

PENGARUH RASIO METANOL / MINYAK TERHADAP PARAMETER KECEPATAN REAKSI METANOLISIS MINYAK JELANTAH DAN ANGKA SETANA BIODIESEL

Dwi Ardiana Setyawardhani, Martutik, Wahyuni
Jurusan Teknik Kimia Fakultas Teknik UNS
Jl. Ir. Sutami 36 A Surakarta telp/fax. 0271-632 112
ardiana@uns.ac.id

Abstract : *Over the last few years, biodiesel derived from vegetable oil have good potential as alternative diesel fuel. It has assumed importance as research in process optimization and engine performance test. This aim of this research was developing equation between reaction rate parameters and catalyst concentration. Methyl esters (biodiesel) were produced by alcoholysis of waste edible oil with methanol in the presence of KOH as catalyst. The reaction was performed in a batch reactor with temperature controller to maintain it isothermally. The equivalent ratio of methanol-oil was varied at 1 to 4 times theoretically, and the catalyst concentration was fixed at 2.5 % wt oil based. The temperature was 323 K and the mixing intensities was held constant at 400 rpm. At various times, sample was drawn quickly and quenched for ester analyzed. At various equivalent ratio of methanol-oil, the relation was $k = 383,26P \exp. (-E/RT)$, with average error 1.13%. The cetane number was 55.02 to 64.6. The ratio of methanol / oil did not affected the cetane number significantly.*

Keywords : *biodiesel, cetane number, reaction kinetics.*

PENDAHULUAN

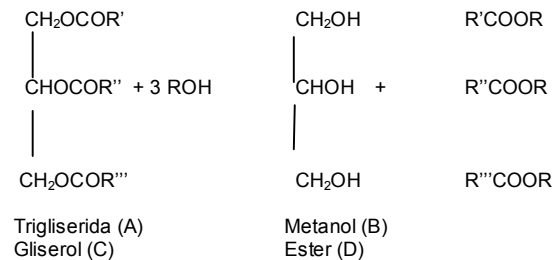
Dalam beberapa tahun terakhir, penggunaan minyak bumi sebagai sumber energi di seluruh dunia mengalami peningkatan yang cukup tajam. Sementara cadangan minyak bumi dunia sangat terbatas dan minyak bumi merupakan sumber energi tak terbarukan (*non renewable energy*). Minyak jelantah yang terbuang percuma dapat dimanfaatkan untuk membuat biodiesel dengan proses metanolisis. Biodiesel yang dihasilkan dapat digunakan sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar diesel. Penelitian ini bertujuan memperoleh hubungan antara konstanta kecepatan reaksi metanolisis minyak jelantah dengan variasi perbandingan reaktan yang dilakukan pada konsentrasi katalis (KOH) tetap, serta menganalisa angka *cetane* dari biodiesel yang dihasilkan.

Bahan baku utama yang digunakan pada penelitian ini adalah minyak jelantah. Pada minyak jelantah dapat dipastikan didalamnya masih terkandung asam-asam lemak (trigliserida) yang tidak rusak meskipun minyak tersebut telah digunakan untuk menggoreng/proses pemanasan. Adanya asam-asam lemak ini memungkinkan minyak goreng untuk dikonversi menjadi metil ester (biodiesel), suatu bahan bakar alternatif pengganti solar.

Reaksi transesterifikasi mengubah trigliserida (96-98 % minyak) dan alkohol menjadi ester, dengan sisa gliserin sebagai produk sampingnya. Hasilnya molekul-molekul

trigliserida yang panjang dan bercabang diubah menjadi ester-ester yang lebih kecil yang memiliki ukuran dan sifat yang serupa dengan minyak solar. Proses transesterifikasi mereaksikan alkohol dengan minyak untuk melepas 3 rantai ester dari gliserin masing-masing trigliserida.

Keseluruhan reaksi transesterifikasi dapat dituliskan sebagai berikut :



(Encinar, 1999)

Persamaan kecepatan reaksi yang terjadi :
 $r_A = -dC_A/dt = k_1 C_A (C_B)^3 - k_2 C_C (C_D)^3$ (1)

Pada reaksi ini digunakan metanol berlebih sehingga kecepatan reaksi ke kiri dapat diabaikan terhadap reaksi ke kanan. Persamaan kecepatan reaksi berubah menjadi :

$$r_A = -dC_A/dt = k_1 C_A (C_B)^3 \quad (2)$$

Karena metanol yang digunakan berlebihan, maka perubahan konsentrasi metanol dapat dianggap konstan sehingga :

$$r_A = -dC_A/dt = k C_A \quad (3)$$

setelah reaksi berlangsung selama t menit, maka berlaku :

$$C_A = C_{A0} (1-X) \quad (4)$$

$$-dC_A = -C_{A0} d(1-X) \quad (5)$$

dengan C_{A0} dan X masing-masing merupakan konsentrasi trigliserid mula-mula dan konversi trigliserid. Dengan manipulasi persamaan diperoleh :

$$-\ln(1-X) = kt + b \quad (6)$$

Dari data konversi tiap saat (X) dan waktu tertentu (t) persamaan (6) dapat diplot ke dalam grafik hingga diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi (k).

Kualitas bahan bakar diesel ditunjukkan dengan angka cetane. Angka cetane menunjukkan seberapa cepat bahan bakar bisa terbakar secara spontan (setelah bercampur dengan udara). Secara umum, biodiesel memiliki angka cetane yang lebih tinggi dibanding solar. Panjangnya rantai hidrokarbon yang terdapat pada ester (*fatty acid methyl ester*) menyebabkan tingginya angka cetane biodiesel dibandingkan dengan solar (Knothe,2005). Penentuan angka cetane biodiesel dapat dilakukan dengan cara sederhana dan relatif murah, yaitu dengan menggunakan persamaan angka cetane (CN) *fatty acid methyl ester* (biodiesel) sebagai fungsi dari angka iodine (IV) dan saponifikasi (SN) dengan rumus :

$$CN = 46,3 + 5458/SN - 0,225 \times IV \quad (7)$$

Angka penyabunan (SN) dihitung dengan persamaan :

$$SN = \frac{(C - B) \times N_{HCl} \times 56,1}{G} \quad (8)$$

Angka iod dihitung dengan persamaan :

$$IV = \frac{(Q - S) \times N_{Na_2S_2O_3} \times 12,69}{G} \quad (9)$$

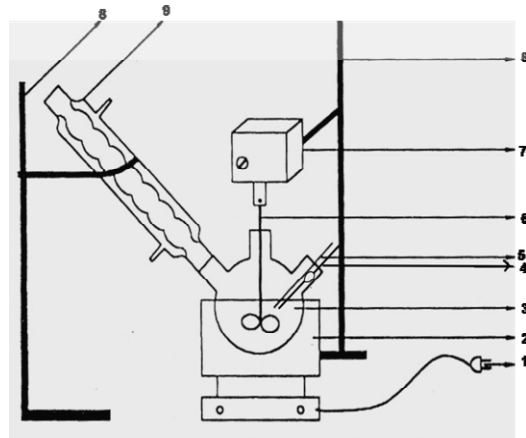
(Indartono, 2006).

METODE PENELITIAN

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak jelantah, metanol dan KOH sebagai katalis. Sebagai bahan pembantu analisa konversi reaksi metanolisis digunakan natrium asetat anhidrat, asam asetat glacial, indikator phenolptalein, larutan HCl 1 N, larutan KOH 1 N dan 3 N.

Rangkaian alat dalam penelitian ini dapat dilihat pada gambar 1.

Sebelum tahap transesterifikasi perlu dilakukan preparasi bahan baku minyak jelantah. Preparasi bahan baku ini dilakukan dengan cara memanaskan minyak jelantah sampai suhu 35 °C sehingga partikel-partikel atau rempah-rempah makanan terlepas dari minyak. Selanjutnya melewatkan minyak melalui saringan. Untuk menghilangkan kandungan air, minyak tersebut dipanaskan sampai suhu ± 40 °C selama beberapa menit.



Keterangan gambar

- | | |
|--------------------|--------------------|
| 1. Stop Kontak | 6. Motor pengaduk |
| 2. Pemanas Mantel | 7. Statif |
| 3. Labu Leher Tiga | 8. Pendingin balik |
| 4. Pipet Volume | |
| 5. Termometer | |

Gambar.1 Rangkaian Alat Metanolisis Minyak Jelantah

Tahap selanjutnya adalah tahap transesterifikasi. Minyak jelantah dipanaskan sampai suhu 50 °C dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan pendingin balik, termometer, dan pengaduk. Metanol (dengan perbandingan metanol : minyak 1:1 2:1 3:1 4:1) dan KOH (2.5% berat minyak) dipanaskan pula sampai suhu 50 °C. Larutan KOH dalam metanol dimasukkan ke dalam labu leher tiga yang berisi minyak jelantah pada saat keduanya mencapai suhu 50 °C. Reaksi dilangsungkan selama 50 menit. Sampel diambil setiap 10 menit sebanyak 25 ml untuk dianalisa. Konversi reaksi metanolisis dianalisa dari gliserol yang dihasilkan dengan metode asetin (Griffin, 1958).

HASIL DAN PEMBAHASAN

Dari hasil percobaan yang telah dilakukan, diperoleh hasil seperti yang tertera pada tabel 1 dan 2.

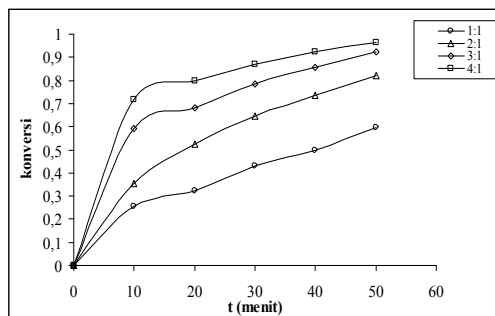
Dari hasil percobaan yang dilakukan dapat diketahui bahwa semakin lama waktu reaksi maka konversi yang dihasilkan semakin besar. Waktu tinggal yang semakin lama memberikan kesempatan yang lebih luas kepada molekul-molekul zat pereaksi untuk saling bertumbukan. Demikian juga dengan semakin besarnya perbandingan reaktan (metanol: minyak) yang digunakan dalam reaksi metanolisis minyak jelantah, konversinya juga semakin besar. Hal ini dapat dilihat pada gambar 2. Nilai konstanta kecepatan reaksi meningkat pula dengan makin besarnya perbandingan metanol : minyak.

Tabel I. Data hasil percobaan untuk variasi perbandingan reaktan

No	Waktu (menit)	Konversi (XTG)			
		1:1	2:1	3:1	4:1
1	10	0,2554	0,3535	0,5932	0,7170
2	20	0,3222	0,5256	0,6833	0,7979
3	30	0,4303	0,6450	0,7850	0,8699
4	40	0,4973	0,7371	0,8577	0,9240
5	50	0,5954	0,8220	0,9227	0,9648

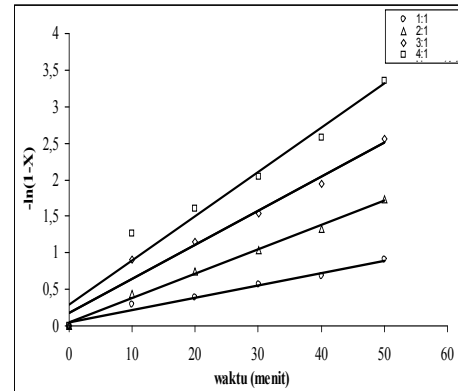
Tabel II. Harga k pada perbandingan reaktan tertentu

Perbandingan reaktan	k (menit ⁻¹)
1:1	0,0182
2:1	0,0346
3:1	0,0517
4:1	0,0684



Gambar 2. Grafik hubungan antara waktu reaksi dan konversi pada suhu 50 °C

Dari persamaan $-\ln(1-X) = kt$ diperoleh hubungan antara $-\ln(1-X)$ dengan waktu (t) yang dapat dilihat pada gambar 3.

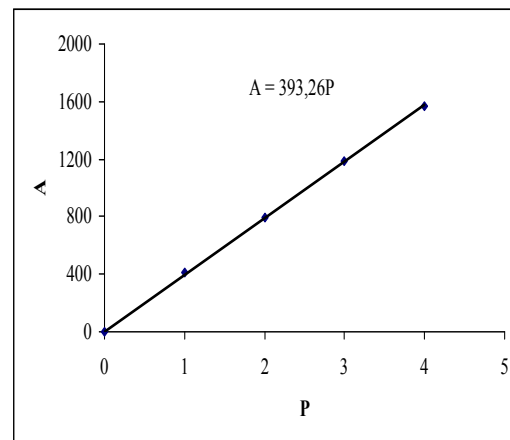


Gambar 3. Hubungan antara $-\ln(1-X)$ dan waktu

Untuk mencari hubungan antara perbandingan reaktan dengan konstanta kecepatan reaksi maka dibuat grafik hubungan k dengan A, dimana A adalah faktor frekuensi tumbukan. Hubungan tersebut didasarkan pada persamaan Arrhenius,

$$k = A \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \quad (10)$$

dan karena faktor frekuensi tumbukan merupakan fungsi dari perbandingan reaktan $A = f(P)$, maka diperoleh hubungan antara faktor frekuensi tumbukan (A) dengan perbandingan reaktan (P) yang dapat dilihat pada gambar 4. Dari penelitian yang dilakukan Widyawati dkk (2006) dengan variasi suhu diperoleh energi aktivasi pada reaksi ini sebesar 6445,4832 kal/mol.



Gambar 4. Grafik hubungan faktor frekuensi tumbukan (A) dan perbandingan stoikiometri reaktan (P)

Dari gambar 4 diperoleh persamaan faktor frekuensi tumbukan sebagai fungsi perbandingan reaktan yaitu

$$A = 393,26P$$

Perbandingan reaktan yang makin besar akan meningkatkan faktor frekuensi tumbukan. Jika dalam reaksi tersebut tidak ditambahkan metanol, maka tidak akan terjadi tumbukan antar reaktan (nilai $A = 0$). Oleh karena itu, grafik di atas mempunyai intercept = 0.

Dari persamaan 10) dan 11) diperoleh :

$$k = 393,26P \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (12)$$

Persamaan di atas berlaku untuk kisaran perbandingan reaktan 1:1 2:1 3:1 4:1 dan dengan kesalahan rata-rata 1,13 %.

Sementara itu, pada biodiesel yang dihasilkan dilakukan analisa angka cetane, untuk mengetahui nilainya pada perubahan waktu tertentu dan pada perbandingan reaktan tertentu. Hasilnya dapat dilihat pada tabel 3 dan 4.

Tabel III. Nilai angka cetane pada perbandingan reaktan 2:1

No	Waktu (menit)	SN	IV	CN
1	10	217,05	50,76	60,03
2	20	208,13	38,07	63,96
3	30	199,21	48,22	62,85
4	40	193,26	53,30	62,55
5	50	211,10	35,53	64,16

Tabel IV. Nilai angka cetane pada menit ke-50 untuk berbagai perbandingan reaktan

No	Perbandingan reaktan	SN	IV	CN
1	1:1	202,18	81,22	55,02
2	2:1	211,10	35,53	64,16
3	3:1	208,13	53,30	60,53
4	4:1	228,94	45,68	59,86

Dari hasil percobaan, dapat diketahui bahwa waktu reaksi dan perbandingan reaktan tidak berpengaruh terhadap nilai angka cetane dari biodiesel yang dihasilkan. Nilai angka cetane biodiesel yang dihasilkan berkisar antara 55,02 – 64,16. Menurut spesifikasi, nilai angka cetane biodiesel berkisar antara 46 - 70.

Sehingga, nilai angka cetane dari biodiesel yang dihasilkan yang diuji pada berbagai variasi waktu dan perbandingan reaktan yang dihasilkan memenuhi spesifikasi.

KESIMPULAN

Dari hasil penelitian dapat disimpulkan bahwa persamaan konstanta kecepatan reaksi metanolisis minyak jelantah didekati⁽⁴⁾ dengan menggunakan persamaan Arrhenius sebagai fungsi perbandingan stoikiometri reaktan dan

didapatkan persamaan $k = 383,26P \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$,

dengan ralat 1,13 %. Angka cetane biodiesel yang dihasilkan berkisar antara 55,02-64,16 sehingga nilai angka cetane biodiesel yang diuji pada berbagai variasi waktu dan perbandingan reaktan telah memenuhi spesifikasi. Namun demikian perbandingan minyak / metanol tidak memberikan kecenderungan tertentu terhadap nilai angka cetane.

DAFTAR LAMBANG

- A : faktor frekuensi tumbukan (menit⁻¹)
- C_{A0} : molaritas minyak mula-mula (mgrek)
- C_G : konsentrasi gliserol yang terbentuk (mgrek)
- CN : angka cetane
- E : energi aktivasi (kal/mol)
- G : berat sampel (gram)
- IV : angka iod
- k : konstanta kecepatan reaksi (menit⁻¹)
- N_{HCl} : normalitas HCl (mgrek/ml)
- $N_{Na_2S_2O_3}$: normalitas $Na_2S_2O_3$ (mgrek/ml)
- P : perbandingan stoikiometri reaktan (metanol:minyak)
- Q : volume $Na_2S_2O_3$ untuk titrasi blangko (mL)
- R : konstanta gas umum (kal/mol.K)
- S : volume $Na_2S_2O_3$ untuk titrasi sampel (mL)
- SN : angka penyabunan
- t : waktu reaksi (menit)
- T : suhu absolute (K)
- X_{TG} : konversi

DAFTAR PUSTAKA

- Encinar, Jose M., (1999), "Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara Carduncus L. Oil", *Ind. Chem. Res.*, Vol. 38. No.8, Washington
- Indartono, Y. S., (2006), "Mengenal Biodiesel : Karakteristik, Produksi, hingga Performansi Mesin", Diakses dari Berita Iptek Cyber Media.

Griffin, R.C., (1958), "Technical Methods of Analysis", 2nd Edition, Mc Graw Hill Book Company, New York
Ketaren, S., (1986) , "Minyak dan Lemak Pangan" , UI Press, Jakarta
Knothe,G., (2005), "Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty

Acid Alkyl Esters", Mc Graw Hill Book Company, Inc., New York
Widyawati, E. D., dan Adi, W. K., (2006), "Pengaruh Temperatur terhadap Kinetika Reaksi Metanolisis Minyak Jelantah", Laporan Penelitian Jurusan Teknik Kimia, Universitas Sebelas Maret, Surakarta