

## REAKSI KATALITIS ESTERIFIKASI ASAM OLEAT DAN METANOL MENJADI BIODIESEL DENGAN METODE DISTILASI REAKTIF

Kusmiyati

Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik  
Universitas Muhammadiyah Surakarta  
Jl. A. Yani Tromol Pos 1 Pabelan Kartasura Surakarta Jawa Tengah 57102  
E-mail: [kusmiyati2007@yahoo.com](mailto:kusmiyati2007@yahoo.com)

### Abstract

*Biodiesel is an alternative diesel fuel that is produced from vegetable oils and animal fats. Generally, it is formed by trans etherification reaction of triglycerides in the vegetable oil or animal fat with an alcohol. In this work, etherification reaction was carried out using oleic acid, methanol and sulphuric acid as a catalyst by reactive distillation method. In order to determine the best conditions for biodiesel production by reactive distillation, the experiments were carried out at different temperature (100°C, 120°C, 150°C and 180°C) using methanol/oleic acid molar ratios (1:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1), catalyst/oleic acid molar ratios (0.5%wt, 1%wt, 1.5%wt and 2%wt) and reaction times (15, 30, 45, 60, 75 and 90 minutes). Result show that at temperature 180°C, methanol/oleic acid molar ratio of 8:1, amount of catalyst 1% for 90 minute reaction time gives the highest conversion of oleic acid above 0.9581. Biodiesel product from oleic acid was analyzed by ASTM (American Standard for Testing Material). The results show that the biodiesel produced has the quality required to be a diesel substitute.*

**Key words:** *biodiesel, oleic acid, reactive distillation*

### Abstrak

*Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar fosil yang diproduksi dari bahan baku minyak nabati dan lemak hewan. Secara umum biodiesel diproduksi melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati atau lemak hewan dan alkohol. Pada penelitian ini proses esterifikasi pada pembuatan biodiesel menggunakan bahan baku asam oleat murni (99%), metanol dan katalis asam sulfat dengan metode distilasi reaktif. Distilasi reaktif merupakan penggabungan antara proses reaksi dan proses pemisahan dalam satu unit proses sehingga memungkinkan diperoleh biodiesel dengan kemurnian yang tinggi. Variabel yang dipelajari pada penelitian ini adalah temperatur (100°C, 120°C, 150°C, 180°C), jumlah katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0,5% berat, 1% berat, 1,5% berat, 2% berat), rasio metanol : asam oleat dinyatakan 1:1, 5:1, 6:1, 7:1, 8:1 (dalam % berat) terhadap konversi asam oleat serta. Berdasarkan hasil penelitian, konversi maksimum yang dapat dicapai sebesar 0,9581 pada kondisi reaksi berat katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% berat, rasio metanol:asam oleat 8:1 dan suhu reaksi 180°C. Berdasarkan hasil analisa ASTM, biodiesel yang diperoleh memenuhi standar bahan bakar cair dan dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti petroleum diesel.*

**Kata kunci:** *biodiesel, asam oleat, distilasi reaktif*

### PENDAHULUAN

Kebutuhan energi terus bertambah seiring dengan perkembangan industri dan juga pertumbuhan penduduk di dunia. Sumber energi utama yang digunakan saat ini sebagian besar bersumber dari fosil antara lain minyak bumi, gas alam dan batubara. Konsumsi bahan bakar terbesar digunakan untuk sektor industri dan transportasi. Pemakaian bahan bakar fosil mempunyai dampak negatif karena menghasilkan emisi gas buang NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, CO, partikel-partikel padat

dan komponen organik volatil (VOC<sub>s</sub>) (Marchetti dan Errazu, 2008). Selain dampak lingkungan, pemakaian bahan bakar fosil yang sangat besar menyebabkan menipisnya cadangan bahan bakar dari fosil yang merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui. Seiring dengan penggunaan bahan bakar fosil yang terus meningkat dan juga dampak negatif terhadap lingkungan yang ditimbulkan karena bahan bakar dari fosil, maka dibutuhkan bahan bakar alternatif sebagai sumber energi yang lebih ramah

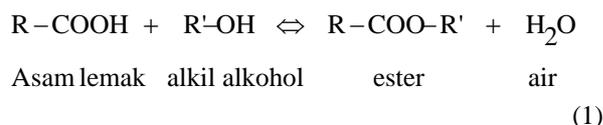
lingkungan dan bisa diperbaharui (Kulkarni dan Dalay, 2006).

Biodiesel merupakan salah satu bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar disel yang dibuat dari sumber yang dapat diperbaharui seperti minyak nabati dan lemak hewan. Dibandingkan dengan bahan bakar fosil, bahan bakar biodiesel mempunyai kelebihan diantaranya bersifat *biodegradable*, *non-toxic*, mempunyai angka emisi CO<sub>2</sub> dan gas sulfur yang rendah dan sangat ramah terhadap lingkungan. (Marchetti dan Errazu, 2008).

Salah satu cara untuk memproduksi biodiesel adalah dengan esterifikasi asam lemak yang terkandung dalam minyak nabati. Komponen terbesar pada minyak nabati adalah trigliserida yang merupakan ikatan asam lemak jenuh dan tak jenuh. Tiap jenis minyak nabati mengandung komposisi asam lemak yang berbeda-beda. Sebagai contoh minyak sawit mengandung asam lemak jenuh dan tak jenuh dalam jumlah yang sama. Kandungan asam lemak terdiri dari asam oleat 42%, asam linoleat 9%, asam palmitat 43%, asam stearat 4%, dan asam miristat 2% (Baileys, 1996). Asam lemak diproduksi dari hidrolisis minyak nabati. Asam lemak dan ester asam lemak adalah produk yang terpenting dari bahan kimia *oleochemical*. Di samping sebagai bahan baku biodiesel, asam lemak juga dapat digunakan sebagai bahan baku berbagai macam produk yaitu sabun, kosmetika, farmasi dan makanan. Minyak sawit adalah produk penting di Indonesia karena biaya produksinya lebih rendah daripada minyak-minyak nabati yang lain. Hal ini membuka peluang pengembangan keuntungan ekonomi dari produk-produk asam lemak dan ester asam lemak.

Berbeda dengan minyak nabati yang mengandung bermacam-macam senyawa trigliserida, penggunaan asam lemak memungkinkan untuk memproduksi ester asam lemak dengan satu jenis senyawa tertentu misalnya hanya ester C<sub>12</sub>-C<sub>16</sub> dan C<sub>18</sub>-C<sub>22</sub>. Produksi ester di dunia pada tahun 1990 sekitar 450.000 ton dan diperkirakan kecepatan kenaikannya sekitar 2,4% per tahun (Hunter *et al*, 1998). Beberapa penggunaan ester asam lemak antara lain digunakan dalam industri cat, kosmetik, sabun, farmasi, makanan, dan biodiesel sebagai bahan bakar untuk mensubstitusi petroleum disel.

Esterifikasi pada dasarnya adalah reaksi yang bersifat reversibel dari asam lemak dengan alkil alkohol membentuk ester dan air adalah sebagai berikut:



Reaksi esterifikasi adalah reaksi endotermis. Proses ini berlangsung dengan katalis asam antara lain H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dan asam sulfonat. Untuk mengarahkan reaksi ke arah produk alkil ester, salah satu reaktan, biasanya alkohol diberikan dalam jumlah yang

berlebihan dan air diambil selama reaksi. Umumnya pengambilan air dilakukan secara kimia, fisika dan pervorasi (Vieville *et al*, 1993).

Selain proses transesterifikasi, sekarang ini telah dikembangkan teknologi pembuatan biodiesel yang lebih efisien yaitu dengan teknologi distilasi reaktif. Teknologi distilasi reaktif merupakan penggabungan antara proses reaksi dan proses pemisahan dalam satu unit proses. Asam oleat dikonversi menjadi produk biodiesel di unit reaksi dengan penambahan alkohol dan katalis, kemudian dimurnikan di unit pemisahan. Dengan penggunaan teknologi distilasi reaktif, metanol yang digunakan juga bisa *directcycle* kembali untuk menjadi reaktan sehingga lebih ekonomis. Penggunaan teknologi distilasi reaktif pada suatu reaksi akan mempercepat reaksi mencapai kesetimbangan. Untuk beberapa proses kimia, distilasi reaktif memberikan beberapa keuntungan yaitu: distilasi reaktif merupakan penggabungan antara reaksi dan pemisahan dalam satu unit proses sehingga produk yang dihasilkan dari distilasi reaktif mempunyai harga konversi yang tinggi, harga kemurnian yang tinggi, selektivitas yang tinggi dan dengan penggunaan distilasi reaktif bisa mengurangi biaya produksi sehingga lebih ekonomis. (Omota *et al*, 2006). Aplikasi teknologi distilasi reaktif untuk produksi biodiesel telah banyak dilakukan diantaranya, Omota *et al* (2006), yang telah mengaplikasikan teknologi distilasi reaktif untuk memproduksi 2-ethylhexyl dodecanoate dengan menggunakan katalis padat, sulfated zirconia. Selain itu aplikasi teknologi reaktif distilasi juga berhasil digunakan dalam proses produksi methyl tert-butyl ether (MTBE), hidrogenasi senyawa aromatik, hidrodosulfurisasi, isobutylene dan etil benzen. (Harmsem, 2007).

Kendala dalam komersialisasi biodiesel saat ini disebabkan karena tingginya bahan baku minyak nabati seperti minyak sawit, minyak bunga matahari, minyak kedelai dan minyak rapeseed. Pemakaian bahan baku asam lemak merupakan alternatif untuk meningkatkan efisiensi produksi biodiesel. Asam oleat merupakan salah satu dari asam lemak yang dapat digunakan sebagai bahan baku alternatif pada proses produksi biodiesel yang memiliki harga yang jauh lebih murah jika dibandingkan dengan minyak nabati. Alternatif proses ini akan mengurangi biaya produksi pembuatan biodiesel dibandingkan jika menggunakan minyak nabati, selain itu juga dengan penggunaan asam oleat menjadi biodiesel bisa meningkatkan nilai guna dari asam oleat itu sendiri.

Penelitian ini bertujuan untuk mengembangkan perancangan teknologi distilasi reaktif dalam produksi biodiesel dari asam oleat dan metanol. Pada penelitian ini dipelajari pengaruh variabel reaksi terhadap konversi asam oleat secara eksperimental dengan alat distilasi reaktif. Variabel proses yang dipelajari antara lain pengaruh temperatur, rasio asam oleat:metanol, konsentrasi katalis dan waktu reaksi terhadap konversi asam oleat .

**METODE PENELITIAN**

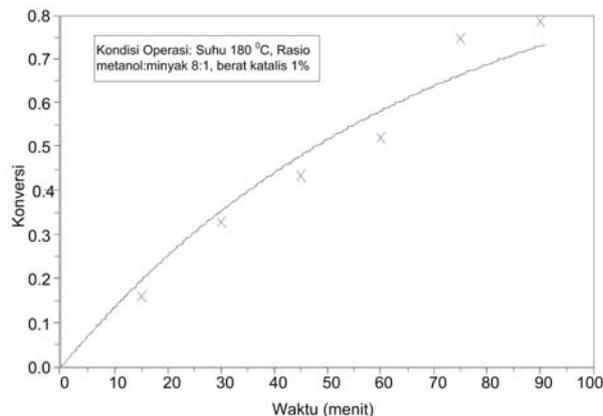
Dalam penelitian ini menggunakan bahan utama yakni asam oleat. Kemurnian asam oleat yang digunakan dalam penelitian ini adalah 99%. Sedangkan bahan kimia yang digunakan dalam penelitian ini adalah metanol pro analisis dengan kemurnian 99% (Merck) dan asam sulfat pro analisis dengan kemurnian 98% (Merck).

Alat distilasi reaktif yang digunakan dalam penelitian ini termasuk jenis *batch reative distillation*. Alat terdiri dari tiga bagian reaktor *batch* yang juga berfungsi sebagai reboiler dan kolom distilasi *packing*. Reaktor yang juga berfungsi sebagai reboiler dilengkapi dengan pemanas dan pengaduk dan termokopel untuk menjaga kestabilan temperatur pada kisaran  $\pm 2^{\circ}\text{C}$  dari temperatur reaksi. Alat distilasi dilengkapi dengan kondensor. Reaktan berupa asam oleat dan metanol dan katalisator dimasukkan dalam reaktor pada temperatur ruang. Kondisi *start up* tercapai saat kondisi reaktor dan distilasi pada temperatur yang diinginkan tercapai. Setelah kondisi operasi yang diinginkan tercapai, sampel diambil pada interval 15 menit, untuk dianalisa kadar biodiesel dan berat biodiesel. Variabel percobaan pada penelitian ini meliputi rasio asam oleat:metanol, temperatur, serta berat katalisator. Produk yang dihasilkan berupa biodiesel dan hasil sampingnya air. Setelah dipisahkan biodiesel dan hasil sampingnya dan sisa reaktan yang tidak bereaksi, kemudian biodiesel dicuci dengan air panas dan dikeringkan (diovon). Biodiesel murni yang dihasilkan dianalisa untuk menentukan konversinya. Hasil biodiesel yang diperoleh juga dianalisa dengan metode ASTM untuk menentukan karakteristik sebagai bahan bakar disel Biodiesel yang telah dihasilkan ini kemudian dianalisa untuk menentukan konversinya. Hasil biodiesel yang diperoleh juga dianalisa dengan metode ASTM untuk menentukan karakteristik sebagai bahan bakar disel.

**HASIL DAN PEMBAHASAN**

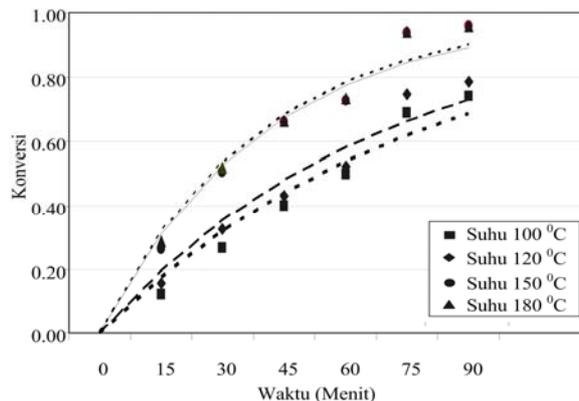
Reaksi katalitis asam oleat dengan metanol dan penambahan katalis asam sulfat dengan metode distilasi reaktif berlangsung dalam sebuah reaktor *batch* distilasi reaktif.

Berdasarkan hasil penelitian (Gambar 1) menunjukkan bahwa harga konversi terus meningkat seiring bertambahnya waktu reaksi. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi maka kontak antara bahan baku dalam proses esterifikasi biodiesel dari asam oleat dan metanol akan semakin lama dan memberikan peluang bahan baku terkonversi menjadi produk sehingga diperoleh harga konversi yang semakin banyak. Akan tetapi pada waktu reaksi 75 menit dan 90 menit kenaikan konversi tidak begitu signifikan bahkan bisa dikatakan hampir konstan hal ini dikarenakan semua bahan baku sudah terkonversi menjadi produk. Harga konversi maksimal dicapai ketika reaksi sudah berlangsung selama 90 menit yakni sebesar 0,9581.



Gambar 1. Perubahan konversi asam oleat dengan semakin lama waktu reaksi, berat katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1%, rasio asam oleat:metanol = 1:8,  $T=180^{\circ}\text{C}$

Gambar 2 menunjukkan bahwa harga konversi semakin meningkat seiring bertambahnya temperatur reaksi.

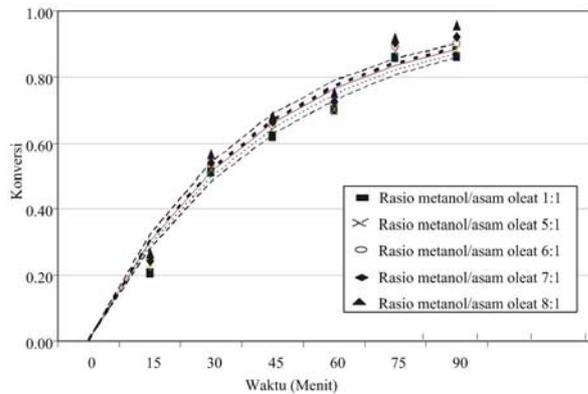


Gambar 2. Pengaruh temperatur reaksi terhadap konversi dengan berat katalis  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1%, rasio metanol/asam oleat 8:1

Pada temperatur  $150^{\circ}\text{C}$  terjadi kenaikan konversi yang sangat tajam dari temperatur sebelumnya, akan tetapi setelah temperatur  $150^{\circ}\text{C}$  kenaikan temperatur tidak begitu besar dan cenderung konstan hal ini dikarenakan semakin lama waktu reaksi konversi tidak lagi bergantung pada bertambahnya temperatur tetapi konversi lebih dipengaruhi oleh kondisi pada saat proses didistilasinya itu sendiri. Harga konversi maksimal dicapai pada saat suhu operasi  $180^{\circ}\text{C}$  yakni sebesar 0,9581.

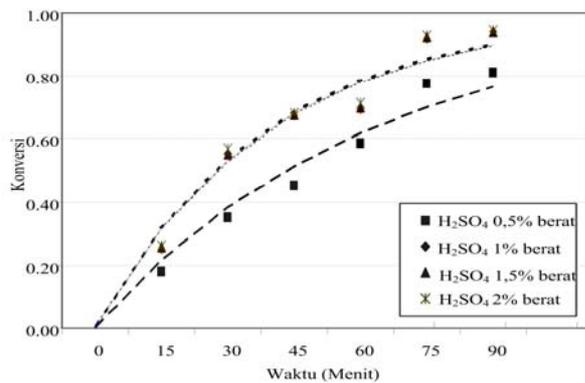
Pada penelitian yang telah dilakukan pengaruh rasio metanol : asam oleat divariasikan antara 1:1 sampai 8:1. Hasil percobaan pengaruh rasio reaktan terhadap konversi asam oleat ditunjukkan pada Gambar 3. Dari hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin banyak metanol yang ditambahkan maka konversi reaksi akan semakin besar, hal ini dikarenakan penambahan metanol berlebih akan menggeser kesetimbangan reaksi kekanan sehingga produk biodiesel yang dihasilkan akan semakin banyak (Wang *et al*, 2007). Konversi maksimum

dicapai pada rasio metanol : asam oleat = 8:1 dengan berat katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% dan pada suhu 180°C yakni sebesar 0,9851.



Gambar 3. Pengaruh rasio asam oleat : metanol terhadap konversi. Suhu reaksi reaksi 180°C, berat katalisator H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1%.

Pengaruh berat katalisator terhadap konversi terlihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh berat katalisator H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (W=% berat terhadap berat asam oleat) terhadap konversi, suhu reaksi 130 °C, rasio metanol:asam oleat =6:1

Peran katalis pada reaksi esterifikasi asam oleat untuk mempercepat laju reaksi pembentukan produk. Pada penambahan katalis 0,5% konversi maksimal yang dicapai sebesar 0,8097, sedangkan pada

penambahan katalis menjadi 1% konversi reaksi meningkat menjadi 0,9410, namun pada penambahan katalis lebih dari 1% perubahan konversi tidak begitu signifikan hal ini kemungkinan disebabkan pada konsentrasi katalisator yang tinggi, pada saat pemisahan biodiesel terhambat oleh banyaknya jumlah katalisator asam sulfat yang ada dalam biodiesel itu sendiri. Pada penambahan katalisator sangat tinggi (>1%) akan diperoleh campuran biodiesel dan asam sulfat yang susah dipisahkan sehingga diperlukan proses pencucian yang berulang-ulang, dan ini akan berpengaruh terhadap kemurnian hasil akhir biodiesel yang diperoleh.

Untuk mengetahui perbandingan antara biodiesel dari asam oleat dari bahan baku minyak nabati maka dilakukan analisa ASTM. Dari hasil penelitian, biodiesel yang diperoleh sudah memenuhi standar biodiesel (Tabel 1) sehingga biodiesel yang diperoleh dapat digunakan sebagai bahan bakar cair pengganti solar. Adapun parameter-parameter uji dari biodiesel tersebut diantaranya adalah: *specific gravity*, *coradson carbon residu*, *viscosity kinematics*, *colour ASTM*, *flash point* dan *gross heating value*. Angka viskositas berperan dalam proses injeksi bahan bakar dari tangki injektor. Dibandingkan dengan petroleum disel, viskositas biodiesel lebih tinggi sehingga angka viskositas harus terkontrol agar penggunaan dalam mesin disel tidak mengalami kendala. *Flash point* adalah angka yang menunjukkan kemudahan terbakar ketika diberikan percikan api. Angka *flash point* biodiesel lebih tinggi daripada petroleum disel sehingga sangat baik karena lebih aman digunakan sebagai bahan bakar disel. Biodiesel mempunyai harga viskositas yang tinggi dan harga flash point yang tinggi, sehingga biodiesel kurang menguntungkan jika digunakan secara langsung dalam mesin motor konvensional. Sehingga untuk bahan bakar motor konvensional penggunaan biodiesel harus dicampur terlebih dahulu dengan petroleum disel dengan perbandingan tertentu (dikenal dengan B10, B20, B30 dan B50). Dengan demikian biodiesel bisa langsung digunakan sebagai bahan bakar motor berbasis petro disel/ mesin konvensional (Canacki *et al*, 2009).

Tabel 1. Hasil Pengujian biodiesel dan perbandingan biodiesel dengan distilasi reaktif dan dari penelitian yang lain dengan esterifikasi konvensional.

No.	Jenis Pegujian	Hasil Biodiesel dengan Reaktif Distilasi penelitian ini	Hasil Biodiesel dari minyak jarak pagar (Knothe, 2006)	Metode Analisis
1.	<i>Specific gravity at 60/60 F</i>	0,8798	0,880	ASTM D 1298
2.	<i>Coradson Carbon Residu, %wt.</i>	0,035	0,025	ASTM D 187
3.	<i>Viscosity kinematics at 40 °C, cSt</i>	4,537	4,2	ASTM D 445
4.	<i>Colour ASTM</i>	0,5	-	ASTM D 1500
5.	<i>Flash Point, °C</i>	172	191	ASTM D 93
6.	<i>Pour point</i>	-16	-	ASTM D 97
7.	<i>Gross Heating Value, Kcal/ltr</i>	9470	-	-

## KESIMPULAN

Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan bahwa faktor-faktor seperti temperatur, waktu reaksi, berat katalis serta perbandingan reaktan sangat berpengaruh terhadap konversi asam oleat. Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan semakin tinggi perbandingan reaktan, berat katalis dan temperatur maka konversi biodiesel yang dihasilkan akan semakin tinggi. Konversi maksimum yang diperoleh sekitar 0,9581 pada kondisi reaksi berat katalis H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1% berat, rasio metanol:asam oleat 8:1 dan suhu reaksi 180<sup>o</sup>C. Selain itu biodiesel dari asam oleat yang dihasilkan dapat digunakan sebagai bahan bakar pengganti petroleum diesel.

## DAFTAR PUSTAKA

- Bailey, (1996), *Bailey's Industrial Oil and Fat Product*, 5<sup>th</sup> ed, Edited by Y.H. Hui, Wiley-Interscience Publication, USA, pp. 57-65
- Canakci, M., (2009), Performance and Combustion Characteristics of a DI Diesel Engine Fueled With Waste Palm Oil and Canola Oil Methyl Esters, *Fuel*, 88, 629-636
- Harmsen, G.J., (2007), Reactive Distillation: The Front-Runner of Industrial Process Intensification a Full Review of Commercial Applications, Research, Scale-up, Design and Operation, *Chemical Engineering and Processing*, 46, 774-780
- He, B.B., Singh, A.P., and Thompson, J.C., (2006), A Novel Continuous-Flow Reactor Using Reactive Distillation for Biodiesel Production, *American Society of Agricultural and Biological Engineers*, 49, 107-112
- Hunter, G.R., Wilkinson, C.H., and Paton, J., (1997), Zinc Acetate in Etherification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 121, 81-86
- Knothe, G., Christopher, A.S., and Ryan, T.W., (2006), Exhaust Emissions of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters, and Alkanes in a New Technology Engine, *Energy & Fuels*. 20, 403-408
- Kulkarni, M.G and Dalai, A.K., (2006), Waste Cooking Oil-An Economical Source for Biodiesel: A Review, *American Society*, 45, 1 2901-2902
- Marchetti, J.M. and Errazu, A.F., (2008), Comparison Of Different Heterogeneous Catalysts And Different Alcohols For The Etherification Reaction Of Oleic Acid, *Fuel*, 87, 3477-3480
- Omota, F., Dimian, A. D., and Rothenberg, G., (2006), The heterogeneous Advantage: Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation, *Catalysis Today*, 40, 26-36
- Saha, B., Chopade, S.P., and Mahajani, S.M., (2006), Recovery of Dilute Acetic Acid through Etherification in a Reactive Distillation Column, *Catalysis Today*, 60, 147-157
- Schoenmakers, H.G. and Bessling B., (2003). Reactive and Catalytic Distillation From An Industrial Perspective, *Chemical Engineering and Processing*, 42, 145-155
- Steinigeweg, S. and Gmehling, J., (1977), N-Butyl Acetate Synthesis via Reactive Distillation: Thermodynamic Aspects, Reaction Kinetics, Pilot-Plant Experiments, and Simulation Studies, *Industrial Engineering, Chemical Research*, 41, 5483-5490
- Vieville, C., Mouloungui, Z., and Gaset, A., (1993), Etherification of Oleic Acid by Methanol Catalyzed by p-Toluenesulfonic Acid and the Cation-exchange Resin K2411 and K1481 I Supercritical Carbon Dioxide, *Industrial Engineering Chemical Research*, 32, 2065-2068
- Vicente G., Martinez, M., and Aracil, J. (2004), Integrated Biodiesel Production: A comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems, *Bioresource Technology*, 92, 297-305
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., and Zhang, Z., (2007), Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion and Management*, 48, 184-188