



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS BIODIESEL DARI BAHAN BAKU MINYAK SAWIT
MENGUNAKAN REAKTOR JET BUBBLE COLUMN**

SKRIPSI

**KARNANIM
0606076532**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM SARJANA
DEPOK
JULI 2010**



UNIVERSITAS INDONESIA

HALAMAN JUDUL

**SINTESIS BIODIESEL DARI BAHAN BAKU MINYAK SAWIT
MENGUNAKAN REAKTOR JET BUBBLE COLUMN**

SKRIPSI


**Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh
gelar Sarjana Teknik Kimia**

**KARNANIM
0606076532**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM SARJANA
DEPOK
JULI 2010**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**



Nama : Karnanim
NPM : 0606076532
Tanda Tangan :
Tanggal : 2 Juli 2010

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Karnanim
NPM : 0606076532
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Sintesis Biodiesel Dari Bahan Baku Minyak Sawit
Menggunakan Reaktor Jet Bubble Column

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik Kimia pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Ir. Setiadi, M.Eng. ()

Penguji : Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng. ()

Penguji : Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T. ()

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 2 Juli 2010

KATA PENGANTAR

Puji dan syukur saya panjatkan kepada Allah SWT atas berkat dan rahmat-Nya sehingga saya dapat menyelesaikan skripsi ini tepat pada waktunya. Skripsi ini disusun untuk melengkapi persyaratan untuk meraih gelar Sarjana Teknik di Departemen Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Selain itu, skripsi ini diharapkan dapat menambah pengetahuan pembaca tentang penggunaan reaktor *jet bubble column* dalam sintesis biodiesel. Dalam kesempatan ini penulis ingin mengucapkan terimakasih kepada semua pihak yang telah membantu selama proses penulisan skripsi ini, yaitu:

1. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku Kepala Departemen Teknik Kimia FT UI.
2. Ir. Setiadi, M.Eng. selaku dosen pembimbing di Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia (DTK FTUI).
3. Prof. Dr. Ir. M. Nasikin dan Prof. Dr. Ir. Slamet, M.T selaku dewan penguji skripsi yang telah memberi banyak masukan.
4. Ir. Dijan Supramono, M.Sc selaku dosen pembimbing akademik dan para dosen DTK FTUI lainnya yang telah membimbing dan memberikan ilmu yang sangat berguna.
5. Keluarga di rumah yang telah memberikan kasih sayang, doa yang tiada henti dan berbagai bantuan dalam pengerjaan skripsi ini.
6. Dede, untuk semua dukungan dan perhatiannya.
7. Papat yang telah sering memberikan bantuan dan tumpangan selama perkuliahan serta menjadi *sparing partner* menjelang skripsi.
8. Ferry, Fikri, Irwan, Fadli, Ponco Kang Yasir dan Kak Pro yang telah memberi dukungan dan kehangatan di laboratorium POT, RPKA, dan Lab It.4 serta Astrid dan Mondy selaku tim satu bimbingan.
9. Mang Ijal, Kang Jajat, Mas Taufik, Mas Sri, Mas Eko, Mas Mughni, Mas Her, Mas Rinan, serta seluruh karyawan DTK UI atas bantuannya dalam administrasi dan perlengkapan skripsi.
10. Seluruh teman – teman Tekim 2006 atas dukungan dan persahabatannya.
11. Serta semua pihak yang telah mebantunya penyusunan skripsi ini baik secara langsung ataupun tidak langsung.

Semoga Tuhan YME membalas kebaikan dan bantuan yang telah diberikan. Penulis menyadari bahwa masih terdapat banyak kekurangan dalam skripsi ini, oleh sebab itu kritik dan saran yang membangun sangat penulis harapkan untuk pengembangan penelitian dalam skripsi ini

Depok, 2 Juli 2010

Karnanim

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Karnanim
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
NPM : 0606076532

Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

“Sintesis Biodiesel dari Bahan Baku Minyak Sawit Menggunakan Reaktor Jet
Bubble Column”

Beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Pada tanggal : 2 Juli 2010

Yang menyatakan

(Karnanim)

ABSTRAK

Nama : Karnanim
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Sintesis Biodiesel dari Bahan Baku Minyak Sawit
Menggunakan Reaktor Jet Bubble Column

Saat ini, dunia sedang mengalami krisis energi dan lingkungan akibat menipisnya cadangan bahan bakar fosil dan polutan yang dihasilkan pembakaran bahan bakar fosil. Oleh karena itu diperlukan energi alternatif dari bahan terbarukan. Biodiesel dari minyak sawit sangat potensial dikembangkan di Indonesia. Namun selama ini proses sintesis biodiesel cukup rumit dan mahal karena memerlukan reaktor berpengaduk dan pemanas. Suhu reaksi yang digunakan mendekati titik didih metanol sehingga rawan terjadinya penguapan reaktan metanol. Reaktor jet bubble column ini dikembangkan untuk membuat proses sintesis biodiesel menjadi lebih sederhana. Reaktor ini tidak memerlukan pengaduk karena adanya pengadukan otomatis akibat arus eddy yang timbul dalam reaktor. Selain itu, suhu operasi reaksi berlangsung dalam keadaan ambient sehingga tidak memerlukan pemanas dan menghilangkan risiko kehilangan metanol akibat penguapan. Reaksi dilakukan dalam variasi rasio mol metanol minyak 6:1 hingga 3:1 dan variasi penggunaan katalis dan tanpa katalis. Hasil reaksi katalitik memberikan keadaan optimal setelah reaksi berlangsung 30 menit pada rasio mol 6:1 dengan yield biodiesel sebesar 85%. Sedangkan hasil reaksi non-katalitik memberikan hasil optimal pada rasio mol 6:1 setelah reaksi berlangsung selama 50 menit dengan yield biodiesel sebesar 73%.

Kata Kunci : jet bubble column, biodiesel.

ABSTRACT

Name : Karnanim
Study Program: Teknik Kimia
Title : Biodiesel Synthesis from Palm Oil Using Jet
Bubble Column Reactor

Today, the world is experiencing an energy and environmental crisis as a consequence of fossil fuel reserve depletion and pollutants produced by combustion of fossil fuels. Therefore, we need alternative energy from renewable materials. In Indonesia, biodiesel that produced from palm oil is very potential to be developed. However, the biodiesel synthesis process is quite complicated and expensive because it requires stirred reactor and heating. Furthermore, reaction temperature that is used in commercial process is very close to the boiling point of methanol, so the evaporation of methanol is very likely to occur. Jet bubble column reactor was developed to make a much simpler biodiesel synthesis process. This reactor doesn't need a mixer because of the automatic mixing that is caused by eddy currents that arise inside it. In addition, the reaction takes place in ambient operating temperature, thus this reactor doesn't require heating and the risk of loss of methanol due to evaporation can be eliminated. In this research, the reaction was carried out with ratio variations of methanol to oil from 6:1 to 3:1 and variation of catalyst and without catalyst. The experiment shows that catalytic reactions provide optimal result after the reaction lasted for 30 minutes at a ratio of 6:1 at a yield of 85% biodiesel. Meanwhile, the non-catalytic reaction provides optimal result in 6:1 ratio after the reaction lasted for 50 minutes at a yield of 73% biodiesel.

DAFTAR ISI

| | |
|---|------|
| HALAMAN JUDUL | vi |
| HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS | ii |
| HALAMAN PENGESAHAN | iii |
| KATA PENGANTAR | iv |
| LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH | v |
| ABSTRAK | vi |
| ABSTRACT | vii |
| DAFTAR ISI | viii |
| DAFTAR GAMBAR | xi |
| DAFTAR TABEL | xiii |
| BAB 1 | 1 |
| PENDAHULUAN | 1 |
| 1.1 Latar Belakang Masalah | 1 |
| 1.2 Rumusan Masalah | 5 |
| 1.3 Tujuan Penelitian | 5 |
| 1.4 Kegunaan Penelitian | 6 |
| 1.5 Sistematika Penulisan | 6 |
| BAB 2 | 7 |
| TINJAUAN PUSTAKA | 7 |
| 2.1 Definisi dan Karakteristik Biodiesel | 7 |
| 2.2 Kelebihan dan Kekurangan Biodiesel | 10 |
| 2.3 Bahan Baku Pembuatan Biodiesel | 11 |
| 2.3.1 Trigiliserida | 13 |
| 2.3.2 Asam Lemak Bebas | 13 |
| 2.4 Minyak Nabati dari Kelapa Sawit | 15 |
| 2.5 Proses Produksi Biodiesel | 16 |
| 2.5.1 Penggunaan Langsung Minyak Nabati dan Pencampuran dengan Petroleum | 16 |
| 2.5.2 Mikroemulsi | 18 |

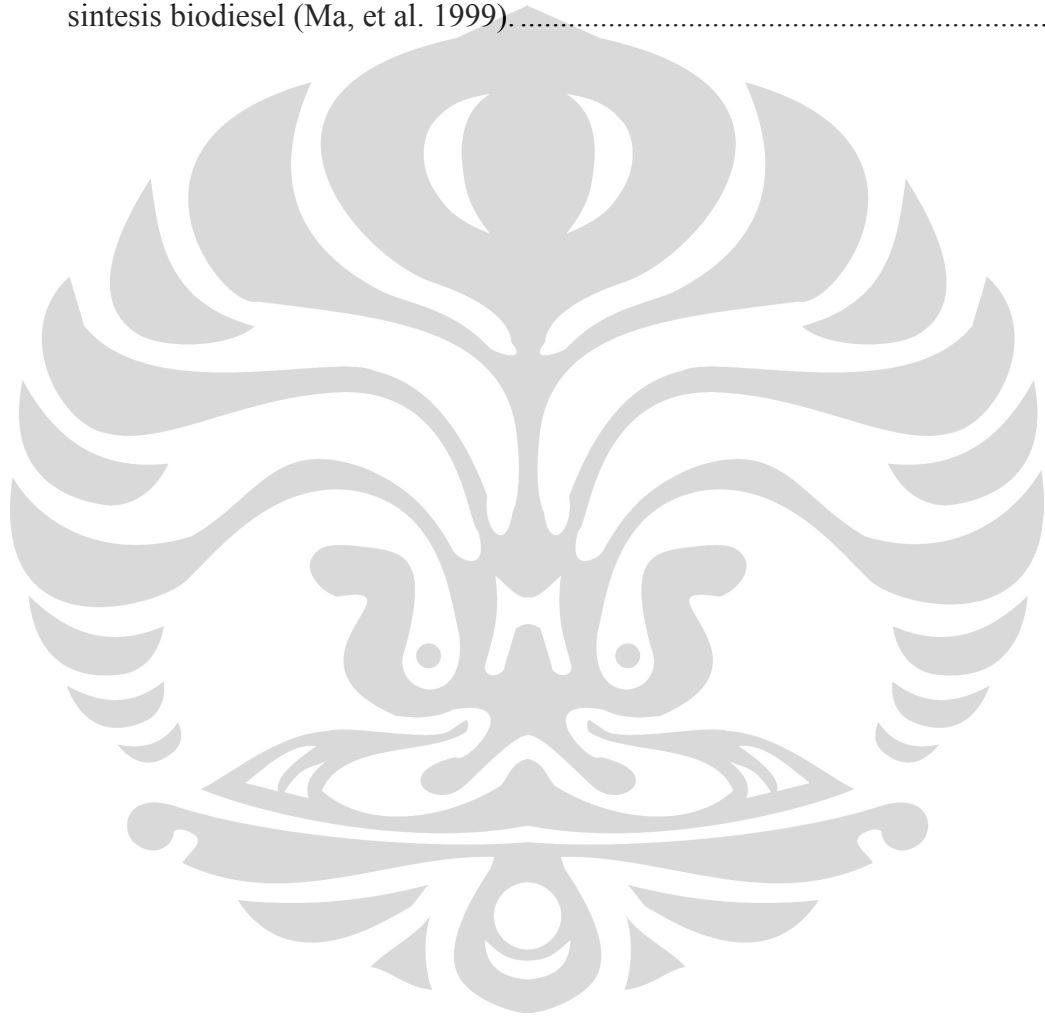
| | |
|---|----|
| 2.5.3 Pirolisis (<i>thermal cracking</i>)..... | 20 |
| 2.5.4 Reaksi Transesterifikasi..... | 21 |
| 2.5.5 Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi..... | 23 |
| 2.5.6 Esterifikasi | 26 |
| 2.6 Tinjauan Beberapa Proses Sintesis Biodiesel..... | 27 |
| 2.6.1 Proses Biox Komersial..... | 27 |
| 2.6.2 Proses Lurgi Komersial | 28 |
| 2.6.3 Sintesis Biodiesel pada Capillary Microreactor..... | 30 |
| 2.6.4 Sintesis Biodiesel pada Bubble Column Reactor | 31 |
| 2.7 Reaktor Jet Bubble Column..... | 33 |
| BAB 3 | 37 |
| METODE PENELITIAN | 37 |
| 3.1 Metode Pelaksanaan Penelitian | 37 |
| 3.2 Peralatan dan Bahan | 38 |
| 3.3 Prosedur Penelitian | 40 |
| 3.3.1 Persiapan awal..... | 40 |
| 3.3.2 Persiapan uji kinerja..... | 40 |
| 3.3.3 Running Peralatan Reaktor Jet Bubble Column | 40 |
| 3.3.4 Teknik Pengambilan Sampel..... | 41 |
| 3.4 Pengolahan dan Analisis Data..... | 41 |
| 3.4.1 Analisis Kualitatif | 41 |
| 3.4.2 Analisis Kuantitatif | 41 |
| BAB 4..... | 45 |
| HASIL DAN PEMBAHASAN | 45 |
| 4.1 Reaksi Sintesis Biodiesel Menggunakan Reaktor Jet Bubble Column | 45 |
| 4.2 Produk Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik | 47 |
| 4.3 Produk Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik..... | 48 |
| 4.4 Densitas Produk..... | 50 |
| 4.5 Kandungan Air Produk Biodiesel..... | 53 |

| | |
|--|----|
| 4.6 Bilangan Asam Produk Biodiesel..... | 55 |
| 4.7 Indeks Setana..... | 56 |
| 4.8. Konversi Trigliserida (Trioleat) | 57 |
| 4.9. Yield Biodiesel | 59 |
| 4.9.1. Yield Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik Rasio Mol 6:1 (Variasi Waktu) | 60 |
| 4.9.2. Yield Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik Rasio Mol 6:1 (Variasi Waktu)..... | 61 |
| 4.9.3. Yield Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik Selama 30 Menit (Variasi Rasio Mol)..... | 62 |
| 4.10 Peranan Reaktor Jet Bubble Column dalam Proses Sintesis Biodiesel..... | 63 |
| 4.11 Perbandingan Rute Reaksi Transesterifikasi Secara Katalitik dan Non-Katalitik | 66 |
| BAB 5 | 70 |
| KESIMPULAN | 70 |
| 5.1. Kesimpulan | 70 |
| 5.2. Saran | 70 |
| DAFTAR REFERENSI..... | 71 |
| LAMPIRAN | 75 |

DAFTAR GAMBAR

| | |
|--|----|
| Gambar 1.1 Grafik produksi bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia. (Departemen ESDM)..... | 2 |
| Gambar 2.1 Struktur molekul monogliserida, digliserida, dan trigliserida. | 13 |
| Gambar 2.2. Beberapa gambar kelapa sawit (<i>Elaeis guineensis</i>)..... | 16 |
| Gambar 2.3. \Mekanisme dekomposisi termal triasilgliserida (Hanna, 1999).. | 20 |
| Gambar 2.4 Reaksi transesterifikasi pembuatan biodiesel (Hamilton, 2004). | 21 |
| Gambar 2.5 Tiga reaksi yang berhubungan dan reversible dalam pembuatan biodiesel (Moser, 2009)..... | 22 |
| Gambar 2.6. Mekanisme reaksi transesterifikasi (Demirbas, 2008)..... | 23 |
| Gambar 2.7 Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester. | 26 |
| Gambar 2.8 Diagram blok proses pembuatan biodiesel Lurgi. | 29 |
| Gambar 2.9 Skema tahap transesterifikasi proses Lurgi..... | 29 |
| Gambar 2.10 Sintesis biodiesel pada capillary microreactor pada suhu 60°C dan diameter kapiler 0,25 mm (Sun dkk, 2008). | 31 |
| Gambar 2.11. Diagram alir eksperimen sintesis biodiesel pada bubble column reactor..... | 32 |
| Gambar 2.12 Sintesis biodiesel pada bubble column reactor tanpa jet pada suhu 523 K (Joelianingsih, <i>et al.</i> 2007)..... | 33 |
| Gambar 2.13 Jenis-jenis kolom gelembung..... | 34 |
| Gambar 2.14 Definisi daerah hidrodinamik di dalam daerah <i>downcomer</i> pada alat kolom gelembung pancaran. | 35 |
| Gambar 3.1. Diagram alir penelitian..... | 38 |
| Gambar 3.2 Skema peralatan penelitian..... | 39 |
| Gambar 4.1. Produk Hasil Reaksi Katalitik selama 30 menit (dari kiri ke kanan, rasio 6:1, 5:1, 4:1, 3:1). | 48 |
| Gambar 4.2. Produk Hasil Reaksi Non-Katalitik selama 30 menit (dari kiri ke kanan, rasio mol 6:1, 5:1)..... | 49 |
| Gambar 4.3. Densitas Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik..... | 51 |
| Gambar 4.4. Densitas Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik..... | 52 |
| Gambar 4.5. Grafik kadar air sampel biodiesel hasil reaksi..... | 54 |
| Gambar 4.6. Konversi trigliserida pada reaksi katalitik dengan rasio mol 6:1. 57 | |
| Gambar 4.7. Konversi trigliserida pada reaksi non-katalitik dengan rasio mol 6:1. | 58 |
| Gambar 4.8. Konversi trigliserida pada reaksi katalitik setelah waktu operasi 30 menit..... | 59 |

| | |
|--|----|
| Gambar 4.9. Yield produk biodiesel pada reaksi katalitik dengan rasio mol 6:1. | 60 |
| Gambar 4.10. Yield produk biodiesel pada reaksi non-katalitik dengan rasio mol 6:1..... | 61 |
| Gambar 4.11. Yield biodiesel pada reaksi katalitik setelah waktu operasi 30 menit..... | 62 |
| Gambar 4.12. Pembentukan Gelembung pada Reaktor Jet Bubble Column : (a-d) Menunjukkan Urutan Dari Fenomena Yang Terjadi (Wijaya, 2009). | 64 |
| Gambar 4.13. Reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan metanol untuk sintesis biodiesel (Ma, et al. 1999)..... | 67 |



DAFTAR TABEL

| | |
|--|----|
| Tabel 1.1 Skenario Kondisi Energi Dunia tahun 2000 – 2050 (Shell, 2008)..... | 1 |
| Tabel 1.2 Konsumsi minyak solar di Indonesia (data estimasi pada 2010 - Ditjen Migas)..... | 2 |
| Tabel 2.1. Persyaratan kualitas biodiesel menurut SNI-04-7 182-2006 (Soerawidjaja, 2006) | 8 |
| Tabel 2.2. Tanaman penghasil minyak nabati serta produktivitasnya (Soerawidjaja, 2006) | 12 |
| Tabel 2.3 Komposisi asam lemak (% wt) dari beberapa minyak nabati dan lemak hewani yang dapat digunakan untuk produksi biodiesel (Moser, 2009) | 14 |
| Tabel 2.4 Parameter kualitas minyak sawit CPO dan RBDPO (Mittelbach,2004 dan Prakoso, 2005) | 16 |
| Tabel 2.5 Properti dari bahan bakar shipp nonionic (Goering dan Fry, 1984).. | 19 |
| Tabel 4.1. Kadar Air Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik di Reaktor Jet Bubble Column | 53 |
| Tabel 4.2. Kadar Air Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik di Reaktor Jet Bubble Column..... | 53 |
| Tabel 4.3. Nilai bilangan asam sampel biodiesel hasil reaksi katalitik di reaktor jet bubble column. | 55 |
| Tabel 4.4. Nilai bilangan asam sampel biodiesel hasil reaksi non-katalitik di reaktor jet bubble column..... | 55 |
| Tabel 4.5. Indeks setana sampel hasil reaksi sintesis biodiesel..... | 56 |

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Kebutuhan manusia pada energi saat ini semakin meningkat. Hal ini dapat terlihat dari begitu besarnya ketergantungan manusia pada energi. Sampai saat ini, sumber energi yang menjadi andalan untuk memenuhi kebutuhan tersebut masih berasal dari bahan bakar fosil.

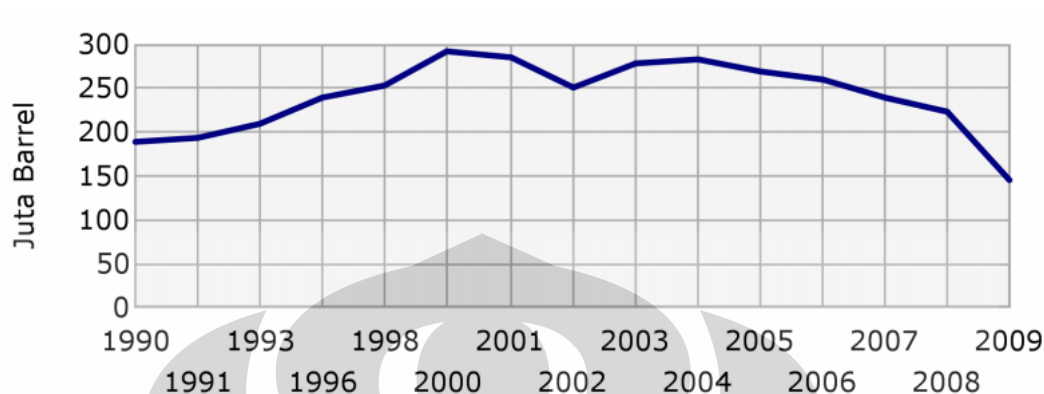
Namun, tingginya konsumsi masyarakat dunia terhadap bahan bakar fosil tidak dapat diimbangi oleh cadangan bahan bakar fosil yang terus menipis. Jika diprediksi hingga sekitar 50 tahun ke depan dengan kondisi yang ada sekarang ini, produksi minyak dan bahan bakar fosil lainnya akan semakin menurun, sehingga penggunaan bahan bakar terbarukan lain perlu semakin ditingkatkan. Salah satu skenario kondisi energi dunia jika penggunaan energi dunia tidak mengalami perubahan dapat terlihat pada Tabel 1.1 berikut ini.

Tabel 1.1 Skenario Kondisi Energi Dunia tahun 2000 – 2050 (Shell, 2008)

| Sumber Energi | 2000 | 2010 | 2020 | 2030 | 2040 | 2050 |
|----------------------------|--------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| | EJ per tahun | | | | | |
| Minyak bumi | 147 | 176 | 186 | 179 | 160 | 141 |
| Gas | 88 | 110 | 133 | 134 | 124 | 108 |
| Batu Bara | 97 | 144 | 199 | 210 | 246 | 263 |
| Nuklir | 28 | 31 | 34 | 36 | 38 | 43 |
| Biomassa | 44 | 48 | 59 | 92 | 106 | 131 |
| Energi Matahari | 0 | 0 | 2 | 26 | 62 | 94 |
| Angin | 0 | 2 | 9 | 18 | 27 | 36 |
| Energi terbarukan lainnya | 13 | 19 | 28 | 38 | 51 | 65 |
| Total Energi Primer | 417 | 531 | 650 | 734 | 815 | 880 |

Di Indonesia sendiri, pengembangan bahan bakar alternatif juga semakin mendesak. Hal ini tercermin dari semakin menurunnya jumlah produksi bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia dalam beberapa tahun terakhir, seperti yang terlihat pada Gambar 1.1, sementara permintaan konsumsi BBM cenderung

tetap bahkan bertambah. Kekurangan stok ini terpaksa ditutupi dengan melakukan impor BBM dari luar negeri.



Gambar 1.1 Grafik produksi bahan bakar minyak (BBM) di Indonesia. (Departemen ESDM).

Semakin menurunnya produksi BBM di Indonesia tentunya perlu di atasi, mengingat tetap tingginya konsumsi berbagai jenis BBM di dalam negeri. Salah satu jenis BBM yang memiliki jumlah konsumsi tertinggi di Indonesia adalah minyak diesel/solar yang sebagian besar digunakan untuk keperluan transportasi (sekitar 40-50%). Data konsumsi minyak diesel/solar di Indonesia dapat dilihat pada Tabel 1.2.

Tabel 1.2 Konsumsi minyak solar di Indonesia (data estimasi pada 2010 - Ditjen Migas)

| Tahun | 1994 | 1998 | 2002 | 2006 | 2010 |
|-----------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|
| Transportasi (milyar liter) | 8,443 | 10,818 | 12,65 | 13,12 | 18,14 |
| Total (milyar liter) | 16,016 | 19,714 | 24,212 | 27,05 | 34,7 1 |
| Porsi Transportasi (%) | 52.63 | 54.87 | 52.24 | 48,50 | 52,27 |

Dari tabel tersebut terlihat bahwa konsumsi minyak solar terus meningkat, sementara produksinya tidak mencukupi. Oleh karena itu diperlukan pengembangan energi terbarukan untuk membantu memenuhi kebutuhan minyak diesel/solar di dalam negeri.

Salah satu bahan bakar terbarukan yang sangat potensial dan telah banyak dikembangkan dalam beberapa tahun terakhir adalah biodiesel. Bahan bakar ini merupakan bahan bakar alternatif dari minyak nabati seperti minyak sawit atau minyak jarak. Biodiesel memiliki prospek pengembangan yang cukup baik. Hal ini terlihat dari jumlah konsumsi biodiesel yaitu sebesar 2 persen dari total konsumsi minyak diesel Indonesia pada tahun 2007 (LRPI, 2007).

Namun belum dapat bersaingnya biodiesel sebagai bahan bakar kendaraan transportasi salah satunya dikarenakan masih mahalnya biaya pokok pengadaan biodiesel tersebut, yaitu mencapai US \$ 34,1/GJ yang setara dengan Rp. 3.079,20/kg atau Rp.2.678,90/liter dibandingkan dengan biaya pokok pengadaan minyak solar (ADO) yang hanya US \$ 4,55/GJ atau setara Rp. 1.474,2/liter (Suarna, 2004).

Salah satu aspek strategis penting untuk dalam pengembangan biodiesel adalah tersedianya teknologi proses yang ekonomis, efektif dan efisien. Sekarang ini, pemegang lisensi teknologi proses pembuatan biodiesel adalah Lurgi Process. Namun bila diamati secara detail, maka terdapat beberapa kelemahan utama berdasarkan teknologi proses yang sudah ada tersebut, yaitu :

1. Tingginya rasio mol umpan alkohol terhadap minyak trigliserida sebesar 6 (jauh di atas stokiometrianya ≈ 3). Hal ini mengindikasikan bahwa tingginya kendala perpindahan massa untuk mempertemukan reaktan alkohol dengan minyak untuk bisa bereaksi.
2. Penggunaan *mixed flow reactor* dalam konfigurasi skema peralatan proses produksi biodiesel menyebabkan tidak efisiennya proses produksi dalam reaksi transesterifikasi. Hal ini dikarenakan jenis reaktor tersebut sulit mengatasi tingginya tingkat kekentalan minyak. Kekentalan yang tinggi dan mobilitas molekul minyak yang rendah menyebabkan sulitnya pertemuan antara molekul minyak dan alkohol sehingga reaksinya berjalan kurang sempurna. Sehingga jenis reaktor ini memerlukan sistem pengadukan berenergi tinggi agar mendapatkan reaksi yang sempurna.
3. Tingginya suhu reaksi yang digunakan (sekitar 120°C) memang meningkatkan mobilitas maupun energi kinetik molekul. Namun rendahnya titik didih metanol maupun etanol sebagai reaktan

Universitas Indonesia

mengakibatkan reaktan tersebut akan cepat berubah menjadi fasa gas. Keadaan gas ini mempercepat lepasnya reaktan alkohol dari fasa minyak sebelum bereaksi.

Untuk meminimalisasi berbagai kelemahan teknologi proses yang ada dalam produksi biodiesel, penelitian ini memberikan alternatif solusi dengan mengembangkan sarana produksi biodiesel dengan menggunakan reaktor kolom gelembung pancaran (*Jet Bubble Column*). Reaksi pembuatan biodiesel merupakan reaksi transesterifikasi antara molekul minyak dan alkohol yang berada dalam kesetimbangan. Kendala utama reaksi transesterifikasi adalah tingginya kekentalan minyak, besarnya struktur molekul minyak membuat mobilitasnya rendah sehingga mempersulit molekul alkohol untuk bisa mencapai gugus aktif minyak (ester/karboksil) dan bereaksi karena kendala rintangan steriknya. Melalui peralatan yang akan didesain ini, diharapkan kendala-kendala tersebut dapat diatasi dengan menciptakan gelembung-gelembung gas dalam 2 fasa dengan memanfaatkan tenaga jet yang menembakkan cairan ke dalam kolom reaktor.

Terbentuknya gelembung-gelembung mikro yang terdispersi secara sempurna dapat mengatasi kendala tingginya tahanan perpindahan massa gas-cair dengan memperbesar luas kontak antar molekul yang bereaksi. Hal ini dapat menyebabkan rasio mol alkohol dan minyak yang digunakan dapat dikurangi. Tembakan jet yang akan digunakan juga akan menghasilkan arus eddy (*eddy current*) yang berasal dari tekanan pancaran cairan yang bertumbukan dengan cairan stagnan dalam reaktor. Adanya pusaran eddy akan mengakibatkan terjadinya proses pengadukan dengan sendirinya di dalam kolom reaktor sehingga tidak perlu menggunakan pengaduk (*stirrer*). Selain itu dengan tingginya tingkat pengadukan dan luas kontak yang dihasilkan, alat ini juga tidak lagi memerlukan energi panas dalam proses sintesis biodiesel sehingga terjadinya penguapan alkohol dalam sistem dapat dihindari.

Penelitian tentang penggunaan jet bubble column untuk sintesis biodiesel belum pernah dilakukan sebelumnya sehingga diharapkan akan memberikan inovasi baru dalam proses pembuatan biodiesel. Sebelumnya penggunaan

peralatan *jet bubble column* ini digunakan untuk proses absorpsi gas CO₂ dan telah dilakukan pula uji hidrodinamikanya. Hasil penelitian tentang penggunaan alat ini memberikan hasil yang sangat baik yaitu terjadi penurunan kadar CO₂ dari 70% hingga 3 % hanya dalam waktu 5 menit. Hal ini membuktikan bahwa alat *jet bubble column* dapat menciptakan luas kontak antar molekul yang sangat besar (Wijaya, 2008).

Penggunaan reaktor *bubble column* tanpa menggunakan tenaga jet untuk proses pembuatan biodiesel melalui reaksi transesterifikasi non-katalitik pernah dilakukan sebelumnya. Penelitian ini menghasilkan konversi biodiesel sebesar 95,17 % w/w namun dalam suhu yang tinggi yaitu 523 K dan memerlukan sistem peralatan yang lebih kompleks (Joelianingsih dkk, 2007). Diharapkan dengan penggunaan reaktor *jet bubble column* ini akan tetap menghasilkan konversi yang tinggi namun tidak memerlukan energi panas sehingga lebih efisien dan hanya menggunakan peralatan yang relatif jauh lebih sederhana.

1.2 Rumusan Masalah

Dari masalah yang diuraikan dalam latar belakang, maka rumusan masalah yang akan dikaji dalam penelitian ini adalah :

1. Bagaimana konversi biodiesel yang dapat dihasilkan dan waktu reaksi yang diperlukan oleh reaktor *jet bubble column* ini dalam proses sintesis biodiesel dengan menggunakan katalis dan tanpa katalis?
2. Berapakah rasio mol minyak dan alkohol yang diperlukan oleh reaktor *jet bubble column* ini dalam proses sintesis biodiesel dengan menggunakan katalis dan tanpa katalis?
3. Berapakah waktu yang diperlukan oleh reaktor *jet bubble column* untuk mencapai yield biodiesel yang tertinggi?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

1. Memperoleh besarnya konversi biodiesel yang dapat dihasilkan oleh reaktor *jet bubble column* dalam proses sintesis biodiesel.

2. Mengetahui besarnya rasio mol alkohol dan minyak yang diperlukan dalam reaksi sintesis biodiesel dengan menggunakan reaktor *jet bubble column*.
3. Mengetahui lamanya waktu yang dibutuhkan untuk melangsungkan reaksi sintesis biodiesel dalam reaktor *jet bubble column*.

1.4 Kegunaan Penelitian

Kegunaan dari hasil penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. Memberikan kontribusi terhadap pengembangan proses pembuatan biodiesel yang lebih ekonomis dari segi efisiensi energi dan reaktan alkohol dan minyak yang akan digunakan.
2. Memberikan alternatif peralatan untuk proses pembuatan biodiesel yang lebih karena tidak menggunakan energi panas dan pengaduk seperti pada reaktor biodiesel pada umumnya.
3. Memperkenalkan penggunaan reaktor *jet bubble column* dalam proses sintesis biodiesel sehingga dapat dijadikan bahan pertimbangan dalam proses pembuatan biodiesel yang lebih singkat, efisien dan ekonomis.

1.5 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan dalam skripsi ini adalah sebagai berikut :

- **BAB 1. PENDAHULUAN**
Berisikan latar belakang masalah, perumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.
- **BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA**
Berisikan studi literatur secara umum dan secara khusus mengenai hal-hal yang berkaitan dengan penelitian
- **BAB 3. METODE PENELITIAN**
Berisikan diagram alir penelitian, alat & bahan yang digunakan dalam penelitian, prosedur penelitian yang meliputi persiapan uji operasi, pengoperasian rangkaian alat, dan analisis sampel, serta pengolahan data.
- **BAB 4. PEMBAHASAN**
- **BAB 5 , KESIMPULAN DAN SARAN**

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Definisi dan Karakteristik Biodiesel

Biodiesel adalah bahan bakar yang terdiri dari senyawa mono alkil ester yang diproduksi melalui reaksi antara trigliserida dengan metanol menjadi metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis maupun tanpa katalis. Trigliserida tersebut berasal dari sumber yang dapat diperbarui, yaitu minyak nabati maupun lemak hewani (Moser, 2009). Biodiesel mempunyai rantai karbon antara 12 hingga 20 serta mengandung oksigen. Adanya oksigen pada biodiesel membedakannya dengan petroleum diesel (solar) yang komponen utamanya hanya terdiri dari hidro karbon. Jadi komposisi biodiesel dan petroleum diesel cukup berbeda.

Biodiesel terdiri dari metil ester asam lemak nabati, sedangkan petroleum diesel adalah hidrokarbon. Biodiesel mempunyai sifat kimia dan fisika yang serupa dengan petroleum diesel sehingga dapat digunakan langsung untuk mesin diesel atau dicampur dengan petroleum diesel.

Persyaratan mutu biodiesel di Indonesia sudah dibakukan dalam SNI-04-7182-2006, yang telah disahkan dan diterbitkan oleh Badan Standarisasi Nasional (BSN) tanggal 22 Februari 2006 (Soerawidjaja,2006). Tabel 2.1 menyajikan persyaratan kualitas biodiesel yang diinginkan.

Tabel 2.1. Persyaratan kualitas biodiesel menurut SNI-04-7 182-2006 (Soerawidjaja, 2006)

| Parameter dan satuannya | Batas | Metode uji | Metode |
|--|----------------------------|----------------|------------|
| Massa jenis pada 40 °C, kg/m ³ | 850 – 890 | ASTM D | ISO 3675 |
| Viskositas kinematik pada 40 °C, mm ² /s | 2,3 – 6,0 | ASTM D 445 | ISO 3104 |
| Angka setana | min. 51 | ASTM D 613 | ISO 5165 |
| Titik nyala (mangkok tertutup), °C | min. 100 | ASTM D 93 | ISO 2710 |
| Titik kabut, °C | maks. 18 | ASTM D | - |
| Korosi bilah tembaga (3 jam, 50 °C) | maks. no. | ASTM D 130 | ISO 2160 |
| Residu karbon, %-berat, - dalam contoh asli - dalam 10 % ampas distilasi | - Maks. 0,05 - (maks | ASTM D 4530 | ISO 10370 |
| Air dan sedimen, %-vol. | maks. | ASTM D | - |
| Temperatur distilasi 90 %, °C | maks. 360 | ASTM D | - |
| Abu tersulfatkan, %-berat | maks. | ASTM D 874 | ISO 3987 |
| Belerang, ppm-b (mg/kg) | maks. 100 | ASTM D | prEN ISO |
| Fosfor, ppm-b (mg/kg) | maks. 10 | AOCS Ca 12- | FBI-A05-03 |
| Angka asam, mg-KOH/g | maks. 0,8 | AOCS Cd 3- | FBI-A01-03 |
| Gliserol bebas, %-berat | maks. | AOCS Ca 14- | FBI-A02-03 |
| Gliserol total, %-berat | maks. | AOCS Ca 14- | FBI-A02-03 |
| Kadar ester alkil, %-berat | min. 96,5 | dihitung*) | FBI-A03-03 |
| Angka iodium, g-I ₂ /(1 00 g) | maks. 115 | AOCS Cd 1- | FBI-A04-03 |
| Uji Halphen | Negatif | AOCS Cb 1- | FBI-A06-03 |

Energi yang dihasilkan oleh biodiesel relatif tidak berbeda dengan petroleum diesel (128.000 BTU vs 130.000 BTU), sehingga tenaga kuda yang dihasilkan juga sama. Walaupun kandungan kalori biodiesel serupa dengan petroleum diesel, tetapi karena biodiesel mengandung oksigen, maka *flash point*-nya lebih tinggi sehingga tidak mudah terbakar. Biodiesel juga tidak menghasilkan uap yang membahayakan pada suhu kamar, maka biodiesel lebih aman daripada petroleum diesel dalam penyimpanan dan penggunaannya. Di samping itu, biodiesel tidak mengandung sulfur dan senyawa bensen yang

karsinogenik, sehingga biodiesel merupakan bahan bakar yang lebih bersih dan lebih mudah ditangani dibandingkan dengan petroleum diesel.

Kepadatan volumetrik energi biodiesel sekitar 33 MJ/L. Kepadatan energi biodiesel sangat bervariasi cenderung terhadap bahan baku yang digunakan ketimbang dari proses produksi. Meskipun demikian, variasi jenis biodiesel lebih sedikit dibanding petrodiesel. Hal ini telah diklaim bahwa biodiesel memberikan pelumasan yang lebih baik dan memberikan pembakaran yang lebih sempurna sehingga dapat meningkatkan output energi mesin dan alternatif pengganti petrodiesel.

Biodiesel merupakan cairan dengan jenis warna yang bervariasi antara kuning keemasan hingga coklat gelap tergantung dari bahan baku yang digunakan. Biodiesel tidak dapat bercampur dengan air. Memiliki titik didih tinggi dan titik uap yang rendah. Titik pembakaran biodiesel ($>130^{\circ}\text{C}$, $>266^{\circ}\text{F}$) sangat signifikan lebih tinggi dari petrodiesel (64°C , 147°F) atau premium (-45°C , -52°F). Biodiesel memiliki kepadatan $\sim 0.88 \text{ g/cm}^3$, lebih rendah dari air.

Biodiesel memiliki viskositas yang mirip dengan petrodiesel. Biodiesel memiliki tingkat pelumasan lebih tinggi dan hampir tidak ada kandungan bilangan sulfur, dan seringkali digunakan sebagai aditif untuk bahan bakar diesel rendah sulfur (Ultra-Low Sulfur Diesel-ULSD).

Bahan bakar diesel dikehendaki relatif mudah terbakar sendiri (tanpa harus dipicu dengan letikan api busi) jika disemprotkan ke dalam udara panas bertekanan. Tolok ukur dari sifat ini adalah bilangan setana, yang didefinisikan sebagai % volume n-setana di dalam bahan bakar yang berupa campuran n-setana (n-C) dan ametil naftalena ($\alpha\text{-CH}_3\text{-CH}_{107}\text{H}_{1634}$) serta berkualitas pembakaran di dalam mesin diesel standar. n-setana (suatu hidrokarbon berantai lurus) sangat mudah terbakar sendiri dan diberi nilai bilangan setana 100, sedangkan α -metil naftalena (suatu hidrokarbon aromatik bercincin ganda) sangat sukar terbakar dan diberi nilai bilangan setana nol.

2.2 Kelebihan dan Kekurangan Biodiesel

Biodiesel telah menarik perhatian banyak pihak sebagai bahan bakar alternatif atau campuran untuk diesel dari minyak bumi (petrodiesel) yang digunakan pada pembakaran mesin kompresi-ignisi (mesin diesel). Biodiesel dapat larut dalam petrodiesel pada perbandingan berapapun dan memiliki beberapa kelebihan teknis jika dibandingkan dengan petrodiesel berkadar sulfur sangat rendah. Kelebihan tersebut antara lain sifat yang menyerupai pelumas, toksisitas rendah, dapat dibuat dari bahan baku domestik dan terbarukan, *flash point* dan biodegradabilitas yang sangat tinggi, kadar sulfur yang sangat kecil, dan kadar emisi total yang lebih rendah.

Kekurangan biodiesel yang paling menonjol antara lain harga bahan baku yang tinggi, penyimpanan yang lebih sulit, stabilitas oksidatif rendah, kandungan energi volumetrik yang lebih rendah, operabilitas pada temperatur rendah yang lebih buruk dari petrodiesel, dan, pada beberapa kasus, emisi NO_x lebih banyak (DeOliveira et al. 2006; Knothe 2008). Kekurangan-kekurangan tersebut dapat diatasi dengan beberapa cara, antara lain dengan *cold flow improver* (Chiu et al. 2004; Soriano et al. 2005, 2006; Sern et al. 2007; Hancsok et al. 2008; Moser et al. 2008; Moser dan Erhan 2008), aditif antioksidan (Mittelbach dan Schober 2003; Loh et al. 2006; Tang et al. 2008), pencampuran dengan petrodiesel (Benjumea et al. 2008; Moser et al. 2008), dan/atau mempersingkat waktu penyimpanan (Bondioli et al. 2003).

Metode tambahan yang dapat digunakan untuk memperbaiki performa biodiesel yang buruk pada temperatur rendah mencakup fraksionasi kristalisasi (Dunn et al. 1997; Kerschbaum et al. 2008) dan transesterifikasi dengan alkohol rantai panjang atau bercabang (Lee et al. 1995; Foglia et al. 1997; Wu et al. 1998). Strategi yang dapat digunakan untuk memperbaiki emisi pembakaran biodiesel, petrodiesel, dan campuran biodiesel-petrodiesel mencakup berbagai jenis mesin atau teknologi *after-treatment* seperti reduksi katalitik selektif (*selective catalytic reduction*, SCR), resirkulasi gas buang (*exhaust gas recirculation*, EGR), katalis oksidasi diesel, dan perangkap NO_x atau partikulat.

Walaupun demikian, saat ini biaya akuisisi bahan baku masih mencakup lebih dari 80% biaya produksi biodiesel. Hal tersebut merupakan ancaman yang serius terhadap viabilitas ekonomi dari industri biodiesel (Paulson dan Ginder 2007; Retka-Schill 2008). Salah satu solusi yang potensial untuk mengatasi masalah tersebut adalah penggunaan bahan baku alternatif yang bervariasi seperti bahan baku sabun, minyak asam, minyak jelantah, lemak limbah restoran, berbagai lemak hewani, minyak nabati yang tidak digunakan sebagai bahan makanan, dan minyak yang didapatkan dari pohon dan mikroorganisme seperti alga. Namun, sebagian besar bahan baku alternatif tersebut banyak mengandung asam lemak bebas, air, atau material tak larut yang dapat mempengaruhi produksi biodiesel.

2.3 Bahan Baku Pembuatan Biodiesel

Biodiesel dapat dibuat dari minyak nabati maupun lemak hewan, namun yang paling umum digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel adalah minyak nabati. Minyak nabati dan biodiesel tergolong ke dalam kelas besar senyawa-senyawa organik yang sama, yaitu kelas ester asam-asam lemak. Akan tetapi, minyak nabati adalah triester asam-asam lemak dengan gliserol, atau trigliserida, sedangkan biodiesel adalah monoester asam-asam lemak dengan metanol. Perbedaan wujud molekuler ini memiliki beberapa konsekuensi penting dalam penilaian keduanya sebagai kandidat bahan bakar mesin diesel, yaitu :

1. Minyak nabati (yaitu trigliserida) berberat molekul besar, jauh lebih besar dari biodiesel (yaitu ester metil). Akibatnya, trigliserida relatif mudah mengalami perengkahan (*cracking*) menjadi aneka molekul kecil, jika terpanaskan tanpa kontak dengan udara (oksigen).
2. Minyak nabati memiliki kekentalan (viskositas) yang jauh lebih besar dari minyak diesel/solar maupun biodiesel, sehingga pompa penginjeksi bahan bakar di dalam mesin diesel tak mampu menghasilkan pengkabutan (*atomization*) yang baik ketika minyak nabati disemprotkan ke dalam kamar pembakaran

3. Molekul minyak nabati relatif lebih bercabang dibanding ester metil asam-asam lemak. Akibatnya, angka setana minyak nabati lebih rendah daripada angka setana ester metil. Angka setana adalah tolok ukur kemudahan menyala/terbakar dari suatu bahan bakar di dalam mesin diesel.

Di luar perbedaan yang memiliki tiga konsekuensi penting di atas, minyak nabati dan biodiesel sama-sama berkomponen penyusun utama (≥ 90 %-berat) asam-asam lemak. Pada kenyataannya, proses transesterifikasi minyak nabati menjadi ester metil asam-asam lemak, memang bertujuan memodifikasi minyak nabati menjadi produk (yaitu biodiesel) yang berkekentalan mirip solar, berangka setana lebih tinggi, dan relatif lebih stabil terhadap perengkahan.

Semua minyak nabati dapat digunakan sebagai pengganti bahan bakar namun dengan proses-proses pengolahan tertentu (Y.M Choo, 1994). Tabel 2.1 menunjukkan berbagai macam tanaman penghasil minyak nabati serta produktivitas yang dihasilkannya.

Tabel 2.2. Tanaman penghasil minyak nabati serta produktivitasnya (Soerawidjaja, 2006)

| Nama Indonesia | Nama Inggris | Nama Latin | Kg-/ha/thn |
|----------------|---------------|-----------------------------|------------|
| Sawit | Oil palm | <i>Elaeis guineensis</i> | 5000 |
| Kelapa | Coconut | <i>Cocos nucifera</i> | 2260 |
| Alpoket | Avocado | <i>Persea americana</i> | 2217 |
| K. Brazil | Brazil nut | <i>Bertholletia excelsa</i> | 2010 |
| K. Makadam | Macadamia nut | <i>Macadamia ternif.</i> | 1887 |
| Jarak pagar | Physic nut | <i>Jatropha curcas</i> | 1590 |
| Jojoba | Jojoba | <i>Simmondsia califor.</i> | 1528 |
| K. pekan | Pecan nut | <i>Carya pecan</i> | 1505 |
| Jarak kaliki | Castor | <i>Ricinus communis</i> | 1188 |
| Zaitun | Olive | <i>Olea europea</i> | 1019 |
| Kanola | Rapeseed | <i>Brassica napus</i> | 1000 |
| Opium | Poppy | <i>Papaver somniferum</i> | 978 |

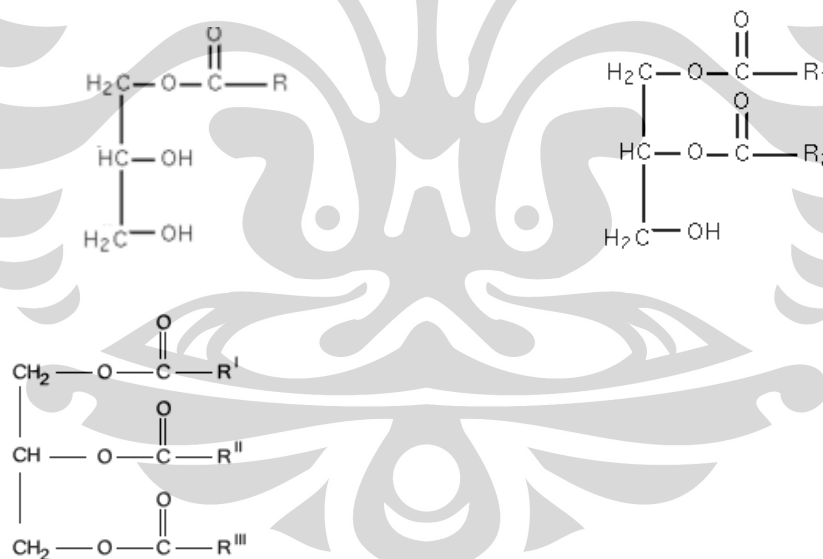
Komposisi yang terdapat dalam minyak nabati terdiri dari trigliserida-trigliserida asam lemak (mempunyai kandungan terbanyak dalam minyak nabati, mencapai sekitar 95%-b), asam lemak bebas (*Free Fatty Acid* atau

biasa disingkat dengan FFA), mono- dan digliserida, serta beberapa komponen-komponen lain seperti *phosphoglycerides*, vitamin, mineral, atau sulfur. Bahan-bahan mentah pembuatan biodiesel adalah (Mittelbach, 2004):

- a. Trigliserida-trigliserida, yaitu komponen utama aneka lemak dan minyak-lemak.
- b. Asam-asam lemak, yaitu produk samping industri pemulusan (*refining*) lemak dan minyak-lemak.

2.3.1 Trigiliserida

Trigliserida adalah triester dari gliserol dengan asam-asam lemak, yaitu asam-asam karboksilat beratom karbon 6 s/d 30. Trigliserida banyak dikandung dalam minyak dan lemak, merupakan komponen terbesar penyusun minyak nabati. Selain trigliserida, terdapat juga monogliserida dan digliserida. Struktur molekul dari ketiga macam gliserid tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Struktur molekul monogliserida, digliserida, dan trigliserida.

2.3.2 Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas adalah asam lemak yang terpisahkan dari trigliserida, digliserida, monogliserida, dan gliserin bebas. Hal ini dapat disebabkan oleh

pemanasan dan terdapatnya air sehingga terjadi proses hidrolisis. Oksidasi juga dapat meningkatkan kadar asam lemak bebas dalam minyak nabati.

Dalam proses konversi trigliserida menjadi alkil esternya melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, asam lemak bebas harus dipisahkan atau dikonversi menjadi alkil ester terlebih dahulu karena asam lemak bebas akan mengkonsumsi katalis. Kandungan asam lemak bebas dalam biodiesel akan mengakibatkan terbentuknya suasana asam yang dapat mengakibatkan korosi pada peralatan injeksi bahan bakar, membuat filter tersumbat dan terjadi sedimentasi pada injector. Pemisahan atau konversi asam lemak bebas ini dinamakan tahap preesterifikasi.

Berbagai jenis minyak nabati memiliki kandungan asam lemak yang berbeda-beda satu sama lain, baik dalam hal jenis maupun konsentrasinya. Beberapa jenis minyak nabati beserta kandungannya dirangkum dalam tabel 2.3 berikut.

Tabel 2.3 Komposisi asam lemak (% wt) dari beberapa minyak nabati dan lemak hewani yang dapat digunakan untuk produksi biodiesel (Moser, 2009)

| Asam Lemak | CO | PO | SBO | SFO | COO | CSO | CCO | CF | BT |
|------------|----|----|-----|-----|-----|-----|-----|----|----|
| C6:0 | | | | | | | 1 | | |
| C8:0 | | | | | | | 7 | | |
| C10:0 | | | | | | | 7 | | |
| C12:0 | | | | | | | 47 | | 1 |
| C14:0 | | 1 | | | | 1 | 18 | 1 | 4 |
| C16:0 | 4 | 45 | 11 | 6 | 11 | 23 | 9 | 25 | 26 |
| C18:0 | 2 | 4 | 4 | 5 | 2 | 2 | 3 | 6 | 20 |
| C20:0 | | | | | | | | | |
| C22:0 | | | | 1 | | | | | |
| C16:1 | | | | | | 1 | | 8 | 4 |
| C18:1 | 61 | 39 | 23 | 29 | 28 | 17 | 6 | 41 | 28 |
| C18:2 | 22 | 11 | 54 | 58 | 58 | 56 | 2 | 18 | 3 |
| C18:3 | 10 | | 8 | 1 | 1 | | | 1 | |
| C20:1 | 1 | | | | | | | | |
| Other | | | | | | | | | 14 |

Keterangan :

- CO = canola oil, PO = palm oil, SBO = soybean oil, SFO = sunflower oil, COO = corn oil, CSO = cottonseed oil, CCO = coconut oil, CF = chicken fat, BT = beef tallow.
- C6:0 = metil kaproat, C8:0 = metil kaprilat, C10:0 = metil kaprat, C12:0 = metil laurat, C14:0 = metil miristat, C16:0 = metil palmitat, C18:0 =

metil stearat, C20:0 = metil arachidat, C22:0 = metil behenat, C16:1 = metil palmitoleat, C18:1 = metil oleat, C18:2 = metil linoleat, C18:3 = metil linolenat, C20:1 = metil eikosenat.

2.4 Minyak Nabati dari Kelapa Sawit

Potensi kelapa sawit di dunia sangat besar, hal ini ditandai dengan perolehan kelapa sawit yang mencapai 5000 kg per hektar per tahun. Dari kelapa sawit dapat dihasilkan minyak kelapa sawit (biasa disebut dengan *palm oil*) yang sangat potensial untuk digunakan sebagai pengganti bahan bakar diesel. Keunggulan *palm oil* sebagai bahan baku biodiesel adalah kandungan asam lemak jenuh yang tinggi sehingga akan menghasilkan angka setana yang tinggi. Selain itu *palm oil* mempunyai perolehan biodiesel yang tinggi per hektar kebunnya.

Minyak kelapa sawit dapat dihasilkan dari inti kelapa sawit yang dinamakan minyak inti kelapa sawit (*palm kernel oil*) dan sebagai hasil samping ialah bungkil inti kelapa sawit (*palm kernel meal* atau pellet). Sedangkan faktor-faktor yang mempengaruhi mutu kelapa sawit adalah air dan kotoran, asam lemak bebas, bilangan peroksida dan daya pemucatan. Faktor-faktor lainnya adalah titik cair, kandungan gliserida padat, *refining loss*, sifat transparan, kandungan logam berat dan bilangan penyabunan. Komposisi kimia yang terdapat pada minyak kelapa sawit telah terangkum dalam tabel.2.3 di atas.

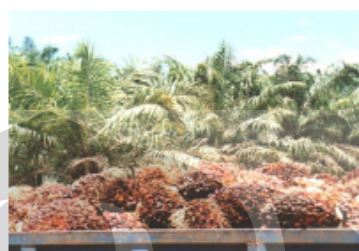
Selain jenis *palm kernel oil* dan *palm kernel meal*, terdapat juga fraksi minyak sawit turunan CPO yang sudah dimurnikan yaitu *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO). Perbedaannya adalah pada RBDPO kandungan asam lemak bebas sudah sangat kecil. Minyak goreng yang dijual di pasaran belum dapat dikategorikan sebagai RBDPO, tetapi juga telah melalui proses pengolahan lanjutan dari CPO. Parameter kualitas minyak sawit CPO dan RBDPO dapat dilihat pada Tabel 2.4 Sedangkan beberapa gambar kelapa sawit dapat dilihat pada gambar 2.2.

Tabel 2.4 Parameter kualitas minyak sawit CPO dan RBDPO (Mittelbach,2004 dan Prakoso, 2005)

| Parameter | CPO | RBDPO |
|------------------|---------------------|-------------------------|
| Angka asam | 6,9 mgKOH/g oil | 0,49 – 0,59 mgKOH/g oil |
| Angka penyabunan | 200-205 mgKOH/g oil | 199 – 217 mgKOH/g oil |
| Kandungan FFA | 2,5 – 4,2 %-w | < 0.1 %-w |



(a) pohon kelapa sawit



(b) tandan buah segar (TBS) sawit



(c) bentuk buah



(d). irisan melintang buah sawit

Gambar 2.2. Beberapa gambar kelapa sawit (*Elaeis guineensis*).

2.5 Proses Produksi Biodiesel

Sejak mulai dikembangkan dari tahun 1980-an, biodiesel telah banyak mengalami berbagai perkembangan, terutama dari cara memproduksi bahan bakar alternatif ini. Terdapat beberapa macam cara utama dalam membuat biodiesel, yaitu penggunaan langsung dan pencampuran, mikroemulsi, proses *thermal cracking* (pirolisis), transesterifikasi dan esterifikasi, serta metode yang menggunakan rute non-alkohol dengan bantuan enzim. Berikut ini akan dibahas cara-cara pembuatan biodiesel tersebut.

2.5.1 Penggunaan Langsung Minyak Nabati dan Pencampuran dengan Petroleum

Pada awal tahun 1980-an, terdapat wacana penggunaan minyak nabati

sebagai salah satu alternatif untuk bahan bakar. Salah satu potensi terbesar penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar alternatif terdapat di Afrika Selatan dikarenakan adanya embargo minyak bumi di negara tersebut. Penggunaan minyak nabati sebagai bahan bakar tersebut melalui 2 cara, yaitu penggunaan langsung ataupun melalui pencampuran dengan bahan bakar petroleum.

Pada tahun 1980 di Caterpillar Brazil, dilakukan pencampuran 10% minyak nabati dengan bahan bakar petroleum di ruang *pre-combustion* pada sebuah mesin diesel tanpa adanya penambahan ataupun penyesuaian pada mesin tersebut. Pada saat itu tidak memungkinkan adanya penggantian bahan bakar petroleum dengan 100% minyak nabati untuk penggunaan mesin diesel. beberapa yang sudah dilakukan adalah pencampuran 20% minyak nabati dengan 80% petroleum. Pada beberapa percobaan lain digunakan rasio perbandingan minyak nabati dan bahan bakar petroleum hingga rasio 50/50.

Salah satu penelitian tentang pencampuran bahan bakar petroleum dan minyak nabati menggunakan komposisi 25% minyak biji bunga matahari dan 75% bahan bakar petroleum (Ziejewski et al., 1986). Viskositas produk campuran tersebut adalah 4,88cST pada 40°C. Sementara spesifikasi maksimum sesuai standar ASTM adalah 4,0 cST pada 40°C, sehingga bahan bakar campuran ini tidak cocok untuk penggunaan dalam jangka waktu lama dan tidak sesuai pula digunakan untuk mesin *direct-injection*. Sedangkan penelitian lain yang menggunakan campuran 50% minyak kacang kedelai (*soybean oil*) dan 50% bahan bakar petroleum menghasilkan viskositas sebesar 5,12cST pada 38°C (Goering, 1984b). Kedua jenis campuran bahan bakar tersebut telah melewati tes EMA (Engine Manufacture's Association) selama 200 jam.

Sedangkan penelitian lain yang menggunakan 100% minyak nabati sebagai bahan bakar mesin diesel melibatkan penggunaan *crude soybean oil*, *crude-degummed soybean oil* dan *soybean ethyl ester* (Pryor, et al. 1983). Pada penelitian tersebut dilakukan pengujian langsung pada mesin diesel Ford 3 silinder. Hasil penelitian tersebut memperlihatkan adanya pengendapan karbon yang cukup banyak pada bagian mulut injektornya. Hal ini menyebabkan

terjadinya penurunan tenaga output dan efisiensi termal.

Berdasarkan berbagai penelitian tersebut, maka disimpulkan bahwa penggunaan secara langsung minyak nabati dan atau penggunaan campuran minyak nabati dengan bahan bakar petroleum tidak memberikan hasil yang memuaskan serta tidak praktis. Hal ini terjadi baik pada penggunaan di mesin diesel *direct injection* maupun *indirect injection*. Beberapa masalah tersebut meliputi viskositas yang tinggi, komposisi asam, kandungan asam lemak bebas, deposit karbon dan pengentalan *lubricating oil*. Problem – problem tersebut umumnya muncul ketika mesin telah dioperasikan dengan bahan bakar minyak nabati selama beberapa saat. Problem tersebut juga terutama muncul pada mesin *direct-injection*.

2.5.2 Mikroemulsi

Untuk mengatasi masalah tingginya viskositas minyak nabati, mikroemulsi biodiesel dengan pelarut seperti metanol, etanol, dan 1-butanol telah banyak diteliti. Mikroemulsi adalah keadaan di mana suatu dispersi koloidal dari mikrostruktur fluida berukuran 1-150 nm yang isotropik secara optikal terbentuk secara spontan dari dua cairan yang tidak dapat saling larut dalam keadaan normal dan satu atau lebih *amphiphile* ionik atau non-ionik (Schwab et al., 1987). Mikroemulsi dapat memperbaiki karakteristik penyemprotan melalui vaporisasi eksplosif dari konstituen bertitik didih rendah pada misel (Pryde, 1984). Performa jangka pendek mikroemulsi ionik maupun non-ionik dari larutan ethanol dalam minyak kedelai hamper sama baiknya dengan diesel, walaupun angka setana dan kandungan energinya lebih rendah (Goering et al., 1982b).

Ziejewski et al. (1984) membuat emulsi dari 53% v/v minyak biji bunga matahari, 13,3% v/v 190-proof etanol, dan 33,4% v/v 1-butanol. Emulsi nonionic yang terbentuk memiliki viskositas sebesar 6,31 cSt pada 40°C, angka setana sebesar 25, dan kandungan abu kurang dari 0,01%. Viskositas yang lebih rendah dan pola penyemprotan yang lebih baik (lebih merata) dapat dihasilkan dengan penambahan 1-butanol. Pada tes ketahanan selama 200 jam di laboratorium, tidak ada penurunan performa yang terdeteksi, namun terjadi kelengketan pada jarum

injektor, deposit karbon berat, pembakaran tak sempurna, dan peningkatan viskositas pelumas.

Bahan bakar non-ionik Shipp (SNI) yang mengandung 50% bahan bakar diesel, 25% minyak kedelai, 5% 190-proof etanol, dan 20% 1-butanol telah dievaluasi dalam EMA *screening test* selama 200 jam (Goering dan Fry, 1984a). sifat-sifat bahan bakar tersebut terangkum dalam tabel 2.5. Bahan bakar tersebut dapat melalui EMA *screening test*, namun endapan karbon dan vernis yang terbentuk pada ujung injektor, intake valve, dan bagian atas silinder menjadi masalah yang cukup serius. Bahan bakar SNI menghasilkan performa yang lebih baik dari campuran 25% minyak biji bunga matahari dalam diesel. Performa mesin yang dihasilkan sama untuk operasi dengan mikroemulsi 53% minyak biji bunga matahari maupun campuran 25% minyak biji bunga matahari dalam diesel (Ziejewski et al.,1983). Mikroemulsi yang dibuat dengan mencampur minyak kedelai, methanol, 2-oktanol, dan cetane improver pada perbandingan 52,7 : 13,3 : 33,3 : 1 juga dapat melalui EMA *screening test* selama 200 jam (Goering, 1984b).

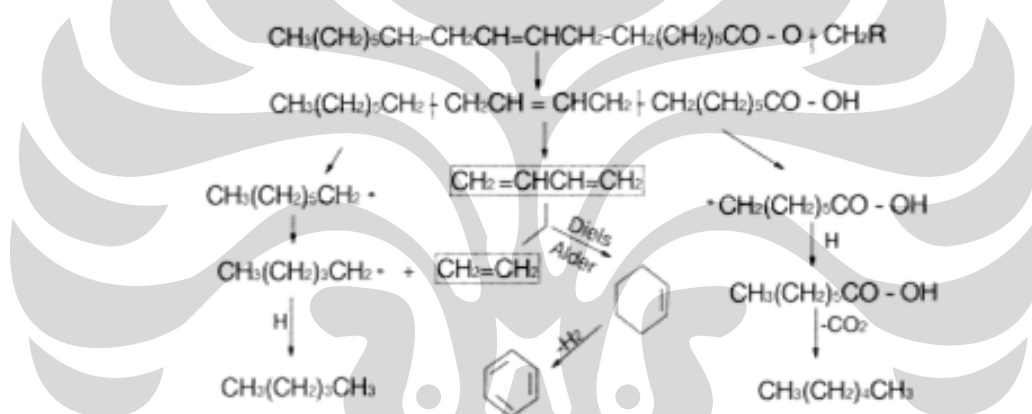
Tabel 2.5 Properti dari bahan bakar shipp nonionic (Goering dan Fry, 1984).

| Properti | Nilai |
|--|-------|
| Viskositas pada 38°C, mm ² /s | 4,03 |
| Stabilitas pada 5°C, h | >24 |
| Higher heating value, kJ.kg | 41263 |
| Rasio udara : bahan bakar stokiometrik | 13,1 |
| Flash Point, °C | 28,3 |
| Karbon residu, %wt | 0,14 |
| Indeks setana | 34,7 |

Schwab et al. (1987) menggunakan diagram kesetimbangan fasa terner dan plot viskositas vs fraksi pelarut untuk menentukan formulasi bahan bakar teremulsi. Semua mikroemulsi dengan butanol, heksanol, dan oktanol memenuhi ketentuan viskositas maksimum diesel. 2-oktanol merupakan *amphiphile* yang efektif pada solubilisasi misellar methanol dalam triolein dan minyak kedelai. Metanol sering digunakan karena lebih memberikan keuntungan ekonomi dibandingkan dengan etanol.

2.5.3 Pirolisis (*thermal cracking*)

Pirolisis merupakan konversi suatu zat menjadi zat lain yang terjadi karena adanya panas atau panas yang disertai adanya katalis (Sonntag, 1979b). Pirolisis terjadi karena pemanasan dalam kondisi hampa udara atau ketiadaan oksigen (Sonntag, 1979b) yang menyebabkan pemutusan ikatan kimia yang menghasilkan molekul yang lebih kecil (Weisz et al., 1979). Kimia pirolisis sulit untuk dikarakterisasi karena banyaknya jalur reaksi dan produk reaksi yang terjadi. Material yang dipirolisis dapat berupa minyak nabati, lemak hewani, asam lemak alami dan metil ester, atau asam lemak. Pirolisis lemak telah dipelajari selama lebih dari 100 tahun, terutama di wilayah dengan deposit minyak bumi yang rendah (Sonntag, 1979b). Mekanisme dekomposisi termal triasilgliserida terdapat pada gambar 2.3 berikut.

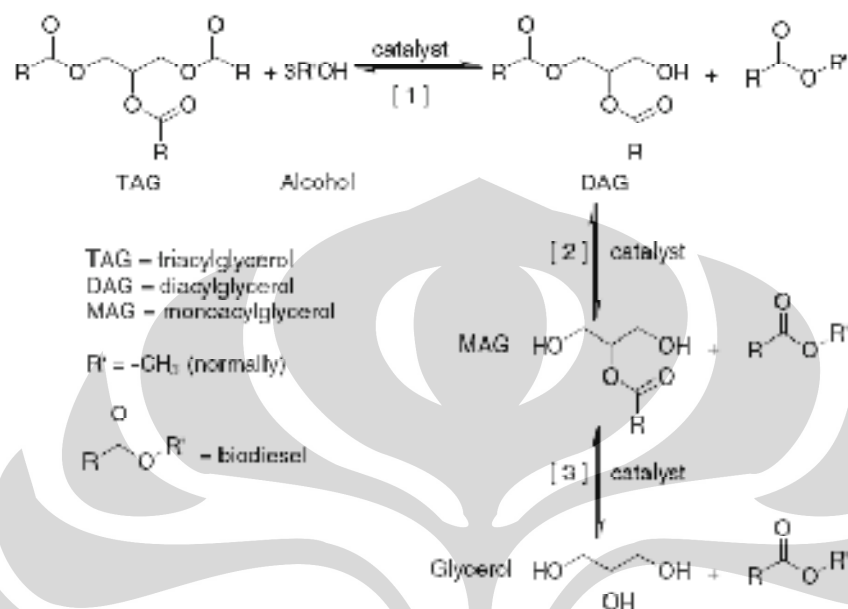


Gambar 2.3. Mekanisme dekomposisi termal triasilgliserida (Hanna, 1999).

Minyak biji lobak dipirolisis untuk menghasilkan campuran metil ester pada reaktor tubular bersuhu 500°-850°C dan dalam nitrogen (Billaud et al., 1995). Konversi methyl colzate meningkat dengan naiknya temperatur pirolisis. Produk utama yang terbentuk adalah 1-olefin rantai lurus, n-parafin, dan metil ester tak jenuh. Temperatur tinggi menghasilkan *yield* hidrokarbon ringan yang lebih tinggi (66% rasio molar pada 850°C).

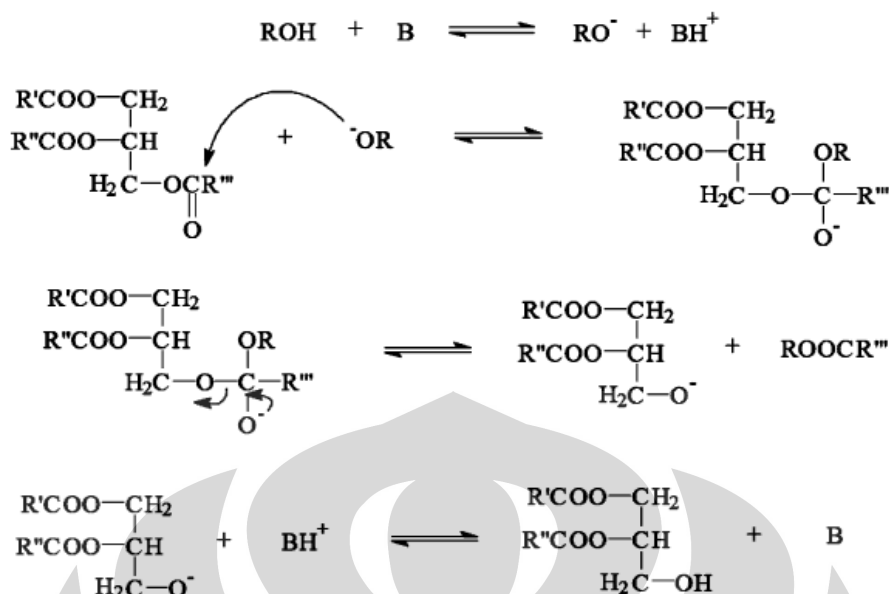
Peralatan yang digunakan pada perengkahan termal dan pirolisis sangat mahal sehingga tidak sesuai bila produk yang akan dihasilkan berjumlah sedikit. Selain itu, walaupun secara kimia produk yang dihasilkan sama dengan bensin

berhubungan dan berlangsung secara reversible. Pada awalnya trigliserida akan bereaksi dengan metanol dan terpecah menjadi digliserida dan selanjutnya akan menjadi monogliserida yang ketika bereaksi kembali dengan metanol akan menghasilkan metil ester dan gliserol



Gambar 2.5 Tiga reaksi yang berhubungan dan reversible dalam pembuatan biodiesel (Moser, 2009).

Mekanisme rinci reaksi transesterifikasi katalitik dengan katalis basa dapat dijelaskan sebagai berikut. Katalis basa yang digunakan bereaksi terlebih dulu dengan alkohol membentuk alkoksi dan basa terprotonasi. Alkoksi yang terbentuk menyerang gugus karbonil yang terdapat pada trigliserida dan membentuk tetrahedral intermediate. Produk ini kemudian melepaskan gugus ester dan bereaksi kembali dengan basa terprotonasi sehingga membentuk digliserida dan katalis basa terbentuk kembali. Mekanisme lengkapnya dapat terlihat pada gambar 2.6 berikut.



Gambar 2.6. Mekanisme reaksi transesterifikasi (Demirbas, 2008).

2.5.5 Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi

Terdapat beberapa faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi transesterifikasi, antara lain adalah :

- Suhu

Kecepatan reaksi secara kuat dipengaruhi oleh temperatur reaksi. Pada umumnya reaksi ini dapat dijalankan pada suhu mendekati titik didih metanol (60-70⁰C) pada tekanan atmosfer. Kecepatan reaksi akan meningkat sejalan dengan kenaikan temperatur. Semakin tinggi temperatur, berarti semakin banyak energi yang dapat digunakan oleh reaktan untuk mencapai energy aktivasi. Ini akan menyebabkan tumbukan terjadi lebih sering diantara molekul-molekul reaktan untuk kemudian melakukan reaksi sehingga kecepatan reaksi meningkat. Namun penggunaan suhu yang tinggi sangat rawan mengakibatkan terjadinya penguapan metanol yang mengurangi efisiensi proses produksi biodiesel.

- Waktu Reaksi

Semakin lama waktu reaksi, maka semakin banyak produk yang dihasilkan, karena ini akan memberikan kesempatan reaktan untuk bertumbukan satu sama lain. Namun jika kesetimbangan telah tercapai, tambahan waktu reaksi tidak akan mempengaruhi reaksi.

- Katalis

Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan, berjalan sangat lambat sehingga diperlukan katalis untuk mempercepat reaksi agar dapat digunakan secara komersial. Katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi dengan menurunkan energy aktivasi reaksi namun tidak menggeser letak kesetimbangan. Tanpa katalis, reaksi transesterifikasi baru dapat berjalan pada suhu sekitar 250⁰C. Penambahan katalis bertujuan untuk mempercepat reaksi dan menurunkan kondisi operasi. Katalis yang dapat digunakan adalah katalis asam, basa, ataupun penukar ion. Dengan katalis basa reaksi dapat berjalan pada suhu kamar, sedangkan katalis asam pada umumnya memerlukan suhu reaksi diatas 100⁰C (Kirk dan Othmer, 1992).

Katalis basa seperti KOH dan NaOH lebih efisien dibanding dengan katalis asam pada reaksi transesterifikasi. Transmetilasi terjadi kira-kira 4000x lebih cepat dengan adanya katalis basa dibanding katalis asam dengan jumlah yang sama. Untuk alasan ini dan dikarenakan katalis basa kurang korosif terhadap peralatan industri dibanding katalis asam, maka sebagian besar transesterifikasi untuk tujuan komersial dijalankan dengan katalis basa. Selain itu, secara umum penggunaan katalis basa dapat dilakukan pada waktu reaksi reaksi yang lebih singkat dan temperatur serta tekanan yang lebih kecil. Dalam hal biaya operasional dan biaya modal, penggunaan katalis basa juga lebih menguntungkan dan lebih efisien (Freedman et al. 1986; Demirbas 2008). Konsentrasi katalis basa divariasikan antara 0,5-1% dari massa minyak untuk menghasilkan 94-99% konversi minyak nabati menjadi ester. Lebih lanjut, peningkatan konsentrasi katalis tidak meningkatkan konversi dan sebaliknya menambah biaya karena perlunya pemisahan katalis dari produk.

Namun penggunaan katalis asam memiliki kelebihan yang sangat penting yang tidak dimiliki oleh katalis basa. Penggunaan katalis asam tidak dipengaruhi oleh adanya asam lemak bebas (*free fatty acid*). Hal ini dikarenakan katalis asam dapat mengkatalisis baik reaksi esterifikasi maupun reaksi transesterifikasi secara simultan. (Haas et al. 2003; Lotero et al. 2005). Sedangkan kehadiran asam lemak bebas pada penggunaan katalis basa sangat mengganggu keberlangsungan

reaksi. Hal ini dikarenakan asam lemak bebas berpotensi menyebabkan terjadinya reaksi penyabunan ketika berkontak dengan basa.

- Pengadukan

Pada reaksi transesterifikasi, reaktan-reaktan awalnya membentuk sistem cairan dua fasa. Reaksi dikendalikan oleh difusi diantara fase-fase yang berlangsung lambat. Seiring dengan terbentuknya metil ester, ia bertindak sebagai pelarut tunggal yang dipakai bersama oleh reaktan-reaktan dan sistem dengan fase tunggal pun terbentuk. Dampak pengadukan ini sangat signifikan selama reaksi. Sebagaimana sistem tunggal terbentuk, maka pengadukan menjadi tidak lagi mempunyai pengaruh yang signifikan.

Pengadukan dilakukan dengan tujuan untuk mendapatkan campuran reaksi yang bagus. Pengadukan yang tepat akan mengurangi hambatan antar massa. Untuk reaksi heterogen, ini akan menyebabkan lebih banyak reaktan mencapai tahap reaksi. Dalam penelitian dengan penggunaan jet bubble column, proses pengadukan diperoleh dengan sendirinya akibat adanya arus eddy yang menimbulkan pusaran dan mengakibatkan terjadinya pengadukan.

- Perbandingan Reaktan

Variabel penting lain yang mempengaruhi hasil ester adalah rasio molar antara alkohol dan minyak nabati. Stoikiometri reaksi transesterifikasi memerlukan 3 mol alkohol untuk setiap mol trigliserida untuk menghasilkan 3 mol ester asam dan 1 mol gliserol. Untuk mendorong reaksi transesterifikasi ke arah kanan, perlu untuk menggunakan alkohol berlebihan atau dengan memindahkan salah satu produk dari campuran reaksi.

Lebih banyak metanol yang digunakan, maka semakin memungkinkan reaktan untuk bereaksi lebih cepat. Secara umum, proses alkoholisis menggunakan alkohol berlebih sekitar 1,2-1,75 dari kebutuhan stoikiometrisnya. Perbandingan volume antara minyak dan metanol yang dianjurkan adalah 4 : 1. Terlalu banyak alkohol yang dipakai menyebabkan biodiesel mempunyai viskositas yang terlalu rendah dibandingkan dengan minyak solar, juga akan menurunkan titik nyala biodiesel, karena pengaruh sifat alkohol yang mudah terbakar.

- Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio mol 6:1, metanol akan memberikan perolehan ester yang tertinggi dibandingkan dengan menggunakan etanol atau butanol.

2.5.6 Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat dan, karena ini, asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation asam kuat merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Soerawidjaja, 2006). Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada temperatur rendah (misalnya paling tinggi 120° C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikhiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.4.



Gambar 2.7 Reaksi esterifikasi dari asam lemak menjadi metil ester.

Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka-asam ≥ 5 mg-KOH/g). Hal lain yang juga perlu untuk diperhatikan adalah kandungan air dalam minyak. Jika minyak mengandung air, maka akan membentuk lapisan sabun yang berupa endapan putih di dasar labu, yang menyulitkan pemisahan fase gliserin dan ester. Sabun ini merupakan produk samping pembuatan biodiesel yang dihasilkan oleh reaksi antara ion Na^+ atau K^+ dan asam lemak. Jika pembentukan sabun terlalu banyak, menunjukkan bahwa NaOH terlebih dahulu kontak dengan air..

2.6 Tinjauan Beberapa Proses Sintesis Biodiesel

Selama ini proses sintesis biodiesel telah banyak dikembangkan, mulai dari segi proses pembuatannya, reaktor tempat berlangsungnya reaksi sintesis biodiesel, hingga hal-hal lainnya. Berikut ini akan dibahas mengenai proses sintesis biodiesel secara komersial dan beberapa penelitian mengenai modifikasi alat yang digunakan dalam sintesis biodiesel.

2.6.1 Proses Biox Komersial

Proses BIOX adalah proses produksi biodiesel berkualitas ASTM D675 1 atau EN 14214 yang dapat menggunakan feedstock apapun (minyak tumbuhan, minyak bijibijian, limbah lemak hewan, bahkan daur ulang sisa minyak masak), dan dengan biaya produksi yang dapat bersaing dengan petroleum diesel.

Proses pembuatan metil ester yang umum adalah dengan mereaksikan metanol dan trigliserida. Pada proses ini akan terbentuk 2 fasa, yaitu fasa metanol dan fasa trigliserida, dimana reaksi hanya berlangsung pada fasa metanol. Reaksi ini berlangsung dengan laju reaksi yang cukup lambat pada temperatur ruang, mencapai beberapa jam, dan konversi yang tidak maksimal. Professor David Boocock dari University of Toronto menemukan bahwa reaksi berlangsung lambat karena adanya 2 fasa ini, sehingga laju reaksi akan dibatasi oleh peristiwa perpindahan massa.

Untuk menghindari hal tersebut, digunakan ko-pelarut inert yang murah dan dapat di daur ulang (biasanya tetrahidrofuran, THF, atau metiltersierbutileter, MTBE) sehingga terbentuk satu fasa yang kaya minyak dan reaksi berlangsung dalam satu fasa. Selain itu digunakan metanol berlebih (20:1 sampai 30:1 mol metanol terhadap mol trigliserida) untuk meningkatkan polaritas dari campuran. Hasilnya adalah peningkatan laju reaksi yang signifikan, sehingga reaksi dapat mencapai konversi 99 % dalam hitungan menit. Proses BIOX yang dikembangkannya pun telah dapat digunakan untuk berbagai macam kualitas feed dengan harga yang lebih murah, dan berlangsung pada temperatur dan tekanan mendekati kondisi ruang (ambient).

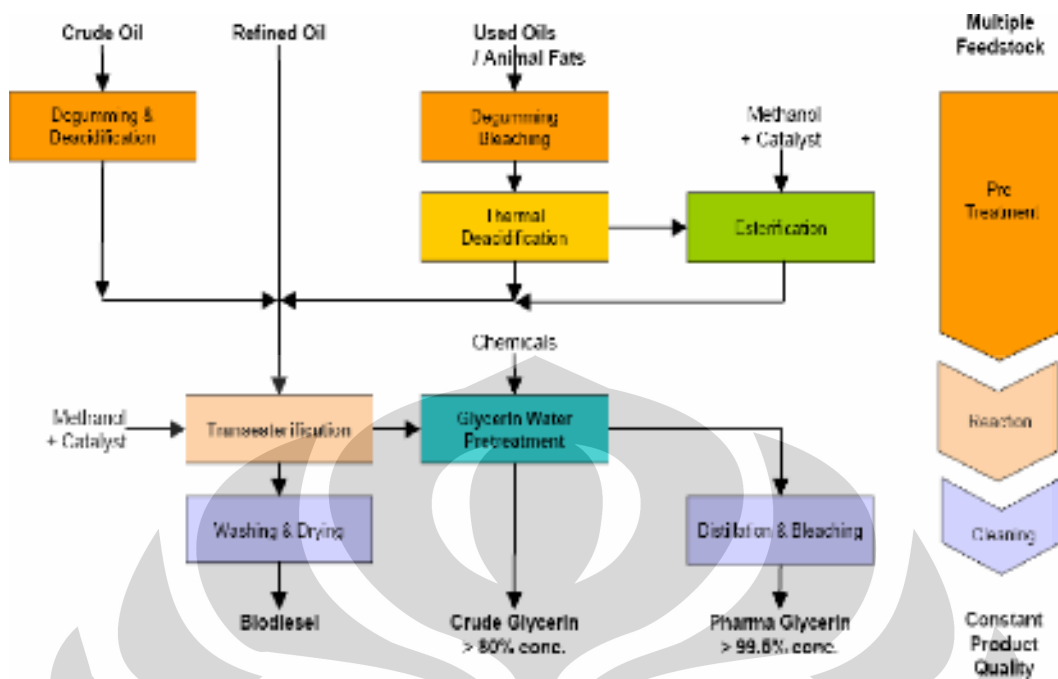
Keuntungan-keuntungan dari proses BIOX antara lain :

- Dapat menggunakan feed dengan kandungan asam lemak yang tinggi sekalipun (mencapai 30 %), sehingga dapat digunakan feed yang murah seperti limbah lemak hewan atau minyak masak/minyak sawit yang didaur ulang.
- Yield (perolehan) biodiesel dari lemak/minyak tinggi, mencapai 1:1
- Karena laju reaksi yang cepat, dapat digunakan proses kontinu untuk menggantikan proses batch yang biasa digunakan.
- Biaya produksi dapat dipangkas sampai 50 % dan biaya kapital (modal) sampai 40 %, sehingga harga biodiesel dapat bersaing dengan petrodiesel.
- BIOX Corp (perusahaan pemegang hak paten BIOX process) mengklaim bahwa mereka dapat mengubah minyak bekas/limbah menjadi biodiesel dengan biaya 7 cent (\$CAD) per liter, saat saingannya hanya dapat mengubah minyak tumbuhan (virgin) dengan biaya mencapai 25 cent per liter.

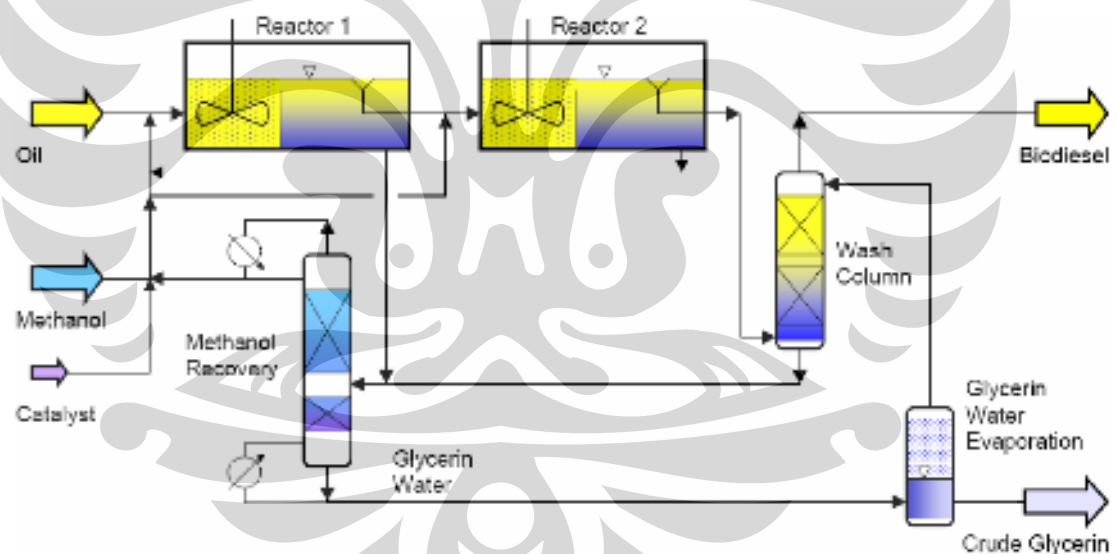
2.6.2 Proses Lurgi Komersial

Proses Lurgi adalah proses produksi biodiesel yang juga dapat menggunakan feedstock apapun (minyak tumbuhan, minyak biji-bijian, limbah lemak hewan, bahkan daur ulang sisa minyak masak). Proses Lurgi ini dilakukan secara kontinyu dengan tahap esterifikasi dan tahap transesterifikasi. Tahap transesterifikasi pada proses Lurgi ini dilakukan dengan 2 tahap dalam 2 reaktor yang terpisah. Masing-masing reaktor terdiri dari bagian berpengaduk dan bak penampungan yang berfungsi sebagai dekanter.

Minyak mentah, yang mengandung kadar asam lemak bebas cukup tinggi, diesterifikasi terlebih dahulu untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester. Setelah asam lemaknya dikonversi menjadi metil ester, minyak mentah ini dimasukkan dalam reaktor transesterifikasi. Skema proses Lurgi ini dapat dilihat pada Gambar 2.8, sedangkan skema alat proses transesterifikasinya dapat dilihat pada gambar 2.9.



Gambar 2.8 Diagram blok proses pembuatan biodiesel Lurgi.



Gambar 2.9 Skema tahap transesterifikasi proses Lurgi.

Pada Gambar 2.9 ditunjukkan bahwa minyak mentah akan dimasukkan bersamaan ke dalam reaktor pertama dengan sebagian besar jumlah metanol dan katalis total yang digunakan, sedangkan sisa metanol dan katalis akan dimasukkan pada reaktor kedua. Sisa metanol setelah reaksi akan dipisahkan dari

gliserol yang terbentuk dan di-*recovery* agar dapat dipakai ulang. Biodiesel yang terbentuk akan dicuci dengan tujuan untuk memurnikan produk biodiesel dari sisa gliserol dan air pencuci.

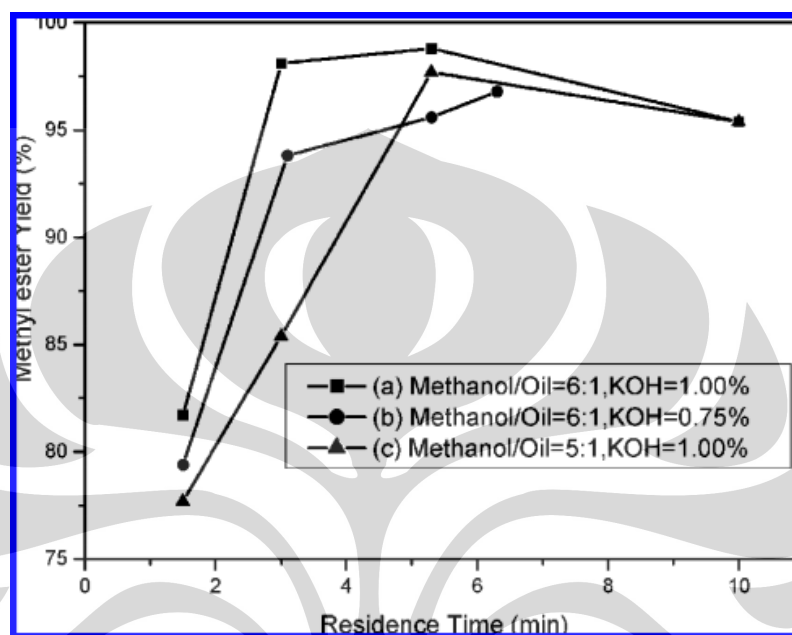
2.6.3 Sintesis Biodiesel pada Capillary Microreactor

Penelitian ini menggunakan minyak biji lobak dan minyak biji kapas yang digunakan untuk memproduksi biodiesel. Karena angka asam kedua minyak tersebut kurang dari satu, kedua minyak tersebut dapat langsung digunakan pada proses transesterifikasi dengan katalis basa tanpa harus menjalani esterifikasi terlebih dahulu. Reaktor *microchannel* yang digunakan pada produksi biodiesel tesusun dari pipa kapiler stainless steel (diameter dalam 0,25 atau 2 mm, panjang 30 m) atau pipa *quartz* (diameter dalam 0,25 atau 0,53 mm, panjang 30 m) dengan satu *microreactor* dicelupkan dalam water bath dan temperaturnya dikontrol secara akurat.

Sebelum eksperimen, KOH dilarutkan dalam metanol, kemudian dicampurkan ke dalam minyak dengan pengadukan cepat. Setelah itu, cairan yang terbentuk diinjeksikan ke dalam pipa kapiler pada laju konstan dengan menggunakan pompa HPLC. Waktu tinggal bervariasi antara 3,68 hingga 19,73 menit. Sampel kemudian segera dikumpulkan pada outlet, dan metil ester terpisah dari gliserol secara otomatis karena lebih ringan dan terkumpul di bagian atas cairan. Setelah evaporasi metanol dan pencucian dengan air dilakukan, lapisan atas cairan yang berisi metil ester dianalisa dengan *gas chromatograph* (GC). Heksana digunakan untuk mengencerkan sampel dengan rasio pengenceran metil ester terhadap heksana sebesar 1 : 20.

Hasil eksperimen menunjukkan bahwa waktu tinggal dapat dikurangi secara signifikan dengan menggunakan reaktor saluran mikro (*microchannel*) dibandingkan jika menggunakan reaktor *batch* konvensional. Temperatur reaksi merupakan faktor dengan pengaruh paling kecil terhadap *yield* metil ester. Sementara itu, *yield* metil ester pertama-tama meningkat saat rasio metanol terhadap minyak ditingkatkan, namun menurun karena terbentuknya emulsi dan saponifikasi. Diameter dalam reaktor *microchannel* memiliki pengaruh yang

sangat besar terhadap reaksi transesterifikasi. *Yield* metil ester yang lebih tinggi dapat diperoleh pada waktu tinggal yang lebih singkat dengan reaktor *microchannel* berdiameter dalam lebih kecil. Hasil penelitian dengan menggunakan alat ini dapat memperoleh *yield* biodiesel hingga mencapai lebih dari 95% dengan kondisi maksimum seperti terlihat pada grafik berikut :



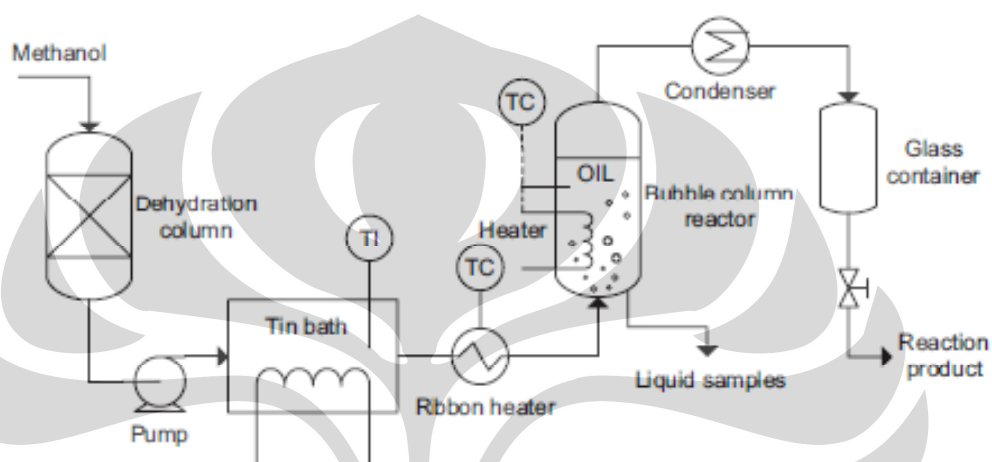
Gambar 2.10 Sintesis biodiesel pada capillary microreactor pada suhu 60°C dan diameter kapiler 0,25 mm (Sun dkk, 2008).

2.6.4 Sintesis Biodiesel pada Bubble Column Reactor

Penelitian ini menggunakan bahan baku minyak kelapa sawit untuk memproduksi biodiesel. Penelitian ini menggunakan suatu bentuk reaktor baru untuk melangsungkan proses tersebut telah dikembangkan. Reaktor tersebut digunakan untuk memproduksi metil ester asam lemak (*fatty acid methyl esters*, FAME) dengan cara meniupkan gelembung uap metanol *superheated* secara kontinu ke dalam minyak nabati tanpa penggunaan katalis.

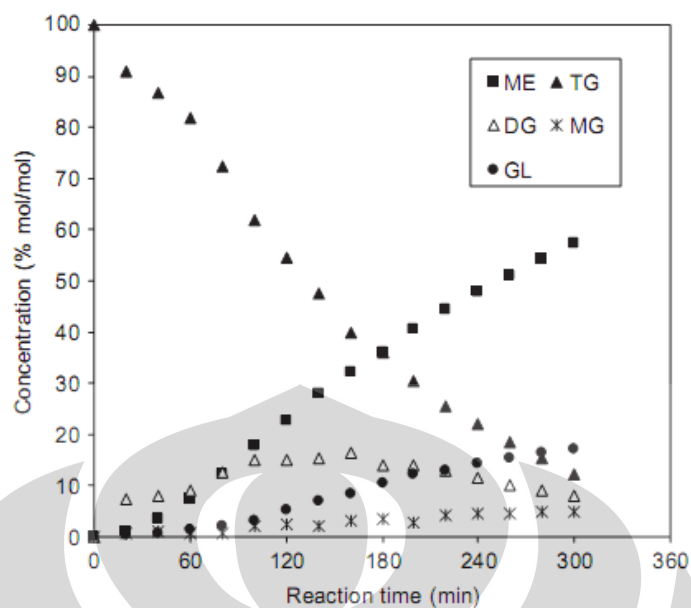
Diagram skematik reaktor yang digunakan pada eksperimen ditunjukkan pada gambar berikut. Reaktor kolom gelembung (*bubble column reactor*) berupa labu berleher 4 dengan volume 500 mL yang dilengkapi dengan kondenser, pipa untuk umpan berupa uap metanol, dan pengontrol temperatur (*temperature*

controller, TC). Reaktor ditempatkan dalam sebuah mantel pemanas. Kolom dehidrasi kaca terisi dengan *molecular sieve*. Sebuah pompa dengan kecepatan motor yang dapat diubah digunakan untuk mengontrol laju keluaran MeOH. *Tin bath* yang berfungsi untuk memanaskan metanol ditempatkan di atas tungku elektrik dan temperaturnya diukur dengan indikator temperatur (*temperature indicator*, TI). Temperatur metanol superheated yang disuplai ke dalam reaktor dan cairan di dalam reaktor diatur dengan menggunakan TC.



Gambar 2.11. Diagram alir eksperimen sintesis biodiesel pada bubble column reactor.

Hasil penelitian ini menunjukkan energi aktivasi yang diperoleh pada percobaan adalah 31 kJ/mol. Temperatur reaksi optimum yang memberikan hasil metal ester terbaik (95,17% berat) adalah pada suhu 523 K, sementara konstanta laju reaksi sistem keseluruhan meningkat dengan naiknya temperatur reaksi. Hasil terbaik dari penelitian tersebut dapat terlihat pada gambar berikut.



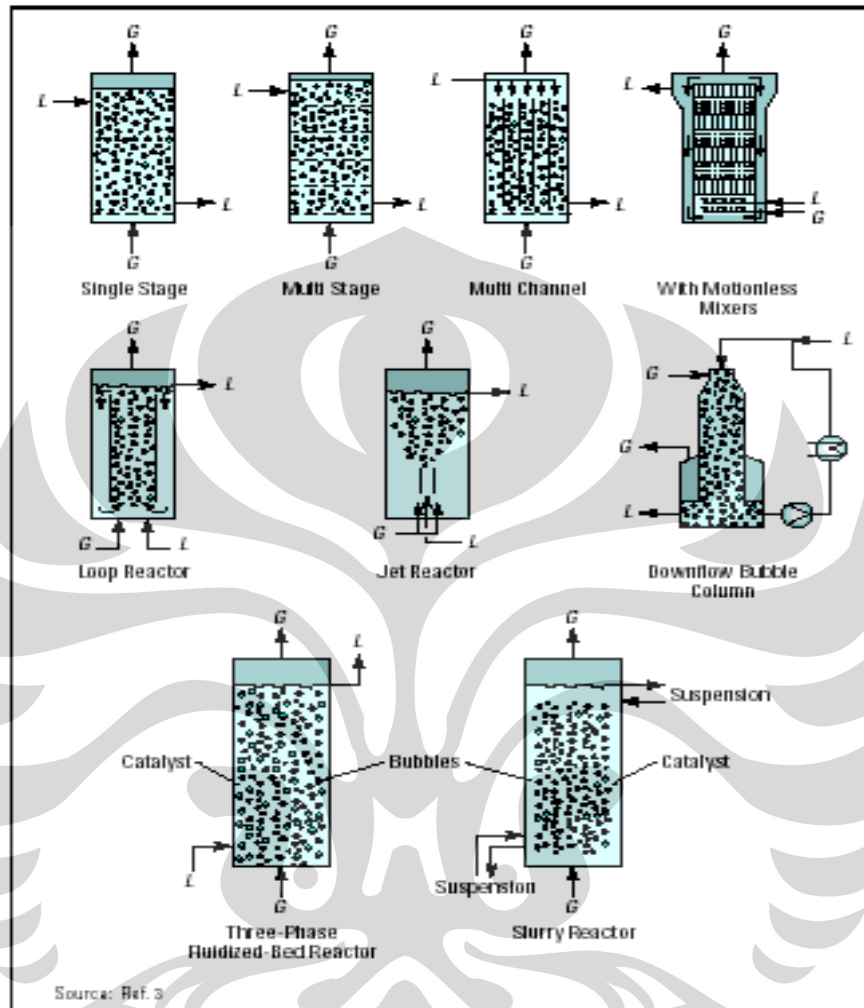
Gambar 2.12 Sintesis biodiesel pada bubble column reactor tanpa jet pada suhu 523 K (Joelianingsih, *et al.* 2007).

2.7 Reaktor Jet Bubble Column

Jet bubble column (kolom gelembung pancaran) memiliki desain yang sederhana dan biaya perawatan yang murah. Kolom gelembung pancaran ini kemungkinan merupakan peralatan yang paling sering digunakan untuk mendapatkan pencampuran yang paling efisien antara gas dan cair dan juga antara cair dan cair (Sommerfeld dan Broder, 2009). Kolom gelembung pancaran ini biasa digunakan untuk berbagai aplikasi termasuk proses absorpsi gas secara fisika, seperti untuk memisahkan reaksi yang melibatkan fasa gas-liquid seperti hidrogenasi, oksidasi dan lain-lain. Alat ini juga biasa digunakan dalam proses fermentasi. Kemampuan dari kolom gelembung pancaran dibatasi oleh koefisien perpindahan massanya. Koefisien perpindahan massa ini dapat ditingkatkan dengan beberapa cara, antara lain dengan menambah proses pengadukan di dalam kolom atau dengan menggunakan *forced oscillation*. (Waghmare, *et al.* 2009).

Terdapat berbagai jenis kolom gelembung pancaran seperti terlihat pada gambar 5. Reaktor *jet (loop)* ini merupakan tipe khusus dari kolom gelembung di mana pancaran cairan diinjeksikan ke dalam kolom dengan kecepatan tinggi.

Pencampuran dalam kolom seluruhnya diakibatkan oleh *jet* tersebut (Ito, *et al.* 2000). Pada gambar di bawah, dapat dilihat tipe-tipe lain dari kolom gelembung pancaran.

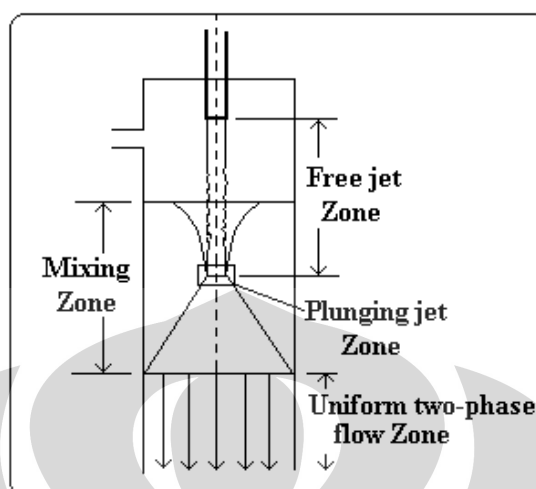


Gambar 2.13 Jenis-jenis kolom gelembung.

Cara kerja alat ini cukup sederhana yaitu fasa cair (minyak) akan masuk melalui lubang cairan stagnan berbentuk terompet yang diakibatkan oleh tumbukan cairan pancaran (berkecepatan tinggi). Tumbukan tersebut akan mengakibatkan pecahnya lapisan film cairan sehingga cairan yang direaksikan akan terperangkap dalam cairan yang berbentuk seperti gelembung-gelembung gas (Lee dan Tsui, 2000).

Proses pertemuan molekul minyak dan alkohol dipengaruhi oleh kedalaman penetrasi gelembung dari pancaran jatuh cairan. Kedalaman penetrasi

gelembung memiliki korelasi terhadap efek geometri *nozzle* (Mitsuharu, 2001).



Gambar 2.14 Definisi daerah hidrodinamik di dalam daerah *downcomer* pada alat kolom gelembung pancaran.

Terdapat tiga daerah hidrodinamika pada kolom gelembung pancaran seperti terlihat pada gambar 3, yaitu daerah pancaran bebas (*free jet zone*), daerah pancaran jatuh (*plunging jet zone*) dan daerah aliran dua fasa yang seragam (*uniform two-phase flow jet*). Lubang cairan yang berbentuk seperti terompet terjadi di daerah pancaran bebas dan pada daerah pancaran jatuh, gas akan terhisap ke dalam kolom gelembung. Pada kedua daerah tersebut akan terjadi pusaran eddy (*eddy current*). Sedangkan pada daerah aliran dua fasa yang seragam, fasa gas akan terdispersi merata ke dalam fasa cair (Sheng Yi Lee and Y. Pang Tsui, 2000).

Keuntungan kolom gelembung pancaran di antaranya adalah sederhana dalam desain/konstruksi, mudah dalam pengoperasian dan pemeliharaan alat serta modal awal dan biaya operasi yang cukup rendah. Pencampuran yang terjadi antara minyak dan alkohol diperoleh sendiri dari pusaran eddy yang berasal dari tekanan pancaran cairan bertumbukan dengan cairan stagnan serta dinding sehingga tidak diperlukan lagi alat pengaduk (*stirrer*) seperti pada reaktor pembuatan biodiesel pada umumnya.

Berbagai aspek positif yang serta memetik berbagai pengalaman jejak

rekam penelitian pengusul tentang reaktor Jet Bubble Colum didesiminasikan dalam berbagai media/forum ilmiah :

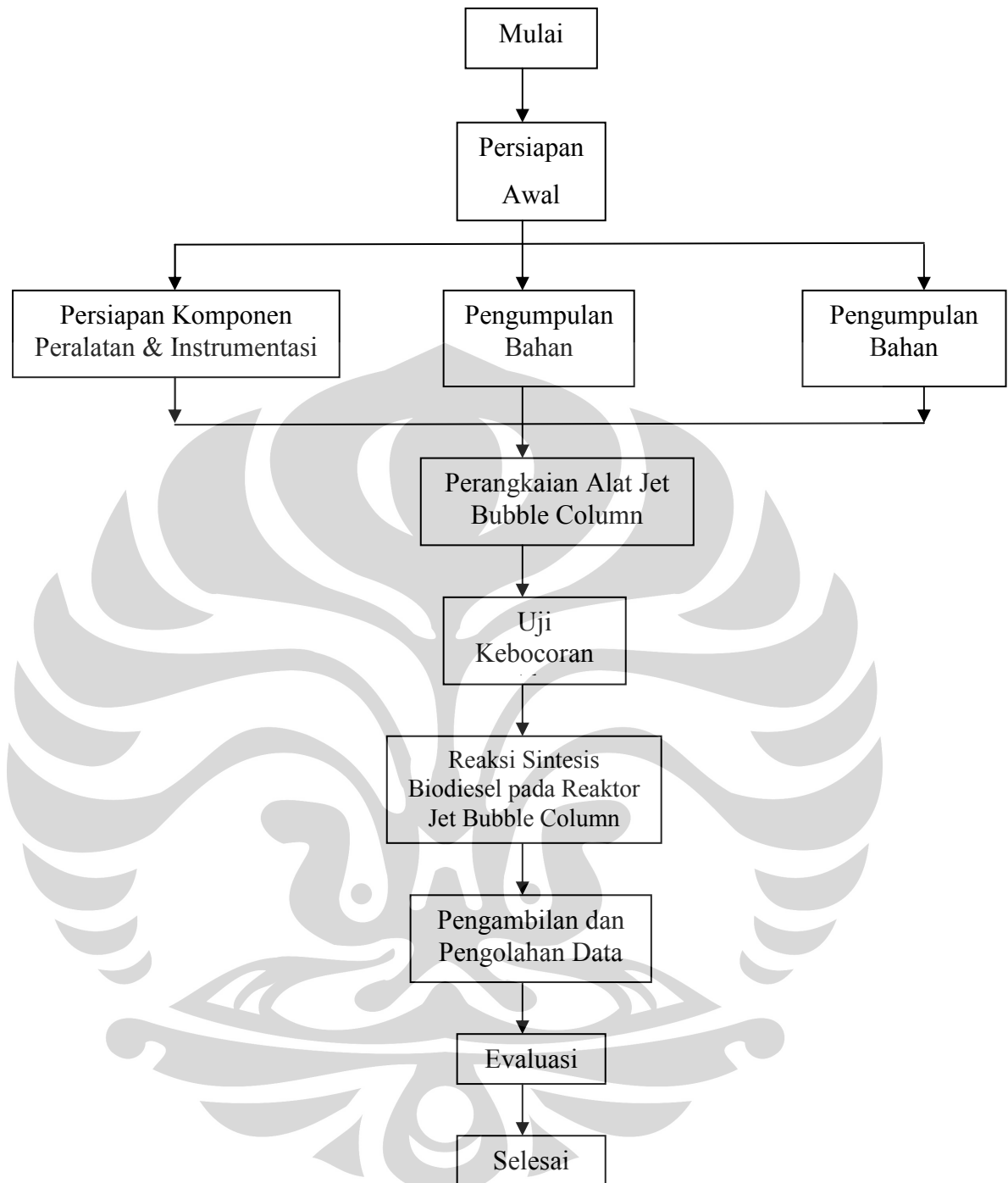
1. Konstruksi peralatan ini relatif sederhana, mudah dalam operasi dan pemeliharannya, memberikan luasan kontak yang besar dan sempurnanya kontak antara fasa gas-cair maupun cair-cair.
2. Terbentuknya gelembung-gelembung mikro yang terdispersi secara sempurna dapat mengatasi kendala tingginya tahanan perpindahan massa gas-cair dalam sistem absorpsi gas asam dengan memperbesar luas kontak antar molekul yang bereaksi.
3. Fungsi ganda reaktor *jet bubble column* yakni melangsungkan reaksi transesterifikasi dan sekaligus *recovery* alkohol yang tidak bereaksi. Gelembung yang terdispersi secara sempurna ke seluruh badan cairan 2 fasa, mendorong terjadinya desorpsi alkohol tak terkonversi ke dalam gelembung gas untuk meninggalkan cairan secara cepat.
4. Karena reaksi pembuatan biodiesel melalui kesetimbangan reaksi transesterifikasi, maka reaktor jet bubble column ini dapat menggeser kesetimbangan menuju ke arah reaksi terbentuknya biodiesel dengan *drain* produk gliserol yang terpisah melalui reaksi pengendapan secara otomatis.

BAB 3

METODE PENELITIAN

3.1 Metode Pelaksanaan Penelitian

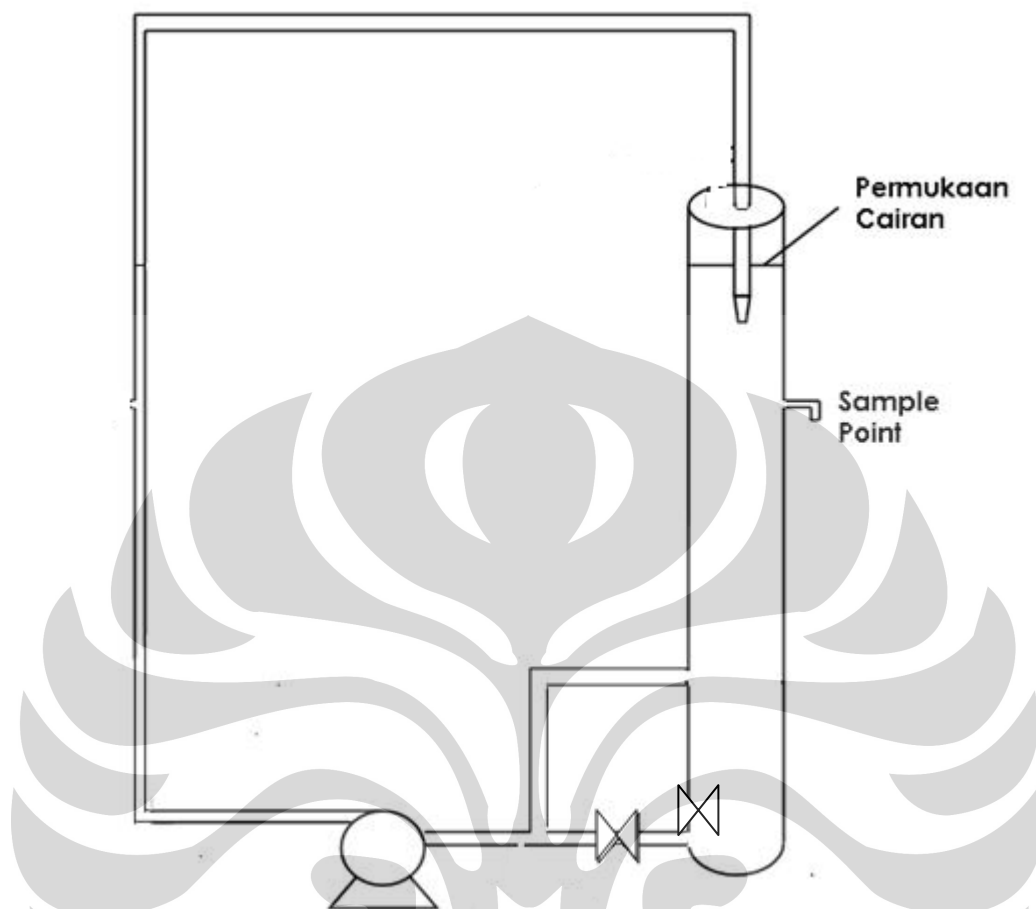
Penelitian ini akan dilakukan berdasarkan model eksperimental. Setelah proses desain dan perancangan dari reaktor *jet bubble column*, penelitian dilanjutkan dengan melakukan proses sintesis pembuatan biodiesel dengan menggunakan katalis basa dan tanpa menggunakan katalis. Selanjutnya sampel dari hasil penelitian akan dianalisis, baik secara kualitatif maupun secara kuantitatif. Analisis kualitatif dilakukan dengan cara mengendapkan sampel selama kira-kira 1 jam. Indikasi keberhasilan sintesis biodiesel dapat terlihat dari hasil pengendapan yang memperlihatkan ada tidaknya gliserol yang terendapkan pada bagian bawah tabung sentrifuge. Sedangkan analisis kuantitatif akan dilakukan dengan menghitung beberapa parameter, yaitu densi. Secara ringkas diagram alir penelitian diperlihatkan pada gambar 3.1 berikut.



Gambar 3.1. Diagram alir penelitian.

3.2 Peralatan dan Bahan

Untuk melaksanakan penelitian ini, diperlukan alat dan instrumen yang akan disusun menurut skema berikut.



Gambar 3.2 Skema peralatan penelitian.

Sedangkan komponen-komponen peralatan yang akan digunakan adalah :

- a. Kolom gelembung pancaran
Merupakan peralatan utama dalam percobaan ini. Kolom ini berfungsi sebagai tempat berlangsungnya reaksi sintesis biodiesel.
- b. Kepala *Nozzle*
Berfungsi untuk mengalirkan cairan dengan kecepatan jet (pancaran)
- c. Pompa
Berfungsi untuk mengalirkan fluida cair (air) dari tangki penampung air kedalam kolom gelembung.
- d. *Valve*
- e. Perpipaan dan sambungan perpipaan.
- f. *Microtubes*

- g. Buret dan labu Erlenmeyer.
- h. High Performance Liquid Chromatography (HPLC).
- i. Piknometer
- j. Timbangan elektrik

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

- Minyak sawit
- Metanol
- Katalis KOH

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Persiapan awal

Tahap ini meliputi persiapan peralatan (contoh : katup, kolom gelembung pancaran, dsb) dan bahan (contoh : absorben, air, dsb) yang akan dipergunakan dalam penelitian ini. Perancangan alat ini memakan waktu sekitar 1 bulan.

3.3.2 Persiapan uji kinerja

Pada tahap ini akan diuji kinerja berbagai alat yang akan dipergunakan dalam penelitian. Pada pompa dan perpipaan akan dilakukan uji aliran dan kebocoran agar proses *running* peralatan dapat berjalan dengan optimal. Bahan yang digunakan dalam persiapan uji kinerja ini adalah air. Beberapa bagian yang mengalami kebocoran ditambah dengan lem atau diganti komponennya. Hasil uji kinerja ini berjalan dengan baik.

3.3.3 Running Peralatan Reaktor Jet Bubble Column

Pada tahapan ini dilakukan reaksi sintesis biodiesel pada reaktor *jet bubble column*. Variasi yang digunakan adalah penggunaan katalis (reaksi katalitik dengan katalis KOH atau reaksi non-katalitik), dan rasio mol metanol minyak yang digunakan (rasio mol 6:1, 5:1, 4:1, 3:1). Prosedur percobaan untuk reaksi katalitik adalah sebagai berikut.

1. Menghitung jumlah katalis, reaktan minyak dan reaktan alkohol yang digunakan.
2. Melarutkan KOH padat ke dalam reaktan metanol.

3. Memasukkan reaktan minyak dan metanol yang telah melarutkan KOH ke dalam reaktor jet bubble column.
4. Peralatan dioperasikan selama waktu yang telah ditentukan.
5. Setelah waktu pengoperasian selesai, produk akhir dikumpulkan dalam suatu wadah.
6. Mendinginkan larutan selama beberapa jam untuk memisahkan gliserol dan biodiesel yang terbentuk.
7. Memisahkan biodiesel dari gliserol dengan cara menuangkannya atau menggunakan corong pisah.
8. Melakukan pencucian biodiesel dengan menggunakan air aquadest.
9. Melarutkan 1% wt Na_2SO_4 anhidrat untuk mengurangi kadar air akibat pencucian.

3.3.4 Teknik Pengambilan Sampel

Pengambilan sampel akan dilakukan dengan menggunakan valve kecil yang terhubung ke titik sampel dalam interval waktu tertentu.

3.4 Pengolahan dan Analisis Data

Sampel yang diperoleh dari hasil percobaan akan mengalami analisis kualitatif dan kuantitatif.

3.4.1 Analisis Kualitatif

Tahapan ini dilakukan dengan melihat larutan produk akhir hasil sintesis biodiesel di reaktor jet bubble column. Analisis awal dilakukan memperhatikan terbentuk atau tidaknya 2 lapisan yang berbeda warna dan densitas pada larutan produk akhir reaksi. Kedua lapisan tersebut adalah metil ester (biodiesel) di lapisan atas dan gliserol di bagian bawah. Jika tidak terbentuk, maka hasil reaksi tersebut dapat dikatakan gagal.

3.4.2 Analisis Kuantitatif

Setelah sampel mengalami analisis kualitatif, maka akan dilakukan analisis kuantitatif untuk menghitung jumlah beberapa parameter biodiesel hasil percobaan. Tahapan analisis kuantitatif yang akan dilakukan adalah :

- Perhitungan densitas produk

Perhitungan densitas sampel ini menggunakan alat yang disebut piknometer. Langkah-langkah perhitungannya adalah sebagai berikut :

- Menimbang massa piknometer kosong.
- Memasukkan sampel biodiesel ke dalam piknometer dengan volume 10 mL.
- Menimbang massa piknometer yang berisi sampel.
- Menghitung massa biodiesel yang terdapat pada sampel dengan cara mengurangi massa piknometer yang berisi sampel dengan massa piknometer kosong.
- Menghitung densitas produk dengan persamaan :

$$\text{densitas } \left(\frac{g}{mL}\right) = \frac{\text{massa biodiesel}}{\text{volume biodiesel}}$$

- Perhitungan kadar air

Prosedur perhitungan kadar air ini adalah sebagai berikut.

- Memanaskan wadah kosong dalam oven di suhu 110°C selama 10 menit.
- Memasukkan wadah tersebut ke dalam desikator.
- Menimbang massa wadah yang telah mengalami pemanasan tadi.
- Memasukkan sampel ke dalam wadah yang telah dipersiapkan sebelumnya kemudian menimbang massanya.
- Memanaskan wadah yang berisi sampel dalam oven dengan suhu 110°C selama 30 menit.
- Memasukkan wadah yang berisi sampel ke dalam desikator setelah mengalami pemanasan.
- Menimbang kembali sampel tersebut.
- Menghitung selisih massa antara sampel sebelum pemanasan dan sesudah pemanasan.
- Massa yang hilang tersebut adalah kadar air yang terdapat pada sampel.

- Perhitungan bilangan asam

Prosedur perhitungan bilangan asam adalah sebagai berikut.

- Menimbang massa sampel biodiesel sebanyak 10 gram.

- Melarutkan sampel tersebut dengan alkohol sebanyak 50 mL dengan cara dipanaskan di atas hotplate sambil diaduk.
- Meneteskan larutan PP sebanyak 2% wt.
- Mentitrasi larutan tadi dengan KOH 0,1 N hingga larutan berubah warna dari bening menjadi merah keunguan dan mencatat volume titran KOH yang dibutuhkan.
- Menghitung bilangan asam sampel dengan menggunakan persamaan

$$\text{bilangan asam (mg KOH/mg sampel)} = \frac{\text{Normalitas KOH} \times \text{volume titran KOH} \times \text{MR KOH}}{\text{massa sampel}}$$

- Perhitungan indeks setana

Prosedur perhitungan indeks setana adalah sebagai berikut.

- Menyusun rangkaian peralatan perhitungan indeks setana.
- Memasukkan 50 mL sampel ke dalam labu distilasi.
- Memanaskan labu distilasi hingga suhu 400°C. Usahakan kenaikan suhu terjadi secara bertahap.
- Mencatat suhu pada reaktor ketika terbentuk 10% distilat sampel.
- Perhitungan ini menggunakan persamaan dari ASTM D-976, yaitu :

$$CI = 454.74 - 1641.416 \rho + 774.74 \rho^2 - 0.554 T_{10} + 97.803 (\log T_{10})^2$$

Dimana :

CI = cetane index

ρ = densitas

T_{10} = temperatur (°C) ketika distilat yang terbentuk sebanyak 10%

- Analisis kadar sampel dengan menggunakan HPLC

Sampel dianalisis dengan menggunakan alat HPLC (High Performance Liquid Chromatography) milik Laboratorium Teknologi Bioindustri, BPPT. Alat ini menggunakan kolom Licrosphere RP18 dengan menggunakan fasa bergerak adalah metanol dan isopropanol heksana (perbandingan 5:4). Temperatur operasi yang digunakan adalah temperatur ambient. Detektor yang digunakan adalah detektor UV dengan panjang gelombang 205 nm.

Berdasarkan hasil analisis HPLC tersebut, dilakukan perhitungan untuk mendapatkan % konversi trigliserida, % yield biodiesel, digliserida dan monogliserida berdasarkan persamaan di bawah ini. Contoh perhitungan dapat dilihat pada bagian perhitungan.

$$\% \text{ konversi trigliserida} = \frac{\text{Luas Area}_{T, t=0} - \text{Luas Area}_{T, t=t}}{\text{Luas Area}_{T, t=0}} \times 100\%$$

$$\% \text{ yield digliserida} = \frac{(C_{D, t=t}) \times 2}{(C_{T, t=0}) \times 3} \times 100\%$$

$$\% \text{ yield monogliserida} = \frac{C_{M, t=t}}{C_{T, t=0}} \times 100\%$$

$$\% \text{ yield biodiesel} = \frac{C_{B, t=t}}{C_{T, t=0}} \times 100\%$$

Keterangan :

T = trigliserida

D = digliserida

M = monogliserida

B = biodiesel

t = waktu

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui sintesis biodiesel dari minyak sawit dengan menggunakan reaktor jet bubble column, baik secara katalitik maupun non katalitik. Selain itu, dibahas pula mengenai sifat-sifat fisika-kimia biodiesel dari yield biodiesel yang dihasilkan.

4.1 Reaksi Sintesis Biodiesel Menggunakan Reaktor Jet Bubble Column

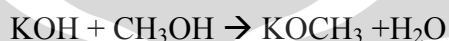
Berdasarkan rencana penelitian yang telah disusun sebelumnya, telah dilakukan reaksi sintesis biodiesel pada reaktor jet bubble column dengan variasi penggunaan katalis (katalitik dan non-katalitik) dan variasi rasio mol metanol : minyak. Substrat yang digunakan dalam reaksi sintesis biodiesel ini hanyalah minyak sawit yang berfungsi sebagai sumber trigliserida. Pada reaksi sintesis biodiesel secara katalitik digunakan katalis KOH yang dilarutkan terlebih dulu ke dalam metanol umpan. Variasi rasio mol metanol : minyak yang digunakan pada reaksi katalitik ini adalah 6:1, 5:1, 4:1, dan 3:1. Variasi rasio mol terendah, yaitu rasio mol 3:1 dilakukan karena merupakan rasio stokiometrik dari reaksi transesterifikasi ini. Sedangkan rasio mol maksimum 6:1 dilakukan karena merupakan rasio mol yang digunakan pada proses komersial dan merupakan rasio mol optimum untuk reaksi sintesis biodiesel dengan menggunakan katalis basa. Penggunaan rasio mol yang lebih tinggi tidak meningkatkan yield secara signifikan dan menambah biaya pemisahan metanol dengan produk akhir (Leung, 2010).

Hampir seluruh reaksi berlangsung selama 30 menit, namun pada reaksi katalitik dengan rasio mol 6:1, reaksi dilakukan selama 50 menit. Hal ini bertujuan untuk mendapatkan sampel biodiesel ketika menit ke-20, 30 dan 50. Pada variasi tersebut, setelah reaksi berlangsung selama 30 menit, katup yang terdapat pada reaktor ditutup. Hal ini bertujuan untuk mem-*by pass* aliran sehingga diharapkan gliserol yang sudah terbentuk dalam selang waktu 30 menit

tadi dapat mengendap dan tidak terlibat lagi dalam reaksi. Pengendapan gliserol tersebut diharapkan menggeser kesetimbangan ke arah biodiesel.

Untuk reaksi non-katalitik, seluruh proses dan variabel hampir sama dengan proses di reaksi katalitik. Hal yang membedakan adalah terdapat 2 variasi rasio mol metanol minyak pada reaksi non-katalitik yang tidak memberikan hasil yang sesuai. Diperkirakan reaksi sintesis biodiesel tidak bisa berlangsung pada kondisi tersebut. Kedua variasi rasio mol tersebut adalah rasio mol metanol minyak sebesar 4:1 dan 3:1, sehingga kedua variasi rasio mol ini tidak dilibatkan lagi dalam pengolahan data berikutnya.

Dalam melakukan reaksi transesterifikasi di reaktor jet bubble column, katalis KOH dilarutkan terlebih dulu ke dalam metanol membentuk kalium metoksida menurut reaksi :



Hal ini dilakukan agar terbentuk metoksi dan mencegah katalis KOH bereaksi dengan asam lemak bebas yang mungkin terdapat pada umpan minyak sawit sehingga mengakibatkan terjadinya reaksi saponifikasi. Selain itu, katalis kalium metoksida (KOCH_3) juga lebih sering digunakan daripada kalium hidroksida (KOH). Hal ini dikarenakan dengan pencampuran KOH terlebih dulu dengan metanol, air yang dihasilkan akan lebih sedikit dibandingkan apabila KOH ditambahkan langsung ke dalam reaksi. Selain itu, metoksida yang terbentuk juga jauh lebih reaktif daripada metanol dalam melangsungkan reaksi transesterifikasi.

Reaksi berlangsung di reaktor jet bubble column sesuai dengan waktu yang telah ditentukan. Pompa mensirkulasi reaktan secara terus menerus selama reaksi sintesis biodiesel berlangsung. Hal ini menyebabkan reaktan teraduk dengan sendirinya tanpa menggunakan pengaduk. Selain itu reaktor ini juga tidak dilengkapi pengaduk sehingga panas yang terjadi pada reaktor hanya diakibatkan gesekan sepanjang pipa, di dalam kolom, dan pompa. Panas yang timbul akibat kerja dari pompa membuat suhu reaktor agak hangat. Panas yang timbul akibat semua hal tersebut mengakibatkan suhu reaktor meningkat hingga 34°C .

Setelah reaksi selesai, dilakukan pemisahan secara sederhana menggunakan perbedaan fasa. Lapisan atas metil ester (biodiesel) dipisahkan dengan cara dituang dan proses lanjutan akan dilakukan terhadap produk biodiesel tersebut. Setelah dipisahkan, metil ester yang terbentuk dicuci dengan aquadest. Tujuan pencucian ini adalah untuk menghilangkan sisa metanol, sisa katalis dan kemungkinan gliserol yang terikut dalam fasa metil ester. Air merupakan pelarut polar sehingga akan dapat melarutkan senyawa polar seperti metanol, sisa katalis KOH dan gliserol yang mungkin terikut. Setelah dilakukan pencucian dengan air, Na_2SO_4 anhidrat ditambahkan sebanyak 1% berat. Tujuan penambahan ini adalah untuk mengikat air yang mungkin masih terdapat pada produk akibat sisa pencucian sebelumnya.

4.2 Produk Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik

Secara kualitatif, produk dari keempat variasi rasio mol reaksi katalitik menunjukkan keberhasilan reaksi transesterifikasi dalam menghasilkan biodiesel dan gliserol di reaktor jet bubble column. Hal tersebut terlihat pada gambar 4.1 yang menunjukkan terbentuknya dua lapisan berbeda warna pada produk reaksi setelah 30 menit. Lapisan atas berwarna kekuningan dan diduga merupakan fasa metil ester (biodiesel), sedangkan bagian bawah yang berwarna kecoklatan diduga merupakan gliserol. Sebelum reaktor dioperasikan, reaktan-reaktan terdiri dari dua fasa. Fasa atas yang merupakan metanol tidak berwarna, sementara fasa bawah yang berupa minyak berwarna kekuningan.



Gambar 4.1. Produk Hasil Reaksi Katalitik selama 30 menit (dari kiri ke kanan, rasio 6:1, 5:1, 4:1, 3:1).

Secara alamiah, gliserol akan berada di bagian bawah dan biodiesel akan berada di bagian atas. Lapisan gliserol berada di bagian bawah karena memiliki densitas yang lebih besar, yaitu sebesar $1,25 \text{ g/cm}^3$. Sedangkan metil ester (biodiesel) berada di bagian atas karena memiliki densitas yang lebih kecil, yaitu sekitar $0,88 \text{ g/cm}^3$. Terbentuknya dua lapisan ini menjadi tanda kualitatif bahwa reaksi katalitik sintesis biodiesel di reaktor *jet bubble column* bisa berlangsung.

Warna gliserol yang dihasilkan sebagai produk samping reaksi transesterifikasi ini berwarna kecoklatan, berbeda dengan gliserol murni di pasaran yang tidak berwarna. Hal ini terjadi disebabkan adanya pengaruh katalis KOH yang digunakan dalam reaksi. Katalis ini melepaskan senyawa beta karoten yang berada pada umpan minyak kelapa sawit. Beta karoten yang berwarna kuning kecoklatan ini mengotori warna gliserol yang dihasilkan sehingga menjadi kecoklatan.

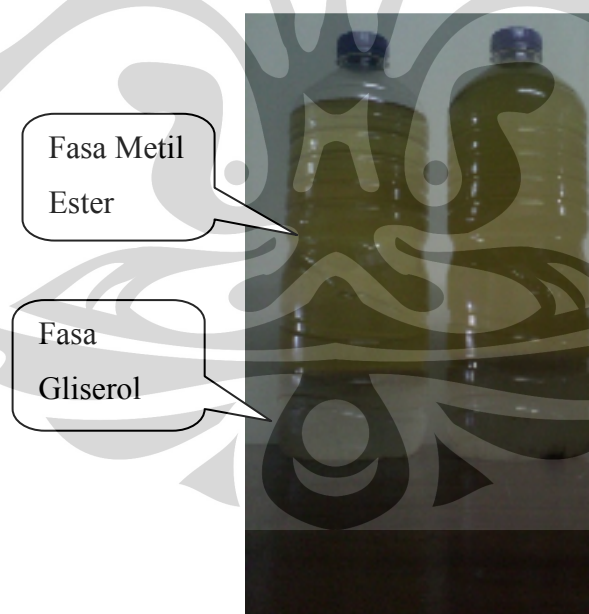
4.3 Produk Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik

Pada reaksi sintesis biodiesel secara non-katalitik dilakukan pula variasi rasio mol metanol:minyak selama 30 menit. Namun, secara kualitatif, hanya

variasi 6:1 dan 5:1 yang menunjukkan terbentuknya dua lapisan pada produk akhir reaksi. Sedangkan pada variasi 4:1 tidak menunjukkan terbentuknya dua lapisan, hanya terlihat satu larutan kuning kecoklatan yang homogen. Variasi ini telah diulang sebanyak 2 kali dan tetap memberikan hasil yang sama. Maka secara kualitatif hanya variasi 6:1 dan 5:1 yang menunjukkan keberhasilan reaksi transesterifikasi di reaktor jet bubble column, sementara untuk variasi rasio mol 4:1 tidak menunjukkan keberhasilan reaksi. Variasi rasio mol 3:1 non-katalitik tidak dilanjutkan karena variasi rasio mol 4:1 yang lebih besar pun tidak berhasil.

Ketidakberhasilan variasi rasio mol 4:1 pada proses reaksi non-katalitik dikarenakan beberapa hal. Reaksi ini tidak melibatkan katalis sehingga energi aktivasi reaksi tidak mengalami penurunan. Sementara itu, jumlah metanol yang digunakan juga tidak terlalu berlebih sehingga kemungkinan kontak antara umpan minyak dan metanol juga menjadi lebih kecil. Kedua hal ini mengakibatkan reaksi non-katalitik pada variasi rasio mol 4:1 tidak berhasil.

Pengamatan kualitatif untuk produk hasil reaksi non-katalitik tersebut dapat terlihat pada gambar 4.2 berikut.



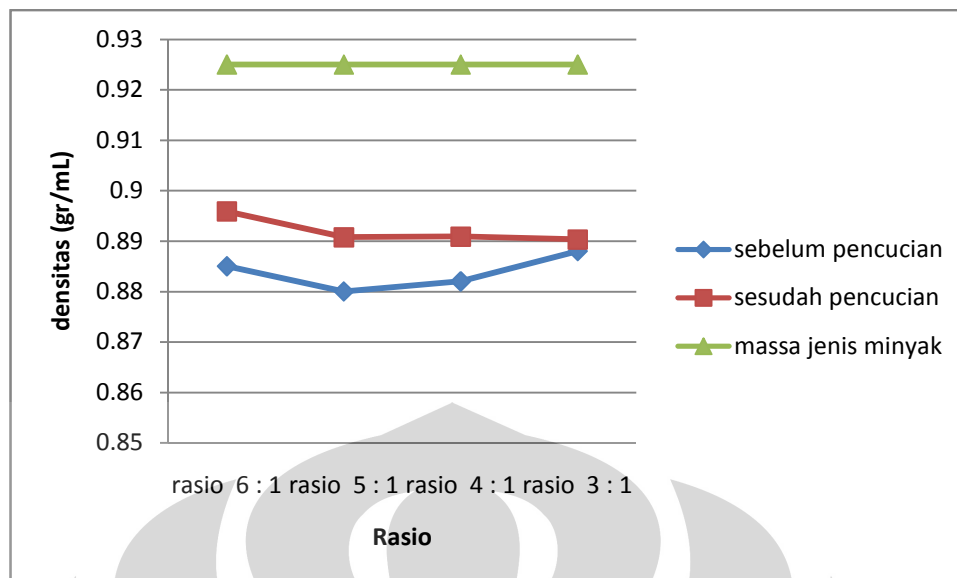
Gambar 4.2. Produk Hasil Reaksi Non-Katalitik selama 30 menit (dari kiri ke kanan, rasio mol 6:1, 5:1).

Pada reaksi non-katalitik dengan variasi rasio mol 6:1 dan 5:1 terbentuk 2 lapisan yang terdapat pada produk akhir reaksi. Namun secara kualitatif, produk akhir reaksi non-katalitik ini memperlihatkan hasil yang sedikit berbeda dengan reaksi katalitik. Lapisan atas yang dihasilkan berwarna sama dengan hasil reaksi katalitik, yaitu berwarna kekuningan. Lapisan atas ini juga diduga sebagai metil ester (biodiesel). Namun lapisan bawah pada produk akhir ini berwarna bening, berbeda dengan lapisan bawah produk akhir reaksi katalitik yang berwarna kecoklatan. Lapisan ini juga diduga merupakan gliserol karena memiliki densitas yang lebih besar dan secara alamiah berada di bagian bawah produk akhir.

Gliserol yang terdapat pada produk hasil reaksi non-katalitik berwarna bening. Hal ini dikarenakan tidak digunakannya katalis dalam proses reaksi. Ketiadaan katalis ini membuat beta karoten yang terdapat pada minyak tidak terlepas dan tidak mengotori gliserol.

4.4 Densitas Produk

Densitas merupakan perbandingan antara berat per satuan volume biodiesel. Perhitungan densitas dilakukan terhadap sampel katalitik maupun non-katalitik serta ketika sampel tersebut belum mengalami pencucian maupun sesudah mengalami pencucian. Hasil perhitungan densitas sampel biodiesel hasil penelitian dengan menggunakan katalis KOH dalam berbagai variasi rasio mol minyak : metanol dapat terlihat pada gambar 4.3 berikut. Ditampilkan pula densitas minyak kelapa sawit sebelum mengalami reaksi transesterifikasi sebagai sebuah pembandingan.



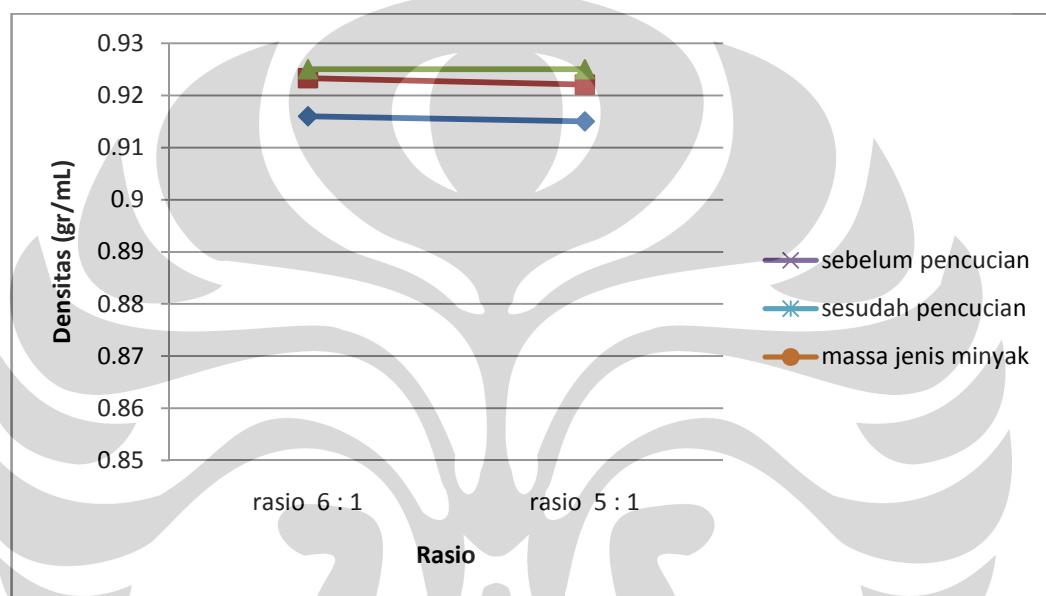
Gambar 4.3. Densitas Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik.

Berdasarkan grafik densitas di atas, terlihat bahwa densitas produk untuk berbagai variasi berada di kisaran 0,88 – 0,89 g/mL. Nilai ini sudah sesuai dengan kriteria densitas yang terdapat pada Standar Nasional Indonesia (SNI) maupun ASTM. Selain itu, terlihat pula dari gambar tersebut bahwa densitas produk sebelum pencucian ternyata lebih kecil daripada densitas sesudah pencucian. Pada saat sebelum pencucian, biodiesel masih memiliki kandungan metanol akibat penggunaan rasio mol metanol minyak yang berlebih. Bertambahnya densitas setelah pencucian terjadi karena proses pencucian menghilangkan kandungan metanol yang memiliki densitas lebih rendah pada biodiesel sehingga densitas biodiesel keseluruhan menjadi semakin naik. Terlihat pula dari gambar, semakin berlebih rasio metanol minyak yang digunakan, maka kenaikan densitas sesudah pencucian menunjukkan nilai yang semakin besar pula karena semakin banyak kandungan metanol sebelum pencucian yang dihilangkan. Maka apabila proses konversi reaktan metanol semakin baik, akan semakin memperbaiki densitas biodiesel yang dihasilkan.

Densitas produk biodiesel hasil reaksi katalitik juga memiliki densitas yang jauh lebih kecil daripada densitas minyak kelapa sawit sebagai bahan baku. Hal ini mengindikasikan terbentuknya senyawa dengan berat molekul yang lebih rendah, yaitu biodiesel dan gliserol sebagai produk samping. Adanya penurunan

densitas ini mengindikasikan keberhasilan reaksi sintesis biodiesel pada reaktor jet bubble column dengan hasil yang cukup baik jika dilihat dari segi densitas yang dihasilkan.

Sedangkan pada proses non-katalitik, reaksi hanya menunjukkan keberhasilan secara kualitatif pada variasi rasio mol metanol : minyak sebesar 6 : 1 dan 5 : 1, sehingga perhitungan densitas hanya dilakukan pada variasi tersebut saja. Hasil perhitungan densitas sampel biodiesel dari reaksi non-katalitik sebelum dan sesudah mengalami pencucian dapat dilihat pada gambar 4.4 berikut.



Gambar 4.4. Densitas Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik.

Berdasarkan hasil perhitungan densitas untuk reaksi non-katalitik tersebut, densitas yang dihasilkan berkisar 0,915 g/mL hingga 0,92 g/mL. Nilai ini lebih besar daripada densitas standar yang ditetapkan oleh SNI atau ASTM. Hal ini menunjukkan kualitas biodiesel hasil reaksi non-katalitik kemungkinan besar tidak terlalu baik. Namun jika dibandingkan dengan densitas minyak sawit, densitas produk hasil reaksi non-katalitik tetap lebih kecil. Hal ini menunjukkan bahwa tetap berlangsung reaksi yang mengakibatkan terbentuknya senyawa dengan berat molekul yang lebih rendah. Minyak sawit yang digunakan sebagai umpan tetap mengalami reaksi walau tidak sebanyak dan sebaik pada reaksi non-katalitik.

Sama halnya dengan hasil perhitungan densitas pada reaksi katalitik, densitas pada reaksi non-katalitik ini juga mengalami penambahan densitas ketika telah selesai mengalami pencucian. Hal ini terjadi karena alasan yang sama dengan densitas biodiesel hasil reaksi katalitik yang telah dijelaskan sebelumnya.

4.5 Kandungan Air Produk Biodiesel

Terdapat aturan mengenai kandungan kadar air maksimal yang diperbolehkan pada bahan bakar diesel, yaitu sebesar 0,05% w/w baik menurut ASTM D-6751 (biodiesel) maupun ASTM D-93 (solar). Hasil perhitungan kadar air pada sampel biodiesel hasil reaksi katalitik di reaktor jet bubble column ditampilkan pada tabel 4.1. berikut. Sedangkan kadar air pada sampel biodiesel hasil reaksi non-katalitik ditampilkan pada tabel 4.2.

Tabel 4.1. Kadar Air Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik di Reaktor Jet Bubble Column

| Rasio mol | Kadar Air (%) |
|-------------|---------------|
| rasio 6 : 1 | 0.553697876 |
| rasio 5 : 1 | 0.518720749 |
| rasio 4 : 1 | 0.536894273 |
| rasio 3 : 1 | 0.457706711 |

Tabel 4.2. Kadar Air Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik di Reaktor Jet Bubble Column

| Rasio mol | Kadar Air (%) |
|-------------|---------------|
| rasio 6 : 1 | 0.441492479 |
| rasio 5 : 1 | 0.368653086 |

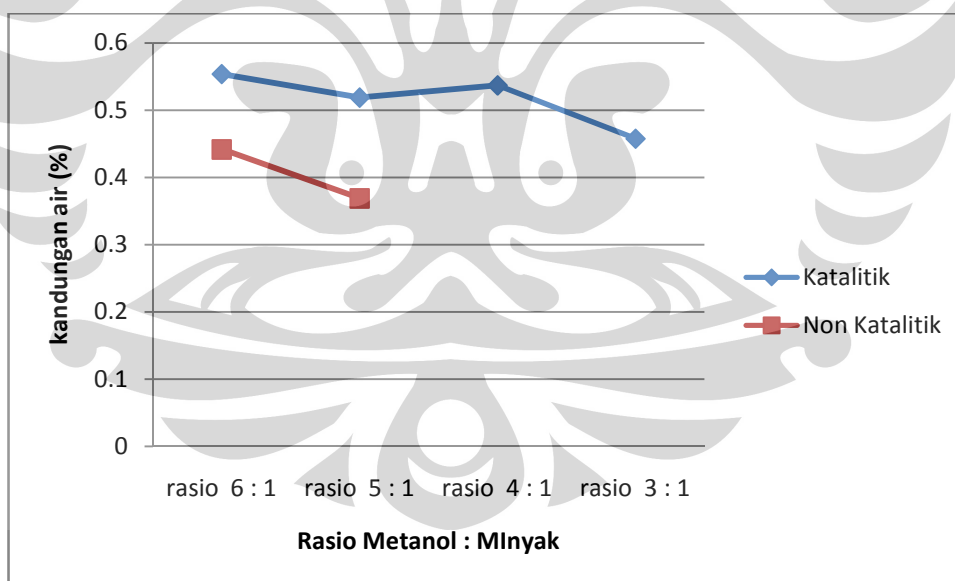
Sampel biodiesel hasil reaksi di reaktor jet bubble column ternyata memiliki kadar air yang cukup besar dan berada di atas ambang batas SNI maupun ASTM. Kandungan air yang cukup banyak ini dapat terjadi karena adanya penambahan jumlah air pada saat pencucian (pemurnian) biodiesel. Hal ini telah diantisipasi dengan penambahan Na_2SO_4 anhidrat sebesar 1% wt. Namun, sepertinya cara ini masih kurang efektif sehingga penelitian selanjutnya sebaiknya menggunakan pemanasan tambahan. Metode pengurangan kadar air dengan

menggunakan senyawa anhidrat tidak mampu mengurangi kadar air pada sampel biodiesel dengan baik sehingga menyebabkan tingginya kadar air pada sampel tersebut.

Selain faktor tersebut, tingginya kandungan air pada sampel biodiesel disebabkan oleh jenis bahan baku yang digunakan. Dalam penelitian ini, jenis minyak kelapa sawit yang digunakan adalah minyak goreng curah yang memiliki kualitas cukup rendah. Jenis minyak kelapa sawit ini memiliki kandungan air yang cukup banyak dibandingkan dengan minyak goreng kemasan ataupun minyak sawit jenis RBDPO. Hal ini yang menyebabkan produk biodiesel yang dihasilkan masih memiliki kandungan air yang cukup tinggi.

Faktor lain yang menyebabkan tingginya kadar air adalah dihasilkannya sejumlah kecil air dalam proses reaksi transesterifikasi. Dalam mekanisme reaksi transesterifikasi, sejumlah kecil air ikut dihasilkan dan dapat menyebabkan pembentukan sabun selama proses tersebut (Hanna, et al. 1999).

Apabila data kandungan air di atas dibuat dalam bentuk grafik, maka akan diperoleh gambar 4.5 berikut.



Gambar 4.5. Grafik kadar air sampel biodiesel hasil reaksi.

Berdasarkan gambar tersebut, terlihat adanya kecenderungan penurunan kadar air ketika rasio mol metanol:minyak yang digunakan diturunkan. Terdapat beberapa kemungkinan yang menyebabkan hal ini dapat terjadi. Seperti yang telah

disebutkan sebelumnya, reaksi transesterifikasi menyebabkan dihasilkannya sejumlah kecil air (Hanna, et al. 1999). Reaksi katalitik dengan rasio mol yang lebih besar akan lebih banyak menghasilkan produk dari reaksi transesterifikasi sehingga jumlah kandungan air yang dihasilkan juga menjadi lebih banyak daripada rasio mol yang lebih kecil. Maka, jumlah air juga bertambah seiring makin banyaknya jumlah metanol yang digunakan, walaupun secara teoritis katalis akan terbentuk kembali di akhir reaksi.

4.6 Bilangan Asam Produk Biodiesel

Bilangan asam adalah ukuran dari jumlah asam lemak bebas yang terdapat pada minyak atau lemak. Nilai asam lemak yang disyaratkan oleh SNI maupun ASTM D-6751 adalah 0,6 mg KOH/gram minyak. Nilai bilangan asam untuk biodiesel hasil reaksi katalitik di reaktor jet bubble column ditampilkan pada tabel 4.3 berikut.

Tabel 4.3. Nilai bilangan asam sampel biodiesel hasil reaksi katalitik di reaktor jet bubble column.

| Rasio mol | Bilangan Asam (mg KOH/g minyak) |
|-----------|---------------------------------|
| Rasio 6:1 | 0.434 |
| Rasio 5:1 | 0.521 |
| rasio 4:1 | 0.586 |
| rasio 3:1 | 0.602 |

Sedangkan nilai bilangan asam untuk biodiesel hasil reaksi non-katalitik di reaktor jet bubble column ditampilkan pada tabel 4.4 berikut.

Tabel 4.4. Nilai bilangan asam sampel biodiesel hasil reaksi non-katalitik di reaktor jet bubble column.

| Rasio mol | Bilangan Asam (mg KOH/g minyak) |
|-----------|---------------------------------|
| Rasio 6:1 | 0.4488 |
| Rasio 5:1 | 0.3366 |

Bilangan asam yang kecil ini menunjukkan jumlah asam lemak bebas yang terdapat pada sampel biodiesel hasil reaksi di reaktor jet bubble column sangat kecil jumlahnya. Spesifikasi bilangan asam yang diperoleh memenuhi standar SNI

Universitas Indonesia

dan ASTM. Oleh karena itu, kualitas biodiesel hasil reaksi di reaktor jet bubble column ini memiliki kualitas yang cukup baik bila ditinjau dari segi bilangan asamnya.

4.7 Indeks Setana

Indeks setana menunjukkan mutu penyalaan pada bahan bakar mesin diesel. Data indeks setana sampel biodiesel hasil reaksi pada reaktor jet bubble column ditunjukkan oleh tabel 4.5.

Tabel 4.5. Indeks setana sampel hasil reaksi sintesis biodiesel

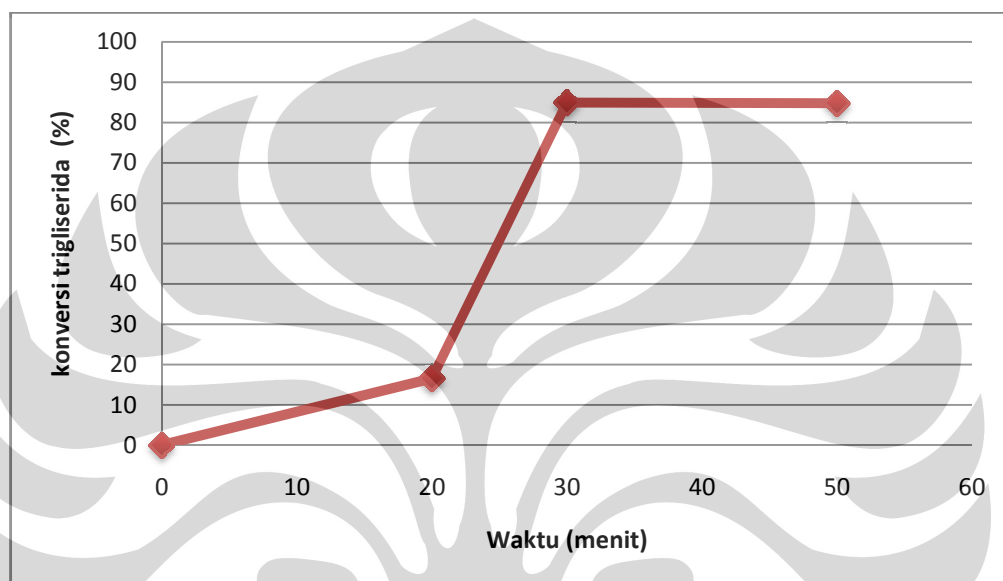
| Rasio mol | Indeks Setana |
|----------------------|---------------|
| Katalitik Rasio 6:1 | 46,78 |
| Katalitik Rasio 3:1 | 43,62 |
| Non – Katalitik 6 :1 | 44,87 |

Terlihat bahwa biodiesel hasil reaksi sintesis biodiesel di reaktor jet bubble column memiliki indeks setana antara 43 hingga 47. Nilai ini berada di bawah standar yang ditetapkan oleh SNI, yaitu minimal 51 atau ASTM D-6751 yang menetapkan batas minimal indeks setana adalah 47. Hal ini kemungkinan disebabkan oleh konversi metil ester yang masih kurang sempurna dari reaktor *jet bubble column* ini. Namun indeks setana yang tidak terlalu buruk juga memperlihatkan kualitas biodiesel yang dihasilkan dari reaktor *jet bubble column* ini cukup baik.

Indeks setana pada bahan bakar diesel konvensional didasarkan pada dua komponen utama, yaitu heksadekana yang memiliki rantai lurus panjang (indeks setana = 100) dan heptametilnonana yang memiliki rantai bercabang (indeks setana = 15) (Demirbas, 2008). Indeks setana pada biodiesel dipengaruhi oleh keberadaan asam lemak pada minyak nabati yang memiliki rantai lurus panjang yang mirip dengan keberadaan heksadekana pada sebuah bahan bakar diesel konvensional (Demirbas, 2008). Semakin besarnya indeks setana yang dimiliki biodiesel menandakan semakin banyaknya jumlah senyawa ester rantai lurus panjang dan sebaliknya.

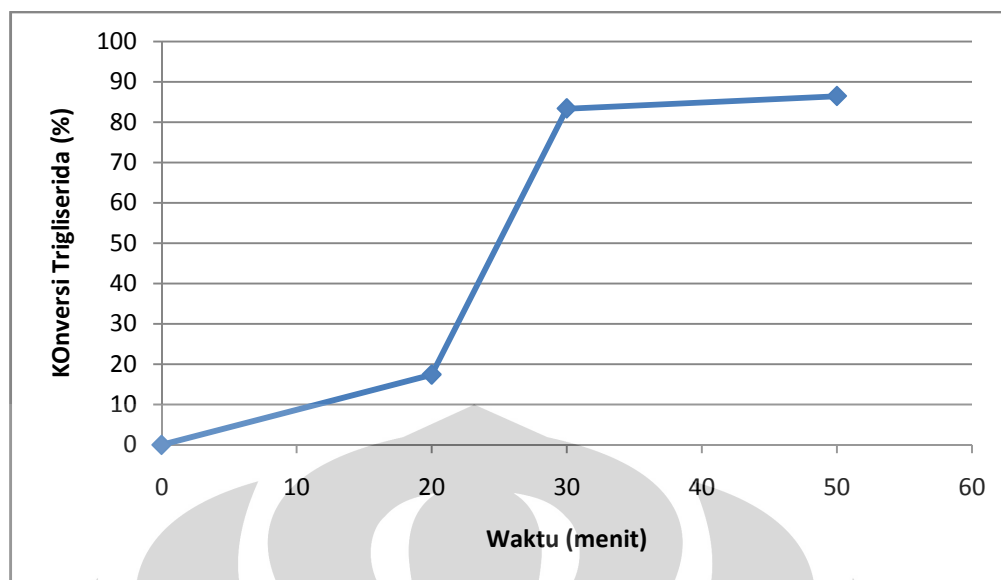
4.8. Konversi Triglisierida (Trioleat)

Berdasarkan hasil analisis HPLC (*high performance liquid chromatography*), diperoleh data-data konsentrasi triglisierida sebagai umpan pada beberapa waktu tertentu. Dari data-data tersebut dapat ditentukan konversi triglisierida sebagai umpan pada tiga kondisi (perhitungan dapat dilihat di lampiran). Konversi triglisierida pada kondisi pertama, yaitu reaksi katalitik 6:1 dari menit ke-0 hingga ke-50 diperlihatkan oleh gambar 4.6 berikut.



Gambar 4.6. Konversi triglisierida pada reaksi katalitik dengan rasio mol 6:1.

Sedangkan konversi triglisierida pada kondisi kedua, yaitu reaksi non-katalitik 6:1 dari menit ke-0 hingga ke-50 diperlihatkan oleh gambar 4.7 berikut.

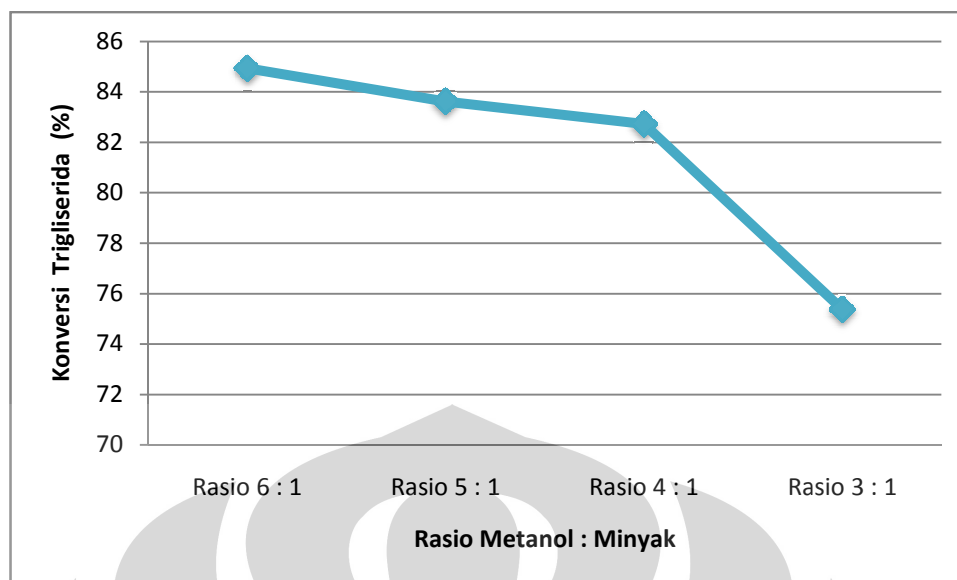


Gambar 4.7. Konversi trigliserida pada reaksi non-katalitik dengan rasio mol 6:1.

Pada gambar 4.6 dan 4.7 terlihat bahwa jumlah trigliserida yang bereaksi terus mengalami kenaikan mulai dari awal reaksi hingga menit ke-30. Setelah itu trigliserida yang terkonversi hingga menit ke-50 cenderung stabil untuk reaksi katalitik. Hal ini menunjukkan bahwa setelah menit ke-30, reaksi katalitik sintesis biodiesel telah mencapai kesetimbangan sehingga jumlah minyak yang terkonversi juga tidak bertambah secara signifikan lagi. Sedangkan pada reaksi non-katalitik, konversi trigliserida tetap mengalami kenaikan dari awal hingga menit ke-50. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi non-katalitik masih belum mencapai kesetimbangan ketika reaksi dihentikan.

Adanya kenaikan jumlah konversi hingga 90% ini memperlihatkan bahwa umpan minyak sawit mampu mengalami reaksi di dalam reaktor *jet bubble column*. Tingginya kekentalan minyak yang selama ini menjadi masalah dan menyebabkan minyak sulit bereaksi dapat teratasi. Hal ini dikarenakan begitu besarnya energi kinetik tumbukan akibat tembakan jet yang dilepaskan oleh nozzle pada reaktor *jet bubble column*.

Konversi trigliserida pada kondisi ketiga, yaitu variasi rasio mol pada reaksi katalitik dapat terlihat pada gambar 4.8 berikut.



Gambar 4.8. Konversi trigliserida pada reaksi katalitik setelah waktu operasi 30 menit.

Pada gambar tersebut terlihat bahwa ada kecenderungan penurunan konversi trioleat seiring menurunnya rasio mol metanol : minyak. Hal ini terjadi karena jumlah metanol yang digunakan dalam reaksi menjadi semakin sedikit sehingga kesempatan trigliserida untuk bereaksi dengan cara berkontak dengan metanol menjadi lebih kecil dan semakin banyak jumlah trigliserida yang tidak bereaksi.

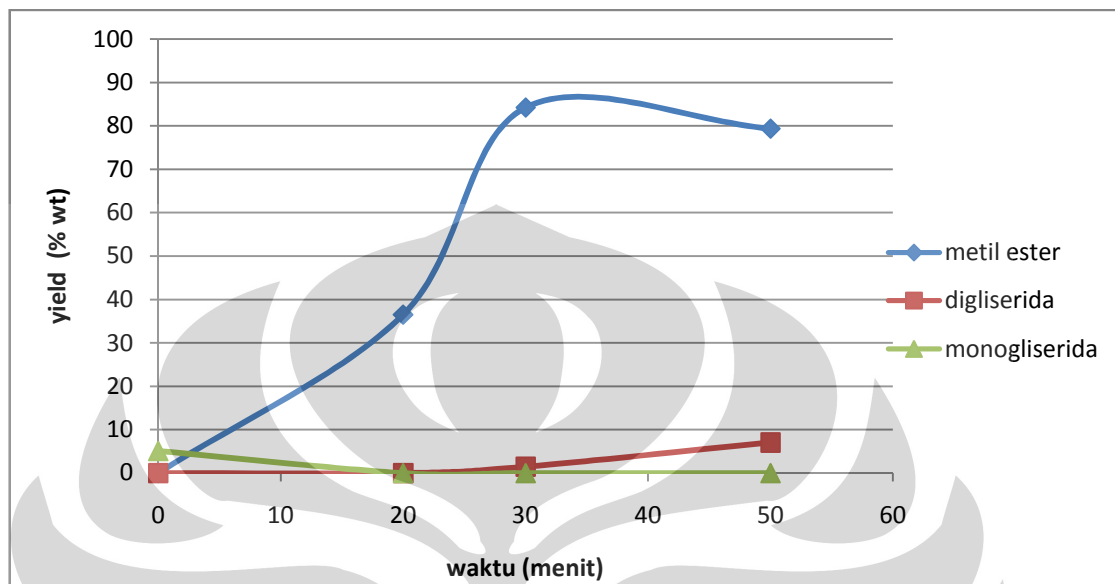
Selain itu, reaksi transesterifikasi ini merupakan sebuah reaksi kesetimbangan. Sesuai dengan prinsip kesetimbangan, jika jumlah reaktan yang digunakan semakin berlebih, maka kesetimbangan reaksi akan semakin bergeser ke arah produk. Hal ini mengakibatkan reaktan minyak yang digunakan akan semakin banyak yang terkonversi.

4.9. Yield Biodiesel

Berdasarkan hasil analisis HPLC (*high performance liquid chromatography*), diperoleh data-data konsentrasi metil ester, digliserida dan monogliserida pada beberapa waktu tertentu. Dari data-data tersebut dapat ditentukan yield produk biodiesel pada tiga kondisi yang sama dengan kondisi pada sub-bab 4.7.

4.9.1. Yield Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik Rasio Mol 6:1 (Variasi Waktu)

Yield metil ester, digliserida dan monogliserida pada reaksi katalitik 6:1 dari menit ke-0 hingga menit ke-50 diperlihatkan oleh gambar 4.10 berikut.



Gambar 4.9. Yield produk biodiesel pada reaksi katalitik dengan rasio mol 6:1.

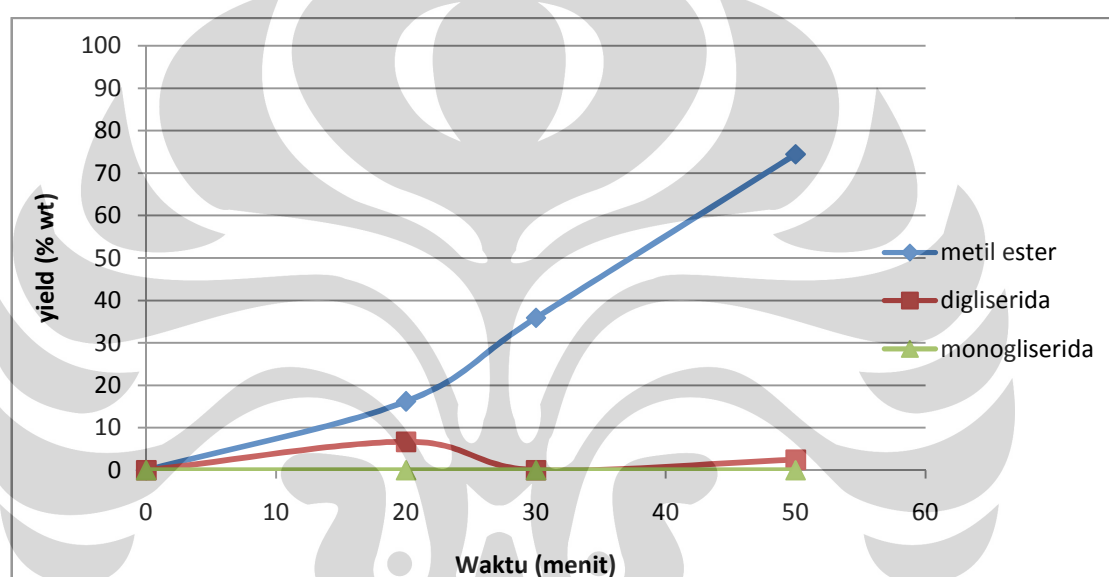
Berdasarkan gambar tersebut, terlihat bahwa pembentukan metil ester semakin meningkat mulai dari awal hingga menit ke-30. Hal ini memperlihatkan bahwa semakin lama waktu reaksi sintesis biodiesel maka akan semakin banyak jumlah biodiesel yang dihasilkan. Namun pada reaksi katalitik ini, yield biodiesel dari menit ke-30 hingga menit ke-50 tidak menunjukkan kenaikan lagi dan cenderung stagnan sama halnya seperti pada konversi trigliserida. Hal ini memperlihatkan bahwa kesetimbangan reaksi telah tercapai pada konversi sekitar 85%. Maka walaupun waktu reaksi terus ditambah, yield biodiesel tidak akan mengalami kenaikan lagi.

Perlakuan yang dilakukan pada menit ke-30 hingga menit ke-50 sedikit berbeda dengan awal reaksi. Katup pada bagian bawah reaktor ditutup sehingga aliran akan di by-pass melewati jalur lainnya. Tujuannya adalah untuk mengendapkan gliserol yang telah terbentuk sebelumnya sehingga kesetimbangan akan semakin bergeser ke arah produk, karena konsentrasi gliserol yang terlibat pada reaksi berkurang. Namun hal yang diinginkan ini tidak terjadi pada reaksi katalitik. Hal ini disebabkan kemungkinan reaksi telah tercapai pada keadaan

kesetimbangan sehingga yield biodiesel tetap tidak bertambah. Selain itu, kemungkinan pula gliserol yang diharapkan mengendap, tidak mengalami pengendapan sempurna sehingga tidak terjadi pergeseran kesetimbangan ke arah produk.

4.9.2. Yield Biodiesel Hasil Reaksi Non-Katalitik Rasio Mol 6:1 (Variasi Waktu)

Yield metil ester, digliserida dan monogliserida pada reaksi non-katalitik 6:1 dari menit ke-0 hingga menit ke-50 diperlihatkan oleh gambar 4.10 berikut.



Gambar 4.10. Yield produk biodiesel pada reaksi non-katalitik dengan rasio mol 6:1

Berdasarkan grafik tersebut, yield biodiesel terus bertambah seiring bertambahnya waktu reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa kesetimbangan reaksi belum tercapai hingga menit ke-50 dan memerlukan waktu yang lebih lama. Hal ini berbeda dengan reaksi katalitik yang lebih cepat mencapai kesetimbangan, reaksi non-katalitik membutuhkan waktu yang lebih lama untuk mencapai kesetimbangan karena ketiadaan katalis.

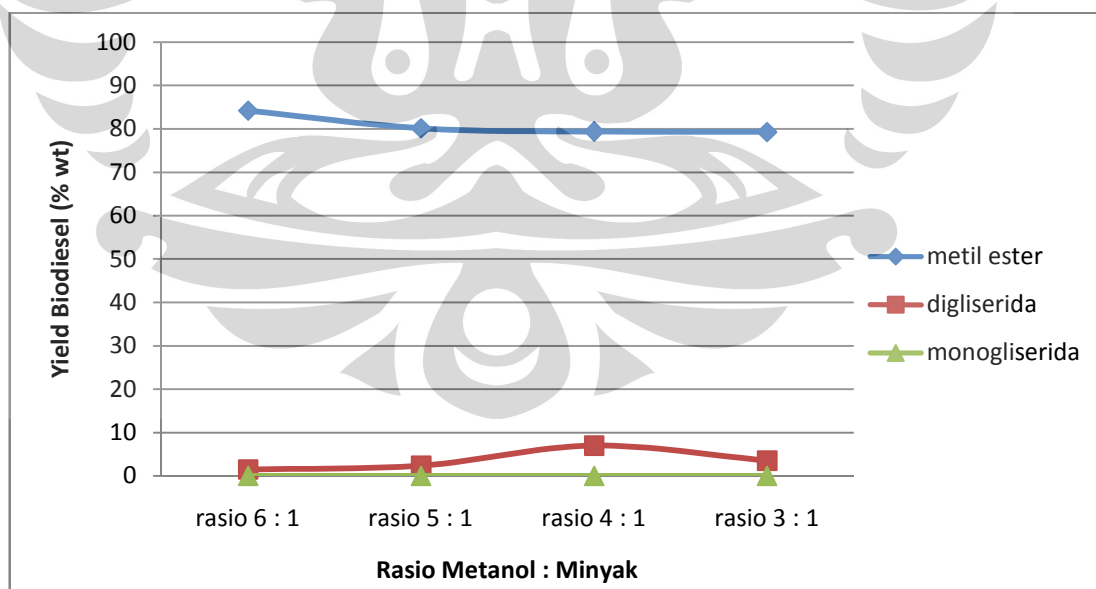
Jumlah yield biodiesel yang dihasilkan pada reaksi non-katalitik juga lebih kecil dibandingkan pada reaksi katalitik dalam selang waktu yang sama. Hal ini disebabkan ketiadaan katalis yang menyulitkan terjadinya reaksi antara trigliserida dan metanol. Dalam reaksi katalitik, metanol bereaksi terlebih dulu dengan basa

membentuk metoksi. Komponen ini jauh lebih reaktif daripada metanol sehingga reaksi katalitik akan lebih mudah berlangsung daripada reaksi non-katalitik (Hanna, et al. 1999).

Selain itu, sama halnya dengan perlakuan pada reaksi katalitik, pada menit ke-30 hingga menit ke-50 dari reaksi ini dilakukan sedikit perlakuan berbeda pada reaktor, yaitu adanya penutupan katup pada bagian bawah reaktor. Hasil pada interval waktu ini menunjukkan adanya kenaikan jumlah biodiesel yang terbentuk. Namun jika dilihat dari hasil reaksi katalitik, pada interval waktu yang sama dengan perlakuan sama, tidak menunjukkan adanya kenaikan yield biodiesel. Maka adanya kenaikan yield pada reaksi non-katalitik di interval waktu ini memang disebabkan reaksi belum mencapai kesetimbangan sehingga pembentukan produk biodiesel terus berlangsung. Jadi hal ini tidak terjadi semata-mata karena adanya pengendapan gliserol yang mengakibatkan pergeseran kesetimbangan ke arah produk.

4.9.3. Yield Biodiesel Hasil Reaksi Katalitik Selama 30 Menit (Variasi Rasio Mol)

Kemudian yield metil ester, digliserida dan monogliserida pada reaksi katalitik dengan rasio mol 6:1 hingga 3:1 diperlihatkan oleh gambar 4.11 berikut.



Gambar 4.11. Yield biodiesel pada reaksi katalitik setelah waktu operasi 30 menit.

Berdasarkan variasi rasio mol tersebut terlihat bahwa semakin besar rasio mol metanol : minyak yang digunakan, maka akan semakin tinggi yield biodiesel yang dihasilkan. Hal ini terjadi karena prinsip reaksi kesetimbangan yang menyebutkan bahwa berlebih konsentrasi reaktan, maka kesetimbangan akan bergeser ke arah pembentukan produk, dalam hal ini adalah biodiesel.

Penggunaan reaktan metanol yang berlebih mengakibatkan semakin banyak metoksida yang terbentuk antara metanol dan katalis KOH. Hal ini akan memperbesar peluang terjadinya penyerangan metoksida terhadap trigliserida yang mengakibatkan terjadi reaksi membentuk biodiesel. Terlihat dari gambar 4.12 tersebut bahwa pada penggunaan rasio mol 5:1, 4:1 dan 3:1 memberikan hasil yield yang tidak jauh berbeda satu sama lain. Hal ini menunjukkan kenaikan jumlah reaktan metanol dari kondisi stokiometrik 3:1 hingga mencapai rasio mol 5:1 belum menaikkan jumlah yield yang signifikan. Sehingga lebih baik menaikkan rasio mol hingga 6:1 untuk menaikkan jumlah yield secara cukup signifikan.

Keberhasilan reaksi transesterifikasi pada reaktor jet bubble column ini, walaupun belum optimal, merupakan hal yang cukup baik. Reaktan tetap dapat tercampur dengan baik akibat adanya pusaran arus eddy sehingga tidak diperlukan pengaduk lagi. Selain itu, suhu yang digunakan pada reaktor ini juga tidak terlalu tinggi, yaitu hanya sekitar 34°C , jauh di bawah suhu operasi umum yang biasa digunakan untuk reaksi sintesis biodiesel (sekitar 60°C) sehingga tidak memerlukan pemanas. Kurangnya faktor panas dalam reaksi ini tetap tidak menghalangi keberhasilan reaksi karena mampu diimbangi oleh energi kinetik berupa tumbukan yang sangat besar sehingga luas kontak antar reaktan menjadi semakin besar pula.

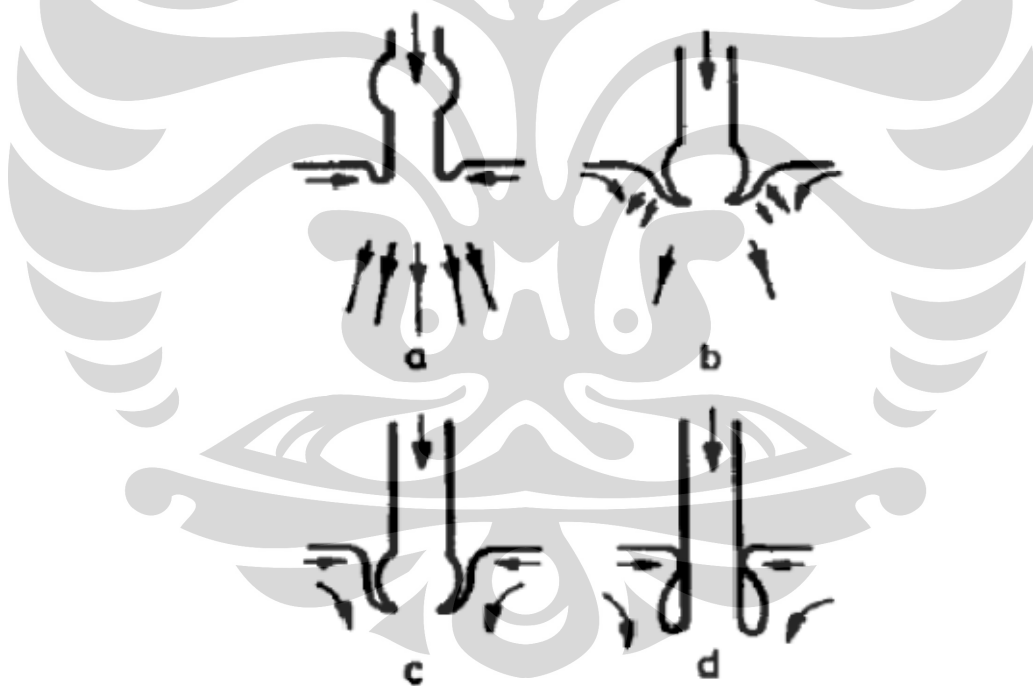
4.10 Kinerja Reaktor Jet Bubble Column dalam Proses Sintesis Biodiesel

Berdasarkan produk biodiesel yang telah dihasilkan dalam percobaan ini, terlihat bahwa reaksi sintesis biodiesel dalam reaktor jet bubble column berhasil dilakukan. Hal ini terjadi karena reaktor ini berhasil mempertemukan reaktan minyak yang sangat viskos dengan reaktan metanol melalui pembentukan gelembung di dalam reaktor. Terbentuknya gelembung ini akan semakin

Universitas Indonesia

memperbesar luas kontak antara masing-masing reaktan sehingga probabilitas terjadinya reaksi akan semakin besar. Selain itu masalah viskositas minyak yang tinggi sehingga menyulitkan berlangsungnya reaksi juga dapat diatasi.

Pembentukan gelembung di dalam reaktor diakibatkan oleh tumbukan jet berkecepatan tinggi yang menabrak cairan stagnan. Dengan kecepatan jet yang tinggi, maka momentum yang dimiliki *jet* yang ditransfer ke dalam cairan stagnan semakin besar sehingga membentuk gradien kecepatan di dekat permukaan. Hal ini menyebabkan peningkatan *viscous shear* dan *normal stress* yang cenderung menarik cairan yang dekat permukaan menuju ke bagian dalam sehingga terbentuk meniskus di sekitarnya. Ketika sudut kontak mencapai 180° , suatu lapisan udara ikut terbawa ke dalam cairan stagnan. Bagian bawah dari lapisan tersebut akan berosilasi hingga akhirnya pecah menjadi gelembung-gelembung. Ilustrasi tersebut dapat terlihat pada gambar 4.3 berikut.



Gambar 4.12. Pembentukan Gelembung pada Reaktor Jet Bubble Column : (a-d) Menunjukkan Urutan Dari Fenomena Yang Terjadi (Wijaya, 2009).

Gelembung yang terbentuk mengandung reaktan metanol yang akan terdispersi ke dalam reaktan minyak sehingga reaksi akan lebih mudah berlangsung. Gelembung-gelembung ini akan semakin memperbesar luas kontak

antara reaktan minyak dan metanol. Semakin banyak gelembung yang terbentuk, maka keberlangsungan reaksi akan semakin baik. Tumbukan yang besar akibat tenaga jet tadi juga mengatasi problem tingginya viskositas minyak karena lapisan minyak dapat terbelah dan memberi kesempatan metanol untuk bereaksi dengan minyak tersebut. Tumbukan yang besar juga menyebabkan energi kinetik yang ditransfer sangat besar dan akan meningkatkan interaksi antar molekul reaktan sehingga reaksi antar reaktan dapat berlangsung.

Selain itu, ketika pembentukan gelembung terjadi seperti terlihat pada gambar, terbentuk pusaran arus eddy yang terbentuk di samping gelembung. Hal ini terjadi akibat adanya gangguan tumbukan jet terhadap cairan stagnan. Arus eddy ini menyebabkan terjadinya perputaran secara otomatis di sepanjang reaktor dan semakin mendukung terjadinya reaksi sintesis biodiesel pada reaktor jet bubble column.

Penggunaan suhu yang rendah ini pada reaktor ini menghasilkan keuntungan lain. Suhu operasi umum yang digunakan, yaitu sebesar 60°C , sangat dekat dengan titik didih reaktan metanol. Hal ini sangat rawan menyebabkan adanya penguapan reaktan metanol yang tentu sangat merugikan. Sementara dengan suhu operasi yang rendah pada reaktor jet bubble column, kemungkinan metanol yang teruapkan menjadi hilang karena suhu operasinya yang jauh di bawah titik didih metanol, yaitu sebesar 30°C .

Beberapa penelitian lain menggunakan reaktor *batch* berpengaduk memberikan yield yang lebih rendah pada kondisi rasio mol metanol-minyak yang sama dan pada tekanan serta suhu ambient. Sintesis biodiesel dari minyak sawit menggunakan katalis abu tandan kosong sawit menghasilkan yield biodiesel sebesar 58,89% pada suhu 30°C dengan kecepatan pengadukan sebesar 2000 rpm (Asna, et al, 2008). Sintesis biodiesel dari minyak kedelai menggunakan peralatan serupa memberikan hasil yield biodiesel sebesar 48% pada suhu 30°C dengan kecepatan pengadukan 600 rpm (Noeriddini, et al, 1997). Sementara sintesis biodiesel menggunakan reaktor jet bubble column pada suhu 30°C dan tekanan ambient memberikan hasil yield sebesar 83%. Hal ini memperlihatkan bahwa penggunaan reaktor yang berbeda akan memberikan yield biodiesel yang berbeda pula walaupun pada kondisi suhu dan tekanan yang sama.

Walaupun suhu yang digunakan dalam proses ini cukup rendah, namun reaksi tetap dapat berlangsung dengan menghasilkan yield yang cukup besar karena diimbangi oleh energi tumbukan yang sangat besar. Hal ini dapat terlihat pada persamaan Arrhenius, yaitu :

$$k = A \times e^{\frac{-E}{RT}}$$

k = laju reaksi

A = faktor tumbukan

E = energi aktivasi

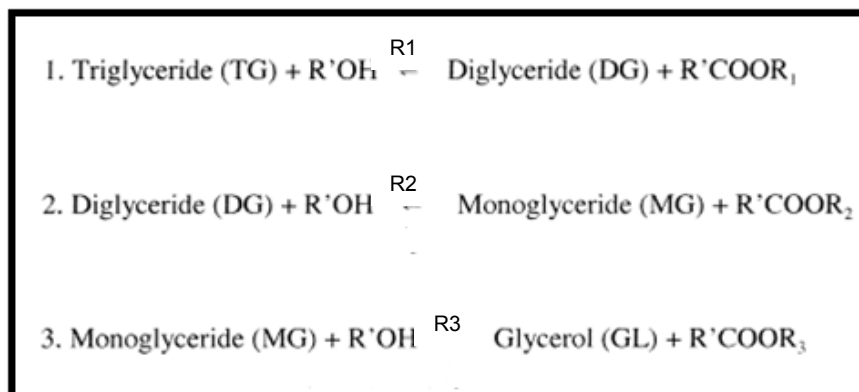
R = konstanta

T = temperatur

Rendahnya temperatur reaksi yang digunakan dalam proses ini, yaitu 30°C lebih rendah dari suhu reaksi pada proses komersial sebesar 60°C. Adanya penurunan faktor suhu ini terjadi secara eksponensial berdasarkan persamaan Arrhenius di atas. Namun dalam reaktor ini reaksi dapat tetap berlangsung meskipun ada penurunan suhu. Hal ini diimbangi oleh faktor tumbukan (A) yang meningkat sangat besar akibat adanya penggunaan tenaga jet dalam reaktor jet bubble column. Faktor tumbukan ini naik sedemikian besarnya sehingga mengimbangi penurunan suhu reaksi.

4.11 Perbandingan Rute Reaksi Transesterifikasi Secara Katalitik dan Non-Katalitik

Mekanisme reaksi transesterifikasi dalam proses pembuatan biodiesel melalui tiga tahapan, yaitu reaksi trigliserida dengan metanol membentuk digliserida dan metil ester, kemudian digliserida bereaksi dengan metanol lain membentuk monogliserida dan metil ester, dan terakhir monogliserida bereaksi dengan metanol membentuk gliserol dan metil ester. Tahapan tersebut dapat digambarkan sebagai berikut (Ma, et al.1999).



Gambar 4.13. Reaksi transesterifikasi minyak nabati dengan metanol untuk sintesis biodiesel (Ma, et al. 1999).

Berdasarkan gambar 4.9, terlihat bahwa tetap terjadi pembentukan digliserida dan monogliserida walaupun dalam jumlah kecil pada reaksi sintesis biodiesel secara katalitik. Begitupun halnya yang terlihat pada gambar 4.10, tetap terjadi pembentukan digliserida dan monogliserida pada reaksi non-katalitik. Hal ini memperlihatkan bahwa baik reaksi katalitik maupun non-katalitik tetap melalui rute reaksi yang sama, yaitu seperti yang telah diterangkan di atas. Reaktan metanol menyerang gugus ester pada trigliserida secara bertahap (satu per satu) dan tidak secara bersamaan terhadap ketiga gugus tersebut sehingga terjadi pembentukan digliserida dan monogliserida terlebih dulu. Namun jumlah monogliserida dan digliserida akan selalu kecil jumlahnya karena terus terkonversi lagi menjadi metil ester dan gliserol.

Walaupun pada reaksi katalitik dan non-katalitik melalui rute reaksi yang sama, namun tetap memiliki beberapa perbedaan. Berdasarkan gambar 4.6 dan 4.7, terlihat bahwa konversi produk trigliserida antara reaksi katalitik dan non-katalitik menunjukkan pola yang hampir mirip. Besar konversi trigliserida yang dihasilkan antara kedua kondisi tersebut relatif tidak jauh berbeda. Sementara berdasarkan gambar 4.9 dan 4.10, terlihat bahwa setelah melalui waktu reaksi yang sama, yield biodiesel pada reaksi katalitik lebih besar dari reaksi non-katalitik.

Hal ini memperlihatkan bahwa pada saat awal reaksi ketika trigliserida dikonversi menjadi digliserida (tahapan reaksi yang pertama), kinerja dari reaktor

jet bubble column lebih dominan daripada kinerja katalis. Hal ini terlihat dari hasil reaksi non-katalitik yang tetap menunjukkan tingginya konversi walaupun tidak menggunakan katalis. Reaktor jet bubble column sangat berperan dalam tahapan reaksi pertama ini karena mampu menghasilkan tumbukan yang sangat besar sehingga membelah reaktan trigliserida dan mengatasi tingginya viskositas minyak.

Sementara itu, laju reaksi pembentukan biodiesel pada reaksi katalitik lebih besar dari reaksi non-katalitik terlihat dari yield reaksi katalitik yang lebih besar meskipun konversi produk relatif sama. Hal ini dipengaruhi keberadaan katalis yang terlihat lebih berperan dalam tahapan reaksi kedua dan ketiga pada sintesis biodiesel. Katalis KOH yang dicampurkan terlebih dulu dengan metanol akan membentuk metoksida yang jauh lebih reaktif daripada metanol dalam menyerang gugus ester pada trigliserida sehingga reaksi katalitik berlangsung lebih cepat. Penggunaan katalis ini menurunkan faktor energi aktivasi seperti yang terdapat pada persamaan Arrhenius yang telah disebutkan sebelumnya. Penurunan energi aktivasi akan memperbesar laju reaksi secara keseluruhan.

Terlihat pula dari hasil analisa HPLC pada reaksi non-katalitik banyak menunjukkan peak-peak pada daerah antara trigliserida dan digliserida. Hal ini semakin menunjukkan bahwa kinerja reaktor lebih dominan ketika mengkonversi trigliserida pada tahap pertama, namun setelah itu sangat lambat dalam melakukan reaksi tahap kedua dan ketiga sehingga peran katalis lebih dominan di dalam hal menghasilkan biodiesel dan gliserol sebagai produk yang diinginkan.

Selain itu, terlihat pula dari gambar 4.6 hingga 4.11 bahwa profil laju reaksi awalnya berlangsung lambat kemudian naik secara cukup signifikan menjelang pertengahan waktu reaksi. Hal ini disebabkan masih tingginya tingkat kekentalan reaktan minyak pada saat awal reaksi dan diperlukan waktu bagi reaktan metanol untuk tersebar dan bereaksi dengan minyak (Leung, 2010). Lambatnya laju reaksi di awal ini menunjukkan perlu waktu untuk menghilangkan tahanan perpindahan massa akibat kekentalan reaktan minyak yang digunakan.

Terlihat pula dari gambar 4.9 dan 4.10 bahwa secara umum jumlah digliserida yang terbentuk lebih banyak daripada monogliserida sepanjang proses reaksi. Hal ini menunjukkan laju reaksi pembentukan digliserida (R1) lebih besar

daripada laju reaksi pembentukan monogliserida (R2). Sehingga dalam gambar 4.9 dan 4.10 tersebut terlihat terdapat sejumlah digliserida yang belum bereaksi karena tertahan akibat proses lanjutannya, yaitu reaksi pembentukan monogliserida, berlangsung lebih lambat.



BAB 5

KESIMPULAN

11.1. Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari hasil penelitian ini adalah:

1. Reaktor jet bubble column mampu menghasilkan biodiesel dari bahan baku minyak sawit baik secara katalitik maupun non katalitik. Pada reaksi katalitik dengan rasio mol metanol minyak 6:1, yield biodiesel yang dihasilkan adalah 85% setelah waktu reaksi 30 menit. Pada reaksi non-katalitik memberikan hasil yield yang lebih rendah.
2. Hasil reaksi sintesis biodiesel dengan rasio mol yang lebih rendah, yaitu rasio mol 5:1, 4:1 dan 3:1 juga berhasil dilakukan secara katalitik dengan rentang yield mulai dari 75% hingga 83% setelah reaksi berlangsung selama 30 menit.
3. Reaktor jet bubble column ini mampu menghasilkan biodiesel dengan waktu yang lebih cepat dan memiliki keunggulan lain dari segi peralatannya. Reaktor ini tidak memerlukan pengaduk dan pemanas sehingga berlangsung pada tekanan dan suhu ruangan sehingga jauh lebih sederhana.

5.2. Saran

Kualitas biodiesel yang dihasilkan dari reaktor jet bubble column ini belum memiliki kualitas yang sangat baik jika ditinjau dari beberapa parameter seperti kadar air dan indeks setananya. Sehingga pengembangan dari peralatan ini sangat diperlukan mengingat potensi dan keunggulannya sebagai alat yang sederhana.

DAFTAR REFERENSI

- Anonim. (2007). Teknologi Berikan Nilai Tambah Kelapa Sawit. www.technologyindonesia.com (Diakses tanggal 20 Oktober 2009).
- Benjumea P.; Agudelo J.; Agudelo A. Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends. *Fuel* 87: 2069–2075; 2008.
- Bergeyk, Van. & Liedekerken, J. (1981). *Teknologi Proses*. Jakarta: Bhrata Karya Aksara.
- Bondioli P.; Gasparoli A.; Bella L. D.; Tagliabue S.; Toso G. Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 105: 35–741; 2003.
- Bryan R. Moser. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *Plant* (2009) 45:229–266.
- Chiu C. W.; Schumacher L. G.; Suppes G. J. Impact of cold flow improvers on soybean biodiesel blend. *Biomass. Bionerg.* 27: 485–491; 2004.
- Choo, Yuen May.; Basiron, Yusuf. (1994). “*Production of Palm Oil Metil Esters dan Its Use as Diesel Substitute*”. Palm Oil Research Institute of Malaysia (PORIM).
- De Oliveira E.; Quirino R. L.; Suarez P. A. Z.; Prado A. G. S. Heats of combustion of biofuels obtained by pyrolysis and by transesterification and of biofuel/diesel blends. *Thermochim. Acta* 450: 87–90; 2006.
- Drajat, Bambang. (2008). *Biodiesel : Energi Terbarukan Ramah Lingkungan*. Warta Penelitian dan Pengembangan Pertanian Vol. 30, No. 4.
- Dunn, R. O.; Shcokley, M. W.; Bagby, M. O. Winterized methyl esters from soybean oil: an alternative diesel fuel with improved low temperature properties. *SAE Tech Pap Ser* 1997-01-971682; 1997.
- Fangrui Ma, Milford A. Hanna. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* 70 (1999) 1±15.
- Foglia T. A.; Nelson L. A.; Dunn R. O.; Marmer W. N. Lowtemperature properties of alkyl esters of tallow and grease. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 74: 951–955; 1997.

- Goering, C.E., Campion, R.N., Schwab, A.W., Pryde, E.H., 1982b. In vegetable oil fuels, proceedings of the international conference on plant and vegetable oils as fuels, Fargo, North Dakota. American Society of Agricultural Engineers, St Joseph, MI 4, 279±286.
- Hancok J.; Bubalik M.; Beck A.; Baladincz J. Development of multifunctional additives based on vegetable oils for high quality diesel and biodiesel. Chem. Eng. Res. Des. 86: 793–799; 2008.
- Haryanto, Bode. (2002). *Bahan Bakar Alternatif Biodiesel*. skripsi sarjana. Jakarta: Fakultas Teknik Universitas Sumatera Utara
- Ide, Mitsuharu. *et al.* (2001). *Mass Transfer Characteristics in Gas Bubble Dispersed Phase Generated by Plunging Jet Containing Small Solute Bubbles*. J. Chem. Eng. Sci., 56, hal. 6225 – 6231.
- Ito, Akira. *et al.* (2000). *Maximum Penetration Depth of Air Bubbles Entrained by Vertical Liquid Jet*. J. Chem. Eng., Japan, vol. 33, No. 6, hal. 898 – 900.
- Joelianingsih, *et al.* (2008). *Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: A kinetic study*. Science Direct, Renewable Energy 33, hal 1629 – 1626.
- Kerschbaum S.; Rinke G.; Schubert K. Winterization of biodiesel by micro process engineering. Fuel 87: 2590–2597; 2008.
- Knothe G. “Designer” biodiesel: optimizing fatty ester composition to improve fuel properties. Energ. Fuel 22: 1358–1364; 2008.
- Lee I.; Johnson L. A.; Hammond E. G. Use of branched-chain esters to reduce the crystallization temperature of biodiesel. J. Am. Oil Chem. Soc. 72: 1155–1160; 1995.
- Lee, S. & Tsui, P. (1998). *Succeed at Gas/Liquid Contacting*. Journal American Institute of Chemical Engineering.
- Leung, Dennis, *et al.* (2010). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Elsevier.
- Liu, G. & Evans, G. (1998). *Gas entrainment and gas holdup in a confined plunging liquid jet reactor*. Journal Multiphase Newcastle.

- Loh S. K.; Chew S. M.; Choo Y. M. Oxidative stability and storage behavior of fatty acid methyl esters derived from used palm oil. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83: 947–952; 2006.
- Mittelbach M.; Schober S. The influence of antioxidants on the oxidation stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 80: 817–823; 2003.
- Mittlebach, M.; Remschmidt, Claudia. (2004). “*Biodiesel The Comprehensive Handbook*”. Vienna: Boersedruck Ges.m.bH.
- Moser, Bryan. 2009. “*Biodiesel production, properties, and feedstocks*”. In *Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant* (2009) 45:229–266.
- Paulson, N. D.; Ginder, R. G. The growth and direction of the biodiesel industry. Working Paper 07-WP 448, Center for Agricultural and Rural Development, Iowa State University; 2007.
- Pryde, E.H., 1984. Vegetable oils as fuel alternatives – symposium overview. *JAOCS* 61, 1609±1610.
- Retka-Schill S. Walking a tightrope. *Biodiesel. Mag.* 53: 64–70; 2008.
- Royal Dutch Shell. *Shell Energy Scenarios to 2050*. Amsterdam : Shell International BV. 2008
- Schwab, A.W., Bagby, M.O., Freedman, B., 1987. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. *Fuel* 66, 1372±1378.
- Sern C. H.; May C. Y.; Zakaria Z.; Daik R.; Foon C. S. The effect of polymers and surfactants on the pour point of palm oil methyl esters. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 109: 440–444; 2007.
- Soerawidjaja, Tatang H. (2006). “*Fondasi-Fondasi Ilmiah dan Keteknikan dari Teknologi Pembuatan Biodiesel*”. Handout Seminar Nasional “Biodiesel Sebagai Energi Alternatif Masa Depan” UGM Yogyakarta.
- Sommerfeld, M. & Broder, D. (2009). *Analysis of Hydrodynamics and Microstructure in a Bubble Column by Planar Shadow Image Velocimetry*. *Ind. Eng. Chem. Res.*48, 330–340.
- Soriano N. U. Jr.; Migo V. P.; Sato K.; Matsumura M. Ozonized vegetable oil as pour point depressant for neat biodiesel. *Fuel* 85:25–31; 2006.

- Soriano N. U.; Migo V. P.; Sato K.; Matsumura M. Crystallization behavior of neat biodiesel and biodiesel treated with ozonized vegetable oil. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 107: 689–696; 2005.
- Suarna, Endang. (2004). *Analisis Pemanfaatan Biodiesel Terhadap Sistem Penyediaan Energi*. Jakarta : Ditjen Migas.
- Sun, Juan. 2008. *Synthesis of Biodiesel in Capillary Microreactor*. *J. Ind. Eng. Chem. Res.* 47. hal 1398 – 1403.
- Tang H.; Wang A.; Salley S. O.; Ng K. Y. S. The effect of natural and synthetic antioxidants on the oxidative stability of biodiesel. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85: 373–382; 2008.
- Waghmare, Y. *et al.* (2009). *Bubble Size Distribution for A Bubble Column Reactor Undergoing Forced Oscillation*. *Ind. Eng. Chem. Res.* 48, 1786–1796.
- Wijaya, V. (2008). *Formulasi Model Empirik dan Uji Kinerja Kolom Gelembung Pancaran Untuk Absorpsi CO₂*. skripsi sarjana. Jakarta: Fakultas Teknik Universitas Indonesia
- Wu W. H.; Foglia T. A.; Marmor W. N.; Dunn R. O.; Goering C. E.; Briggs T. E. Low-temperature property and engine performance evaluation of ethyl and isopropyl esters of tallow and grease. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 75: 1173–1177; 1998.
- Yamazaki, R. *et al.* (2007). *Noncatalytic Alcoholysis of Oil for Biodiesel Fuel Production by a Semi Batch Process*. *Japan Journal Of Food*
- Ziejewski, M., Kaufman, K.R., Schwab, A.W., Pryde, E.H., 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. *JAACS* 61, 1620±1626.
- Ziejewski, M.Z., Kaufman, K.R., Pratt, G.L., 1983. In: *Vegetable oil as diesel fuel*, USDA, Agric. Rev. Man., ARM-NC-28, pp. 106± 111.

LAMPIRAN

Lampiran 1 (Pengukuran Densitas)

Seluruh sampel diukur massa dan volumenya kemudian dimasukkan ke dalam persamaan densitas berikut ini.

$$\text{densitas } \left(\frac{g}{mL}\right) = \frac{\text{massa biodiesel}}{\text{volume biodiese}}$$

1. Reaksi Katalitik

- Sebelum Pencucian

| Rasio mol | Sebelum pencucian | | |
|-------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| | Massa Sampel (gram) | Volume Sampel (mL) | Massa Jenis (gram/mL) |
| rasio 6 : 1 | 8.85 | 10 | 0.885 |
| rasio 5 : 1 | 8.8 | 10 | 0.88 |
| rasio 4 : 1 | 8.82 | 10 | 0.882 |
| rasio 3 : 1 | 8.88 | 10 | 0.888 |

- Sesudah Pencucian

| Rasio mol | Sesudah Pencucian | | |
|-------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| | Massa Sampel (gram) | Volume Sampel (mL) | Massa Jenis (gram/mL) |
| rasio 6 : 1 | 8.9589 | 10 | 0.89589 |
| rasio 5 : 1 | 8.9076 | 10 | 0.89076 |
| rasio 4 : 1 | 8.909 | 10 | 0.8909 |
| rasio 3 : 1 | 8.9033 | 10 | 0.89033 |

2. Reaksi Non-Katalitik

- Sebelum Pencucian

| Rasio mol | Sebelum Pencucian | | |
|-------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| | Massa Sampel (gram) | Volume Sampel (mL) | Massa Jenis (gram/mL) |
| rasio 6 : 1 | 9.16 | 10 | 0.916 |
| rasio 5 : 1 | 9.15 | 10 | 0.915 |

- Sesudah Pencucian

| Rasio mol | Sesudah Pencucian | | |
|-------------|---------------------|--------------------|-----------------------|
| | Massa Sampel (gram) | Volume Sampel (mL) | Massa Jenis (gram/mL) |
| rasio 6 : 1 | 9.2631 | 10 | 0.92631 |
| rasio 5 : 1 | 9.2203 | 10 | 0.92203 |

Lampiran 2 (Pengukuran Kadar Air)

Kadar air pada sampel diukur dengan menghitung selisih kadar air sebelum pemanasan dan sesudah pemanasan kemudian dibandingkan dengan massa sampel awal. Massa air pada tabel di bawah ini sudah merupakan selisih antara massa air sebelum dan sesudah pemanasan.

- Reaksi Katalitik

| Rasio mol | Massa Sampel (gram) | Massa air (mg) | Massa air (gram) | Kadar Air (mg/gr sampel) | Kadar Air (%) |
|-------------|---------------------|----------------|------------------|--------------------------|---------------|
| rasio 6 : 1 | 5.084 | 28.15 | 0.02815 | 5.53698 | 0.553697876 |
| rasio 5 : 1 | 5.128 | 26.6 | 0.0266 | 5.18721 | 0.518720749 |
| rasio 4 : 1 | 5.0848 | 27.3 | 0.0273 | 5.36894 | 0.536894273 |
| rasio 3 : 1 | 5.0469 | 23.1 | 0.0231 | 4.57707 | 0.457706711 |

- Reaksi Non-Katalitik

| Rasio mol | Massa Sampel (gram) | Massa air (mg) | Massa air (gram) | Kadar Air (mg/gr sampel) | Kadar Air (%) |
|-------------|---------------------|----------------|------------------|--------------------------|---------------|
| rasio 6 : 1 | 5.119 | 22.6 | 0.0226 | 4.41492479 | 0.441492479 |
| rasio 5 : 1 | 5.2624 | 19.4 | 0.0194 | 3.68653086 | 0.368653086 |

Lampiran 3 (Pengukuran Bilangan Asam)

Pengukuran ini menggunakan persamaan berikut

$$\text{bilangan asam (mg KOH/mg sampel)} = \frac{\text{Normalitas KOH} \times \text{volume titran KOH} \times \text{MR KOH}}{\text{massa sampel}}$$

- Reaksi Katalitik

| Rasio mol | Massa Sampel (gram) | volume titran KOH (mL) | Normalitas KOH (N) | Bilangan Asam (mg KOH/g minyak) |
|-----------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Rasio 6:1 | 10.325 | 0.8 | 0.1 | 0.434673123 |
| Rasio 5:1 | 10.754 | 1 | 0.1 | 0.521666357 |
| rasio 4:1 | 10.53 | 1.1 | 0.1 | 0.586039886 |
| rasio 3:1 | 10.25 | 1.1 | 0.1 | 0.60204878 |

- Reaksi Non-Katalitik

| Rasio mol | Massa Sampel (gram) | volume titran KOH (mL) | Normalitas KOH (N) | Bilangan Asam (mg KOH/g minyak) |
|-----------|---------------------|------------------------|--------------------|---------------------------------|
| Rasio 6:1 | 10 | 0.8 | 0.1 | 0.4488 |
| Rasio 5:1 | 10 | 0.6 | 0.1 | 0.3366 |

Lampiran 4 (Perhitungan Konversi dan Yield)

Faktor Kalibrasi HPLC

| senyawa | faktor kalibrasi |
|---------------|------------------|
| metil ester | 0.0000288 |
| monogliserida | 0.0000004 |
| digliserida | 0.0000050 |
| trigliserida | 0.0000037 |

1. Perhitungan Konversi Trigliserida

$$\text{Persamaan : } \% \text{ konversi trigliserida} = \frac{\text{Luas Area } t=0 - \text{Luas Area } t=t}{\text{Luas Area } t=0} \times 100\%$$

A. Katalitik

| Sampel | Luas Area trigliserida | % konversi trigliserida |
|---|------------------------|-------------------------|
| Sampel A = katalitik 6 : 1 t = 0 menit | 5739529 | 0 |
| Sampel B = katalitik 6 : 1 t = 20 menit | 4790406 | 43.29651115 |
| Sampel C = katalitik 6 : 1 t = 30 menit | 864376 | 89.76847998 |
| Sampel D = katalitik 6 : 1 t = 50 menit | 873120 | 89.66497825 |
| Sampel I = katalitik 5 : 1 t = 30 menit | 939858 | 88.87500817 |
| Sampel J = katalitik 4 : 1 t = 30 menit | 95090 | 98.87443053 |
| Sampel K = katalitik 3 : 1 t = 30 menit | 1413189 | 83.27224317 |

B. Non – Katalitik

| Sampel | Luas Area | % konversi trigliserida |
|--|-----------|-------------------------|
| Sampel E = non-katalitik 6:1 t = 0 menit | 5893809 | 0 |
| Sampel F = non-katalitik 6:1 t = 20 menit | 4867270 | 17.4172424 |
| Sampel G = non-katalitik 6:1 t = 30 menit | 500261 | 91.35846988 |
| Sampel H = non-katalitik 6:1 t = 50 menit | 810820 | 86.24200655 |

2. Perhitungan Yield Biodiesel

$$\text{Persamaan : } \% \text{ yield biodiesel} = \frac{C_{B, t=t}}{C_{T, t=0}} \times 100\%$$

A. Katalitik

| Sampel | Luas Area Biodiesel | Faktor Kalibrasi Biodiesel | Konsentrasi Biodiesel (mg/L) | Konsentrasi trigliserida (mg/L) | yield biodiesel (%) |
|---|---------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Sampel A = katalitik 6 : 1 t = 0 menit | 0 | 0.0000288 | 0 | 31.19799699 | 0 |
| Sampel B = katalitik 6 : 1 t = 20 menit | 395345 | 0.0000288 | 11.38492684 | 31.19799699 | 36.49249292 |
| Sampel C = katalitik 6 : 1 t = 30 menit | 912385 | 0.0000288 | 26.27435904 | 31.19799699 | 84.21809596 |
| Sampel D = katalitik 6 : 1 t = 50 menit | 859709 | 0.0000288 | 24.7574247 | 31.19799699 | 79.35581477 |
| Sampel I = katalitik 5 : 1 t = 30 menit | 204899 | 0.0000288 | 59.00568174 | 31.19799699 | 80.14680881 |
| Sampel J = katalitik 4 : 1 t = 30 menit | 859911 | 0.0000288 | 24.76324179 | 31.19799699 | 79.37446047 |
| Sampel K = katalitik 3 : 1 t = 30 menit | 202697 | 0.0000288 | 58.37164834 | 31.19799699 | 79.28560779 |

Keterangan :

Konsentrasi Biodiesel (mg/L) = Luas area biodiesel x faktor kalibrasi biodiesel

Konsentrasi Trigliserida = Luas area trigliserida x faktor kalibrasi trigliserida

| Sampel | Luas Area Trigliserida (t = 0) | Faktor Kalibrasi trigliserida | Konsentrasi trigliserida (mg/L) |
|---|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Sampel A = katalitik 6 : 1 t = 0 menit | 8448168 | 0.00000369 | 31.19799699 |
| Sampel B = katalitik 6 : 1 t = 20 menit | 8448168 | 0.00000369 | 31.19799699 |
| Sampel C = katalitik 6 : 1 t = 30 menit | 8448168 | 0.00000369 | 31.19799699 |
| Sampel D = katalitik 6 : 1 t = 50 menit | 8448168 | 0.00000369 | 31.19799699 |
| Sampel I = katalitik 5 : 1 t = 30 menit | 6770342 | 0.00000369 | 31.19799699 |
| Sampel J = katalitik 4 : 1 t = 30 menit | 8448168 | 0.00000369 | 31.19799699 |
| Sampel K = katalitik 3 : 1 t = 30 menit | 6697499 | 0.00000369 | 31.19799699 |

B. Non-Katalitik

| Sampel | Luas Area Biodiesel | Faktor Kalibrasi Biodiesel | Konsentrasi Biodiesel (mg/L) | Konsentrasi trigliserida (mg/L) | yield biodiesel (%) |
|---|---------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|---------------------|
| Sampel E = non-katalitik 6:1 t = 0 menit | 0 | 0.0000288 | 0 | 21.76507799 | 0 |
| Sampel F = non-katalitik 6:1 t = 20 menit | 0 | 0.0000288 | 0 | 21.76507799 | 0 |
| Sampel G = non-katalitik 6:1 t = 30 menit | 271457 | 0.0000288 | 7.817268677 | 21.76507799 | 35.91656634 |
| Sampel H = non-katalitik 6:1 t = 50 menit | 562675 | 0.0000288 | 16.20360371 | 21.76507799 | 74.4477172 |

Keterangan :

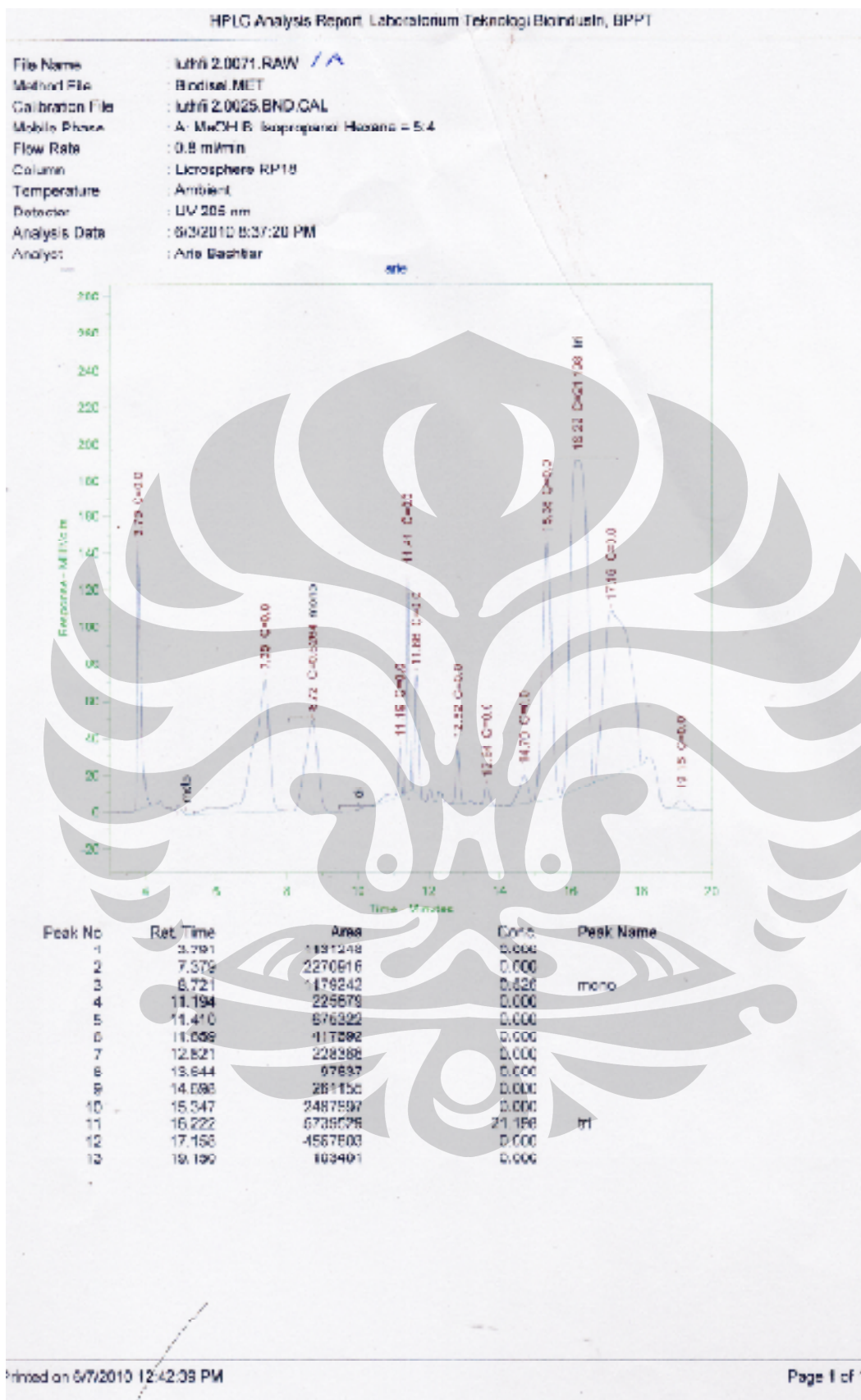
Konsentrasi Biodiesel (mg/L) = Luas area biodiesel x faktor kalibrasi biodiesel

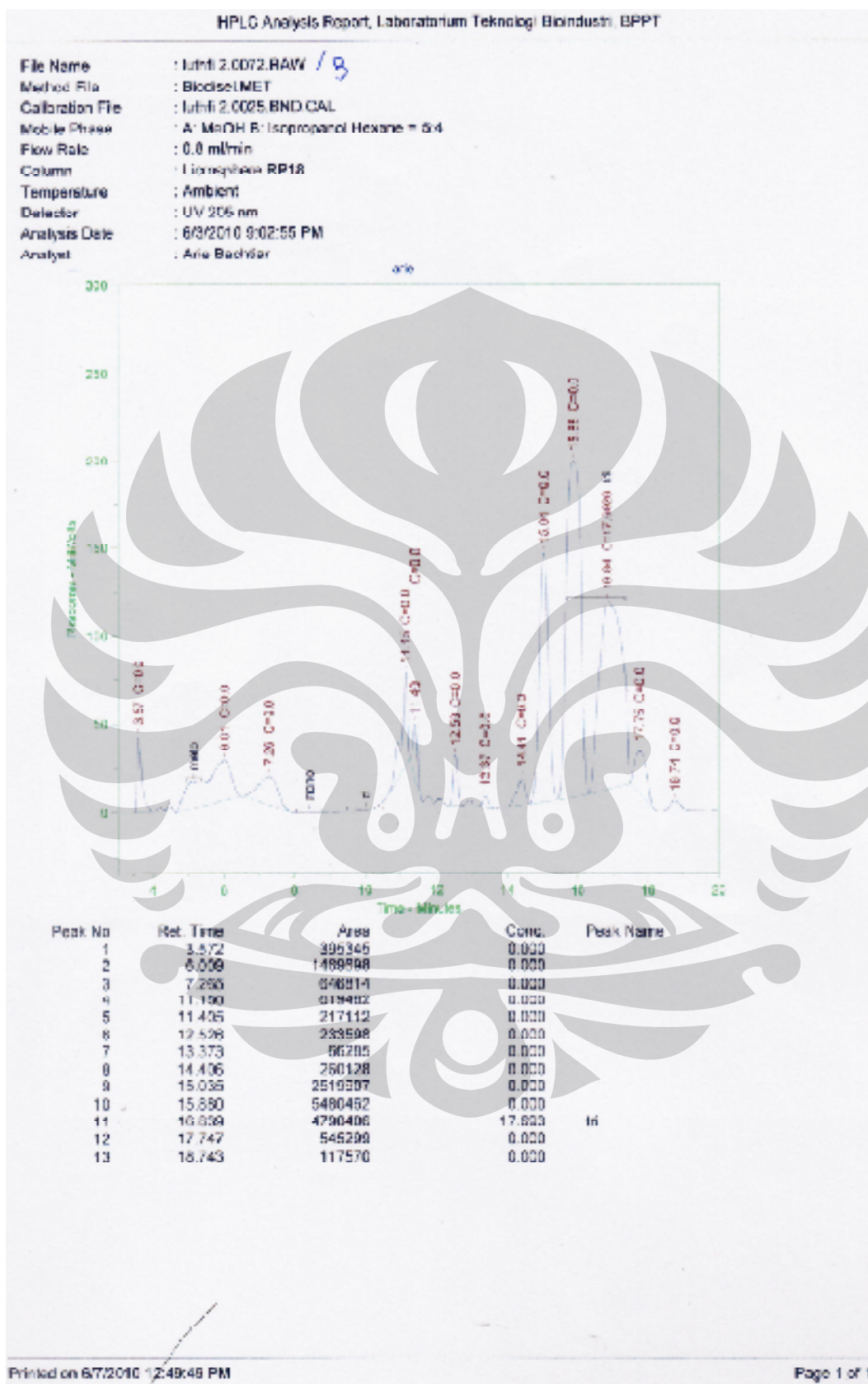
Konsentrasi Trigliserida = Luas area trigliserida x faktor kalibrasi trigliserida

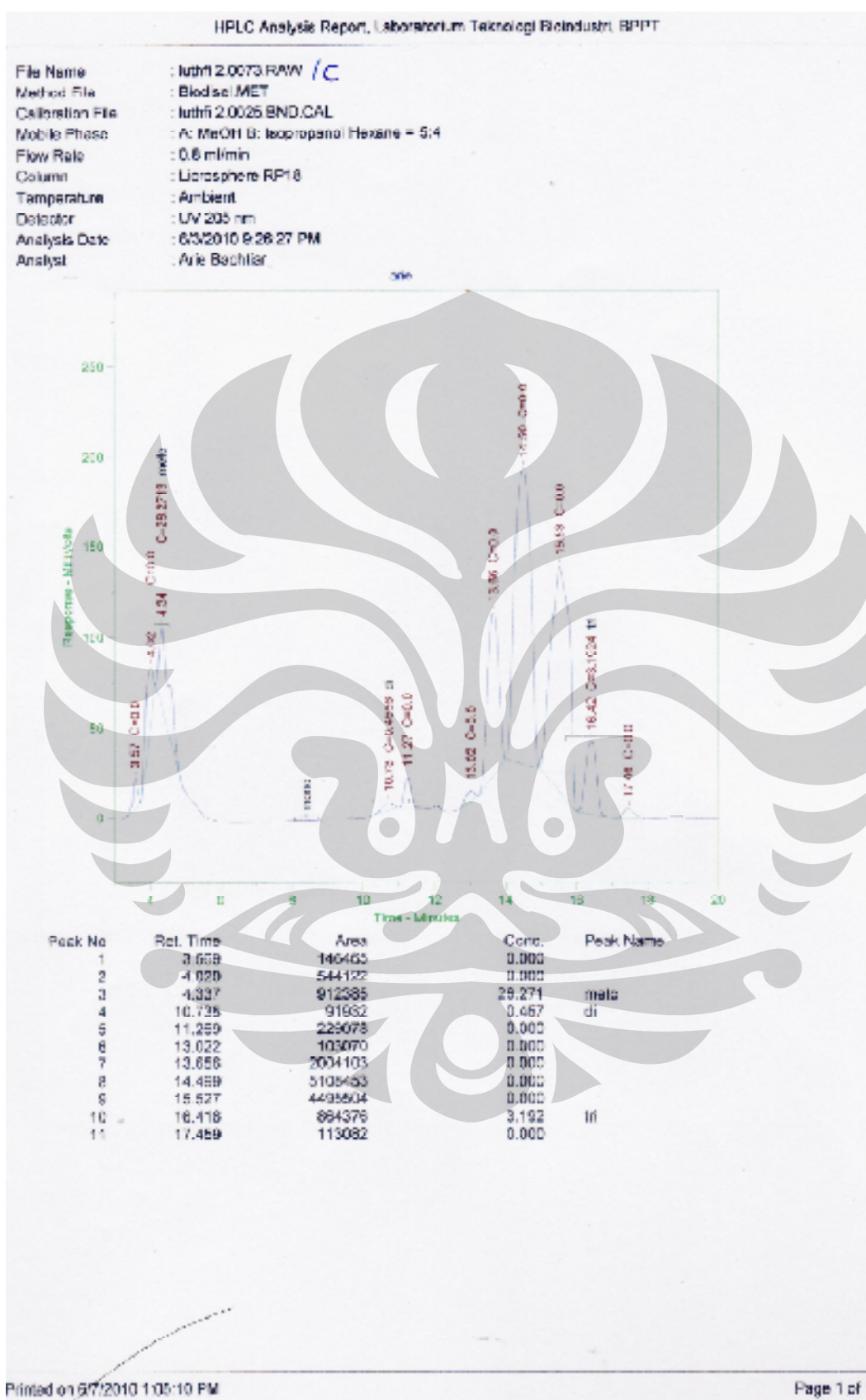
| Sampel | Luas Area Trigliserida (t = 0) | Faktor Kalibrasi trigliserida | Konsentrasi trigliserida (mg/L) |
|---|--------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| Sampel E = non-katalitik 6:1 t = 0 menit | 5893809 | 0.00000369 | 21.76507799 |
| Sampel F = non-katalitik 6:1 t = 20 menit | 5893809 | 0.00000369 | 21.76507799 |
| Sampel G = non-katalitik 6:1 t = 30 menit | 5893809 | 0.00000369 | 21.76507799 |
| Sampel H = non-katalitik 6:1 t = 50 menit | 5893809 | 0.00000369 | 21.76507799 |

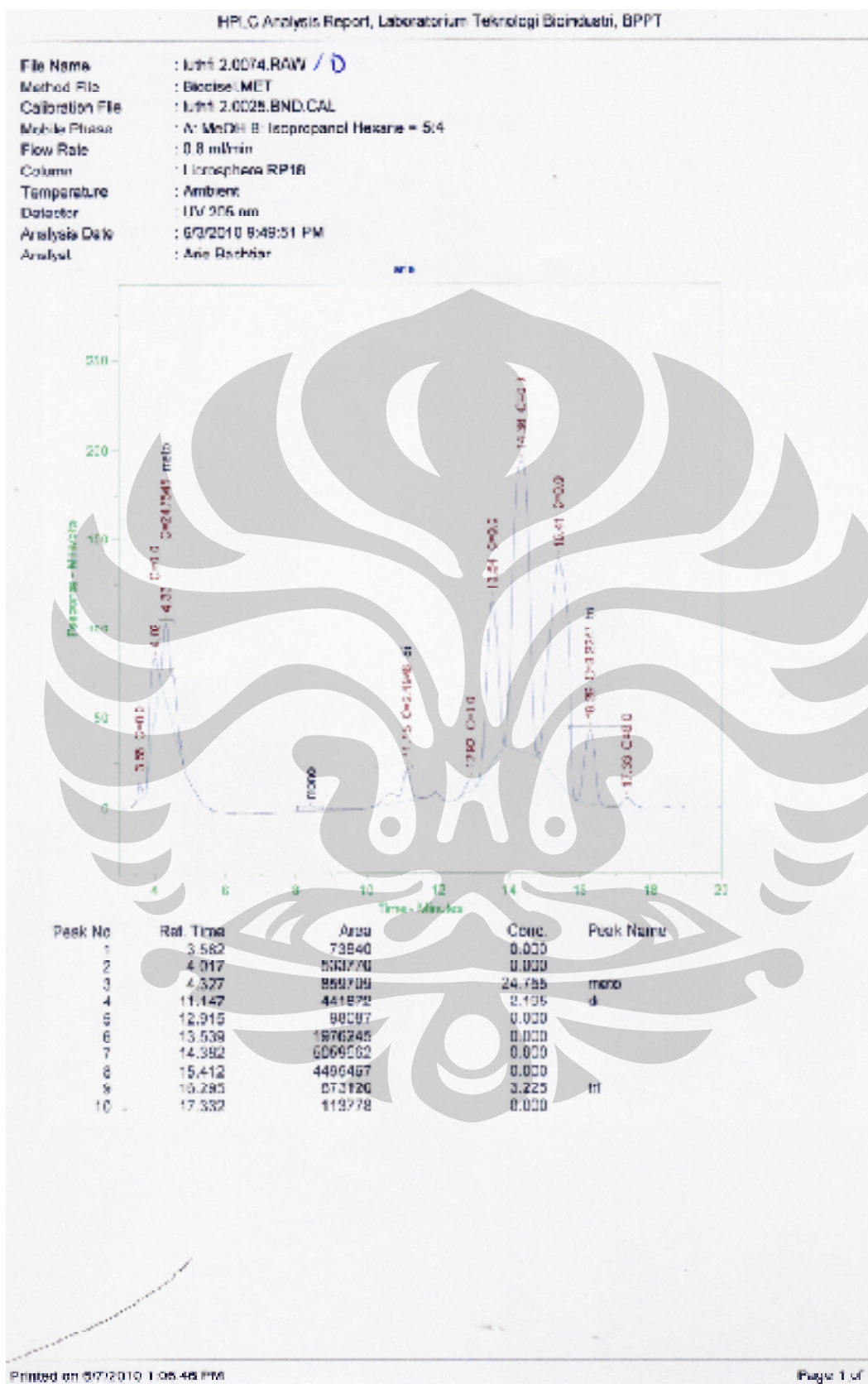
Lampiran 5 (Foto-foto Penelitian)**Lampiran 6 (Data HPLC)**

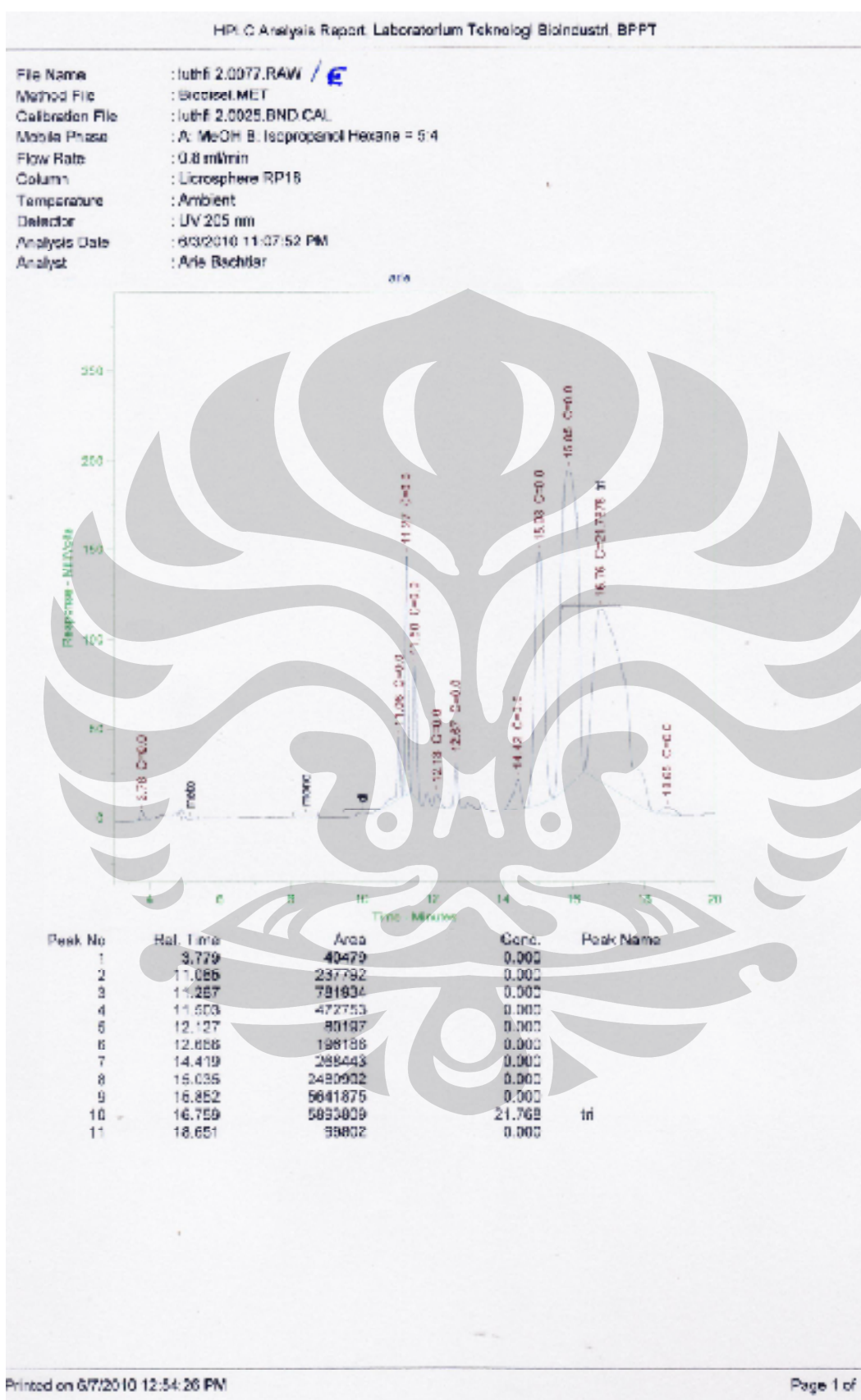


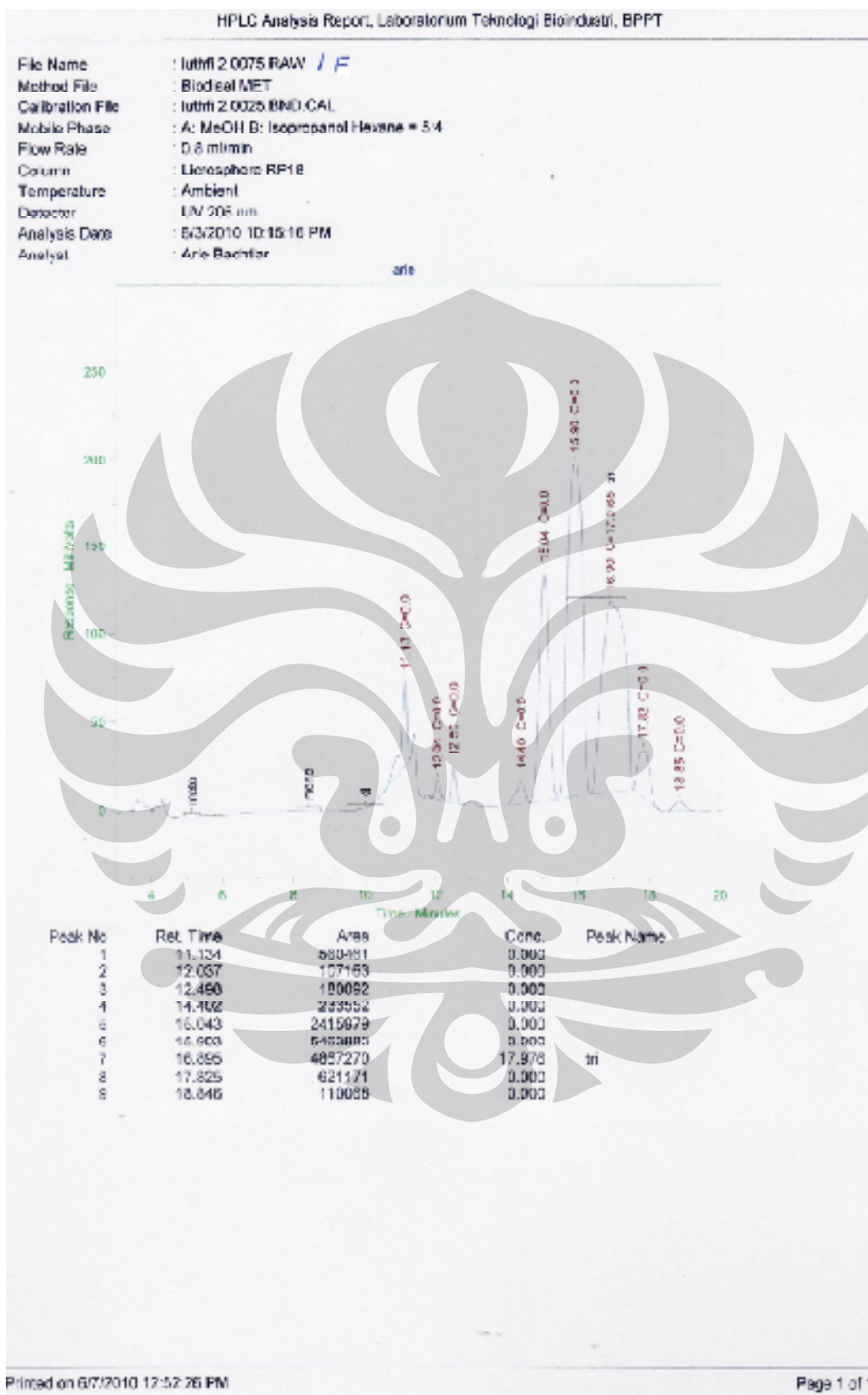







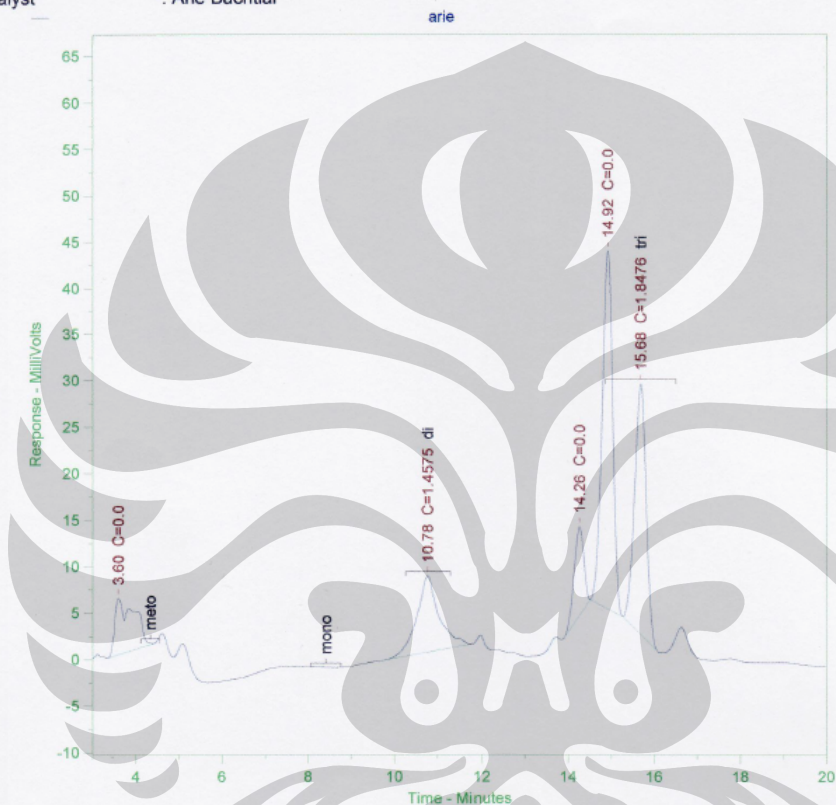




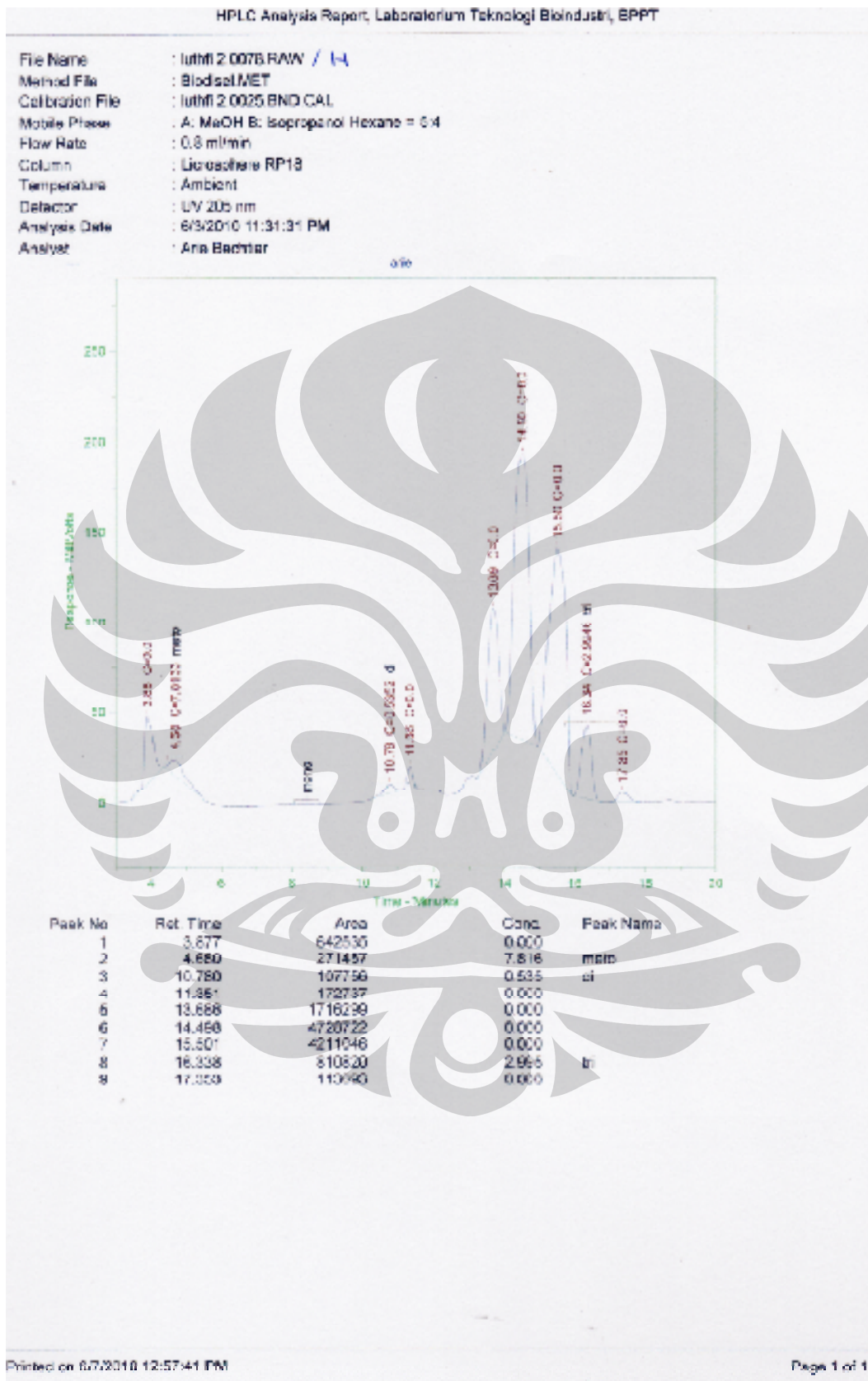


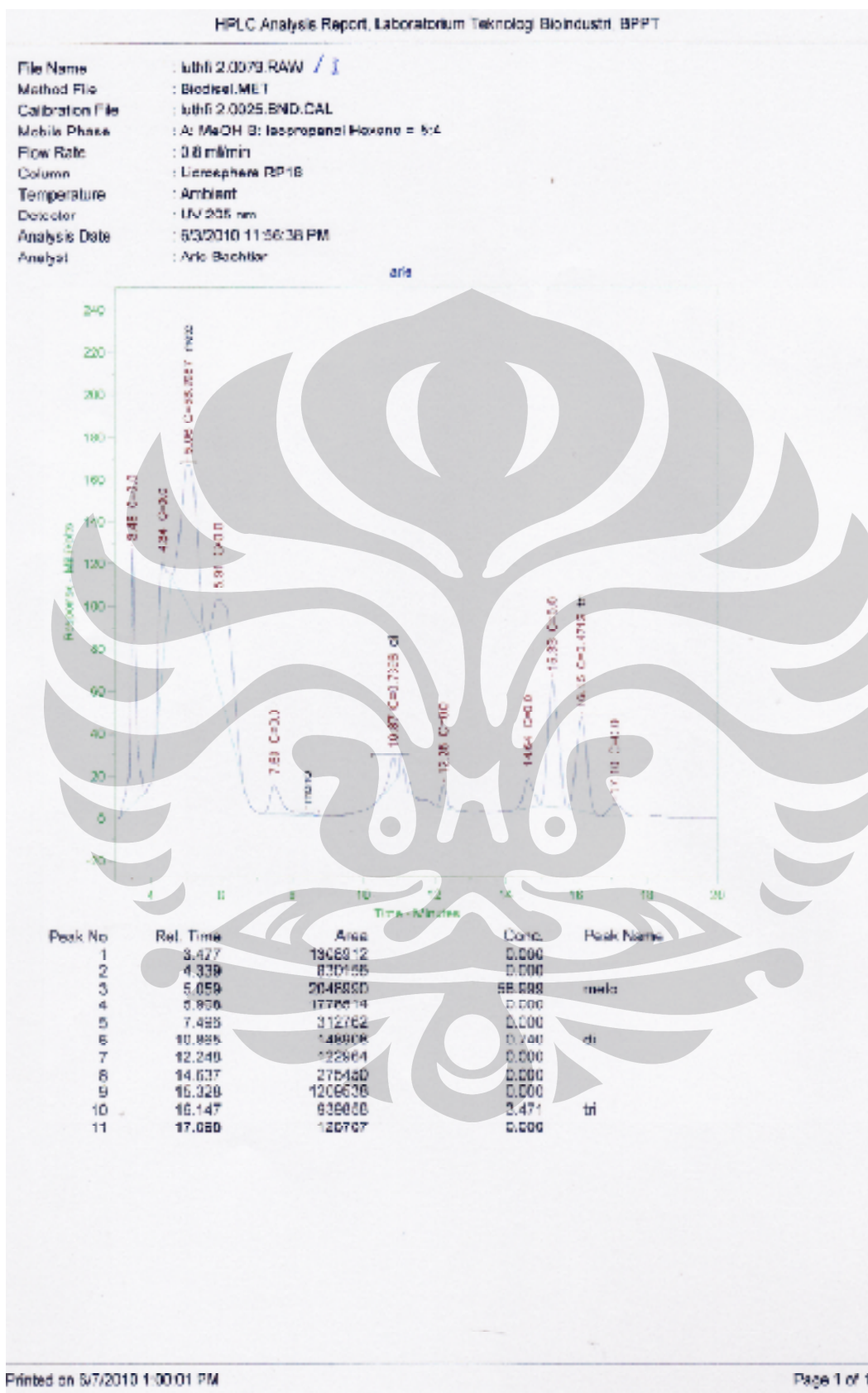
HPLC Analysis Report, Laboratorium Teknologi Bioindustri, BPPT

File Name : luthfi 2.0076.RAW / 
 Method File : Biodisel.MET
 Calibration File : luthfi 2.0025.BND.CAL
 Mobile Phase : A: MeOH B: Isopropanol Hexane = 5:4
 Flow Rate : 0.8 ml/min
 Column : Licrosphere RP18
 Temperature : Ambient
 Detector : UV 205 nm
 Analysis Date : 6/3/2010 10:39:44 PM
 Analyst : Arie Bachtiar



| Peak No | Ret. Time | Area | Conc. | Peak Name |
|---------|-----------|--------|-------|-----------|
| 1 | 3.595 | 185317 | 0.000 | |
| 2 | 10.776 | 293458 | 1.457 | di |
| 3 | 14.263 | 149952 | 0.000 | |
| 4 | 14.924 | 658062 | 0.000 | |
| 5 | 15.684 | 500261 | 1.848 | tri |

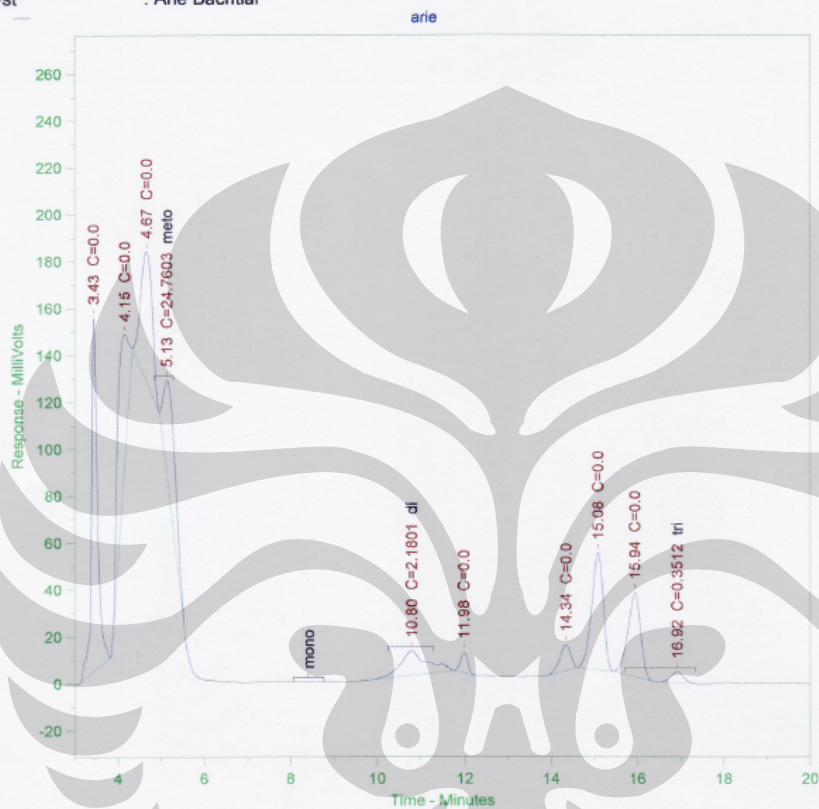






HPLC Analysis Report, Laboratorium Teknologi Bioindustri, BPPT

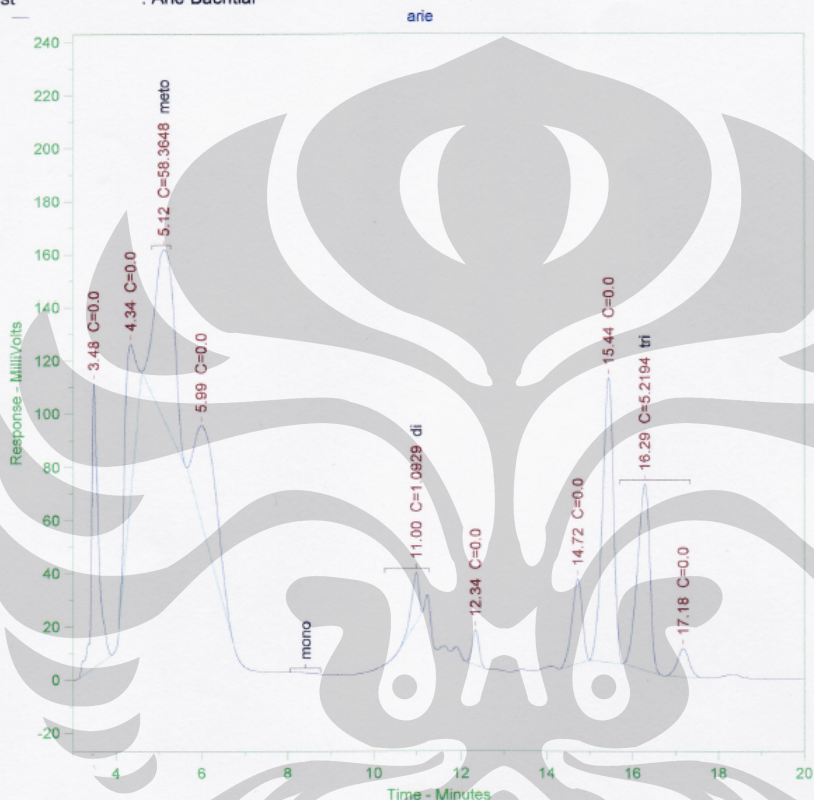
File Name : luthfi 2.0080.RAW / 3
 Method File : Biodiesel.MET
 Calibration File : luthfi 2.0025.BND.CAL
 Mobile Phase : A: MeOH B: Isopropanol Hexane = 5:4
 Flow Rate : 0.8 ml/min
 Column : Licosphere RP18
 Temperature : Ambient
 Detector : UV 205 nm
 Analysis Date : 6/4/2010 12:21:04 AM
 Analyst : Arie Bachtiar



| Peak No | Ret. Time | Area | Conc. | Peak Name |
|---------|-----------|---------|--------|-----------|
| 1 | 3.433 | 1455106 | 0.000 | |
| 2 | 4.153 | 1115645 | 0.000 | |
| 3 | 4.666 | 1036036 | 0.000 | |
| 4 | 5.133 | 859911 | 24.760 | meto |
| 5 | 10.801 | 438960 | 2.180 | di |
| 6 | 11.978 | 103888 | 0.000 | |
| 7 | 14.342 | 189732 | 0.000 | |
| 8 | 15.082 | 940833 | 0.000 | |
| 9 | 15.938 | 728341 | 0.000 | |
| 10 | 16.922 | 95090 | 0.351 | tri |

HPLC Analysis Report, Laboratorium Teknologi Bioindustri, BPPT

File Name : luthfi 2.0081.RAW / K
 Method File : Biodisel.MET
 Calibration File : luthfi 2.0025.BND.CAL
 Mobile Phase : A: MeOH B: Isopropanol Hexane = 5:4
 Flow Rate : 0.8 ml/min
 Column : Licrosphere RP18
 Temperature : Ambient
 Detector : UV 205 nm
 Analysis Date : 6/4/2010 12:46:09 AM
 Analyst : Arie Bachtiar



| Peak No | Ret. Time | Area | Conc. | Peak Name |
|---------|-----------|---------|--------|-----------|
| 1 | 3.484 | 1196015 | 0.000 | |
| 2 | 4.344 | 1032897 | 0.000 | |
| 3 | 5.123 | 2026973 | 58.365 | meto |
| 4 | 5.985 | 1418940 | 0.000 | |
| 5 | 10.996 | 220048 | 1.093 | di |
| 6 | 12.342 | 145184 | 0.000 | |
| 7 | 14.721 | 530473 | 0.000 | |
| 8 | 15.440 | 1913318 | 0.000 | |
| 9 | 16.289 | 1413189 | 5.219 | tri |
| 10 | 17.178 | 203575 | 0.000 | |



