

HIDROLISIS MULTI STAGE DAN ACID PRE-TREATMENT UNTUK PEMBUATAN BODIESEL DARI MINYAK BIJI KARET

Dwi Ardiana Setyawardhani¹, Sperisa Distantina¹
Minyana Dewi Utami², Nuryah Dewi²

¹ Staf Pengajar Jurusan Teknik Kimia Fak. Teknik UNS
Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta, 0271-632 112
ardiana@uns.ac.id

² Mahasiswa Jurusan Teknik Kimia Fak. Teknik UNS
Jl. Ir. Sutami 36A Surakarta, 0271-632 112

Abstrak

Kebutuhan biodiesel yang sangat besar di dalam negeri belum diimbangi dengan kemampuan produksinya. Produksi biodiesel di Indonesia pada tahun 2006 baru mencapai 2,5 % dari total kebutuhan biodiesel secara nasional. Penyebabnya antara lain adalah penggunaan minyak pangan sebagai bahan baku biodiesel serta biaya produksi yang besar. Tujuh puluh persen biaya produksi biodiesel berasal dari bahan baku. Untuk itu perlu diupayakan penggunaan bahan baku yang murah serta proses produksi yang sederhana untuk menghasilkan biodiesel berkualitas baik. Bahan baku murah dapat diperoleh dengan menggunakan minyak nabati kasar (unrefined vegetable oil), khususnya yang berasal dari bahan buangan, serta produk samping proses hidrolisis minyak, yang berupa asam lemak. Dengan pre-treatment yang sesuai, dapat dihasilkan biodiesel berkualitas baik. Biji karet sangat berpotensi menjadi bahan baku biodiesel karena kadar minyaknya tinggi serta belum dimanfaatkan secara optimal.

Proses hidrolisis minyak biasanya dilakukan untuk memproduksi gliserin. Asam lemak sebagai produk sampingnya terdiri atas asam lemak jenuh (palmitat, stearat) dan asam lemak omega 3, 6 dan 9 yang bermanfaat untuk kesehatan. Asam lemak jenuh merupakan bahan baku biodiesel berkualitas baik, karena biodiesel yang dihasilkan memiliki kestabilan tinggi (tidak mudah teroksidasi dan terpolimerisasi). Reaksi oksidasi dan polimerisasi ini dapat berlanjut pada pembentukan deposit pada mesin dan kerusakan minyak pelumas. Tingkat kejenuhan yang tinggi juga berpotensi meningkatkan Angka Cetane, yang merupakan indikasi kemudahan bahan bakar menyala ketika diinjeksikan ke dalam mesin. Penelitian ini ditargetkan untuk memperoleh kondisi optimal proses pre-treatment pada pembuatan biodiesel, yaitu acid pre-treatment dan hidrolisis, sebelum diesterifikasi menjadi biodiesel. Pre-treatment dengan asam dilakukan dengan metanolisis minyak biji karet menggunakan katalis asam (HCl, H₂SO₄, dan H₃PO₄) 2,5% volume minyak. Rasio metanol : minyak sebesar 1 : 6 mgek, dengan waktu reaksi 2 jam dan suhu 60°C. Sedangkan pre-treatment secara hidrolisis dilakukan dalam multi tahap untuk menghasilkan asam lemak semaksimal mungkin. Asam lemak jenuh dipisahkan dari asam lemak tak jenuhnya untuk bahan baku biodiesel. Hidrolisis multistage dilakukan dengan katalis HCl, rasio minyak/air 1/1 dan suhu didih campuran pada tekanan atmosfer. Berdasarkan data percobaan diperoleh informasi bahwa waktu pemisahan gliserin (waktu yang diperlukan untuk 1 stage reaksi) yang lebih pendek memberikan konversi hidrolisis yang lebih besar. Sedangkan acid pre-treatment yang optimal dicapai dengan penggunaan katalis H₂SO₄.

Kata kunci: acid pre-treatment, asam lemak, hidrolisis multistage, minyak biji karet

Pendahuluan

Dalam 15 tahun terakhir, permintaan BBM terus meningkat (sekitar 6% per tahun), dan ini tidak diimbangi oleh peningkatan sumber daya alam serta penghematan pemakaian bahan bakar minyak (Sugiyono, 2005). Konsumsi terbesar BBM di Indonesia adalah untuk sektor transportasi. Negara kita, saat ini, ironisnya telah menjadi negara pengimpor minyak. Kurang dari 5 tahun terakhir, impor bahan bakar bahkan telah mencapai 30% kebutuhan nasional. Di sisi lain, penurunan produksi minyak telah mencapai 10%. Penggunaan bahan bakar alternatif (BBA) yang mudah diperbaharui sangat perlu dikembangkan.

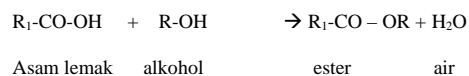
Penggunaan biodiesel secara massal sebagai BBA juga terkendala oleh biaya produksi yang cukup mahal. Menurut Behzadi (2007), 70% biaya produksi biodiesel berasal dari biaya bahan baku. Indonesia merupakan negara yang kaya akan berbagai tanaman penghasil minyak nabati. Minyak yang diperoleh hanya sebagian kecil yang

diproduksi secara massal untuk kebutuhan pangan. Minyak bekas pakai atau minyak yang tergolong *non edible fat* dapat dikembangkan sebagai bahan baku biodiesel. agar tidak mengganggu stabilitas dan ketahanan pangan, sekaligus mampu menurunkan biaya produksi biodiesel. Selain itu, asam lemak jenuh, sebagai produk samping proses hidrolisis minyak untuk memproduksi gliserin atau pun asam lemak omega 3, 6 dan 9, juga berpotensi untuk menghasilkan biodiesel berkualitas baik. Biji karet yang selama ini hanya terbuang, dapat dimanfaatkan sebagai sumber minyak untuk biodiesel. Dengan *pre-treatment* yang sesuai, dapat dihasilkan biodiesel berkualitas baik.

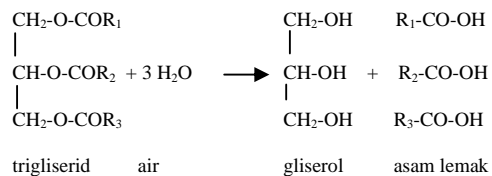
Menurut Ramadhas (2004), minyak yang diperoleh dari ekstraksi suatu bagian tanaman (*crude oil*) memiliki kadar *free fatty acid (FFA)* yang cukup tinggi. Umumnya, proses esterifikasi minyak menjadi biodiesel dilakukan dengan katalis basa, karena reaksi dapat berlangsung pada suhu relatif rendah dengan konversi yang relatif besar. Namun apabila minyak kasar diesterifikasi langsung dengan katalis basa, FFA akan tersaponifikasi membentuk sabun yang mempersulit pemisahan biodiesel dari gliserol sebagai produk sampingnya. Untuk itu, proses esterifikasi perlu dilakukan dalam 2 tahap. Pertama, esterifikasi menggunakan katalis asam untuk menurunkan kadar FFA (*acid pretreatment*), kemudian yang kedua dengan katalis basa untuk mengkonversikan minyak menjadi biodiesel.

Setyawardhani dkk (2007) telah meneliti pengambilan asam lemak dari minyak biji karet. Dari penelitian ini diperoleh minyak biji karet yang kemudian dihidrolisis untuk menghasilkan asam-asam lemak. Gliserin dan asam-asam lemak tak jenuh berhasil dipisahkan untuk menghasilkan konsentrat asam lemak omega-6 dan omega-9. Asam - asam lemak jenuh sebagai produk samping pemisahan ini belum dimanfaatkan. Asam lemak jenuh merupakan bahan baku biodiesel berkualitas baik, karena biodiesel yang dihasilkan memiliki kestabilan tinggi (tidak mudah teroksidasi dan terpolimerisasi). Reaksi oksidasi dan polimerisasi ini dapat berlanjut pada pembentukan deposit pada mesin dan kerusakan minyak pelumas. Tingkat kejenuhan yang tinggi juga berpotensi meningkatkan Angka Cetane, yang merupakan indikasi kemudahan bahan bakar menyala ketika diinjeksikan ke dalam mesin.

Dalam reaksi esterifikasi dikenal berbagai jenis asam anorganik yang dipergunakan sebagai katalis. Katalis apa yang sebaiknya dipergunakan dalam esterifikasi minyak menjadi biodiesel perlu dipelajari. Hal ini penting untuk dapat menghasilkan biodiesel berkualitas baik dari minyak kasar. Penelitian ini bertujuan untuk menentukan kondisi optimal *pre-treatment* pada pembuatan biodiesel dari minyak biji karet. Ada 2 *pre-treatment* yang akan dilakukan, yakni *acid pre-treatment*, dengan menentukan jenis katalis asam, serta untuk *pre-treatment* dengan cara hidrolisis. Pada *acid pre-treatment*, FFA bereaksi dengan alkohol pada suasana asam membentuk ester dan air :



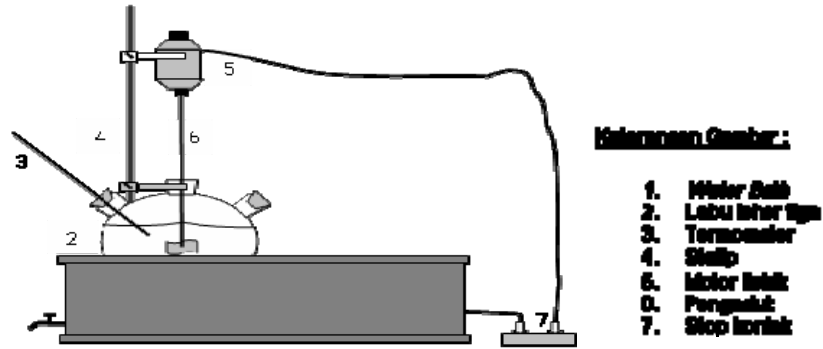
Sedangkan pada proses hidrolisis, minyak bereaksi dengan air membentuk gliserin dan asam lemak :



Tanaman karet termasuk famili *Hevea*. Kadar minyak dalam biji karet adalah 40-50%. Minyak biji karet mengandung 35% asam lemak tak jenuh, 17-21% asam oleat, 35-38% asam linoleat, 21-24% asam linolenat, 1 % asam arachidic, 5-12% asam stearat, 9-12% asam palmitat, dan 2-20% asam lemak bebas. Kandungan asam linoleat yang tinggi menurunkan kestabilan minyak. Kestabilan minyak bertambah dengan cara hidrogenasi atau dengan penambahan anti oksidan, yaitu *tokoferol*.

Bahan dan Metodologi Penelitian

Bahan-bahan yang dipergunakan dalam penelitian ini meliputi biji karet, aquades, metanol, n-heksan, katalis (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄) serta bahan-bahan untuk analisis. Tahapan penelitian yang dilakukan meliputi 1) Preparasi bahan baku, biji karet dikupas dan dihancurkan untuk kemudian diekstrak minyaknya menggunakan alat soklet dan pelarut n-heksan.

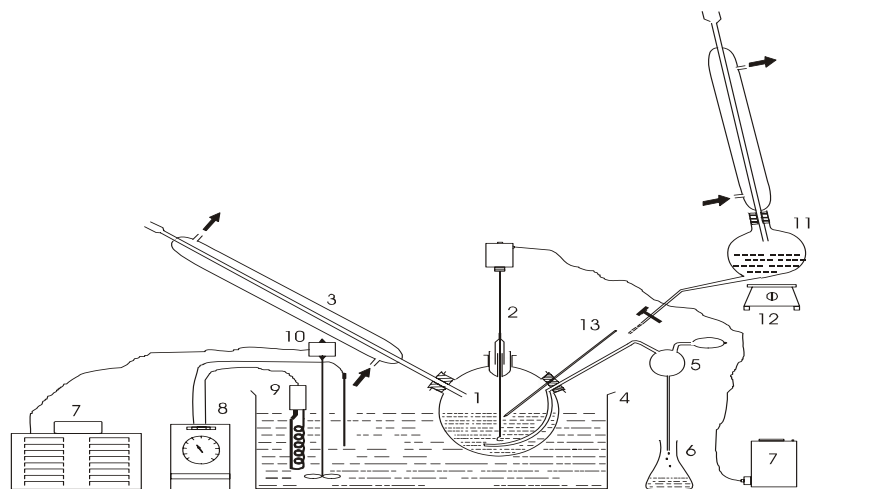


Gambar 1. Skema rangkaian alat ekstraksi

Tahap pre-treatment, dengan cara hidrolisis multistage dan acid pre-treatment.

Pada proses hidrolisis, untuk memperoleh asam lemak yang semaksimal mungkin sulit dicapai dengan hidrolisis satu tahap, karena reaksi ini adalah reaksi kesetimbangan. Oleh karena itu, kesetimbangan reaksi diupayakan bergeser ke arah produk dengan cara pengambilan salah satu produk (gliserin) secara terus menerus. Hal ini dilakukan dengan cara hidrolisis multi stage, di mana untuk setiap batch reaksi hidrolisis, gliserin dipisahkan dari sisa minyak dan asam lemak. Sisa minyak yang belum bereaksi kemudian dihidrolisis kembali dengan aquades. Katalis yang dipergunakan pada hidrolisis ini adalah HCl dengan berbagai variasi konsentrasi. Waktu untuk tiap batch reaksi adalah 3 atau 6 jam. Hidrolisis dihentikan pada stage di mana telah tercapai konversi mendekati 100%. Hal ini dimaksudkan agar trigliserida semaksimal mungkin telah terkonversi menjadi asam lemak. Perbandingan minyak / aquades sebesar 1 / 1, dan suhu reaksi adalah suhu didih campuran minyak, air dan katalis.

Pada acid pretreatment, minyak direaksikan dengan metanol dalam labu leher tiga berpengaduk dan berpendingin balik. Kondisi yang digunakan dalam reaksi ini adalah suhu 60°C, rasio minyak / metanol 1 : 6 mgek, kecepatan pengadukan 600 rpm, waktu reaksi 2 jam dan konsentrasi katalis 2,5% volume minyak. Variabel berubah yang digunakan adalah jenis katalis (HCl, H₂SO₄, H₃PO₄). Gambar rangkaian alat penelitian tertera pada gambar 1 dan 2.



Keterangan :

- | | |
|-----------------------|--------------------------|
| 1. Labu leher tiga | 7. Powerstat |
| 2. Pengaduk mekanik | 8. Termostat |
| 3. Pendingin balik | 9. Pemanas celup |
| 4. Water-bath | 10. Pengaduk |
| 5. Pengambil cuplikan | 11. Labu Pemanas metanol |
| 6. Penampung cuplikan | 12. Pemanas metanol |
| | 13. Termometer |

Gambar 2. Rangkaian Alat Esterifikasi dan hidrolisis

Hasil dan pembahasan

Minyak yang diekstrak dari biji karet dengan pelarut n-heksan diperoleh dengan rendemen 30 mL minyak tiap 100 gr biji kupas. Minyak dianalisa komposisinya dengan *Gas Chromatography Mass Spectroscopy (GC-MS)* memiliki komposisi asam lemak seperti tertera pada tabel 1.

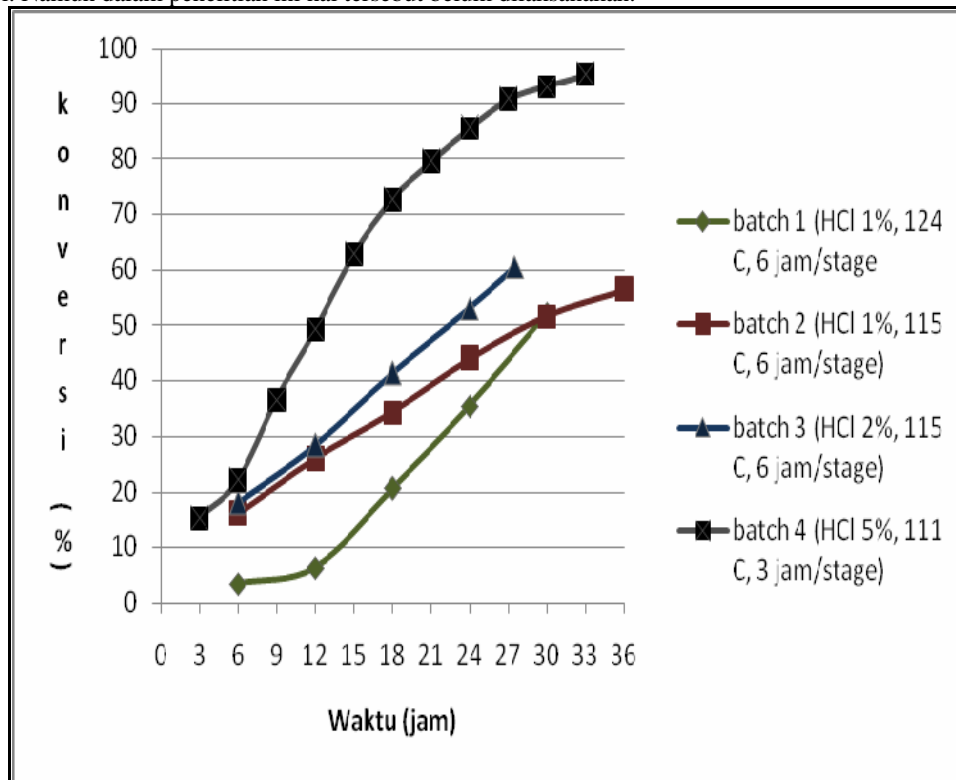
Tabel 1. komposisi asam lemak minyak biji karet

No	Asam lemak	Komposisi (%)
1	Asam palmitat	13,11
2	Asam stearat	12,66
3	Asam arachidat	0,54
4	Asam oleat	39,45
5	Asam linoleat	33,12
6	Lain-lain	1,12

Grafik pada gambar 3 menunjukkan konversi hidrolisis pada 36 jam pertama, dengan berbagai variasi konsentrasi HCl serta suhu didih untuk masing-masing campuran minyak, air dan katalis. Di sini terlihat bahwa peningkatan konversi dipengaruhi oleh waktu tiap stage serta konsentrasi katalis. Kenaikan konversi sangat signifikan dicapai pada hidrolisis multi stage dengan waktu tiap stage 3 jam (pengambilan gliserin dilakukan tiap 3 jam). Ini menunjukkan bahwa dengan pengambilan produk yang lebih sering, kesetimbangan akan bergeser ke arah produk dan konversi maksimal lebih cepat tercapai. Pada pengambilan gliserin tiap 3 jam, konversi 95,23 % tercapai dalam jangka waktu 33 jam. Hal ini juga didukung oleh penggunaan katalis HCl dengan konsentrasi yang paling besar (5%).

Sementara itu, kenaikan konversi juga meningkat dengan penambahan konsentrasi HCl. Konsentrasi 2% memberikan konversi lebih besar untuk waktu yang sama dibandingkan konsentrasi 1%.

Asam lemak yang diperoleh dari hasil hidrolisis ini kemudian akan dipisahkan antara yang jenuh dan tak jenuhnya dengan *chilling*. Asam lemak jenuh yang nantinya diperoleh selanjutnya ditrans-esterifikasi menjadi biodiesel. Namun dalam penelitian ini hal tersebut belum dilaksanakan.



Gambar 3. Konversi hidrolisis minyak secara multi stage

Sedangkan pengaruh jenis katalis terhadap kondisi optimal *acid pretreatment* dipelajari dengan mengamati perolehan biodiesel yang dihasilkan. Hal ini terlihat pada tabel 2.

Tabel 2. Perolehan biodiesel dari minyak biji karet

Proses	% Volume biodiesel terhadap minyak biji karet awal
Tanpa pretreatment	25,00
A. P. dengan HCl	28,04
A. P. dengan H ₂ SO ₄	77,60
A. P. dengan H ₃ PO ₄	59,64

Perolehan biodiesel paling besar diperoleh dengan katalis H₂SO₄, namun demikian warna biodiesel yang dihasilkan paling gelap. Minyak biji karet yang telah mengalami acid pretreatment selanjutnya ditrans-esterifikasi menjadi biodiesel dan hasilnya dimurnikan untuk selanjutnya diuji dengan prosedur ASTM. Hasil ujiannya dilihat kesesuaiannya dengan biodiesel berstandar SNI 2006. Hasil uji sifat fisis biodiesel tersebut tercantum pada tabel 3.

Tabel 3. Hasil uji karakteristik biodiesel minyak biji karet

Parameter (Metode)	Hasil uji Biodiesel minyak biji karet				SNI 04-7182-2006
	Tanpa A.P.	Acid Pre-treatment (A.P.) dengan katalis :			
		HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄	
Massa jenis, kg/m ³ (ASTM D 1298)	887,3	888,8	876,4	907,4	850-890 (40 °C)
Viskositas kinematik pada 40°C, mm ² /s(cst) (ASTM D 445)	11,707	12,8703	6,324	1,228	2,3-60
Titik nyala (mangkok tertutup), °C (ASTM D 93)	178	114	106	29	Min 100
Titik tuang, °C (ASTM D 97)	3,0	0	3,0	< -33	Maks 18
Residu karbon : Dalam contoh asli (ASTM D 189)	0,852	0,9444	0,426	0,311	Maks 0,05
Ash Content, % massa (ASTM D 482)	-	-	0,034	0,154	Maks 0,02

Dari data-data di atas terlihat bahwa secara umum penggunaan acid pre-treatment sangat penting untuk meningkatkan rendemen biodiesel dari minyak biji karet. Menurut Ramadhas (2004), minyak biji karet kasar (crude oil) memiliki kadar Free Fatty Acids (FFA) sekitar 17%. Hal ini hampir tidak memungkinkan untuk melakukan esterifikasi langsung dengan katalis basa. Ini terlihat pada tabel 2 yang menunjukkan bahwa perolehan biodiesel hanya 25% dibandingkan volume minyak baku. Setelah mengalami acid pre-treatment, terlihat ada peningkatan terhadap rendemen biodiesel yang dihasilkan. Rendemen terbesar dicapai pada esterifikasi dengan katalis H₂SO₄. Namun demikian, dengan katalis tersebut, warna biodiesel yang dihasilkan paling gelap dibandingkan penggunaan katalis asam yang lain. Menurut Ramadhas (2004) pula, makin tinggi konsentrasi H₂SO₄,

warna biodiesel makin gelap. Ada kemungkinan, kadar 2,5% volume yang digunakan pada penelitian ini terlampau tinggi sehingga disarankan untuk dikurangi.

Sifat fisis biodiesel yang mengalami acid pre-treatment secara umum cukup memenuhi spesifikasi SNI. Untuk biodiesel yang dihasilkan dari esterifikasi dengan katalis HCl dan H₂SO₄, specific gravity, viskositas, titik nyala (*flash point*) dan titik tuang (*pour point*) memenuhi spesifikasi SNI, sementara untuk residu karbon memberikan hasil yang lebih besar. Namun demikian untuk viskositas, specific gravity, residu karbon dan titik nyala biodiesel dengan katalis H₂SO₄ lebih rendah dibanding dengan katalis HCl. Viscositas yang rendah akan mengakibatkan minyak mudah dialirkan, daya pompa kecil, serta pengabutan / injeksi yang baik (Tambun, 2006). Titik nyala umumnya terkait dengan masalah keamanan (*safety*), sehingga bahan bakar sebaiknya memiliki titik nyala cukup tinggi. Sedangkan kadar residu karbon sebaiknya serendah mungkin agar tidak menyumbat pipa dan nozzle pembakaran serta mengganggu aliran bahan bakar. Parameter titik tuang untuk BBM di Indonesia tidak terlalu menjadi masalah, karena suhu udara yang cukup tinggi di daerah tropis tidak memungkinkan bahan bakar cepat membeku.

Penggunaan katalis H₃PO₄ untuk acid pre-treatment ternyata tidak memberikan hasil yang baik untuk kualitas biodiesel. Dari tabel 3 terlihat bahwa untuk seluruh sifat fisis yang dianalisis tidak ada yang memenuhi spesifikasi standar SNI untuk biodiesel.

Sifat fisis biodiesel dari esterifikasi langsung minyak biji karet dengan katalis KOH (tanpa acid pretreatment) ternyata cukup baik, ditinjau dari viskositas, titik nyala dan titik tuang, semua memenuhi spesifikasi SNI, kecuali untuk residu karbon yang memberikan hasil lebih besar.

Kesimpulan

Kondisi optimal hidrolisis minyak biji karet untuk pre-treatment biodiesel dicapai pada hidrolisis dengan waktu tiap stage yang lebih singkat dan konsentrasi katalis yang lebih besar.

Penggunaan acid pre-treatment dengan katalis H₂SO₄ menghasilkan biodiesel dengan karakteristik dan kualitas yang terbaik, serta rendemen yang terbesar, meskipun memberikan warna biodiesel yang paling gelap.

Daftar Pustaka

- Griffin, R.C., (1958), "Technical Methods of Analysis", 2nd Edition, Mc Graw Hill Book Company, New York
- Kirk, R.E. and Othmer, D.F., (1980), "Encyclopedia of Chemical Technology", vol. 9, 3 ed., John Wiley and Sons, New York.
- Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C., (2004), "Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil", Fuel, 84,4, pp.335-340
- Ramadhas, A.S., Muraleedharan, C and Jayaraj, S., (2005), "Performance and Emission Evaluation of a Diesel Engine Fueled with Methyl ester of Rubber Seed Oil", Renewable Energy, vol. 30, pp 1789-1800.
- Setyawardhani, D.A. dan Distantina, S., (2007), "Pengambilan Asam lemak dari Minyak Biji Karet dengan Hidrolisis Multistage", Prosiding Simposium Nasional Rekayasa Aplikasi Perancangan dan Industri (RAPI VII), Surakarta.
- Sugiyono, A., (2005), "Pemanfaatan Biofuel dalam Penyediaan Energi Nasional Jangka Panjang", Seminar Teknologi untuk Negeri.
- Swern, D., (1982a), "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.1, 4 ed., John Wiley and Sons, New York
- Swern, D., (1982b), "Bailey's Industrial Oil and Fat Products", vol.2, 4 ed., John Wiley and Sons, New York
- Tambun, R., (2006), "Buku Ajar Teknologi Oleokimia", USU, Medan
- Watanabe, Y., Shimada, Y., Sugihara, A., Tominaga, Y., (2001), "Enzymatic Conversion of Waste Edible Oil to Biodiesel Fuel in a Fixed-Bed Reactor", J. Am.Oil Chem. Soc., 78, 703 – 707.