

## PERKEMBANGAN PROSES PEMBUATAN BIODIESEL SEBAGAI BAHAN BAKAR NABATI (BBN)

(*Development of Biodiesel Production Process as a Biofuel*)

Joelianingsih<sup>1,2</sup>, Armansyah H. Tambunan<sup>3</sup>, Hiroshi NABETANI<sup>4</sup>, Yasuyuki Sagara<sup>5</sup>, dan Kamaruddin Abdullah<sup>3</sup>

### ABSTRACT

As energy demands increase and fossil fuel reserves are limited, research is directed towards alternative renewable fuels. A potential diesel fuel substitute is biodiesel, obtained from fatty acids methyl esters (FAME) and produced by the transesterification reaction of triglyceride or esterification of free fatty acid (FFA) of vegetable oils with short-chain alcohols, mainly methanol. Most of the currently known methods for biodiesel production use an alkaline or acid catalyst and excess of alcohol. Although the removal of the excess alcohol can be easily achieved by distillation, however the removal of catalyst and the by-product formed from its reaction with the reactants is complicated while several methods for glycerol purification have been reported. The disadvantages resulting from the use of a catalyst and its removal from the products can be eliminated if a non-catalytic reaction of the vegetable oils with alcohol can be realized and a simpler and cheaper process can be developed. Indonesia has the opportunity to expand oil palm and other plantations such as *Jatropha curcas* (jarak pagar) in order to provide sufficient amount of crude oil for development of biodiesel industry.

**Keywords:** biodiesel, vegetable oil, renewable source of energy, catalyst, non-catalytic, transesterification.

Diterima: 6 April 2006; Disetujui: 19 Juli 2006

### PENDAHULUAN

Konsumsi bahan bakar diesel baik di sektor otomotif maupun industri kian meningkat dan perbandingan volume antara produksi dan konsumsi dalam negeri sudah tidak seimbang. Produksi minyak solar dan minyak diesel tahun 2003 sekitar 17,0 juta kL, sedangkan total

konsumsi mencapai 26,4 juta kL (165 juta barrel), sehingga harus diimpor sebesar 9,4 juta kL (35,7% dari total konsumsi). Dari sisi kuantitas terlihat gambaran kekurangan pasokan bahan bakar diesel di Indonesia. Selain itu adanya isu lingkungan yang kian menuntut penggunaan bahan bakar yang ramah lingkungan. (Departemen Energi dan

<sup>1</sup> Mahasiswa S3 jalur – Research di PS Ilmu Keteknikan Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

<sup>2</sup> Dosen Jurusan Teknik Kimia, Institut Teknologi Indonesia, Jl Raya Puspittek Serpong, Tangerang 15320, Email : joelianingsih@yahoo.com.

<sup>3</sup> Dosen pada Departemen Teknik Pertanian, Institut Pertanian Bogor.

<sup>4</sup> National Food Research Institute 2-1-12 Kannondai, Tsukuba, Ibaraki, Japan

<sup>5</sup> Dosen pada Department of Global Agricultural Sciences, The University of Tokyo, Japan.

Sumber Daya Mineral, 2005).

Dengan demikian agar ketersediaan bahan bakar diesel sesuai tuntutan isu lingkungan dapat terpenuhi, maka perlu dicari bahan bakar alternatif baik sebagai pencampur maupun sebagai pengganti bahan bakar diesel. Salah satu bahan bakar alternatif yang dapat digunakan untuk mengatasi hal tersebut di atas adalah biodiesel.

Biodiesel merupakan bahan bakar alternatif dari sumber terbarukan (renewable), dengan komposisi ester asam lemak dari minyak nabati antara lain: minyak kelapa sawit, minyak kelapa, minyak jarak pagar, minyak biji kapuk, dan masih ada lebih dari 30 macam tumbuhan Indonesia yang potensial untuk dijadikan biodiesel. Penelitian tentang biodiesel telah banyak dilakukan baik di dalam maupun di luar negeri (Mittelbach dan Remschmidt, 2004, Prakoso, et al, 2005). Sehubungan dengan pentingnya pengembangan biodiesel di Indonesia, pemerintah pada tanggal 25 Januari 2006 telah mengeluarkan Inpres No.1 tahun 2006 tentang penyediaan dan pemanfaatan bahan bakar nabati (biofuel) sebagai bahan bakar lain. Badan Standardisasi Nasional (BSN) juga telah menetapkan standar biodiesel Indonesia yaitu SNI 04-7182-2006.

Biodiesel murni (B100) dan campurannya dengan minyak solar (BXX) dapat digunakan sebagai bahan bakar diesel. B100 mempunyai sifat-sifat fisika yang mirip dengan bahan bakar diesel sehingga dapat digunakan langsung pada mesin-mesin diesel tanpa modifikasi. Biosiesel dapat terdegradasi dengan mudah (biodegradable), memiliki angka setana yang lebih tinggi dari spesifikasi minyak solar, tidak mengandung sulfur serta senyawa aromatik sehingga emisi pembakaran yang dihasilkan ramah lingkungan.

Dari uraian di atas terlihat beberapa keuntungan penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif untuk

pencampur/pengganti minyak solar/diesel, antara lain sebagai berikut:

- Merupakan sumber energi terbarukan
- Pembudidayaan lebih mudah karena sudah teradaptasi dengan iklim tropis
- Dapat mengurangi penggunaan bahan bakar yang berasal dari minyak bumi.

## MINYAK NABATI SEBAGAI BAHAN BAKAR DIESEL

Lebih dari 100 tahun yang lalu tepatnya pada tahun 1900 Rudolph Diesel melakukan uji coba (demonstrasi) penggunaan minyak nabati (100 % peanut oil/minyak kacang tanah) sebagai bahan bakar pada suatu mesin diesel di Paris. (Demirbas, 2002). Penggunaan minyak nabati seperti minyak sawit, minyak bunga matahari, minyak kedelai, minyak kacang tanah dan minyak jarak sebagai bahan bakar alternatif untuk mesin diesel menjadi semakin menarik di berbagai negara dengan semakin menipisnya sumber-sumber energi dari minyak bumi. Bergantung pada iklim dan keadaan tanah di masing-masing negara, jenis minyak nabati yang digunakan sebagai bahan bakar diesel juga berbeda. Amerika serikat menggunakan minyak kedelai, negara-negara di Eropa menggunakan *rapeseed oil* dan minyak bunga matahari (*sunflower*), di Asia Tenggara terutama Malaysia dan Indonesia menggunakan minyak kelapa sawit sebagai sumber bahan bakar alternatif untuk mesin diesel.

Dari beberapa komoditi pertanian yang telah siap untuk dimanfaatkan sebagai sumber energi alternatif di Indonesia adalah tanaman kelapa sawit dan jarak pagar untuk biodiesel. Minyak kelapa sawit relatif lebih tersedia dibandingkan jarak pagar. Produksi minyak sawit kasar (*crude palm oil*) dan luas lahan tanaman sawit di Indonesia dibandingkan dengan Negara lain disajikan pada Tabel 1. Rencana pengembangan jarak pagar di

Tabel 1. Luas lahan (ribuan ha) dan produksi minyak kelapa sawit kasar (ribuan ton)

| Negara      | 1985  |       | 1995  |        | 2005  |        |
|-------------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|
|             | Area  | CPO   | Area  | CPO    | Area  | CPO    |
| Indonesia   | 341   | 1.179 | 1.129 | 4.040  | 3.670 | 13.800 |
| Malaysia    | 1.125 | 4.133 | 2.167 | 7.811  | 3.610 | 14.961 |
| Thailand    | 49    | 89    | 139   | 354    | 280   | 585    |
| Nigeria     | 203   | 269   | 350   | 630    | 370   | 800    |
| Ivory coast | 109   | 180   | 161   | 290    | 160   | 270    |
| Columbia    | 40    | 120   | 117   | 387    | 170   | 655    |
| Lain-lain   | 408   | 921   | 618   | 1.498  | 898   | 2.448  |
| Total       | 2.275 | 6.891 | 4.681 | 15.010 | 9.158 | 33.519 |

Sumber: Darmosarkoro (2006).

CPO: Crude Palm Oil (minyak sawit kasar)

Tabel 2. Rencana Pengembangan areal Jarak Pagar di Indonesia (ha)

| No. | Propinsi  | 2006   | 2007    | 2008    | 2009    | 2010    | Jumlah    |
|-----|-----------|--------|---------|---------|---------|---------|-----------|
| 1   | NTT       | 5000   | 50.000  | 51.500  | 54.000  | 56.250  | 216.750   |
| 2   | NTB       | 5000   | 50.000  | 51.500  | 54.000  | 56.250  | 216.750   |
| 3   | Gorontalo | 4000   | 34.000  | 34.500  | 36.000  | 37.500  | 146.000   |
| 4   | Sulut     | 4000   | 34.000  | 34.500  | 36.000  | 37.500  | 146.000   |
| 5   | Sulsel    | 4000   | 25.000  | 24.500  | 25.200  | 26.250  | 104.950   |
| 6   | Sultra    | 3000   | 25.000  | 24.500  | 25.200  | 26.250  | 103.950   |
| 7   | Sulteng   | 3000   | 25.000  | 24.500  | 25.200  | 56.250  | 103.950   |
| 8   | Papua     | 5000   | 50.000  | 51.500  | 54.000  | 56.250  | 216.750   |
| 9   | Jabar     | 2000   | 14.000  | 14.000  | 14.400  | 15.000  | 59.400    |
| 10  | Banten    | 1500   | 10.000  | 10.000  | 10.800  | 11.250  | 43.550    |
| 11  | Jateng    | 1500   | 10.000  | 10.000  | 10.800  | 11.250  | 43.550    |
| 12  | Jatim     | 2000   | 14.000  | 14.000  | 14.400  | 15.000  | 59.400    |
|     | Total     | 40.000 | 341.000 | 345.000 | 360.000 | 375.000 | 1.461.000 |

Sumber: Direktorat Jendral Perkebunan, Departemen Pertanian (2006).

Indonesia disajikan pada Tabel 2.

Minyak nabati mengandung 90 – 98 % trigliserida sebagai komponen utamanya dan sejumlah kecil mono dan digliserida. Trigliserida adalah ester dari tiga asam lemak (*fatty acid/FA*) rantai panjang (8 sampai 22 atom karbon) yang terikat pada satu gugus gliserol. Asam lemak dibedakan berdasarkan panjang rantai karbon dan jumlah ikatan rangkapnya. Struktur kimia dan nama

dari berbagai asam lemak dapat dilihat pada Tabel 3. Terdapat lima jenis asam lemak yang umumnya terkandung dalam minyak nabati yaitu asam stearat, asam palmitat, asam oleat, asam linoleat dan asam linolenat ( asam lemak jenis lainnya ada dalam jumlah yang sangat kecil). Jika rantai asam lemak terlepas dari trigliseridanya maka akan menjadi asam lemak bebas (*free fatty acids / FFA*). Kandungan FFA dalam minyak nabati

Tabel 3. Struktur kimia dan nama berbagai asam lemak

| Jenis asam lemak | Nama sistematis                       | Struktur * | Rumus molekul                                  |
|------------------|---------------------------------------|------------|--|
| Kaprilat         | Oktanoat                              | 8:0        | C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>  |
| Kaprat           | Dekanoat                              | 10:0       | C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> |
| Laurat           | Dodekanoat                            | 12:0       | C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> |
| Miristat         | Tetradekanoat                         | 14:0       | C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub> |
| Palmitat         | Hexadekanoat                          | 16:0       | C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |
| Stearat          | Oktadekanoat                          | 18:0       | C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub> |
| Arachidat        | Eikosanat                             | 20:0       | C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub> |
| Behenat          | Dokosanoat                            | 22:0       | C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub> |
| Lignoserat       | Tetrakosanoat                         | 24:0       | C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub> |
| Oleat            | cis-9-Oktadekenoat                    | 18:1       | C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub> |
| Linoleat         | cis-9, cis-12-Oktadekadienat          | 18:2       | C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub> |
| Linolenat        | cis-9, cis-12, cis-15-Oktadekatrienat | 18:3       | C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub> |
| Erusat           | cis-13-Dokosenoat                     | 22:1       | C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub> |

a).xx y menunjukkan xx jumlah atom karbon (C) dalam rantai asam lemak dan y adalah jumlah ikatan rangkap.

Sumber: Srivastava dan Prasad (2000).

umurnya 1-5%, namun ada juga yang lebih besar dari 5 % bergantung pada jenis minyak dan cara pengolahannya. Komposisi rata-rata asam lemak dari berbagai minyak nabati disajikan pada Tabel 4.

Penggunaan minyak nabati secara langsung sebagai bahan bakar untuk mesin diesel mempunyai kendala terutama berkaitan dengan sifat-sifat minyak nabati yaitu viskositas tinggi, volatilitas rendah dan mengandung senyawa tak jenuh / berikatan rangkap lebih dari satu (*polyunsaturated*). Sifat-sifat ini dapat diperbaiki dengan beberapa cara yaitu pirolisis, mikroemulsifikasi, pencampuran (*dilution*), dan transesterifikasi (Srivastava dan Prasad, 2000). Di antara empat proses tersebut hanya transesterifikasi yang menghasilkan produk yang dikenal dengan nama biodiesel (Gerpen dan Knothe, 2005). Sifat-sifat fisik dan kimia dari berbagai minyak nabati berkaitan dengan penggunaannya sebagai bahan bakar diperlihatkan pada Tabel 5.

## PEMBUATAN BIODIESEL SECARA KATALITIK

Biodiesel didefinisikan sebagai monoalkil ester dari asam-asam lemak rantai panjang yang terkandung dalam minyak nabati atau lemak hewani untuk digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel (Krawczyk, 1996). Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transesterifikasi trigliserida dan atau reaksi esterifikasi asam lemak bebas tergantung dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku.

Transesterifikasi adalah proses yang mereaksikan trigliserida dalam minyak nabati atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek seperti methanol atau etanol (pada saat ini sebagian besar produksi biodiesel menggunakan methanol) menghasilkan metil ester asam lemak (Fatty Acids Methyl Esters / FAME) atau biodiesel dan gliserol (gliserin) sebagai produk samping. Persamaan reaksi transesterifikasi diperlihatkan pada Gambar 1. Katalis yang digunakan pada

Tabel 4. Komposisi rata-rata asam lemak dari berbagai minyak nabati

| Minyak nabati  | Komposisi rata-rata asam lemak (% massa) |      |      |      |      |      |                   |
|----------------|--|------|------|------|------|------|-------------------|
|                | 16:0                                     | 16:1 | 18:0 | 18:1 | 18:2 | 18:3 | lainnya           |
| Biji kapuk     | 28,7                                     | 0    | 0,9  | 13   | 57,4 | 0    | 0                 |
| Opium          | 12,6                                     | 0,1  | 4,0  | 22,3 | 60,2 | 0,5  | 0                 |
| Rapeseed       | 3,5                                      | 0    | 0,9  | 64,1 | 22,3 | 8,2  | 0                 |
| Safflower      | 7,3                                      | 0    | 1,9  | 13,6 | 77,2 | 0    | 0                 |
| Bunga matahari | 6,4                                      | 0,1  | 2,9  | 17,7 | 72,9 | 0    | 0                 |
| Wijen          | 13,1                                     | 0    | 3,9  | 52,8 | 30,2 | 0    | 0                 |
| Biji rami      | 5,1                                      | 0,3  | 2,5  | 18,9 | 18,1 | 55,1 | 0                 |
| Biji gandum    | 20,6                                     | 1,0  | 1,1  | 16,6 | 56,0 | 2,9  | 1,8 <sup>a</sup>  |
| Sawit          | 42,6                                     | 0,3  | 4,4  | 40,5 | 10,1 | 0,2  | 1,1               |
| Jagung marrow  | 11,8                                     | 0    | 2,0  | 24,8 | 61,3 | 0    | 0,3               |
| Jarak kaliki   | 1,1                                      | 0    | 3,1  | 4,9  | 1,3  | 0    | 89,6 <sup>b</sup> |
| Kedelai        | 13,9                                     | 0,3  | 2,1  | 23,2 | 56,2 | 4,3  | 0                 |
| Kacang tanah   | 11,4                                     | 0    | 2,4  | 48,3 | 32,0 | 0,9  | 4,0 <sup>c</sup>  |
| Biji kenari    | 4,9                                      | 0,2  | 2,6  | 83,6 | 8,5  | 0,2  | 0                 |
| Walnut         | 7,2                                      | 0,2  | 1,9  | 18,5 | 56,0 | 16,2 | 0                 |
| Almond         | 6,5                                      | 0,5  | 1,4  | 70,7 | 20,0 | 0    | 0,9               |
| Zaitun         | 5,0                                      | 0,3  | 1,6  | 74,7 | 17,6 | 0    | 0,8               |
| Kelapa         | 9,7                                      | 0,1  | 3,0  | 6,9  | 2,2  | 0    | 65,7 <sup>d</sup> |

a). Minyak biji gandum mengandung asam kaprilat sekitar 1,4% dan asam miristat sekitar 0,4%.

b). Minyak jarak kaliki mengandung asam risinoleat sekitar 89,6%.

c). Minyak kacang tanah mengandung asam behenat sekitar 2,7% dan asam lignoserat sekitar 1,3%.

d). Minyak kelapa mengandung asam kaprilat sekitar 4,6%, asam kaprat sekitar 4,5%, asam laurat sekitar 43,6% dan asam miristat sekitar 13%.

Sumber: Demirbas (2003).

proses transesterifikasi adalah basa /alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida ( $\text{NaOH}$ ) atau kalium hidroksida ( $\text{KOH}$ ). Penelitian tentang transesterifikasi dengan katalis basa telah banyak dilakukan diantaranya oleh Freedman, dkk. (1984), Boocock, dkk. (1998), Darnoko dan Cheryan (2000).

Esterifikasi adalah proses yang mereaksikan asam lemak bebas (FFA) dengan alkohol rantai pendek (metanol atau etanol) menghasilkan metil ester asam lemak (FAME) dan air. Persamaan reaksi esterifikasi diperlihatkan pada Gambar 2. Katalis yang digunakan untuk reaksi esterifikasi adalah asam, biasanya asam sulfat ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) atau asam fosfat ( $\text{H}_2\text{PO}_4$ ). Beberapa hasil penelitian

pembuatan biodiesel dengan katalis asam telah dipublikasikan diantaranya oleh Jeromin, dkk. (1987), Canakci dan Gerpen (1999), Supranto (2005).

Minyak nabati sebagai bahan baku pembuatan biodiesel dikelompokkan menjadi tiga jenis berdasarkan kandungan FFA, (Kinast, 2003) yaitu :

- (1). *Refined oils* : minyak nabati dengan kandungan FFA kurang dari 1,5%
- (2). Minyak nabati dengan kandungan FFA rendah kurang dari 4%
- (3). Minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi lebih dari 20%

Berdasarkan kandungan FFA dalam minyak nabati maka proses pembuatan biodiesel secara komersial dibedakan menjadi 2 yaitu :

Tabel 5. Sifat-sifat fisik dan kimia minyak nabati

| Minyak Nabati               | KV   | CN   | HV   | CP   | PP    | FP  | Dt     | CR   | AC     | SC   |
|-----------------------------|------|------|------|------|-------|-----|--------|------|--------|------|
| Jagung <sup>a</sup>         | 34,9 | 37,6 | 39,5 | -1,1 | -40,0 | 277 | 0,9095 | 0,24 | 0,010  | 0,01 |
| Biji kapuk <sup>a</sup>     | 33,5 | 41,8 | 39,5 | 1,7  | -15,0 | 234 | 0,9148 | 0,24 | 0,010  | 0,01 |
| Crambe <sup>a</sup>         | 53,6 | 44,6 | 40,5 | 10,0 | -12,2 | 274 | 0,9044 | 0,23 | 0,050  | 0,01 |
| Biji rami <sup>a</sup>      | 27,2 | 34,6 | 39,3 | 1,7  | -15,0 | 241 | 0,9236 | 0,22 | < 0,01 | 0,01 |
| Kacang tanah <sup>a</sup>   | 39,6 | 41,8 | 39,8 | 12,8 | -6,7  | 271 | 0,9026 | 0,24 | 0,005  | 0,01 |
| Rapeseed <sup>a</sup>       | 37   | 37,6 | 39,7 | -3,9 | -31,7 | 246 | 0,9115 | 0,30 | 0,054  | 0,01 |
| Safflower <sup>a</sup>      | 31,3 | 41,3 | 39,5 | 18,3 | -6,7  | 260 | 0,9144 | 0,25 | 0,006  | 0,01 |
| Wijen <sup>a</sup>          | 35,5 | 40,2 | 39,3 | -3,9 | -9,4  | 260 | 0,9133 | 0,25 | < 0,01 | 0,01 |
| Kedelai <sup>a</sup>        | 32,6 | 37,9 | 39,6 | -3,9 | -12,2 | 254 | 0,9138 | 0,27 | < 0,01 | 0,01 |
| Bunga matahari <sup>a</sup> | 33,9 | 37,1 | 39,6 | 7,2  | -15   | 274 | 0,9161 | 0,23 | < 0,01 | 0,01 |
| Sawit <sup>a</sup>          | 39,6 | 42,0 | -    | 31,0 | -     | 267 | 0,9180 | -    | -      | 0,01 |
| Babas <sup>a</sup>          | 30,3 | 38,0 | -    | 20,0 | -     | 150 | 0,9460 | -    | -      | 0,01 |
| Jarak kaliki <sup>b</sup>   | 297  | 42,3 | 37,4 | -    | -     | -   | -      | 0,21 | 0,01   | 0,01 |
| Opium <sup>b</sup>          | 42,4 | 36,7 | 39,6 | -    | -     | -   | -      | 0,25 | 0,02   | 0,01 |
| Biji gandum <sup>b</sup>    | 32,6 | 35,2 | 39,3 | -    | -     | -   | -      | 0,23 | 0,02   | 0,02 |
| Kenari <sup>b</sup>         | 24,0 | 52,9 | 39,8 | -    | -     | -   | -      | 0,21 | 0,02   | 0,02 |
| Walnut <sup>b</sup>         | 36,8 | 33,6 | 39,6 | -    | -     | -   | -      | 0,24 | 0,02   | 0,02 |
| Almond <sup>b</sup>         | 34,2 | 34,5 | 39,8 | -    | -     | -   | -      | 0,22 | 0,01   | 0,02 |
| Zaitun <sup>b</sup>         | 29,4 | 49,3 | 39,7 | -    | -     | -   | -      | 0,23 | 0,02   | 0,02 |

a). Sumber : Srivastava dan Prasad (2000)

b). Sumber : Demirbas (2003)

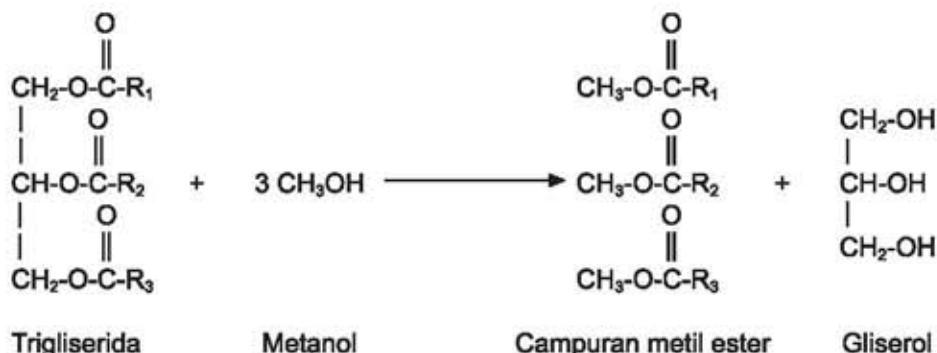
KV = Kinematic Viscosity pada 38 °C (mm<sup>2</sup> / detik), CN = Cetane Number, HV = Heating Value (MJ/kg), CP = Cloud Point (°C), PP = Pour Point (°C), FP = Flash Point (°C), Dt = Density (kg/L), CR = Carbon Residu (% massa), AC = Ash Content (% massa), SC = Sulphur Content (% massa).

- (1). Transesterifikasi dengan katalis basa (sebagian besar menggunakan kalium hidroksida) untuk bahan baku *refined oil* atau minyak nabati dengan kandungan FFA rendah.
- (2). Esterifikasi dengan katalis asam (umumnya menggunakan asam sulfat) untuk minyak nabati dengan kandungan FFA tinggi dilanjutkan dengan transesterifikasi dengan katalis basa.

Gambar 3 memperlihatkan diagram alir proses produksi biodiesel dari bahan baku minyak nabati berkadar FFA rendah secara katalitik (Gerpen dan Knothe, 2005). Proses tersebut secara keseluruhan terdiri dari reaksi transesterifikasi, pemisahan gliserol dari

metil ester, pemurnian metil ester (neutralisasi, pemisahan methanol, pencucian dan pengeringan/dehidrasi), pengambilan gliserol sebagai produk samping (asidulasi dan pemisahan metanol) dan pemurnian metanol tak bereaksi secara distilasi/rectification.

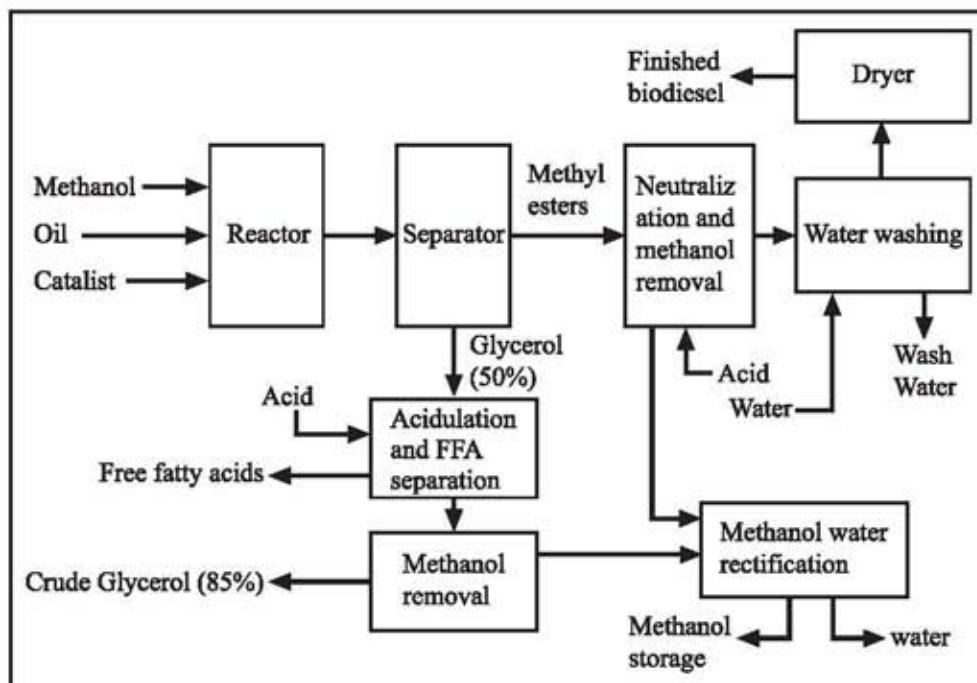
Alkohol (methanol), katalis dan minyak nabati direaksikan dalam suatu reaktor berpengaduk selama 1 jam pada temperatur 60°C. Pabrik pabrik berskala kecil biasanya menggunakan reaktor *batch*, sedangkan pabrik berskala lebih besar (> 4 juta liter/tahun) menggunakan proses alir kontinu dengan jenis reaktor CSTR (*continuous stirred-tank reactors*) atau reaktor alir pipa (*plug flow reactor*). Reaksi transesterifikasi kadang kadang



Gambar 1. Persamaan reaksi transesterifikasi,  
 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  : hidrokarbon rantai panjang dari asam lemak



Gambar 2. Persamaan reaksi esterifikasi  
 $\text{R}$  : hydrocarbon rantai panjang dari asam lemak



Gambar 3. Diagram alir proses produksi biodiesel dengan katalis basa

dilakukan dalam 2 tahap yang dimaksudkan untuk mengurangi jumlah alkohol yang digunakan. Pada tahap pertama 80% metanol dan katalis ditambahkan ke dalam minyak, selanjutnya produk dikeluarkan dari reaktor pertama untuk dipisahkan gliserolnya sebelum diumpulkan ke reaktor ke dua.

Proses esterifikasi dengan katalis asam diperlukan jika minyak nabati mengandung FFA di atas 5%. Jika minyak berkadar FFA tinggi ( $> 5\%$ ) langsung ditransesterifikasi dengan katalis basa maka FFA akan bereaksi dengan katalis membentuk sabun menurut persamaan reaksi pada Gambar 4.

Terbentuknya sabun dalam jumlah yang cukup besar dapat menghambat pemisahan gliserol dari metil ester dan berakibat terbentuknya emulsi selama proses pencucian. Jadi esterifikasi digunakan sebagai proses pendahuluan untuk mengkonversikan FFA menjadi metil ester sehingga mengurangi kadar FFA dalam minyak nabati dan selanjutnya ditransesterifikasi dengan katalis basa untuk mengkonversikan trigliserida menjadi metil ester.

Selain digunakan katalis asam dan basa, enzim Jenis lipase juga dapat digunakan sebagai katalis pada proses pembuatan biodiesel seperti dilaporkan oleh Mittelbach (1990), Watanabe, dkk (2000), Du, dkk (2004). Katalis enzim mempunyai toleransi yang baik untuk minyak nabati berkadar FFA tinggi sehingga tidak diperlukan pengolahan pendahuluan seperti *refining* ataupun esterifikasi dengan katalis asam. Jadi cukup dengan satu tahap reaksi karena

esterifikasi dan transesterifikasi dapat berlangsung secara simultan dalam satu reaktor.

Penggunaan enzim sebagai katalis mempunyai beberapa kelemahan/kendala yaitu harganya lebih mahal dibandingkan katalis asam atau basa, konversi reaksi tidak dapat berlangsung sempurna dan enzim mudah menjadi rusak (tidak aktif) karena kontak dengan kontaminan dalam minyak nabati maupun alkohol rantai pendek yang polar. Sehingga sebagian besar produksi biodiesel secara komersil masih tetap menggunakan katalis asam dan basa.

#### PEMBUATAN BIODIESEL SECARA NON-KATALITIK.

Pembuatan biodiesel secara katalitik mempunyai 2 problem yang berakibat pada masih tingginya biaya produksi biodiesel. Pertama, berkaitan dengan sifat alami dari campuran minyak nabati dan metanol yang tidak saling larut (membentuk 2 fasa) sehingga proses reaksi memerlukan pengadukan yang sangat kuat. Problem ke dua berkaitan dengan pemurnian produk yang terdiri dari beberapa tahapan proses seperti terlihat pada Gambar 3. Proses pembuatan biodiesel secara non-katalitik telah dilaporkan oleh beberapa peneliti yaitu Diasakou , dkk. (1998), Saka dan Kusdiana (2001), Kusdiana dan Saka (2001), Demirbas, (2002), Dasari , dkk. (2003), Hengwen Han, dkk. (2005).

Proses pembuatan biodiesel secara non-katalitik mempunyai beberapa kelebihan diantaranya adalah tidak



Gambar 4. Persamaan reaksi saponifikasi/pembentukan sabun

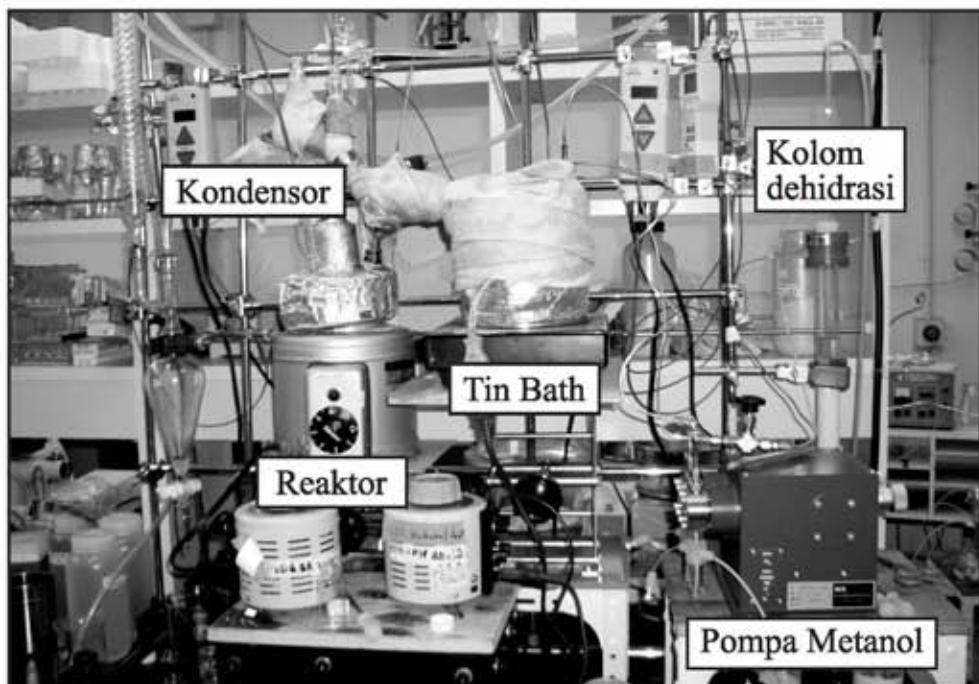
memerlukan penghilangan FFA dengan cara *refining* atau *pra-esterifikasi*. Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dapat berlangsung dalam satu reaktor sehingga minyak dengan kadar FFA tinggi dapat langsung digunakan. Selain itu karena tanpa menggunakan katalis, proses pemisahan dan pemurnian produk menjadi lebih sederhana dan ramah lingkungan. Namun proses non-katalitik biasanya menggunakan metanol sangat berlebih dengan temperatur dan tekanan operasi lebih tinggi bila dibandingkan dengan proses katalitik bahkan beberapa peneliti melakukan percobaan pada kondisi superkritik metanol ( $350 - 500^\circ\text{C}$ ,  $19 - 105\text{ MPa}$ ). Dasari, dkk mempelajari kinetika non-katalitik dari minyak kedelai menggunakan reaktor logam yang permukaan/ dinding dalamnya bersifat katalitik pada temperatur moderat ( $120-180^\circ\text{C}$ ) namun yield metil ester yang dihasilkan sangat kecil yaitu 12,41% pada  $180^\circ\text{C}$  dengan waktu reaksi

32 jam.

Penggunaan reaktor bertekanan tinggi selain memerlukan investasi (harga reaktor) dan biaya produksi tinggi juga beresiko membahayakan keamanan dan keselamatan karena menjadi lebih mudah meledak (eksplosif), sehingga untuk diterapkan pada skala komersial masih perlu dipertimbangkan. Untuk itu perlu dikembangkan proses non katalitik yang lebih murah dan aman.

## PERKEMBANGAN TERBARU PROSES NON-KATALITIK

Yamazaki, dkk. (In Press) mempelajari proses pembuatan biodiesl non-katalitik dari minyak bunga matahari menggunakan reaktor kolom gelembung (*bubble column reactor*) yang dilengkapi pengaduk. Reaktor ini beroperasi secara *semi-batch* dengan cara mengalirkan gas metanol ke dalam reaktor yang berisi



Gambar 5. Rangkaian alat percobaan proses non-katalitik dengan menggunakan reaktor kolom gelembung (*bubble column reactor*)

minyak nabati dalam jumlah tertentu. Penelitian ini mempelajari pengaruh temperatur reaksi ( 250, 270, 290, 310 , 340° C ), laju alir umpan metanol ( 0,6 ; 0,9 ; 5 mL/menit ), tekanan operasi ( 0,1 ; 0,5 ; 1 ; 3 ; 5 Mpa ), kecepatan pengadukan ( 300, 700, 1000 rpm ) dan volume awal minyak (150, 200, 250 mL) terhadap laju alir massa (g/menit) metil ester dalam produk gas keluar reaktor. Hasil penelitian menunjukkan kondisi optimum diperoleh pada temperatur reaksi 290°C dan tekanan 0,1 MPa (1 bar). Semakin besar laju alir metanol dan volume awal minyak serta makin kecil kecepatan pengadukan akan memperbesar laju alir massa metil ester pada produk gas keluar reaktor. *Interface* (bidang antar muka) antara gelembung metanol dan cairan (minyak) di sekitarnya sangat berpengaruh terhadap hasil reaksi. Hal ini menunjukkan bahwa makin besar *interface area* dan semakin lama waktu tinggal gelembung metanol dalam fasa cair (minyak) akan memperbesar laju reaksi. Disarankan untuk penelitian selanjutnya digunakan reaktor tanpa pengaduk dengan topik bahasan tentang *bubble interface* dan analisis kinetika dari reaksi gas-cair ini.

Joelianingsih, dkk (2006), melaporkan tentang kinetika reaksi transesterifikasi non katalitik dari minyak sawit pada tekanan atmosferik secara *semi-batch*. Pengaruh temperatur reaksi ( 250, 270 dan 290° C) terhadap konstanta laju dan konversi reaksi transeseterifikasi diamati pada laju alir umpan metanol 4 gr/menit dengan massa minyak mula-mula 200 gram. Rangkaian alat percobaan diperlihatkan pada Gambar 5.

Reaksi kimia berlangsung di bidang antarmuka antara gelembung metanol dan minyak nabati. Produk reaksi dalam fasa uap dikeluarkan dari atas dan dikondensasikan. Selanjutnya metanol yang tidak bereaksi diuapkan sehingga diperoleh metil ester (biodiesel) dan gliserol sebagai produk samping.

Waktu yang diperlukan untuk mencapai konversi sempurna (semua minyak bereaksi menjadi metil ester) adalah 7,25 jam pada temperatur 290° C. Waktu reaksi ini 7 kali lebih besar dibandingkan dengan proses katalitik dengan katalis basa (1 jam pada temperatur reaksi 60° C) dan sekitar 100 kali lebih besar dari proses non- katalitik pada kondisi superkritik metanol ( Saka dan Kusdiana melaporkan waktu reaksi sempurna 4 menit pada 350 °C dan 43 Mpa). Lamanya waktu reaksi ini disebabkan karena nilai faktor frekuensi yang menunjukkan banyaknya tumbukan antara molekul minyak dan metanol masih kecil. Laju reaksi dikendalikan oleh perpindahan massa di bidang antarmuka. Hal ini dapat diperbaiki dengan memperbesar luas antar muka minyak dan metanol dengan cara memperbanyak jumlah gelembung dan memperkecil diameter gelembung. Semakin luas bidang antarmuka maka perpindahan massa semakin baik sehingga waktu reaksinya menjadi lebih pendek.

Dengan membandingkan berbagai proses produksi biodiesel yang ada sampai saat ini, proses produksi biodiesel secara non-katalitik menggunakan *bubble column reactor* merupakan proses yang paling murah. Harga biodiesel berbahan baku minyak goreng bekas (*waste frying oil*) dengan menggunakan proses non-katalitik pada temperatur 290° C dan tekanan 1 atm diperkirakan 39,9 Yen/L, sedangkan dengan katals basa harga biodiesel diperkirakan 80,2 Yen/L. (Sagara, 2006). Namun demikian proses ini masih mempunyai beberapa masalah diantaranya kemurnian produk yang dihasilkan sekitar 90% m/m FAME dengan kandungan gliserol terikat (monoglycerida, diglycerida dan triglycerida) sekitar 10% m/m. Menurut standar di Indonesia maupun di Eropa, kandungan FAME dalam biodiesel minimum adalah 96.5% m/m, sehingga masih perlu dikembangkan dan disempurnakan.

KESIMPULAN DAN SARAN

Proses pembuatan biodiesel masih perlu terus dikembangkan agar diperoleh proses produksi komersial yang aman, murah dan ramah lingkungan. Setiap proses produksi biodiesel mempunyai kekurangan dan kelebihan. Untuk itu dalam penelitian yang telah dan masih akan dilakukan, proses non-katalitik dalam reaktor gelembung dipilih dengan pertimbangan temperatur reaksi yang relatif lebih rendah bila dibandingkan dengan kondisi proses superkritik dan berlangsung pada tekanan atmosfir. Proses ini dipilih karena relatif murah dan aman bila dibandingkan dengan proses produksi biodiesel lainnya. Masalah yang masih dihadapi dengan proses ini diantaranya adalah lamanya waktu reaksi untuk mencapai konversi sempurna dan kemurnian produk biodiesel yang dihasilkan. Hal ini dapat diatasi dengan merancang ulang reaktor misalnya dengan menggunakan reaktor kolom gelembung yang dilengkapi plat berlubang (*perforated plates*) dan tabung di bagian dalam (*inner tube*) serta penggunaan 2 reaktor secara series.

UCAPAN TERIMAKASIH

Terimakasih kepada pemerintah Indonesia yang telah memberikan beasiswa melalui " Kegiatan Pengembangan Pendidikan Profesional dan Keahlian" ( *Technological and Professional Skills Development Sector Project – TPSDP* ) Batch III, Direktorat Jendral Pendidikan Tinggi, Departemen Pendidikan Nasional , ADB Loan No. : 1792-INO kepada Program Studi Teknik Kimia – Institut Teknologi Indonesia.

DAFTAR PUSTAKA

- Boocock, D. G. B., S. K. Konar, V. Mao, C. Lee and S. Buligan (1998). Fast Formation of High-Purify Methyl Esters from Vegetable Oils," *JAACS*, **75** : 1167-1172.
- Canakci, M., and J. Van Gerpen (1999). Biodiesel Production via Acid Catalysis. Transesterification. *ASAE* **42** : 1203-1210.
- Darmosarkoro, W. (2006). Towards Sustainable Oil Palm Industry in Indonesia. In : *Proceeding of the International Oil Palm Conference*. Nusa Dua-Bali, June 19-23.
- Darnoko, D. and M. Cheryan (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *JAACS*, **77**: 1263-1267.
- Dasari, M.A., M.J. Goff, and G. J. Suppes (2003). Noncatalytic Alcoholysis Kinetics of Soybean Oil. *JAACS*. **80** (2) : 189-192.
- Demirbas, A.(2002). Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, *Energy Conversion & Management*, **43** : 2349-2356.
- Demirbas, A. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods : a survey. *Energy Conversion and Management*.
- Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral (2005). Naskah Akademik Rancangan Kebijakan Biodiesel. Workshop Pemanfaatan Biodiesel sebagai Bahan Bakar Alternatif Mesin Diesel, Jakarta, 26-27 Mei 2005.
- Diasakou, M., A. Louloudi and N. Papayannakos (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, **77** (12): 1297-1302.
- Direktorat Jendral Perkebunan, Departemen Pertanian. (2006). Penyediaan Bahan Baku Bahan Bakar Nabati (Biofuel) Berbasis Jarak Pagar,

- Jakarta 22 Februari.
- Du, W., Y. Xu, J. Zing, and D. Liu (2004). Novozyme 435-Catalyzed Transesterification of Crude Soybean Oils for Biodiesel Production in a Solvent-free Medium. *Biotechnol. Appl. Biochem.*, **40** : 187-190.
- Freedman, B., E. H. Pryde and T. L. Mounts (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *JAACS*, **61**: 1638-1643
- Gerpen, J.V. dan G. Knothe (2005). Basics of Transesterification reaction. In : Knothe, G., J.V. Gerpen, dan J. Krahl, (ed). The Biodiesel Handbook. AOCS PRESS, Champaign, Illinois.
- Hengwen Han, Weiliang Cao and Jingchang Zhang (2005). Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as cosolvent. *Process Biochemistry*, **40** : 3148-3151.
- Jeromin, L., E. Peukert, and G. Wollman (1987). Process for the Pre-Esterification of Free Fatty Acids in Fats and Oils, U.S. Patent 4.698.186.
- Joelianingsih, H. Maeda, H. Nabetani, Y. Sagara, T.H. Soerawidjaya, A.H. Tambunan, and K. Abdullah (2006). Kinetics of the Non-catalytic Transesterification of Palm Oil at Atmospheric Pressure. In : Proceeding of the Development in Biofuel Production and Biomass Technology Seminar. Jakarta, February 21-22.
- Kinast, J.A.(2003). Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesel/Diesel Blends. Final Report, National Renewable Energy Laboratory. Colorado.
- Krawczyk, T.(1996). Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *INFORM*, **7**(8): 800-815.
- Kusdiana, D. and S. Saka (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as tread in supercritical methanol. *Fuel*. **80** : 693-698.
- Mittelbach, M. (1990). Lipase-Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil. *JAACS*, **61** : 168-170.
- Mittelbach, M. and Remschmidt, C. (2004). Biodiesel The Comprehensive Handbook. Edisi 1, Boersedruck Ges.m.b.H, Vienna, Austria.
- Prakoso, T. et al.( 2005). Pilot Scale Biodiesel Processing Units by Utilizing Multistage Non-Uniform Reaction Method. In:Proceeding of the World Renewable Energy Regional Congress and Exhibition. Jakarta, April 17-21.
- Sagara (2006). State of the art Technokogies in Non-Catalytic Methanolysis for Biodiesel Fuel Production. In : Proceeding of the Development in Biofuel Production and Biomass Technology Seminar. Jakatra, February 21-22.
- Saka, S. and D. Kusdiana (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, **80** : 225-231.
- Srivastava, A dan R. Prasad (2000). Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable and Sustainable Energy reviews*, **4** : 111-133.
- Supranto (2005). Design of the Flow Process Diagram of the Biodiesel Production from the Palm Oil Fatty Acid Destillate. In: Proceeding of the World Renewable Energy Regional Congress and Exhibition. Jakarta, April 17-21.
- Watanabe, Y., Y. Shimada, A. Sugihara, H. Noda, H. Fukuda, Y. Tominga (2000). Continuous Production of Biodiesel Fuel from Vegetable Oil Using Immobilized *Candida Antartica* Lipase. *JAACS*, **77** (4) : 355-360.
- Yamazaki, R., S. Iwamoto, H. Nabetani, K. Osakada, O. Miyawaki, Y. Sagara. (In Press) Non-catalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by semi-batch process. *Jap. J. Food Eng.*