

## PRODUKSI BIODIESEL BERKEMURNIAN TINGGI DARI CRUDE PALM OIL (CPO) DENGAN TERTRAHIDROFURAN- FAST SINGLE-PHASE PROCESS

O. Rachmaniah<sup>\*)</sup>, A. Baidawi dan I. Latif

Laboratorium Biomassa dan Energi, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya  
Kampus ITS, Keputih, Sukolilo, Surabaya – 60111. Telp. (031) 5946240; Fax. (031) 5999282  
<sup>\*)</sup>Penulis korespondensi: orchideaceae@yahoo.com

### Abstrak

Reaksi transesterifikasi dalam proses pembuatan biodiesel merupakan reaksi yang lambat karena berlangsung dalam sistem dua fase. Permasalahan tersebut dapat diatasi dengan penambahan co-solvent yang tidak reaktif. Penambahan co-solvent bertujuan untuk membentuk sistem satu fase. Oleh sebab itu, penelitian ini dilakukan dengan tujuan mempelajari pengaruh penambahan co-solvent THF terhadap metil ester yang dihasilkan pada reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel dari crude palm oil (CPO). Adapun variabel yang dipelajari adalah molar ratio minyak terhadap metanol, jumlah THF dan jumlah katalis yang digunakan, serta waktu reaksi. Selain itu, dilakukan pula reaksi transesterifikasi tanpa penambahan co-solvent (metode konvensional) sebagai pembandingan. Reaksi dilakukan skala laboratorium menggunakan labu alas bulat berleher tiga dilengkapi pendingin balik, termometer dan pengaduk magnetik. Suhu reaksi dijaga pada 30°C menggunakan penangas air dan tekanan atmosferik. Hasil penelitian menunjukkan reaksi transesterifikasi dengan penambahan co-solvent berlangsung lebih cepat dibandingkan reaksi konvensional. Transesterifikasi dengan penambahan co-solvent menghasilkan kadar metil ester lebih tinggi dibandingkan metode konvensional. Kadar metil ester tertinggi (98,42%) dicapai saat penambahan THF:metanol = 2:1, molar ratio CPO:metanol = 1:6 dan katalis NaOH 0,5%-berat. Pemakaian katalis 1,3%-berat memberikan kadar metil ester lebih tinggi dibandingkan saat pemakaian katalis 0,5%-berat (kenaikan rata-rata kadar metil ester sebesar 3-4%). Peningkatan ratio THF:metanol hingga 2:1 hanya memberikan kenaikan kadar metil ester sebesar 1,47%.

**Kata kunci:** biodiesel, co-solvent, crude palm oil, metil ester, transesterifikasi

### Abstract

Transesterification reaction is the most common method used to produce biodiesel today. This reaction was known to be slow since it occurs in two phase system. This problem can be addressed by addition of nonreactive cosolvents. The purpose of cosolvent addition is to make the two phase system become single phase system. Therefore, this research is conducted to study the influence of cosolvent addition corresponding to methyl ester formed during transesterification reaction of crude palm oil (CPO). Molar ratio (oil to methanol), the THF amount, catalyst amounts and times reaction were used as experimental variables. The conventional transesterification method, without cosolvent, was also carried out to study the effect of cosolvents use to methyl ester formed. Reaction was carried out in laboratory scale by three necks round bottom flask which equipped with condensor reflux, thermometer and magnetic stirrer. Temperature reaction was kept at 30°C, atmospheric pcondition using waterbath. Experiment results have confirmed that the use of cosolvent exhibits higher methyl ester content during transesterification reaction compared to the conventional method. The highest methyl ester content (98.42 wt%) was fromed when using volume ratio THF/methanol is 2:1, molar ratio CPO/methanol 1: 6, and 1.3 wt% of NaOH as a catalyst. By using catalyst amount as 1.3 wt% has also given higher methyl ester content compared to 0.5 wt% by 3–4 % increase. Incresed the volume ratio THF/ methanol up to 2:1 only given 1.47% on the increment of methyl ester content.

**Key words:** biodiesel, co-solvent, crude palm oil, methyl ester, transesterification

## PENDAHULUAN

Produksi biodiesel yang dikembangkan saat ini umumnya dibuat dari minyak tumbuhan (minyak kedelai, *canola oil*, *rapeseed oil*, *crude palm oil*), lemak hewani (*beef tallow*, *lard*, lemak ayam, lemak babi) dan bahkan dari minyak goreng bekas (*yellow grease/rendered greases*) (Davies, 2005). Proses reaksi yang digunakan pun bervariasi yaitu transesterifikasi berkatalis basa (NaOH, KOH), esterifikasi berkatalis asam ( $H_2SO_4$ , HCl), dan metode supercritical (Zhang *et al*, 2003). Produksi biodiesel dengan metode transesterifikasi berkatalis basa, baik natrium hidroksida/NaOH maupun natrium metoksida, banyak digunakan secara komersial namun metode ini memiliki laju reaksi yang lambat dan adakalanya reaksi berhenti sebelum terkonversi sempurna menjadi produk biodiesel (Boocock *et al*, 1998).

Penelitian mengenai transesterifikasi minyak tumbuhan untuk menghasilkan *fatty acid methyl ester*/biodiesel khususnya dalam bidang kinetika sangatlah kurang, hal ini dimungkinkan bahwa proses reaksi transesterifikasi dengan katalis basa telah diketahui dan dipahami dengan baik. Freedman *et al* (1986) dalam penelitiannya mendapatkan perbandingan rasio optimal untuk transesterifikasi berkatalis basa antara metanol/minyak sebesar 6:1. Kondisi reaksi tersebut menghasilkan 95%-w produk metil ester dengan menggunakan katalis 1%-w NaOH terhadap minyak. Kondisi reaksi tersebut juga mempermudah proses pemisahan di akhir reaksi, dimana gliserol akan terpisah dengan sendirinya ke bagian bawah reaktor. Namun jika digunakan terlalu banyak metanol, gliserol tidak akan terikut ke fase metanol karena perbandingan molar ratio akan turut mempengaruhi proses pemisahan secara gravitasi (Freedman *et al*, 1984).

Freedman *et al* (1986) melakukan penelitian terhadap minyak kedelai menggunakan metode transesterifikasi dengan metanol dan butanol, untuk jenis alkohol yang dipilih, dengan *molar ratio* alkohol:minyak = 6:1, katalis natrium butoksida 1%-w dan natrium metoksida 0,5%-w. Hasil penelitian Freedman *et al* (1986) menunjukkan empat perbedaan mendasar antara metanolisis dan butanolisis yaitu (1) butanolisis mengikuti reaksi orde dua sedangkan metanolisis tidak, karena adanya reaksi intermediate terbentuknya digliserida dan monogliserida sehingga syarat reaksi orde dua tidak terpenuhi; (2) konstanta kecepatan reaksi digliserida membentuk monogliserida hingga membentuk gliserol jauh lebih kecil dibandingkan konstanta kecepatan reaksi trigliserida membentuk digliserida; (3) reaksi metanolisis memiliki *lag time* (4 menit pertama setelah reaksi berlangsung) sebelum terbentuknya metil ester dalam jumlah yang cukup signifikan; dan (4) pembentukan butil ester berjalan sangat cepat dan kemudian melambat. Sebaliknya pada metanolisis, setelah melewati fase *lag*, pembentukan metil ester berjalan lebih lambat.

Boocock *et al* (1996), menduga keanehan fenomena yang terjadi pada hasil penelitian Freedman *et al* (1986) diakibatkan adanya perbedaan kelarutan

antara minyak kedelai dengan metanol dan butanol. Pada butanolisis, campuran reaktan membentuk *single-phase* sedangkan pada metanolisis campuran reaktan membentuk dua lapisan/*two phases*. Di sisi lain, kelarutan minyak dalam metanol rendah sedangkan katalis berada di fase metanol yang mana reaksi terjadi di fase ini. Selain itu, diperlukan waktu beberapa saat agar minyak dapat terlarut dalam metanol. Adanya masalah keterbatasan transfer massa inilah yang menyebabkan adanya *lag time* pada transesterifikasi dengan metanol (Freedman *et al*, 1986).

Salah satu strategi untuk mengatasi masalah keterbatasan transfer massa tersebut adalah reaksi satu fase. Reaksi satu fase dapat dibentuk dengan menambahkan *solvent* yang dapat meningkatkan kelarutan minyak, *solvent* tersebut selanjutnya disebut sebagai *co-solvent* (Mahajan *et al*, 2006). *Co-solvent* sangat larut dengan alkohol, asam lemak dan trigliserida. *Co-solvent* yang digunakan sebaiknya tidak mengandung air. Semakin banyak jumlah *co-solvent* yang ditambahkan, kelarutan minyak akan meningkat sehingga reaksi akan berjalan semakin baik. *Co-solvent* yang dipilih sebaiknya memiliki titik didih dekat dengan metanol yang dapat mempermudah proses pemisahan di akhir reaksi. Jenis senyawa yang dapat digunakan sebagai *co-solvent* antara lain eter siklis seperti tetrahidrofuran (THF), 1,4-dioxane, dietil eter, metil tersier butil ester (MTBE) dan diisopropyl ether. *Co-solvent* ditambahkan secukupnya agar alkohol, asam lemak, trigliserida dan *co-solvent* membentuk larutan *single phase* ([www.fapc.biz](http://www.fapc.biz)).

Berbagai studi literatur tersebut di atas menunjukkan adanya penambahan *co-solvent* akan mengurangi keterbatasan transfer massa pada reaksi metanolisis. Berdasarkan sifat dan nilai ekonomi, THF merupakan *co-solvent* yang paling baik karena murah, tidak beracun, tidak reaktif dan bertitik didih rendah (67°C) sehingga dapat dipisahkan secara co-distilasi bersama-sama dengan metanol dan *directly* pada akhir reaksi (Boocock *et al*, 1996 dan [www.bioxcorp.com/production\\_process.php](http://www.bioxcorp.com/production_process.php)). Selain itu, tetrahidrofuran dipilih karena bersifat hidrofilik dan hidrofobik sehingga dapat mengikat air dan alkohol pada bagian hidrofiliknya dan melarutkan senyawa-senyawa organik pada bagian hidrofobiknya (Boocock *et al*, 1996). Proses ini berbiaya lebih rendah mengingat reaksinya berada pada tekanan atmosferik dan suhu rendah (dekat dengan suhu *ambient*) sehingga energi yang diperlukan untuk proses relatif rendah ([www.bioxcorp.com/production\\_process.php](http://www.bioxcorp.com/production_process.php)).

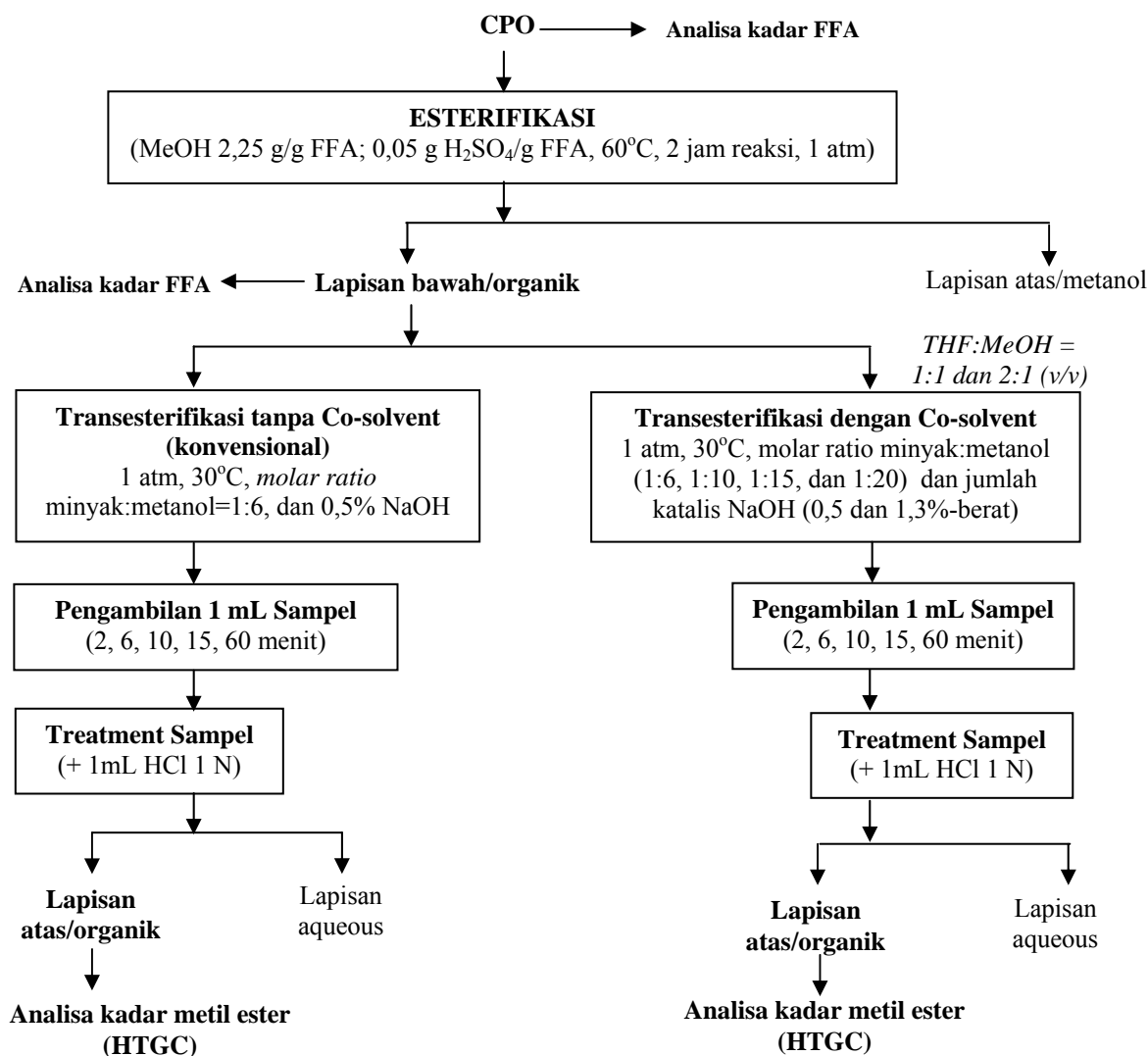
Jumlah *co-solvent* yang ditambahkan bergantung pada jenis dan jumlah asam lemak dan trigliserida. Derajat kejenuhan dan kepolaran dari jenis lemak yang ada menentukan jumlah *co-solvent* yang dibutuhkan (Boocock *et al*, 1998). Diperlukan 1,25 v/v THF untuk minyak kedelai dengan 6:1 molar ratio antara metanol dan minyak sedangkan untuk minyak kelapa/*coconut oil*, dengan nilai molar ratio yang sama, hanya diperlukan 0,87 v/v THF.

Berdasar latar belakang yang telah diuraikan di atas untuk meningkatkan produktivitas biodiesel disertai dengan kualitasnya, direncanakan untuk melakukan penelitian produksi biodiesel dari *crude palm oil* menggunakan teknik *fast single-phase process*. Penelitian dilakukan dengan menggunakan tetrahidrofuran (THF) untuk mengatasi masalah keterbatasan transfer massa. Pemakaian *crude palm oil* sebagai bahan baku proses pembuatan biodiesel dikarenakan sebagian besar pabrik produksi biodiesel di Indonesia berbahan baku *crude palm oil* (Rekayasa Industri, 2006). Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh perubahan parameter proses transesterifikasi metode *fast single-phase* yang meliputi perubahan molar ratio metanol/minyak, jumlah *co-solvent*, berat katalis dan waktu reaksi terhadap perolehan kadar metil ester. Sehingga dapat diperoleh informasi tentang karakteristik metode *fast single-phase* dengan *co-*

*solvent* tetrahidrofuran menggunakan reaktor tunggal sederhana bersuhu rendah yang menghasilkan produk biodiesel dari *crude palm oil* berkualitas baik ditinjau dari segi konversi dan tingkat kemurnian.

**METODE PENELITIAN**

Bahan penelitian utama, *crude palm oil* (CPO) diperoleh dari Riau, Sumatera. Reagen yang digunakan dalam penelitian adalah *pure analitic*, meliputi: metanol (MERCK, 99,8%), tetrahidrofuran (THF) (Riedel-de Haën, 99,9%), NaOH *pellet* (Riedel-de Haën, 99%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MERCK, 95-97%) dan HCl (MERCK, 37%). Reaksi dilakukan skala laboratorium menggunakan labu alas bulat berleher tiga dilengkapi pendingin balik, termometer dan pengaduk magnetik. Suhu reaksi dijaga pada 30°C menggunakan penangas air dan tekanan atmosferik.



Gambar 1. Diagram alir penelitian

Kedua larutan tersebut dicampur disertai pengadukan, selanjutnya mencampurkan metanol sebanyak 2,25 g/g FFA. Reaksi dilakukan selama 2 jam. Hasil reaksi esterifikasi dipisahkan antara lapisan metanol-air-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dengan lapisan minyak dengan menambahkan aquadest. Lapisan minyak dianalisa kandungan asam lemak bebasnya. Jika kandungan FFA >2%, maka reaksi esterifikasi dilakukan kembali dan jika kandungan FFA <2% maka minyak dapat digunakan untuk proses berikutnya. Diagram alir penelitian secara lengkap ditunjukkan Gambar 1.

Pengambilan sampel untuk keperluan analisa dilakukan pada menit ke 2, 6, 10, 15, dan 60. Masing-masing diambil 1 mL sampel dan dimasukkan ke dalam botol sampel yang berisi 1 mL HCl 1 N (Boocock *et al*, 1998). Lapisan organik (bagian atas) diambil dan dipindahkan ke dalam botol sampel yang lain yang berisi 2 mL n-heksan dan 1 mL aquadest untuk selanjutnya dinalisa menggunakan Gas Kromatografi.

Analisa kandungan asam lemak bebas pada bahan baku dan sampel reaksi esterifikasi dilakukan secara titrasi (Ketaren, 1986). Sedangkan analisa kuantitatif produk hasil reaksi (FAME) dilakukan menggunakan gas kromatografi suhu tinggi dengan kolom DB-5HT (5%-phenyl)-methylpolysiloxane (British Standard International, BSEN 14105:2003).

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

*Crude palm oil* yang digunakan sebagai bahan baku dalam penelitian memiliki %FFA awal sebesar 5,2%-berat sehingga untuk menurunkan kandungan asam lemaknya perlu diberikan perlakuan awal. Metode yang dipilih adalah reaksi esterifikasi dengan kondisi reaksi: jumlah katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5%- berat terhadap minyak, waktu reaksi 2 jam, 60°C dan tekanan atmosferik. Setelah dilakukan reaksi esterifikasi, kandungan asam lemak dalam minyak turun hingga 1,5% menjadi 1,7%-FFA sehingga minyak telah memenuhi syarat sebagai bahan baku reaksi transesterifikasi.

Transesterifikasi dilakukan pada suhu kamar (30°C) dan tekanan atmosferik dengan *molar ratio* minyak:metanol (1:6, 1:10, 1:15, dan 1:20), jumlah

katalis NaOH (0,5% dan 1,3%-berat) dan *volume ratio* THF:metanol (1:1 dan 1:2 v/v) dan waktu reaksi 60 menit. Sampel sebanyak 1 mL diambil untuk selang waktu tertentu selama reaksi transesterifikasi berlangsung. Pengambilan sampel di tekanan pada menit-menit awal reaksi (antara 0-15 menit) untuk mengetahui pengaruh penambahan *co-solvent* (THF) terhadap kecepatan pembentukan metil ester. Selanjutnya, sampel dimasukkan ke botol sampel yang telah berisi 1 mL HCl 1 N yang bertujuan untuk menghentikan reaksi transesterifikasi (Boocock *et al*, 1998). Reaksi penggaraman antara HCl dan NaOH secara spontan akan menghentikan reaksi transesterifikasi. Lapisan organik kemudian dipisahkan untuk selanjutnya dianalisa dengan gas kromatografi untuk mengetahui kadar metil ester yang terbentuk. Hasil analisa GC terhadap kandungan metil ester pada berbagai variabel penelitian ditampilkan pada Gambar 2.

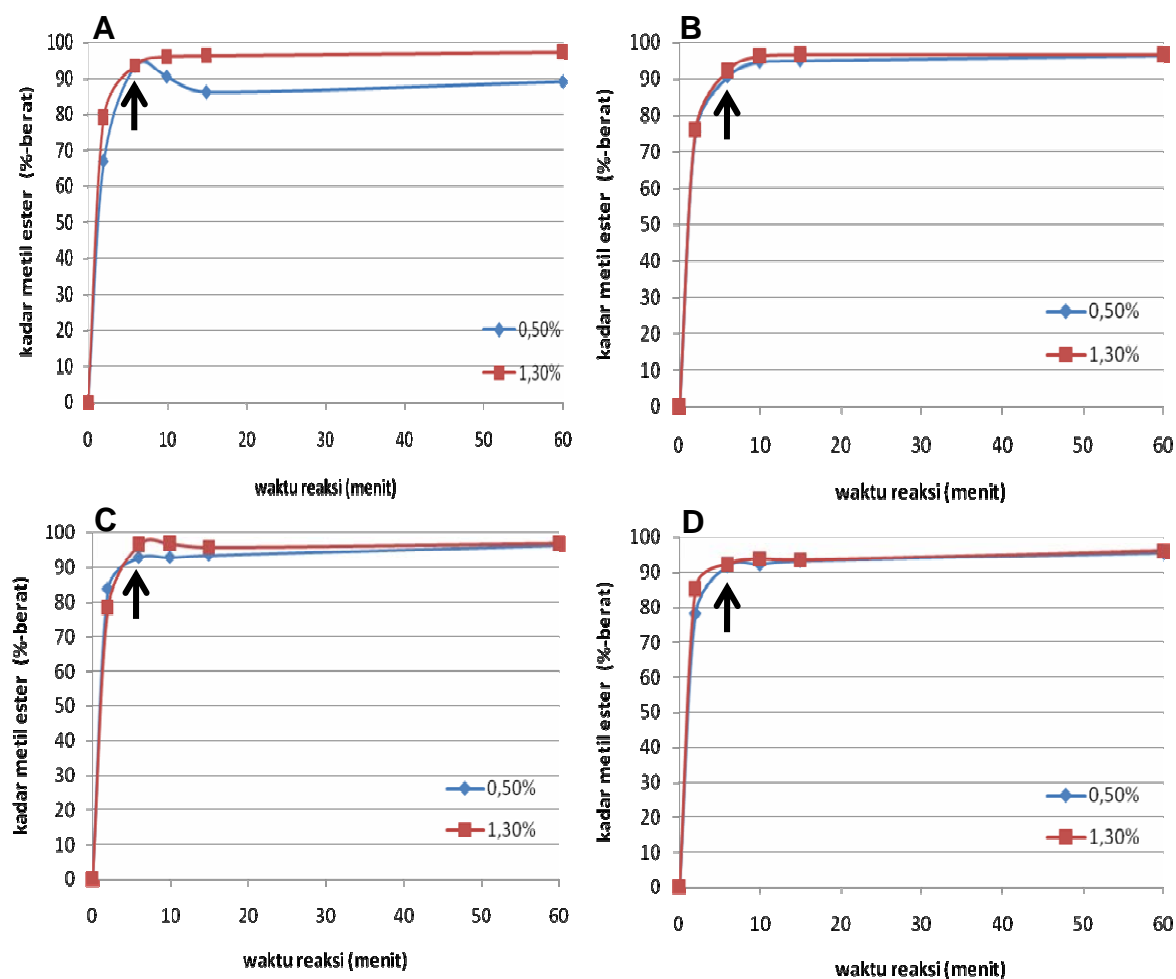
**Pengaruh Molar Ratio Minyak:MeOH, Jumlah Katalis dan Waktu Reaksi terhadap Kadar Metil Ester**

Molar ratio minyak terhadap metanol, jumlah katalis, dan penambahan *co-solvent* merupakan variabel yang sangat berpengaruh terhadap pembentukan metil ester pada reaksi transesterifikasi (Boocock *et al*, 1996). Gambar 2 (A, B, C dan D) memperlihatkan bahwa pada menit ke-6 (tanda panah) kadar metil ester yang terbentuk telah mencapai >90%-berat dan setelah menit ke-15, besar kadar metil ester yang terbentuk relatif konstan hingga akhir reaksi (menit ke-60) (Tabel 1).

Selain itu, Gambar 2 dan Tabel 1 juga menunjukkan kadar metil ester hasil penelitian pada berbagai kondisi variabel molar ratio. Kenaikan jumlah katalis NaOH (0,5% ke 1,3%) tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap peningkatan kadar metil ester yang diperoleh. Peningkatan penggunaan katalis sebesar 0,8%-berat hanya memberikan kenaikan kadar metil ester 0,6% dengan kata lain, pemakaian katalis 0,5%-berat memberi hasil yang lebih baik dibandingkan saat pemakaian katalis 1,3%-berat.

Tabel 1. Prosentase kenaikan konversi metil ester (menit ke-15 dan menit ke-60) pada berbagai variabel *molar ratio* dan jumlah katalis untuk penambahan *co-solvent* THF:MeOH = 1:1 v/v

Variabel		Metil Ester (%-berat)		Kenaikan Kadar Metil Ester (%)
Molar ratio minyak:metanol	Katalis NaOH (%-berat)	15 menit	60 menit	
1:6	0,5	85,96	88,86	3.37
	1,3	96,39	97,32	0.97
1:10	0,5	95,07	96,53	1.54
	1,3	96,57	96,63	0.07
1:15	0,5	93,50	96,56	3.27
	1,3	93,36	96,01	2.84
1:20	0,5	93,19	95,46	2.44
	1,3	93,36	96,01	2.84



Gambar 2. Kadar metil ester (%-berat) hasil reaksi transesterifikasi pada berbagai variabel jumlah katalis dan molar ratio minyak:metanol. (A) molar ratio = 1:6, (B) molar ratio = 1:10, (C) molar ratio = 1:15, dan (D) molar ratio = 1:20 (*co-solvent* THF:MeOH = 1:1 v/v, suhu reaksi 30°C dan tekanan 1 atm).

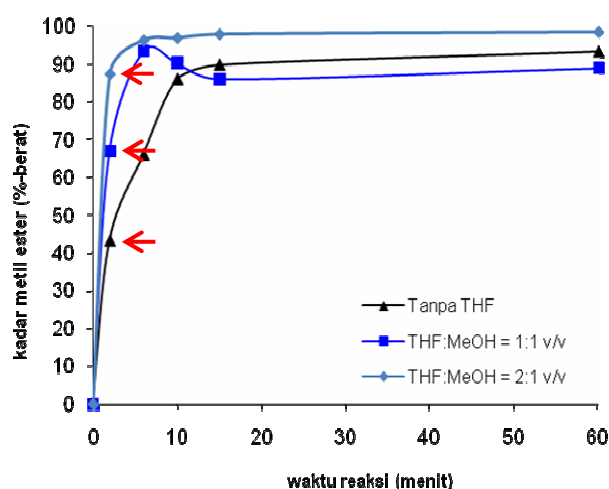
Terlihat pula bahwa peningkatan molar ratio tidak meningkatkan perolehan kadar metil ester akhir reaksi (60 menit waktu reaksi), perolehan kadar metil ester berkisar 96-97%-berat (Tabel 1). Perolehan metil ester tertinggi dicapai saat digunakan 1:6 molar ratio dan 1,3%-berat katalis sebesar 97,32%-berat. Sehingga dapat dikatakan, variabel waktu reaksi (antara 0-15 menit) merupakan variabel yang paling berpengaruh terhadap peningkatan kadar metil ester pada reaksi transesterifikasi CPO dengan penambahan *co-solvent* THF:MeOH = 1:1 v/v mengingat penambahan 15 menit waktu reaksi hanya memberikan peningkatan kadar metil ester 2-4%.

#### Pengaruh Penambahan *co-solvent* terhadap Kadar Metil Ester

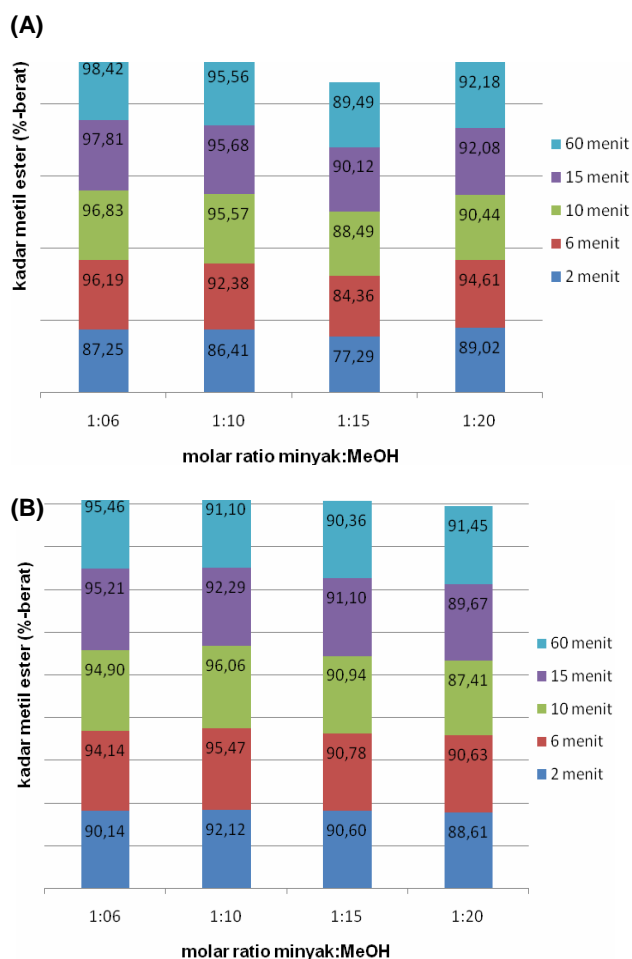
Gambar 3 menunjukkan bahwa penambahan *co-solvent* THF mengakibatkan reaksi transesterifikasi berjalan relatif lebih cepat di awal reaksi, tercapai kadar metil ester >80% pada 2 menit pertama reaksi saat digunakan THF:MeOH = 2:1 v/v. Hal tersebut menunjukkan bahwa penambahan *co-solvent* THF

sangat berpengaruh terhadap kecepatan reaksi transesterifikasi. Kadar metil ester hasil reaksi transesterifikasi konvensional pada menit ke-2 (tanpa penambahan *co-solvent*) hanya mencapai 43,30%. Sedangkan pada reaksi dengan penambahan *co-solvent* 2:1 v/v (THF:MeOH), untuk waktu reaksi yang sama, telah tercapai kadar metil ester 98,42%.

Penambahan *co-solvent* THF jauh berpengaruh terhadap perolehan kadar metil ester dibandingkan dengan variabel waktu reaksi. Terlihat pada Gambar 3, kadar metil ester tertinggi terjadi saat ratio volum THF:MeOH = 2:1 v/v sebesar 87,25% tercapai saat waktu reaksi 2 menit. Perolehan kadar tersebut jauh lebih tinggi dibandingkan perolehan kadar metil ester saat ratio volum THF:MeOH = 1:1 v/v, 66,81% untuk waktu reaksi yang sama. Kadar metil ester hanya meningkat 1-3% dengan memperpanjang 15 menit waktu reaksi (Gambar 4A) sedangkan peningkatan kadar sebesar 10% terjadi saat ratio volume THF:MeOH ditingkatkan menjadi 2:1 v/v (Gambar 5) (dibandingkan untuk kondisi operasi jumlah katalis dan molar ratio yang sama).



Gambar 3. Perbandingan kadar metil ester (%-berat) hasil reaksi transesterifikasi (1:6 molar ratio minyak:MeOH, 0,5%-berat katalis suhu reaksi 30°C dan tekanan 1 atm) pada berbagai perbandingan THF:MeOH dan tanpa penambahan THF.



Gambar 4. Kadar metil ester (%-berat) yang dicapai pada reaksi transesterifikasi dengan *co-solvent* pada THF:metanol = 2:1 v/v dan berbagai molar ratio minyak:MeOH (kondisi reaksi: 30°C, dan tekanan 1 atm): (A) berat katalis 0,5%-berat, (B) berat katalis 1,3%-berat.

Peningkatan kadar metil ester yang sangat signifikan diperoleh penambahan *co-solvent* (THF:MeOH = 2:1 v/v). Peningkatan kadar metil ester tersebut disebabkan *co-solvent* THF dapat meningkatkan kelarutan TG (trigliserida) dalam metanol sehingga sistem menjadi satu fase. Adanya keterbatasan kelarutan TG dalam metanol menyebabkan reaksi transesterifikasi konvensional berjalan lambat di awal reaksi. Hal ini didukung dengan rendahnya kadar metil ester yang terbentuk di akhir reaksi transesterifikasi konvensional, 43,30% (dua menit waktu reaksi).

Fenomena tersebut terjadi mengingat trigliserida sedikit larut dalam metanol sehingga pada reaksi transesterifikasi konvensional, 0-10 menit awal, reaksi berjalan relatif lebih lambat akibat adanya sistem dua fase antara trigliserida dan metanol. Penambahan *co-solvent* THF (THF:MeOH = 1:1 v/v) mengakibatkan reaksi berjalan cepat (0-15 menit) pertama, perolehan kadar metil ester telah mencapai 93,33% (Gambar 5B).

Pengaruh penambahan THF terhadap peningkatan kadar metil ester diketahui lebih lanjut dengan melakukan eksperimen untuk THF:MeOH = 2:1 v/v. Kadar metil ester tertinggi 98,42% dengan waktu reaksi 60 menit dicapai pada molar ratio minyak:metanol = 1:6, 0,5%-b katalis dan penambahan THF:MeOH = 2:1 v/v (Gambar 4A). Sedangkan untuk penambahan THF:MeOH = 1:1 v/v, kadar metil ester tertinggi sebesar 97,32% tercapai pada 1:6 molar ratio minyak:metanol, 1,3%-berat jumlah katalis (data tidak ditunjukkan).

Semakin banyak THF yang ditambahkan maka akan meningkatkan kelarutan TG terhadap metanol (Boocock *et al*, 1998). CPO memiliki TG dengan rantai alkil yang panjang (C14 – C18), akibatnya TG akan semakin bersifat nonpolar. Sehingga membutuhkan lebih banyak THF untuk bisa larut dengan baik dalam metanol yang bersifat polar. Semakin pendek rantai alkil pada TG maka sifat kepolarannya semakin tinggi sehingga THF yang dibutuhkan semakin sedikit begitu juga sebaliknya semakin panjang rantai alkil pada TG maka semakin nonpolar dan semakin banyak THF yang dibutuhkan. Minyak kelapa dengan TG berantai alkil lebih pendek dari minyak kedelai hanya membutuhkan 0,87 rasio volume THF:MeOH. Sedangkan untuk minyak kedelai membutuhkan 1,25 rasio volume THF:MeOH (Boocock *et al*, 1998).

THF yang ditambahkan pada proses *co-solvent* ini dapat dipisahkan secara co-distilasi bersama-sama dengan metanol dan *directed* pada akhir reaksi (Boocock *et al*, 1996 dan [www.bioxcorp.com/production\\_process.php](http://www.bioxcorp.com/production_process.php)).

Proses pembuatan biodiesel dengan *co-solvent* lebih menguntungkan dibandingkan proses konvensional yang ada. Selain karena proses berjalan pada tekanan dan suhu rendah proses ini dapat melakukan dua tahapan reaksi sekaligus, esterifikasi dan transesterifikasi, dalam waktu singkat (<90 menit)

(www.bioxcorp.com/production\_process.php) dan konversi tinggi 95% (www.bioenergyupdate.com). Pendapat tersebut didukung pula oleh hasil penelitian, dimana kadar metil ester sebesar 87,25% telah tercapai saat waktu reaksi 2 menit untuk THF:MeOH = 2:1 v/v. Sedangkan Freedman *et al* (1984) telah melakukan transesterifikasi untuk mendapatkan ester dari *vegetables oil* (*cotton seed, peanut, soybean* dan *sunflower oil*) pada suhu moderat (32°C), dimana konversi 99% baru tercapai setelah 4 jam reaksi. Mengingat penambahan *co-solvent* dapat meningkatkan kelarutan antara *fatty acids* dan trigliserida dalam metanol, maka proses ini dapat dilakukan untuk bahan baku bermutu rendah (kandungan *fatty acid* ≤30%) tanpa didahului proses *pretreatment* terlebih dahulu (www.biodieselnow.com).

Sedangkan untuk memperoleh produk akhir berupa biodiesel, produk campuran yang telah terpisahkan dari *co-solvent*-nya, dipisahkan lebih lanjut hingga diperoleh biodiesel serta *by product* gliserin (www.bioxcorp.com/production\_process.php).

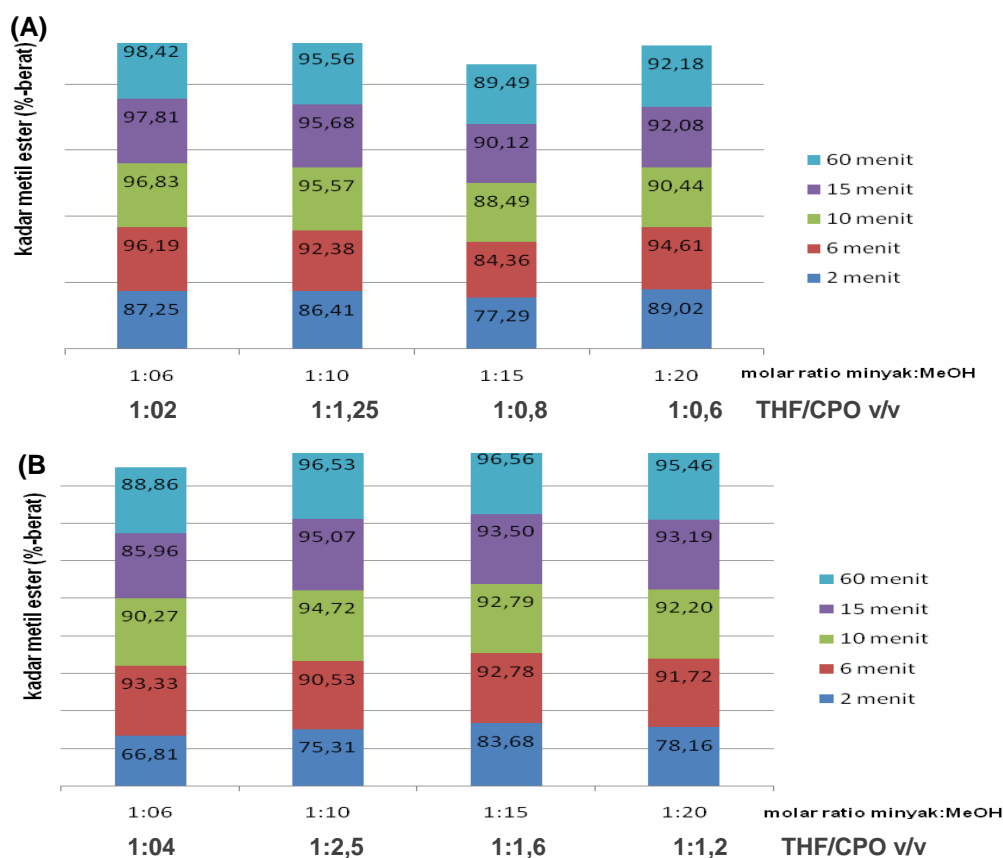
Sebagaimana penelitian Zhang *et al* (2003), dimana proses pemurnian produk antara FAME dan gliserin dilakukan dengan distilasi pada kolom yang berbeda disertai dengan proses pencucian untuk memisahkan produk FAME dari gliserol, MeOH dan katalis dengan *gravity settler*. Sedangkan Haas *et al* (2006) menggunakan sentrifugasi kontinu untuk memisahkan antara fase gliserol dan fase produk-metil ester yang diikuti dengan *vacuum dryer* untuk menghilangkan air sebagai pengotornya.

**Kelarutan Metanol dan Crude Palm Oil dalam Tetrahidrofur**

Kelarutan metanol dan *crude palm oil* dalam tetrahidrofur diteliti lebih lanjut untuk diketahui nilai kelarutannya pada 30°C. Gambar 5 menunjukkan bahwa kelarutan metanol dan CPO dalam THF saling berkaitan sehingga untuk memahami fenomena transfer masa antara MeOH-CPO-THF lebih lanjut diperlukan data kelarutan ketiga komponen tersebut di atas.

Tabel 2. Kadar metil ester (%-berat) pada 0,5%-berat katalis dan berbagai *volume ratio* THF:CPO (v/v)

Kadar metil ester (%-berat)	THF:CPO (v/v)							
	1:4	1:2,5	1:2	1:1,6	1:1,25	1:1,2	1:0,8	1:0,6
	88,86	96,53	98,42	96,56	95,56	95,46	89,49	92,18



Gambar 5. Kadar metil ester (%-berat) yang dicapai pada reaksi transesterifikasi pada berat katalis 0,5%-berat dan berbagai *molar ratio* minyak:MeOH (kondisi reaksi: 30°C, dan tekanan 1 atm): (A) THF:MeOH = 2:1 v/v, (B) THF:MeOH = 1:1 v/v.

Jika dilihat dari data Gambar 5, kadar metil ester hasil penelitian akan mencapai nilai tertinggi sebesar 98,42% saat THF:MeOH = 2:1 v/v, 1:6 *molar ratio* (THF:CPO = 1:2 v/v) (Gambar 5A dan Tabel 2). Dengan membandingkan data kadar metil ester pada berbagai perbandingan volume minyak:MeOH dan THF:CPO maka data Gambar 5 ditampilkan pada Tabel 2.

Data Tabel 2 tidak menunjukkan adanya tren peningkatan ataupun penurunan kadar metil ester seiring dengan meningkatnya kandungan CPO dalam larutan. Akan tetapi, saat kandungan CPO meningkat (perbandingan 1:2,5 dst) dan saat kandungan CPO menurun (perbandingan 1:1,6 dst) kadar metil ester yang diperoleh berkurang (ditunjukkan oleh anak panah). Sehingga diperkirakan kelarutan antara ketiga komponen (MeOH-CPO-THF) tidak larut sempurna atau *partial miscible* (Maron and Lando, 1974).

Mengingat kelarutan TG dan MeOH terbatas dimana kelarutannya akan berubah dengan penambahan *co-solvent*/THF (Boocock *et al.*, 1998) dan terbentuknya kembali dua lapisan saat komposisi CPO dalam larutan dominan (pengamatan fisik) serta larutnya MeOH dalam THF pada berbagai macam perbandingan, maka diperkirakan jenis kelarutan ketiga komponen MeOH-CPO-THF adalah *partial miscible* dua pasang untuk CPO-MeOH serta THF-CPO. Selain itu, kandungan CPO dengan TG rantai alkil panjang (C14 – C18) memerlukan THF yang lebih banyak akibat dari sifat TG yang semakin nonpolar (Boocock *et al.*, 1998).

Larutan *partial miscible* akan terbentuk saat larutan berada perbandingan THF:CPO = 1,4 dan 1:2,5 v/v, yang mana lapisan kaya CPO (*CPO rich layer*) lebih dominan. Sedangkan saat perbandingannya 1:1,6; 1:1,25 dst, MeOH *rich layer* lebih dominan terbentuk. Adanya keterbatasan kelarutan antara kedua komponen tersebut diatas, saat campuran larutan berada pada komposisi tertentu, akan menghambat transfer massa antara kedua komponen (MeOH dan CPO) yang berakibat turunnya capaian kadar metil ester (Tabel 2). Kadar metil ester tertinggi, 98,42%, tercapai saat perbandingan THF:CPO = 1:2 v/v. Diduga saat perbandingan tersebut, larutan berada pada komposisi *plait point*. Saat *plait point*, ketiga komponen akan larut sempurna (*completely miscible*) membentuk satu fase (Maron and Lando, 1974) sehingga tidak terjadi keterbatasan transfer massa. Namun, dugaan tersebut diatas perlu diteliti lebih lanjut dengan mempelajari diagram kelarutan tiga komponen MeOH-CPO-THF.

## KESIMPULAN

Dari penelitian di atas dapat disimpulkan bahwa transesterifikasi dengan penambahan *co-solvent* THF memberi perolehan kadar metil ester lebih tinggi daripada metode konvensional dengan prosentase kenaikan sebesar 5%. Kadar metil ester tertinggi, 98,42%, dicapai pada THF:MeOH = 2:1 v/v, 1:6 *molar ratio* minyak:MeOH dan 0,5%-berat katalis.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis menyampaikan terima kasih kepada Lembaga Pengabdian kepada Masyarakat (LPPM) ITS yang telah mendanai penelitian ini bersama Bapak Mulyanto berdasarkan kontrak Nomor :10553/I2.7/PM/2008.

## DAFTAR PUSTAKA

- Davies, W., (2005), *Biodiesel Technologies and Plant Design*, Lecture Note, University of Sydney.
- Freedman, B., E.H. Pryde, and T.H. Mounts, (1984), Variables affecting The Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils, *JAACS*, 61:1638-1643.
- Freedman, B., R.O. Butterfield, and E.H. Pryde, (1986), Transesterification Kinetics of Soyben Oil, *JAACS*, 63:1375 – 1380.
- Boocock, D.G.B., S.K. Konar, V. Mao, and H. Sidi. (1996), Fast One-Phase Oil-Rich Process for The Preparation of Vegetable Oil Methyl Esters, *Biomass Bioenergy*, 11:43 – 50.
- Boocock, D.G.B., S.K. Konar, V. Mao, C.Lee, and Sonia Buligan, (1998), Fast Formation Of High-Purity Methyl Esters From Vegetable Oils, *JAACS*, 75:1167 – 1172 .
- Haas, J.M., A.J. McAloon, W.C. Yee, and T.A. Foglia, (2006), A Process Model to Estimate Biodiesel Production Costs, *Bioresource Technol.*, 97:671-678.
- Ketaren, F., (1986), *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*, UI Press. Jakarta.
- Mahajan, Sonam, S.K. Konar, and David G.B. Boocock, (2006), Standard Biodiesel from Soybean Oil by a Single Chemical Reaction, *JAACS*, 83:641–645.
- Maron, Samuel H., dan Lando, Jerome B, (1974), *Fundamentals of Physical Chemistry*, Macmillan Publishing Co. Inc. Canada. pp.654-656.
- Swern, D., (1979), *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, 4<sup>th</sup> Edition, Vol 1. John Willey and Sons Ltd : New York.
- Rachmaniah, O., (2004), Transesterifikasi Minyak Mentah Dedak Padi menjadi Biodiesel dengan Katalis Asam, *Tesis, Magister Teknik*, Institut Teknologi Sepuluh Nopember. Surabaya.
- Rekayasa Industri, PT, (2006), Status Perkembangan Biodiesel di Indonesia: Informasi dan Pengamatan PT. Rekayasa Industri, Simposium Biodiesel Indonesia. Bandung.
- Van Gerpen, J., (2004), Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory, U.S. Department of Energy, *Research Report*.
- Zhang, Y., M.A. Dube, D.D. McLean, M.Kates, (2003), Biodiesel Production from Waste Cooking Oil:



Process Design and Technological Assesment,  
*Bioresource Technol.*, 89:1-16.

[www.bioenergyupdate.com](http://www.bioenergyupdate.com)

Biodiesel technologies production. [www.fapc.biz](http://www.fapc.biz).

[www.bioenergynow.co](http://www.bioenergynow.co)

Production process. [www.bioxcorp.com](http://www.bioxcorp.com).