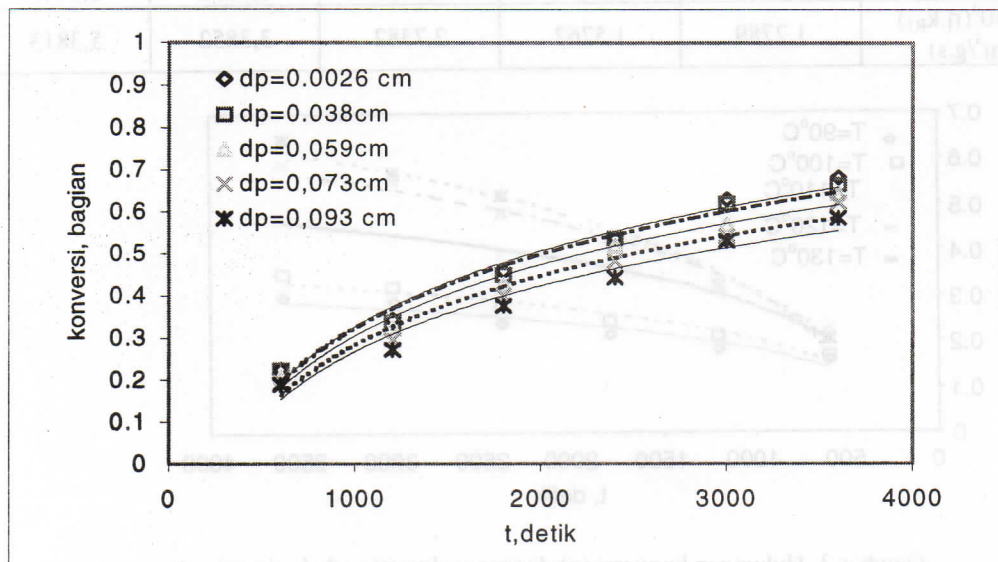
Data hasil percobaan terlukis pada Gambar 4 dan Tabel 3 dan terlihat bahwa makin besar diameter katalisator konversi dan konstanta kecepatan reaksi gabungan semakin menurun, hal ini disebabkan semakin besar diameter katalisator pengaruh hambatan gabungan transfer massa dan reaksi kimia di dalam partikel semakin besar.

Semakin kecil diameter katalisator zeolit yang dipakai, nilai koefisien transfer massa (k_{SL-A}) semakin besar seperti terlihat pada persamaan (14). Konstanta kecepatan reaksi intrinsik dihitung dengan persamaan (11) dari percobaan dengan diameter katalisator 0,0026 cm dengan anggapan bahwa $\eta = 1$ maka $k_{int} = 5,6581 \times 10^3$ 1/detik.

Hubungan D_e dengan ϵ , τ dan D_{AB} adalah $D_e = (\epsilon/\tau) \cdot D_{AB}$. Nilai ϵ/τ pada katalisator selalu lebih kecil dari 1 sehingga nilai $D_e < D_{AB}$ seperti terlihat pada daftar 3. Semakin besar diameter katalisator, nilai effctiveness factor semakin kecil. Hal ini menunjukkan pengaruh hambatan transfer massa di dalam partikel semakin besar.

Tabel 3. Pengaruh diameter katalisator
(kecepatan pengadukan 1000 ppm, perbandingan minyak : metanol = 1 : 6, $w=0,053 \text{ gr/cm}^3$, $T = 130 \text{ }^\circ\text{C}$, $D_{AB}= 1,1924 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$)

Waktu (detik)	Konversi, bagian				
	0,0026 cm	0,038 cm	0,059 cm	0,073 cm	0,093 cm
600	0,2242	0,2231	0,2054	0,1934	0,1876
1200	0,3425	0,3379	0,3224	0,2953	0,2724
1800	0,4573	0,4503	0,4273	0,4011	0,3766
2400	0,5366	0,5373	0,5198	0,4812	0,4424
3000	0,6309	0,6211	0,5701	0,5431	0,5318
3600	0,6824	0,6654	0,6439	0,6219	0,5866
$k_o \cdot 10^4 (1/\text{s})$	3,0265	2,8851	2,6449	2,4919	2,2915
$k_{SL-A} \cdot 10^4 (\text{cm}/\text{s})$	90,1625	6,2758	4,0149	3,2668	2,5726
η	1	0,9916	0,9511	0,9310	0,9020
$De \cdot 10^6 (\text{cm}^2/\text{s})$	-	11,47	4,220	4,375	4,510
LHS	-	3331,42	3474,08	3548,20	3662,36
RHS	-	134,68	196,67	464,32	703,86



Gambar 4. Hasil percobaan pada berbagai ukuran katalisator

Pada kisaran diameter katalisator yang diamati hambatan transfer massa eksternal (antara butir katalis dan cairan) jauh lebih kecil dibandingkan dengan hambatan transfer massa dan reaksi kimia di dalam partikel sesuai dengan:

$$\frac{1}{\eta k_{R1} [A_o] [B_o]} \gg \frac{1}{k_{SL-A} a_p [A_o]} \text{ atau}$$

$$\frac{1}{\eta k_{R1} w} (LHS) \gg \frac{\rho_p d_p}{k_{SL-A} 6w} (RHS) \quad (19)$$

Menurut kriteria Yadav dan Mehta (1994) mekanisme yang mengendalikan adalah reaksi kimia. Dari daftar 3 terlihat bahwa nilai LHS jauh lebih besar dibandingkan nilai RHS.

Kesimpulan

Reaksi metanolisis antara minyak biji kapuk dan metanol dengan katalisator zeolit dapat didekati dengan model kinetika heterogen dimana kecepatan reaksi mengikuti orde satu semu terhadap konsentrasi minyak (gliserid). Hubungan konstanta kecepatan reaksi dan suhu dapat didekati dengan persamaan Arrhenius yaitu $k = 2,708 \times 10^3 e^{-10556/RT}$.

Pada pengaruh diameter yang diamati (0,026 - 0,093 cm) didapatkan bahwa tidak terdapat hambatan transfer massa intrapartikel karena nilai *effectiveness factor* mendekati 1. Hasil evaluasi hambatan perpindahan massa eksternal (antara cairan dan padatan katalis) dan hambatan reaksi kimia, didapatkan bahwa kecepatan transfer massa eksternal jauh lebih besar daripada kecepatan reaksi kimia. Menurut kriteria

Yadav dan Mehta (1994) mekanisme yang mengontrol adalah reaksi kimia.

Daftar Notasi

- [A] = konsentrasi gliserid di pori katalis, gmol/cm^3
 [As] = konsentrasi gliserid pada permukaan katalis, gmol/cm^3
 a_p = luas permukaan partikel per unit volum katalis, cm^2/cm^3
 D_e = Diffusivitas efektif, cm^2/s
 D_{AB} = koefisien difusi gliserid dalam metanol, cm^2/s
 d_p = diameter partikel katalis, cm
 E = tenaga aktivasi, cal./mol
 k_{R1} = konstanta kecepatan reaksi orde satu semu, $(\text{cm}^3/\text{g})(1/\text{s})$
 k_o = konstanta kecepatan reaksi gabungan, 1/s
 k_{SL-A} = koefisien perpindahan massa cair-padat untuk gliserid metanol, cm/s
 M_B = berat molekul metanol
 R_A = kecepatan difusi gliserid dari *bulk* cairan ke permukaan katalis, $(\text{gmol}/\text{cm}^2\text{s})$
 R_i = kecepatan reaksi permukaan, $(\text{gmol}/\text{cm}^2\text{s})$
 R_p = jari-jari katalis, cm
 R = konstanta gas universal, (cal./gmol.K)
 r = jarak ke arah radial, cm
 T = temperatur, $^\circ\text{K}$
 t = waktu, s
 w = konsentrasi katalis, g/cm^3
 x_A = konversi gliserid
 ρ_A = density partikel katalis, g/cm^3
 μ_B^p = viskositas metanol, cP
 ϑ_A = volume molal gliserid pada temperatur titik didihnya, cm^3/gmol
 φ = faktor asosiasi
 ϕ = Thiele modulus
 η = effectiveness factor

Daftar Pustaka

- Doraiswamy, L.K., dan Sharma, M.M., (1984), "Heterogeneous Reactions, Vol.1, pp.57-60, John Wiley and Sons, Canada.
 Eierdanz, H.,(1992), "Oleochemistry : Processes and products", *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*, Illinois.
 Froment, G.F., and Bischoff, K.B., (1990), "Chemical Reactor Analysis and Design", 2 ed.,pp. 159-164, John Wiley and Sons, New York.
 Griffin, R.C., (1955), "Technical Methods of Analysis", 2ed, pp.97, 107-110,309-311, Mc.Graw-Hill Book Company, Inc., New York.
 Hui,Y.H., (1996a), Bailey's Industrial Oil and Fat Product", Vol. 1, 5 ed., pp. 46-53, John Wiley and Sons, New York.
 Hui,Y.H., (1996b), Bailey's Industrial Oil and Fat Product", Vol. 5, 5 ed., pp.33-46, John Wiley and Sons, New York.
 Oldham, J.H.,and Tsagli, K.J.,(1992), "Oilseeds as Renewable Rural Energy Resources", *Proceedings of the World Conference on Oilseed Technology and Utilization*, Illinois.
 Puppung,P.L., (1985), "Beberapa Minyak Nabati yang Memiliki Potensi sebagai Bahan Bakar Alternatif untu Motor Diesel", *Lembaran Publikasi Lemigas*, 4, 34-35.
 Reid, R.C., Prausnitz, J.M., Sherwood, T.K., (1991), "Sifat Gas dan Zat Cair", edisi 3, hal.554-558, PT. Gramedia Pustaka Utama, Jakarta.
 Swern, D., (1982), Bailey's Industrial Oil and Fat Product", Vol. 2, 4 ed., pp. 130-133, John Wiley and Sons, New York.
 Yadav, G.D., and Mehta, P.H., (1994), "Heterogeneous Catalysis in Esterification Reaction : Preparation of Phenethyl Acetat and Cyclohexyl Acetat by Using a Variety of Solid Acidic Catalysts", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2198-2208.