



**PEMODELAN REAKSI ESTERIFIKASI  
DALAM SINTESIS BIODIESEL  
BERBASIS CAMPURAN MINYAK NON-PANGAN  
SECARA KONTINYU DENGAN *REACTIVE  
DISTILLATION*  
MENGUNAKAN KATALIS TIMAH (II) KLORIDA**

Skripsi

diajukan sebagai salah satu persyaratan untuk memperoleh gelar Sarjana

Program Studi Teknik Kimia

Oleh  
Brylian Rizky Pratama NIM.5213412042  
UNNES  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

**TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNIK  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG  
2016**

**PERSETUJUAN PEMBIMBING**

Nama : Dani Prasetya NIM : 5213412037

Nama : Brylian Rizky Pratama NIM : 5213412042

Program Studi : S-1 Teknik Kimia

Judul Skripsi: PEMODELAN REAKSI ESTERIFIKASI DALAM SINTESIS  
BIODIESEL BERBASIS CAMPURAN MINYAK NON-PANGAN  
SECARA KONTINYU DENGAN *REACTIVE DISTILLATION*  
MENGUNAKAN KATALIS TIMAH (II) KLORIDA

Skripsi ini telah disetujui oleh pembimbing untuk diajukan ke sidang panitia ujian skripsi Program Studi S-1 Teknik Kimia FT. UNNES

Semarang, 18 Juli 2016

Pembimbing,



Dr. Ratna Dewi Kusumaningtyas, S.T., M.T.

NIP. 197603112000122001

UNNES  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

**PENGESAHAN**

Skripsi dengan judul *Pemodelan Reaksi Esterifikasi dalam Sintesis Biodiesel Berbasis Campuran Minyak Non-pangan Secara Kontinyu dengan Reactive Distillation Menggunakan Katalis Timah (II) Klorida* telah dipertahankan di depan sidang Panitia Ujian Skripsi Fakultas Teknik UNNES pada tanggal 29 bulan Juli tahun 2016.

Oleh

Nama : Dani Prasetya NIM : 5213412037

Nama : Brylian Rizky Pratama NIM : 5213412042

Program Studi : S-1 Teknik Kimia

Panitia

Ketua Panitia



Dr. Wara Dyah Pita Rengga, S.T., M.T.

NIP. 197405191999032001


Sekretaris



Dr. Megawati, S.T., M.T.

NIP. 197211062006042001

Penguji I



Prima Astuti H., S.T., M.T.

NIP. 197203252000032001

Penguji II



Dr. Wara Dyah P. R., S.T., M.T.

NIP. 197405191999032001

Pembimbing



Dr. Ratna Dewi K., S.T., M.T.

NIP. 197603112000122001

Mengetahui:

Dekan Fakultas Teknik



Dr. Nur Qudus M.T.

NIP. 196911301994031001

## PERNYATAAN KEASLIAN

Dengan ini saya menyatakan bahwa :

1. Skripsi ini, adalah asli dan belum pernah diajukan untuk mendapatkan gelar akademik (sarjana, magister, dan/atau doktor), baik di Universitas Negeri Semarang (UNNES) maupun di perguruan tinggi lain.
2. Karya tulis ini adalah murni gagasan, rumusan, dan penelitian saya sendiri, tanpa bantuan pihak lain kecuali arahan Pembimbing dan masukkan Tim Penguji.
3. Dalam karya tulis ini tidak terdapat karya atau pendapat yang telah ditulis atau dipublikasikan orang lain, kecuali secara tertulis dengan jelas dicantumkan sebagai acuan dalam naskah dengan disebutkan nama pengarang dan dicantumkan dalam daftar pustaka.
4. Pernyataan ini saya buat dengan sesungguhnya dan apabila di kemudian hari terdapat penyimpangan dan ketidakbenaran dalam pernyataan ini, maka saya bersedia menerima sanksi akademik berupa pencabutan gelar yang telah diperoleh karena karya ini, serta sanksi lainnya sesuai dengan norma yang berlaku di perguruan tinggi ini.

Semarang, 29 Juli 2016

yang membuat pernyataan,



Brylian Rizky Pratama  
NIM. 5213412042

## **MOTTO DAN PERSEMBAHAN**

### **MOTTO**

“Allah akan meninggikan orang-orang yang beriman di antaramu dan orang-orang yang diberi ilmu pengetahuan beberapa derajat (Q.s. Al- Mujadalah : 11)”.



### **PERSEMBAHAN**

1. Allah SWT.
2. Ayah dan ibu kami
3. Dosen-dosen kami
4. Adik-adik kami
5. Teman seperjuangan kami
6. Sahabat-sahabat kami
7. Almamater kami

**UNNES**  
UNIVERSITAS NEGERI SEMARANG

## ABSTRAK

Biodiesel merupakan sumber energi alternatif yang menjanjikan sebagai pengganti bahan bakar fosil khususnya solar karena memegang karakteristik berkelanjutan, kinerja tinggi, dan keuntungan lingkungan. Biodiesel bisa didapatkan dari campuran minyak non-pangan yang mengandung *free fatty acid* tinggi yang proses awalnya dilakukan reaksi esterifikasi pada *reactive distillation*. *Reactive Distillation* merupakan penerapan proses dari teknologi terkini yang menggabungkan proses reaksi dan proses pemisahan pada satu unit kolom. Pemilihan model yang tepat dalam simulasi bermanfaat dalam perancangan alat proses untuk *scale up*, untuk memprediksi kinerja alat pada skala industri, serta untuk mengoptimasi proses sehingga berjalan lebih efisien.

Reaksi esterifikasi digunakan untuk menurunkan kadar *free fatty acid* agar tidak terjadi reaksi penyabunan dalam pembentukan biodiesel pada proses transesterifikasi. Proses eksperimen pada reaksi esterifikasi dilakukan menggunakan kolom *reactive distillation* yang dijalankan pada suhu 40°C, 50°C, dan 60°C. Katalis yang digunakan dalam reaksi ini adalah timah (II) klorida. Variasi konsentrasi katalis timah (II) klorida yang dipelajari adalah pada konsentrasi 1%, 3%, 5%, 7%, dan 9% b/b minyak. Pendekatan model yang digunakan adalah model *equilibrium based* yang diaplikasikan dalam simulasi dengan menggunakan Aspen Plus (V8.8). Proses simulasi dilakukan pada kolom RADFRAC dan menggunakan UNIQUAC sebagai model termodinamika. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh tiap-tiap variabel terhadap konversi *free fatty acid* dan membandingkan hasil simulasi dengan data eksperimen untuk mengevaluasi model yang dipilih dalam simulasi.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa konversi *free fatty acid* akan meningkat seiring dengan kenaikan suhu dan konsentrasi katalis di dalam reaktan. Walaupun demikian, jika telah tercapai konsentrasi katalis yang optimum, penambahan konsentrasi katalis justru akan menurunkan konversi *free fatty acid*. Kondisi optimum pada penelitian ini diperoleh pada suhu 60°C dengan konsentrasi katalis 5%. Pada kondisi tersebut dihasilkan konversi *free fatty acid* sebesar 78,3%. Pada proses simulasi, nilai konversi *free fatty acid* yang dihasilkan sebesar 75,8%. Hasil *sensitivity analysis* menunjukkan bahwa kenaikan jumlah rasio metanol terhadap campuran minyak non-pangan akan meningkatkan nilai konversi FFA yang dihasilkan.

Kata kunci: Esterifikasi, Biodiesel, Minyak Non-Pangan, *Reactive Distillation*, Aspen Plus (V8.8)



## KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kepada Allah SWT atas rahmat dan hidayah-Nya sehingga penulis mampu menyelesaikan Skripsi ini dengan Judul **“Pemodelan Reaksi Esterifikasi dalam Sintesis Biodiesel Berbasis Campuran Minyak Non-Pangan secara Kontinyu dengan *Reactive Distillation* Menggunakan Katalis Timah (II) Klorida”** sesuai waktu yang ditentukan. Skripsi ini disusun sebagai salah satu syarat untuk menyelesaikan pendidikan Program Strata I Teknik Kimia pada Universitas Negeri Semarang.

Penyusunan skripsi ini tidak lepas dari dukungan orang-orang disekitar kami, sehingga kami ingin mengucapkan terima kasih kepada:

1. Orang tua dan saudara/saudari, beserta keluarga lainnya yang telah memberi dukungan baik moril dan materil, serta doa yang tulus.
2. Dr. Wara Dyah Pita Rengga, S.T., M.T., selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia sekaligus dosen penguji atas arahan serta koreksi dalam penyusunan Skripsi.
3. Dr. Ratna Dewi Kusumaningtyas, S.T., M.T., selaku Dosen Pembimbing Skripsi atas arahan dan motivasinya.
4. Prima Astuti Handayani, S.T., M.T., selaku dosen penguji yang telah memberikan arahan dan koreksi dalam melaksanakan penelitian dan menyusun Skripsi.
5. Segenap kawan seperjuangan Teknik Kimia Unnes angkatan 2012.
6. Semua pihak yang telah membantu dalam pelaksanaan dan penyusunan skripsi ini.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan skripsi ini masih jauh dari kesempurnaan, maka dari itu penulis mengharapkan saran untuk menyempurnakannya. Penulis berharap skripsi ini dapat bermanfaat bagi penulis dan pembaca yang membutuhkan informasi mengenai masalah yang dibahas dalam skripsi ini, khususnya terkait bidang Teknik Kimia.

Semarang, Juli 2016

Penulis

## DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL .....	i
LEMBAR PERSETUJUAN PEMBIMBING .....	ii
LEMBAR PENGESAHAN .....	iii
LEMBAR KEASLIAN KARYA ILMIAH .....	iv
MOTTO DAN PERSEMBAHAN .....	v
ABSTRAK .....	vi
KATA PENGANTAR .....	vii
DAFTAR ISI .....	viii
DAFTAR TABEL .....	ix
DAFTAR GAMBAR .....	x
DAFTAR LAMPIRAN .....	xi
<b>BAB I : PENDAHULUAN</b> .....	<b>1</b>
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Rumusan Masalah .....	4
1.3 Tujuan .....	4
1.4 Manfaat .....	4
<b>BAB II : TINJAUAN PUSTAKA</b> .....	<b>6</b>
2.1 Minyak Jelantah .....	6
2.2 Minyak Jarak Pagar .....	6
2.3 Minyak Nyamplung .....	8
2.4 Biodiesel .....	10
2.5 Katalis .....	13
2.6 <i>Reactive Distillation</i> .....	15
2.7 <i>Pemodelan Reactive Distillation</i> .....	16
<b>BAB III : METODE PENELITIAN</b> .....	<b>20</b>
3.1 Tahap Penelitian .....	20
3.2 Lokasi Penelitian .....	20
3.3 Rancangan Variabel dan Optimasi .....	20
3.4 Bahan .....	20



3.5	Alat .....	22
3.6	Prosedur Kerja.....	23
BAB IV : HASIL DAN PEMBAHASAN .....		29
4.1	Hasil Analisa Bahan Baku .....	30
4.2	Hasil Eksperimen .....	32
4.3	Simulasi menggunakan ASPEN PLUS (V8.8) .....	37
BAB V : KESIMPULAN DAN SARAN .....		45
5.1	Kesimpulan .....	45
5.2	Saran.....	45
DAFTAR PUSTAKA .....		47
LAMPIRAN.....		52



## DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 <i>Reactive Equilibrium Stage</i> .....	17
Gambar 3.1 Rangkaian Alat <i>Reactive Distillation</i> .....	23
Gambar 3.2 Diagram Alir Proses Degumming Minyak Nyamplung .....	24
Gambar 3.3 Diagram Alir Reaksi Esterifikasi FFA pada Campuran Minyak Non-Pangan secara Kontinyu dengan <i>Reactive Distillation</i> Menggunakan Katalis Timah (II) Klorida.....	25
Gambar 3.4 Pemodelan dengan ASPEN PLUS V8.8 .....	27
Gambar 4.1 Kromatogram Hasil Uji GC-MS Campuran Minyak Non-Pangan....	32
Gambar 4.2 Hubungan Suhu terhadap % Konversi pada Konsentrasi Katalis 1%, 3% dan 5% b/b.....	33
Gambar 4.3 Hubungan Suhu terhadap % Konversi pada Konsentrasi Katalis 7% dan 9% b/b .....	34
Gambar 4.4 Hubungan Konsentrasi Katalis terhadap Konversi FFA Minyak Non-pangan pada Reaksi Esterifikasi dengan <i>Reactive</i> <i>Distillation</i> .....	36
Gambar 4.5 Rangkaian Kolom <i>Reactive Distillation</i> pada Esterifikasi FFA Menggunakan Metanol .....	39
Gambar 4.6 Profil Suhu pada Kolom <i>Reactive Distillation</i> .....	41
Gambar 4.7 Profil Tekanan pada Kolom <i>Reactive Distillation</i> .....	42
Gambar 4.8 Profil Laju Alir dalam Molar pada Kolom <i>Reactive Distillation</i> .....	43
Gambar 4.9 <i>Sensitivity Analysis</i> terhadap Rasio Jumlah Mol Metanol pada Simulasi Kolom <i>Reactive Distillation</i> .....	44

## DAFTAR TABEL

Tabel 1.1 Konsumsi Bahan Bakar Diesel Tahunan .....	1
Tabel 2.1 Komposisi Asam Lemak Minyak Jarak Pagar .....	7
Tabel 2.2 Kandungan Asam Lemak Minyak Nyamplung .....	9
Tabel 2.3 Standar Mutu Biodiesel Berdasar SNI .....	11
Tabel 3.1 Karakteristik dari Timah (II) Klorida .....	22
Tabel 3.2 Data Kinetika dan Termodinamika pada Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Timah (II) Klorida .....	28
Tabel 3.3 Parameter untuk Simulasi RD dengan Rasio Reaktan Stoikiometri.....	28
Tabel 4.1 Hasil Uji Kuantitatif Campuran Minyak Non-Pangan .....	31
Tabel 4.2 Komponen Feed dan Produk pada ASPEN PLUS (V8.8).....	40

**DAFTAR LAMPIRAN**

Lampiran 1 Hasil Analisa GC-MS Bahan Baku.....	52
Lampiran 2 Perhitungan Bilangan Asam.....	63
Lampiran 3 Perhitungan Keasaman .....	63
Lampiran 4 Perhitungan Konversi.....	64
Lampiran 5 Data Hasil Eksperimen .....	64



## BAB I

### PENDAHULUAN

#### 1.1 Latar Belakang

Kebutuhan BBM mengalami peningkatan sejalan dengan peningkatan kebutuhan masyarakat akan bahan bakar ini untuk kegiatan transportasi, aktivitas industri, PLTD, aktivitas rumah tangga dan sebagainya. Meningkatnya kebutuhan BBM tidak diimbangi dengan ketersediaan bahan baku yang terus menurun jumlahnya. Berdasarkan data *Automotive Diesel Oil*, konsumsi bahan bakar minyak di Indonesia sejak tahun 1995 telah melebihi produksi dalam negeri dan diperkirakan dalam kurun waktu 10–15 tahun lagi, cadangan minyak Indonesia akan habis. Perkiraan ini terbukti karena sering terjadi kelangkaan BBM di beberapa daerah di Indonesia. Hal ini juga dibuktikan dengan naiknya harga BBM di berbagai negara termasuk Indonesia (Said, dkk. 2010).

Tabel 1.1 Konsumsi Bahan Bakar Diesel Tahunan

Tahun	Jumlah (juta kL)
2006	11,9
2007	11,0
2008	12,2
2009	12,3
2010	12,4

(Sumber: Budiman, dkk., 2014)

Berdasarkan kebijakan energi nasional (Peraturan Presiden No.5 Tahun 2006) dalam rangka mengamankan pasokan energi di dalam negeri, elastisitas energi tahun 2006 sebesar 1,84 perlu diturunkan dengan sasaran tahun 2025 menjadi lebih kecil 1,0. Salah satu jenis energi yang ditargetkan dalam komposisi campuran energi di Indonesia adalah bahan bakar nabati (*biofuel*) dimana tahun 2025 sebesar 5% (Krisnamurthi, 2006). Peluang pengembangan bahan bakar

nabati yang layak dikembangkan ada 2 jenis, yaitu: biodiesel dan bioetanol. Biodiesel adalah bahan bakar substitusi solar/diesel yang berasal dari pengolahan minyak nabati, sedang bioetanol adalah bahan bakar substitusi bensin (*gasoline*) yang berasal dari pengolahan glukosa.

Dibandingkan dengan solar, biodiesel memiliki beberapa keunggulan, yaitu: aman, terbarukan, tidak beracun, dan *biodegradable*. Selain itu, biodiesel tidak mengandung sulfur dan memiliki kandungan pelumas yang baik. Meskipun memiliki perbedaan kimia, kedua bahan bakar memiliki sifat dan parameter kinerja yang mirip. Solar (*petroleum diesel*) memiliki keunggulan yang telah diketahui secara luas di masyarakat, tetapi bahan bakar ini memiliki kekurangan dikarenakan bersifat tidak terbarukan (*non renewable*) sehingga jumlahnya semakin sedikit. Jika dibandingkan dengan solar, biodiesel yang bersifat terbarukan (*renewable*) membawa beberapa manfaat tambahan untuk masyarakat yaitu emisi gas buang lebih rendah serta tidak adanya sulfur sehingga mengurangi pemanasan global (Kiss dkk., 2007). Biodiesel merupakan sumber energi alternatif yang menjanjikan untuk bahan bakar fosil karena memegang karakteristik berkelanjutan, kinerja tinggi, dan keuntungan lingkungan.

Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida yang terkandung dalam lemak hewan dan minyak tumbuhan dengan alkohol ringan dengan adanya katalis basa atau asam. Namun, proses transesterifikasi langsung tidak dapat diterapkan ketika minyak yang mengandung *free fatty acid* (FFA) tinggi digunakan untuk bahan baku. Pada reaksi transesterifikasi, kandungan FFA dalam bahan baku harus lebih rendah dari 1-2% untuk membatasi reaksi penyabunan yang mengkonsumsi katalis, mengurangi hasil biodiesel, dan menghambat pemisahan produk (Kusumaningtyas dkk., 2014). Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah campuran minyak non pangan yang terdiri atas minyak jelantah, jarak, dan nyamplung memiliki kadar FFA yang tinggi sehingga reaksi transesterifikasi tidak dapat langsung dijalankan dan harus dilakukan proses esterifikasi terlebih dahulu untuk menurunkan kadar FFA. Teknologi generasi pertama pembuatan biodiesel dilakukan secara *batch*. Proses ini memiliki kelemahan yaitu memakan waktu yang lama, proses pemisahan

panjang, membutuhkan banyak tenaga kerja, serta tidak ekonomis untuk kapasitas besar sehingga perlu diatasi dengan proses yang mengintegrasikan antara reaksi dan pemisahan dalam satu unit serta bersifat kontinyu. Salah satu alternatif yang diberikan adalah proses *reactive distillation*.

Penelitian ini mempelajari aplikasi *reactive distillation* (RD) untuk sintesis biodiesel melalui reaksi esterifikasi campuran minyak non pangan yang memiliki kadar FFA yang tinggi. Teknik ini dipilih karena keunggulan yang dimilikinya. Kiss dkk. (2007) menyatakan bahwa RD mengintegrasikan reaksi dan pemisahan dalam satu unit. Hal ini mengintensifkan perpindahan massa dan memungkinkan integrasi energi *in situ* dengan menyederhanakan proses *flowsheet* dan operasi. Selain itu, proses ini sesuai untuk diterapkan pada reaksi bolak-balik seperti esterifikasi karena adanya pemisahan produk secara kontinyu pada *reactive distillation* akan menggeser keseimbangan reaksi ke arah pembentukan produk (Kusumaningtyas, 2009). Pada penelitian ini, akan digunakan katalis padat berupa timah (II) klorida dikarenakan penggunaan katalis homogen mempersulit proses pemisahan. Selain studi eksperimental, pada penelitian ini juga akan dilakukan pemodelan matematis kolom RD. Model RD yang tepat bermanfaat dalam perancangan alat proses untuk *scale up* dan untuk memprediksi unjuk kerja alat pada skala industri. Kebaruan dalam penelitian ini adalah adanya eksperimen dan pemodelan untuk sistem *multi feedstock* dengan *reactive distillation*. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi berupa penyediaan alternatif energi terbarukan serta mengetahui pengaruh parameter terhadap pembentukan biodiesel.



## 1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang tersebut, maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

1. Bagaimana pengaruh suhu terhadap konversi FFA di dalam *reactive distillation* pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida?
2. Bagaimana pengaruh konsentrasi katalis terhadap konversi FFA di dalam *reactive distillation* pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida?
3. Bagaimana kondisi operasi optimum untuk memperoleh konversi FFA maksimal pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida?
4. Bagaimana pemodelan *reactive distillation* yang sesuai untuk reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida?

## 1.3 Tujuan

1. Mendapatkan data pengaruh suhu terhadap konversi FFA di dalam *reactive distillation* pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida.
2. Mendapatkan data pengaruh konsentrasi katalis terhadap konversi FFA di dalam *reactive distillation* pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida.
3. Mendapatkan kondisi operasi optimum untuk memperoleh konversi FFA maksimal pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida

4. Mendapatkan pemodelan *reactive distillation* yang sesuai untuk reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida.

#### 1.4 Manfaat

Manfaat penelitian ini diantaranya adalah:

1. Mendapatkan pemodelan matematis yang sesuai sehingga dapat digunakan untuk mengoptimasi proses reaksi.
2. Dapat memberikan manfaat baik dari sisi pengembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, maupun untuk menunjang pembangunan nasional khususnya dalam bidang pertanian dan bioenergi.
3. Dapat membantu mengatasi krisis energi di Indonesia, mendukung program diversifikasi energi serta upaya menjaga ketahanan cadangan energi nasional.

Manfaat penelitian ini untuk ilmu pengetahuan diantaranya adalah:

1. Memberikan informasi terkait reaksi transesterifikasi yang dilakukan dengan metode *Reactive Distillation*.
2. Memberikan informasi mengenai bentuk pemodelan dari reaksi transesterifikasi pada sintesis biodiesel berbasis campuran minyak jelantah, jarak pagar, dan nyamplung.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Minyak Jelantah**

Minyak jelantah adalah minyak limbah yang berasal dari berbagai jenis minyak goreng seperti minyak jagung, minyak sayur, minyak samin dan sebagainya. Minyak ini pada umumnya merupakan minyak bekas pemakaian kebutuhan rumah tangga dan industri makanan. Minyak jelantah perlu ditangani dengan tepat agar tidak menimbulkan kerugian bagi manusia, baik dari aspek kesehatan maupun lingkungan. Minyak jelantah dapat bermanfaat jika dapat diolah dengan tepat. Salah satu proses penanganan terhadap minyak jelantah adalah memproses minyak jelantah menjadi biodiesel sebagai bahan bakar alternatif pengganti bahan bakar solar yang bersifat ekonomis dan ramah lingkungan.

Pada minyak goreng yang telah menjadi minyak jelantah telah mengalami perubahan kimia akibat oksidasi dan hidrolisis, sehingga dapat menyebabkan kerusakan pada minyak goreng tersebut. Melalui proses-proses tersebut beberapa trigliserida akan terurai menjadi senyawa-senyawa lain, salah satunya *free fatty acid* (FFA) atau asam lemak bebas (Ketaren, 1986). Kandungan FFA inilah yang kemudian akan diesterifikasi dengan metanol menghasilkan biodiesel. Sedangkan kandungan trigliseridanya ditransesterifikasi dengan metanol, yang juga menghasilkan biodiesel dan gliserol. Kedua proses tersebut membuat minyak jelantah bernilai ekonomi tinggi.

#### **2.2 Minyak Jarak Pagar**

Jarak pagar (*Jatropha curcas L*) merupakan tanaman yang sejak puluhan tahun lalu sudah dimanfaatkan minyaknya sebagai bahan bakar pengganti minyak tanah untuk lampu petromak. Minyak jarak dapat diperoleh dengan cara mengepres biji jarak yang telah dikeringkan dengan teknologi yang cukup

seederhana. Secara tradisional minyak jarak kasar hasil ekstraksi ini sudah dapat digunakan sebagai bahan bakar lampu-lampu penerangan di pedesaan.

Berdasarkan hasil penelitian yang telah dilakukan Departemen Teknologi Pertanian USU (2005) melaporkan bahwa, biji jarak mengandung minyak sebesar 46%, dan jika dipress dengan menggunakan alat pengepress minyak sederhana seperti *hydraulik press*, maka dapat diperoleh rendemen minyak jarak sebesar 22-27%. Kandungan trigliserida dalam minyak jarak penting diketahui karena dari pengolahannya bisa didapatkan senyawa metil ester yang diharapkan bisa menjadi biodiesel. Minyak jarak berbeda dari minyak nabati lainnya, karena minyak jarak mempunyai bobot jenis, viskositas, bilangan asetil dan kelarutan dalam alkohol yang tinggi. Ciri khas yang dimiliki minyak jarak adalah kandungan asam lemak tidak jenuh yang mengandung gugus hidroksil (*unsaturated hydroxyl fatty acid*), berupa oleic acid, atau yang biasa disebut asam oleat (Meher dkk., 2013). Kandungan FFA dalam minyak jarak pagar dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi Asam Lemak Minyak Jarak Pagar

FFA	Kadar
Asam miristat	0 – 0,1%
Asam palmitat	14,1 – 15,3%
Asam stearate	3,7 – 9,8%
Asam arachidic	0 – 0,3%
Asam behedic	0 – 0,2%
Asam palmitoleat	0 – 1,3%
Asam oleat	34,3 – 45,8%
Asam linoleat	29 – 44,2%
Asam linolenat	0 – 0,3%

(Sumber: Hambali, 2006)

Minyak jarak pagar merupakan jenis minyak dengan kandungan FFA tinggi struktur FFA adalah asam lemak yang terpisahkan dari trigliserida, digliserida, monogliserida, dan gliserin bebas. Hal ini dapat disebabkan oleh pemanasan dan terdapatnya air sehingga terjadi proses hidrolisis. Oksidasi juga dapat meningkatkan kadar FFA dalam minyak nabati. Dalam proses konversi

trigliserida menjadi alkil ester melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, FFA yang terdapat dalam minyak jarak pagar harus kurang dari 2% (Lele, 2005). Kandungan FFA yang tinggi dapat menimbulkan reaksi penyabunan yang mempersulit proses pemisahan, mengkonsumsi katalis, dan menurunkan *yield* biodiesel. Oleh karena itu FFA harus dipisahkan atau dikonversi menjadi alkil ester terlebih dahulu. Pemisahan atau konversi FFA menjadi alkil ester ini dinamakan tahap pra-esterifikasi.

Masalah yang timbul dalam rangka pengembangan minyak jarak sebagai bahan bakar alternatif adalah nilai viskositas dan titik nyala (*flash point*) minyak jarak yang masih cukup tinggi. Nilai viskositas minyak jarak kasar adalah sebesar 0,9100 g/ml pada suhu 15°C dan titik nyalanya sebesar 240°C. Nilai ini masih lebih tinggi dibandingkan minyak diesel yang hanya mempunyai viskositas sebesar 0,8410 g/ml dan titik nyala 50°C (Kandpal dan Madan, 1994). Oleh karena itu perlu dilakukan suatu proses untuk menurunkan nilai viskositas menggunakan reaksi esterifikasi yang dilanjutkan dengan reaksi transesterifikasi.

### 2.3 Minyak Nyamplung

Tanaman nyamplung (*Calophyllum inopyllum*) biasanya hidup liar di tepi sungai atau pantai yang berudara panas sampai ketinggian 600 m dari permukaan laut. Berbatang besar dan tingginya bisa mencapai 22 meter. Daun agak lonjong dan cukup tebal, bunga tumbuh di ketiak, daun warna putih, buah berbentuk bulat mirip kelereng dan bertempurung agak keras, biji bulat tebal keras dan berwarna coklat. Biji nyamplung mengandung resin, minyak atsiri, kalofiloid, asam kalofilat, sitosterol, lendir gliserin, minyak lemak, tanin dan karotenoid.

Asam lemak metil ester dari minyak biji nyamplung memenuhi semua persyaratan untuk biodiesel utama dalam standar Amerika Serikat (ASTM D 6751-06) dan standar Uni Eropa (EN 14214) (Azam dkk., 2005). Buah nyamplung memiliki biji yang berpotensi menghasilkan minyak nyamplung, terutama biji yang sudah tua. Kandungan asam lemak minyak nyamplung disajikan dalam Tabel 2.2

Tabel 2.2 Kandungan Asam Lemak Minyak Nyamplung

Kandungan	Nilai (%)
Asam Miristat	0,09
Asam Palmitat	15,8
Asam Stearat	12,3
Asam Oleat	48,49
Asam Linoleat	20,7
Asam Linolenat	0,27
Asam Arachidat	0,94

(Sumber: Sudradjat, dkk., 2007)

Minyak nyamplung merupakan minyak kental, berwarna coklat kehijauan, beraroma menyengat seperti karamel dan beracun. Minyak nyamplung dihasilkan dari buah yang telah matang dan mempunyai fungsi penyembuhan signifikan khususnya untuk jaringan terbakar (Kilham, 2004). Minyak nyamplung mempunyai kandungan asam lemak tidak jenuh yang cukup tinggi seperti asam oleat serta komponen-komponen tak tersabunkan diantaranya alkohol lemak, sterol, xanton, turunan kumarin, kalofilat, isokalofilat, isoptalat, kapelierat, asam pseudobrasilat dan penyusun triterpenoat sebanyak 0,5-2% yang dapat dimanfaatkan sebagai obat. Kandungan minyak nyamplung tergolong tinggi dibandingkan tanaman lainnya, seperti jarak pagar (40-60%) dan sawit (46-54%). Secara teknis minyak nyamplung murni dapat digunakan sebagai bahan bakar nabati pengganti solar, namun demikian kekentalan dan kadar asam lemak bebas (FFA) yang tinggi serta adanya senyawa pengotor masih menjadi kendala. Untuk itu perlu dilakukan kajian pemurnian minyak nyamplung agar karakteristik minyak tersebut memenuhi kriteria yang dibutuhkan, sehingga dilakukan proses *degumming* sebagai *pre treatment* pada minyak nyamplung sebelum dicampur dengan bahan baku minyak non pangan yang lain. Degumming merupakan suatu proses yang bertujuan untuk menghilangkan fosfatida, wax, dan pengotor lainnya dengan cara penambahan air, larutan garam, atau larutan asam. Degumming mengkonversi fosfatida menjadi gum terhidrasi yang tidak larut dalam minyak dan selanjutnya akan dipisahkan dengan cara filtrasi atau sentrifugasi.

## 2.4 Biodiesel

Biodiesel secara kimia didefinisikan sebagai metil ester yang diturunkan dari minyak/lemak alami, seperti minyak nabati, lemak hewan atau minyak goreng bekas. Biodiesel merupakan bahan bakar yang bersih dalam proses pembakaran, bebas dari sulfur dan benzen karsinogenik. Dapat didaur ulang dan tidak menyebabkan akumulasi gas rumah kaca, tidak toksik (toksisitasnya 10% lebih rendah dari toksisitas garam dapur), dapat didegradasi (waktu degradasi hampir sama dengan gula). Biodiesel dapat digunakan langsung atau dicampur dengan minyak diesel (Peeples, 1998).

Sifat fisikokimia biodiesel mirip dengan bahan bakar diesel. Bahan bakar fosil mempunyai kandungan sulfur, nitrogen dan metal yang tinggi dan dapat menyebabkan hujan asam serta efek rumah kaca. Biodiesel tidak mengandung sulfur dan senyawa benzena sehingga lebih ramah lingkungan dan mudah terurai di alam. Kandungan energi, viskositas dan perubahan fase relatif sama dengan bahan bakar diesel yang berasal dari petroleum. Mesin dengan bahan bakar biodiesel menghasilkan partikulat, hidrokarbon dan karbon monookasida yang lebih rendah dari pada bahan bakar diesel biasa. Emisi NO<sub>x</sub> juga lebih tinggi dari pada mesin diesel dengan bahan bakar diesel (Tat dkk., 2000). Kandungan panas dari berbagai minyak nabati kira-kira 90% dibandingkan dengan minyak diesel No. 2 (bahan bakar diesel untuk transportasi yang biasanya digunakan sebagai referensi untuk bahan bakar diesel dari minyak nabati). Umumnya panas pembakaran akan meningkat dengan meningkatnya panjang rantai. Daya mesin biodiesel (118.000 BTUs) hampir sama dengan daya mesin diesel (130.500 BTUs) sehingga torsi mesin dan *horse power* yang diperoleh relatif sama dengan konsumsi bahan bakar yang sama. Perbedaan *cetane number* biodiesel dari minyak nabati segar biasanya lebih tinggi dari minyak diesel yang dapat mempercepat waktu pembakaran setelah diinjeksikan ke dalam silinder (Tat dkk., 2000). *Cetane number* dapat diperkirakan dengan perhitungan *cetane index* dengan empat variabel persamaan dari densitas dan pengukuran suhu. *Cetane index* digunakan karena keterbatasan sampel yang digunakan dan keterbatasan dalam pengujian bahan bakar terhadap mesin diesel.



*Flash point* (titik nyala) tergantung pada kandungan metanol. *Flash point* biodiesel lebih tinggi dan tidak memproduksi asap, dapat didegradasi, dan toksisitas rendah, karena biodiesel tidak mengandung hidrokarbon aromatik jika dibandingkan dengan minyak diesel (Mittelbach, 1996). Minyak nabati biasanya disuling pada tekanan yang rendah, karena pada tekanan atmosfer penguapan mulai terjadi pada suhu 300°C. Karena itu *flash point* minyak nabati lebih tinggi dari pada minyak diesel. Kehadiran pelarut dengan titik didih rendah atau aditif akan menurunkan *flash point*, menyebabkan penguapan dari FFA lebih besar dibandingkan dengan minyak (trigliserida). Standar mutu biodiesel telah dikeluarkan dalam bentuk SNI No. 04-7182-2006, melalui keputusan Kepala Badan Standarisasi Nasional (BSN) Nomor 73/KEP/BSN/2/2006 tanggal 15 Maret 2006. Standar mutu biodiesel tersebut adalah sebagai berikut :

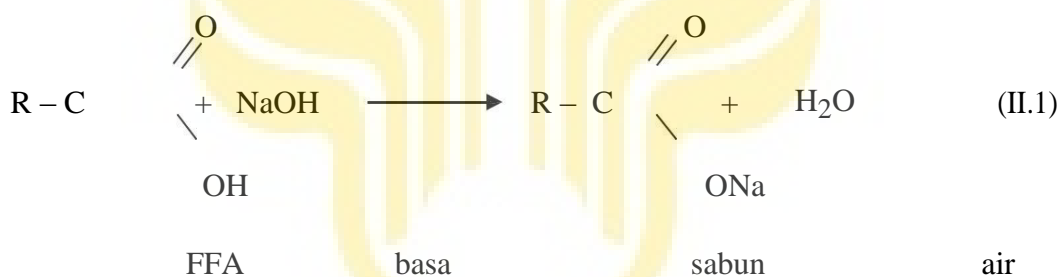
Tabel 2.3 Standar Mutu Biodiesel Berdasar SNI

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

(Sumber: Soerawidjaja, 2006)

Biodiesel dipandang strategis karena dapat diproduksi dengan bahan baku produk pertanian lokal Indonesia, yaitu berbagai jenis minyak nabati, khususnya minyak non pangan, yang memiliki kualitas rendah, murah, dan belum banyak dimanfaatkan. Akan tetapi, minyak non pangan dan minyak pangan bekas umumnya memiliki kadar FFA yang tinggi. Keberadaan FFA yang tinggi dalam reaksi transesterifikasi dengan katalis basa menyebabkan terjadinya reaksi samping berupa reaksi penyabunan yang mengkonsumsi katalis, sehingga menurunkan *yield* biodiesel dan mempersulit proses pemisahan produk (Atadashi dkk., 2011).

Persamaan reaksi penyabunan antara FFA dengan NaOH dapat dituliskan pada persamaan II.1 berikut:



Berdasarkan reaksi di atas sintesis biodiesel dengan metode transesterifikasi dengan katalis basa tidak dapat diterapkan pada minyak dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Sebagai alternatif, dapat dilakukan reaksi transesterifikasi yang didahului dengan *pre-treatment* untuk menurunkan kandungan FFA pada bahan baku minyak. *Pre-treatment* dilakukan melalui reaksi esterifikasi antara minyak dengan alkohol dengan menggunakan katalis asam (Berrios dkk., 2007). Persamaan reaksi esterifikasi antara minyak dengan alkohol dengan katalis asam dapat disajikan pada persamaan II.2:



Reaksi ini merupakan reaksi yang sangat lambat dan dibatasi oleh keseimbangan. Keterbatasan ini dapat diatasi dengan menggunakan katalis asam dan alkohol yang sangat berlebih untuk mencapai konversi yang tinggi. Katalis homogen yang dapat digunakan untuk reaksi ini adalah asam mineral seperti asam sulfat, atau asam organik kuat seperti asam format. Namun karena katalis homogen cenderung menyebabkan korosi dan kesulitan dalam pemisahan, maka penerapan katalis heterogen menarik untuk dikaji lebih lanjut. Beberapa jenis katalis heterogen yang dapat diaplikasikan pada reaksi esterifikasi adalah resin penukar ion, yang mengandung gugus asam sulfonat (Caetano dkk., 2009), zeolit, dan asam niobium (Suwannakarn, 2009).

Metanol lebih sering digunakan dibandingkan dengan etanol dikarenakan metanol memiliki harga lebih murah dan lebih reaktif dibandingkan alkohol berantai panjang (Lang dkk., 2001). Reaksi metanolisis dengan katalis alkali dapat dilakukan pada suhu kamar dan memberikan *yield* biodiesel lebih dari 80% dengan lama reaksi setelah 5 menit (Mittelbach dan Remschmidt, 2004). Metanol absolut lebih mudah didapatkan dibandingkan etanol, sehingga reaksi hidrolisis dan pembentukan sabun yang disebabkan oleh air yang terkandung dalam alkohol dapat diminimalisasi.

Bahan baku yang digunakan untuk sintesis biodiesel pada penelitian ini adalah campuran minyak non-pangan yang terdiri atas minyak jelantah, minyak jarak, dan minyak nyamplung campuran minyak tersebut mengandung kadar FFA yang tinggi sehingga perlu diproses melalui reaksi esterifikasi dahulu untuk menurunkan kadar FFA sebelum dilakukan proses reaksi transesterifikasi, hal ini dimaksudkan agar tidak terjadi reaksi penyabunan yang dapat menurunkan nilai *yield*.

## 2.5 Katalis

Katalis adalah suatu zat yang dapat meningkatkan kecepatan reaksi, tetapi katalis dilepaskan kembali setelah reaksi selesai. Katalis merupakan suatu komponen penting dalam menjalankan reaksi yang bersifat lambat dan reversibel seperti reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Menurut teori tumbukan, dengan

adanya katalis yang terlibat dalam tumbukan antar molekul reaktan, suatu reaksi dapat berlangsung dengan energi yang lebih rendah. Dengan kata lain, katalis akan menurunkan energi aktivasi dari suatu reaksi. Akibatnya, dengan menambahkan katalis tumbukan-tumbukan yang terjadi akan memiliki cukup energi untuk menghasilkan reaksi.

Pada umumnya reaksi transesterifikasi dan esterifikasi merupakan reaksi lambat. Tanpa adanya katalis, proses pembuatan biodiesel dengan reaksi transesterifikasi hanya dapat menghasilkan konversi sebesar 85% setelah 10 jam reaksi pada suhu  $235^{\circ}\text{C}$  dengan tekanan 62 bar (Diasakou dkk., 2001). Katalis yang banyak digunakan dalam reaksi transesterifikasi adalah katalis basa homogen seperti NaOH atau KOH (Darnoko dkk., 2000; Meher dkk., 2006). Teknologi ini banyak diaplikasikan untuk produksi biodiesel secara komersial karena relatif mudah, reaksi dapat berlangsung pada suhu dan tekanan rendah, dapat dicapai konversi yang tinggi dengan waktu reaksi yang lebih pendek, dan tidak diperlukan material konstruksi khusus (Lin dkk., 2011).

Kelemahan pada reaksi transesterifikasi berkatalis basa yaitu tidak dapat diterapkan untuk bahan baku minyak yang memiliki kandungan FFA di atas 2%. Keberadaan FFA yang tinggi akan menyebabkan terjadinya reaksi samping berupa reaksi penyabunan yang akan mengonsumsi katalis sehingga menurunkan *yield* biodiesel, dan mempersulit proses pemisahan produk (Atadashi dkk., 2011). Selain menggunakan katalis basa seperti KOH dan NaOH katalis homogen yang biasa digunakan adalah asam sulfat. Penggunaan katalis asam cair pada produksi biodiesel seperti asam sulfat memerlukan temperatur tinggi dan waktu yang lama.

Beberapa keuntungan menggunakan katalis asam sebagai pengganti katalis basa yaitu: jika minyak nabati mengandung FFA lebih dari 2%, katalis basa akan rusak (tidak stabil), sedangkan katalis asam akan tetap efektif. Penggunaan katalis homogen baik basa maupun asam menyebabkan proses pemisahan dari produk lebih sukar. Selain itu, penggunaan katalis ini hanya sekali saja tidak bisa berulang-ulang sehingga dapat menyebabkan pencemaran lingkungan (Zullaikah dkk., 2006).

Penggunaan katalis heterogen dapat mengatasi beberapa permasalahan yang dimiliki oleh katalis homogen. Akan tetapi, katalis heterogen juga memiliki kekurangan yaitu konversinya yang rendah tidak seperti katalis homogen yang dapat menghasilkan konversi yang lebih tinggi. Beberapa contoh katalis heterogen yang telah dikembangkan saat ini diantaranya adalah zeolit,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SnCl}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , dan lain-lain. Keuntungan yang dimiliki oleh katalis heterogen diantaranya adalah tidak bersifat korosif yang dapat merusak alat, ramah lingkungan karena dapat digunakan kembali.

Timah (II) klorida juga dikenal sebagai stannous klorida merupakan kristal putih solid dengan rumus  $\text{SnCl}_2$ . Timah (II) klorida diklasifikasikan sebagai katalis asam Lewis yang merupakan spesies yang dapat membentuk ikatan kovalen dengan menerima pasangan elektron bebas dari spesies lain yang kaya elektron (Ferreira dkk. 2012). Timah (II) klorida juga memiliki karakteristik yang unggul dalam produksi biodiesel karena berupa kristal stabil, mudah ditangani, dan tidak korosif. Timah (II) klorida juga mudah dipisahkan dan digunakan kembali untuk reaksi esterifikasi setelah digunakan dalam fase homogen karena aktivitas katalis hampir tidak berubah bahkan setelah tiga kali *recovery* (Da Silva dkk. 2011).

Dalam penelitian ini reaksi esterifikasi FFA pada campuran minyak nabati yang melibatkan katalis heterogen timah (II) klorida dilakukan secara kontinu serta menggunakan teknik generasi kedua yaitu dengan metode *Reactive distillation*.

## 2.6 *Reactive Distillation*

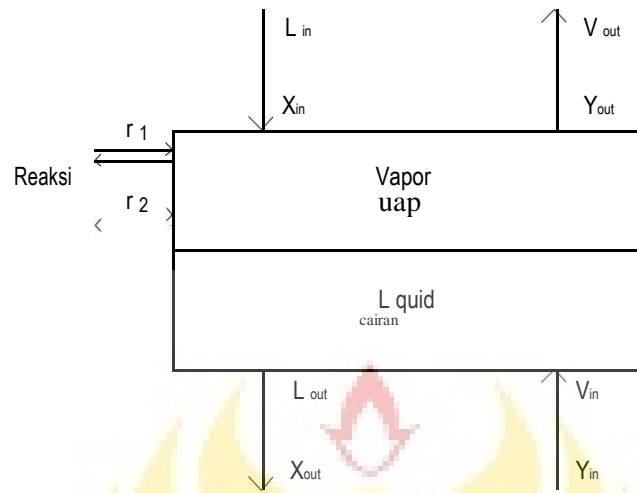
*Reactive distillation* (RD) adalah kombinasi dari reaksi dan distilasi dalam satu kolom secara bersamaan. RD memiliki fungsi yang sama dengan reaktor yang dirangkai dengan separator. Akan tetapi, *reactive distillation* jika dibandingkan dengan reaktor-separator memiliki sejumlah keuntungan yaitu peningkatan selektivitas dan konversi, kontrol panas yang lebih baik, pemanfaatan panas reaksi lebih efektif, menjangkau untuk pemisahan yang sulit, dan menghindari azeotrop. RD dikenal efisien dalam hal ukuran dan biaya

modal peralatan karena jumlah kolom distilasi dapat direduksi dan mengurangi adanya unit reaktor yang terpisah (Agreda dkk., 1990).

Metode *reactive distillation* hanya memerlukan satu unit kolom yang terdiri atas tiga zona, yaitu, zona *reactive*, *rectifying*, dan *stripping*. Pada kolom tersebut terjadi keseimbangan uap-cair dan keseimbangan reaksi secara simultan. Pada zona reaksi, produk secara *in situ* dipisahkan secara kontinyu dari fase cair, sehingga akan menggeser keseimbangan ke kanan. *Reactive distillation* telah diaplikasikan pada berbagai jenis reaksi yang dibatasi oleh keseimbangan seperti: sintesis MTBE (*Methyl Tert Buthyl Ether*), reaksi-reaksi esterifikasi, alkilasi, dan hidrogenasi. *Reactive distillation* menawarkan banyak keunggulan, yaitu: menyederhanakan sistem pemisahan, meningkatkan konversi reaksi karena adanya pengambilan produk secara kontinyu, meningkatkan selektivitas reaksi, mengurangi kebutuhan katalis, kemungkinan dilakukannya integrasi panas untuk konservasi energi (Taylor dan Krishna, 2000). *Reactive distillation* menjadi bidang yang relatif baru, sehingga penelitian tentang pemodelan pada *reactive distillation* perlu dikaji lebih lanjut. Pemodelan ini dilakukan untuk memprediksi atau merepresentasikan proses sintesis biodiesel berbasis minyak non-pangan berskala industri.

## 2.7 Pemodelan *Reactive Distillation*

Pendekatan *Equilibrium* (EQ) disusun untuk pemodelan RD dengan kolom jenis *tray* untuk pembuatan biodiesel melalui esterifikasi FFA. Model EQ ini digunakan untuk menjalankan simulasi dengan *ASPEN Engineering software*. Konsep model EQ dapat dijelaskan melalui ilustrasi satu unit *stage* keseimbangan pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 *Reactive Equilibrium Stage*

Persamaan matematis yang digunakan pada model EQ disusun berdasarkan diagram skematik satu unit *stage* keseimbangan yang diilustrasikan pada Gambar 2.1. Proses distilasi-reaktif secara keseluruhan dimodelkan sebagai sekuen dari *stage* seimbang tersebut. Terdapat dua model *reactive distillation* yaitu *vapor-liquid equilibrium model* dan *rate-based model* (Rocha, 1996). *Vapor-liquid equilibrium model* mengasumsikan adanya kesetimbangan uap cair di tahap tersebut. Dalam model ini digunakan model MESH (*material balance, equilibrium stage, summation, and heat balance*) yang terdiri atas neraca massa, neraca kesetimbangan uap-cair, penjumlahan fraksi komponen, dan neraca energi. Perhitungan dilangsungkan secara *tray to tray* menggunakan persamaan-persamaan berikut.

Neraca massa total :

$$L_{in} + V_{in} - L_{out} - V_{out} + \Sigma \quad j = 0 \quad (\text{II.6})$$

Neraca massa komponen

$$L_{in} X_{in} + V_{in} Y_{in} - L_{out} X_{out} - V_{out} Y_{out} + \Sigma \quad j = 0 \quad (\text{II.7})$$



Kesetimbangan uap-cair

$$Py_i = \gamma_i \chi_i P_i^{\text{vap}} \quad (\text{II.8})$$

$$T^{\text{V}} = T^{\text{L}} \quad (\text{II.9})$$

$$\sum_{i=1}^{\Sigma} i = 1 \quad (\text{II.10})$$

$$\sum_{i=1}^{\Sigma} i = 1 \quad (\text{II.11})$$

Pemodelan pada proses yang terjadi pada *reactive distillation* dapat direpresentasikan dengan persamaan berikut.

Pemodelan pada —*reactive stagel*

$\Sigma$

(II.12)

(II.13)

(II.14)

(II.15)

(II.16)

(II.17)

$\Sigma$

(II.18)

Pemodelan pada —*feed stagel*

(II.19)

(II.20)

(II.22)

(II.22)

	(II.23)
	(II.24)
$\Sigma$	(II.25)
Pemodelan pada <i>—condenser</i>	
	(II.26)
	(II.27)
	(II.28)
$\Sigma$	(II.29)
Pemodelan pada <i>—reboiler</i>	
	(II.30)
	(II.31)
	(II.32)
	(II.33)
	(II.34)
	(II.35)
$\Sigma$	(II.36)



## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

Berdasarkan data hasil eksperimen dan hasil simulasi yang dilakukan, dapat disimpulkan sebagai berikut:

1. Pada suhu reaksi  $40^{\circ}\text{C}$ ,  $50^{\circ}\text{C}$ , dan  $60^{\circ}\text{C}$  diperoleh konversi optimum pada suhu  $60^{\circ}\text{C}$  sebesar 78,3%.
2. Pada konsentrasi katalis 1%, 3%, 5%, 7%, dan 9% b/b minyak diperoleh konversi optimum pada konsentrasi katalis 5% b/b minyak sebesar 78,3%.
3. Kondisi operasi optimum untuk menghasilkan konversi FFA maksimal pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida adalah pada suhu  $60^{\circ}\text{C}$  dengan konsentrasi katalis sebesar 5% b/b minyak.
4. Model MESH yang digunakan di dalam simulasi menggunakan ASPEN PLUS (V8.8) sesuai untuk reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida. Hasil *sensitivity analysis* menunjukkan bahwa kenaikan jumlah rasio metanol terhadap campuran minyak non-pangan meningkatkan nilai konversi FFA yang dihasilkan.

#### 5.2 Saran

Berdasarkan data hasil eksperimen dan hasil simulasi yang dilakukan, dapat disarankan bahwa:

1. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai pengaruh rasio molar dan waktu reaksi terhadap konversi FFA pada reaksi esterifikasi dalam sintesis biodiesel berbasis campuran minyak non-pangan menggunakan katalis timah (II) klorida.
2. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan nilai konversi FFA sehingga hasil esterifikasi bisa langsung dilanjutkan menuju proses transesterifikasi untuk pembentukan biodiesel.

3. Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut mengenai perbandingan bahan baku berupa campuran minyak non-pangan agar memperoleh hasil yang optimum dengan mempertimbangkan keadaan bahan baku di alam.



## DAFTAR PUSTAKA

- Agreda, V. H., L. R., Partin, dan W. H. Heise. 1990. *High-Purity Methyl Acetate via Reactive Distillation*. *Chemical Engineering Process*, 86(2), 40.
- Atadashi, I. M., M.K. Aroua, dan A.A. Aziz. 2011. *Biodiesel Separation and Purification: A Review*. *Renewable Energy*, 36(2), 437-443.
- Azam, M.M., A. Warris, dan N.M. Nahar. 2005. *Prospects and Potential of Fatty Acid Methyl Esters of Somenon-Traditional Seed Oils for Use as Biodiesel in India*. *Biomass Bioenergy*, 29, 293-302
- Banchero, M., R.D. Kusumaningtyas, dan G. Gozzelino. 2014. *Reactive Distillation in the Intensification of Oleic Acid Esterification with Methanol – A Simulation Case-Study*. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. ELSEVIER Science Direct, 4242-4249.
- Bhatia, S., A.R. Mohamed, A.L. Ahmad, dan S.Y. Chin. 2007. *Production of Isopropyl Palmitate in a Catalytic Distillation Column: Comparison between Experimental and Simulation Studies*. *Computers and Chemical Engineering*, 31, 1187–1198.
- Berrios, M.J., M.A. Martin. dan A. Martin. 2007. *A Kinetic Study of the Esterification of Free Fatty Acid (FFA) in Sunflower Oil*. ELSEVIER Science Direct, *Fuel*, 86, 2383-2388.
- Budiman, A., R.D. Kusumaningtyas, Y.S. Pradana, dan N.A. Lestari. 2014. *Biodiesel: Bahan Baku, Proses, dan Teknologi*. Yogyakarta: Gajah Mada University Press.
- Caetano, S., M. M. Teresa, dan A.M. Antonio. 2009. *Microalgae For Biodiesel Production and Other Application*. Portugal: Renewable and Sustainable Energy Reviews Science Direct, *Fuel*, 86, 2383-2388.
- Chongkhong, S., U. Kanjaikaew, dan C. Tongurai. 2012. *A Review of FFA Esterification for Biodiesel Production*. The 10th International PSU Engineering Conference May, 14-15.
- Da Silva, M.J., C.E. Goncalves, dan L.O. Laier. 2011. *Novel Esterification of Glycerol Catalysed by Tin Chloride (II): A Recyclable and Less Corrosive Process For Production Of Bioadditives*. *Catalysis Letters*, 141(8), 1111–1117.
- Darnoko, D., M. Cheryan, dan E.G. Perkins. 2000. *Analysis of Vegetable Oil Transesterification Products by Gel Permeation Chromatography*. *Journal of Liquid Chromatography and Related Technologies*, 23(15), 2327–35.

- Departemen Teknologi Pertanian Universitas Sumatera Utara. 2005. Laporan Penelitian hal. 34-36 : *Proses Pembuatan Minyak Jarak sebagai Bahan Bakar Alternatif*. Medan : USU Medan.
- Deshmane, V.G. dan Y.G. Adewuyi. 2013. *Synthesis and Kinetics of Biodiesel Formation via Calcium Methoxide Base Catalyzed Transesterification Reaction in the Absence and Presence of Ultrasound*. Fuel, 107, 474-482.
- Diasakou, M., A. Louloudi, dan N. Papayannakos. 2001. *Kinetics of the Non-catalytic Transesterification of Soybean Oil*. Fuel, 1297-1302.
- Ferreira, A.B., A.L. Cardoso, dan M.C. da Silva. 2012. *Tin-Catalyzed Esterification and Transesterification Reactions: A Review*. International Scholarly Research Notice Renewable Energy, 142857, 1-13.
- Fessenden, R.J. dan J.S. Fessenden. 1986. *Organic Chemistry*. Boston, Mass: W.Grant Press.
- Gan, S., Ng H. K, Ooi C. W., Motala, N. O., Ismail, M. A. F., 2010. *Ferric Sulphate Catalysed Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil*. Bioresource Technology, 101, 7338–7343.
- Hambali, E. 2006. *Jarak Pagar Tanaman Penghasil Biodiesel*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Kandpal, J.B. dan M. Madan. 1994. *Jatropha Curcas: A Renewable Source of Energy Meeting Future Energy Needs*. Technical Note, Renewable Energy, 6(2).
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI-Press.
- Kilham, C. 2004. *Tamanu Oil: A Tropical Topical Remedy*. Herbal Gram, 63, 10-15
- Kiss, A.A., A.C. Dimian, dan G. Rothenberg. 2007. *Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides*. Van't Hoff Institute for Molecular Sciences, University of Amsterdam, Netherland.
- Kister, H. Z. 1992. *Distillation Design*. USA: McGraw-Hill Inc.
- Krisnamurthi, B. 2006. *Pengembangan Bahan Bakar Nabati/BBN dan Kebijakan Diversifikasi Energi*. Disampaikan pada Lokakarya Status Teknologi Budidaya Jarak Pagar "Teknologi dan Benih Unggul Harapan Indonesia". Bogor.

- Kusumaningtyas, R.D., A. Budiman, Sutijan, Rochmadi, dan S. Purwono. 2009. *Second Generation of Biodiesel Production from Indonesian Jatropha Oil by Continuous Reactive Distillation Process*. Asean Journal of Chemical Engineering, 9(2), 35 – 48.
- Kusumaningtyas, R.D., P.A. Handayani, Rochmadi, S. Purwono, dan A. Budiman. 2014. *Tin (II) Chloride Catalyzed Esterification of High FFA Jatropha Oil: Experimental and Kinetics Study*. Semarang: International Journal of Renewable Energy Development.
- Lang X., A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney, dan P.B. Hertz. 2001. *Preparation and Characterization of Bio-diesels from Various Bio-oils*. Bioresource Technology, 80, 53–62.
- Lin, L., Z. Cunshan, S. Vittayapadung, S. Xiangqian, dan D. Mingdong. 2011. *Opportunities and Challenges for Biodiesel Fuel*. Applied Energy, 88(4), 1020–1031.
- Machado, G.D., T.L. de Souza, D.A.G. Aranda, dkk. 2015. *Computer Simulation of Biodiesel Production by Hydro-Esterification*. ELSEVIER Science Direct, Chemical Engineering and Processing 103, 37–45.
- Meher, L.C., C.P. Churamani, M.D. Arif, Z. Ahmed, dan S.N. Naik. 2013. *Jatropha curcas as arenewable source for bio-fuels — a review*. Renewable and Sustainable Energy review, 26, 397-407.
- Meher, L.C., D.V. Sagar, dan S.N. Naik. 2006. *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification - a Review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 10, 248-268.
- Mittelbach, M. dan C. Remschmidt. 2004. *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*, 1<sup>st</sup> ed. Vienna, Austria: Boersedruck Gnes.m.b.H.
- Mittelbach, M. 1996. *Diesel Fuel Derived from Vegetable Oils, VI : Specifications and Quality Control of Biodiesel*. Bioresource Technology, 56, 7-11.
- Ogbu, I.M., V.I.E. Ajiwe. 2013. *Biodiesel Production via Esterification of Free Fatty Acids from Cucurbita pepo L. Seed Oil: Kinetic Studies*. International Journal of Science and Technology, 2, ISSN 2049-7318.
- Ozbay, N., N. Oktar, dan N.A. Tapan. 2008. *Esterification of Free Fatty Acid in Waste Cooking Oil (WCO): Role of Ion Exchange Resins*.

- Passias, S., N. Barakos, C. Alexopoulos, dan N. Papayannakos. 2006. *Heterogenously Catalyzed Esterification of FFAs in Vegetable Oils*. Chemical Engineering and Technology, 29, 1365-71.
- Peeples, J.E., 1998. *Biodiesel Developments in the United States : Meeting Economic, Policy and Technical Challenges*. Proceedings of the 1998 PORIM International Biofuel and Lubricant Conference. 4-5 May 1998. Malaysia.
- Peng, Y., X. Cui, Y. Zang, Z. Feng, Tian, dan Xue. 2013. *Applied Kinetic study of transesterification of methyl acetate with ethanol catalyzed by 4-(3- methyl-1-imidazolium)-1-butanefulfonic acid triflate*. Applied Catalysis A: General, 466, 131-136.
- Ramadhas, A.S., S. Jayaraj, dan C. Muraleedharan. 2005. *Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil*. Fuel, 84, 335-340.
- Rasmito, A. dan Y. Wulandari. 2010. The Use of Wilson Equation, Nrtl, and Uniquac in Predicting VLE of Ternary Systems. Jurnal Teknik Kimia, 4(2), 304-308.
- Rocha, J.A., J.L. Bravo, dan J.R Fair. 1996. *Distillation Columns Containing Structured Packings: A Comprehensive Model for Their Performance*. Industrial Engineering Chemical Research, 35(5), 1660-1667.
- Said, M., W. Septiarti, dan T. Tutiwi. 2010. *Studi Kinetika Reaksi pada Metanolisis Minyak Jarak Pagar*. Jurnal Teknik Kimia, 17(1).
- Soerawijaya, T.H. 2006. *Raw Material Aspects of Biodiesel Production in Indonesia*. Kementerian Riset dan Teknologi RI-MAKSI. Bogor: IPB.
- Srilatha, K., N. Lingaiah, B.L.A.P. Devi, R.B.N. Prasad, S. Venkateswar, dan P.S.S. Prasad. 2009. *Esterification of Free Fatty Acids for Biodiesel Production over Heteropoly Tungstate Supported on Niobia Catalysts*. Applied Catalysis A: General, 365(1), 28-33.
- Steinigeweg, S. dan J. Gmehling. 2003. *Esterification of a Fatty Acid by Reactive Distillation*. Industrial and Engineering Chemistry Riset, 42, 3612-3619.
- Sudradjat, R., Sahirman, dan D. Setiawan. 2007. *Pembuatan Biodiesel dari Biji Nyamplung*.
- Supardan, M. D., Satriana. 2009. *Esterification of Free Fatty Acid in Crude Palm Oil Off Grade*. Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan, 7(2), 70-74, ISSN 1412-5064.



- Suwannakarn K., E. Lotero, K. Ngaosuwan, dan J.G. Goodwin Jr. 2009. *Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using A Solid Acid Catalyst with In Situ Removal of Water and Unreacted Methanol*. *Industrial and Engineering Chemical Riset*, 48, 2810–8.
- Tat, M.E., J.H. van Garpen, S. Soylu, M. Canakci, A. Monyem dan S. Wormley. 2000. *The Speed of Sound and Isentropic Bulk Modulus of Biodiesel at 21<sup>o</sup> C from Atmospheric to 35 MPa*.
- Taylor, R. Dan R. Krishna. 2000. *Review Modelling Reactive Distillation*. *Chemical Engineering Science*, 55, 5183-5229.
- Yadav, G. D. dan Yadav, A. R., 2012. *Insight into Esterification of Eugenol to Eugenol Benzoate Using A Solid Super Acidic Modified Zirconia Catalyst UDCaT-5*. *Chemical Engineering Journal*, 192, 146–155.
- Zullaikah, S., C.L. Chao, S.V. Ramjan, dan J.Y. Ju. 2006. *A Two-Step Acid Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil*. *Bioresource Technology*, 96, 1889-1896.