

PENGARUH RASIO MOL MINYAK-METANOL TERHADAP PEROLEHAN DAN KUALITAS BIODIESEL DARI MINYAK KELAPA SAWIT DENGAN KATALIS KALSIUM OKSIDA

INFLUENCE OF OIL-METHANOL MOL RATIO ON YIELD AND QUALITY OF BIODIESEL FROM REFINED PALM OIL WITH CALCIUM OXIDE CATALYST

¹Haryono, ²Christi Liamita Nathanael, ³Yati B. Yuliyati

^{1,2,3}Laboratorium Kimia Fisik dan Anorganik, Departemen Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Padjadjaran

Jl. Raya Bandung-Sumedang Km.21, Jatinangor 45363 telp. (022) 7794391

email: ¹haryono@unpad.ac.id

Abstract. Ever-increasing fuel demand will lead to scarcity of fossil energy, fossil fuel savings can be achieved by developing renewable energies resources such as biodiesel, which is fuel derived from vegetable oils such as palm oil. Biodiesel can be produced through a process of trans-esterification of triglycerides with short chain alcohol and the presence of alkaline catalysts such as heterogeneous catalysts is calcium oxide. The purpose of this study was to obtain the optimum condition of mole ratio of palm oil to methanol on the trans-esterification reaction. The method performed in this study is through a process of purification and the reaction process by comparing variations of mole ratio between palm to methanol at 1:6, 1:9, 1:12, and 1:15. Trans-esterification was conducted at reaction time, temperature, and catalyst loading of 2.5 hours, 65°C, and 3.0%-w, respectively. In this study the results obtained was expected to obtain yield the optimum biodiesel and yield that it met the characteristics of Indonesia Biodiesel Standard. From the research results, a biodiesel is obtained with the yield of 88%-w with the density, viscosity, flash point, acid number, iodine number, total glycerol, glycerol-free, and ester content are 0.83 g/mL, 5.4 cSt, 184.2°C, 0.59 mg KOH/g of biodiesel, 44.54%-w, 0.136%-w, 0.008%-w, and 99.29%-w, respectively in the mole ratio of palm oil to methanol of 1:12. It can be concluded that the product of biodiesel produced met to the Indonesia Biodiesel Standards.

Keywords: biodiesel, calcium oxide, catalyst, mole ratio, trans-esterification.

Abstrak. Kebutuhan BBM yang terus meningkat akan menimbulkan kelangkaan energi fosil. Penghematan bahan bakar fosil dapat dicapai dengan mengembangkan energi terbarukan seperti biodiesel, yaitu bahan bakar yang berasal dari minyak nabati seperti minyak kelapa sawit. Biodiesel dapat diproduksi melalui proses transesterifikasi trigliserida dengan alkohol rantai pendek dan dengan adanya katalis seperti katalis basa heterogen yaitu kalsium oksida. Tujuan dari penelitian ini adalah memperoleh kondisi optimum dari rasio mol minyak sawit terhadap metanol pada reaksi transesterifikasi. Metode yang dilakukan pada penelitian ini adalah melalui reaksi transesterifikasi dan pemurnian dengan mempelajari rasio mol minyak sawit terhadap metanol sebesar 1:6; 1:9; 1:12; 1:15. Transesterifikasi dilakukan pada lama reaksi, suhu, dan kadar katalis secara berturut-turut pada 2,5 jam, 65°C, dan 3,0%-b. Dari hasil penelitian diperoleh biodiesel dengan yield sebesar 88%-b dengan densitas, viskositas, titik nyala, bilangan asam, bilangan iodium, gliserol total, gliserol bebas, dan kadar ester berturut-turut sebesar 830 kg/m³, 5,4 cSt, 184,2°C, 0,59 mg KOH/g biodiesel, 44,54%-b, 0,136%-b, 0,008%-b, dan 99,29%-b/b dicapai pada rasio mol minyak sawit terhadap metanol 1:12. Sehingga dapat disimpulkan bahwa biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi Standar Biodiesel Indonesia.

Kata Kunci: biodiesel, kalsium oksida, katalis, rasio mol, transesterifikasi.

1. Pendahuluan

Kebutuhan bahan bakar minyak (BBM) masih cenderung terus mengalami peningkatan. Sekitar 60% total kebutuhan energi di Indonesia dipenuhi dalam bentuk BBM. Hal tersebut selain akan menimbulkan kelangkaan energi fosil, juga akan menyebabkan perubahan dan perusakan lingkungan. Dewan Energi Nasional (2016) melaporkan bahwa cadangan minyak bumi nasional per 1 Januari 2015 mengalami penurunan sebesar 1,2% dibandingkan tahun sebelumnya, yaitu sebanyak 3,70 miliar barel cadangan potensial dan 3,60 miliar barel cadangan terbukti. Cadangan minyak bumi nasional tersebut hanya sekitar 0,2% dari cadangan minyak bumi dunia.

Penghematan bahan bakar fosil dan perbaikan lingkungan dapat dicapai dengan mengembangkan sumber energi terbarukan seperti biodiesel, yaitu bahan bakar yang berasal dari minyak nabati (Herizal & Rahman, 2008). Indonesia berpeluang besar untuk mengembangkan penggunaan bioenergi dari tumbuhan, misalnya biodiesel dari minyak kelapa sawit atau '*palm biodiesel*', sebab bahan bakunya tersedia melimpah (Suirta, 2009).

Kesulitan yang dihadapi pada saat ini adalah bahwa minyak kelapa sawit lebih banyak dipergunakan sebagai bahan makanan yaitu sebagai salah satu dari bahan sembako. Sejak pertengahan tahun 1999, harga minyak kelapa sawit mentah berfluktuasi sangat tajam dan mencapai harga terendah. Berbeda dengan minyak nabati dari tanaman semusim seperti kedelai yang dapat diatur produksinya, produksi minyak sawit mentah cenderung terus meningkat setiap tahun. Hal ini memungkinkan terjadinya surplus produksi. Salah satu upaya pemanfaatan kelebihan produksi adalah dengan mengolah minyak sawit menjadi biodiesel (Darnoko dkk., 2001).

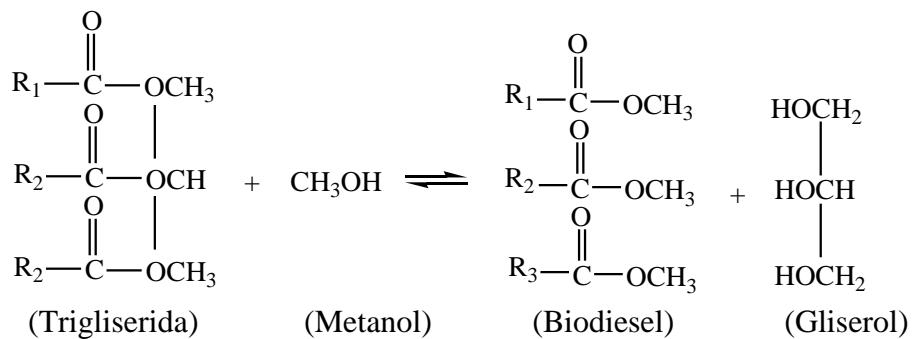
Sintesis biodiesel secara konvensional umumnya dilakukan dengan bantuan katalis basa homogen, seperti NaOH dan KOH. Penggunaan katalis basa homogen akan membantu reaksi pembentukan biodiesel secara efektif jika minyak nabati yang digunakan memiliki kadar asam lemak bebas kurang dari 1% dan kadar air kurang dari 0,5%. Jika kadar asam lemak bebas dan kadar air melebihi batas maksimal tersebut, penggunaan katalis basa homogen cenderung tidak menguntungkan. Permasalahan utama yang timbul adalah terjadinya reaksi penyabunan antara basa dengan asam lemak bebas yang telah terdapat di dalam minyak dan/ yang terbentuk akibat reaksi hidrolisis (Mat et al., 2012). Untuk mengatasi permasalahan dari kekurangan-kekurangan katalis basa homogen tersebut adalah dengan penggunaan katalis basa heterogen. Penggunaan katalis padat pada sintesis biodiesel memiliki cukup banyak keuntungan, seperti: dapat dipakai berulang untuk masa pemakaian yang relatif lama, cenderung tidak korosif, tidak rentan terhadap kadar asam lemak bebas dan air yang tinggi, katalis padat bekas lebih mudah ditangani sehingga cenderung tidak menimbulkan efek negatif terhadap lingkungan, dan pada beberapa jenis katalis padat dapat bekerja efektif pada suhu reaksi relatif rendah (Thanh et al., 2012). Salah satu material potensial sebagai katalis basa heterogen dalam sintesis biodiesel adalah kalsium oksida, CaO. CaO dapat disintesis dari CaCO_3 yang terdapat dalam beragam jenis bahan baku, seperti batu kapur dan biolimbah (Lani et al., 2017; Correia et al., 2014; Viriya-empikul et al., 2012).

Penelitian ini bertujuan untuk menentukan rasio mol minyak terhadap metanol optimum pada sintesis biodiesel dari minyak sawit dengan katalis kalsium oksida komersial. Keoptimuman rasio mol tersebut ditentukan berdasarkan perolehan (*yield*) dan kualitas biodiesel yang dihasilkan.

2. Landasan Teori

Biodiesel didefinisikan sebagai BBN yang dibuat dari minyak nabati, baik itu baru maupun bekas penggorengan, melalui proses transesterifikasi dan esterifikasi. Biodiesel dimanfaatkan untuk mengurangi konsumsi solar. Bahan dasar biodiesel adalah minyak kelapa, kelapa sawit, dan minyak jarak. Dari ketiga bahan dasar tersebut, kelapa sawit menghasilkan minyak nabati paling tinggi, yaitu 5.950 liter/ha/tahun, sedangkan kelapa 2.689 liter/ha/tahun. Kelapa sawit merupakan sumber bahan baku penghasil minyak terefisien dibandingkan dengan tanaman penghasil minyak nabati lainnya. Secara garis besar, buah kelapa sawit terdiri dari daging buah yang dapat diolah menjadi CPO (*Crude Palm Oil*) dan inti (*kernel*) yang dapat diolah menjadi PKO (*Palm Kernel Oil*). Produk-produk turunan minyak sawit yang dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel diantaranya CPO, CPO *low grade* (kandungan FFA tinggi), PFA (*Palm Fatty Acid*), dan RBD (*Refined Bleached Deodorized*) olein (Hambali dkk., 2007).

Metode transesterifikasi merupakan metode yang umum digunakan untuk memproduksi biodiesel yaitu pembuatan metil ester dari trigliserida dengan tingkat konversi sekitar 95% dari bahan baku minyak tumbuhan. Dalam reaksi transesterifikasi, satu mol trigliserida bereaksi dengan tiga mol alkohol untuk membentuk satu mol gliserol dan tiga mol alkil ester (Mittelbatch & Remschmidt, 2004). Pada prinsipnya, transesterifikasi merupakan reaksi bolak balik, walaupun dalam produksi alkil ester seperti biodiesel reaksi balik tidak dapat terjadi atau dapat diabaikan. Hal ini disebabkan gliserol yang terbentuk tidak dapat bercampur dengan produk karena menghasilkan sistem dua fase (Gerpen et al., 2005), dengan persamaan reaksi total ditampilkan pada Gambar 1. Sedangkan persamaan reaksi transesterifikasi yang dikatalisisasi CaO ditampilkan pada Gambar 2 (Liu et al., 2008).

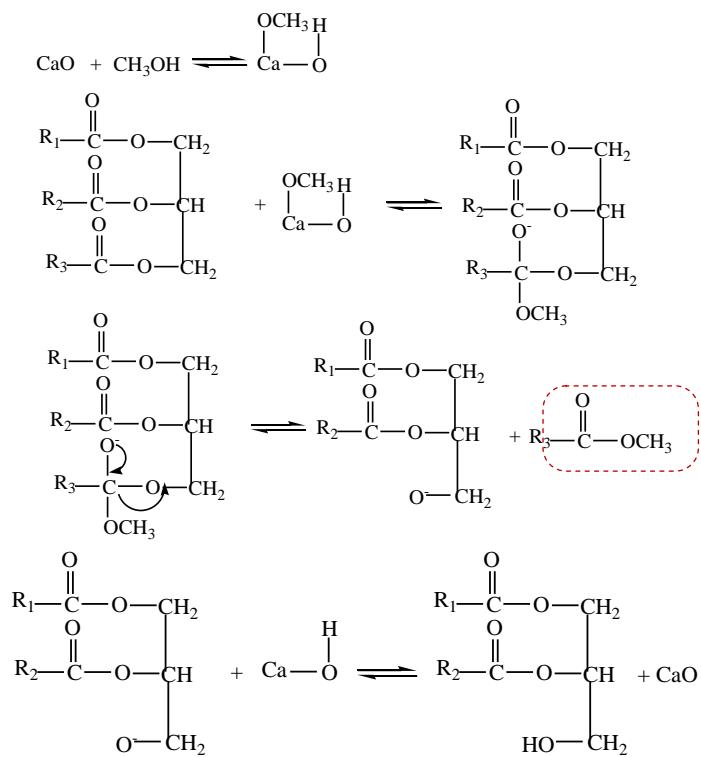


Gambar 1. Reaksi transesterifikasi pada pembentukan biodiesel (metil ester)

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi melalui penurunan energi aktivasi, dan akan terpulihkan pada akhir reaksi. Katalis digunakan secara luas baik di alam, laboratorium, dan industri (Shriver & Atkins, 1999). Katalis heterogen terdiri atas dua jenis yaitu katalis heterogen yang bersifat asam dan katalis heterogen yang bersifat basa. Kalsium oksida sebagai katalis basa telah diteliti mempunyai banyak keunggulan, seperti: aktivitasnya yang tinggi, kondisi reaksi yang rendah, masa katalis yang lama, serta biaya katalis yang rendah (Liu et al., 2008).

Sebagai komoditas perdagangan, biodiesel mensyaratkan standar mutu tertentu. Penetapan standar biodiesel antara satu negara dengan negara lainnya berbeda. Standar ini disesuaikan dengan iklim dan kondisi masing-masing negara. Pada Tabel 1 disajikan

Standar Mutu Biodiesel di Indonesia menurut BPPT (Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi).



Gambar 2. Mekanisme reaksi transesterifikasi pada pembentukan 1 mol metal ester (biodiesel) dengan menggunakan katalis CaO

Tabel 1

Standar beberapa parameter mutu biodiesel menurut SNI 7182:2015

Parameter	Satuan	Batas Nilai
Massa jenis (40°C)	kg/m^3	850-890
Viskositas kinematic (40°C)	cSt	2,3-6,0
Titik nyala (mangkok tertutup)	$^{\circ}\text{C}$	min. 100
Angka asam	mg-KOH/g	maks. 0,5
Gliserol bebas	%-b	maks. 0,02
Gliserol total	%-b	maks. 0,24
Kadar ester alkil	%-b	min. 96,5
Angka Iodium	%-b	maks. 115

(BSN, 2015)

3. Hasil Penelitian dan Pembahasan

Analisis Minyak Sawit

Minyak sawit sebelum direaksikan dengan metanol untuk dikonversi menjadi biodiesel, pada penelitian ini dilakukan analisis bilangan asam, densitas, viskositas, dan identifikasi komposisi asama lemaknya. Hasil analisis dan komposisi asam lemak dalam minyak sawit ditampilkan pada Tabel 2 dan Tabel 3.

Sesuai hasil analisis dari minyak sawit pada Tabel 2, minyak sawit sebelum berubah menjadi biodiesel memiliki densitas, viskositas, dan angka asam yang lebih tinggi. Hal tersebut menunjukkan bahwa minyak sawit memiliki ukuran atau berat molekul yang lebih besar dibandingkan biodiesel (metil ester). Angka asam dalam minyak sawit sebesar 1,97 mg KOH/g minyak menunjukkan kadar asam lemak bebas sekitar 0,985 %-b. Tabel 3 menunjukkan bahwa minyak sawit tersusun dari asam-asam lemak dengan jenis dan kadar bervariasai. 3 jenis asam lemak dominan pada minyak sawit adalah asam oleat, asam palmitat, dan asam stearat, dengan kadar berturut-turut sekitar 47,42, 32,07, dan 8,20%. Jenis dan komposisi asam lemak tersebut dalam sintesis biodiesel digunakan untuk menghitung berat molekul minyak. Dari hasil perhitungan, dengan mempertimbangkan juga kadar asam lemak bebas, diperoleh berat molekul minyak sawit adalah 814,90 g/mol.

Tabel 2**Spesifikasi minyak sawit sebagai bahan baku sintesis biodiesel**

Parameter	Satuan	Nilai
Massa jenis (40°C)	kg/m ³	908,4
Viskositas kinematik (40°C)	cSt	31,0
Bilangan asam	mg KOH/g	1,97

Tabel 3**Jenis dan komposisi asam lemak minyak sawit (analisis dengan GC-MS)**

Puncak	Asam Lemak	Waktu retensi	Kelimpahan (%)	BM
1	Asam laurat	12,442	1,234	200
2	Asam miristat	15,152	8,054	228
3	Asam palmitat	17,379	32,069	256
4	Asam stearat	17,624	8,197	284
5	Asam oleat	18,216	47,421	282
6	Asam kaprilat	18,798	0,109	144
7	Asam kaprat	19,612	0,187	172

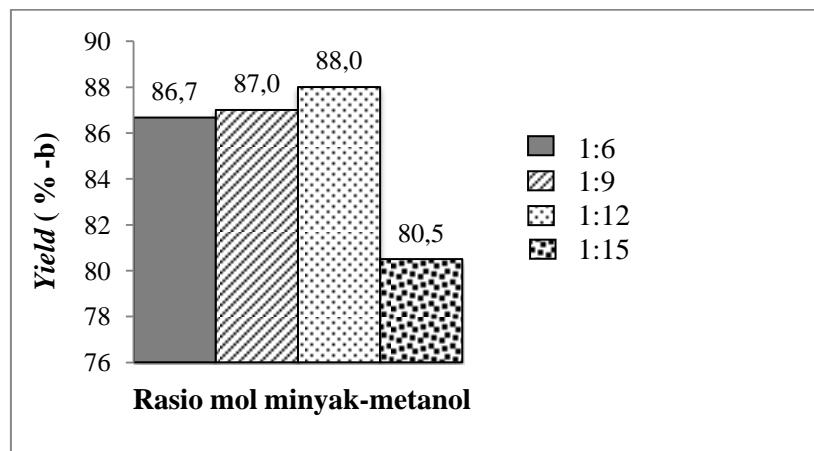
GC-MS: Gas chromatography-mass spectroscopy

Sintesis Biodiesel (Transesterifikasi): Pengaruh Rasio Mol Minyak-Metanol terhadap Yield dan Kualitas Biodiesel

Minyak sawit selanjutnya dikonversi menjadi biodiesel melalui tahap transesterifikasi. Transesterifikasi dilakukan pada suhu 65°C, selama 2,5 jam, kadar katalis CaO 3%-b, dan rasio mol minyak sawit terhadap metanol divariasikan pada 1:6, 1:9, 1:12, dan 1:15. Pengaruh perlakuan rasio mol minyak sawit terhadap metanol terhadap kinerja sintesis biodiesel tersebut dinyatakan dan ditentukan berdasarkan parameter *yield*, densitas, dan viskositas biodiesel.

Pengaruh rasio mol minyak-metanol terhadap *yield* dan kualitas biodiesel (densitas dan viskositas sebagai parameter standar awal penentu keoptimalan kondisi reaksi) ditampilkan pada Gambar 3 dan Tabel 4. Gambar 3 menunjukkan jika rasio mol minyak sawit terhadap metanol diperbanyak metanolnya, *yield* biodiesel menunjukkan

kecenderungan meningkat. Hal tersebut disebabkan, peningkatan jumlah metanol menjamin reaksi bergeser ke kanan atau ke arah pembentukan biodiesel. Namun pada penggunaan metanol paling banyak (rasio minyak-metanol 1:15), justru mengakibatkan *yield* biodiesel menurun (paling sedikit). Penggunaan metanol berlebih, di atas optimum, pembentukan biodiesel dan gliserol menjadi lebih cepat. Gliserol yang dihasilkan mencapai jumlah stoikiometris, gliserol yang kemudian terbentuk akan bereaksi dengan sisi aktif CaO menghasilkan kalsium gliseroksida. Kalsium gliseroksida kurang aktif dalam mengkatalisasi reaksi transesterifikasi, sehingga pembentukan biodiesel menjadi terganggu sebagai akibat berkurangnya jumlah dan aktivitas CaO sebagai katalis (Margaretha *et al.*, 2012; Kouzu & Hidaka, 2012).



Gambar 3. Hubungan antara rasio mol minyak sawit-metanol terhadap *yield* biodiesel

Tabel 4

Densitas dan viskositas biodiesel dari berbagai rasio mol minyak metanol serta perbandingannya dengan standar mutu

Rasio mol minyak-metanol	Densitas (kg/m ³)	Viskositas (cSt)	Densitas* (kg/m ³)	Viskositas* (cSt)
1:5	874,9	7,7		
1:9	873,9	7,1		
1:12	860,1	5,4	850-890	2,3-6,0
1:15	870,5	5,6		

* nilai standar mutu menurut SNI 7182:2015

Sedangkan berdasarkan parameter mutu densitas dan densitas, sesuai data pada Tabel 4, biodiesel dari semua rasio mol minyak-metanol yang dipelajari telah sesuai dengan standar menurut SNI 7182:2015, yaitu pada rentang 850-890 kg/m³. Namun berdasarkan parameter viskositas, biodiesel yang dihasilkan dari rasio mol minyak-metanol 1:12 dan 1:15 saja yang sesuai standar mutu. Karena *yield* biodiesel dari sintesis dengan rasio mol minyak-metanol 1:12 lebih banyak jika dibandingkan dengan penggunaan rasio mol minyak-metanol 1:15, maka keoptimuman rasio mol minyak-metanol dicapai pada rasio mol 1:12.

Biodiesel dari reaksi transesterifikasi pada kondisi optimum (rasio mol minyak-metanol 1:12, suhu 65°C, waktu reaksi 2,5 jam, kadar CaO 3%-b) selanjutnya dianalisis

lanjut untuk beberapa parameter mutu biodiesel lainnya. Hasil analisis biodiesel dari kondisi optimum ditampilkan pada Tabel 5. Nampak bahwa biodiesel dari reaksi transesterifikasi pada kondisi optimum memiliki mutu sesuai dengan Standar Biodiesel Indonesia menurut SNI 7182:2015 hampir untuk semua parameter mutu. Untuk parameter mutu bilangan asam, bilangan asam dari biodiesel hasil penelitian masih sedikit lebih tinggi dibandingkan batas maksimum yang diijinkan. Hal tersebut menunjukkan bahwa katalis CaO sebagai katalis basa lebih selektif dalam mengkatalisasi reaksi transesterifikasi (konversi trigliserida menjadi biodiesel) dibandingkan reaksi esterifikasi (konversi asam lemak bebas menjadi biodiesel). Oleh karena itu, untuk memperoleh biodiesel dengan bilangan asam sesuai standar mutu, sebaiknya sebelum reaksi transesterifikasi, dilakukan dulu esterifikasi dengan katalis asam. Namun demikian jika dibandingkan dengan bilangan asam minyak sawit, katalis CaO telah relatif berhasil dalam mengkonversi asam lemak bebas menjadi biodiesel, yaitu terjadi penurunan bilangan asam dari 1,97 mg KOH/g menjadi 0,59 mg KOH/g (turun sekitar 70,1%).

Tabel 5

Perbandingan mutu biodiesel hasil penelitian pada kondisi optimum dengan Standar Biodiesel Indonesia

Parameter Mutu	Biodiesel Hasil Penelitian	Standar Biodesel Indonesia
Densitas (kg/m ³)	0,860	0,850 - 0,890
Viskositas (cSt)	5,5	2,3 - 6,0
Bilangan asam (mg KOH/g biodiesel)	0,59	0,5
Bilangan iodium (%-b)	44,54	maks. 115
Titik nyala (°C)	184,2	min. 100
Gliserol total (%-b)	0,136	maks 0,24
Gliserol bebas (%-b)	0,008	maks. 0,02
Kadar ester (%-b)	99,29	min. 96,5

4. Kesimpulan

Rasio mol minyak sawit terhadap metanol sebesar 1:12 merupakan rasio mol optimum pada reaksi transesterifikasi untuk mengkonversi minyak sawit menjadi biodiesel. Rasio mol tersebut dicapai ketika transesterifikasi diselenggarakan pada suhu 65°C, selama 2,5 jam, dan kadar katalis kalsium oksida sebanyak 3%-b.

Pada kondisi optimum tersebut diperoleh biodiesel dengan *yield* sebanyak 88%. Biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi Standar Biodiesel Indonesia menurut SNI 7182:2015 berdasarkan parameter mutu densitas, viskositas, titik nyala, bilangan iodium, gliserol total, gliserol bebas, dan kadar ester.

Daftar Pustaka

- BSN (Badan Standardisasi Nasional). 2015. *Standar Biodiesel Indonesia SNI 7182:2015*. Jakarta.
- Correia, L.M., Saboya, R.M.A., Campelo, N.S., Cecilia, J.A., Rodríguez-Castellón, E., Cavalcante Jr., C.L., Vieira, R.S. 2014. Characterization of calcium oxide catalysts from natural sources and their application in the transesterification of sunflower oil. *Bioresource Technology* 151 : 207-213.
- Darnoko, D., Herawan, T., Guritno, P., 2001, Teknologi Produksi Biodiesel Dan Prospek Pengembangannya Di Indonesia, *Warta PPKS*, 9(1) : 17-27.
- Dewan Energi Nasional, 2016, Outlook Energi Indonesia 2016, ISSN 2527-3000, Sekteriat Jenderal Dewan Energi Nasional, Jakarta. Hal: 16-18.
- Gerpen, V.J., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., Knothe, G. 2004. *Biodiesel Production Technology*. National Renewable Energy Laboratory. US Department of Energy. Colorado. USA.
- Hambali, E., Mujdalipah, S., Tambunan, A. H., Pattiwiri, A. W., Hendroko, R. 2007. *Teknologi Bioenergi*. PT. AgroMedia Pustaka. Jakarta
- Herizal & Rahman. M. 2008. Optimasi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit Menjadi Biodiesel denan Katalis NaOH. *Lembaran Publikasi Lmigas*. 42(3) : 61-66.
- Kouzu, M., Hidaka, J. 2012. Transesterification of Vegetable Oil into Biodiesel Catalyzed by CaO: a review. *Fuel* Vol. 93 : 1-12.
- Lani, N.S., Ngadi, N., Yahya, N.Y., Rahman, R.A. 2017. Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. *Journal of Cleaner Production* 146 : 116-124.
- Margaretha, Y.Y., Prastyo, H.S., Ayucitra, A., Ismadji, S. 2012. Calcium oxide from *Pomacea* sp. shell as a catalyst for biodiesel production. *International Journal of Energy and Environmental Engineering* 3(33) : 1-9.
- Mat, R., Samsudin, R.A., Mohamed, M., Johari, A., 2012, *Solid Catalysts and Their Application in Biodiesel Production*, Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, Vol. 7 (2), pp. 142-149.
- Mittelbach, M. & Remschmidt, C. 2004. *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. First Edition. Austria: Boersedruck Ges.m.b.H, Vienna.
- Suirta, I. W. 2009. Preparasi Biodiesel dari Minyak Jelantah Kelapa Sawit. *Jurnal Kimia*. 3(1) : 1-6.
- Thanh, L.T., Okitsu, K., Boi, L.V., Maeda, Y., 2012, *Catalytic Technologies for Biodiesel Fuel Production and Utilization of Glycerol*, Catalyst, Vol. 2, pp. 191-222.
- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K. 2012. Biodiesel Production over Ca-Based Solid Catalysts Derived from Industrial Wastes. *Fuel* Vol. 92 : 239-244.