

ETANOLISIS OLEIN SAWIT DENGAN KATALIS POTASIMUM HIDROKSIDA

J. Utomo, A. R. Ardiyanti, T. Prakoso dan A. Fransiska^{*)}

Abstrak

Biodiesel merupakan sumber energi alternatif yang ramah lingkungan dan dapat diperbaharui, hasil reaksi transesterifikasi atau alkoholisis. Etanol digunakan sebagai bahan baku reaksi transesterifikasi. Minyak nabati yang digunakan adalah olein kelapa sawit. Etanolisis dilangsungkan dalam reaktor batch berpengaduk dengan memvariasikan temperatur (40°C dan 60°C), perbandingan molar etanol terhadap minyak (3:1 dan 9:1), dan konsentrasi katalis KOH (0,5%-b/b minyak dan 1,5%-b/b minyak). Pengaruh setiap parameter terhadap konversi dianalisis dengan rancangan percobaan faktorial 2³ dengan center point. Konversi reaksi dihitung berdasarkan analisis kadar gliserol total dan bebas menurut metode AOCS Ca 14-56. Variabel yang paling berpengaruh terhadap konversi adalah jumlah etanol yang diumpankan. Analisis varian menunjukkan adanya interaksi antar masing-masing parameter. Konversi maksimum sebesar 96,82% tercapai saat 60°C, rasio molar 9:1, dan konsentrasi KOH 1,5%-b/b minyak. Konversi minimum sebesar 32,77% tercapai saat 60°C, rasio molar 3:1, dan konsentrasi KOH 1,5%-b/b minyak. Densitas etil ester yang dihasilkan dari percobaan adalah 0,852-0,894 g/cm³ serta viskositas kinematik sebesar 1,64-5,09 mm²/s.

Kata kunci : biodiesel; etanolisis; konversi; transesterifikasi

Pendahuluan

Sejak krisis energi tahun 1970-an, disadari bahwa cadangan energi dari minyak bumi semakin menipis dan suatu saat akan habis. Padahal, dengan bertambahnya penduduk, konsumsi energi semakin tinggi. Selain itu, pembakaran bahan bakar diesel akan melepaskan gas-gas hasil pembakaran seperti CO, CO₂, SO₂, dan NO_x serta partikulat padat dengan kadar cukup tinggi yang berbahaya bagi lingkungan, terutama emisi CO₂ yang dapat menambah efek rumah kaca (Tickell, 2000). Oleh karena itu, perlu dicari energi alternatif untuk menggantikan minyak bumi.

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif mesin diesel yang ramah lingkungan, tidak beracun, serta berasal dari sumber yang dapat diperbaharui yaitu minyak nabati dan hewani. Biodiesel dapat digunakan pada mesin diesel tanpa perlu dimodifikasi. Biodiesel dihasilkan dari reaksi transesterifikasi yaitu reaksi antara trigliserida yang terkandung dalam minyak dengan alkohol sehingga reaksinya sering juga disebut alkoholisis (Ma and Hanna, 1999; Srivastava and Prasad, 2000).

Etanol merupakan jenis alkohol yang mempunyai keunggulan dibandingkan metanol karena etanol dapat diperoleh dari produk agrikultur yang dapat diperbaharui. Agar reaksi transesterifikasi dapat terjadi dengan baik, etanol yang digunakan harus mempunyai kadar kemurnian minimum 99,5% volume. Kadar air yang melebihi batas maksimum

dalam alkohol (0,5%) dapat menghentikan reaksi (Korus et al., 2003).

Negara Indonesia, sebagai produsen minyak kelapa sawit kedua terbesar di dunia mempunyai prospek yang cerah dalam produksi etil ester dari minyak kelapa sawit. Oleh karena itu, dalam penelitian ini etil ester dibuat dengan bahan baku minyak kelapa sawit. Penelitian ini bertujuan untuk : (i) mempelajari proses etanolisis olein minyak kelapa sawit, (ii) mempelajari pengaruh parameter temperatur reaksi, perbandingan molar etanol dan minyak, dan konsentrasi katalis potasium hidroksida terhadap proses etanolisis olein minyak kelapa sawit dan (iii) menentukan konversi reaksi etanolisis olein minyak sawit pada berbagai variasi parameter proses.

Metode Penelitian

Percobaan dilakukan dengan mereaksikan minyak dengan larutan homogen KOH dalam etanol. Campuran reaksi diaduk dengan kecepatan 600 rpm. Setelah reaksi berlangsung selama 30 menit, 60 menit, dan 120 menit, reaksi dihentikan lalu kadar gliserol total dan bebas dalam campuran reaksi dianalisis dengan metoda AOCS Ca 14-56 untuk menghitung konversi reaksi. Sampel yang akan dianalisis, dinetralkan sampai pH=7 dengan menggunakan HCl. Selanjutnya sampel tersebut dicuci dengan menggunakan air hangat dan dikeringkan dengan menggunakan oven pada temperatur 120°C. Untuk melihat kualitas biodiesel apakah sudah sesuai dengan

^{*)}Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Katolik Parahyangan
Jl. Ciumbuleuit 94, Bandung 40141 Telp: (022) 2032700
E-mail: j_utomo@home.unpar.ac.id

standar ASTM yang berlaku dilakukan uji pelengkap yaitu uji densitas dan viskositas.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan rancangan percobaan faktorial 2^3 dengan *center point* (Montgomery, 1996) dengan variasi parameter percobaan; temperatur 40°C dan 60°C , rasio molar alkohol terhadap minyak 3:1 dan 9:1 serta konsentrasi KOH 0,5%-b/b minyak dan 1,5%-b/b minyak. Percobaan terdiri dari 16 run, yaitu 13 run etanolisis dan 3 run metanolisis yang akan digunakan sebagai pembandingan. Etanolisis terdiri dari 8 run faktorial dan 5 run pada *center point*. Alasan digunakan jenis percobaan seperti ini adalah karena reaksi alkoholisis yang dilakukan merupakan reaksi yang sangat peka terhadap kondisi percobaan. Setiap tempuhan tidak dilakukan replikasi, sebaliknya digunakan 5 kali pengulangan pada titik *center point* untuk memperhitungkan *error* percobaan. Matriks percobaan ditunjukkan pada tabel 1. Hasil percobaan dianalisis secara grafis dan secara statistik dengan menggunakan bantuan *software Design Expert 6.0.6*.

Tabel 1. Matriks Percobaan

| Run | Variasi | | | Kode | | |
|-----|---------|-----|-----|------|---|---|
| | T | R | K | A | B | C |
| 1 | 40 | 3:1 | 0,5 | - | - | - |
| 2 | 60 | 3:1 | 0,5 | + | - | - |
| 3 | 40 | 9:1 | 0,5 | - | + | - |
| 4 | 60 | 9:1 | 0,5 | + | + | - |
| 5 | 40 | 3:1 | 1,5 | - | - | + |
| 6 | 60 | 3:1 | 1,5 | + | - | + |
| 7 | 40 | 9:1 | 1,5 | - | + | + |
| 8 | 60 | 9:1 | 1,5 | + | + | + |
| 9 | 50 | 6:1 | 1 | 0 | 0 | 0 |

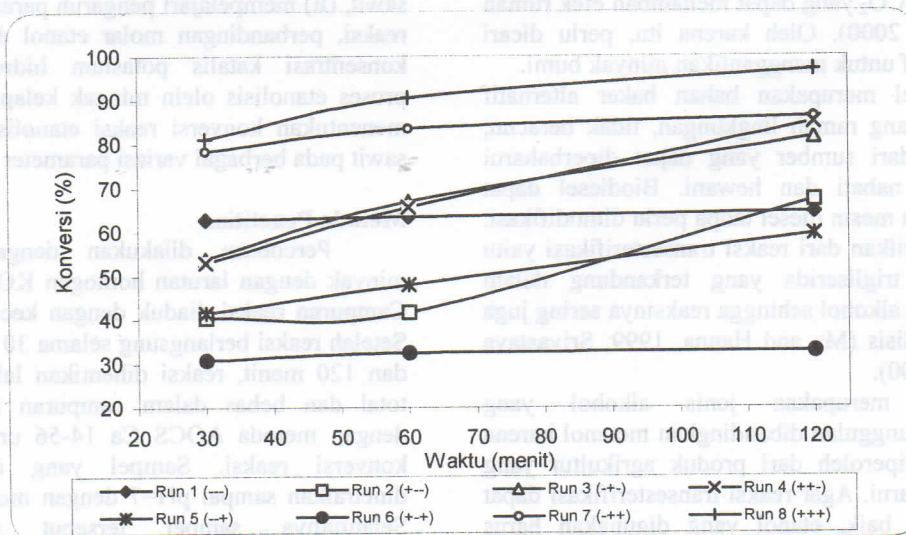
| | | | | | | |
|----|----|-----|-----|---|---|---|
| 10 | 50 | 6:1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 11 | 50 | 6:1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 12 | 50 | 6:1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 13 | 50 | 6:1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 14 | 40 | 3:1 | 0,5 | - | - | - |
| 15 | 50 | 6:1 | 1 | 0 | 0 | 0 |
| 16 | 60 | 9:1 | 1,5 | + | + | + |

Hasil dan Pembahasan

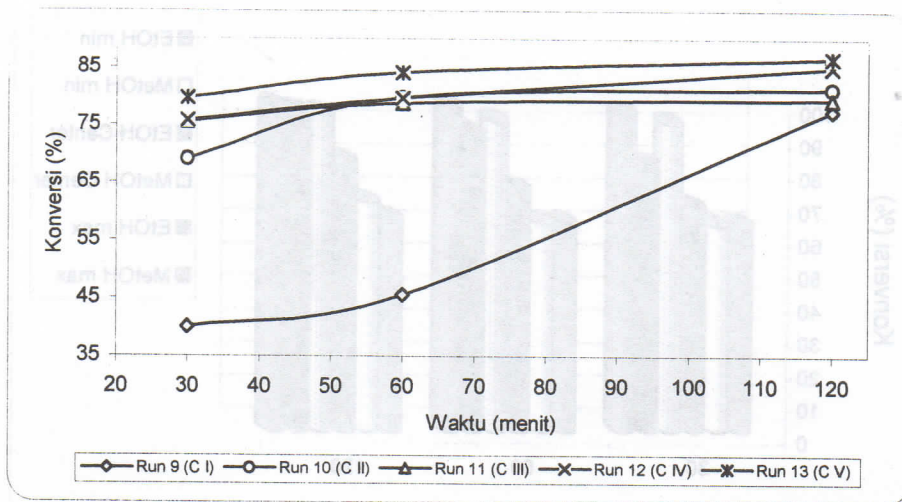
Konversi reaksi transesterifikasi dihitung berdasarkan konversi kadar gliserol terikat (AOCS, 1960). Hasil perhitungan konversi reaksi etanolisis dan metanolisis dapat dilihat pada gambar 1,2 dan 3.

Gambar 1 menunjukkan bahwa konversi reaksi transesterifikasi semakin meningkat seiring dengan bertambahnya waktu reaksi. Pada saat reaksi telah berlangsung 30 menit terlihat bahwa konversi untuk setiap run sudah cukup tinggi. Hal ini menandakan bahwa reaksi transesterifikasi berlangsung sangat cepat pada saat awal. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa konversi terkecil diperoleh pada run 6 dengan variasi temperatur 60°C , rasio molar 3:1 dan konsentrasi KOH 1,5%-b/b minyak. Konversi terbesar tercapai pada run 8 dimana seluruh variabel berada pada level maksimumnya. Tingginya konversi ini tercapai karena mol etanol yang diumpankan sangat berlebih sehingga reaksi kesetimbangan akan cenderung bergeser ke kanan.

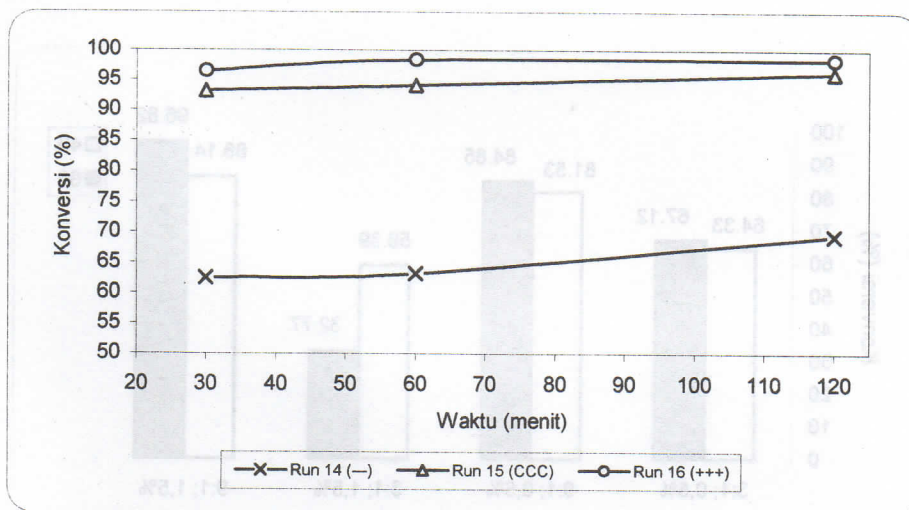
Pada gambar 2 terlihat bahwa untuk run pada *center point*, tingkat konversi yang terjadi pada menit 30, 60 dan 120 cukup bervariasi. Penyimpangan terjadi untuk run *center point* pertama dimana tingkat konversi pada menit 30 dan 60 relatif berada di bawah tingkat konversi rata-rata *center point*.



Gambar 1. Kurva Konversi Reaksi Etanolisis terhadap Waktu



Gambar 2. Kurva Konversi Reaksi Etanolisis pada *Center Point* terhadap Waktu



Gambar 3. Kurva Konversi Reaksi Metanolisis terhadap Waktu

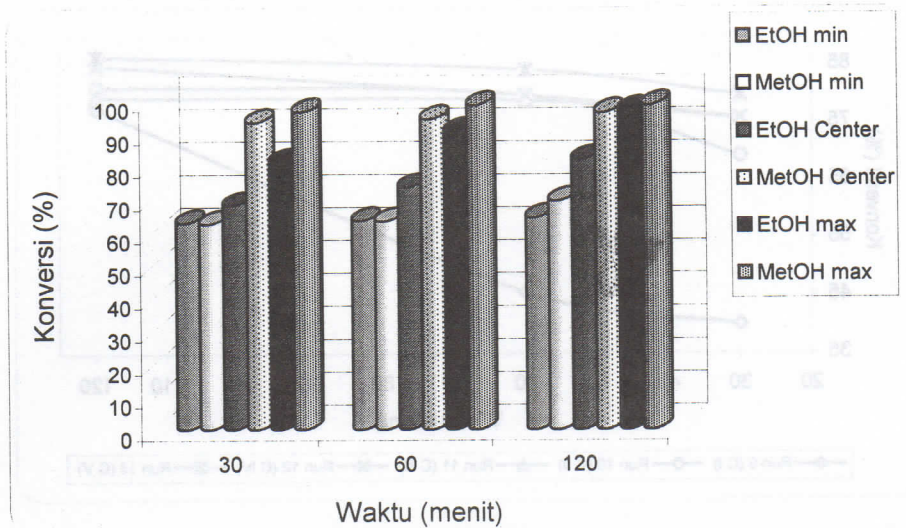
Pengaruh jenis alkohol dan waktu reaksi

Untuk melihat pengaruh jenis alkohol yang digunakan, dilakukan analisis perbandingan antara hasil konversi reaksi etanolisis dan metanolisis pada variasi percobaan pada level minimum, level tengah, dan level maksimum. Hasil percobaan pada gambar 4 menunjukkan bahwa jenis alkohol yang digunakan berpengaruh pada konversi reaksi. Berdasarkan gambar 4 terlihat bahwa konversi reaksi metanolisis lebih besar daripada konversi reaksi etanolisis. Akan tetapi, pengaruh jenis alkohol ini tidak terlihat saat percobaan dilakukan pada level minimum, 30°C (rasio molar 3:1, dan KOH 0,5%-b/b minyak) pada menit ke-30 dan 60. Secara keseluruhan, reaksi transesterifikasi dengan metanol berlangsung lebih baik karena metanol mempunyai rantai yang lebih pendek daripada etanol sehingga lebih mudah menyerang molekul trigliserida bahkan dapat menyerang secara simultan. Berdasarkan gambar 4 juga terlihat bahwa setelah reaksi berlangsung 120 menit pada level maksimum (60°C, rasio molar 9:1, dan KOH 1,5%-b/b

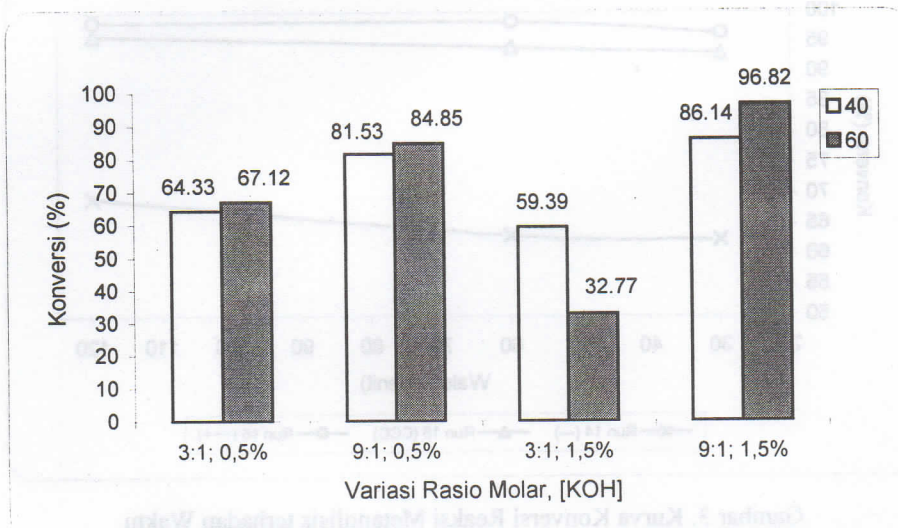
minyak), tingkat konversi kedua reaksi sudah hampir sama atau kinerja etanol sudah menyerupai kinerja metanol. Oleh karena itu, untuk mencapai konversi tinggi reaksi etanolisis membutuhkan waktu yang lebih lama daripada reaksi metanolisis.

Pengaruh temperatur

Pengaruh temperatur terhadap reaksi etanolisis dapat dilihat pada gambar 5. Semakin tinggi temperatur, konversi akan semakin tinggi, kecuali untuk run saat rasio molar stoikiometri 3:1 dan konsentrasi KOH tinggi. Hal ini terjadi karena reaksi cenderung mengarah pada pembentukan sabun. Hal ini diamati dengan terbentuknya endapan berwarna putih susu dan proses pemisahan yang lebih sulit daripada run lainnya. Etanol yang diumpungkan dalam kebutuhan stoikiometrisnya dan KOH yang bertambah besar menyebabkan konsentrasi KOH sangat tinggi sehingga KOH yang terkonsumsi untuk pembentukan sabun menjadi bertambah.



Gambar 4. Kurva Konversi Reaksi Transesterifikasi terhadap Waktu



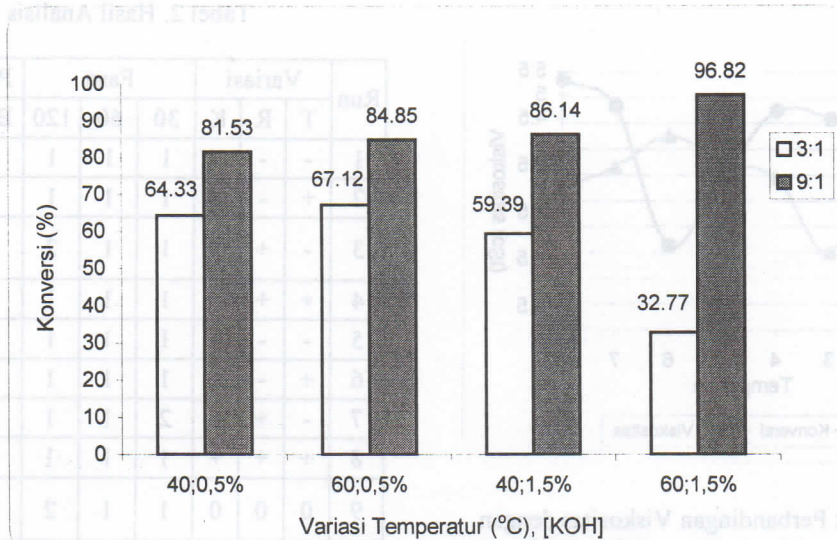
Gambar 5. Grafik Pengaruh Temperatur terhadap Konversi

Pengaruh jumlah etanol

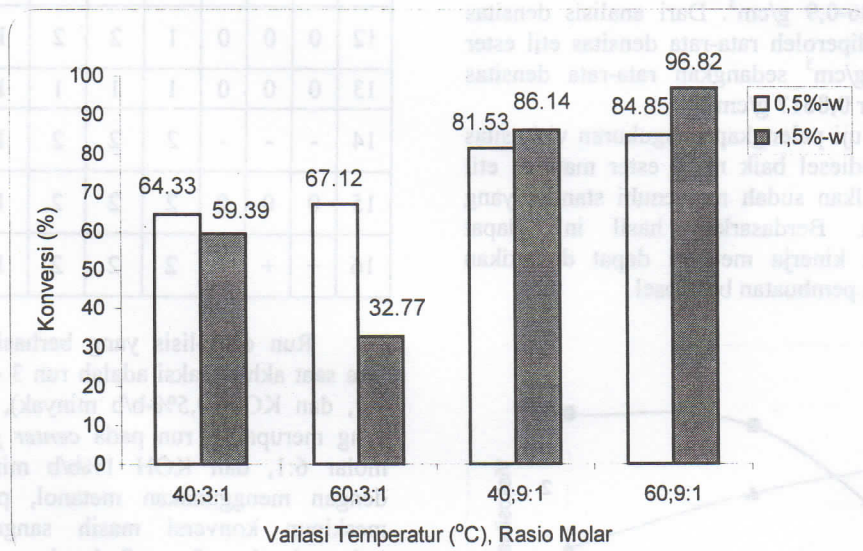
Pengaruh jumlah umpan etanol terhadap reaksi etanolisis dapat dilihat pada gambar 6. Semakin besar jumlah etanol yang diumpankan, semakin tinggi konversi yang diperoleh. Hal ini terjadi karena reaksi transesterifikasi merupakan reaksi reversibel sehingga untuk mendorong reaksi ke kanan diperlukan reaktan berlebih. Dengan semakin banyaknya molekul etanol maka proses penyerangan gugus CH₃-CH₂-R' pada molekul trigliserida semakin efektif sehingga jumlah monogliserida dan digliserida yang dihasilkan semakin sedikit.

Pengaruh konsentrasi KOH

Pengaruh konsentrasi KOH terhadap reaksi etanolisis dapat dilihat pada gambar 7. Untuk jumlah umpan etanol minimum, semakin besar konsentrasi katalis KOH maka konversi semakin kecil sedangkan pada saat jumlah umpan etanol maksimum, semakin besar konsentrasi katalis KOH, semakin tinggi konversi yang diperoleh. Hal ini terjadi karena jumlah KOH yang terlalu tinggi dapat bereaksi dengan air yang terkandung dalam campuran reaksi sehingga terjadi reaksi samping yaitu reaksi penyabunan. Tingginya tingkat reaksi samping ini akan menurunkan konversi reaksi utama.



Gambar 6. Grafik Pengaruh Jumlah Umpan Etanol terhadap Konversi



Gambar 7. Grafik Pengaruh Konsentrasi KOH terhadap Konversi

Analisis konversi, viskositas dan densitas

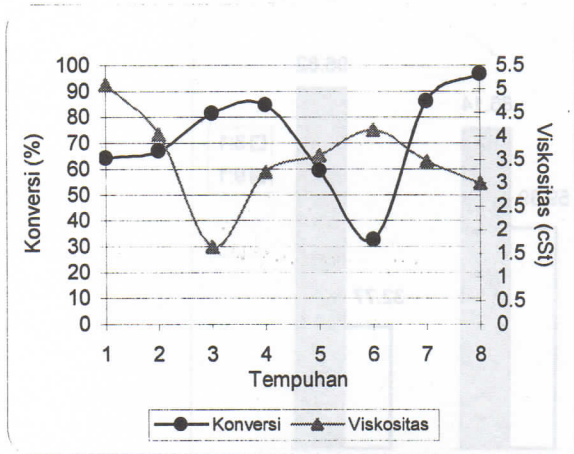
Analisis secara statistik dengan menggunakan analisis varian menunjukkan bahwa parameter reaksi yang berpengaruh paling signifikan adalah jumlah etanol yang diumpangkan. Selain itu, antara parameter reaksi yang divariasikan terjadi interaksi. Hasil analisis dengan *center point* pada penelitian ini menunjukkan adanya *curvature* yang signifikan sehingga konversi reaksi dimodelkan dalam suatu persamaan non-linier sebagai berikut :

$$X = 7,75 + 1,32 A + 8,02 B + 85,86 C - 0,15 AB - 2,39 AC - 10,66 BC + 0,31 ABC \quad (1)$$

dimana:

- A: variabel temperatur reaksi
- B: variabel rasio molar alkohol-minyak
- C: variabel konsentrasi KOH

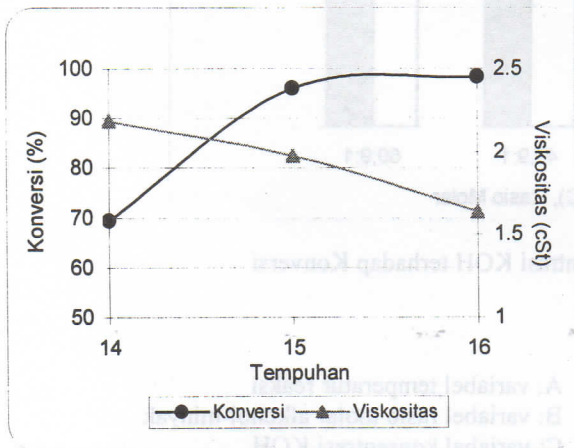
Viskositas merupakan salah satu parameter yang menentukan kualitas biodiesel yang dihasilkan. Standar viskositas kinematik biodiesel yang telah ditetapkan oleh ASTM menurut metode D-445 yaitu sebesar 1,9-6 mm²/s. Hasil rata-rata viskositas etil ester yang dihasilkan sebesar 3,0807 mm²/s sedangkan viskositas metil ester yang dihasilkan sebesar 1,9326 mm²/s. Semakin tinggi konversi yang dihasilkan maka semakin kecil viskositas biodiesel yang terukur. Hal ini dapat dilihat pada gambar 8 untuk reaksi etanolisis dan pada gambar 9 untuk reaksi metanolisis.



Gambar 8. Grafik Perbandingan Viskositas dengan Konversi Reaksi Etanolisis

Standar densitas bahan bakar biodiesel yang telah ditetapkan oleh ASTM menurut metode D-1298 yaitu sebesar 0,86-0,9 g/cm³. Dari analisis densitas hasil percobaan diperoleh rata-rata densitas etil ester sebesar 0,8698 g/cm³ sedangkan rata-rata densitas metil ester sebesar 0,8617 g/cm³.

Dari hasil uji pelengkap pengukuran viskositas dan densitas, biodiesel baik metil ester maupun etil ester yang dihasilkan sudah memenuhi standar yang telah ditetapkan. Berdasarkan hasil ini, dapat dikatakan bahwa kinerja metanol dapat digantikan oleh etanol dalam pembuatan biodiesel.



Gambar 9. Grafik Perbandingan Viskositas dengan Konversi Reaksi Metanolisis

Analisis visual

Selain uji konversi, viskositas dan densitas, dilakukan juga analisis secara visual. Hasil analisis visual dapat dilihat pada tabel 2.

Tabel 2. Hasil Analisis Visual

| Run | Variasi | | | Fasa | | | Pengamatan Visual | |
|-----|---------|---|---|------|----|-----|-------------------|-------------|
| | T | R | K | 30 | 60 | 120 | Biodiesel | Gliserol |
| 1 | - | - | - | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 2 | + | - | - | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 3 | - | + | - | 1 | 1 | 2 | kuning | coklat muda |
| 4 | + | + | - | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 5 | - | - | + | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 6 | + | - | + | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 7 | - | + | + | 2 | 1 | 1 | kuning | - |
| 8 | + | + | + | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 9 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 2 | kuning | coklat muda |
| 10 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | kuning | coklat muda |
| 11 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | kuning | coklat muda |
| 12 | 0 | 0 | 0 | 1 | 2 | 2 | kuning | coklat muda |
| 13 | 0 | 0 | 0 | 1 | 1 | 1 | kuning | - |
| 14 | - | - | - | 2 | 2 | 2 | kuning | coklat tua |
| 15 | 0 | 0 | 0 | 2 | 2 | 2 | kuning | coklat tua |
| 16 | + | + | + | 2 | 2 | 2 | kuning | coklat tua |

Run etanolisis yang berhasil menghasilkan 2 fasa saat akhir reaksi adalah run 3 (40°C, rasio molar 9:1, dan KOH 0,5%-b/b minyak), run 9 sampai 12 yang merupakan run pada *center point* (50°C, rasio molar 6:1, dan KOH 1%b/b minyak). Untuk run dengan menggunakan metanol, pada menit ke-30 meskipun konversi masih sangat rendah sudah terbentuk dua fasa. Sedangkan untuk run ke-13 dengan menggunakan etanol, meskipun konversi sudah mencapai tingkat yang sama dengan run metanolisis, tidak terbentuk lapisan gliserol dan warna yg berbeda dengan keempat tempuhan sebelumnya. Hal ini menunjukkan bahwa ada kemungkinan gliserol yang terbentuk cenderung untuk terdispersi dalam campuran etanol dengan biodiesel. Selain itu, sulitnya pemisahan gliserol pada reaksi etanolisis juga dapat disebabkan oleh terbentuknya emulsi. Fenomena ini tidak menunjukan terjadinya kesalahan percobaan, karena analisis konversi menunjukan bahwa reaksi sudah terjadi, analisis visual mengalami gangguan karena sifat campuran reaksi yg terdispesi. Pada selang waktu pengamatan yang lebih lama, produk run ke-13 juga menunjukan terbentuknya dua fasa.

Secara keseluruhan baik ditinjau dari nilai densitas, viskositas, serta tingkat konversi yang dihasilkan, etanol mampu menggantikan penggunaan metanol yang sampai saat ini lebih sering digunakan

untuk bahan baku pembuatan biodiesel. Akan tetapi, untuk etanolisis waktu reaksi yang digunakan sebaiknya berlebih agar kualitas biodiesel yang dihasilkan menyerupai biodiesel dari metanolisis.

Kesimpulan

Kesimpulan yang diperoleh dari hasil penelitian etanolisis olein minyak kelapa sawit dengan katalis KOH adalah sebagai berikut :

1. Semakin tinggi temperatur, konversi reaksi etanolisis akan semakin tinggi kecuali untuk penggunaan umpan etanol stoikiometris
2. Semakin besar jumlah etanol yang diumpankan, semakin tinggi konversi reaksi etanolisis.
3. Pada penggunaan etanol berlebih, semakin besar konsentrasi KOH maka konversi semakin besar dan sebaliknya pada penggunaan etanol stoikiometri
4. Dalam proses pembuatan etil ester terjadi interaksi antara temperatur, jumlah etanol yang diumpankan, dan konsentrasi KOH
5. Konversi etanolisis maksimum sebesar 96,82% tercapai pada 60°C, rasio molar 9:1, dan KOH 1,5%-b/b minyak)
6. Proses pemisahan fasa antara biodiesel dengan gliserol pada etanolisis berlangsung lebih sulit daripada metanolisis dan warna gliserol etanolisis lebih muda daripada warna gliserol metanolisis
7. Etanolisis membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama daripada metanolisis dan konversi reaksi metanolisis lebih tinggi 1,62% daripada reaksi etanolisis

Daftar Pustaka

AOCS, (1960), "Total, Free, and Combined Glycerol Iodometric-Periodic Acid Method", *Official and Tentative Methods of the American Oil Chemists' Society* (AOCS).

Korus, R.A., Dwight .S. Hoffman, and Narendra Bam, "Transesterification to Manufacture Ethyl Ester of RapeOil", http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylEsterofRapeOil.pdf. [diambil dari internet pada bulan Juni 2003, terakhir akses 12 Desember 2005]

Ma, Fangrui and Milford A. Hanna, (1999), "Biodiesel Production: a Review", *Journal of Bioresource Technology*, Elsevier, Vol. 70, hal. 1-15.

Montgomery, D.C., (1996), "Design and Analysis of Experiments", Edisi ke-3, John Wiley and Sons.

Srivastava, Anjana and Ram Prasad, (2000), "Triglycerides-based Diesel Fuels", *Journal of Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Pergamon, Vol.4, hal. 111-133.

Tickell, Joshua, (2000), "From the Fryer to the Fuel Tank" (The Complete Guide to Using Vegetable Oil as an Alternative Fuel), Tickell Energy Consulting Publisher.