

KONVERSI ASAM LEMAK SAWIT DISTILAT MENJADI BIODIESEL MENGGUNAKAN KATALIS ZEOLIT SINTESIS

Posma Debora, Ida Zahrina, Elvi Yenie

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Riau
Kampus Binawidya Panam Pekanbaru 28293

Abstrak

Kebutuhan CPO (Crude Palm Oil) dalam negeri saat ini sebagian besar terserap oleh pabrik minyak goreng dengan kebutuhan rata-rata 3,5 juta ton per tahun. Pabrik minyak goreng dapat menghasilkan asam lemak sawit distilat sekitar 6% dari kebutuhan CPO-nya (sehingga setahun dapat mencapai 0,21 juta ton asam lemak sawit distilat). Asam lemak sawit distilat (PFAD = Palm Fatty Acid Distillate) yang merupakan produk samping industri minyak goreng dengan kadar asam lemak melebihi 70% merupakan bahan baku yang cocok digunakan untuk produksi biodiesel karena tidak konflik dengan penyediaan pangan dan produk-produk vital lain dalam kehidupan. Selain itu, rute proses produksi biodiesel dari PFAD akan lebih sederhana karena tidak diperlukan tahap pre-treatment bahan baku untuk melangsungkan konversi asam lemak menjadi biodiesel (reaksi esterifikasi). Reaksi esterifikasi dikatalisis oleh asam. Penggunaan katalis heterogen akan mempermudah proses pemisahan katalis dari campuran reaksi. Penelitian ini bertujuan untuk menguji aktivitas katalis zeolit sintetis pada reaksi esterifikasi asam lemak sawit distilat dengan memvariasikan nisbah molar Si/Al pada zeolit. Esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung asam lemak sawit distilat dengan methanol menggunakan katalis zeolit sintesis menghasilkan konversi tertinggi sebesar 55% pada nisbah molar Si/Al 7. Konversi ini jauh lebih tinggi bila dibandingkan dengan reaksi esterifikasi tanpa katalis yang hanya menghasilkan konversi sebesar 2.12%.

Kata Kunci: Asam lemak sawit distilat, Esterifikasi, Zeolit Sintesis, Nisbah Si/Al

1. Pendahuluan

Energi merupakan salah satu faktor utama penggerak perkembangan pembangunan. Ketersediaan energi yang cukup menjadi faktor penting untuk menjamin perkembangan selanjutnya dalam pembangunan. Indonesia memiliki pasokan energi bahan bakar fosil dalam bentuk minyak mentah, gas alam dan juga batubara. Indonesia semula adalah net-exporter di bidang bahan bakar minyak. Namun, sejak tahun 2000 Indonesia telah menjadi net-importer. Hal ini menjadi ironis, karena terjadi pada saat harga minyak dunia tidak stabil dan cenderung mengalami peningkatan harga. Pada periode Januari-Juli 2006, produksi BBM Indonesia mencapai 1,029 juta barrel per hari, sedangkan konsumsi BBM mencapai sekitar 1,3 juta barrel per hari sehingga terdapat defisit BBM sebesar 270.000 barel yang harus dipenuhi melalui impor.

Bahan bakar minyak (BBM) merupakan sumber energi dengan konsumsi terbesar di dunia bila dibandingkan dengan sumber energi lainnya. Namun saat ini dunia sedang mengalami krisis BBM karena merupakan produk yang tidak dapat diperbaharui. Banyak negara, terutama Indonesia, mengalami masalah kekurangan BBM (dari fosil). Indonesia telah mengimpor BBM (terutama bahan bakar diesel/solar) untuk kebutuhan negara dengan jumlah yang cukup besar.

Persediaan minyak mentah yang berasal dari fosil terus menurun sedangkan jumlah konsumsinya terus meningkat setiap tahunnya. Hal ini mendorong berbagai pihak untuk melakukan penghematan dan mencari bahan bakar alternatif untuk menutupi kekurangan pasokan pada masa mendatang.

Usaha-usaha untuk mencari dan mengembangkan sumber bahan bakar diesel alternatif terus dilakukan. Mengingat penggunaan bahan bakar diesel asal minyak bumi dapat habis dan juga menimbulkan akibat yang buruk bagi lingkungan yaitu meningkatnya kadar CO₂ di udara yang mengakibatkan efek rumah kaca dan perubahan iklim global, maka sumber bahan bakar alternatif diharapkan merupakan sumber terbarukan dan aman bagi lingkungan. Sumber yang dinilai laik

sebagai bahan bakar diesel alternatif yaitu bahan yang berasal dari tanaman (minyak nabati) karena bersifat terbarukan. Salah satu alternatif pengganti BBM (khususnya diesel/solar) adalah biodiesel.

Secara umum biodiesel didefinisikan sebagai bahan bakar mesin diesel yang terbuat dari bahan terbarukan atau secara khusus merupakan bahan bakar mesin diesel yang terdiri atas metil/ester alkil dari asam-asam lemak. Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati, minyak hewani atau dari minyak goreng bekas/daur ulang.

Biodiesel dari minyak nabati diperoleh melalui konversi trigliserida-trigliserida yang merupakan komponen utama minyak nabati menjadi metil ester asam-asam lemak. Pengkonversian dapat dilakukan dengan bantuan berbagai katalis, baik melalui reaksi transesterifikasi maupun esterifikasi.

Proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati dapat dilakukan baik dalam skala laboratorium maupun percontohan. Pada tingkat harga BBM sekarang, proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati belum ekonomis akibat biaya produksi yang relatif masih mahal. Salah satu usaha yang dapat ditempuh untuk menekan biaya produksi yaitu dengan menggunakan bahan baku dan katalis yang berharga murah.

Palm fatty acid distillate (PFAD) merupakan limbah minyak goreng yang berasal dari CPO. Sebagai limbah, PFAD tidak dapat dijadikan sebagai bahan baku pembuatan minyak goreng karena beracun. Namun PFAD dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel. Karena PFAD merupakan limbah dari minyak goreng, maka harganya jauh lebih murah dari harga CPO (berkisar 80% dari harga CPO standar). Selain itu, penggunaan PFAD sebagai bahan baku juga tidak bersaing dengan bahan pangan.

Pengkonversian asam lemak bebas menjadi biodiesel dapat dilakukan dengan reaksi esterifikasi asam lemak dengan metanol. Reaksi tersebut dikatalisis oleh asam, baik katalis homogen maupun heterogen. Katalis yang telah berhasil digunakan seperti asam sulfat, asam klorida, asam bromida dan asam p-toluen sulfonat (Lepper dkk., 1986 ; Stern dkk., 1987). Bradin (1996) menyatakan bahwa asam Lewis seperti aluminium klorida, besi klorida, aluminium bromida, clay dan zeolit juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas. Penggunaan katalis heterogen pada reaksi esterifikasi asam lemak dengan metanol dapat mempermudah proses pemisahan katalis dari campuran reaksi. Selain itu, katalis heterogen tersebut juga masih dapat digunakan kembali bila aktivasinya masih baik (Zahrina dan Sunarno, 2006).

Seperti telah dijelaskan sebelumnya, zeolit merupakan katalis yang aktif dalam proses reaksi esterifikasi asam lemak. Nisbah Si/Al dalam suatu zeolit sangat mempengaruhi sifat katalitiknya. Semakin tinggi Si/Al maka semakin tinggi stabilitas termal dan kekuatan asam akan semakin tinggi pula (Stanko dan Bojan, 1982).

Penelitian ini bertujuan untuk membuat biodiesel dari PFAD dan menguji aktivitas kerja katalis zeolit sintesis dengan memvariasikan nisbah Si/Al. Aktivitas katalis zeolit sintesis akan dinilai dari konversi reaksi esterifikasi PFAD.

2. Fundamental

Proses pembuatan minyak goreng dari CPO akan menghasilkan 73% olein, 21% stearin, 5-6% PFAD (*Palm Fatty Acid Distillate*) dan 0,5 - 1% CPO parit. Olein digunakan untuk minyak goreng, sedangkan stearin digunakan untuk membuat margarin dan shortening, bahan baku industri sabun dan deterjen. PFAD tidak digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan minyak goreng karena beracun. Namun, PFAD ini dapat dimanfaatkan sebagai bahan baku yang relatif murah karena harga PFAD sekitar 80% dari harga CPO standar. Dengan tersedianya PFAD sekitar 0,21 juta ton/tahun, maka akan dihasilkan biodiesel sebesar 0,189 juta ton/tahun (Prihandana dkk., 2006). Komposisi asam lemak yang terkandung dalam PFAD ditampilkan pada Tabel 1.

Pengkonversian PFAD menjadi biodiesel dilakukan dengan reaksi esterifikasi asam lemak tersebut dengan metanol menggunakan katalis asam. Esterifikasi asam lemak bebas dengan metanol dapat dilakukan dengan bantuan katalis homogen (cairan) maupun heterogen (padatan). Katalis yang telah berhasil digunakan seperti asam sulfat, asam klorida, asam bromida dan asam p-toluen sulfonat (Lepper dkk., 1986 ; Stern dkk., 1987). Dalam sebuah paten, Jeromin dkk. (1987) melaporkan bahwa katalis padat yang bersifat asam kuat Lewatit SPC-108 dapat mengkatalisis

reaksi esterifikasi asam lemak bebas secara sinambung pada tekanan atmosferik dan temperatur 55 – 65°C. Selain itu, katalis padat yang bermerek dagang Amberlit, Permutit, dan Dowex telah berhasil digunakan untuk reaksi tersebut (Basu dan Max E. Norris, 1996). Pada tahun 1996, Bradin menyatakan bahwa asam Lewis seperti aluminium klorida, besi klorida, aluminium bromida, clay, montmorillonit dan zeolit juga dapat mengkatalisis reaksi esterifikasi asam lemak bebas.

Tabel 1. Komposisi Asam Lemak dalam PFAD [Ketaren, 1986]

Asam Lemak	Rumus Molekul	Komposisi (% berat)	Jenis Asam Lemak	Mr
Asam miristat	$C_{14}H_{28}O_2$	1,0	Jenuh	228
Asam palmitat	$C_{16}H_{32}O_2$	45,6	Jenuh	256
Asam stearat	$C_{18}H_{36}O_2$	3,8	Jenuh	284
Asam oleat	$C_{18}H_{34}O_2$	33,3	Tak jenuh	282
Asam linoleat	$C_{18}H_{32}O_2$	7,7	Tak jenuh	280
Asam linolenat	$C_{18}H_{30}O_2$	0,3	Tak jenuh	278
Asam tetrakosenoit	$C_{24}H_{46}O_2$	0,3	Jenuh	369
Asam ekosanoik	$C_{20}H_{40}O_2$	0,3	Jenuh	313
Asam ekosenoik	$C_{20}H_{38}O_2$	0,2	Tak Jenuh	310
Asam palmitoleat	$C_{16}H_{30}O_2$	0,2	Tak jenuh	253

Zulaikah dkk. (2005) melakukan esterifikasi asam lemak bebas yang terkandung dalam *rice bran oil* pada temperatur 60°C pada tekanan atmosferik selama 2 jam dengan molar metanol/minyak 5:1 menggunakan katalis asam sulfat sebanyak 2% berat berbasis minyak. Pada tahun 2006, Zahrina dan Sunarno mengesterifikasi asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak sawit mentah menggunakan katalis analsim selama 3 jam. Esterifikasi dilangsungkan pada temperatur reaksi 60 – 70°C dan nisbah molar asam lemak bebas-metanol 1,5 – 4,5. Jumlah katalis yang digunakan tetap sebanyak 5% (berbasis minyak).

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal alumino silikat terhidrasi yang mengandung kation alkali dan alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Berdasarkan asalnya, maka zeolit dapat dikelompokkan menjadi dua, yaitu zeolit alam dan sintetis. Pada proses katalitik, penukar kation dan adsorben, zeolit sintetis lebih banyak digunakan dibanding zeolit alam. Zeolit alam memiliki struktur satu atau dua dimensi sehingga mudah terdeaktivasi jika digunakan sebagai katalis. Zeolit sintetis memiliki saluran tiga dimensi sehingga sulit terdeaktivasi. Berbagai macam zeolit sintetis dapat dibuat dengan cara mereaksikan senyawa silika dan alumina. Selain kondisi dan lama reaksi, untuk mengarahkan struktur sehingga dapat dibentuk zeolit tertentu dibutuhkan *templating agent*. Salah satu zeolit sintetis tersebut adalah analsim (Laniwati, 1999).

Nisbah Si/Al dalam suatu zeolit sangat mempengaruhi sifat katalitiknya. Semakin tinggi Si/Al maka semakin tinggi stabilitas termal dan kekuatan asam akan semakin tinggi pula (Stanko dan Bojan, 1982).

3. Metodologi

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap, yaitu:

3.1 Tahap Preparasi Katalis

Preparasi katalis zeolit sintetis mengikuti prosedur yang telah dilakukan oleh Zahrina dan Sunarno (2006). Katalis zeolit sintetis (analsim) dibuat dengan mereaksikan natrium silikat sebagai sumber silika, aluminium sulfat sebagai sumber alumina, air, kalium hidroksida dan *template*

dietilamin dengan komposisi tertentu sesuai dengan nisbah molar Si/Al yang dikehendaki. Nisbah molar Si/Al divariasikan dari 6 sampai dengan 15. Nisbah molar *template* (dietilamin)/SiO₂ ditetapkan 0,1. Campuran diaduk sampai terbentuk gel. pH larutan harus 11 agar gel bisa terbentuk (dilakukan dengan penambahan NaOH). Selanjutnya, gel diumpankan ke dalam autoclave pada temperatur 110°C selama 12 jam. Kristal yang dihasilkan disaring, dicuci dengan aquades dan dikeringkan di dalam oven pada temperatur 105°C selama 20 jam.

3.2 Tahap Preparasi Bahan Baku

Asam lemak sawit distilat (PFAD) terlebih dahulu dicairkan pada suhu 70°C, selanjutnya dilakukan penyaringan untuk memisahkan kotoran. Sebelum digunakan sebagai bahan baku reaksi esterifikasi, dilakukan analisa kadar asam lemak awal yang terkandung dalam asam lemak sawit distilat.

3.3 Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi asam lemak bebas dilakukan secara partaian (*batch*) dalam sebuah labu leher tiga yang dilengkapi dengan pengaduk, termometer dan kondenser seperti terlihat pada Gambar 1. Metanol dipanaskan terlebih dahulu sampai temperatur reaksi sebelum diumpankan ke dalam reaktor. Pada saat yang bersamaan, minyak sawit dan katalis juga dipanaskan sampai temperatur reaksi di dalam reaktor. Reaksi esterifikasi dilakukan pada temperatur 70°C dan nisbah molar PFAD-metanol 1:4. Jumlah katalis yang digunakan tetap sebanyak 1,4% berat (berbasis PFAD). Reaksi dilangsungkan selama 2 jam.



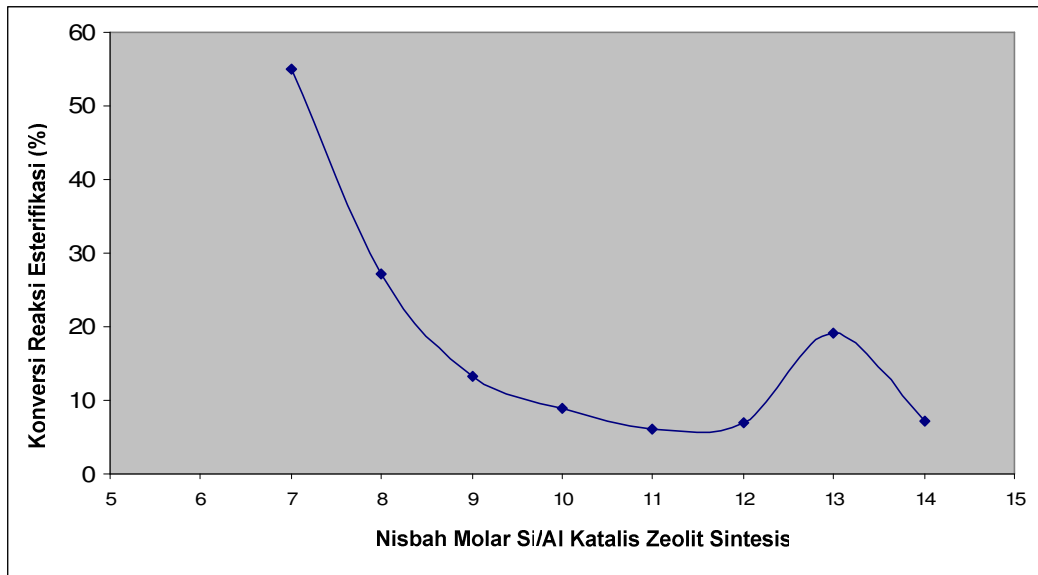
Gambar 1. Peralatan reaksi esterifikasi skala laboratorium

3.4 Analisis reaktan dan produk

Untuk mengetahui tingkat kesempurnaan reaksi, maka pada setiap percobaan akan dilakukan analisis reaktan dan produk yaitu dengan mengukur angka keasamannya dengan metoda titrimetri (Mehlenbacher, 1953).

4. Hasil dan Pembahasan

Katalis zeolit sintesis diuji aktivitasnya pada reaksi esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung asam lemak sawit distilat (PFAD) dengan metanol. Pengaruh nisbah molar Si/Al katalis terhadap konversi reaksi esterifikasi ditunjukkan pada Gambar 2.



Gambar 2. Hubungan Nisbah Molar Si/Al terhadap Konversi Reaksi Esterifikasi Asam Lemak Bebas yang dikandung PFAD

Dari Gambar 2 dapat dilihat adanya penurunan konversi reaksi dari nisbah molar 7 sampai 11, kemudian dari nisbah molar 11 sampai 14 terjadi peningkatan konversi reaksi. Selain itu, juga dapat dilihat konversi terendah yaitu pada zeolit sintesis dengan nisbah molar Si/Al 11. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh adanya aldehid dan keton yang terkandung dalam PFAD yang menambah tingkat keasaman hasil akhir (produk reaksi), karena aldehid dan keton teroksidasi membentuk asam (Othmer,2002).

Menurut Stanko dan Bojan (1982), semakin tinggi nisbah Si/Al, maka semakin tinggi stabilitas termal dan kekuatan asam akan semakin tinggi pula. Berdasarkan data yang diperoleh dari Gambar 1, dengan peningkatan nisbah Si/Al dari 6 sampai 10, maka aktivitas katalis zeolit sintesis terjadi penurunan. Peningkatan perbandingan Si/Al dalam zeolit dapat menaikkan keasamannya, namun jumlah site asam akan berkurang. Hal ini disebabkan oleh karena inti asam yang aktif pada zeolit terdiri dari struktur Si-O-Al. Bila kadar Al dikurangi maka akan mengakibatkan tidak cukupnya Al untuk membentuk site asam ini sehingga jumlahnya berkurang. Akibatnya, aktivitas katalis akan menurun. Dilain pihak, pada peningkatan nisbah Si/Al dari 10 sampai 15 malah terjadi peningkatan aktivitas yang cukup besar.

Reaksi esterifikasi PFAD tanpa katalis menghasilkan konversi sebesar 2.12%. Konversi yang diperoleh jauh dibawah konversi reaksi dengan menggunakan katalis zeolit sintesis.

5. Kesimpulan

Berdasarkan hasil yang telah diperoleh dari penelitian ini, maka dapat diambil beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung asam lemak sawit distilat dengan metanol menggunakan katalis zeolit sintesis menghasilkan konversi tertinggi sebesar 55% pada nisbah molar Si/Al 7.
2. Esterifikasi asam lemak bebas yang dikandung asam lemak sawit distilat dengan methanol tanpa menggunakan katalis diperoleh konversi sebesar 2.12%.

Daftar Pustaka

- [1] Basu, H.N dan Norris, M.E., 1996. "Process for Production of Ester for Use as Diesel Fuel Substitute Using a Non-alkalin Catalyst", *US. 5.525.126*
- [2] Bradin, D.S., 1996. "Biodiesel Fuel, *US. 5.578.090*
- [3] Jeromin, L., Peukert, E dan Wollmann, G., 1987. "Process for the Pre-esterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils", *US. 4.698.186*
- [6] Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. UI Press. Jakarta.
- [7] Laniwati, M., 1999. "Kajian Awal Dehidrasi n-Butanol menjadi Senyawa Buten pada Katalis Analsim", *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*, ITS Surabaya
- [8] Lepper, H., Friesenhagen, L., 1986. "Process for the Production of Fatty Acid Esters of Short-Chain Aliphatic Alcohols from Fats and/or Oils Containing Free Fatty Acids", *US. 4.608.202*
- [9] Mehlenbacher, V.C., 1953. *Organic Analysis*, Volume I, Interscience Publisher Inc.
- [10] Othmer, K., 1978. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed, vol.1.
- [11] Othmer, K., 1981. *Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd ed, vol.13.
- [12] Stanko, H., Bojan, D., 1982, "Electronegativity and Catalytic Properties Zeolit", *Journal of Catalytic*, 73, 205 – 215
- [16] Zahrina, I. dan Sunarno. 2006. "Kajian Awal Esterifikasi Asam Lemak Bebas Yang Dikandung Minyak Sawit Mentah pada Katalis Zeolit Sintesis". *Prosiding Seminar Nasional Teknologi Petro-oleokimia Indonesia*. Pekanbaru 7-8 Desember 2006.
- [17] Zulaikah, S., Lai, C.C, Vali, S.R., Ju, Y.H., 2005. "A Two Step Acid Catalyzed For the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil" , *Bioresource Technology*, 96 : 1886-1989.