

ALKOHOLISIS MINYAK JARAK PAGAR DENGAN KATALISATOR ASAM PADAT

Heri Rustamaji^{1*}, Arief Budiman² dan Hary Sulisty²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lampung
Jl. Prof. Dr. Sumantri Brojonegoro No. 1, Bandar Lampung

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada
Jl. Grafika No 2, Yogyakarta 55281

Abstrak

Minyak jarak pagar sangat potensial dikembangkan sebagai sumber energi alternatif pengganti bahan bakar yang berasal dari bahan bakar fosil. Minyak jarak pagar dapat diproses menjadi biodiesel dengan alkoholisis menggunakan katalisator zirkonia tersulfatasi.

Alkoholisis minyak jarak pagar dengan katalisator zirkonia tersulfatasi dilakukan dalam reaktor batch yang dilengkapi dengan pemanas, termokopel, termostat, pengaduk, dan kran pengambil sampel. Reaktor batch diisi dengan minyak jarak pagar, metanol dan katalisator dan selanjutnya reaksi dijalankan selama 120 menit dan sampel diambil setiap selang waktu 15 menit. Variabel yang dipelajari meliputi suhu reaksi dan kecepatan pengadukan.

Konversi reaksi meningkat dengan adanya kenaikan suhu reaksi. Sementara itu, kenaikan kecepatan pengadukan memberikan kenaikan konversi reaksi yang tidak signifikan. Konversi tertinggi yang dicapai adalah 79,65 % pada rasio metanol terhadap minyak 9:1 dan konsentrasi katalis 3% pada suhu reaksi 140°C dengan reaksi selama 120 menit. Sifat-sifat fisis metil ester yang dihasilkan dari transesterifikasi mendekati sifat-sifat minyak diesel, tetapi viskositas kinematis dan residu karbon nilainya masih di atas batas yang ditentukan.

Kata kunci : *Minyak jarak pagar, alkoholisis, katalis asam padat, biodiesel*

1. Pendahuluan

Minyak jarak pagar merupakan salah satu bahan baku utama pembuatan biodiesel yang saat ini menjadi prioritas pemerintah Indonesia. Hal ini karena minyak jarak tidak termasuk minyak pangan (*edibel oil*) sehingga ketersediaannya lebih terjamin dibandingkan minyak pangan, seperti minyak sawit, minyak kedelai dan lainnya.

Penelitian alkoholisis minyak jarak pagar pernah dilakukan, akan tetapi selama ini masih menggunakan katalisator basa atau asam cair (Widiono, 1995 ; Junaedi, 1985 ; Tiwari dkk., 2007; Berchmans dan Hirata, 2008). Perlu dicatat bahwa alkoholisis menggunakan katalisator cair memiliki kelemahan dalam hal pemisahan dan pemurnian produk.

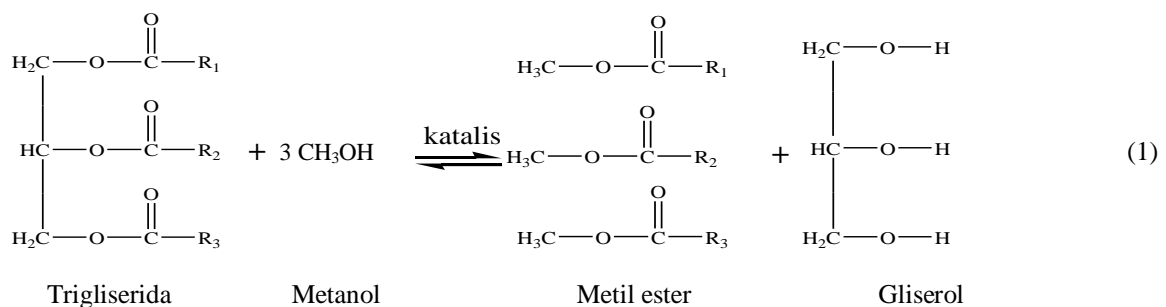
Penggunaan katalisator asam padat dalam pembuatan biodiesel dipilih untuk mengatasi kekurangan sifat katalisator basa cair seperti pembentukan sabun, terjadinya korosi, penggunaan air berlebih dalam pencucian, dan kebutuhan energi pada proses pemisahan (Suwannakarn dkk., 2009). Katalisator ini dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel dari minyak nabati dengan kandungan asam lemak bebas tinggi (Kulkarni dkk., 2006; Garcia dkk., 2009). Katalisator asam padat yang ideal untuk pembuatan biodiesel harus memiliki stabilitas suhu tinggi, situs asam kuat yang banyak, pori yang besar, permukaan hidrofobik dan harga murah (Loteri dkk., 2005).

Menurut Kiss dkk. (2006), oksida asam padat non-organik seperti zeolit dan asam niobik memiliki situs asam yang rendah dan aktivitasnya mudah hilang pada kondisi suhu tinggi. Sementara itu, menurut Kawashima dkk. (2009) katalisator zeolit dan asam niobik memiliki ukuran diameter pori yang kecil (1,4-1,7 nm) sehingga kurang cocok untuk pembuatan biodiesel karena pembatasan difusi molekul trigliserida yang besar dengan ukuran molekul 2 nm sampai 4 nm. Resin penukar asam kuat seperti Amberlyst-15 dan Nafion-NR50 memiliki grup asam sulfonat berlimpah, namun resin ini menunjukkan stabilitas suhu yang rendah (Kulkarni dkk., 2006). Zirkonia tersulfatasi merupakan katalisator asam padat yang efisien untuk reaksi alkoholisis (Jitputti dkk., 2006; Kiss dkk., 2006; Garcia dkk., 2008; Swannakarn dkk., 2009), namun memiliki kekurangan yakni harganya mahal dan membutuhkan suhu tinggi untuk kalsinasi dan reaktivasi.

Totalitas reaksi alkoholisis dipengaruhi beberapa parameter antara lain; perbandingan pereaksi, suhu reaksi dan katalisator serta kecepatan pengadukan. Menurut Ma dan Hanna (1999) perbandingan pereaksi metanol-minyak tergantung katalisator yang digunakan. Perbandingan optimum untuk alkoholisis dengan

katalisator basa homogen adalah 6:1. Pengaruh suhu terhadap laju reaksi juga ditentukan oleh katalisator yang dipakai. Alkoholisis dengan katalisator basa berlangsung pada suhu yang mendekati titik didih normal alkohol, jika dipakai katalisator asam, reaksi mencapai 100°C, dan tanpa katalisator reaksi berlangsung pada suhu di atas 250°C (Kirk dan Othmer, 1998). Alkoholisis dengan katalisator asam padat memerlukan kondisi suhu yang lebih tinggi dan perbandingan pereaksi metanol-minyak yang lebih tinggi, tetapi pembentukan sabun dengan asam lemak bebas yang ada dapat dicegah (Loteri dkk., 2005; Garcia dkk., 2008).

Pada reaksi alkoholisis dengan katalisator homogen untuk menghilangkan tahanan antarfasa minyak dengan alkohol dilakukan pengadukan yang cukup cepat di atas 600 rpm (Noureddini dan Zhou, 1997; Vicente dkk., 2005). Sementara itu, untuk reaksi dengan katalisator padat untuk menghilangkan tahanan antara fasa dilakukan dengan kecepatan pengadukan sekitar 700-1250 rpm (Veljkovic dkk., 2009). Reaksi alkoholisis berjalan dapat balik (*reversibel*). Reaksi yang terjadi dapat dituliskan dengan persamaan berikut:



Kebutuhan stoikimetris alkohol terhadap minyak adalah 3:1 dan biasanya digunakan alkohol berlebih untuk mendorong kesetimbangan ke sisi produk.

Penelitian ini mempelajari pengaruh suhu reaksi dan kecepatan pengadukan terhadap konversi reaksi alkoholisis minyak jarak pagar dengan metanol menggunakan katalisator zirkonia tersulfatasi dan mendapatkan sifat fisis metil ester yang dihasilkan.

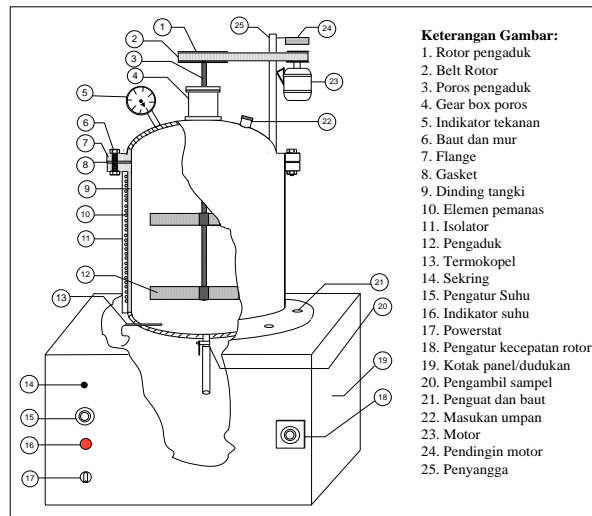
2. Metodologi

2.1 Bahan

Minyak jarak pagar diperoleh dari Grobogan, Jawa Tengah dan setelah dianalisis memiliki rapat massa 0,911 g/cm³, ekuivalen asam lemak bebas 0,0173 mgek/g minyak, ekuivalen asam lemak total 3,61 mgek/g minyak, viskositas kinematis 44,47 cSt dan kandungan air 0,1 % v/v. Metanol (CH₃OH) yang digunakan memiliki kemurnian 99,99% dan densitas 0,79 g/cm³. Zirkonia oksiklorida (ZrOCl₂·8H₂O) dan Amonium sulfat (NH₄)₂SO₄, digunakan untuk pembuatan katalis yang masing-masing diperoleh dari CV. Alfa Kimia, Yogyakarta.

2.2 Alat

Reaktor yang digunakan berupa outoklaf yang dilengkapi dengan pemanas, pengaduk, termokopel, manometer dan kran pengambil sampel. Rangkaian alat transesterifikasi disajikan pada Gambar 1.



Gambar 1. Rangkaian alat reaktor

2.3 Jalan Penelitian

2.3.1 Preparasi Katalisator

Katalisator zirkonia tersulfatasi dibuat dengan prosedur seperti yang dijelaskan oleh Sun dkk. (2005) yaitu $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dan $(NH_4)_2SO_4$, dengan perbandingan molar tertentu dicampur kemudian digerus. Setelah didiamkan beberapa jam pada suhu ruangan di udara kemudian sampel dikalsinasi.

2.3.2 Reaksi Alkoholisis

Minyak jarak pagar, metanol dan katalisator dimasukkan ke dalam reaktor kemudian ditutup rapat. Suhu diatur dengan memutar alat penunjuk kecepatan pemanas sesuai dengan yang diinginkan. Setelah suhu tercapai, kecepatan pengadukan diatur dengan memutar alat penunjuk kecepatan pengaduk sesuai dengan yang diinginkan. Reaksi dijalankan selama 120 menit, disertai dengan pengambilan sampel setiap 15 menit.

2.4 Analisis Hasil

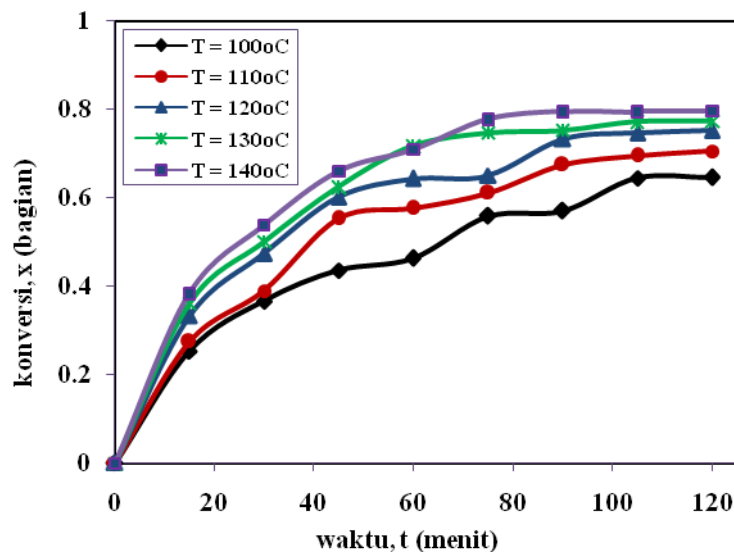
Analisis gliserol dilakukan dengan metode titrasi iodometri-asam periodat (AOCS CA 14-56 atau ASTM D-6584, FBI-A02-03). Metode ini digunakan untuk menentukan kadar gliserol total dan gliserol bebas dalam biodiesel. Konversi minyak menjadi etil ester dihitung dengan neraca massa gliserol awal dalam minyak dan gliserol yang terbentuk.

3. Hasil dan Pembahasan

Pada penelitian ini dipelajari pengaruh suhu reaksi dan kecepatan pengadukan. Sementara variabel lain dijaga tetap, yaitu perbandingan pereaksi metanol-minyak 9:1 mgek/mgek dan ukuran diameter katalisator adalah 0,088 mm.

3.2 Pengaruh Suhu Reaksi

Pengaruh suhu reaksi dipelajari pada 100, 110, 120, 130 dan 140°C. Hubungan antara konversi dengan waktu pada berbagai suhu reaksi disajikan pada Gambar 2.



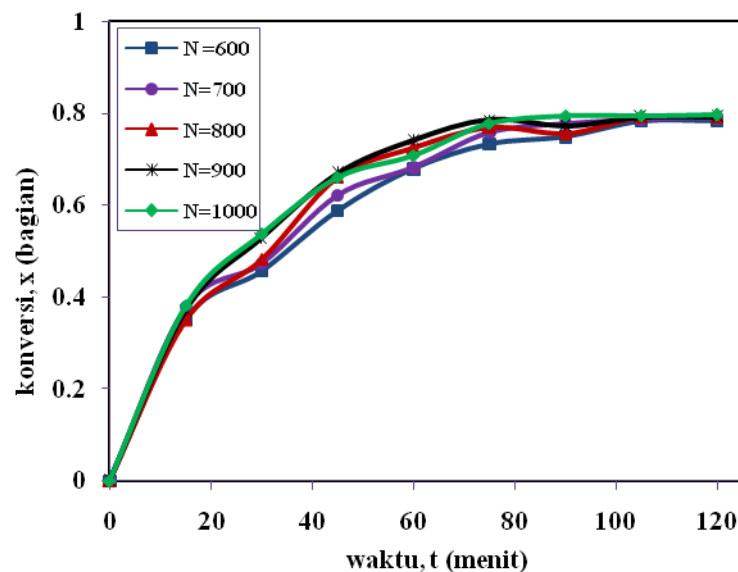
Gambar 2. Hubungan konversi dengan waktu

Dari Gambar 2 terlihat bahwa semakin tinggi suhu reaksi, konversi reaksi semakin tinggi karena molekul yang bergerak di dalam larutan memiliki sejumlah tertentu energi potensial dalam ikatan-ikatan mereka dan sejumlah energi kinetik dalam gerakan mereka. Dengan pemanasan atau menaikkan suhu, molekul memperoleh tambahan energi kinetik, lebih sering terjadi tumbukan dan lebih bertenaga, dan mengubah energi kinetik menjadi energi potensial.

Agar bereaksi, molekul-molekul yang bertumbukan itu harus mengandung cukup energi potensial untuk mencapai keadaan transisi pada saat bertumbukan dan terjadi pematihan ikatan. Energi yang harus dimiliki molekul untuk melewati keadaan transisi ini merupakan energi aktivasi, sehingga semakin besar energi potensial yang dimiliki molekul akibat pemanasan atau kenaikan suhu, semakin mudah molekul melewati keadaan transisi dan reaksi yang terjadi semakin cepat.

3.2 Pengaruh Kecepatan Pengadukan

Pengaruh kecepatan pengadukan terhadap konversi reaksi dipelajari pada 600-1000 rpm. Hubungan antara konversi dengan waktu pada berbagai kecepatan pengadukan ditunjukkan Gambar 3.



Gambar 3. Hubungan konversi dengan waktu

Dari Gambar 3 di atas terlihat bahwa kenaikan konversi reaksi pada kecepatan pengadukan 600 rpm sampai 1000 rpm tidak signifikan, hal ini menunjukkan bahwa kenaikan kecepatan pengadukan dari 600 sampai 1000 rpm memiliki pengaruh yang sangat kecil atau hampir tidak berpengaruh terhadap kenaikan laju reaksi secara keseluruhan.

3.3 Hasil Pengujian Sifat Fisis Metil Ester

Hasil pengujian sifat fisis metil ester dibandingkan dengan spesifikasi minyak diesel dan solar disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Sifat fisis metil ester dan spesifikasi minyak diesel dan solar

Sifat Fisis	Metode ASTM	Metil Ester	Minyak Diesel	Minyak Solar
<i>Specific Gravity at 60/60°F</i>	D 1298-07	0,882	0,84-0,92	0,82-0,87
<i>Kinematic Viscosity at 100°F cSt</i>	D 445-07	12,76	1,6-5,8	1,6-5,8
<i>Pour Point, °F</i>	D 97-07	27	Max. 65	Max. 65
<i>Flash Point, °F</i>	D 93-07	425	Min. 150	Min. 150
<i>Conradson Carbon Residue, %wt</i>	D189-07	0,58	Max 1	Max. 0,1
<i>Colur ASTM</i>	D 1500-07	2,0	6	3
<i>Caloric value, cal/g</i>	Calorimeter	9.570	10.080	10.160-11.000

Tabel 1 menunjukkan bahwa sifat fisis metil ester secara umum memenuhi spesifikasi minyak diesel dan solar. Nilai residu karbon dan viskositas kinematis metil ester belum bisa memenuhi kriteria biodiesel, sehingga diperlukan perlakuan lebih lanjut terhadap metil ester minyak jarak pagar agar diperoleh biodiesel yang memenuhi persyaratan yang telah ditetapkan. Hasil analisis viskositas kinematis menunjukkan bahwa sampai dengan pencampuran 20% atau B20, nilai viskositas masih memenuhi kriteria minyak solar. Sementara itu, nilai kalor metil ester minyak jarak pagar lebih rendah dari minyak diesel dan minyak solar. Nilai kalori ini diperlukan karena dapat digunakan untuk menghitung jumlah konsumsi bahan bakar minyak yang dibutuhkan untuk suatu mesin dalam suatu periode tertentu.

4. Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar menjadi biodiesel dapat berlangsung menggunakan katalisator zirkonia tersulfatasi.
2. Konversi tertinggi yang dicapai pada penelitian ini adalah 79,65% pada konsentrasi katalisator 3% berat minyak, perbandingan pereaksi metanol-minyak 9:1 mgek/mgek, suhu reaksi 140°C, ukuran diameter katalisator 0,088 mm dalam waktu 120 menit.
3. Hasil analisis sifat fisis metil ester dengan metode ASTM menunjukkan bahwa sifat fisis metil ester hasil reaksi transesterifikasi mendekati sifat fisis minyak diesel tetapi viskositasnya masih di atas batas yang ditentukan. Pencampuran antara metil ester minyak jarak pagar dengan solar menunjukkan bahwa hasil viskositas kinematis yang memenuhi persyaratan untuk digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel adalah sampai B20.

Datar Pustaka

Berchmans, H.J. and Hirata, S., (2008), "Biodiesel Production from Crude *Jatropha Curcas* L. Seed Oil With A High Content Of Free Fatty Acids", *Bioresour. Technol.*, 99, hal. 1716–1721.

Garcia C.M., Teixeira, S., Marciniuk, S.L., and Schuchardt, U., (2008), "Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Sulfated Zirconia", *Bioresour. Technol.*, 99, hal. 6608–6613.

Junaedi, P., (1985), "Alkoholisis Minyak Jarak Pagar dengan Katalisator Natrium Hidroksid pada Tekanan di atas Satu Atmosfir", Laporan Penelitian Laboratorium Proses Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta.



Kirk, R.E. and Othmer, D.F., (1998), "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 9, 4rd ed, John Wiley and Sons, New York.

Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., and Goodwin, J.G., (2005), "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, hal. 5353-5363

Ma, F., and Hanna, M.A., (1999), "Biodiesel Production: A Review", *Bioresour. Technol.*, 70, hal. 1-15.

Noureddini, H. and Zhu, D., (1997), " Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", *JAACS*, 74, hal. 1457-1463.

Sun, Y., Ma, S., Du, Y., Yuan, L., Wang, S., Yang, J., Deng, F., and Xiao, F.S., (2005), "Solvent Free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Bronsted Acidic Sites from a Simple Calcinations", *J. Phys. Chem. B.*, 109, hal. 2567–2572.

Tiwari, A.K., Kumar, A., and Raheman, H., (2007), "Biodiesel Production from Jatropha Oil (Jatropha curcas) with High Free Fatty Acids: An Optimized Process", *Biomass and Bioenergy*, 31, hal. 569–575.

Veljkovic , V.B., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., and Skala, D.U., (2009), "Kinetics of Sunflower oil Methanolysis Catalyzed by Calcium Oxide", *Fuel*, 88, hal. 1554–1562.

Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., and Esteban, A., (2005), "Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, hal. 5447–5454.

Widiono, B., (1995), "Alkoholisis Minyak Biji Jarak dalam Reaktor Kolom Berpuls Secara Sinambung ditinjau dari Segi Kinetika", Laporan Penelitian, Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta.