

Keseimbangan Natrium di dalam Campuran Biodiesel Gliserol

Supriyono* dan Kurnia Wijayanti
 Fakultas Teknik, Universitas Setia Budi
 Jl. Let. Jend. Sutoyo, Surakarta

Abstract

Transesterification is one of the processes for producing biodiesel. The process involves the use of liquid catalyst such as NaOH. However, the presence of Na⁺ ions in biodiesel accelerates the scale formation and aggravates the combustion engine performance. Therefore, the maximum concentration of Na⁺ is about 5 mg / kg biodiesel to minimize the effect. Recently, the focus study of transesterification using NaOH as a catalyst is achieving higher conversion. Meanwhile, the reduction process of Na⁺ remaining in the biodiesel has not yet been studied. The experiments were carried out in a three-neck flask equipped with a reflux condenser where jatropha oil was reacted with methanol. The amount of methanol was 3 times of the stoichiometric molar ratio, while NaOH was used as catalyst. The concentration of Na⁺ both in the glycerol and biodiesel phases were analyzed. Based on the excess Gibbs free energy, the maximum concentration of NaOH for transesterification of Jatropha oil was 0.0015% weight.

Key words: Transesterification, solubility, NaOH, excess Gibbs free energy.

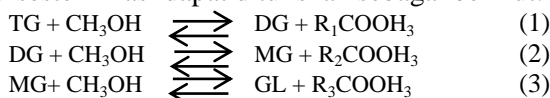
Abstrak

Transesterifikasi adalah salah satu cara yang ditempuh didalam pembuatan biodiesel. Proses ini menggunakan katalisator NaOH. Keberadaan ion Na⁺ didalam produk biodiesel dapat mengganggu kinerja mesin karena menimbulkan kerak yang menyumbat *nozzle* dari sistem pembakaran, dengan alasan ini kandungan maksimal Na⁺ oleh Uni Eropa dibatasi sejumlah 5 mg/kg biodiesel. Penggunaan NaOH sebagai katalisator transesterifikasi lebih banyak difokuskan pada tujuan pencapaian konversi reaksi tertinggi yang dapat dicapai, sedangkan Na⁺ yang terikut pada produk biodiesel belum mendapatkan perhatian yang cukup. Penelitian dilakukan dengan mereaksikan minyak jarak pagar dengan metanol sebanyak 3 kali kebutuhan stoikiometrisnya di dalam labu leher tiga yang dilengkapi dengan kondenser, sedangkan sebagai katalisator digunakan NaOH. Hasil reaksi akan membentuk dua fasa yaitu gliserol dan biodiesel. Selanjutnya kandungan Na⁺ pada tiap fasa dianalisis. Hasil penelitian ini menunjukkan apabila ditinjau dari sisi termodinamika dengan tinjauan melalui *excess Gibbs free energy*, maka konsentrasi maksimal NaOH yang boleh digunakan untuk transesterifikasi minyak biji jarak adalah sebesar 0,0015% berat minyak.

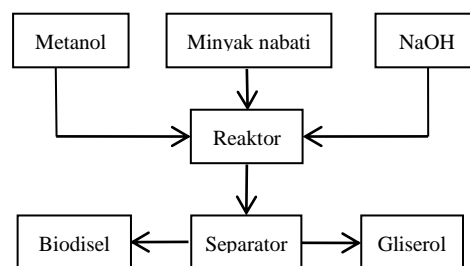
Kata kunci: Transesterifikasi, kelarutan, NaOH, *excess gibbs free energy*

Pendahuluan

Proses pembuatan biodiesel dengan cara reaksi transesterifikasi antara minyak nabati dengan alkohol menggunakan katalisator NaOH telah banyak dilakukan (Chuaohuymak dan Sookumner, 2004; Darnoko dan Cheryan, 2000; Freedman, dkk., 1986; Ma dan Hanna, 1999; Knothe, 2005). Garis besar dari proses ini dapat dilihat pada Gambar 1. Sedangkan jalannya reaksi transesterifikasi dapat dituliskan sebagai berikut.



TG = trigliserida; DG = digliserida;
 MG = Monogliserida; GL = gliserol;
 R₁COOH₃, R₂COOH₃, R₃COOH₃ = methyl ester (biodiesel)



Gambar 1. Diagram alir pembuatan biodiesel

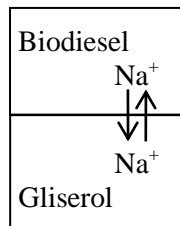
Agar reaksi berjalan sempurna, biasanya metanol ditambahkan 2 hingga 3 kali konsentrasi stoikiometrisnya (Wenzel, dkk., 2006). Jika seluruh minyak nabati bereaksi, maka pada akhir reaksi terdapat gliserol, biodiesel dan metanol serta natrium yang terdistribusi pada ketiga cairan tersebut. Sisa metanol dipisahkan dengan cara penguapan, sehingga natrium hanya terdapat pada fasa gliserol dan fasa biodiesel. Keberadaan

* Alamat korespondensi: email: kromosuwito@yahoo.com, tel. +62271852518

natrium ini berpotensi menimbulkan kerak di dalam *nozzle* ketika biodiesel digunakan sebagai bahan bakar motor diesel, oleh karena itu standar biodiesel Uni Eropa yaitu EN 14214 mensyaratkan maksimal kandungan Na dan K adalah 5mg/kg (Biostab, 2003). Cara yang umum ditempuh untuk menurunkan kandungan natrium di dalam biodiesel adalah mencuci biodiesel dengan air panas, dengan harapan hampir semua natrium dapat berpindah ke fasa air sehingga kandungan natrium di dalam biodiesel dapat memenuhi syarat.

Tinjauan Thermodinamika.

Pembahasan dari sisi thermodinamika ditujukan kepada proses kesetimbangan distribusi Na^+ diantara fasa gliserol dan fasa biodiesel.



Gambar 2. Kesetimbangan Na^+ dalam sistem gliserol-biodiesel

Apabila excess Gibbs free energy campuran biodiesel dan ion Na^+ mengikuti persamaan

$$g_I^E = AX_A X_C \quad (4)$$

Sedangkan untuk campuran gliserol dan Na^+ mengikuti persamaan

$$g_{II}^E = BX_B X_C \quad (5)$$

Menurut Prausnitz, dkk. (1999) pada keadaan kesetimbangan dapat dituliskan

$$\gamma_C^A X_C f_C^{oA} = \gamma_C^B Y_C f_C^{oB} \quad (6)$$

$$f_C^{oA} = f_C^{oB} \quad (7)$$

sehingga $\gamma_C^A X_C = \gamma_C^B Y_C \quad (8)$

Selanjutnya koefisien aktivitas dapat dituliskan sebagai berikut

$$RT \ln \gamma_C^A = \frac{\partial n g_a}{\partial n_c} \quad n_{A,T,P}$$

$$= A \frac{\partial \frac{n_A - n_C}{n_A + n_C}}{\partial n_C}$$

$$= A \frac{n_A n_A + n_C - n_A n_C}{n_A + n_C^2}$$

$$= AX_A^2$$

$$RT \ln \gamma_C^A = AX_A^2 \quad (9)$$

$$\gamma_C^A = \exp \frac{A}{RT} 1 - X_C^2 \quad (10)$$

$$RT \ln \gamma_C^B = B 1 - Y_C^2$$

$$\gamma_C^B = \exp \frac{B}{RT} 1 - Y_C^2 \quad (11)$$

Selanjutnya persamaan (4) dan (11) masuk ke persamaan (6), sehingga diperoleh

$$\exp \frac{A}{RT} 1 - X_C^2 X_C = \exp \frac{B}{RT} 1 - Y_C^2 Y_C$$

$$\exp \frac{A}{RT} 1 - X_C^2 - \frac{B}{RT} 1 - Y_C^2 = \frac{Y_C}{X_C}$$

$$\frac{A}{RT} 1 - X_C^2 - \frac{B}{RT} 1 - Y_C^2 = \ln \frac{Y_C}{X_C} \quad (12)$$

Metoda Penelitian

Sejumlah 200 gram minyak jarak pagar yang sudah dianalisis kandungan asam lemaknya direaksikan dengan metanol di dalam labu leher tiga pada suhu 60°C. Jumlah metanol yang direaksikan ini setara dengan 3 kali kebutuhan stoikiometris. NaOH yang digunakan sebagai katalisator sejumlah 1% berat minyak untuk waktu reaksi selama 60 menit, sedangkan untuk waktu reaksi selama 90 menit digunakan NaOH sebanyak 0,5% berat minyak. Hasil reaksi dimasukkan ke dalam corong pisah dan dibiarkan hingga membentuk 2 lapisan yaitu gliserol dan biodiesel. Setelah 24 jam, gliserol dipisahkan terhadap biodiesel, metanol yang terkandung di dalam kedua fasa diuapkan dengan cara pemanasan pada suhu 70°C. Setelah metanol menguap, kandungan Na^+ pada masing masing fasa dianalisis.

Hasil dan Pembahasan

Dari analisis komposisi asam lemak penyusun minyak jarak pagar, setelah dibandingkan dengan hasil pengukuran peneliti lain (Akintayo, 2004; Foidl, dkk., 1996; Salimon dan Abdullah, 2008), didapat hasil yang berbeda. Hal ini disebabkan banyak hal antara lain faktor varietas, kesuburan tanah, curah hujan dan lain lain, namun demikian secara umum minyak jarak pagar disusun oleh 3 komponen, yaitu asam oleat, asam palmitat dan asam stearat. Komposisi selengkapnya dapat dilihat pada Tabel 1.

Tabel 1. Komposisi asam lemak pada jarak pagar

Komposisi asam lemak, %	Indonesia	Malaysia ^[*]	Nigeria ^[**]	Nicaragua ^[***]
Oleat	53,33	46,40±0,19	41,30±1,50	34,3
Palmitat	40,01	13,89±0,06	19,5±0,80	13,6
Stearat	4,06	7,16±0,36	6,0±0,60	7,4
Palmitoleat	0,15	0,61±0,33	--	0,8
Linoleat	0,09	31,96±0,20	31,40±1,20	43,2
Caprilat	--	--	--	0,1
Myristat	--	--	--	0,1
Arasidilat	--	--	--	0,3

[*] Salimon dan Abdullah (2008), [**] Akintayo (2004)

[***] Foidl, dkk. (1996)

Dengan komposisi asam lemak penyusun minyak jarak seperti pada Tabel 1 diatas, maka molekul trigliserida (triacylglycerol, TAG atau triacylglyceride) disusun terutama oleh asam oleat, asam palmitat dan asam stearat, sehingga molekulnya dapat dituliskan sebagai RCO₂CH₂CH(O₂CR')CH₂O₂CR", dengan R berasal dari asam oleat, dari R' dari asam palmitat dan R" berasal dari asam stearat, Berat molekul dari trigliserida ini adalah 860 g/mol

Minyak jarak pagar yang digunakan = 200 gram, mol minyak jarak pagar = 0,2326 mol. Sedangkan metanol yang digunakan = 3 kali stoikiometris = 2,0930 mol. Hasil analisis Na⁺ pada masing masing fasa disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil analisis Na⁺ pada masing masing fasa

Percobaan	Waktu reaksi (menit)	NaOH (gram)	Na ⁺ pada gliserol (g)	Na ⁺ pada biodiesel (g)
1	60	2	0,95	0,2
2	90	1	0,45	0,13

Dari stoikiometri reaksi, 1 mol trigliserida dan 3 mol metanol akan bereaksi membentuk 3 mol biodiesel dan 1 mol gliserol. Pada penelitian ini trigliserida yang digunakan sebesar 0,2326 mol sehingga biodiesel yang diperoleh sebesar 0,6976 mol sedangkan gliserol sebesar 0,2326 mol, penyusunan ulang data pada Tabel 2 menghasilkan Tabel 3 dibawah ini.

Tabel 3. Perhitungan fraksi mol Na pada fasa gliserol dan fasa biodiesel

Na ⁺ pada gliserol (mol)	Na ⁺ pada biodiesel (mol)	Fraksi mol Na ⁺ pada gliserol (Y _C)	Fraksi mol Na ⁺ pada Biodiesel (X _C)
0,95/23	0,2/23	0,1776	0,0124
0,0413	0,0086		
0,45/23	0,13/23	0,0841	0,0081
0,0195	0,0056		

dengan menggunakan data dari Tabel 3, maka persamaan 12 dapat dituliskan sebagai berikut

$$\frac{A}{RT} 1 - 0,012464^2 - \frac{B}{RT} 1 - 0,177609^2 = \ln \frac{0,177609}{0,012464}$$

$$\frac{A}{RT} 1 - 0,008101^2 - \frac{B}{RT} 1 - 0,08413^2 = \ln \frac{0,08413}{0,008101}$$

Didapat nilai $\frac{A}{RT} = 2,779197$

nilai $\frac{B}{RT} = 2,214424$

Apabila kandungan Na di dalam biodiesel disyaratkan maksimal sebesar 5 ppm, maka total NaOH yang digunakan sebagai katalisator dapat dihitung sebagai berikut.

$$\begin{aligned} 5 \text{ ppm} &= 5 \text{ gram Na./1000 kg Biodiesel} \\ &= (5 \text{ g Na/BM Na})/(1000 \text{ 000 g Biodiesel/BM Biodiesel}) \\ &= (5/23)/(1000 \text{ 000}/ 310,5574) \\ &= 0,217391/3220,016 \\ &= 6,75125.10^{-5} \end{aligned}$$

Hasil perhitungan menunjukkan fraksi mol natrium pada fasa biodiesel adalah sebesar 6,75125.10⁻⁵. Apabila nilai ini dimasukkan ke persamaan 12, didapat fraksi mol Na⁺ pada fasa gliserol sebesar Y_C=0,00012. Tiap 1000 kg biodiesel jumlah gliserol yang ada sebesar 1073,3387 mol, sehingga dengan nilai sebesar Y_C=0,00012, maka didalam gliserol akan terdapat Na⁺ sebanyak 0,1275 mol. Total mol Na⁺ di dalam campuran biodiesel dan gliserol adalah = 0,2174 + 0,1275 = 0,3449 mol, nilai ini setara dengan NaOH sebesar 13,7962 gram. Untuk mendapatkan 1000 kg biodiesel diperlukan minyak jarak sebesar 1073,3387 mol atau 923071,30 gram, dan prosentase NaOH adalah 13,7962/923071,30 = 0,0015%.

Kesimpulan

Pada umumnya proses pembuatan biodiesel dengan katalisator NaOH sekitar 0,1% sampai dengan 2% dari berat minyak nabati, maka hasil perhitungan ini memberikan kesimpulan sebagai berikut,

- Penggunaan NaOH sebagai katalisator masih perlu diminimalisasi jumlahnya hingga mendekati 0,0015% dari berat minyak nabati namun hal ini dapat berakibat pada waktu reaksi menjadi lebih lama.
- Apabila katalisator yang digunakan lebih dari 0,0015%, maka kandungan Na⁺ didalam biodiesel akan meningkat melampaui ambang batas standard. Untuk menurunkan nilai tersebut biodiesel perlu dicuci dengan air panas dengan tujuan Na⁺ dapat terekstraksi ke dalam fasa air. Akan tetapi hal ini berpotensi menciptakan kerusakan biodiesel akibat proses hidrolisis dan

oksidasi pada ikatan rangkap biodiesel sehingga menghasilkan senyawa keton, aldehida dan asam organik yang juga menyebabkan masalah di dalam sistem pembakaran.

- c. Prosentase penggunaan NaOH sebagai katalisator sangat tergantung dari jenis minyak nabati yang digunakan.

Daftar Pustaka

- Akintayo, E.T., 2004. Characteristic and composition of *Parkia biglobbosa* and *Jatropha curcas* oils and cakes. *Biosource Technology* 92, 307-310.
- Biostab, 2003. Stability of Biodiesel – Used as a fuel for diesel engines and heating systems. Summary Report. BLT Wieselburg, Austria.
- Chuaohuymak P., Sookumnerd T., 2004. Kinetics of Homogeneous Transesterification Reaction of Palm Oil Methanol, RSCE Proceeding, EG 12.
- Darnoko D., Cheryan M., 2000. Kinetics of Palm Oil Transesterification in Batch Reactor, *JAOCS* 77, 1262-1266.
- Foidl N, Foidl G., Sanchez M., Mittebach M., Hackel S., 1996. *Jatropha Curcas L.*, as a Source for the Production of Biofuel in Nicaragua, *Bioresource Technology* 58, 77-82.
- Freedman B., Butterfield R.O., Pryde E.H., 1986. Transesterification Kinetics of Soybean oil, *JAOCS* 63 (10), 1375 – 1380.
- Knothe G., 2005. Dependence of Biodiesel Fuel Properties on the Structure of Fatty Acid Alkyl Esters, *Fuel Processing Technology* 86, 1059 – 1070.
- Ma F., Hanna M.A., 1999. Biodiesel Production: a Review, *Bioresource Technology* 70, 1-15.
- Prausnitz, J.M., Lichtenthaler R.N., Azevedo E.G., 1999, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 3th edition, Prentice Hall.
- Salimon J, Abdullah R, 2008. Physicochemical Properties of Malaysian *Jatropha curcas* Seed Oil, *Sains Malaysiana* 37(4), 379-382.
- Wenzel B., Tait M., Modenes A., Kroumov A., 2006. Modelling Chemical Kinetics of Soybean Oil Transesterification Process for Biodiesel Production: An Analysis of Molar ratio between Alcohol and Soybean Oil Temperature Changes on the Process, *Bioautomation* 5, 13-22.