

KINETIKA REAKSI ALKOHOLISIS MINYAK JAGUNG PADA TEMPERATUR TINGGI

Heri Heriyanto

Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik
Universitas Sultan Ageng Tirtayasa
email : herfais@yahoo.com

ABSTRAK

Kinetika reaksi alkoholisis dari minyak jagung sudah dipelajari pada suhu tinggi (230 – 260 °C). Proses alkoholisis dijalankan secara batch dalam labu leher tiga, yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, jaket pemanas, thermometer dan saluran pengambil sampel. Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1:2 pada suhu 250°C. Suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap. Setelah suhu 250°C tercapai sampel diambil untuk waktu 0 menit, selanjutnya sampel diambil pada selang waktu 30 menit selama 3 jam untuk dianalisis kadar gliserol bebasnya dengan metode iodometri (FBI-AO2-03). Peubah-ubah yang dipelajari meliputi variasi suhu dari 230°C -260°C pada perbandingan ekivalen OH/COOH 1:1. Berdasarkan hasil penelitian diambil kesimpulan bahwa minyak jagung dan gliserol dapat dialkoholisis tanpa menggunakan katalis pada kisaran suhu 230°C-260°C. Pengaruh suhu terhadap konstanta kecepatan reaksi dinyatakan dengan persamaan Arrhenius adalah sebagai berikut :

$$k_1 = 14647,135 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ (gram/mgek.menit)}$$

dengan k_1 adalah kecepatan pembentukan monogliserida, dan T adalah suhu absolut reaksi (K).

Kata kunci : alkoholisis, kinetika, minyak jagung, gliserol, suhu

ABSTRACT

The kinetics of the corn oil alcoholysis process was studied at higher temperatures (240-260 °C). The sigmoidal kinetics of the process was explained by the mass controlled region in the initial heterogenous regime, followed by the chemical reaction controlled region in the pseudo-homogenous regime. A simple kinetics model, which did not require complex computation of the kinetics constant, was used for simulation of the triglycerides (TG) and the glycerides (G) formation in the latter regime. The alcoholysis processes was carried out in three-neck flask, equipped with a mercury stirrer, heating jacket and sampling tube. The alcoholysis was started by treating corn oil and glycerol with a molar ratio of 1:2 at 250°C. Temperature and stirring speed were kept constant. After the temperature reached 250°C, samples were taken at 0-minute, and successively at the 30-minutes interval for three hours, and its free glycerol content was then analyzed using Iodometry Method (FBI-A02-03). Variables studied was emperature (230°C-260°C) at an equivalent ratio of OH : COOH of 1:1. From results of the research, it can be concluded that corn oil and glycerol could be alcoholized without adding a catalyst at a temperature range of 230°C-260°C.

$$k_1 = 14647,135 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ (gram/mgek.menit)}$$

where k_1 is the reaction rate of monoglyceride; and T is temperature (K).

Keywords : alcoholysis, kinetics, corn oil, glycerol and temperatures

1. PENDAHULUAN

Alkoholisis adalah reaksi suatu asam karboksilat dengan alkohol untuk membentuk suatu ester, dimana reaksinya biasanya lambat namun dapat dipercepat dengan bantuan suatu katalis yang biasa dipergunakan misalnya asam anorganik seperti HCl dan H₂SO₄. Minyak jagung merupakan salah satu bahan baku untuk modifikasi alkid resin. Hal ini karena minyak jagung memiliki nilai bilangan iodine berkisar antara 90 – 120.

Penelitian alkoholisis minyak jagung banyak dilakukan, akan tetapi selama ini masih menggunakan katalisator basa atau asam cair (Roni dkk., 1998 ; Purwaningsih dkk., 1987). Alkoholisis menggunakan katalisator cair memiliki kelemahan dalam hal pemisahan dan pemurnian produk. Penggunaan katalisator asam padat dalam pembuatan biodiesel dipilih untuk mengatasi kekurangan sifat katalisator basa cair seperti pembentukan sabun, terjadinya korosi, penggunaan air berlebih dalam pencucian, dan kebutuhan energi pada proses pemisahan. Katalisator dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel dari minyak nabati dengan kandungan asam lemak bebas tinggi. Katalisator asam padat yang ideal untuk pembuatan biodiesel harus memiliki stabilitas suhu tinggi, situs asam kuat yang banyak, pori yang besar, permukaan hidrofobik dan harga murah (Altioka dkk., 2003).

Oksida asam padat non-organik seperti zeolit dan asam niobik memiliki situs asam yang rendah dan aktivitasnya mudah hilang pada kondisi suhu tinggi. Sementara itu, menurut Kawashima dkk. (2009) katalisator zeolit dan asam niobik memiliki ukuran diameter pori yang kecil (1,4-1,7 nm) sehingga kurang cocok untuk pembuatan biodiesel karena pembatasan difusi molekul trigliserida yang besar dengan ukuran molekul 2 nm sampai 4 nm. Resin penukar asam kuat seperti Amberlyst-15 dan Nafion- NR50 memiliki grup asam sulfonat berlimpah, namun resin ini menunjukkan stabilitas suhu yang rendah (Roni dkk., 1998).

Penelitian bertujuan untuk mempelajari pengaruh suhu reaksi alkoholisis minyak jagung dengan gliserol tanpa menggunakan katalisator untuk mendapatkan monogliserida sebagai monomer sintesis alkid resin.

Alkid resin adalah suatu produk hasil reaksi esterifikasi antara asam dua basa (*dibasic acid*) dan *polyols* yang dimodifikasi oleh minyak kering atau asam lemak jenuh (Ikhuoria dkk., 2007). Minyak nabati memiliki potensi untuk mengembangkan alkid resin menjadi produk kimia polimer yang lebih tepat guna sesuai dengan tujuan pemanfaatan alkid resin, sehingga penelitian-penelitian alkid resin banyak membahas mengenai alkid resin termodifikasi oleh minyak nabati. Atimuttigul, dkk. (2006) melakukan penelitian tentang pengaruh jenis minyak nabati yaitu minyak kedelai, minyak biji bunga matahari, minyak jarak terhadap sifat fisik alkid resin. Azam, dkk. (2007) melakukan penelitian tentang sintesis alkid resin minyak tembakau. Penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti sebelumnya adalah proses sintesis alkid resin menggunakan katalis. Adapun penelitian yang akan dilakukan adalah sintesis alkid resin termodifikasi minyak jagung tidak menggunakan katalis.

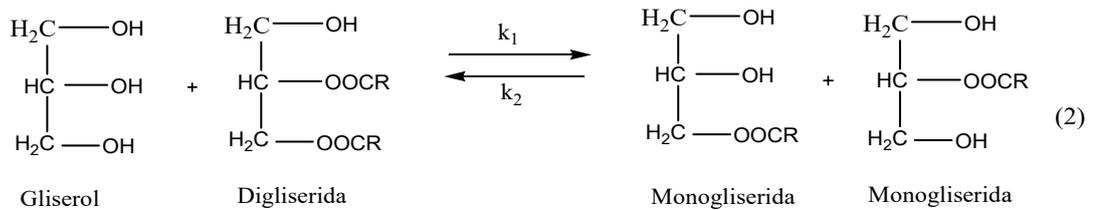
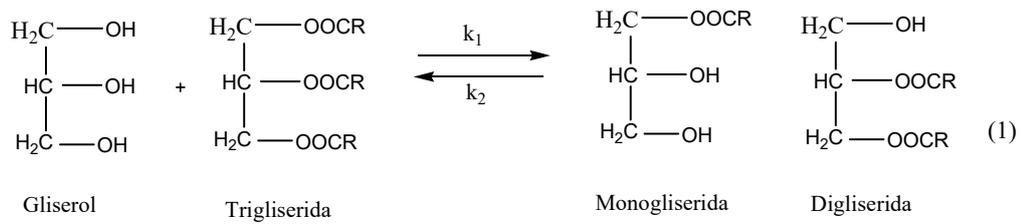
Penelitian bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi alkoholisis antara minyak jagung dan gliserol untuk sintesis monogliserid. Variabel yang diteliti adalah suhu reaksi.

2. TINJAUAN PUSTAKA

Totalitas reaksi alkoholisis dipengaruhi beberapa parameter antara lain; perbandingan pereaksi, suhu reaksi dan katalisator serta kecepatan pengadukan. Menurut Roni dkk. (1998) perbandingan pereaksi metanol-minyak tergantung katalisator yang digunakan. Perbandingan optimum untuk alkoholisis dengan katalisator basa homogen adalah 6:1. Pengaruh suhu terhadap laju reaksi ditentukan oleh katalisator yang dipakai. Alkoholisis dengan katalisator basa berlangsung pada suhu yang mendekati titik didih normal alkohol, jika dipakai katalisator asam, reaksi mencapai 100 °C, dan tanpa katalisator reaksi berlangsung pada suhu di atas 250 °C (Kirk dan Othmer, 1998). Alkoholisis dengan katalisator asam padat memerlukan kondisi suhu yang lebih tinggi dan perbandingan pereaksi metanol-minyak yang lebih tinggi, tetapi pembentukan sabun dengan asam lemak bebas yang ada dapat dicegah (Purwaningsih, 1987).

Pada reaksi alkoholisis dengan katalisator homogen untuk menghilangkan tahanan antarfasa minyak dengan alkohol dilakukan pengadukan yang cukup cepat di atas 600 rpm (Hariyanto, 2005). Reaksi alkoholisis berjalan dapat balik (*reversibel*).

Model matematika dari mekanisme reaksi alkoholisis antara minyak jagung dan gliserol adalah sebagai berikut :



Kinetika Reaksi



$$-r_G = -\frac{dC_G}{dt} = k_1 C_G (C_T + C_D) - k_2 C_M (C_D + C_M) \quad (5)$$

$$r_T = \frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_G C_T + k_2 C_M C_D \quad (6)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_M}{dt} &= k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D + 2 k_1 C_G C_D - 2 k_2 C_M C_M \\
 &= k_1 C_G (C_T + 2C_D) - k_2 C_M (C_D + 2 C_M)
 \end{aligned} \quad (7)$$

$$\begin{aligned}
 \frac{dC_D}{dt} &= k_1 C_G C_T - k_2 C_M C_D - k_1 C_G C_D + k_2 C_M C_M \\
 &= k_1 C_G (C_T - C_D) + k_2 C_M (C_M - C_D)
 \end{aligned} \quad (8)$$

Persamaan (5), (6), (7), dan (8) merupakan persamaan diferensial ordiner. Untuk setiap nilai k_1 dan k_2 yang dipilih Persamaan (5)-(8) dapat diselesaikan secara numerik dengan metode Runge Kutta (Sediawan dan Prasetya, 1997) sehingga dihasilkan konsentrasi terhitung sebagai fungsi dari waktu. Nilai k_1 dan k_2 yang cocok dengan data konsentrasi percobaan diperoleh dengan cara optimasi dua variable k_1 dan k_2 sedemikian rupa sehingga SSE dari data konsentrasi terhitung terhadap data konsentrasi percobaan minimum. Data kondisi batas (BC = *boundary condition*) adalah :

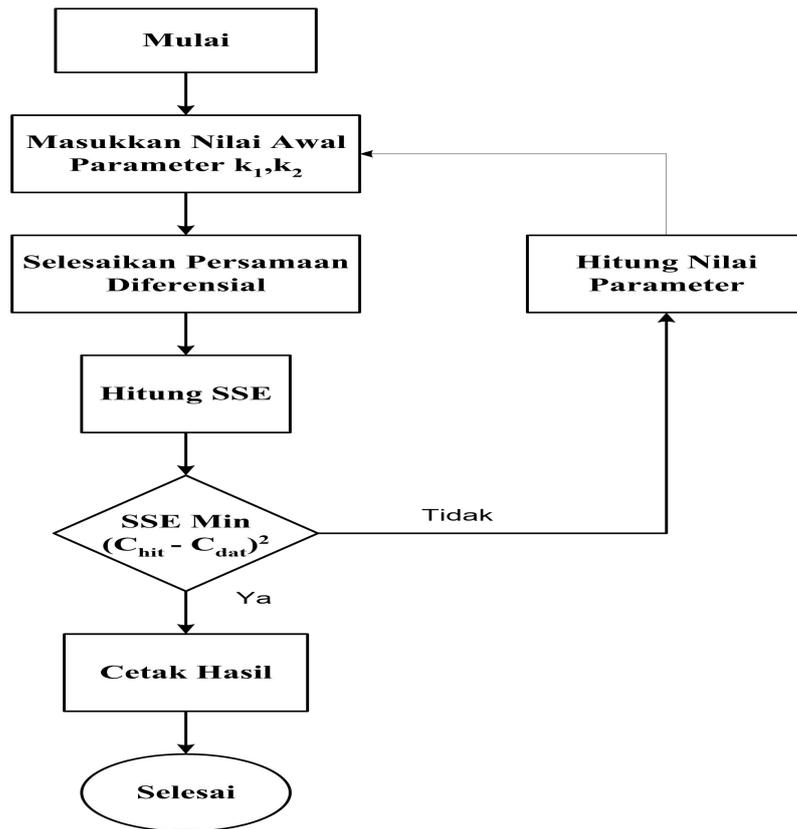
Pada $t=0$ (tahap alkoholisis)

$$C_G = C_{G0}$$

$$C_T = C_{T0}$$

$$C_D = C_M = 0$$

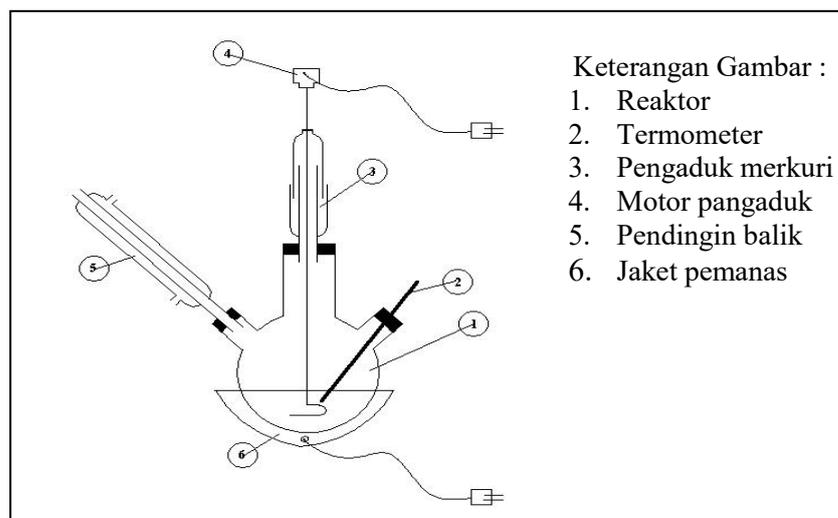
Diagram algoritma dari penyelesaian persamaan kinetika adalah sebagai berikut :



Gambar 1. Diagram alir penyelesaian persamaan kecepatan reaksi Alkoholisis

3. METODE PENELITIAN

Bahan utama penelitian alkoholisis adalah gliserol dan minyak jagung. Gliserol teknis diperoleh dari Toko Alfa Kimia Cilegon dengan kadar 85 %, fasa cairan dengan densitas 1,2636 g/mL (60 °C), berat molekul 92,14 g/mol. Minyak jagung *refinery* memiliki fasa cairan dan densitas 0,918 g/m, bilangan iod 120-130 gI₂/100 g minyak. Rangkaian alat yang digunakan ditunjukkan pada Gambar 2 berikut :

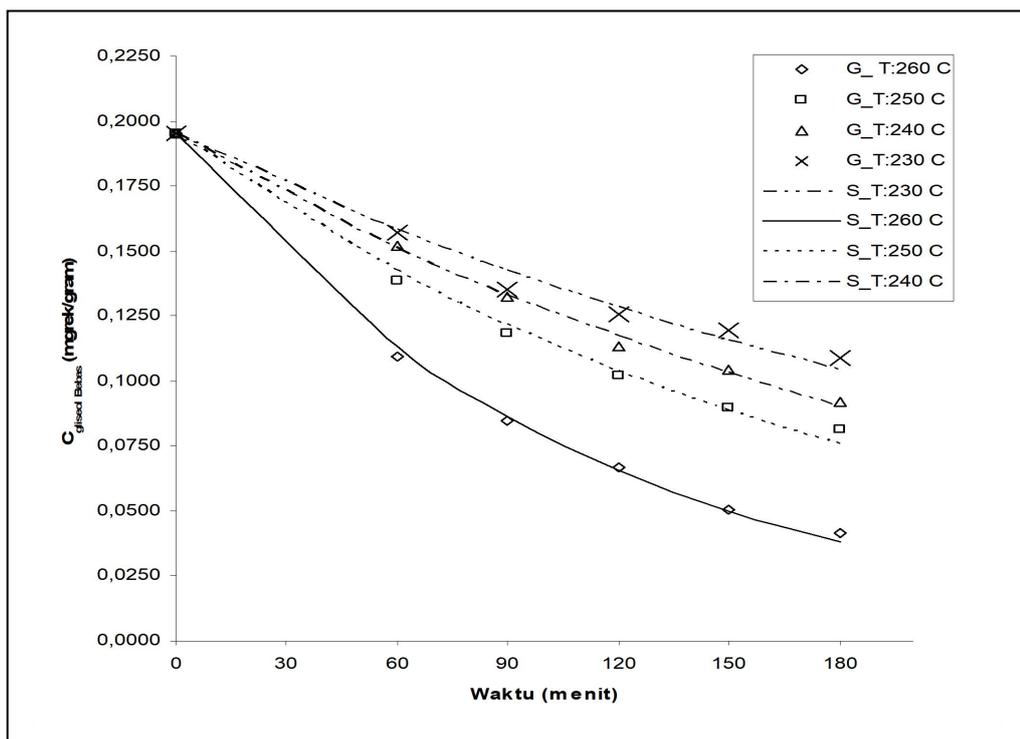


Gambar 2. Rangkaian Alat Alkoholisis Minyak Jagung dan Gliserol

Proses alkoholisis dijalankan secara *batch* dalam labu leher tiga, yang dilengkapi dengan pengaduk merkuri, jaket pemanas, thermometer dan saluran pengambil sampel. Tahap alkoholisis diawali dengan mereaksikan minyak jagung dan gliserol dengan perbandingan molar 1:2 pada suhu 250°C. Suhu dan kecepatan pengadukan dipertahankan tetap. Setelah suhu 250°C tercapai sampel diambil untuk waktu 0 menit, selanjutnya sampel diambil pada selang waktu 30 menit selama 3 jam untuk dianalisa kadar gliserol bebasnya dengan metode iodometri (FBI-AO2-03).

4. HASIL DAN PEMBAHASAN

Pengaruh suhu terhadap konsentrasi gliserol bebas pada perbandingan komposisi reaktan tetap dapat dilihat pada gambar 3.



Gambar 3. Hubungan konsentrasi gliserol bebas dengan waktu pada reaksi alkoholisis untuk perbandingan komposisi reaktan tetap

Gambar 3 menunjukkan bahwa reaksi alkoholisis dipengaruhi oleh suhu. Penurunan konsentrasi gliserol bebas meningkat dengan naiknya suhu. Hasil evaluasi terhadap data penelitian menunjukkan pada suhu 260°C konsentrasi gliserol bebas lebih sedikit dibandingkan dengan konsentrasi gliserol bebas pada suhu 230°C. Penurunan itu relatif kecil (untuk interval kenaikan suhu 10°C), tetapi bila dilihat pada kenaikan suhu dengan interval 30°C penurunan konsentrasi gliserol bebas cukup signifikan. Hal ini disebabkan karena semakin tinggi suhu, energi kinetik yang dimiliki oleh molekul-molekul akan meningkat. Molekul banyak yang bertumbukan menyebabkan reaksi kimia semakin cepat. Penurunan konsentrasi gliserol bebas lebih cepat pada waktu 60 menit proses berjalan. Hal ini disebabkan karena pada awal reaksi konsentrasi reaktan masih besar dan reaksi yang terjadi belum menghasilkan air sebagai hasil samping.

Tabel 2 memperlihatkan bahwa setiap interval 10°C terjadi kenaikan rata-rata konstanta kecepatan k_1 sebesar 1,5 kali, sedangkan k_2 hampir tidak mengalami kenaikan. Hal ini menunjukkan bahwa pada suhu kisaran 230°C-260°C reaksi pembentukan produk monogliserida lebih besar jika dibandingkan dengan reaksi pembentukan gliserol.

Suhu mengendalikan reaksi jika kenaikan sepuluh derajat celsius, mengakibatkan kenaikan kecepatan reaksi dua sampai empat kali lipat (Johnstone dan Thring, 1957). Konstanta reaksi k_1 dan k_2 cenderung bertambah besar dengan meningkatnya suhu reaksi. Kenaikan k_1 dari suhu 230°C sampai 260°C hanya 3 kali dan kenaikan k_2 cenderung tetap.

Tabel 2. Nilai k_1 dan k_2 (gram/mgek.menit) pada reaksi alkoholisis dengan perbandingan ekivalen reaktan tetap (minyak jagung 93 gram, gliserol 24 gram)

T (K)	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)	k_2 data	k_2 hit	Ralat (%)
533	0,0031	0,0028	9,67	$1,43 \times 10^{-7}$	$1,46 \times 10^{-7}$	1,88
523	0,0019	0,0021	10,52	$1,52 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-7}$	1,41
513	0,0015	0,0016	6,67	$1,57 \times 10^{-7}$	$1,54 \times 10^{-7}$	2,15
503	0,0012	0,0011	8,33	$1,55 \times 10^{-7}$	$1,58 \times 10^{-7}$	1,95
Σ			35,19	Σ		7,39
Kesalahan relatif rerata			8,79	Kesalahan relatif rerata		1,85

Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut persamaan Arrhenius, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_1 = 14657,3911 \exp \left(- \frac{8237,7}{T} \right) \text{ gram/mgek.menit} \quad (9)$$

$$k_2 = 3,727 \times 10^{-8} \exp \left(\frac{726,82}{T} \right) \text{ gram/mgek.menit} \quad (10)$$

dengan penyimpangan rerata sebesar k_1 8,79% dan k_2 1,85%.

Hasil perhitungan diperoleh nilai konstanta kecepatan reaksi ke kiri (k_2) sangat kecil jika dibandingkan dengan nilai konstanta kecepatan reaksi ke kanan (k_1). Karena nilai k_2 sangat kecil maka reaksi ke kiri diabaikan. Maka model reaksi alkoholisis dibuat tidak balik (*irreversibel*).

Pada reaksi alkoholisis searah hanya ada satu k, yaitu konstanta kecepatan reaksi pembentukan monogliserida (k_1), karena reaksi yang terjadi merupakan reaksi substitusi gugus OH dengan gugus COOR. Data dan simulasi reaksi irreversibel dapat di lihat di Tabel 3.

Tabel 3. Konsentrasi gliserol bebas pada reaksi alkoholisis searah untuk perbandingan ekivalen reaktan tetap (minyak jagung 93 gram, gliserol 24 gram)

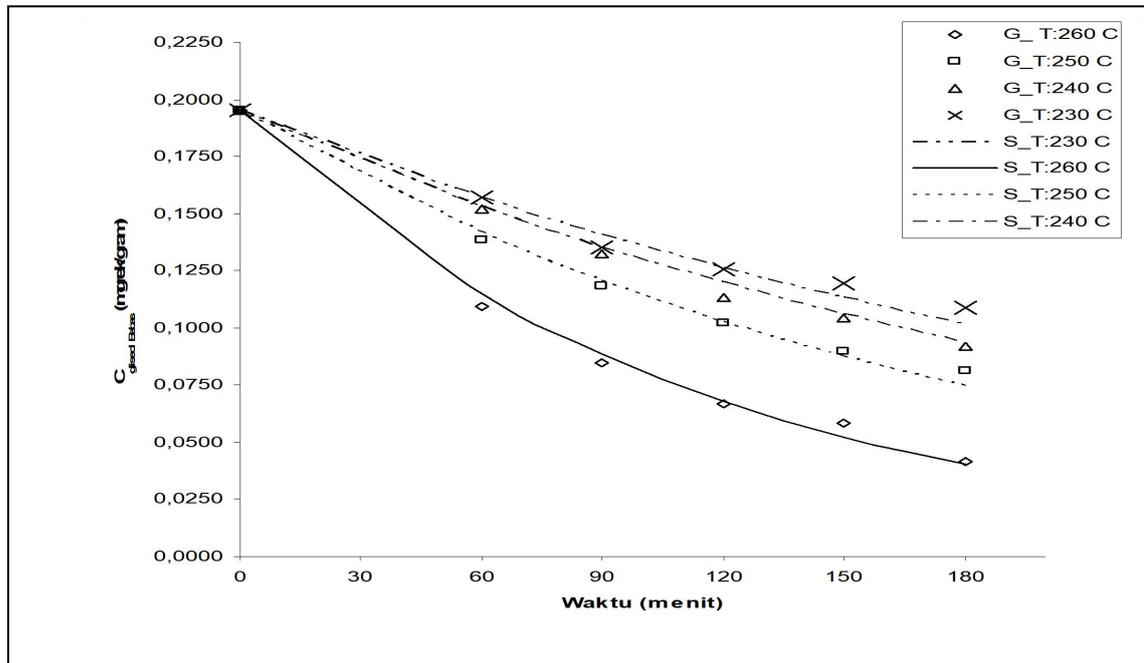
t (menit)	Konsentrasi Gliserol Bebas Sisa, pada T (mgek/gram)							
	T = 260 °C		T = 250 °C		T = 240 °C		T = 230 °C	
	CG _{data}	CG _{simulasi}	CG _{data}	CG _{simulasi}	CG _{data}	CG _{simulasi}	CG _{data}	CG _{simulasi}
0	0,1954	0,1954	0,1954	0,1954	0,1954	0,1954	0,1954	0,1954
60	0,1092	0,1153	0,1386	0,1417	0,1519	0,1530	0,1569	0,157
90	0,0848	0,0886	0,1183	0,1206	0,1324	0,1354	0,1353	0,1407
120	0,0669	0,0681	0,1022	0,1027	0,1132	0,1198	0,1255	0,1262
150	0,0586	0,0523	0,0900	0,0875	0,1046	0,1061	0,1196	0,1131
180	0,0414	0,0402	0,0811	0,0745	0,0923	0,0939	0,1091	0,1014
k_1	0,0031		0,0019		0,0015		0,0012	
SSE	$9,42 \times 10^{-5}$		$6,54 \times 10^{-5}$		$5,85 \times 10^{-5}$		$1,32 \times 10^{-4}$	

Tabel 3 memperlihatkan pengaruh suhu terhadap penurunan konsentrasi gliserol bebas pada perbandingan ekivalen reaktan gliserol dan minyak tetap yang mengasumsikan reaksi alkoholisis searah atau tidak balik.

Tabel 3 menunjukkan bahwa pada suhu konstan, dengan bertambahnya waktu reaksi, konsentrasi gliserol bebas semakin kecil. Karena semakin banyak gliserol yang bereaksi sehingga konsentrasi

gliserol bebas sisa semakin sedikit. Tabel 3 juga menunjukkan bahwa pada waktu reaksi yang tetap untuk suhu reaksi yang semakin besar maka konsentrasi gliserol bebas juga semakin sedikit. Hal ini disebabkan gerakan-gerakan molekul pereaksi semakin cepat dengan naiknya suhu, sehingga kecepatan reaksi menjadi lebih besar.

Hubungan antara konsentrasi gliserol bebas dengan waktu reaksi pada Tabel 3 disajikan dalam bentuk grafik, maka diperoleh gambar 4.



Gambar 4. Hubungan konsentrasi gliserol bebas dengan waktu untuk reaksi alkoholisis searah pada perbandingan ekuivalen reaktan tetap

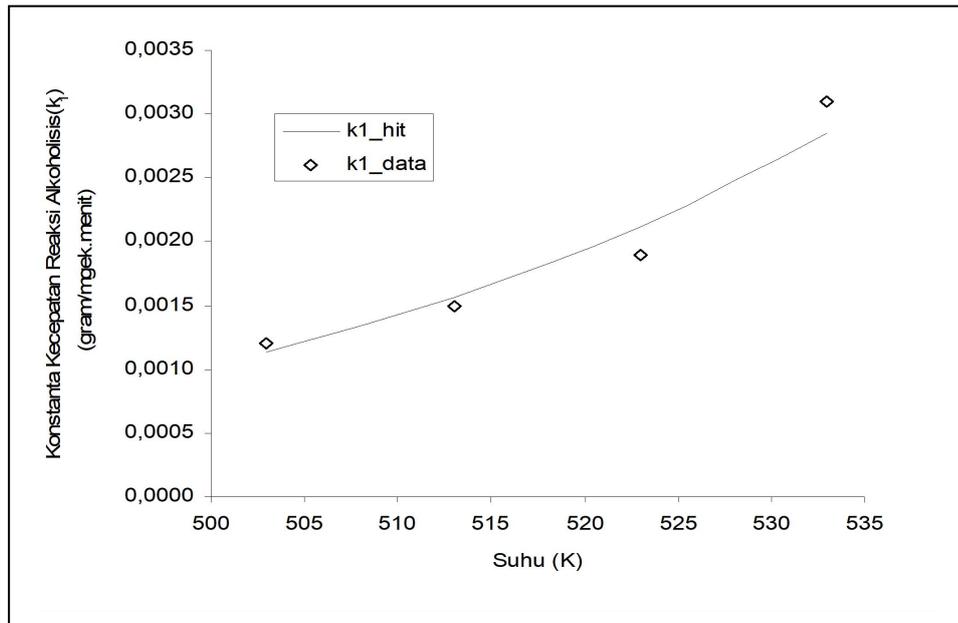
Hasil perhitungan nilai k_1 untuk reaksi alkoholisis searah dapat dilihat pada Tabel 4. Tabel 4 dan Gambar 4 memperlihatkan bahwa kenaikan suhu reaksi meningkatkan konstanta kecepatan reaksi. Apabila dibuat hubungan antara konstanta kecepatan reaksi dengan suhu menurut Persamaan Arrhenius pada kisaran suhu 230°C sampai 260°C, maka didapat persamaan sebagai berikut :

$$k_1 = 14647,13453 \exp \left(- \frac{8237,7}{T} \right) \text{ gram/mgek.menit} \quad (11)$$

Persamaan (11) terlihat suhu aktivasi T_a pada reaksi alkoholisis searah memiliki nilai lebih dari 500 K, sehingga menurut Nauman (2002) dapat dipastikan reaksi alkoholisis gliserol dan minyak jagung merupakan suatu sistem homogen dan langkah yang mengendalikan adalah reaksi kimia. Hal ini juga diperkuat dengan adanya peningkatan nilai konstanta kecepatan reaksi sebesar 1,25 sampai dengan 1,65 jika suhu reaksi dinaikan sebesar 10°C.

Tabel 4. Nilai k_1 untuk reaksi alkoholisis searah pada komposisi reaktan tetap (minyak jagung 93 gram, gliserol 24 gram)

T (K)	k_1 data	k_1 hit	Ralat (%)
533	0,0031	0,0028	9,67
523	0,0019	0,0021	10,52
513	0,0015	0,0016	6,67
503	0,0012	0,0011	8,33
Σ			35,19
Kesalahan relatif Rerata			8,79



Gambar 5. Hubungan konstanta kecepatan reaksi (k_1 , gram/mgek.menit) dengan suhu pada reaksi alkoholisis searah dengan perbandingan reaktan tetap

5. KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat diambil kesimpulan :
 Pada reaksi alkoholisis kenaikan suhu diikuti dengan kenaikan konstanta kecepatan reaksi, k_1 . Pada kisaran suhu 230°C sampai 260°C, nilai k_1 adalah

$$k_1 = 14647,135 \exp\left(-\frac{8237,7}{T}\right) \text{ gram/mgek.menit, dengan penyimpangan rerata } 8,79\%.$$

6. DAFTAR PUSTAKA

- Altiokka, M.R., and Citak, A., 2003,"Kinetics Study of Esterification of Acetic Acid with Isobutanol in The Presence of Amberlite Catalyst", Applied Catalysis A:General, 239, 141-148
- Azam, M., Habib, U., Hamid, M., 2007,"Fatty Acid Composition of Tobacco Seed Oil and Synthesis of Alkyd Resin", Chinese Journal of Chemistry, 25, 705-708
- Atimuttigul, V., Damrongsakkul, S., and Tanthapanichakoon, W., 2006,"Effects of Oil Type on The Properties of Short Oil Alkyd Coating Materials", Korean J.Chem.Eng., 23, 672-677
- Haryanto, Rochmadi, Budiman, A., 2005,"Kinetika Reaksi Poliesterifikasi Gliserol-Asam adipat", Teknosains Jilid 18 UGM, Yogyakarta
- Ikhuoria, E.,U., Maliki, M., Okieimen, F.,E., Aigbodion, A.,I., Obaze, E.O., Bakare, I.,O., 2007,"Synthesis and Characteristion of Chlorinated Rubber Seed Oil Alkyd Resin", Progress in Organic Coating, 59, 134-137
- Johnstone, R.E. and Thring, M.W., 1957,"Pilot Plants Model and Scale Up Methodes in Chemical Engineering", pp.63-73, McGraw-Hill Book Company Inc., New York
- Purwaningsih, I., S., 1987,"Kinetika Alkoholisis Minyak Biji Karet", Tesis diajukan kepada Program Pascasarjana UGM, Yogyakarta.

Roni, K.A., Agra, I.B., Sulisty, H., 1998, "Alkoholisis Minyak Biji Kepuh (*Sterculia Feotida L.*) pada Tekanan Lebih dari Satu atm dengan Katalisator Buangan Proses Perengkahan Minyak Bumi Pertamina Unit II Palembang", Teknosains UGM.