

Etil Ester sebagai Biodiesel Masa Datang

Oleh:

E. Suhardono

I. PENDAHULUAN

Minyak bumi telah beberapa dasa warsa menjadi sumber energi prima di Indonesia. Namun kebutuhan akan bahan bakar minyak yang selalu meningkat ini, tidak diimbangi dengan naiknya produksi minyak domestik, bahkan pada beberapa tahun terakhir cenderung turun dengan drastis^[1]. Pada tahun 2002 produksi minyak mentah maupun kondensat Indonesia masih berkisar 1,32 juta barel sampai 1,22 juta barel per hari^[2]. Pada tahun 2004 menurun menjadi sekitar 1,13 juta barel per hari dan sampai September 2005, Indonesia hanya memproduksi sekitar 1,04 juta barel hingga 1,07 juta barel perhari. Kecenderungan penurunan produksi ini terjadi antara lain karena sumur-sumur minyak di Indonesia 85% sudah cukup tua^[3]. Selain itu juga cadangan minyak bumi di Indonesia sudah semakin terbatas. Oleh karena itu ketergantungan akan bahan bakar fosil pada jangka panjang tidak dapat dipertahankan lagi, sehingga perlu ditingkatkan pemanfaatan energi baru dan terbarukan. Dalam Kebijakan Energi Nasional 2003-2020, pemerintah menargetkan penggunaan energi baru dan energi terbarukan sampai sebesar 5% dari total pemakaian energi. *Biofuel* sendiri mendapat porsi lebih dari 1,3% . Bahkan diperkirakan pada tahun 2009 mendatang, 2% dari konsumsi bahan bakar nasional akan dipenuhi oleh *biofuel*^[4].

Biofuel atau bahan bakar nabati (BBN) adalah bahan bakar berbasis tanaman, yang dikenal sebagai bahan yang terbarukan dan ramah lingkungan. *Biofuel* seperti biodiesel, bioetanol ataupun biobutanol (BBN generasi baru)^[5], biasanya mempunyai titik nyala yang lebih tinggi daripada bahan bakar fosil^[6], sehingga akan lebih aman pada saat disimpan atau dalam pengiriman. *Biofuel* pada umumnya tidak mengandung sulfur maupun senyawa polisiklik aromatik hidrokarbon (PAH). Kalaupun ada

konsentrasinya sangatlah kecil, jauh lebih kecil dari kadarnya di dalam bahan bakar minyak. Oleh karena itu kandungan sulfur dioksida dan PAH di dalam emisi gas buang sangat kecil. Penggunaan bahan bakar berbasis tanaman ini juga akan menyebabkan berkurangnya emisi karbon monoksida dan partikel padat ke udara. Dalam tulisan ini akan dibahas latar belakang dan cara produksi salah satu jenis *biofuel* yaitu biodiesel etil ester yang bisa diklasifikasikan sebagai energi hijau karena seluruh bahan bakunya berasal dari tanaman.

II. BIOFUEL SEBAGAI ENERGI HIJAU YANG TERBARUKAN

Bahan bakar yang berasal dari tanaman hijau yang dikenal sebagai *biofuel*, pada hakekatnya adalah energi kimia yang disimpan dalam tanaman dalam bentuk minyak, karbohidrat, protein dan sebagainya^[7]. Energi kimia ini merupakan hasil transformasi energi surya, melalui suatu proses yang disebut fotosintesis. Energi kimia tersebut dapat dikonversikan lagi menjadi energi yang siap pakai, melalui beberapa tahapan proses, seperti ekstraksi minyak, transesterifikasi, hidrolisis secara enzimatis, fermentasi dan lain-lainnya. Makin mudah proses transformasi energi terjadi, makin mudah pula energi kimia dikonversikan menjadi energi yang siap pakai. Artinya makin mudah suatu jenis tanaman mengkonversi energi matahari menjadi energi kimia, makin berpotensi tanaman tersebut untuk dapat diolah menjadi bahan bakar nabati (BBN). Sebagai contoh adalah algamikro (*microalgae*), tumbuhan lumut bersel satu yang merupakan tanaman primitif yang bisa mengkonversikan energi surya jauh lebih efisien dari pada tanaman tingkat tinggi (*terrestrial*). Fenomena ini bisa terjadi karena struktur selulernya sangat sederhana. Selain itu selnya dapat tumbuh dalam suspensi air, sehingga kontakannya dengan air, karbon

dioksida dan nutrien yang lain, lebih mudah dan lebih efisien. Oleh karena itu, algamikro ini dipercayai dapat menghasilkan minyak nabati 30 kali lebih banyak daripada biji tanaman tingkat tinggi seperti jarak dan sawit^[8].

Biofuel cair sebagai *green energy* yang saat ini populer disiapkan pemerintah Indonesia sebagai bahan bakar transportasi maupun mesin industri adalah ester asam lemak (sebagai biodiesel) dan bioetanol (sebagai *biogasoline*) atau campurannya dengan premium menjadi biopremium. Keduanya merupakan bahan bakar alternatif yang terbarukan dan ramah lingkungan. Apalagi bila alkohol yang digunakan sebagai bahan baku, baik sebagai biodiesel ataupun *biogasoline* adalah etanol yang pembuatannya berbasis tanaman (bioetanol). Bahan bakar yang diolah dari tanaman ini tidak akan habis seperti bahan bakar fosil, karena mudah diproduksi kembali. Selain itu tanaman yang ditumbuhkan secara besar-besaran untuk penyediaan bahan baku energi hijau ini, akan memanfaatkan CO₂ untuk proses fotosintesisnya. Dengan demikian secara tidak langsung akan mengurangi emisi gas karbon dioksida tersebut ke atmosfer, akibatnya efek rumah kaca yang menyebabkan pemanasan global dapat dikurangi juga.

III. ETIL ESTER SEBAGAI BIODIESEL

Biodiesel sebagai energi alternatif, baru mulai digalakkan di Indonesia sekitar tahun 2005, sedangkan di negara maju seperti Amerika, penggunaan biodiesel sudah dimulai sejak tahun 1998. Produksi biodiesel di negara tersebut naik dengan pesat sesuai dengan kebutuhan. Dalam tahun 1999, Amerika baru bisa menghasilkan sekitar 1 juta galon biodiesel. Tetapi dalam tahun 2004, lebih dari 30 juta galon biodiesel bisa diproduksi^[9]. Meskipun secara nasional, penggunaan biodiesel di Amerika masih jauh lebih kecil dari konsumsi minyak diesel berbahan fosil.

Di Indonesia, pola konsumsi biosolar belum begitu nampak, hanya ada catatan bahwa konsumsi biodiesel B5 (campuran 95% minyak solar dengan 5% metil ester) di Jakarta pernah mencapai sekitar 600 kiloliter per hari^[10], dan hingga tahun 2010, kebutuhan biosolar di Jawa/Bali diperkirakan sekitar 15,6 juta kiloliter.

A. Etil Ester versus Metil Ester

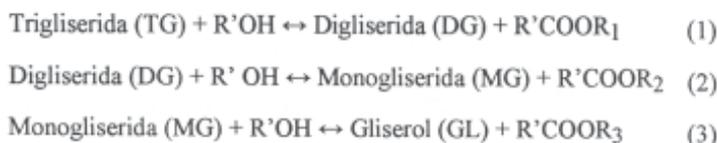
Biodiesel dapat disintesis melalui proses transesterifikasi (alkoholisis) minyak nabati dengan alkohol^[11]. Minyak nabati yang bisa digunakan dalam

proses tersebut bermacam-macam, mulai dari minyak-minyak yang berasal dari bunga matahari, kedelai, biji kapok, kanola, sawit, jarak, *rapeseed* sampai algamikro, tumbuhan bersel satu yang tidak berakar, tapi berklorofil, dan dipercayai bisa menghasilkan minyak setiap hektarnya sekitar 40.000 hingga 120.000 liter per tahunnya^[12].

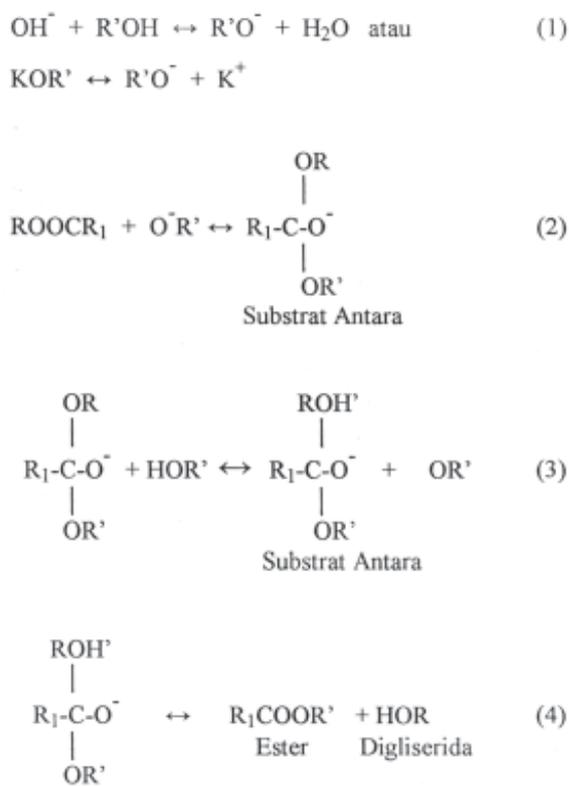
Bahan alkohol yang dapat digunakan untuk proses transesterifikasi adalah alkohol alifatik monohidrat baik primer maupun sekunder dengan atom karbon antara 1 sampai dengan 8^[13]. Di antara alkohol-alkohol tersebut yang sering digunakan adalah metanol dan etanol. Metanol saat ini masih menjadi primadona terutama karena harganya yang relatif lebih murah dari pada etanol. Mempunyai sifat yang lebih polar dan lebih pendek rantai alkoholnya. Metanol mudah melarutkan katalis NaOH dan reaksinya dengan trigliserida bisa lebih cepat daripada dengan etanol. Tetapi metanol lebih toksik daripada etanol. Metanol mempunyai efek kumulatif di dalam tubuh manusia^[14] yang bila teroksidasi membentuk formaldehid dan asam format yang bersifat racun. Bahkan bila bahan ini terserap terlalu banyak bisa menyebabkan kebutaan. Metanol ini mudah larut dalam air bila tercecer secara terus menerus dan terbawa oleh air permukaan ataupun air tanah bisa mencemari lingkungan. Selain itu metanol merupakan salah satu produk petrokimia yang produksinya masih tergantung pada bahan fosil (gas alam) yang tidak terbarukan^[14,15]. Sedangkan etanol dapat dihasilkan dari bahan tanaman yang dapat diperbarui.

Etil ester yang merupakan produk reaksi alkoholisis minyak nabati dengan etanol, mempunyai sifat-sifat kimia fisika yang mirip dengan metil ester. Kandungan panas (*heat content*), viskositas kinematik, titik nyala dari etil ester serta konsumsinya sebagai bahan bakar juga mirip dengan metil ester. Bahkan titik tuang dari etil ester lebih rendah bila dibandingkan dengan metil ester^[14]. Demikian juga angka setana (*cetane number*) etil ester pada umumnya cukup tinggi. Angka setana etil ester berbasis minyak kedelai (*soybean*) bisa mencapai 52,7, sedangkan etil ester dari minyak *rapeseed* sekitar 65^[16]. Selain itu, penggunaan bahan bakar etil ester dalam mesin diesel menghasilkan suhu knalpot dan opasitas asap yang lebih rendah daripada metil ester. Meskipun pada aplikasinya etil ester bertendensi bisa membentuk lebih banyak endapan jelaga pada sistem injektornya daripada metil ester, namun secara

Gambar 1A
Mekanisme umum transesterifikasi trigliserida dengan alkohol



Gambar 1B
Mekanisme rinci transesterifikasi trigliserida dengan alkohol



keseluruhan karakteristik fisika kimia dan unjuk kerja etil ester ini sama seperti metil ester. Oleh karena itu, etil ester yang dibentuk dari minyak nabati dan etanol berbasis tanaman ini bisa menjadi bahan bakar biodiesel di masa datang. Etil ester ini akan betul-betul menjadi energi hijau yang sempurna, karena kedua bahan baku pembentuknya berasal dari tanaman yang mudah diperbarui dan ramah

lingkungan. Dengan demikian produksi etil ester ini, sama sekali tidak tergantung lagi pada bahan baku berbasis fosil yang tidak terbarukan. Selain itu etanol berbasis tanaman tersebut (bioetanol) bisa dicampur dengan premium menjadi biopremium bahan bakar alternatif untuk mesin bensin (*spark-ignition engine*). Sehingga di masa datang dapat dibangun pabrik terpadu yang dapat memproduksi sekaligus biodiesel untuk

biosolar dan bioetanol untuk biopremium.

B. Etil Ester dan Cara Produksinya

Proses transesterifikasi untuk membentuk etil ester adalah sama seperti membuat metil ester. Katalis yang dipakai biasanya bersifat basa seperti NaOH, KOH, atau natrium etoksida (campuran natrium hidroksida dan etanol) yang proses pencampurannya agak lambat.

Pada umumnya reaksi esterifikasi dengan katalis basa ini disusun oleh beberapa reaksi konsekutif yang bolak-balik (*reversible*), di mana trigliserida dikonversi secara bertahap menjadi digliserida, monogliserida dan akhirnya gliserol^[13]. Reaksi yang *reversible* ini menyebabkan alkohol yang ditambahkan harus berlebih agar reaksi menjadi ester berjalan cepat dan sempurna.

Tahapan reaksi alkoholisis yang menggunakan katalis basa ini dimulai dari tercampurnya katalis basa dengan alkohol membentuk ion alkohol (ion etoksida atau metoksida). Tahap berikutnya adalah “penyerangan” terhadap atom karbon karbonil dari molekul trigliserida oleh ion alkohol, membentuk suatu *tetrahedral intermediate substrate* (substrat antara tetrahedral). Substrat ini bereaksi dengan alkohol membentuk substrat bentuk lain yang selanjutnya mengalami proses penyusunan kembali (*rearrangement*) menjadi ester dan gliserida. Tahapan mekanisme reaksi ini ditunjukkan dalam Gambar 1A dan Gambar 1B. Sedangkan reaksi keseluruhannya (*overall reaction*) menjadi etil ester diperlihatkan dalam Gambar 2.

Dalam beberapa penelitian menunjukkan bahwa pada proses transesterifikasi, suhu tidak terlalu berpengaruh pada pembentukan etil ester. Pada proses tersebut meskipun temperatur yang makin tinggi mengurangi waktu yang diperlukan untuk mencapai

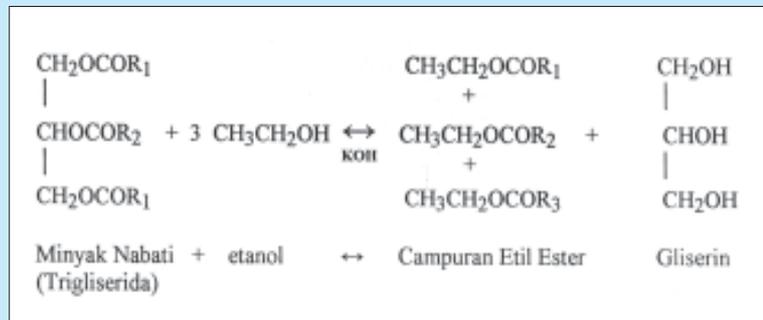
konversi maksimum^[17]. Tetapi biaya pada penyediaan energi untuk pemanasan agar dapat menghemat waktu mungkin bisa melebihi biaya yang harus dikeluarkan bila suhu yang dipakai lebih rendah. Oleh karena itu, suhu kamar bisa dipilih sebagai suhu optimum untuk konversi menjadi etil ester, meskipun waktu yang diperlukan menjadi lebih lama.

Konversi yang efisien hanya bisa diperoleh bila minyak dan alkohol telah tercampur menjadi campuran yang homogen. Untuk memperoleh fase tersebut, diperlukan cara pencampuran yang lembut dan hati-hati terutama pada permulaan proses.

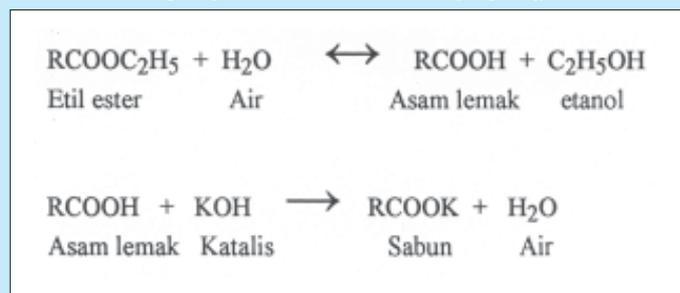
Dalam suatu penelitian dengan menggunakan beberapa katalis basa pada proses transesterifikasi menjadi etil ester, natrium etoksida dan KOH menghasilkan konversi yang sama baiknya. Tetapi katalis natrium etoksida lebih menjanjikan terutama dalam penanganan pemisahan produk etil ester dari sisa reaktan dan produk sampingannya.

Pada reaksi transesterifikasi menjadi etil ester agar konversinya sempurna, banyaknya kelebihan etanol yang digunakan tergantung terutama pada katalis yang dipakai. Bila menggunakan sodium metoksida, kelebihan etanol yang dipakai sekitar 50% dari rasio stokiometrinya. Sedangkan bila KOH yang digunakan, maka kelebihan etanol yang dipakai bisa mencapai sekitar 70% - 100% dari rasio stokiometrinya. Selain itu banyaknya katalis yang dibutuhkan untuk reaksi transesterifikasi tergantung pada spesifikasi dari trigliseridanya. Trigliserida yang dipakai harus mempunyai angka asam (*acid value*) yang kurang dari 1. Kalau lebih, bisa dilakukan dengan proses esterifikasi sebelum proses transesterifikasi (disebut proses estran) atau dengan menggunakan katalis basa yang lebih banyak untuk menetralkan asam lemak bebas yang terkandung dalam minyak nabati tersebut. Tetapi penggunaan katalis basa yang berlebih tidak dianjurkan karena dengan adanya asam

Gambar 2
Reaksi Keseluruhan (*overall reaction*)
transesterifikasi menjadi etil ester



Gambar 3
Reaksi penyabunan karena adanya pengaruh air



lemak bebas dapat membentuk sabun yang akan mengganggu proses selanjutnya. Perkiraan konsentrasi katalis basa yang dapat menghasilkan reaksi yang optimal adalah sekitar 0,5% untuk natrium metoksida dan 1% untuk katalis KOH. Persentasi tersebut didasarkan pada berat minyak nabati yang dipakai.

Reaksi transesterifikasi ini harus bebas air karena adanya air juga akan memicu terbentuknya sabun melalui suatu reaksi penyabunan. Reaksi saponifikasi ini selain mengkonsumsi katalis, juga menyebabkan efisiensi katalisnya berkurang. Adanya sabun ini akan mengakibatkan naiknya viskositas serta terbentuknya *gel* di dalam produk reaksi, sehingga proses pemisahan gliserin dari campurannya menjadi tidak mudah. Adanya air bisa bersumber dari trigliserida dan etanol yang dipakai. Reaksi penyabunan pada proses transesterifikasi dapat berlangsung melalui dua tahap seperti yang diperlihatkan dalam Gambar 3^[18].

Reaksi tahap pertama adalah reaksi yang bersifat *reversible* atau bolak balik. Adanya komponen bersifat basa seperti katalis KOH, akan menetralkan suasana asam dalam larutan reaktan, sehingga akan mendorong reaksi kearah kanan.

Proses pemisahan hasil reaksi dan proses pencucian etil ester harus dilakukan dengan hati-hati dan seksama. Pada proses pemisahan biasanya fraksi etil ester yang lebih ringan, dipisahkan dari fraksi gliserinnya yang lebih berat. Kedua fraksi ini, baik etil ester ataupun gliserinnya masih mengandung sisa etanol dan katalis. Masing-masing fraksi ini kemudian dicuci dengan air dalam kolom pencuci. Pada proses pencucian dengan air harus dilakukan dengan hati-hati, agar tidak terjadi pembentukan emulsi yang dapat mengurangi rendemen etil ester. Dalam proses inipun sisa katalis yang masih tercampur dalam etil ester ataupun gliserin bisa dihilangkan. Proses pencucian dengan air yang baik dapat dilakukan dengan cara-cara sebagai berikut: agitasi, pengadukan (*mechanical stirring*) atau aerasi (*aeration mixing*), atau kombinasi pengadukan dan aerasi.

Kelebihan atau sisa etanol yang ada di dalam air cucian, dapat diperoleh kembali (*recovery*) melalui suatu proses distilasi.

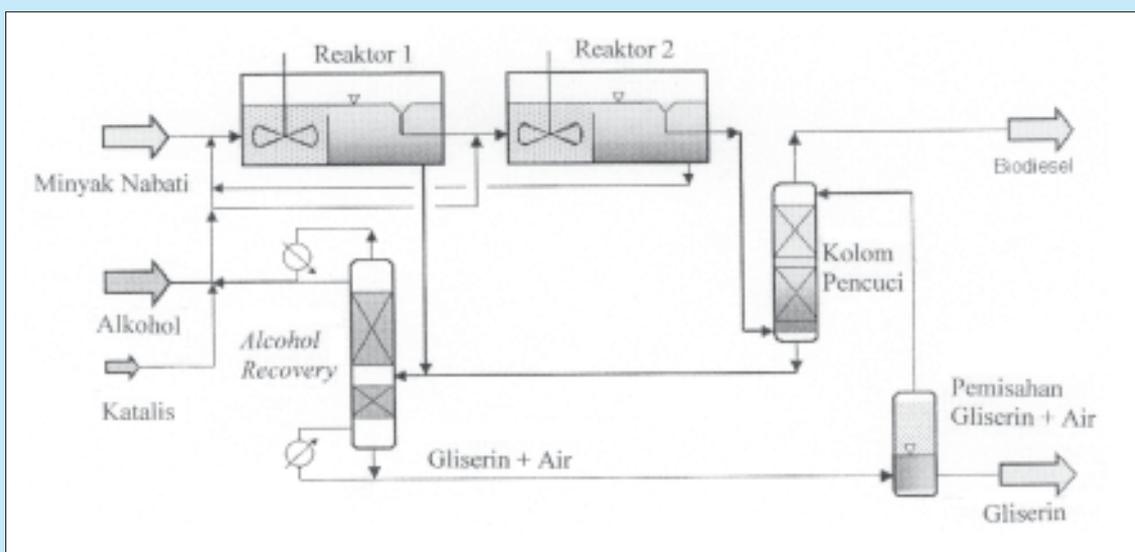
Karena etanol berbasis tanaman mudah dibuat dan mudah didapat, selain itu etanol lebih tidak

berbahaya dibanding metanol, maka ditinjau dari keselamatan kerjanya, produksi etil ester sebagai biodiesel dapat dilakukan selain sebagai industri berskala besar, juga dapat sebagai industri berskala kecil bahkan industri rumahan.

Sebagai contoh diagram alir sederhana industri alkil ester ditunjukkan dalam Gambar 4 [19].

C. Kontrol Proses, Kontrol Kualitas dan Spesifikasi Standar

Untuk dapat memproduksi etil ester yang berkualitas serta dengan rendemen yang tinggi, maka faktor-faktor yang dapat mempengaruhi jalannya reaksi transesterifikasi perlu dikontrol. Oleh karena itu, selain kontrol proses, diperlukan juga kontrol kualitas baik terhadap umpan maupun produknya. Kontrol proses biasanya dilakukan untuk memonitor terbentuknya etil ester setelah reaksi transesterifikasi terjadi. Dengan demikian dapat dikontrol kapan reaksi tersebut mencapai optimum. Kontrol terhadap etil ester di dalam produk reaksi dapat dilakukan dengan kromatografi gas (GC) atau kromatografi cair kinerja tinggi (HPLC). Selain itu kontrol proses juga dilakukan pada proses pencucian residu katalis di dalam produk etil ester, di mana kandungan natrium atau kalium yang ada di *efluen* air cucian, dimonitor secara kontinu dengan *atomic emission spectrophotometer*. Untuk kontrol kualitas produk dan umpan,



Gambar 4
Diagram sederhana industri alkil ester (dikutip dari Ref. 19)

umumnya dilakukan analisis terhadap produk etil esternya dan minyak nabati yang digunakan. Beberapa parameter yang harus diuji pada produk etil ester sesuai dengan ASAE EP X552^[20], disajikan dalam Tabel 1. Sedangkan jenis mata uji untuk mengetahui karakteristik fisika kimia dari minyak nabati sebagai umpan, tidak banyak berbeda dengan parameter uji untuk produk etil ester. Parameter uji tersebut antara lain adalah *kinematic viscosity*, *cetane number*, *carbon residue*, *higher heating value*, *acid value*, *water content*, *ash content*, *iodine value*, *saponification value* dan bila perlu *fatty acid composition*.

Setiap negara umumnya mempunyai spesifikasi standar untuk masing-masing jenis bahan bakar. Untuk jenis biodiesel ini, Amerika memiliki spesifikasi standar yang diacu dari standar yang dikeluarkan oleh ASTM (*American Society for Testing and Materials*)^[21] yaitu ASTM D6751 (lihat Tabel 2). Sedangkan Uni Eropa, mengacu pada EN 14214:2002 (E). Indonesia saat ini juga sudah mempunyai spesifikasi standar untuk biodiesel ester alkil, yaitu SNI 04-7182-2006. Spesifikasi standar atau syarat mutu biodiesel ester alkil menurut SNI ditunjukkan dalam Tabel 3^[22]. Tampaknya SNI untuk biodiesel ini tidak berbeda jauh dengan standar ASTM untuk bahan bakar tersebut.

D. Pemilihan Reaktan

Pada pembuatan etil ester dengan sistem *batch*, komponen utama yang banyak menyerap biaya pada perhitungan ongkos produksi adalah minyak nabatinya (bisa mencapai sekitar 70%), kemudian diikuti dengan etanol dan katalisnya. Oleh sebab itu pemilihan baik minyak nabati, etanol maupun katalisnya harus dikaji dengan teliti.

Perkiraan angka setana ester yang dibentuk dari minyak nabati yang dipilih, harus dikaji dengan baik. Karena angka setana merupakan parameter utama dalam menentukan kualitas suatu bahan bakar diesel. Ada beberapa petunjuk yang dapat menjadi pegangan untuk memperkirakan angka setana ini. Makin panjang rantai karbon yang menyusun asam lemaknya, akan makin tinggi pula angka setana produk esternya^[16]. Sebaliknya makin banyak ikatan rangkap, makin turun angka setananya. Makin banyak jumlah ikatan rangkap ini, juga akan menyebabkan turunnya viskositas dan titik tuang (*pour point*) dari ester yang dibentuk. Namun, makin naik jumlah ikatan rangkapnya kestabilan terhadap oksidasi dari produk ester makin berkurang. Artinya di udara terbuka yang mengandung oksigen, ester tersebut akan makin mudah teroksidasi meskipun pada suhu biasa membentuk produk awal (*initial product*) yang

Tabel 1
Beberapa parameter fisika kimia yang harus diuji (menurut ASAE EPX 552)

Parameter	Simbul	Metode Standar	Satuan/Unit
Densitas	d	ASTM D 4052-91	g/ml
Bilangan lod	BI	AOCS CD1-125 1993	cg/g minyak
Bilangan penyabunan	BP	AOCS CD3 1993	mg KOH/g minyak
Nilai panas (<i>heating value</i>)	NP	ASTM D 2015-85	MJ/kg
Titik keruh (<i>cloud point</i>)	TK	ASTM D 2500-91	K
Titik tuang	TT	ASTM D 97-93	K
Titik nyala	TN	ASTM D 93-94	K
Angka setana	AS	ASTM D 613	-
Viskositas kinematik	VK	ASTM D 445	mm ² /s pada 311K
Kandungan sulfur	KS	ASTM D 5453-93	% berat
Residu karbon	RK	ASTM D 524	% berat
Kandungan abu sulfat	KAS	ASTM D 482-91	% berat

Tabel 2
Standar untuk biodiesel menurut ASTM 6751

Parameter Fisika Kimia	Metode ASTM	Limit/Batasan	Satuan/Unit
Titik nyala	D 93	min 130,0	°C
Air & sedimen	D 2709	maks 0,050	% vol
Viskositas kinematik (40°C)	D 445	1,9-6,0	mm ² /s
Abu sulfat	D 874	maks 0,020	% berat
Sulfur	D 5453	maks 0,05	% berat
Korosi <i>copper strip</i>	D 130	maks No. 3	-
Angka setana	D 613	min 47	-
Titik keruh	D 2500	sesuai pelanggan	°C
Residu karbon	D 4530	maks 0,050	% berat
Bilangan asam	D 664	maks 0,80	mg KOH/g
Gliserin bebas	D 6584	maks 0,020	% berat
Total gliserin	D 6584	0.240 maks	% berat
Kandungan fosfor	D 4951	maks 0,001	% berat
Suhu distilasi	D 1160	maks 360	°C

disebut hidroperoksida^[16]. Produk peroksida ini, dapat memicu terjadinya proses polimerisasi ester membentuk *gum* dan sedimen yang tidak larut. Pada penggunaannya sebagai bahan bakar adanya *gum* dan sedimen ini menimbulkan problema di mesin dieselnnya. Karena pasokan bahan bakar ke mesin akan tersumbat. Untuk mengatasi hal tersebut perlu ditambahkan aditif anti oksidan alami yang bersumber dari tanaman seperti *tocopherol* ke dalam biodieselnnya. Selain itu perlu dipilih penyaring bahan bakar yang memadai yang secara efisien bisa menyaring *gum* dan sedimen tersebut sebelum masuk ke ruang bakar. Proses oksidasi juga dipercepat dengan adanya panas dan cahaya. Oleh karena itu pada sistem penyimpanannya, ester biodiesel harus ditempatkan di ruangan yang sejuk dan bebas cahaya. Sebelum dituang ke tangki bahan bakar mesin diesel, biodiesel tersebut sebaiknya disaring lebih dahulu.

Untuk memperoleh bahan bakar diesel yang memenuhi kriteria (lihat Tabel 2 dan Tabel 3) perlu dicari panjang rantai hidrokarbon dan jumlah ikatan rangkap yang ideal dari minyak nabatinya. Panjang rantai karbon yang ideal adalah sekitar C16 – C18, sedangkan ikatan rangkapnya berjumlah sekitar dua

sampai tiga. Selain itu perlu juga dipertimbangkan karakteristik fisika kimia dari masing-masing minyak nabatinya. Dalam Tabel 4, tercantum nama-nama asam lemak beserta jumlah ikatan rangkapnya. Sedangkan dalam Tabel 5, dapat dilihat sifat-sifat fisika kimia dari beberapa minyak nabati. Karakteristik fisika kimia yang tercantum dalam tabel-tabel tersebut bisa menjadi petunjuk dalam memilih minyak nabati yang paling sesuai. Sebagai tambahan, faktor-faktor lain yang juga cukup penting dalam memilih minyak nabati adalah tinggi rendahnya rendemen minyak dalam tanaman tersebut, mudah tidaknya diproduksi secara massal serta dapat tidaknya diperoleh secara kontinu.

Sebelum proses transesterifikasi dilakukan agar proses tersebut berjalan optimal, maka minyak nabati yang digunakan harus jernih (sudah disaring). Karena adanya sedimen akan mengganggu pada proses pemisahan dan pencucian. Sedimen dalam minyak nabati ini cenderung untuk memicu terjadinya emulsi yang stabil yang susah dipisahkan.

Minyak nabati yang dipakai juga harus bebas air karena setiap molekul air akan merusak katalis akibatnya konsentrasi katalis akan berkurang. Pada

Tabel 3
Syarat mutu biodiesel ester alkil (SNI 04-7182-2006)

No	Parameter	Satuan	Nilai
1	Massa jenis pada 40°C	kg/m ³	850-890
2	Viskositas kinematik pada 40°C	Mm ² /s (cSt)	2,3-6,0
3	Angka setana		Min 51
4	Titik nyala (mangkok tertutup)	°C	Min 100
5	Titik kabut	°C	Maks 18
6	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)		Maks no 3
7	Residu karbon		
	- dalam contoh asli, atau - dalam 10% ampas distilasi	%-massa %-massa	Maks 0,05 Maks 0,30
8	Air dan sedimen	%-vol	Maks 0,05
9	Temperatur distilasi 90 %	°C	Maks 360
10	Abu tersulfatkan	%-massa	Maks 0,02
11	Belerang	ppm-m (mg/kg)	Maks 100
12	Fosfor	ppm-m (mg/kg)	Maks 10
13	Angka asam	mg KOH/g	Maks 0,8
14	Gliserol bebas	%-massa	Maks 0,02
15	Gliserol total	%-massa	Maks 0,24
16	Kadar ester alkil	%-massa	Min 96,5
17	Angka iodium	%-massa (I ₂ /100 g)	Maks 115
18	Uji halphen		Negatif

Catatan: dapat diuji terpisah dengan ketentuan kandungan sedimen maksimum 0,01%-vol

Tabel 4
Komposisi asam lemak dalam beberapa minyak nabati (% berat)

Minyak Nabati	16:0	16:1 ^{*3)}	18:0	18:1	18:2	18:3	Yang Lain
Kapok	28,7	0	0,9	13,0	57,4	0	0
Rapeseed	3,5	0	0,9	64,1	22,3	8,2	0
Bunga Matahari	6,4	0,1	2,9	17,7	72,9	0	0
Sawit	42,6	0,3	4,4	40,5	10,1	0,2	1,1
Jarak	1,1	0	1,3	3,1	4,7	0,3	89,5 ^{*1)}
Kedelai	13,9	0,3	2,1	23,2	56,2	4,3	0
Kelapa	9,7	0,1	3,0	6,9	2,2	0	65,7 ^{*2)}

Catatan :

*1) Minyak Jarak mengandung sekitar 89,5% asam risinoleat

*2) Minyak Kelapa mengandung asam laurat sekitar 50% dan palmitat serkitar 10,5%

*3) 16:1 artinya panjang rantai karbon C16 dengan satu ikatan rangkap

proses ekstraksi minyak nabati dari bijinya, biasanya sudah dilengkapi dengan proses pengeringan. Pengeringan lebih lanjut dapat dilakukan misalnya dengan melewatkannya melalui kolom yang berisi bahan pengering, seperti kalsium oksida (*quicklime*), zeolit atau campurannya dengan *molecular sieve*.

Amerika Serikat memilih minyak kedelai, sedangkan Eropa lebih memilih minyak *rapeseed*. Minyak kedelai banyak mengandung asam lemak yang mempunyai rantai karbon C18 dengan dua ikatan rangkap (56,2%) dan asam lemak C18 dengan satu ikatan rangkap (23,2%) serta asam lemak jenuh dengan rantai karbon C16 (13,9%). Sedangkan minyak *rapeseed* disusun terutama oleh dua jenis asam lemak yang memiliki rantai karbon C18 dengan satu ikatan rangkap (64,1%) dan C18 dengan dua ikatan rangkap (22,3%).

Indonesia sendiri telah menggalakkan minyak jarak pagar sebagai bahan baku biodiesel ini. Pertimbangannya, mudah tumbuh di Indonesia, bahkan bisa tumbuh baik di lahan yang kering yang tidak produktif, serta bukan komoditi pangan. Produksinya dari hulu sampai hilir melibatkan banyak tenaga kerja. Namun bila ditinjau dari produk minyaknya, tiap hektar kebun jarak hanya bisa menghasilkan sekitar 1500 liter minyak per tahunnya^[12]. Oleh sebab itu agar dapat menghasilkan biji jarak yang rendemen dan kualitas minyaknya tinggi, maka bibit tanaman jarak yang digunakan harus yang unggul, demikian juga metodologi penanaman

serta proses ekstrasi atau pengambilan minyaknya harus menggunakan teknologi tinggi. Karena proses yang tidak sempurna dan sembarangan bisa menghasilkan asam bebas berkonsentrasi tinggi, akibatnya nilai keasaman dari produk minyak nabati ini juga tinggi.

Minyak jarak atau *castor oil* (lihat Tabel 4) mengandung sekitar 89,3% asam risinoleat (*ricinoleic acid*). Asam ini mempunyai rumus molekul sebagai berikut: $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CHOHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$, dengan panjang rantai karbon C18 dan satu ikatan rangkap. Selain itu, minyak jarak juga mengandung asam-asam lain yang konsentrasinya kecil, seperti asam linoleat ($\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$) yang kandungannya sekitar 4,7% dengan dua ikatan rangkap, dan asam oleat ($\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$) yang kadarnya sekitar 3,1% dengan satu ikatan rangkap, serta asam linolenat ($\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$) yang konsentrasinya hanya sekitar 0,3% tetapi mempunyai tiga ikatan rangkap. Adanya ikatan rangkap ini selain dapat menurunkan viskositas dan titik tuang, juga dapat menyebabkan minyak jarak tidak stabil dan mudah teroksidasi. Akibatnya nilai keasaman dari minyak ini juga akan naik. Padahal nilai keasaman trigliserida tidak boleh melebihi satu. Agar minyak jarak ini tidak mudah teroksidasi, maka perlu tambahan aditif anti oksidan yang sesuai seperti *butylated hidroxy anisole* (BHA), atau *butylated hidroxy toluene* (BHT)^[23].

Asam risinoleat yang mendominasi minyak jarak ini, mempunyai struktur molekul yang unik yang selain

Tabel 5
Karakteristik fisika kimia beberapa minyak nabati

Minyak Nabati	VK	RK	AS	NP	KAS	KS	BI	BP
Kapok	33,7	0,25	33,7	39,4	0,02	0,01	113,20	207,71
<i>Rapeseed</i>	37,3	0,31	37,5	39,7	0,006	0,01	108,05	197,07
Bunga Matahari	34,4	0,28	36,7	39,6	0,01	0,01	132,32	191,70
Jarak	29,7	0,21	42,3	37,4	0,01	0,01	88,72	202,71
Kedelai	33,1	0,24	38,1	39,6	0,006	0,01	69,82	220,78

Catatan :

VK = Viskositas kinematik

KAS = Kandungan abu sulfat

RK = Residu karbon

KS = Kandungan sulfur

AS = Angka setana

BI = Bilangan iod

NP = Nilai panas

BP = Bilangan penyabunan

mengandung gugus karboksil juga mengandung gugus hidroksil. Gugus polar ini diperkirakan dapat meningkatkan *lubricity* dari biosolar yang dibentuk. Selain itu adanya gugus hidroksil ini memungkinkan asam lemak tersebut dapat didehidrasi membentuk ikatan rangkap baru^[24]. Dengan demikian jumlah ikatan rangkapnya bisa direkayasa sehingga viskositas dan pour pointnya dapat diatur pula.

Pada proses transesterifikasi menjadi etil ester, selain kualitas minyak nabati, kualitas dari etanol dan katalisnya perlu dikaji juga, agar proses konversinya berlangsung dengan optimal.

Etanol yang dipakai harus bebas air dalam proses transesterifikasi ini biasanya dipakai etanol absolut. Pemurnian etanol dengan cara distilasi tidak akan dapat menghasilkan etanol lebih dari 95%, karena adanya sistem azeotrop pada campuran etanol dan air. Sebenarnya sudah banyak teknologi yang dikembangkan untuk dapat memproduksi etanol absolut ini. Dehidrasi etanol ini bisa dilakukan antara lain dengan melewati uap alkohol tersebut melalui gliserin murni dan dilanjutkan dengan penyerapan menggunakan kalium karbonat. Teknologi lain adalah dengan penyerapan uap etanol melalui *cornmeal adsorber* atau pengeringan melalui zeolit atau dengan memanfaatkan teknologi membran via proses yang disebut *hybride distillation-pervaporation*^[25].

Dalam memproduksi etil ester, katalis KOH termasuk katalis yang populer digunakan, karena selain murah, efisiensi konversi menjadi etil ester cukup tinggi. KOH yang digunakan sebaiknya yang mempunyai kemurnian diatas 85%. Selain itu kandungan karbonatnya harus rendah, karena kalium karbonat bukan katalis yang baik, dan bisa menyebabkan produk akhir ester menjadi keruh.

E. Pengembangan Teknologi untuk memproduksi Ester Biodiesel

Produksi ester sebagai biodiesel melalui proses transesterifikasi sebenarnya tidaklah sulit. Suhu reaksi tidak begitu berpengaruh pada hasil proses konversi menjadi ester. Pengaruhnya yang signifikan hanya pada lama reaksi. Pada proses transesterifikasi suhu yang makin tinggi akan makin mengurangi waktu yang diperlukan untuk mencapai konversi optimal. Pada teknologi baru yang dikembangkan oleh Saifuddin dan Chua^[6] reaksi transesterifikasi dapat dipercepat dengan mengaplikasikan gelombang mikro (*microwave*) pada reaktor yang berisi campuran reaktan

dan katalis. Pada proses konvensional, waktu yang diperlukan untuk mencapai konversi maksimal adalah sekitar 75 menit. Tetapi dengan bantuan iradiasi gelombang mikro ini konversi maksimal bisa dicapai hanya dalam waktu sekitar 4 menit.

Teknologi baru yang lain yang dapat dipakai untuk memproduksi ester sebagai biodiesel adalah melalui sistem transesterifikasi superkritik alkohol^[20]. Teknologi ini memanfaatkan adanya perubahan karakteristik alkohol pada suhu dan tekanan superkritik. Proses ini dilakukan dalam suatu autoklaf di mana tekanan dan suhu dapat divariasikan masing-masing sampai 100 M Pa dan 850°K. Suhu dan tekanan tersebut harus dapat dikontrol dengan akurat. Dalam sistem ini proses transesterifikasi dilakukan tanpa katalis, pada suhu dan tekanan kritik dari alkohol. Variabel yang mempengaruhi produk biodiesel ester alkil selama proses transesterifikasi ini antara lain adalah suhu reaksi serta perbandingan molekul alkohol dan minyak nabati. Dalam proses tersebut, makin tinggi suhu dan lama reaksi (terutama pada rentang temperatur subkritik dan superkritik dari alkohol) akan makin tinggi persentase produk ester alkilnya. Namun demikian akan didapatkan suhu dan waktu reaksi yang optimal, yang menghasilkan persentase produk yang maksimal. Dengan sistem ini konversi optimal menjadi ester alkil terjadi pada waktu yang singkat yaitu sekitar 5 menit. Selain itu prosedur pemurniannya mudah dilaksanakan karena tidak memakai katalis.

IV. KESIMPULAN

Etil ester sebagai biodiesel mempunyai karakteristik fisika kimia serta unjuk kerja yang mirip dengan metil ester. Etil ester dapat diproduksi melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati dan etanol dengan katalis basa seperti KOH. Bahan baku pembuatannya baik minyak nabati maupun etanol dapat dibuat dari tanaman, sehingga etil ester bisa diklasifikasikan sebagai energi hijau yang terbarukan dan ramah lingkungan. Karena sifat kimia bahan baku dan cara produksinya yang mudah serta cukup aman, etil ester dapat menjadi industri rumahan ataupun industri berskala besar. Etil ester bisa menjadi harapan untuk menjadi bahan bakar biodiesel masa datang.

KEPUSTAKAAN

1. Kurtubi, 2005, "*Migas dan Kemelut Ekonomi*", *Kompas*, 1 September.

2. Marga Raharja, 2005, "Bak Menebak Tingginya Langit", *Kontan*, No. 9, Tahun X, Desember.
3. Syarifuddin Mahmudsyah, *Lembaran Publikasi Ilmiah Pusdiklat Migas*, Vol. 13, No. 1, 2006, 86-112.
4. Marga Raharja dan Rika Theo, 2005, "Mengisi Tangki Mobil dengan Minyak Tumbuhan", *Kontan*, No. 9, Tahun X, Desember.
5. N.N., Biobutanol, <http://www.dailydigest.com>, 2006.
6. Saifuddin, N. dan Chua, K.H., 2004, *Malaysian Journal of Chemistry*, No.1, Vol.6, 077-082.
7. Briggs, M., 2004, "Widescale Biodiesel Production from Algae", University of New Hampshire, Physics Department.
8. N.N., 2004, A Look Back the U.S. Department of Energy's Aquatic Species Program: Biodiesel from Algae.
9. Schnepf, R., 2005, "Agriculture-Based Renewable Energy Production", *CRS Report Congress*, January.
10. N.N., 2006, *Kompas*, Selasa, 5 Agustus.
11. Sardi Duryatmo, 2005, *Trubus*, "Bahan Bakar Kendaraan Masa Depan", 427, XXXVI, Juni, 28-31.
12. Rahardi, F., 2006, "Krisis BBM, Jarak dan Algae", *Kompas*, Sabtu, 15 Juli.
13. Fangrui, Ma. Dan Milford A. Hanna, 1999, *Bioresource Technology*, 70, 1-15.
14. N.N., 1994, Production and Testing of Ethyl and Methyl Ester, <http://www.biodiesel.org>.
15. Lewis, R.J., 1992, Sr., *Hawley's Condensed Chemical Dictionary*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
16. Gerpen, J.V., 1998, Cetane Number Testing of Biodiesel", <http://www.google.co.id>.
17. Korus, R.A. Hoffman, D.S., Narendra Bam, Peterson C.L., dan Drown, D.C., 1998, "Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil", <http://www.google.co.id>.
18. Peterson Charles, Moller, G., Haws, R., Xiulin Zhang, Thompson, J. dan Reece, D., 1996, "Optimization of a Batch Type Ethyl Ester Process", *Final Report for the U.S. Dept. of Agriculture, University of Idaho, College of Agriculture*.
19. Hamilton, Ch., 2004, "Biofuels Made Easy", *Presentation to Lurgi Pacific Pty Ltd.*, Melbourne Branch.
20. Demirbas, A., 2003, *Energy Conversion and Management*, 44, 2093-2109.
21. Canakci, M. dan Ozsezen A.N., G.U. 2005, *Journal of Science*, 18 (1), 81-91.
22. N.N., SNI 04-7182-2006, 2006, Badan Standardisasi Nasional.
23. Sudrajat, H.R., 2006, "Turunkan Keasaman Harga Mati", *Trubus*, 442, XXXVII, September.
24. Suhardono, E., 2005, *Laporan Akhir DIPA 2005, Proyek Pengembangan Teknologi Aplikasi Produk Migas, PPPTMGB "LEMIGAS"*.
25. N.N., "Ethanol Dehydration by Hybrid Distillation-Pervaporation Processes using Membrane Technology", info@ibmem.com. •