



UNIVERSITAS INDONESIA

**RE-FORMULASI BIODIESEL *JATROPHA CURCAS L.* :
OPTIMASI *KEY-PROPERTIES* DENGAN MODIFIKASI
KOMPOSISI *FAME (Fatty Acid Methyl Esters)* DAN
KARAKTERISASI PEMBAKARAN PADA MOTOR DIESEL**

DISERTASI

**RIZQON FAJAR
080640096**

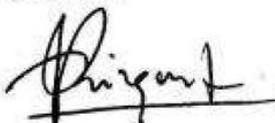
**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK MESIN
DEPOK
JULI 2012**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

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

Nama : Rizqon Fajar

NPM : 080640096

Tanda Tangan : 

Tanggal : 19 Juli 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Disertasi ini diajukan oleh

Nama : Rizqon Fajar
NPM : 080640096
Program Studi : Teknik Mesin
Judul Skripsi : Re-formulasi Biodiesel *Jatropha Curcas L.*:
Optimasi *Key-Properties* Dengan Modifikasi
Komposisi FAME (*Fatty Acid Methyl Esters*) Dan
Karakterisasi Pembakaran Pada Motor Diesel

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

DEWAN PENGUJI

Promtor : Prof Dr. Ir. Bambang Sugiarto MEng.

Co Promotor : Prof. Dr. Ir. Prawoto Ms.Ac.

Penguji : Prof. Ir. Yulianto Sulistyio Nugroho MSc. PhD

Penguji : Dr. Ir. R. Danardono Agus Sumarsono DEA

Penguji : Dr. Ir. Adi Suryosatyo M.Eng.

Penguji : Dr. Ir. Iman Kartolaksiono Reksowardoyo

Penguji : Dr. Lukman Shalahuddin MSc.

Ditetapkan di : Depok
Tanggal : 19 Juli 2012

KATA PENGANTAR

Alhamdulillah, atas karunia-Nya sehingga disertasi dengan judul Re-formulasi Biodiesel *Jatropha Curcas L.*: Optimasi *Key-Properties* Dengan Modifikasi Komposisi FAME (*Fatty Acide Methyl Esters*) Dan Karakterisasi Pembakaran Pada Motor Diesel.

Disertasi ini bertujuan untuk memodifikasi sifat kunci (*key-properties*) dari biodiesel non pangan (*non-edible*) khususnya biodiesel *Jatropha* agar memiliki stabilitas oksidasi yang memenuhi syarat standar yang ditetapkan oleh industri pembuat mesin dan kendaraan bermotor. Perbaikan atau peningkatan stabilitas oksidasi dilakukan dengan mengubah komposisi asam lemak dengan teknik hidrogenasi secara parsial dan penambahan additive (*antioxidant*). Perubahan dalam komposisi FAME juga akan mengubah *key-properties* lain seperti bilangan setana, viskositas dan sifat aliran pada temperatur rendah (*cold flow properties*). Perubahan pada *key-properties* diprediksi akan mengubah performa pembakaran dan diharapkan performa pembakaran menjadi lebih baik terutama emisi gas buang. Kepada semua pihak yang telah membantu dalam pelaksanaan riset ini baik secara langsung maupun tidak langsung diucapkan terima kasih.

Disadari dalam pelaksanaan disertasi ini masih banyak kekurangan, sehingga diharapkan adanya kritik dan saran untuk dapat memperbaiki riset terkait dimasa yang akan datang.

Depok, Juli 2012

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
DISERTASI UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

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

Nama : Rizqon Fajar
NPM : 080640096
Program Studi : Teknik Mesin
Departemen : Teknik Mesin
Fakultas : Teknik
Jenis karya : Disertasi

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 :

Re-formulasi Biodiesel *Jatropha Curcas L.*: Optimasi *Key-Properties* Dengan Modifikasi Komposisi FAME (*Fatty Acide Methyl Esters*) & Karakterisasi Pembakaran pada Motor Diesel

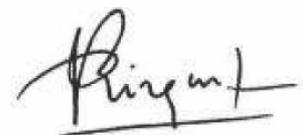
beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta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

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 19 Juli 2012

Yang menyatakan



(Rizqon Fajar)

ABSTRAK

Nama : Rizqon Fajar
Program studi : Teknik Mesin
Judul : Re-formulasi Biodiesel *Jatropha Curcas L.*: Optimasi *Key-Properties* Dengan Modifikasi Komposisi FAME (*Fatty Acide Methyl Esters*) dan Karakterisasi Pembakaran pada Motor Diesel

Kelemahan biodiesel dari bahan non pangan adalah stabilitas oksidasi yang rendah dan sifat aliran pada temperatur rendah yang tinggi. Keduanya berdampak buruk bagi operasional motor diesel. Stabilitas oksidasi yang rendah menimbulkan korosi pada tangki, nozzle dan sistem saluran bahan bakar, selain itu pembakaran pada ruang bakar dapat menghasilkan deposit yang menumpuk pada ruang bakar. Sifat aliran pada temperatur rendah yang tinggi dari biodiesel akan sangat membatasi aplikasi dari motor diesel, karena biodiesel akan menggumpal jika temperatur lingkungan lebih rendah dari CFPP.

Fokus penelitian ini adalah merancang ulang biodiesel non pangan, khususnya dari tanaman *Jatropha Curcas L.* melalui modifikasi komposisi FAME. Dalam memodifikasi FAME diperlukan kontrol pada perbandingan antara kandungan FAME *poly-unsaturated*, *unsaturated* dan *saturated*, dengan kata lain diperlukan teknik optimasi agar stabilitas oksidasi meningkat dan CFPP tetap terkontrol, sesuai spesifikasi standar WWFC 2009 yaitu min. 10 untuk stabilitas oksidasi dan maksimum 5°C untuk CFPP. Untuk mencapai sasaran tersebut metode yang digunakan adalah proses hidrogenasi secara parsial. Hasil analisa terhadap komposisi FAME setelah hidrogenasi adalah sebagai berikut: kandungan FAME *poly-unsaturated*: 11,67-15,91% (*wt/wt*), *methyl palmitat*: 15,58-18,49% (*wt/wt*) dan FAME *un-saturated*: 73,09-74,56% (*wt/wt*). Nilai prediksi terhadap stabilitas oksidasi setelah hidrogenasi berkisar 8,88 s/d 12,50 jam sedangkan nilai CFPP berkisar 1,08-1,88°C. Bilangan setana biodiesel *Jatropha* setelah hidrogenasi juga meningkat (58,97-59,70) dibandingkan sebelum hidrogenasi (55,65). Hasil analisa LCA menunjukkan bahwa untuk mencapai stabilitas oksidasi min. 10 jam penambahan antioxidant memerlukan energi yang lebih rendah dibandingkan dengan teknik hidrogenasi. Kombinasi antara teknik hidrogenasi dan penambahan antioxidant merupakan metode terbaik karena metode ini selain biaya-nya rendah, stabilitas oksidasi dan bilangan setana akan meningkat sementara itu CFPP berubah tidak terlalu banyak. Karakterisasi pembakaran pada motor diesel dari campuran biodiesel kedalam Solar 30% (*vol/vol*) atau B30 *Jatropha* setelah hidrogenasi menunjukkan perbaikan dalam efisiensi pembakaran. Emisi NO_x dan smoke dari B30 setelah hidrogenasi lebih rendah atau hampir sama dengan emisi yang dihasilkan oleh bahan bakar Solar.

Kata kunci : *Jatropha*, *poly-unsaturated*, stabilitas oksidasi, CFPP, karakteristik pembakaran

ABSTRACT

Name : Rizqon Fajar
Study Programe : Mechanical Engineering
Title : Re-formulation of Biodiesel from *Jatropha Curcas L.*:
Optimization of Key-Properties through Modification of
FAME (*Fatty Acide Methyl Esters*) Composition and &
Characterization of Combustion in Diesel Engine

The disadvantage of biodiesel especially made from non edible oil is the low oxidation stability and poor cold flow properties. Both are detrimental for diesel engine operation, low oxidation stability can cause corrosion on the fuel tank and fuel line system. In addition the combustion of a such low quality biodiesel will produce polymer compound that will accumulate as deposit on the combustion chamber. The cold flow properties of the biodiesel which is relatively too high, will limit the application of a diesel engine. Biodiesel will agglomerate and clog in fuel filter when the ambient temperatures drop below the CFPP.

This research will focus on re-formulation of non-edible biodiesel especially *Jatropha* through modification of FAME (Fatty Acid Methyl Esters) composition. In modifying the FAME composition, the control of the content of poly-unsaturated and the saturated FAME is the key factor. In other words, optimization of FAME composition is required in order to increase the oxidation stability and to keep the value of CFPP constant or changed only slightly. The target of this study is to reach the oxidation stability of min. 10 hours and the CFPP value of max. 5°C. The method used in this study to achieve the target is partial hydrogenation of *Jatropha* biodiesel. Based on analysis results on the partially hydrogenated *Jatropha* biodiesel, the compositions of FAME that meets requirement are the following: content of poly-unsaturated: 11.67-15.91% (wt/wt) methyl palmitat 15.58-18.49% (wt/wt) dan unsaturated: 73.09-74.56% (wt/wt). The prediction values for the the oxidation stability and the CFPP based on the FAME composition are the following, the oxidation stability varies between 8.88-12.50 and the CPPP values ranged 1.08-1.88°C. The cetane number of *Jatropha* biodiesel after hydrogenation increases from 55.65 to 58.97-59.70. The results of LCA analysis shows that to achieve the oxidation stability of min. 10 hours, the addition of antioxidants require a lower energy than that of the hydrogenation technique. The combination of hydrogenation technique and addition of antioxidants is probably the best method. Beside low cost, the oxidation stability and cetane number of biodiesel will increase without changing the CFPP value too much. The characterization of combustion in diesel engine of the partially hydrogenated *Jatropha* biodiesel showed improvements in combustion efficiency. The NO_x and smoke emission of the partially hydrogenated biodiesel are lower or almost equal to the emissions produced by the combustion of Indonesian diesel fuel (Solar).

Keywords: *Jatropha*, poly-unsaturated, oxidation stability, CFPP, combustion characteristics

DAFTAR ISI

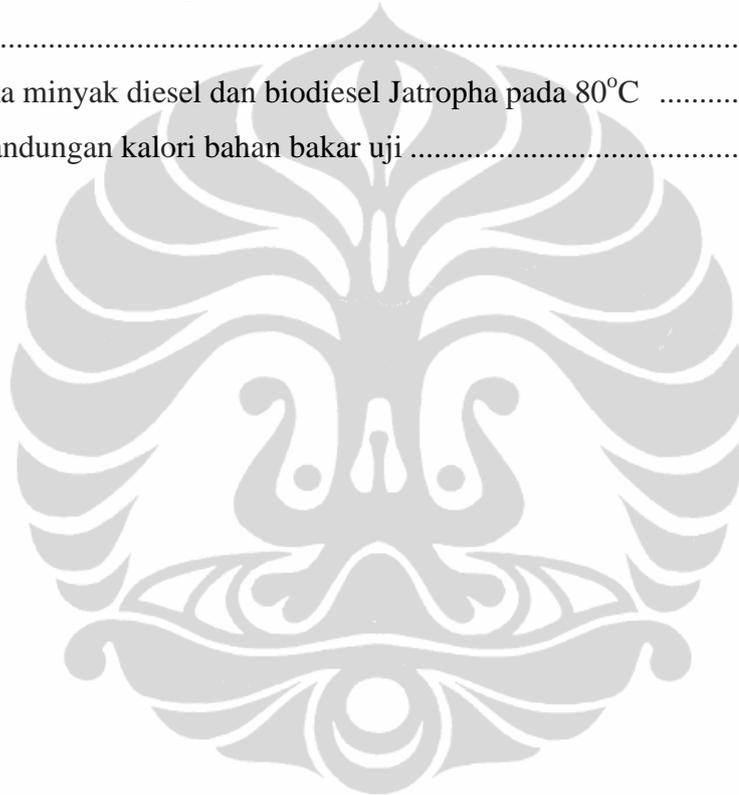
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
LEMBAR PENGESAHAN	iii
KATA PENGANTAR	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
ABSTRAK.....	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR LAMPIRAN.....	xiii
1.PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	6
1.4 Batasan Masalah	8
1.5 Sistematika Penulisan	8
2. LANDASAN TEORI	11
2.1 Sifat-Sifat Kunci (<i>Key-Properties</i>) Biodiesel	11
2.2 Model <i>Key-Properties</i> Biodiesel.....	17
2.3 Teknik Re-formulasi Biodiesel	21
2.4 Proses Hidrogenasi Parsial.....	26
2.5 Model Sifat Thermofisika Biodiesel	32
2.6 <i>Sauter Mean Diameter</i> Sebagai Parameter Kualitas Pengkabutan.....	37
2.7 Pembakaran, Unjuk Kerja Dan Emisi Gas Buang Biodiesel.....	36
3. METODOLOGI PENELITIAN	40
3.1 Sintesa Biodiesel	42

3.2	Hidrogenasi Parsial	43
3.3	Analisa Komposisi FAME	44
3.4	Metode Penentuan Sifat Kunci Biodiesel	44
3.5	Analisis Daur Hidup (<i>LCA</i>) Proses Pembuatan Biodiesel <i>Jatropha</i>	46
3.6	Pengujian Karakteristik Pembakaran, Performa dan Emisi Gas Buang..	47
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN	53
4.1	Re-formulasi Biodiesel <i>Jatropha</i>	53
4.1.1	Hasil Perancangan Formulasi Biodiesel <i>Jatropha</i>	53
4.1.2	Kondisi Hidrogenasi Parsial.....	54
4.1.3	Komposisi FAME dan Key-properties setelah Hidrogenasi.....	55
4.2	Analisis Daur Hidup (Life Cycle Analysis) Proses Pembuatan Biodiesel	63
4.3	Hasil Perhitungan SMD Biodiesel Sebelum dan Setelah Hidrogenasi	65
4.4	Karakterisasi Pembakaran Biodiesel <i>Jatropha</i> Hidrogenasi Pada Motor diesel <i>Hydra</i>	67
4.4.1	Unjuk Kerja Mesin (Performa)	68
4.4.2	Analisa Pembakaran.....	74
4.4.3	Emisi Gas Buang.....	80
5.	KESIMPULAN	84
	DAFTAR PUSTAKA	86
	LAMPIRAN.....	90

DAFTAR TABEL

Tabel 1	Roadmap penggunaan biodiesel di Indonesia	1
Tabel 2	Parameter kualitas biodiesel terkait dengan komposisi asam lemak	3
Tabel 3	Sifat kunci biodiesel dan spesifikasi dalam standar SNI, EN dan WWFC	11
Tabel 4	Kandungan FAME (wt/wt %) dan <i>key-properties</i> dari berbagai biodiesel	12
Tabel 5	Beberapa sifat kunci komponen utama (FAME) biodiesel	23
Tabel 6	Daftar isi dalam pros optimasi hidrogenasi pada berbagai kondisi reaksi.....	25
Tabel 7	Kandungan FAME Linolenat dan Linoleat agar stabilitas oksidasi (SO) dan CFPP memenuhi standar internasional	26
Tabel 8	Perbandingan antara proses hidrogenasi dan <i>hydrodeoxydation</i>	29
Tabel 9	Sifat termofisik senyawa FAME dan nilai ketidakpastian-nya pada 80°C.....	33
Tabel 10	Model untuk penentuan <i>key-properties</i> biodiesel.....	45
Tabel 11	Spesifikasi motor diesel <i>Hydra, Direct Injection</i>	47
Tabel 12	Nilai akurasi pengukuran dan ketidakpastian hasil perhitungan	48
Tabel 13	Peta kendali pengujian bahan bakar Solar, biodiesel <i>Jatropha</i> original dan hidrogenasi	51
Tabel 14	Rancangan kandungan FAME biodiesel <i>Jatropha</i> agar stabilitas oksidasi (SO) dan CFPP memenuhi standar WWFC 2009.....	53
Tabel 15	Kondisi proses hidrogenasi agar menghasilkan biodiesel <i>Jatropha</i> sesuai spesifikasi WWFC 2009.....	54
Tabel 16	Komposisi FAME sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 1 s/d 3	55
Tabel 17	<i>Key-properties</i> biodiesel <i>Jatropha</i> sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 1 s/d 3	56
Tabel 18	Komposisi FAME sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 7 s/d 10.....	57
Tabel 19	<i>Key-properties</i> biodiesel <i>Jatropha</i> sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 7 s/d 10	58
Tabel 20	Kondisi proses hidrogenasi untuk menghasilkan biodiesel <i>Jatropha</i> sesuai dengan stabilitas oksidasi sekitar 5 jam	59
Tabel 21	Komposisi FAME sebelum dan setelah hidrogenasi dengan kondisi seperti pada Tabel 20.....	59

Tabel 22	<i>Key-properties</i> biodiesel <i>Jatropha</i> sebelum dan setelah hidrogenasi dengan kondisi seperti pada Tabel 20.....	60
Tabel 23	Kinetika reaksi untuk konsumsi antioxidant dalam JME pada 110°C.....	61
Tabel 24	Konsentrasi awal PG dan PY (C_0) yang diperlukan agar PHJME dapat memenuhi spesifikasi WWFC 2009.....	62
Tabel 25	Stabilitas oksidasi dan CFPP campuran PHJME dan PME.....	62
Tabel 26	Energi proses untuk peningkatan stabilitas oksidasi <i>Jatropha</i>	64
Tabel 27	Energi total diperlukan untuk peningkatan stabilitas oksidasi biodiesel <i>Jatropha</i> hingga 10 jam.....	64
Tabel 28	Sifat termofisika minyak diesel dan biodiesel <i>Jatropha</i> pada 80°C	65
Tabel 29	Densitas dan kandungan kalori bahan bakar uji	68

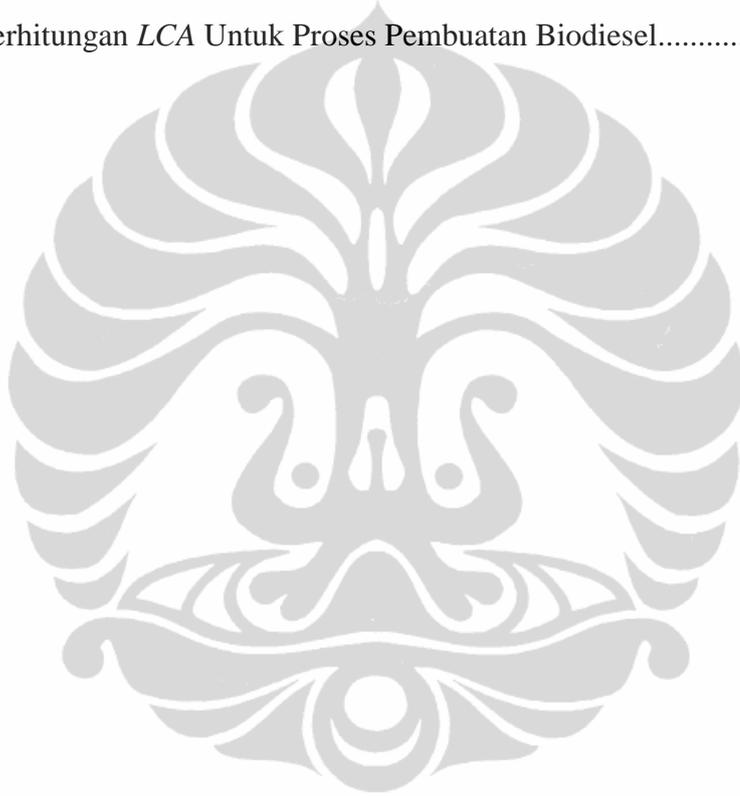


DAFTAR GAMBAR

Gambar 1 (a): dasar tangki mengalami korosi jika kontak dengan biodiesel dengan stabilitas oksidasi 6 jam dan (b) dasar tangki tidak mengalami korosi jika kontak dengan biodiesel dengan stabilitas oksidasi min. 10 jam	3
Gambar 2 CFPP biodiesel dari berbagai bahan baku vs LCSF	14
Gambar 3 Tahapan proses hidrogenasi dan efeknya terhadap sifat kunci biodiesel	27
Gambar 4 Skema proses hidrogenasi untuk peningkatan kualitas FAME	28
Gambar 5 Komposisi FAME berbagai biodiesel setelah hidrogenasi	30
Gambar 6 Peta komposisi FAME biodiesel <i>Jatropha</i> sebelum & setelah hidrogenasi parsial pada variasi RPM dan katalis	31
Gambar 7 Tiga fase pembakaran dalam motor diesel	38
Gambar 8 Skema metode penelitian re-formulasi biodiesel <i>Jatropha</i>	40
Gambar 9 Reaktor untuk proses hidrogenasi parsial	43
Gambar 10 Motor diesel riset Hydra, silinder tunggal	49
Gambar 11 Tahapan proses pembakaran pada motor diesel	52
Gambar 12 SMD biodiesel <i>Jatropha</i> tanpa dan dengan hidrogenasi pada variasi tekanan injeksi	66
Gambar 13 Daya motor diesel Hydra menggunakan Solar dan biodiesel <i>Jatropha</i>	69
Gambar 14 Laju alir bahan bakar Solar dan biodiesel <i>Jatropha</i> dengan variasi SIT	71
Gambar 15 Konsumsi bahan bakar spesifik (BSFC) dengan variasi SIT	72
Gambar 16 Efisiensi termal bahan bakar dengan variasi SIT	73
Gambar 17 Efisiensi termal berbagai bahan bakar dengan variasi SIT & RPM	76
Gambar 18 Tekanan maksimum ruang bakar dengan variasi SIT & RPM	78
Gambar 19 Profil temperatur gas buang dengan variasi SIT & RPM	80
Gambar 20 Profil emisi NOX untuk dengan variasi SIT & RPM	81
Gambar 21. Profil emisi smoke dengan variasi SIT & RPM	83

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. Proses Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jatropha.....	90
LAMPIRAN B. Prosedur untuk Proses Hidrogenasi Parsial92
LAMPIRAN C. 1. Tahapan Optimasi Proses Hidrogenasi.93
2. Perhitungan Tekanan Hidrogen.....	94
LAMPIRAN D. <i>HRR</i> Solar, Biodiesel Dengan dan Tanpa Hidrogenasi	97
LAMPIRAN E. Perbandingan <i>HRR</i> Bahan Bakar Pada Kondisi Optimum.....	102
LAMPIRAN F. Data Perhitungan <i>LCA</i> Untuk Proses Pembuatan Biodiesel.....	104



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Dengan berlakunya Peraturan Pemerintah No. 32/2008 tentang penyediaan, pemanfaatan dan tata niaga bahan bakar nabati (*Biofuel*), maka industri diwajibkan memanfaatkan biofuel (biodiesel & bioethanol) secara bertahap. Berdasarkan peraturan tersebut, sejak Januari 2009, mandatori biodiesel maksimal akan diterapkan sebanyak 2,5% untuk konsumsi industri dan komersial. Transportasi, baik untuk kepentingan *public service obligation* (PSO) maupun non-PSO ditetapkan 1%, sedangkan untuk pembangkit listrik sebanyak 0,25%. PT Pertamina sudah memasarkan produk biosolar dengan kandungan biodiesel maksimum 10% sejak 13 Januari 2009. Namun demikian, kadar biodiesel maksimum 10% tersebut untuk sementara hanya dipasarkan melalui SPBU yang ada di Pulau Jawa, khususnya Jabodetabek, Semarang, Surabaya, Malang, dan Bali.

Kementerian ESDM telah menyusun *road-map* penggunaan bio-fuel (biodiesel & bio-etanol) hingga tahun 2025. Realisasi jumlah penggunaan bio-fuel akan diterapkan secara bertahap dan menyesuaikan kondisi yang aktual, tergantung fluktuasi harga bahan baku khususnya minyak sawit mentah (*Crude Palm Oil, CPO*).

Tabel 1 Roadmap penggunaan biodiesel di Indonesia

Jenis Bio-fuel	2005-2010	2011-2015	2016-2025
Bio-diesel	10% dari konsumsi minyak disel (2,41 juta kilo liter)	15% dari konsumsi minyak disel (4,52 juta kilo liter)	20% dari konsumsi minyak disel (10,22 juta kilo liter)

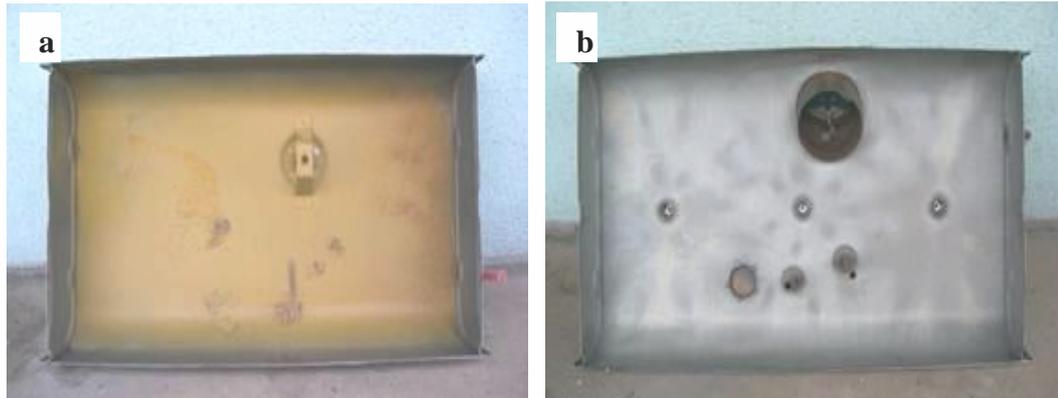
Sumber: Departemen ESDM Republik Indonesia

Meskipun aplikasi biodiesel mendapat dukungan dari pemerintah, industri biodiesel Indonesia masih khawatir akan ketidakstabilan harga bahan baku yaitu minyak sawit mentah. Industri biodiesel perlu mencari bahan baku alternatif, terutama minyak nabati non pangan sehingga ketersediaannya terjamin demikian

pula harganya diharapkan tetap stabil. Minyak nabati non-pangan yang dapat diandalkan antar lain minyak jarak pagar (*Jatropha Curcas L.*). Meskipun tanaman jatropha sudah dikembangkan namun hasilnya belum optimal sehingga ketersediaanya masih sangat terbatas. Biodiesel campuran sawit-jatropha telah diusulkan oleh Sarin et al (2007) menjadi biodiesel optimum di kawasan Asia. Formulasi biodiesel campuran sawit-jatropha terbaik diperoleh dengan mengoptimasi komposisi kedua komponen tersebut agar *properties*-nya memenuhi spesifikasi SNI 04-7182-2006 dan internasional (ASTM 6751 & EN 14214), terutama mengenai stabilitas oksidasinya. Perlu diketahui bahwa standar nasional (SNI) untuk biodiesel belum memuat batas untuk stabilitas oksidasi.

Variasi dalam bahan baku secara otomatis juga mengakibatkan adanya variasi komposisi asam lemak. Sebagaimana diketahui bahwa kualitas biodiesel sangat ditentukan oleh komposisi asam lemak terutama stabilitas oksidasi. Asam lemak tak jenuh rangkap dua, tiga dan lebih besar (linoleat & linolenat) dikenal memiliki stabilitas oksidasi yang sangat rendah/buruk. Sedangkan asam lemak jenuh tunggal (oleat) menunjukkan stabilitas oksidasi yang tinggi. Industri otomotif khususnya Asia sangat mengkhawatirkan adanya variasi dalam komposisi asam lemak bahan baku biodiesel. Mereka telah sepakat untuk membuat batasan terhadap stabilitas oksidasi dan kandungan asam lemak tak jenuh rangkap dua, tiga dan lebih besar untuk melindungi mesin dan komponen lainnya dari korosi atau kerusakan.

Ditingkat regional, industri otomotif Asia telah membuat standar kualitas biodiesel pada tahun 2008 dengan kode *EAS-ERIA BDF Standard*. Penentuan standar stabilitas oksidasi dilakukan berdasarkan atas studi korosi terhadap tangki bahan bakar dari kendaraan-kendaraan yang populer di Asia, khususnya kendaraan buatan Jepang. Kesimpulan dari studi tersebut adalah bahwa stabilitas oksidasi (Metode Rancimat) dari biodiesel adalah dengan waktu induksi sebesar minimal 10 jam. Stabilitas oksidasi sebesar 6 jam seperti yang telah ditetapkan di benua Eropa ternyata tidak cukup. Gambar 1 memperlihatkan foto hasil studi korosi terhadap tangki bahan bakar.



Gambar 1 (a): dasar tangki mengalami korosi jika kontak dengan biodiesel dengan stabilitas oksidasi 6 jam dan (b) dasar tangki tidak mengalami korosi jika kontak dengan biodiesel dengan stabilitas oksidasi min. 10 jam (Goto dkk., 2010)

Industri pembuat mesin dunia selain Jepang (Eropa dan Amerika) juga merespon hal tersebut dengan menetapkan standar kualitas biodiesel yang tertuang dalam WWFC 2009 (World Wide Fuel Charter). Tabel 2 memperlihatkan ketentuan yang tertuang dalam standar kualitas biodiesel EAS-ERIA 2008 dan WWFC 2009, yang terkait langsung dengan kandungan asam lemak tak jenuh dalam bahan baku. Parameter yang dimaksud adalah stabilitas oksidasi, poly-unsaturated FAME (rangkap empat dan lebih), kandungan methyl linolenat dan bilangan iodine.

Tabel 2 Parameter kualitas biodiesel terkait dengan komposisi asam lemak (Goto dkk., 2010); (SNI, 2006); (WWFC, 2009)

Parameter	Satuan	WWFC 2009	EAS-ERIA 2008	SNI 2006
Stabilitas Oksidasi	Jam	Min. 10	Min. 10	Belum Ditetapkan
<i>Polyunsaturated FAME (ikatan rangkap ≥ 4)</i>	% massa	Maks. 1	Tidak Terdeteksi	Belum Ditetapkan
<i>Methyl Linolenate</i>	% massa	Maks. 12	Maks. 12	Belum Ditetapkan
<i>Iodine Number</i>	-	Maks. 130	Dilaporkan	Maks. 115

Mengingat kendaraan bermotor Indonesia berasal dari Jepang dimana tangki bahan bakar terbuat dari logam maka mengikuti spesifikasi yang terdapat pada standar WWFC 2009 atau EAS-ERIA 2008 adalah suatu keharusan. Biodiesel

sawit yang memiliki stabilitas oksidasi tinggi (>15 jam) mampu memenuhi standar tersebut, namun biodiesel *Jatropha* tidak dapat memenuhi persyaratan karena memiliki stabilitas oksidasi yang rendah (2-3 jam). Pada penelitian ini akan dilakukan upaya peningkatan stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha* dengan mengubah komposisi asam lemak melalui rekayasa kimia, teknik blending dan penambahan antioxidant.

Problem teknis dari biodiesel selain stabilitas oksidasi yang rendah adalah adalah sifat aliran pada temperatur rendah (*cold flow properties*) yang terlalu tinggi. Sifat fisik yang terkait aliran adalah titik kabut (*cloud point, CP*), titik tuang (*pour point, PP*) dan *CFPP* (*cold filter plugging point*). Tingkat emisi gas buang NO_x dari biodiesel juga cenderung lebih tinggi dibandingkan dengan bahan bakar diesel mineral (solar). Penyelesaian masalah dalam stabilitas oksidasi akan menimbulkan masalah yang lain yaitu *cold flow properties*. Oleh karena itu modifikasi komposisi asam lemak methyl ester (*fatty acid methyl esters, FAME*) dari biodiesel harus dapat dikontrol sedemikian rupa sehingga kenaikan stabilitas oksidasi tidak menyebabkan kenaikan *CP*, *PP* dan *CFPP* yang melampaui batas atau tidak melampaui standar yang ditetapkan. Hasil studi dari Knothe (2005) dan Refaat (2009) menunjukkan bahwa kandungan methyl oleat yang dominan dalam biodiesel dapat membuat kompromi terhadap ketiga masalah utama dalam biodiesel sehingga dapat diperoleh stabilitas oksidasi, *CP*, *PP* dan *CFPP* yang dapat memenuhi standar biodiesel internasional. Selain itu tingkat emisi NO_x juga dapat dikendalikan sehingga hampir sama dengan minyak diesel mineral.

1.2 Perumusan Masalah

Biodiesel *Jatropha* memiliki stabilitas oksidasi terlalu rendah dan tidak memenuhi standar yang telah ditetapkan oleh industri pembuat mesin kendaraan bermotor dunia (ACEA, Alliance, EMA dan JAMA), yaitu dengan periode induksi minimal 10 jam. Periode atau waktu induksi biodiesel *Jatropha* dari berbagai bahan baku bervariasi antara 2-3 jam. Oleh karena itu diperlukan upaya peningkatan stabilitas oksidasi hingga mencapai min. 10 jam. Pada penelitian ini akan diuraikan solusi dengan membuat formulasi biodiesel *Jatropha* dengan stabilitas oksidasi minimal 10 jam. Formulasi disusun secara fleksibel yaitu

memodifikasi komposisi asam lemak dengan hidrogenasi secara parsial yang dikombinasikan dengan pencampuran dengan biodiesel dari bahan baku selain *Jatropha* (misalkan dari sawit) dan penambahan additive (antioxidant). Pada akhir penelitian juga dilakukan Life Cycle Assessment terkait dengan energi yang diperlukan untuk hidrogenasi biodiesel *Jatropha* dan dibandingkan dengan teknik lain seperti pencampuran dengan biodiesel Sawit dan penambahan additive. Berbagai formulasi alternatif diberikan agar para pengguna dapat memilih alternatif sesuai bahan baku, energi yang tersedia, kondisi lingkungan dimana biodiesel diterapkan dan biaya.

Modifikasi komposisi asam lemak biodiesel *Jatropha* akan mengubah stabilitas oksidasi dan sifat fisik lain yaitu CFPP, bilangan setana, viskositas, lubrisitas dan lain-lain. Modifikasi komposisi asam lemak melalui hidrogenasi parsial akan mengubah methyl linolenat menjadi methyl linoleat dan selanjutnya berubah menjadi methyl oleat. Sebagian methyl oleat akan berubah menjadi methyl stearat. Pada hidrogenasi parsial senyawa poly-unsaturated (methyl linolenat dan linoleat) akan diubah sebanyak mungkin menjadi asam oleat. Sementara itu perubahan methyl oleat menjadi methyl stearat dikontrol seminimal mungkin agar produk biodiesel tidak mengalami kenaikan CFPP terlalu banyak.

Hipotesa pertama yang dapat disusun pada penelitian ini adalah bahwa perbandingan komposisi senyawa poly-unsaturated (methyl linoleat dan linolenat), mono-unsaturated (methyl oleat) dan saturated (methyl palmitat) harus dapat dikontrol melalui proses hidrogenasi parsial sehingga menghasilkan stabilitas oksidasi memenuhi standar WWFC min. 10 jam dan nilai CFPP max. 5°C. Hipotesa kedua adalah berdasarkan model empiris terkini dari stabilitas oksidasi dan CFPP, nilai komposisi FAME poly-unsaturated, mono-unsaturated dan saturated dapat diprediksi. Dengan model kinetik reaksi sederhana, parameter proses hidrogenasi juga dapat ditentukan atau diprediksi. Hipotesa ketiga adalah selain dapat meningkatkan stabilitas oksidasi dan mengontrol nilai CFPP, hidrogenasi juga dapat meningkatkan bilangan setana atau memperpendek *ignition delay*. Hal ini karena hidrogenasi meningkatkan kandungan senyawa FAME saturated. Diharapkan pembakaran biodiesel *Jatropha* hidrogenasi dapat pula menurunkan emisi NO_x dan konsumsi bahan bakar. Formulasi biodiesel

Jatropha setelah hidrogenasi selanjutnya akan divalidasi melalui uji karakteristik pembakaran yang meliputi *heat release*, *ignition delay* dan emisi gas NO_x.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah melakukan re-formulasi biodiesel Jatropha melalui modifikasi komposisi FAME (*Fatty Acide Methyl Esters*), pencampuran dengan biodiesel sawit dan antioxidant sehingga menghasilkan stabilitas oksidasi min. 10 jam dan CFPP maks. 5°C. Selain itu akan dilakukan pemetaan terhadap karakteristik pembakaran dari biodiesel Jatropha hasil modifikasi tersebut pada motor diesel silinder tunggal. Pemetaan terhadap karakteristik pembakaran penting untuk mengetahui daerah optimum operasional mesin.

Tujuan khusus dari penelitian ini adalah:

1. Menentukan formulasi biodiesel Jatropha yang memiliki stabilitas oksidasi min. > 10 jam dan CFPP maks. 5°C melalui modifikasi komposisi FAME (*fatty acid methyl esters*) dan disertai pula dengan pencampuran dengan biodiesel dari sawit dan penambahan antioxidant.
2. Membuat prediksi terhadap parameter kunci (*key-properties*) dari biodiesel Jatropha hasil modifikasi menggunakan model yang sudah divalidasi. Parameter kunci meliputi stabilitas oksidasi, bilangan setana, viskositas, flash point dan sifat aliran pada suhu rendah (*cold flow properties*) yang meliputi cloud point (*CP*), pour point (*PP*) dan cold flow plugging point (*CFPP*).
3. Membuat prediksi terhadap sifat termofisik biodiesel Jatropha hasil modifikasi menggunakan model. Sifat termofisik dapat digunakan sebagai masukan (*input*) dalam analisa dan simulasi proses pengakabutan (*atomisasi*) dan pembakaran dalam mesin pembakaran dalam (*Internal Combustion Engine*).
4. Membuat peta karakteristik pembakaran dari biodiesel Jatropha hasil modifikasi. Parameter yang diukur adalah *heat release*, *ignition delay* dan emisi gas buang khusus-nya NO_x. Karakterisasi pembakaran dilakukan terhadap bahan bakar solar, campuran 30% (v/v) biodiesel Jatropha dalam solar (B30) baik dari biodiesel Jatropha tanpa modifikasi maupun biodiesel Jatropha hasil modifikasi.

Tujuan utama dan khusus dari penelitian tersebut telah disusun berdasarkan studi literatur dan lapangan yang terbaru dan mendalam, sehingga output dari setiap tujuan khusus penelitian dapat menambah dan memperkaya ilmu pengetahuan dan teknologi bahan bakar, khususnya biodiesel. Hasil atau output dari penelitian yang diharapkan dapat membantu masyarakat dalam menyelesaikan permasalahan teknis dari biodiesel khususnya stabilitas oksidasi:

- Metode yang sederhana untuk meningkatkan stabilitas oksidasi dengan tetap mengontrol sifat aliran pada temperatur rendah. Kesederhanaan dari metode ini kemudahan dalam penggunaan dua model *key-properties*, yaitu stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada temperatur rendah (CFPP, *cold filter plugging point*) untuk memenuhi standar kualitas biodiesel internasional dengan spesifikasi stabilitas oksidasi yang tertinggi saat ini, yaitu min. 10 jam (WWFC 2009). Metode selanjutnya dapat digunakan untuk identifikasi biodiesel dari bahan baku non-edibel selain *Jatropha Curcal L.*, misalnya nyamplung, kisamair, bintaro dll.
- Peta komposisi FAME khususnya methyl linolenat, linoleat dan oleat yang menentukan nilai stabilitas oksidasi agar nilainya min, 10 jam. Sedangkan komposisi methyl dan palmitat atau FAME tak jenuh (unsaturated) digunakan untuk menentukan CFPP agar tetap rendah (0-5°C). Analisa komposisi FAME dapat dilakukan oleh banyak laboratorium kimia di Indonesia yang memiliki *Gas Chromatography*.
- Metode analisa LCA untuk menentukan jumlah energi yang diperlukan untuk membuat suatu produk. Metode ini digunakan untuk menentukan kelayakan biodiesel *Jatropha* yang memiliki stabilitas oksidasi min. 10 jam, melalui pencampuran biodiesel dengan stabilitas tinggi (Sawit), penambahan antioxidant, modifikasi dengan hidrogenasi dan kombinasi dari ketiga-nya. Metode LCA dapat digunakan oleh pengambil kebijakan dibidang lingkungan untuk menentukan kelayakan suatu produk.

1.4 Batasan Masalah

Berikut ini merupakan beberapa batasan masalah yang dilakukan dalam penelitian ini diantaranya yakni:

1. Optimasi terhadap sifat-sifat kunci (*key-properties*) biodiesel *Jatropha* dilakukan terutama terhadap stabilitas oksidasi dan sifat aliran fluida pada suhu rendah (*Cloud Point*, *Pour Point* dan *Cold Filter Pugging Point*). Hal ini karena modifikasi komposisi FAME akan mengubah kedua sifat tersebut secara signifikan dan saling berlawanan. Sedangkan *key-properties* yang lain seperti bilangan setana, viskositas, densitas, titik nyala tidak dikontrol karena diprediksi akan berubah sedikit akibat modifikasi komposisi FAME. Selain itu stabilitas oksidasi merupakan satu-satunya sifat kunci dari biodiesel *Jatropha* yang tidak memenuhi spesifikasi WWFC 2009.
2. Penentuan *key-properties* dilakukan menggunakan model yang terdapat dalam literatur yang sudah divalidasi. Model yang digunakan merupakan model yang paling sederhana karena hanya memerlukan data komposisi FAME untuk menentukan *key-properties*. Model yang dipilih juga telah menunjukkan akurasi yang tinggi dan merupakan model hasil pengembangan terbaru.
3. Modifikasi komposisi FAME dari biodiesel *Jatropha* menggunakan proses hidrogenasi parsial.
4. Karakterisasi pembakaran dari sampel solar, biodiesel tanpa modifikasi dan biodiesel hasil modifikasi dilakukan pada motor diesel silinder tunggal (*Hydra Research Engine*) dengan sistem injeksi bahan bakar secara langsung (*Direct Injection*). Untuk menghemat sampel uji biodiesel *Jatropha* tanpa dan dengan hidrogenasi dicampur kedalam Solar sebanyak 30% (vol/vol) dan dinamakan bahan bakar B30.

1.5 Sistematika Penulisan

Penulisan disertasi ini terdiri atas 5 bab, daftar pustaka dan lampiran-lampiran, adapun kelima bab tersebut adalah sebagai berikut:

Bab 1 Pendahuluan. Terdiri atas latar belakang, tujuan penelitian, perumusan masalah, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

Bab 2 Landasan Teori. Memaparkan teori dasar dan studi literatur yang mendasari penelitian ini. Landasan teori ini meliputi model *key-properties*, reaksi oksidasi dan efeknya terhadap mesin dan sistem pemasokan bahan bakar. Selain itu akan diuraikan mengenai korelasi antara *key-properties* dan sifat termofisika

biodiesel dengan komposisi FAME. Alasan mengenai proses hidrogenasi yang dipilih untuk modifikasi FAME juga dijelaskan. Prediksi terhadap performa pembakaran dari biodiesel *Jatropha* hasil modifikasi juga dilakukan menggunakan model analitis penyemprotan dan pada akhir penelitian dilakukan uji validasi terhadap biodiesel *Jatropha* hasil modifikasi.

Bab 3 Metodologi Penelitian. Mengungkapkan beberapa metode penelitian yang telah dilakukan. Metode penelitian yang dilakukan adalah melakukan modifikasi komposisi FAME biodiesel *Jatropha* dengan cara hidrogenasi secara parsial. Proses hidrogenasi parsial dilakukan hingga memperoleh formulasi biodiesel *Jatropha* dengan stabilitas oksidasi yang tinggi > 10 jam dan memiliki sifat fisik lain yang memenuhi spesifikasi WWFC 2009. Key-properties biodiesel *Jatropha* dihitung menggunakan model dan berdasarkan data komposisi FAME. Key-properties yang dihitung adalah stabilitas oksidasi, titik kabut, titik tuang, CFPP, bilangan setana, viskositas, flash point). Selain itu sifat-sifat fisik lain (termofisika) dari biodiesel *Jatropha* dihitung yang meliputi densitas, tegangan permukaan, viskositas dll. Karakterisasi terhadap pembakaran dilakukan terhadap biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah modifikasi. Karakterisasi tersebut bertujuan untuk mengevaluasi perubahan komposisi FAME setelah hidrogenasi terhadap parameter pembakaran seperti heat release, ignition delay dan emisi gas buang, efisiensi termal dll. Hasil evaluasi selanjutnya digunakan sebagai *feedback* untuk optimasi parameter operasional mesin dan memperbaiki formulasi biodiesel bila diperlukan.

Bab 4 Hasil dan Pembahasan. Berisi tentang data hasil re-formulasi biodiesel, data pengukuran komposisi FAME dan analisis yang diperlukan dalam penelitian. Adapun hasil dan pembahasan dimulai dengan menampilkan hasil perancangan formulasi biodiesel. Biodiesel yang diinginkan harus memenuhi spesifikasi WWFC baik stabilitas oksidasi maupun CFPP nya. Dalam penelitian ini dibatasi hanya membuat formulasi atau prototype biodiesel *Jatropha* yang memenuhi persyaratan WWFC 2009. Selain hidrogenasi, pencampuran menggunakan biodiesel non *Jatropha* dan penambahan antioxidant juga dilakukan dalam upaya meningkatkan stabilitas oksidasi hingga > 10 jam. Hal ini karena proses hidrogenasi juga menyebabkan hal yang tidak diinginkan yaitu meningkatnya

titik kabut, titik tuang dan CFPP. Oleh karena itu penambahan dengan biodiesel non *Jatropha* dan penambahan antioxidant juga diperlukan. Pada akhirnya formulasi biodiesel *Jatropha* terpilih, dilakukan karakterisasi pembakarannya pada motor diesel silinder tunggal dengan sistem injeksi langsung. Selanjutnya pembahasan akan terfokus pada efek dari perubahan komposisi FAME terhadap *heat release*, *ignition delay*, emisi gas NO_x dan partikulat.

Bab 5 Kesimpulan. Berisi kesimpulan yang didapat dari penelitian yang telah dilakukan.

Daftar Pustaka. Berisi beberapa sumber baik dalam bentuk buku maupun dalam bentuk paper dan jurnal yang digunakan sebagai referensi dalam penelitian ini.



BAB 2 LANDASAN TEORI

2.1 Sifat-Sifat Kunci (*Key-Properties*) Biodiesel

Sifat kunci biodiesel yang akan dibahas disini adalah sifat biodiesel yang terdapat pada standar biodiesel SNI maupun Internasional dan terkait langsung dengan jenis bahan baku (minya nabati) yang digunakan. Sebagaimana diketahui bahwa profil komposisi asam lemak dari bahan baku biodiesel menentukan sifat-sifat kunci tersebut, yaitu stabilitas oksidasi, bilangan setana, sifat aliran pada suhu rendah (*cold flow properties*), viskositas, densitas, flash point, kandungan kalori dll. Namun demikian diantara sifat-sifat tersebut, ketiga sifat pertama yaitu stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada suhu rendah merupakan yang paling kritis. Hal ini karena nilai dari ketiga sifat tersebut saling bergantung satu sama lain, selain itu nilai stabilitas oksidasi atau sifat aliran suhu rendah untuk sebagian besar bahan baku (misalnya Sawit dan Jatropha) tidak memenuhi persyaratan standar internasional. Oleh karena itu perlu dilakukan optimasi komposisi FAME dari biodiesel agar kedua sifat kunci tersebut memenuhi persyaratan. Sifat kunci lain seperti bilangan setana, viskositas, densitas, flash point dll. Pada umumnya dapat memenuhi spesifikasi dari standar biodiesel asalkan proses pembuatan berjalan sesuai prosedur.

Tabel 3 memperlihatkan spesifikasi beberapa sifat kunci biodiesel terpenting yaitu stabilitas oksidasi, CFPP, bilangan setana dan viskositas menurut SNI (Indonesia), EN 14214 (Eropa) dan WWFC (pabrik mesin dan kendaraan).

Tabel 3 Sifat kunci biodiesel dan spesifikasi dalam standar SNI, EN dan WWFC

Property	Unit	SNI-2006	EN 14214	WWFC
Stabilitas Oksidasi, 110°C	Jam	^a	Min. 6,0	Min. 10
CFPP	°C	^a	^b	^a
Bilangan Setana	-	Min. 51	Min. 51	Min. 51
Viskositas pada 40°C	mm ² /s (cSt)	2,3-6,0	3,5-5,0	2,0-5,0

^a Tidak ada dalam spesifikasi

^b Nilai tergantung pada tempat/negara dan waktu

Terlihat bahwa stabilitas oksidasi biodiesel belum dinyatakan dalam standar Indonesia (SNI), sementara itu CFPP juga tidak dinyatakan dalam SNI dan WWFC. Nilai CFPP pada standar EN 14214 dinyatakan namun nilainya bervariasi, bergantung pada lokasi dan waktu/musim.

Stabilitas Oksidasi Biodiesel

Stabilitas oksidasi merupakan sifat kunci yang paling menentukan untuk menilai kelayakan penggunaan biodiesel pada mesin, hal ini terkait kandungan senyawa tak jenuh methyl ester (*poly-unsaturated* FAME). Stabilitas oksidasi diukur menggunakan metode standar EN 14112 yang dinyatakan sebagai waktu atau periode induksi (*Induction Period, IP*) dari sampel biodiesel yang mengalami reaksi *auto*-oksidasi pada suhu 110°C dan menghasilkan asam organik yang terakumulasi sebagai kenaikan nilai konduktivitas. Auto-oksidasi terjadi terutama pada senyawa *poly-unsaturated* yaitu methyl linolenat (C18:3) dan linoleat (C18:2). Perbandingan kecepatan auto-oksidasi relatif diantara senyawa un-saturated adalah 1 untuk methyl oleat, 41 untuk methyl linoleat dan 98 untuk methyl linolenat (Knothe, 2005). Perbandingan kecepatan auto-oksidasi juga diukur oleh Yamane dkk. (2007) dimana methyl linolenat dan methyl linoleat menunjukkan kecepatan teroksidasi sebesar masing-masing 25 dan 12 kali lebih cepat dibandingkan methyl oleat. Tabel 3 menampilkan kandungan senyawa jenuh (*saturated*), tak jenuh rangkap tunggal (*mono-unsaturated*) dan tak jenuh rangkap banyak (*poly-unsaturated*) FAME dari berbagai biodiesel beserta stabilitas oksidasi-nya.

Tabel 4 Kandungan FAME (wt/wt %) dan *key-properties* biodiesel dari berbagai jenis bahan baku

	Jatropha ^a	Palm ^a	Soybean ^a	Rapeseed ^b	Euphorbia Lathyris ^c
Saturated	21,7	50,8	16	6,5	8,78
Mono-unsaturated	43,3	39,7	23,9	65,3	82,66
Poly-unsaturated	34,9	9,5	60,3	28,3	6,49
Stabilitas oksidasi (jam)	3,86	16,5	2,92	2,0	10,4
CFPP (°C)	-2	13	-6	-10	-11

Bilangan Setana	54	61	51	55	59,6
Viskositas pada 40°C (cSt)	4,33	4,43	4,13	4,4	4,637

^a Chen dkk. (2010)

^b Ramos dkk. (2009)

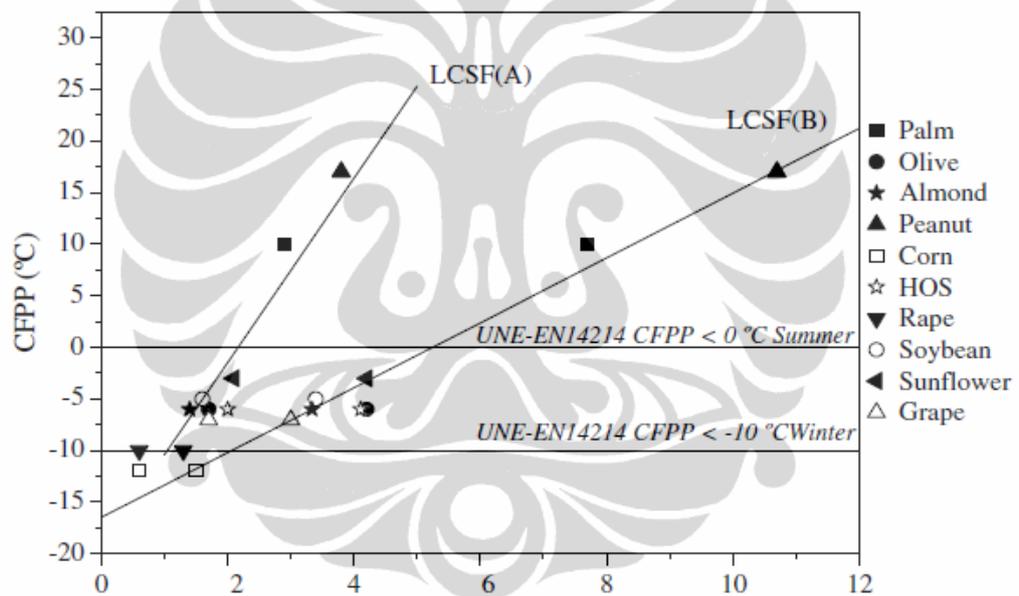
^c Wang dkk. (2011)

Seperti yang terlihat pada Tabel 3 bahwa sebagian besar biodiesel memiliki stabilitas oksidasi yang rendah sehingga tidak memenuhi standar internasional seperti EN 14214 (min. 6 jam) dan standar yang ditetapkan oleh manufaktur mesin dan kendaraan WWFC 2009 (min. 10 jam). Hanya biodiesel terbuat dari Sawit (*Palm*) dan *Euphorbia Lathyris* yang secara alamiah memenuhi kedua standar tersebut. Hal ini karena kedua biodiesel mengandung senyawa poly-unsaturated paling rendah (<10%). Secara umum dapat disimpulkan bahwa semakin panjang rantai asam lemak dan semakin tinggi tingkat kejenuhan senyawa FAME maka stabilitas oksidasinya semakin tinggi pula. Sebaliknya semakin tinggi tingkat kejenuhan senyawa FAME maka akan semakin buruk sifat aliran pada suhu rendah, sehingga kandungan senyawa jenuh (*saturated*) harus terkontrol atau dibatasi juga.

Sifat Aliran Temperatur Rendah (CP, PP & CFPP)

Sifat aliran biodiesel pada suhu rendah dapat dinyatakan dengan *Cloud Point (CP)*, *Pour Point (PP)* dan *CFPP*. Ketiga sifat aliran tersebut memiliki efek yang sama terhadap perubahan komposisi FAME (*saturated* maupun *un-saturated*), dan karena dari ketiga parameter tersebut hanya nilai *CFPP* yang dinyatakan dalam standar (EN 14214) maka pada paragraf ini pembahasan dibatasi hanya mengenai *CFPP*. *CFPP* didefinisikan sebagai temperatur terendah dimana sebuah sampel bahan bakar masih dapat melewati sebuah filter standar pada waktu tertentu jika didinginkan pada kondisi tertentu. *CFPP* merupakan parameter yang sangat penting bagi negara dengan temperatur rendah atau mengalami musim dingin seperti Eropa, Amerika, Asia Timur dll. Bahan bakar dengan *CFPP* tinggi akan mudah terhambat atau mem-blok saluran/pasokan ke mesin.

Jika biodiesel didinginkan maka senyawa FAME jenuh, terutama methyl stearat dan palmitat, akan mengendap pertama kali. Kedua senyawa tersebut merupakan komponen utama dari material yang terjebak pada filter bahan bakar (Mittelbach & Remschmidt, 2004). Sifat aliran pada temperatur rendah seperti CFPP ditentukan terutama oleh kandungan senyawa FAME jenuh (saturated) dan panjang rantai asam lemak. Dengan demikian kecenderungannya nilai CFPP berlawanan dengan nilai stabilitas oksidasi yang diinginkan dalam sebuah formulasi biodiesel. Semakin tinggi kandungan rantai jenuh dan semakin panjang rantai asam lemak maka semakin tinggi nilai stabilitas oksidasi, sementara itu nilai CFPP yang terlalu tinggi juga tidak dikehendaki dalam sebuah formulasi biodiesel. Gambar 2 memperlihatkan korelasi antara CFPP



Gambar 2 CFPP biodiesel dari berbagai bahan baku vs LCSF (Ramos dkk., 2009)

biodiesel dari berbagai bahan baku dengan kandungan rantai jenuh dan panjang rantai asam lemak yang dinyatakan dengan LCSF (*Long Chain Saturated Factor*) berdasarkan nilai titik leleh (A) dan berdasarkan komposisi berat asam lemak rantai panjang (B). Terlihat bahwa biodiesel sawit dan peanut memiliki CFPP yang tinggi yaitu sekitar 10°C dan 17°C. Biodiesel sawit diketahui memiliki kandungan FAME jenuh, methyl palmitat (C:16) dan stearat (C:18), yang tinggi dan biodiesel peanut diketahui memiliki FAME jenuh seperti methyl *behenic* (C:22) dan *lignoceric* (C:24). Biodiesel *Jatropha* memiliki CFPP yang rendah hal ini karena kandungan FAME jenuh-nya lebih rendah (21,7%) jika dibandingkan

dalam biodiesel Sawit (50,8%). Kelemahan biodiesel *Jatropha* adalah stabilitas oksidasi yang rendah dan hal ini dapat diatasi dengan optimasi komposisi FAME jenuh dan tidak jenuh agar supaya kedua sifat yaitu stabilitas oksidasi dan CFPP secara bersamaan memenuhi spesifikasi standar internasional.

Bilangan Setana

Bilangan setana digunakan sebagai parameter yang terkait dengan waktu tunda penyalaan (*ignition delay time*) dan kualitas pembakaran. Bilangan setana yang tinggi diperlukan untuk menghasilkan unjuk kerja motor diesel baik. Bilangan setana yang tinggi juga diperlukan agar motor diesel dapat menyala (start) pada temperatur rendah dan dapat menurunkan emisi smoke. Pengukuran bilangan setana dilakukan menggunakan prosedur standar yaitu ASTM D-613. Karena prosedur uji bilangan setana memerlukan waktu dan biaya yang banyak maka sangat menyita waktu maka telah dilakukan percobaan untuk menentukan bilangan setana bahan bakar khususnya biodiesel melalui perhitungan. Bilangan setana biodiesel dapat dihitung berdasarkan data komposisi FAME dan bilangan setana dari setiap komponen FAME (Bangboye & Hansen, 2008). Bilangan setana juga dapat dihitung berdasarkan jumlah rata-rata karbon dan jumlah rantai rangkap rata-rata (Su dkk., 2011).

Diketahui bahwa bilangan setana biodiesel ditentukan oleh komposisi FAME. Semakin panjang rantai asam lemak dan semakin tinggi kandungan FAME jenuh-nya maka semakin tinggi pula bilangan setana. Dengan demikian kecenderungan bilangan setana terhadap perubahan komposisi FAME sama dengan stabilitas oksidasi. Bilangan setana yang tinggi terkait dengan kandungan senyawa FAME jenuh yang tinggi pula. Biodiesel sawit yang memiliki kandungan FAME jenuh sekitar 50,8% menunjukkan bilangan setana yang tinggi, yaitu 61. Biodiesel *Jatropha* yang mengandung FAME jenuh sekitar 21,7% memiliki bilangan setana yang lebih rendah dari biodiesel sawit, yaitu 54. Biodiesel soybean dengan kandungan FAME jenuh yang rendah yaitu 16% memiliki bilangan setana sekitar 51 dan terletak pada batas minimal persyaratan standar internasional (EN, ASTM & WWFC). Pada umumnya biodiesel terbuat dari minyak nabati baik yang *edible* maupun *non-edible* memiliki bilangan setana

lebih tinggi dari minyak diesel mineral (>51) sehingga memenuhi spesifikasi standar internasional. Biodiesel yang tidak memenuhi spesifikasi standar atau dengan bilangan setana kurang dari 51, misalnya biodiesel soybean dan grape (Ramos dkk., 2009). Biodiesel dari *Sea lemon oil* memiliki ignition delay yang lebih panjang dari minyak diesel mineral atau memiliki bilangan setana yang lebih rendah dari minyak diesel mineral, meskipun kandungan FAME jenuhnya cukup tinggi, yaitu sekitar 36% (Hariharan dkk., 2009).

Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik merupakan parameter kunci bahan bakar motor diesel, hal ini terkait dengan performa pembakaran dalam ruang bakar. Dalam ruang bakar motor diesel, bahan bakar mengalami penyemprotan pada udara bertekanan dan keluar nozzle dalam bentuk butiran-butiran yang sangat kecil. Viskositas kinematik dalam hal ini sangat berpengaruh pada kualitas semprotan yang meliputi diameter butiran dan jarak penetrasi. Biodiesel dengan viskositas yang tinggi akan membentuk butiran bahan bakar dengan diameter lebih kecil. Semprotan bahan bakar dengan diameter butiran yang besar akan menyulitkan penguapan dan pencampuran dengan udara sehingga diprediksi akan menurunkan kualitas pembakaran, meningkatkan pembentukan deposit pada ruang bakar, membutuhkan energi lebih tinggi untuk memompa. Bahan bakar dengan viskositas tinggi cenderung menghasilkan smoke dan emisi gas buang lebih tinggi (Knoteh & Steidler, 2005). Sebaliknya, bahan bakar dengan viskositas terlalu rendah akan menurunkan lubrisitas secara signifikan, dan efeknya adalah meningkatkan keausan komponen pada pompa bahan bakar.

Viskositas kinematik akan meningkat dengan panjang rantai karbon (jumlah atom karbon). Viskositas juga meningkat dengan derajat/tingkat kejenuhan senyawa FAME. Konfigurasi ikatan tak jenuh juga mempengaruhi viskositas, FAME dengan konfigurasi *trans* akan memiliki viskositas lebih tinggi dibandingkan konfigurasi *cis*. Sebagian biodiesel dari berbagai bahan baku memiliki nilai viskositas sekitar 4-5 cSt (Tabel 4), sehingga memenuhi spesifikasi standar Eropa EN 14214 (3,5-5,0 cSt), standar Amerika ASTM (1,9-6,0 cSt) dan WWFC (2,0-5,0 cSt).

2.2 Model *Key-Properties* Biodiesel

Penentuan sifat kunci (*key-properties*) sebuah formulasi biodiesel yaitu stabilitas oksidasi, sifat aliran pada suhu rendah (CFPP, CP & PP), bilangan setana dan viskositas adalah penting untuk mengevaluasi apakah nilainya memenuhi spesifikasi yang ditetapkan dalam standar. Penentuan sifat kunci biodiesel, terutama stabilitas oksidasi sangat memakan waktu (hingga 24 jam), biaya yang tidak sedikit dan sensitif terhadap usia/ kondisi peralatan. Saat ini telah dikembangkan beberapa metode penentuan sifat kunci biodiesel yang cepat, biaya murah dan akurasi yang tinggi, berdasarkan data komposisi senyawa FAME (dalam % berat) dan model empiris yang telah divalidasi memiliki akurasi yang tinggi. Komposisi FAME ditentukan menggunakan alat gas chromatography (GC) yang berlansung sangat cepat dan akurat. Model empiris untuk penentuan stabilitas oksidasi, sifat aliran pada temperatur rendah, bilangan setana dan viskositas yang digunakan dalam penelitian ini dapat diuraikan sebagai berikut:

Stabilitas Oksidasi

Ada beberapa model yang dapat digunakan untuk menentukan stabilitas oksidasi berdasarkan data komposisi FAME biodiesel. Pertama adalah model yang diusulkan oleh Park dkk. (2008) dimana stabilitas oksidasi berkorelasi secara tidak linier terhadap kandungan FAME poly-unsaturated (methyl linoleat dan linolenat). Jika data komposisi methyl linoleat dan linolenat diketahui (% berat) maka stabilitas oksidasi dapat ditentukan. Model selanjutnya adalah diusulkan oleh Sarin dkk. (2010) dimana stabilitas oksidasi berkorelasi secara linier dengan kandungan methyl palmitat (% berat) atau dengan kandungan FAME unsaturated total (% berat). Pada penelitian ini akan disusun suatu model stabilitas oksidasi dengan teknik regresi non linier, berdasarkan data pengukuran stabilitas oksidasi untuk biodiesel *Jatropha* (Chen dkk., 2011) dan model logaritmik yang telah dikembangkan sebelumnya oleh Park dkk. (2008). Penyusunan model untuk stabilitas oksidasi adalah sebagai berikut berikut:

$$\ln(SO) = -1,104 \times \ln(X) + 5,238 \quad (1)$$

Dimana SO adalah stabilitas oksidasi atau periode induksi (jam) dan X adalah kandungan total methyl linoleat dan linolenat dalam biodiesel (% berat). Persamaan (1) memiliki nilai koefisien regresi (R^2) sebesar 0,991 dan rata-rata perbedaan relatif terhadap hasil pengukuran ($ARD = Average Relative Difference$) sebesar 3,97%. Korelasi antara stabilitas oksidasi dengan kandungan FAME juga diusulkan oleh Sarin dkk. (2010). Korelasi antara stabilitas oksidasi dengan kandungan FAME methyl palmitat menghasilkan R^2 sebesar 0,994 dan deviasi standar (σ_{est}) sebesar 0,149 dan korelasi antara stabilitas oksidasi dengan kandungan FAME tak jenuh total menghasilkan R^2 sebesar 0,998 dan deviasi standar (σ_{est}) sebesar 0,091. Pada penelitian ini akan digunakan korelasi yang terdapat pada persamaan (1) karena kandungan FAME linoleat dan linolenat digunakan untuk memonitor proses hidrogenasi parsial agar stabilitas oksidasi dapat dikontrol sesuai dengan target yang diinginkan.

Sifat Aliran Temperatur Rendah (CP, PP & CFPP)

Model untuk penentuan titik kabut (*Cloud Point, CP*) pada penelitian ini menggunakan usulan dari Sarin dkk. (2009), dimana titik kabut biodiesel linier mengikuti persamaan berikut:

$$CP = A \times U_{FAME} + B \quad (2)$$

Dimana CP adalah titik kabut biodiesel ($^{\circ}C$) dan U_{FAME} adalah kandungan total senyawa FAME un-saturated (% berat). Sedangkan A dan B adalah konstanta hasil regresi linier dan nilainya masing-masing adalah -0,576 dan 48,255. Model penentuan titik kabut pada persamaan (2) memiliki koefisien regresi $R^2 = 0,973$ dengan nilai ARD sekitar 1,16%. Lopes dkk. (2008) juga mengusulkan metode alternatif untuk menentukan CP berdasarkan kandungan FAME. Model yang digunakan untuk menentukan titik tuang (*Pour Point, PP*) juga berasal dari usulan Sarin dkk. (2009) dalam bentuk persamaan linier berikut:

$$PP = A \times U_{FAME} + B \quad (3)$$

Dimana PP adalah titik tuang biodiesel ($^{\circ}C$) dan U_{FAME} adalah kandungan total senyawa FAME un-saturated (% berat). Sedangkan A dan B adalah konstanta

hasil regresi linier dan nilainya masing-masing adalah -0,626 dan 45,494. Persamaan (3) memiliki koefisien regresi R^2 sekitar 0,874 dan *ARD* sekitar 1,83%. Model untuk CFPP yang digunakan dalam penelitian ini berasal dari usulan Chen dkk. (2011) yaitu sebagai berikut:

$$CFPP = A + B \times MO + C \times ML \quad (4)$$

Dimana CFPP merupakan *cold filter plugging point* dari biodiesel ($^{\circ}\text{C}$) dan A, B, C adalah konstanta hasil regresi linier dengan nilai berturut-turut adalah 37,02, -46,55 dan -56,16. MO adalah kandungan methyl oleat (% berat) dan ML adalah kandungan methyl linoleat (% berat). Berdasarkan nilai konstanta B dan C maka dapat diprediksi bahwa CFPP akan semakin rendah (bagus) jika kandungan methyl oleat dan linoleat semakin tinggi, namun nilai linoleat harus dibatasi seminimal mungkin (kecil sekali) agar stabilitas oksidasi biodiesel tetap tinggi. Persamaan (4) memiliki koefisien regresi sekitar 0,963. Kandungan senyawa FAME jenuh diketahui memiliki korelasi dengan sifat aliran pada temperatur rendah. Semakin tinggi kandungan FAME jenuh, CFPP cenderung semakin tinggi pula. Berikut adalah model yang diusulkan oleh Sarin dkk. (2010) untuk menggambarkan korelasi antara CFPP dengan kandungan methyl palmitat dalam % berat (MP):

$$CFPP = 0,511 \times MP - 7,823 \quad (5)$$

Persamaan (5) memiliki koefisien regresi R^2 sekitar 0,863 dan *ARD* sekitar 1,03%. Dengan demikian CFPP dari suatu formulasi biodiesel dapat diprediksi dengan mudah dari kandungan methyl palmitat. Sebaliknya, suatu formulasi biodiesel baru dapat dibuat melalui pencampuran atau teknik rekayasa agar memiliki CFPP yang memenuhi spesifikasi standar tertentu.

Bilangan Setana (CN)

Model yang digunakan untuk menghitung bilangan setana adalah metode terbaru yang ada di literatur, berasal dari usulan Su dkk. (2011). Model ini sangat sederhana karena hanya memerlukan data jumlah rata-rata atom carbon (N_C) dan jumlah rata-rata ikatan rangkap dua (N_{DB}) dari senyawa FAME penyusun

biodiesel. Nilai N_C dan N_{DB} dapat dihitung dari data komposisi FAME biodiesel dalam persen berat. Model untuk bilangan setana yang dimaksud adalah sebagai berikut:

$$CN = A \times N_C + B \times N_{DB} \quad (6)$$

Dimana CN merupakan bilangan setana, A dan B merupakan konstanta hasil regresi linier dengan nilai masing-masing adalah 3,930 dan -0,468. Berdasarkan nilai A dan B tersebut maka bilangan setana suatu formulasi biodiesel akan meningkat jika jumlah atom karbon semakin banyak dan sebaliknya akan menurun jika jumlah rantai rangkap dua semakin banyak. Hasil dari validasi menggunakan data pengukuran menunjukkan bahwa nilai *ARD* untuk model bilangan setana adalah sebesar 5,66% (Su dkk., 2011). Model alternatif yang terbaru untuk bilangan setana adalah dari Verduzco dkk. (2012), hasil prediksi menggunakan model menghasilkan AAD (Average Absolute Deviation) sekitar 5,95%. Menurut Knothe dkk. (2003), senyawa FAME dengan kandungan rantai jenuh lebih tinggi cenderung memiliki bilangan setana lebih tinggi dan waktu penyalaan lebih pendek. Korelasi antara bilangan setana dan waktu penyalaan (*ignition delay*) cenderung berlawanan. Keduanya merupakan parameter penting yang menentukan kualitas pembakaran biodiesel.

Viskositas Kinematik

Viskositas kinematik yang dimaksud disini adalah nilai pada temperatur 40°C seperti tercantum pada spesifikasi standar SNI maupun internasional. Model yang digunakan pada penelitian ini juga dari usulan Su dkk. (2011), yang cukup sederhana dan memiliki akurasi yang tinggi. Model untuk viskositas kinematik adalah sebagai berikut:

$$\eta = A \times N_C + B \times N_{DB} \quad (7)$$

Dimana η merupakan viskositas kinematik pada temperatur 40°C, A dan B merupakan konstanta hasil regresi linier dengan nilai masing-masing adalah 0,235 dan -0,468. Kedua nilai tersebut menunjukkan bahwa jika rantai karbon semakin banyak maka nilai viskositas akan meningkat, sebaliknya jika jumlah rantai

rangkap dua semakin banyak maka viskositas akan menurun. Hasil validasi menggunakan data pengukuran menunjukkan bahwa model viskositas ini memiliki *ARD* sebesar 5,45%. Penentuan viskositas dengan model terbaru dari Verduzco dkk. (2012) menghasilkan *AAD* sekitar 2,57%.

2.3 Teknik Re-formulasi Biodiesel

Ada dua kelebihan utama dari biodiesel dibandingkan bahan bakar diesel mineral yaitu merupakan bahan yang terbarukan dan menghasilkan emisi gas buang yang lebih rendah. Sebaliknya kelemahan utama dari biodiesel adalah memiliki stabilitas oksidasi yang rendah dan sifat aliran pada temperatur rendah yang terlalu tinggi. Selain itu pembakaran biodiesel menghasilkan emisi gas NO_x yang lebih tinggi dibandingkan minyak diesel mineral. Ketiga problem tersebut terkait dengan karakteristik dari komposisi FAME yang terkandung dalam biodiesel, seperti adanya ikatan rangkap, posisi ikatan rangkap, polaritas, panjang rantai karbon dll. Sebagaimana diketahui bahwa sebagian besar biodiesel mengandung lima senyawa utama FAME, yaitu: methyl palmitat (C16), methyl stearat (C18), methyl oleat (C18:1), methyl linoleat (C18:2) dan methyl linolenat (C18:3). Re-formulasi biodiesel pada penelitian ini akan difokuskan pada modifikasi komposisi kelima senyawa FAME biodiesel *Jatropha* agar stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada suhu rendah memenuhi spesifikasi standar internasional. Sementara itu emisi NO_x dari biodiesel saat ini sudah dapat diselesaikan dengan alat penurun emisi (*exhaust after-treatment*), sehingga bukan menjadi sasaran utama dalam penelitian ini. Ada tiga strategi atau teknik yang dapat digunakan untuk menyelesaikan masalah stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada temperatur rendah dari biodiesel, yaitu pencampuran dengan biodiesel yang memiliki stabilitas oksidasi tinggi, penambahan additif dan modifikasi komposisi FAME baik dengan proses fisika maupun kimia (Fajar dkk. 2010). Berikut ini akan diuraikan sekilas ketiga teknik tersebut dan pertimbangan-pertimbangan mengenai pemilihan teknik yang digunakan pada penelitian ini.

Penambahan Aditif

Penggunaan aditif untuk mengatasi masalah stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada biodiesel sudah cukup meluas. Berdasarkan hasil studi Chen dkk. (2011) penggunaan antioxidant untuk biodiesel *Jatropha*, dapat disimpulkan bahwa *Pyrogallol* (PY) dan *Propyl gallate* (PG) menunjukkan performa yang terbaik dari segi efektivitas dalam menghambat reaksi auto-oksidasi. Antioxidant lain seperti BHA, BHT, PDA dll juga dapat digunakan namun efektivitas-nya dibandingkan PY dan PG lebih rendah, sedangkan kisaran harga aditif tersebut hampir sama yaitu antara US\$ 30-35/kg. Sementara itu aditif untuk memperbaiki sifat aliran biodiesel pada temperatur rendah baik *CP*, *PP* maupun *CFPP* dapat dipilih dari produk yang tersedia dipasar dan dikenal dengan nama *PPD* (*Pour Point Depressant*). Penambahan PPD kedalam biodiesel dapat menurunkan CFPP hingga -30°C .

Penambahan aditif (anti-oxidant & PPD) meskipun cukup efektif dalam memperbaiki stabilitas oksidasi dan CFPP namun reaksinya berbeda-beda, tergantung profil dari komposisi FAME. Anti-oxidant dan PPD juga harus kompatibel (cocok) dengan biodiesel, hal ini untuk mencegah terjadinya penurunan efektivitas kinerja dan penggumpalan yang dapat berdampak buruk pada mesin (deposit pada saluran bahan bakar, nozzle dan ruang bakar). Meskipun penambahan anti-oxidant terbukti cukup efektif untuk meningkatkan stabilitas oksidasi, namun efeknya terhadap penurunan emisi, terutama NO_x , hampir tidak ada/kecil sekali (Ryu, 2010). Hal ini karena tidak ada perubahan komposisi FAME sebelum dan setelah penambahan anti-oxidant.

Pencampuran Berbagai Biodiesel

Ada beberapa cara untuk menurunkan kandungan methyl linolenat dan linoleat, yaitu dengan pencampuran (*blending*) dengan senyawa FAME lain dimana kandungan senyawa poly-unsaturated-nya rendah, misalkan dengan biodiesel sawit. Moser (2008) telah melakukan studi mengenai pengaruh pencampuran biodiesel dari Canola, Sawit, Soybean dan Sunflower untuk memperbaiki stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada temperatur rendah (CFPP). Namun demikian hasilnya tidak dapat mencapai standar internasional WWFC

2009, khususnya stabilitas oksidasi. Kenaikan stabilitas oksidasi juga bisa dilakukan dengan penambahan kandungan senyawa FAME jenuh seperti methyl palmitat dan stearat. Kedua cara tersebut harus dikontrol sehingga tidak menyebabkan kenaikan nilai *CFPP*, *PP* dan *CP* yang signifikan. Formulasi biodiesel dengan cara yang telah disebutkan hanya membuat kompromi agar stabilitas oksidasi dan nilai *CFPP* memenuhi standar internasional, tanpa memperdulikan aspek performa lain khususnya pembakaran pada mesin.

Knothe (2008) mengusulkan senyawa FAME methyl oleat (C18:1) sebagai komponen utama dari suatu formulasi biodiesel. Berdasarkan data sifat fisik, methyl oleat memiliki keunggulan seperti sifat aliran pada temperatur rendah yang baik, nilai viskositas pada 40°C dan bilangan setana yang memenuhi spesifikasi standar biodiesel EN 14214 (min. 51). Beberapa sifat penting methyl oleat dan komponen FAME lain dalam biodiesel. Meskipun methyl oleat memiliki stabilitas oksidasi kurang dari 3 jam dan tidak memenuhi standar biodiesel ASTM maupun EN, namun nilainya jauh lebih tinggi dibandingkan dengan stabilitas oksidasi methyl linoleat dan linolenat. Hasil studi emisi yang dilakukan Knothe dkk. (2006) menunjukkan bahwa pada motor diesel dengan teknologi baru, methyl oleat menghasilkan emisi NO_x yang lebih rendah dibandingkan dengan biodiesel komersial, meskipun masih lebih tinggi dari minyak diesel mineral.

Tabel 5. Beberapa sifat kunci komponen utama (FAME) biodiesel

Parameter	Palmitat	Stearat	Oleat	Linoleat	Linolenat
Ikatan rangkap	0	0	1	2	3
Titik leleh (°C)	30	39	-19,9	-35	-52
Stabilitas oksidasi (jam)	>24	>24	2,68	0,94	0,00
Bilangan Setana	85,9	101	59,3	38,2	22,7
Viskositas (cSt)	4,38	5,85	4,51	3,65	3,14

Terkait dengan topik pada penelitian ini yaitu re-formulasi biodiesel *Jatropha* maka target utama adalah peningkatan stabilitas oksidasi dengan mengontrol/membatasi kenaikan *CFPP* agar tetap memenuhi standar internasional (< 0°C) atau menyesuaikan kondisi Indonesia (+5°C). Target selanjutnya adalah

meningkatkan performa pembakaran biodiesel *Jatropha* sehingga menurunkan emisi NO_x . Strategi re-formulasi yang hendak diterapkan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. Menurunkan kandungan senyawa FAME *poly-unsaturated* (methyl linoleat dan linolenat)
- b. Mengontrol kandungan senyawa FAME *saturated* (methyl palmitat dan stearat), sebisa mungkin konstan atau meningkat sedikit
- c. Meningkatkan kandungan methyl oleat sebanyak mungkin

Untuk menurunkan kandungan senyawa *poly-unsaturated* dari biodiesel *Jatropha* maka dapat dilakukan pencampuran dengan biodiesel Sawit dimana kandungan *poly-unsaturated*-nya jauh lebih rendah yaitu (Sawit= 9,5% dan *Jatropha*= 49,5%). Namun kandungan senyawa jenuh seperti methyl palmitat dan stearat akan meningkat tajam sehingga CFPP akan meningkat tajam dan bisa lebih besar 0°C . Hal ini kurang menguntungkan karena penambahan fraksi biodiesel sawit hanya akan berdampak positif dari satu segi saja yaitu kenaikan nilai stabilitas oksidasi, sementara itu nilai CFPP menjadi lebih besar/buruk. Selain itu karena jumlah kandungan methyl oleat dalam biodiesel Sawit lebih rendah (39,7%) dari biodiesel *Jatropha* (43,3%), maka hasil pencampuran keduanya tidak dapat meningkatkan kandungan methyl oleat, sehingga performanya tidak dapat lebih baik jika dibandingkan dengan biodiesel *Jatropha* murni, terutama dalam hal sifat aliran pada temperatur rendah dan emisi NO_x . Oleh karena itu pada penelitian ini akan digunakan metode selain pencampuran (*blending*), yaitu hidrogenasi secara parsial (*sebagian*) dimana penurunan kandungan methyl linoleat dan linolenat dilakukan dengan mengkonversi keduanya menjadi senyawa methyl oleat sebanyak mungkin dan mengkonversi senyawa *mono-unsaturated* (methyl oleat) menjadi methyl stearat secara terkontrol/terbatas. Target yang diinginkan dalam penelitian ini adalah peningkatan stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha*, dengan nilai CFPP tetap terkontrol. Papadopoulos dkk. (2010) melakukan hidrogenasi namun dengan strategi optimasi berbeda yaitu meningkatkan stabilitas oksidasi dan bilangan setana setinggi mungkin. Untuk memperbaiki sifat aliran pada temperatur rendah, digunakan teknik pemisahan dan pencampuran.

Modifikasi dan Optimasi Komposisi FAME

Telah diketahui bahwa penyebab dari rendahnya stabilitas oksidasi biodiesel, khususnya biodiesel *Jatropha* adalah tingginya kandungan senyawa FAME tak jenuh rangkap (*poly-unsaturated*) yaitu methyl linoleat dan linolenat. Berdasarkan persamaan (1) kandungan methyl linoleat dan linolenat harus diturunkan agar stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha* memenuhi spesifikasi internasional WWFC 2009 (min. 10 jam) atau minimal memenuhi EN 14214 (min. 6 jam) maupun. Penurunan kandungan methyl linolenat dan linoleat harus dikontrol sehingga tidak akan mengubah nilai CFPP terlalu banyak. Dengan demikian diperlukan optimasi kedua sifat kunci biodiesel tersebut dapat memenuhi spesifikasi yang terdapat pada standar yang akan diacu (WWFC 2009 atau EN 14214). Sasaran atau output yang hendak dicapai dalam proses optimasi adalah memperoleh kondisi proses hidrogenasi yang diinginkan yaitu tekanan hidrogen, kecepatan pengadukan dan temperatur reaksi. Adapun tahapan dalam melakukan optimasi sifat kunci biodiesel *Jatropha* (peningkatan stabilitas oksidasi dan kontrol CFPP) dapat dilihat pada lampiran C.

Selanjutnya proses optimasi dilanjutkan pada percobaan hidrogenasi dalam laboratorium kimia. Setelah beberapa kali percobaan hidrogenasi dilakukan inventarisasi terhadap proses yang menghasilkan komposisi FAME yang diinginkan (lihat Tabel 6). Parameter proses yang menghasilkan stabilitas oksidasi yang diinginkan selanjutnya digunakan untuk menghasilkan produk akhir. Percobaan hidrogenasi dilakukan pada tekanan dimana target stabilitas oksidasi adalah 6 jam (EN 14214) dan 10 jam (WWFC 2009).

Tabel 6 Daftar isi dalam proses optimasi hidrogenasi pada berbagai kondisi reaksi

Kecepatan Pengadukan (RPM)	RUN A		RUN B	
	Palmitat	Linolenat + Linoleat	Palmitat	Linolenat + Linoleat
500	-	-	-	-
750	-	-	-	-
1000	-	-	-	-
Tekanan	H ₂ (EN 4214)		H ₂ (WWFC 2009)	
Suhu (°C)	120		120	

Hasil perhitungan terhadap target kandungan FAME linolenat, linoleat dan palmitat untuk mencapai standar EN 14214 dan WWFC 2009 ditampilkan pada Tabel 7 berikut.

Tabel 7 Kandungan FAME Linolenat dan Linoleat agar stabilitas oksidasi (SO) dan CFPP memenuhi standar internasional

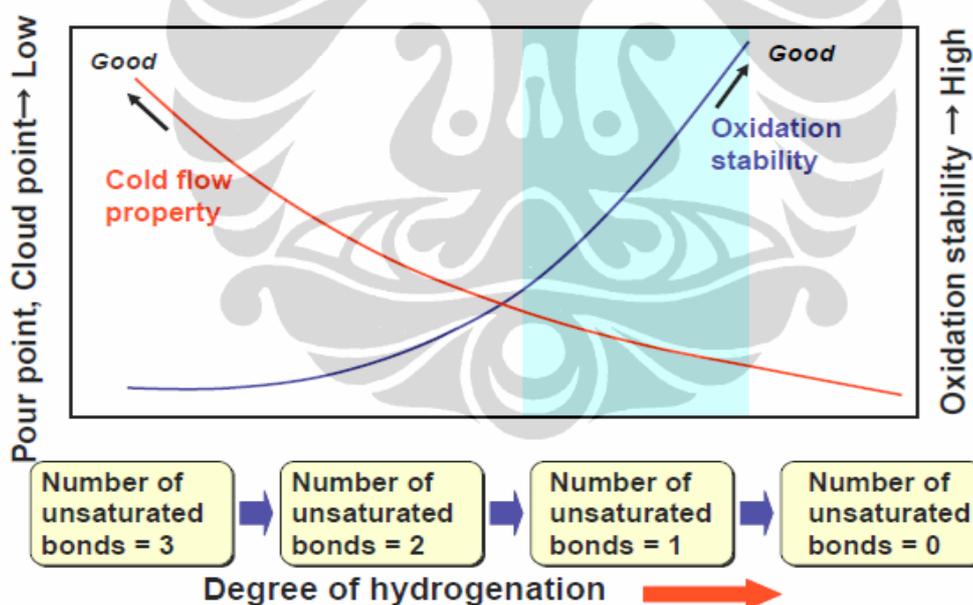
Linoleat + Linolenat (% berat)		Palmitat (% berat)		
SO= 6 jam	SO= 10 jam	CFPP= -5°C	CFPP= 0°C	CFPP= 5°C
22,68	14,29	5,52	15,31	25,09

Penurunan kandungan methyl linoleat dan linolenat menjadi sekitar 22,68% diprediksi akan meningkatkan nilai stabilitas oksidasi hingga 6 jam. Sementara itu penurunan kandungan methyl linoleat dan linolenat menjadi 14,29% akan meningkatkan stabilitas oksidasi hingga 10 jam. Namun demikian penurunan kandungan FAME linoleat dan linolenat akan mengakibatkan kenaikan nilai *CP*, *PP* maupun *CFPP*. Penurunan akibat blending dengan biodiesel lain biasanya diikuti kenaikan kandungan senyawa FAME jenuh, terutama methyl palmitat. Kandungan methyl palmitat harus dikontrol sedemikian rupa sehingga nilai *CFPP* harus dibawah 0°C (untuk daerah dengan musin dingin). Sementara itu untuk daerah tropis seperti di Indonesia kandungan methyl palmitat boleh lebih tinggi sehingga nilai *CFPP* sekitar 5°C masih bisa ditolerir (lihat Tabel 6). Dengan demikian prediksi terhadap nilai stabilitas oksidasi dan *CFPP* menggunakan persamaan (1) dan (5) dapat digunakan sebagai pedoman untuk membuat formulasi biodiesel melalui blending agar memenuhi spesifikasi standar.

2.4 Proses Hidrogenasi Parsial

Hidrogenasi adalah reaksi antara biodiesel dan gas hidrogen, yang sesungguhnya merupakan reaksi antara senyawa FAME poly-unsaturated (methyl linolenat dan linolenat) dengan gas hidrogen terjadi secara seri. Tahap pertama dari proses hidrogenasi dari senyawa rangkap tiga yaitu methyl linolenat (C18:3) menjadi senyawa rangkap dua methyl linoleat (C18:2) dan selanjutnya adalah hidrogenasi methyl linoleat menjadi senyawa rangkap satu yaitu methyl oleat (C18:1). Pada akhirnya reaksi hidrogenasi akan mengubah methyl oleat menjadi senyawa jenuh yaitu methyl stearat (C18:0). Semakin banyak jumlah rantai

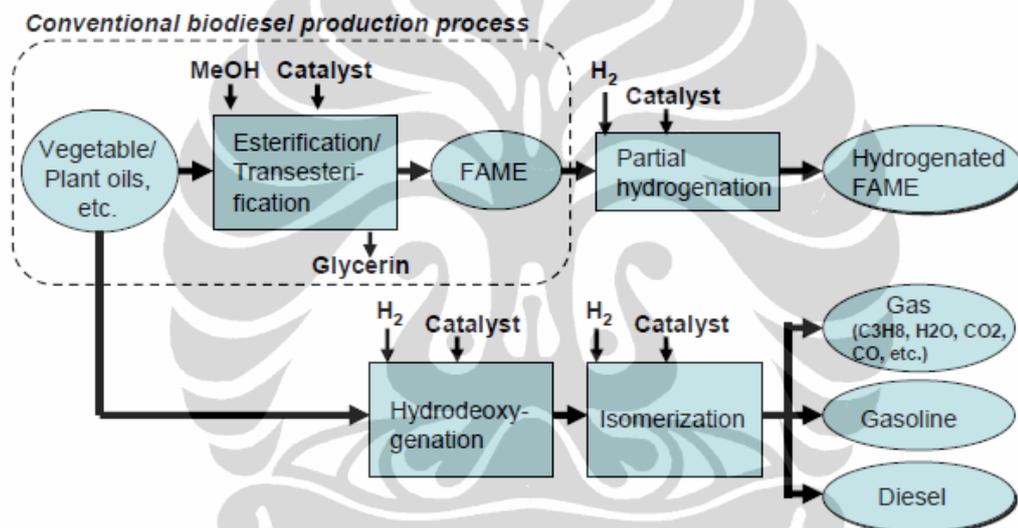
rangkap suatu FAME semakin cepat reaksi hidrogenasi berlangsung. Gambar 3 memperlihatkan tahapan proses hidrogenasi dari senyawa tak jenuh rangkap tiga (methyl linolenat) hingga menjadi senyawa jenuh (methyl stearat). Proses hidrogenasi senyawa FAME tak jenuh diikuti dengan perubahan sifat kimia fisik biodiesel yaitu kenaikan stabilitas oksidasi dan sekaligus memebbruknua sifat aliran biodiesel pada temperatur rendah, yaitu, cloud point, pour point dan CFPP. Dengan demikian proses hidrogenasi biodiesel harus dikontrol sedemikian rupa sehingga semua methyl linolenat dan linoleat berubah menjadi methyl oleat, sedangkan perubahan senyawa methyl oleat menjadi methyl stearat harus dikendalikan sekecil mungkin. Untuk mencapai sasaran ini, waktu proses hidrogenasi harus dikendalikan sehingga tidak semua senyawa tak jenuh berubah menjadi senyawa jenuh (palmitat & stearat). Selain itu kondisi reaksi seperti tekanan gas hidrogen, kecepatan putaran dan jenis katalis juga harus dijaga.



Gambar 3 Tahapan proses hidrogenasi dan efeknya terhadap sifat kunci biodiesel (Goto dkk. 2010)

Proses hidrogenasi parsial dapat digabungkan secara mudah dengan proses pembuatan biodiesel yang konvensional, tanpa melakukan desain ulang dari proses yang sudah ada. Dengan memasang peralatan hidrogenasi sebagai fasilitas tambahan maka peralatan sebelumnya masih dapat digunakan (Lihat gambar 4).

Tabel 8 memperlihatkan dua proses yang bertujuan untuk meningkatkan kualitas biodiesel yaitu proses hidrogenasi parsial dan hydrodeoxydation yang bertujuan untuk memproduksi biodiesel generasi kedua. Hidrogenasi parsial terlihat lebih sederhana dibandingkan hydrodeoxygenation, sementara itu hydrodeoxygenation merupakan proses masa depan yang dapat mengolah minyak nabati menjadi bahan bakar gas, bensin (gasoline) dan minyak diesel (biodiesel generasi kedua). Informasi dari pada Tabel 8 menunjukkan bahwa pada prinsipnya hidrogenasi secara parsial merupakan proses untuk meningkatkan kualitas biodiesel yang cukup efektif, efisien dan sederhana.



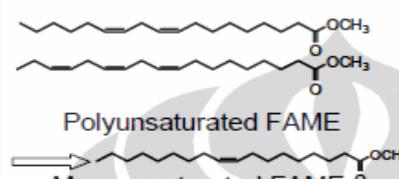
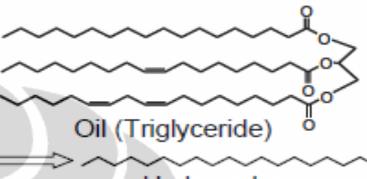
Gambar 4 Skema proses hidrogenasi untuk peningkatan kualitas FAME (Goto dkk., 2010)

Hidrogenasi dapat berlangsung pada tekanan dan temperatur yang lebih rendah dibandingkan hydrodeoxygenation. Proses hydrodeoxygenation juga memerlukan lebih dari sekali tahapan reaksi. Fleksibilitas dalam lokasi produksi juga kelebihan dari hidrogenasi, dimana dapat beroperasi pada skala kecil hingga besar.

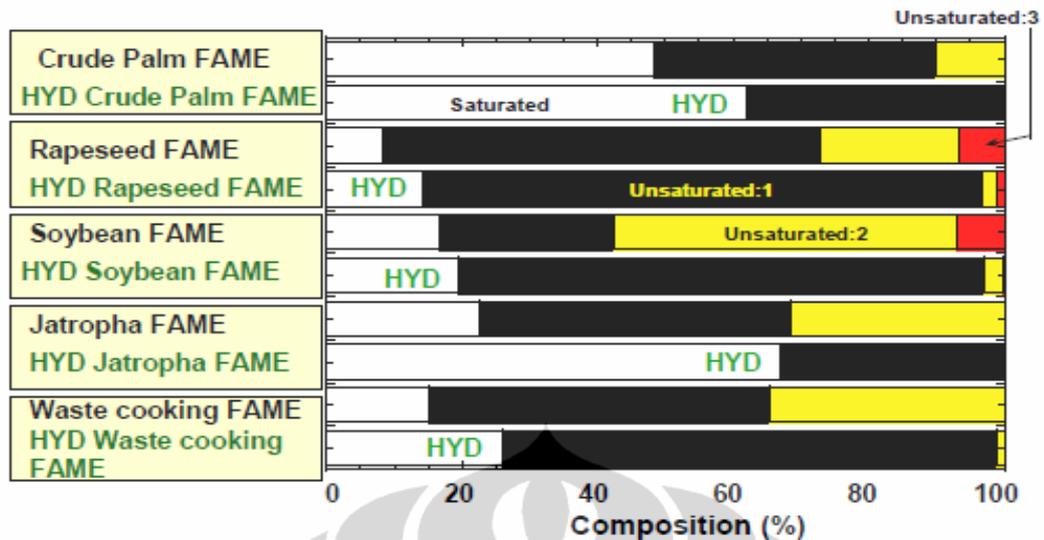
Telah diuraikan sebelumnya bahwa proses hidrogenasi tergantung dari komposisi FAME, reaksi hidrogenasi berlangsung semakin cepat terhadap senyawa FAME yang memiliki rantai rangkap paling tinggi. Perubahan methyl linolenat menjadi methyl linoleat lebih cepat dibandingkan perubahan methyl linoleat menjadi methyl oleat. Selain itu setiap jenis biodiesel dengan komposisi FAME tertentu akan memiliki selektivitas tertentu. Gambar 5 memperlihatkan

bahwa komposisi FAME dari lima jenis biodiesel setelah hidrogenasi selama 1 jam pada temperatur 100°C. Terlihat bahwa semua jenis biodiesel memiliki selektivitas yang tinggi terhadap methyl oleat (pada kondisi reaksi tersebut) kecuali biodiesel Jatropha.

Tabel 8 Perbandingan antara proses hidrogenasi dan hydrodeoxygenation (Goto dkk., 2010)

	Partial hydrogenation	Hydrodeoxygenation
Reaction	 <p>Polyunsaturated FAME Monounsaturated FAME</p>	 <p>Oil (Triglyceride) Hydrocarbons</p>
Oxidation Stability	Relatively high	High
Reaction Conditions	Low pressure (atmospheric~0.5MPa) Low temperature (80~120°C)	High pressure (>5MPa) High temperature (>300°C)
Catalysts	Ni catalysts, Noble metal catalysts, etc.	Water (steam)-tolerant NiMo catalysts, CoMo catalysts, etc.
Further processing	None	Isomerization for conditioning cold flow property and cetane number
Location of processing facility	Local Community (small ~ large plants)	Petroleum refinery (Neat ~ Coprocessing)

Reaksi hidrogenasi dilakukan secara parsial artinya reaksi berlangsung dengan kontrol (waktu, tekanan, temperatur dan kecepatan pengadukan) agar tidak semua rantai rangkap tunggal (terutama methyl oleat) berubah menjadi rantai jenuh. Reaksi hidrogenasi selain akan meningkatkan stabilitas oksidasi, juga akan mengubah key-properties lain seperti bilangan setana, bilangan iodine, CFPP dll. Target dari hidrogenasi pada biodiesel Jatropha adalah agar seluruh key-properties tetap memenuhi spesifikasi WWFC 2009, terutama stabilitas oksidasi dan nilai CFPP diupayakan tetap atau mengalami kenaikan sedikit.

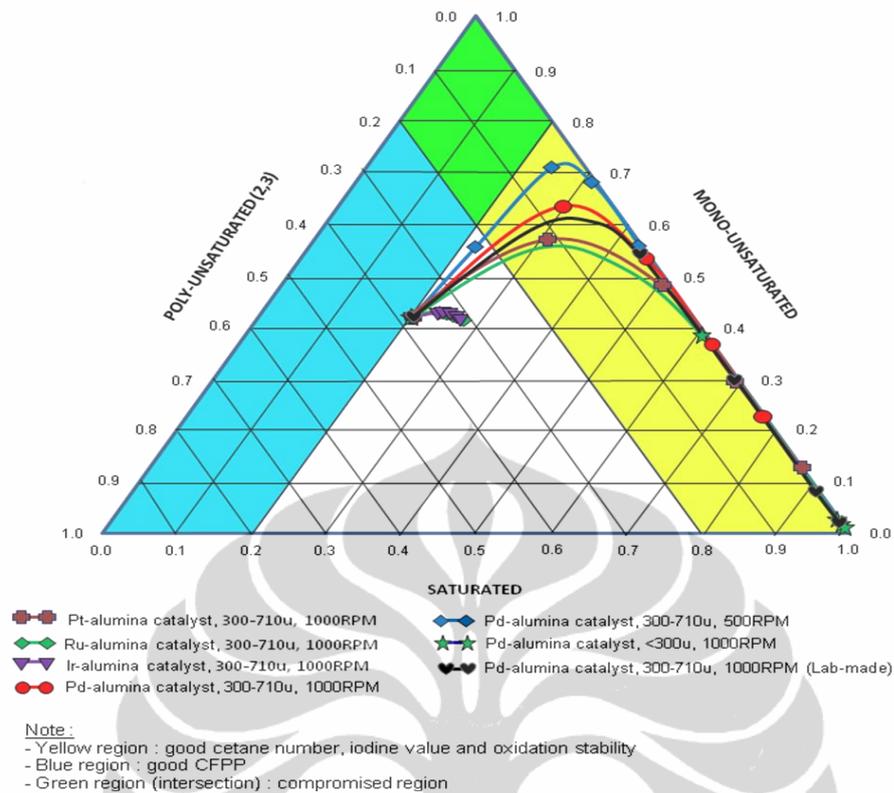


Hydrogenation conditions: H_2 pressure = atmospheric,
Temperature = 100 °C, Reaction time = 1h

Gambar 5 Komposisi FAME berbagai biodiesel setelah hidrogenasi (Goto dkk, 2010)

Dari gambar 6 terlihat pula rute dari reaksi hidrogenasi parsial yang harus dilalui biodiesel Jatropha agar menghasilkan komposisi asam lemak yang diinginkan. Hidrogenasi parsial dengan katalis tertentu (Pd, Pt dll.) akan mengubah secara selektif senyawa poly-unsaturated (FAME linolenat & linoleat) menjadi FAME oleat sebanyak mungkin dan akan terjadi reaksi hidrogenasi lanjut dari FAME oleat menjadi senyawa jenuh yaitu FAME palmitat. Konversi dari oleat menjadi palmitat merupakan resiko yang harus diterima dan dikontrol agar CFPP tidak melampaui nilai yang telah ditetapkan pada standar. Pemilihan katalis, kondisi reaksi dan bahan baku akan menentukan kandungan akhir dari FAME palmitat.

Jika proses hidrogenasi parsial berjalan secara terkontrol maka diperoleh komposisi biodiesel ideal dengan key-properties yang diinginkan yaitu stabilitas oksidasi dan bilangan setana tinggi dengan bilangan iodine yang rendah dan CFPP tetap memenuhi persyaratan standar WWFC 2009. Nilai CFPP biodiesel untuk daerah tropis seperti Indonesia sebesar $> 0^\circ C$ masih bisa ditolerir. Persamaan (8) merupakan usulan dari Su dkk. (2011) yang mengkorelasikan antara nilai CFPP dan kandungan senyawa FAME un-saturated dalam biodiesel.



Gambar 6 Peta komposisi FAME biodiesel Jatropha sebelum & setelah hidrogenasi parsial pada variasi RPM dan katalis (Imam, 2009)

Model tersebut dapat digunakan sebagai pedoman untuk mengontrol proses hidrogenasi agar kualitas biodiesel memenuhi spesifikasi, selain persamaan (4) dan (5):

$$CFPP = -0,561 \times US + 43,967 \quad (8)$$

Dimana US adalah kandungan senyawa FAME unsaturated (% berat) dalam biodiesel. Persamaan (8) memiliki nilai ARD (*average relative deviation*) terhadap hasil pengukuran sebesar 0,88%.

Selain hidrogenasi, proses lain yang dapat digunakan untuk meningkatkan stabilitas oksidasi adalah epoksidasi dan hidroksilasi. Pemilihan proses hidrogenasi pada penelitian ini adalah karena hidrogenasi menghasilkan peningkatan stabilitas oksidasi yang lebih signifikan dibandingkan proses epoksidasi dan hidroksilasi (Wadumesthrige, 2009). Hal ini juga sesuai bahan baku-nya yaitu biodiesel Jatropha yang memiliki stabilitas oksidasi rendah dan target akhir dari stabilitas oksidasi yang harus memenuhi standar WWFC 2009.

Kelebihan dari epoksidasi dan hidroksilasi dibandingkan hidrogenasi adalah sifat aliran pada temperatur rendah dari produknya tidak terlalu memburuk.

2.5 Model Sifat Thermofisika Biodiesel

Terhadap formulasi biodiesel yang telah memenuhi spesifikasi standar, harus dilakukan validasi eksperimental pada sebuah mesin uji. Hal ini dimaksudkan agar dapat diketahui unjuk kerjanya pada berbagai daerah parameter operasi mesin (waktu injeksi, tekanan injeksi, beban, kecepatan putaran, temperature bahan bakar dll.). Dari hasil pemetaan unjuk kerja tersebut selanjutnya dapat dilakukan optimasi agar formulasi biodiesel tersebut dapat terbakar secara efisien. Namun demikian studi ekperimental tersebut kadang sangat mahal dan memakan waktu sehingga sebagai pendekatan awal, unjuk kerja mesin dapat diprediksi antara lain melalui karakterisasi penyemprotan (pengkabutan) bahan bakar baik secara analitis menggunakan persamaan empiris maupun dengan perhitungan numerik menggunakan software CFD (*Computational Fluid Dynamics*) seperti FIRE, FLUENT, OpenFoam dll. Studi numerik menggunakan software tersebut juga bisa dilanjutkan hingga proses pembakaran dalam ruang bakar.

Untuk simulasi proses penyemprotan atau pengkabutan diperlukan data sifat termofisika (*thermophysical properties*) dari bahan bakar. Sifat termofisika yang diperlukan adalah viskositas, densitas dan tegangan permukaan. Pada penelitian ini akan dilakukan evaluasi terhadap kualitas pengkabutan biodiesel pada temperatur 80°C. Temperatur bahan bakar pada motor diesel adalah sekitar 80°C dan jika dilakukan pemanasan awal maka temperatur bahan bakar bisa lebih tinggi dari 80°C. Sebagaimana diketahui bahwa biodiesel merupakan campuran dari berbagai senyawa FAME, sehingga sifat termofisik biodiesel dapat dihitung berdasarkan komposisi senyawa FAME dan sifat termofisik dari masing-masing senyawa FAME tersebut. Sifat termofisik senyawa FAME dapat diperoleh dari data pengukuran atau dari perhitungan berdasarkan data temperatur kritis dan kontribusi grup. Tabel 9 memperlihatkan sifat termofisik dari beberapa senyawa FAME penyusun utama biodiesel beserta nilai ketidakpastiannya pada temperatur 80°C yang diperoleh dari berbagai literatur.

Tabel 9 Sifat termofisik senyawa FAME dan nilai ketidakpastian pada 80°C

FAME	Rumus Molekul	$\rho \pm 4,3\%$ (g/mL) ^a	$\gamma \pm 10\%$ (mN/m) ^b	η (cSt) ^c
Palmitat	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	0,820	25,20	2,03 ± 6,3%
Stearat	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0,821	25,82	2,53 ± 6,3%
Oleat	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	0,838	27,13	2,19 ± 6,3%
Linoleat	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	0,845	27,49	1,92 ± 2,1%
Linolenat	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	0,860	28,23	1,81 ± 2,1%

^aData diambil dari Swern D. (1979)

^bData diambil dari Ejim dkk. (2007)

^cDiperoleh dari korelasi FAME-temperatur dari Krisnangkura (2006)

Selanjutnya data pada Tabel 9 dapat digunakan untuk menghitung sifat termofisik biodiesel *Jatropha* atau biodiesel dari bahan lain seperti Sawit, berdasarkan model-model berikut ini:

Densitas

Sebagaimana diketahui bahwa biodiesel merupakan campuran dari beberapa FAME, sehingga densitas nya (ρ_m) dapat dihitung menggunakan model campuran (Clements, 1996) berikut:

$$\rho_m = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \rho_i \quad (9)$$

Dimana y_i dan ρ_i masing-masing merupakan fraksi masa dan densitas dari komponen FAME dalam campuran atau biodiesel.

Tegangan Permukaan

Model untuk menghitung tegangan permukaan campuran (γ_m) dari berbagai FAME diperoleh dari Poling dkk. (2001) dan diuraikan sebagai berikut:

$$\gamma_m = \left[\sum_{i=1}^n y_i \cdot (\gamma_i)^{1/4} \right]^4 \quad (10)$$

Simbol γ_i dalam persamaan (10) menunjukkan tegangan permukaan dari komponen FAME dari biodiesel.

Viskositas

Untuk membuat estimasi viskositas dari biodiesel dapat digunakan model Allen dkk. (1999) yang memiliki bentuk sebagai berikut:

$$\ln[\eta]_m = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln[\eta]_i \quad (11)$$

Pada persamaan (11) $[\eta]_m$ menunjukkan viskositas kinematik campuran atau biodiesel dan $[\eta]_i$ merupakan viskositas kinematik dari setiap komponen FAME dalam biodiesel.

Untuk simulasi proses pembakaran pada ruang bakar diperlukan data sifat termofisika yang merupakan fungsi temperatur. Penentuan sifat termofisika biodiesel dapat dilakukan melalui perhitungan dengan bantuan model yang ada di literatur Anand dkk. (2010) telah melakukan review terhadap metode perhitungan sifat termofisika secara komprehensif yang digunakan untuk simulasi pembakaran biodiesel. Sifat termofisika biodiesel nilainya bergantung kepada komposisi dan struktur molekul dari senyawa FAME. Sifat termofisik yang diperlukan dalam simulasi pembakaran pada ruang bakar antara lain:

- Densitas
- Viskositas
- Tegangan Permukaan
- Kapasitas Panas Spesifik
- Konduktivitas Panas
- Panas Penguapan

Untuk menghitung sifat termofisika yang telah disebutkan, selain komposisi dan struktur molekul FAME, diperlukan besaran seperti titik didih normal, faktor asentrik, berat molekul, parameter kontribusi grup dan sifat kritik dari tekanan, temperatur dan volume. Berikut adalah model dari beberapa sifat termofisika sebagai fungsi temperatur:

Densitas

Model untuk menghitung densitas merupakan hasil modifikasi dan dari beberapa persamaan (Reid dkk., 1987) sehingga menghasilkan persamaan volume spesifik

sebagai fungsi temperatur. Dengan mengambil kondisi referensi pada temperatur 0°C maka diperoleh densitas biodiesel ρ sekitar 0,8967 Kg/L. Prediksi untuk densitas biodiesel pada temperatur tertentu selanjutnya dihitung sebagai berikut:

$$\rho = 0.8976 \times 0.2370288^\phi \quad (12)$$

$$\phi = (1 - T/T_c)^{2/7} - (1 - 273.15/T_c)^{2/7} \quad (13)$$

Dimana ρ adalah densitas biodiesel murni (B100) dengan satuan Kg/L. T_c adalah temperatur kritik dari sebuah formulasi biodiesel.

Viskositas

Viskositas komponen biodiesel (FAME) η_L pada suhu $Tr < 0.7$ dapat dihitung menggunakan persamaan Orrick and Erbar (Reid dkk., 1987) berikut ini:

$$\ln \frac{\eta_L}{\rho_L M} = A + \frac{B}{T} \quad (14)$$

Dimana ρ_L adalah densitas dari FAME pada suhu 20°C (g/mL) dan M adalah berat molekul FAME (g/mol). Selanjutnya viskositas biodiesel atau campuran dari FAME dapat dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\ln \eta_m = \sum_i x_i \ln \eta_i \quad (15)$$

Untuk biodiesel pada kondisi $0.7 < Tr < 1$, viskositasnya dihitung menggunakan persamaan berikut:

$$\eta_{SL\xi} = (\eta_L \xi)^{(0)} + \omega_m (\eta_L \xi)^{(1)} \quad (16)$$

$$\xi = 0.176 \left(\frac{T_{cm}}{M^3 P_{cm}^A} \right)^{1/6} \quad (17)$$

Tegangan Permukaan

Tegangan permukaan komponen biodiesel FAME σ_I dapat diprediksi menggunakan formula dari Macleod-Sugden (Reid dkk., 1987) berikut ini

$$\sigma = ([P] \rho_L b)^A \left(\frac{1 - T_r}{1 - T_{br}} \right)^{4n} \quad (18)$$

Dimana $[P]$ merupakan konstanta Parachor yang dapat ditemukan pada referensi Ejim dkk. (2007). ρ_{Lb} adalah densitas FAME cair pada titik didih kondisi normal (mole/mL). Setelah diperoleh tegangan permukaan semua FAME maka tegangan permukaan biodiesel dihitung sebagai nilai rata-rata dari semua komponen FAME (Yuan dkk., 2003):

$$\sigma_m = \sum_i^n w_i \sigma_i x_i \quad (19)$$

Kapasitas Panas Spesifik

Kapasitas panas komponen biodiesel terlebih dahulu dihitung menurut model yang diusulkan oleh Ruzicka & Domalski (Reid dkk., 1987) berikut ini.

$$C_{pt} = R \left[A + B \frac{T}{100} + D \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right] \quad (20)$$

Dimana A, B dan C merupakan konstanta yang dihitung berdasarkan kontribusi grup menggunakan Tabel 6-5 dan 6-6 (Reid dkk., 1987).

Panas Penguapan

Korelasi Pitzer dapat digunakan untuk memprediksi panas penguapan biodiesel (Reid dkk., 1987). Metode ini sangat sederhana karena hanya memerlukan data temperatur kritis T_{cm} dan faktor acentris campuran berbagai FAME. Korelasi tersebut adalah sebagai berikut:

$$\Delta H_v = RT_{cm} [7.08(1-T_r)^{0.354} + 10.95\omega_m(1-T_r)^{0.456}] \quad (21)$$

2.6 Sauter Mean Diameter (SMD) Sebagai Parameter Kualitas Pengkabutan

Karakterisasi pengkabutan (atomisasi) biodiesel sangat membantu dalam memprediksi kualitas pencampuran bahan bakar dengan udara dan kualitas pembakaran. Hasil analisa karakteristik pengkabutan dapat digunakan sebagai gambaran awal tentang unjuk kerja pada mesin. Parameter kualitas pengkabutan yang terpenting adalah ukuran butiran bahan bakar setelah diinjeksi yaitu *Sauter Mean Diameter (SMD)*. *SMD* didefinisikan sebagai diameter butiran bahan bakar dimana rasio volume butiran terhadap permukaannya sama dengan kabut bahan bakar (*spray*). Besaran *SMD* ditentukan oleh viskositas, densitas dan tegangan

permukaan bahan bakar. Perhitungan ketiga parameter tersebut telah diuraikan pada paragraf sebelumnya. Korelasi paling relevan antara diameter butiran dengan viskositas (ν_m), densitas (ρ_m) dan tegangan permukaan bahan bakar (γ_m) adalah persamaan Elkotb (1982) berikut:

$$SMD=6156.(\nu_m)^{0,385} .(\gamma_m)^{0,737} .(\rho_m)^{0,737} (\rho_A)^{0,06} .(\Delta P_L)^{-0,54} \quad (22)$$

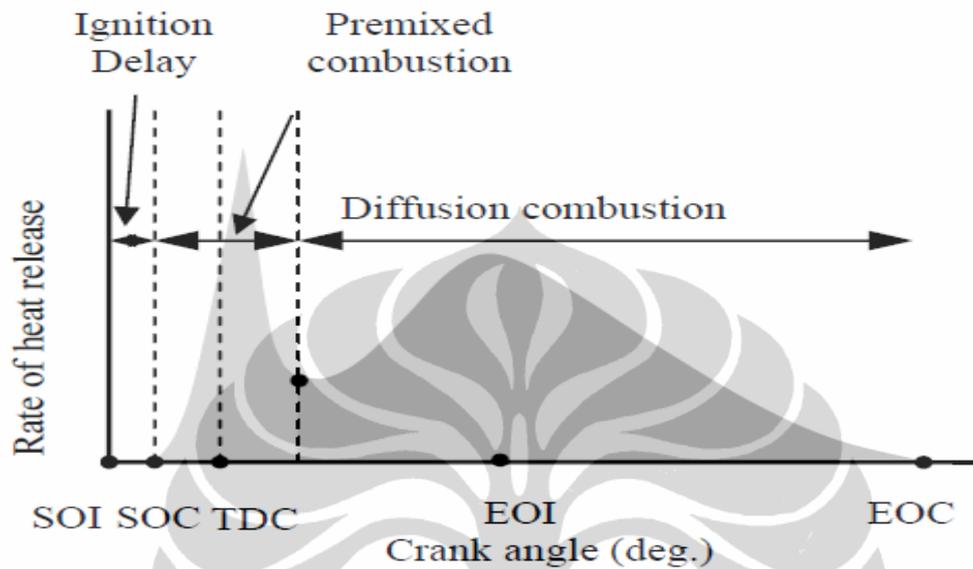
Dimana ρ_A adalah densitas udara (kg/m^3) dalam ruang bakar dan ΔP_L adalah perbedaan tekanan antara saluran sistem injeksi dan ruang bakar. Satuan SMD , ν_m , ρ_m dan γ_m adalah masing-masing μm , m^2/detik , kg/m^3 dan N/m . Persamaan tersebut telah digunakan oleh Ejim dkk. (2007) untuk memprediksi ukuran butiran biodiesel dan campuran biodiesel-minyak diesel hasil injeksi pada motor diesel dengan sistem injeksi langsung (DI). Hasil perhitungan SMD menggunakan persamaan tersebut telah terbukti tidak menunjukkan variasi yang signifikan jika tipe injektor dan geometri injektor berubah. Viskositas, densitas dan tegangan permukaan biodiesel yang digunakan dalam perhitungan adalah pada temperature 80°C . Fajar dkk. (2010) telah melakukan studi perhitungan SMD secara analitis dari biodiesel *Jatropha* dan Sawit. Perbedaan yang ditemukan diantara keduanya selanjutnya dikorelasikan dengan komposisi FAME masing-masing biodiesel tersebut. Pada penelitian ini akan dilakukan studi perhitungan SMD secara analitis terhadap biodiesel *Jatropha* hasil modifikasi, yaitu melalui hidrogenasi parsial.

2.7 Pembakaran, Unjuk Kerja Dan Emisi Gas Buang Biodiesel

Pembakaran

Pembakaran dalam motor diesel dapat dibagi menjadi tiga fase seperti terlihat pada gambar 7. Fase pertama dalam pembakaran sering diidentifikasikan sebagai waktu tunda dalam penyalaan atau *Ignition Delay* (ID). Pada periode ini sejumlah kecil butiran bahan bakar diesel atau biodiesel menguap dan bercampur dengan udara pada temperatur dan tekanan yang tinggi. Periode ID ditentukan terutama oleh bilangan setana dan temperatur bahan bakar-udara. Fase kedua dalam pembakaran sering disebut periode pembakaran cepat atau pembakaran *premixed* (*premixed combustion*). Pada fase ini campuran udara-bahan bakar

mengalami pembakaran yang sangat cepat, sehingga tekanan meningkat dengan cepat dan melepaskan panas yang maksimum. Fase ketiga dari pembakaran adalah periode pembakaran terkontrol (controlled combustion). Pada periode ini butiran



Gambar 7 Tiga fase pembakaran dalam motor diesel

Bahan bakar akan terbakar lebih cepat dengan ID yang lebih pendek karena temperatur dan tekanan yang lebih tinggi. Pada fase ini kenaikan tekanan dikontrol oleh kecepatan injeksi bahan bakar dan pembakaran berkembang secara difusi.

Pembakaran biodiesel diketahui akan menghasilkan emisi gas CO, hidrokarbon dan smoke yang lebih rendah dibandingkan pembakaran minyak diesel. Namun demikian emisi gas NO_x dari biodiesel cenderung lebih tinggi dari minyak diesel. Proses pembentukan gas NO_x diketahui sangat kompleks karena dipengaruhi oleh banyak faktor dan faktor-faktor tersebut saling berinteraksi. Faktor utama yang menentukan terbentuknya NO_x adalah temperatur sedangkan karakteristik pembakaran yang menentukan temperatur ruang bakar ada dua yaitu **waktu** dan **kecepatan pembakaran**. Waktu pembakaran terkait dengan waktu mulai-nya pembakaran relatif terhadap posisi piston. Waktu pembakaran yang dini menyebabkan pembakaran terjadi dekat dengan posisi piston teratas (TDC) dan sehingga menyebabkan kenaikan tekanan, temperatur dan pada akhirnya kenaikan gas NO_x. Hasil studi dari Lapuerta dkk. (2007) dan Xue dkk. (2011)

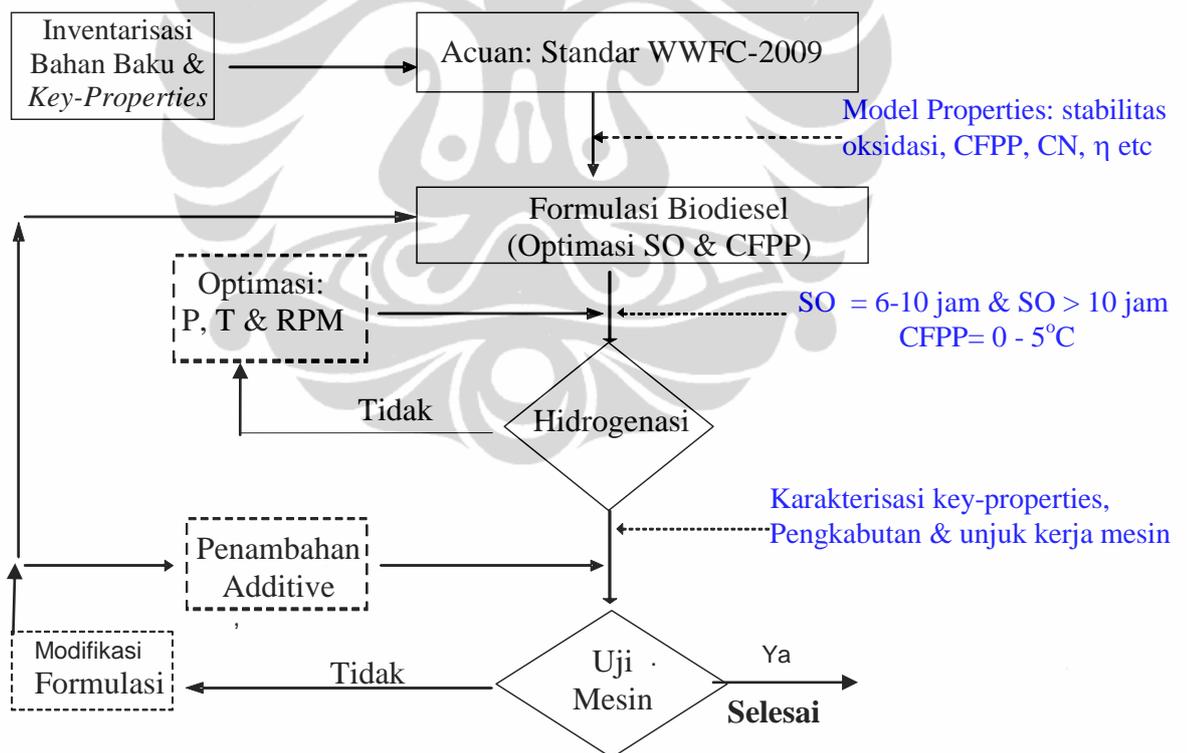
dapat dijadikan referensi untuk melakukan analisa terhadap efek pembakaran biodiesel terhadap emisi dari motor diesel.

Sifat-sifat bahan bakar seperti densitas, viskositas, kecepatan suara, *bulk modulus*, bilangan setana, kandungan oksigen sangat berpengaruh terhadap waktu injeksi, waktu mulai pembakaran, puncak pembakaran premixed dan difusi yang pada akhirnya akan menentukan nilai emisi NO_x . Biodiesel memiliki bilangan setana (CN) yang lebih tinggi dibandingkan minyak diesel, sehingga biodiesel memiliki ID yang lebih singkat dan waktu penyalaan biodiesel lebih awal. Rodriguez dkk. (2011) telah menyusun penentuan *ignition delay* biodiesel menggunakan korelasi yang tersusun atas perbandingan antara rata-rata tekanan terhadap rata-rata temperatur ruang bakar. Biodiesel juga memiliki densitas, kecepatan suara dan *bulk modulus* yang lebih tinggi dari minyak diesel mineral sehingga dapat memajukan waktu injeksi lebih awal. Caresana (2011) menguraikan secara detail tentang pengaruh *bulk modulus* terhadap tekanan injeksi dan waktu injeksi. Waktu injeksi yang lebih awal dan bilangan setana yang lebih tinggi mengakibatkan waktu pembakaran lebih awal dan konsekuensinya akan meningkatkan emisi NO_x . Seperti yang telah diuraikan sebelumnya bahwa selain waktu pembakaran, pembentukan NO_x juga dipengaruhi oleh kecepatan pembakaran. Bilangan setana dan tingkat penguapan (*volatility*) adalah dua parameter yang paling menentukan kecepatan pembakaran. Bilangan setana yang tinggi dan tingkat penguapan yang rendah merupakan sifat dari biodiesel, dapat menurunkan kecepatan pembakaran. Biodiesel yang memiliki ID lebih singkat dapat mengurangi bahan jumlah bakar yang terbakar pada periode pembakaran premixed, dan pada akhirnya akan menurunkan emisi NO_x . Dari uraian tersebut dapat disimpulkan bahwa bilangan setana dapat mempengaruhi tingkat emisi NO_x dari dua sisi yang saling berlawanan. Jika pengaruh yang kedua lebih dominan dibandingkan yang pertama maka emisi NO_x akan menurun.

Pembakaran biodiesel yang telah mengalami oksidasi telah menyebabkan kenaikan tekanan dan temperatur ruang bakar dan hal mengakibatkan kenaikan dalam emisi NO_x (Yamane dkk., 2007). Puhan dkk. (2010) dan Bakeas dkk. (2011) juga menemukan hal yang sama bahwa kehadiran senyawa FAME tak jenuh dapat meningkatkan emisi smoke, CO, HC dan terutama NO_x .

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian ini dimulai dengan melakukan inventarisasi sifat kimia-fisik kunci (*key-properties*) dari biodiesel *Jatropha*. Yang pertama harus diketahui adalah data komposisi FAME dalam biodiesel *Jatropha*, kemudian data sifat kimia-fisik terkait seperti stabilitas oksidasi, sifat aliran pada temperatur rendah (*Cloud Point*, *Pour Point* dan *CFPP*), bilangan setana (CN), viskositas, titik nyala (*Flash Point*). Tahap penelitian selanjutnya adalah menentukan standar acuan yang digunakan dalam re-formulasi biodiesel *Jatropha*, standar WWFC 2009, dimana spesifikasi yang terpenting atau menjadi target utama yaitu stabilitas oksidasi dan sifat aliran pada temperatur rendah (*CFPP*). Skema metode penelitian ditunjukkan pada *flowchart* pada gambar 8.



Gambar 8 Skema metode penelitian re-formulasi biodiesel *Jatropha*

Pada tahap inventarisasi, telah ditetapkan bahwa bahan baku biodiesel minyak jarak pagar (*Jatropha Curcas*). Alasannya adalah karena minyak *Jatropha* merupakan bahan yang non pangan (*non-edible*) sehingga tidak mengganggu

pasokan minyak nabati pangan. Selain itu tanaman *Jatropha* juga masih memiliki potensi yang besar untuk dikembangkan di daerah lahan kritis. Faktor lain yang mendukung adalah kelemahan biodiesel *Jatropha* adalah rendahnya stabilitas oksidasi sehingga layak dijadikan obyek pada studi ini. Metode yang dipilih untuk meningkatkan stabilitas oksidasi adalah dengan melakukan rekayasa kimia. Dalam penelitian ini akan digunakan sampel uji biodiesel *Jatropha* yang telah mengalami proses hidrogenasi secara parsial. Hidrogenasi secara parsial akan mengubah komposisi asam lemak sehingga dapat meningkatkan stabilitas oksidasi secara signifikan. Hidrogenasi secara parsial, disatu sisi akan meningkatkan stabilitas oksidasi namun disisi lain akan menurunkan kualitas sifat aliran pada temperatur rendah (titik tuang, titik kabut dan CFPP meningkat). Sehingga harus dilakukan optimasi *key-properties* selain stabilitas oksidasi agar kualitasnya tetap tetap memenuhi spesifikasi SNI-2006 dan WWFC 2009.

Setelah dilakukan optimasi *key-properties* maka dapat ditentukan formulasi biodiesel yang diinginkan yang memenuhi kualitas standar, termasuk viskositas, densitas, tegangan permukaan, bilangan setana dan sifat aliran fluida. Selanjutnya harus dipastikan formulasi tersebut akan beroperasi dengan baik pada mesin dimana tingkat efisiensi pembakaran, tingkat keausan komponen seperti injektor yang rendah, tingkat emisi gas buang dan konsumsi bahan bakar yang memenuhi syarat. Untuk itu diperlukan pemetaan unjuk kerja pada motor diesel dan pengujian pada mesin dilakukan menggunakan motor diesel silinder tunggal (*Hydra Research Engine*). Kondisi pengujian dilakukan pada beban tetap (maksimum) dengan variasi kecepatan putaran, waktu injeksi dan komposisi bahan bakar. Bahan bakar uji atau sampel uji adalah biodiesel *Jatropha* yang telah mengalami hidrogenasi parsial dimana *key-properties* yaitu stabilitas oksidasi, CFPP, bilangan setana dll. telah memenuhi standar WWFC 2009. Bahan bakar uji tersebut dicampur dengan Solar dengan fraksi 30% (*vol/vol*). Sebagai bahan bakar pembanding dalam uji mesin adalah minyak Solar dan biodiesel *Jatropha* tanpa hidrogenasi (Original). Dari hasil uji mesin (peta unjuk kerja) dapat dilakukan optimasi unjuk kerja untuk setiap bahan bakar uji (misalnya biodiesel hidrogenasi). Optimasi unjuk kerja menghasilkan daerah parameter operasional

mesin (beban, waktu injeksi dan putaran mesin) dimana efisiensi pembakaran tertinggi atau konsumsi bahan bakar ter-rendah.

Bilamana hasil uji mesin menunjukkan bahwa unjuk kerja formulasi biodiesel Jatropha yang telah dimodifikasi melalui hidrogenasi tidak memuaskan, misalnya efisiensi pembakaran dan tingkat emisi gas buang jauh lebih buruk dari sebelum modifikasi, maka dapat dilakukan evaluasi terhadap formulasi. Evaluasi berupa tindakan perbaikan formulasi yaitu penambahan additives dengan kuantitas seminimal mungkin (100-300 ppm) untuk meningkatkan performa pembakaran dan emisinya. Jika dengan penambahan additive, unjuk kerja tidak meningkat secara signifikan maka perlu dilakukan formulasi ulang atau modifikasi ulang komposisi FAME.

3.1 Sintesa Biodiesel Jatropha

Bahan baku untuk pembuatan biodiesel adalah minyak Jatropha dengan kandungan FFA (*Free Fatty Acid*) yang tinggi yaitu >40% diuraikan secara detail oleh Berchmans (2008). Minyak Jatropha diperoleh dari pemasok lokal. Metode yang digunakan untuk pembuatan biodiesel adalah reaksi dua tahap menggunakan katalis asam-basa (Esterifikasi-Transesterifikasi). Tahap pertama adalah mencampurkan katalis asam H_2SO_4 (sekitar 3% v/v dari minyak Jatropha) dengan 4 liter methanol. Setelah itu kedalam reaktor yang telah dipanaskan hingga $65^\circ C$ dimasukkan campuran H_2SO_4 -methanol tersebut dengan 8 liter minyak Jatropha dan dibiarkan ber-reaksi selama 3 jam. Setelah itu campuran dibiarkan untuk mengendap selama 1 jam kemudian fasa bagian bawah dibuang sedangkan fasa atas dilanjutkan dengan reaksi trans-esterifikasi. Selanjutnya kedalam fasa atas dicampurkan katalis basa KOH (1% v/v dari minyak Jatropha) dan 2,4 liter methanol. Reaksi trans-esterifikasi dilakukan pada temperatur $65^\circ C$ selama sekitar 1 jam. Setelah dilakukan pengendapan dan pemisahan fasa bawah, fasa atas mengalami pencucian dengan air panas ($70-80^\circ C$) sebanyak tiga kali dan produk akhir (biodiesel Jatropha) mengalami pengeringan (pemanasan terbuka pada $105^\circ C$). Skema proses dan prosedur pembuatan biodiesel dapat dilihat pada halaman lampiran A dan B.

3.2 Hidrogenasi Parsial

Hidrogenasi terhadap biodiesel *Jatropha* dilakukan menggunakan reaktor terbuat dari *stainless steel* berkapasitas 750 mL. Tahapan reaksi hidrogenasi secara parsial secara detil dijelaskan oleh Iman (2009). Reaktor diisi dengan biodiesel *Jatropha* sebanyak 450 mL dan katalis sebanyak 3,5 gram. Reaktor selanjutnya dibilas menggunakan gas nitrogen dua kali, kemudian dipanaskan hingga suhu mencapai 120°C. Setelah itu dilakukan penambahan H₂ hingga tekanan reaktor mencapai 6 bar, selama minimal 2 jam. Reaksi hidrogenasi dihentikan bila tekanan reaktor turun hingga < 1 bar. Setelah dilakukan pendinginan pada suhu ruangan selanjutnya dilanjutkan dengan penyaringan menggunakan kertas saring. Terhadap biodiesel hasil selanjutnya dilakukan pengukuran bilangan Iod. Bilangan Iod setelah proses hidrogenasi tercatat antara 80 s/d 85. Bilangan Iod sebelum proses hidrogenasi adalah sekitar 90 s/d 95, sehingga terjadi penurunan nilai sekitar 10 s/d 15. Prosedur detail hidrogenasi secara parsial dapat dilihat pada halaman lampiran C.



Gambar 9 Reaktor untuk proses hidrogenasi parsial

3.3 Analisa Komposisi FAME

Analisa komposisi FAME dilakukan terhadap sampel biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah hidrogenasi menggunakan alat Gas Chromatography. Gas Chromatography yang digunakan dilengkapi dengan detektor FID (*Flame Ionization Detector*) kolom terbuat dari *Cynopropyl methyl silicone* dengan panjang 60 m, diameter dalam 0.25 mm dan ketebalan film 0.25 μm . Gas pembawa (*carrier gas*) yang digunakan adalah He dengan kecepatan aliran 1 mL/menit. Temperatur oven disetel konstan pada 160°C selama 5 menit, kemudian dinaikkan hingga 220°C dengan kecepatan pemanasan 5°C/menit. Penentuan komposisi senyawa FAME biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah proses hidrogenasi parsial dilakukan dengan menggunakan larutan standar berdasarkan waktu tinggal-nya dalam kolom (*retention time*).

3.4 Metode Penentuan Sifat Kunci (Key-Properties) Biodiesel

Metode yang digunakan dalam menentukan sifat kunci biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah hidrogenasi parsial adalah dengan menggunakan model perhitungan. Latar belakang penggunaan model perhitungan dibandingkan metode pengukuran adalah selain murah, cepat dan praktis adalah penggunaan model dapat membantu dalam hal berikut:

- Membuat prediksi formulasi biodiesel dengan kualitas tinggi
- Membantu kontrol dan penyetelan dalam proses hidrogenasi
- Membuat perkiraan biaya operasional proses hidrogenasi dan produk akhir biodiesel

Model perhitungan digunakan untuk menentukan sifat kunci: stabilitas oksidasi, sifat aliran pada temperatur rendah (CP, PP & CFPP), bilangan setana, viskositas dan titik nyala (*flash point*). Selain itu model perhitungan memerlukan data pengukuran komposisi senyawa FAME dalam biodiesel Model perhitungan dipilih dari literatur terbaru dan memiliki akurasi yang tinggi. Model yang digunakan pada penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 10. Selain menampilkan persamaan, Tabel 10 juga memuat koefisien regresi atau akurasi-nya yang dinyatakan dengan ARD (*Average Relative Difference*).

Tabel 10 Model untuk penentuan *key-properties* biodiesel

Sifat Kunci	Model Perhitungan	Koefisien Regresi (R^2) atau Akurasi (ARD)
Stabilitas Oksidasi (SO)	$\ln(\text{SO}) = A \times \ln(X) + 5,238$ $A = -1,104$ & $B = 5,238$	$R^2 = 0,991$ & ARD = 3,97%
Viskositas Kinematik	$\eta = A \times N_C + B \times N_{DB}$ $A = 0.235$ & $B = -0.468$	ARD = 5,45%
Bilangan Setana	$CN = A \times N_C + B \times N_{DB}$ $A = 3.930$ & $B = -15.936$	ARD = 5,66
Titik Nyala	$Y = A \times N_C + B \times N_{DB}$ $A = 23.362$ & $B = 4.854$	ARD = 1,81%
Titik Kabut	$CP = A \times U_{FAME} + B$ $A = -0.576$ & $B = 48.255$	ARD = 1,16%
Titik Tuang	$PP = A \times U_{FAME} + B$ $A = -0.626$ & $B = 45.594$	ARD = 1,83%
<i>Cold Flow Plugging Point (1)</i>	$CFPP = A + B \times MO + C \times ML$ $A = 37.02$, $B = -46.55$ & $C = -56.16$	$R^2 = 0,963$
<i>Cold Flow Plugging Point (2)</i>	$CFPP = A \times U_{FAME} + B$ $A = -0,561$, $B = 43,967$	$R^2 = 0,934$ & ARD = 0,88%

Model untuk menghitung stabilitas oksidasi pada Tabel 10 merupakan hasil regresi linier dari data pengukuran Chen dkk. (2011). Stabilitas oksidasi (SO) berkorelasi secara linier dengan kandungan total methyl linoleat dan linolenat (X). Sedangkan viskositas kinematik, bilangan setana dan titik nyala dihitung menggunakan model yang diusulkan oleh Su (2011), dimana ketiga sifat kunci tersebut berkorelasi secara linier dengan N_C (jumlah rata-rata atom carbon dalam FAME) dan N_{DB} (jumlah rata-rata ikatan rangkap dua dalam FAME). Titik kabut dan titik tuang dihitung menggunakan model yang diusulkan oleh Sarin dkk. (2009), dari Tabel 10 terlihat bahwa titik kabut dan titik tuang berkorelasi secara linier dengan U_{FAME} (kandungan total senyawa FAME tak jenuh atau *unsaturated* dalam % berat). Model untuk menentukan CFPP terdiri dari dua jenis (lihat Tabel 10), yang pertama diusulkan oleh Chen dkk. (2011) dimana CFPP berkorelasi secara linier dengan methyl oleat (MO) dan methyl linoleat (ML). Model CFPP yang kedua berasal dari usulan Su (2011), dimana CFPP berkorelasi secara linier dengan U_{FAME} . Model CFPP yang kedua diperlukan untuk mengontrol proses hidrogenasi karena terkait dengan senyawa yang tak jenuh termasuk FAME linolenat, linoleat, oleat dan palmitoleat.

3.5 Analisis Daur Hidup (*Life Cycle Assessment, LCA*) Proses Pembuatan Biodiesel *Jatropha*

LCA adalah suatu alat yang digunakan untuk mengevaluasi potensi dampak lingkungan dari suatu produk, proses atau aktivitas selama seluruh siklus hidup dengan mengukur penggunaan sumber daya (energi, bahan baku, air) dan emisi ke lingkungan (udara, air dan tanah). Pada penelitian ini analisa dibatasi dengan mengevaluasi penggunaan energi, yaitu energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel *Jatropha* dengan stabilitas oksidasi 10 jam. Untuk membuat biodiesel dengan stabilitas oksidasi 10 jam digunakan proses hidrogenasi secara parsial. Pada penelitian ini, juga dilakukan perhitungan energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel dengan target yang sama namun melalui proses pencampuran (*blending*) antara biodiesel *Jatropha* dengan biodiesel Sawit, penambahan antioxidant additive dan kombinasi hidrogenasi-penambahan antioxidant.

LCA adalah suatu tujuan dari proses yang digunakan untuk mengevaluasi beban lingkungan yang berhubungan dengan produk, dan proses atau aktivitas produksinya. Dengan melakukan perbandingan terhadap ketiga proses tersebut dapat dibuat suatu kesimpulan untuk memutuskan mengenai metode proses dipilih, dengan pertimbangan mengenai beban energi dan lingkungan yang rendah. Dalam menyusun *LCA*, diperlukan data proses dari Cetinkaya dkk. (2011) untuk menghitung energi untuk pembuatan gas hidrogen yang digunakan dalam proses hidrogenasi. Data untuk menghitung energi yang diperlukan dalam membuat biodiesel *Jatropha* dan Sawit berasal dari Pleanjai dkk. (2009) dan Kumar dkk. (2012). Berikut adalah jenis proses yang diperhitungkan dalam *LCA* pembuatan biodiesel, dari hulu (*Farming*) s/d hilir (*Biodiesel transport*):

- Penanaman
- Transportasi benih
- Ekstraksi minyak
- Transport minyak
- Produksi biodiesel
- Hidrogenasi biodiesel
- Transportasi biodiesel

Selanjutnya energi yang diperlukan pada setiap jenis proses ditambahkan sehingga menghasilkan energi total yang diperlukan oleh suatu proses pembuatan biodiesel.

3.6 Pengujian Karakteristik Pembakaran, Performa dan Emisi Gas Buang

Perancangan Pengujian

Pengujian bahan bakar atau sampel uji dilakukan pada motor diesel silinder tunggal dengan sistem penggerak 4-langkah, pendingin air, sistem injeksi langsung (*Hydra Research Diesel Engine*). Spesifikasi motor diesel Hydra terdapat pada Tabel 11. Mesin Hydra dilengkapi dengan sensor pengukur tekanan dalam ruang bakar (*in-cylinder pressure transducer*).

Tabel 11 Spesifikasi motor diesel *Hydra, Direct Injection*

<i>Bore x Stroke</i>	80.26 mm x 88.9 mm
<i>Max. Power</i>	9 kW/3600 RPM
<i>Compression Ratio</i>	20,3 : 1
<i>Max. Speed</i>	4.500 rev/min
<i>Fuel Injection Pump</i>	VE 1/11 F2250 RV 14061
<i>Injector</i>	Bosch KBEL 88PV 1 870 005 546
<i>Nozzle</i>	Bosch 4 X 4 x 0.25 x 160°
<i>Nozzle Operating Pressure</i>	250 bar

Untuk merekam dan mengolah data tekanan tersebut digunakan alat akusisi data dan software dari *National Instrument*. Data tekanan direkam selama 50 siklus berturut-turut. *Thermocouple* sebagai alat pengukur temperatur gas buang dipasang pada pipa gas buang. Semua karakteristik mesin dan parameter lain yang diperlukan untuk analisa seperti laju aliran udara, laju aliran bahan bakar, tekanan dan temperatur gas buang selanjutnya dimonitor dan direkam. *Eddy current dynamometer* digunakan untuk mengukur daya dan torsi, sedangkan beban mesin selama pengujian dijaga konstan pada nilai maksimum.

Emisi *smoke* diukur dengan alat smoke-meter AVL 415S dengan akurasi sekitar $\pm 0,16$ FSN. Sedangkan emisi gas hidrokarbon (HC) dan karbon monoksida (CO) diukur dengan *infrared gas analyzer* (Signal 3000 HM untuk HC

dan Signal 7000 FM untuk CO) dengan akurasi yang sama yaitu sekitar $\pm 1\%$. Pengukuran emisi gas NO_x diukur dengan *electrochemical gas analyzer* (Signal 4000 VM) dengan akurasi sebesar $\pm 1\%$. Akurasi dari pengukuran parameter lain dan nilai ketidakpastian power, BSFC (*Brake Specific Fuel Consumption*) dan BTE (*Brake Thermal Efficiency*) dapat dilihat pada Tabel 12.

Tabel 12 Nilai akurasi pengukuran dan ketidakpastian hasil perhitungan

Pengukuran	Akurasi
Beban (<i>Load</i>)	$\pm 0,08$ Nm
Kecepatan Putaran (<i>Speed</i>)	$\pm 1,6$ RPM
Waktu	$\pm 0,6$ detik
Temperatur	$\pm 1^{\circ}\text{C}$
Tekanan Ruang Bakar	$\pm 0,2$ kPa
Hasil Perhitungan	Ketidakpastian
Power	$\pm 2,6\%$
BSFC	$\pm 2,5$ gram/kWh
BTE	$\pm 2,6\%$

Prosedur Pengujian

Prosedur uji mesin untuk pemetaan karakteristik pembakaran, unjuk kerja (performa) dan emisi gas buang dari formulasi biodiesel *Jatropha* sebelum (original) dan setelah hidrogenasi mengacu pada pengujian yang telah dilakukan oleh Sumartono & Fajar (2010). Uraian pengujian adalah diuraikan sebagai berikut:

- a. Pengujian dilakukan pada putaran mesin konstan yaitu 1500, 2500 dan 3500 RPM.
- b. Pengujian dimulai dengan menggunakan bahan bakar solar (sebagai referensi) dengan beban penuh ($\approx 100\%$) dan nilai emisi smoke dibatasi, maksimum 5 BSN (*Bosch Smoke Number*).
- c. Pada saat pengujian, dilakukan variasi waktu injeksi (SIT, *static injection timing*) sehingga diperoleh nilai SIT terbaik (optimum). Nilai SIT terbaik

didefinisikan sebagai nilai SIT dimana konsumsi bahan bakar spesifik (BSFC) adalah ter-rendah.

- d. Setelah pengujian untuk solar (S1) selesai, dilakukan pengujian terhadap formulasi yang lain yaitu biodiesel *Jatropha* original dan biodiesel *Jatropha* hidrogenasi, yang telah dicampur dengan bahan bakar Solar sebanyak 30% vol/vol (B30). Pencampuran dengan Solar dimaksudkan untuk menghemat penggunaan biodiesel *Jatropha* karena ketersediaanya terbatas tanpa menguikurangi sasaran dan tujuan penelitian. Dari hasil penelitian penulis sebelumnya bahwa campuran biodiesel dengan Solar sebanyak 30% (B30) adalah cukup valid untuk melihat efek biodiesel terhadap emisi gas buang dan efisiensi pembakaran. Pada saat pergantian kecepatan (RPM), daya maksimum atau torsi maksimum yang dihasilkan oleh mesin dengan Solar dijadikan acuan dan diupayakan konstan ketika menggunakan menguji formulasi B30. Dengan demikian yang akan membedakan unjuk kerja dari berbagai jenis bahan bakar adalah *indicated thermal efficiency*, konsumsi bahan bakar spesifik dan emisi gas buang-nya (smoke/partikulat & NO_x).



Gambar 10 Motor diesel riset *Hydra*, silinder tunggal

Analisa Karakteristik Pembakaran

Analisa pembakaran dilakukan terhadap bahan bakar Solar sebagai referensi dan bahan bakar B30 dari biodiesel *Jatropha* original maupun biodiesel *Jatropha* hidrogenasi. Fase dan fenomena pembakaran dalam motor diesel ditentukan dengan metode analisa pelepasan panas (*heat release analysis*). Prinsip analisa *heat release* berdasarkan atas penerapan dari hukum pertama termodinamika untuk system terbuka. Jika diasumsikan bahwa kandungan silinder adalah campuran dari udara dan produk hasil pembakaran. Kemudian p dan V adalah masing-masing tekanan dan volume dari sebuah silinder, U adalah energi dalam dari kandungan silinder tersebut. Maka hukum pertama termodinamika dalam silinder tersebut dapat disederhanakan sebagai berikut:

$$\frac{dU}{dt} = \frac{dQ}{dt} + m_f \cdot h_h - p \cdot \frac{dV}{dt} \quad (23)$$

m_f dan h_f adalah laju aliran masa dan entalpi dari bahan bakar masuk kedalam mesin (silinder). Untuk kasus ideal gas ($pV = mRT$), maka persamaan tersebut dapat direduksi menjadi:

$$\frac{dQ_n}{dt} = \frac{dQ_{ch}}{dt} - \frac{dQ_{hw}}{dt} = \frac{\gamma}{\gamma - 1} \cdot p \cdot \frac{dV}{dt} + \frac{1}{\gamma - 1} V \cdot \frac{dP}{dt} \quad (24)$$

Dimana dQ_n/dt adalah perbedaan antara *gross heat release rate* dQ_{ch}/dt dan heat transfer rate ke dinding dQ_{hw}/dt . Dengan relasi ini maka memungkinkan untuk menghitung kecepatan pelepasan panas karena parameter pada ruas kanan dapat diketahui dengan mudah dari data pengukuran tekanan dengan perubahan waktu. Waktu permulaan pembakaran dinyatakan dalam derajat *crank angle* dimana kurva heat release berubah arah kemiringannya. Ignition delay (ID) ditentukan dari grafik tekanan ruang bakar vs derajat crank angle untuk setiap formulasi bahan bakar (Solar dan B30 biodiesel *Jatropha*). Parameter penting seperti tekanan (peak pressure) puncak yang terkait dengan pembentukan emisi NO_x juga dapat ditentukan.

Konsumsi bahan bakar spesifik (BSFC) merupakan perbandingan antara konsumsi bahan bakar (massa, gram) dan *break effective power* untuk bahan bakar tertentu. Pada umumnya BSFC motor diesel ketika menggunakan biodiesel

akan meningkat sekitar 14% (Lapuerta dkk, 2008) atau setara dengan penurunan kandungan kalori dari biodiesel jika dibandingkan dengan minyak diesel mineral. Termal efisiensi merupakan perbandingan antara *power output* suatu motor diesel dengan jumlah energi yang dimasukkan ke mesin melalui injeksi bahan bakar. Jumlah energi yang masuk ke mesin biasanya dihitung dari laju aliran bahan bakar dikalikan dengan kandungan kalori bahan bakar. Termal efisiensi biasanya digunakan untuk membandingkan performa antar bahan bakar karena selain terkait dengan pembakaran juga properties dari bahan bakar itu sendiri, seperti kandungan kalori dan densitas. Pada penelitian ini dipilih pada kondisi motor diesel yang optimum dimana, konsumsi bahan bakar spesifik mencapai nilai terendah dan efisiensi termal mencapai nilai tertinggi. Kondisi tersebut dipenuhi jika mesin mengalami beban maksimum atau 100% (Navindgi dkk., 2012).

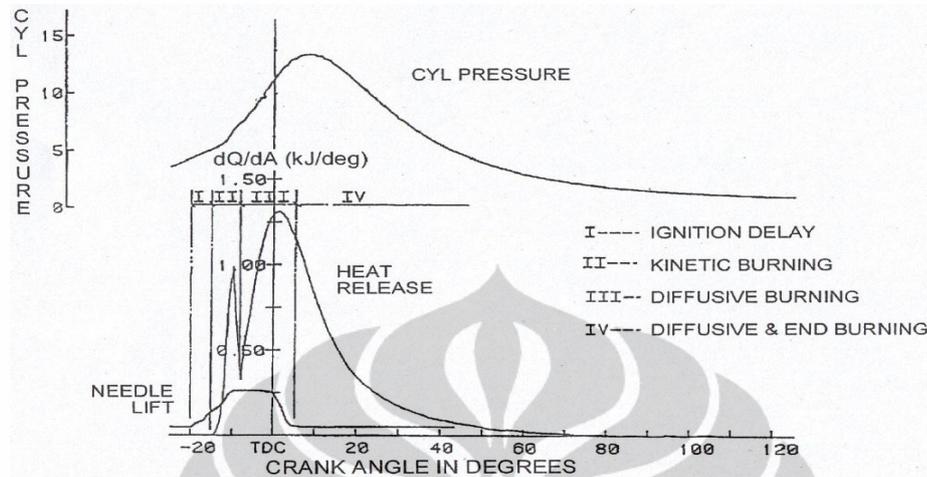
Tabel 13 Peta kendali pengujian bahan bakar Solar, biodiesel *Jatropha* original dan hidrogenasi

Sampel	Beban	Kec. Mesin (RPM)	Waktu injeks (°CA)			Tekanan injeksi
Solar	Maks.	1500	Low	Med	High	250
B30 original	Maks.	1500	Low	Med	High	250
B30 hidro.	Maks.	1500	Low	Med	High	250
Solar	Maks.	2500	Low	Med	High	250
B30 original	Maks.	2500	Low	Med	High	250
B30 hidro.	Maks.	2500	Low	Med	High	250
Solar	Maks.	3500	Low	Med	High	250
B30 original	Maks.	3500	Low	Med	High	250
B30 hidro.	Maks.	3500	Low	Med	High	250

Penentuan Waktu Penyalaan (Ignition Delay, ID)

Bahan bakar ketika diinjeksi kedalam ruang bakar tidak langsung terbakar namun memerlukan waktu hingga mampu terbakar sendiri secara spontan (auto ignitin). Waktu yang diperlukan saat mulai diinjeksi sampai dengan mulai terbakar disebut waktu penyalaan atau sering disebut *ignition delay (ID)*. Ignition delay dapat ditentukan berdasarkan kurva kecepatan pelepasan panas (*rate of heat release*) pada motor diesel. Penentuan ignition delay dapat dijelaskan melalui gambar 11. **Ignition delay didefinisikan sebagai periode waktu antara ketika**

bahan bakar diinjeksi (SOI: *start of injection*) hingga campuran bahan bakar dan udara mulai terbakar.



Gambar 11 Tahapan proses pembakaran pada motor diesel (Hsu, 2002)

Waktu injeksi bahan bakar ditetapkan ketika kurva *needle lift* mulai menaik/naik dan waktu bahan bakar mulai terbakar adalah ketika kurva *rate of heat release* menaik/naik (lihat Gambar 11). Pada penelitian ini akan dilakukan karakterisasi terhadap *ignition delay* biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah hidrogenasi, selanjutnya dibandingkan dengan *ignition delay* dari minyak diesel (Solar). Panjang *ignition delay* akan ditentukan temperatur ruang bakar, bilangan setana dan besar ukuran butiran bahan bakar (viskositas, densitas, tegangan permukaan dan tekanan injeksi).

Allen dkk (2011) membuat definisi waktu penyalaan (*ignition delay*) yang berbeda, dimana waktu penyalaan terdiri dari dua jenis. Jenis pertama (τ_1) terjadi ketika nilai dQ/dt mulai positif, artinya panas yang dilepaskan oleh butiran bahan bakar lebih besar dari yang dikonsumsi untuk penguapan dan pemanasan. Waktu penyalaan jenis kedua (τ_2) terjadi setelah yang pertama (τ_1), ketika laju pelepasan panas mencapai maksimum. Dengan demikian waktu penyalaan total didefinisikan sebagai jumlah dari keduanya ($\tau_{total} = \tau_1 + \tau_2$).

BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Re-formulasi Biodiesel *Jatropha*

4.1.1 Hasil Perancangan Formulasi Biodiesel *Jatropha*

Berdasarkan hasil perancangan, formulasi biodiesel *Jatropha* yang dikehendaki adalah memiliki stabilitas oksidasi min. 10 jam sesuai dengan spesifikasi WWFC 2009 dan CFPP berkisar pada 0-5°C, dengan asumsi bahwa temperatur tersebut masih lebih rendah dari temperatur lingkungan terendah di Indonesia. Perancangan menggunakan model untuk stabilitas oksidasi dan CFPP menghasilkan formulasi biodiesel *Jatropha* seperti terlihat pada Tabel 14. Sebagai bandingan, rancangan biodiesel dengan stabilitas oksidasi yang memenuhi spesifikasi EN 14214 juga dihitung.

Tabel 14 Rancangan kandungan FAME biodiesel *Jatropha* agar stabilitas oksidasi (SO) dan CFPP memenuhi standar WWFC 2009

Linoleat + Linolenat (% berat)	Palmitat (% berat)		Unsaturated (% berat)	
SO= Min. 10 jam	CFPP= 0°C	CFPP= 5°C	CFPP= 0°C	CFPP= 5°C
Maks. 14,29	15,31	25,09	78,37	69,46
SO= Min. 6 jam	CFPP= 0°C	CFPP= 5°C	CFPP= 0°C	CFPP= 5°C
Maks. 22,68	15,31	25,09	78,37	69,46

Berdasarkan hasil perancangan pada Tabel 14, kandungan senyawa FAME poly-unsaturated (methyl linoleat & linolenat) maksimum 14,29% agar stabilitas oksidasi yang dinyatakan dengan waktu induksi sebesar Min. 10 jam. Kandungan FAME methyl palmitat adalah harus antara 15,31-25,09% agar CFPP mencapai 0-5°C. Karena proses hidrogenasi melibatkan perubahan FAME poly-unsaturated menjadi mono-unsaturated dan saturated maka untuk mempermudah kontrol penyetulan dan kontrol proses hidrogenasi maka kandungan unsaturated menjadi lebih penting dibandingkan kandungan methyl palmitat. Sebagaimana diketahui bahwa reaksi hidrogenasi tidak akan berpengaruh banyak pada perubahan

kandungan methyl palmitat. Kandungan total FAME unsaturated (tak jenuh) harus berkisar antara 69,46-78,37%.

4.1.2 Kondisi Hidrogenasi Parsial

Agar menghasilkan biodiesel *Jatropha* sesuai dengan spesifikasi WWFC 2009, maka dilakukan percobaan untuk mencari kondisi proses yang tepat. Tabel 15 memperlihatkan kondisi yang telah dipilih dapat menghasilkan biodiesel *Jatropha* dengan stabilitas oksidasi min. 10 jam dan sifat aliran pada temperatur rendah dengan CFPP sekitar maks. 5°C. Parameter proses hidrogenasi yang dikehendaki sesuai perancangan/perhitungan (Lampiran C) adalah pada tekanan awal gas hidrogen sebesar 6-8 bar. Sedangkan parameter proses lain ditetapkan konstan, seperti temperatur reaksi (120°C) dan kecepatan pengadukan (1000 RPM)

Tabel 15 Kondisi proses hidrogenasi agar menghasilkan biodiesel *Jatropha* sesuai spesifikasi WWFC 2009

No.	Parameter Hidrogenasi	Besaran
1.	Tekanan Awal H ₂ (Reaktor)	6 bar
2.	Temperatur Reaktor	120°C
3.	Kecepatan Pengadukan	1000 RPM
4.	Tekanan Akhir H ₂ (Reaktor)	0-1 bar
5.	Waktu Reaksi	3-5 jam
6.	Bilangan Iod Akhir	80-85 g I ₂ /100 g
7.	Katalis	Pd/Carbon Active

Sementara itu parameter proses yang bervariasi atau tidak tetap adalah tekanan akhir reaksi, waktu reaksi dan bilangan Iod produk akhir. Hal ini terjadi karena adanya penurunan reaktivitas dari katalis Pd selama proses hidrogenasi. Setelah penggunaan katalis pada run ke 3 mulai terjadi penurunan reaktivitas. Setelah penggunaan run ke 7 hingga 10 kali, katalis harus diganti dengan yang baru karena sudah tidak bekerja sama sekali. Pada run ke 1 hingga ke 3, penurunan gas H₂ dapat mencapai 0, artinya gas H₂ telah dikonsumsi semua selama proses hidrogenasi. Selain itu reaksi akan menjadi lebih lambat sehingga

waktu yang diperlukan untuk reaksi semakin besar. Konsekuensi dari semua itu adalah produk akhir yang dihasilkan dari hidrogenasi juga menurun kualitasnya, artinya tidak semua senyawa FAME poly-unsaturated terkonversi menjadi senyawa mono-unsaturated. Hal ini terlihat dari hasil pengukuran bilangan Iod dari produk akhir yang semakin meningkat dari 80 s/d 88 g I₂/100 g.

4.1.3 Komposisi FAME dan Key-properties Setelah Hidrogenasi

Telah diuraikan pada paragraf sebelumnya bahwa proses hidrogenasi akan bervariasi dalam perjalanan waktu, semakin banyak run reaktivitas katalis akan menurun sehingga mendekati umur pakai katalis. Setelah run ke 7 s/d 10, tingkat konversi poly-unsaturated menjadi mono-unsaturated juga semakin menurun. Demikian pula dengan konversi dari mono-unsaturated menjadi saturated. Tabel 16 memperlihatkan komposisi FAME biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah mengalami hidrogenasi secara parsial selama sekitar 3-5 jam dimana tekanan H₂ turun dari 6 hingga 0 bar. Perubahan tekanan H₂ tersebut menunjukkan bahwa gas hidrogen yang tersedia dalam reaktor terkonsumsi semuanya, berarti proses hidrogenasi telah berjalan sempurna untuk kondisi tekanan H₂ tertentu, yaitu 6 bar.

Tabel 16 Komposisi FAME sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 1 s/d 3

FAME	Formula	Komposisi (% berat)	
		Sebelum	Setelah
Methyl Palmitat	C16:0	15,03	18,49
Methyl Palmitoleat	C16:1	0,83	0,00
Methyl Stearat	C18:0	7,02	8,42
Methyl Oleat	C18:1 <i>trans</i>	0,99	25,23
	C18:1 <i>cis</i>	42,66	36,19
Methyl Linoleat	C18:2	33,33	11,67
Methyl Linolenat	C18:3	0,14	0,00
TOTAL		100	100
Total Poly-unsaturated		33,47	11,67
Total Un-saturated		77,95	73,09
Total Saturated		22,05	26,91

Pada tekanan H₂ sebesar 6 bar, senyawa FAME poly-unsaturated methyl linolenat telah terkonversi 100% dan sebagian besar methy linoleat telah

terkonversi menjadi methyl oleat (C18:1 *trans* & *cis*). Hilang-nya methyl linolenat dalam kandungan biodiesel *Jatropha* setelah hidrogenasi sangat positif, mengingat methyl linolenat adalah senyawa yang sangat mudah teroksidasi. Perubahan methyl linoleat menjadi methyl oleat (terutama *trans*) sangat menguntungkan karena selain meningkatkan stabilitas oksidasi juga dapat meningkatkan bilangan setana dan diprediksi dapat menurunkan emisi NO_x. Proses hidrogenasi pada suhu 120°C telah mengubah methyl linoleat menjadi senyawa yang lebih stabil yaitu methyl oleat dengan struktur *trans*. Sebagian methyl oleat *cis* juga berubah struktur menjadi *trans* yang lebih stabil dan lebih tinggi dalam nilai stabilitas oksidasi. Kenaikan kandungan methyl stearat dan palmitat juga dapat meningkatkan stabilitas oksidasi dan bilangan setana. Berdasarkan model key-properties yang terdapat pada Tabel 9, maka perubahan dalam komposisi FAME biodiesel *Jatropha* menyebabkan perubahan key-properties yang dapat diprediksi seperti terlihat pada Tabel 17 berikut.

Tabel 17 *Key-properties* biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 1 s/d 3

Parameter	Sebelum	Setelah	WWFC 2009
Stabilitas Oksidasi, jam	3,9	12,50	Min. 10
Bilangan Setana	55,65	59,70	Min. 51
Viskositas Kinematik 40°C, cSt	3,87	3,98	2,0-5,0
Titik Nyala, °C	168,89	166,31	Min. 100
Titik Kabut, °C	3,35	6,16	-
Titik Tuang, °C	-3,20	-0,15	-
CFPP, °C	-2,02	1,88	^a

^aSpesifikasi tergantung tempat & iklim

Dari Tabel 17 terlihat bahwa terjadi kenaikan dalam stabilitas oksidasi yang sangat signifikan dari 3,9 jam menjadi 12,5 jam. Hal ini dikarenakan terjadi penurunan kandungan senyawa poly-unsaturated sebesar 21,8% dan kenaikan kandungan senyawa saturated sebesar 4,86%. Kenaikan stabilitas oksidasi tersebut menyebabkan kenaikan nilai titik kabut, titik tuang dan CFPP sebagai konsekuensi dari penurunan senyawa un-saturated. Namun demikian kenaikan nilai CFPP dari -2,01°C menjadi 1,88°C tidak mengkhawatirkan karena suhu rata-rata terendah

didaerah pegunungan di Indonesia adalah sekitar 5 s/d 10°C. Dengan demikian biodiesel Jatropha setelah hidrogenasi dengan spesifikasi seperti pada Tabel 17 sudah memenuhi standar internasional WWFC 2009 maupun EN 14214 dalam hal key-properties-nya terutama stabilitas oksidasi.

Penggunaan katalis Pd setelah run ke 7 s/d 10 menyebabkan penurunan aktivitas selama reaksi hidrogenasi. Pada kondisi ini gas H₂ yang tersedia dalam reaktor dengan tekanan awal sekitar 6 bar tidak dapat dikonsumsi semuanya hingga waktu reaksi 5 jam. Penurunan tekanan hidrogen hanya sampai sekitar 1 bar dan bilangan Iod produk akhir yang dicapai sekitar 85g I₂/100 g. Hal ini juga menunjukkan konversi senyawa FAME poly-unsaturated menjadi mono-unsaturated dan saturated lebih sedikit dibandingkan dengan ketika hidrogenasi pada saat awal (run 1 s/d 3). Tabel 18 memperlihatkan komposisi FAME biodiesel Jatropha setelah mengalami hidrogenasi pada run ke 7 s/d 10.

Tabel 18 Komposisi FAME sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 7 s/d 10

FAME	Formula	Komposisi (% berat)	
		Sebelum	Setelah
Methyl Palmitat	C16:0	15,03	15,58
Methyl Palmitoleat	C16:1	0,83	0,51
Methyl Stearat	C18:0	7,02	9,87
Methyl Oleat	C18:1 <i>trans</i>	0,99	19,72
	C18:1 <i>cis</i>	42,66	38,42
Methyl Linoleat	C18:2	33,33	15,82
Methyl Linolenat	C18:3	0,14	0,09
TOTAL		100	100
Total Poly-unsaturated		33,47	15,91
Total Un-saturated		77,95	74,56
Total Saturated		22,05	25,45

Terlihat dari Tabel 18 bahwa kandungan senyawa FAME poly-unsaturated dalam biodiesel Jatropha setelah run 7 s/d 10 lebih tinggi dibandingkan dengan biodiesel Jatropha setelah run ke 1 s/d 3. Reaksi hidrogenasi yang kurang sempurna tersebut juga mengakibatkan kandungan senyawa FAME saturated juga lebih rendah. Konsekuensi dari fenomena tersebut adalah bahwa stabilitas oksidasi diprediksi akan lebih rendah seperti yang terlihat pada Tabel 19. Demikian pula dengan sifat aliran pada temperatur rendah, dimana titik kabut,

titik tuang dan CFPP biodiesel *Jatropha* pada run 7 s/d 10 akan lebih rendah jika dibandingkan dengan biodiesel *Jatropha* pada run 1 s/d 3. Nilai bilangan setana dan viskositas pada suhu 40°C dari biodiesel pada Tabel 19 lebih rendah dari biodiesel pada Tabel 16, hal ini karena kandungan senyawa FAME pada Tabel 18 lebih rendah jika dibandingkan biodiesel pada Tabel 17.

Tabel 19 *Key-properties* biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah hidrogenasi pada run ke 7 s/d 10

Parameter	Sebelum	Setelah	WWFC 2009
Stabilitas Oksidasi, jam	3,9	8,88	Min. 10
Bilangan Setana	55,65	58,97	Min. 51
Viskositas Kinematik 40°C, cSt	3,87	3,97	2,0-5,0
Titik Nyala, °C	168,89	167,76	Min. 100
Titik Kabut, °C	3,35	5,31	-
Titik Tuang, °C	-3,20	-1,08	-
CFPP, °C	-2,02	1,08	^a

^aSpesifikasi tergantung tempat & iklim

Hasil penelitian Moser dkk. (2007) mengenai hidrogenasi biodiesel soybean menyatakan bahwa biaya tambahan yang diperlukan dari proses hidrogenasi adalah sekitar US\$ 0,04/liter atau Rp. 400/liter (1 US\$= Rp. 10.000). Diketahui bahwa kandungan senyawa FAME poly-unsaturated dari minyak soybean adalah sekitar 60% dan jika dibandingkan dengan kandungan poly-unsaturated dalam minyak *Jatropha* yaitu sekitar 33%, maka biaya hidrogenasi biodiesel *Jatropha* adalah sekitar setengah-nya yaitu Rp. 200/liter. Sementara itu harga anti-oxidant yang telah terbukti paling efektif dan efisien untuk biodiesel *Jatropha* adalah pyrogallol (PY) dan propyl gallate (PG) dengan harga sekitar US\$ 30-35/kg. Dosis PG yang diperlukan untuk meningkatkan stabilitas oksidasi dari biodiesel *Jatropha* hingga > 15 jam adalah berkisar 50-150 ppm (Chaitongdee dkk., 2010). Dengan demikian perkiraan tambahan biaya yang diperlukan untuk meningkatkan stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha* hingga > 15 jam (asumsi dosis yang digunakan adalah 100 ppm adalah sekitar Rp 30-35). Terlepas dari efek dari anti-oxidant terhadap mesin, biaya menggunakan anti-oxidant tetap lebih murah dibandingkan dengan proses hidrogenasi saja. Selain meningkatkan stabilitas oksidasi, kelebihan hidrogenasi adalah dapat meningkatkan kualitas pembakaran

yaitu dengan meningkatnya nilai bilangan setana (CN). Penelitian ini juga mencoba menyelesaikan masalah stabilitas oksidasi dari biodiesel *Jatropha* dengan biaya serendah mungkin namun menghasilkan biodiesel yang kualitasnya memenuhi standar. Untuk hal tersebut telah dilakukan proses hidrogenasi secara parsial terhadap biodiesel *Jatropha* sehingga menghasilkan stabilitas oksidasi yang cukup tinggi, misalkan sekitar 5 jam, dengan demikian biodiesel *Jatropha* tersebut masih memerlukan tambahan anti-oxidant seperti PY atau PG agar stabilitas oksidasi-nya mencapai standar WWFC 2009 yaitu min. 10 jam. Tabel 20 memperlihatkan kondisi proses hidrogenasi yang diperlukan untuk menghasilkan biodiesel *Jatropha* tersebut. Terlihat bahwa tekanan H₂ dan waktu reaksi berkurang sekitar separuh-nya (3 bar) jika dibandingkan kondisi hidrogenasi yang menghasilkan stabilitas oksidasi lebih besar dari 10 jam.

Tabel 20 Kondisi proses hidrogenasi untuk menghasilkan biodiesel *Jatropha* sesuai spesifikasi EN 14214

No.	Parameter Hidrogenasi	Besaran
1.	Tekanan Awal H ₂ (Reaktor)	3 bar
2.	Temperatur Reaktor	120°C
3.	Kecepatan Pengadukan	1000 RPM
4.	Tekanan Akhir H ₂ (Reaktor)	<1 bar
5.	Waktu Reaksi	2-3 jam
6.	Bilangan Iod Akhir	85-90 g I ₂ /100 g
7.	Katalis	Pd/Carbon Active

Tabel 21 Komposisi FAME sebelum dan setelah hidrogenasi dengan kondisi seperti pada Tabel 20

FAME	Formula	Komposisi (% berat)	
		Sebelum	Setelah
Methyl Palmitat	C16:0	15,03	16,36
Methyl Palmitoleat	C16:1	0,83	0,69
Methyl Stearat	C18:0	7,02	8,03
Methyl Oleat	C18:1 <i>trans</i>	0,99	9,57
	C18:1 <i>cis</i>	42,66	42,20
Methyl Linoleat	C18:2	33,33	23,10
Methyl Linolenat	C18:3	0,14	0,06
TOTAL		100	100

Total Poly-unsaturated	33,47	23,16
Total Un-saturated	77,95	75,62
Total Saturated	22,05	24,39

Dari data komposisi FAME Tabel 21 terlihat bahwa dengan kondisi hidrogenasi seperti pada Tabel 20 menyebabkan konversi senyawa poly-unsaturated menjadi FAME mono-unsaturated dan saturated berkurang sehingga kandungan poly-unsaturated (linoleat & linolenat) menjadi lebih besar jika dibandingkan hasil hidrogenasi seperti pada Tabel 16 dan 18. Hal ini akan berakibat menurunnya stabilitas oksidasi, bilangan setana dan viskositas. Namun sebaliknya, karena kandungan senyawa FAME unsaturated secara total lebih tinggi dibandingkan komposisi yang terdapat pada Tabel 16 dan 18 maka nilai titik kabut, titik tuang dan CFPP menjadi lebih rendah.

Tabel 22 Key-properties biodiesel *Jatropha* sebelum dan setelah hidrogenasi dengan kondisi seperti pada Tabel 20

Parameter	Sebelum	Setelah	WWFC 2009
Stabilitas Oksidasi, jam	3,9	5,99	Min. 10
Bilangan Setana	55,65	57,58	Min. 51
Viskositas Kinematik 40°C, cSt	3,87	3,92	2,0-5,0
Titik Nyala, °C	168,89	167,71	Min. 100
Titik Kabut, °C	3,35	4,70	-
Titik Tuang, °C	-3,20	-1,74	-
CFPP, °C	-2,02	-0,05	^a

^aSpesifikasi tergantung tempat & iklim

Hal yang paling menggembirakan adalah bahwa nilai CFPP diprediksi masih dibawah 0°C. Meskipun demikian nilai stabilitas oksidasi-nya hanya 5,99 jam dan belum memenuhi standar WWFC 2009. Oleh karena itu harus diupayakan agar stabilitas oksidasi meningkat hingga min. 10 jam. Hidrogenasi lanjut dari PHJME tentunya akan meningkatkan lagi stabilitas oksidasi lebih dari 5,99 jam, namun hal ini tidak kita inginkan karena biaya operasional akan meningkat. Metode alternatif untuk meningkatkan stabilitas oksidasi tanpa meningkatkan nilai CFPP dan biaya adalah dengan penambahan antioxidant.

Penelitian terbaru mengenai penambahan berbagai antioxidant kedalam Jatropha biodiesel (Chen dkk., 2011) dan (Chaithongdee dkk., 2010) menunjukkan bahwa pyrogallol (PY) dan propyl gallate (PG) merupakan antioxidant yang paling efektif dalam meningkatkan stabilitas oksidasi biodiesel Jatropha. Efektivitas antioxidant dalam meningkatkan stabilitas oksidasi dapat dijelaskan menggunakan persamaan linier berikut:

$$\ln C_0 = k_f (IP - IP_{orig}) + \ln C_{cr} \quad (25)$$

Dimana C_0 adalah konsentrasi awal antioxidant (ppm), k_f tetapan dari kecepatan reaksi konsumsi antioxidant. Konsentrasi antioxidant (C) akan menurun dengan waktu (t) dan menjadi C_{cr} pada saat $t = IP - IP_{orig}$. C_{cr} adalah konsentrasi kritis atau minimal antioxidant dimana konsentrasi dibawah C_{cr} , antioxidant tidak dapat menghambat proses oksidasi biodiesel. IP merupakan waktu induksi sampel biodiesel yang diukur berdasarkan metode EN 14112 menggunakan alat Rancimat dan merupakan ukuran untuk stabilitas oksidasi. IP_{orig} adalah waktu induksi sampel biodiesel tanpa penambahan antioxidant. Tabel 23 menampilkan hasil korelasi antara $\ln C_0$ dan $(IP - IP_{orig})$ berdasarkan hasil eksperimen (Chen 2011) dan persamaan (25) pada temperature 110°C. Hasilnya menunjukkan bahwa korelasi untuk semua jenis antioxidant menghasilkan koefisien R^2 yang tinggi. Antioxidant PG dan PY memiliki nilai k_f yang terendah, sementara itu nilai C_{cr} dari PY lebih rendah dibandingkan PG. Dengan demikian PY merupakan antioxidant paling efektif dalam menghambat proses oksidasi kemudian diikuti PG.

Tabel 23 Kinetik reaksi untuk konsumsi antioxidant dalam JME pada 110°C

Antioxidant	$k_f (h^{-1})^a$	$C_{cr} (ppm)^b$	R^{2c}
BHA	0.484	69	0.976
ETHANOX 4760E	0.190	42	0.959
MBMTBP	0.319	91	0.912
PDA	0.180	72	0.930
PG	0.152	31	0.996
PY	0.156	17	0.996

^{a,b,c} Diperoleh dari Chen dkk. (2011)

Berdasarkan data k_f dan C_{cr} pada Tabel 22 dan persamaan (25) maka konsentrasi minimal antioxidant PY dan PG yang diperlukan (C_0) untuk memenuhi persyaratan stabilitas oksidasi WWFC 2009 ($IP= 10$ jam) dapat dihitung dengan asumsi bahwa nilai C_{cr} untuk JME dan PHJME dianggap identik dan hasil perhitungan penambahan antioxidant untuk PHJME terdapat pada Tabel 23. Agar supaya PHJME memiliki stabilitas oksidasi sebesar 10 jam maka diperlukan penambahan antioxidant PDA min. 149 ppm, PG min. 57 ppm dan penambahan PY min. 32 ppm. Penggunaan PG dan terutama PY diharapkan akan meningkatkan peningkatan stabilitas oksidasi PHJME paling ekonomis.

Tabel 24 Konsentrasi awal PG dan PY (C_0) yang diperlukan agar PHJME dapat memenuhi spesifikasi WWFC 2009

Antioxidant	IP_{orig} (h)	IP (h)	C_0 (ppm)
PDA	5.99	10	149
PG	5.99	10	57
PY	5.99	10	32

Peningkatan stabilitas oksidasi juga dapat dilakukan dengan pencampuran biodiesel yang memiliki stabilitas oksidasi lebih tinggi dari PHJME, seperti biodiesel Sawit. Berdasarkan hasil studi Chen dkk. (2011), stabilitas oksidasi biodiesel Sawit adalah sekitar 16.5 jam. Selanjutnya stabilitas oksidasi campuran PHJME dan PME (Sawit) dapat diprediksi menggunakan model hasil regresi linier yang terdapat pada Tabel 10 dan data kandungan FAME linoleat dan linolenat. Tabel 25 memperlihatkan hasil perhitungan dari stabilitas oksidasi dan CFPP dari campuran PHJME dengan PME pada rasio pencampuran hingga 50 wt%. CFPP dihitung menggunakan model yang terdapat pada Tabel 10.

Tabel 25 Stabilitas oksidasi dan CFPP campuran PHJME dan PME

Rasio Campuran PHJME:PME (%, w/w)	FAME			Stabilitas Oksidasi (jam)	CFPP (°C)
	Oleat (%, w/w)	Linoleat (%, w/w)	Linolenat (%, w/w)		
100:0	41,9	22,9	0,06	5,9	0,2
90:10	41,7	21,6	0,07	6,3	1,5
80:20	41,4	20,2	0,09	6,8	2,8
70:30	41,2	18,8	0,10	7,3	4,2
60:40	41,0	17,5	0,12	7,9	5,5
50:50	40,8	16,1	0,13	8,7	6,8

Terlihat pada Tabel 25 bahwa stabilitas oksidasi PHJME dapat ditingkatkan dengan penambahan sebanyak 50% wt PME hingga mencapai 8.7 jam. Meskipun demikian untuk dapat mencapai stabilitas oksidasi hingga lebih dari 10 jam, diperlukan penambahan anti oxidant (PY & PG) dalam jumlah yang relatif sedikit. Konsekuensi dari penambahan PME kedalam PHJME adalah meningkatnya CFPP. CFPP dari PHJME adalah sekitar 0°C yang akan meningkat hingga menjadi sekitar 7°C. Untuk kondisi di Indonesia, suhu terendah pada daerah pegunungan adalah sekitar 10°C pada siang hari dan bisa lebih rendah lagi pada malam hari. Dengan demikian penambahan PME kedalam PHJME sebesar 50% wt dapat dijadikan batasan maksimum untuk menjaga agar campuran kedua biodiesel tersebut dapat berfungsi pada kondisi sekitar khususnya di wilayah Indonesia (Fajar dkk., 2012)

4.2 Analisis Daur Hidup (*Life Cycle Analysis*) Proses Pembuatan Biodiesel

Perhitungan *LCA* pada penelitian ini terkait dengan energi yang diperlukan untuk memperbaiki kualitas biodiesel *Jatropha* sehingga stabilitas oksidasi-nya meningkat menjadi min. 10 jam sesuai dengan standard WWFC 2009. Seperti yang telah diuraikan sebelumnya bahwa skenario untuk meningkatkan stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha* adalah dengan metode berikut:

- Hidrogenasi Parsial
- Pencampuran (*blending*) dengan biodiesel Sawit
- Penambahan Anti-oxidant (PY & PG)
- Hidrogenasi Parsial dan penambahan anti-oxidant

Energi yang diperlukan untuk meningkatkan stabilitas oksidasi dihitung dengan menjumlahkan komponen energi yang diperlukan untuk setiap tahapan proses dari pembuatan biodiesel *Jatropha*, yaitu: hidrogenasi parsial, pencampuran dengan biodiesel sawit dan penambahan antioxidant (lihat Lampiran F). Tabel 25 menampilkan hasil energi dari beberapa proses yang digunakan dalam membuat biodiesel *Jatropha* agar stabilitas oksidasi meningkat.

Tabel 26 Energi proses untuk peningkatan stabilitas oksidasi Jatropha

Proses	Energi Total
Pembuatan biodiesel Jatropha	12.270 ^a (MJ/ton biodiesel)
Pembuatan biodiesel Sawit	15.750 ^b (MJ/ton biodiesel)
Pembuatan Gas Hidrogen via NGSR	165.660 ^c (MJ/ton H ₂)
Listrik untuk Hidrogenasi Parsial	1.200 ^d (MJ/ton biodiesel)

^aDiperoleh dari Kumar dkk. (2012)

^bDiperoleh dari Pleanjai dkk. (2009)

^cDiperoleh dari Cetinkaya dkk. (2012)

^dDiperoleh dari perkiraan berdasarkan temperatur dan lama waktu proses hidrogenasi agar stabilitas oksidasi (SO)= 10 jam

Data pada Tabel 26 tersebut digunakan untuk menghitung kebutuhan energi total untuk peningkatan stabilitas oksidasi biodiesel Jatropha baik melalui skenario hidrogenasi parsial, pencampuran dengan biodiesel Sawit, penambahan antioxidant maupun dengan kombinasi hidrogenasi parsial dan penambahan antioxidant. Hasil perhitungan energi yang diperlukan tersebut dapat dilihat pada Tabel 27.

Tabel 27 Energi total diperlukan untuk peningkatan stabilitas oksidasi biodiesel Jatropha hingga 10 jam

No.	Jenis Biodiesel	Energi Total (MJ/ton biodiesel)
1	Biodiesel Jatropha hidrogenasi	13.688
2	Biodiesel Jatropha-Sawit (20:80, %w/w)	15.054
3	Biodiesel Jatropha dengan penambahan antioxidant PY (44 ppm) atau PG (78 ppm)	12.270
4	Biodiesel Jatropha hidrogenasi (SO= 6 jam) dengan penambahan PY (23 ppm) atau PG (57 ppm)	12.979

Energi untuk pembuatan biodiesel Jatropha hidrogenasi merupakan penjumlahan dari energi pembuatan biodiesel Jatropha, energi pembuatan gas hidrogen dari NGSR (*Natural Gas Steam Reformer*) dan energi listrik untuk proses hidrogenasi parsial. Energi untuk pembuatan biodiesel campuran Jatropha-Sawit (20:80, %w/w) dihitung berdasarkan penjumlahan energi pembuatan

biodiesel Jatropha dan biodiesel Sawit sesuai dengan proporsi masing-masing yaitu 20% dan 80%. Untuk menghitung energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel Jatropha dengan penambahan antioxidant PY dan PG masing-masing sebesar 44 ppm dan 78 ppm maka diasumsikan bahwa berat antioxidant PY dan PG sangat kecil dan dapat diabaikan jika dibandingkan berat biodiesel. Dengan demikian energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel dengan penambahan PY dan PG identik atau mendekati energi pembuatan biodiesel tanpa penambahan PY dan PG. Dari hasil perhitungan pada Tabel 27, terlihat bahwa energi yang diperlukan untuk membuat biodiesel Jatropha dengan stabilitas oksidasi min. 10 melalui penambahan antioxidant PY dan PG adalah sekitar 12.270 MJ/ton. Kemudian diikuti dengan biodiesel hidrogenasi dengan SO= 6 jam dan penambahan PY (23 ppm) atau PG (57 ppm). Sedangkan untuk membuat biodiesel Jatropha hidrogenasi memerlukan energi sebesar 13.688 MJ/ton dan untuk biodiesel campuran Jatropha-Sawit (20:80) memerlukan energi terbesar yaitu 15.054 MJ/ton. Biodiesel hidrogenasi dengan kombinasi penambahan antioxidant dapat menjadi pilihan terbaik dari segi performa dan beban energi ke lingkungan. Energi yang diperlukan untuk meningkatkan stabilitas oksidasi hingga min. 12 jam (WWFC 2009) juga dapat dihitung dengan cara yang sama dan hasilnya akan proporsional dengan hasil ketika SO= 10 jam.

4.3 Hasil Perhitungan SMD Biodiesel Sebelum dan Setelah Hidrogenasi

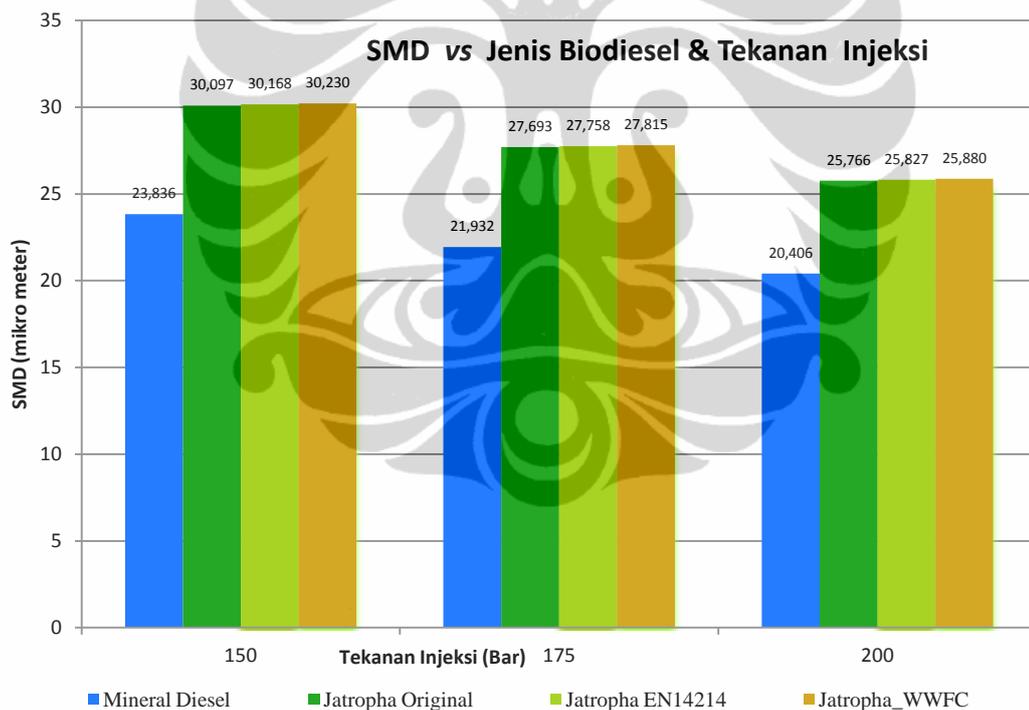
Hasil perhitungan viskositas, densitas dan tegangan permukaan dari biodiesel Jatropha tanpa (original) dan dengan hidrogenasi memenuhi spesifikasi stabilitas oksidasi dari standar EN 14214 dan WWFC dan terlihat pada Tabel 28. Perubahan nilai sifat termofisika sebelum dan setelah hidrogenasi ternyata tidak terlalu signifikan, meskipun telah terjadi perubahan komposisi yang cukup drastis setelah. Sebagaimana diketahui bahwa setelah hidrogenasi

Tabel 28 Sifat termofisika minyak diesel dan biodiesel Jatropha pada 80°C

Sifat Termofisika	Minyak Diesel	Jatropha (original)	Jatropha (EN 14214)	Jatropha (WWFC)
η_m (m ² /s)	1,40E-06	2,09E-06	2,12E-06	2,15E-06
γ_m (N/m)	0,0252	0,0269	0,0268	0,0267
ρ_m (kg/m ³)	801	836	835	834

secara parsial, kandungan FAME linolenat sudah tidak ada (kecil sekali). Selain itu kandungan FAME linoleat dari biodiesel Jatropha telah berkurang sekitar 10% (SO= 5,99 jam & memenuhi EN 14214) dan berkurang sekitar 22% (SO= 12,50 jam & memenuhi WWFC 2009). Sifat termofisika dari berbagai jenis biodiesel Jatropha dan minyak diesel mineral (Solar) pada temperatur mesin sekitar 80°C (Tabel 28) selanjutnya digunakan untuk menghitung *SMD* (*Sauter Mean Diameter*) dari butiran bahan bakar.

Sebagaimana diketahui bahwa *SMD* menggambarkan ukuran butiran bahan bakar keluar dari injektor. Semakin kecil *SMD* butiran maka pencampuran bahan bakar-udara juga semakin sempurna dan penguapan bahan bakar semakin cepat sehingga pembakaran diharapkan menjadi lebih sempurna. Gambar 12 merupakan hasil prediksi *SMD* dari biodiesel Jatropha sebelum dan setelah hidrogenasi dan minyak diesel mineral pada berbagai tekanan injeksi.



Gambar 12 *SMD* biodiesel Jatropha tanpa dan dengan hidrogenasi pada variasi tekanan injeksi

Terlihat bahwa meskipun berbagai jenis biodiesel Jatropha memiliki komposisi FAME berlainan (khususnya kandungan FAME *unsaturated*) menunjukkan nilai *SMD* yang hampir sama (sekitar 30 μm). Hal serupa juga terjadi pada campuran biodiesel Jatropha-Sawit (Fajar dkk., 2010). *SMD* biodiesel Jatropha setelah

hidrogenasi cenderung lebih besar dibandingkan sebelum hidrogenasi. Nilai *SMD* dari ketiga biodiesel *Jatropha* tersebut juga secara signifikan lebih besar dibandingkan dengan *SMD* dari minyak diesel mineral. Dengan demikian dapat diprediksi bahwa kualitas pencampuran minyak diesel-udara akan lebih baik dibandingkan dengan campuran biodiesel-udara karena penguapan akan lebih cepat dengan *SMD* yang lebih kecil. Meskipun kualitas pengkabutan diantara ketiga jenis biodiesel tersebut hampir sama, namun hal tidak berarti kualitas pembakaran juga sama. Hal ini karena kualitas pembakaran bahan bakar motor diesel ditentukan pula sifat kimia-fisika lain seperti bilangan setana, kandungan oksigen, kandungan ikatan rangkap, kandungan kalori dll. Kualitas pembakaran dari ketiga biodiesel tersebut diprediksi akan bervariasi karena ketiganya memiliki bilangan setana dan kandungan ikatan rangkap yang berbeda-beda.

Kualitas pengkabutan bahan bakar akan meningkat jika nilai *SMD* lebih kecil dan hal ini dapat dilakukan dengan meningkatkan tekanan injeksi seperti yang terlihat pada Gambar 12 dimana tekanan injeksi ditingkatkan dari 150 bar ke 200 bar. Terlihat bahwa perbedaan dalam nilai *SMD* antara minyak diesel dan biodiesel *Jatropha* semakin kecil jika tekanan injeksi ditingkatkan dari 150 bar menjadi 175 dan 200 bar. Dengan demikian dapat diperkirakan bahwa nilai *SMD* dari biodiesel *Jatropha* akan mendekati atau hampir sama dengan nilai *SMD* minyak diesel, jika injeksi terjadi pada motor diesel moderen dengan sistem *Common Rail* dimana tekanan bervariasi antar 1500-2000 bar.

4.4 Karakterisasi Pembakaran Biodiesel *Jatropha* Hidrogenasi pada Motor Diesel *Hydra*

Bahan bakar biodiesel yang akan diuji adalah hasil proses hidrogenasi dengan spesifikasi seperti pada Tabel 28. Karena kedua spesifikasi biodiesel tersebut merupakan satu rangkaian proses yang terdiri dari 10 run (kali) proses hidrogenasi menggunakan katalis yang sama, sehingga spesifikasinya merupakan campuran dengan nilai stabilitas oksidasi sekitar 8,88 s/d 12,50 jam (lihat Tabel 16 & 18) dan komposisi FAME bervariasi antara data dari Tabel 15 dan Tabel 17. Selanjutnya biodiesel hidrogenasi tersebut dicampur dengan minyak diesel mineral (Solar). Komposisi campuran yang digunakan campuran 30% vol/vol

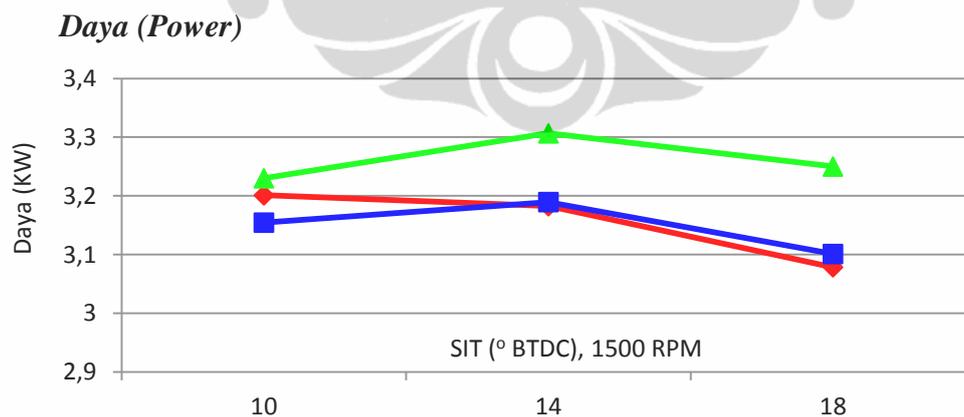
biodiesel dalam Solar (B30). Tabel 29 memperlihatkan hasil pengukuran terhadap densitas dan kandungan kalori dari bahan bakar Solar, biodiesel hidrogenasi dan campuran keduanya (B30). Terlihat bahwa biodiesel Jatropha baik yang dengan dan tanpa hidrogenasi memiliki densitas yang lebih tinggi dibandingkan dengan Solar, sementara itu nilai kalor-nya sekitar 11% rendah dibandingkan Solar.

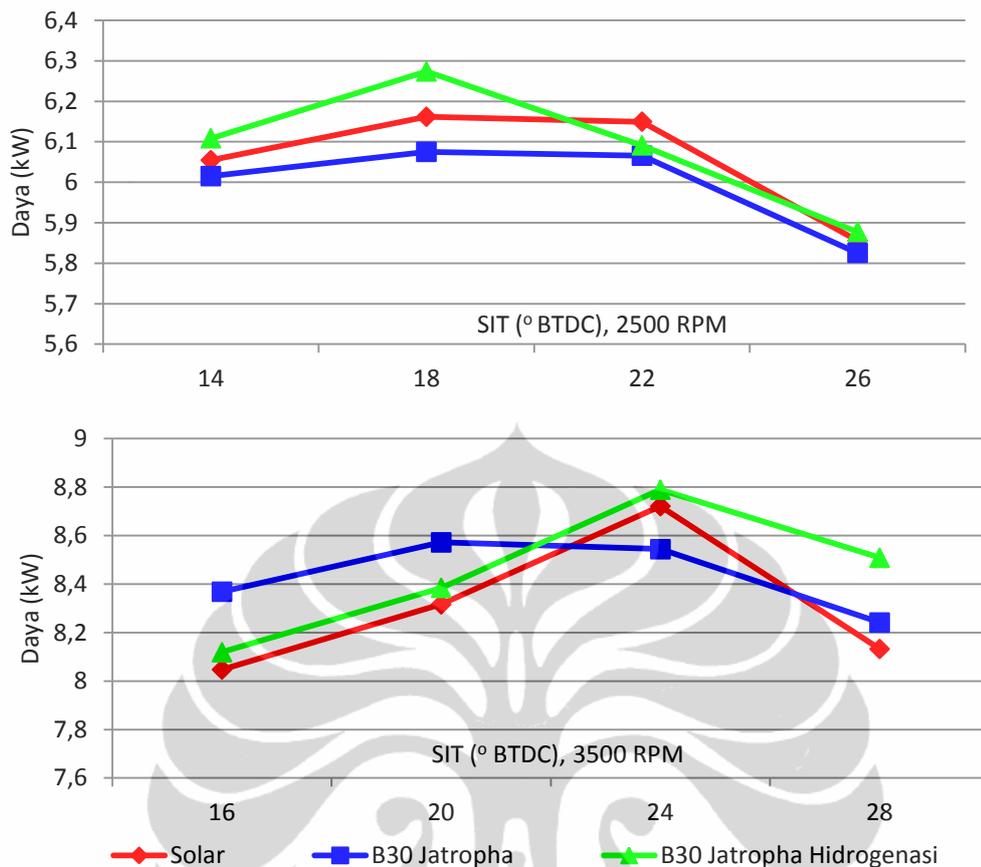
Tabel 29 Densitas dan kandungan kalori bahan bakar uji

No	Sampel Uji	Densitas (gr/cm ³) @ 15 ⁰ C	Nilai Kalor (MJ/Kg)
1	Solar (Pertamina)	0,8522	44,87
2	B30 Jatropha	0,8613	43,37
3	B30 Jatropha Hidrogenasi	0,8604	43,51
4	B100 Jatropha	0,8835	39,65
5	B100 Jatropha Hidrogenasi	0,8800	39,86

4.4.1 Unjuk Kerja Mesin (Performa)

Performa motor diesel menggunakan bahan bakar Solar, B30 Jatropha dan B30 Jatropha hidrogenasi dievaluasi berdasarkan parameter ukur berikut, yaitu: daya (power), konsumsi bahan bakar spesifik (BSFC: *Brake Specific Fuel*) dan *brake thermal efficiency* dengan variasi SIT (*Static Injection Timing*), putaran mesin (RPM) dan pada beban konstan (100%) .



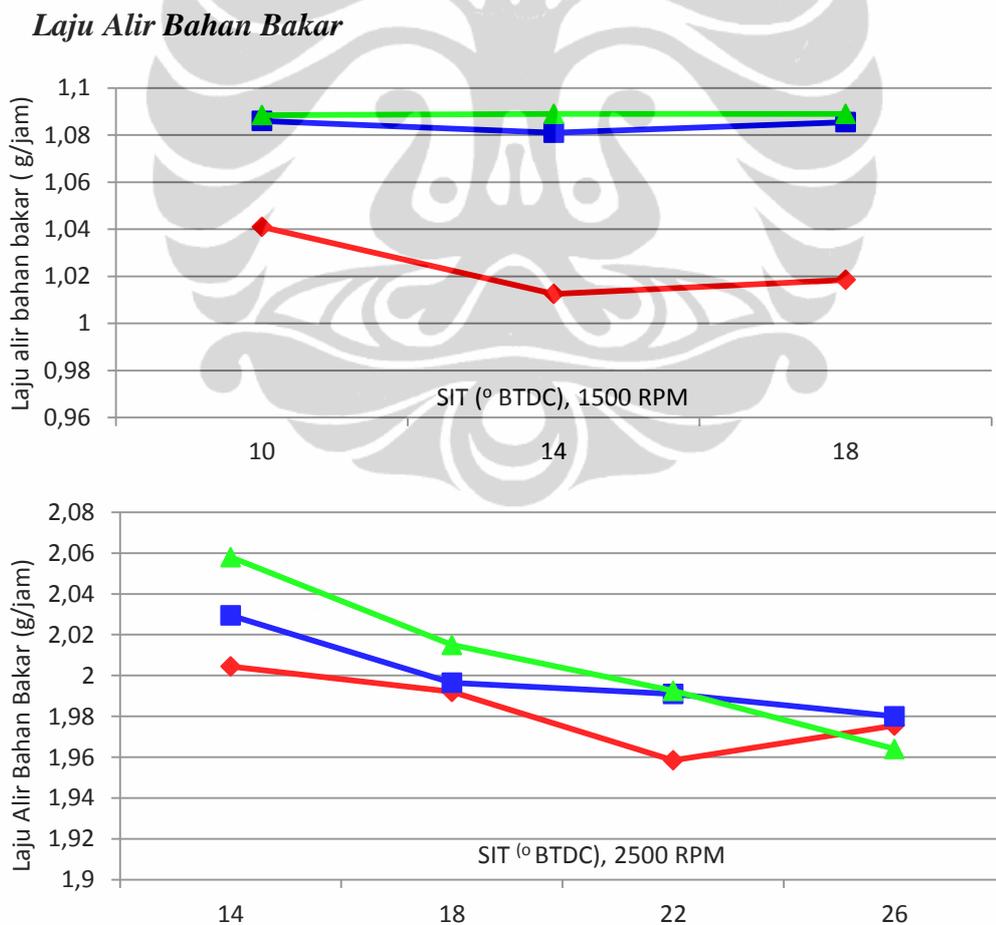


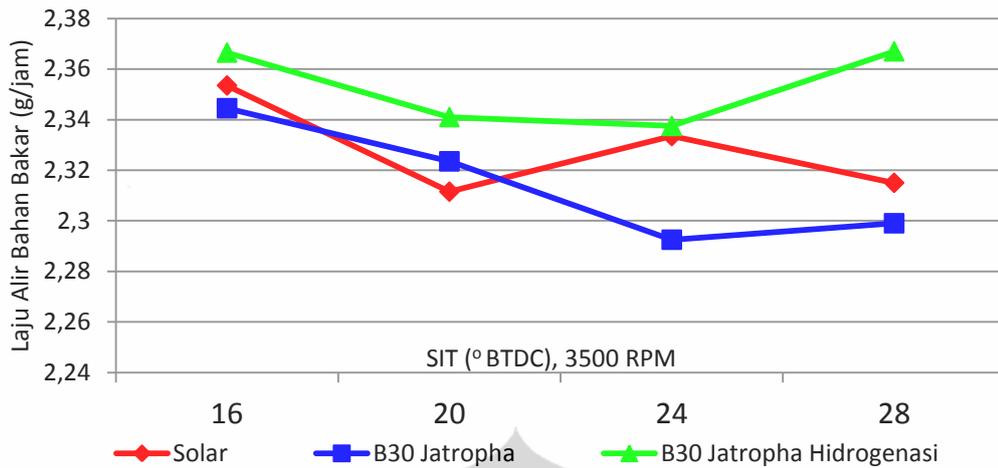
Gambar 13 Daya motor diesel *Hydra* menggunakan Solar dan biodiesel Jatropha

Gambar 13 memperlihatkan nilai daya (power) bervariasi terhadap SIT untuk kecepatan putaran 1500, 2500 dan 3500 RPM. Secara umum B30 Jatropha Hydrogenasi menghasilkan daya yang lebih besar dibandingkan bahan bakar B30 Jatropha dan bahkan Solar sekalipun pada hampir semua SIT dan RPM, kecuali pada putaran mesin 3500 RPM nilai daya B30 Jatropha hydrogenasi lebih kecil dibandingkan Solar pada nilai SIT= 16 dan 20°C. Ada kecenderungan bahwa nilai daya dari B30 Jatropha (original) maupun Jatropha hydrogenasi lebih besar dibandingkan Solar, hal ini karena biodiesel Jatropha memiliki densitas atau *bulk modulus* yang lebih besar dibandingkan dengan Solar dan hal ini secara otomatis akan menyetel pompa bahan bakar memasok volume yang lebih dan lebih awal dibandingkan Solar. Hal ini yang memungkinkan nilai daya B30 lebih besar dari Solar. Daya maksimum pada kecepatan putaran 1500 RPM tercapai pada SIT 14°C untuk semua jenis bahan bakar. Pada kecepatan putaran 2500 RPM dan

3500 RPM hal ini akan bergeser menjadi lebih awal yaitu berturut-turut 18° dan 24°CA sebelum titik mati atas (BTDC).

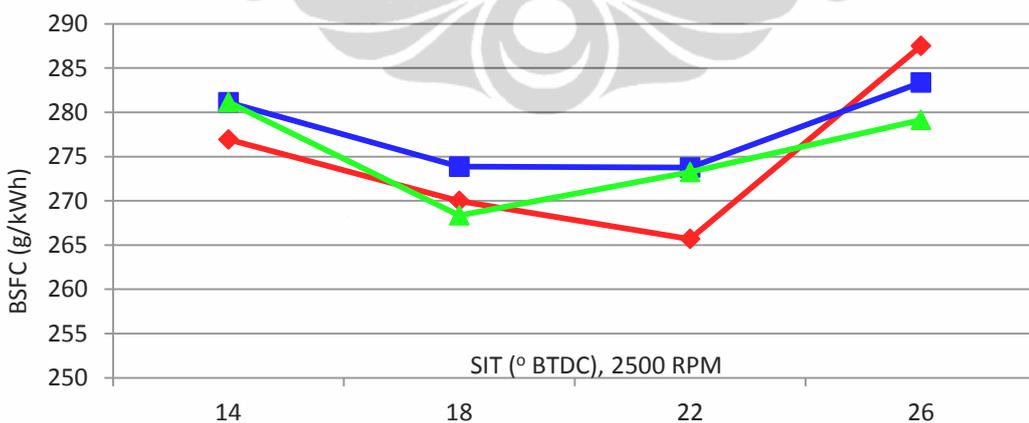
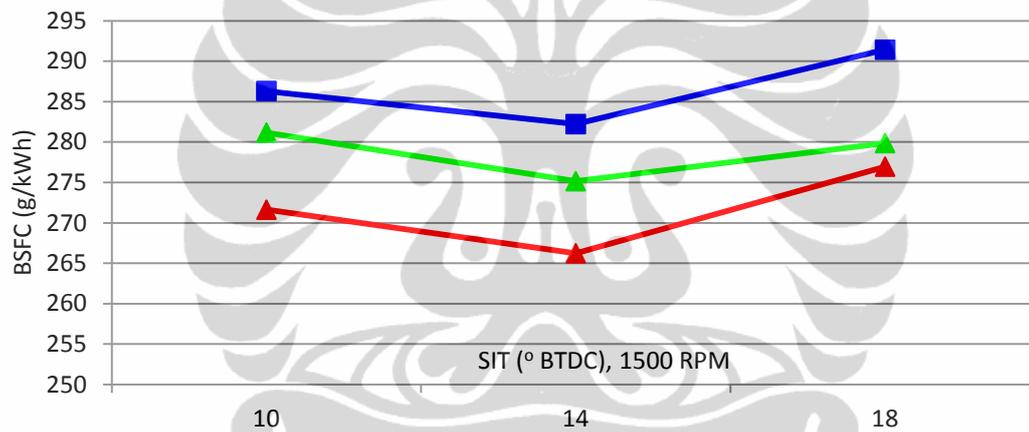
Gambar 14 memperlihatkan laju alir bahan bakar Solar, B30 Jatropha dengan dan tanpa hidrogenasi. Power yang dihasilkan dari pembakaran B30 khususnya setelah hidrogenasi bisa lebih besar dari Solar (Gambar 13), karena B30 Jatropha hidrogenasi memiliki densitas dan *bulk modulus* lebih tinggi dari Solar. Dengan memiliki densitas yang lebih besar B30 Jatropha hidrogenasi dapat mengalirkan bahan bakar yang lebih besar dibandingkan Solar. Terlihat pula bahwa power maksimum untuk semua bahan bakar dan kecepatan putaran tercapai tidak selalu pada laju aliran bahan bakar yang tertinggi. Hal ini merupakan indikasi bahwa pada SIT ke 14°, 18° dan 24° BTDC merupakan titik dengan efisiensi termal tertinggi untuk putaran 1500, 2500 dan 3500 RPM.

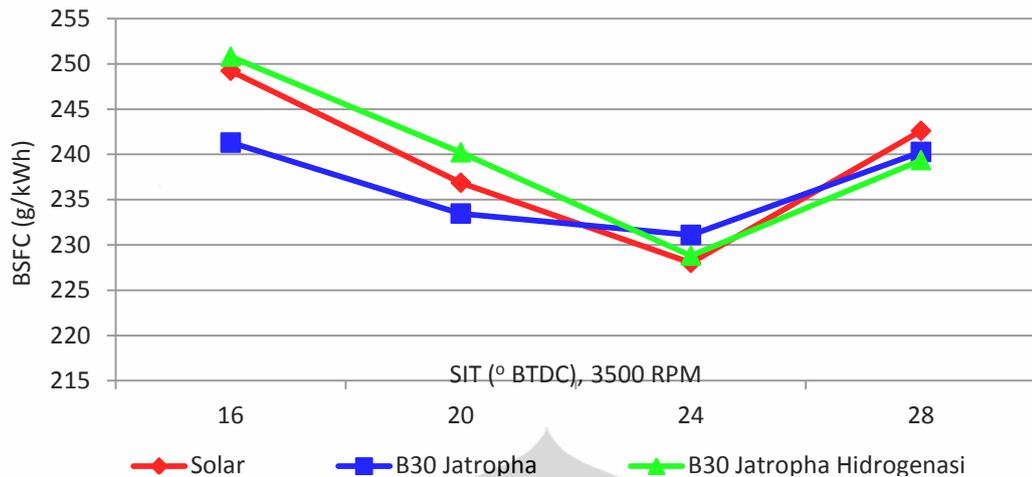




Gambar 14 Laju alir bahan bakar Solar dan biodiesel Jatropha dengan variasi SIT

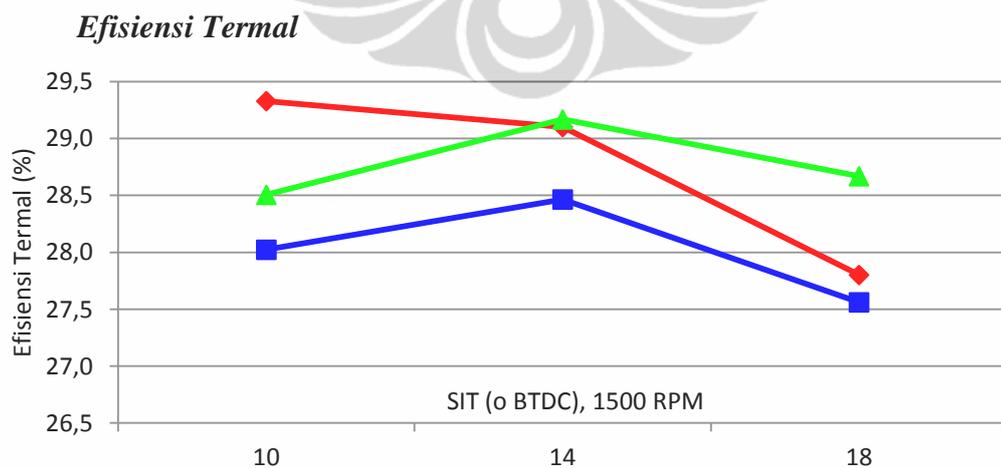
Konsumsi Bahan Bakar Spesifik (BSFC)

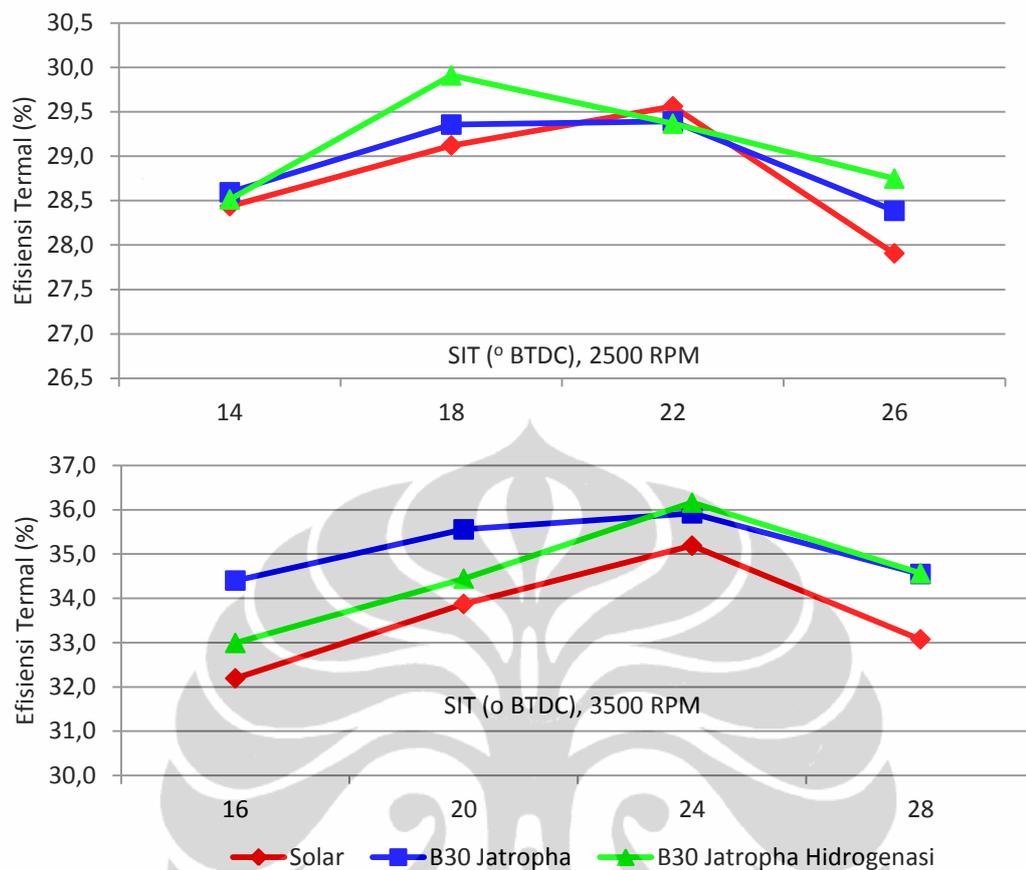




Gambar 15 Konsumsi bahan bakar spesifik (BSFC) dengan variasi SIT

Hasil pengukuran BSFC pada gambar 15 merupakan konfirmasi dari hasil sebelumnya mengenai daya dan laju alir bahan bakar, bahwa BSFC minimum terjadi pada power yang tertinggi sehingga dapat disimpulkan bahwa pada SIT 14°, 18° dan 24° merupakan daerah kerja mesin dengan pembakaran yang paling efisien atau memiliki efisiensi termal tertinggi. Hal ini juga dikonfirmasi dari data efisiensi termal yang dapat dilihat pada Gambar 16 dibawah ini, bahwa efisiensi termal tertinggi untuk semua jenis bahan bakar adalah sama yaitu pada SIT= 14°, 18° dan 24° BTDC untuk kecepatan masing-masing 1500, 2500 dan 3500 RPM.





Gambar 16 Efisiensi termal bahan bakar dengan variasi SIT

Untuk semua kecepatan putaran (RPM), efisiensi tertinggi dicapai oleh B30 Jatropha hidrogenasi diikuti Solar dan biodiesel Jatropha tanpa hidrogenasi, terutama pada SIT= 14°, 18° dan 24° BTDC. Efisiensi yang tinggi dari biodiesel Jatropha hidrogenasi diduga karena terjadi kenaikan yang signifikan dalam bilangan setana, densitas dan viskositas. Kenaikan nilai viskositas dari biodiesel Jatropha setelah hidrogenasi dapat meningkatkan daya lubrisitas, namun demikian berdasarkan hasil penelitian Knothe & Steidley (2005) melaporkan bahwa lubrisitas senyawa FAME tak jenuh (unsaturated) lebih tinggi dibandingkan senyawa FAME jenuh (saturated). Dengan demikian akan terjadi *trade-off* antara kenaikan viskositas dan penurunan kandungan FAME tak jenuh dalam menentukan nilai lubrisitas biodiesel Jatropha setelah hidrogenasi.

4.4.2 Analisa Pembakaran

Kecepatan Pelepasan Panas (Heat Release Rate, HRR)

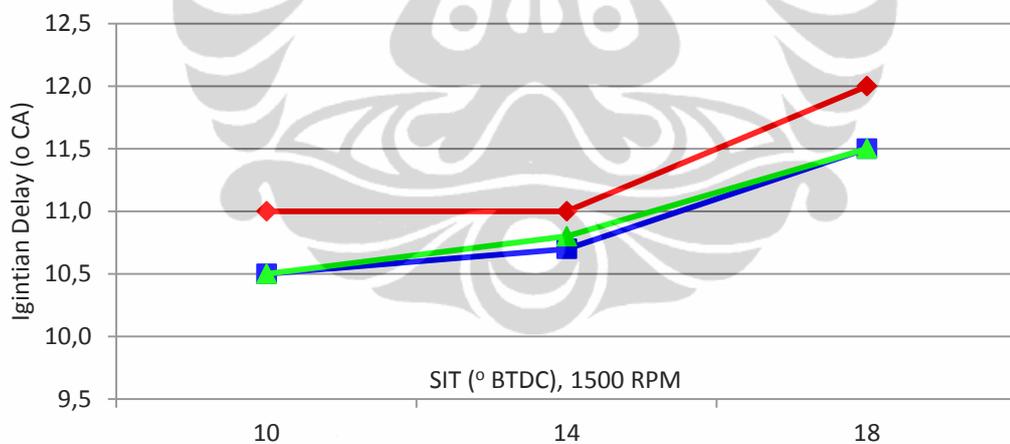
Perbandingan kecepatan pelepasan panas (HRR) antara Solar dan biodiesel Jatropha dengan dan tanpa hidrogenasi (B30) pada berbagai kecepatan putaran mesin terdapat pada halaman Lampiran D. Pada kecepatan putaran 1500 RPM dan waktu injeksi 18° BTDC, biodiesel Jatropha tanpa dan dengan hidrogenasi terbakar lebih awal dibandingkan minyak diesel mineral (Solar). Kedua jenis biodiesel B30 tersebut memiliki *Ignition Delay (ID)* lebih pendek dibandingkan Solar, biodiesel B30 dengan dan tanpa hidrogenasi terbakar sekitar $11,5^\circ$ CA setelah diinjeksi kedalam ruang bakar, sedangkan Solar terbakar sekitar 12° CA setelah diinjeksi. Konsekuensi dari kondisi tersebut, porsi pembakaran pada fase *premixed* untuk kedua jenis biodiesel lebih besar dibandingkan Solar dan hal ini dapat ditunjukkan dengan data HRR_{max} dari biodiesel (khususnya dengan hidrogenasi) yang lebih tinggi dibandingkan dengan Solar. Bilangan setana juga berkontribusi terhadap tingginya HRR_{max} dari biodiesel dengan hidrogenasi. Sebagaimana diketahui bahwa biodiesel dengan hidrogenasi memiliki bilangan setana lebih tinggi (~ 60) dari biodiesel tanpa hidrogenasi (~ 56) dan Solar (max. 49). Jika waktu injeksi bahan bakar dimundurkan hingga 14° BTDC maka ID untuk biodiesel dengan dan tanpa hidrogenasi tetap lebih pendek ($10,5$ - $10,8^\circ$ CA) dari ID Solar (sekitar 11° CA). Pemunduran SIT menyebabkan porsi pembakaran fase *premixed* untuk waktu injeksi pada 14° BTDC menjadi lebih kecil dan hal ini mengakibatkan HRR_{max} pada waktu injeksi 14° BTDC juga lebih rendah untuk biodiesel dengan dan tanpa hidrogenasi dan juga Solar.

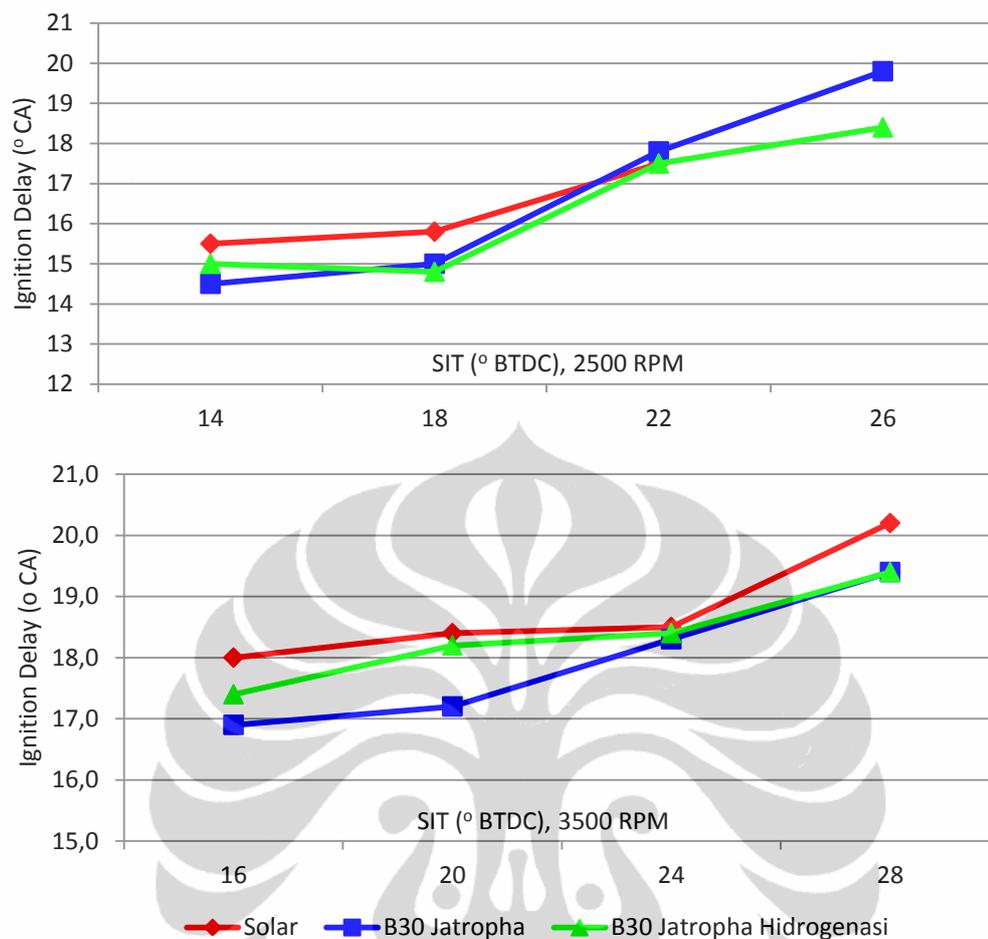
Trend yang sama terjadi pula jika kecepatan putaran ditingkatkan menjadi 2500 dan 3500 RPM, dimana jika B30 dari biodiesel Jatropha dengan hidrogenasi menunjukkan HRR_{max} yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan B30 Jatropha biodiesel tanpa hidrogenasi dan Solar. Trend sebaliknya yang terbentuk adalah jika waktu injeksi semakin dimajukan, HRR_{max} akan semakin tinggi. Hal ini karena porsi pembakaran *premixed* lebih besar, khususnya bahan bakar B30 dengan hidrogenasi. Lampiran E menampilkan grafik perbandingan HRR antara bahan bakar solar, biodiesel dengan dan tanpa hidrogenasi pada kondisi optimum.

Kondisi optimum terjadi ketika nilai efisiensi termal paling tinggi, BSFC paling rendah dan nilai power paling tinggi. Kondisi optimum pada 1500, 2500 dan 3500 RPM terjadi pada waktu injeksi (SIT) masing-masing 14°, 18° dan 24° BTDC. HRR_{max} untuk biodiesel hidrogenasi pada 1500 dan 3500 RPM lebih rendah dibandingkan solar maupun biodiesel tanpa hidrogenasi, namun demikian nilainya lebih besar pada sudut engkol >360°. Hal ini mengindikasikan bahwa proporsi pembakaran fase difusi untuk biodiesel hidrogenasi lebih besar dibandingkan solar dan biodiesel tanpa hidrogenasi, sehingga pada kondisi optimum nilai power biodiesel hidrogenasi cenderung lebih besar juga (lihat Tabel 13).

Ignition Delay (ID)

Gambar 16 memperlihatkan pula bahwa Ignition Delay (ID) bahan bakar B30 dengan dan tanpa hidrogenasi lebih pendek/singkat dibandingkan Solar, hal ini terjadi pada semua kecepatan putaran, sedangkan ID dari B30 Jatropha hidrogenasi relatif sama dengan B30 Jatropha tanpa hidrogenasi, kecuali pada





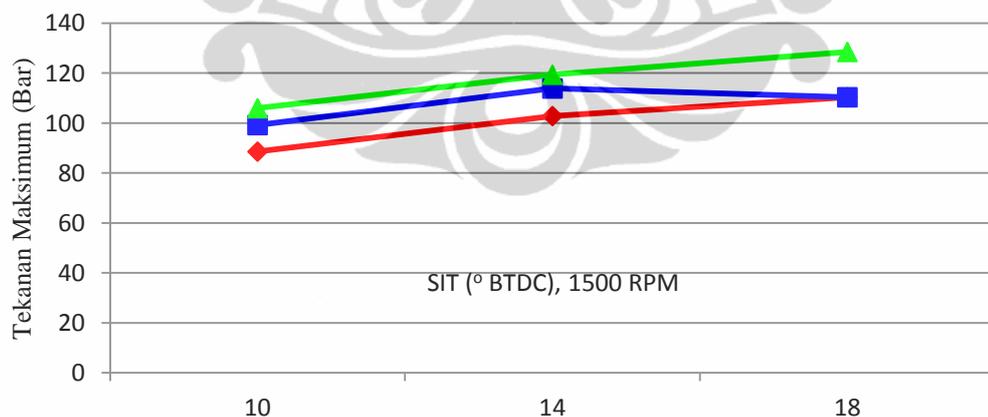
Gambar 17 Efisiensi termal berbagai bahan bakar dengan variasi SIT & RPM

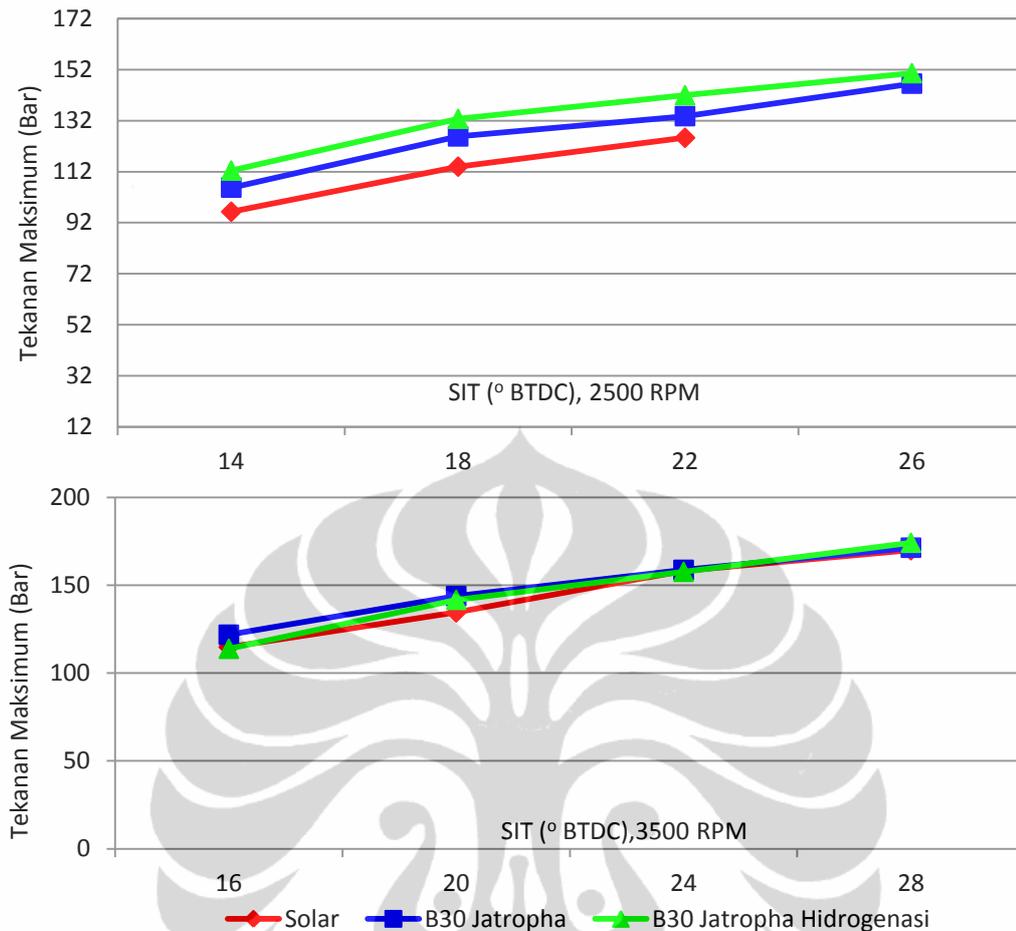
kecepatan 3500 RPM dimana ID dari B30 Jatropha tanpa hidrogenasi cenderung lebih pendek/singkat terutama pada SIT < 24° BTDC. Trend yang menarik adalah bahwa ID semakin panjang atau bahan bakar semakin lama terbakar jika RPM dinaikkan dari 1500 s/d 3500 RPM. Hal ini menunjukkan bahwa ID tidak hanya ditentukan oleh sifat fisik dari bahan bakar namun juga dipengaruhi oleh parameter operasional mesin seperti RPM. Jika kecepatan putaran ditingkatkan maka bahan bakar tidak punya cukup waktu untuk bercampur secara sempurna dengan udara, demikian pula dengan temperatur dan tekanan belum cukup untuk terbakar secara spontan. Demikian pula jika waktu injeksi (SIT) di perpanjang atau diawalkan maka hal tersebut akan meningkatkan nilai ID, artinya bahan bakar memerlukan waktu lebih lama untuk terbakar setelah diinjeksi ke ruang bakar. Penjelasan untuk hal ini adalah bahwa jika bahan bakar diinjeksi lebih awal maka diperlukan waktu lebih lama agar bahan bakar cukup untuk penguapan,

pencampuran dan terbakar secara spontan. Fenomena tersebut juga diamati oleh Dhananjaya dkk. (2010) pada pembakaran B20 dan B100 Jatropa.

Tekanan Maksimum

Tekanan maksimum dalam ruang bakar terkait dengan waktu injeksi, waktu mulai terbakar (ID) dan dengan kondisi pembentukan emisi NO_x. Pembentukan NO_x cenderung terjadi pada temperatur dan tekanan maksimum, tekanan maksimum juga terkait dengan kecepatan pelepasan panas yang tertinggi. Tekanan maksimum ruang bakar semakin tinggi dengan kenaikan RPM hal ini wajar karena bahan laju aliran bahan bakar lebih banyak dan power yang dihasilkan mesin lebih tinggi jika RPM dinaikkan dari 1500 s/d 3500 RPM. Pelepasan panas yang lebih tinggi akan meningkatkan tekanan maksimum gas pembakaran. Tekanan maksimum meningkat jika waktu injeksi bahan bakar dimajukan dan hal ini mengakibatkan pembakaran terjadi lebih awal dan tekanan akan semakin meningkat tajam mendekati titik mati atas (*Top Dead Center*). Secara umum dapat disimpulkan pula bahwa tekanan puncak/maksimum bahan bakar B30 baik dengan maupun tanpa hidrogenasi cenderung lebih tinggi dibandingkan Solar untuk semua kecepatan.



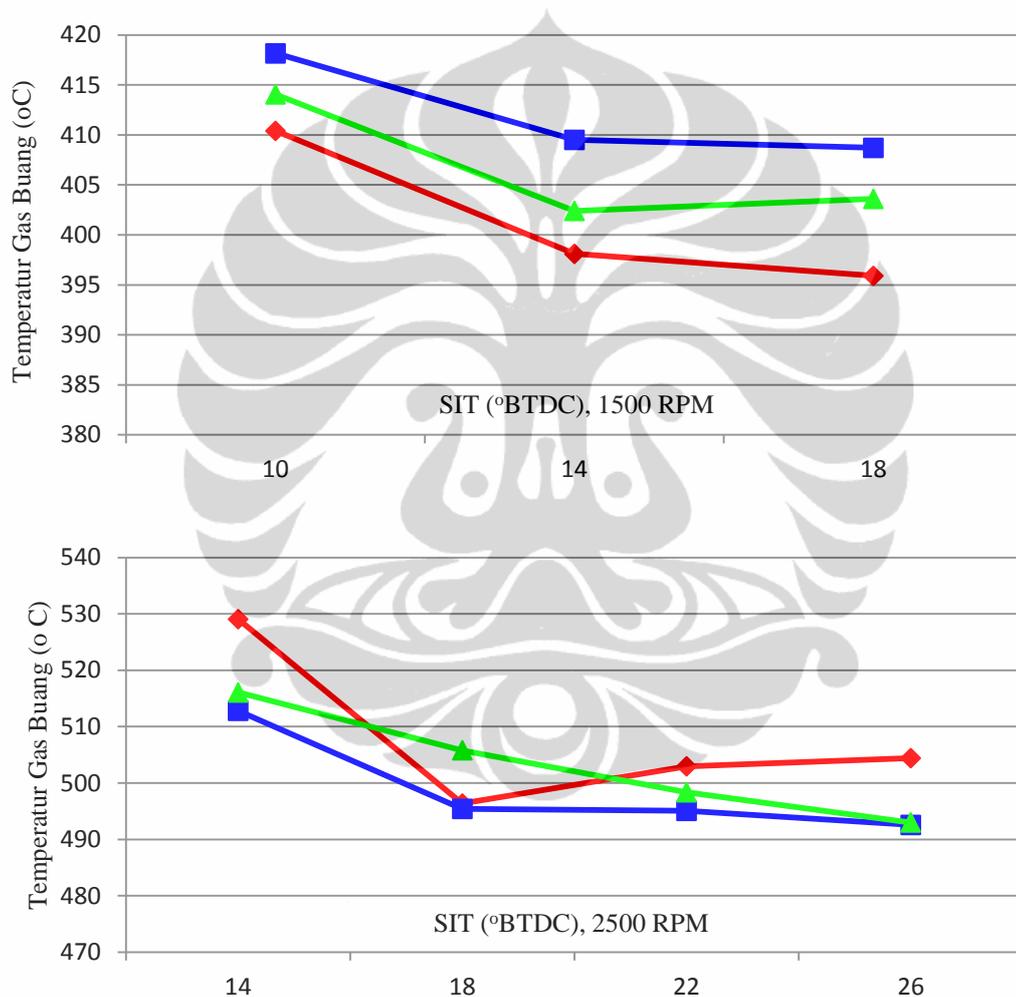


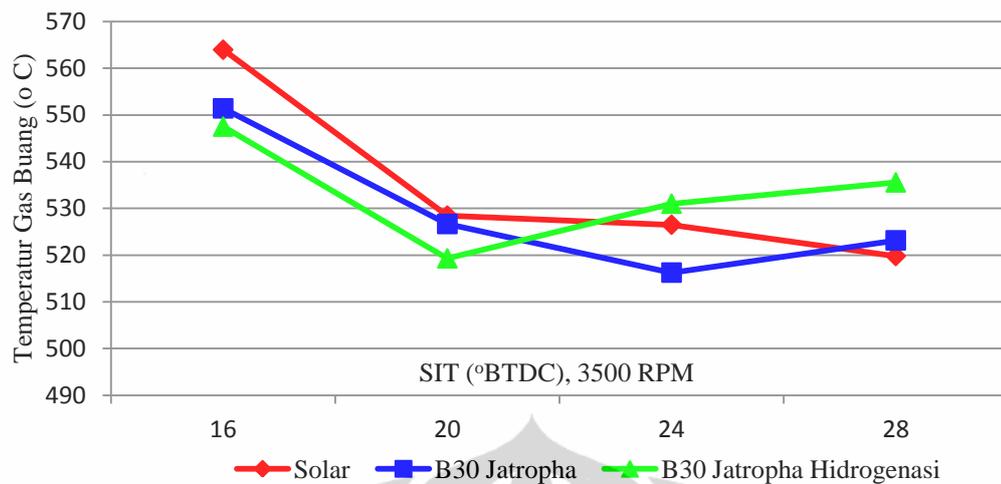
Gambar 18 Tekanan maksimum ruang bakar dengan variasi SIT & RPM

Temperatur Gas Buang

Profil temperatur gas buang pembakaran bahan bakar Solar dan B30 Jatropha dengan dan tanpa hidrogenasi dengan variasi SIT dapat dilihat pada Gambar 19. Pada kecepatan 1500 RPM profil-nya sesuai dengan prediksi bahwa B30 menunjukkan temperatur gas buang yang lebih tinggi, hal ini terkait waktu injeksi yang lebih awal dan ID lebih pendek yang menyebabkan pembakaran terjadi lebih awal. Waktu pembakaran yang lebih awal menyebabkan pembakaran mendekati titik mati atas (*Top Dead Center, TDC*) dan pada fase kompresi dan hal ini akan meningkatkan tekanan dan temperatur. Trend profil temperatur gas buang pada 2500 juga cenderung sama dengan 1500 RPM, namun perbedaan diantara bahan bakar semakin mengecil. Pada kecepatan 3500 RPM hal yang sebaliknya terjadi dimana temperatur gas buang untuk kedua bahan bakar B30 nilainya cenderung lebih rendah dibandingkan dengan Solar. Rao dkk. (2011) menemukan

hal yang berbeda dimana temperatur gas buang dari pembakaran biodiesel Jatropha cenderung lebih rendah dibandingkan minyak diesel mineral pada kecepatan putaran 1500 RPM dengan variasi beban. Temperatur gas buang juga dipengaruhi oleh kandungan kalori biodiesel Jatropha yang lebih rendah dibandingkan minyak diesel mineral. Pada Gambar 19 terlihat bahwa temperatur gas buang biodiesel Jatropha dengan dan tanpa hidrogenasi mulai lebih rendah dari solar ketika kecepatan putaran ditingkatkan hingga 3500 RPM.





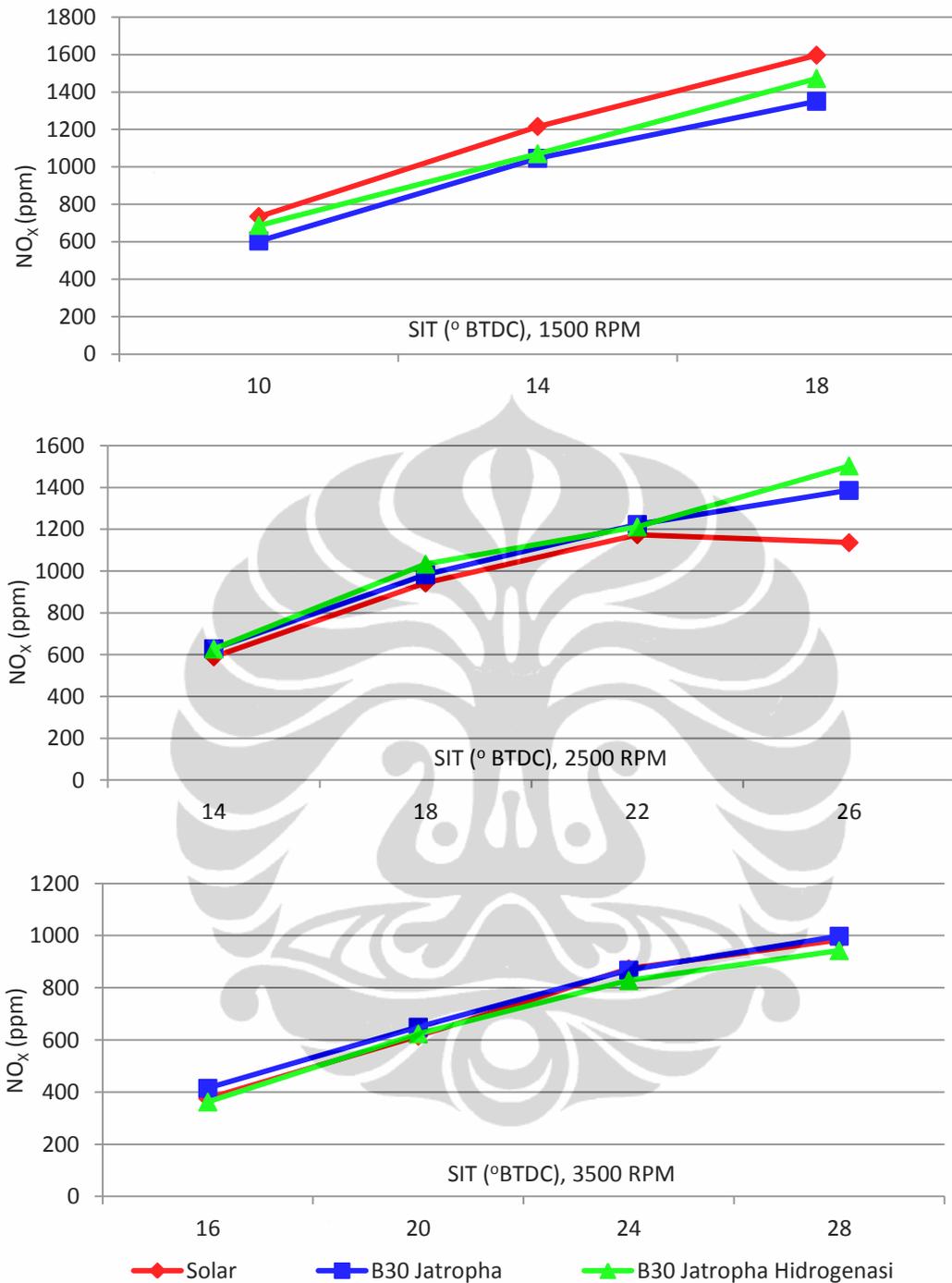
Gambar 19 Profil temperatur gas buang dengan variasi SIT & RPM

Trend temperatur gas buang dari berbagai bahan bakar terhadap variasi kecepatan putaran adalah sama dengan trend tekanan ruang bakar, hal ini berkorelasi kuat dengan jumlah bahan bakar dan pelepasan panas (heat release) yang semakin tinggi pada kenaikan RPM dan hal ini mengakibatkan kenaikan temperatur gas buang. Laju aliran bahan bakar yang semakin tinggi pada bilangan SIT semakin rendah mengakibatkan temperatur gas buang juga semakin tinggi untuk semua kecepatan dan jenis bahan bakar.

4.4.3 Emisi Gas Buang

Emisi NO_x

Emisi NO_x merupakan hal yang terpenting dari sebuah motor diesel dan hal ini menjadi perhatian khususnya dari dunia otomotif karena nilainya dibatasi oleh regulasi. Upaya dilakukan oleh industri otomotif adalah menekan emisi NO_x serendah mungkin agar memenuhi standar.



Gambar 20 Profil emisi NO_x untuk dengan variasi SIT & RPM

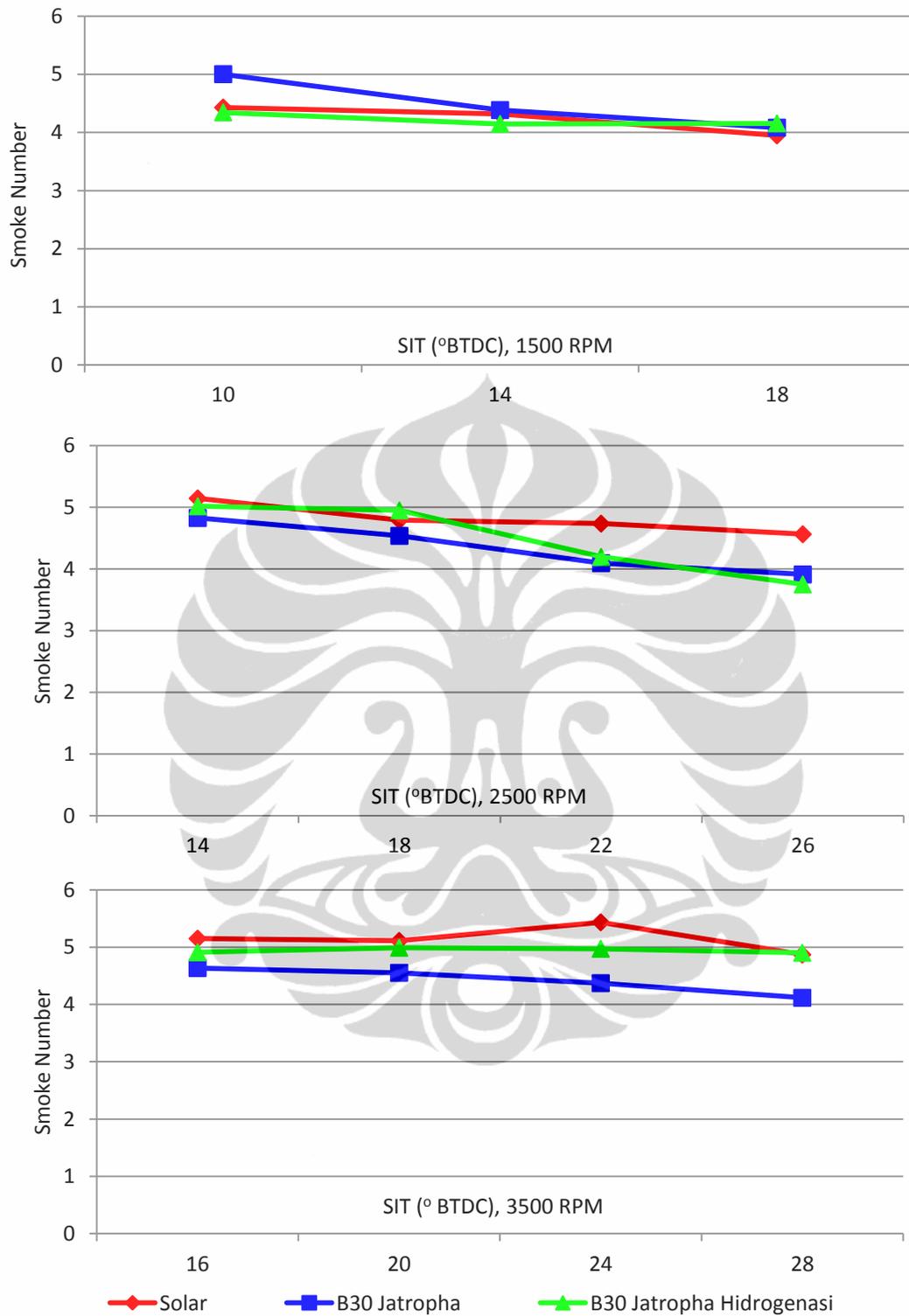
Trend profil emisi NO_x pada Gambar 20 hampir sama dengan profil temperatur pada Gambar 19, dimana emisi NO_x dari B30 Jatropha dengan dan tanpa hidrogenasi menunjukkan nilai yang lebih rendah dari Solar untuk SIT antara 10° s/d 18° BTDC khususnya pada kecepatan 1500 RPM. Kemudian jika injeksi bahan bakar semakin dimajukan (nilai SIT semakin besar) maka nilai NO_x

semakin tinggi untuk semua bahan bakar hal ini karena pembakaran terjadi awal dan mendekati TDC sehingga temperatur dan tekanan ruang bakar juga semakin tinggi. Hal ini menyebabkan pembentukan NO_x semakin tinggi. Fenomena ini juga ditemukan pada penelitian yang dilakukan oleh Ganapathy dkk (2011).

Pada kecepatan 2500 dan 3500 RPM perbedaan dalam nilai emisi NO_x diantara bahan bakar tidak terlalu besar dan hal ini berlaku untuk semua SIT. Selain itu ada kecenderungan bahwa emisi NO_x semakin turun jika kecepatan putaran dinaikkan, terlihat bahwa pada kecepatan 3500 RPM emisi NO_x lebih rendah secara signifikan dari emisi NO_x pada 1500 dan 2500 RPM. Namun demikian temperatur gas buang pada 3500 RPM dan $\text{SIT} = 18^\circ \text{ BTDC}$ justru lebih tinggi dibandingkan pada 1500 dan 2500 RPM dan trend ini berlawanan dengan korelasi yang ditemukan oleh Shemmeri & Oberweis (2011).

Emisi Smoke

Emisi smoke merupakan hal yang penting dari sebuah motor diesel, hal ini karena smoke menunjukkan efisiensi dari pembakaran. Smoke juga menjadi parameter tentang kondisi motor diesel khususnya terkait performa dari injeksi bahan bakar dan sifat/properties dari bahan bakar. Seperti yang diprediksi bahwa emisi smoke untuk bahan bakar B30 khususnya dengan hidrogenasi lebih rendah dibandingkan dengan Solar untuk semua nilai SIT dan kecepatan putaran. Semakin tinggi nilai SIT atau semakin maju waktu injeksi bahan bakar, emisi smoke yang dihasilkan semakin rendah, namun tidak terlalu signifikan. Menurut Sayin dkk. (2011) fenomena ini dapat diterangkan sebagai berikut: semakin maju waktu injeksi akan meningkatkan waktu penyalaan (*ignition delay*) karena bahan bakar diinjeksi lebih awal kedalam ruang bakar. Hal ini akan meningkatkan akumulasi bahan bakar dalam periode *ignition delay* dan menyebabkan kenaikan temperatur pada saat langkah ekspansi dan lebih banyak waktu terjadinya oksidasi partikel soot (smoke). Nilai emisi smoke pada kecepatan putaran antara 1500-3500 RPM berkisar antara 4-5.



Gambar 21. Profil emisi smoke dengan variasi SIT & RPM

BAB 5

KESIMPULAN

Berdasarkan analisa data hasil penelitian maka dapat ditarik kesimpulan berikut ini:

1. Hasil perancangan biodiesel *Jatropha* dengan menggunakan model *key-properties*: stabilitas oksidasi (SO)= min. 10 jam dan CFPP= maks. 5⁰C menghasilkan prediksi terhadap komposisi FAME berikut ini: poly-unsaturated (methyl linoleat & linolenat) adalah maks. 14% (w/w), methyl palmitat maks. 25% (w/w) dan senyawa un-saturated min. 69% (w/w).
2. Dengan proses hidrogenasi parsial, diperoleh formulasi biodiesel *Jatropha* yang memiliki stabilitas oksidasi (SO)= 8,88-12,50 jam dan CFPP= 1,08-1,88⁰C. Adapun komposisi FAME yang terukur adalah poly-unsaturated: 11,67-15,82% (w/w), methyl palmitat: 15,58-18,49% (w/w) dan senyawa un-saturated: 73,09-74,56% (w/w).
3. Hasil prediksi terhadap tekanan H₂ yang diperlukan dalam proses hidrogenasi untuk menghasilkan SO= 10 jam adalah sekitar 8 bar, sedangkan tekanan H₂ yang terukur untuk mencapai SO= 8,88 s/d 12,50 hanya sekitar 6 bar.
4. Selain terjadi perbaikan dalam stabilitas oksidasi, bilangan setana biodiesel *Jatropha* setelah hidrogenasi diprediksi meningkat dan sifat aliran pada temperatur rendah tetap terkontrol (berubah sedikit). Berikut adalah nilai *key-properties* nya:
 - Stabilitas Oksidasi (SO)= 8,88 s/d 12,50
 - Bilangan Setana (CN)= 59,70 s/d 58,97
 - CFPP= 1,08 s/d 1,88⁰C
 - Titik Tuang (PP)= -1,08 s/d -0,15⁰C
 - Titik Kabut (CP)= 5,37 s/d 6,16⁰C
 - Viskositas (η)= 3,97-3,98 cSt

Dengan demikian biodiesel *Jatropha* hasil hidroogenasi parsial telah dapat memenuhi standar internasional WWFC 2009.

5. Peningkatan bilangan setana dan viskositas dari biodiesel hidrogenasi diprediksi dapat memperbaiki kualitas pembakaran dan daya lubrisitas. Selain itu kandungan methyl oleat meningkat secara signifikan dari 43,65% (w/w) menjadi 58,14-61,42%. Sebagaimana diketahui bahwa methyl oleat memiliki potensi untuk menurunkan emisi NO_x .
6. Hasil LCA menunjukkan bahwa energi yang diperlukan dalam membuat biodiesel *Jatropha* dengan $\text{SO} = 10$ jam melalui hidrogenasi parsial adalah 13.688 MJ/ton dan hal ini lebih kecil dibandingkan jika dilakukan pencampuran dengan biodiesel Sawit yaitu sekitar 15.054. Namun demikian energi terendah diperlukan dalam membuat biodiesel *Jatropha* adalah dengan penambahan antioxidant PY atau PG, yaitu sekitar 12,270 MJ/ton.
7. Formulasi yang optimum dapat diperoleh dengan kombinasi antara biodiesel hidrogenasi dengan penambahan antioxidant PY dan PG. Biodiesel *Jatropha* hidrogenasi dengan $\text{SO} = 6$ jam dan penambahn PY atau PG sehingga $\text{SO} = 10$ jam memerlukan energi untuk pembuatan sebesar 12.979 MJ/ton. Kombinasi kedua tindakan tersebut akan menghasilkan biodiesel dengan performa terbaik, biaya beban lingkungan yang rendah.
8. Hasil unjuk kerja B30 *Jatropha* dengan hidrogenasi menunjukkan perbaikan dalam hal power, konsumsi bahan bakar spesifik (BSFC) dan efisiensi termal dibandingkan tanpa B30 *Jatropha* tanpa hidrogenasi. Peningkatan tertinggi dalam BSFC adalah sekitar 2,5%.
9. *Ignition delay* bahan bakar B30 dengan hidrogenasi lebih pendek dar Solar namun hampir sama dengan B30 tanpa hidrogenasi pada 1500 RPM. Tidak ada perbedaan yang signifikan dalam *ignition delay* diantara ketiga bahan bakar tersebut pada 2500 dan 3000 RPM. Emisi NO_x dari bahan bakar B30 hidrogenasi cenderung lebih rendah dibandingkan dengan Solar pada kecepatan 1500 RPM dan nilainya hampir sama dengan Solar pada 2500 dan 3500 RPM untuk semua variasi SIT.
10. Emisi Smoke dari bahan bakar B30 dengan hidrogenasi nilainya setara dengan tanpa hidrogenasi, namun cenderung lebih rendah dibandingkan dengan Solar untuk semua kecepatan dan variasi SIT.

DAFTAR PUSTAKA

- Allen, C.M., E. Toulson, D.L.S. Hung, H. Shock, D. Miller, T. Lee. Ignition Characteristics of Diesel and Canola Biodiesel Sprays in the Low Temperature Combustion Regime. 2011. **Energy Fuels** 25: 2896-2908.
- Anand, K., R.P. Sharma, P.S. Mehta. 2010. **Applied Termal Engineering** xxx: 1-8.
- Bakeas, E., G. Karavalakis, S. Stournas. 2011. Biodiesel emission profile in modern diesel vehicles. Part 1: Effect of biodiesel orogin on the criteria emissions. **Science of The Total Environment** xxx: xxx-xxx.
- Bamgboye, A.I., A.C. Hansen. 2008. Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition. **Int. Agrophysics** 22: 21-29.
- Berchmans, H.J., S. Hirate. 2008. Biodiesel production from crude Jatropha curcas L. Seed oil with a high content of free fatty acids. **Bioresource Technology** 99: 1716-1721.
- Caresana, F. 2011. Impact of biodiesel bulk modulus on injection pressure and injection timing. The effect of residual pressure. **Fuel** 90: 477-485.
- Cetinkaya, E., I. Dincer, G.F. Naterer. 2012. Life cycle assessment of various hydrogen production methods. **International Journal of Hydrogen Energy** 37: 2071-2080
- Chaithongdee, D., Chutmanop, J. and P. Srinophakun. 2010. Effect of Antioxidant and Additives on the Oxidation Stability of Jatropha Biodiesel. **Kasetsart J. (Nat.Sci.)** 44: 243-250.
- Chen, Y.H., Chen, J.H., Luo, Y.M., et al. 2011. Property modification of jatropha oil biodiesel by blending with other biodiesels or adding antioxidants. **Energy** 36:4415-4421.
- Chhetri, A.B., M.S. Tango, S.M. Budge, K. C. Watts and M.R. Islam. 2008. Non-edible plant oils as new sources for biodiesel production. **Int. J. Mol. Sci.** 9: 169-180.
- Clements, D.L. 1996. Blending rules for formulating biodiesel fuel. In **Liquid Fuels and Industrial Products from Renewable Resources. Proceedings of the Liquid Fuel Conference**: 44-53.
- Dhananjaya, D.A., C.V. Shudir, P. Mohanan. 2010. Combustion Characteristics of Diesel Engine Operating on Jatropha Oil Methyl Ester. **TERMAL SCIENCE** 14: 965-977.
- Ejim, C.E., B.A. Fleck, A. Amirfazli. 2007. Analytical study for atomization of biodiesels and their blends in a typical injector: Surface tension and viscosity effects. **Fuel** 86: 1534-1544.
- Elkoth, M.M. 1982. Fuel atomization for spray modelling. **Progr. Energy Combustion Sc.** 8(1): 61-91.
- Fajar, R., S. Yubaidah, M. Maruf. 2010. Strategi Formulasi Biodiesel Jatropha Untuk Memenuhi Spesifikasi WWFC 2009. **Prosiding Seminar Nasional Thermofluids UGM**.
- Fajar, R., B. Sugiarto, D. Darsono. 2010. Study on Biodiesel Spray Using Analytical Model and CFD Software: Effect of Fatty Acid Compositions. **Proceeding International Meeting of Advances in Thermofluids, National University of Singapore, November 30th**.

- Fajar, R., B. Sugiarto, Prawoto. 2012. Predicting Fuel Properties of Partially hydrogenated Jatropha Methyl Ester: Used for Biodiesel Formulation to Meet the Fuel Specification for Automobile and Engine Manufacturer, **Kasetsart Journal Natural Science** (Accepted).
- Ganapathy, T., R.P. Gakkhar, K. Murugesan. 2011. Influence of injection timing on performance, combustion and emission characteristics of Jatropha biodiesel engine. **Applied Energy** 88: 4376-4386.
- Goto, S., M. Oguma, N. Chollacoop. 2010. **EAS-ERIA Biodiesel Fuel Trade Handbook** 2010: 27-38.
- Imam, P., 2009. Partial Hydrogenation of ME Jatropha. Internal Report BRDST BPP Teknologi.
- Kumar, S., J. Singh, S.M. Nanoti, M.O. Garg. 2012. A comprehensive life cycle assessment (LCA) of Jatropha biodiesel production in India. **Bioresource Technology** xxx: xxx-xxx.
- Knothe, G., A.C. Matheaus, T.W. Ryan. 2003. Cetane Numbers of Branched and Straight-Chain Fatty Esters Determined in an Ignition Quality Tester, **Fuel** 82: 971-975.
- Knothe, G., K.R. Steidley. 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel somponents and related compounds. Influence of compound structure and camparison to petrodiesel fuel components. **Fuel** 84: 1059-1065.
- Knothe, G., K.R. Steidley. 2005. Lubricity of Components of Biodiesel and Petrodiesel. The Origin of Biodiesel Lubricity. **Energy & Fuels** 19: 1192-1200.
- Knothe, G., C. A. Sharp, T. W. Ryan. 2006. Exhaust Emission of Biodiesel, Petrodiesel, Neat Methyl Esters and Alkanes in a New Technology Engine. **Energy & Fuels** 20: 403-408.
- Knothe, G. 2008. "Designer" Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties. **Energy & Fuels** 22: 1358-1364.
- Krisnangkura, K., T. Yimsuwan, R. Parinata. 2006. An empirical approach in predicting biodiesel viscosity at various temperatures. **Fuel** 85(1):107-113
- Lapuerta, M., O. Armas, J.R. Fernandez. 2008. Effect of biodiesel fuels on diesel emissions. **Progress in Energy and Combustion Sciences** Vol. 34/2: 198-223.
- Lopes, J.C.A., L. Boros, M.A. Krahenbuhl, A.J.A. Meirelles, J.L. Daridon, J. Pauly, I.M. Marrucho, J.A.P. Coutinho. 2008. Prediction of Cloud Points of Biodiesel. **Energy & Fuels** 22: 747-752.
- Hariharan, V.S., K. V., Reddy, K. Rajagopal. Study of characteristics of a diesel engine using Sea Lemon oil based fuel. **Indian Journal of Science and Technology** Vol 2 (April 2009): 43-47
- Hsu, B.D., 2002. Practical Diesel Engine Combustion Analysis. Warrendale, Society of Automotive Engineers.
- Mittelbach, M., C. Remschmidt. 2004. Biodiesel: The Comprehensive Handbook. Karl- Franzens University, Graz, Austria.
- Moser, B.R., M.J. Haas, J.K. Winkler, M.A. Jackson, S.Z. Erhan, G.R. List. 2007. Evaluation of partially hydrogenated methyl esters of soybeen oil as biodiesel. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 109: 17-24.
- Moser, B.R. 2008. Influence of Blending Canola, Palm, Soybean and Sunflower oil Methyl Esters on Fuel Properties of Biodiesel. **Energy & Fuels** 22: 4301-4306.
- Moser, B.R. 2009. Comparative Oxidation Stability of Fatty Acid Alkyl Esters by Accelerated Methods. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 86: 699-706.

- Navindgi, M.C., M. Dutta, B.S. P. Kumar. 2012. Influence of Injection Pressure, Injection Timing and Compression Ratio on Performance, Combustion and Emission of Diesel Engine Using Castor Methyl Ester Blends. **International Journal of Engineering Science and Technology** Vol. 4 No. 03: 897-906.
- Papadopoulos, C.E., A. Lazaridou, A. Koutsoumba, N. Kokkinos, A. Christoforidis, N. Nikolaou. 2010. Optimization of cotton seed biodiesel quality (critical properties) through modification of its FAME composition by highly selective homogeneous hydrogenation. **Bioresource Technology** 101: 1812-1819.
- Park, J.P., D.K. Kim, J.P. Lee, S.C. Park, Y.J. Kim, J.S. Lee. 2008. Blending effects of biodiesels on oxidation stability and low temperature flow properties. **Bioresource Technology** 99: 1196-1203.
- Peraturan Menteri ESDM No. 32 Tahun 2008: Penyediaan, Pemanfaatan dan tata Niaga Bahan Bakar Nabati (*Biofuel*) Sebagai Bahan Bakar Lain. [Akses: 21 Juli 2012]. [Diperoleh dari: www.esdm.go.id/.../838-peraturan-menteri-esdm-no32-tahun-2008-...].
- Pleanjai, S. And S.H. Gheewala. 2009. Full chain energy analysis of biodiesel production from palm oil in Thailand. **Applied Energy** 86: 5209-5214.
- Poling, B.E., J.M. Prausnitz, J.P. O'Connell. 2001. Properties of Gases and Liquids. 5th ed. New York, McGraw-Hill.
- Puhan, S., N. Saravanan, G. Nagarajan, N. Vedaraman. 2010. Effect of biodiesel unsaturated fatty acid on combustion characteristics of a DI compression ignition engine. **BIOMASS AND BIOENERGY** 34: 1079-1088.
- Ramos, M.J.R., C.M. Fernandez, A. Casas, L. Rodriguez, A. Perez. 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. **Bioresource Technology** 100: 261-268.
- Rao, P.V. 2011. Experimental Investigation on the Influence of Properties of Jatropha Biodiesel on Performance, Combustion and Emission Characteristics of a DI-CI Engine. **World Academic of Science, Engineering and Technology** 75: 855-868.
- Reid, R.C., J.M. Prausnitz, B.E. Polling. 1987. The properties of gases and liquids 4th Ed., Mc Graw-Hill.
- Refaat, A.A. 2009. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. **Int. J. Environ. Sci. Tech.** 6 (4): 677-694.
- Rodriguez, R.P., R. Sierens, S. Verhelst. 2011. Ignition delay in a palm oil and rapeseed oil biodiesel fuelled engine and predictive correlations for the ignition delay period. **Fuel** 90: 766-772.
- Ryu, K., 2010. The characteristics of performance and exhaust emissions of a diesel engine using a biodiesel with antioxidant. **Bioresource Technology** 101: 578-582.
- Sarin, R., M. Sharma, S. Sinharay, R.k. Malhotra. 2007. Jatropha-Palm biodiesel blends: An optimum mix for Asia. **Fuel** 86: 1365-1371.
- Sarin, A., R. Arora, N.P. Singh, R. Sarin, R.K. Malhotra, K. Kundu. 2009. Effect of blends of Palm-Jatropha-Pongamia biodiesels on cloud point and pour point. **Energy** 34: 2016-2021.
- Sarin, A., R. Arora, N.P. Singh, R. Sarin, R.K. Malhotra, S. Sarin. 2010. Blends of Biodiesels Synthesized from Non-edible and Edible Oils: Effects on the Cold Filter Plugging Point. **Energy Fuels** 24: 1996-2001.

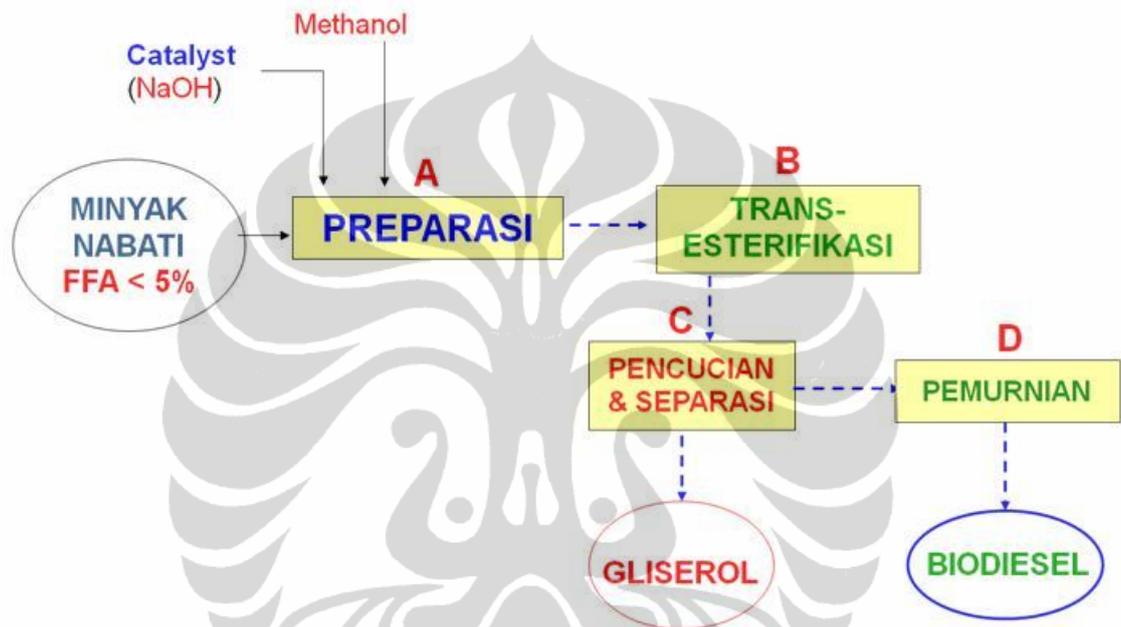
- Sarin, A., R. Arora, N.P. Singh, R. Sarin, R.K. Malhotra. 2010. Blends of biodiesels synthesized from non-edible and edible oils: Influence on the OS (oxidation stability). **Energy** 35: 3449-3453.
- Sayin, C., M. Gumus. 2011. Impact of compression ratio and injection parameters on the performance and emission of a DI diesel engine fueled with biodiesel-blended diesel fuel. **Applied Thermal Engineering** 31: 3182-3188.
- Shemmeri, T.T., S. Oberweis. 2011. Correlation of the NO_x emission and exhaust gas temperature for biodiesel. **Applied Thermal Engineering** 31: 1682-1688.
- Shi, X. and S. Goto. 2011. Harmonizing Biodiesel Fuel Standards in East Asia: Current Status, Challenges and Way Forward, pp. 1-28. In the **12th meeting of AEM-METI Economic and Industrial Cooperation Committee Working Group on Automobile Industry**. 24-25 January 2011, Hanoi, Vietnam.
- Silitonga, A.S., A.E. Atabani, T.M.I. Mahlia, H.H. Masuji, I.A. Badruddin, S. Mekhilef. 2011. A review on prospect of *Jatropha curcas* for biodiesel in Indonesia. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 15: 3733-3756
- Standar Nasional Indonesia (SNI). 2006. Biodiesel. SNI 04-7182, Badan Standarisasi Nasional.
- Su, Y.C., Y.A. Liu, C.A. Diaz-Tovar, R. Gani. 2011. Selection of Prediction Methods for Thermo-physical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing. **Ind. Eng. Chem. Res.** 50: 6809-6836.
- Sumartono, H., R. Fajar. 2010. Analisa Pembakaran Sebagai Metode Untuk Menentukan Kinerja Formulasi Bahan Bakar Diesel, **Prosiding Seminar Nasional Thermofluids UGM**.
- Swern, D. 1979. **Bailey's industrial oil and fats product Vol I**, New York, John Wiley & Sons.
- Verduzco, L.F.R., J.E.R. Rodriguez, A.R.J. Jacob. 2012. Predicting cetane number, kinematic viscosity, density and higher heating value of biodiesel from its fatty acid methyl ester composition. **Fuel** 91: 102-111.
- Wadumesthrige, K., S.O. Salley, K.Y.S. Ng. 2009. **Fuel Processing Technology** 90: 1292-1299.
- Wang, R., M.A. Hanna, W.W. Zhou, P.S. Bhadury, Q. Chen, B.A. Song, S. Yang. 2011. Production and selected fuel properties of biodiesel from promising non-edible oils: *Euphorbia lathyris* L., *Sapium sebiferum* L. and *Jatropha curcas* L. **Bioresource Technology** 102: 1194-1199
- Worldwide Fuel Charter committee. 2009. **Biodiesel Guidelines**. [Akses: 7 Desember 2011]. [Diperoleh dari: <http://www.truckandenginemanufacturers.org/file.asp?A=Y&F=20090326+B100+Guideline+Final.pdf&N=20090326+B100+Guideline+Final.pdf&C=documents>].
- Xue, J., T.E. Grift, A.C. Hansen. 2011. Effect of biodiesel on engine performances and emissions. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 15: 1098-1116
- Yamane, K., K. Kawasaki, K. Sone, T. Hara, T. Prakoso. 2007. Oxidation stability of biodiesel and its effects on diesel combustion and emission characteristics. **Int. J. Engine Res.** 8: 307-319.
- Yuan, W., A.C. Hansen, Q. Zhang. 2003. Predicting The Physical Properties of Biodiesel for Combustion Modelling. **Transaction of the ASAE** 46 (6): 1487-1493.

LAMPIRAN

LAMPIRAN A

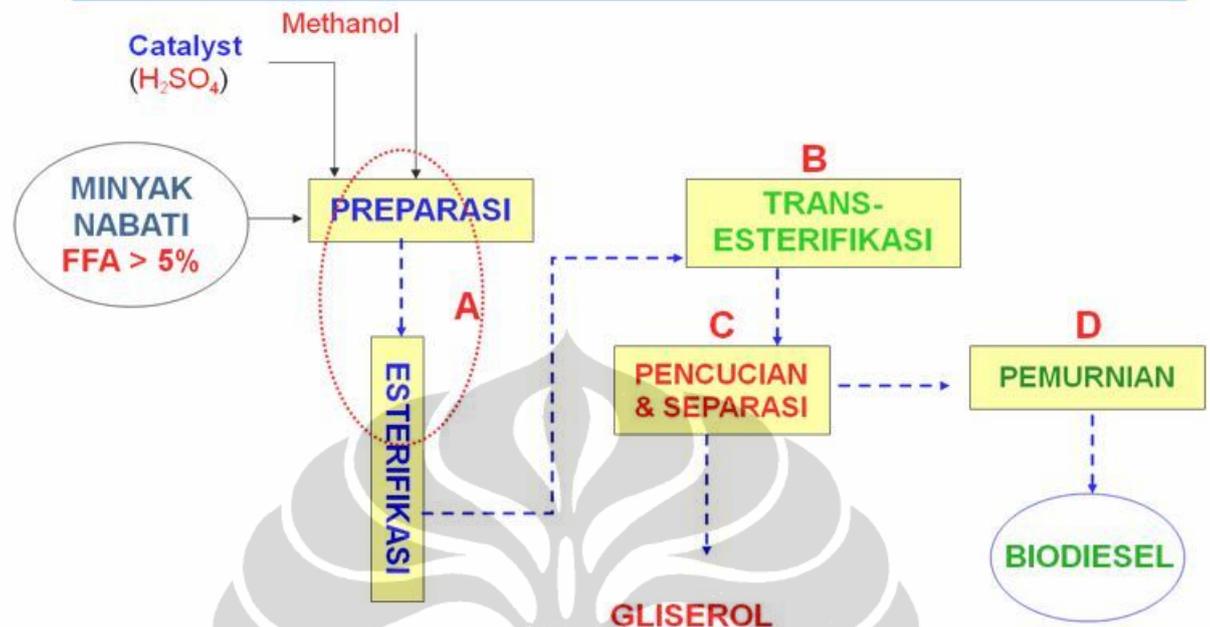
Proses Pembuatan Biodiesel dari Minyak Jatropha

1. Apabila FFA bahan baku < 5% (Melalui proses Trans-esterifikasi)



1. Buat larutan katalis NaOH dalam methanol dengan konsentrasi 1% (b/v)
2. Tambahkan larutan NO. 1 tersebut pada sejumlah minyak jarak dengan perbandingan (1:1)
3. Lakukan proses refluks selama 1 jam pada temperature 65-70⁰C (proses refluks tertutup dengan menggunakan pendingin air)
4. Setelah proses refluks pindahkan campuran pada corong pisah, tambahkan air panas untuk melakukan pencucian, buang lapisan bawah (air + gliserol). Lakukan pencucian beberapa kali dengan air panas hingga didapatkan biodiesel yang jernih.
5. Biodiesel didinginkan/didiamkan, kemudian saring dengan menggunakan kertas saring berlapis untuk menghilangkan sisa-sisa pengotor/ gliserol.
6. Lakukan proses dryng pada suhu $\pm 105^{\circ}\text{C}$ untuk menghilangkan sisa-sisa air.

2. Apabila FFA bahan baku > 5% (Melalui 2 tahapan proses : Esterifikasi dilanjutkan Transesterifikasi)



TAHAP I : Reaksi Esterifikasi

1. Buat larutan katalis asam H₂SO₄(p) dalam larutan methanol dengan konsentrasi 1 % (v/v)
2. Campurkan larutan No 1 pada sejumlah minyak jarak dengan perbandingan 1 :1 (v/v)
3. Lakukan proses refluks selama 3 jam pada temperature 65-700C (proses refluks tertutup dengan menggunakan pendingin air)
4. Setelah proses refluks pindahkan campuran pada corong pisah, tambahkan air panas untuk melakukan pencucian, buang lapisan bawah (air +sisa asam+ gliserol). Lakukan pencucian beberapa kali dengan air panas hingga jernih.
5. Lakukan proses drying pada suhu ± 105⁰C untuk menghilangkan sisa-sisa air
6. Lakukan analisa FFA, untuk mengetahui apakah FFA sudah turun, jika FFA <5% lanjut ke tahap berikutnya.

TAHAP II : Reaksi Transesterifikasi

1. Lakukan proses transesterifikasi seperti pada poin A, gunakan minyak jarak yang telah diproses pada tahap I.

LAMPIRAN B

Prosedur untuk Proses Hidrogenasi Parsial

Dipastikan koneksi gas hidrogen dan gas nitrogen ke tubing (pipa) inlet reaktor terpasang, dan pastikan koneksi outlet (purgings) terpasang ke exhaust. Dilakukan tes kebocoran dan pastikan koneksi listrik dan thermocouple terpasang

Ditimbang katalis sebanyak 3 gram, diukur biodiesel Jarak 300 mL di gelas ukur.

Dimasukkan sampel biodiesel tersebut ke dalam reaktor hidrogenasi. Dimasukkan katalis ke dalam keranjang katalis yang melekat pada as pengaduk dan tutup reaktor dengan mengencangkan baut-baut.

Di *flushing* dengan gas nitrogen 2 bar ke dalam reaktor 1-2 kali. setelah *flushing*, reaktor diisi gas nitrogen 2 bar.

Diputar pengaduk pada 100 RPM, dan mulai nyalakan pemanas sehingga suhu reaktor menjadi 120°C. Setelah suhu yang diset tercapai, diatur pengaduk pada 1000 RPM

Dikeluarkan gas nitrogen, lalu dimasukkan gas hidrogen ke dalam reaktor sampai tekanan 2-6 bar (tergantung target bilangan Iod akhir). Dinyalakan stopwatch sampai dengan waktu reaksi selama min. 2 jam

Setelah mencapai waktu 2 jam, lalu didinginkan suhunya sampai 60 °C, gas hidrogen dikeluarkan lalu diambil sampel dengan menggunakan alat vacum

Difilter dengan kertas saring dan dimasukkan dalam botol sampel serta diberi label.

Karakterisasi stabilitas oksidasi, CFPP, viskositas, densitas, *cetane number* (CN), *iodin number* (IN).

LAMPIRAN C

1. Tahapan Optimasi Proses Hidrogenasi

- a. Penentuan komposisi FAME biodiesel *Jatropha* menggunakan metode analisa *Gas Chromagraphy*. Fokus diberikan pada kandungan (% , berat/berat) FAME linolenat, linoleat dan oleat.
- b. Gunakan persamaan (1) untuk menentukan nilai stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha* berdasarkan data kandungan FAME linolenat dan linoleat.
- c. Gunakan persamaan (5) untuk menentukan nilai CFPP berdasarkan data kandungan FAME palmitat.

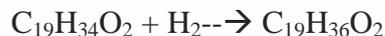
Jika stabilitas oksidasi dan CFPP dari biodiesel belum mencapai target (min. 10 jam dan 0-5°C), maka dilanjutkan dengan tahapan berikut:

- d. Gunakan persamaan (1) untuk menentukan nilai kandungan total FAME linolenat dan linoleat, jika nilai stabilitas oksidasi adalah 10 jam.
- e. Gunakan persamaan (5) untuk menentukan kandungan FAME palmitat, jika nilai CFPP adalah berkisar 0-5°C.

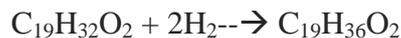
Berdasarkan data kandungan FAME linolenat dan linoleat dari biodiesel *Jatropha* dan hasil perhitungan kandungan FAME linolenat dan linoleat (d & e) maka dapat diperoleh target penurunan kandungan FAME linolenat dan linoleat. Data penurunan kandungan FAME tersebut selanjutnya menentukan berikut ini:

- f. Tekanan hidrogen yang diperlukan dalam proses modifikasi komposisi FAME dengan hidrogenasi parsial. Ada dua persamaan reaksi yang berlaku yaitu:

- Reaksi hidrogenasi parsial FAME Linoleat menjadi FAME Oleat:



- Reaksi hidrogenasi parsial FAME Linolenat menjadi FAME Oleat:



Untuk menghitung tekanan gas hidrogen, digunakan persamaan gas ideal:

- $P = (n.R.T)/V$ dan berlaku nilai berikut R: 0,082 L.atm/(K.mol)

Dalam menghitung tekanan gas hidrogen, nilai-nilai berikut merupakan konstanta, yaitu: volume reaktor (1000 mL), volume sampel biodiesel (300 mL) dan temperatur reaksi (120°C).

2. Perhitungan Tekanan Hidrogen

Kondisi reaksi hidrogenasi parsial dari biodiesel *Jatropha* dapat diprediksi melalui perhitungan. Kondisi reaksi yang terpenting adalah tekanan atau jumlah gas hidrogen yang diperlukan agar biodiesel *Jatropha* dapat memiliki stabilitas oksidasi sesuai target yang diinginkan. Data-data yang diperlukan dalam perhitungan adalah sebagai berikut:

1. Volume reaktor
2. Berat sampel biodiesel
3. Komposisi asam lemak methyl ester biodiesel
4. Temperatur reaksi
5. Target penurunan komposisi FAME Linolenat dan Linoleat

Tahapan perhitungan tekanan gas hidrogen adalah sebagai berikut:

g. Inventarisasi data yang diketahui sebagai berikut:

- Volume reaktor (V_1)= 1000 mL = 1 L
- Volume sampel biodiesel (V_2)= 300 mL = 0,3 L = 255 gram ($\rho_{\text{biodiesel}} = 0,85 \text{ Kg/L}$)
- Volume gas hidrogen dalam reaktor (V_3) = $V_1 - V_2 = 700 \text{ mL} = 0,7 \text{ L}$
- Temperatur reaksi hidrogenasi telah ditetapkan sebesar $120^\circ\text{C} = 393 \text{ K}$
- Konstanta gas (R)= $0,082 \text{ L.atm/(K.mol)}$
- Berat Molekul (MW) Linoleat= 294,48 gram/mol & MW Linolenat= 292,48 gram/mol
- Kandungan FAME Linoleat dan Linolenat sampel biodiesel *Jatropha* yang digunakan dalam penelitian adalah 33,33% dan 0,14% wt/wt

h. Membuat asumsi bahwa reaksi hidrogenasi parsial berlangsung ideal atau sesuai target, dimana FAME Linolenat berubah 100% menjadi FAME Oleat. Hal ini karena kandungan FAME linolenat sangat kecil dalam biodiesel *Jatropha* ($\lll 1\% \text{ wt/wt}$) dan waktu reaksi hidrogenasi selama > 2 jam sangat cukup untuk mengkonversi FAME Linolenat sebesar 100%. Sedangkan FAME Linolenat yang kandungannya cukup tinggi dalam biodiesel *Jatropha* ($>30\% \text{ wt/wt}$) tidak akan terkonversi 100% menjadi FAME Oleat. Besar konversi FAME Linoleat tergantung jumlah atau tekanan gas hidrogen dalam reaktor.

i. Menetapkan target kandungan FAME Linoleat dan Linolenat dari biodiesel *Jatropha* setelah hidrogenasi parsial. Target kandungan FAME Linoleat dan

Linolenat telah dirancang agar stabilitas oksidasi biodiesel *Jatropha* memenuhi standar internasional yaitu WWFC 2009 (min. 10 jam) dan EN 14214 (min. 6 jam). Berdasarkan persamaan (1), target kandungan maksimum FAME Linoleat dan Linolenat yang diperlukan untuk memenuhi WWFC 2009 dan EN 14214 adalah sebagai berikut:

Linoleat + Linolenat (% b/b atau wt/wt)	
Stabilitas Oksidasi Min. 10 jam	Stabilitas Oksidasi Min. 6 jam
Maks. 14,29	Maks. 22,68

j. Menghitung tekanan hidrogen yang diperlukan dalam hidrogenasi parsial.

- Reaksi hidrogenasi parsial FAME Linoleat menjadi FAME Oleat:

$$C_{19}H_{34}O_2 + H_2 \rightarrow C_{19}H_{36}O_2$$
- Reaksi hidrogenasi parsial FAME Linolenat menjadi FAME Oleat:

$$C_{19}H_{32}O_2 + 2H_2 \rightarrow C_{19}H_{36}O_2$$

Kandungan FAME Linolenat adalah sangat kecil (0,14% wt/wt) dan pada akhir reaksi menjadi 0 karena terkonversi semua menjadi FAME Oleat sehingga kandungan akhir FAME Linoleat dan Linolenat dianggap sama dengan kandungan FAME Linoleat saja, dan berlaku sebagai berikut:

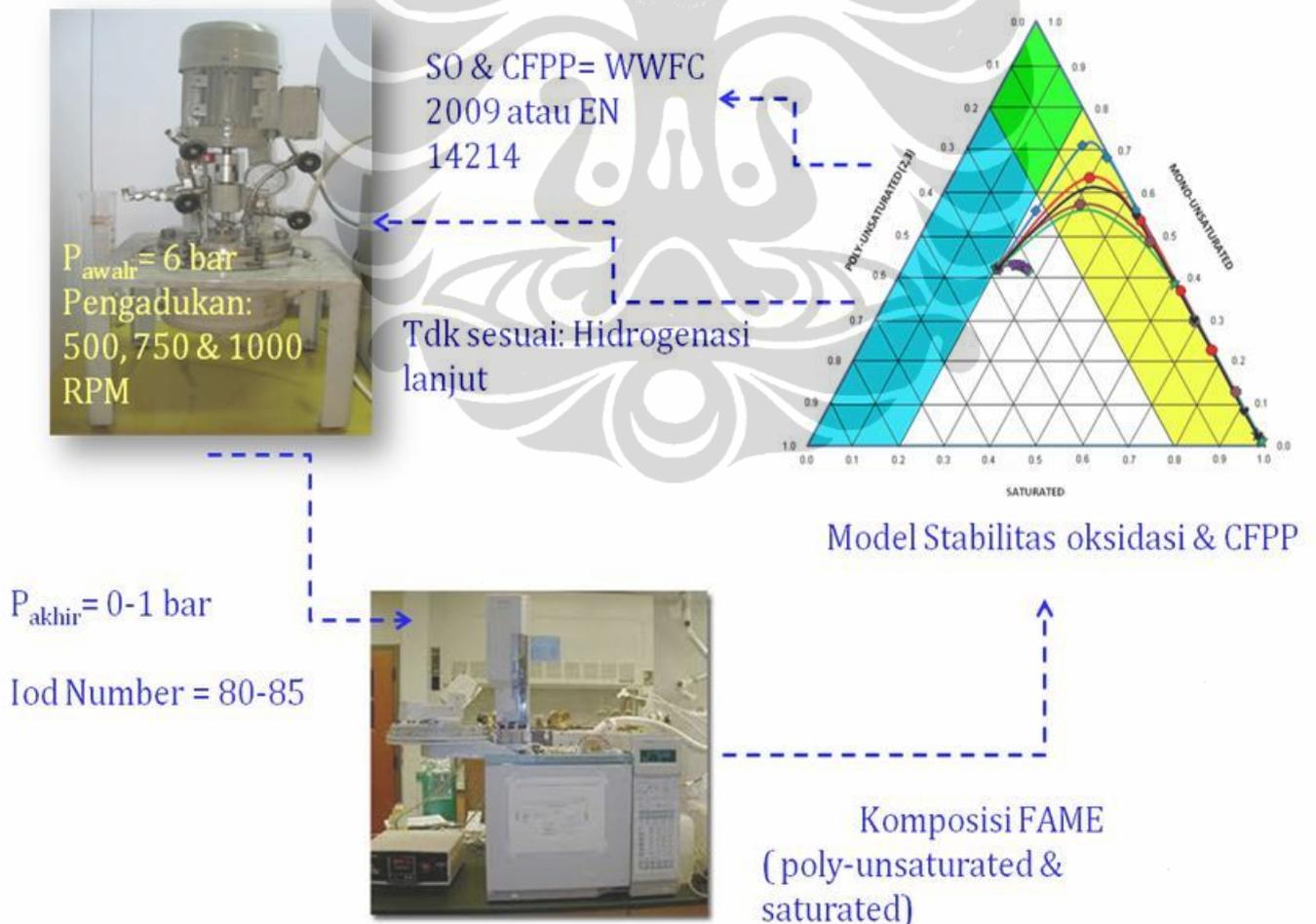
- Penurunan kandungan FAME Linoleat dan Linolenat untuk memenuhi WWFC 2009 adalah masing-masing 19,04% dan 0,14%.
- Penurunan kandungan FAME Linoleat dan Linolenat untuk memenuhi EN 14214 adalah masing-masing 10,65% dan 0,14%.
- Penurunan 19,04% dan 10,65% wt/wt FAME Linoleat identik dengan penurunan sebesar 48,55 gram dan 27,16 gram dari berat total sampel sebesar 255 gram. Penurunan FAME Linoleat tersebut identik dengan 0,165 mol dan 0,092 mol
- Penurunan 0,14% FAME Linolenat identik dengan penurunan sebesar 0,357 gram = 0,0012 mol
- Berdasarkan persamaan reaksi hidrogenasi parsial tersebut diatas, jumlah gas hidrogen yang diperlukan untuk menurunkan kandungan FAME Linoleat dan Linolenat adalah sebagai berikut:
 - $(0,165 + 2 \times 0,0012) = 0,1674$ mol H_2 (WWFC 2009)
 - $(0,092 + 2 \times 0,0012) = 0,0944$ mol H_2 (EN 14214)
- Jumlah atau tekanan gas Hidrogen yang diperlukan untuk hidrogenasi parsial adalah sebagai berikut:

- $P = (n.R.T)/V = (0,1674 \times 0,082 \times 393)/0,7 \cong 8 \text{ atm}$ (WWFC 2009)
- $P = (n.R.T)/V = (0,0944 \times 0,082 \times 393)/0,7 \cong 4 \text{ atm}$ (EN 14214 2009)

Hasil perhitungan menunjukkan bahwa untuk memperoleh biodiesel *Jatropha* dengan stabilitas oksidasi yang memenuhi standar EN 14214 dan WWFC 2009 maka diperlukan proses hidrogenasi parsial dengan tekanan gas hidrogen sebesar masing-masing 4 dan 8 atm. Hidrogenasi dilakukan pada tekanan anatar 4 s/d 8 bar dan dengan variasi kecepatan pengadukan (500, 750 dan 1000 RPM).

Biodiesel yang memenuhi standar EN 14214 diperoleh pada tekanan hidrogen 3 bar dan pengadukan 1000 RPM, sedangkan untuk memenuhi standar WWFC 2009 diperoleh pada tekanan 6 bar dan kecepatan pengadukan 1000 RPM. Temperatur reaksi yang diperlukan untuk kedua nya adalah 120°C.

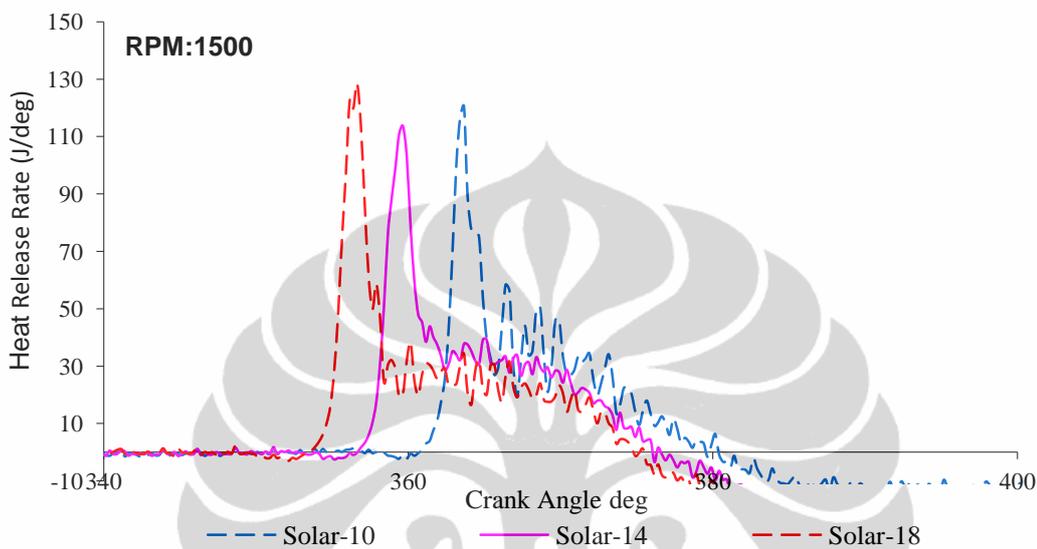
3. Skema Optimasi Hidrogenasi



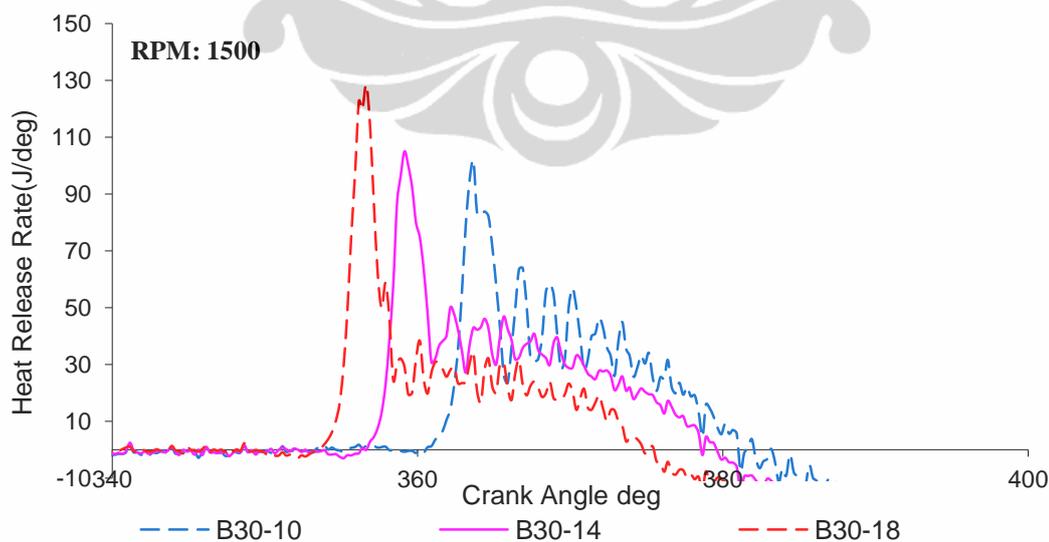
LAMPIRAN D

Laju Pelepasan Panas (*Heat Release Rate, HRR*) Solar, Biodiesel Dengan dan Tanpa Hidrogenasi

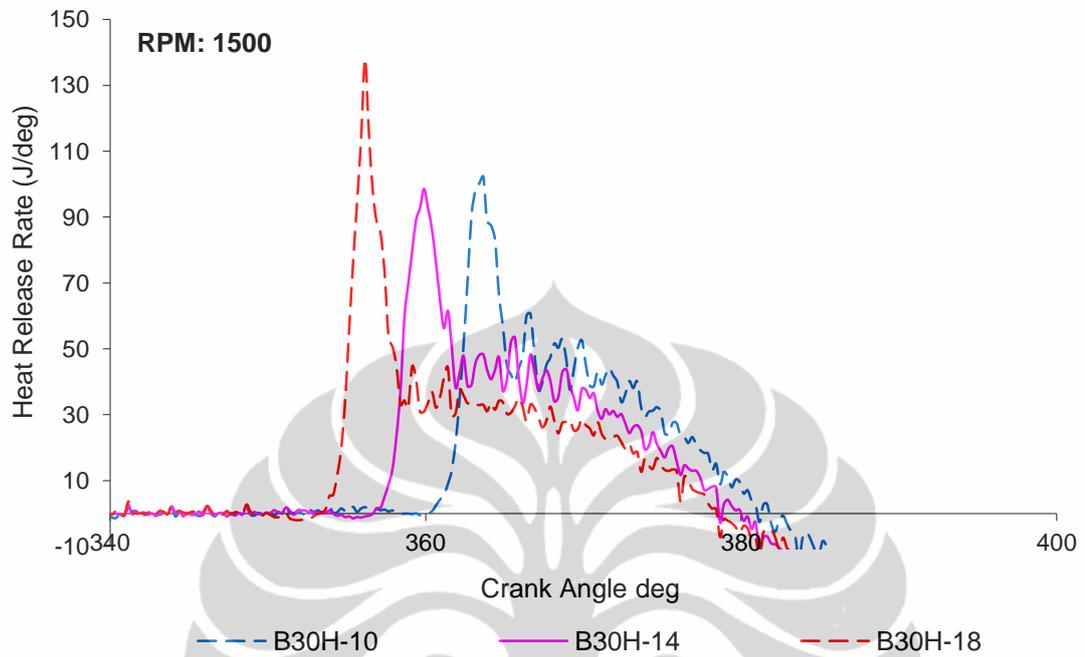
1. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) Solar dengan Variasi Waktu Injeksi



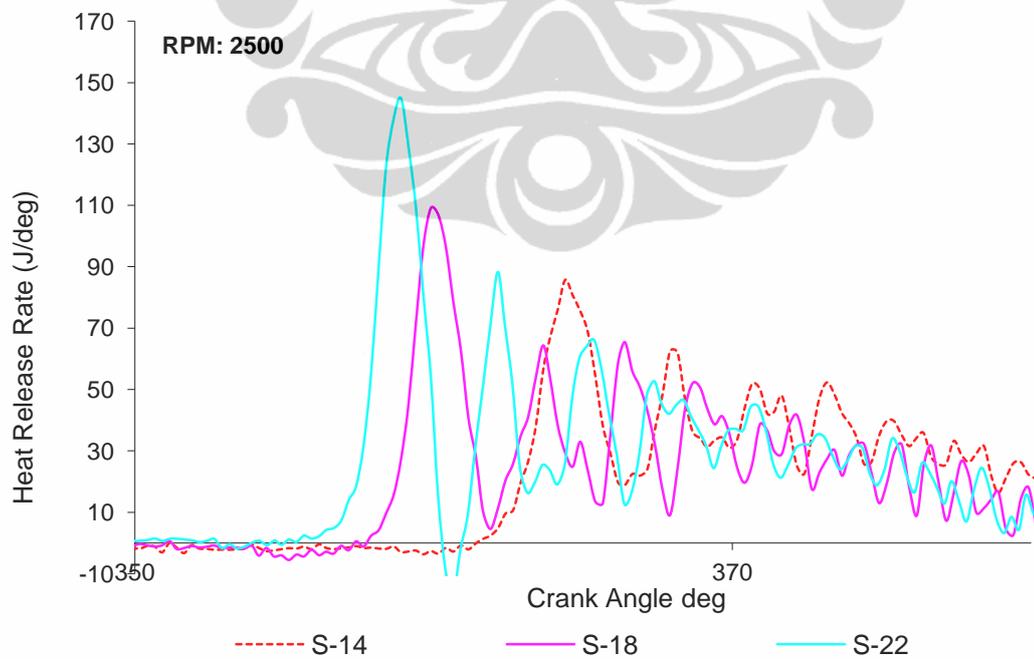
2. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) B30 tanpa Hidrogenasi dengan Variasi Waktu Injeksi



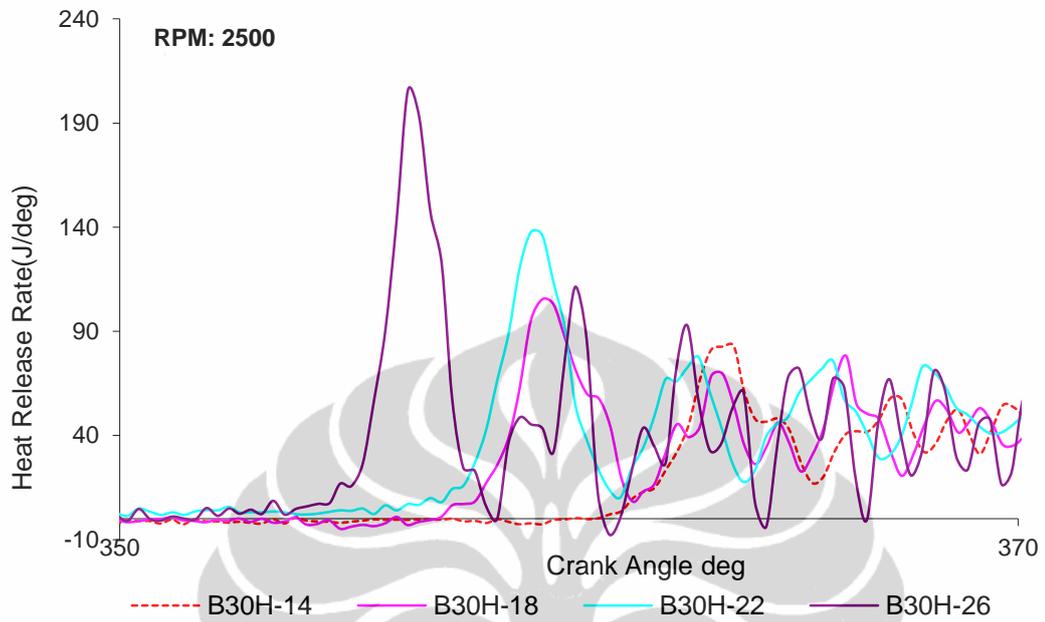
3. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) B30 dengan Hidrogenasi dan Variasi Waktu Injeksi



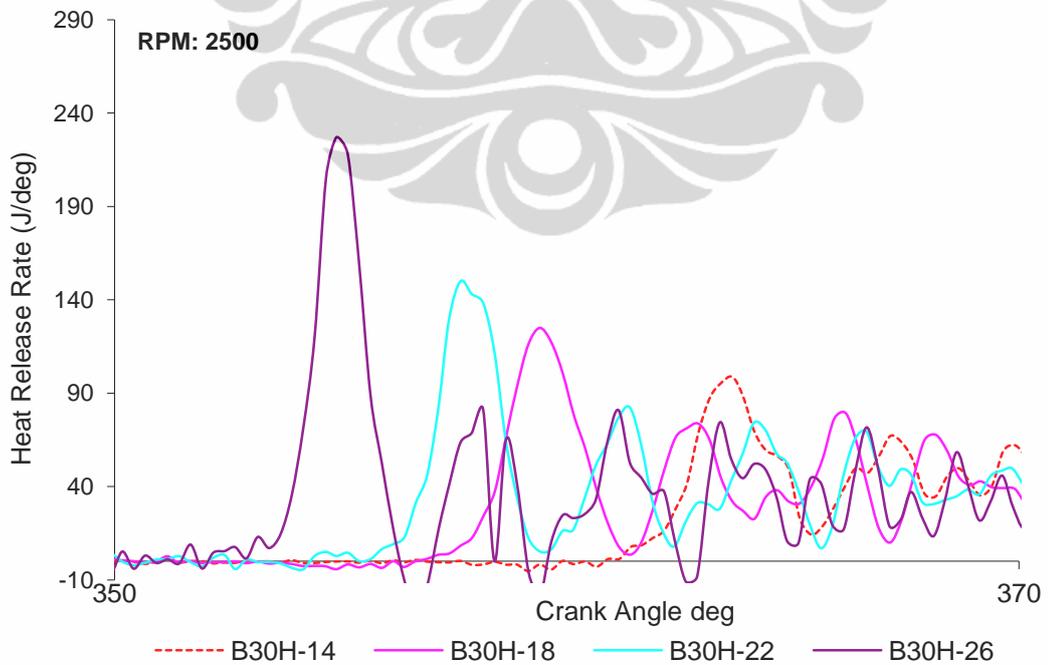
4. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) Solar dengan Variasi Waktu Injeksi



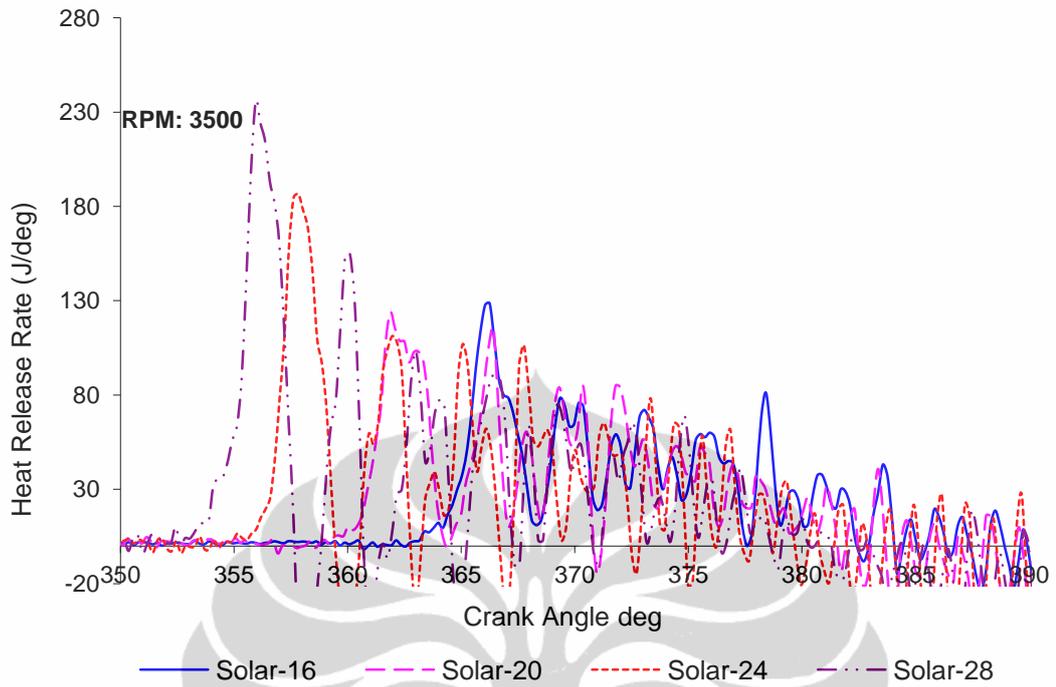
5. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) B30 tanpa Hidrogenasi dengan Variasi Waktu Injeksi



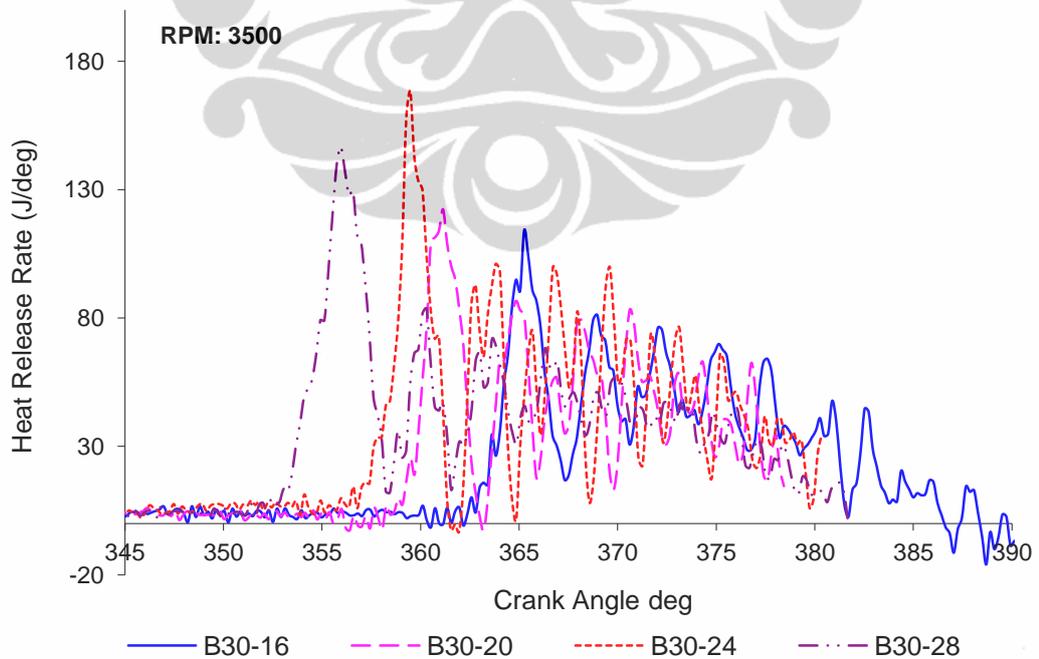
6. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) B30 dengan Hidrogenasi dan Variasi Waktu Injeksi



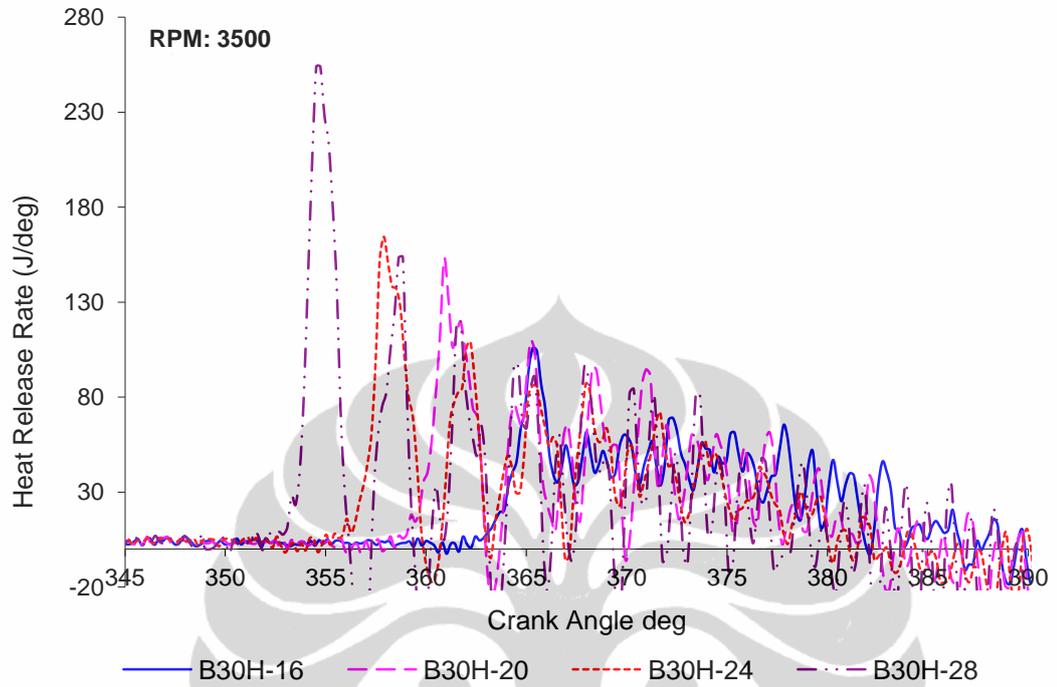
7. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) Solar dan Variasi Waktu Injeksi



8. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) B-30 tanpa Hidrogenasi dan Variasi Waktu Injeksi



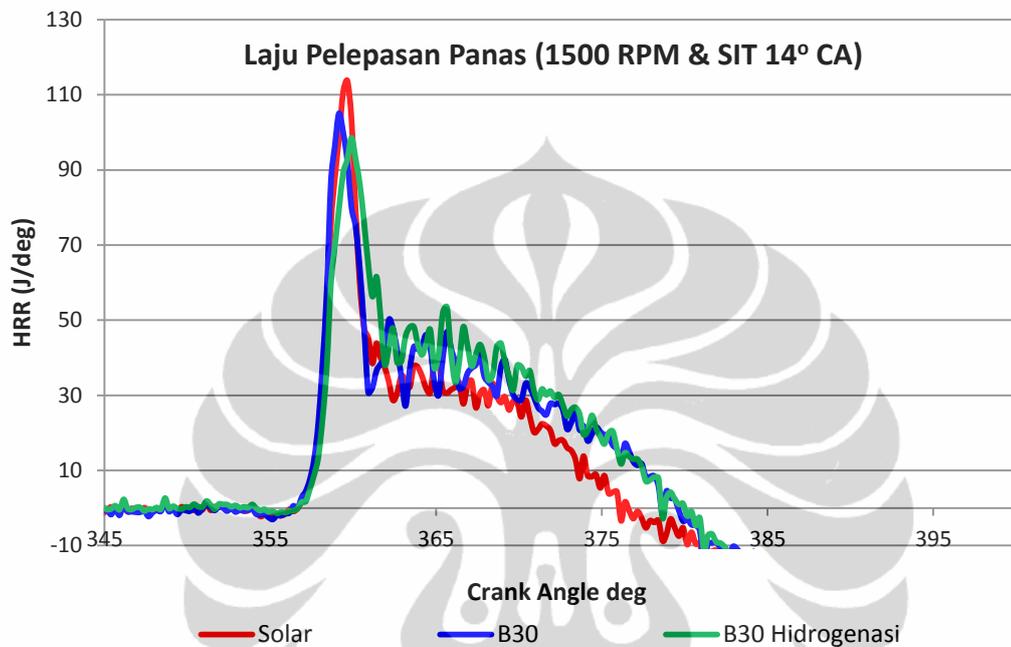
9. Hasil Pengukuran *Heat Release Rate* (HRR) B-30 dengan Hidrogenasi dan Variasi Waktu Injeksi



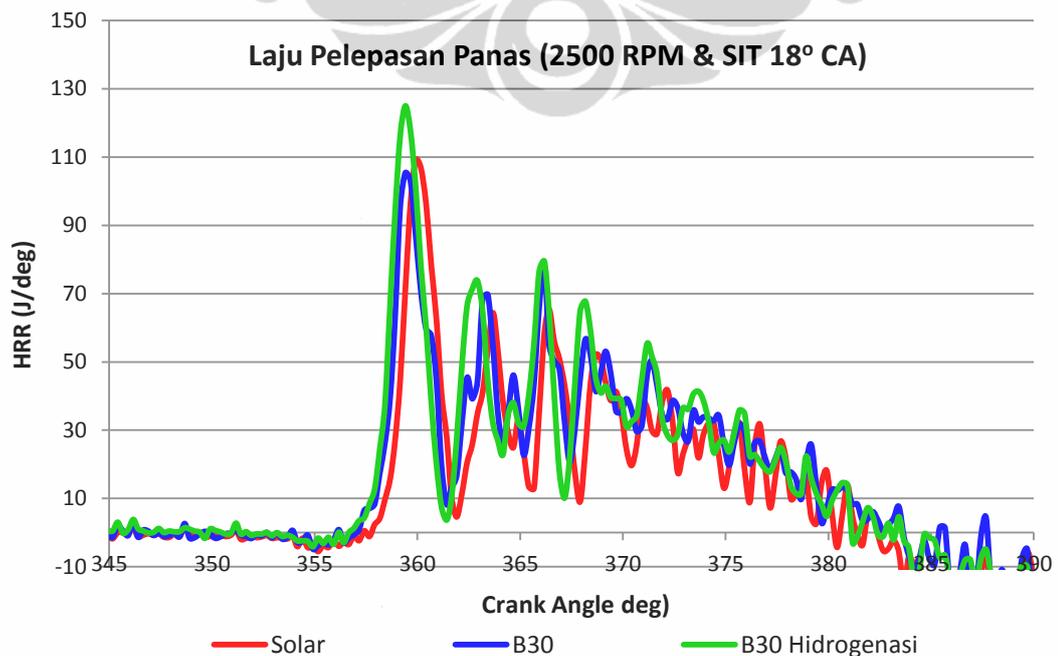
LAMPIRAN E

Perbandingan Laju Pelepasan Panas (*HRR*) Bahan Bakar Pada Kondisi Optimum

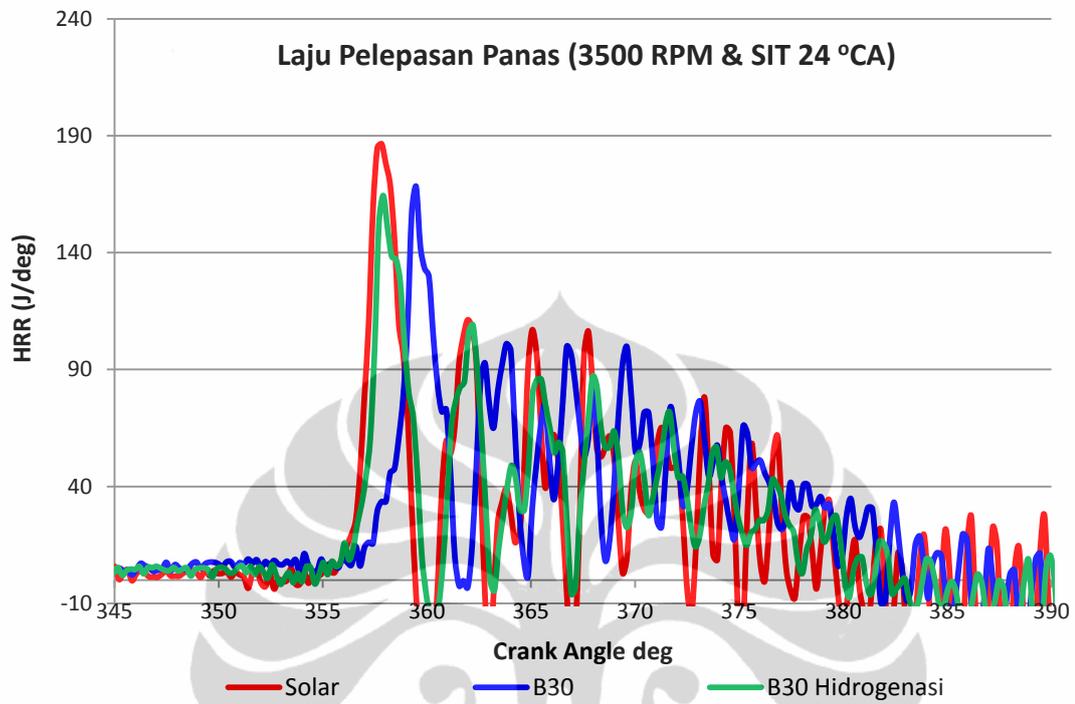
1. Perbandingan Laju Pelepasan Panas (*Heat Release Rate*, *HRR*) Solar, B-30 dengan dan tanpa Hidrogenasi pada 1500 RPM dan SIT: 14°C



2. Perbandingan Laju Pelepasan Panas (*Heat Release Rate*, *HRR*) Solar, B-30 dengan dan tanpa Hidrogenasi pada 2500 RPM dan SIT: 18°C



3. Perbandingan Laju Pelepasan Panas (*Heat Release Rate*, HRR) Solar, B-30 dengan dan tanpa Hidrogenasi pada 3500 RPM dan SIT: 24°C



LAMPIRAN F

Data Perhitungan LCA Untuk Proses Pembuatan Biodiesel

1. Energi input & output pada proses pembuatan biodiesel Sawit (PME) (Pleanjai dkk., 2009)

Life cycle biodiesel production	Per ton PME	MJ/kg PME
Input		
<i>Oil palm plantation</i>		
N-fertilizer (kg)	54.01	3.10
P ₂ O ₅ -fertilizer (kg)	0.35	0.0024
K ₂ O-fertilizer (kg)	99.90	0.68
Glyphosate (kg)	1.94	0.52
Paraquat (kg)	0.69	0.18
Seed (kg)	67.77	0.07
Diesel used (for transport FFB) (kg)	69.16	2.89
(a) Sub-total		7.45
<i>Crude palm oil extraction</i>		
Electricity (MJ)	22.58	0.02
Diesel used (for starting turbine) (kg)	5.25	0.22
(b) Sub-total		0.24
<i>Palm oil refining</i>		
Electricity (MJ)	12.20	0.01
Diesel used (for transport RPO) (kg)	49.16	2.06
(c) Sub-total		2.07
<i>Biodiesel production</i>		
MeOH (kg)	180.00	5.45
NaOH (100%) (kg)	10.00	0.18
Electricity (MJ)	297.00	0.30
Diesel used (for transport PME) (kg)	1.23	0.05
(d) Sub-total		5.98
Total (a + b + c + d)		15.75
Output		
Palm methyl ester (PME) (kg)	1000.00	38.07
Glycerol (kg)	180.00	3.42
Palm kernel (kg)	374.38	6.36
Shell (kg)	457.58	8.45
Total		56.30

2. Energi yang diperlukan pada proses pembuatan biodiesel Jatropha (pengairan lahan berasal dari air hujan) (Kumar dkk, 2009)

Stages	Rain-fed			
	Allocation			
	With out	Mass	Energy	Market value
Farming	15098	1646	3225	11834
Seeds transport	95	29	41	86
Oil Extraction	5054	1557	2172	4616
Oil transport	126	113	117	122
Biodiesel production	7164	6442	6652	6930
Biodiesel transport	63	63	63	63

3. Energi yang diperlukan pada tahapan pembuatan Hidrogen (H₂) melalui NGSR (*Natural Gas Steam Reforming*) (Cetinkaya dkk., 2012)

Process	Energy equivalent [kJ/kg H ₂]	CO ₂ equivalent emissions [g CO ₂ -e/kg H ₂]
Construction and decommissioning of the plant	159,600	2972.00
Natural gas production and transport	4150	52.84
Electricity generation (steam export excluded)	1910	273.42
Operation		8595.02
Total	165,660	11,893.28