

Pengembangan Proses Produksi Biodiesel Biji Karet Metode Non-Katalis “*Superheated Methanol*” pada Tekanan Atmosfir

I Wayan Susila

Fakultas Teknik Universitas Negeri Surabaya, Surabaya

E-mail: wayansusila@yahoo.com

ABSTRAK

Proses produksi biodiesel dari biji karet (*Hevea brasiliensis*) yang dilaksanakan di Indonesia pada umumnya memakai metode katalis (asam atau alkil) dan metode pencucian basah atau metode pencucian kering. Metode katalis membawa banyak kerugian antara lain: waktu produksi lama, biaya produksi tinggi karena menggunakan magnesol sebagai absorban, terutama jika pemurniannya menggunakan air (sistem pencucian basah) karena akan dapat merusak komponen mesin seperti misalnya: seal cepat bocor, mudah timbul jamur, karat / korosi pada silinder head, pompa dan saringan bahan bakar sering buntu, dan sebagainya. Proses produksi biodiesel dengan metode non-katalis dapat mengatasi kelemahan seperti disebutkan di atas. Pada studi ini, minyak biji karet diperoleh dengan metode pengepresan. Spesifikasi minyak adalah sebagai berikut: viskositas 5,19 cSt, densitas 0,9209 g/ml, kandungan air 0,2%, asam lemak bebas (FFA) 6,66%, dan titik didih 305°C. Metodologi yang digunakan adalah pemrosesan biji karet menjadi biodiesel metode non-katalis *superheated methanol*. Transesterifikasi berlangsung di dalam sebuah Bubble Column Reactor (BCR) pada temperatur reaksi 270°C, 275°C, 280°C, 285°C, dan 290°C serta pada tekanan atmosfer. Rasio molar antara methanol dan minyak biji karet adalah: 140, 150, dan 160. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati metode katalis biasanya melalui berbagai tahapan proses yaitu: proses degumming untuk melepaskan getah atau lendir yang dikandungnya, esterifikasi untuk menurunkan kadar FFA sampai di bawah 2,5% untuk mencegah penyabunan, dan transesterifikasi untuk memperoleh metil ester atau biodiesel dan kemudian pencucian. Tetapi dalam pengembangannya menggunakan metode non-katalis ternyata bahwa minyak biji karet yang memiliki kadar FFA tinggi (di atas 2,5%) dapat secara langsung diproses transesterifikasi tanpa terjadi penyabunan dan dapat menghasilkan biodiesel tanpa harus mengalami proses pendahuluan degumming, esterifikasi, maupun pencucian. Densitas, angka setana, titik tuang, titik nyala, dan angka asam metode non-katalis lebih baik dari pada metode katalis. Kelemahannya adalah bahwa residu karbon mikro yang dikandung oleh biodiesel minyak biji karet (B-100) masih cukup tinggi di atas standar yang diijinkan. Kadar metil ester optimum diperoleh pada rasio molar 160 dan temperatur reaksi 290°C karena menghasilkan biodiesel terbesar dan gliserol terkecil

Kata kunci: *biji karet, biodiesel, non-katalis, superheated methanol, bubble column reactor.*

ABSTRACT

The process of biodiesel production from rubber seed (hevea brasiliensis) is conducted in Indonesia in general using catalyst (acid or alkaline) and wet washing method or dry washing method. Catalyst method brings many weaknesses include: a long production time, high production costs due to wear or magnesol as a catalyst absorban, especially if the purification uses water (wet wash system) because it will be harmful to engine components such as: seal leaks quickly, easily arise fungus, rust/corrosion on the cylinder heads, pumps and fuel filters are often clogged, etc. Biodiesel production process with non-catalytic method can overcome the weaknesses mentioned above. In this study, rubber seed oil is obtained by the method of pressing. The oil specifications are as follow: viscosity 5.19 cSt, density 0.9209 g/ml, water content 0.2%, free fatty acid (FFA) 6.66%, and the boiling point 305 °C. The methodology used is processing rubber seed into biodiesel with superheated methanol non-catalyst method. Transesterification performed in a Bubble Column Reactor (BCR) at the reaction temperature 270°C, 275°C, 280°C, 285°C, and 290

°C and held at atmospheric pressure. The molar ratio of methanol and rubber seed oil were: 140, 150, and 160. The results showed that the process of making biodiesel from vegetable oil catalyst method is usually carried out through the various stages of the process e.g: degumming process to remove mucus or sap it contains, esterification to reduce the FFA content to below 2,5% to prevent saponification, and tranesterification to obtain methyl esters or biodiesel and then washing. But in its development by using non-catalytic method turns out that the rubber seed oil has a high FFA content (above 2.5%) can be directly processed tranesterification without any saponification formed and can produce biodiesel without having to experience the process of degumming, esterification and washing. The density, cetane number, pour point, flash point, and the acid number of non-catalyst method is better than the catalyst method. The disadvantage is that micro carbon residue contained by biodiesel of rubber seed oils (B-100) are still high enough above the allowable standard. The optimum methyl ester content was obtained at molar ratio of 160 and the reaction temperature 290 °C because it produces the largest biodiesel and the smallest glycerol.

Keywords: *rubber seeds, biodiesel, non-catalyst, superheated metanol, bubble column reactor.*

PENDAHULUAN

Proses pembuatan biodiesel (metil ester) dari bahan nabati dapat dibedakan menjadi dua cara yaitu: pertama metode katalis, menggunakan katalis asam maupun basa serta proses pencuciannya menggunakan air (*wet wash system*) atau absorban (*dry wash system*); kedua, metode non-katalis dimana transesterifikasi berlangsung pada sebuah reaktor temperatur tinggi dan tekanan tinggi atau temperatur tinggi dan tekanan rendah.

“Road map” kegiatan penelitian tentang pemanfaatan biji karet telah dilakukan oleh beberapa peneliti. Di Sri Lanka (India) pemanfaatan biji karet sudah mencapai taraf pengusahaan secara komersial baik sebagai bahan ekspor maupun untuk keperluan industri dalam negeri [1]. Di Indonesia sendiri, penelitian pembuatan biodiesel dari biji karet pada umumnya masih menggunakan metode katalis. Usmadi [2] dalam penelitiannya tentang proses pengambilan minyak biji karet menemukan bahwa randemen minyak biji karet (η_{minyak}) = 16%; η_{Ampas} = 44%; dan η_{Cangkang} = 40% dengan memakai metode pengepresan hidraulis dengan tekanan sebesar 105,3 kg/cm², pemasakan kernel disangrai pada temperatur $T = 105^{\circ}\text{C}$ dan waktu $t = 25$ menit. Fitri Yuliani dan Mira Primasari [3], melakukan penelitian tentang pengaruh katalis asam dan temperatur reaksi esterifikasi pada pembuatan biodiesel biji karet. Hasilnya adalah kadar metil ester maksimum diperoleh pada $T_{\text{Esterifikasi}} = 60^{\circ}\text{C}$ dan jumlah $\text{H}_2\text{SO}_4 = 0,5\%$ wt. Mochamad Hermiyawan dan Tety Andriana [4] juga melakukan penelitian tentang pengaruh jumlah katalis alkali dan temperatur reaksi transesterifikasi pada pembuatan biodiesel biji karet. Hasilnya adalah kadar metil ester maksimum diperoleh pada $T_{\text{Transesterifikasi}} = 60^{\circ}\text{C}$ dan $\text{NaOH} = 0,6\%$ wt. Dari kedua penelitian terakhir ini secara umum ditemukan bahwa kualitas biodiesel biji karet belum memenuhi standar FBI Tahun 2005, karena *Calculated Cetane Index* masih di bawah standard

(44,7). Penulis [5] juga telah melakukan penelitian tentang pembuatan biodiesel dari biji karet metode katalis dan pencuciannya menggunakan air menemukan bahwa pembuatan biodiesel dari biji karet harus diawali dengan proses “degumming” karena masih mengandung getah sebesar 0,67%.

Penelitian pembuatan biodiesel di Indonesia yang telah dilaksanakan saat ini memakai metode non-katalis. Joelianingsih [6], telah memulai proses pembuatan biodiesel metode non-katalis menggunakan *superheated metanol* pada tekanan atmosfer dan reaksi berlangsung di dalam sebuah *bubble column reactor* (BCR). Bahan baku yang digunakannya adalah CPO yang mempunyai kadar FFA (*free fatty acid*) sangat rendah yaitu 0,2%. Kadar metil ester maksimum diperoleh pada rasio molar 148 dan temperatur reaksi 290 °C. Nera Candra Choirunnisa [7] juga memakai peralatan yang sama dengan Joelianingsih untuk mengolah bahan baku minyak jelantah dengan FFA 0,1% dan 2,56% menjadi biodiesel, dan kedua jenis minyak jelantah tersebut diproses pada temperatur reaksi 250 °C dan 290 °C. Laju aliran metanol yang digunakan adalah 3 ml/menit (atau setara dengan rasio molar 105). Kadar metil ester maksimum diperoleh pada FFA 0,1% dengan temperatur reaksi 290 °C.

Pada metode katalis, minyak nabati yang mempunyai $\text{FFA} \leq 2,5\%$ langsung dapat diproses transesterifikasi, sedangkan jika kadar $\text{FFA} > 2,5\%$ harus mengalami proses esterifikasi terlebih dahulu untuk menurunkan kadar FFA-nya kemudian baru proses transesterifikasi [8]. Jika langsung ditransesterifikasi maka yang akan terbentuk adalah sabun.

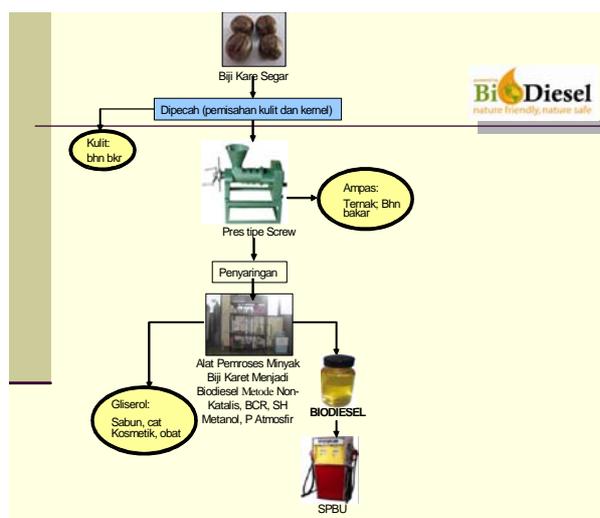
Permasalahan yang akan dipecahkan adalah: apakah minyak nabati biji karet yang mempunyai kadar FFA tinggi (di atas 2,5%) dapat langsung diproses transesterifikasi menjadi biodiesel dengan memakai metode non-katalis *superheated methanol* pada tekanan atmosfer dalam sebuah BCR. Bagaimana pula kualitas biodiesel yang dihasilkan jika dibandingkan dengan metode katalis.

Tujuan yang ingin dicapai adalah menghasilkan biodiesel dari biji karet agar dapat dipergunakan untuk substitusi bahan bakar minyak solar, dan juga mencari kondisi optimum. Sedangkan kontribusi dari segi keilmuan diharapkan mampu memberi gambaran cara paling efektif dan efisien untuk mengolah bahan baku minyak nabati yang mempunyai FFA tinggi di atas 2,5 % menjadi biodiesel.

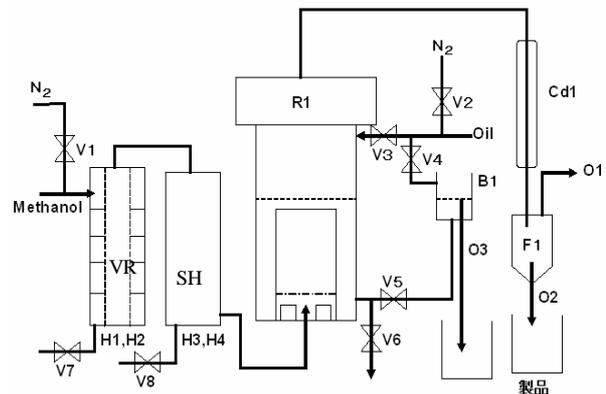
METODELOGI PENELITIAN

Proses Pengolahan Minyak Biji Karet Menjadi Biodiesel Metode Non-Katalis

Selama ini, proses pengolahan biodiesel yang ada di Indonesia menggunakan metode katalis. Artinya, proses pengolahan minyak biji karet dimulai dari "degumming" menggunakan asam fosfat, esterifikasi menggunakan katalis asam, transterifikasi menggunakan katalis basa, dan dalam proses pencuciannya menggunakan air ataupun magnesol sebagai bahan *absorbant*. Tetapi proses pengolahan biodiesel yang akan dilaksanakan dalam penelitian ini sebagai pengembangan adalah tanpa "degumming", tanpa esterifikasi dan tanpa menggunakan air maupun magnesol. Minyak biji karet mentah langsung ditransterifikasi dalam sebuah BCR. Keuntungan metode non-katalis ini antara lain adalah: memperpendek waktu produksi, biaya operasional lebih murah, ruangan yang diperlukan lebih kecil, biaya investasi lebih murah, kualitas biodiesel lebih baik, dan kadar metil ester yang dihasilkan juga lebih banyak. Diagram alir proses pengolahan biji karet menjadi biodiesel metode non-katalis ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. *Flow diagram* proses pengolahan biji karet menjadi biodiesel metode non-katalis, di dalam BCR, SH methanol, dan pada tekanan atmosfer



Keterangan:

VR = vaporizer
SH = super heater
H = heater
V = valve

R = reactor
Cd = condenser
O = outlet
B = level controller

Gambar 2. Skema *Flow Diagram* Sistem BCR Aliran Semi Batch. [6]

Minyak biji karet atau *rubber seed oils* (RSO) yang akan diolah menjadi biodiesel diperoleh dengan cara pengepres biji karet. Karakteristik RSO harus diketahui terlebih dahulu terutama FFA dan titik didihnya. Titik didih ini akan menentukan pada temperatur berapa setting peralatan itu harus dilakukan. Yang terpenting adalah setting temperatur reaksi harus di bawah titik didih RSO untuk mempertahankan agar kondisinya tetap sebagai cairan. Dari uji laboratorium, diperoleh data RSO sebagai berikut: viskositas 5,19 cSt, densitas 0,9209 kg/l, kadar air 0,2%, FFA 6,66%, dan titik didih 305 °C. Metanol dengan kemurnian minimum 99,8% diperoleh di pasaran bebas.

Peralatan

Skema peralatan sistem BCR aliran semi batch, ditunjukkan pada Gambar 2. Peralatan tersebut terdiri dari *vaporizer* (VR), *superheater* (SH), BCR (R1), *level controller* (B1), *condenser* (Cd1) dan kontainer gelas untuk kolektor sampel (F1). Untuk mengontrol proses aliran, sistem dilengkapi dengan 8 unit valve (V1– V8). BCR yang digunakan dilengkapi dengan sebuah *inner tube* dan dirangkai dengan dua buah plat berlubang di bagian dasar dan atasnya. Masing-masing plat mempunyai 30 lubang dengan diameter 4 mm. Diameter *Inner tube* 43 mm dan tingginya 90 mm. Diameter dalam dan luar BCR masing-masing adalah 55 mm dan 71 mm, dan tingginya 210 mm. Jumlah nominal minyak yang harus tetap ada di dalam BCR adalah 200 ml. BCR dan *inner tube* terbuat dari bahan stainless-steel 316. VR, SH dan R1 dilengkapi dengan 5 buah pemanas listrik (H1–H5) dan 5 buah pengontrol temperatur. B1 dilengkapi dengan sebuah *inner pipe* (O3). F1 dilengkapi dengan sebuah pipa di bagian dasar (O2) dan satu pipa di bagian atas (O1).

Prosedur dan Kondisi

Untuk sistem semi batch, maka V3 dan V4 selalu dalam keadaan tertutup. R1 mula-mula diisi dengan minyak biji karet yang akan diproses menjadi biodiesel sejumlah 200 ml melalui B1 dan V5. Sebelum dan selama pengisian minyak biji karet, gas nitrogen (N₂) dialirkan mengisi pipa minyak dengan N₂ dan mencegah aliran balik ke area metanol. Gas N₂ dikeluarkan melalui pipa O1 yang ujungnya dimasukkan ke dalam gelas berisi air. Minyak pada R1 dipanasi sampai pada temperatur yang diperlukan. Cairan metanol dipompa keluar dari tangki gelas pada laju aliran volume tertentu menuju *vaporizer dan superheater* untuk penguapan (aliran gas N₂ dihentikan). Pertama, pengaruh laju aliran pengisian metanol terhadap produktivitas dapat diteliti pada temperatur reaksi yang sama (misalnya 290 °C). Kemudian, pengaruh temperatur reaksi (misalnya 270, 275, 280, 285, dan 290 °C) terhadap produktivitas juga dapat diteliti pada laju aliran pengisian metanol yang sama. Uap metanol dikeluarkan dari superheater dan reaksi dimulai dengan menghembuskan gelembung uap *superheated* metanol (0.1 MPa; 270, 280 and 290 °C) secara kontinu ke dalam reaktor. Karena sistem semi batch, reaksi terjadi hanya untuk menghabiskan minyak mula-mula sebesar 200 ml tersebut yang ada pada bagian bawah reaktor. Produk reaksi dalam fase uap dikondensasi dan ditampung di F1. Cairan yang mulai menetes pada F1 dicatat sebagai waktu awal reaksi terjadi. Produk reaksi dikeluarkan dari F1 melalui O2 setiap satu jam dan kemudian ditimbang (sampel A). Selama reaksi berlangsung (± 6 jam), ada 6 buah sampel dikumpulkan. Sampel A masih mengandung metanol, ME dan GL. Selanjutnya kandungan metanol dalam sampel A di-evaporasi sehingga diperoleh sampel B yang hanya mengandung ME dan GL saja. Langkah terakhir adalah memisahkan ME dan GL dengan memakai burret. *Methanol recovery*, ME dan GL selanjutnya diukur volumenya, dan massanya ditimbang untuk dianalisis.

Dari pembahasan secara umum, operasi dari sebuah reaktor BCR untuk memproduksi biodiesel melalui transesterifikasi non katalis dari trigliserida (TG) adalah kompleks karena terdiri dari beberapa proses seperti difusi gas Metanol di dalam minyak, reaksi trans-esterifikasi dari TG di dalam fase cair dan distilasi. Dari pelajaran mekanika dan kinetika tran-esterifikasi, menunjukkan bahwa reaksi ini terdiri dari sejumlah reaksi reversibel seperti dinyatakan pada Persamaan 1, 2 dan 3.



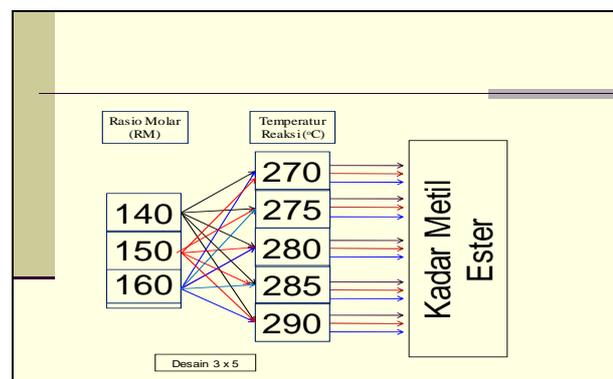
TG = trigliserida; DG = digliserida; MG = monogliserida; GL = gliserol; ME = methyl ester. Jadi, reaksi stoikiometrinya adalah sebagai berikut:

$$1 \text{ mol TG} + 3 \text{ mol Metanol} \rightarrow 1 \text{ mol GL} + 3 \text{ mol ME} \quad (4)$$

Dalam kasus ini, metanol tidak hanya sebagai reaktan, tetapi juga sebagai pengangkut gas yang telah mempunyai hukum yang sama dengan uap di dalam proses distilasi uap. Metil ester dan GL sebagai produk reaksi diekstrak oleh uap metanol dan dipisahkan dari zona reaksi (fase cair). Hal ini secara tidak langsung menyatakan bahwa reaksi bergerak ke kanan dan menaikkan konversi laju reaksi. Karena itu, reaksi komplit tergantung pada banyak parameter, termasuk laju aliran pengisian metanol, temperatur dan tekanan reaksi, waktu reaksi dan properti dari *feedstock* dan semua komponen dalam campuran reaksi. Kondisi operasi optimum dicari sebagai hasil dari investigasi secara sistematis dari semua parameter operasional. Kompleksitas sistem BCR dapat diperkecil ketika dipakai untuk memproduksi biodiesel dengan dua alasan. Alasan pertama adalah; perbedaan diantara temperatur didih dari produk reaksi (GL & ME) dan TG cukup besar sehingga pemisahan produk reaksi dari produk campuran menjadi mudah. Alasan kedua adalah; reaksi trans-esterifikasi terjadi hanya pada fase cair.

Rancangan Penelitian

Rancangan penelitian ditunjukkan sebagaimana Gambar 3. Sifat kimia dan fisika minyak biji karet merupakan parameter tetap. Pengaruh jenis klon diabaikan. Rasio molar (140, 150, dan 160) dan temperatur reaksi (270, 275, 280, 285, dan 290°C) keduanya merupakan parameter berubah. Sedang kadar metil ester biodiesel yang dihasilkan merupakan parameter kontrol.



Gambar 3. Desain penelitian 3 x 5

Kebutuhan Reaktan

Untuk menghasilkan kadar metil ester optimum, bahan baku CPO memerlukan rasio

molar antara metanol dengan minyak CPO = 148 : 1 [6]. Dalam penelitian ini, perhitungan kebutuhan reaktan untuk rasio molar 140 adalah sebagai berikut:

Rubber Seed oils

Densitas RSO (ρ_{RSO}) dihitung dengan cara sebagai berikut:

- Volume RSO, $\forall = 10 \text{ ml}$
- Berat picnometer kosong, $W_1 = 12,566 \text{ g}$
- Berat picnometer dan RSO = $W_2 = 21,818 \text{ g}$
- $\rho_{RSO} = \frac{(W_2 - W_1)}{\forall} = \frac{(21,818 - 12,566) \text{ g}}{10 \text{ ml}} = 0,9252 \text{ g / ml}$

Kebutuhan RSO:

- Jumlah RSO fixe bed = 200 ml pada bubble column reactor $\rightarrow \forall_{RSO} = 200 \text{ ml}$
- $m_{RSO} = \rho_{RSO} \times \forall_{RSO} = 0,9252 \text{ g / ml} \times 200 \text{ ml} = 185,04 \text{ g}$
(BM)_{RSO} = 878,414 g/gmol \rightarrow dihitung
- $mol_{RSO} = \frac{m_{RSO}}{(BM)_{RSO}} = \frac{185,04 \text{ g}}{878,414 \text{ g / gmol}} = 0,2106 \text{ gmol}$

Metanol

- Rasio molar reaktan (Metanol: RSO) = 140 : 1
- $mol_{methanol} = 140 \times mol_{RSO} = 1140 \times 0,216 \text{ gmol} = 29,484 \text{ gmol}$
- (BM)_{metanol} = 32,04 g/gmol \rightarrow dari Lampiran 3 Sifat-sifat methanol
- $m_{methanol} = mol_{methanol} \times (BM)_{methanol} = 29,484 \text{ gmol} \times 32,04 \text{ g / gmol} = 944667 \text{ g}$
- $SG_{metanol} = 0,7866$

$$SG_{methanol} = \frac{\rho_{methanol}}{\rho_{H_2Ostd}}$$

$$\rho_{methanol} = SG_{methanol} \times \rho_{H_2Ostd} = 0,7866 \times 999 \text{ kg / m}^3$$

$$\left[\frac{1000 \text{ g}}{1 \text{ kg}} \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ dm}^3} \times \frac{1 \text{ dm}^3}{1000 \text{ ml}} \right]$$

$$\rho_{methanol} = 0,786 \text{ g / ml}$$

Kebutuhan metanol

- $\forall_{methanol} = \frac{m_{methanol}}{\rho_{methanol}} = \frac{944,667 \text{ g}}{0,786 \text{ g / ml}} = 1201,87 \text{ ml}$
- atau
- $m_{methanol} = mol_{methanol} \times (BM)_{methanol} = 29,484 \text{ gmol} \times 32,04 \text{ g / gmol} = 944667 \text{ g}$

Dengan cara yang sama, maka kebutuhan reaktan untuk rasio molar (rm) 140, 150, dan 160, ditabulasikan pada Tabel 1.

Tabel 1. Kebutuhan Reaktan

Rasio molar (rm)	Kebutuhan Reaktan			
	RSO		Metanol	
	[ml]	[g]	[ml]	[g]
140	200	184	1201,87	944,667
150	200	184	1287,72	1011,96
160	200	184	1375,20	1079,64

Teknik Analisis Data

Analisa kandungan senyawa pada biodiesel biji karet menggunakan Gas Chromatography Mass Selective Detector (GCMSD), merek Hewlett Packard series II type 5890. MSD merek Hewlett Packard series 5972. Temperatur oven, $T_{oven} = 70 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatur akhir $T_{akhir} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$, kecepatan $15 \text{ }^\circ\text{C}/\text{menit}$. Sedangkan temperatur injektor $T_{injector} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$, temperatur detektor $T_{detector} = 280 \text{ }^\circ\text{C}$. Columns HP 5 MS, dengan panjang column 50 m dan diameter dalam ID = 0,2 mm. Bahan pelarut menggunakan n-hexan. Libraries: PMW_TOXR.L

Parameter Uji Keberhasilan

Teknik analisis yang dipakai adalah analisa deskriptif dengan cara membandingkan kualitas biodiesel hasil penelitian dengan standard Forum Biodiesel Indonesia (FBI) tahun 2005.

HASIL DAN PEMBAHASAN

Data hasil pengupasan biji karet sehingga dihasilkan kulit dan kernel ditunjukkan pada Tabel 2. Pengolahan kernel menjadi RSO ditunjukkan pada Tabel 3

Tabel 2. Randemen Kernel

Berat Biji Karet (g)	Berat Kulit (g)	Berat Kernel (g)	Randemen Kernel (%)
1.000	450	550	55

$$Randemen \text{ kernel} = \frac{\text{berat kernel}}{\text{berat biji karet}} \times 100 \%$$

Tabel 3. Randemen RSO

No.	Kernel		Volume RSO (ml)	Randemen RSO (%)
	Umur (minggu)	Berat (g)		
1.	16	1000	0	0
2.	2	1000	280,5	19,2

$$Randemen \text{ RSO} = \frac{\text{vol RSO} \times \text{densitas RSO}}{\text{berat kernel}} \times 100 \%$$

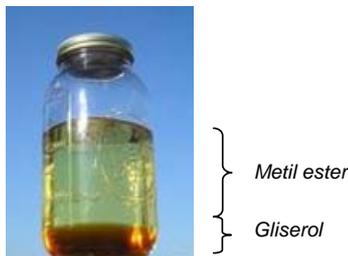
Dari Tabel 3 ternyata bahwa biji karet yang berumur 16 minggu jika dipres menggunakan mesin pres maka minyaknya tidak keluar. Dengan kata lain randemennya sama dengan nol ($\eta_{RSO} = 0$). Tetapi jika biji karet segar berumur kira-kira 2 minggu maka menghasilkan randemen $\eta_{RSO} = 280,5 \text{ ml}/1000 \text{ g} \times 0,9209 \text{ g/ml} = 19,2\%$ (densitas RSO = 0,9209 g/ml).

Kadar FFA dari RSO tergolong tinggi, yaitu 6,66% (di atas 2,5%). Jika RSO diproses menjadi

biodiesel metode katalis, maka harus mengalami proses degumming untuk mengurangi kadar lendir atau getahnya dan proses esterifikasi untuk menurunkan kadar FFA sampai di bawah 2% barulah mengalami proses transesterifikasi. Tetapi dalam metode non-katalis, proses degumming maupun esterifikasi tidak dilakukan, langsung transesterifikasi di dalam sebuah reaktor BCR dengan *superheated* metanol pada tekanan atmosfer. Titik didih ini dijadikan sebagai dasar penentuan variable penelitian. Temperatur reaksi tidak boleh melebihi titik didih ini untuk tetap mempertahankan minyak biji karet dalam keadaan cairan. Temperatur reaksi direncanakan 270, 275, 280, 285, dan 290°C.

Seperti ditunjukkan pada Gambar 4, pada sampel B, gliserol berada di bawah metil ester karena mempunyai densitas lebih besar dari pada metil ester. Batas pemisahannya cukup jelas sehingga untuk memisahkan metil ester dari gliserol dapat dipergunakan sebuah burret pemisah.

Data produksi ME dan GL untuk berbagai rasio molar dan temperatur reaksi ditunjukkan pada Tabel 4. Pengaruh temperatur reaksi dan rasio molar terhadap produksi ME ditunjukkan pada Gambar 6, sedangkan pengaruh temperatur reaksi terhadap produksi GL ditunjukkan pada Gambar 5.



Gambar 4. Sampel B

Dari Tabel 4 dan Gambar 5, dapat dijelaskan bahwa semakin tinggi rasio molar maka produksi ME juga semakin meningkat. Hal ini disebabkan oleh jumlah metanol dalam kondisi gas yang cukup banyak sehingga minyak biji karet lebih sempurna bereaksi menghasilkan metil ester. Karena sistem ini adalah sistem semi batch dimana massa minyak biji karet awal dalam BCR sebanyak 200 ml direaksikan selama 6 jam dan dilakukan pemeriksaan setiap satu jam dan setelah diperoleh kondisi optimum maka produksi ME tidak mendatar terus oleh karena produksi gliserol meningkat terus setiap segmen. Penurunan produksi ME diimbangi dengan kenaikan produksi gliserol. Pada sistem kontinu, jika produksi ME_{optimum} telah dicapai, maka grafik produksi ME maupun GL akan sama-sama mendatar (konstan). Kondisi optimum adalah kondisi dimana produksi ME tertinggi dan produksi GL sebagai *“by product”* terendah dan disamping itu juga sisa RSO di dalam BCR paling sedikit.

Untuk semua nilai rasio molar, produksi ME meningkat jika temperaturnya naik. Pada temperatur yang lebih tinggi, ikatan rantai karbon akan lebih mudah lepas, sehingga reaksi dapat berlangsung lebih sempurna. Pada temperatur 270°C misalnya, produksi ME untuk rasio molar 160 lebih tinggi dari pada rasio molar 150 maupun 140. Hal ini disebabkan karena jumlah metanol yang dipakai pada rasio molar 160 lebih besar sehingga reaksi dapat berjalan lebih sempurna. Namun, temperatur masih di bawah 290°C, sehingga kondisi optimum belum tercapai. Sebagai bahan perbandingan, untuk CPO diperoleh kondisi optimum pada rasio molar 148 dan temperatur reaksi 290°C [6]. Minyak biji karet mempunyai viskositas lebih besar dari CPO sehingga memerlukan temperatur reaksi yang lebih besar

Tabel 4. Rekapitulasi Produksi ME, dan GL

RM	T Reaksi [°C]	RSO ml [g]	Laju Methanol		ME		GL		Methanol Recovery		Sisa RSO Pada BCR	
			[g/menit]	[ml/menit]	[ml]	[g]	[ml]	[g]	[ml]	[g]	[ml]	[g]
140	270	200 [184]	2,624	3,338	102,3	94,152	46,7	44,848	937	737,182	70,9	65,336
	275				106,1	97,640	79,7	76,546	892	701,700	69,5	64,080
	280				110,3	101,484	103,2	99,072	859	675,426	68,9	63,480
	285				127,3	117,296	96,9	93,044	845	664,712	71,2	65,600
	290				138,4	127,328	92,6	88,896	834	655,524	74,2	68,400
150	270	200 [184]	2,811	3,577	131,7	121,200	18,4	17,680	1022	803,576	70,3	64,720
	275				142,2	130,888	15,8	15,231	1054	828,810	34,9	32,200
	280				153,1	140,852	13,6	13,064	1059	832,378	20,0	18,400
	285				150,7	138,720	18,6	17,872	1033	812,460	40,6	37,430
	290				148,4	136,528	18,6	20,736	1013	796,218	58,1	53,480
160	270	200 [184]	2,999	3,820	188,1	173,072	10,7	10,272	1074	844,592	49,9	46,000
	275				196,2	180,540	12,4	11,960	1069	840,842	45,1	41,660
	280				202,7	186,484	14,0	13,440	1065	837,612	40,1	36,960
	285				206,3	189,830	19,1	18,360	1067	839,078	29,0	26,720
	290				209,5	192,740	21,3	20,448	1068	840,230	23,2	21,400

Keterangan: (1). $\rho_{ME} = 0,92 \text{ g/ml}$; (2). $\rho_{GL} = 0,96 \text{ g/ml}$; (3). $\rho_{Methanol} = 0,786 \text{ g/ml}$; (4). $\rho_{RSO} = 0,9209 \text{ g/ml}$.

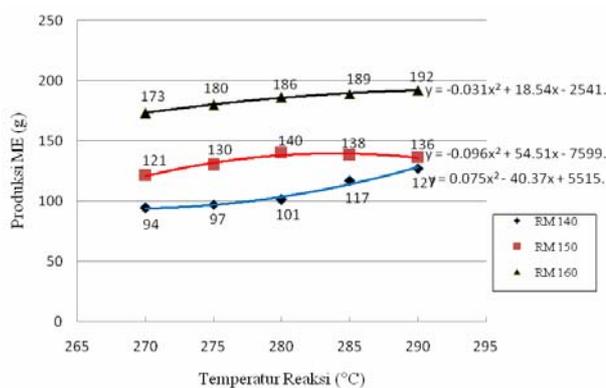
dari 270°C untuk dapat melepas ikatan rantai karbon yang dikandung oleh bahan bakar minyak biji karet.

Pada temperatur 280°C terlihat bahwa produksi ME tetap meningkat. Tetapi untuk rasio molar 150 mulai terjadi penurunan produksi ME, dan juga terjadi kenaikan produksi GL. Hal ini sesuai dengan sistem semi batch. Pada temperatur ini, produksi ME untuk rasio molar 160 lebih tinggi dari pada rasio molar 150 maupun 140 dengan alasan yang sama seperti kondisi temperatur 270°C. Secara logika untuk mencapai kondisi optimum diperlukan rasio molar yang lebih besar dari pada 148 dan temperatur reaksi 290°C (lebih tinggi dari kondisi optimum CPO). Salah satu indikator untuk mengetahui bahwa reaksi berjalan lebih sempurna adalah dengan cara melihat jumlah sisa RSO yang masih tertinggal di dalam BCR. Makin sedikit sisa RSO di dalam BCR menunjukkan reaksi berjalan semakin sempurna.

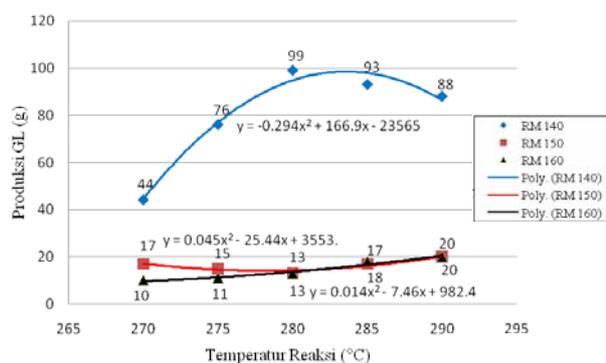
Jika dilihat pada rasio molar 160 dan temperatur reaksi 290°C, tampak bahwa produksi ME adalah yang maksimum dan produksi GL sebagai "by product" adalah yang terkecil. Demikian pula sisa minyak biji karet di dalam BCR adalah yang terkecil. Hal ini menunjukkan reaksi yang terjadi lebih sempurna dari pada kondisi lainnya. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum diperoleh pada rasio molar 160 dan temperatur reaksi 290°C.

Dari data pada Tabel 4 dan Gambar 5, dapat dijelaskan bahwa untuk rasio molar 150 dan 160, pola produksi GL hampir sama dan perbedaannya tidak signifikan. Hal ini disebabkan oleh perbedaan nilai rasio molar tidak cukup tinggi. Semakin tinggi rasio molar maka reaksi akan semakin sempurna. Pada temperatur antara 270°C sampai 280°C produksi GL cenderung menuju ke titik 280°C. Tetapi di atas temperatur 280°C sampai 290°C garisnya berimpit. Produksi GL tertinggi terjadi pada rasio molar 140 pada semua temperatur, dan terendah pada rasio molar 150 dan 160. Hal ini berarti bahwa semakin tinggi rasio molar maka reaksi cenderung semakin sempurna karena ME yang terbentuk semakin banyak dan GL semakin sedikit. Untuk rasio molar 140, pada temperatur 280 °C mulai tampak penurunan produksi GL sampai temperatur 290 °C.

Jika dilihat pada rasio molar 160 dan temperatur reaksi 290°C, terlihat bahwa produksi GL adalah yang terendah dan sisa RSO di dalam BCR adalah yang terkecil. Ini berarti bahwa produksi ME adalah yang optimum. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum diperoleh pada rasio molar 160 dan temperatur reaksi 290°C.



Gambar 5. Pengaruh Temperatur Reaksi dan Rasio Molar pada Produksi ME



Gambar 5. Pengaruh Temperatur Reaksi dan Rasio Molar pada Produksi GL

Pada proses pembuatan biodiesel biji karet metode non-katalis *superheated metanol* tekanan atmosfer dan transesterifikasi berlangsung pada sebuah bubble column reactor menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi maka reaksi semakin bergerak ke kanan atau reaksi semakin sempurna sehingga kadar ME yang dihasilkan semakin banyak. Hal ini disebabkan oleh karena pada kondisi gas akan lebih mudah terurai atau jumlah ikatan rantai karbon semakin kecil jika dibandingkan dengan kondisi cair atau padat. Dengan adanya ekseks metanol maka minyak nabati yang mempunyai FFA tinggi akan bereaksi semuanya dengan metanol sehingga tidak terbentuk penyabunan. Kandungan metanol yang berlebih pada sampel dapat di daur ulang melalui proses evaporasi. Minyak nabati yang mempunyai FFA tinggi (di atas 2,5%) langsung dapat diproses transesterifikasi dengan kata lain tidak perlu menurunkan kadar FFA terlebih dahulu sampai di bawah 2,5%.

Kualitas Biodiesel Biji Karet Metode Non-Katalis.

Hasil uji kualitas biodiesel biji karet metode non-katalis dibandingkan dengan metode katalis sesuai standar FBI tahun 2005 ditunjukkan pada Tabel 5.

Tabel 5. Hasil Uji Kualitas Biodiesel

No.	Kwalitas Biodiesel Menurut Standar FBI 2005					Hasil Uji Biodiesel Biji Karet	
	Sifat Kimia	Satuan	Batasan		Metode Uji ASTM	Metode Non-Katalis	Metode Katalis [Ref.4]
			Min	Maks			
1.	Densitas pada 15°C	kg/m ³	850	890	D-1298	882	886
2.	Viskositas Kinematik (40°C)	cSt	2,3	6,0	D-445	5,19	4,57
3.	Angka Cetana		51	-	D-613	47,5 *)	44,7
4.	Titik Tuang (<i>Pour Point</i>)	°C	-	18	D-97	-6	2
5.	Titik Nyala (<i>Flash Point</i>)	°C	100	-	D-93	200	125
6.	Korosi Lempeng Tembaga (3 jam pada 50°C)	No. ASTM	-	No.3	D-130	No.1.b	No.1a
7.	Residu Karbon Mikro	% massa				0,126	
	• dalam contoh asli		-	0,05	D-4530	2,87	-
	• dalam 10% ampas distilasi		-	0,3			
8.	Air dan Sedimen	% volume	-	0,05	D-2709	0; 0,01	0,01
9.	Temperatur Distilasi 90%	°C	-	360	D-1160	347	338
10.	Abu Tersulfatkan	% massa	-	0,02	D-874	0,01	-
11.	Belerang	ppm-m (mg/kg)	-	100	D-5453	0,72	0,05
12.	Angka Asam	Mg-KOH/g	-	0,8	D-664	0,01	0,783
13.	Glyserol Bebas	% massa	-	0,02	D-6584		-
14.	Glyserol Total	% massa	-	0,24	D-6584		0,216

Catatan: Hasil uji tambahan a.l:

Nilai heating value hasil pengujian Biodiesel Non-Katalis di Unibraw metode ASTM D–240,

LHV = 9184,43 kkal/kg. Uji color (warna) biodiesel Standard ASTM D 1500–98 di PT Pertamina yaitu 2,5, sedangkan persyaratannya adalah maksimum 3.0 (memenuhi).

*) Berdasarkan ASTM D 976-91

Rumus CCI = 454,74 · 1641,416 D + 774,74 D² – 0,554 B + 97,803 (log B)²

dimana D = densitas pada 15°C, g/ml metode test D 1298 atau D 4052.

B = mid boiling temperature °C

Tabel 5 menunjukkan bahwa densitas dan viskositas biodiesel biji karet memenuhi standar FBI 2005. Karena untuk pengujian angka setana biayanya mahal, maka biasanya para teknisi menghitungnya berdasarkan Calculated Cetane Index (CCI). Berdasarkan SK Direktur Jendral Minyak dan Gas Bumi nomer: 3675.K/24/DJM/2006 tanggal 17-Maret-2006 tentang Spesifikasi Bahan Bakar Minyak Jenis Minyak Solar 48 ditetapkan bahwa angka setana minimum 48 dengan metode ASTM D–613, atau CCI minimum 45 dengan metode ASTM D 4737-96a. Jika menggunakan standard ini, maka angka setana biodiesel biji karet metode non katalis memenuhi standard. Biodiesel biji karet juga sangat cocok digunakan sebagai bahan bakar pada daerah dingin karena nilai titik tuangnya sangat rendah (-6°C). Dibandingkan dengan solar, titik nyala biodiesel biji karet lebih tinggi (200°C), sehingga lebih tidak mudah terbakar tetapi lebih aman dalam penyimpanannya.

Korosi lempeng tembaga yang dihasilkan yaitu nomer 1b memenuhi syarat karena yang diijinkan maksimum nomer 3. Residu karbon mikro biodiesel biji karet metode non katalis tergolong tinggi (diatas standar) baik dalam contoh asli maupun 10% ampas distilasi, hal ini diduga karena proses pengolahan-

nya tidak mengalami “degumming”. Dalam proses pembakaran bahan bakar, getah yang dikandungnya akan membentuk jelaga sehingga ruang bakar mesin diesel akan cepat menjadi kotor. Agar dapat dijadikan sebagai bahan bakar maka harus dicampur dengan solar pada tingkat perbandingan tertentu misalnya: B-5, B-10, B-15, atau B-20.

Kadar air maupun sedimen biodiesel biji karet juga sangat rendah (0,01%), sehingga tidak mudah menimbulkan korosi dan jamur. Temperatur distilasi 90% hasil pengujian yaitu 347°C sedangkan batas maksimum yang diijinkan yaitu 360 °C. Jadi, memenuhi standar. Abu tersulfatkan maupun belerang memenuhi syarat karena yang dimiliki oleh biodiesel biji karet adalah 0,01% sedangkan persyaratannya maksimum 0,02%. Kandungana abu tersulfatkan yang tinggi akan menyebabkan timbulnya penyumbatan pada injektor atau menimbulkan kegagalan pada sistem bahan bakar. Kadar belerang yang dimiliki biodiesel 0,72 ppm-m (mg/kg) memenuhi syarat karena syarat maksimumnya adalah 100 ppm-m (mg/kg). Angka asam cukup rendah sebesar 0,01 mg-KOH/g sedangkan persyaratannya adalah maksimum 0,8 mg-KOH/g. Angka asam yang tinggi dapat menurunkan “life time” pompa dan saringan bahan bakar, dan juga akan mudah timbul korosi.

Jika dibandingkan dengan metode katalis, tampak bahwa densitas, angka setana, titik tuang, titik nyala, dan angka asam metode non-katalis lebih baik dari pada metode katalis. Namun, viskositas dan kandungan belerangnya lebih jelek.

KESIMPULAN

Proses pembuatan biodiesel dari minyak nabati metode katalis biasanya melalui berbagai tahapan proses yaitu degumming untuk menghilangkan lendir atau getah yang dikandungnya, esterifikasi untuk menurunkan FFA sampai di bawah 2,5% agar tidak terbentuk penyabunan, dan tranesterifikasi untuk memperoleh methyl ester atau biodiesel kemudian pencucian. Tetapi pada pengembangannya dengan memakai metode non-katalis ternyata bahwa minyak biji karet yang mempunyai FFA tinggi (di atas 2,5%) dapat secara langsung diproses tranesterifikasi tanpa terbentuk penyabunan dan dapat menghasilkan biodiesel tanpa harus mengalami proses degumming, esterifikasi, maupun pencucian. Densitas, angka setana, titik tuang, titik nyala, dan angka asam metode non-katalis lebih baik dari pada metode katalis. Kelemahannya adalah residu karbon mikro yang dikandung oleh biodiesel bijikaret (B-100) tergolong masih cukup tinggi di atas standar yang diijinkan. "Kadar metil ester"^{optimum} diperoleh pada rasio molar 160 dan temperatur reaksi 290 °C karena menghasilkan biodiesel terbesar dan gliserol terkecil.

DAFTAR PUSTAKA

- 1 Nadarajah., Abeysinghe, Dayaratne & Tharmalingan, *The Potensialities of Rubber Seeds Collection and its Utilization in Sri Lanka*, Journal Rubb. Res. Inst., Sri Lanka., hal 9 – 21, 1973.
- 2 Usmadi, *Proses Pengambilan Minyak Biji Karet*, Thesis, UGM Yogyakarta, 2006.
- 3 Fitri Yuliani; Mira Primasari, *Pengaruh Katalis Asam dan Temperatur Reaksi pada Esterifikasi Pembuatan Biodiesel dari Biji Karet*, Skripsi, ITS Surabaya, 2007.
- 4 Hermiyawan Moch; Tety Andriana, *Pengaruh Jumlah Katalis Alkali dan Temperatur Reaksi Trans-esterifikasi pada Pembuatan Biodiesel dari Biji Karet*, Skripsi, ITS, Surabaya, 2007
- 5 Rachimoellah; I Wayan Susila, *Pembuatan Biodiesel Dari Biji Karet*, Proceeding; Workshop on Renewable Energy Technology Aplication to Support E3 Vilage, Universitas Darma Persada, Jakarta, hal.75-81, 2008.
- 6 Joelianingsih, Maeda H, Nabetani H, Sagara Y, Soerawidjaya TH, Tambunan AH, Abdullah K, *Biodiesel Fuels from Palm Oil via the Non-Catalytic Transesterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure: a Kinetic Study*. Renewable Energy Journal; 33: hal 1629-1636, 2008.
- 7 Nera Candra Choirunnisa, Rasio Molar dan Rasio Energi Proses Produksi Biodiesel Minyak Jelantah Secara Non-Katalitik Dengan Reaktor Kolom Gelembung, Skripsi, Fakultas Teknologi Pertanian, IPB, Bogor, 2008.
- 8 *Report Small Scale Biodiesel Production*, WMRC Waste Management and Research Centre, 2008.