

Pre-treatment Process of Biodiesel Production From Waste Cooking Oil Putri Restu Dewati^{1,2)}, Achmad Halim Purbohandono²⁾, and Arief Budiman^{2,*)}

¹Program Studi Teknik Kimia, FTI, UPN"Veteran" Yogyakarta

Jln. SWK 104 (Lingkar Utara), Condongcatur, Yogyakarta

²Process System Engineering Research Group, Chemical Engineering Department, UGM

Jalan Grafika 2, Kampus UGM, Yogyakarta

*E-mail: abudiman@chemeng.ugm.ac.id

Abstract

Methyl ester of fatty acids known as biodiesel, synthesized from vegetable oils or animal fats, is a promising alternative fuel due to the limited resource of fossil fuel and the environment concern. There are large amount of low cost oil such as waste cooking oil that could be converted to biodiesel. However there is problem related to process of this low cost oil since they often contain large amounts of free fatty acid (FFA) that cannot be converted to biodiesel using alkaline-catalyst. In this paper, a technique for reducing the FFA as pre-treatment in biodiesel production from waste cooking oil is studied. This pre-treatment step is aimed to esterify the FFA before trans-esterifying process of triglycerides with an alkaline-catalyst to complete the reaction. The main parameters of this process such as temperature, the molar ratio of methanol to acid catalyst, and catalyst loading were investigated to determine the optimum condition for converting of the FFA to usable esters. The result shows that the best condition for reducing of FFA was obtained at 65 °C, with a molar ratio of oil to methanol of 1:6, and catalyst loading of 2 wt% H₂SO₄.

Keywords: waste cooking oil, esterification, biodiesel

1. Pendahuluan.

Keterbatasan energi merupakan salah satu permasalahan dunia akhir-akhir ini. Di lain sisi, konsumsi energi dunia terus meningkat seiring dengan bertambahnya penduduk, meningkatnya jumlah industri serta pesatnya pertumbuhan sarana transportasi. Untuk mengatasi krisis energi tersebut, mulai dikembangkan energi terbarukan dari sumber yang dapat diperbarui. Salah satu energi terbarukan adalah biodiesel atau FAME (*fatty acid metil ester*) yang dapat dipakai untuk substitusi bahan bakar diesel/solar (Berchmans and Hirata, 2008).

Beberapa pustaka (Lam et al., 2010; Phan and Phan, 2008; Krishnan and Dass, 2012; Encinar, et al., 2007; Zhang, et al., 2003) menyebutkan bahwa biodiesel adalah bahan bakar nabati yang memiliki banyak keunggulan, diantaranya:

1. Merupakan sumber energi terbarukan.
2. Mengeluarkan gas buang dengan emisi yang rendah sehingga ramah lingkungan.
3. Dapat terurai secara alami (*biodegradable*).
4. Tidak beracun.

Selama ini pengembangan biodiesel memiliki beberapa kendala diantaranya adalah tingginya harga bahan baku dan biaya produksi sehingga mengakibatkan harga jual biodiesel yang dihasilkan belum mampu bersaing secara kompetitif dengan minyak diesel berbasis minyak bumi. Secara umum, biaya yang dikeluarkan untuk penggunaan bahan baku yang berkualitas tinggi mencapai 80% dari harga total pembuatan biodiesel (Suwannakarn et al., 2009).

Pengembangan dan inovasi biodiesel terus dilakukan baik dalam hal pencarian bahan baku yang ekonomis, proses produksi yang efisien maupun peningkatan kualitas

yang dihasilkan. Salah satu upaya dalam pencarian bahan baku yang ekonomis adalah dengan penggunaan *low cost feed stock* (Encinar et al., 2007). Salah satu contoh bahan bakutersebut adalah minyak jelantah (*wastecooking oil*).

Minyak jelantah merupakan minyak limbah rumah tangga dari penggunaan minyak goreng. Minyak ini dapat berasal minyak sawit, minyak jagung, minyak sayur dan lain sebagainya. Rata-rata jumlah *waste cooking oil* yang dihasilkan sekitar 60% dari total konsumsi minyak nabati (Yaakob et al., 2013).

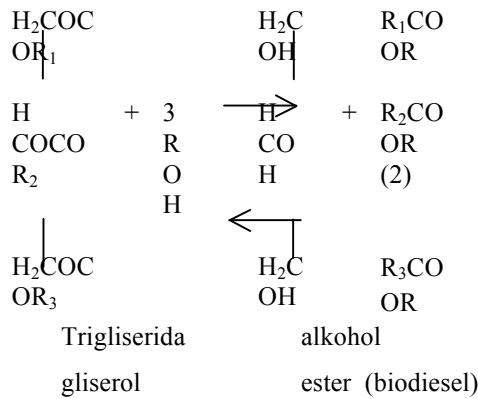
Penggunaan minyak jelantah sebagai bahan baku biodiesel memiliki kendala, diantaranya adalah tingginya kadar asam lemak bebas (FFA/ *free fatty acid*) serta tingginya kadar air (Yaakob et al., 2003). Kondisi inilah yang mengharuskan dilakukannya langkah *pre-treatment* terlebih dahulu.

Langkah *pre-treatment* atau yang biasa disebut dengan proses esterifikasi perlu dilakukan apabila kadar FFA dalam bahan baku diatas 1 %. Apabila kadar FFA dalam bahan baku dibawah 1%, dapat langsung dilakukan proses sintesa biodiesel (trans-esterifikasi) tanpa dilakukan *pre-treatment* terlebih dahulu (Berchmans & Hirata, 2008; Canaki & Gerpen, 1999).

Pada proses sintesa biodiesel dengan langkah *pre-treatment*, FFA pertama-tam diubah menjadi metil ester dengan proses esterifikasi. Setelah itu, kandungan terbesar dalam minyak yang berupa trigliserida diubah menjadi metil ester dengan proses trans-esterifikasi, sehingga minyak jelantah dapat terkonversi sempurna. Persamaan reaksi kimia pada proses esterifikasi dan trans-esterifikasi adalah:



FFA metanol ester air



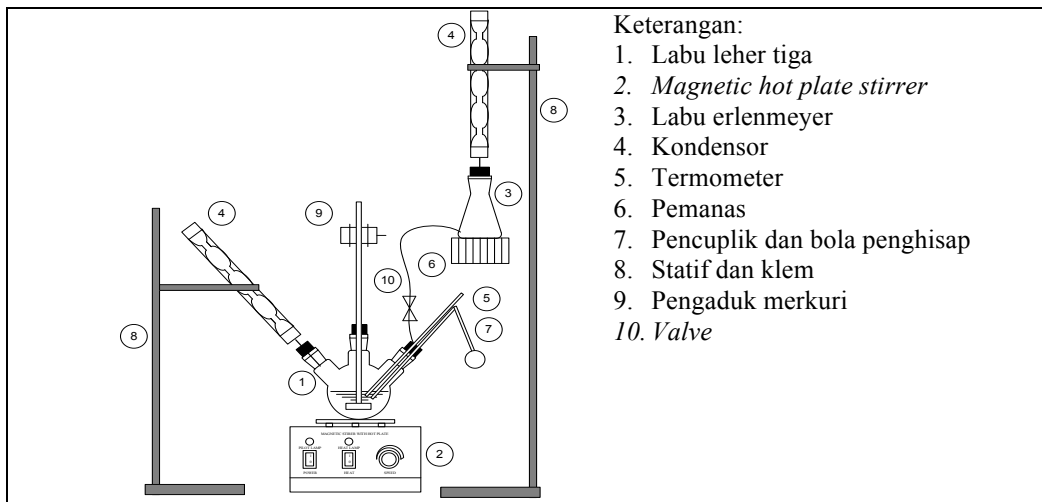
Reaksi (1) merupakan reaksi esterifikasi, sedangkan reaksi (2) merupakan reaksi trans-esterifikasi. Pada

penelitian ini, hanya dipelajari proses esterifikasi pada *pre-treatment* minyak jelantah menjadi ester dan air.

II. Metodologi.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak jelantah, yang diperoleh dari salah satu restoran cepat saji di Yogyakarta, metanol, asam sulfat 1,143 N, larutan natrium hidroksida 0,1 N, indikator phenolphthalein, etanol 96 % dan eter. Dari analisa bahan baku, diperoleh angka asam minyak jelantah sebesar 10,8084 mgKOH/g dan kadar FFA 5,4042 %.

Alat percobaan yang digunakan dalam penelitian ini berupa labu leher tiga 250 mL, pengaduk merkuri, pendingin balik dan pendingin bola, *oil bath*, kompor, termometer, dan erlenmeyer yang dirangkai seperti pada Gambar 1.



- Keterangan:
1. Labu leher tiga
 2. *Magnetic hot plate stirrer*
 3. Labu erlenmeyer
 4. Kondensor
 5. Termometer
 6. Pemanas
 7. Pencuplik dan bola penghisap
 8. Statif dan klem
 9. Pengaduk merkuri
 10. *Valve*

Gambar 1. Rangkaian alat esterifikasi

Tahap esterifikasi dilakukan dengan memasukkan minyak jelantah kedalam labu leher tiga yang dilengkapi *oil bath*, pengaduk, termometer, dan pendingin balik. Setelah itu, minyak jelantah dipanaskan sampai suhu 65°C sambil diaduk. Pada saat yang sama metanol yang telah dicampur dengan katalis asam sulfat, dimasukkan ke dalam gelas erlenmeyer dan dipanaskan juga sampai 65°C. Setelah suhu dari minyak jelantah dan metanol mencapai suhu operasi 65°C, larutan metanol yang berisi katalis dimasukkan ke dalam labu leher tiga.

Hasil konversi asam lemak bebas menjadi metil ester dihitung menggunakan metode titrasi dengan NaOH. Rumus yang digunakan untuk menghitung konversi adalah:

$$x = \frac{\text{mol asam lemak yang menjadi ester}}{\text{mol asam lemak awal}} \quad (3)$$

$$x = \frac{\text{Vol}_{\text{NaOH awal}} - \text{Vol}_{\text{NaOH akhir}}}{\text{Vol}_{\text{NaOH awal}}} \quad (4)$$

Jika digunakan pendekatan reaksi orde satu, persamaan kecepatan reaksinya adalah:

$$-r_A = kC_A \quad (5)$$

Sedangkan neraca massa sistem *batch* mengikuti persamaan yang diberikan Fogler (1999):

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (6)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k(1 - X_A) \quad (7)$$

Jika digunakan pendekatan reaksi orde dua, persamaan reaksinya adalah:

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^2 \quad (8)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)^2 \quad (9)$$

Selanjutnya, dengan menggunakan *software* aplikasi MATLAB dihitung nilai k sebagai *slope* pada fungsi suhu, Setelah didapatkan nilai k pada masing masing suhu, dapat dihitung nilai konstanta Arrhenius:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad (10)$$

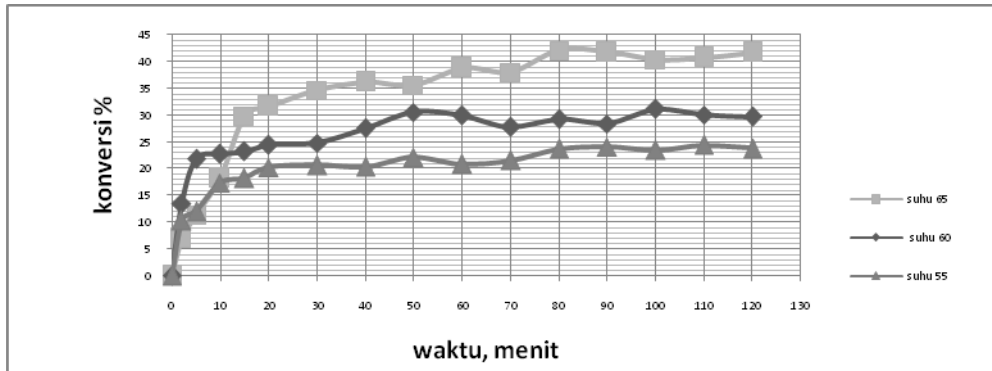
Atau dapat pula dinyatakan dengan

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (11)$$

Nilai $\ln A$ didapat sebagai *intercept* dan nilai $-E/R$ sebagai *slope*.

III. Hasil dan Pembahasan.

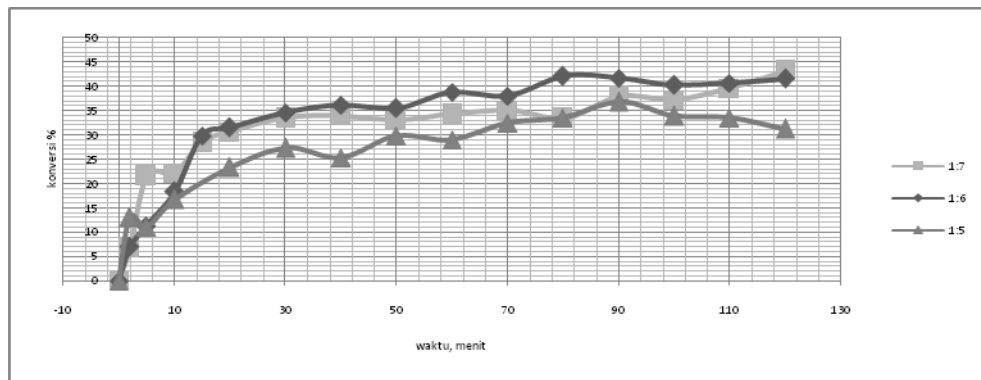
Pengaruh perbandingan suhu dipelajari dengan melakukan tiga variasi, yaitu 55, 60 dan 65°C. Sementara itu, variabel lain dibuat tetap: perbandingan mol minyak:metanol= 1:6 dan katalis 2 % berat minyak. Kecepatan pengadukan dijaga konstan 400 rpm. Hasil yang diperoleh disajikan dalam Gambar 2.



Gambar 2. Pengaruh suhu terhadap konversi.

Dari Gambar 2, terlihat bahwa semakin tinggi suhu, semakin tinggi konversi. Hal ini dikarenakan semakin tinggi suhu, maka dalam skala molekuler, laju pergerakan setiap molekul akan semakin cepat. Akibatnya, frekuensi tumbukan antar molekul akan meningkat dan mengakibatkan reaksi menjadi semakin cepat pula.

Pengaruh perbandingan mol reaktan dipelajari dengan melakukan tiga variasi, yaitu perbandingan mol minyak: mol metanol 1:5, 1:6, dan 1:7. Variabel lain dijaga tetap: suhu 65°C dan katalis 2 % berat minyak. Kecepatan pengadukan dibuat konstan 400 rpm. Sampel diambil dengan cara yang sama dan hasil yang diperoleh disajikan dalam Gambar 3.



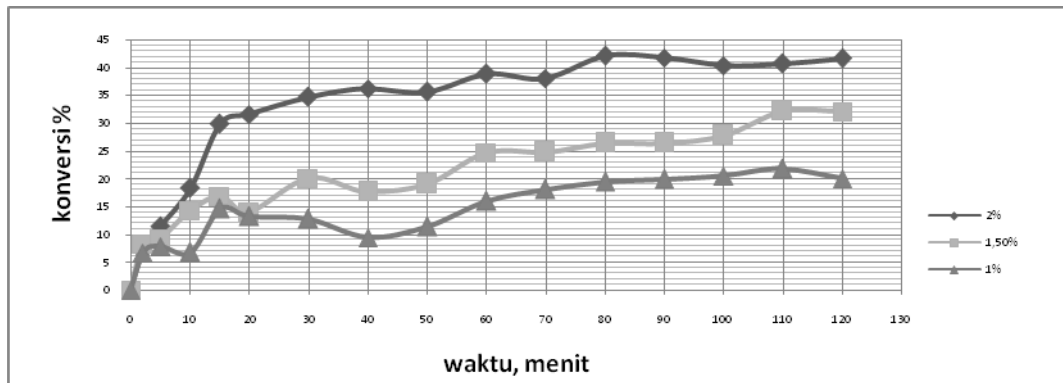
Gambar 3. Pengaruh perbandingan mol pereaksi terhadap konversi.

Seperti yang terlihat pada reaksi 1, secara stoikiometri, untuk mendapatkan 1 mol metil ester dan 1 mol air pada reaksi esterifikasi, diperlukan 1 mol FFA dan 1 mol metanol. Akan tetapi reaksi esterifikasi merupakan reaksi bolak balik, sehingga jumlah metanol harus dibuat berlebih agar keseimbangan bergeser ke arah produk. Dari Gambar 3, terlihat bahwa perbandingan mol 1:6, merupakan perbandingan yang optimum karena perbedaan konversi antara perbandingan 1:6 dan 1:7 tidak terlalu jauh. Hal ini disebabkan karena telah terjadi

keseimbangan pada perbandingan 1:6 sehingga penambahan metanol tidak akan menambah konversi secara signifikan.

Pengaruh berat katalis dipelajari dengan melakukan tiga variasi, yaitu 1, 1,5 dan 2% berat katalis H₂SO₄ terhadap berat minyak. Variabel lain dibuat tetap: suhu 65°C dan perbandingan mol pereaksi= 1:6. Kecepatan pengadukan dijaga konstan 400 rpm. Sampel diambil

dengan cara yang sama. Hasil yang diperoleh disajikan dalam Gambar 4.



Gambar 4. Pengaruh berat katalis terhadap konversi.

Pada variasi katalis, seperti yang terdapat pada Gambar 4, terjadi peningkatan konversi jika digunakan berat katalis 2 %. Dengan peningkatan konsentrasi katalis, akan terjadi peningkatan frekuensi kontak antara

pereaksi dengan katalis sehingga laju reaksi juga akan meningkat.

Untuk mencari kemiringan (*slope*) pada tiap suhu operasi, digunakan *software* aplikasi MATLAB dan hasilnya disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Harga Slope pada Berbagai Suhu dan Orde

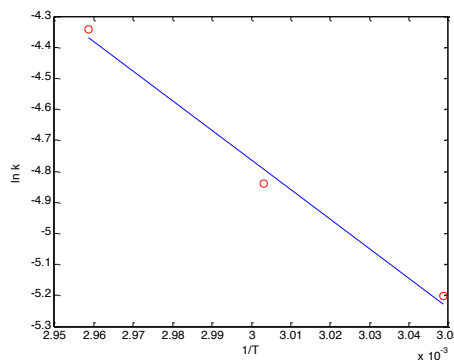
No	Suhu, °C	Nilai k, orde 1	Nilai SSE	Nilai k, orde 2	Nilai SSE
1	55	0,0033	0,0782	0,0055	0,0668
2	60	0,0044	0,1289	0,0079	0,1036
3	65	0,0066	0,1416	0,0130	0,0919

Dari Tabel 1, terlihat bahwa nilai SSE reaksi orde dua nilainya lebih kecil dibandingkan dengan nilai SSE orde satu, sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi esterifikasi yang dipelajari lebih tepat apabila didekati

dengan reaksi orde 2. Selanjutnya dibuat hubungan antara $\ln k$ dan $1/T$ untuk mencari nilai $\ln A$ & $-E/R$ dan hasilnya disajikan pada Tabel 2 dan Gambar 5.

Tabel 2. Nilai $\ln k$ pada tiap Suhu

No	Suhu, °C	Suhu, K	1/T	Slope, k	$\ln k$
1	55	328	0,00305	0,0055	-5,2274
2	60	333	0,003	0,0079	-4,7913
3	65	338	0,00296	0,0130	-4,3680



Gambar 5. Hubungan antara $\ln k$ dengan $1/T$

Nilai *slope* yang didapat dari Gambar 5 sebesar $-9,528 \times 10^3$ dan *intercept* 23,8222. Dalam hal ini, nilai $slope = -E/R$ dan dengan memasukkan nilai $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ didapat nilai E sebesar 79128 J/mol atau 79,128 KJ/mol.

Nilai *intercept* merupakan nilai $\ln A$ (faktor tumbukan Arrhenius) dan jika dihitung diperoleh $A = 2,2174 \times 10^{10}$. Untuk pengecekan hasil, dibuat selisih antara nilai k percobaan dengan k perhitungan sehingga

diperoleh kesalahan relatif dan hasilnya disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Kesalahan relatif nilai k percobaan dan perhitungan

No	K percobaan	K perhitungan	Kesalahan relatif, %
1	0,0055	0,0053	2,405
2	0,0079	0,0083	4,900
3	0,0130	0,0126	2,485

Dari rerata ketiga data yang ada pada Tabel 3, diperoleh nilai kesalahan relatif sebesar 3,26 %.

IV. Kesimpulan.

Dari penelitian yang telah dilakukan, dapat diambil kesimpulan:

1. Kecepatan reaksi esterifikasi FFA minyak jelantah pada proses *pretreatment* biodiesel mengikuti reaksi orde dua.
2. Kondisi optimum dari proses esterifikasi minyak jelantah adalah: suhu 65°C, perbandingan mol minyak:mol methanol= 1:6 dan berat katalis 2 % berat minyak.
3. Pada kondisi optimum diperoleh konversi tertinggi sebesar 43,2%.
4. Nilai konstanta kecepatan reaksi esterifikasi FFA minyak jelantah mengikuti persamaan

$$k = 2,2174 \times 10^{10} \exp \frac{-79128}{RT} \text{ [liter/(mol.menit)]}$$

Daftar Notasi

V = volume [ml]

N = normalitas [N]

Aa = Angka asam [mgr KOH/gr minyak]

m = massa minyak [gr]

k = laju reaksi [orde dua = liter/(mol menit)]

A = konstanta faktor frekuensi (faktor tumbukan Arrhenius)

E = energi aktivasi [Joule/ mol]

R = konstanta gas [8,314 J/mol K]

T = suhu [Kelvin]

V. Daftar Pustaka.

- Berchmans., H.J. and Hirata, S., 2008, "Biodiesel Production from Crude Jatropha Curcas L. Seed Oil with A High Content of Free Fatty Acid", *Bioresour Technol.* 99(6), 1716-1721.
- Canacki, M. and Van Gerpen, J., 1999, "Biodiesel Production via Acid Catalyst", *Trans.ASAE*, 42(5), 1203-1210.
- Encinar, J.M., Gonzalez J.F., and Reinares R., 2007, "Ethanolysis of Used Frying Oil. Biodiesel Preparation and Characterization" *Fuel Process Technol*, 88, 513-522.
- Fogler, H.S., 1999, "*Elements of Chemical Reaction Engineering*", 3thed, pp 33-38, Prentice-Hall Inc, International, London.
- Krishnan, D. and Dass, D.M., 2012, "A Kinetic Study of Biodiesel in Waste Cooking Oil" *Afr J Biotechnol*, 11(41), 9797-9804.
- Lam, M.K., Lee, K.T., and Mohamed, A.R., 2010. "Homogeneous, Heterogeneous and Enzymatic Catalysis for Transesterification of High Free Fatty Acid Oil (Waste Cooking Oil) to Biodiesel; A review", *Biotechnol Adv*, 28, 500-518.
- Phan, A.N. and Phan, T.M., 2008, "Biodiesel Production From Waste Cooking Oil", *Fuel*, 87, 3490-3496.
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Ngaosuwan, K., and Goodwin, J.G., 2009, "Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in Situ Removal of Water and Unreacted Methanol", *IndEngChemRes.*, 48,2810-2818.
- Yaakob Z., Mohammad M., Alherbawi M., Alam Z., and Sopian K., 2013, "Overview of the Production of Biodiesel From Waste Cooking Oil", *Renew Sus Energ Rev.*, 18,184-193.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., and Kates, M., 2003, "Biodiesel Production From Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment", *Bioresour Technol*, 89, 1-16.