

Faktor-Faktor yang Mempengaruhi Produksi Biodiesel dari Minyak Sawit Mentah Menggunakan Katalis Padat Kalsium Karbonat yang Dipijarkan

Amir Awaluddin¹⁾, Saryono, Sri Nelvia, dan Wahyuni

Jurusan Kimia, FMIPA, Universitas Riau, Pekanbaru, 28293

Diterima 08-01-2008

Disetujui 12-12-2008

ABSTRACT

The demand for petroleum has increased recently due to the increase of world population, industries and transportation. Biodiesel (fatty acids methyl esters) has become attractive because of high price of petroleum, limited recourses of crude oil, and environmental concerns. Most biodiesel is produced by transesterification of triglycerides of refined/edible type oils using methanol and homogeneous catalyst such NaOH and KOH. The use of heterogeneous calcined CaCO_3 catalyst, has advantages such as the ease of phase separation between catalyst and biodiesel. This paper presents factors affecting the synthesis of biodiesel from crude palm using the calcined CaCO_3 catalyst. The synthesis is carried out by two steps, the acid-catalyzed pre-esterification of free-fatty acid and followed by base-catalyzed transesterification of triglycerides. A study of optimizing the reaction condition of the esterification followed by transesterification of crude palm oil (CPO) is performed to obtain maximum production of biodiesel. Under conditions of catalyst calcination temperature of 900°C , reactor time of 1.5 hours, catalyst dosage of 1,5%, reaction temperature of 70°C and methanol/oil molar ratio of 9 : 1, the oil conversion is 74,6%. The as-synthesized biodiesel meets the requirements of Indonesian National Standard (SNI) for biodiesel.

Keywords: Biodiesel, calcined calcium carbonate, esterification, heterogeneous catalyst, transesterification

PENDAHULUAN

Sejak lima tahun terakhir Indonesia mengalami penurunan produksi minyak nasional yang disebabkan menurunnya secara alamiah (*natural decline*) cadangan minyak pada sumur-sumur yang berproduksi. Di lain pihak, pertambahan jumlah penduduk telah meningkatkan kebutuhan sarana transportasi dan aktivitas industri yang berakibat pada peningkatan kebutuhan dan konsumsi Bahan Bakar Minyak (BBM) Nasional. Untuk memenuhi kebutuhan BBM tersebut, pemerintah mengimpor sebagian BBM. Dilihat dari jenis BBM yang diimpor, minyak solar merupakan volume impor terbesar setiap tahunnya. Besarnya ketergantungan Indonesia pada BBM impor semakin memberatkan pemerintah ketika harga minyak dunia terus meningkat dan semakin besarnya subsidi yang harus diberikan pemerintah terhadap harga BBM (Shintawaty 2006).

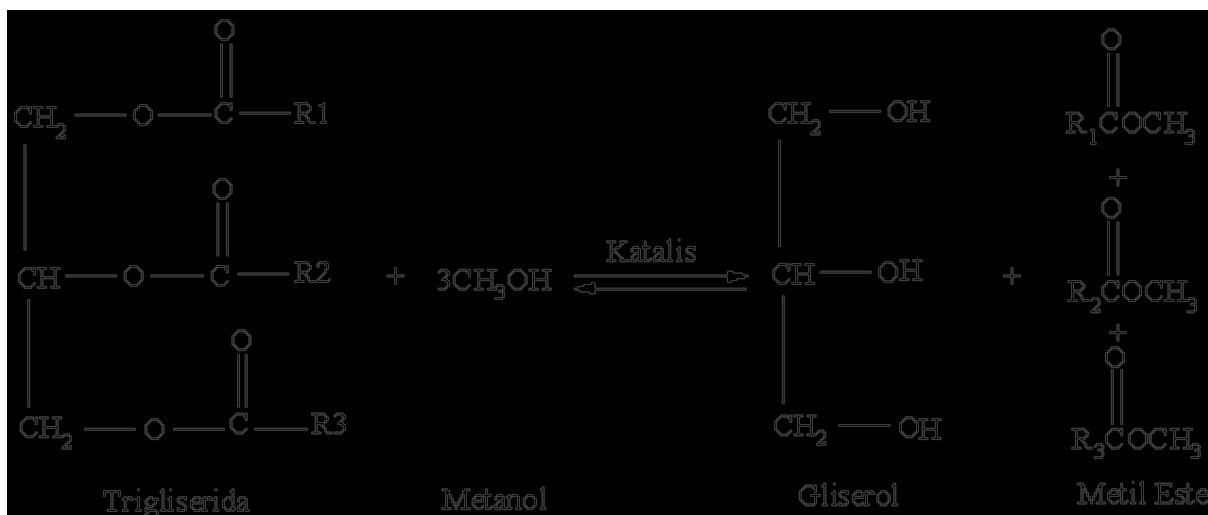
Melihat kondisi tersebut, pemerintah telah mengumumkan rencana untuk mengurangi ketergantungan Indonesia pada BBM, dengan

meluncurkan Peraturan Presiden Republik Indonesia Nomor 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional untuk mengembangkan sumber energi alternatif sebagai pengganti BBM. Pemerintah juga telah memberikan perhatian serius untuk pengembangan bahan bakar nabati (*biofuel*) ini dengan menerbitkan Instruksi Presiden No 1 Tahun 2006 tertanggal 25 Januari 2006 tentang Penyediaan dan Pemanfaatan Bahan Bakar Nabati (*Biofuel*) (Prihandana *et al*, 2006).

Salah satu bahan bakar nabati yang sangat potensial untuk dikembangkan adalah biodiesel. Biodiesel atau FAME (*fatty acid methyl ester*) dapat dihasilkan dari minyak nabati atau lemak hewani yang diubah melalui proses transesterifikasi dengan mereaksikan minyak dan metanol dengan bantuan katalis basa kuat NaOH atau KOH (Prihandana *et al*, 2006). Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dengan metanol ditunjukkan pada Gambar 1.

Beberapa bahan baku yang dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel antara lain kelapa sawit, kedelai, bunga matahari, jarak pagar, tebu dan beberapa jenis tumbuhan lainnya. Dari beberapa bahan baku tersebut di Indonesia yang mempunyai prospek untuk diolah

*Telp./Fax: 081365653396
Email: Amirawaluddin01@gmail.com



Gambar 1. Reaksi transesterifikasi trigliserida dan metanol

menjadi biodiesel adalah kelapa sawit dan jarak pagar. Di antara kedua sumber tersebut, prospek kelapa sawit lebih besar untuk pengolahan secara besar-besaran karena tanaman jarak masih dalam taraf penelitian skala laboratorium untuk budidaya dan pengolahan. Dari data yang diperoleh Dinas Perkebunan Provinsi Riau, luas kebun kelapa sawit Riau pada tahun 2005 adalah 1.392.232,74 Ha dan sampai saat ini terus berkembang jadi dapat dikatakan bahwa kelapa sawit merupakan bahan baku yang paling siap dan menjanjikan untuk biodiesel (Rahayu 2006). Upaya untuk membuat biodiesel dari minyak kelapa sawit secara ekonomi saat ini (Oktober 2008) sangat memungkinkan karena harga tandan buah segar yang sangat rendah yaitu Rp200,-/kg.

Dalam produksi biodiesel umumnya digunakan katalis homogen seperti larutan NaOH atau KOH, meskipun katalis heterogen dan enzim juga dapat digunakan. Katalis homogen memiliki kelemahan yaitu proses pemisahannya dari biodiesel yang relatif kompleks sehingga akan meningkatkan biaya produksi. Di samping itu, katalis homogen seperti NaOH yang sering digunakan sangat higroskopis sehingga menyulitkan dalam penanganannya. Untuk mengatasi hal itu, pada penelitian ini dipelajari pengaruh kalsinasi katalis heterogen CaCO_3 (kalsium karbonat) untuk produksi biodiesel. Penggunaan CaCO_3 sebagai katalis sangat menguntungkan karena ketersediaannya yang sangat melimpah. Katalis heterogen seperti CaCO_3 dapat menurunkan harga produksi, proses pemisahannya sangat mudah sehingga hasil ester dan gliserol yang didapat memiliki kualitas yang tinggi (Di Serio *et al*, 2007).

Pada penelitian ini bahan baku minyak yang digunakan untuk pembuatan biodiesel adalah CPO (*Crude Palm Oil*) yang direaksikan dengan metanol menggunakan katalis heterogen CaCO_3 yang dikalsinasi pada suhu 900°C . Untuk memperoleh produksi biodiesel yang maksimal dilakukan optimasi waktu reaksi, temperatur reaksi, jumlah katalis, jumlah metanol dan temperatur kalsinasi katalis. Biodiesel yang dihasilkan dikarakterisasi sesuai standar mutu biodiesel untuk bahan bakar seperti kandungan air, bilangan asam, viskositas, berat jenis dan titik nyala.

BAHAN DAN METODE

Bahan utama yang digunakan pada penelitian ini adalah minyak sawit mentah (CPO), diperoleh dari PTPN V, Iso Propil Alkohol (IPA) 96%, Indikator Phenolptalein, Indikator Mureksid, Kalsium Karbonat (CaCO_3), metanol, H_2SO_4 , KOH 0.1 N, aseton, kertas saring whatman 42, dan akuades.

Alat yang digunakan pada penelitian ini adalah *hot plate stirer*, neraca analitik, biuret dan statip, cawan porselen, oven, furnace, desikator, labu leher tiga, kondensor, viskometer *Ostwald*, piknometer, pengaduk mekanik, termometer, pipet tetes, corong pemisah, stop watch, sumbat gabus, alat penentu titik nyala (*tag closed tester*) merk Koehler model K14670, *centrifuge*, dan peralatan gelas di laboratorium.

Pelaksanaan Penelitian. Biodiesel disintesis dari 100 g sampel CPO yang dimasukkan ke dalam labu dan dipanaskan di atas titik didih air $\pm 105^\circ\text{C}$ selama 1 jam dengan pengadukan. Suhu kemudian diturunkan

sampai 50°C dan ditambahkan H_2SO_4 dan metanol, temperatur diatur pada 70°C dan diaduk dengan pengaduk mekanik selama 3 jam. Campuran dimasukkan ke dalam corong pisah dan dicuci dengan air panas (suhu 50°C). Air cucian bagian bawah dibuang dan minyak di masukkan kembali ke dalam labu untuk proses selanjutnya.

Sampel hasil esterifikasi dimasukkan ke dalam labu dan dipanaskan di atas titik didih air $\pm 105^\circ C$ selama 1 jam. Pada tempat terpisah dilarutkan katalis $CaCO_3$ yang telah dikalsinasi pada suhu 900°C dalam metanol. Setelah temperatur diturunkan sampai 50°C, tambahkan campuran katalis dan metanol ke dalam labu dan diaduk selama waktu yang telah ditentukan. Cairan hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah dan dijaga pada temperatur kamar selama semalam sehingga akan terbentuk dua lapisan. Dilakukan pengulangan perlakuan untuk variasi molar metanol (1 : 6, 1 : 9, 1 : 12), konsentrasi katalis $CaCO_3$ (0.5%, 1%, 1.5%), waktu reaksi (0.5, 1, 1.5, 2 jam), temperatur reaksi (60°C, 70°C, 80°C) dan temperatur kalsinasi katalis pada 900°C.

Biodiesel mentah yang dihasilkan dicuci dengan air panas (50°C) sebanyak volume biodiesel (1 : 1). Campuran biodiesel dan air digojong selama 5 menit. Campuran didiamkan sehingga air akan berkumpul di bawah dan berubah menjadi keruh sedangkan bagian atas merupakan biodiesel. Campuran tersebut kemudian dipisahkan.

Biodiesel maksimum yang diperoleh dikarakterisasi sifat fisika dan kimianya yaitu kandungan air, bilangan asam, massa jenis, viskositas dan titik nyala kemudian dibandingkan dengan standar mutu untuk bahan bakar biodiesel.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Langkah awal terhadap sampel CPO (*Crude Palm Oil*) adalah menentukan kandungan asam lemak bebas dan kandungan air (Tabel 1). Keberhasilan produksi biodiesel sangat ditentukan oleh besarnya kandungan air dan asam lemak bebas dari bahan baku yang digunakan. Kandungan air merupakan faktor yang lebih dominan bila dibandingkan dengan kandungan asam lemak bebas minyak, karena air dapat mengakibatkan terjadinya hidrolisis dari minyak menjadi asam lemak bebas. Air juga dapat mengakibatkan terjadi hidrolisis terhadap biodiesel menjadi asam lemak bebas.

Tabel 1. Hasil penentuan asam lemak bebas dan kandungan air dari sampel CPO

No.	Parameter	Kandungan (%)
1.	Kandungan asam lemak bebas	3,72
2.	Kandungan air	0,37

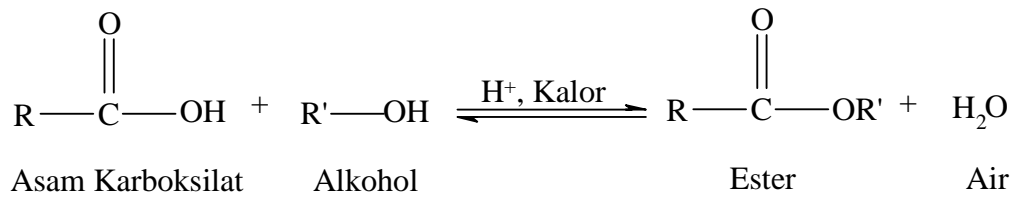
Besarnya kandungan air pada minyak harus lebih kecil dari 0,06% sedangkan besarnya kandungan asam lemak bebas harus kecil (0,5-1%) (Ma & Hanna 1999). Jika kandungan asam lemak bebas terlalu tinggi dalam minyak, maka akan terjadi reaksi antara katalis basa dengan asam lemak bebas membentuk sabun sehingga kerja dari katalis menjadi tidak efektif. Sabun juga menyulitkan proses pemisahan antara biodiesel dengan gliserol (Haryanto 2002).

Data yang diperoleh pada Tabel 1 menunjukkan bahwa CPO memiliki kandungan asam lemak bebas yang cukup tinggi yaitu 3,72%. Oleh sebab itu harus dilakukan proses pendahuluan untuk menurunkan kandungan asam lemak bebas CPO. Menurut Serio *et al.*, (2005), salah satu cara untuk menurunkan kadar asam lemak bebas adalah melalui proses esterifikasi, yaitu dengan menambahkan katalis asam (H_2SO_4) ke dalam sampel. Asam lemak bebas yang terdapat pada minyak akan diubah menjadi ester seperti tertera pada reaksi Gambar 2.

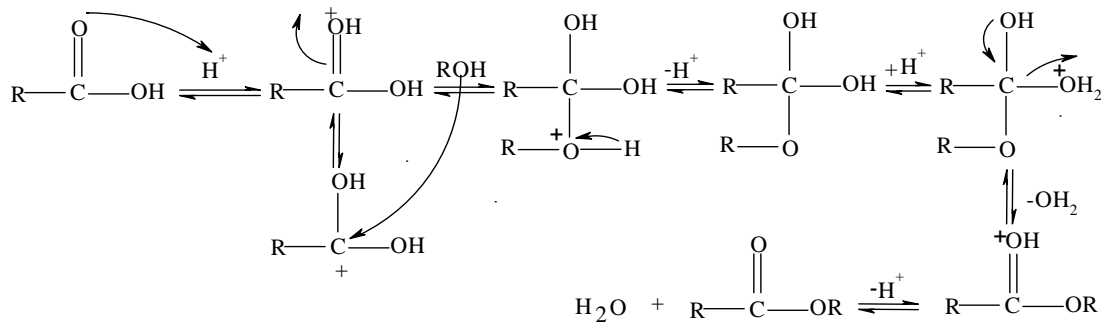
Kandungan air sampel CPO diperoleh sebesar 0,367% sehingga harus diturunkann dengan mendidihkan CPO di atas titik didih air pada suhu 105°C selama ± 1 jam. Reaksi esterifikasi dilakukan setelah kadar air diturunkan.

Ada beberapa faktor yang sangat menentukan untuk meningkatkan produksi biodiesel yaitu temperatur reaksi, waktu reaksi, konsentrasi metanol, dan konsentrasi katalis. Pada penelitian ini dilakukan variasi temperatur reaksi dari 60-80°C, waktu reaksi 0,5-2,0 jam, konsentrasi katalis CaO 0,5-2,0% dan konsentrasi molar metanol terhadap minyak 6 : 1, 9 : 1, dan 12 : 1.

Untuk meningkatkan produksi biodiesel melalui proses transesterifikasi, maka temperatur reaksi divariasikan mulai dari 60°C, 70°C dan 80°C dengan waktu reaksi 1,5 jam, konsentrasi kalsium oksida 1,5% dan konsentrasi molar metanol terhadap sampel minyak 6 : 1. Hasil esterifikasi kemudian dilanjutkan untuk proses transesterifikasi.



Gambar 2. Reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol



Gambar 3. Mekanisme reaksi esterifikasi asam karboksilat dengan alkohol.

Produksi biodiesel maksimum diperoleh pada temperatur 70°C sebesar 68,09%, sedangkan perolehan biodiesel dari minyak jarak pagar yang dilakukan oleh Huaping *et al.*, (2006) mencapai 92,3% pada temperatur yang sama. Hal ini mungkin disebabkan oleh perbedaan kemurnian dari bahan baku yang digunakan. Gambar 3 menunjukkan peningkatan perolehan biodiesel yang menggunakan variasi temperatur dari 60°C ke 80°C. Jika temperatur reaksi ditingkatkan setelah kondisi optimum tercapai, kenaikan temperatur reaksi tidak menambah perolehan biodiesel.

Penurunan produksi biodiesel di atas suhu 70°C disebabkan sebagian metanol telah menguap pada suhu > 70°C (titik didih metanol 70°C) sehingga jumlah metanol yang bereaksi dengan minyak juga menjadi berkurang.

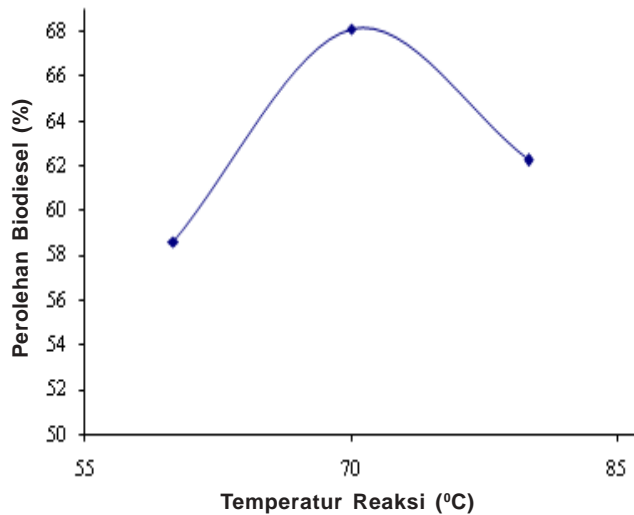
Untuk mempelajari pengaruh waktu reaksi terhadap produksi biodiesel maka dilakukan variasi waktu reaksi pada 0.5, 1.0, 1.5, dan 2 jam dengan menjaga variabel-variabel lain konstan. Gambar 5 menunjukkan hasil biodiesel optimum pada waktu 1,5 jam dengan perolehan biodiesel sebesar 74,17%. Dibandingkan dengan waktu reaksi menggunakan katalis homogen, penggunaan katalis heterogen CaCO₃ memerlukan waktu reaksi yang lebih lama untuk memperoleh biodiesel. Hal ini disebabkan karena masing-masing pereaksi harus teradsorpsi terlebih dahulu pada permukaan katalis heterogen yang diikuti peristiwa difusi. Kedua proses ini memerlukan waktu

yang relatif lama sehingga reaksi kimia menggunakan katalis heterogen selalu lebih lama dibandingkan dengan katalis homogen. Namun, penggunaan katalis heterogen lebih menguntungkan karena mudahnya pemisahan katalis dari produk biodiesel (Huaping *et al.*, 2006).

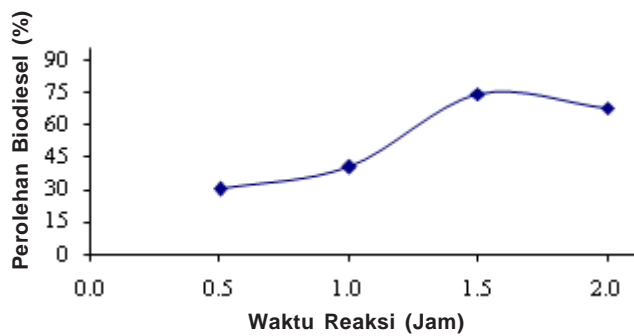
Untuk mempelajari pengaruh konsentrasi katalis terhadap produksi biodiesel maka dilakukan variasi konsentrasi katalis yaitu 0.5, 1.0, 1.5, dan 2.0% dengan konsentrasi molar metanol terhadap sampel 6 : 1, waktu reaksi 1,5 jam dan suhu reaksi 70°C tetap konstan selama proses transesterifikasi.

Hasil perolehan biodiesel maksimum sebesar 73,65% (Gambar 6) yaitu pada konsentrasi katalis 1,5%. Foon *et al.*, (2004) menggunakan bahan baku CPO dan katalis homogen NaOH dengan perolehan biodiesel 99%. Penelitian yang dilakukan Huaping *et al.*, (2006) menggunakan katalis CaO diperoleh hasil optimum sebesar 92,3% dengan konsentrasi katalis CaO 1,5% dan waktu reaksi 1,5 jam. Hasil ini menunjukkan bahwa penggunaan katalis homogen dapat lebih meningkatkan produktivitas biodiesel dibandingkan katalis homogen. Katalis homogen memungkinkan tiap-tiap reaktan memiliki energi yang cukup untuk bereaksi sehingga terbentuk produk.

Untuk optimalisasi penggunaan metanol, maka dilakukan variasi molar metanol terhadap minyak, yaitu 6 : 1, 9 : 1 dan 12 : 1 dengan tetap menjaga variabel lain konstan selama proses transesterifikasi



Gambar 4. Pengaruh temperatur reaksi terhadap hasil perolehan biodiesel.



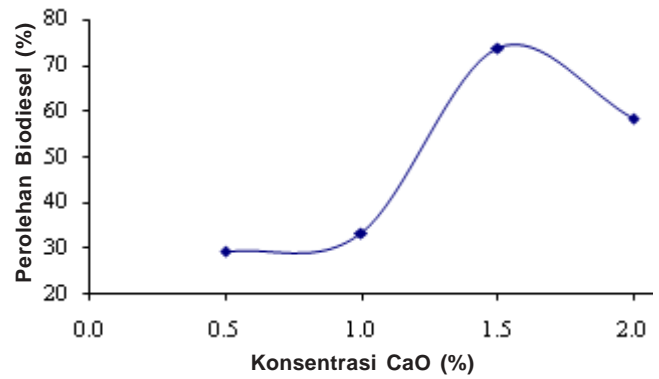
Gambar 5. Pengaruh waktu reaksi vs hasil perolehan biodiesel.

Tabel 2. Karakteristik biodiesel hasil penelitian.

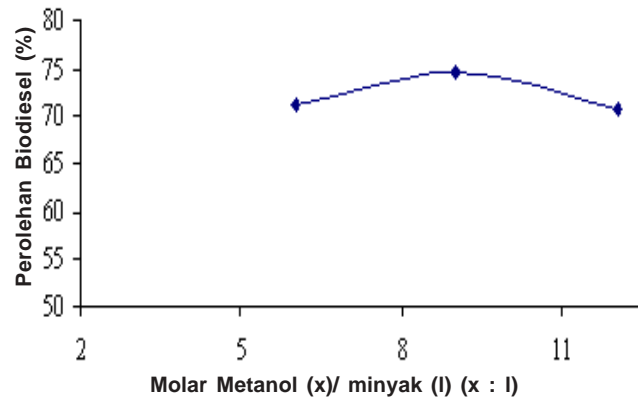
No.	Parameter	Karakteristik Hasil Biodiesel	Standar biodiesel
1	Bilangan asam, mg KOH/g	0,542	Maks 0,80
2	Kandungan air, %-v	0,046	Maks 0,05
3	Massa jenis pada 40°C, kg/m ³	886	850-890
4	Viskositas pada 40°C, mm ² /s	3,360	2,3-6,0
5	Titik nyala, °C	175	Min 100

berlangsung dengan konsentrasi CaCO₃ 1,5%, waktu reaksi 1,5 jam dan temperatur reaksi 70°C. Hasil perolehan biodiesel rata-rata dari proses transesterifikasi CPO ditunjukkan pada Gambar 7.

Pada Gambar 7 dapat dilihat bahwa konsentrasi molar metanol optimal terhadap sampel adalah 9 : 1 dengan konversi biodiesel yang diperoleh sebesar 74,60%. Konversi biodiesel optimum yang diperoleh



Gambar 6. Pengaruh konsentrasi CaCO₃ yang dipijarkan terhadap hasil perolehan biodiesel.



Gambar 7. Variasi konsentrasi metanol vs hasil perolehan biodiesel.

Huaping *et al*, (2006) sebesar 93% dengan konsentrasi metanol yang sama. Gambar 7 juga memperlihatkan bahwa perbandingan molar metanol terhadap sampel tidak memberikan pengaruh yang signifikan terhadap produksi biodiesel. Hasil yang sama juga diperoleh oleh peneliti sebelumnya (Huaping *et al*, 2006). Menurut Syah (2006), bila konsentrasi metanol ditingkatkan di atas atau dikurangi di bawah konsentrasi optimalnya, tidak ada peningkatan yang berarti dalam produksi biodiesel, tetapi kelebihan atau kekurangan konsentrasi metanol hanya akan mengakibatkan peningkatan pembentukan gliserol dan emulsi. Umumnya dalam pembuatan biodiesel digunakan metanol berlebih supaya minyak ataupun lemak yang digunakan terkonversi secara total membentuk ester. Kelebihan metanol dapat dipisahkan dengan proses destilasi (Haryanto 2002).

Biodiesel yang diperoleh kemudian dilakukan karakterisasi yang meliputi penentuan bilangan asam, kandungan air, massa jenis, viskositas kinematik dan

titik nyala. Hasil karakterisasi biodiesel dapat dilihat pada Tabel 2.

KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian, dapat disimpulkan bahwa katalis heterogen CaCO_3 yang telah dikalsinasi pada suhu 900°C dapat digunakan untuk mengkatalisa reaksi tranesterifikasi CPO dengan metanol untuk memproduksi biodiesel. Sampel CPO memiliki kandungan asam lemak bebas yang cukup tinggi yaitu 3,72% dan kandungan air yang juga tinggi sehingga perlu perlakuan pendahuluan. Biodiesel maksimal diperoleh 74,60% dengan kondisi optimal perbandingan molar metanol terhadap CPO 9 : 1, suhu reaksi 70°C , waktu reaksi 1,5 jam dan konsentrasi CaO 1,5%, 4) Biodiesel yang diperoleh memiliki karakteristik yang tidak melebihi batasan yang ditetapkan SNI-04-7128-2006 untuk 5 parameter yang dilakukan pengujian.

UCAPAN TERIMAKASIH

Pada kesempatan ini, kami mengucapkan teroma kasih yang sedalam-dalamnya kepada Pimpinan beserta staf PKS PTPN V Pekanbaru atas bantuan sampel minyak sawit mentah dan Proyek IMHERE

yang telah memberikan dana bagi peneliti untuk melakukan penelitian ini.

DAFTAR PUSTAKA

- Badan Standardisasi Nasional.** 2006. Biodiesel: SNI 04-7182-2006. www.bsn.or.id/files/sni/SNI%2004.7182-2006. Tanggal akses 10 Februari 2008.
- Foon, C.S., May, C.Y., Ngan, M.A. & Hock C.C.** 2004. Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. *J of Oil Palm Research* **16**: 19-29.
- Haryanto, B.** 2002. Bahan Bakar Alternatif Biodiesel (Bagian I. Pengenalan). www.library.usu.ac.id/download/ft/kimia-bode (6 Juni 2007).
- Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L. & Zongqiang, M.** 2006. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and Its refining process. *Chin J Catal.* **27**: 391-396.
- Ma, F. & Hanna, M.A.** 1999. Biodiesel Production: a review. *Bioresource technology* **70**: 1-15.
- Prihandana, R., Hendroko, R. & Nuramin, M.** 2006. *Menghasilkan Biodiesel Murah Mengatasi Polusi dan Kelangkaan BBM*. Jakarta: Angromedia Pustaka.
- Rahayu, M.** 2006. Teknologi Proses Produksi. www.geocities.com/markal_bppt/publish/biofbm/biraha.pdf (6 Juni 2007).
- Serio, M.D., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M. & Santacesaria, E.** 2005. Synthesis of biodiesel via homogeneous lewis acid catalyst. *Journal of Molecular Catalysis A Chemical* **239**: 111-115.
- Shintawaty, A.** 2006. *Prospek Pengembangan Biodiesel dan Bioetanol Sebagai Bahan Bakar Alternatif di Indonesia*. Economic Review No 203. Maret 2006.
- Syah, A.N.A.** 2006. *Biodiesel Jarak Pagar Bahan Alternatif yang Ramah Lingkungan*. Jakarta: Penerbit PT. Angromedia Pustaka.