



UNIVERSITAS INDONESIA

**SINTESIS *BIO-OIL* SETARA SOLAR MELALUI PIROLISIS
FASA CAIR MINYAK JARAK**

TESIS

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Magister Teknik

**SUGIARTI
0806423236**

**FAKULTAS TEKNIK UNIVERSITAS INDONESIA
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2010**

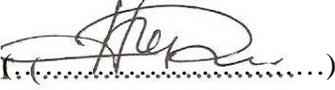
HALAMAN PENGESAHAN

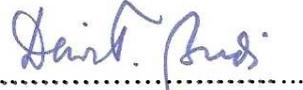
Tesis ini diajukan oleh :
Nama : Sugiarti
NPM : 0806423236
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Tesis : Sintesis *Bio-oil* Setara Solar Melalui Pirolisis
Fasa Cair Minyak Jarak

Telah berhasil dipertahankan di hadapan dewan penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Magister Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M.Eng. ()

Pembimbing II : Ir. Bambang Heru Susanto, MT. ()

Penguji I : Ir. Dewi Tristantini, MT, PhD. ()

Penguji II : Ir. Sukirno, M.Eng. ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 6 Juli 2010

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, puji syukur saya panjatkan kepada Allah SWT, Rabb sekalian alam, karena atas berkat dan rahmatNya, saya dapat menyelesaikan tesis ini. Penulisan tesis ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Magister Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan tesis ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan tesis ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Prof. Dr. Ir. M. Nasikin, M. Eng., selaku dosen pembimbing I yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini;
2. Ir. Bambang Heru Susanto, MT., selaku dosen pembimbing II yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan tesis ini;
3. Mama dan Bapak Sudarto tercinta yang telah memberikan doa, bantuan moral dan material. Maafin enti yang masih belum bisa membuat mama dan bapak bangga;
4. Juariah, SS, MA & Dr. Agus Sukarto Wismogroho, M.Eng dan Susana, Sst.FT & Agus Hendra Wahyudi, ST, MT., terima kasih atas doa, tausiah, omelan (^_^), arahan, bantuan moral dan material yang mba dan mas beri untuk enti. Hanya Allah yang dapat membalas semuanya;
5. Abdul Wahab Dinarto, Ahmad Sugiarto, Fathin Abdurrahman, Shofia Abidaturrahimmah dan Aisyah Muthmainnah tersayang, maafin mba/bule' ade yang jarak main sama kalian. Senyum kalian adalah obat terampuh saat suntuk dalam pengerjaan Tesis ini;
6. Seseorang yang dipikirkan Allah untuk menjadi 'teman sehatiku' kelak, yang sekarang entah berada dimana. Semoga Allah berkenan menyatukan kita dengan cara yang baik, benar dan bersih;

7. Hilda Novianty, SPi&Suratno, SSi, Ruiza Sapasila, Amd.Kebid.&Weddy Vitrian, SE., Ratna Suminar, SH., dr.Okny Asril Syah Noer&dr.Hanny Astuti, Fendi Libardi, ST, terima kasih telah menjadi sahabatku selama hampir 11 tahun. Semoga persahabatan ini hingga ke syurgaNya.
8. Bu Iin Marlina&Bpk Ahmad Chudori, serta saudara – saudaraku tersayang, terima kasih atas doa, perhatian dan semangat yang senantiasa diberikan. Hanya Allah yang dapat membalas segalanya.
9. Nofi Rahmawati, ARS., mba Indragini, mba Aryani Adami, Prolessara Prasodjo, Yasir Sulaeman Kuweir, Pujiyanto, pak Imam Wahyudi, pak Susalit Setyo Wibowo, pak Joddy AL, Darmansyah dan mas Ari, teman – teman seperjuangan Program Pascasarjana Teknik Kimia UI Angkatan 2008. Terimakasih atas semuanya. Hanya Allah yang dapat membalas semuanya.
10. Mba Elfi dan mba Indar, terima kasih atas bantuan dan jurnalnya. Semoga Allah membalas semua kebaikan mba;
11. Kang Jajat, Mang Ijal, Mas Eko, Mas Taufik, Mas Heri dan semua yang telah banyak membantu dalam masa penelitian hingga penulisan tesis ini. Terima kasih atas bantuannya. Hanya Allah yang dapat membalasnya.
12. Nurrotul Fajriyah, S.Farm, Apt, Meila Merawati, S.Farm, Apt dan teman – teman kost wisma Amaliyah, terima kasih atas semuanya. Semoga Allah membalas semuanya.

Akhir kata, saya berharap Allah SWT berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga tesis ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu pengetahuan.

Depok, 6 Juli 2010

Penulis

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

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

Nama : Sugiarti
NPM : 0806423236
Program Studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik Universitas Indonesia
Jenis karya : Tesis

demikian 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 Bio – oil Setara Solar Melalui Pirolisis Fasa Cair Minyak Jarak 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.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 6 Juli 2010

Yang menyatakan


(Sugiarti)

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINILITAS	iii
LEMBAR PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI TUGAS AKHIR	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR	xi
DAFTAR TABEL	xii
DAFTAR LAMPIRAN	xiii
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	3
1.4 Batasan Masalah	3
1.5 Hipotesa	3
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Minyak Nabati	4
2.2 Jarak Pagar	6
2.3 Solar	7
2.4 <i>Bio-oil</i>	8
2.4.1 <i>Dilution</i>	9
2.4.2 <i>Microemulsion</i>	9
2.4.3 <i>Transesterifikasi</i>	10
2.4.4 <i>Pirolisis</i>	10
2.4.5 <i>Beberapa Penelitian Mengenai Pirolisis</i>	11
2.5 Karakteristik Bahan Bakar	17
2.5.1 <i>Densitas</i>	17
2.5.2 <i>Viskositas</i>	17
2.5.3 <i>Angka Setana</i>	18
2.6 <i>Kinetika Reaksi</i>	18
BAB 3. METODE PENELITIAN	22
3.1 Rancangan Percobaan	22
3.2 Diagram Alir Penelitian	23
3.3 Prosedur Percobaan.....	24
3.3.1 Tahap Persiapan Bahan Baku (Minyak Jarak).....	24
3.3.2 Tahap Persiapan Reaktor	24
3.3.3 Tahap Pirolisis	24
3.3.4 Tahap Analisis Produk.....	26
3.3.4.1 Penentuan Densitas (ASTM D 1298).....	26
3.3.4.2 Penentuan Viskositas (ASTM D 445).....	27
3.3.4.3 Analisis Angka Setana	27

3.3.4.4 Analisis FTIR.....	28
3.3.4.5 Analisis GCMS	28
3.4 Tahap Pengolahan Data	28
3.4.1 Penentuan Densitas	28
3.4.2 Penentuan Viskositas	29
3.4.3 Penentuan Angka Setana.....	29
3.4.4 Analisis FTIR.....	29
3.4.5 Analisis GC - MS.....	30
3.4.6 Konversi Fraksi Solar	30
3.4.7 Kinetika Reaksi	30
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN.....	33
4.1 Analisis Penelitian	33
4.1.1 Sifat Fisik dan Kimia Minyak Jarak	33
4.1.2 Konversi	36
4.2 Analisis Produk Pirolisis.....	41
4.2.1 Densitas dan Viskositas Bio-oil	41
4.2.1 Analisis Angka Setana	44
4.3 Analisis Komponen Penyusun <i>Bio-oil</i>	44
4.3.1 Analisis FTIR.....	44
4.3.2 Analisis GC – MS	50
4.4 Kinetika Reaksi	51
4.5 Penentuan Suhu dan Waktu Pirolisis Optimum.....	55
BAB 5. KESIMPULAN	59
DAFTAR REFERENSI.....	61

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Sifat Fisik Beberapa Minyak Nabati dan Minyak Fosil	5
Tabel 2.2 Komposisi Asam Lemak dalam <i>Jatropha Oil</i> dan <i>Palm Oil</i>	6
Tabel 2.3 Sifat Fisik dan Kimia Minyak Jarak (<i>Jatropha curcas</i>)	7
Tabel 2.4 Karakteristik solar Indonesia	8
Tabel 2.5 Spektrum FTIR ikatan antar atom dalam minyak jarak dan <i>bio-oil</i>	12
Tabel 2.6 Viskositas <i>bio-oil</i>	13
Tabel 2.7 Perbandingan sifat fisik dan kimia solar standar Brazil dengan <i>bio-oil</i> yang dihasilkan dari pirolisis	13
Tabel 2.8 Komposisi produk gas dari pirolisis tanaman <i>rapseed</i>	14
Tabel 2.9 Hasil analisis GC – MS produk cair dari pirolisis tanaman <i>rapseed</i>	15
Tabel 2.10 Hasil analisis komposisi produk padat dari pirolisis tanaman <i>rapseed</i>	16
Tabel 2.11 Komposisi minyak jarak	20
Tabel 4.1 Tabel perbandingan antara sifat fisik dan kimia minyak jarak dengan solar	34
Tabel 4.2 Perbandingan komposisi minyak jarak dan solar komersial.....	35
Tabel 4.3 Konversi Pirolisis Minyak Jarak.....	37
Tabel 4.4 Densitas <i>bio-oil</i>	41
Tabel 4.5 Viskositas <i>bio-oil</i>	42
Tabel 4.6 Data analisis angka setana pada solar, minyak jarak	44
Tabel 4.7 Spektrum FTIR ikatan antar atom dalam minyak jarak dan <i>bio-oil</i>	49
Tabel 4.8 Data analisis GC – MS minyak jarak dan <i>bio-oil</i>	51
Tabel 4.9 Harga konstanta laju reaksi (k) dan orde reaksi (n)	54
Tabel 4.10 Tabel A dan E_A	55

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Reaksi Transesterifikasi	10
Gambar 2.2 Kemungkinan Fenomena Reaksi Pirolisis.....	11
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	23
Gambar 3.2 Skema Alat Pada Reaksi Pirolisis Minyak Jarak	25
Gambar 3.3 Diagram Alir Pengolahan Data Kinetika Reaksi	32
Gambar 4.1 Grafik perbandingan antara waktu pirolisis dan konversi pirolisis.....	37
Gambar 4.2 Mekanisme Perengkahan Trigliserida.....	38
Gambar 4.3 Mekanisme Reaksi Propagasi Radikal Bebas	39
Gambar 4.4 Mekanisme Reaksi Perengkahan Trigliserida Pada <i>Canola oil</i>	40
Gambar 4.5 Grafik perbandingan antara viskositas dan waktu reaksi.....	43
Gambar 4.6 Spektrum FTIR dari minyak jarak	45
Gambar 4.7 Spektrum FTIR dari <i>bio-oil</i> pada $T = 320^{\circ}\text{C}$	46
Gambar 4.8 Spektrum FTIR dari <i>bio-oil</i> pada $T = 340^{\circ}\text{C}$	46
Gambar 4.9 Spektrum FTIR dari <i>bio-oil</i> pada $T = 360^{\circ}\text{C}$	47
Gambar 4.10 Grafik Hubungan antara $\ln(-r_A)$ Vs $\ln C_A$ pada $T = 320^{\circ}\text{C}$	52
Gambar 4.11 Grafik Hubungan antara $\ln(-r_A)$ Vs $\ln C_A$ pada $T = 340^{\circ}\text{C}$	52
Gambar 4.12 Grafik Hubungan antara $\ln(-r_A)$ Vs $\ln C_A$ pada $T = 360^{\circ}\text{C}$	53
Gambar 4.13 Grafik Hubungan antara $\ln k$ Vs T^{-1}	54
Gambar 4.14 Hubungan antara konversi dan waktu pirolisis	55
Gambar 4.15 Hubungan antara viskositas dan waktu pirolisis pada konversi pirolisis 100%	56
Gambar 4.16 Grafik hubungan antara viskositas dengan suhu pada konversi pirolisis 100%	57

ABSTRAK

Sugiarti NPM 0806423236	Dosen Pembimbing : Prof.Dr.Ir.M.Nasikin, M.Eng.
SINTESIS BIOOIL SETARA SOLAR MELALUI PIROLISIS FASA CAIR MINYAK JARAK	
<p>Salah satu minyak nabati yang potensial untuk dimanfaatkan sebagai bahan bakar alternatif adalah minyak jarak pagar (<i>Jatropha curcas</i>), karena memiliki komponen yang mirip dengan minyak bumi. Minyak jarak tidak dapat dikonsumsi karena beracun, sehingga tidak terjadi kompetisi antara penggunaannya sebagai bahan bakar atau bahan pangan. Namun, minyak jarak memiliki viskositas sepuluh kali lebih tinggi daripada solar, sehingga dibutuhkan metode yang tepat untuk menurunkan viskositasnya.</p> <p>Penelitian sebelumnya menggunakan metode perengkahan <i>thermal</i> pada tekanan 18 bar dengan sistem <i>batch</i>, menunjukkan bahwa hidrokarbon rantai panjang minyak jarak dapat direngkahkan menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek sehingga menghasilkan <i>bio-oil</i> dengan viskositas yang lebih rendah. Namun, viskositas <i>bio-oil</i> tersebut belum setara dengan solar komersial. Di samping itu, tekanan operasi yang tinggi sulit untuk diaplikasikan pada kendaraan bermotor. Agar sesuai dengan sistem yang ada pada kendaraan, maka pada penelitian ini akan dilakukan pirolisis minyak jarak fasa cair secara <i>batch</i> dengan sirkulasi. Pemilihan proses ini dilakukan juga untuk memperoleh kondisi optimum yang diperlukan agar minyak jarak dapat dipirolisis menjadi setara solar.</p> <p>Pirolisis minyak jarak dilakukan dengan menggunakan reaktor dari bahan <i>stainless steel</i> dengan ukuran diameter = 2,44 cm dan tinggi = 20 cm. Suhu reaksi 320, 340 dan 360 °C dan waktu reaksi 3,47; 4,79; 8,56 dan 13,89 menit. Produk yang diperoleh kemudian dianalisis densitas, viskositas, angka setana, FTIR dan GC – MS. Hasil analisis menunjukkan viskositas minyak jarak mengalami penurunan dari 63,3052 cSt₂₉⁰C menjadi 56,4448 s/d 60,9578 cSt₂₉⁰C pada suhu 320°C . Hal ini menandakan bahwa hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak mengalami perengkahan. Selain itu viskositasnya juga mengalami peningkatan pada suhu 340 dan 360°C, yang menandakan telah terjadi reaksi propagasi. Hasil analisis densitas juga menunjukkan tren yang sama. Pada hasil analisis angka setana menunjukkan minyak jarak mengalami peningkatan dari 37 menjadi 41.</p> <p>Pirolisis pada penelitian ini merupakan reaksi orde 2 dengan konstanta laju reaksi 1,74 x 10⁻⁵ s/d 0,0053 min⁻¹ dan energi aktivasi 4,40 x 10⁵ s/d 4,49 x 10⁵ J/grmol. Konversi tertinggi yang dihasilkan adalah sebesar 15,28%. Perhitungan simulasi untuk konversi pirolisis 100% diperoleh pada suhu 320, 340 dan 360°C dengan waktu reaksi berturut-turut 38.48, 35.6 dan 30.65 menit. Viskositas <i>bio-oil</i> yang dihasilkan pada kondisi optimum ini berturut – turut adalah sebesar 34,17;37,16 dan 38,14 cSt₂₇⁰C). Agar viskositas bio-oil yang dihasilkan pada kondisi optimum ini dapat setara dengan solar, maka sebelum masuk ke ruang pembakaran, bio-oil harus mengalami pemanasan awal pada suhu 230 s/d 250°C. Setelah mengalami pemanasan awal, diperoleh <i>bio-oil</i> dengan viskositas berturut – turut 4,7; 5,67 dan 4,29 cSt₂₉⁰C).</p>	
Kata kunci : Minyak Jarak, Bio-oil, Viskositas, Solar, Bahan bakar Alternatif	



ABSTRACT

Sugiarti NPM 0806423236 Departemen Teknik Kimia	Dosen Pembimbing : Prof.Dr.Ir.M.Nasikin, M.Eng.
SYNTHESIS OF BIO-OIL FROM JATROPHA CURCAS TO DIESEL LIKE FUEL THROUGH LIQUID PHASE PYROLYSIS	
<p>One of potential bio oil used for alternative fuel in Indonesia is Jatropha oil (<i>Jatropha curcas</i>), because it has similar components with crude oil. Jatropha oil cannot be consumed because poisonous, therefore no usage competition whether it be used as fuel or food. However, viscosity of jatropha oil is ten times higher than diesel fuel, thence a specific method is required to decrease its viscosity.</p> <p>Previous research was using gas phase - thermal cracking method at high pressure (18 bar) batch system, showed that long chain hydrocarbon of jatropha oil can be cracked into shorter chain hydrocarbon which produced lower viscosity of bio-oil. The viscosity of bio-oil produced has equal grade with commercial diesel fuel if heated up to 100⁰C, but application of high pressure system (18 bar) on vehicle is difficult. In order to achieve the suitable fuel for vehicle application, this research will conduct pyrolysis of liquid phase jatropha oil in batch system with circulation. This process is selected to provide required optimum condition for pyrolysis process in reactor.</p> <p>Pyrolysis process is performed in stainless steel reactor with 2,44 cm diameter and 20 cm height. Reaction is carried out at temperature 320, 340 and 360⁰C within 3.47, 4.79, 8.56 and 13.89 minutes of reaction time. Reaction product will then be analyzed with density, viscosity, cetane number, FTIR and GC – MS. Viscosity product is have decrease from 63.3052 cSt_{29⁰C} to 56.4448 s/d 60.9578 cSt_{29⁰C} in 320⁰C. Its mean the hydrocarbon longchain is cracking. Expect to the viscosity is increase in 340 and 360⁰C, its mean is the radical reaction is begin. Density is the same tren. Cetane number is increase from 37 to 41. The maximum conversion is 15.28% is the required in 320⁰C and 3.47 minutes. To obtained the conversion 100%, pyrolysis in 320, 340 and 360⁰C with time pyrolysis is 38,48; 35,6 and 30,65 minutes. The obtained viscosity in optimum condition is 34,17; 37,16 and 38,14 cSt_(29⁰C). to get the viscosity is diesel like fuel, bio-oil is heated until 250⁰C. after heating, bio-oil viscosity is 4,7; 5,67 and 4,29 cSt_(29⁰C).</p>	
Keyword : <i>Jatropha curcas</i>, Bio-oil, Viskosity, Density, diesel fuel, alternative fuel	

BAB 1 PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pada masa sekarang ini, kebutuhan bahan bakar minyak terus mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya jumlah populasi manusia dan semakin tingginya angka ketergantungan terhadap bahan bakar minyak. Pemenuhan bahan bakar minyak selama ini diperoleh dari minyak bumi yang berbasis fosil. Bahan bakar berbasis fosil ini memiliki kelemahan, yaitu tidak dapat diperbaharui, sehingga lama kelamaan jumlahnya akan habis. Hal ini mendorong para peneliti untuk mencari sumber energi alternatif baru sebagai pengganti bahan bakar fosil yang dapat terus diperbaharui. Bahan bakar alternatif tersebut berasal dari minyak nabati (Djazuli. 2008).

Penggunaan bahan bakar nabati sebenarnya telah lama dilakukan, yaitu sejak Rudolf Diesel menggunakan minyak yang berasal dari kacang-kacangan sebagai bahan bakar pada mesin temuannya (Ballat, dkk. 2008). Hal ini mendorong dilakukannya penelitian terhadap beberapa minyak nabati yang diharapkan dapat menjadi bahan bakar alternatif. Lima dkk, melaporkan bahwa pada reaksi pirolisis minyak kacang kedelai, kelapa sawit dan jarak kaliki menghasilkan *bio-oil* dengan viskositas berturut-turut 3,5 , 2,7 dan 3,7 cSt (Lima, dkk. 2004). Ucar dkk juga melaporkan bahwa pada suhu 500⁰C, pirolisis tanaman *rapseed* menghasilkan produk gas (yang terdiri dari CO₂, CO, C₁ – C₇ dan H₂S) dan cair (yang terdiri dari hidrokarbon C₄-C₁₉) (Ucar, dkk. 2008). Selain itu, Doll dkk juga melaporkan bahwa pirolisis minyak kedelai menghasilkan produk dengan viskositas 4,5 mm²/s dimana viskositas ini setara dengan viskositas biodiesel yang diperoleh dengan cara transesterifikasi, yaitu 4,1 mm²/s (Doll, dkk. 2008).

Penelitian-penelitian tersebut membuktikan bahwa banyak tumbuhan yang dapat dikonversi menjadi bahan bakar nabati dengan kualitas yang setara bahan bakar fosil, salah satunya yaitu tanaman jarak pagar. Minyak jarak pagar diketahui mengandung komponen kimia berupa hidrokarbon rantai panjang yang terdiri dari trigliserida dengan komposisi asam lemak yang bervariasi. Kandungan hidrokarbon rantai panjang pada minyak jarak pagar mirip dengan yang terdapat

pada minyak bumi. Hal ini menunjukkan bahwa minyak jarak pagar memiliki potensi sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar fosil. Disamping itu, tanaman jarak pagar tidak memiliki fungsi sebagai bahan pangan, sehingga penggunaannya sebagai bahan baku untuk membuat bahan bakar dapat dioptimalkan.

Penggunaan jarak pagar sebagai sumber energi diantaranya yaitu sebagai bahan bakar padat (briket), bahan bakar gas, yaitu berupa CH_4 (Pambudi, 2008) dan juga sebagai pengganti minyak tanah untuk rumah tangga dan sebagai *biodiesel* (Achten, dkk. 1998). Meskipun memiliki cukup banyak kelebihan, minyak jarak pagar juga memiliki kelemahan, yaitu pada suhu 30°C viskositasnya mencapai 37 – 54,8 cSt atau sekitar 10 kali lebih tinggi dari viskositas solar yang hanya 2 – 5 cSt (Achten, dkk. 1998). Viskositas yang cukup tinggi ini membuat minyak jarak pagar sulit untuk diaplikasikan langsung pada kendaraan.

Salah satu upaya untuk mengatasi masalah tersebut, telah dilaporkan oleh Nurrochmah dkk yang melakukan perengkahan *thermal* minyak jarak dengan fasa gas (Rohmah, dkk. 2007). Dilaporkan bahwa hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak pagar terengkah menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek, sehingga menghasilkan *bio-oil* dengan viskositas yang lebih rendah. Namun, viskositas *bio-oil* ini baru setara dengan solar komersial apabila *bio-oil* dipanaskan sampai 100°C . Disamping viskositas *bio-oil* yang dihasilkan belum setara dengan solar, sistem reaksi yang digunakan adalah sistem *batch* fasa gas dengan tekanan operasi yang tinggi (18 bar) sulit untuk diaplikasikan pada kendaraan.

Sistem yang ada pada kendaraan adalah sistem kontinyu fasa cair, oleh karena itu, pada penelitian ini direncanakan sistem pirolisis minyak jarak fasa cair dengan sirkulasi yang mirip dengan kondisi di kendaraan bermotor. Disamping itu, sistem ini juga dipilih untuk memperoleh kondisi yang optimum dalam mengkonversi minyak jarak agar menjadi setara dengan solar.

1.2 Rumusan Masalah

Rumusan masalah dari penelitian ini adalah mengetahui kinerja proses pirolisis fasa cair sistem *batch* dengan sirkulasi dalam konversi minyak jarak pagar (*Jatropha curcas*) agar karakteristiknya menjadi setara dengan solar komersial. Karakteristik yang dimaksud terutama adalah viskositas dan densitas.

1.3 Tujuan Penelitian

1. Memperoleh *bio-oil* yang setara solar dari pirolisis minyak jarak pagar.
2. Mendapatkan kinetika reaksi pirolisis.
3. Mendapatkan kondisi operasi optimum (suhu dan waktu) untuk memperoleh konversi tertinggi pada pirolisis fasa cair minyak jarak.

1.4 Batasan Masalah

1. Bahan baku yang digunakan adalah minyak jarak pagar (*Jatropha curcas*).
2. Produk yang dihasilkan, setara dengan solar komersial, yaitu dapat dilihat dari densitas, viskositas, angka setana, FTIR dan GC-MS.

1.5 Hipotesa

Hipotesa dari penelitian ini adalah pirolisis fasa cair dapat merengkah hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak pagar (*Jatropha curcas*) menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek

BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Nabati

Minyak nabati merupakan minyak yang diperoleh dari tumbuhan. Berdasarkan struktur kimianya, minyak nabati dapat digolongkan sebagai berikut (Prihandana, 2007) :

1. Golongan jenuh
 - yaitu minyak nabati yang tidak memiliki ikatan rangkap
 - misal asam stearat ($C_{17}H_{35}COOH$)
2. Golongan monoolefinik
 - yaitu minyak nabati yang memiliki 1 ikatan rangkap
 - misal asam oleat ($C_{17}H_{33}COOH$)
3. Golongan poliolefinik
 - memiliki 2 ikatan rangkap atau lebih
 - misal asam linoleat ($C_{17}H_{31}COOH$) dan asam linolenat ($C_{17}H_{29}COOH$)

Yang dapat dimanfaatkan dari minyak nabati dapat berupa *crude oil* (yang diperoleh langsung dari pengepresan bahan baku tanpa proses lanjut) atau dapat juga berupa *biodiesel*, yaitu *crude oil* yang sudah melalui berbagai tahapan proses. Minyak nabati diketahui dapat digunakan sebagai bahan baku pembuat bahan bakar nabati (BBN).

Bahan bakar nabati adalah semua jenis bahan bakar, baik berupa padatan, cair maupun gas yang dihasilkan dari tumbuhan. Oleh karena itu, bahan bakar nabati dapat berupa biodiesel, bioetanol, dan minyak – bio (minyak nabati murni).

Bahan bakar nabati menawarkan kemungkinan memproduksi energi tanpa meningkatkan kadar karbon di atmosfer, karena berbagai tanaman yang digunakan untuk memproduksi bahan bakar nabati tersebut dapat mengurangi kadar karbondioksida di atmosfer, tidak seperti bahan bakar fosil yang mengembalikan karbon yang tersimpan di bawah permukaan tanah selama jutaan tahun ke udara. Dengan demikian, bahan bakar nabati lebih bersifat karbon netral. Penggunaan bahan bakar nabati juga dapat mengurangi ketergantungan pada minyak bumi serta meningkatkan keamanan energi (Ucar, dkk. 2008).

Ada banyak tanaman yang dapat dijadikan sumber bahan baku untuk bahan bakar nabati. Perbedaan dalam memilih tanaman penghasil BBN salah satunya berdasarkan nilai – nilai bakar hasil minyaknya, yang parameternya dapat berupa : titik bakar, kekentalan (viskositas), nilai kalori dan lainnya (Hambali, dkk. 2007).

Tabel 2.1 Sifat fisik beberapa minyak nabati dan minyak fosil

Jenis Minyak	Titik Bakar (°C)	Kekentalan ($10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$)	Angka Iodine	Saponification value	Nilai kalori (MJ/Kg)
Jarak pagar	340	75,7	103	198	39,65
Kelapa	270 - 300	51,9	10,4	268	37,54
Kelapa sawit	314	88,6	54,2	199,1	39,54
Minyak Lobak	317	97,7	98,6	174,7	40,56
Bunga matahari	316	65,8	132	190	39,81
Minyak Tanah	50 – 55	2,2	-	-	43,50
Minyak solar	55	2 – 8	-	-	45

Dari tabel 2.1 di atas, diketahui bahwa minyak nabati memiliki nilai kalor yang setara dengan bahan bakar fosil, sehingga berpotensi sebagai bahan bakar alternative. Disamping itu, minyak nabati mengandung komponen kimia berupa struktur hidrokarbon rantai panjang seperti yang terdapat pada minyak bumi. Dari tabel 2.1 diketahui juga bahwa minyak nabati memiliki viskositas yang jauh lebih tinggi dibandingkan bahan bakar fosil, sehingga dibutuhkan proses lanjut untuk menurunkan viskositasnya.

2.2 Jarak Pagar

Jarak pagar (*Jatropah curcas Linn*) atau disebut juga *physic nut* merupakan tanaman yang sudah tidak asing lagi bagi masyarakat, sejak zaman penjajahan Jepang. Selama ini pemanfaatan tanaman ini hanya sebatas sebagai tanaman pagar. Racun yang terkandung di dalam tanaman ini menyebabkan jarak pagar tidak dapat dikonsumsi baik oleh manusia maupun hewan.

Jarak pagar (*Jatropha curcas*) termasuk tanaman semak dari keluarga *Euphorbiaceae* genus *Jatropha*, spesies *Jatropha curcas* (Guntergeni, 2009). Tanaman ini dapat tumbuh cepat dengan ketinggian mencapai 3 – 5 meter. Tanaman ini mulai berbuah pada umur 5 bulan, dan mencapai produktivitas penuh pada umur 5 tahun. Buahnya berbentuk elips dengan panjang sekitar 1 inchi (sekitar 2,5 cm) dan mengandung 2 – 3 biji. Usia *Jatropha curcas* apabila dirawat dengan baik, dapat mencapai 50 tahun (Gunturgeni, 2009). Minyak jarak pagar diperoleh dari biji dan buah jarak. Jarak pagar mampu menghasilkan minyak sebanyak 7,5 - 10 ton minyak/ha/tahun (P.T. Kreatif Energi Indonesia, 2009).

Minyak jarak memiliki kemiripan dengan minyak sawit, yaitu kedua minyak ini memiliki kandungan hidrokarbon rantai panjang, selain itu juga komposisi ketiga asam lemak dari gliseridanya pada umumnya tidak sama. Di bawah ini merupakan tabel perbandingan komposisi asam lemak antara minyak jarak pagar dan minyak sawit (Rohmah, dkk. 2008) :

Tabel 2.2 Komposisi asam lemak dalam *Jatropha oil* dan *Palm oil*

Asam lemak		Jatropha	Palm
Asam Miristat	14:0	0 - 0,1	0,9 – 1,5
Asam Palmitat	16:0	14,1- 15,3	39,2 – 45,8
Asam Stearat	18:0	3,7 – 9,8	3,7 – 5,1
Asam Palmitoleat	16:1	0 – 1,3	0 – 0,4
Asam Oleat	18:1	34,3 – 45,8	37,4 – 44,1
Asam Linoleat	18:2	29,0 – 44,2	8,7 – 12,5
Asam Linolenat	18:3	0 – 0,3	0 – 0,6
Asam Arakhidat	20:0	0 – 0,3	0 – 0,04
Asam Behenat	20:0	0 – 0,2	NA

Dari Tabel 2.2 di atas, diketahui bahwa komposisi asam lemak yang terdapat pada minyak jarak pagar mirip dengan kelapa sawit. Kelapa sawit diketahui dapat diproses menjadi bahan bakar dengan kualitas yang setara bahan bakar fosil, sehingga minyak jarak pagar juga memiliki potensi serupa dengan kelapa sawit.

Minyak jarak pagar (*crude jatropha oil*) yang diperoleh dari pengepresan biji dan buah jarak memiliki karakteristik sebagai berikut (Achten, dkk. 1998) :

Tabel 2.3 Sifat fisik dan kimia minyak jarak (*Jatropha curcas*)

Parameter	Minyak Jarak (<i>Jatropha oil</i>)
Specific gravity (g cm^{-3})	0,860 – 0,933
Nilai kalor (MJ kg^{-1})	37,83 – 42,05
Angka setana	38.0 – 51.0
Viscositas _{30°C} (cSt)	37 – 54,80
Asam lemak bebas% ($\text{kgkg}^{-1} \cdot 100$)	0,18 – 3,40
Angka Iodine (mg iodine g^{-1})	92 – 112
Keasaman (mg KOH g^{-1})	0,92 – 6,16

Dari Tabel 2.3 di atas diketahui bahwa viskositas minyak jarak sangat besar, sehingga dalam penelitian ini diharapkan rantai hidrokarbon panjang tak jenuh yang terdapat pada minyak jarak dapat terengkah menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek sehingga viskositas minyak jarak akan diturunkan mendekati viskositas solar.

2.3 Solar

Solar adalah bahan bakar mesin diesel yang diperoleh dari minyak bumi. Solar dihasilkan dari distilasi fraksionasi minyak bumi, dimana pemisahannya berdasarkan atas perbedaan titik didih.

Mutu dari bahan bakar diesel (solar) ditentukan oleh angka setana. Semakin tinggi angka setana, makin tinggi pula unjuk kerja yang diberikan oleh bahan bakar diesel tersebut. Angka setana adalah besarnya kadar volume setana

dalam campurannya dengan metilnaphthalene. Setana murni mempunyai nilai = 100, sedangkan aromatis mempunyai angka setana = 0. Unjuk kerja adalah persentase rata-rata daya yang dapat diperoleh dari mesin dengan bahan bakar tertentu dibandingkan dengan daya yang diperoleh dari bahan bakar yang mempunyai angka setana = 100 (Rohmah, dkk. 2007).

Di bawah ini merupakan tabel yang menunjukkan karakteristik solar Indonesia (Haryadi, dkk. 2005):

Tabel 2.4 Karakteristik solar Indonesia

Karakteristik	Satuan	Nilai
Densitas (pada 15 ⁰ C)	Kg/m ³	815 – 870
Viskositas (pada 40 ⁰ C)	cSt	1,6 – 5,8
Kandungan sulfur	%m/m	< 0,5
Angka setana	-	45 – 48
Spesifik gravity, 60 ⁰ F(15 ⁰ C)	-	0,82 – 0,87

Dari Tabel 2.4 di atas diketahui bahwa viskositas solar jauh lebih rendah dari viskositas minyak jarak pagar, sehingga dibutuhkan proses lebih lanjut untuk mengkonversi minyak jarak agar setara dengan solar.

2.4 Bio-oil

Bio-oil atau minyak – bio adalah turunan dari minyak nabati. Dalam penelitian ini *bio-oil* didefinisikan sebagai produk hasil pirolisis. Menurut Gunturgeni *bio-oil* terdiri dari berbagai senyawa organik yang berbeda dan tidak bercampur dengan bahan bakar minyak, hal ini disebabkan karena tingginya kadar air dalam *bio-oil*, yaitu sekitar 15-20% . Kandungan air yang cukup besar di dalam *bio-oil* ini, berfungsi sebagai pengikat ratusan molekul yang berbeda yang disebut sebagai emulsi mikro (Gunturgeni, 2009). *Bio-oil* dapat dimurnikan dan dibentuk menjadi berbagai bahan bakar dan bahan kimia. Berikut ini adalah beberapa kelebihan dari *bio-oil* (P.T. Kreatif Energi Indonesia. 2009) :

1. Dapat digunakan 100% tanpa pencampuran dengan BBM solar.
2. Tidak membutuhkan proses transesterifikasi dan penggunaan metanol atau KOH.
3. Kualitas minyak dapat dikontrol sepenuhnya untuk memenuhi spesifikasi mesin.
4. Proses produksi lebih mudah dan biaya produksi yang relatif rendah.
5. Harga jauh lebih murah dari BBM solar industri.
6. Perlu penambahan *converter* pada mesin.

Minyak nabati merupakan bahan baku untuk *bio-oil*, yang berpotensi sebagai alternatif pengganti bahan bakar fosil. Namun demikian, minyak nabati diketahui memiliki viskositas yang cukup tinggi, sehingga diperlukan metode untuk menurunkan viskositasnya. Ada beberapa metode untuk menurunkan viskositas minyak nabati, diantaranya yaitu (Lima, dkk. 2004):

1. *Dilution* (Pengenceran)
2. *Microemulsion*
3. Esterifikasi dan Transesterifikasi
4. Pirolisis

2.4.1 *Dilution* (Pengenceran)

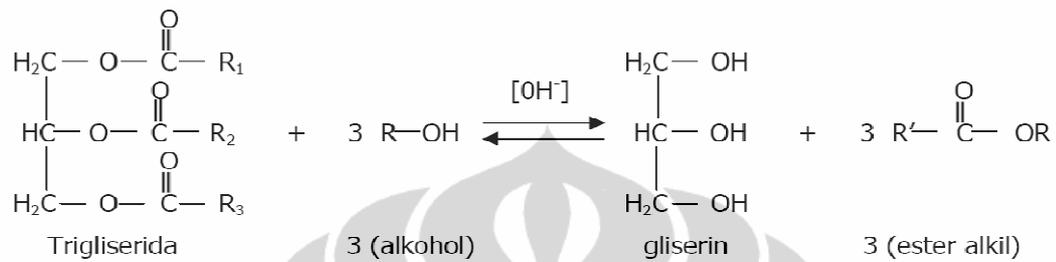
Metode pengenceran disini yaitu dengan cara mencampur minyak nabati dengan etanol murni atau dengan bahan bakar diesel sehingga dihasilkan *bio-oil* dengan viskositas yang lebih rendah.

2.4.2 *Microemulsion*

Metode *microemulsion* ini hampir mirip dengan metode *dilution*. Pada metode *microemulsion* ini dicampurkan antara bahan bakar diesel konvensional, minyak nabati, dan alkohol (etanol atau butanol). Bahan bakar yang dihasilkan dengan metode *microemulsion* ini biasa disebut sebagai bahan bakar '*hybrid*'.

2.4.3 Transesterifikasi

Transesterifikasi merupakan metode yang paling umum digunakan untuk menurunkan viskositas minyak nabati. Pada transesterifikasi dibutuhkan katalis dan methanol berlebih untuk menghasilkan produk yang setara dengan bahan bakar fosil. Secara umum reaksi transesterifikasi adalah sebagai berikut :

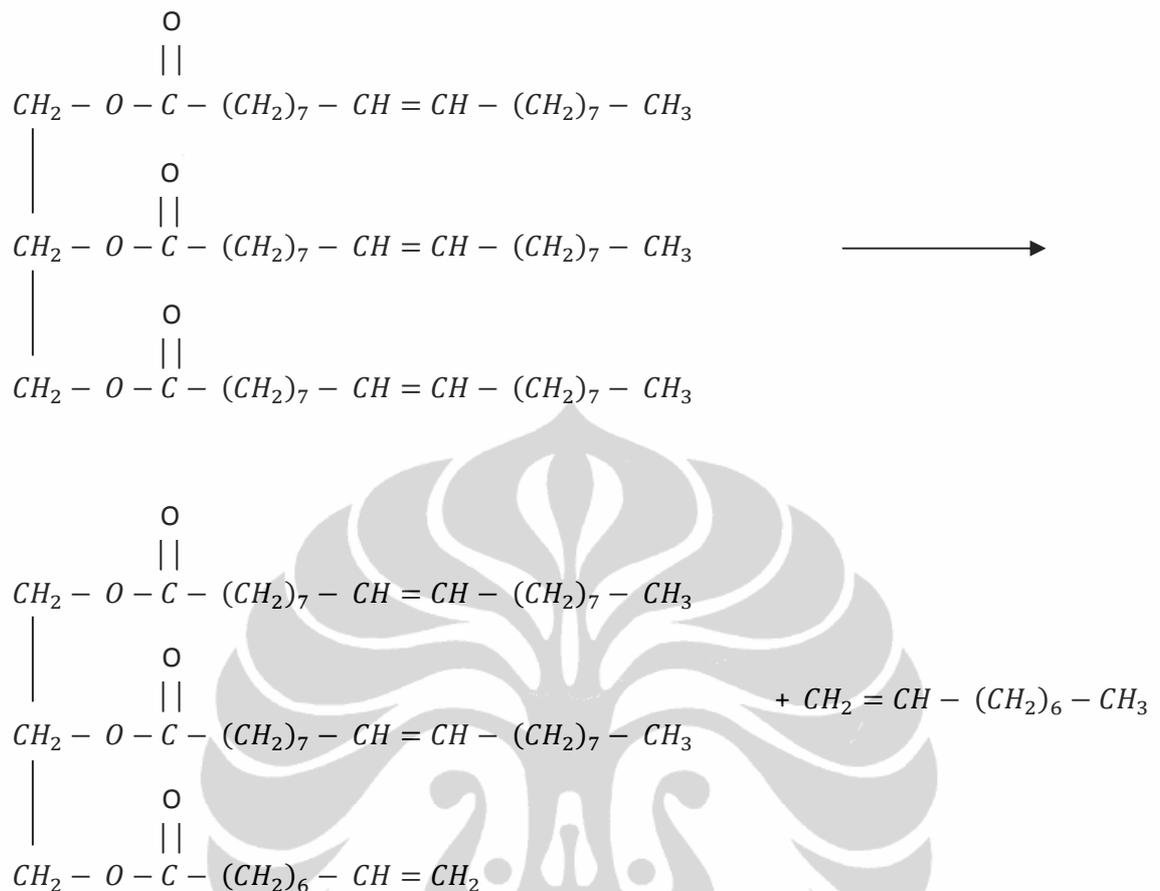


Gambar 2.1 Reaksi Transesterifikasi

2.4.4 Pirolisis

Pirolisis adalah suatu proses perengkahan molekul hidrokarbon rantai panjang menjadi molekul hidrokarbon dengan rantai karbon yang lebih pendek tanpa atau sedikit melibatkan oksigen. Pada pirolisis, reaksi terjadi secara acak, tidak ada suatu molekul hidrokarbon yang terengkah menurut satu mekanisme reaksi yang pasti. Molekul dapat terengkah diberbagai tempat tergantung pada jenis molekul hidrokarbon dan kondisi operasi.

Salah satu contoh proses yang mirip dengan pirolisis adalah pada proses pengilangan minyak bumi. Pada proses pengilangan minyak bumi, hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada fraksi minyak bumi direngkah menjadi hidrokarbon lain dengan rantai yang lebih pendek, sehingga terbentuklah bahan bakar gas, bensin, minyak tanah, solar dan lain-lain. Contoh kemungkinan reaksi pirolisis adalah sebagai berikut (Ballat, dkk. 2008):



Gambar 2.2 Kemungkinan fenomena reaksi Pirolisis

Dari Gambar 2.2 di atas, diketahui bahwa jika pirolisis dilakukan terhadap asam lemak minyak jarak pagar, maka diharapkan terjadi pemutusan rantai karbon pada asam lemak tak jenuhnya, sehingga viskositas minyak jarak pagar akan turun dengan semakin pendek rantai hidrokarbon.

2.4.5 Beberapa Penelitian Mengenai Pirolisis

Pirolisis merupakan salah satu metode yang dilakukan untuk menurunkan viskositas minyak nabati. Telah dilaporkan bahwa pada pirolisis minyak jarak fasa gas yang dilakukan dalam reaktor *batch* dengan suhu operasi 325 hingga 375⁰C, tekanan 18 bar dan waktu reaksi 5 hingga 30 menit, hidrokarbon rantai panjang pada minyak jarak dapat terengkah sehingga menghasilkan hidrokarbon baru dengan rantai yang pendek. Hal ini dapat dilihat pada tabel 2.5 yang merupakan

perbandingan hasil analisis FTIR terhadap minyak jarak dan produk bio – oil yang dihasilkan. Tabel 2.5 menunjukkan terjadinya penurunan nilai absorpsi yang mengindikasikan telah terjadi reaksi perengkahan pada minyak jarak. Untuk ikatan CH_3 cenderung mengalami kenaikan, hal ini dikarenakan CH_3 merupakan gugus alkil senyawa hidrokarbon yang paling ujung dan terengah sehingga membentuk senyawa hidrokarbon baru. Hal ini menyebabkan jumlah ikatan CH_3 mengalami kenaikan (Rohmah, dkk. 2007).

Tabel 2.5 Spektrum FTIR ikatan antar atom dalam minyak jarak dan biooil

Jenis Ikatan	Panjang Gelombang (cm^{-1})	Absorbansi			
		Minyak Jarak	Suhu ($^{\circ}\text{C}$)		
			325	350	375
$-\text{CH}_3$	2931,26	2,41	1,58	2,5	2,8
$-\text{CH}_2$	2854,13	2,30	1,55	2,05	2,25
$\text{C}=\text{C}$	1650,76	0,22	0,15	0	0
$\text{O}-\text{C}=\text{O}$ (ester)	1164,79	1,46	0,85	0,45	0,3
$(\text{CH}_2)_n$	725,10	0,75	0,25	0,25	0,2

Analisis viskositas juga dilakukan untuk mengetahui perubahan viskositas yang terjadi pada minyak jarak. Tabel 2.6 merupakan perbandingan antara viskositas minyak jarak dan bio – oil yang dihasilkan. Pada tabel 2.6 terlihat adanya kecenderungan penurunan viskositas pada minyak jarak. Hal ini menunjukkan telah terjadi reaksi perengkahan pada hidrokarbon rantai panjang minyak jarak menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek. dengan terengahnya molekul hidrokarbon rantai panjang menjadi rantai hidrokarbon yang lebih pendek, menyebabkan viskositasnya menurun.

Tabel 2.6 Viskositas biooil

t (menit)	Suhu Operasi ($^{\circ}\text{C}$)			
	Viskositas kinematik (cSt) $_{24}^{\circ}\text{C}$			
	25	325	350	375
0	73,3253	73,3253	73,3253	73,3253
5	73,3253	59,8499	56,8456	111,1485
10	73,3253	59,7709	50,9441	109,3863
15	73,3253	59,3756	54,4763	127,1053
30	73,3253	64,1983	54,5211	132,2252

Pirolisis terhadap minyak nabati juga pernah dilakukan oleh Lima, dkk yang menggunakan minyak kacang kedelai, kelapa sawit dan jarak kaliki dalam pembuatan bahan bakar setara solar dengan suhu reaksi 350 hingga 400°C . Pada penelitian tersebut dilaporkan bahwa pirolisis tiga minyak nabati yang berbeda (kacang kedelai, kelapa sawit dan jarak kaliki) menghasilkan bio – oil dengan karakteristik yang setara dengan solar. Hal ini dapat dilihat pada Tabel 2.7 yang merupakan perbandingan antara bio – oil dan solar standar Brazil.

Tabel 2.7 Perbandingan sifat fisik dan kimia solar standar Brazil dengan bio-oil yang dihasilkan dari pirolisis

Parameter	Minyak Nabati			Solar standar Brazil
	Kacang kedelai	Kelapa sawit	Jarak kaliki	
Densitas $_{(20^{\circ}\text{C})}$ (kg/m^3)	844,0	814,4	882,3	820 – 880
Viskositas $_{(40^{\circ}\text{C})}$ (cSt)	3,5	2,7	3,7	2,5 – 5,5
Angka setana	50,1	52,7	30,9	45
Sulfur (wt.%)	0,008	0,010	0,013	0,20

Ucar, dkk juga melaporkan bahwa pirolisis tanaman *rapseed* pada suhu 400, 450, 500, 700 dan 900⁰C menghasilkan produk yang terdiri dari fasa gas, cair dan padat^[4], hal ini dapat dilihat pada tabel 2.8, 2.9 dan 2.10. Tabel 2.7 merupakan hasil analisis komposisi produk gas yang dihasilkan. Pada tabel 2.7 diketahui bahwa salah satu komponen penyusun dari produk gas yang dihasilkan pada pirolisis tanaman *rapseed* merupakan hidrokarbon rantai pendek (C₁-C₇).

Tabel 2.8 Komposisi produk gas dari pirolisis tanaman *rapseed*

Komponen	wt. %
C ₁	6,93
C ₂	3,82
C ₃	3,41
C ₄	2,86
C ₅	1,56
C ₆	1,08
C ₇	0,35
CO	7,65
CO ₂	68,79
H ₂	0,44
H ₂ S	3,11

Untuk mengetahui komponen yang ada pada produk cair, dilakukan analisis GC – MS. Tabel 2.9 merupakan hasil analisis GC – MS produk fasa cair yang dihasilkan pada pirolisis tanaman *rapseed*. Tabel 2.9 menunjukkan bahwa pada pirolisis tanaman *rapseed* menghasilkan produk cair dengan sebagian besar komponen penyusunnya adalah berupa rantai hidrokarbon yang terdiri dari C₄-C₁₉.

Tabel 2.9 Hasil analisis GC-MS produk cair dari pirolisis tanaman *rapseed*

No	R.T. (min)	Quality	Name of compounds	Molecular formula	Area, %		
					400 °C	450 °C	500 °C
1	10.99	91	1H-Pyrrole	C ₄ H ₅ N	1.99	1.59	1.68
2	11.98	91	Toluene	C ₇ H ₈	3.84	3.37	3.27
3	14.65	95	2-Methyl pyridine	C ₆ H ₇ N	1.22	1.08	1.17
4	17.33	94	Ethyl benzene	C ₈ H ₁₀	1.08	0.90	0.90
5	19.92	94	2,5-Dimethyl-1H-pyrrole	C ₆ H ₉ N	0.86	0.68	0.66
6	22.69	91	Phenol	C ₆ H ₆ O	3.28	3.53	2.68
7	23.39	91	2-Ethyl-4-methyl-1H-pyrrole	C ₇ H ₁₁ N	0.58	0.45	0.51
8	25.24	70	2-Acetyl-1H-pyrrole	C ₆ H ₇ NO	0.77	0.74	1.01
9	25.41	96	2-Methyl-phenol (o-cresol)	C ₇ H ₈ O	1.24	1.30	1.54
10	26.22	97	4-Methyl-phenol (p-cresol)	C ₇ H ₈ O	2.13	2.37	2.29
11	28.29	86	2,4-Dimethyl-phenol	C ₈ H ₁₀ O	2.06	1.74	1.85
12	29.20	87	4-Ethyl-phenol	C ₈ H ₁₀ O	2.08	1.23	2.72
13	30.61	92	3-Phenyl propionitrile	C ₉ H ₉ N	1.40	1.35	1.23
14	32.64	94	1H-Indole	C ₈ H ₇ N	4.35	4.59	4.78
15	33.73	92	1-Methyl-pyrrolo (1,2-A) pyrazine	C ₈ H ₈ N ₂	1.14	1.18	0.46
16	34.19	94	2,6-Dimethoxy-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	3.15	2.25	2.16
17	35.27	93	3-Methyl-1H-Indole	C ₉ H ₉ N	2.02	2.42	2.44
18	36.85	50	3-Pyridinemethanamine	C ₆ H ₈ N ₂	0.89	1.06	1.23
19	37.82	55	N-isobutyl aniline	C ₁₀ H ₁₃ N	1.09	1.27	1.35
20	38.87	90	2,3,5-Trimethoxy toluene	C ₁₀ H ₁₄ O ₃	3.88	3.69	4.59
21	39.72	83	1,4-Dihydrophenanthrene	C ₁₄ H ₁₂	0.41	0.54	1.55
22	43.00	78	7H-Furo[3,2-g]benzopyran-7-one (Psoralene)	C ₁₁ H ₆ O ₃	1.78	2.91	2.70
23	44.60	50	p-Toluen sulfonic acid, n-heptyl ester	C ₁₄ H ₂₂ O ₂ S	1.32	1.35	1.45
24	45.40	53	3-(Hydroxymethyl)-5-methoxy-phenol	C ₈ H ₁₀ O ₃	0.96	1.40	1.44
25	47.32	60	Hexadecanitrile	C ₁₆ H ₃₁ N	1.92	2.06	2.49
26	48.79	98	n-Hexadecanoic acid (Palmitic acid)	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	1.90	1.37	0.85
27	51.37	99	(E) 9-Octadecenoic acid, methyl ester	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0.89	0.85	1.55
28	52.22	99	(Z) 9-Octadecenoic acid (Oleic acid)	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	12.61	12.27	12.10
29	52.62	96	Hexadecanamide	C ₁₆ H ₃₃ NO	1.10	1.13	1.18
30	56.43	98	(Z) 9-Octadecenamide	C ₁₈ H ₃₅ NO	2.62	2.92	3.53
			Total Area:		63.57	62.53	66.13

Termogravimetri (TG) digunakan untuk menganalisis produk padat yang dihasilkan pada pirolisis tanaman rapseed. Tabel 2.10 merupakan hasil analisis komposisi produk padat yang diperoleh dari pirolisis tanaman *rapseed*. Tabel 2.10 menunjukkan bahwa densitas produk meningkat seiring dengan peningkatan suhu reaksi, namun kandungan volatile matternya semakin menurun dengan adanya kenaikan suhu reaksi. Kandungan karbon yang terdapat pada produk padat yang dihasilkan dari pirolisis tanaman rapseed ini semakin meningkat seiring dengan semakin tingginya suhu reaksi.

Tabel 2.10 Hasil analisis komposisi produk padat dari pirolisis tanaman *rapseed*

Analysis	Pyrolysis Temperature, °C			
	400	500	700	900
<i>Bulk density, at 25 °C, kg/m³</i>	674,8	682,80	687,5	717,3
<i>Volatile matter</i>	25,01	20,01	5,76	3,50
<i>Fixed carbon</i>	57,08	61,45	72,30	73,05
<i>Ash</i>	17,91	18,54	21,94	23,45
<i>C (dry, wt%)</i>	55,85	56,48	64,02	69,25
<i>H (dry, wt%)</i>	2,75	3,22	1,88	1,22
<i>N (dry, wt%)</i>	6,47	7,52	6,83	5,15
<i>S (dry, wt%)</i>	0,20	0,23	0,24	0,21
<i>O (dry, wt%)</i>	34,73	32,55	27,03	24,17
<i>H/C molar ratio</i>	0,59	0,68	0,35	0,21
<i>O/C molar ratio</i>	0,46	0,43	0,31	0,26

Dari beberapa hasil penelitian di atas, diketahui bahwa pirolisis merupakan salah satu metode yang efektif untuk menurunkan viskositas minyak nabati karena tidak membutuhkan methanol dan dapat dilakukan tanpa menggunakan katalis. Pirolisis juga menghasilkan produk dengan karakteristik yang mendekati bahan bakar fosil.

2.5 Karakteristik Bahan Bakar

Karakteristik bahan bakar yang dapat mempengaruhi kerja mesin diesel adalah sebagai berikut :

2.5.1 Densitas

Densitas merupakan perbandingan antara massa per satuan volume bahan (Wibowo, 2008). Untuk suatu minyak diesel, densitas diukur dengan menggunakan standar ASTM 1298, ASTM 287, ISO 3675 atau DIN 51 757. Densitas suatu minyak diesel diukur karena karakteristik ini berhubungan dengan nilai kalor dan daya yang dihasilkan oleh suatu mesin diesel persatuan bahan bakar yang digunakan (Haryadi, P., dkk. 2005). Pada penelitian ini standar yang digunakan untuk mengukur densitas adalah ASTM 1298.

2.5.2 Viskositas

Viskositas adalah suatu besaran yang menunjukkan kekentalan dari suatu bahan. Viskositas adalah tahanan suatu fluida terhadap pengaliran yang umumnya menyatakan waktu yang diperlukan oleh sejumlah fluida tertentu untuk mengalir dalam pengaruh gaya gravitasi bumi pada suatu pipa kapiler (Hambali, 2007). Semakin besar viskositas, maka makin besar tahanannya untuk mengalir yang berarti semakin kental, dan demikian pula sebaliknya. Viskositas merupakan faktor yang penting dalam mekanisme terpecahnya serta atomisasi bahan bakar sesaat setelah keluar dari mulut pipa semprot (*nozzle*) menuju ruang bakar. Untuk bahan bakar mesin diesel, viskositas dapat diukur dengan metode ASTM D445, DIN 51 562 atau EN ISO 3140 (Haryadi, P., dkk. 2005). Pada penelitian ini standar yang digunakan untuk mengukur viskositas adalah ASTM D 445. Viskositas bahan bakar berpengaruh secara langsung terhadap kemampuan bahan bakar tersebut bercampur dengan udara. Dengan demikian, viskositas bahan bakar yang tinggi, tidak diharapkan pada bahan bakar mesin diesel.

2.5.3 Angka Setana

Angka setana menunjukkan seberapa cepat bahan bakar mesin diesel yang diinjeksikan ke ruang bakar dapat terbakar secara spontan (*auto ignition*) (Wibowo, C.S. 2008). Angka setana pada bahan bakar mesin diesel memiliki pengertian yang berkebalikan dengan angka oktana pada bensin, karena angka oktana menunjukkan kemampuan campuran bensin-udara menunggu rambatan dari api (*spark ignition*).

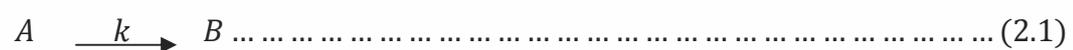
Semakin tinggi angka setana menunjukkan bahwa minyak solar tersebut dapat menyala pada suhu yang relatif rendah. Pengukuran angka setana dari bahan bakar mesin diesel menggunakan metode ASTM D 613, DIN 51 773 atau EN ISO 5165 (Haryadi, dkk.2005). Standar pengukuran menggunakan hexadecane (C₁₆H₃₄ yang memiliki nama lain cetane) sebagai patokan tertinggi (angka setana, CN=100) dan 2,2,4,4,6,8,8 heptamethylnonane (yang juga memiliki komposisi C₁₆H₃₄ sebagai patokan terendah (CN=15)).

2.6 Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi adalah suatu besaran yang menunjukkan kecepatan suatu reaksi kimia serta faktor – faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi itu sendiri. Faktor – faktor yang mempengaruhi kecepatan suatu reaksi kimia adalah sebagai berikut :

- Konsentrasi
- Tekanan
- Suhu
- Katalis

Salah satu cara untuk menentukan kinetika reaksi adalah melalui pengukuran konsentrasi selama reaksi itu berlangsung. Bila suatu reaksi berjalan dengan persamaan reaksi sebagai berikut :



maka persamaan laju reaksinya adalah sebagai berikut :

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \dots \dots \dots (2.2)$$

Dengan :

r_A = laju reaksi komponen A (lt/menit)

C_A = konsentrasi komponen A (mol/l)

n = orde reaksi

t = waktu (menit)

Persamaan laju reaksi di atas menunjukkan pengaruh dari perubahan konsentrasi reaktan terhadap laju reaksi. Perubahan ini digambarkan secara matematis oleh persamaan Arrhenius sebagai berikut (Levenspiel, 1972):

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \dots \dots \dots (2.3)$$

Arti dari simbol – simbol di atas adalah sebagai berikut :

- T , temperatur atau suhu
Temperatur di sini harus diukur dalam satuan Kelvin
- R , konstanta atau tetapan gas
Tetapan ini berasal dari persamaan gas ideal, $pV = nRT$, yang berhubungan dengan tekanan, volume dan suhu dalam jumlah tertentu dari mol gas.
- E_A , Energi aktivasi
Merupakan energi minimum yang diperlukan agar reaksi dapat berjalan. Energi aktivasi ini memiliki satuan Joule per mol.
- e
Harga dari satuan ini adalah 2,71828....dan ini merupakan matematis seperti layaknya pi.
- $e^{-E_A/RT}$
Ekspresi ini menghitung fraksi dari molekul yang berada dalam fase gas dimana memiliki energi yang sama atau lebih dari energi aktivasi pada suhu tertentu.
- Faktor frekuensi, A
Kita juga dapat menyebut ini sebagai faktor pre-eksponensial atau faktor sterik. A merupakan istilah yang meliputi faktor seperti frekuensi tumbukan dan orientasinya. A sangat bervariasi bergantung pada suhu walau hanya

sedikit. A sering dianggap sebagai konstanta pada jarak perbedaan suhu yang kecil

Persamaan (2.3) di atas bila kita kalikan kedua sisinya dengan “ln” maka persamaan tersebut menjadi :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \dots \dots \dots (2.4)$$

Bila dalam penelitian kali ini diketahui beberapa kondisi sebagai berikut:



Dimana : A = minyak jarak

B = Bio-oil

K = konstanta kecepatan reaksi (lt/menit)

2. Komponen

Tabel 2.11 Komposisi Minyak Jarak

Senyawa	komposisi % massa
C16	22,48
C18	66,07
C19	3,05
C20	3,39
C24	0,74
Lain2	4,3
Total	100,03

- Bio-oil (produk pirolisa), senyawa hidrokarbon jenuh dengan rentang $C_{10} - C_{24}$.

3. Kondisi operasi reaktor adalah *isothermal*.
4. Aliran umpan masuk batch.
5. Bentuk reaktor batch.
6. Reaktor non katalitik.
7. Oksigen diabaikan.

Dengan mengasumsikan beberapa faktor, yaitu :

1. Pada setiap penampung reaktor, komposisi campuran homogen.
2. Waktu tinggal reaktan di dalam reaktor homogen.

3. Kapasitas panas campuran bersifat homogen
4. Panas yang diserap tangki diabaikan.

Maka kita dapat membuat persamaan kinetika sebagai berikut :

Neraca massa (Levenspiel, O. 1972):

$$\begin{aligned} \text{Rate input} & - \text{rate output} - \text{rate reaksi} = \text{rate akumulasi} \\ 0 & - 0 - V k C_A^n = \frac{d}{dt} V(C_A) \dots \dots (2.5) \end{aligned}$$

Karena V konstan, maka persamaan (2.5) di atas menjadi (Levenspiel, O. 1972):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \dots \dots \dots (2.6)$$

Nilai konversi (X_A) dapat diketahui dari hasil analisis GCMS, maka laju reaksi ($-r_A$) dapat dihitung.

Selanjutnya dari persamaan (2.2)

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \dots \dots \dots (2.2)$$

Apabila kita kalikan kedua sisinya dengan “ln” maka persamaan (2.2) di atas menjadi :

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \dots \dots \dots (2.11)$$

Dari persamaan (2.11) di atas, apabila dibuat grafik hubungan antara $\ln(-r_A)$ vs C_A akan didapatkan harga k = intersep dan orde reaksi, n = slope.

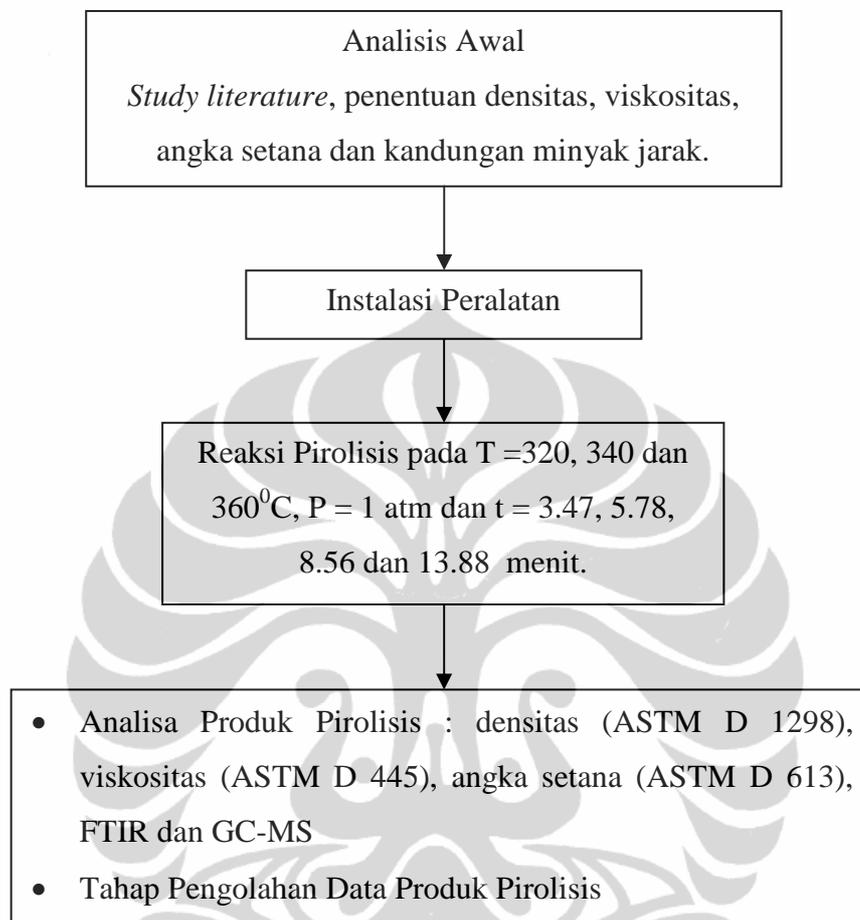
BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Rancangan Percobaan

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, Depok, Indonesia.

Pada penelitian ini bahan baku yang digunakan adalah minyak jarak (*Jatropha curcas*), yang sebelumnya dilakukan analisis awal untuk mengetahui karakteristik dari minyak jarak tersebut. Metode yang digunakan pada penelitian ini adalah reaksi pirolisis, dengan menggunakan reaktor dari bahan *stainless steel* dengan ukuran diameter = 2,44 cm dan tinggi = 20 cm. Dengan kondisi operasi 320, 340 dan 360 °C dan waktu reaksi 3.47, 5.78, 8.56 dan 13.88 menit. Produk kemudian dianalisis menggunakan GCMS dan FTIR, selain itu juga akan diuji densitas, viskositas dan angka setananya. Data hasil analisis pada bio – oil kemudian diolah untuk menentukan kondisi optimum pirolisis minyak jarak menjadi setara solar.

3.2 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.3 Prosedur Percobaan

Pada prosedur percobaan akan dipaparkan lebih lanjut mengenai prosedur serta alat dan bahan yang diperlukan dalam setiap tahapan penelitian.

3.3.1 Tahap Persiapan Bahan Baku (Minyak Jarak)

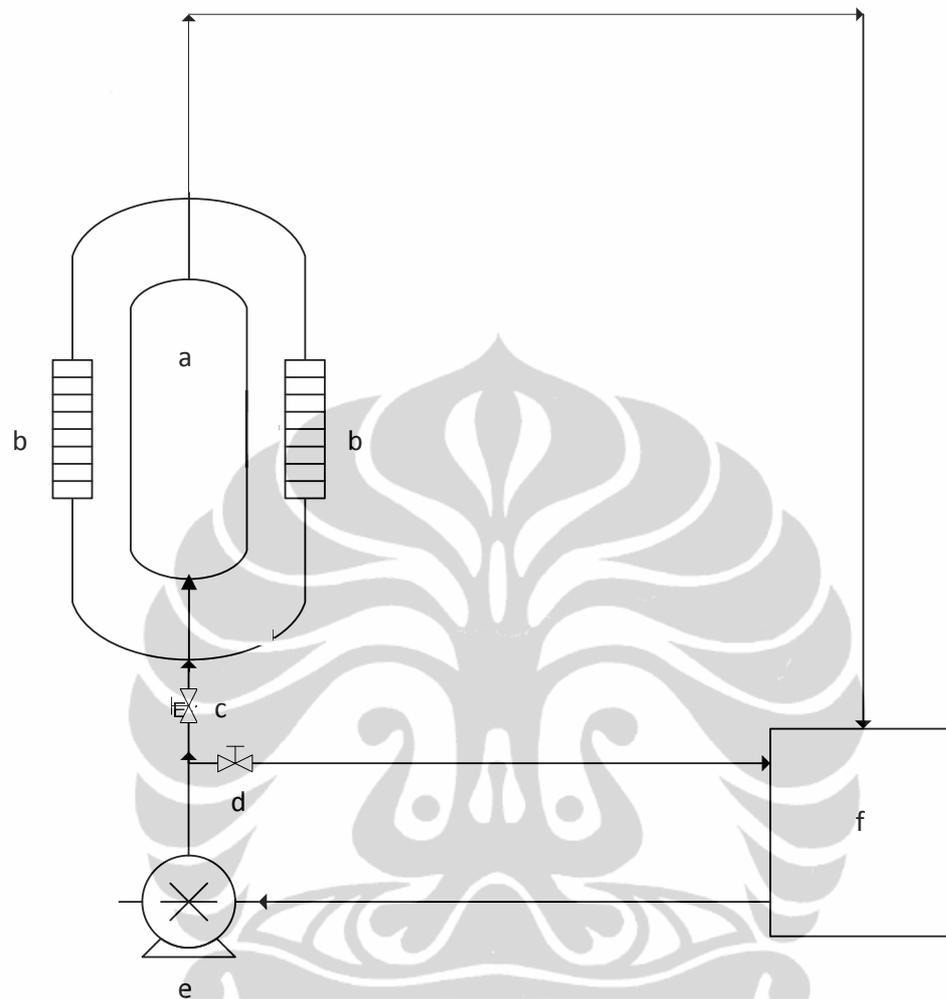
Pada penelitian ini, bahan baku yang digunakan adalah minyak jarak (*Jatropha curcas*) yang diperoleh dari PT. Rekayasa Industri.

3.3.2 Tahap Persiapan Reaktor

Pada tahap ini dilakukan perancangan reaktor pirolisis. Reaktor pirolisis ini dilengkapi dengan pemanas elektrik eksternal yang berfungsi untuk memanaskan reaktor hingga mencapai suhu reaksi yang diinginkan. Pemanas elektrik pada reaktor pirolisis ini juga dilengkapi dengan termokopel yang berfungsi untuk mengetahui suhu aktual didalam reaktor pirolisis tersebut. Pemanas elektrik dan termokopel tersebut terhubung dengan rangkain listrik yang dilengkapi dengan penunjuk suhu digital yang berfungsi untuk mengatur suhu di dalam reaktor, sehingga dapat mencapai suhu operasi yang diinginkan.

3.3.3 Tahap Reaksi Pirolisis

Tahap ini merupakan bagian utama dari seluruh percobaan. Tahap pirolisis dilakukan pada suhu 320, 340 dan 360⁰C, dan waktu reaksi 3.47, 5.78, 8.56 dan 13.88 menit. Pada penelitian ini, terdapat perbedaan antara waktu proses dan waktu reaksi. Pada penelitian ini yang dimaksud dengan waktu proses adalah waktu yang dibutuhkan oleh reaktan untuk mengalir masuk ke reaktor dan kembali ke penampung, sedangkan waktu reaksi adalah waktu yang dibutuhkan oleh reaktan untuk bereaksi di dalam reaktor. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada skema alat berikut:



Gambar 3.2. Skema alat pada reaksi pirolisis minyak jarak

Keterangan gambar :

a : reaktor pirolisis

b : pemanas elektrik

c : valve 1

d : valve 2

e : peristaltic pump

f : penampung

Mekanisme tahap pirolisis :

1. Mengatur suhu di reaktor sampai indikator suhu menunjukkan suhu yang diinginkan.
2. Menyalakan *peristaltic pump* sampai minyak jarak dapat naik / masuk ke dalam reaktor.
3. Mengecilkan tekanan pada *peristaltic pump* sesaat sebelum minyak jarak masuk ke dalam reaktor.
4. Mengatur laju alir minyak jarak yang masuk ke dalam reaktor.
5. Menjaga aliran minyak jarak agar tidak ada udara yang masuk.
6. Mengambil sampel setelah reaksi berjalan selama 15, 25, 37 dan 60 menit
7. Menganalisis sampel : densitas, viskositas, angka setana, FTIR, dan GCMS.

3.3.4 Tahap Analisis Produk

Tahap ini dilakukan untuk menganalisis produk yang dihasilkan, dan membandingkannya dengan solar komersial.

3.3.4.1 Penentuan Densitas (ASTM D 1298)

Pengukuran densitas dilakukan bertujuan untuk menganalisis perubahan densitas yang terjadi pada produk hasil pirolisis dan membandingkannya dengan minyak jarak pagar dan solar komersial. Prosedur pengukuran densitas adalah sebagai berikut :

1. Melakukan kalibrasi volume piknometer dengan cara :
 - Menimbang piknometer kosong dan mencatat beratnya.
 - Memasukkan air ke dalam piknometer sampai batas sampel.
 - Menutup piknometer dan pastikan tidak ada gelembung udara.
 - Menimbang piknometer + air dan mencatat beratnya.
 - Menghitung volume piknometer dengan cara :

volume piknometer

$$= \frac{(\text{massa piknometer} + \text{air}) - (\text{massa piknometer kosong})}{\rho_{\text{air pada } 27^{\circ}\text{C}}}$$

ρ_{air pada 27 C}

2. Membersihkan piknometer dan pastikan piknometer kering.
3. Memasukkan sampel ke dalam piknometer sampai batas sampel.
4. Menutup piknometer dan pastikan tidak ada gelembung udara.
5. Menimbang piknometer + sampel dan mencatat beratnya.

3.3.4.2 Penentuan Viskositas (ASTM D 445)

Penentuan viskositas dilakukan dengan menggunakan viscometer Ostwald 500 dan mencatat waktu yang diperlukan suatu fluida untuk mencapai batasan tertentu. Prosedur yang dilakukan dalam penentuan viskositas adalah sebagai berikut :

- Memasukkan sampel hingga tiga perempat bagian reservoir besar terisi.
- Menghisap sampel ke dalam reservoir kecil hingga melewati tanda batas atas.
- Mengukur waktu yang dibutuhkan oleh sampel untuk mengalir dalam reservoir kecil dari batas atas hingga batas bawah, dengan cara melonggarkan penghisap karet secara pelan – pelan agar permukaan sampel turun. Pengukuran waktu dimulai ketika permukaan sampel mulai menyentuh batas atas dan dihentikan ketika permukaan sampel menyentuh batas bawah.

3.3.4.3 Analisis Angka Setana

1. Menyiapkan peralatan destilasi yang akan digunakan untuk pengujian angka setana.
2. Memasukkan 10 ml sampel yang akan dianalisis, ke dalam kolom destilasi.
3. Memanaskan kolom secara bertahap, dimulai dari suhu 50⁰C.
4. Mencatat data temperature pada termokopel pada saat sampel terdestilasi sebanyak 50%.

3.3.4.4 Analisis FTIR

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui jenis ikatan yang terdapat dalam produk pirolisis. Berikut ini adalah prosedur dalam analisis FTIR :

- Mengaktifkan *software winfirst* dan lakukan scanning pada keadaan FTIR belum terisi sampel.
- Mengoleskan sampel yang akan di uji pada wadah kaca ke dalam FTIR.
- Melakukan scanning sampel menggunakan software winfirst.
- Hasil scanning dapat dilihat pada tampilan computer.

3.3.4.5 Analisis GCMS

Analisis GCMS dilakukan untuk memastikan telah terjadi perubahan struktur dalam minyak jarak, dan untuk mengetahui bermacam jenis kandungan senyawa yang terdapat dalam sampel produk pirolisis secara spesefik, dengan adanya analisis ini dapat diketahui persentase untuk tiap jenis senyawa yang terkandung dalam produk pirolisis.

3.4 Tahap Pengolahan Data

3.4.1 Penentuan Densitas

Densitas dapat dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut :

$$\rho = \frac{m_1 - m_0}{V_{piknometer}}$$

Dengan : ρ = densitas (gr/cm^3)

M_1 = massa piknometer + sampel

M_0 = massa piknometer kosong

V_{pikno} = volume piknometer

3.4.2 Penentuan Viskositas

Viskositas dapat dihitung dengan menggunakan persamaan sebagai berikut:

$$\frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\rho_1 t_1}{\rho_2 t_2}$$

Dengan : ρ_1 = densitas senyawa referensi

ρ_2 = densitas sampel

μ_1 = viskositas senyawa referensi

μ_2 = viskositas sampel

t_1 = waktu senyawa referensi melewati viskometer

t_2 = waktu sampel melewati viscometer

3.4.3 Penentuan Angka Setana

Angka setana dapat dihitung dengan cara memasukkan nilai yang didapat ke dalam persamaan :

$$CN = CI - 2 \dots\dots\dots(1)$$

$$CI = 0.49083 + (1.06577X) - (0.001052X^2) \dots\dots\dots(2)$$

$$X = 97.833(\log TT_{50})^2 + (2.2088 G \log TT_{50}) + 0.00127 G^2 - (423.51 \log TT_{50}) - 4.78008 G + 419.59 \dots\dots\dots(3)$$

3.4.4 Analisis FTIR

Analisis FTIR dilakukan untuk mengetahui jenis ikatan kimia yang terdapat pada produk pirolisis. Hasil yang diperoleh dari analisis FTIR ini adalah berupa grafik yang terdiri dari berbagai macam peak dengan panjang gelombang dan nilai absorbansi yang berbeda. Nilai absorbansi ini menunjukkan jenis ikatan kimianya.

3.4.5 Analisis GCMS

Hasil yang diperoleh dari analisis GCMS adalah berupa puncak yang dapat diidentifikasi secara kuantitatif dan kualitatif. Hal ini memberikan kemudahan, sehingga diperoleh data yang akurat mengenai senyawa apa saja yang terkandung dalam sampel tersebut.

3.4.6 Konversi fraksi solar

Konversi fraksi solar dapat dihitung dengan persamaan sebagai berikut :

$$\text{konversi} = \frac{\text{massa minyak jarak yang bereaksi}}{\text{massa reaktan}} \times 100\%$$

Dengan : massa reaktan = massa minyak jarak

3.4.7 Kinetika reaksi

Pada penelitian ini dilakukan perhitungan kinetika reaksi. Perhitungan kinetika reaksi ini nantinya dapat digunakan sebagai acuan dalam menentukan kondisi operasi yang optimum untuk mengkonversi minyak jarak menjadi setara solar.

Bila dalam penelitian ini diketahui beberapa kondisi sebagai berikut :

1. Volume reaktor = 93,473 ml
2. Laju alir reaktan, $v = 8,33 \text{ ml/dt} = 30167,6 \text{ ml/jam}$
3. Maka $t_{rx} = \frac{93,473 \text{ ml}}{30167,6 \text{ ml/jam}} = 0,003 \text{ jam} = 11,15 \text{ detik}$
4. Volume reaktan = 400 ml
5. Jumlah sirkulasi agar semua reaktan pernah masuk ke dalam reaktor :

$$\frac{V_{reaktan}}{V_{reaktor}} = \frac{400 \text{ ml}}{93,473 \text{ ml}} = \pm 4x \text{ sirkulasi}$$

maka,

$$t_{proses} = \frac{400 \text{ ml}}{8,3 \text{ ml/dt}} = 48 \text{ detik}$$

untuk t_{proses} 1 jam :

$$t_{rx} = 1 \text{ jam} \times \frac{11,15 \text{ detik}}{48 \text{ detik}} = 13,88 \text{ menit}$$

Dari kondisi di atas, diketahui bahwa volume reaktor jauh lebih kecil dibandingkan dengan volume reaktan. Berdasarkan hal tersebut, maka dapat diasumsikan bahwa pada penampung yang berisi campuran *bio-oil* dan minyak jarak yang belum bereaksi, perubahan konsentrasinya kecil sekali, sehingga dapat diabaikan (lihat Gambar 3.2). Maka, persamaan kinetiknya adalah sebagai berikut :

$$\begin{aligned} \text{Rate input} & - \text{rate output} - \text{rate reaksi} = \text{rate akumulasi} \\ 0 & - 0 - V k C_A^n = \frac{d}{dt} V(C_A) \dots \dots (2.5) \end{aligned}$$

Karena V konstan, maka persamaan (2.5) di atas menjadi (Levenspiel, O. 1972):

$$-\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \dots \dots \dots (2.6)$$

Penghitungan kinetika reaksi dapat dilakukan dengan persamaan di bawah ini :

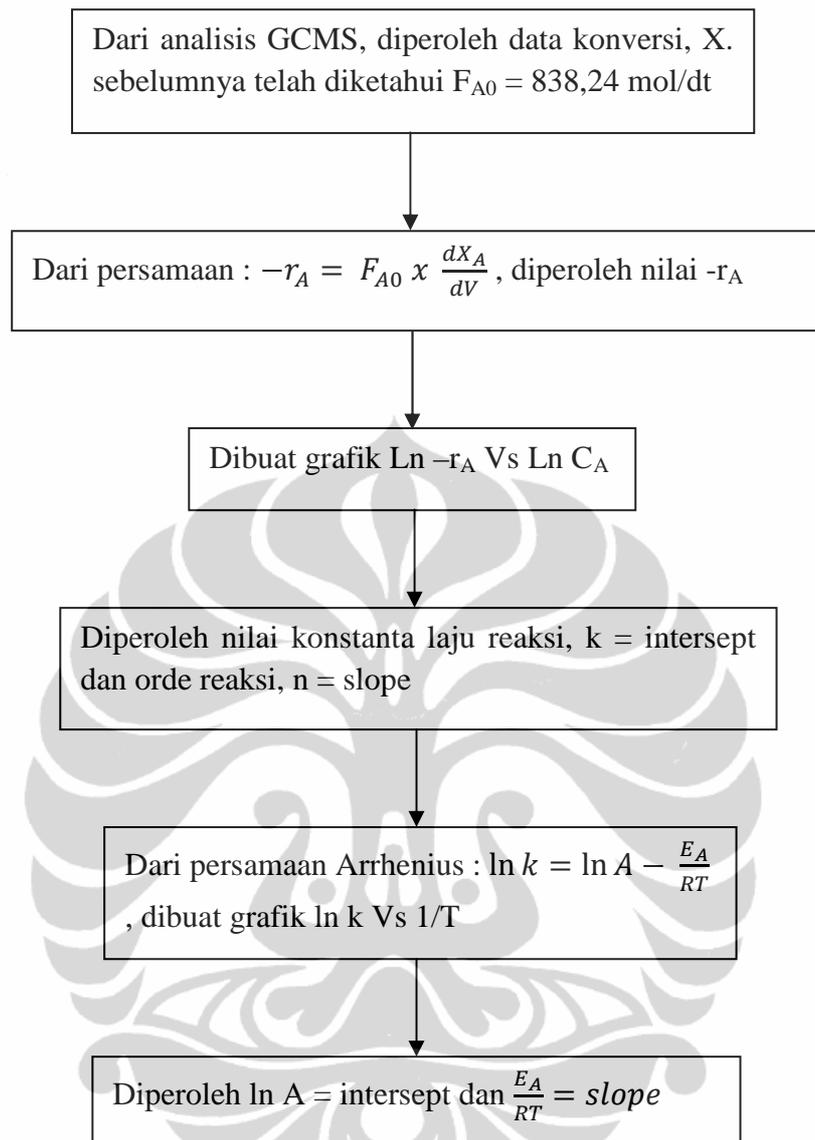
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^n \dots \dots \dots (2.6)$$

Dan dengan persamaan sebagai berikut :

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \dots \dots \dots (2.11)$$

Persamaan 2.2 dan 2.11 di atas digunakan untuk menghitung kinetika reaksi dengan mengasumsikan nilai C_A yang diperhatikan hanya pada saat reaktan pertama kali masuk ke reaktor dan pada saat pengambilan sampel. Dari persamaan (2.11) di atas, apabila dibuat grafik hubungan antara $\ln(-r_A)$ vs C_A akan didapatkan harga k = intersep dan orde reaksi, n = slope.

Untuk pengolahan data kinetika reaksi, diperoleh dengan cara sebagai berikut :



Gambar 3.3. Diagram Alir Pengolahan Data Kinetika Reaksi

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisis Penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk memperoleh kondisi pirolisis yang optimum dalam mengkonversi minyak jarak (*Jatropha curcas*) menjadi biooil yang memiliki karakteristik setara dengan solar komersial, dengan variabel suhu dan waktu reaksi.

4.1.1 Sifat Fisik dan Kimia Minyak Jarak

Penentuan sifat fisik dan kimia minyak jarak dalam penelitian ini diperlukan sebagai acuan awal untuk perbandingan antara minyak jarak sebelum pirolisis dan *bio-oil* sebagai produk pirolisis. Dengan demikian maka, dapat diketahui apakah bio-oil yang dihasilkan sudah setara dengan solar atau belum, dan pada akhirnya dapat ditentukan kondisi pirolisis yang optimum untuk mengkonversi minyak jarak menjadi setara solar.

Untuk mengkonversi minyak jarak agar setara dengan solar maka dibutuhkan data sifat fisik dan kimia solar, yang dapat dijadikan pembandingan. Analisis awal yang dilakukan pada minyak jarak bertujuan untuk menentukan komposisi zat penyusun, densitas, viskositas, angka setana dan titik didih. Sebelumnya Achten, dkk (Achten, dkk. 1998) dan Rohmah, dkk (Rohmah, dkk. 2007) pernah melakukan penelitian mengenai sifat fisik dan kimia minyak jarak. Tabel berikut adalah data perbandingan antara sifat fisik dan kimia minyak jarak yang digunakan pada penelitian ini dan berdasarkan penelitian Achten, dkk dan Rohmah, dkk serta solar Pertamina. :

Tabel 4.1. Tabel perbandingan antara sifat fisik dan kimia minyak jarak dengan solar

Parameter	Minyak Jarak			Solar
	Penelitian ini	Achten, dkk	Rohmah, dkk	
Densitas ₂₉ ⁰ _C (gr/cm ³)	0,910	-	0,917	-
Viskositas kinematik ₂₉ ⁰ _C (cSt)	63,305	37 – 54,8	73,3253	1,6 – 5,8
Angka Setana	37	38 – 51	40,46256	> 45
Titik didih (1 atm) (°C)	395	-	270	-
Flash point (°C)	-	210 – 240	-	> 66
<i>Specific gravity</i> ₆₀ ⁰ _F (g cm ⁻³)	-	0,860–0,933	-	0,82–0,87
<i>Caloric value</i> (MJ kg ⁻¹)	-	37,83–42,05	-	-
Kandungan sulfur (%wt)	-	0 – 0,13	-	< 0,5
Bilangan Iodine (gr Iod/100 gr sampel)	-	-	44,960	-

Dari Tabel 4.1 di atas diketahui bahwa minyak jarak memiliki sifat fisik dan kimia yang berbeda – beda. Hal ini dapat dipahami karena minyak jarak yang dianalisis tidak berasal dari pohon yang sama. Namun, perbedaan dari hasil analisis sifat fisik dan kimia minyak jarak yang ditunjukkan pada ketiga tabel di atas tidak terlalu signifikan.

Tabel 4.1 di atas menunjukkan bahwa minyak jarak memiliki sifat terutama viskositas yang jauh lebih tinggi bila dibandingkan dengan viskositas solar komersial. Viskositas minyak jarak ini mencapai 10 kali lebih tinggi daripada viskositas solar. Hal ini disebabkan hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak lebih banyak daripada solar. Perbandingan komposisi minyak jarak dan solar komersial dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 4.2 Perbandingan komposisi minyak jarak dan solar komersial

Komponen	Komposisi (%) Massa			
	Minyak Jarak			Solar
	Penelitian ini	Achten, dkk	Rohmah, dkk	
C8:0	-	-	-	0,38
C9:0	-	-	-	0,72
C10:0	-	-	-	1,73
C11:0	-	-	-	3,06
C12:0	-	-	4,99	7,06
C13:0	-	-	-	4,34
C14:0	-	-	-	4,5
C14:1	-	-	-	0,99
C15:0	-	-	-	8,09
C16:0	14,01	14,54	8,66	11,41
C17:0	0,44	-	-	-
C18:0	12,47	6,3	12,9	4,41
C18:1	50,71	42,02	21,3	-
C18:2	2,5	35,38	46,26	-
C19:0	-	-	-	3,99
C19:1	2,82	-	-	-
C20:0	-	-	-	4,21
C21:0	-	-	-	4,61
C22:0	-	-	-	3,13
C20:2	3,39	-	-	-
C23:0	-	-	-	3,8
C24:0	-	-	-	5,07
C24:6	0,65	-	0,74	-
C25:0	-	-	-	0,29
C26:0	-	-	-	0,93
C27:0	-	-	-	0,61
C28:0	-	-	-	0,42
C29:0	-	-	-	0,26

Minyak jarak tersusun atas gliserol dan trigliserida dengan ketiga asam lemak yang berbeda. Asam lemak ini merupakan senyawa hidrokarbon rantai panjang yang terdiri dari alkana (ikatan tunggal/jenuh) maupun alkena (ikatan rangkap/tak jenuh).

Dari Tabel 4.2 diketahui bahwa senyawa hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak sebagian besar berupa hidrokarbon tak jenuh. Panjang dan jumlah rantai hidrokarbon yang terdapat pada minyak jarak berbeda – beda, hal ini disebabkan karena minyak jarak yang dianalisis berasal dari pohon yang berbeda.

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa minyak jarak tersusun atas hidrokarbon rantai panjang ($> C_{16:0}$), sedangkan solar memiliki senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek ($> C_{8:0}$). Selain hidrokarbon rantai panjang, pada minyak jarak juga diketahui terdapat gliserol. Gliserol ini tidak ditemukan pada solar. Panjangnya rantai hidrokarbon dan adanya gliserol menyebabkan viskositas minyak jarak jauh lebih tinggi dibandingkan solar.

Viskositas minyak jarak yang jauh lebih tinggi dibandingkan solar menjadi kendala dalam penggunaan minyak jarak sebagai bahan bakar. Dengan demikian maka, dibutuhkan metode lebih lanjut untuk mengkonversi minyak jarak agar setara solar. Ada beberapa metode untuk menurunkan viskositas minyak jarak. Salah satu metode yang cukup terkenal untuk mengkonversi minyak jarak menjadi setara solar yaitu pirolisis. Pirolisis merupakan metode yang cukup efektif, karena tidak membutuhkan alkohol berlebih seperti pada transesterifikasi.

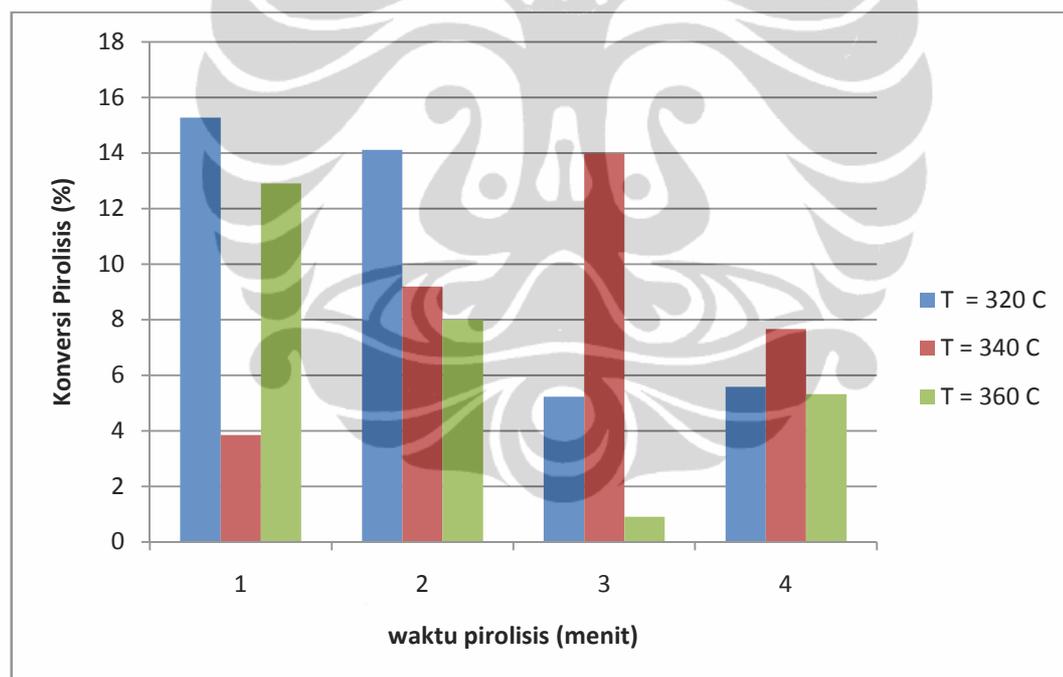
4.1.2 Konversi

Pada penelitian ini konversi *bio-oil* yang dihasilkan menandakan banyaknya hidrokarbon rantai panjang yang terengah menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek. Dari perhitungan diperoleh data konversi pada pirolisis minyak jarak adalah sebagai berikut :

Tabel 4.3 Konversi Pirolisis Minyak Jarak

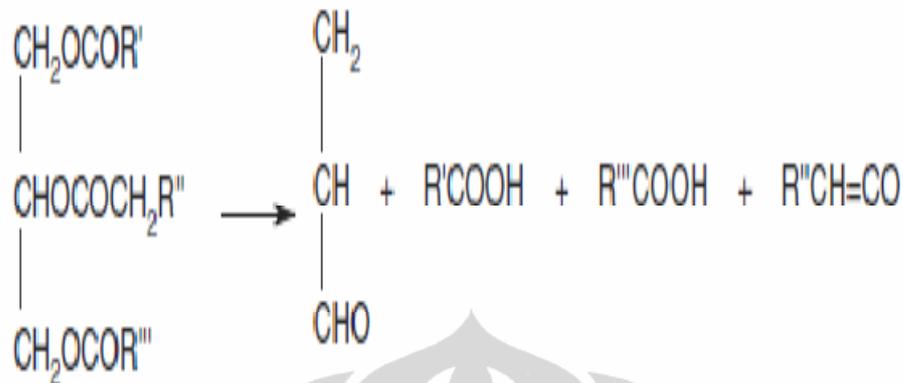
t	Konversi		
	Suhu Operasi		
	320	340	360
3,47	15,28	3,85	12,91
5,79	14,11	9,20	8,00
8,56	5,23	13,99	0,91
13,89	5,59	7,67	5,32

Dari Tabel 4.3 dapat dibuat grafik perbandingan antara waktu pirolisis dan konversi pirolisis. Grafik hubungan antara waktu pirolisis dan konversi pirolisis dapat dilihat pada gambar berikut :

**Gambar 4.1** Grafik perbandingan antara waktu pirolisis dan konversi pirolisis

Tabel 4.3 dan Gambar 4.1 di atas menunjukkan bahwa konversi pirolisis tertinggi yaitu sebesar 15,28% diperoleh pada suhu 320°C dan waktu reaksi 3,47 menit. Konversi ini menunjukkan banyaknya hidrokarbon rantai panjang pada minyak jarak terengah menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek.

Hal ini menandakan telah terjadi perengkahan pada hidrokarbon rantai panjang minyak jarak yang dapat dilihat seperti gambar berikut :



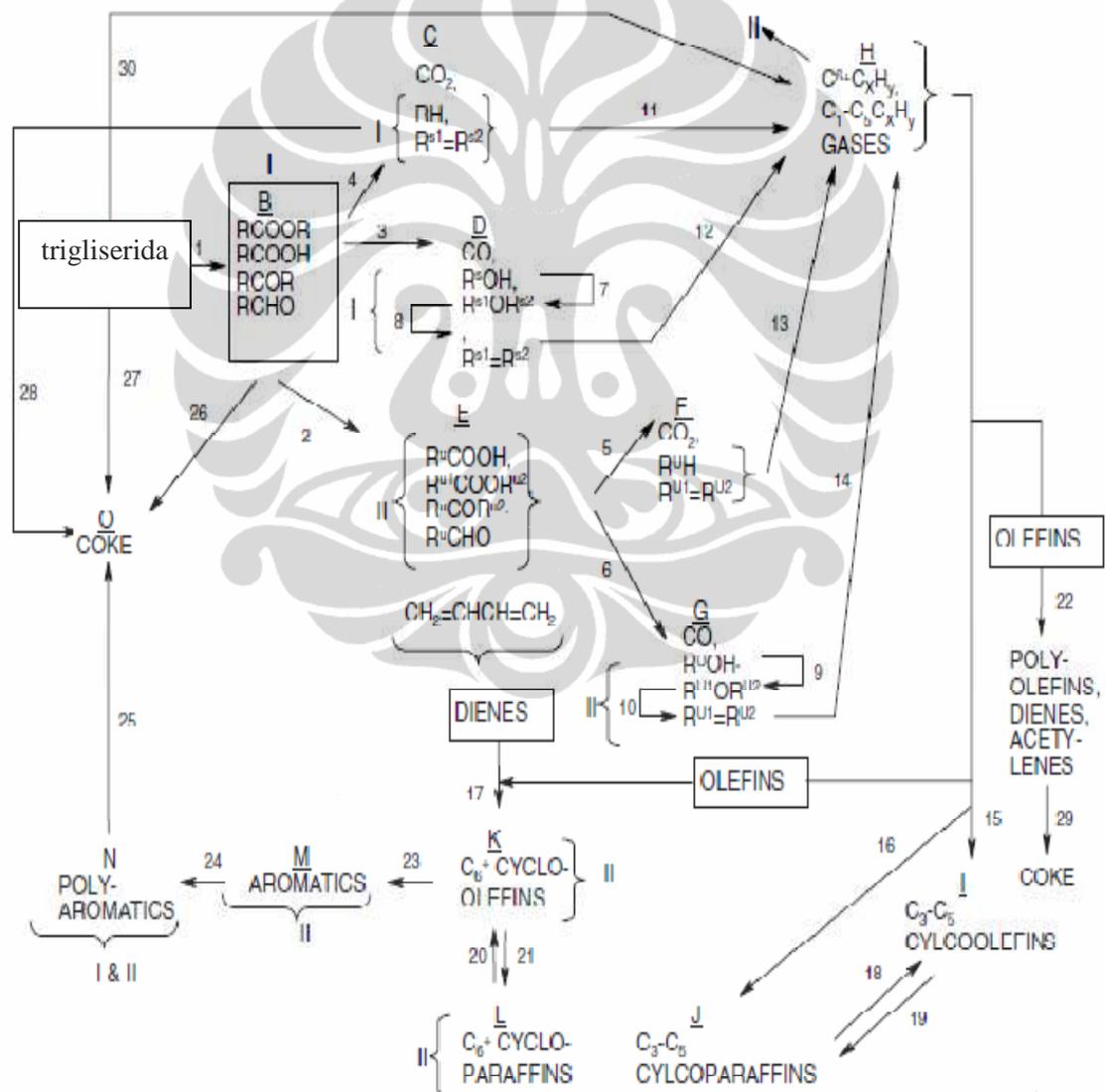
Gambar 4.2 Mekanisme perengkahan trigliserida (Chang, dkk. 1947)

Dari Gambar 4.2 di atas diketahui bahwa pada perengkahan trigliserida sebagian besar menghasilkan asam lemak, acrolein, dan keton. Minyak jarak sendiri diketahui tersusun atas gliserol dan trigliserida dengan ketiga asam lemak yang berbeda yang merupakan hidrokarbon rantai panjang. Dengan demikian maka, dalam hal ini dapat dikatakan bahwa pada perengkahan minyak jarak menghasilkan asam lemak, acrolein dan keton. Produk perengkahan ini merupakan hidrokarbon baru dengan rantai yang lebih pendek berupa alkana (senyawa dengan ikatan jenuh) dan alkena (senyawa dengan ikatan tak jenuh).

Dari Gambar 4.1 di atas diketahui bahwa *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis pada suhu 320 dan 360⁰C mengalami penurunan sampai waktu reaksi 8,56 menit. Hal ini disebabkan karena terjadi reaksi intermediet propagasi radikal bebas yang terdiri dari dekarboksilasi, deketonasi, disproporsionasi dan penghilangan etylene seperti dijelaskan pada gambar berikut :

panjangnya senyawa hidrokarbon menyebabkan konversi pirolisis mengalami penurunan. Pada suhu 340°C terjadi anomali, namun bila diregresikan akan menghasilkan tren yang sama dengan suhu 320 dan 360°C .

Pada Gambar 4.1 diketahui bahwa untuk pada suhu pirolisis 320 dan 360°C serta waktu reaksi $13,89$ menit, konversi pirolisis meningkat. Hal ini disebabkan rantai hidrokarbon berupa alkana dan alkena yang dihasilkan dari reaksi intermediet radikal bebas mengalami perengkakan, sehingga membentuk hidrokarbon baru dengan rantai yang lebih pendek. Hal ini dapat dijelaskan seperti gambar berikut :



Gambar 4.4 Mekanisme reaksi perengkakan trigliserida pada Canola oil (Idem, dkk. 1996)

Dari Gambar 4.4 diketahui bahwa pada pirolisis trigliserida yang terdapat pada *canola oil* terjadi reaksi intermediet radikal bebas yang menghasilkan alkana dan alkena. Alkena yang dihasilkan dari reaksi intermediet radikal bebas kemudian terengkah hingga membentuk hidrokarbon > C6. *Canola oil* memiliki kemiripan dengan minyak jarak, yaitu tersusun atas trigliserida yang merupakan rantai hidrokarbon yang sebagian besar berupa hidrokarbon tak jenuh. Dengan demikian maka, pada penelitian ini dapat disimpulkan bahwa kenaikan konversi pada waktu reaksi 13,89 menit disebabkan alkana dan alkena yang merupakan hidrokarbon rantai panjang hasil dari reaksi intermediet radikal bebas telah mengalami perengkahan menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek.

4.2 Analisis Produk Pirolisis

4.2.1 Densitas dan Viskositas *Bio-oil*

Pada penelitian ini dilakukan pengujian densitas dan viskositas terhadap minyak jarak dan *bio-oil* sebagai produk pirolisis. Data pengujian densitas dan viskositas terhadap minyak jarak dan *bio-oil* dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 4.4 Densitas *bio-oil*

t (menit)	Densitas (gr/cm ³) ₂₉ ⁰ C		
	T (°C)		
	320	340	360
0	0,9107	0,9107	0,9107
3,47	0,9097	0,9117	0,9148
5,79	0,9077	0,9117	0,9117
8,56	0,9117	0,9127	0,9127
13,89	0,9138	0,9127	0,9127

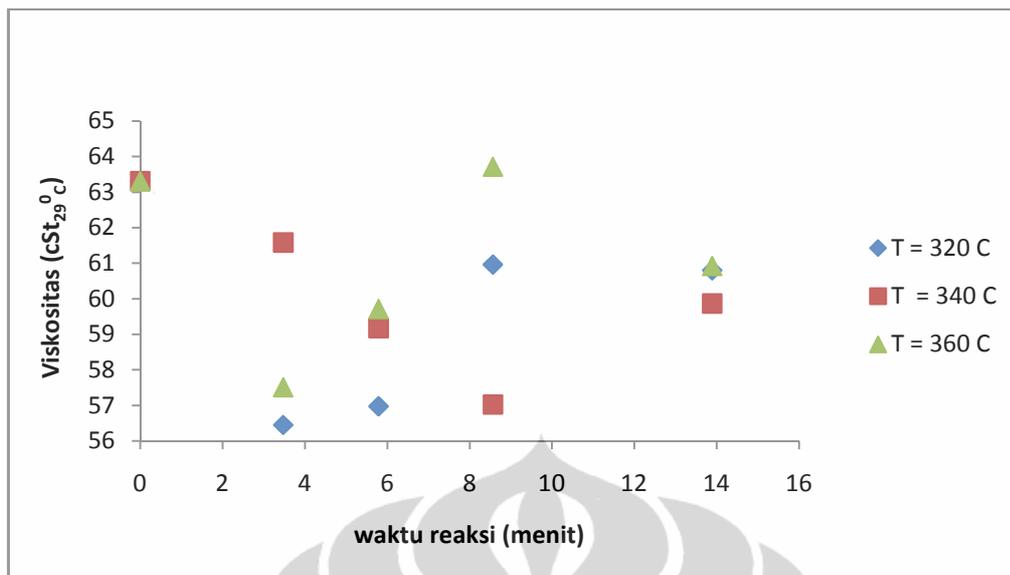
Tabel 4.5 Viskositas *bio-oil*

t (menit)	Suhu Reaksi ($^{\circ}\text{C}$)			
	Viskositas kinematik (cSt) _{29$^{\circ}$C}			
	25	320	340	360
0	63,3052	63,3052	63,3052	63,3052
3,47	63,3052	56,4448	61,5773	57,5073
5,79	63,3052	56,9685	59,1725	59,7113
8,56	63,3052	60,9578	57,0249	63,7118
13,89	63,3052	60,7964	59,8633	60,9184

Tabel 4.4 dan 4.5 di atas menunjukkan bahwa densitas dan viskositas *bio-oil* sebagian besar mengalami penurunan, hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi perengkahan, dimana molekul hidrokarbon rantai panjang terenkah menjadi molekul hidrokarbon lain dengan rantai yang lebih pendek. Namun kondisi ini tidak konsisten, karena pada suhu reaksi 360 $^{\circ}\text{C}$ dan waktu reaksi 8,56 menit, viskositasnya justru semakin meningkat. Hal ini dikarenakan terjadinya reaksi radikal bebas yang menghasilkan alkana dan alkena yang merupakan rantai hidrokarbon. Terbentuknya alkana dan alkena dari reaksi radikal bebas menyebabkan hidrokarbon rantai panjang menjadi bertambah, sehingga mengakibatkan viskositasnya meningkat.

Tabel 4.4 dan 4.5 di atas menunjukkan bahwa penurunan terbesar viskositas dari 63,31 cSt menjadi 60,96 s/d 56,45 cSt terjadi pada suhu reaksi 320 $^{\circ}\text{C}$ dan waktu reaksi 3,47 menit. Suhu dan waktu reaksi ini dianggap optimum, karena hingga waktu reaksi 5,78 menit, penurunan viskositasnya hanya mencapai 56,97 cSt. Namun apabila dibandingkan dengan solar komersial, densitas dan viskositas *bio-oil* ini masih berbeda jauh, sehingga dibutuhkan pemanasan awal sebelum *bio-oil* ini masuk ke ruang pembakaran mesin diesel.

Dari Tabel 4.5 di atas, dapat dibuat grafik perbandingan antara viskositas dan waktu reaksi. Grafik perbandingan antara viskositas dan waktu reaksi, ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 4.5 Grafik perbandingan antara viskositas dan waktu reaksi

Dari Gambar 4.5 di atas, diketahui bahwa setelah pirolisis selama 3,47 menit, viskositas minyak jarak mengalami penurunan. Hal ini menunjukkan bahwa hidrokarbon rantai yang terdapat pada minyak jarak telah mengalami perengkahan. Hal ini juga dibuktikan dengan analisis GC – MS yang menunjukkan bahwa pada produk pirolisis terdapat hidrokarbon baru dengan rantai yang lebih pendek, yang sebelumnya tidak ada pada minyak jarak. Namun demikian, pada waktu pirolisis mencapai 5,79 menit, viskositas minyak jarak cenderung meningkat. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi propagasi radikal bebas seperti yang telah dijelaskan sebelumnya. Reaksi propagasi radikal bebas yang terdiri dari dekarboksilasi, deketenasi, disproporsionasi dan penghilangan ethylene ini menyebabkan terbentuk senyawa hidrokarbon jenuh dan tak jenuh dengan rantai yang lebih panjang, sehingga viskositasnya menjadi semakin tinggi. Pada suhu pirolisis yang berbeda, reaksi radikal bebas ini terjadi pada waktu yang berbeda pula. Untuk suhu 320, 340 dan 360°C reaksi radikal bebas mulai terjadi pada waktu reaksi berturut – turut 5,79, 13,89 dan 5,79 menit.

4.2.2 Angka Setana

Angka setana adalah besarnya kadar volume setana dalam campurannya dengan metilnaphthalene. Angka setana merupakan indikator yang digunakan untuk bahan bakar mesin diesel.

Pada penelitian ini dilakukan analisis angka setana terhadap solar, minyak jarak dan *bio-oil* yang dihasilkan pada pirolisis dengan suhu 320⁰C dan waktu reaksi 3,47 menit. Data hasil analisis angka setana pada solar, minyak jarak dan *bio-oil* ditunjukkan pada tabel berikut:

Tabel 4.6 Data analisis angka setana pada solar, minyak jarak

Sampel	Angka Setana
Solar	49,8
Minyak Jarak	37,0
<i>Bio-oil</i>	41,0

Tabel 4.6 di atas menunjukkan bahwa setelah dilakukan pirolisis, angka setana minyak jarak mengalami peningkatan. Pada awalnya minyak jarak memiliki angka setana sebesar 37, namun setelah pirolisis meningkat menjadi 41. Hal ini menandakan bahwa pirolisis dapat meningkatkan angka setana terhadap produk yang dihasilkan.

Setelah pirolisis, angka setana minyak jarak mengalami peningkatan, namun masih belum memenuhi standar solar komersial. Solar Pertamina memiliki standar angka setana > 45 (Kementrian Riset dan Teknologi, RI. 2005). Berdasarkan hal ini maka, sebelum *bio-oil* digunakan pada mesin diesel dibutuhkan pretreatment untuk menurunkan viskositasnya yang pada akhirnya dapat meningkatkan angka setananya.

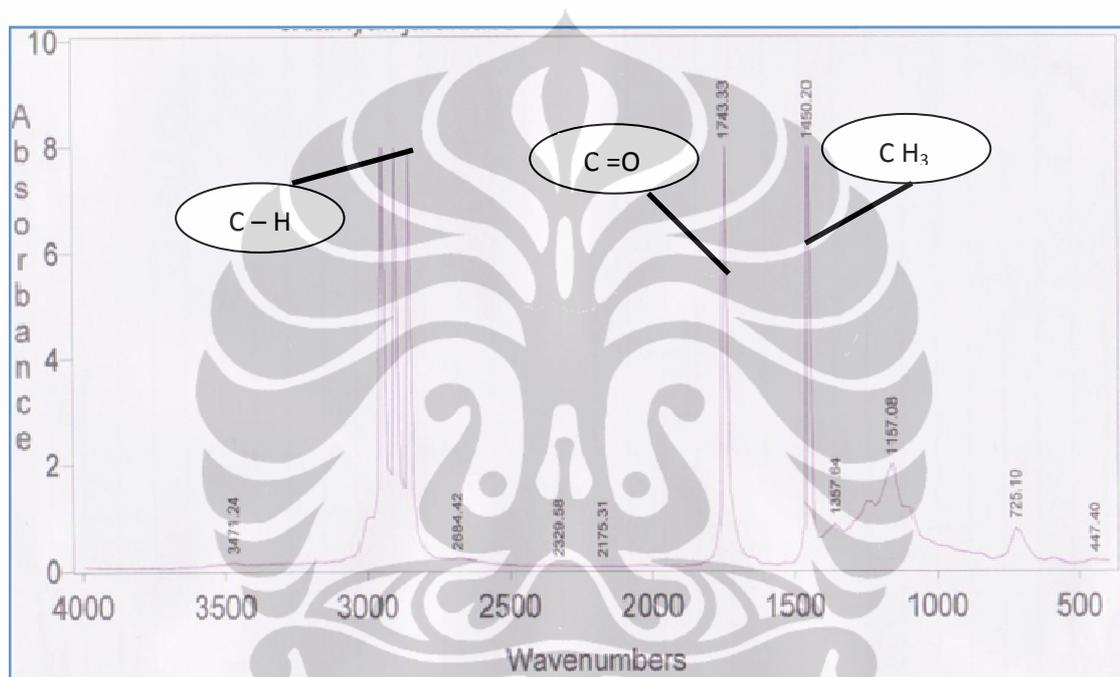
4.3 Analisis Komponen Penyusun *Bio-oil*

4.3.1 Analisis FTIR

Untuk memastikan telah terjadi perengkahan yang mengakibatkan perubahan struktur molekul trigliserida pada *bio-oil*, dilakukan analisis kualitatif

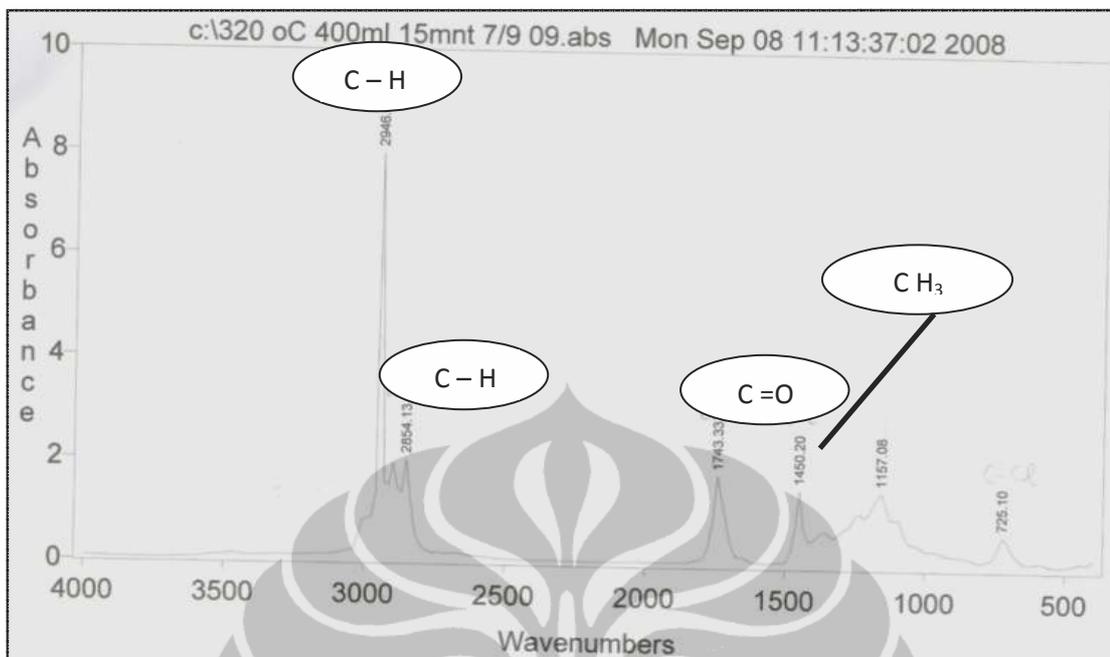
menggunakan FTIR. Melalui metode ini dapat diperhatikan gugus – gugus apa saja yang mengalami perubahan.

Hasil analisis FTIR pada Gambar 4.8 di bawah ini menunjukkan bahwa minyak jarak memiliki berbagai ikatan dominan antara lain ikatan C – H pada $2854,13\text{ cm}^{-1}$, ikatan C=O pada $1743,33\text{ cm}^{-1}$ dan ikatan CH_3 pada $1450,20\text{ cm}^{-1}$. Hasil analisis spektrum FTIR pada minyak jarak dapat dilihat pada gambar berikut :

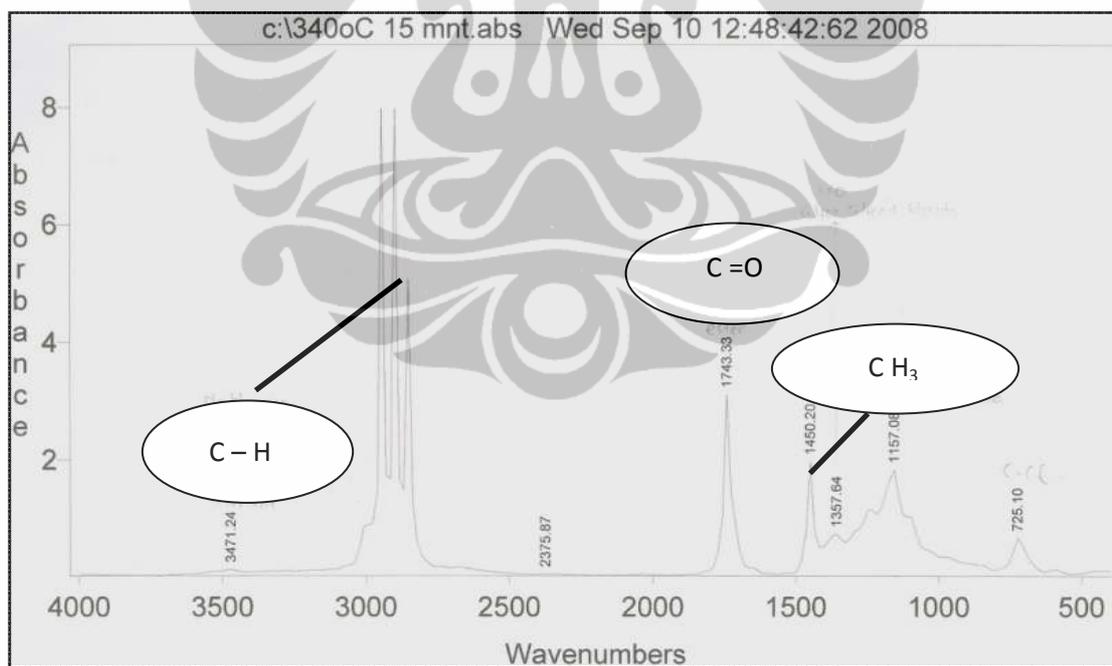


Gambar 4.6 Spektrum FTIR dari minyak jarak

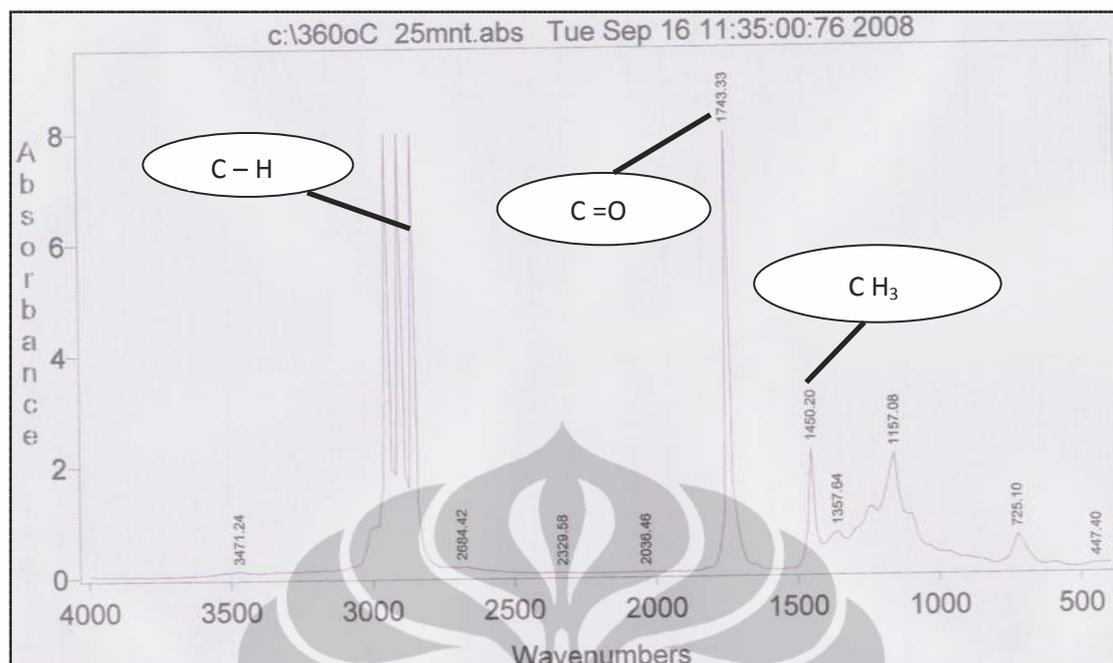
Produk *bio-oil* yang dihasilkan pada pirolisis minyak jarak dengan suhu 320°C , 340°C dan 360°C dianalisis kualitatif menggunakan FTIR. Berikut ini adalah hasil spektrum FTIR pada *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis:



Gambar 4.7 Spektrum FTIR dari *bio-oil* pada suhu pirolisis 320⁰C



Gambar 4.8 Spektrum FTIR dari *bio-oil* pada suhu pirolisis 340⁰C



Gambar 4.9 Spektrum FTIR dari *bio-oil* pada suhu pirolisis 360^oC

Dari spektrum FTIR pada Gambar 4.6, 4.7, 4.8 dan 4.9 di atas, terlihat adanya perbedaan antara minyak jarak dengan *bio-oil* yang diperoleh pada pirolisis dengan beberapa variasi suhu. Perbandingan spektrum sebelum dan setelah pirolisis, menunjukkan terjadinya reaksi perengkahan. Hal ini terlihat dari perubahan intensitas absorbansi dari beberapa ikatan antar atom yang dihitung relatif terhadap standar komponen pada spektrum 2946,69 cm⁻¹ yaitu menunjukkan gugus C – H yang tidak mengalami perubahan.

Bila dibandingkan antara Gambar 4.6 dengan Gambar 4.7, 4.8 dan 4.9 di atas, maka terlihat adanya penurunan tinggi peak. Pada Gambar 4.6 tinggi peak dengan spektrum 2854,13 cm⁻¹ yang menunjukkan gugus alkana, nilai absorbansinya 8, sedangkan Gambar 4.7 untuk spektrum yang sama tinggi peaknya hanya mencapai nilai absorbansi 2 dan pada Gambar 4.8 tinggi peaknya memiliki nilai absorbansi 5,1. Penurunan intensitas absorbansi ini menunjukkan bahwa setelah pirolisis, rantai alkana C – H yang terdapat pada minyak jarak telah mengalami perengkahan.

Untuk spektrum 1743,33 cm⁻¹ yang merupakan gugus aldehid (C = O) pada Gambar 4.6 tinggi peaknya memiliki nilai absorbansi 8, sedangkan pada Gambar 4.7 dan 4.8 tinggi peaknya hanya mencapai nilai absorbansi 1,8. Hal ini

menunjukkan bahwa pada produk pirolisis, gugus C = O yang merupakan senyawa aromatik menjadi lebih sedikit. Hal ini menandakan bahwa mulai terjadinya reaksi propagasi, dalam hal ini deketonasi pada *bio-oil* sebagai produk pirolisis.

Pada spektrum 1450,2 yang menandakan gugus CH₃ di Gambar 4.6 memiliki tinggi peak dengan nilai absorbansi 8, sedangkan pada Gambar 4.7, 4.8 dan 4.9 tinggi peak mencapai nilai absorbansi berturut – turut 1.6, 2 dan 2.1. Hal ini menandakan bahwa ada gugus CH₃ yang terengkah dari rantai panjang hidrokarbon yang terdapat pada minyak jarak.

Penurunan tinggi peak yang terjadi untuk spektrum 2854,13 (gugus C – H), 1743,33 (gugus C = O) dan 1450,2 (gugus CH₃) pada Gambar 4.7, 4.8 dan 4.9 di atas menandakan terengkahnya hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak. Pada pirolisis diketahui bahwa tidak ada suatu molekul hidrokarbon yang terengkah menurut satu mekanisme reaksi yang pasti. Hal ini berarti bahwa molekul dapat terengkah di berbagai tempat.

Perengkahan yang terjadi pada struktur hidrokarbon rantai panjang minyak jarak menyebabkan viskositasnya menurun. Hal ini sesuai dengan analisis viskositas, semakin besar penurunan tinggi peak, maka semakin besar pula penurunan viskositasnya.

Dari spektrum sebelum dan setelah pirolisis dapat dibuat tabel absorbansi tiap ikatan antar atom yang ditunjukkan oleh Tabel 4.7. Tabel 4.7 berikut ini menunjukkan bahwa telah terjadi perubahan intensitas absorbansi yang menandakan telah terjadi perengkahan pada molekul trigliserida minyak jarak. Perengkahan ini menyebabkan hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak berubah menjadi hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek. Namun kondisi ini tidak selamanya konsisten, karena pada beberapa kondisi, intensitas absorbansi yang semula menurun berubah menjadi lebih tinggi. Hal ini menunjukkan bahwa telah terjadi reaksi propagasi pada radikal bebas yang terdiri dari dekarboksilasi, deketonasi, disproporsionasi dan penghilangan ethylene yang menyebabkan terbentuknya senyawa alkana dan alkena baru dengan rantai hidrokarbon yang lebih panjang. Spektrum FTIR sebelum dan setelah pirolisis dapat dilihat pada tabel berikut :

Tabel 4.7 Spektrum FTIR ikatan antar atom dalam minyak jarak dan *bio-oil*

Gugus	Spektrum (cm ⁻¹)	Minyak jarak	ABSORBANSI											
			T (°C)											
			T (menit)											
			320				340				360			
			3,47	5,78	8,56	13,88	3,47	5,78	8,56	13,88	3,47	5,78	8,56	13,88
C-H	2854,13	8	2	8	8	8	5,1	2,2	8	1,27	8	8	2,1	1,9
C=O	1743,33	8	1,8	8	8	8	3,1	1,9	8	1,25	8	8	2,1	1,8
CH3	1450,2	8	1,6	8	2	1,4	2	1,4	8	0,75	1,5	2,1	1,1	0,9

4.3.2 Analisis GCMS

Untuk memastikan bahwa telah terjadi perubahan struktur dalam molekul trigliserida dalam minyak jarak, dilakukan analisis kuantitatif dengan menggunakan GCMS. Berikut ini adalah hasil analisis GCMS terhadap minyak jarak dan *bio-oil*:

Tabel 4.8 Data analisis GC – MS minyak jarak dan *bio-oil*

Senyawa	Komponen (%)	
	Minyak Jarak	<i>Bio-oil</i> _(320⁰ C)
Aromatis	0,15	2,01
C10:1	0	0,11
C10:2	0	0,78
C14:1	0	0,22
C15:1	0	0,11
C16:0	14,01	12,4
C17:0	0,44	0
C17:1	0	0,04
C17:2	0	0,03
C18:0	12,47	11,86
C18:1	50,71	36,2
C18:2	2,5	17,86
C19:1	2,82	0
C20:2	3,39	4,42
C24:6	0,74	0,65
Lain – lain	11,6	13,33
TOTAL	100,03	100,02

Tabel 4.8 di atas menunjukkan bahwa pada analisis GC – MS *bio-oil* terbentuk ikatan hidrokarbon lebih pendek yang sebelumnya tidak terdapat pada minyak jarak. Ikatan hidrokarbon tersebut yaitu berupa C10:1, C10:2, C14:1, C15:1, C17:1, dan C17:2. Selain itu pada bio – oil juga terjadi penurunan jumlah pada beberapa ikatan hidrokarbon yaitu pada C16:0, C17:0, C18:0, C18:1 dan

C19:1. Hal ini menunjukkan bahwa pada pirolisis, hidrokarbon rantai panjang yang terdapat pada minyak jarak mengalami perengkahan. Selain penurunan jumlah pada beberapa ikatan hidrokarbon juga terjadi peningkatan yaitu pada C18:2, dan C20:2. Hal ini menunjukkan bahwa pirolisis menghasilkan produk berupa ikatan tak jenuh yang diperoleh dari reaksi propagasi radikal bebas.

Dari Tabel 4.8 di atas diketahui bahwa pada *bio-oil* yang dihasilkan dari pirolisis terdapat senyawa alkana, alkena, alkadiena dan aromatis. Dengan demikian maka, dapat disimpulkan bahwa pada suhu dan waktu pirolisis yang lain, *bio-oil* yang dihasilkan dari penelitian ini mengandung senyawa hidrokarbon berupa alkana, alkena, alkadiena dan aromatis. Namun demikian, persentase alkana, alkena, alkadiena dan aromatis yang dihasilkan berbeda untuk berbagai kondisi operasi.

4.4 Kinetika Reaksi

Kinetika reaksi menunjukkan laju pembentukan bio-oil. Dari pengolahan data dengan persamaan :

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^n \dots \dots \dots (2.6)$$

Bila kita kalikan kedua sisinya dengan “ln”, maka persamaan di atas menjadi :

$$\ln(-r_A) = \ln k + n \ln C_A \dots \dots \dots (2.11)$$

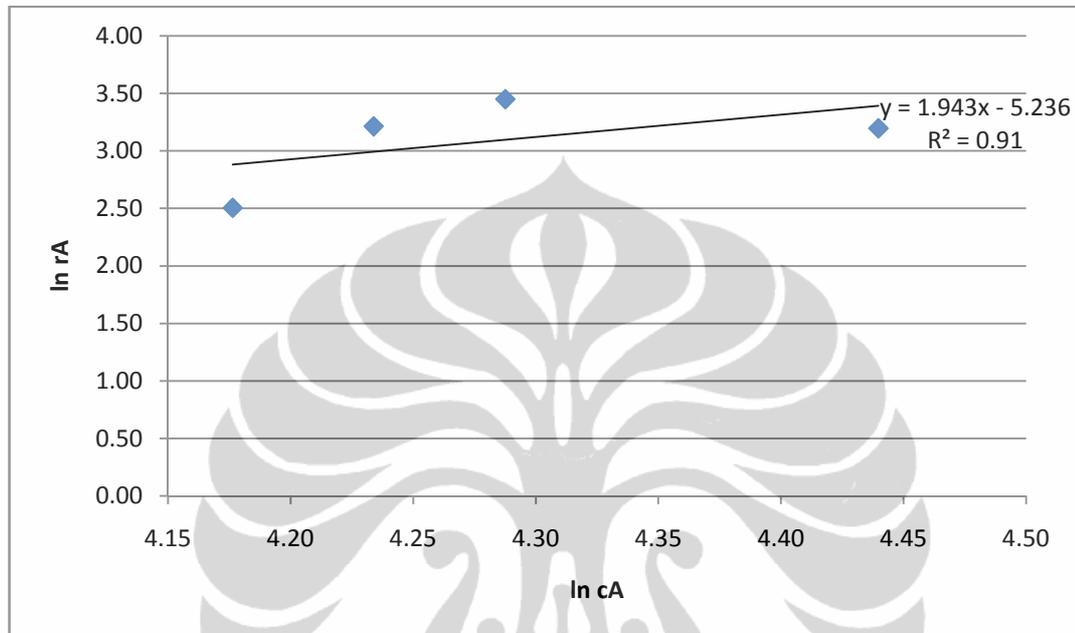
Dari analisis GC – MS didapatkan data konversi sebagai berikut :

Tabel 4.3 Konversi Pirolisis Minyak Jarak

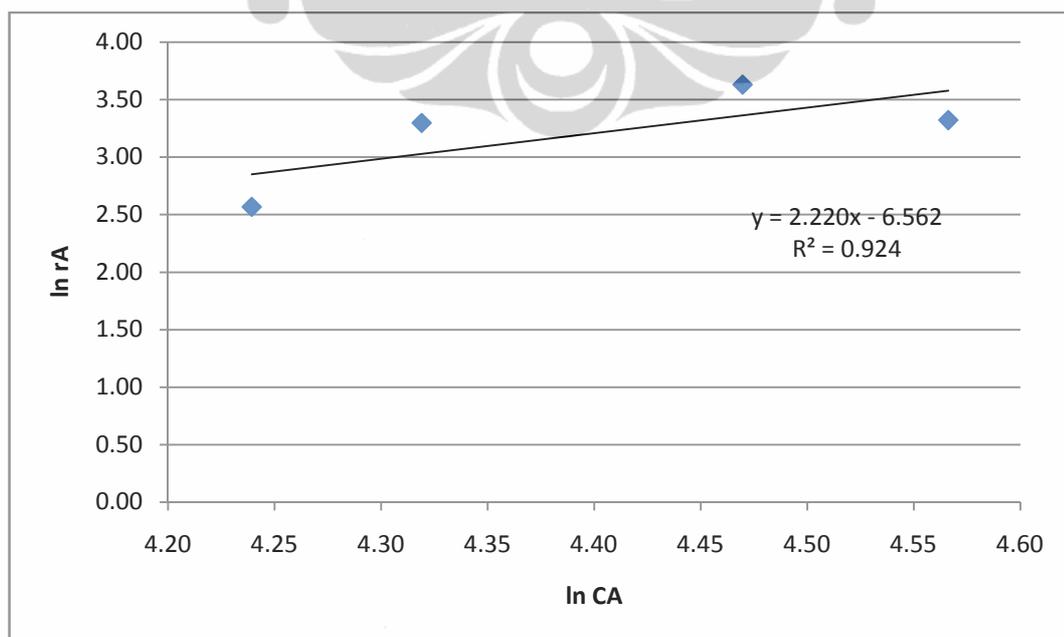
t	Konversi		
	Suhu Operasi		
	320	340	360
3,47	15,28	3,85	12,91
5,79	14,11	9,20	8,00
8,56	5,23	13,99	0,91
13,89	5,59	7,67	5,32

Dengan data konversi yang ada, dapat dibuat grafik hubungan antara $\ln(-r_A)$ dengan $\ln C_A$. grafik tersebut akan menghasilkan sebuah garis linier yang menunjukkan harga $\ln k = \text{intersept}$ dan orde reaksi, $n = \text{slope}$.

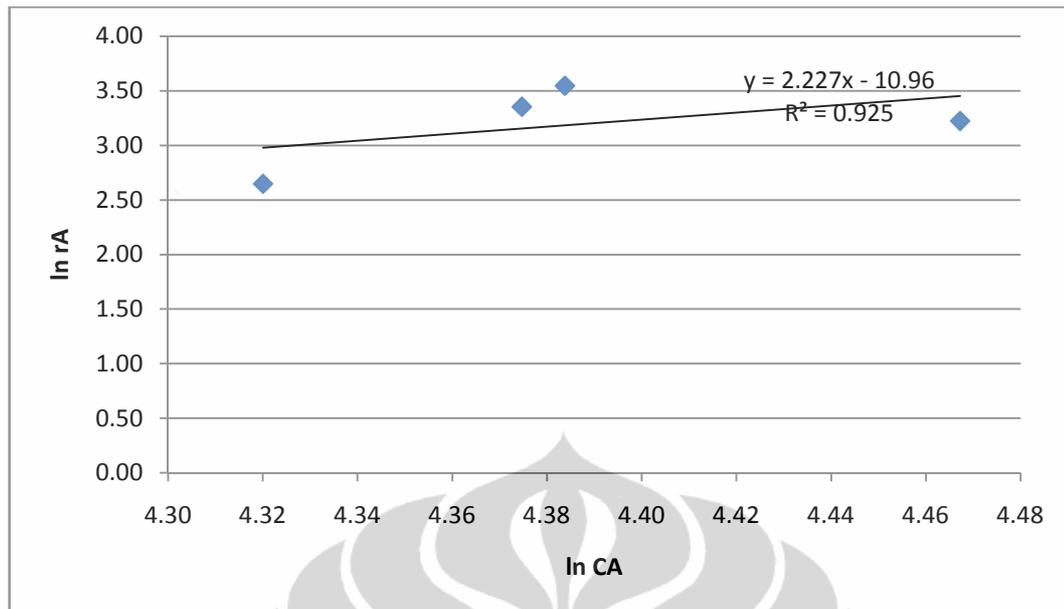
Grafik hubungan $\ln(-r_A)$ dengan $\ln C_A$ pada suhu pirolisis 320, 340 dan 360°C ditunjukkan pada gambar berikut :



Gambar 4.10 Grafik hubungan antara $\ln(-r_A)$ vs $\ln C_A$ pada T Pirolisis 320°C



Gambar 4.11 Grafik hubungan antara $\ln(-r_A)$ vs $\ln C_A$ pada T Pirolisis 340°C



Gambar 4.12 Grafik hubungan antara $\ln(-r_A)$ vs $\ln C_A$ pada T Pirolisis 360°C

Dari gambar 4.10, 4.11 dan 4.12 di atas konstanta laju reaksi (k) dan orde reaksi (n) dapat dihitung. Dari perhitungan dan pengolahan data didapatkan harga konstanta laju reaksi (k) dan orde reaksi (n) sebagai berikut :

Tabel 4.9 Harga konstanta laju reaksi (k) dan orde reaksi (n)

T (°C)	ln k	k (min ⁻¹)	n
320	-5.24	0.0053	2
340	-6.56	0.0014	2
360	-10.96	1.74 x 10 ⁻⁵	2

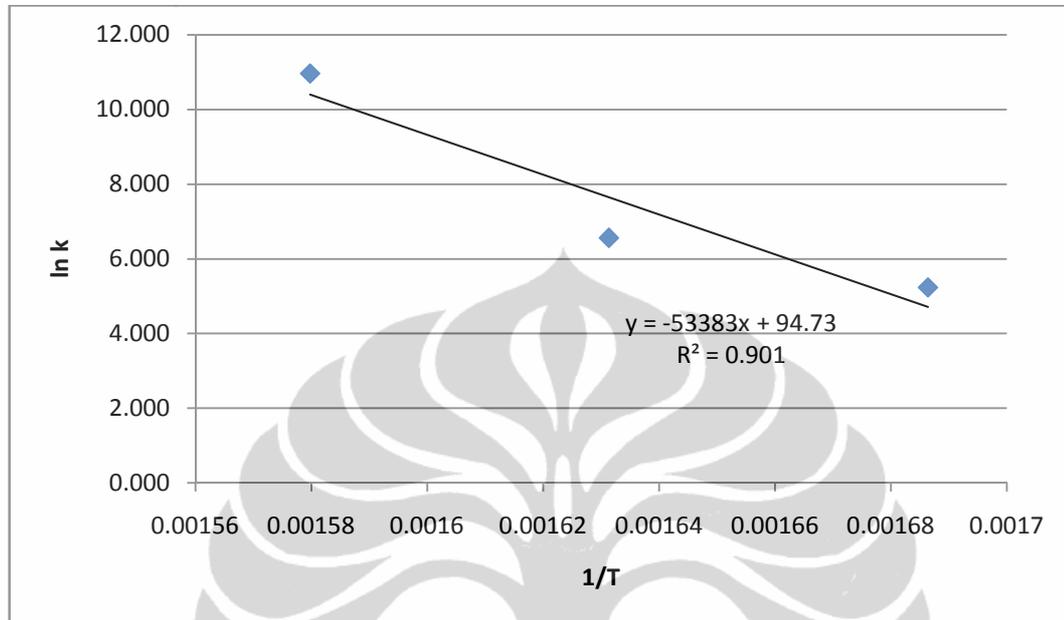
Tabel 4.9 di atas menunjukkan bahwa pirolisis minyak jarak pada penelitian ini merupakan reaksi dengan konstanta laju reaksi antara 1,74 x 10⁻⁵ s/d 0,0053 min⁻¹ dan orde reaksi 2.

Tahap berikutnya yaitu perhitungan untuk mencari harga E_A (energi aktivasi) dan A (faktor frekuensi). Dengan persamaan Arrhenius sebagai berikut :

$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{RT} \dots \dots \dots 2.3$$

Dengan menggunakan data k dan T , dapat dibuat grafik hubungan antara $\ln k$ dengan T^{-1} . Grafik tersebut akan menghasilkan sebuah garis linier yang

menunjukkan harga $\ln A = \text{intersept}$ dan $\frac{-E_A}{R} = \text{slope}$. Grafik hubungan antara $\ln k$ dengan T^{-1} dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 4.13 Grafik hubungan $\ln k$ dengan T^{-1}

Dari gambar 4.13 di atas, dapat diketahui :

- Slope = $-\frac{E_A}{R} = -533383$
- Intersept = $\ln A = 94,73$

Diketahui harga $R = 8,314 \text{ J/grmol K}$, maka harga E_A dan A adalah sebagai berikut :

Tabel 4.10 Tabel A dan E_A

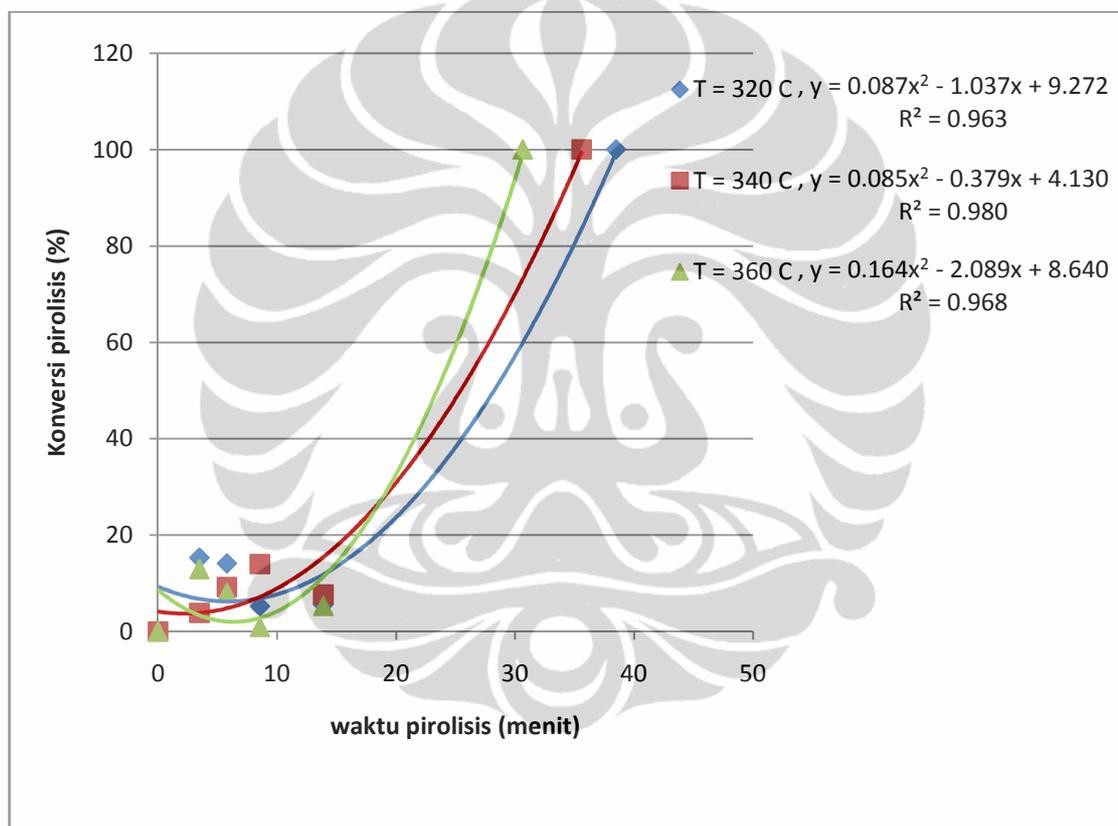
T ($^{\circ}\text{K}$)	$\ln k$	R	E_A (J/gmol)
593	5,24	8,314	441223,5
613	6,56	8,314	449346,6
633	10,96	8,314	440861,6

Tabel 4.10 di atas menunjukkan bahwa energi aktivasi yang dibutuhkan untuk merengkah hidrokarbon rantai panjang pada minyak jarak menjadi

hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek, pada suhu reaksi 320 s/d 360⁰C adalah sebesar $4,40 \times 10^5$ s/d $4,49 \times 10^5$ J/grmol.

4.5 Penentuan Suhu dan Waktu Pirolisis Optimum

Untuk menentukan suhu dan waktu pirolisis yang optimum dalam mengkonversi minyak jarak menjadi setara solar, maka dilakukan simulasi menggunakan ekstrapolasi dengan konversi pirolisis sebesar 100%. Hubungan antara konversi dengan viskositas dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 4.14 Hubungan antara konversi dan waktu pirolisis

Dari Gambar 4.14 di atas diketahui bahwa persamaan yang digunakan untuk menentukan waktu pirolisis yang optimum pada suhu 320, 340 dan 360⁰C sehingga menghasilkan konversi pirolisis sebesar 100%, berturut – turut adalah sebagai berikut :

$$y = 0,087x^2 - 1,037x + 9,272 \dots \dots \dots (4.1)$$

$$y = 0,085x^2 - 0,379x + 4,130 \dots \dots \dots (4.2)$$

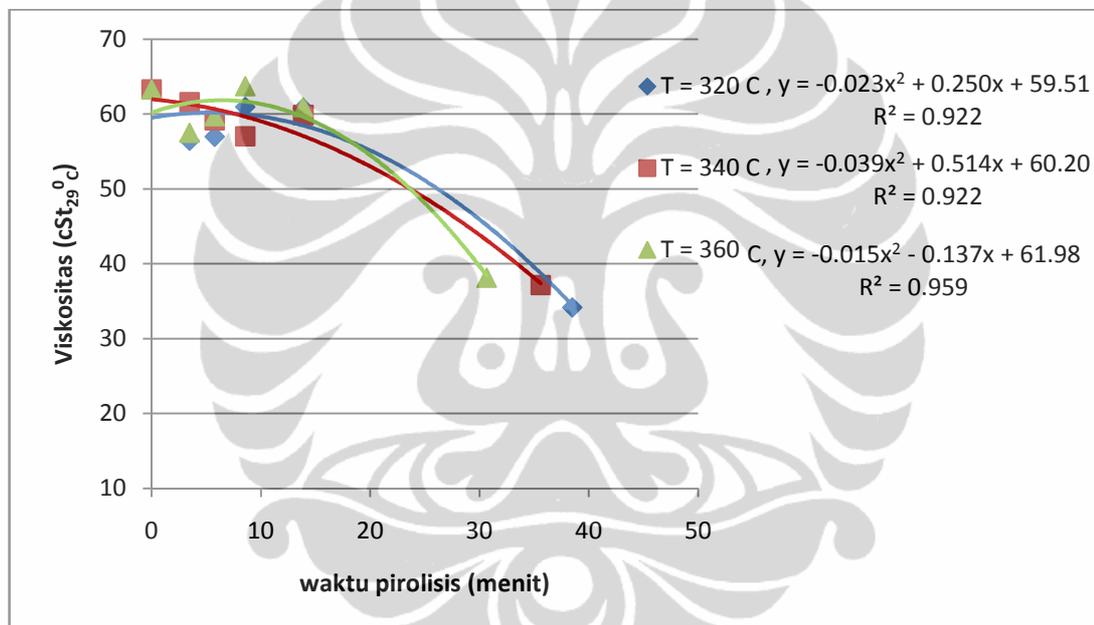
$$y = 0,164x^2 - 2,089x + 8,640 \dots \dots \dots (4.3)$$

dengan :

y = konversi pirolisis (%)

x = waktu pirolisis (menit)

Gambar 4.14 menunjukkan bahwa waktu yang dibutuhkan untuk memperoleh konversi 100%, pada suhu pirolisis 320, 340 dan 360⁰C berturut – turut adalah 38,48; 35,6 dan 30,65 menit. Dengan menggunakan kondisi operasi untuk konversi pirolisis 100%, dapat dihitung viskositas yang dihasilkan, yang dapat dilihat pada grafik berikut :



Gambar 4.15 Hubungan antara viskositas dan waktu pirolisis pada konversi pirolisis 100%

Dari Gambar 4.15 di atas, diketahui bahwa persamaan yang digunakan untuk menentukan viskositas *bio-oil* yang dihasilkan pada konversi 100% dan suhu 320, 340 dan 360⁰C serta waktu operasi optimum berturut – turut adalah sebagai berikut:

$$y = -0,023x^2 + 0,250x + 59,51 \dots \dots \dots (4.4)$$

$$y = -0,039x^2 + 0,514x + 60,20 \dots \dots \dots (4.5)$$

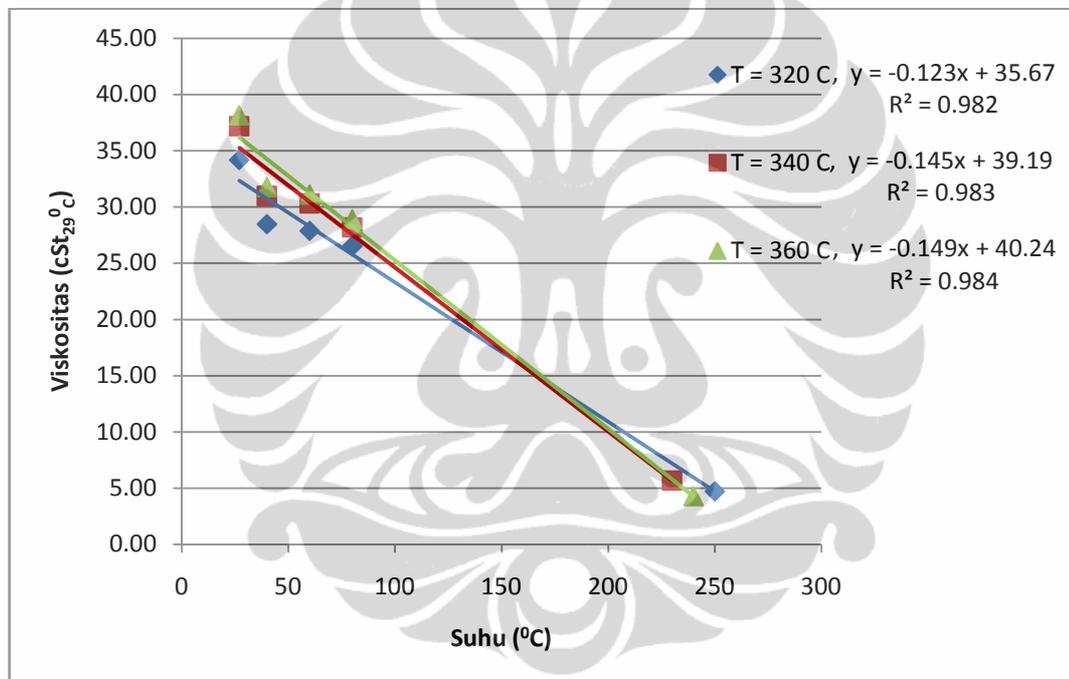
$$y = -0,015x^2 - 0,137x + 61,98 \dots \dots \dots (4.6)$$

Dengan :

$$y = \text{Viskositas (cSt}_{29}^{\circ\text{C}})$$

x = waktu pirolisis

Dari Gambar 4.15 di atas, diketahui bahwa saat konversi pirolisis 100%, maka viskositas *bio-oil* yang dihasilkan berturut – turut adalah sebesar 34,17; 37,16 dan 38,14 cSt_(27°C). Viskositas *bio-oil* yang dihasilkan ini belum setara dengan solar komersial, sehingga dibutuhkan pemanasan awal sebelum *bio-oil* masuk ke ruang pembakaran mesin diesel. Untuk menentukan suhu pemanasan awal yang dibutuhkan sebelum *bio-oil* masuk ke ruang pembakaran pada mesin diesel, dapat dilihat pada grafik berikut :



Gambar 4.16 Grafik hubungan antara viskositas dengan suhu pada konversi pirolisis 100%

Dari Gambar 4.16 di atas, diketahui bahwa untuk menentukan suhu pemanasan awal yang dibutuhkan sebelum *bio-oil* masuk ke ruang pembakaran mesin diesel digunakan persamaan sebagai berikut :

- Untuk *bio-oil* yang dihasilkan pada suhu 320°C :

$$y = -0,123x + 35,67 \dots \dots \dots (4.7)$$

- Untuk *bio-oil* yang dihasilkan pada suhu 340⁰C

$$y = -0,145x + 39,19 \dots \dots \dots (4.8)$$

- Untuk *bio-oil* yang dihasilkan pada suhu 360⁰C

$$y = -0,149x + 40,24 \dots \dots \dots (4.9)$$

Dengan :

y = viskositas (cSt_{29⁰C})

x = suhu (⁰C)

Gambar 4.16 di atas menunjukkan bahwa agar viskositas *bio-oil* yang diperoleh pada konversi pirolisis 100% dapat setara dengan solar, maka dibutuhkan pemanasan awal sebelum *bio-oil* masuk ke ruang pembakaran. Tingginya suhu pemanasan awal ini berbeda untuk tiap *bio-oil* yang dihasilkan dengan kondisi operasi yang berbeda. Dari Gambar 4.18 di atas, menunjukkan bahwa agar viskositas *bio-oil* yang dihasilkan pada suhu pirolisis 320, 340 dan 360⁰C dapat setara dengan solar maka pemanasan awal yang dilakukan berturut – turut hingga suhu 250, 230 dan 240⁰C. Dengan pemanasan awal tersebut, viskositas *bio-oil* yang diperoleh untuk suhu pirolisis 320, 340 dan 360⁰C berturut – turut adalah 4,7; 5,67 dan 4,29 cSt_(29⁰C).

BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

1. Pada fasa cair minyak jarak dapat dipirolisis menghasilkan senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek.
2. Pirolisis minyak jarak fasa cair pada suhu 320, 340 dan 360⁰C serta waktu reaksi 3,47; 5,78; 8,56 dan 13,88 menit menghasilkan *bio-oil* dengan spesifikasi sebagai berikut :
 - Densitas mengalami penurunan dari 0,9107 (gr/cm³)_{24⁰C} menjadi 0,9077 s/d 0,9097 (gr/cm³)_{24⁰C} dan mengalami kenaikan pada suhu 340 - 360⁰C.
 - Viskositas mengalami penurunan dari 63,3052 cSt_{29⁰C} menjadi 56,4448 s/d 60,9578 cSt_{29⁰C} pada suhu 320⁰C dan mengalami peningkatan pada suhu 340 dan 360⁰C.
 - Angka setana mengalami peningkatan dari 37 menjadi 41.
3. Karakteristik *bio-oil* sebagai produk pirolisis menunjukkan terjadinya reaksi perengkahan, namun belum dapat disetarakan dengan solar, terutama dalam hal viskositas, densitas dan angka setananya.
4. Pirolisis merupakan reaksi orde 2 dengan konstanta laju reaksi, $k = 1,74 \times 10^{-5}$ s/d $0,0053 \text{ min}^{-1}$ dan energi aktivasi E_A yang dibutuhkan untuk pirolisis minyak jarak menjadi *bio - oil* adalah sebesar $4,40 \times 10^5$ s/d $4,49 \times 10^5$ J/grmol.
5. Konversi maksimum penelitian ini diperoleh pada kondisi operasi 320⁰C dan 3,47 menit yaitu sebesar 15,28%.
6. Hasil simulasi untuk konversi pirolisis 100%, diperoleh suhu pirolisis optimum sebesar 320, 340 dan 360⁰C dan waktu reaksi berturut – turut adalah 38,48; 35,6 dan 30,65 menit.
7. Hasil perhitungan ekstrapolasi pada kondisi optimum untuk konversi pirolisis 100%, diperoleh *bio-oil* dengan viskositas berturut – turut sebesar 34,17; 37,16 dan 38,14 cSt_(29⁰C).

8. Viskositas yang diperoleh pada konversi pirolisis 100% belum setara dengan solar, sehingga dibutuhkan pemanasan awal hingga suhu berturut – turut 250, 230 dan 240⁰C. Setelah mengalami pemanasan awal sebelum masuk ke ruang pembakaran, viskositas *bio-oil* yang diperoleh berturut – turut sebesar 4,7; 5,67 dan 4,29 cSt_(29⁰C).



Daftar Referensi

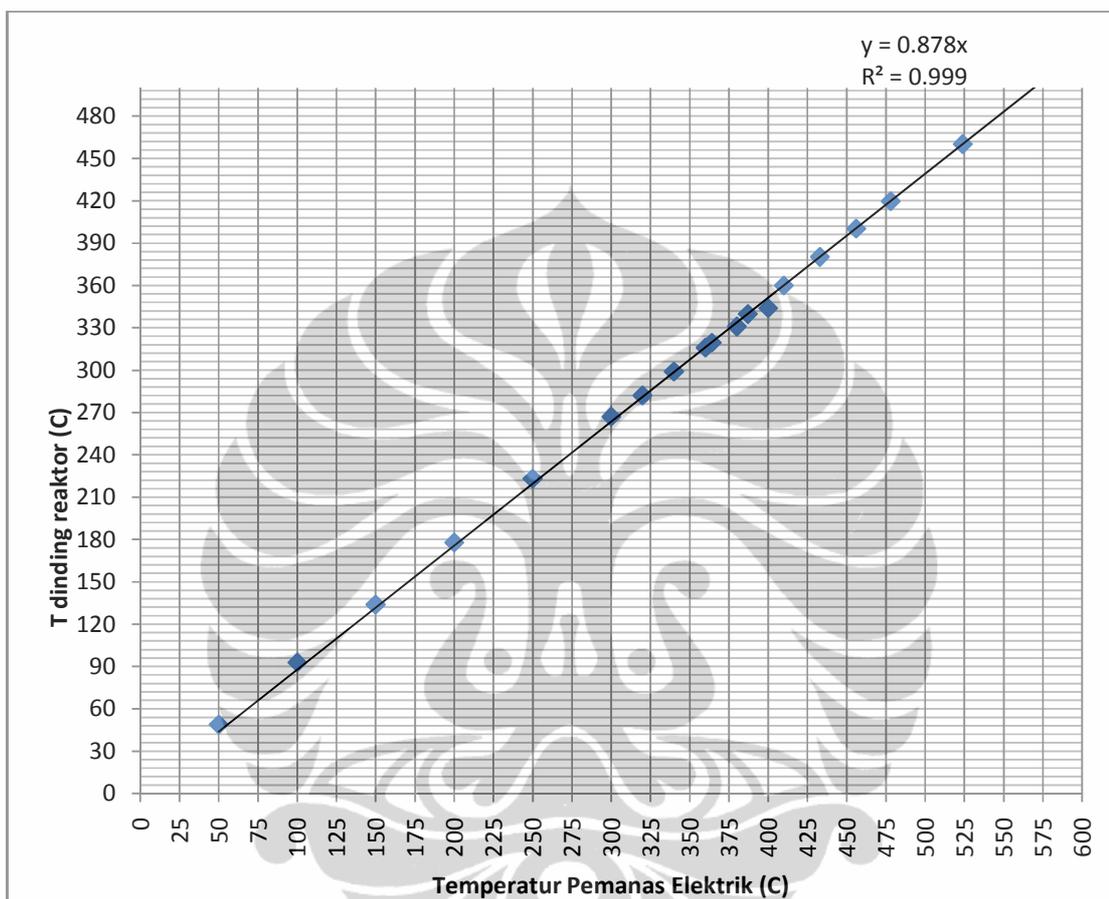
- Achten, W.M.J., Verchot, L., Franken, Y.J., Mathijs, E., Singh, V.P., Aerts, R., Muys, B. (1998). Jatropha bio – diesel production and use. *Biomass and Bioenergy*. **10**, 1016.
- Alencar, J., W., Alves, P., B., Craveiro, A., A. (1983). Pyrolysis of Tropical Vegetable oils. *Journal of Agriculture Food Chemistry*. **31**, 1268 – 1270.
- Ballat, M., Ballat, H. (2008). A critical review of biodiesel as a vehicular fuel. *Journal of Energy conversion and management*. **49**, 2727 – 2741.
- Chang, C.C., Wan, S.W. (1947). Chinas motor fuels from tung oil. *Journal of Chemical Engineering Industri*. **39**, 1543 – 1548.
- Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Journal Conversion and Management*. **50**, 14 – 34.
- Djazuli, M., Prastowo, B. (2008). *Bahan bakar nabati alternatif pengganti minyak tanah*. Warta penelitian dan pengembangan pertanian. Vol. 30, **4**. Bogor, Indonesia.
- Doll, K.M., Sharma, B.K., Suarez, P.A.Z., Erhan, S.Z. (2008). Comparing Biofuels obtained from pyrolysis of soybean oil or soapstock with traditional soybean biodiesel: Density, Kinematic Viscosity and surface tension. *Journal of Energy and Fuels*. **22**, 2061 – 2066.
- Gunturgeni, S. (2009). *Biooil : bahan bakar terbarukan dan bahan industry kimia dari biomassa*. December 14, 2009. <http://ajigunturgeni.blogspot.com>.
- Hambali, E. (2007). *Teknologi bioenergi*. P.T. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- Hong-Bo, H., Kyong-Won, P., Yong-Min, K., Jeon-Soo, H., Won-Ho, K., Byung-Ki, H., Ji-Won, Y. (2000). Optimization of production temperatures of Heptaldehyde and Methyl Undecenoate from Methyl Ricinoleate by pyrolysis process. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **4**, 238 – 241.

- Kementrian Riset dan Teknologi, RI. (2005). *Kajian kebijakan dan kumpulan artikel penelitian biodiesel*. Bogor, Indonesia: Author.
- Lima, D.G., Soares, V.C.D., Riberio, E.B., Carvalho, D.A., Cardoso, E.C.V., Rassi, F.C., Mundim, K.C., Rubim, J.C., Suarez, P.A.Z. (2004). Diesel – like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. **71**, 987 – 996.
- Levenspiel, O. (1972). *Chemical reaction engineering*. John Wiley & Sons, Singapore.
- Maher, K.D., Bressler, D.C., (2006). Pyrolysis of triglyceride materials for the production of renewable fuels and chemicals. *Journal of Bioresource Technology*. **98**, 2351 – 2368.
- Mohan, D., Pittman, C., U., Steele, P., H. (2006). Pyrolysis of wood/biomass for bio-oil: A critical review. *Journal of Energy and Fuel*. **3**, 848 – 889.
- Pambudi, N.A. (2008). *Potensi jarak pagar sebagai tanaman energi di Indonesia*. September 6, 2008. Fakultas Teknik Universitas Gadjah Mada [online]. <http://www.situswebkimiaIndonesia.html>.
- Prihandana, R. (2007). *Meraup untung dari Jarak pagar*. P.T. Agromedia Pustaka, Jakarta.
- P.T. Kreatif Energy Indonesia. (2009). *Penggunaan bahan bakar minyak nabati (BBN) sebagai BBM alternative pengganti BBM solar industry*. December 16, 2009. <http://www.indobiofuel.com>.
- Rohmah, E.N. (2007). "Rekayasa minyak jarak (*Jatropah oil*) menjadi bahan bakar setara solar melalui proses *thermal cracking*". *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses 2008*. ISSN: 1411 – 4216.
- Schwab, A.W., Dykstra, G.J., Selke, E., Sorenson, S.C., Pryde, E.H. (1988). Diesel fuel from thermal-decomposition of soybean oil. *JAOCS*. **65**, 1781 – 1786.
- Srivastava, A., Prasad, R. (2000). Triglycerides – based diesel fuel. *Journal of Renewable Sustainable Energy Rev*. **4**, 111 – 33.

- Suarez, P., A., Z., Moser, B., R., Sharma, B., K., Erhan, S., Z. (2008). Comparing the lubricity of biofuels obtained from pyrolysis and alcoholysis of soybean oil and their blends with petroleum diesel. *Journal of Fuel*. **10**, 11.017.
- Syahirah, I. (2008). *Proses pembuatan biodiesel dengan bahan baku Jatropah curcas (Minyak jarak)*. September 6, 2008. <http://www.iskandar&co.html>.
- Tian, H., Xiao, X., Yang, L., Xiao, Z., Y., Guo, L., Shen, J., Lu, Y. (2009). Pyrolysis of oil at high temperatures: gas potentials, chemical and carbon isotopic signature. *Chinese Science Bulletin*. **7**, 1217 – 1224.
- Twaiq, F.A., Zabidi, N.A.M., Mohamed, A.R., Bhatia, S. (1999). Catalytic conversion of palm oil to hydrocarbon: performance of various Zeolite catalysts. *Industrial Engineering Chemical Research*. **38**, 3230 – 3237.
- Ucar, S., Ozkan, A.R. (2008). Characterization of product from the pyrolysis of rapeseed oil cake . *Bioresource Technology*. **99**, 8771 – 8776.
- Wibowo, C.S., . (2008). *Pengaruh pencampuran minyak solar dengan biodiesel terhadap nilai angka setananya*. April 13, 2010. <http://www.ccitonline.com>.
- Yariagadda, P.S., Yaollang, H., Bakhshi, N.N., (1986). Effect of hydrothermal treatment of HZSM – 5 catalyst on its performance for the conversion of Canola and Mustard oils to hydrocarbons. *Industrial Engineering Chemical Production Research Development*, **25**, 251 – 257.

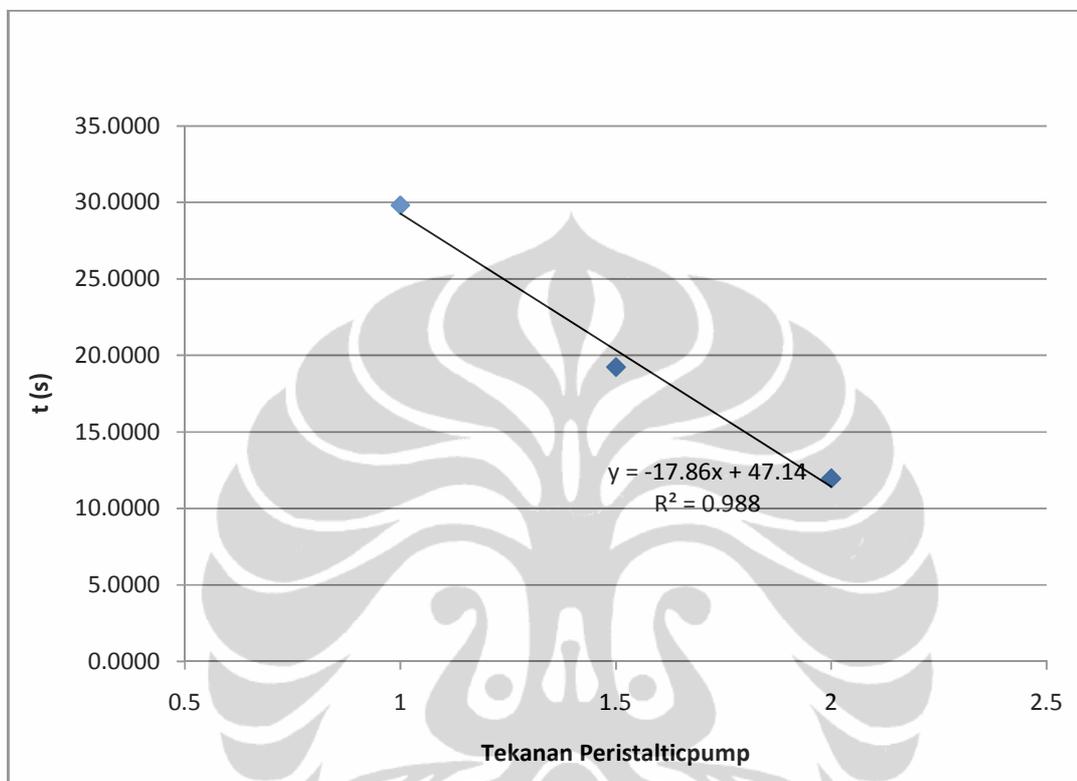
Lampiran 1

(Hasil Kalibrasi Suhu Pada Dinding Reaktor)

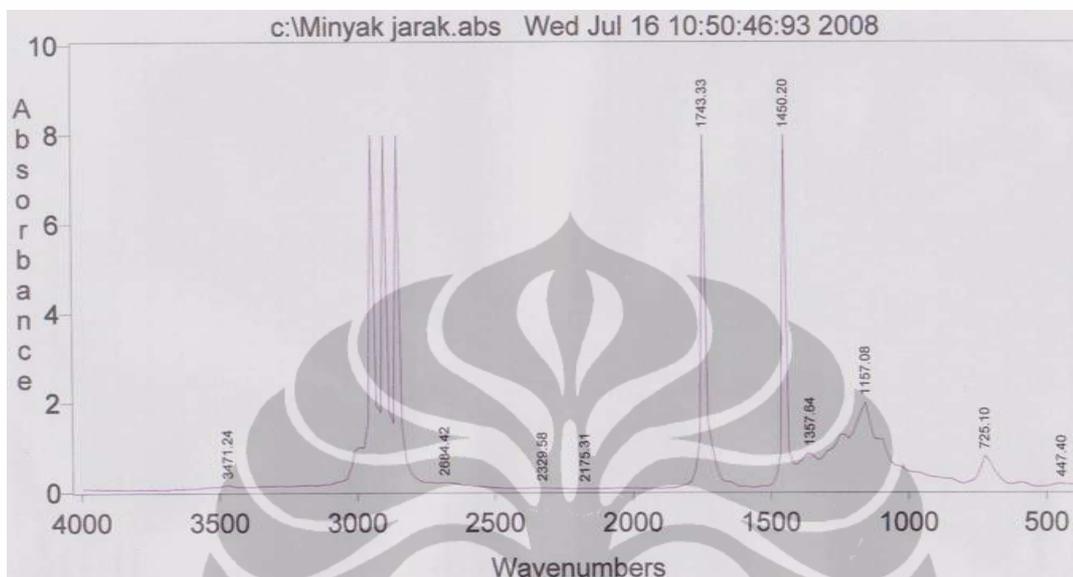


Lampiran 2

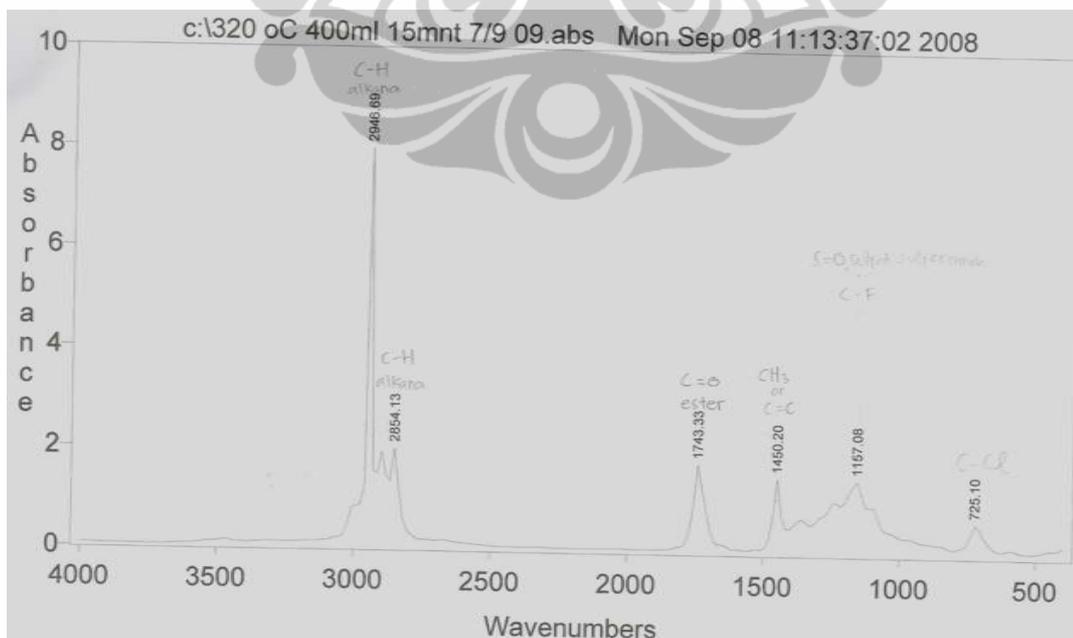
(Kalibrasi Flowrate Minyak Jarak)



Lampiran 3
(FTIR Minyak Jarak)

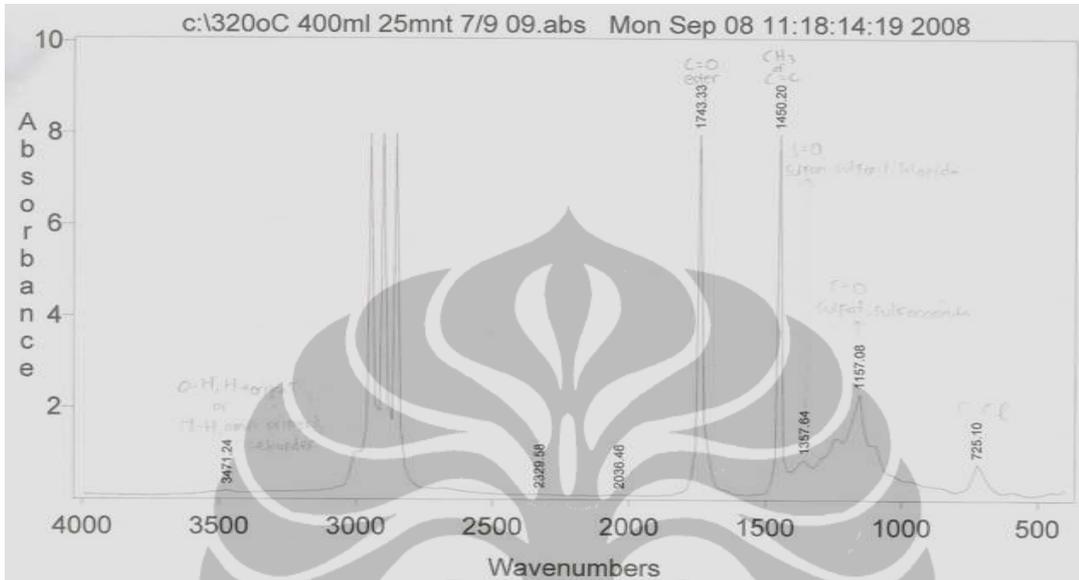


Lampiran 4
(FTIR Bio-oil pada T = 320⁰C dan t = 3.47 menit)



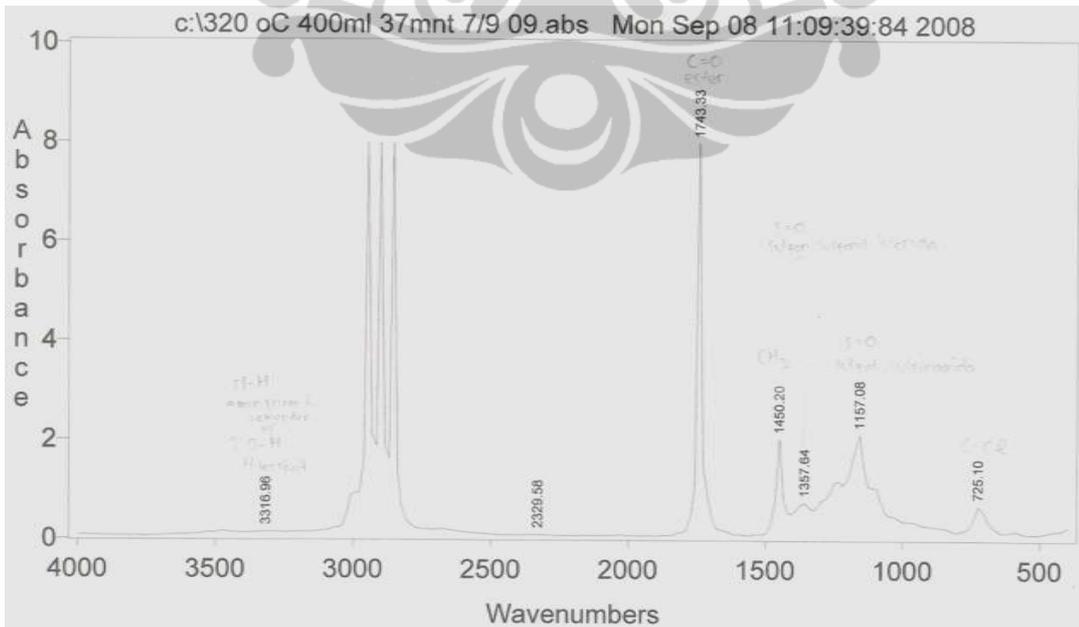
Lampiran 5

(FTIR *Bio-oil* pada $T = 320^{\circ}\text{C}$ dan $t = 5.79$ menit)



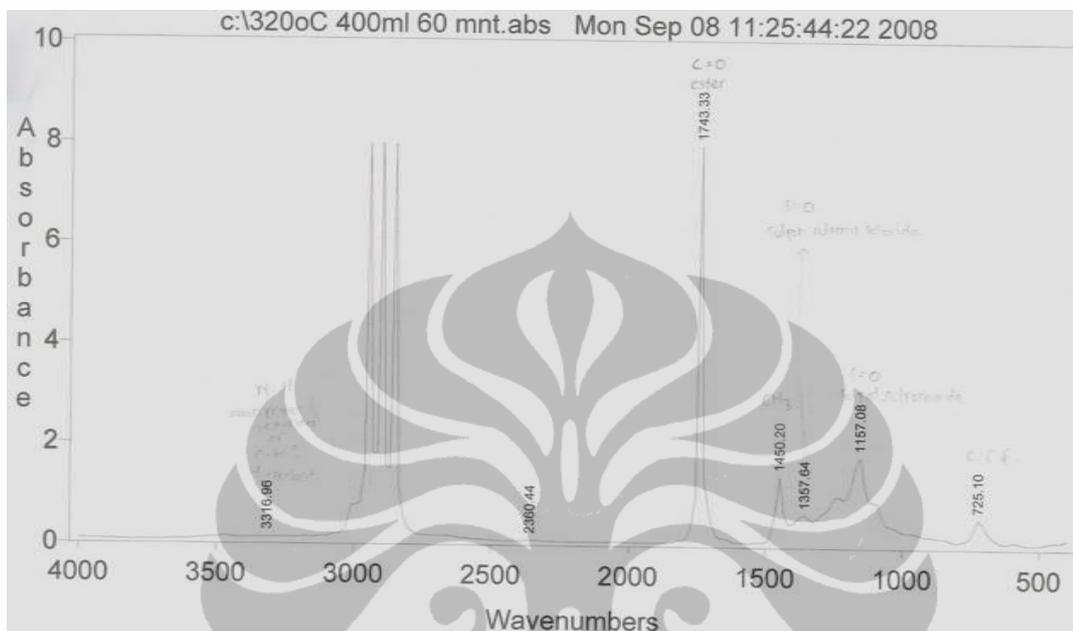
Lampiran 6

(FTIR *Bio-oil* pada $T = 320^{\circ}\text{C}$ dan $t = 8.56$ menit)



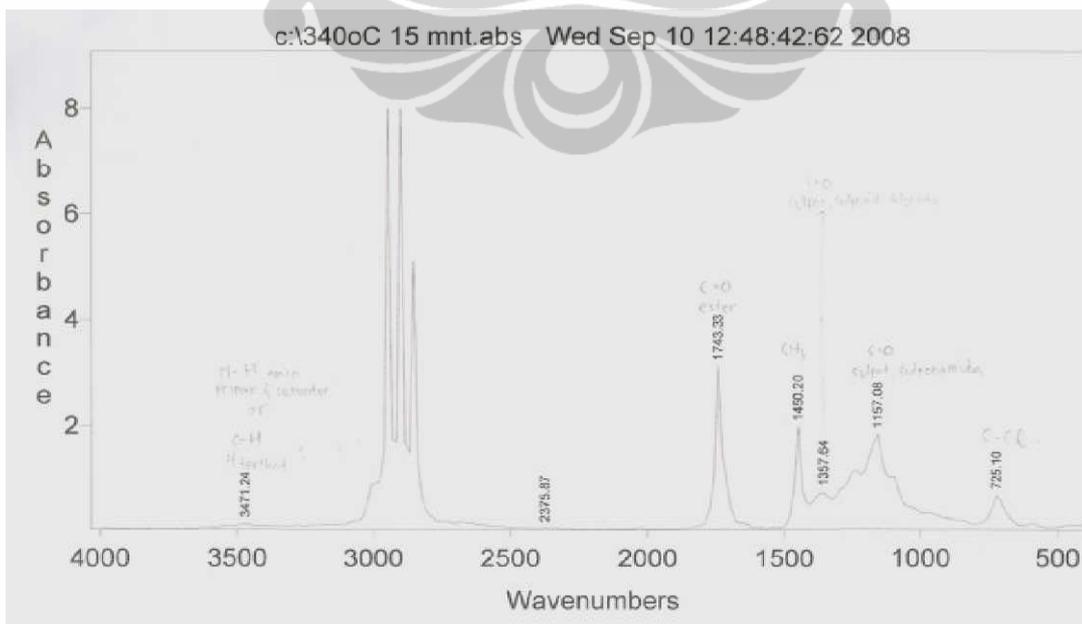
Lampiran 7

(FTIR *Bio-oil* pada T = 320⁰C dan t = 13.89 menit)



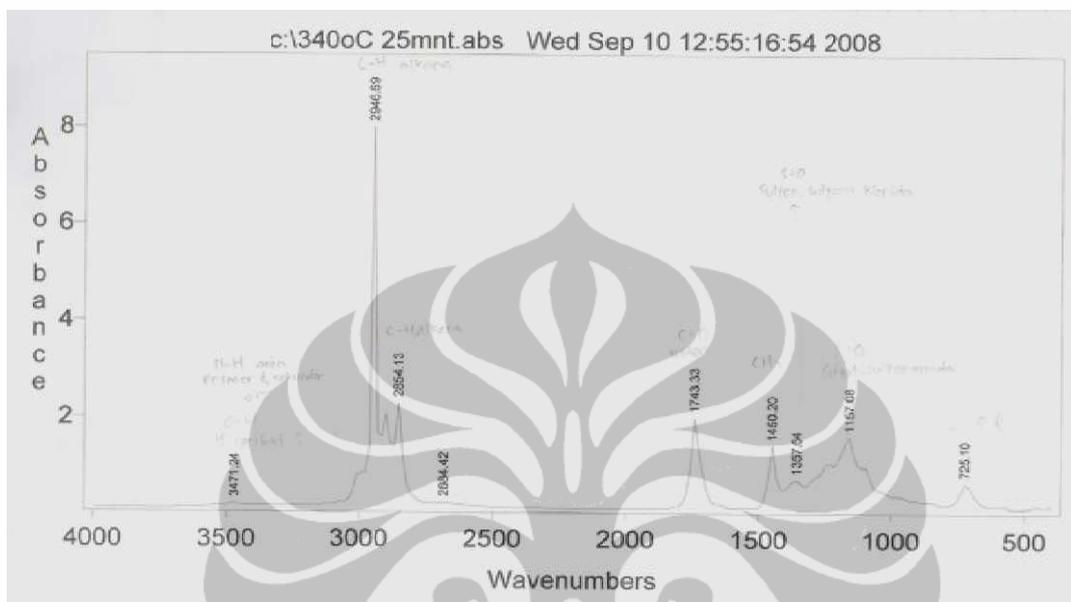
Lampiran 8

(FTIR *Bio-oil* pada T = 340⁰C dan t = 3.47 menit)



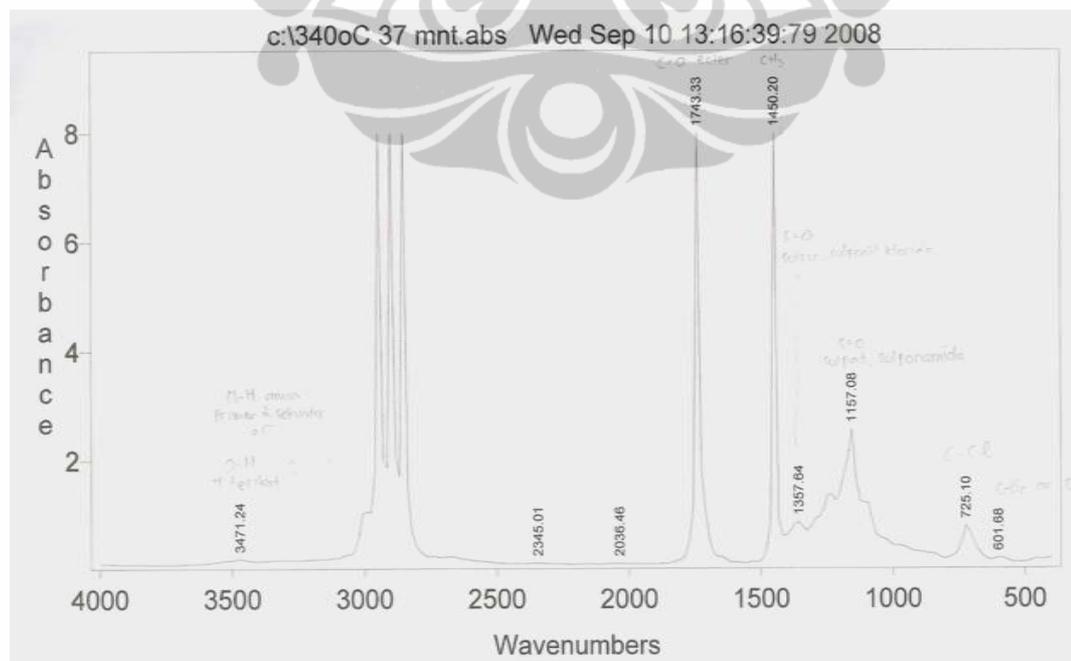
Lampiran 9

(FTIR *Bio-oil* pada $T = 340^{\circ}\text{C}$ dan $t = 5.79$ menit)



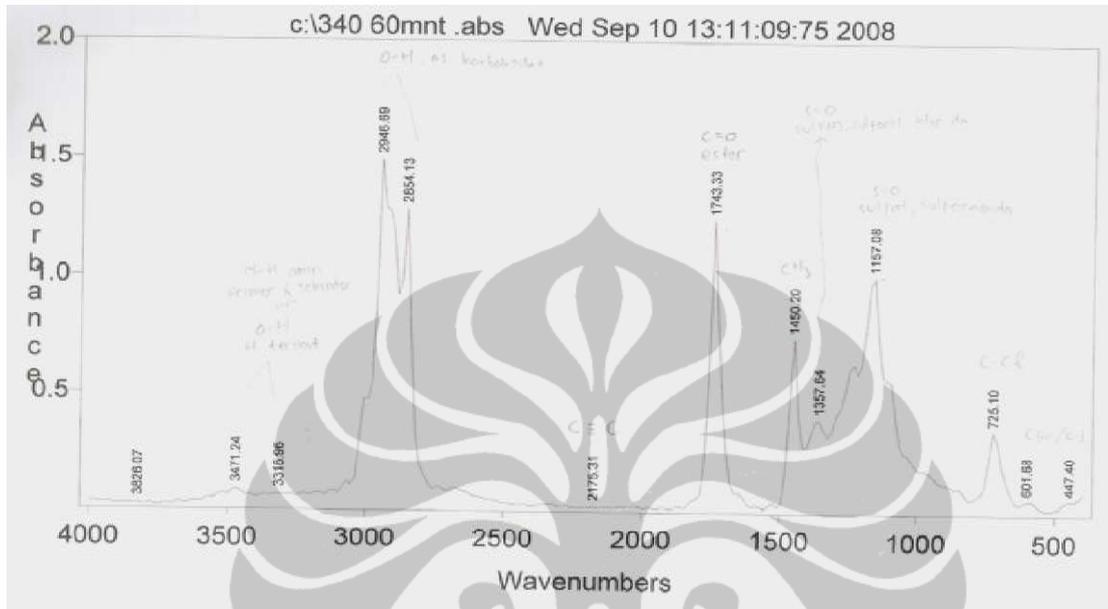
Lampiran 10

(FTIR *Bio-oil* pada $T = 340^{\circ}\text{C}$ dan $t = 8.56$ menit)



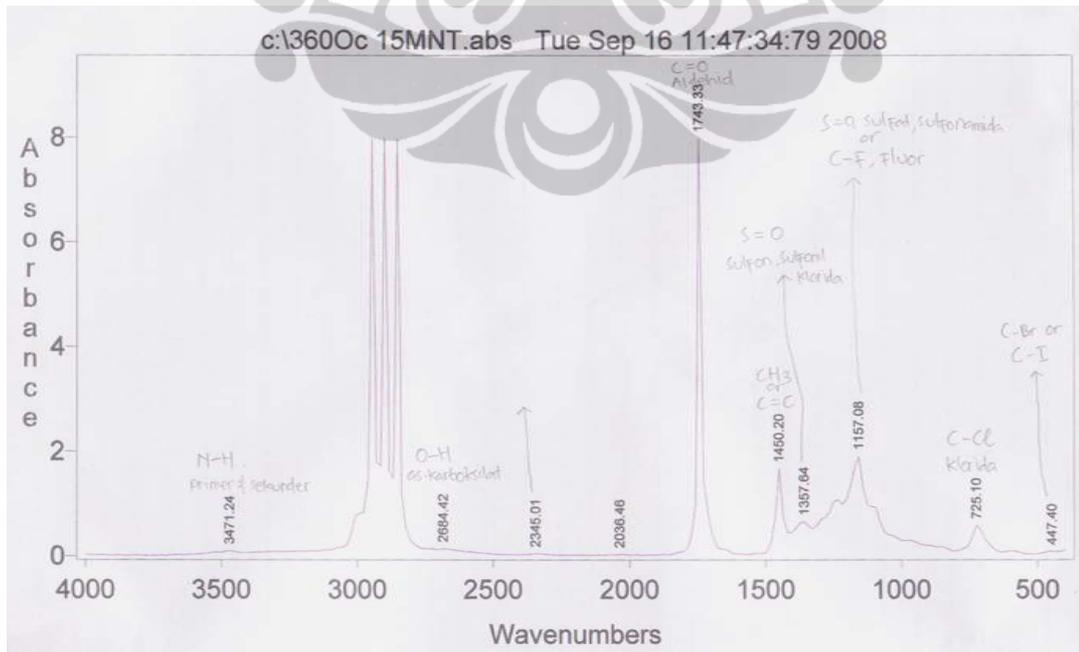
Lampiran 11

(FTIR *Bio-oil* pada T = 340°C dan t = 13.89 menit)



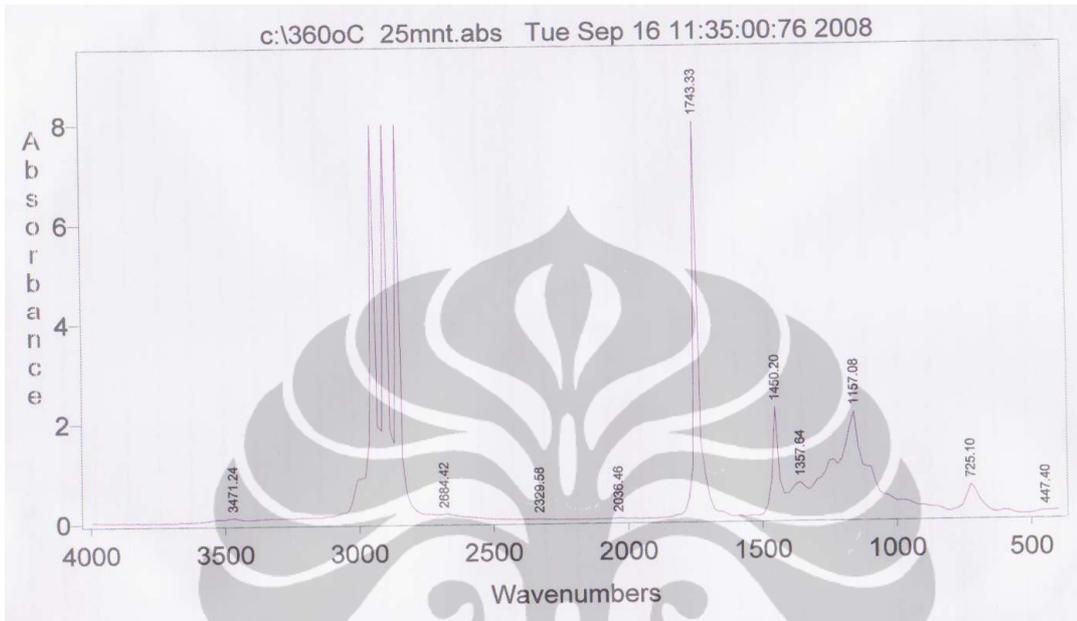
Lampiran 12

(FTIR *Bio-oil* pada T = 360°C dan t = 3.47 menit)



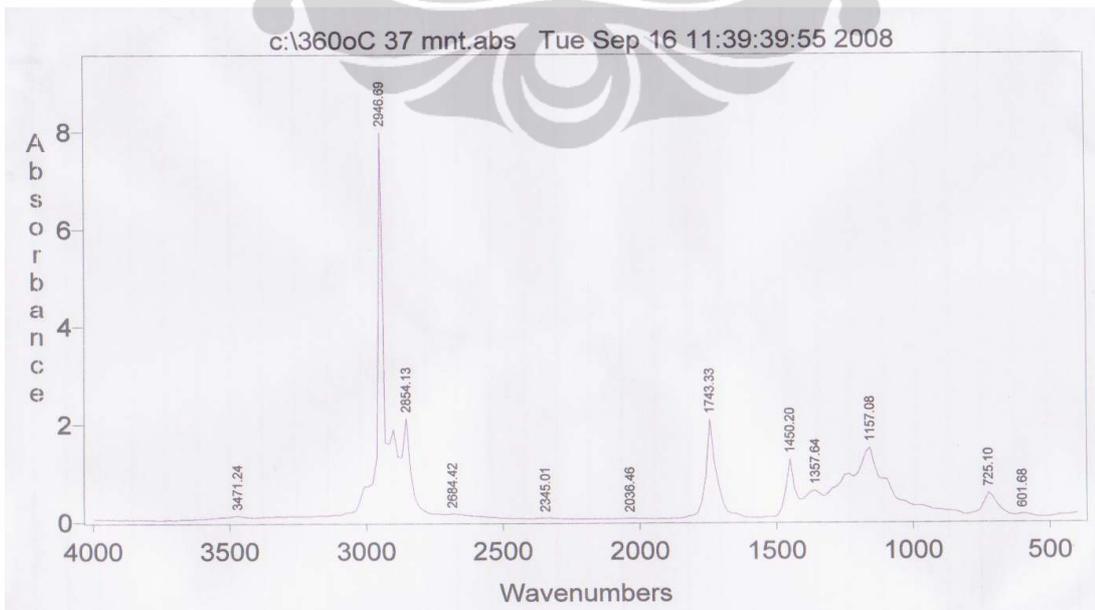
Lampiran 13

(FTIR *Bio-oil* pada $T = 360^{\circ}\text{C}$ dan $t = 5.79$ menit)



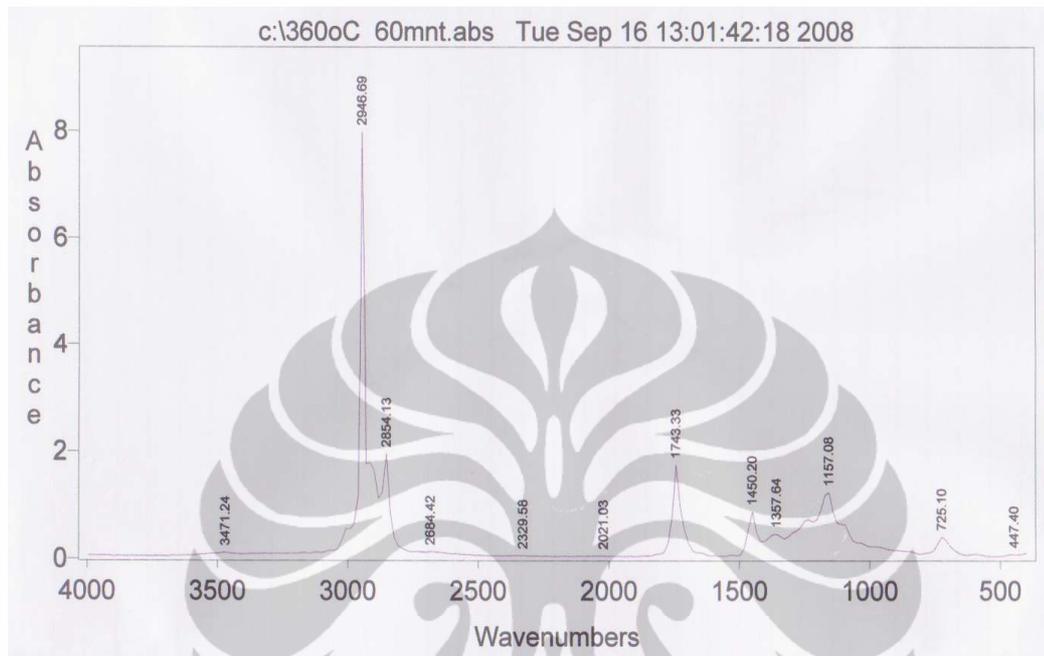
Lampiran 14

(FTIR *Bio-oil* pada $T = 360^{\circ}\text{C}$ dan $t = 8.56$ menit)



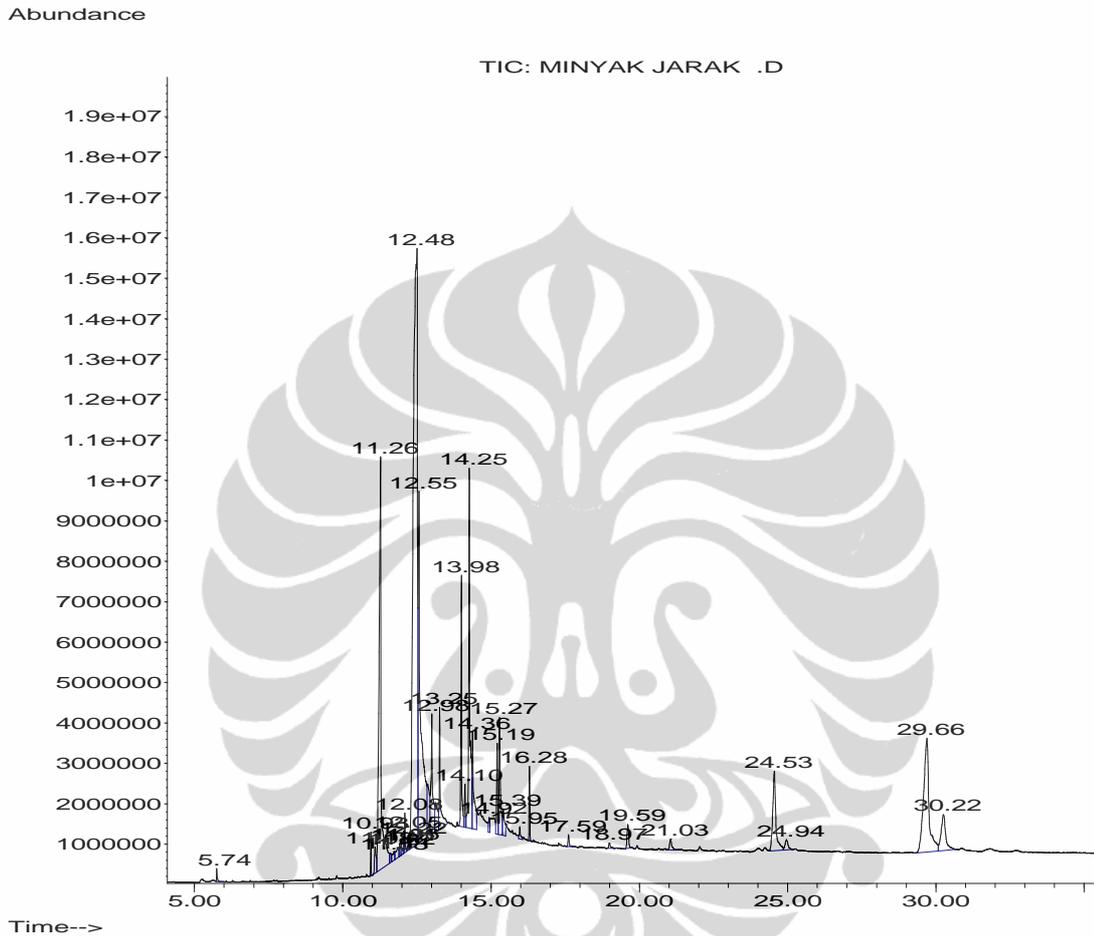
Lampiran 15

(FTIR *Bio-oil* pada T = 360⁰C dan t = 13.89 menit)



Lampiran 16

GC – MS Minyak Jarak



Library Search Report

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\PENELITIAN MELAMIN\enthie\
Data File : MINYAK JARAK .D
Acq On : 17 Oct 2009 16:22
Operator : SUGIARTI - UI
Sample : MINYAK JARAK
Misc : UNIVERSITAS INDONESIA
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

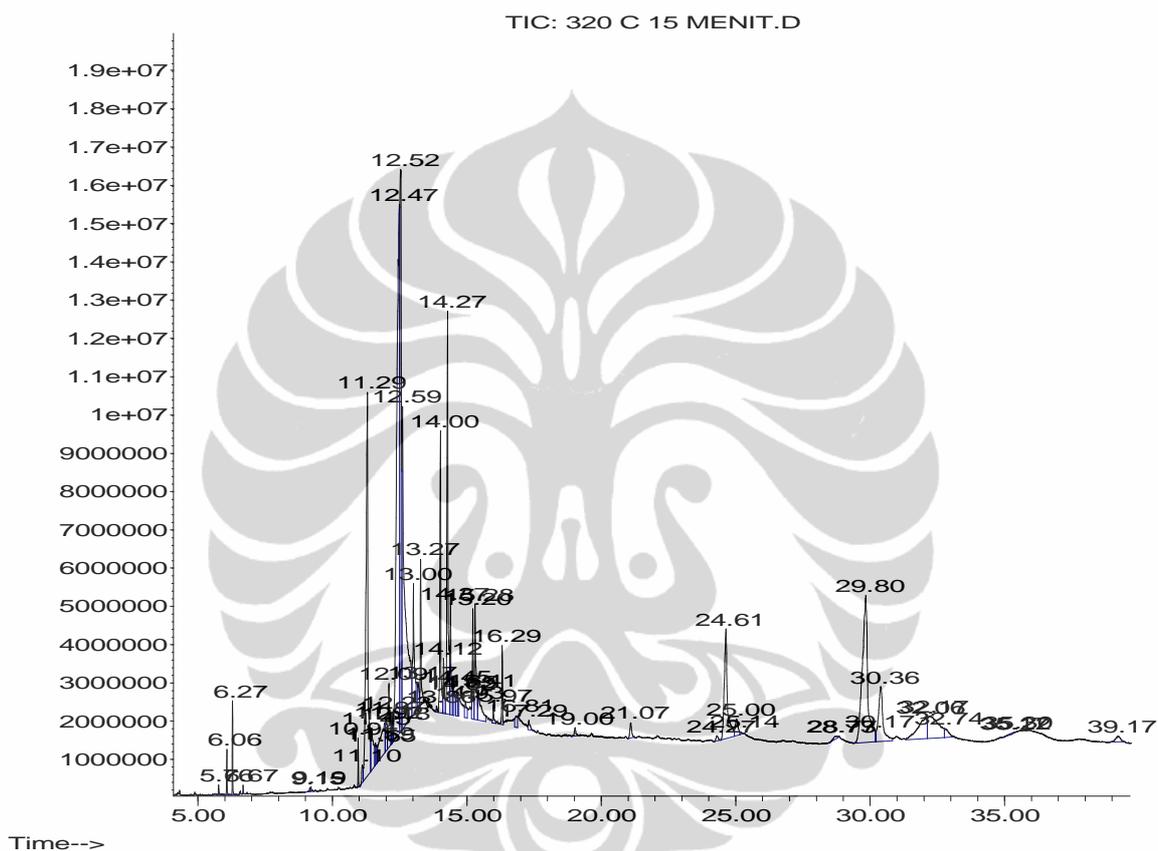
Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum
Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: Chemstation Integrator - events.e

Lampiran 17

GC – MS *Bio-oil* pada T = 320⁰C dan t = 3.47 menit

Abundance



Library Search Report

Data Path : C:\MSDCHEM\1\DATA\PENELITIAN MELAMIN\enthie\
Data File : 320 C 15 MENIT.D
Acq On : 17 Oct 2009 17:04
Operator : SUGIARTI UI
Sample : MINYAK JARAK
Misc : UNIVERSITAS INDONESIA
ALS Vial : 1 Sample Multiplier: 1

Search Libraries: C:\Database\wiley7n.1 Minimum
Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex
Integration Events: Chemstation Integrator - events.e