

RT-2013-1073

Laporan Akhir
Insentif Riset SINas 2013

Judul Topik Penelitian

**Produksi Biodiesel dalam Sistem Reaksi Tiga Fasa Menggunakan
Slurry Bubble Column Reactor Aliran Kontinu**

**Bidang Prioritas Iptek :
Teknologi Energi**

**Jenis Insentif Riset :
Riset Terapan**

INSTITUT TEKNOLOGI INDONESIA
Jl. Raya Puspiptek Serpong Tangerang Selatan
021-7561092/081210400354/0217560542
joelianingsih@yahoo.com
Nopember 2013

LEMBAR PENGESAHAN LAPORAN AKHIR

Judul Topik Penelitian Insentif Riset SINas Tahun 2013:

Produksi Biodiesel dalam Sistem Reaksi Tiga Fasa Menggunakan *Slurry Bubble Column Reactor* Aliran Kontinu

Bidang Prioritas Iptek :

1. Teknologi Pangan
2. Teknologi Kesehatan dan Obat
3. Teknologi Energi
4. Teknologi Transportasi
5. Teknologi Informasi dan Komunikasi
6. Teknologi Pertahanan dan Keamanan
7. Teknologi Material

Jenis Insentif Riset :

1. Riset Dasar (RD)
2. Riset Terapan (RT)
3. Riset Peningkatan Kapasitas Iptek Sistem Produksi (KP)
4. Percepatan Difusi dan Pemanfaatan Iptek (DF)

Lokasi Penelitian:

1. Lab. Konversi Kimia & Elektrokimia, Institut Teknologi Indonesia, Serpong.
2. Pusat Penelitian Fisika-LIPI, Kawasan Puspiptek, Serpong.

Keterangan Lembaga Pelaksana/Pengelola Penelitian dan Tim Peneliti	
Lembaga Pelaksana Penelitian	
Nama Peneliti Utama	Dr. Ir. Joelianingsih MT
Nama Lembaga/ Institusi	Lembaga Penelitian dan Pengabdian Masyarakat (LPPM) / Institut Teknologi Indonesia (ITI)
Unit Organisasi	Pusat Studi Energi, Program Studi Teknik Kimia
Alamat	Jl. Raya Puspiptek, Serpong, Tangerang Selatan
Telepon/HP/Faksimil/ e-mail	021-7561092/081210400354/021-7560542/ joelianingsih@yahoo.com , joelianingsih@iti.ac.id
Anggota Peneliti 1	Wahyudin ST., MSc
Institusi	Program Studi Teknik Kimia-ITI
Anggota Peneliti 2	Ir. Erfin Yundra Febriato MT., APU
institusi	Pusat Penelitian Fisika LIPI Puspiptek Serpong

Rekapitulasi Biaya

No	Uraian	Jumlah (Rp)
1	Gaji dan Upah	66.200.000
2	Bahan Habis Pakai	135.550.000
3	Perjalanan (tidak untuk perjalanan luar negeri)	15.000.000
4	Lain-lain	33.250.000
Jumah Biaya Tahun Pertama (2013)		250.000.000

Mengetahui

Direktur LPPM-ITI

(Dr.rer.nat. Abu Amar)



Tangerang Selatan, 13 November 2013

Peneliti Utama

(Dr. Ir. Joelianingsih MT)

Executive Summary

Produksi biodiesel secara non-katalitik dalam suatu *Bubble Column Reactor (BCR)* telah dilakukan untuk reaksi transesterifikasi minyak sawit pada temperatur 250, 270 dan 290 °C (tekanan atmosferik). Hasil penelitian menunjukkan bahwa kemurnian biodiesel yang dihasilkan terbaik (95,17%) pada temperatur 250 °C dengan konversi 55,07 % dan yield 27,43 % dalam waktu reaksi 5 jam. Dari penelusuran literatur, penggunaan katalis padat SO_4/ZrO_2 pada transesterifikasi minyak sawit menunjukkan konversi 90% dalam waktu 10 menit pada 250 °C dan 10-15 MPa. Memperhatikan temperatur reaksi yang sama, penggunaan katalis padat pada BCR dapat dioperasikan pada tekanan 1 atm sehingga kualitas dan produktivitasnya meningkat dan menggunakan tekanan tinggi dapat dihindari. Oleh karena itu diusulkan untuk merancang suatu *Slurry Bubble Column Reactor (SBCR)* untuk mereaksikan minyak dalam fase cair dan metanol dalam fasa uap dengan bantuan katalis padat (sistem reaksi 3 fasa) menghasilkan metil ester (biodiesel). Kapasitas minyak dalam reaktor adalah 1L, dilengkapi dengan pengaduk dan *sparger* untuk mengalirkan uap metanol. Sebuah makalah berupa review tentang kinetika dan termodinamika reaksi transesterifikasi telah dipresentasikan pada Seminar internasional **"The Application of Mechanical Engineering Technology for the Solution of Manufacturing Problems"** diselenggarakan oleh Program Studi Teknik Mesin Institut Teknologi Indonesia tanggal 3-5 Juli 2013 di Graha Widya Bhakti, Puspiptek Serpong (Prosiding dengan ISBN 978-602-14460-0-3)

Prototipe peralatan yang terdiri dari vaporizer, superheater, reaktor, kondensor dan rangkaiannya dalam satu sistem terintegrasi dengan sistem pengendalian laju alir dan temperatur telah selesai dirancang. Prototipe telah diujicoba secara semi-batch tanpa menggunakan katalis dengan tujuan untuk mendapatkan kondisi awal yang optimum dengan memvariasikan laju alir metanol (5; 7,5 dan 10 mL/menit), temperatur (250, 270 dan 290 °C) dan volume awal minyak dalam reaktor (0,5 dan 1 L). Hasil terbaik diperoleh pada volume awal 1 L, dengan temperatur reaksi 250 °C dan laju alir metanol 10 mL/menit. Peralatan masih perlu perbaikan bentuk sparger dan sistem pendingin untuk kondensor. Hasil biodiesel dianalisa menggunakan metode EN14105 termodifikasi untuk menentukan kadar pengotor berupa gliserol, mono-, di-, dan trigliserida. Modifikasi metode dilakukan menggunakan GC di ITI dan hasilnya berupa sebuah metode uji yang dituliskan dalam bentuk makalah dengan judul "Modification Method of EN14105 for Determination of Free Glycerol and Mono-Di-Triglycerides Contents in Biodiesel" yang telah dipresentasikan pada **International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013** di Teknik Kimia ITB tanggal 9-11 Oktober 2013. **Makalah tentang Perancangan dan Uji Kinerja Prototipe telah dipresentasikan pada Seminar Insentif Riset Sinas di Jakarta tanggal 7-8 November 2013 dan akan diterbitkan dalam suatu Prosiding Seminar Nasional. Makalah dengan judul "Semi Batch Bubble Column Reactor Design for Biodiesel Production" akan dipresentasikan di International Conference on Chemical Engineering 2013 di Denpasar Bali pada tanggal 4-5 Desember 2013.**

Preparasi katalis sulfated zirconia dilakukan dengan prosedur sesuai referensi dengan uji karakteristik meliputi analisa gugus sulfat dengan FTIR (Fourier Transform Infra Red), analisa fasa dengan X-ray Diffraction (XRD) serta luas permukaan BET (Brunauer-Emmett-Teller). Hasil preparasi dan karakterisasi katalis telah dituliskan dalam bentuk makalah (draft) akan disubmit ke **Jurnal Reaktor Teknik Kimia Undip (Terakreditasi B oleh Dikti)**. Penelitian hidrogenasi terkontrol biodiesel nyamplung menggunakan katalis $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ pada skala laboratorium dilakukan menggunakan reaktor berkapasitas 1 L pada tekanan 6 atm, kecepatan pengadukan 900 rpm dengan variasi temperatur reaksi 80, 100 dan 120 °C dan waktu reaksi 1, 1,5 dan 2 jam. Proses hidrogenasi bertujuan untuk mengurangi kadar polyunsaturated Fatty Acid Methyl Ester (FAME) terutama methyl linoleat dan linolenat yang menyebabkan biodiesel mudah teroksidasi. Hasil penelitian dituangkan dalam bentuk makalah dengan judul "Controlled Hydrogenation of Nyamplung Biodiesel to Improve the Oxidation Stability" yang telah dipresentasikan pada **International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013** di Teknik Kimia ITB tanggal 9-11 Oktober 2013. Makalah terpilih akan dimuat di **Journal of Engineering and Technological Sciences, terakreditasi Dikti dan terindex oleh Scopus.**

KATA PENGANTAR

Puji dan Syukur kepada Tuhan YME, karena atas rahmat dan karuniaNya sehingga laporan akhir hibah Insentif Riset SINas dengan judul “ **Produksi Biodiesel dalam Sistem Reaksi Tiga Fasa Menggunakan *Slurry Bubble Column Reactor* Aliran Kontinu**” dapat diselesaikan. Penelitian ini merupakan penelitian tahun pertama dari rencana 2-3 tahun usulan yang mendapatkan dana dari Kementerian Riset dan Teknologi Republik Indonesia dengan Kontrak No. **40/SEK/INSINAS/PPK/I/2013**. Sesuai dengan kontrak, penelitian ini dilaksanakan selama 10 bulan dari 14 Januari sampai dengan 13 November 2013 dengan jumlah dana hibah Rp. 250.000.000 (Dua Ratus Lima Puluh Juta Rupiah).

Dalam pelaksanaanya penelitian dibantu oleh lima orang mahasiswa Teknik Kimia yang sedang melaksanakan tugas Penelitian sebagai salah satu mata kuliah tugas akhir di Program Studi Teknik Kimia ITI. Kelima mahasiswa tersebut adalah Eky Zahrul Umam (NIM:114090030), Daniel Goklas Parsaoran (NIM:114090031), Prastia Putra (NIM:114100028), Andy Wahyu Hidayat (NIM:114100004) dan Imansyah Indra (NIM:114112015). Penelitian ini juga memanfaatkan fasilitas riset di BTMP (Balai Termodinamika dan Motor Propulsi-BPPT, Pusat Penelitian Fisika LIPI, Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi (PTPSE - BPPT) dan Balai Rekayasa Desain dan Sistem Teknologi (BRDST) di Puspiptek Serpong.

Keluaran dari penelitian tahun pertama berupa satu buah prototipe alat Reaktor Kolom Gelembung kapasitas 1 L untuk produksi biodiesel yang dapat dioperasikan secara semi-batch maupun kontinu dengan maupun tanpa bantuan katalis heterogen. Hasil lainnya adalah metode uji kadar pengotor biodiesel dengan memodifikasi metode EN14105, metode hidrogenasi parsial untuk peningkatan stabilitas oksidasi biodiesel khususnya untuk biodiesel nyamplung. Publikasi yang telah dihasilkan adalah 1 buah makalah di seminar nasional dan 4 buah makalah di seminar internasional. Beberapa makalah tersebut sedang dipersiapkan untuk dikirim ke jurnal nasional dan atau internasional setelah diperbaiki sesuai saran dan masukan pada saat seminar dengan memperhatikan literatur terkini.

Terimakasih kami ucapkan kepada semua pihak yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini, semoga penelitian ini dapat bermanfaat bagi kemajuan ilmu pengetahuan dan teknologi saat ini dan di masa depan.

Tangerang Selatan, 13 Nopember 2013
TIM PENYUSUN

Daftar Isi

Lembar Identitas dan Pengesahan	1
<i>Summary Report</i>	2
Kata pengantar	3
Daftar Isi	4
Daftar Tabel	5
Daftar Gambar	6
Bab 1. PENDAHULUAN	7
1.1 Latar Belakang	7
1.2 Kebaharuan Penelitian.....	9
Bab 2. TINJAUAN PUSTAKA	11
2.1 Sintesa Biodiesel	11
2.2 Katalis Heterogen	13
2.3 Katalis Asam padat	14
2.4 Biodiesel Nyamplung	19
Bab 3. TUJUAN DAN MANFAAT	22
3.1 Tujuan	22
3.2 Manfaat	22
Bab 4. METODE PENELITIAN	24
4.1 Ruang lingkup dan Tahapan Kegiatan Penelitian	24
4.2 Perancangan Peralatan Utama	25
4.3 Sintesa Katalis <i>Sulfated Zirkonia</i>	28
4.4 Ujicoba Sintesa Biodiesel dengan Prototipe Hasil Rancangan	28
4.5 Modifikasi Metode EN14105	28
4.6 Hidrogenasi Tercontrol Biodiesel Nyamplung	29
Bab 5. RENCANA CAPAIAN HASIL DAN PEMBAHASAN	30
5.1 Rencana Capaian	30
5.2 Hasil dan Pembahasan	31
Bab 6. KESIMPULAN DAN SARAN	38
6.1 Kesimpulan	38
6.2 Saran	38
Daftar Pustaka	39
LAMPIRAN 1. Prosiding dan Makalah Seminar INSEME 2013	42
LAMPIRAN 2. Sertifikat Seminar INSEME 2013	52
LAMPIRAN 3. Naskah Makalah Seminar Insentif Riset Sinas	53
LAMPIRAN 4. Naskah Makalah ke Jurnal Reaktor UNDIP	62
LAMPIRAN 5. Bukti Penerimaan Abtrak Makalah BioEnChe 1	70
LAMPIRAN 6. Naskah Makalah BioEnChe 1	71
LAMPIRAN 7. Bukti Penerimaan Abstrak Makalah BioEnChe 2	79
LAMPIRAN 8. Naskah Makalah BioEnChe 2	80
LAMPIRAN 9. Sertifikat Seminar BioEnChe Joelianingsih	89
LAMPIRAN 10. Sertifikat Seminar BioEnChe Imansyah Indra	90
LAMPIRAN 11. Sertifikat Seminar BioEnChe Andi Wahyu Hidayat	91
LAMPIRAN 12. Hasil Review dan Makalah ICCE 2013	92

Daftar Tabel

Tabel 1	Komposisi asam lemak minyak nyamplung	20
Tabel 2	Rencana kegiatan penelitian tahun pertama	30
Tabel 3	Hasil ujicoba prototipe pada berbagai kondisi proses	32
Tabel 4	Hasil analisa GC produk biodiesel terbaik	33
Tabel 5	Karakteristik <i>infrared bands</i> untuk senyawa- senyawa sulfur	36

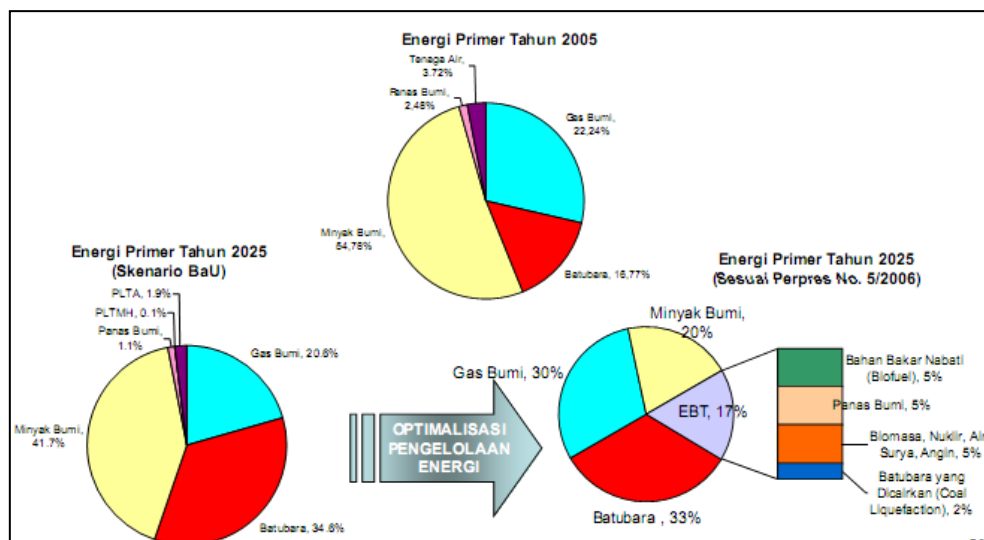
Daftar Gambar

Gambar 1	Sasaran bauran energi primer nasional 2025 sesuai Perpres No.5/2006	7
Gambar 2	Pohon, buah, biji dan minyak nyamplung	19
Gambar 3	Reaksi hidrogenasi minyak	21
Gambar 4	Rangkaian peralatan SBCR aliran kontinu	24
Gambar 5	Sistem koneksi pipa - flange & gasket	25
Gambar 6	Rancangan alat vaporizer	25
Gambar 7	Rancangan alat superheater	25
Gambar 8	Rancangan alat reaktor	26
Gambar 9	Rancangan alat chiller box (kondenser)	26
Gambar 10	Foto dan skema reaktor hidrogenasi	29
Gambar 11	Prototipe alat secara utuh dari tampak samping dan depan	31
Gambar 12	Rangkaian alat sistem pemurnian produk (rotary evaporator)	31
Gambar 13	Chromatogram GC produk biodiesel untuk gliserol bebas	33
Gambar 14	Chromatogram GC produk biodiesel untuk monogliserida	34
Gambar 15	Chromatogram GC produk biodiesel untuk digliserida	34
Gambar 16	Chromatogram GC produk biodiesel untuk trigliserida	34
Gambar 17	Hasil analisa FTIR katalis zirkonium hidroksida	35
Gambar 18	Hasil analisa FTIR katalis <i>sulfated zirconia</i>	35
Gambar 19	Hasil analisa luas permukaan BET katalis <i>sulfated zirconia</i>	36
Gambar 20	Hasil analisa XRD katalis <i>sulfated zirconia</i>	37

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Kebutuhan energi di Indonesia terus meningkat seiring dengan pertumbuhan ekonomi dan jumlah penduduk. Sumber bahan bakar utama yang digunakan selama ini adalah minyak bumi, gas alam dan batubara yang merupakan sumber energi tak terbarukan. Berdasarkan *Blueprint* Pengelolaan Energi Nasional 2006-2025 (sesuai Peraturan Presiden No.5 tahun 2006) bauran energi tahun 2005 memperlihatkan bahwa sekitar 54,78 % kebutuhan energi di Indonesia dipenuhi dari eksploitasi cadangan minyak bumi, gas bumi 22,24 %, batu bara 16,77 %, panas bumi 2,48%, tenaga air 3,72%. (Gambar 1). Besarnya ketergantungan pada sumber energi bahan bakar minyak bumi (BBM) ini mengakibatkan membengkaknya anggaran belanja negara untuk subsidi harga minyak dalam negeri dan Indonesia mengalami perubahan status dari eksportir menjadi importir minyak bumi lebih cepat dari estimasi sebelumnya.



Sumber : Blue Print Pengelolaan Energi Nasional 2005-2025

Gambar 1 Sasaran bauran energi primer nasional 2025 sesuai Perpres No.5/2006

Cadangan energi tak terbarukan, khususnya minyak bumi, semakin terbatas. Oleh karena itu, untuk menjamin keamanan pasokan energi nasional (*security of supply*) dalam rangka penyediaan energi, perlu dilakukan beberapa langkah penyelesaian yaitu: **mencari sumber-sumber cadangan baru (intensifikasi energi), menggunakan energi secara efisien (konservasi energi) dan mempercepat pemanfaatan energi alternatif (diversifikasi energi)**. Selain itu, dampak negatif dari penggunaan bahan bakar fosil adalah meningkatnya pencemaran udara sebagai hasil pembakaran bahan bakar pada saat penggunaannya. Dalam rangka mengurangi ketergantungan pasokan sumber energi pada bahan bakar minyak sekaligus memperbaiki kualitas udara, pilihan terbaik yang harus diambil adalah

meningkatkan/memaksimalkan pemanfaatan bahan bakar alternatif yang bersifat ramah lingkungan dan dapat diperbaharui (**Renewable Energy**) yang direncanakan pada tahun 2025 akan mengisi porsi minimal 17% dari bauran energi nasional. Salah satu sumber energi terbarukan yang potensial dikembangkan di Indonesia adalah energi dari biomassa yang salah satu diantaranya berupa **minyak nabati**.

Perkembangan produksi biodiesel di Indonesia masih menghadapi beberapa kendala diantaranya adalah masalah ketersediaan bahan baku dan teknologi proses yang relatif masih mahal. Proses produksi biodiesel yang saat ini digunakan pada skala komersial adalah proses katalitik menggunakan katalis homogen. Teknologi proses ini dinilai masih mahal berkaitan dengan masih diperlukannya proses pre-esterifikasi minyak mentah, perlunya energi untuk proses pengadukan di reaktor, kompleksnya proses pemurnian produk biodiesel maupun gliserol sebagai produk samping, proses pencucian produk biodiesel disamping membutuhkan air panas yang jumlahnya cukup besar juga berpotensi menimbulkan limbah air buangan yang harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke badan air (sungai).

Salah satu teknologi proses produksi biodiesel yang telah dikembangkan adalah produksi biodiesel secara non-katalitik dalam suatu *Bubble column Reactor* (BCR). Ujicoba pada temperatur 250, 270 dan 290 °C menunjukkan bahwa kemurnian biodiesel yang dihasilkan terbaik (kadar metil ester 95,17%) pada temperatur 250 °C namun konversi (55,07 %) dan yield (27,43 %) rendah dengan waktu reaksi 5 jam (**Joelianingsih, et.al. 2008**). Dari penelusuran literatur, transesterifikasi minyak sawit murni menggunakan katalis padat SO_4/ZrO_2 menunjukkan konversi 90% dalam waktu 10 menit pada 250 °C dan 10-15 MPa (**Petchmala A, et.al, 2010**). Memperhatikan temperatur reaksi yang sama, penggunaan katalis padat pada BCR dapat dioperasikan pada tekanan 1 atm sehingga kualitas dan produktivitasnya meningkat dan penggunaan tekanan tinggi dapat dihindari. Penggunaan katalis heterogen sudah banyak dilaporkan diantaranya **Benjaram M.R, et.al (2005)**, **Anton A.K, et.al (2008)** dan **Xin Deng, et.al. (2011)**.

Selain teknologi, masalah sumber bahan baku biodiesel juga menjadi kendala dalam perkembangan produksinya. Salah satu bahan baku yang berpotensi untuk dijadikan biodiesel di Indonesia yaitu minyak nyamplung. Tanaman nyamplung (*Callophylum inophyllum L*) dapat ditemukan di hampir seluruh daerah di Indonesia khususnya wilayah pesisir pantai. Tanaman nyamplung sangat banyak tumbuh di Taman Nasional (TN) Alas Purwo, TN Kepulauan Seribu, TN Baluran, TN Ujung Kulon, TN Berbak, kawasan Pantai Pangandaran dan Batukaras di Ciamis, Pantai Carita Banten, Wilayah Papua dan Maluku Utara (**Bustomi et al, 2008**). Biodiesel yang berasal dari tanaman nyamplung ini memiliki nilai lebih untuk digunakan sebagai bahan baku karena kelebihanannya yaitu tanaman nyamplung bukan merupakan bahan pangan

sehingga tidak dikhawatirkan akan ada persaingan dalam pemanfaatannya sebagai cikal bakal bahan bakar.

Terdapat dua persyaratan yang harus terpenuhi untuk produksi biodiesel secara komersial, yang pertama biodiesel harus memenuhi spesifikasi yang termuat dalam SNI 04-7182-2006. Kedua, biodiesel sebaiknya memenuhi spesifikasi yang diterbitkan oleh *World Wide Fuel Charter (WWFC) 2009*. Usaha memenuhi spesifikasi yang termuat dalam SNI 04-7182-2006 sangatlah mudah, akan tetapi terdapat beberapa parameter yang belum tercantum spesifikasinya dalam SNI yakni stabilitas oksidasi, dimana stabilitas oksidasi ini harus memenuhi standar WWFC 2009 yaitu minimal 10 jam.

1.2 Kebaharuan Penelitian (*state of the art*)

Kebaharuan penelitian (*state of the art*) yang diusulkan terletak pada penggabungan dua teknologi proses pembuatan biodiesel dengan maksud untuk mengatasi kekurangan yang ada di ke dua teknologi. Teknologi pertama adalah penggunaan BCR secara non-katalitik yang beroperasi pada tekanan 1 atm, namun hasilnya belum optimum (pada temperatur 250 °C kemurniannya hampir mencapai standar namun reaksi berjalan sangat lambat, konversinya 55.7% setelah 5 jam reaksi). Teknologi ke 2 adalah penggunaan katalis padat, hasilnya pada temperatur 250 °C konversi 90% dalam waktu 10 menit namun tekanannya tinggi sekitar 10-15 MPa.

Penggabungan ke 2 teknologi dimaksudkan agar penggunaan katalis padat dapat dikondisikan pada tekanan atmosferik dalam BCR sehingga kualitas dan produktivitasnya dapat ditingkatkan. Kelebihan BCR untuk melangsungkan reaksi transesterifikasi TG terletak pada prinsip *reactive distillation*. Dengan prinsip ini walaupun reaksi berjalan lambat namun karena produknya langsung dipisahkan maka untuk mencapai kadar metil ester 96,5% tidak perlu menunggu konversi reaksinya sempurna. Dengan demikian operasinya dapat berlangsung secara kontinyu walaupun dengan kapasitas yang kecil. Reaktor yang umumnya digunakan selama ini adalah reaktor tangki berpengaduk dengan sistem reaksi cair-cair. Kondisi operasi adalah 1 atm, 60 °C dengan waktu mencapai konversi sempurna sekitar 1 jam. Usaha untuk mempercepat reaksi dengan menaikkan temperatur reaksi harus selalu diiringi dengan kenaikan tekanan karena titik didih metanol pada 1 atm adalah 65 °C, agar metanol sebagai reaktan dan pelarut katalis tetap berfasa cair. Untuk mendapatkan kadar metil ester 96,5% harus menunggu konversi reaksinya sempurna.

Keaktifan katalis padat (heterogen) memang lebih rendah dibandingkan dengan katalis cair (homogen), namun mempunyai keunggulan diantaranya umur pakainya yang panjang (sampai 200 jam keaktifannya masih stabil), katalis dapat dipergunakan kembali serta tidak menimbulkan efek korosi pada dinding reaktor. Dengan demikian walaupun harga katalis oksida

logam lebih mahal namun beberapa kelebihan yang dimilikinya dapat mengimbangi bahkan menutupi kelebihan harga belinya.

Peningkatan stabilitas oksidasi pada biodiesel nyamplung diperlukan karena berkaitan dengan ketahanan biodiesel tersebut dari degradasi yang disebabkan reaksi oksidasi. Proses degradasi terjadi karena adanya kandungan ikatan rangkap lebih dari satu (*polyunsaturated*) yang relatif tinggi pada FAME terutama methyl linoleat dan linolenat. Oleh karena itu, perlu dilakukan proses lanjutan untuk meningkatkan stabilitas oksidasi. Salah satu metode yang dapat diterapkan adalah hidrogenasi terkontrol/parsial. Metode ini sudah pernah diterapkan sebelumnya oleh **Fajar R, et al (2012)** untuk meningkatkan stabilitas oksidasi biodiesel jarak, namun belum pernah dicoba untuk biodiesel nyamplung. Dengan demikian perlu dilakukan penelitian untuk menghasilkan biodiesel nyamplung yang memenuhi karakteristik SNI dan WWFC 2009 dengan cara hidrogenasi terkontrol.

Bab 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Sintesa Biodiesel

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 minyak nabati/trigliserida (TG) dan atau reaksi esterifikasi asam lemak tergantung dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku. Pada produksi komersial saat ini katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa /alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH) sedangkan untuk reaksi esterifikasi digunakan katalis asam, biasanya asam sulfat (H_2SO_4) yang bersifat homogen dengan fasa reaktan (larut dalam metanol). Reaksi esterifikasi digunakan sebagai reaksi pendahuluan sampai kandungan asam lemak bebas (ALB) di dalam minyak berkurang menjadi 2 %, selanjutnya diikuti dengan reaksi transesterifikasi TG.

Kelemahan proses produksi biodiesel dengan katalis homogen adalah kesulitan pada pemisahan gliserol dari biodiesel (gliserol yang dihasilkan kemurniaanya rendah), diperlukan proses penghilangan sisa katalis dan produk tersabunkan melalui netralisasi, pencucian dan pengeringan, perlu pra-esterifikasi untuk minyak dengan kadar ALB di atas 2%. Proses pencucian menghasilkan limbah cair yang perlu diolah, katalis tidak bisa dipergunakan kembali dan perolehan kembali metanol lebih sulit. Kelemahan proses dengan katalis homogen dapat diatasi dengan cara pembuatan biodiesel secara non-katalitik atau dengan menggunakan katalis heterogen (padat).

Proses produksi biodiesel secara non-katalitik telah dilaporkan oleh beberapa peneliti, diantaranya pada kondisi superkritik metanol oleh Demirbas, A. (2002), Saka dan Kusdiana (2000) dengan kondisi reaksi $350\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20 MPa (200 bar), rasio metanol terhadap minyak 42 mol, Reaksi dapat berlangsung sangat cepat dengan waktu reaksi sempurna hanya 4 menit. Namun penggunaan reaktor bertekanan tinggi selain memerlukan investasi (harga reaktor bertekanan tinggi) dan biaya produksi tinggi (energi untuk menaikkan temperatur dan tekanan bahan) juga beresiko membahayakan keamanan dan keselamatan karena menjadi lebih mudah meledak (eksplosif), sehingga untuk diterapkan pada skala komersial masih perlu dipertimbangkan. Yamazaki, dkk (2007) dan Joelianingsih dkk (2007, 2008) telah melaporkan pembuatan biodiesel secara non-katalitik menggunakan BCR pada tekanan atmosferik.

Reaksi transesterifikasi TG menjadi ME dalam BCR berperilaku sebagai *reactive distillation* (RD) dimana reaktor berfungsi ganda sebagai tempat reaksi sekaligus separasi produk. Prinsip RD sangat cocok diterapkan untuk reaksi kesetimbangan, karena dengan pengambilan produk secara langsung dan terus menerus akan menggeser kesetimbangan ke arah produk sehingga konversi reaksi akan dapat mencapai 100%. Reaksi transesterifikasi TG

merupakan reaksi kesetimbangan yang bersifat eksotermis, sehingga semakin tinggi temperatur, reaksi akan bergeser ke reaktan (konversi reaksi turun). Untuk membuat reaksi bergeser ke produk (meningkatkan konversi reaksi) maka dilakukan dengan pemberian metanol berlebih dan pengambilan/pemisahan produk dari campuran reaksi. Pada sistem BCR ini, fungsi katalis digantikan oleh suhu operasi yang tinggi, sedangkan *bubble* (gelembung) menggantikan fungsi pengadukan.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi, konversi reaksi dan yield semakin besar namun kemurnian biodieselnnya semakin rendah. Konversi reaksi (% mol minyak yang terkonversi menjadi biodiesel) pada temperatur 250, 270 dan 290 °C setelah 300 menit reaksi adalah 55,07; 68,27 dan 74,53 %(m/m). Sedangkan yield (% massa biodiesel yang dihasilkan di fasa uap terhadap minyak mula mula) pada 250, 270 dan 290 °C setelah 300 menit reaksi adalah 27,43; 40,36 dan 45,93 (% m/m). Akan tetapi kemurnian biodiesel (% m/m metil ester) pada 250, 270 dan 290°C setelah 300 menit reaksi adalah 95,17; 92,61 dan 87,47 %(m/m). Reaksi transesterifikasi TG sebenarnya terdiri dari 3 tahap reaksi seri-paralel yang menghasilkan senyawa antara digliserida (DG) dan monogliserida (MG). Pada proses dengan BCR, semakin tinggi temperatur jumlah impuritas produk biodiesel terutama MG semakin banyak sebagai dampak dari prinsip RD. Berdasarkan standar SNI kadar metil ester (ME) biodiesel minimum adalah 96,5 %(m/m). Untuk meningkatkan kualitas biodiesel dan mempercepat reaksi (memperbaiki konversi dan yield) dapat dilakukan dengan bantuan suatu katalis padat. Penggunaan katalis padat akan meningkatkan kecepatan reaksi sehingga temperatur reaksi dapat diturunkan dan kadar ME yang sesuai standar dapat tercapai.

Pada tahun 2012 telah diperoleh pendanaan penelitian strategis nasional dari Dikti untuk merancang dan menguji-coba peralatan produksi biodiesel menggunakan BCR skala laboratorium (kapasitas minyak dalam reaktor 200 mL) yang dioperasikan secara semi-batch dengan bantuan katalis heterogen. Jenis katalis yang digunakan adalah Sulfated Zirkonia (S-ZrO₂), merupakan salah satu jenis katalis heterogen yang sangat efektif untuk reaksi transesterifikasi minyak (trigliserida). Sistem reaksi yang pada umumnya 2 fasa (cair-cair atau cair-uap) berubah menjadi 3 fasa (cair-padat-uap). Penambahan katalis padat berbasis oksida logam bertujuan untuk meningkatkan produktivitas dan kualitas biodiesel agar memenuhi standar SNI biodiesel (kadar metil ester minimum 96,5 % massa) dengan biaya yang lebih murah dan ramah lingkungan. Untuk mendapatkan kondisi proses optimum dilakukan variasi temperatur, laju alir metanol dan % massa katalis terhadap minyak awal. Hasil optimum dari percobaan *semi-batch* dengan baku baku berbagai jenis minyak perlu diujicoba secara kontinu dengan kapasitas reaktor yang lebih besar (*semi-pilot*). Hasil penelitian sebelumnya menggunakan BCR aliran kontinu untuk transesterifikasi minyak sawit secara non-katalitik pada temperatur 250, 270 dan 290 °C juga telah dilaporkan (**Joelianingsih et.al, 2012**), namun

produktivitas masih rendah dan kualitasnya belum memenuhi standar. Oleh karena itu diusulkan pada riset insentif SINas untuk merancang suatu *Slurry Bubble Column Reactor* (SBCR) aliran kontinu untuk mereaksikan minyak dalam fase cair dan metanol dalam fasa uap dengan bantuan katalis padat (sistem reaksi 3 fasa) menghasilkan metil ester (biodiesel). Kapasitas minyak dalam reaktor adalah 1L, dilengkapi dengan pengaduk dan *sparger* untuk mengalirkan uap metanol. Keberhasilan teknologi ini dapat memperkuat sistem inovasi nasional karena merupakan paduan dari dua teknologi terbaru proses produksi biodiesel yang ada di dunia. Ke depan teknologi ini dapat diterapkan untuk produksi biodiesel komersial yang aman, murah dan ramah lingkungan sehingga dapat mendukung ketahanan energi nasional.

2.2 Katalis Heterogen

Pengembangan katalis padat atau heterogen menjadi suatu ranah penelitian yang penting dalam proses produksi biodiesel. Pentingnya pengembangan katalis padat timbul dari kenyataan bahwa katalis homogen yang digunakan untuk produksi biodiesel saat ini memiliki beberapa kelemahan. Katalis heterogen memiliki kelebihan dibandingkan katalis homogen terutama mudahnya proses pemisahan dari produk tanpa perlu proses pencucian. Keuntungan lain dari katalis heterogen adalah dapat digunakan kembali sehingga lebih ekonomis.

Jenis katalis padat dapat dikategorikan sebagai katalis padat bersifat asam dan katalis padat bersifat basa. Katalis padat bersifat basa diantaranya adalah kelompok senyawa jenis hidroksida logam alkali tanah, *hydrotalcites*/hidroksida ganda berlapis, alumina yang digabungkan dengan berbagai senyawa lain, zeolit, dan senyawa lain dengan sifat kebasaaan yang tinggi ditambah dengan daerah permukaan aktif, ukuran pori, dan parameter lainnya.

Katalis padat bersifat asam telah banyak digunakan dalam berbagai aplikasi industri. Katalis padat bersifat asam memiliki perbedaan sifat keasaman, luas permukaan aktif, ketahanan mekanik, stabilitas termal dan hidrotermal, dan biaya produksi. Oleh karena itu, katalis dipilih berdasarkan persyaratan yang dibutuhkan untuk produksi senyawa yang diinginkan. Namun demikian, katalis heterogen memang merupakan alternatif yang baik untuk pengganti katalis homogen seperti H_2SO_4 dan HF (Corma, 1997) Katalis heterogen bersifat asam dapat digunakan baik pada proses esterifikasi maupun proses transesterifikasi [Leung, 2010]. Aplikasi katalis tersebut memberikan efisiensi yang baik dalam kedua reaksi, sangat cocok untuk kebanyakan minyak non pangan dan limbah minyak goreng dengan kandungan nilai asam tinggi yang tidak dapat dilakukan reaksi transesterifikasi dengan katalis basa tanpa pengurangan nilai asam. Untuk bahan baku dengan nilai asam tinggi, sintesis biodiesel dilakukan dengan dua langkah proses yaitu reaksi esterifikasi asam diikuti oleh transesterifikasi basa. Selain mudah dipisahkan dan dapat digunakan kembali, katalis padat bersifat asam tidak menyebabkan korosi seperti yang ditemukan dengan katalis asam homogen pada umumnya,

seperti asam sulfat. Dikarenakan katalis heterogen tidak larut dalam fase minyak dan metanol, reaksi membutuhkan temperatur tinggi untuk hasil optimal produksi biodiesel. Penerapan katalis heterogen untuk produksi biodiesel di industri harus memperhatikan kebutuhan energi yang minimal. Hal ini dapat dicapai jika katalis heterogen yang digunakan dapat dibuat atau disiapkan dengan mudah dan digunakan pada kondisi reaksi yang moderat.

Aspek pencucian produk biodiesel merupakan kriteria penting lainnya yang memengaruhi pemilihan katalis yang tepat. Oleh karena itu, ada kebutuhan untuk pengembangan katalis heterogen yang dapat menghasilkan biodiesel pada kondisi (misalnya temperatur dan tekanan) yang sebanding dengan yang digunakan dalam reaksi katalisis homogen (Kiss, 2010).

2.3 Katalis Asam Padat

Secara umum, katalis yang digunakan untuk sintesis biodiesel harus selektif, spesifik, dan menghasilkan esterifikasi/transesterifikasi dengan konversi dan hasil biodiesel yang tinggi. Katalis asam padat harus memiliki stabilitas tinggi, gugus asam yang kuat, pori-pori besar, permukaan hidrofobik yang menyediakan kondisi yang menguntungkan untuk reaksi, dan harus juga ekonomis.

a. Resin dan Membran

Resin pertukaran ion terdiri dari kopolimer divinil benzena, stirena, dan gugus asam sulfonat. Aktivitas katalitik sangat bergantung pada sifat pengembangan (swelling) karena kapasitas pengembangan mengontrol aksesibilitas reaktan ke daerah gugus asam dan karenanya berarti juga mengontrol reaktivitas secara keseluruhan.

Resin pertukaran ion telah sering digunakan untuk reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi. Pertukaran ion resin ini memiliki matriks *cross-linked* polimer dimana gugus aktif untuk reaksi kation esterifikasi disebabkan oleh proton yang terikat pada gugus sulfonat (Tesser, 2010). Luas permukaan dan distribusi ukuran pori resin yang ditandai dengan komponen *cross-linking*. Jumlah *cross-linking* yang sedikit diketahui menyebabkan pengembangan yang lebih tinggi dari resin pertukaran ion. Kapasitas pengembangan mengontrol aksesibilitas reaktan terhadap gugus asam dan dengan demikian juga mengontrol reaktivitas total. Bahkan dengan kapasitas pengembangan yang rendah, resin pertukaran ion memiliki diameter pori yang lebih tinggi yang dapat membiarkan masuknya asam lemak bebas (FFA) ke permukaan dalam katalis yang menghasilkan reaksi esterifikasi yang lebih baik.

Resin penukar kation (NKC-9, 001 × 7 dan D61) adalah resin yang dicoba oleh Feng et al. [Feng, 2010] dan dilaporkan cukup efektif untuk reaksi esterifikasi terhadap bahan baku limbah minyak goreng dengan nilai asam tinggi (13,7 mg KOH/g). NKC-9 memiliki kapasitas penyerapan air yang tinggi sehingga mendukung perannya secara efektif dalam reaksi

esterifikasi. Diameter pori rata-rata yang tinggi dari NKC-9 sangat membantu pereaksi untuk mengakses gugus aktif dari resin yang mengakibatkan konversi lebih besar dari 90%. Kondisi reaksi yang digunakan adalah dengan perbandingan reaktan 06:01 (alkohol:minyak), rasio molar 24% berat katalis pada 64°C selama 4 jam waktu reaksi. Katalis NKC-9 dipergunakan kembali hingga 10 kali percobaan. Aktivitas katalis dalam penggunaan berikutnya tidak memburuk, melainkan meningkat. Hal ini dikarenakan rusaknya partikel resin oleh gaya mekanik agitasi sehingga meningkatkan luas permukaan resin. Setelah 10 kali penggunaan, terdapat kehilangan sejumlah katalis selama proses pemisahan yang akhirnya menurunkan asam lemak bebas konversi (FFA) sehingga perlu ditambahkan resin baru. Kitakawa et al. [Kitakawa, 2007] mencoba pertukaran anion-kation dan pertukaran resin sebagai katalis heterogen untuk reaksi transesterifikasi triolein dalam reaktor unggun dengan sistem *batch* dan kontinyu dan menemukan bahwa resin anion lebih baik daripada resin kation. Alasannya adalah karena adsorpsi afinitas alkohol yang lebih tinggi pada resin daripada triolein. Densitas *cross-linking* yang rendah dan ukuran partikel yang lebih kecil memberikan peran lebih signifikan dalam meningkatkan laju reaksi daripada porositas dan menyebabkan reaksi yang tinggi dan tingkat konversi yang tinggi.

Sebuah konversi yang tinggi 98,8% dicapai pada reaksi dengan kondisi yang dioptimalkan. Aktivitas katalitik menurun pada percobaan berikutnya karena bocornya ion hidroksil dari resin. Sebuah metode regenerasi tiga langkah diadopsi untuk penggunaan kembali katalis, dan empat percobaan dapat dilakukan dengan aktifitas katalis yang sama.

b. Katalis Asam Super (zirkonia tersulfatasi dan *tungstated*)

Asam yang lebih kuat dari $H_0 = -12$ dibandingkan dengan kekuatan asam dari 100% H_2SO_4 disebut 'asam super'. Asam super umum termasuk HF (asam Brønsted) dan BF_3 (asam Lewis) (Arata K, 1996).

Zirkonia telah menunjukkan aktivitas katalitik dan juga *support* yang baik untuk katalis, hal ini dikarenakan stabilitas termal tinggi, stabilitas di bawah kondisi oksidasi dan reduksi, dan karakter amfoterik kelompok hidroksil permukaannya. Zirkonia sulfat dan *tungstated* zirkonia adalah contoh katalis padat asam super dan menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi karena gugus asam aktif (Tanabe, 1994). *Tungstated* zirkonia-alumina (WZA), oksida timah sulfat (SO_4/SnO_2 , STO), dan sulfat zirkonia-alumina (SZA) diujicobakan sebagai katalis padat asam super untuk reaksi transesterifikasi minyak kedelai dan reaksi esterifikasi asam n-Oktanoat. Lebih dari 90% konversi selama transesterifikasi diperoleh pada temperatur 250°C dengan WZA dengan minyak kedelai sebagai bahan baku. Selama reaksi esterifikasi dari asam n-oktanoat, katalis WZA, SZA dan STO menunjukkan konversi masing-masing 94%, 99%, dan

100% pada 175°C. Konversi menggunakan katalis WZA dan SZA meningkat menjadi 100% pada 200°C [Furuta, 2004].

Berbagai asam katalis padat seperti Amberlyst-15, Nafion-50, sulfat zirkonia (SZ), *tungstated zirconia* (WZ), H β zeolit, dan ETS-10 H, bersama dengan katalis basa padat, dibandingkan dengan katalis asam homogen konvensional dan katalis basa untuk reaksi transesterifikasi dari triasetin digunakan oleh Lo'pez et al. (Lo'pez, 2005). Untuk mendapatkan konversi 50% dengan katalis asam padat, sebuah varian yang besar di waktu itu dilaporkan. Sementara hanya dalam waktu 10 menit diperoleh konversi 50% dari triasetin, waktu yang dibutuhkan oleh katalis asam padat berturut-turut 150, 330, 538, dan 2.047 menit untuk Amberlyst-15, SZ, Nafion-50, dan WZ, masing-masing.

Setelah lima kali percobaan dengan reaksi masing-masing 2 jam menunjukkan penurunan aktifitas katalis ditandai dengan penurunan konversi triasetin (40-67%). Konsentrasi spesies yang berhubungan dengan gugus aktif menunjukkan 80-95% dari nilai-nilai asli dan karenanya penyebab penonaktifan ini disebabkan penyumbatan gugus adsorpsi oleh produk intermediet dan/atau produk yang terbentuk lebih polar dibandingkan reaktan aslinya.

Reaksi esterifikasi asam asetat dan reaksi transesterifikasi dari triasetin oleh *tungstated zirconia* (WZ) dilakukan oleh Lo'pez et al. (Lo'pez, 2005). Pengaruh temperatur kalsinasi pada eksperimen dan sifat gugus aktif untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi diamati. Ketika dikalsinasi pada 400°C, *X-ray diffractogram* menunjukkan katalis memiliki struktur amorf dan kristalit kecil tetragonal zirkonia. Pada temperatur kalsinasi tinggi (500 – 800°C), katalis tersebut hampir keseluruhan strukturnya merupakan bentuk tetragonal dari zirkonia. Pada temperatur kalsinasi \geq 800°C, partikel kristal WO₃ terbentuk. Kenaikan temperatur kalsinasi mengakibatkan hilangnya total luas permukaan katalis yang disebabkan hilangnya luas permukaan struktur ZrO₂. Hal ini mengakibatkan transformasi oksida tungsten dari monomer untuk spesies polimer. Temperatur kalsinasi dilaporkan memberikan pengaruh terhadap aktivitas katalis untuk kedua reaksi esterifikasi dan reaksi transesterifikasi, dengan temperatur optimum pada 800°C. Hilangnya aktivitas katalitik terjadi karena hilangnya kluster *heteropolyoxotungstate* yang menunjukkan gugus aktif katalis.

Temperatur kalsinasi memainkan peran penting dalam aktivasi katalis asam padat. Sebuah karya pionir ini telah dilakukan oleh Kiss et al. [Kiss, 2010]. Menurut Kiss, temperatur kalsinasi optimum yaitu pada 600-700°C untuk katalis zirkonia tersulfatasi pada reaksi esterifikasi dari asam lemak. Zirkonia termodifikasi, yaitu titania zirkonia (Tiz), SZ, dan WZ, telah digunakan sebagai katalis heterogen untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi simultan oleh L'opez et al. (Lo'pez, 2005). Temperatur kalsinasi optimum dilaporkan berbeda untuk ketiga zirkonia termodifikasi. Temperatur kalsinasi optimal dilaporkan pada 500°C untuk SZ dan 400-500°C untuk Tiz. Pada temperatur lebih tinggi dari itu terjadi kehilangan sulfur yang

menurunkan luas permukaan katalis dan akhirnya kehilangan aktivitasnya. Kehadiran ion sulfat menstabilkan struktur zirkonia dan meningkatkan luas permukaan. Dari ketiga katalis, WZ menunjukkan aktivitas yang lebih baik atas SZ karena mudahnya regenerasi katalis WZ setelah digunakan dalam reaktor unggun tetap. Alasan lainnya adalah karena SZ harus diimpregnasi kembali dengan H_2SO_4 untuk regenerasi yang dapat menyebabkan terjadinya kehilangan sulfur dan mungkin menjadi penghalang dalam produksi biodiesel. Tiz, meskipun cocok untuk reaksi transesterifikasi, tetapi dilaporkan tidak cocok untuk reaksi esterifikasi karena terjadinya keracunan gugus aktif dasar katalis dengan asam karboksilat dan karenanya telah dilaporkan tidak sesuai untuk bahan baku dengan nilai asam yang tinggi.

Katalis zirkonia tersulfatasi dibuat dengan menggunakan metode yang berbeda seperti pengendapan tanpa pelarut oleh Garcia et al. [Garcia, 2008] untuk memeriksa aktivitas mereka sebagai katalis heterogen. Hanya SZ yang dibuat dengan metode bebas pelarut memberikan konversi yang efisien (98,6% dalam metanol dan 92% dalam etanol) terhadap minyak kedelai untuk produksi biodiesel dalam waktu reaksi 1jam pada $120^\circ C$. Hal ini dikaitkan dengan kuantitas yang tinggi dari gugus asam. Konversi yang rendah dengan etanol tersebut dikaitkan dengan keberadaan air 0,44% dalam etanol dibandingkan dengan 0,08% air dalam metanol. Konversi dengan etanol meningkat menjadi 96% ketika reaksi dilakukan selama 6,5 jam. Namun, pembatasan yang diamati terhadap SZ adalah adanya kehilangan ion sulfat yang mengakibatkan deaktivasi katalis yang signifikan saat digunakan kembali. Tidak terjadi konversi dengan menggunakan zirkonia konvensional, sedangkan zirkonia tersulfatasi standar yang dibuat dengan metode pengendapan dan impregnasi memberikan konversi yang rendah hanya $8,5 \pm 3,8\%$ dengan kondisi yang sama.

Lou et al. (Lou, 2008) melaporkan zirkonia tersulfatasi dan asam niobik ($Nb_2O_5 \cdot nH_2O$) digunakan sebagai katalis untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi limbah minyak goreng dengan kandungan FFA yang tinggi (27,8% wt) memberikan hasil yang rendah 44% dan 16% berturut-turut dalam 14 jam waktu reaksi. WO_3/ZrO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , dan Amberlyst-15 digunakan sebagai katalis heterogen oleh Park et al. (Park, 2010). Semua katalis memberikan konversi 93% terhadap FFA menggunakan minyak goreng bekas. Namun, SO_4^{2-} yang hilang dalam media reaksi menggunakan SO_4^{2-}/ZrO_2 sebagai katalis, mengurangi aktivitasnya sebagai katalis. Di antara ketiga katalis, 20% berat WO_3/ZrO_2 menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi dan stabilitas struktur. WO_x/ZrO_2 dalam ukuran nanopartikel didukung pada MCM-41 silika memperlihatkan sifat asam dan dilaporkan cocok untuk reaksi esterifikasi asam oleat. 100% konversi diperoleh dengan 15-20% w/w WO_3 setelah aktivasi pada $700^\circ C$. Katalis dilaporkan tetap stabil dioperasikan pada $200^\circ C$ dan dapat digunakan kembali sampai empat siklus tanpa terjadi kehilangan tungsten.

Kiss *et al.* (Kiss, 2010) telah melaporkan bahwa zirkonia tersulfatasi merupakan katalis yang paling menjanjikan di antara berbagai katalis asam padat (jenis lainnya zeolit, resin pertukaran ion) untuk dicoba pada reaksi esterifikasi asam dodekanoat. Katalis dilaporkan stabil terhadap dekomposisi termal. Katalis juga tidak terjadi deaktivasi dalam fase organik dengan adanya sejumlah kecil air. Aktivitas katalis turun menjadi 90% dari nilai original dan tetap konstan seteahnya. Aktivitas katalis dikembalikan ke nilai awalnya setelah dikalsinasi kembali.

c. Zeolit

Zeolit adalah kristal padat mikroporous dengan struktur yang sangat baik dan mengandung silikon, aluminium, serta oksigen dalam struktur kerangka dan kationnya. Katalis La/zeolit beta telah dikembangkan dan digunakan sebagai katalis homogen alternatif. Katalis La/zeolit beta memiliki kuantitas yang lebih tinggi dari gugus eksternal asam Brønsted yang diperoleh dari pertukaran ion lanthanum pada beta zeolit. Sebuah konversi yang relatif lebih rendah (48,9% berat) dari metil ester diperoleh pada 60°C selama 4 jam waktu reaksi dengan rasio molar alkohol terhadap minyak 14,5:1. Katalis sangat mudah dipisahkan dari produk dan bebas dari bahan-bahan penyebab korosi (Shu, 2010).

Benson *et al.* (Benson, 2009) menggunakan berbagai zeolit sebagai katalis untuk reaksi *catalytic cracking* dari mono-, di-, dan triolein. Sebuah produk dengan hasil yang tinggi terdiri dari C2-C5 paraffin dan olefin, aromatik, CO, dan CO₂ yang terbentuk. Katalis Zeolit (H-ZSM5) telah diterapkan oleh Danuthai *et al.* (Danuthai, 2009) untuk mengkonversi metil ester (metil oktanoat) menjadi hidrokarbon. Deoksigenasi metil oktanoat membentuk keton dengan berat molekul tinggi dan asam oktanoat, yang mana pada proses *cracking* membentuk hidrokarbon (C1-C7) dan senyawa aromatik. Adanya penambahan air dilaporkan memberikan efek menguntungkan pada konversi metil oktanoat ke hidrokarbon. Konversi terjadi melalui proses kondensasi dan proses hidrolisis.

d. Jenis Katalis Lainnya

Amberlyst-15 dan Amberlyst-BD20 dilaporkan oleh Park *et al.* (Park, 2010) merupakan katalis padat yang baik untuk konversi biodiesel dari asam oleat dengan kandungan FFA tinggi. Konversi asam oleat dengan Amberlyst-15 menurun dengan kadar air yang tinggi, sedangkan Amberlyst-BD20 tidak terpengaruh oleh air. Hal tersebut dikaitkan dengan terjadinya keracunan dari gugus asam aktif oleh molekul air pada Amberlyst-15. Berbeda dengan Amberlyst-15, yang memiliki beberapa pori-pori, tidak adanya pori-pori di Amberlyst-BD20 tidak memberikan kesempatan bagi air untuk menyerap di permukaannya dan dengan demikian menghambat masuknya molekul air. Kiss *et al.* [Kiss, 2010] juga mengamati bahwa hidrofobisitas permukaan

katalis dan kepadatan gugus asam memainkan peranan penting dalam aktivitas dan selektivitas katalis.

Sifat hidrofobik dari Amberlyst-15 telah dipelajari oleh Kiss *et al.* (Kiss, 2010) dan dilaporkan bahwa katalis dengan gugus asam tinggi dan gugus asam hidrofilik akan menyerap air pada permukaannya dan akan kehilangan aktivitasnya. Air yang teradsorpsi pada permukaan akan mencegah akses dari triasilgliserol ke permukaan katalis dan karenanya mengurangi aktivitas katalis.

2.4 Biodiesel Nyamplung (*Calophyllum inophyllum L.*)

Nyamplung (*Calophyllum inophyllum L.*) pada berbagai daerah dikenal dengan nama yang bermacam-macam seperti Eyobe (Enggano); Punaga (Minangkabau, Makassar); Penago (Lampung); Nyamplung (Melayu); Nyamplung (Jawa Tengah, Sunda); Camplong (Madura, Bali); Camplong (Timor); Mantan (Bima); Dingkalreng (Sangir); Dongkalan (Mongondow); Dungala (Gorontalo); lilambe (Buol); Pude (Bugis); Hatan (Ambon); Fitako (Ternate). Adapun dalam dunia dagang biasanya dikenal sebagai nyamplung atau bintangur. Nyamplung pada umumnya tumbuh didaerah sekitar aliran sungai atau dipinggiran pantai dan dapat hidup sampai ketinggian 500 m. Ciri-ciri pohon nyamplung adalah yaitu, batang berkayu, bulat dan berwarna cokelat, bentuk daun tunggal, bersilang berhadapan, bulat telur, atau bulat memanjang, pangkal membulat, ujung tumpul, tepi rata, pertulangan menyirip, panjang 10-21 cm, lebar 6-11 cm, tangkai 1.5-2.5 cm, memiliki bunga majemuk, berbentuk tandan, memiliki buah berbentuk bulat seperti peluru, diameter 2.5-3.5 cm, warna hijau, kering menjadi cokelat, bijinya berbentuk bulat, tebal, keras, warna cokelat, pada pusat biji terdapat minyak berwarna kuning. Selain itu, pohon nyamplung ini memiliki sistem perakaran tunggang (Hadi, 2009). Pohon, buah, biji dan minyak nyamplung dapat dilihat pada **Gambar 2**.



Gambar 2. Pohon, buah, biji, dan minyak nyamplung

Divisi	: Spermatophyta	Suku	: Guttiferae
Sub Divisi	: Angiospermae	Marga	: Calophyllum
Kelas	: Dicotyledonae	Jenis	: <i>Calophyllum inophyllum L.</i>
Bangsa	: Guttiferales		

Biodiesel nyamplung merupakan biodiesel yang dibuat dengan bahan dasar minyak biji tanaman nyamplung. Pada minyak dari biji tanaman nyamplung mengandung asam lemak dengan komposisi seperti pada **Tabel 1**.

Tabel 1. Komposisi asam lemak minyak nyamplung

No.	Jenis Asam Lemak	Prosentase (%)
1.	Asam lemak jenuh	29,415
	- Asam Palmitat (C16:0)	14,318
	- Asam Stearat (C18:0)	15,097
2.	Asam lemak tidak jenuh	70,325
	- Asam Palmitoleat (C16:1)	0,406
	- Asam Oleat (C18:1)	35,489
	- Asam Lenoleat (C18:2)	33,873
	- Asam Linolenat (C18:3)	0,557

(Sumber : Hadi, 2009)

Biodiesel yang terbuat dari biji nyamplung ini memiliki keunggulan antara lain yaitu rendemen minyak tergolong tinggi dibandingkan jenis tanaman lain (Jarak : 40-60%, Sawit : 46-54%) dan Nyamplung: 40-73%). Biodiesel nyamplung juga telah memenuhi kualitas biodiesel di Indonesia karena minyaknya memiliki daya bakar 2 kali lebih lama di bandingkan minyak tanah. selain itu ampas dari biji nyamplung juga masih dapat digunakan sebagai briket arang.

2.5 Hidrogenasi Terkontrol

Asam-asam lemak yang menyusun lemak juga dapat dibedakan berdasarkan jumlah atom hidrogen yang terikat kepada atom karbon. Berdasarkan jumlah atom hidrogen yang terikat kepada atom karbon, maka asam lemak dapat dibedakan atas asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Asam lemak jenuh merupakan asam lemak dimana dua atom hidrogen terikat pada satu atom karbon. Dikatakan jenuh karena atom karbon telah mengikat hidrogen secara maksimal. Sedangkan asam lemak tak jenuh merupakan asam lemak yang memiliki ikatan rangkap. Dalam hal ini, atom karbon belum mengikat atom hidrogen secara maksimal karena adanya ikatan rangkap.

Terdapat dua cara ikatan ini disusun yaitu :

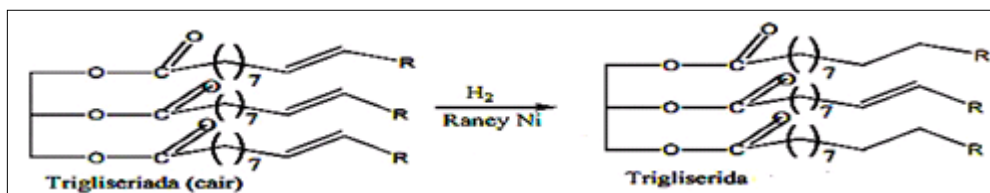
1. Isomer dengan kedua bagian dari rantai pada sisi yang sama (cis; hanya terdapat pada lemak alami). Isomer cis mencegah lemak dari penumpukan seperti halnya

yang terjadi pada ikatan jenuh. Hal ini menurunkan gaya intermolekul diantara molekul lemak, sehingga menyebabkan lemak cis tak jenuh lebih sulit untuk membeku. Lemak cis tak jenuh biasanya merupakan cairan pada temperatur ruangan.

2. Isomer dengan rantai yang berlawanan pada ikatan ganda (isomer trans, biasanya merupakan produk dari hidrogenasi parsial dari lemak tak jenuh alami) (Tambun, 2006).

Hidrogenasi adalah reaksi kimia suatu persenyawaan dengan gas hidrogen (H_2), dibantu oleh katalis serta berlangsung pada suhu dan tekanan tinggi. Proses hidrogenasi merupakan reaksi adisi H_2 untuk menjenuhkan atau memutuskan suatu ikatan rangkap menjadi ikatan tunggal dari rantai karbon senyawa FAME pada minyak. Salah satu alternatif meningkatkan kestabilan oksidasi dari biodiesel adalah dengan proses hidrogenasi.

Hidrogenasi berfungsi mengubah FAME tak jenuh menjadi FAME jenuh dimana masing-masing memiliki rantai lurus dan sifat fisik yang berbeda. Ilustrasi sederhana mengenai reaksi hidrogenasi pada minyak dari *poly-unsaturated* menjadi *mono-unsaturated* dapat di lihat pada Gambar 3.



Gambar 3. Reaksi hidrogenasi minyak

Hidrogenasi parsial mengubah asam lemak tak jenuh menjadi asam lemak jenuh yang mempunyai rantai lurus dan sifat fisik yang berbeda. Selama reaksi hidrogenasi parsial berlangsung, molekul asam lemak tak jenuh yang berkonfigurasi cis mengalami penyusunan ulang menjadi trans yang bentuknya lebih linear dan lebih stabil secara termodinamika.

Bab 3. TUJUAN DAN MANFAAT

3.1 Tujuan

- a. Membuat/merancang suatu *Slurry Bubble Column Reactor* (SBCR) untuk produksi biodiesel skala semi pilot (kapasitas minyak dalam reaktor 1 L) yang **dioperasikan secara kontinu** dengan bantuan katalis heterogen (SO_4/ZrO_2).
- b. Melakukan ujicoba rancangan peralatan dengan menggunakan bahan baku minyak goreng sawit murni yang dijual di pasaran dengan merk tertentu. Percobaan dilakukan dengan menggunakan **data-data optimum kondisi proses yang diperoleh pada percobaan semi-batch** dengan memvariasikan temperatur, laju alir metanol dan % massa katalis terhadap minyak awal.
- c. Mendapatkan kondisi proses reaksi yang optimum untuk menghasilkan biodiesel yang memenuhi standar SNI dengan kadar metil ester (ME) minimum 96,5 % dan **nilai produktivitas yang besar** agar layak untuk diproduksi secara komersial
- d. Melakukan ujicoba hidrogenasi terkontrol (parsial) biodiesel nyamplung untuk meningkatkan stabilitas oksidasi agar memenuhi standar minimal 10 jam sesuai ketentuan dari WWFC 2009.

3.2 Manfaat

Kebaharuan penelitian (*state of the art*) yang diusulkan terletak pada penggabungan dua teknologi proses pembuatan biodiesel dengan maksud untuk mengatasi kekurangan yang ada di ke dua teknologi. Teknologi pertama adalah penggunaan BCR secara non-katalitik yang beroperasi pada tekanan 1 atm, namun hasilnya belum optimum (pada temperatur 250 °C kemurniannya hampir mencapai standar namun reaksi berjalan sangat lambat, konversinya 55.7% setelah 5 jam reaksi). Teknologi ke 2 adalah penggunaan katalis padat, hasilnya pada temperatur 250 °C konversi 90% dalam waktu 10 menit namun tekanannya tinggi 10-15 MPa.

Penggabungan ke 2 teknologi dimaksudkan agar penggunaan katalis padat dapat dikondisikan pada tekanan atmosferik dalam BCR sehingga kualitas dan produktivitasnya dapat ditingkatkan. Kelebihan BCR untuk melangsungkan reaksi transesterifikasi TG terletak pada prinsip *reactive distillation*. Dengan prinsip ini walaupun reaksi berjalan lambat namun karena produknya langsung dipisahkan maka untuk mencapai kadar metil ester 96,5% tidak perlu menunggu konversi reaksinya sempurna. Dengan demikian operasinya dapat berlangsung secara kontinyu walaupun dengan kapasitas yang kecil. Reaktor yang umumnya digunakan selama ini adalah reaktor tangki berpengaduk dengan sistem reaksi cair-cair. Kondisi operasi adalah 1 atm, 60 °C dengan waktu mencapai konversi sempurna sekitar 1 jam. Usaha untuk mempercepat reaksi dengan menaikkan temperatur reaksi harus selalu diiringi dengan

kenaikan tekanan karena titik didih metanol pada 1 atm adalah 65 °C, agar metanol sebagai reaktan dan pelarut katalis tetap berfasa cair. Untuk mendapatkan kadar metil ester 96,5% harus menunggu konversi reaksinya sempurna.

Keaktifan katalis padat (heterogen) memang lebih rendah dibandingkan dengan katalis cair (homogen), namun mempunyai keunggulan diantaranya umur pakainya yang panjang (sampai 200 jam keaktifannya masih stabil), katalis dapat dipergunakan kembali serta tidak menimbulkan efek korosi pada dinding reaktor. Dengan demikian walaupun harga katalis oksida logam lebih mahal namun beberapa kelebihan yang dimilikinya dapat mengimbangi bahkan menutupi kelebihan harga belinya.

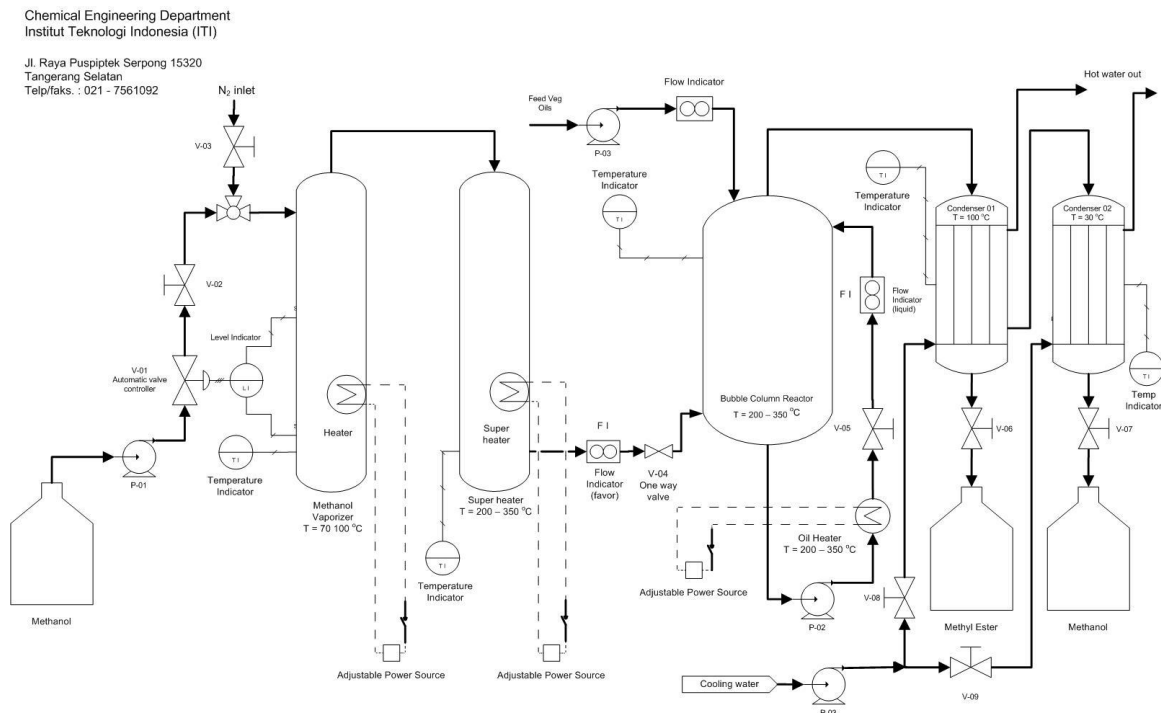
Keberhasilan penelitian ini diharapkan memberi dampak dan manfaat, yaitu

- ❖ Menyediakan data teknis terkait dengan kondisi proses produksi biodiesel dengan katalis heterogen menggunakan SBCR. Data teknis tersebut dapat dimanfaatkan untuk perancangan pabrik dengan kapasitas produksi pada skala pilot ataupun skala komersial.
- ❖ Menjadi bahan referensi atau rujukan bagi peneliti lain yang meneliti tentang biodiesel khususnya ataupun penelitian terkait lainnya.
- ❖ Memberikan kontribusi terhadap kemajuan/perkembangan ilmu pengetahuan dan teknologi, khususnya teknologi produksi biodiesel yang aman dan ramah lingkungan.
- ❖ Menghasilkan teknologi hidrogenasi terkontrol terkontrol untuk biodiesel nyamplung hingga diperoleh kualitas yang memenuhi standar stabilitas oksidasi yang dipersyaratkan oleh WWFC 2009.

Bab 4. METODE PENELITIAN

4.1. Ruang Lingkup dan Tahapan Kegiatan Penelitian

Tahun 1 : Pada tahun I, direncanakan untuk merancang alat SBCR semi-pilot (1 L) aliran kontinu dengan sistem kontrol otomatis dengan skema rangkaian alat dan diagram alir proses seperti disajikan pada **Gambar 4**. Minyak yang dipergunakan adalah minyak goreng sawit merk tertentu dengan katalis SO_4/ZrO_2 (sulfated Zirconia) yang dipreparasi lebih dahulu.



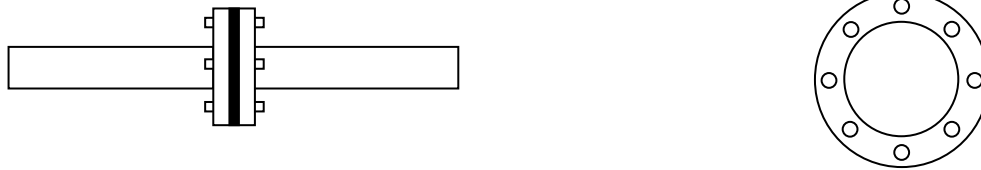
Gambar 4 Rangkaian peralatan SBCR aliran kontinu

Tahun 2 : Pada tahun ke 2 akan diujicoba minyak nabati non pangan yang potensial dikembangkan di Indonesia seperti minyak bintaro, nyamplung, pongam, atau kemiri sunan. Hasil optimum ini selanjutnya dapat digunakan untuk melakukan kajian ekonomi (pra kelayakan awal).

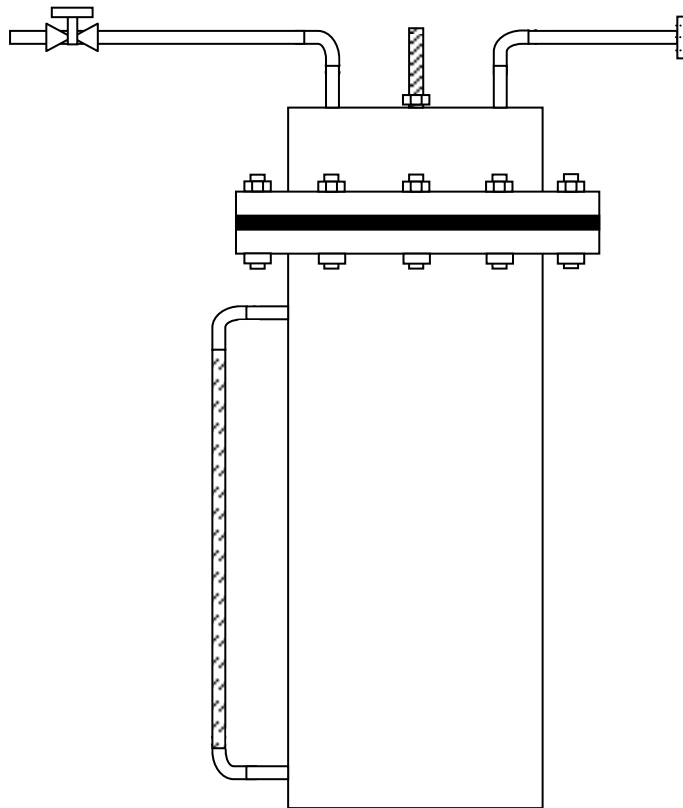
4.2 Perancangan Peralatan Utama

Perancangan terdiri dari beberapa alat seperti disajikan pada **Gambar 5, 6, 7, 8** dan **9**.

flange = maks 8 mur/baut



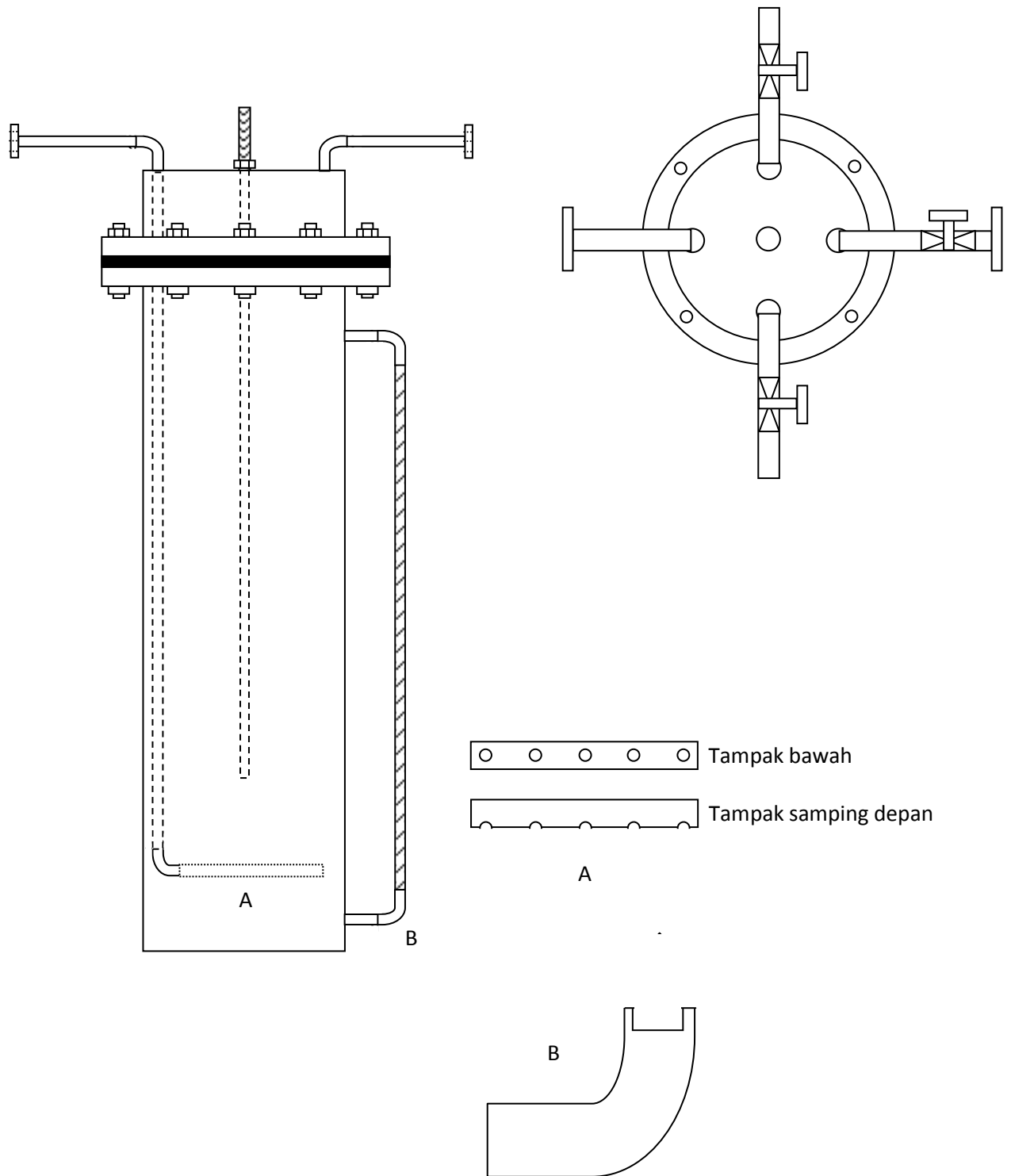
Gambar 5 Sistem koneksi pipa - flange & gasket



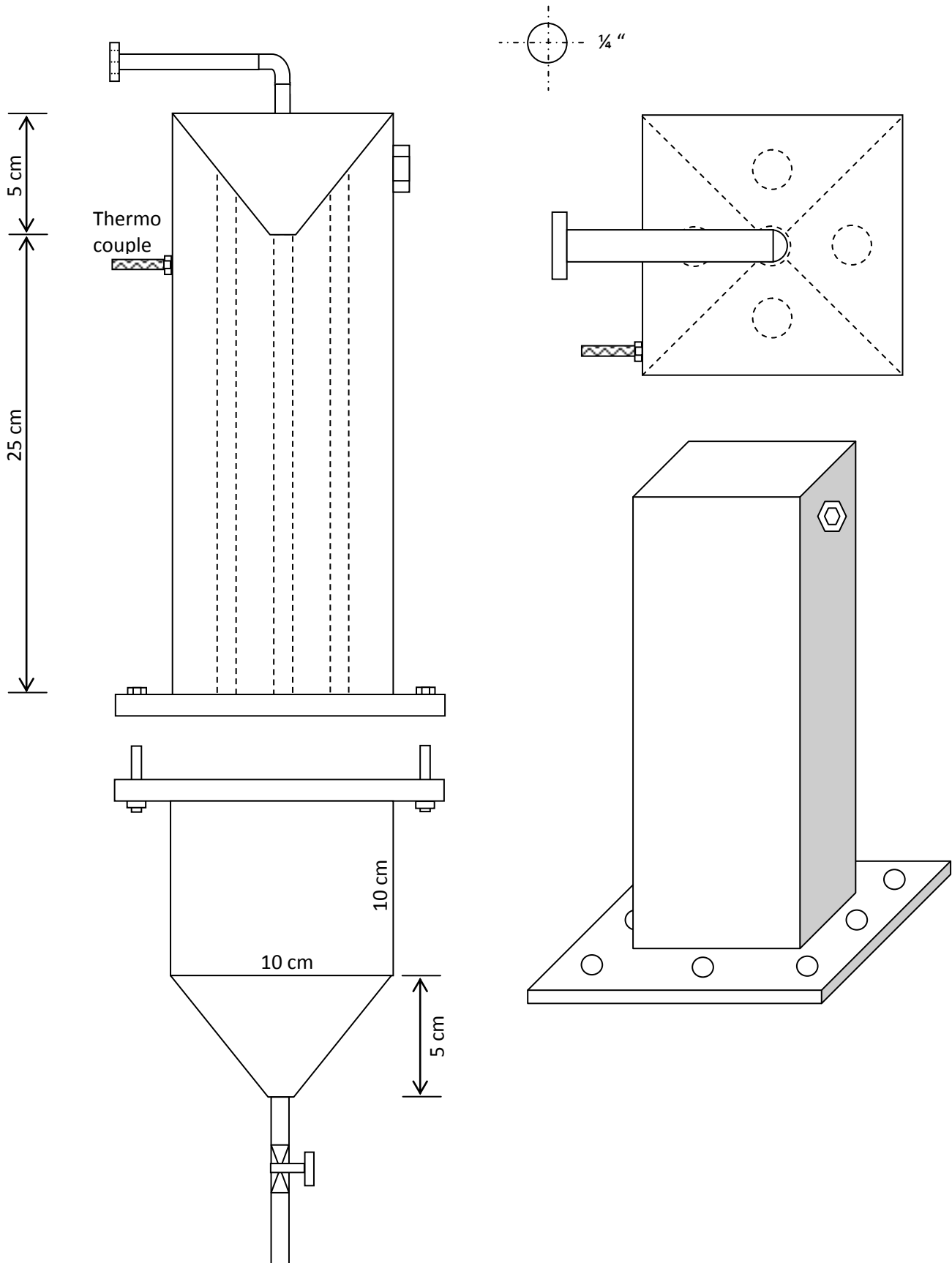
Gambar 6. Rancangan alat vaporizer



Gambar 7. Rancangan alat superheater



Gambar 8. Rancangan alat reaktor



Gambar 9. Rancangan alat chiller box (kondenser)

4.3 Sintesa Katalis *Sulfated Zirkonia*

Bahan – bahan

1. Zirconium Oxide Chloride ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)
2. Aquadest
3. Ammonia
4. H_2SO_4

Prosedur (Benjaram M. Reddy, 2005).

100 gram $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dilarutkan dalam 1000 ml aquadest. Setelah larut semua, teteskan Amonia tetes demi tetes sampai pH = 9 sehingga membentuk endapan zirkonium hidroksida / $Zr(OH)_4$. Endapan disaring dan dicuci dengan aquadest sampai bebas Cl, kemudian dikeringkan di oven dengan tekanan atmosfer pada temperatur $120^{\circ}C$ selama 16 jam. Setelah selesai pengeringan, dilakukan uji FTIR (Fourier Transform Infra Red) untuk mengetahui gugus yang terkandung dalam senyawa yang terbentuk. Kemudian dilakukan proses impregnasi dengan menggunakan larutan 1 N H_2SO_4 dengan perbandingan 1 gram sampel / 15 ml H_2SO_4 selama 30 menit. Selanjutnya lakukan penyaringan dan endapan dikeringkan diatas water bath. Lalu dilakukan analisa DTA (Differential Thermal Analysis). Setelah kering dikalsinasi pada temperatur $650^{\circ}C$ selama 3,5 jam. Kemudian dilakukan uji BET (Brunauer–Emmett–Teller), XRD, dan FTIR (Fourier Trasform Infra Red). Uji BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan sedangkan uji FTIR dilakukan kembali untuk melihat adanya gugus sulfat pada zirkonia setelah disulfatasi.

4.4 Ujicoba Sintesa Biodiesel dengan Prototipe Alat Hasil Rancangan.

Percobaan sintesa biodiesel dilakukan bertahap yaitu:

- Menguji kinerja masing masing alat, apakah semua sudah dapat bekerja sesuai rancangan dan fungsinya
- Melakukan ujicoba sintesa biodiesel menggunakan minyak goreng sawit sebagai bahan baku. Ujicoba dilakukan secara semi-batch lebih dahulu untuk mendapatkan kondisi optimum dengan memvariasikan temperatur reaksi (250, 270 dan $290^{\circ}C$, laju alir metanol (5;7,5 dan 10 mL/menit) dan volume awal minyak dalam reaktor (0,5 dan 1 L).

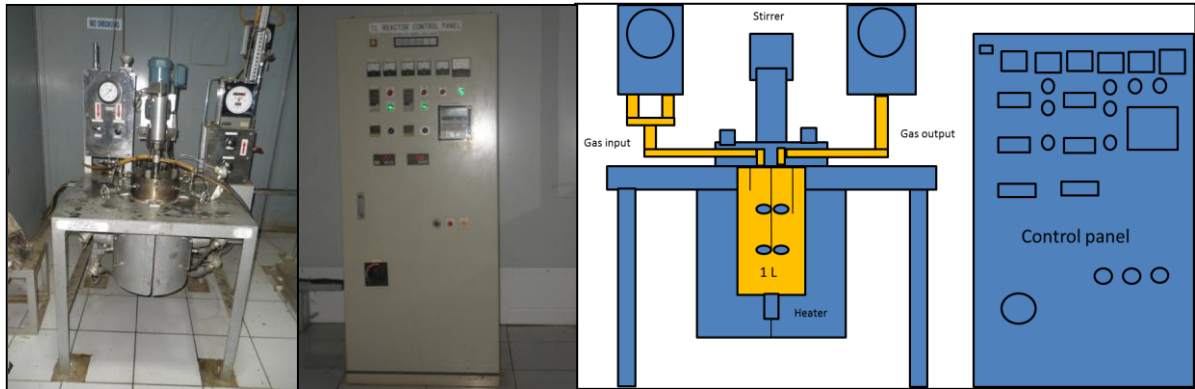
4.5 Modifikasi Metode EN14105 untuk Analisa Kemurnian Produk Biodiesel.

Keberhasilan proses transesterifikasi ditunjukkan dengan kadar pengotor berupa gliserol bebas dan gliserol terikat dalam bentuk mono-, di dan trigliserida. Parameter ini pada standar SNI dinyatakan sebagai kadar gliserol bebas (maksimal 0,02% massa) dan gliserol total (jumlah

dari gliserol bebas dan terikat, maksimal 0,24 % massa) yang ditentukan dengan metode titrasi mengacu pada metode AOCS. Metode ini membutuhkan sampel uji minimum 100 mL. Untuk sampel biodiesel yang jumlahnya kecil diperlukan uji menggunakan GC. Program Studi Teknik Kimia memiliki peralatan GC yang diperoleh melalui hibah TPSDP, karena itu ingin dicoba untuk menerapkan metode uji EN14105 yang perlu dimodifikasi dengan menyesuaikan panjang kolom yang ada dan penggunaan eksternal standar.

4.6 Hidrogenasi Terkontrol Biodiesel Nyamplung.

Nyamplung biodiesel terbuat dari minyak nyamplung yang diperoleh dari pemasok dalam negeri di Purworejo (Indonesia). Hidrogenasi dilakukan pada 6 bar dan 900 rpm dengan Pd/Al₂O₃ katalis padat dalam reaktor dengan kapasitas 1 L seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 10**. Reaktor diisi dengan 300 g Nyamplung biodiesel dan 3 g Palladium-Allumunim trioksida yang didukung (Pd/Al₂O₃) katalis. Setelah pengisian, reaktor di “flushing” dengan Nitrogen (N₂) selama tiga kali. Selanjutnya tes kebocoran dilakukan untuk mengetahui kondisi reaktor dalam kondisi baik atau tidak. Reaksi ini dilakukan dengan tiga suhu yang berbeda (80, 100, 120 °C) dan tiga waktu reaksi yang berbeda (1, 1,5 2 jam). Penelitian dilakukan di Laboratorium Pencairan Batubara, Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi (PTPSE), Badan Pengkajian Dan Penerapan Teknologi (BPPT) Puspiptek Serpong.



Gambar 10. Foto dan skema reaktor hidrogenasi

Komposisi FAME of Nyamplung biodiesel, sebelum dan setelah hidrogenasi ditentukan dengan gas kromatografi (GC) yang dilengkapi dengan detektor ionisasi nyala dan kolom berisi cyanopropyl metil silikon (60 m × 0,25 mm dan diameter ketebalan film 0,25 m) dengan gas pembawa adalah helium pada 1 mL.min⁻¹. Suhu oven awalnya diadakan di 160 °C selama 5 menit kemudian meningkat menjadi 220 °C pada 5 °C.min⁻¹. Analisis GC dilakukan di Laboratorium Terpadu Institut Pertanian Bogor. Sifat biodiesel Nyamplung diprediksi dengan persamaan empiris sesuai literatur. Persamaan yang dipilih lebih sederhana dan memiliki akurasi terbaik.

Bab 5. RENCANA CAPAIAN HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1 Rencana Capaian

Rencana kerja tahun pertama tertulis di proposal seperti disajikan pada **Tabel 2**

Tabel 2. Rencana kegiatan penelitian tahun pertama

No	NAMA KEGIATAN	BULAN KE -									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	Literature review	■	■	■	■	■	■	■	■	■	■
2	Desain peralatan SBCR		■	■	■						
3	Desain system kontrol				■	■					
4	Preparasi katalis				■	■					
5	Ujicoba peralatan						■	■			
6	Analisis produk							■	■		
7	Pengolahan data							■	■		
8	Penulisan laporan								■	■	
9	Penyusunan makalah									■	■
10	Penyerahan laporan akhir										■

Sampai 10 bulan (14 Januari – 13 November 2013) perancangan peralatan penelitian yang terdiri dari vaporizer, superheater, reaktor dan kondensor telah selesai. Peralatan tersebut dirangkai dalam suatu sistem yang terintegrasi dengan sistem pengaliran bahan baku dan produk secara kontinu yang dilengkapi dengan pengaturan laju alir dan kontrol temperatur. Peralatan utama tersebut telah selesai dirancang dan dibuat di Bengkel Sinar Rejeki (Machinery Contractor & Modification Design, Jl. Raya Puspiptek No.42, Muncul-Serpong, Tangerang Selatan). Peralatan pendukung berupa rotary evaporator diperlukan untuk mendapatkan produk akhir (biodiesel dan gliserol) dirangkai terpisah dan telah diujicoba.

Preparasi katalis sulfated zirkonia telah dilakukan di Pusat Penelitian Fisika LIPI Puspiptek Serpong. Analisa FTIR dilakukan di laboratorium analisa Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia, analisa luas permukaan BET dilakukan di BATAN –Puspiptek Serpong, sedangkan analisa XRD dilakukan di Pusat Laboratorium Terpadu, Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah Jakarta. Metode uji kemurnian biodiesel telah dikembangkan di laboratorium analisa Teknik Kimia ITI dengan modifikasi metode EN14105. Hidrogenasi terkontrol biodiesel nyamplung telah selesai dilakukan.

5.2 Hasil dan Pembahasan

5.2.1 Ujicoba Protipe

Prototipe peralatan telah diujicoba untuk memproduksi biodisel secara non-katalitik lebih dulu dengan laju alir metanol 5 dan 10 mL/menit pada temperatur reaksi 250, 270 dan 290 °C dengan menggunakan bahan baku minyak goreng sawit. Gambar prototipe secara utuh disajikan pada **Gambar 11**, rangkaian alat rotary evaporator disajikan pada **Gambar 12**. Hasil ujicoba disajikan pada **Tabel 3**.



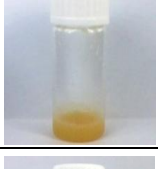



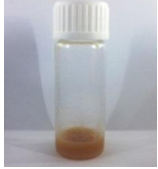
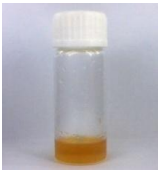



Gambar 11. Prototipe alat secara utuh dari tampak samping dan depan



Gambar 12. Rangkaian alat sistem pemurnian produk rotary evaporator

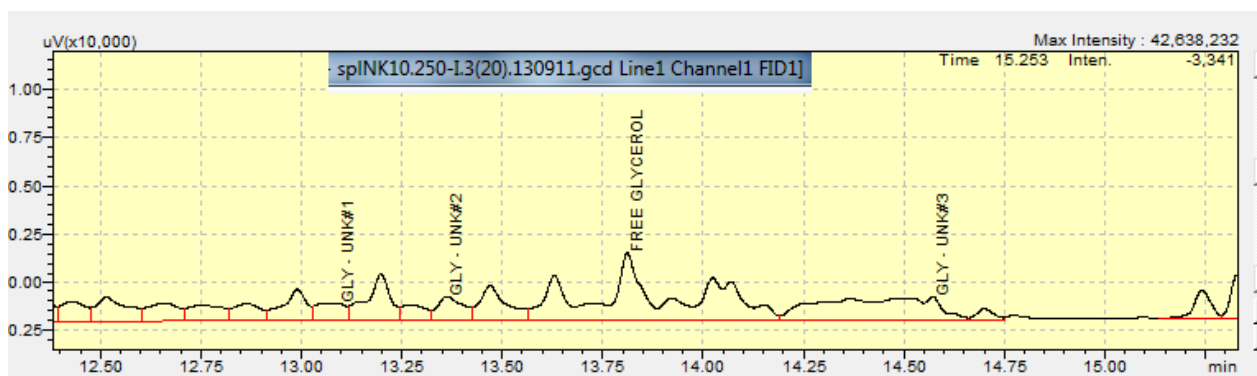
Tabel 3 Hasil ujicoba prototipe pada berbagai kondisi proses

Volume minyak (L)	Laju Alir Metanol, mL/menit	Temperatur (°C)	Yield (% massa) Pada 1 jam	Ket. Gambar
1	5	250	1.466	
1	10	250	3.409	
0.5	5	250	0.708	
0.5	5	270	4.160	
0.5	7.5	250	0.644	
0.5	7.5	270	1.384	
0.5	10	250	0.966	
0.5	10	270	2.322	
0.5	10	290	9.248	

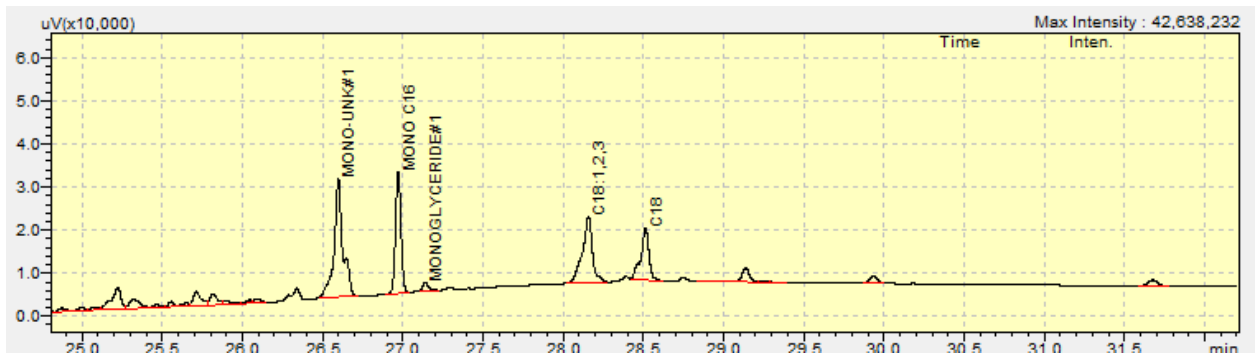
Berdasarkan pengamatan visual produk biodiesel terbaik (jernih dan encer) adalah pada volume minyak awal dalam reaktor 1 L, temperatur reaksi 250 °C dengan laju alir metanol 10 mL/menit. Hasil analisa GC produk ini dengan metode EN14105 termodifikasi dilakukan secara duplo disajikan pada Tabel 4. **Gambar 13, 14, 15 dan 16** menunjukkan chromatogram dari gliserol bebas, mono-, di dan trigliserida. Terlihat bahwa biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi syarat EN 14214 maupun SNI 04-7182-2006. Peralatan perlu perbaikan pada sistem sparger dan sirkulasi air pendingin di kondensor untuk meningkatkan yield (produktifitas).

Tabel 4 Hasil analisa GC produk biodiesel terbaik

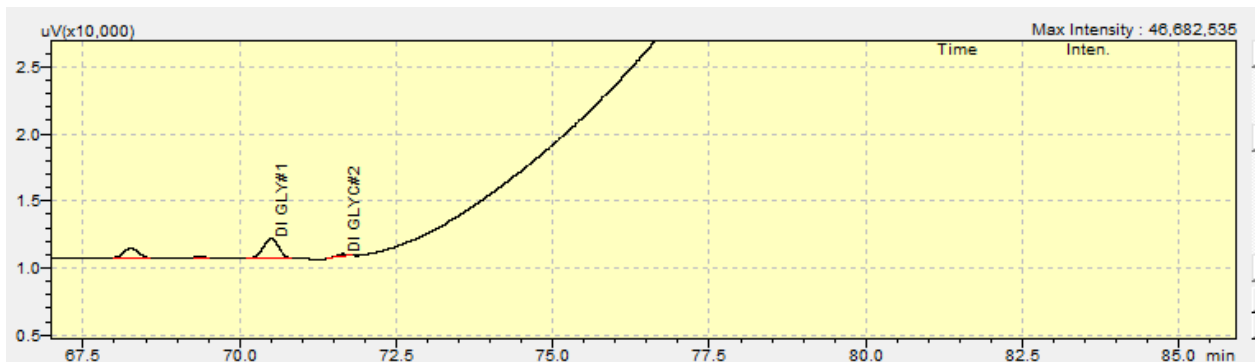
Ulangan 1	AREA	PPM	ug	G	Kadar (% massa)
GLYCEROL	99108,3	622,6684	662,5192	0,000663	0,022
MONOGLYCERIDE	285074,7	125,8868	133,9436	0,000134	0,004
DIGLYCERIDE	17164,7	10,60669	11,28551	1,13E-05	0,000
TRIGLYCERIDE	45320,7	444,4161	472,8587	0,000473	0,016
Ulangan 2	AREA	PPM	ug	G	Kadar (% massa)
GLYCEROL	66810,5	419,7508	446,6148	0,000447	0,015
MONOGLYCERIDE	323999,9	143,0759	152,2328	0,000152	0,005
DIGLYCERIDE	28686,4	17,72636	18,86085	1,89E-05	0,001
TRIGLYCERIDE	53397,3	523,6154	557,1268	0,000557	0,019
Rata-rata Ulangan 1 dan 2	Syarat EN 14214 (% massa)	Syarat SNI 04-7182-2006, SNI 7182:2012 (% massa)		Kadar (% massa)	
GLYCEROL	Maks 0,02	Maks 0,02		0,018	
MONOGLYCERIDE	Maks 0,80	Total GL+MG+DG+TG		0,005	
DIGLYCERIDE	Maks 0,20	Maks 0,24		0,001	
TRIGLYCERIDE	Maks 0,20	Total Gliserol		0,017	
				0,041	



Gambar 13. Chromatogram GC produk biodiesel untuk gliserol bebas



Gambar 14. Chromatogram GC produk biodiesel untuk monogliserida



Gambar 15. Chromatogram GC produk biodiesel untuk digliserida



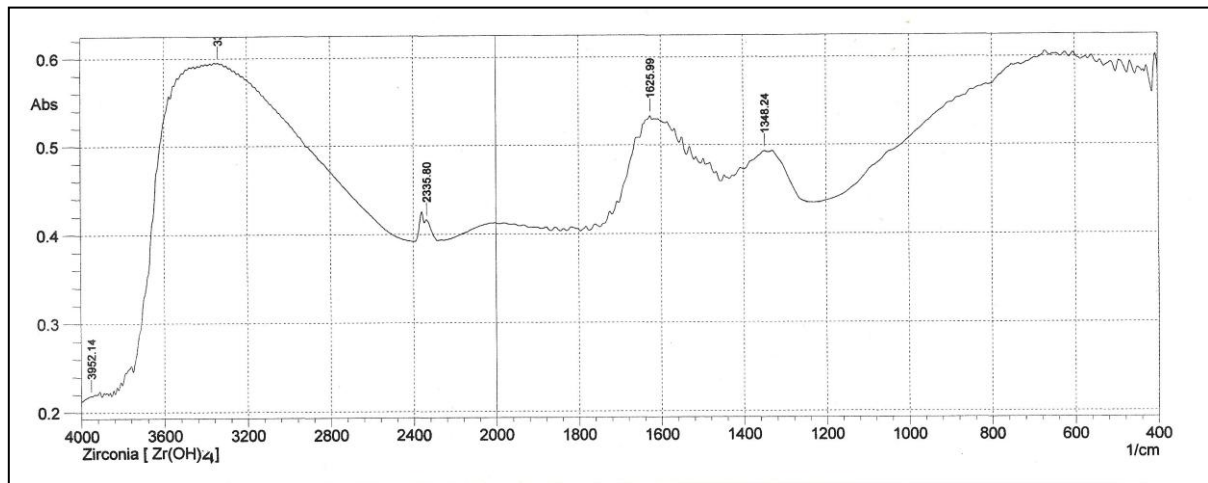
Gambar 16. Chromatogram GC produk biodiesel untuk trigliserida

Makalah berupa review tentang analisis kinetika dan termodinamika reaksi transesterifikasi trigliserida telah diseminarkan di Seminar internasional **“The Application of Mechanical Engineering Technology for the Solution of Manufacturing Problems”** diselenggarakan oleh Program Studi Teknik Mesin Institut Teknologi Indonesia tanggal 3-5 Juli 2013 di Graha Widya Bhakti, Puspiptek Serpong (Prosiding dengan ISBN 978-602-14460-0-3 disajikan pada **Lampiran 1**, sertifikat seminar di **Lampiran 2**). Makalah tentang Perancangan dan Uji Kinerja Prototipe Alat dipresentasikan **pada Seminar Insentif Riset Sinas di Jakarta tanggal 7-8 November 2013** dan akan diterbitkan dalam suatu Prosiding Seminar Nasional (**Lampiran 3**)

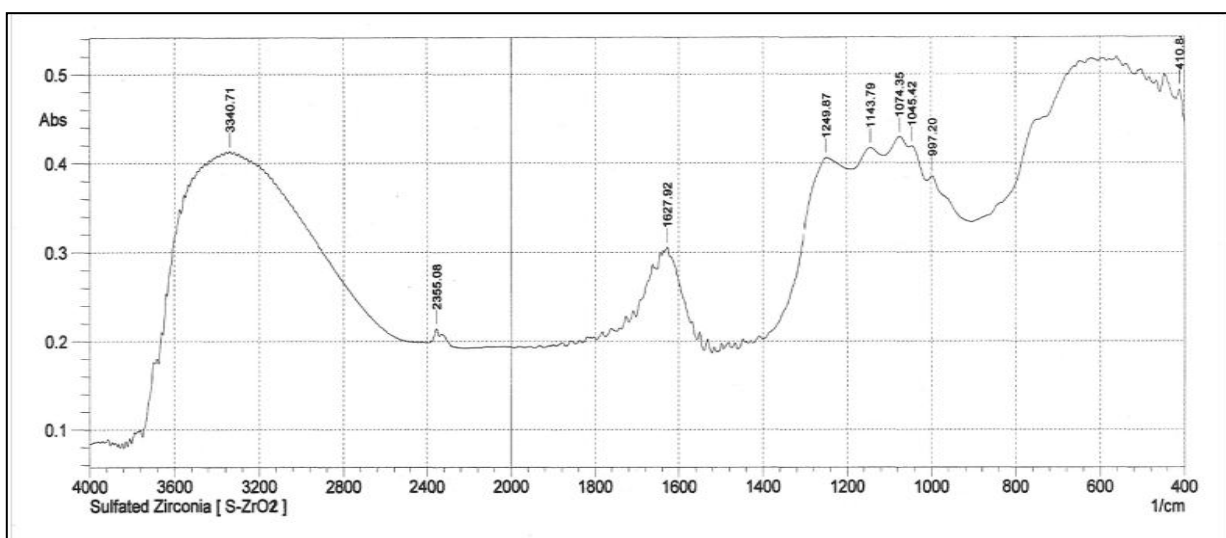
5.2.2 Preparasi Katalis Sulfated

Preparasi katalis sulfated zirkonia telah dilakukan di Pusat Penelitian Fisika LIPI Puspiptek Serpong dengan prosedur sesuai referensi (Benjaram M. Reddy, 2005). Analisa FTIR dilakukan di laboratorium analisa Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia, analisa luas permukaan BET dilakukan di BATAN –Puspiptek Serpong, sedangkan analisa XRD dilakukan di Pusat Laboratorium Terpadu, Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah Jakarta.

Sintesa katalis dari 100 gram $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dihasilkan 48 gram Sulfated Zirkonia (yield 48 % massa). Hasil analisa FTIR sebelum dan sesudah disulfatasi ditunjukkan pada **Gambar 17** dan **18**. Analisa luas permukaan (BET) yang dihasilkan $53,2526 \text{ m}^2/\text{g}$ seperti disajikan pada **Gambar 19**, sedangkan hasil analisa XRD disajikan pada **Gambar 20**.



Gambar 17. Hasil analisa FTIR katalis zirkonium hidroksida



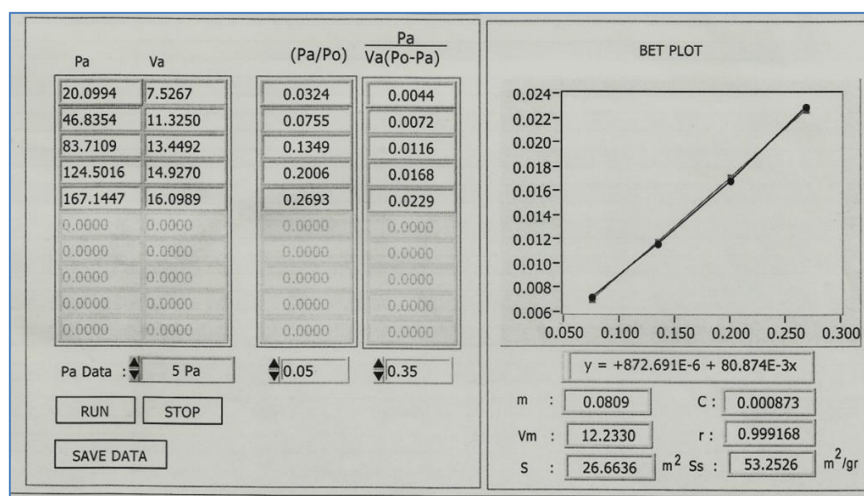
Gambar 18. Hasil analisa FTIR katalis zirkonia tersulfatasi (*sulfated zirconia*)

Gambar 17 dan **18** memperlihatkan adanya perbedaan profil absorpsi yaitu diantara panjang gelombang 1000 – 1280 cm^{-1} . Berdasarkan referensi (Stuart, B. 2004), kelompok SO_2 dan SO dari senyawa sulfur menghasilkan *band* inframerah yang kuat dalam kisaran panjang gelombang 1000 - 1400 cm^{-1} . Pada **Tabel 5** diperlihatkan karakteristik panjang gelombang gugus S = O untuk sulfoxida, sulfonasi, asam sulfonat, sulfonamida, sulfonil klorida dan sulfonat. Makalah dalam bentuk draft akan disubmit ke Jurnal Reaktor UNDIP (Terakreditasi B dari Dikti) disajikan pada **Lampiran 4**.

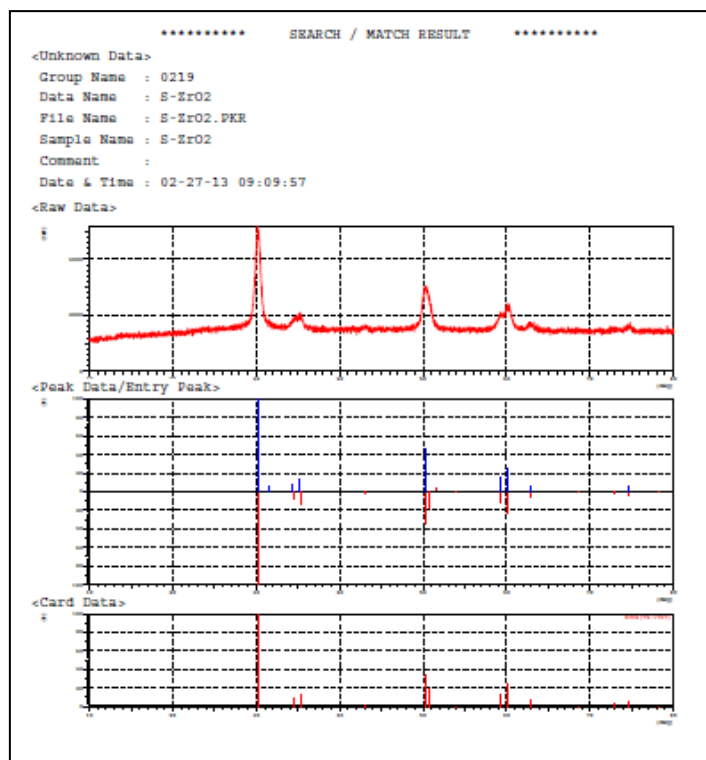
Tabel 5. Karakteristik *infrared bands* untuk senyawa- senyawa sulfur

Wavenumber (cm^{-1})	Assignment
700–600	C–S stretching
550–450	S–S stretching
2500	S–H stretching
1390–1290	SO_2 asymmetric stretching
1190–1120	SO_2 symmetric stretching
1060–1020	S=O stretching

Berdasarkan hasil analisa FTIR pada **Gambar 18** dapat disimpulkan bahwa sulfatasi katalis zirkonia telah berhasil dilakukan terbukti dengan teridentifikasinya gugus sulfat pada panjang gelombang 997,20; 1045,42; 1074,35; 1143,79 dan 1249,87 cm^{-1} . Hasil analisa XRD katalis sulfated zirconia pada **Gambar 20** menunjukkan bahwa hanya ada satu fasa yaitu zirkonia (zirkonium dioksida). Hal ini menunjukkan keberhasilan proses kalsinasi katalis yang mengubah seluruh zirkonium hidroksida menjadi zirkonia.



Gambar 19 Hasil analisa luas permukaan BET katalis *sulfated zirconia*



Gambar 20. Hasil analisa XRD katalis *sulfated zirconia*

5.2.3 Modifikasi Metode Uji EN14105 untuk Analisa Kemurnian Produk Biodiesel.

Hasil penelitian dalam bentuk artikel akan dipresentasikan pada International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013 di Teknik Kimia ITB tanggal 9-11 Oktober 2013. Makalah terpilih akan dimuat di Journal of Engineering and Technological Sciences, terakreditasi Dikti dan terindex oleh Scopus. Bukti penerimaan dari panitia seminar disajikan pada **Lampiran 5** sedangkan makalah lengkap di **Lampiran 6**.

5.2.4 Hidrogenasi Terkontrol Biodiesel Nyamplung.

Hasil penelitian dalam bentuk artikel akan dipresentasikan pada International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013 di Teknik Kimia ITB tanggal 9-11 Oktober 2013. Bukti penerimaan dari panitia seminar disajikan pada **Lampiran 7**, makalah lengkap di **Lampiran 8** dan sertifikat kehadiran seminar di **Lampiran 9, 10** dan **11**.

Makalah dengan judul "Semi Batch Bubble Column Reactor Design for Biodiesel Production" akan dipresentasikan di International Conference on Chemical Engineering 2013 di Denpasar Bali pada tanggal 4-5 Desember 2013. (**Lampiran 12**).

Bab 6. KESIMPULAN DAN SARAN

6.1 Kesimpulan

1. Perancangan prototipe alat untuk sintesa biodiesel menggunakan *slurry bubble column reactor* dengan kapasitas 1 L mencapai sekitar 100%. Pemurnian produk biodiesel dilakukan terpisah menggunakan rotary evaporator telah dipasang dan setelah diujicoba peralatan dapat beroperasi dengan baik.
2. Ujicoba prototipe dilakukan dengan variasi temperatur (250, 270 dan 290 °C), laju alir metanol (5; 7,5 dan 10 mL/menit) dan volume awal minyak (0,5 dan 1 L). Hasil terbaik pada temperatur reaksi 250 °C, laju alir metanol 10 mL/menit dengan volume awal minyak 1 L. Hasil analisa GC menunjukkan kualitas biodiesel memiliki kadar gliserol bebas, monogliserida, digliserida dan trigliserida berturut-turut 0,18 %; 0,005; 0,001; dan 0,017 %massa, ini telah memenuhi syarat EN 14214 maupun SNI 04-7182-2006.
3. Katalis *sulfated zirconia* telah disintesa dan dianalisa menggunakan FTIR, analisa fasa dengan XRD dan luar permukaan BET. Hasil menunjukkan keberhasilan dalam proses sulfatasi maupun kalsinasi dengan luas permukaan (BET) yang dihasilkan 53,2526 m²/g.
4. Telah berhasil dilakukan modifikasi metode uji EN14105 untuk mengukur kadar pengotor berupa gliserol bebas, monogliserida, digliserida dan trigliserida menggunakan GC dengan eksternal standar.
5. Telah dihasilkan teknologi hidrogenasi parsial biodiesel nyamplung sehingga nilai stabilitas oksidasinya meningkat dari sekitar 6 jam menjadi sekitar 11 jam sesuai persyaratan minimum 10 jam dari WWFC 2009.
6. Publikasi yang dihasilkan adalah 3 paper yang dipresentasikan pada seminar Internasional (satu sudah terlaksana, 2 baru akan dilaksanakan pada 9-11 Oktober). Satu artikel dalam bentuk draft akan disubmit ke Jurnal Reaktor (terakreditasi dikti).
7. Riset ini melibatkan 5 mahasiswa S1 Teknik Kimia ITI yang telah menyelesaikan tugas akhir penelitian. Penelitian ini juga memanfaatkan fasilitas riset di BTMP (Balai Termodinamika dan Motor Propulsi-BPPT, Pusat Penelitian Fisika LIPI, Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi (PTPSE - BPPT) dan Balai Rekayasa Desain dan Sistem Teknologi (BRDST) di Puspiptek Serpong.

6.2 Saran

1. Perlu perbaikan protipe alat pada sistem sparger dan sistem pendingin di kondensor untuk meningkatkan yield / produktifitas. Telah dipesan berbagai jenis sparger dan akan diujicoba dengan berbagai kondisi operasi dengan maupun tanpa katalis.
2. Perlu dikembangkan metode analisa menggunakan GC untuk pengukuran kadar metil ester dan kadar impuritas menggunakan internal standar.

Daftar Pustaka

- Anton A.K., C.D. Alexandre, and G. Rothenberg. 2008. Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides. *Energy & Fuels*, 22:598–604.
- Benjaram M.R., P.M. Sreekanth, P. Lakshmanan. 2005. Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 237: 93–100
- Benson T.J., R.Hernandez, W.T. French, E.G. Alle and W.E. Holmes. 2009. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts. *JMol Catal A:Chem* 303:117–123.
- Bustomi, S., T. Rostiwati, R. Sudradjat, B. Leksono, A.S. Kosasih, I. Anggraeni, D. Syamsuwida, Y. Lisnawati, Y. Mile, D. Djaenudin, Mahfudz, dan E. Rachman. 2008. “Nyamplung, Sumber Energi Biofuel yang Potensial”. Badan Litbang Kehutanan. Jakarta.
- Corma A. 1997. Solid acid catalysts. *Curr Opin Solid St M* 2:63–75
- Danuthai T., S. Jongpatiwut, T. Rirksomboon, S. Osuwan and D.E Resasco. 2009. Conversion of methylesters to hydrocarbons over an h-zsm5 zeolite catalyst. *Appl Catal A-Gen* 361:99–105.
- Demirbas A. 2002. Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol. *Energy Conversion & Management*, 43 : 2349-2356
- Feng Y, B.He, Y. Cao, J. Li, M. Liu, F. Yan, *et al.* 2010. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol* 101:1518–1521
- Furuta S., H. Matsushashi and K. Arata. 2004. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal Commun* 5:721–723
- Garcia C.M., S.Teixeira, L.L. Marciniuk and U. Schuchardt. 2008. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresource Technol* 99:6608–6613.
- Hadi Wahyudi Anggoro. 2009. “Pemanfaatan Minyak Biji Nyamplung (*Calophyllum inophyllum* L Sebagai Bahan Bakar Minyak Pengganti Solar”. *Jurnal Riset Daerah* Vol. VIII, No.2.Agustus 2009.
- Joelianingsih**, H. Nabetani, S. Hagiwara, Y. Sagara, T.H. Soerawidjaya, A.H. Tambunan, K. Abdullah. 2007. “Performance of a Bubble Column Reactor for the Non-Catalytic Methyl Esterification of Free Fatty Acids at Atmospheric Pressure”. *J Chem Eng Japan* , 40(9):780-785.
- Joelianingsih**, H. Maeda, H. Nabetani, Y. Sagara Y, T.H. Soerawidjaya, A.H. Tambunan, K. Abdullah. 2008. “Biodiesel Fuels from Palm Oil via the Non-Catalytic Transesterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure: a kinetic study”. *Renewable Energy* . 33(7): 1629-1636.

- Joelianingsih**, H. Nabetani, Y Sagara, **A.H. Tambunan**, K. Abdullah. 2012. "A Continuous-flow Bubble Column Reactor for Biodiesel Production by Non-catalytic Transesterification". *FUEL*. 96:595-599
- Kiss F.E., M.Jovanovic and G.C. Boškovic. 2010. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Process Technol* 91:1316-1320.
- Kitakawa N.S., H.Honda, H.Kuribayashi, T.Toda, T.Fukumura and T. Yonemoto. 2007. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technol* 98:416–421.
- Krawczyk T.1996. Biodiesel-alternative fuel makes inroads but hurdles remain. *INFORM*, 7(8): 800-815.
- Leung D.Y.C., X.Wu and M.K.H.Leung. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energ* 87:1083–1095.
- Lo´pez D.E, J.G.Goodwin, D.A.Jr Bruce and E.Lotero. 2005. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Appl Catal A-Gen* 295:97–105.
- Lou W.Y., M.H. Zong and Z.Q. Duan. 2008. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate derived solid acid catalysts. *Bioresource Technol* 99:8752–8758.
- Park Y.M., J.Y.Lee, S.H.Chung, I.S.Park, S.Y.Lee,D.K., *et al.* 2010. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of biodiesel. *Bioresource Technol* 101:S59–S61
- Petchmala A, Laosiripojana N, Jongsomjit B, Goto M, Panpranot J, Mekasuwandumrong O, *et al.*, 2010. "Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO_4-ZrO_2 catalysts". *Fuel* 89:2387–2392.
- Fajar, R., Sugiarto, B. & Prawoto. 2012 *Predicting Fuel Properties of Partially hydrogenated Jatropa Methyl Ester: Used for Biodiesel Formulation to Meet the Fuel Specification for Automobile and Engine Manufacturer*, Kasetsart J. (Nat. Sci.), (46), pp. 629 – 637.
- Saka S. and D. Kusdiana. 2001. "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol". *Fuel*, **80** : 225-231.
- Shu Q., Z.Nawaz, J.Gao, Y.Liao, Q. Zhang, D.Wang, *et al.* 2010. Synthesis of biodiesel from a model waste oil feedstock using a carbon-based solid acid catalyst. Reaction and separation. *Bioresource Technol* 101:5374–5384.
- Stuart B. 2004. "Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications, John Wiley & Son, hal 85-86.
- Tambun, Rondang. 2006. "Buku Ajar Teknologi Oleokimia". Hibah Kompetisi Konten Mata Kuliah E-Learning USU-Inherent.

- Tanabe K. and T.Yamaguchi. 1994. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. *Catal Today* 20:185–197.
- Tesser R., L.Casale, D.Verde, M.D.Serio and E.Santacesaria. 2010. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chem Eng J* 157:539–50.
- World Wide Fuel Charter Committee. 2009. "Biodiesel Guidelines". Japan.
- Xin Deng, Zhen Fang, Yun-hu Liu, Chang-Liu Yu. 2011. Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solidbasic catalyst. *Energy* 36:777- 784
- Yamazaki R, S.Iwamoto, H.Nabetani, K.Osakada, O.Miyawaki, Y.Sagara Y. 2007. Non catalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by semi-bach process. *Jpn J Food Eng*, 8:11-19.

Lampiran 1. Prosiding INSEME ITI 2013

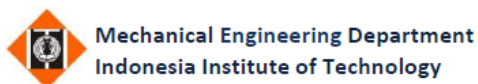
PROCEEDINGS INSEME-**ITI** 2013
ISBN 978-602-14460-0-3

INTERNATIONAL SEMINAR ON MECHANICAL ENGINEERING (INSEME) 2013 “ THE APPLICATION OF MECHANICAL ENGINEERING TECHNOLOGY FOR THE SOLUTION OF MANUFACTURING PROBLEMS “



Graha Widya Bhakti
03 – 05 July 2013
Kompleks PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan,
Banten - Indonesia

Published & Organized by :



Supported by :



A Kinetics and Thermodynamics Analysis Approach on Methanol Treated Vegetable Oil Transesterification Process Technologies

Wahyudin^{1,2}, Joelianingsih¹, Armansyah H. TAMBUNAN^{2*}

¹Chemical Engineering Department, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek Serpong, Tangerang 15320, Indonesia

²Graduate School, Agricultural Engineering Science, Bogor Agricultural University, Darmaga Campus, Bogor 16680, Indonesia

*Corresponding author. Tel.: +62-251-8622961 /fax. +62-251-8622986

E-mail address: ahtambun@ipb.ac.id

Abstract

Biodiesel production technologies are rapidly evolved owing to the need in finding the most efficient process especially views based on reaction rate and conversion or yield. Current processes tend to develop on the use of heterogeneous catalysts than homogeneous catalysts due to separation process simplicity. Other potential process is a non-catalytic supercritical process offering high conversion with fast reaction. Nevertheless, its high pressure condition becomes not viable accordingly. In contrast, a non-catalytic superheated methanol vapor (SMV) offered atmospheric pressure condition with continuous withdrawing of product. The SMV is a potential technology for continuous biodiesel production despite of having low reaction rate. Kinetics and thermodynamics analysis are, therefore, reviewed in this paper as process consideration for further development of biodiesel production technologies leading to a new process approach, the catalytic superheated methanol vapor (CSMV).

Keywords: biodiesel; catalyst; kinetics; thermodynamics, catalytic superheated methanol

1. Introduction

The essential of finding alternative biodegradable fuels in this century is becoming more fascinating and challenging. Vegetable oil conversion to biodiesel is the most developed technologies at the present due to its feedstock availability and sustainability considerations. The challenge is to find the most efficient technology based on its performance.

Biodiesel process technologies performance, as other chemical reactions as well, is involving kinetics and thermodynamics aspects. In biodiesel case, chemical kinetics study concerning the rate and mechanism by which vegetable/fat oil is converted to fatty acids methyl esters. The rate, is refer to the mass, in moles, of a product produced or reactant consumed per unit time, is controlled by the reaction rate constant which independent of concentration. The specific rate constant, k , includes the effects of all other variables. The most important of these is temperature, nevertheless, others may be significant. The dependency of k on temperature for an elementary process follows the Arrhenius equation that originally derived from thermodynamic consideration [1],

$$k = A \exp(-E_a/R_g T) \quad (1)$$

where A is the frequency factor and E_a is the activation Energy.

Based on thermodynamics principles and reliable thermodynamic data the maximum span to which a chemical reaction can proceed may be estimated. Such thermodynamic estimation can be calculated derived from the van't Hoff equation [1],

$$d \ln K/dT = \Delta H^\circ /R_g.T^2 \quad (2)$$

where K is the equilibrium constant and ΔH° is the reaction enthalpy. The calculation of such thermodynamics result in maximum values for the conversion of a chemical reaction, since they are correct only for equilibrium conditions that there is no further predisposition for change with respect to time.

Based on the kinetics and thermodynamics approach, the biodiesel process technologies can be designed accordingly to meet the objectives of biodiesel production specifically prompt reaction time and high conversion or yields.

2. Kinetics Analysis Approach

The kinetics on biodiesel process generally explained based on Arrhenius equation (1). The value of k is influenced by A (frequency factor), E_a (activation energy), and T (temperature). In order to achieve high reaction rate, A it self have to be increased either by raising temperature or perform suitable mixing or adjust the polarity of the reactants by lowering dielectric constants of the reactants hence both in the same intensity or by adding excess reactants. Further approach to increase reaction rate is by decreasing the activation energy which commonly performed by utilizing catalysts.

2.1. Temperature approach

By raising temperature of the system, the molecules of reactants obtain more energy to travel faster and therefore increase the collision effects, hence amplify the frequency factor. Many researcher tried to increase the reaction rate of biodiesel production by employing high temperature mainly for heterogeneous catalytic reaction technologies. Experiments on transesterification of vegetable oils with methanol at high temperature ranges of 393.15 – 760.15 K have been reported by researchers as tabulated in Table 1.

The critical point of methanol is 512.15 K and 8.09 MPa, therefore, any treated methanol process below that condition is called subcritical process and in contrast condition is called supercritical process. Esterification process can be promoted in subcritical condition since all components can be dissolved in subcritical methanol [2]. On the other hand, transesterification process is suitable at supercritical condition with high conversion and fast reaction [3,4]. The later approach demonstrated significant effect in increasing of kinetic reactions especially to transesterification of vegetable oils. The conversion or yield is, therefore, enhanced substantially.

2.2. Mixing approach

Mixing or agitating is usually carried out in order to increase the travelling velocity of reactant molecules and also to distribute molecules evenly at all directions in the system. Increasing of travelling rate of the reactant resolve higher frequency factor and therefore the reaction rate increase as well.

While mixing performed, the temperature of the molecules slightly increased. This will influent the dipole of reactants. The raise of temperature create more difficult orientation of the dipole [5]. The difficulty of polarization denote the decreasing of susceptibility and permittivity as well. Thus, it is comprehend that dielectric constant of reactants decrease with increase of temperature.

Reported experiments using mixing approach is tabulated in Table 1 indicated by utilization of batch type reactor with stirrer (BTR).

2.3. Dielectric constants approach

Typically, dielectric materials have permanent dipoles. As temperature increases, the molecules in the dielectric have more thermal energy and therefore, the amplitude of random motion is greater and frequency factor is increase accordingly. This means that the molecules are less closely aligned with each other even in the presence of an electric field. Hence, the dielectric constant reduces when the temperature raise [6,7].

Vegetable oils dielectric constant, e.g. palm oil, to some extent decreased from 3.26 to 3.23 at temperature from 298.15 to 373.15 K [8] and methanol dielectric constant decrease from 32.6 at room temperature to 7.2 at supercritical condition (523.15 K, 20 MPa) [9]. It is then understood that vegetable oils and methanol are in single phase mixture at supercritical condition.

The pressure effect indeed has significant contribution to the decreasing of dielectric constant of methanol for homogeneous phase objective with vegetable oils. Nevertheless, according to Floriano [10] the increasing of pressure at constant temperature also increasing the dielectric constant. Therefore, utilization of high pressure should be consider the optimum condition both with high temperature in order to keep the dielectric constant at suitable condition for constructing single phase of methanol with vegetable oils.

2.4. Decreasing of activation energy approach

Decreasing of activation energy also leads to enhanced reaction rate. This could be approached by utilizing catalysts either in homogeneous or heterogeneous phase. However, homogeneous catalyst technology have several drawbacks; i.e. complexity for separating glycerol from biodiesel (low glycerol quality), unused catalyst and saponificated-product removal process required trough neutralization, washing, and drying, pre-esterification process needed for vegetable oils with high FFA (> 2%), washing process resulted liquid waste, the catalyst exercised cannot be reused, recovery of methanol more difficult [3]. Due to the drawbacks of homogeneous catalysts, heterogeneous catalysts utilization are now more interesting to explore with advantages undertake.

Various solid catalysts are investigated by researchers owing to its benefit of simple separation from the product without washing requirement. Reusability of the catalyst for several iteration also the advantage of using heterogeneous catalysts. Although, the catalyst may experienced decreasing of catalyst activity due to deactivation or pore blocking of the catalysts. Nevertheless, the regeneration of catalysts is simple by recalcinating deactivated catalysts at suitable high temperature condition [11].

According to geometric properties concept, the catalytic activity of a solid surface depends on the spacing atoms so as to facilitate adsorption of reactant molecules. Trans-esterification of vegetable oils with short chain of alcohols (methanol or ethanol) occurs when carbonium ions formed at the acid sites on the surface of solid catalyst [1].

Sulfated zirconia is superior among the mixed oxides catalyst species that shown high thermal stability and strong acid sites. The diffusion of the fatty acid molecules is improved due to its large porosity. Sulfated zirconia does not leach under the reaction condition and does not increase side reaction such as etherification or dehydration. That superior characteristic makes sulfated zirconia an interesting candidate for catalytic biodiesel production [12].

3. Thermodynamics Analysis Approach

The reaction enthalpy takes important roles in controlling the reaction conversion. Should the reaction have negative enthalpy (exothermic), the increase of temperature is not preferable since it pushes the reaction to the left side, and hence, the conversion is become lowered. Conversely, when the reaction has positive enthalpy (endothermic), it increased the conversion as temperature increased [13].

Utilization of high temperature in biodiesel production technologies related also with characterization of the reaction. The esterification reaction is typically an exothermic reaction, on the other hand, the transesterification reaction is typically an endothermic reaction [14]. Although the esterification is exothermic, it is essential to increase the temperature to optimum condition with high FFA concentration. Therefore, the suitable boundary of esterification temperature is 333.15 – 38.15 K [15].

Kinetic analysis shows that transesterification and proton exchange happen in a single collision event. The transesterification reaction is best viewed as an endothermic proton transfer, followed by an exchange of alkoxide and an exothermic proton transfer.

4. Heterogeneous Catalyst Technologies

In general, catalysts used for the synthesis of biodiesel must be selective, specific, and produce esterification/transesterification of biodiesel with high yields and conversion. Solid acid catalysts must have high stability, strong acid groups, large pores, hydrophobic surface that provides favorable conditions for the reaction, and must also be economical.

4.1. Resin and Membrane

Ion exchange resin comprised a copolymer of divinyl benzene, styrene, and sulfonic acid groups. Catalytic activity depends on the nature of the swelling due to swelling capacity control accessibility of the reactants to the acid groups and thus means also controls the overall reactivity.

Ion exchange resins have been commonly used for esterification and transesterification reactions. The ion exchange resin has a cross-linked polymer matrix wherein the active cation for esterification reactions caused by proton attached to the sulfonate group [16]. Surface area and pore size distribution of the resin which is characterized by cross-linking component. The amount of cross-linking is known to cause swelling slightly higher than ion exchange resins. Swelling capacity to control the accessibility of the reactant acid groups and thus also controls the total reactivity.

Cation exchange resin (NKC-9, 001 × 7 and D61) is a resin that attempted by Feng et al. [17] and are reported to be effective for the esterification reaction of the raw material waste cooking oil with high acid value (13.7 mg KOH / g). NKC-9 has a high water absorption capacity thus supporting its role effectively in the esterification reaction. Kitakawa et al. [18] tried to exchange and anion-cation exchange resin as heterogeneous catalyst for the transesterification reaction of triolein in bed reactor with batch and continuous systems and found that the anion resin is better than the cation resin.

4.2. Catalysts Acid Super (zirconia sulfated and tungstated)

Acids stronger than $H_0 = -12$ compared with the acid strength of 100% H_2SO_4 so-called 'super acid'. Common super acids including HF (Brønsted acid) and BF_3 (Lewis acid) is used by Arata for producing biodiesel [19].

Zirconia sulfate and tungstated zirconia is an example of a solid catalyst acid super and showed high catalytic activity for acid groups active [20]. Tungstated zirconia-alumina

(WZA), lead oxide sulphate (SO_4/SnO_2 , STO), and sulfate zirconia-alumina (SZA) tested as a solid catalyst acid super for transesterification of soybean oil and esterification n-octanoic acid. Conversion using WZA and SZA catalysts increased to 100% at 473.15 K [21]. Leung reported that Acidic heterogeneous catalysts can be used in both the esterification and transesterification processes [22].

Various solid acid catalysts such as Amberlyst-15, Nafion-50, sulfate zirconia (SZ), tungstated zirconia (WZ), H β zeolite, and ETS-10 H, along with a solid base catalyst, compared with conventional homogeneous acid catalyst and a base catalyst for transesterification of triacetin used by Lo'pez et al. [23].

Calcination temperature plays an important role in the activation catalyst solid acid. A pioneering work has been done by Kiss et al. [24]. According to Kiss, the optimum calcination temperature 873.15 to 973.15 K to sulfated zirconia catalysts in the esterification of fatty acids. Zirconia modified, namely titania zirconia (TiZ), SZ, and WZ, has been used as a heterogeneous catalyst for esterification and transesterification reactions simultaneously by López et al. [23]. Of the three catalysts, WZ showed activity better on SZ as easy catalyst regeneration WZ after being used in a fixed bed reactor. Another reason is because the SZ had impregnated again with H_2SO_4 for regeneration which may lead to loss of sulfur and may be a barrier in the production of biodiesel.

Sulfated zirconia catalysts prepared by using different methods such as precipitation without solvent by Garcia et al. [25] to examine their activity as heterogeneous catalysts. Conversion to ethanol increased to 96% when the reaction was carried out for 6.5 hours.

Lou et al. [26] reported sulfated zirconia and niobic acid ($\text{Nb}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) is used as a catalyst for esterification and transesterification of waste cooking oil with high FFA content (27.8 wt%) gave low yields 44% and 16% sequentially in the 14 hours of reaction time. WO_3/ZrO_2 , $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, and Amberlyst-15 is used as a heterogeneous catalyst by Park et al. [27]. All catalyst gives 93% conversion of the FFA using used cooking oil. Catalysts are reported to remain stable operated at 473.15 K and can be reused up to four cycles without any loss of tungsten.

Kiss et al. [24] have reported that sulfated zirconia catalyst is the most promising among the various solid acid catalysts (other types of zeolite, ion exchange resin) to be tried on dodecanoic acid esterification. Catalysts reported stable against thermal decomposition. Catalyst deactivation did not occur in the organic phase with a small amount of water.

4.3. Zeolites

Zeolites are microporous crystalline solid with excellent structure and containing silicon, aluminum, and oxygen in the structure of the framework and the cation. A relatively lower conversion (48.9 wt%) of methyl ester obtained at 333.15 K for 4 h reaction time with alcohol to oil molar ratio of 14.5:1. Catalysts are very easily separated from the product and free from corrosion-causing ingredients [28,29,30].

5. Non-catalyzed Technologies

One of the technology production processes biodiesel who has been developed is production of biodiesel basis non-catalytic in a bubble column reactor (BCR). Yamazaki et al. [31] studying the process of making biodiesel non-catalytic from sunflower oil with BCR equipped stirrer. The results of research showed optimum condition obtained at reaction temperature 563.15 K and pressure of 0.1 MPa.

Joelianingsih et al. [32] reported the trial results at temperatures 523.15, 543.15 and 563.15 K showed that the purity biodiesel the resulting best (95.17%) at a temperature

523.15 K, however, conversion and yield still low with reaction time 5 hours. On another research, the use of solid catalyst the form of oxide metal showed conversion 90% within time 10 minutes on 523.15 K and pressure of about 10-15 MPa was reported by Petchmala et al. [33].

Kusdiana and Saka [34] in 2001 introduce supercritical methanol process in order to achieve higher conversion and faster reaction rate. The experiments reported was carried out at temperature range of 473.15 – 760.15 K and pressure range of 7 – 105 MPa. The reaction temperature of 623.15 K and molar ratio of methanol being 42 in supercritical condition resulting high yield of 95% biodiesel product. Regarding the high yield and shorter reaction time, the high pressure is not viable.

6. Conclusions

Based on the work by Joelianingsih et al. and Petchmala et al., paying attention to best reaction temperature which is the same i.e. 523.15 K, the use of solid catalyst on BCR can be operated at a pressure of 0.1 MPa so that quality and its productivity increased as well as the use of high pressure can be avoided.

Utilization of solid catalyst on superheated methanol vapor technology, especially sulfated zirconia, should offer larger interfacial surface area with more acid site which promote faster reaction rate. High temperature condition could decrease dielectric constant of methanol to suitable condition that force single phase mixture with oil, and subsequently provide convenience phase condition for faster reaction mechanism. Thus, atmospheric pressure condition is then preferably for more practical application.

Further research development is required to demonstrate the improved approach on catalytic superheated methanol vapor (CSMV).

Acknowledgements

This study is part of works funded by Research Incentive National Innovation System No. 40/SEK/INSINAS/PPK/I/2013, State Ministry of Research and Technology. The grant also support for conducting research development on catalytic superheated methanol vapor (CSMV).

References

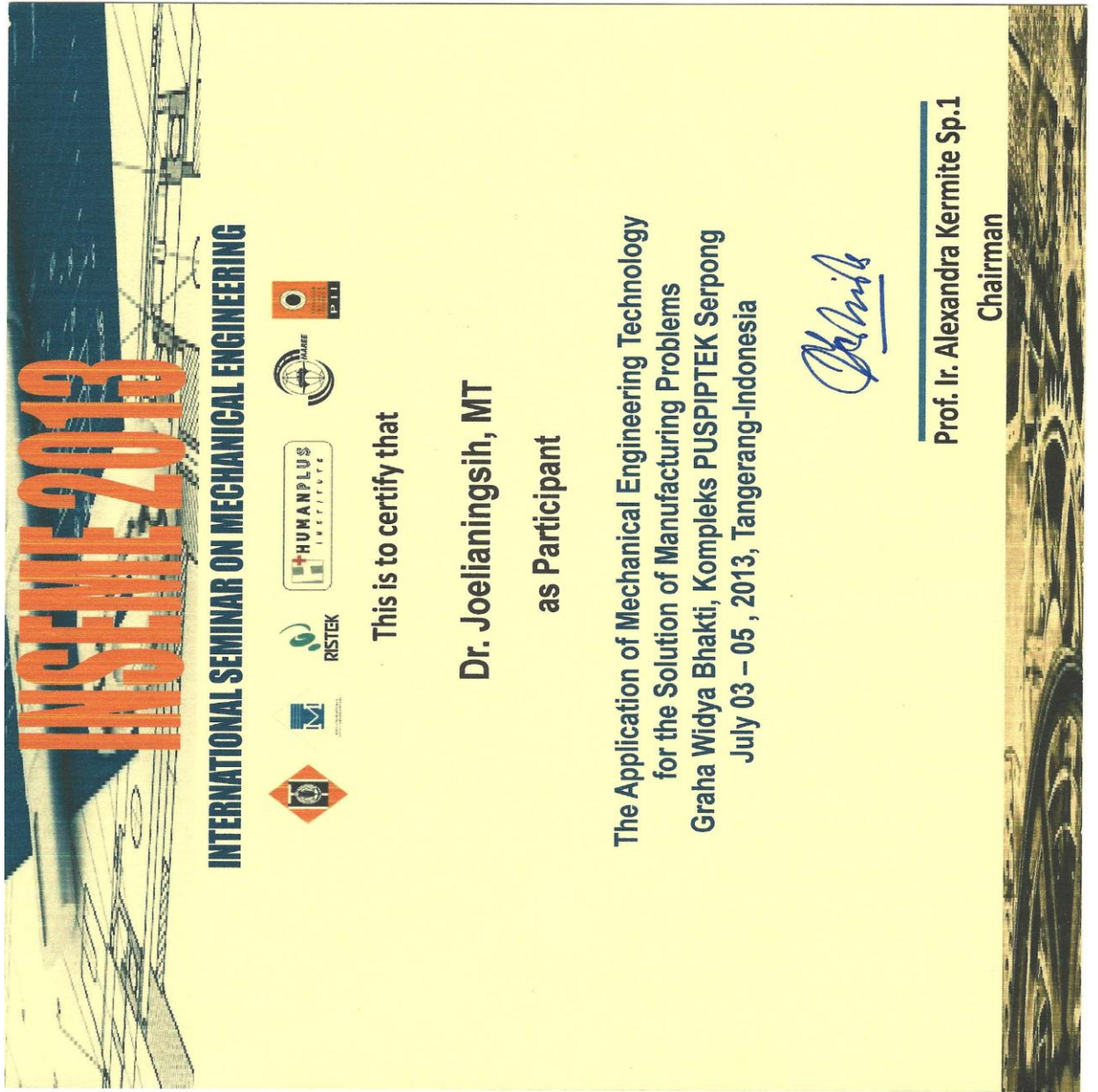
- [1] Smith J.M., Chemical Engineering Kinetics, Third ed, 1981, McGraw Hill Book Company.
- [2] Song C., Qi Y., Deng T., Hou X., Qin Z., Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol, *Renew energ* 2010; 35:625-628.
- [3] Kusdiana D and Saka S, Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol, *Fuel* 2001;80:693-8.
- [4] Song E.S., Lim J.W., Lee H.S., Lee Y.W., Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol, *J. Supercrit. Fluids* 2008;44:356-363.
- [5] Roju, Gorur G., Dielectric in electric field, Marcell Dekker, Inc., 2003.
- [6] Owen B.B, R.C. Miller, C.E. Milner and H.L. Cogan, The dielectric constant of water as a function of temperature and pressure, *J. Phys. Chem.* 1961;65: 2065–2070.
- [7] Vidulich G.A. and R.L. Kay, The dielectric constant of water between 0° and 40°C, *J. Phys. Chem.* 1962;66: 383.
- [8] Abdul R., A. Sulaeman, S. Sudirham and Suwarno, A comparison of dielectric properties of palm oil with mineral and synthetic type insulating liquid under

- temperature variation, *ITB J. Eng. Sci.* 2011; vol. 43, No. 3:191–208.
- [9] Kusdiana D. and S. Saka, Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, *Bioresour. Technol.* 2004;91:289–295.
- [10] Floriano W.B and M.A.C. Nascimento, Dielectric constant and density of water as a function of pressure at constant temperature, *Brazilian Journal of Physics* 2004; vol. 34, no. 1.
- [11] Kiss A.K., Omota F., Dimian A.C. and Rothenberg G., The heterogeneous advantage: biodiesel by catalytic reactive distillation, *Top Catal* 2006;40:141–150.
- [12] Kiss A.K., Dimian A.C. and Rothenberg G, Solid acid catalysts for biodiesel production – towards sustainable energy, *Adv. Synth. Catal.* 2006;348: 75–81.
- [13] Smith J.M. and Van Ness H.C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, Third ed, 1975, McGraw-Hill International Book Company.
- [14] J. Surachai and P. Gumpon, Enhancement of the two-stage process for producing biodiesel from high free fatty acid mixed crude palm oil, *Kasetsart J. (Nat. Sci.)*, 2011;45:1094–1104.
- [15] Brown T.L., E.H. LeMay and J.R. Burdge, *Chemistry: The Central Science*, Ninth ed., Prentice Hall, New Jersey, 2003, 1046 pp.
- [16] Tesser R, Casale L, Verde D, Serio MD and Santacesaria E. 2010. Kinetics and modeling of fatty acids esterification on acid exchange resins. *Chem Eng J* 2010;57:539–50.
- [17] Feng Y, He B, Cao Y, Li J, Liu M, Yan F, *et al.* 2010. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* 2010;101:1518–1521.
- [18] Kitakawa NS, Honda H, Kuribayashi H, Toda T, Fukumura T and Yonemoto T. 2007. Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresour Technol* 2007;98:416–421.
- [19] Arata K. 1996. Preparation of superacids by metal oxides for reactions of butanes and pentanes. *Appl Catal A-Gen* 1996;146:3–32.
- [20] Tanabe K and Yamaguchi T. 1994. Acid-base bifunctional catalysis by ZrO_2 and its mixed oxides. *Catal Today* 1994;20:185–197.
- [21] Furuta S, Matsushashi H and Arata K. 2004. Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catal Commun* 2004;5:721–723.
- [22] Leung DY, Wu X and Leung MKH. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Appl Energ* 2010;87:1083–1095.
- [23] Lo'pez DE, Goodwin JG, Jr, Bruce DA and Lotero E. 2005. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Appl Catal A-Gen* 2005;295:97–105.
- [24] Kiss FE, Jovanovic M and Bošković GC. 2010. Economic and ecological aspects of biodiesel production over homogeneous and heterogeneous catalysts. *Fuel Process Technol* 2010;91:1316–1320.
- [25] Garcia CM, Teixeira S, Marciniuk LL and Schuchardt U. 2008. Transesterification of soybean oil catalyzed by sulfated zirconia. *Bioresour Technol* 2008;99:6608–6613.
- [26] Lou WY, Zong MH and Duan ZQ. 2008. Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate derived solid acid catalysts. *Bioresour Technol* 2008;99:8752–8758.
- [27] Park YM, Lee JY, Chung SH, Park IS, Lee SY, Kim DK, *et al.* 2010. Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO_3/ZrO_2 catalyst for production of

- biodiesel. *Bioresource Technol* 2010;101:S59–S61.
- [28] Shu Q, Nawaz Z, Gao J, Liao Y, Zhang Q, Wang D, *et al.* 2010. Synthesis of biodiesel from a model waste oil feedstock using a carbon-based solid acid catalyst. Reaction and separation. *Bioresource Technol* 2010;101:5374–5384.
- [29] Benson TJ, Hernandez R, French WT, Alley EG and Holmes WE. 2009. Elucidation of the catalytic cracking pathway for unsaturated mono-, di-, and triacylglycerides on solid acid catalysts. *JMol Catal A:Chem* 2009;303:117–123.
- [30] Danuthai T, Jongpatiwut S, Rirksomboon T, Osuwan S and Resasco DE. 2009. Conversion of methyl esters to hydrocarbons over an h-zsm5 zeolite catalyst. *Appl Catal A-Gen* 2009;361:99–105.
- [31] R. Yamazaki, S. Iwamoto, H. Nabetani, K. Osakada, O. Miyawaki, Y. Sagara. 2007. Noncatalytic alcoholysis of oils for biodiesel fuel production by a semi-batch process. *Japan Journal of Food Engineering* 2007;8(1),11-19.
- [32] Joelianingsih, *et al.* 2008. biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: a kinetic study. *Renewable Energy* 2008;33(7),1629-1636.
- [33] Petchmala A, Laosiripojana N, *et al.* 2010. Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near and super-critical methanol With $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ catalysts. *Fuel* 2010;89:2387–2392.
- [34] Kusdiana D. and Saka S, Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel* 2001;80:225.
- [35] Singh, A., B. He, J. Thompson, and J. Van Gerpen, Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. *APPL ENG AGRIC* 2006;22(4):597-600.
- [36] G. Vicente, M. Martinez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresour. Technol.* 2004;92, 297.
- [37] Zullaikah, S., Lai, C. C., Vali, S. R. and Ju, Y. H., A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil, *Bioresource Technol* 2005;96:1889-1896.
- [38] Marchetti, J.M., Errazu, A.F, Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass Bioenergy* 32, 892–895 (2008).
- [39] Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresour Technol.* 2009;100(2):696-700.
- [40] Kouzu M., Yamanaka S., Hidaka J., Tsunomori M., Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Appl. Catal.* 2009;355 (1-2): 94-99.
- [41] D.M. Alonso, R. Mariscal, R. Moreno-Tost, M.D.Z. Poves, M.L. Granados, Potassium leaching during triglyceride transesterification using $\text{K}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts, *Catal. Commun.* 2007;8:2074–2080.
- [42] Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., Development of heterogeneous catalyst system for esterification of free fatty acid contained in used vegetable oil, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 2004;153:201–204.
- [43] Park YM, Lee DW, Kim DK, Lee JS and Lee KY, The heterogeneous catalyst system for the continuous conversion of free fatty acids in used vegetable oils for the production of biodiesel, *Catal Today* 2008;131:238–243.
- [44] Sunita G, Devassy BM, Vinu A, Sawant DP, Balasubramanian VV and Halligudi SB, Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts, *Catal Commun* 9:696–702 (2008).
- [45] Li Y, Zhang XD, Sun L, Xu M, Zhou WG and Liang XH, Solid superacid catalyzed

- fatty acid methyl esters production from acid oil, *Appl Energ* 2010;87:2369–2373.
- [46] Lam MK, Lee KT and Mohamed AR, Sulfated tin oxide as solid superacid catalyst for transesterification of waste cooking oil: An optimization study, *Appl Catal B* 2009; 93:134–139.
- [47] Han M, Yi W, Wu Q, Liu Y, Hong Y and Wang D, Preparation of biodiesel from waste oils catalyzed by a Brønsted acidic ionic liquid, *Bioresour Technol* 2009;100:2308–2310.
- [48] Song C, Qi Y, Deng T, Hou X and Qin Z, Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol, *Renew Energ* 2010;35:625–628.
- [49] Joelianingsih, H. Nabetani, Y. Sagara, A.H. Tambunan, K. Abdullah, A continuous-flow bubble column reactor for biodiesel production by non-catalytic transesterification, *Fuel* 2012;96:595–599.

LAMPIRAN 2 Sertifikat Peserta Seminar INSEME 2013



PERANCANGAN DAN UJI KINERJA PROTOTYPE
REAKTOR KOLOM GELEMBUNG KAPASITAS SATU LITER
UNTUK PRODUKSI BIODIESEL

Joelianingsih¹⁾, Wahyudin¹⁾, Erfin Y Febrianto²⁾

¹⁾Program Studi Teknik Kimia - Institut Teknologi Indonesia
Jl. Raya Puspiptek Serpong – Tangerang Selatan 15320
Telepon (021) 7561092
e-Mail : joelianingsih@yahoo.com

²⁾Pusat Penelitian Fisika – Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia
Kompleks Puspiptek – Serpong-Tangerang Selatan 15314

Jakarta, 7 - 8 November 2013

ABSTRAK

Prototipe peralatan yang terdiri dari vaporizer, superheater, reaktor kolom gelembung (RKG), kondensor dan rangkaiannya dalam satu sistem terintegrasi dengan sistem pengendalian laju alir dan temperatur telah dirancang. Prototipe telah diujicoba secara semi-batch tanpa menggunakan katalis dengan tujuan untuk mendapatkan kondisi optimum dengan memvariasikan laju alir metanol (5 dan 10 mL/menit), temperatur (250, 270 dan 290 °C) dan volume awal minyak dalam reaktor (0,5 dan 1 L). Hasil terbaik diperoleh pada volume awal 1 L, dengan temperatur reaksi 250 °C dan laju alir metanol 10 mL/menit. Hasil biodiesel terbaik dianalisa menggunakan metode EN14105 termodifikasi untuk menentukan kadar pengotor berupa gliserol bebas, mono-, di-, dan trigliserida. Diperoleh kadar gliserol bebas 0,018 % (m/m), kadar mono-, di-, dan trigliserida berturut-turut adalah 0,005; 0,001 dan 0,017% (m/m). Kadar pengotor ini telah memenuhi syarat SNI -7182:2012. Namun yield yang dihasilkan hanya sekitar 3,4% (m/m) dalam waktu reaksi 1 jam. Peralatan masih perlu perbaikan bentuk sparger dan sistem pendingin di kondensor. Selain perancangan dan ujicoba prototipe RKG untuk produksi biodiesel juga dilakukan preparasi katalis sulfated zirconia dengan prosedur sesuai referensi. Sintesa katalis dari 100 gram $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dihasilkan 48 gram Sulfated Zirconia (yield 48 % massa). Uji karakteristik meliputi analisa gugus sulfat dengan FTIR (Fourier Transform Infra Red), analisa fasa dengan X-ray Diffraction (XRD) serta luas permukaan BET (Brunauer–Emmett–Teller). Hasil analisa FTIR terlihat bahwa sulfatasi katalis zirkonia telah berhasil dilakukan terbukti dengan teridentifikasinya gugus sulfat pada panjang gelombang 997,20; 1045,42; 1074,35; 1143,79 dan 1249,87 cm^{-1} . Hasil analisa XRD katalis menunjukkan bahwa hanya ada satu fasa yaitu zirkonia (ZrO_2), proses kalsinasi katalis berhasil mengubah seluruh zirkonium hidroksida/ $Zr(OH)_4$ menjadi zirkonia. Hasil analisa BET terbaik sebesar 53,2526 m^2/g , sedangkan beberapa referensi hasilnya di atas 100 m^2/g . Perlu perbaikan metode agar luas permukaan katalis dapat ditingkatkan. Selanjutnya akan diujicoba katalis sulfated zirconia pada RKG untuk meningkatkan produktifitas biodiesel.

Kata Kunci : Reaktor kolom gelembung, biodiesel, sulfated zirconia

I. PENDAHULUAN

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 [1]. Biodiesel dapat diperoleh melalui reaksi transesterifikasi minyak nabati/trigliserida (TG) dan atau reaksi esterifikasi asam lemak

tergantungan dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku. Pada produksi komersial saat ini katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa /alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH) sedangkan untuk reaksi esterifikasi digunakan katalis asam, biasanya asam sulfat (H_2SO_4) yang bersifat homogen dengan fasa

reaktan (larut dalam metanol). Reaksi esterifikasi digunakan sebagai reaksi pendahuluan sampai kandungan asam lemak bebas (ALB) di dalam minyak berkurang menjadi 2 %, selanjutnya diikuti dengan reaksi transesterifikasi TG.

Kelemahan proses produksi biodiesel dengan katalis homogen adalah kesulitan pada pemisahan gliserol dari biodiesel (gliserol yang dihasilkan kemurniannya rendah), diperlukan proses penghilangan sisa katalis dan produk tersabunkan melalui netralisasi, pencucian dan pengeringan, perlu pra-esterifikasi untuk minyak dengan kadar ALB di atas 2%. Proses pencucian menghasilkan limbah cair yang perlu diolah, katalis tidak bisa dipergunakan kembali dan perolehan kembali metanol berlebih (ekses) lebih sulit. Kelemahan proses dengan katalis homogen dapat diatasi dengan cara pembuatan biodiesel secara non-katalitik atau dengan menggunakan katalis heterogen.

Proses produksi biodiesel secara non-katalitik telah dilaporkan oleh beberapa peneliti, diantaranya pada kondisi superkritik metanol oleh Demirbas, A.[2], Saka dan Kusdiana [3] dengan kondisi reaksi 350 °C, 20 MPa (200 bar), rasio metanol terhadap minyak 42 mol, reaksi dapat berlangsung sangat cepat dengan waktu reaksi sempurna hanya 4 menit. Namun penggunaan reaktor bertekanan tinggi selain memerlukan investasi (harga reaktor bertekanan tinggi) dan biaya produksi tinggi (energi untuk menaikkan temperatur dan tekanan bahan) juga beresiko membahayakan keamanan dan keselamatan karena menjadi lebih mudah meledak (eksplosif), sehingga untuk diterapkan pada skala komersial masih perlu dipertimbangkan.

Salah satu teknologi proses produksi biodiesel yang telah dikembangkan oleh Joelianingsih, *et.al.* adalah produksi biodiesel secara non-katalitik dalam suatu *bubble column reactor* (BCR) atau reaktor kolom gelembung (RKG). Ujicoba pada temperatur 250, 270 dan 290 °C menunjukkan bahwa kemurnian biodiesel yang dihasilkan terbaik (kadar metil ester 95,17%) pada temperatur 250 °C namun konversi (55,07 %) dan yield (27,43 %) rendah dengan waktu reaksi 5 jam [4]. Petchmala A, *et.al* melaporkan transesterifikasi minyak sawit murni menggunakan katalis padat SO_4 / ZrO_2 menunjukkan konversi 90% dalam waktu 10 menit pada 250 °C dan 10-15 MPa [5]. Memperhatikan temperatur reaksi yang sama, penggunaan katalis heterogen pada RKG dapat dioperasikan pada

tekanan 1 atm sehingga kualitas dan produktivitasnya meningkat dan penggunaan tekanan tinggi dapat dihindari.

Keaktifan katalis padat (heterogen) memang lebih rendah dibandingkan dengan katalis homogen, namun mempunyai keunggulan diantaranya umur pakainya yang panjang (sampai 200 jam keaktifannya masih stabil), katalis dapat dipergunakan kembali serta tidak menimbulkan efek korosi pada dinding reaktor. Dengan demikian walaupun harga katalis oksida logam lebih mahal namun beberapa kelebihan yang dimilikinya dapat mengimbangi bahkan menutupi kelebihan harga belinya. Penggunaan katalis heterogen sudah banyak dilaporkan diantaranya Benjaram M.R, *et.al* (2005)[6], Anton A.K, *et.al* (2008) [7] dan Xin Deng, *et.al.* (2011) [8].

Salah satu jenis katalis heterogen adalah *sulfated zirconia*. Zirkonia telah menunjukkan aktivitas katalitik dan juga *support* yang baik untuk katalis, hal ini dikarenakan stabilitas termal tinggi, stabilitas di bawah kondisi oksidasi dan reduksi, dan karakter amfoterik kelompok hidroksil permukaannya. Zirkonia sulfat adalah contoh katalis padat asam super dan menunjukkan aktivitas katalitik yang tinggi karena gugus asam aktif [9]. (Tanabe, 1994).

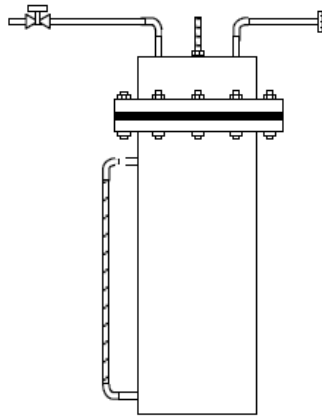
Penelitian ini bertujuan untuk merancang suatu prototipe RKG, dilanjutkan dengan uji kinerja protipe alat untuk mereaksikan minyak dalam fase cair dan metanol dalam fasa uap dengan atau tanpa bantuan katalis untuk menghasilkan metil ester (biodiesel). Kapasitas minyak dalam reaktor adalah 1L, dilengkapi dengan *sparger* untuk mengalirkan uap metanol. Katalis *sulfated zirconia* ($S-ZrO_2$) disintesa dan dikarakterisasi sesuai referensi.

II. METODE

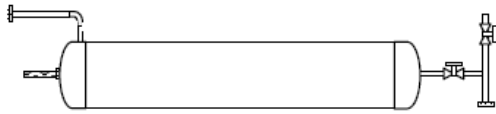
• Perancangan Prototipe

Prototipe terdiri dari 4 peralatan utama yaitu vaporizer (gambar 1) untuk menguapkan metanol, superheater (gambar 2) untuk pemanasan lanjut uap metanol, RKG (gambar 3) dan kondensor (gambar 4). Sparger untuk membentuk gelembung uap metanol berbentuk pipa dengan 5 buah lubang berdiameter 2 mm (gambar 5). Peralatan tersebut dirangkai dalam suatu sistem yang terintegrasi dengan sistem pengaliran bahan baku dan produk yang dilengkapi pengaturan laju alir dan kontrol

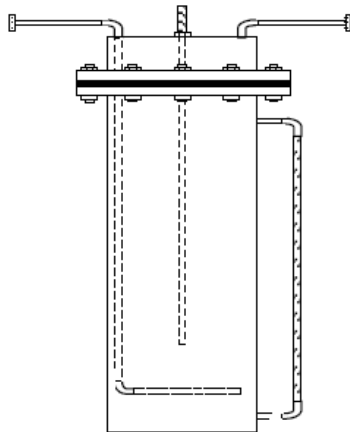
temperatur. Peralatan utama tersebut dibuat di Bengkel Sinar Rejeki (Machinery Contractor & Modification Design, Jl. Raya Puspiptek No.42, Muncul - Serpong, Tangerang Selatan). Peralatan pendukung berupa *rotary evaporator* diperlukan untuk mendapatkan produk akhir (biodiesel dan gliserol) dirangkai terpisah.



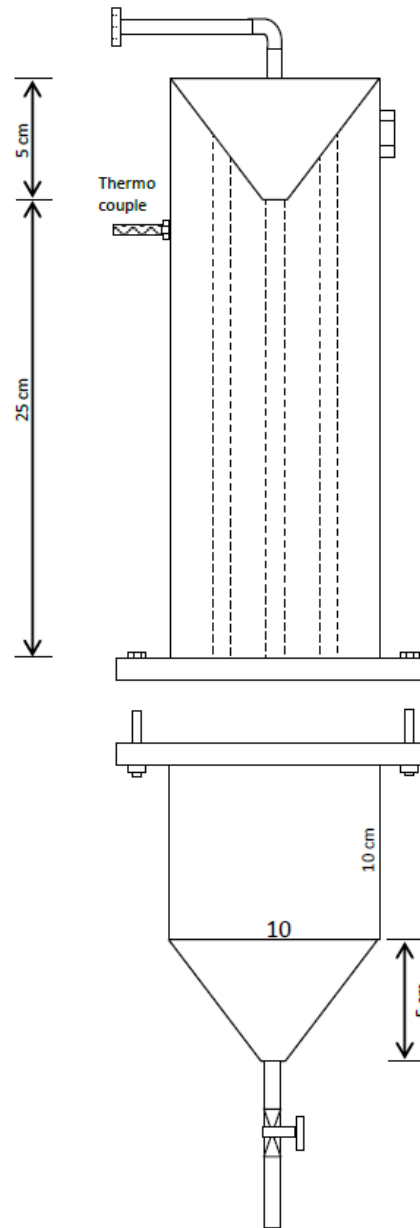
Gambar 1. Rancangan Alat Vaporizer



Gambar 2. Rancangan Alat Superheater



Gambar 3. Rancangan Alat RKG



Gambar 4. Rancangan Alat Kondensor



Gambar 5. Sparger dalam RKG

- **Uji Kinerja Prototipe**

Uji kinerja prototipe dilakukan di laboratorium penelitian Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia. Pada awalnya kinerja masing masing alat diuji apakah semua sudah dapat bekerja sesuai rancangan dan fungsinya. Selanjutnya dilakukan ujicoba sintesa biodiesel menggunakan minyak goreng sawit sebagai bahan baku. Ujicoba dilakukan secara semi-batch lebih dahulu untuk mendapatkan kondisi optimum dengan memvariasikan temperatur reaksi (250, 270 dan 290 °C, laju alir metanol (5 dan 10 mL/menit) dan volume awal minyak dalam reaktor (0,5 dan 1 L). Hasil terbaik dianalisis komposisi pengotornya yaitu gliserol bebas, mono-, di-, dan trigliserida dengan metode EN14105 termodifikasi [10].

- **Sintesa dan Karakterisasi Sulfated Zirconia**

100 gram $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dilarutkan dalam 1000 ml aquadest. Setelah larut semua, teteskan Amonia tetes demi tetes sampai pH = 9 sehingga membentuk endapan zirkonium hidroksida / $Zr(OH)_4$. Endapan disaring dan dicuci dengan aquadest sampai bebas Cl, kemudian dikeringkan di oven dengan tekanan atmosfer pada temperatur 120°C selama 16 jam. Setelah kering $Zr(OH)_4$ di impregnasi dengan larutan H_2SO_4 1 N, dengan perbandingan 1 gram sampel / 15 ml H_2SO_4 selama 30 menit. Setelah itu disaring dan dikeringkan pada temperatur 120°C. Selanjutnya dilakukan analisa termal dengan menggunakan alat Differential Thermal Analyzer (DTA) untuk mengetahui temperatur kalsinasi. Setelah kering dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 650°C selama 3,5 jam. Uji FTIR (Fourier Transform Infra Red) untuk mengetahui gugus yang terkandung dalam senyawa dilakukan sebelum impregnasi dan setelah kalsinasi. Analisis struktur kristal dengan menggunakan X Ray Diffraktometer dan uji luas permukaan butir BET (Brunauer–Emmett–Teller) dilakukan setelah kalsinasi dengan dan tanpa penghalusan dengan mortar dan High Energy Milling (HEM)

III. HASIL DAN PEMBAHASAN

- **Perancangan dan Uji Kinerja Prototipe**

Prototipe peralatan telah diujicoba untuk memproduksi biodiesel secara non-katalitik lebih dulu dengan laju alir metanol 5 dan 10 mL/menit

pada temperatur reaksi 250, 270 dan 290 °C dengan menggunakan bahan baku minyak goreng sawit. Gambar prototipe secara utuh disajikan pada gambar 6 dan 7, rangkaian alat *rotary evaporator* disajikan pada gambar 8. Hasil ujicoba dalam bentuk yield setelah satu jam reaksi dan foto produk biodiesel dalam botol sampel disajikan pada Tabel 1.



Gambar 6. Tampak Samping Prototipe







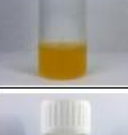
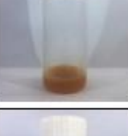



Gambar 7. Tampak Depan Prototipe



Gambar 8. Rotary Evaporator

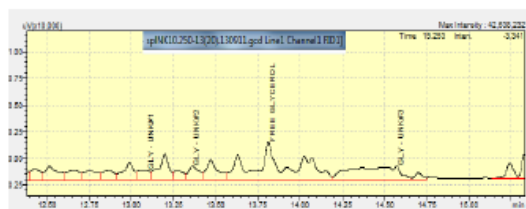
Tabel 1. Hasil Ujicoba Prototipe RKG

Volume minyak (L)	Laju Alir Metanol, mL/menit	Temperatur (°C)	Yield (% massa) Pada 1 jam	Foto Sample Produk
1	5	250	1.466	
1	10	250	3.409	
0.5	5	250	0.708	
0.5	5	270	4.160	
0.5	7.5	250	0.644	
0.5	7.5	270	1.384	
0.5	10	250	0.966	
0.5	10	270	2.322	
0.5	10	290	9.248	

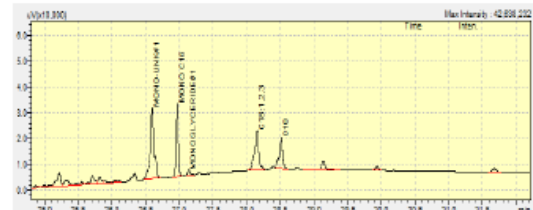
Berdasarkan pengamatan visual produk biodiesel terbaik (jernih dan encer) adalah pada volume minyak awal dalam reaktor 1 L, temperatur reaksi 250 °C dengan laju alir metanol 10 mL/menit. Hasil analisa GC produk ini dengan metode EN14105 termodifikasi [10] dilakukan secara duplo disajikan pada Tabel 2. Gambar 9, 10, 11 dan 12 menunjukkan chromatogram dari gliserol bebas, mono-, di dan trigliserida. Terlihat bahwa biodiesel yang dihasilkan telah memenuhi syarat EN 14214 maupun SNI 7182:2012.

Tabel 2. Hasil Analisa Produk Biodiesel Terbaik

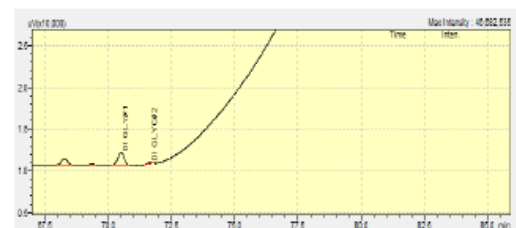
Ulangan 1	AREA	Kadar (% massa)
Gliserol	99108,3	0,022
Monogliserida	285074,7	0,004
Digliserida	17164,7	0,000
Trigliserida	45320,7	0,016
Ulangan 2	AREA	Kadar (% massa)
Gliserol	66810,5	0,015
Monogliserida	323999,9	0,005
Digliserida	28686,4	0,001
Trigliserida	53397,3	0,019
Rata-rata Ulangan 1 dan 2	Syarat EN 14214 (% massa)	Kadar (% massa)
Gliserol	Maks 0,02	0,018
Monogliserida	Maks 0,80	0,005
Digliserida	Maks 0,20	0,001
Trigliserida	Maks 0,20	0,017



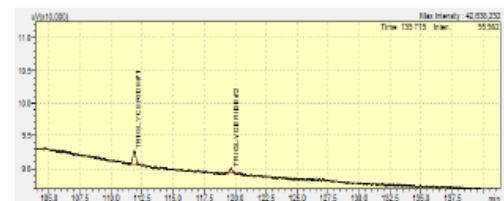
Gambar 9. Chromatogram GC Gliserol Bebas



Gambar 10. Chromatogram GC Monogliserida

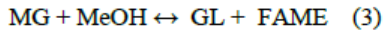
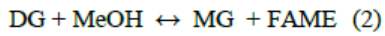
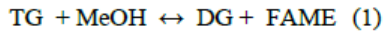


Gambar 11. Chromatogram GC Digliserida



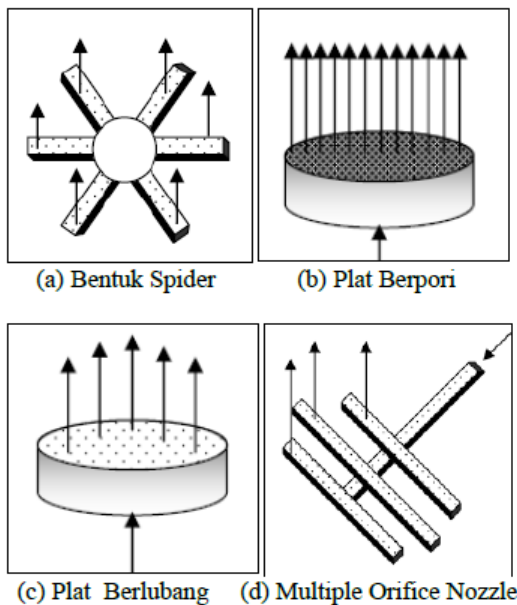
Gambar 12. Chromatogram GC Trigliserida

Berdasarkan hasil-hasil ujicoba sebagaimana disajikan pada tabel 1 dan 2 secara kualitas ada produk biodiesel yang telah dihasilkan sesuai harapan, namun secara kuantitas terlihat hasil yield biodiesel yang masih rendah. Adanya produk yang berupa padatan kemungkinan karena reaksi yang tidak sempurna. Reaksi transesterifikasi minyak/trigliserida (TG) dengan metanol (MeOH) berlangsung dalam 3 tahap reaksi seperti pada persamaan (1), (2) dan (3). Satu mol TG bereaksi dengan 1 mol MeOH menghasilkan satu mol FAME dan 1 mol digliserida (DG). Selanjutnya 1 mol DG bereaksi dengan 1 mol MeOH menghasilkan 1 mol FAME dan 1 mol monogliserida (MG). Akhirnya 1 mol MG bereaksi dengan 1 mol MeOH menghasilkan 1 mol FAME dan 1 mol gliserol (GL) [11].



Reaksi tahap 3 merupakan reaksi yang berjalan paling lambat karena MG merupakan senyawa antara yang paling stabil dibandingkan DG dan TG [12]. Berdasarkan sumber literatur [13] senyawa monogliserida memiliki titik beku diatas temperatur ruangan sehingga pada kondisi ruangan akan mudah menjadi beku. Tidak terbentuknya 2 lapisan pada produk reaksi menunjukkan bahwa produk GL yang dihasilkan masih sangat kecil sebagai akibat dari lambatnya reaksi tahap 3.

Untuk mendapatkan hasil yang baik secara kualitas dan kuantitas, sistem *sparger* di reaktor harus diperbaiki agar mampu menghasilkan gelembung metanol yang banyak dan kecil-kecil agar reaksi antar fasa (minyak dan uap metanol) dapat berlangsung merata di seluruh bagian cairan minyak dalam reaktor sehingga yield produk akan meningkat. Beberapa contoh bentuk *sparger* yang akan digunakan untuk perbaikan selanjutnya disajikan pada gambar 13 [14].

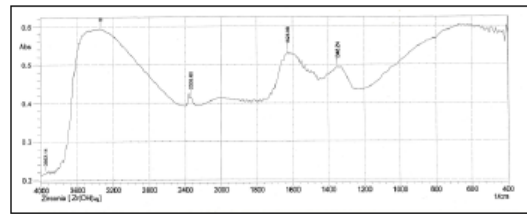


Gambar 13. Berbagai Macam Jenis Sparger

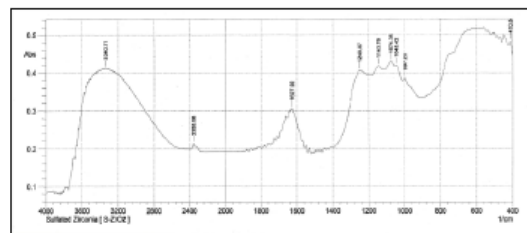
• Sintesa dan Karakterisasi *Sulfated Zirconia*

Preparasi katalis sulfated zirkonia telah dilakukan di Pusat Penelitian Fisika LIPI Puspiptek Serpong dengan prosedur sesuai referensi [6]. Analisa FTIR dilakukan di laboratorium analisa Teknik Kimia Institut Teknologi Indonesia, analisa luas permukaan BET dilakukan di BATAN –Puspiptek Serpong, sedangkan analisa XRD dilakukan di Pusat Laboratorium Terpadu, Universitas Islam Negeri (UIN) Syarif Hidayatullah Jakarta.

Sintesa katalis dari 100 gram $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dihasilkan 48 gram Sulfated Zirkonia (yield 48 % massa). Hasil analisa FTIR sebelum diimpregnasi dengan asam sulfat yang berupa $\text{Zr}(\text{OH})_4$ dan sesudah impregnasi dan kalsinasi (*sulfated zirconia*) ditunjukkan pada gambar 14 dan 15.



Gambar 14. Hasil Analisa FTIR $\text{Zr}(\text{OH})_4$



Gambar 15. Hasil Analisa FTIR S- ZrO_2

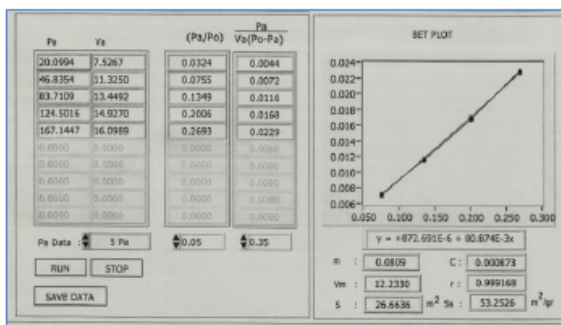
Gambar 14 dan 15 memperlihatkan adanya perbedaan profil absorbansi yaitu diantara panjang gelombang 1000 – 1280 cm^{-1} . Berdasarkan referensi [15], kelompok SO_2 dan SO dari senyawa sulfur menghasilkan *band* inframerah yang kuat dalam kisaran panjang gelombang 1000 – 1400 cm^{-1} . Pada tabel 3 diperlihatkan karakteristik panjang gelombang gugus S = O untuk sulfoxida, sulfonasi, asam sulfonat, sulfonamida, sulfonil klorida dan sulfonat.

Tabel 3. Karakteristik *Infrared Bands* untuk Senyawa- Senyawa Sulfur

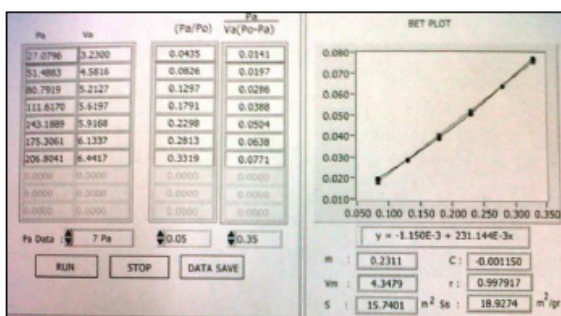
Wavenumber (cm ⁻¹)	Assignment
700–600	C–S stretching
550–450	S–S stretching
2500	S–H stretching
1390–1290	SO ₂ asymmetric stretching
1190–1120	SO ₂ symmetric stretching
1060–1020	S=O stretching

Berdasarkan hasil analisa FTIR pada gambar 15 dapat disimpulkan bahwa sulfatasi katalis zirkonia telah berhasil dilakukan terbukti dengan teridentifikasinya gugus sulfat pada panjang gelombang 997,20; 1045,42; 1074,35; 1143,79 dan 1249,87 cm⁻¹.

Analisa luas permukaan butir (BET) yang dihasilkan tanpa penghalusan adalah 35.1774 m²/g dengan penghalusan menggunakan mortar 53,2526 m²/g dan penggilingan dengan HEM 18,9274 m²/g. Hasil analisa BET dengan penghalusan mortar dan HEM disajikan pada gambar 16.



(a). BET Katalis dengan Penghalusan Mortar

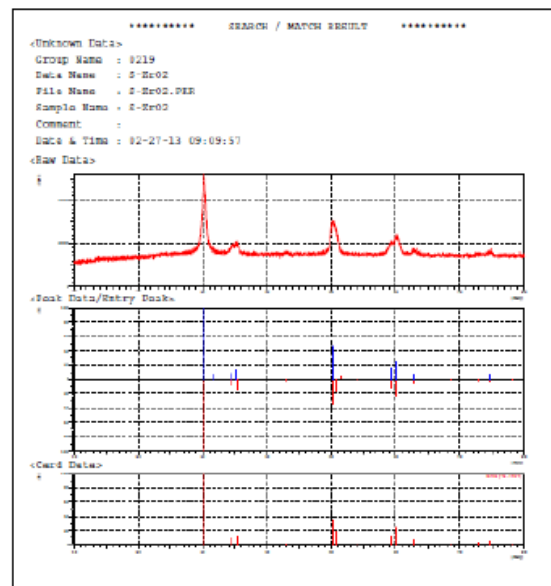


(b) BET Katalis dengan Penggilingan HEM

Gambar 16. Hasil Analisa Luas Permukaan Butir BET Katalis S-ZrO₂ Setelah Penghalusan

Proses penggilingan dimaksudkan untuk memperkecil ukuran butiran sehingga bisa diperoleh ukuran luas permukaan butir yang luas. Proses penggilingan dengan HEM dilakukan selama 48 jam.

Hasil pengukuran luas permukaan setelah dilakukan penggilingan dengan alat HEM didapatkan hasilnya lebih kecil dari pada sebelum penggilingan yang mana seharusnya hasilnya lebih besar. Hal ini disebabkan karena setelah proses penggilingan dan pengeringan terjadi penggumpalan butir, sehingga luas permukaannya menjadi lebih kecil. Seharusnya semakin kecil ukuran butir, luas permukaan semakin besar. Dari sini dapat ditarik kesimpulan bahwa ukuran butir yang lebih kecil tidak selalu memberikan luas permukaan yang lebih besar. Ini disebabkan karena proses penggilingan, butiran menjadi lebih halus dan ini akan mengakibatkan pori butir menjadi hilang akibat tertutup butir yang lebih halus atau butir menjadi pecah dan porinya menjadi hilang.



Gambar 17. Hasil Analisa XRD Katalis *Sulfated Zirconia*

Hasil analisa XRD katalis *sulfated zirconia* pada gambar 17 menunjukkan bahwa hanya ada satu fasa yaitu zirkonia (zirkonium dioksida). Hal ini menunjukkan keberhasilan proses kalsinasi katalis yang mengubah seluruh zirkonium hidroksida menjadi zirkonia.

IV. KESIMPULAN

1. Perancangan prototipe alat untuk sintesa biodiesel menggunakan RKG dengan kapasitas 1 L telah dilakukan. Pemurnian produk biodiesel dilakukan terpisah menggunakan rotary evaporator telah dipasang dan setelah diujicoba peralatan dapat beroperasi dengan baik.
2. Ujicoba prototipe dilakukan dengan variasi temperatur (250, 270 dan 290 °C), laju alir metanol (5; 7,5 dan 10 mL/menit) dan volume awal minyak (0,5 dan 1 L). Hasil terbaik pada temperatur reaksi 250 °C, laju alir metanol 10 mL/menit dengan volume awal minyak 1 L. Hasil analisa GC menunjukkan kualitas biodiesel memiliki kadar gliserol bebas, monogliserida, digliserida dan trigliserida berturut-turut 0,18 %; 0,005; 0,001; dan 0,017 %massa, ini telah memenuhi syarat EN 14214 maupun SNI 7182:2012.
3. Katalis *sulfated zirconia* telah disintesa dan dianalisa menggunakan FTIR, analisa fasa dengan XRD dan luar permukaan butir BET. Hasil menunjukkan keberhasilan dalam proses sulfatasi maupun kalsinasi dengan luas permukaan (BET) yang dihasilkan dengan penghalusan butir menggunakan mortar sebesar 53,2526 m²/g. Perlu dilakukan perbaikan proses untuk meningkatkan luas permukaan butir minimum 100 m²/g.
4. Perlu perbaikan protipe alat terutama pada sistem sparger dan sistem pendingin di kondensor untuk meningkatkan yield / produktifitas. Telah dipesan berbagai jenis sparger dan akan diujicoba dengan berbagai kondisi operasi dengan maupun tanpa katalis.

V. DAFTAR PUSTAKA

- [1] Krawczyk, T. (1996), Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads But Hurdles Remain, *INFORM*, Vol. 7, No. 8. pp 800-815.
- [2] Demirbas, A. (2002), Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy Conversion & Management*, Vol. 43, pp 2349-2356.
- [3] Saka, S. and Kusdiana, D. (2001), Biodiesel Fuel from Rapeseed Oil as Prepared in

Supercritical Methanol, *Fuel*, Vol. 80, pp 225-231.

- [4] Joelianingsih, Maeda, H., Nabetani, H., Sagara Y., Soerawidjaya, T.H., Tambunan, A.H., and Abdullah, K. (2008), Biodiesel Fuels from Palm Oil via the Non-Catalytic Transesterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure: a kinetic study, *Renewable Energy*, Vol. 33, No. 7. pp 1629-1636.
- [5] Petchmala, A., Laosiripojana, N., Jongsomjit, B., Goto, M., Panpranot, J., Mekasuwon-dumrong, O., and Shotipruk, A. (2010), Transesterification of Palm Oil and Esterification of Palm Fatty Acid in Near- and Super-Critical Methanol with SO₄-ZrO₂ Catalysts, *Fuel*, Vol. 89, pp 2387-2392.
- [6] Benjaram, M.R., Sreekanth, P.M., and Lakshmanan, P. (2005), Sulfated Zirconia as an Efficient Catalyst for Organic Synthesis and Transformation Reactions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, Vol. 237, pp 93-100.
- [7] Anton, A.K., Alexandre, C.D., and Rothenberg, G. (2008), Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides, *Energy & Fuels*, Vol.22, pp 598-604.
- [8] Xin Deng, Zhen Fang, Yun-hu Liu, and Chang-Liu Yu, (2011), Production of Biodiesel from *Jatropha* Oil Catalyzed by Nanosized Solidbasic Catalyst, *Energy*, Vol. 36, pp 777- 784.
- [9] Tanabe, K., and Yamaguchi, T. (1994), Acid-Base Bifunctional Catalysis by ZrO₂ and Its Mixed Oxides, *Catal Today*, Vol. 20, pp 185-197.
- [10] Joelianingsih, Indra, I., and Purwaningsih, I.S. (2013), Modification Method of EN14105 for Determination of Free Glycerol and Mono-Di-Triglycerides Contents in Biodiesel, *International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013* di ITB Bandung, 10-11 Oktober 2013.
- [11] Diasakou, M., Louloui, A., and Papayannakos, N. (1998), Kinetics of The Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil, *Fuel*, Vol.77, No.12. pp 1297-1302.
- [12] Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S. (2004), Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical

Alcohols, *Biorenewable Technology*, Vol. 91, pp 283-287.

- [13] Gunstone, F.D., Harwood, J.L., and Padley, F.B. (1994), *The Lipid Handbook*, edisi ke 2, Chapman & Hall, University Press, Cambridge, pp 443-446.
- [14] Behkish, A. (2004), Hydrodynamic And Mass Transfer Parameters In Large-Scale Slurry Bubble Column Reactors, *Disertasi University of Pittsburgh*, pp 22-28
- [15] Stuart, B. (2004), *Infrared Spectroscopy : Fundamentals and Applications*, John Wiley & Son, pp 85-86.

LAMPIRAN 4 Naskah Makalah Jurnal Reaktor Undip

PENGEMBANGAN ZIRKONIA SEBAGAI KATALIS BIODISEL

Oleh;

Joelianingsih¹, Wahyudin¹, Erfin Y Febrianto²

¹ Institut Teknologi Indonesia. ² Pusat Penelitian Fisika – LIPI

¹ Jl . Raya Puspiptek Serpong , Tangerang Selatan 15320

021-7561092/081210400354/0217560542/

joelianingsih@yahoo.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian pembuatan katalis sulfated zirkonia untuk katalis biodisel dengan menggunakan $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ sebagai bahan bakunya. Untuk mendapatkan sulfated zirkonia tersebut, kedalam $Zr(OH)_4$ dilakukan proses impregnasi dan dikalsinasi pada temperature sekitar $650^{\circ}C$, selama 3,5 jam. Hasil pemeriksaan dengan menggunakan FTIR menunjukkan bahwa telah terbentuk sulfated zirkonia dengan luas permukaan butir sekitar $53,2526 m^2/g$. Dari hasil percobaan katalis sulfated zirkonia ini berhasil digunakan dalam proses pembuatan biodisel

ABSTRACT

Research on synthesis of sulfated zirconia as biodisel catalyst has been made and $ZrOCl_2 \cdot 8 H_2O$ as a Raw material Sulfated zirconia was prepared by the following method $Zr(OH)_4$ was prepared by dissolving a required amount of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ in distilled water and then hydrolyzing at $pH = 9$ with an aqueous solution of NH_4OH The precipitate was stirred, filtered, washed, dried at $120^{\circ}C$ for 16 hours, and finally ground. Next sulfated zirconia catalyst was prepared by immersing $Zr(OH)_4$ in H_2SO_4 (1 N), stirring the mixture for 1 hour, drying it at $110^{\circ}C$ for 24 hours and calcining the remaining solid at $650^{\circ}C$ for 3,5 hours. The result show that surface area of sulfated zirconia is $53.2526m^2/g$

PENDAHULUAN.

Zirkonia merupakan material keramik yang mempunyai fungsi sangat beragam, diantaranya untuk komponen mekanik, komponen listrik, sebagai material tahan api dan yang tidak kalah menariknya adalah zirkonia sebagai bahan katalis pada proses produksi biodisel. ^[1,2] Keberadaan Zirkonia ini di Indonesia cukup banyak yaitu seperti limbah penambangan emas yang banyak tersebar di Kalimantan atau yang merupakan limbah penambangan timah di pulau Bangka.

Dilihat dari struktur kristalnya, zirkonia dibagi menjadi 3 jenis yaitu; yang mempunyai struktur kristal monoklinik, tetragonal dan kubik' . ^[2,3,5] Tapi yang digunakan sebagai katalis biodisel adalah zirkonia

yang sudah tersulfonasi atau yang lebih dikenal dengan sebutan sulfated zirconia. 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 minyak nabati/trigliserida (TG) dan atau reaksi esterifikasi asam lemak tergantung dari kualitas minyak nabati yang digunakan sebagai bahan baku. Pada produksi komersial saat ini katalis yang digunakan pada proses transesterifikasi adalah basa /alkali, biasanya digunakan natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH) sedangkan untuk reaksi esterifikasi digunakan katalis asam, biasanya asam sulfat (H_2SO_4) yang bersifat homogen dengan fasa reaktan (larut dalam metanol). Reaksi esterifikasi digunakan sebagai reaksi pendahuluan sampai kandungan asam lemak bebas (ALB) di dalam minyak berkurang menjadi 2 %, selanjutnya diikuti dengan reaksi transesterifikasi TG Kelemahan proses produksi biodiesel dengan katalis homogen adalah kesulitan pada pemisahan gliserol dari biodiesel (gliserol yang dihasilkan kemurniaannya rendah), diperlukan, proses penghilangan sisa katalis dan produk tersabunkan melalui netralisasi, pencucian dan pengeringan, perlu pra-esterifikasi untuk minyak dengan kadar ALB di atas 2%. Proses pencucian menghasilkan limbah cair yang perlu diolah, katalis tidak bisa dipergunakan kembali dan perolehan kembali metanol lebih sulit. Kelemahan proses dengan katalis homogen dapat diatasi dengan cara pembuatan biodiesel secara non-katalitik atau dengan menggunakan katalis heterogen (padat).

Pada penelitian terdahulu dicoba peralatan produksi biodiesel menggunakan BCR skala laboratorium (kapasitas minyak dalam reaktor 200 mL) yang dioperasikan secara semi-batch dengan bantuan katalis heterogen. Jenis katalis yang digunakan adalah Sulfated Zirkonia ($SZrO_2$), merupakan salah satu jenis katalis heterogen yang sangat efektif untuk reaksi transesterifikasi minyak (trigliserida). Sistem reaksi yang pada umumnya 2 fasa (cair-cair atau cair-uap) berubah menjadi 3 fasa (cair-padat-uap).

.Zirkonium oksida atau zirkonia apabila dimodifikasi dengan anion seperti ion sulfat akan berubah fungsi menjadi katalis asam yang sangat kuat atau *superacidic catalyst* . Katalis jenis ini sangat cocok digunakan untuk industri –industri isomerisasi hidrocarbon, konversi methanol menjadi hidrocarbon, alkylasi, acylasi, esterifikasi, etherifikasi, kondensasi, nitrasi, cyclisasi, hidrasi–dehidrasi, carbonylasi, oligomerisasi. Fischer–Tropsch reaksi, cracking dan hydrocracking reaksi, methane oxidative coupling, thioacetalisasi, adamantylasi, pabrikasi dari hydrogen peroksida, dan sebagainya. Sulfated Zirconia ini dapat dibuat dengan dengan beberapa metode diantaranya ; metode presipitasi, metode *kneading*, Metode pembuatan secara klasik yaitu melalui proses pengendapan zirkonium hidroksida yang kemudian di impregnasi dengan larutan sulfat dan seterusnya dikalsinasi pada suhu tinggi Pada tulisan ini akan dibuat zirkonia tersulfonasi dengan menggunakan metode klasik yaitu dengan proses pengendapan garam zirkonia yang kemudian dilakukan karakterisasi berupa pengukuran luas permukaan , densitas dan

besar butiran. Banyak penelitian yang telah dilakukan orang tentang keunggulan penggunaan zirkonia sebagai katalis bio diesel, seperti terlihat pada table 1 dibawah ini;

Tabel 1. Penelitian yang sudah dilakukan dengan menggunakan katalis S Zirkonia

No	Peneliti	Judul	Asal Negara
1	Akaraphol Petchmala , Navadol Laosiripojana , Bunjerd Jongsomjit , Motonobu Goto , Joongjai Panpranot	Transesterification of palm oil and esterification of palm fatty acid in near- and super-critical methanol with SO_4-ZrO_2 catalysts	Thailand
2	Wan Nor Nadyaini Wan Omar, Nor Aishah Saidina Amin	Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst	Malaysia
3	Jaturong Jitputti , Boonyarach Kitiyanan , Pramoch Rangsunvigit , Kunchana Bunyakiat , Lalita Attanatho , Peesamai Jenvanitpanjakul	Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts	Thailand
4	Suthat Turapan, Cattareya Yotkamchornkun, and Kamchai Nuithitikul	Esterification of Free Fatty Acids in Crude Palm Oil with Sulfated Zirconia: Effect of Calcination Temperature	Thailand
5	H. Muthu ¹ , V. SathyaSelvabala ¹ , T. K. Varathachary ² , D. Kirupha Selvaraj ¹ , J. Nandagopal ² and S. Subramanian ¹	Synthesis of biodiesel from neem oil using sulfated zirconia via tranesterification	India
6	Anton A. Kiss, Alexandre C. Dimian, and Gadi Rothenberg	Biodiesel by Catalytic Reactive Distillation Powered by Metal Oxides	Belanda

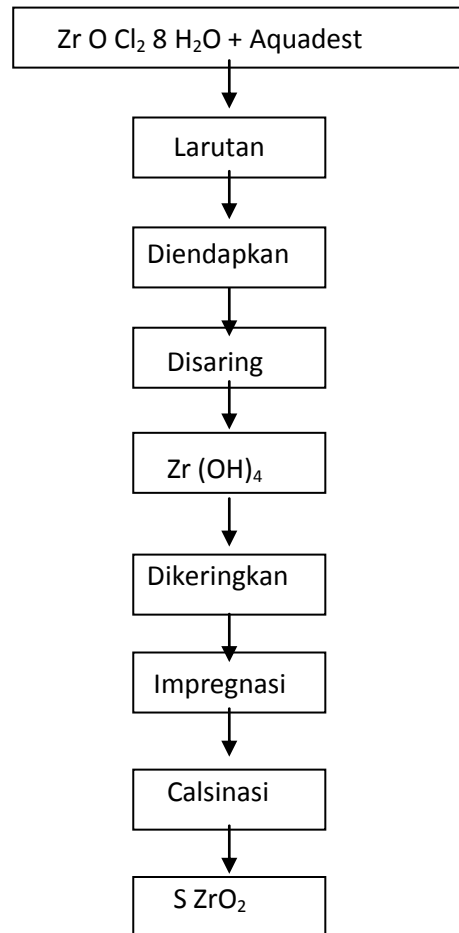
METODOLOGI

Katalis Sulfated Zirkonia dibuat dengan menggunakan bahan $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$. $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dilarutkan dalam aquadest (100 gram $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ dilarutkan dalam 1000 cc aquades) setelah semua larut, diendapkan dengan amonia 21 % Endapan yang terbentuk berupa $Zr(OH)_4$ disaring dan dikeringkan pada variasi temperatur 100, 110 dan $120^{\circ}C$ selama 16 jam. Setelah kering $Zr(OH)_4$ di impregnasi dengan larutan

H_2SO_4 1 N , setelah itu disaring dan dikeringkan pada temperatur $100^{\circ}C$. Selanjutnya dilakukan analisa termal dengan menggunakan alat Diferential Thermal Analyzer untuk mengetahui temperatur

kalsinasi Setelah kering dilakukan proses kalsinasi pada temperatur 650^oC selama 3,5 jam. Katalis siap di karakterisasi. Karakterisasi yang dilakukan meliputi ; analisis thermal dengan menggunakan alat DTA, analisis struktur kristal dengan menggunakan X Ray Diffraktometer, analisis kandungan sulfat dengan menggunakan FTIR, serta penghalusan butir dengan menggunakan High Energy Milling (HEM)

Diagram alir pnelitian



Gambar 1. Digram alir penelitian

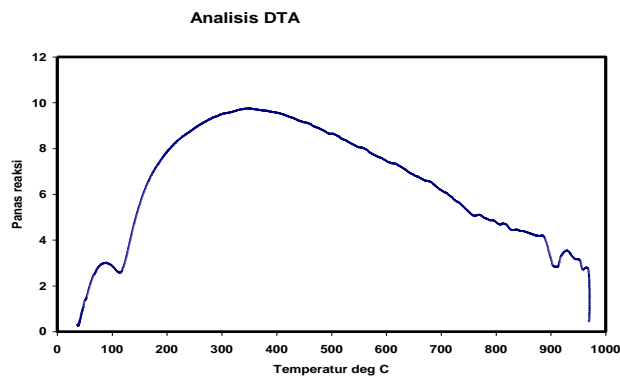
HASIL PENELITIAN

Tabel 2. Hasil Pengeringan dengan beberapa variasi temperatur pengeringan

No	Temp.Pengeringan ^o C	Hasil
1	100	Belum kering
2	110	Belum kering
3	120	Kering sempurna

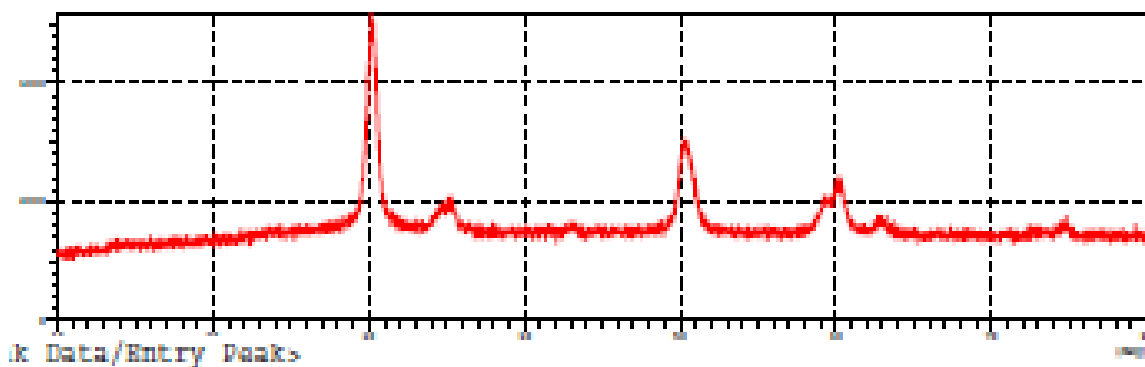
Dari hasil penelitian terlihat bahwa pengeringan terjadi pada temperatur 120^oC dimana sampel menjadi kering sempurna. Kalau temperatur pengeringan dibawah 120^oC seperti 100^oC atau 110^oC

seperti terlihat pada tabel 2 diatas, sampel masih belum kering. Jadi proses pengeringan dilakukan pada temperatur 120⁰C selama 16 jam. Ini diperkuat dengan analisa thermal seperti ditampilkan pada gambar 2 dibawah ini. .



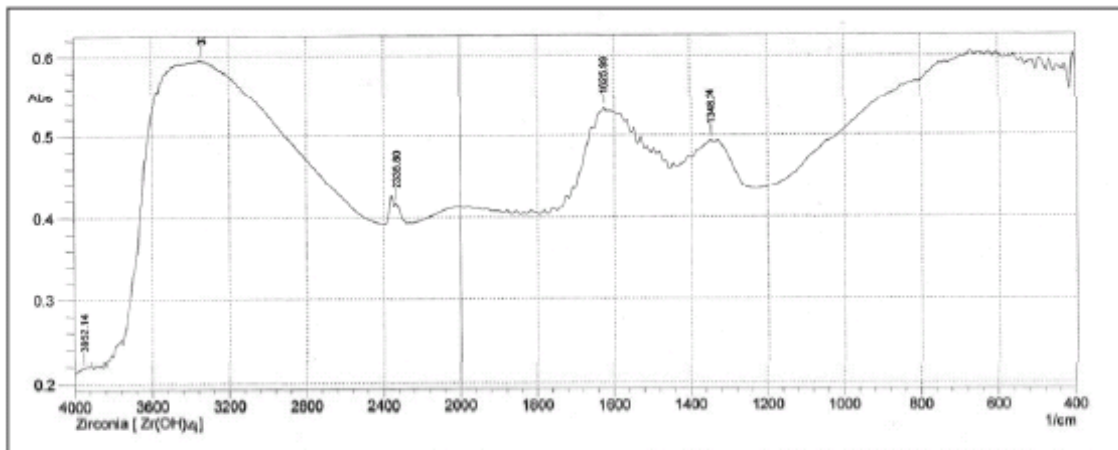
Gambar 2. Hasil analisis DTA

Dari hasil analisis DTA diatas terlihat bahwa pada batas temperatur antara 100 sampai dengan 120⁰C terdapat puncak yang mengidentifikasi terjadinya pelepasan air pada temperatur tersebut. Selanjutnya mulai pada temperatur sekitar 700⁰C mulai adanya gangguan yang puncaknya terjadi pada temperatur sekitar 800⁰C sampai dengan 900⁰C ini mengidentifikasi bahwa terjadi suatu proses endothermis yaitu pelepasan sulfat. Jadi berdasarkan analisa diatas temperatur calcinasi untuk membentuk sulfated zirkonia diambil temperatur calcinasi 650⁰C yang ditahan selama 3,5 jam., karena kalau kasinasi dilakukan diatas suhu tersebut dikhawatirkan gugus sulfat nya akan terlepas dan tidak jadi terbentuk sulfated zirnonia.



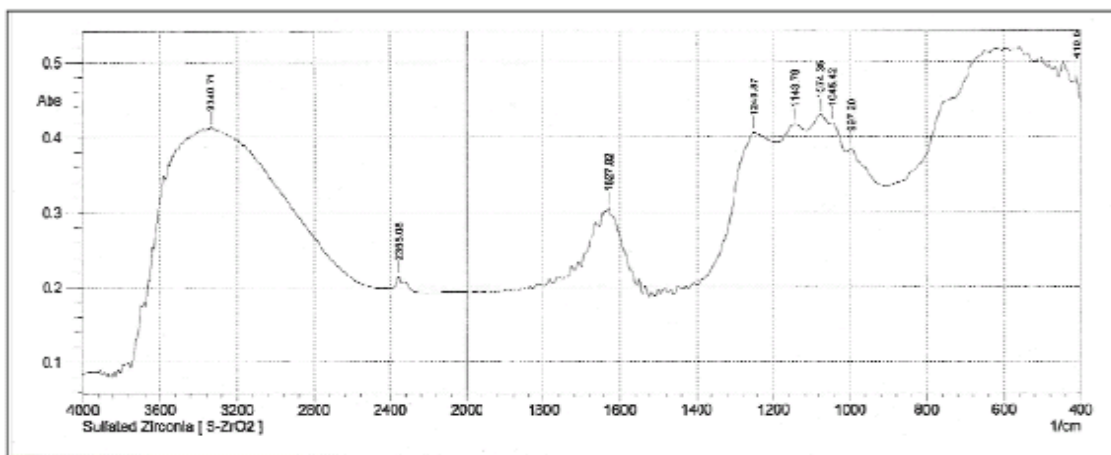
Gambar 3. Hasil difraksi sinar X untuk Zirkonia tersulfonasi

Dari gambar 3 diatas yang memperlihatkan hasil difraksi sinar X untuk zirkonia yang tersulfonasi dan di kalsinasi pada tempertur 650⁰C, terlihat bahwa zirkonia yang terbentuk adalah tetragonal zirkonia dan sebagian lagi masih dalam bentuk monoklinik zirkonia (puncak yang pendek-pendek)_Ini menunjukkan terjadinya perubahan dari Zr(OH)₄ menjadi ZrO₂



Gambar 4. Hasil analisis FTIR zirkonia yang belum tersulfonasi

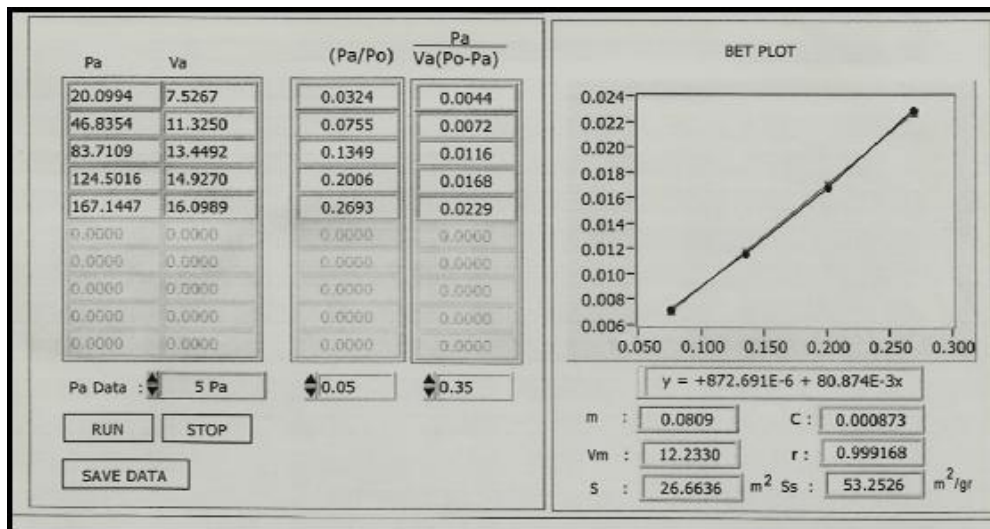
Selanjutnya gambar 4 yang merupakan hasil analisis FTIR dari zirkonia yang belum di sulfonasi terlihat bahwa tidak ada gugus sulfat yang terdapat pada sample zirkonia , berbeda dengan gambar 5 dibawah ini,



Gambar 5. Hasil analisis FTIR zirkonia yang sudah tersulfonasi

Gambar 5 yang merupakan hasil analisis FTIR dari zirkonia yang sudah di sulfonasi terlihat bahwa adanya puncak – puncak sulfonat pada panjang gelombang antara 1000 - 1280, yang mengidentifikasi bahwa sudah terbentuk zirkonia tersulfonasi. Selanjutnya zirkonia yang sudah tersulfonasi ini dilakukan pengukuran luas permukaan butirnya.

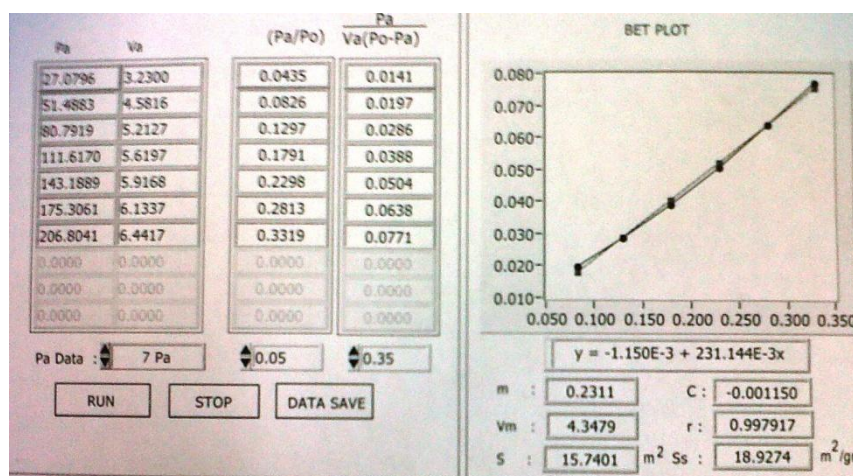
Luas permukaan butir diukur dengan menggunakan alat surface area meter (BET). Hasilnya seperti ditampilkan pada gambar 6 dibawah ini.



Gambar 6. Hasil pengukuran luas permukaan butir

Dari hasil pengukuran luas permukaan butir dengan menggunakan alat surface area meter diperoleh luas permukaan dari sulfonated zirkonia adalah 53,25 m²/gr. Hasil pengukuran luas permukaan ini masih terlalu kecil. Hal ini masih bisa diatasi yaitu dengan melakukan pengecilan terhadap ukuran butir sample zirkonia yaitu sampai berukuran nano.

Setelah proses kalsinasi selesai, selanjutnya dilakukan proses penggilingan dengan alat High Energy Mill (HEM). Proses penggilingan dimaksudkan untuk memperkecil ukuran butiran sehingga bisa diperoleh ukuran luas permukaan butir yang luas. Proses penggilingan dengan HEM dilakukan selama 48 jam. Selanjutnya dilakukan pengukuran luas permukaan butir dengan menggunakan alat surface area meter / BET.



Gambar 7. Hasil pengukuran surface area setelah penggilingan

Hasil pengukuran luas permukaan setelah dilakukan penggilingan didapatkan hasilnya lebih kecil dari pada sebelum penggilingan yang mana seharusnya hasilnya lebih besar. Hal ini disebabkan karena setelah proses penggilingan dan pengeringan terjadi penggumpalan butir, sehingga luas permukaannya menjadi lebih kecil. Seharusnya semakin kecil ukuran butir, luas permukaan semakin besar. Dari sini dapat ditarik kesimpulan bahwa ukuran butir yang lebih kecil tidak selalu memberikan luas permukaan yang lebih besar. Ini disebabkan karena proses penggilingan, butiran menjadi lebih halus dan ini akan mengakibatkan pori butir menjadi hilang akibat tertutup butir yang lebih halus atau butir menjadi pecah dan porinya menjadi hilang.

KESIMPULAN.

Dari hasil percobaan diatas, dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

1. Zirkonia dapat dijadikan katalis biodisel yaitu dengan membuat zirkonia menjadi zirkonia tersulfonasi
2. Zirkonia tersulfonasi dapat dilakukan dengan metode presipitasi
3. Luas permukaan butir yang diperoleh dari percobaan ini adalah $53,25 \text{ m}^2/\text{gr}$
4. Pengecilan ukuran butir tidak selamanya memberika luas permukaan yang lebih besar.

DAFTAR PUSTAKA

- Benjaram M.R, Pavani M. Sreekanth, Pandian Lakshmanan (2005). "Sulfated zirconia as an efficient catalyst for organic synthesis and transformation reactions". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 237: 93–100
- Demirbas, A. 2002. "Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol", *Energy Conversion & Management*, **43** : 2349-2356
- Noboru Ichinoe, Katsutoshi Komeya dkk, Introduction to Fine Ceramics Application in Engeneering, John Willey & Sons Ltd 1987. TOSOH Zirconia Powder Series.
- Erfin Y Febrianto, *Laporan Riset Unggulan Terpadu* (The Report of Integrated Excellent Research Grant). 1998
- Joelianingsih, H. Maeda, H. Nabetani, Y. Sagara Y, T.H. Soerawidjaya, A.H. Tambunan, K. Abdullah. 2008. "Biodiesel Fuels from Palm Oil via the Non-Catalytic Transesterification in a Bubble Column Reactor at Atmospheric Pressure: a kinetic study". *Renewable Energy* . 33(7): 1629-1636.
- Joelianingsih, H. Nabetani, Y Sagara, A.H. Tambunan, K. Abdullah. 2012. "A Continuous-flow Bubble Column Reactor for Biodiesel Production by Non-catalytic Transesterification". *FUEL*. 96:595-599
- Joelianingsih, Wahyudin, Erfin Yundra F, laporan Insentif Riset SINAS 2012
- Wan Nor Nadyaini Wan Omar, Nor Aishah Saidina Amin, 2011 *Biodiesel production from waste cooking oil over alkaline modified zirconia catalyst*. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 2397–2405

LAMPIRAN 5. Bukti Penerimaan Abstrak Makalah BioEnChe 1



International Seminar on Chemical Engineering Bio Energy, Chemicals and Materials (BioEnChe2013)

in conjunction with Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo (STKSR) 2013

September 11, 2013

ABSTRACT ACCEPTANCE LETTER

Dear

Joelianingsih, Imansyah Indra, and Is Sulistyati

Thank you for your interest to attend International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013. We are appreciated your abstract submission. We would like to inform you that your abstract entitled "**EN14105 Modification Method for Determination of Free Glycerol and Mono-Di-Triglyceride Content in Biodiesel**" has been accepted in the sub topic **Biodiesel** and will be presented as **Oral** presentation at the conference.

Your presentation code is : **BD.21**

You need to do registration to attend and present paper in the conference in October 10th -11th, 2013, so that your full paper can be published in the proceeding. We encourage you to register before 23 September 2013 or lately you can inform us by email when you can register so that you can pay registration fee.

For your information, if you want to publish your paper in "Journal of Engineering and Technological Sciences" you have to fulfill confirmation letter for publishing in the journal and send back to the committee by email.

Please visit our website for more information about the registration and the conference, www.che.itb.ac.id/stksr2013.

We are looking forward to see you in Bandung.

Best regards,

Committee of
International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013
in conjunction with Chemical Engineering Seminar of Soehadi Reksowardojo 2013

Dr. Tirto Prakoso, MEng
Conference Chairman

LAMPIRAN 6. Naskah Makalah BioEnChe 1

(Catatan : Prosiding dalam proses editing)

Modification Method of EN14105 for Determination of Free Glycerol and Mono-Di-Triglycerides Contents in Biodiesel

Joelianingsih^{a*}, Imansyah Indra^a, and Is Sulistyati Purwaningsih^a

^aChemical Engineering Study Program
Institut Teknologi Indonesia, Tangerang Selatan 15420 Indonesia

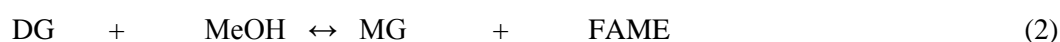
*Corresponding Author's E-mail: joelianingsih@iti.ac.id

Abstract. Determination of free glycerol and mono-, di-, triglycerides contents in biodiesel is the most critical parameter for the successful of transesterification reaction. Gas Chromatography (GC) is one apparatus to get the composition detail of glycerol and its derivative that formed after the tranesterification reaction. Highly boiling point of that compounds cause problem in GC analysis. Method of EN14105 offer the solution for this problem, since in this method the compounds is transformed into more volatile and stable silyl derivatives in the presence of pyridine and MSTFA (N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide). To prevent the decomposition of compounds, the EN14105 suggests to providing GC with the OCI (On Column Injector Programmed Temperature Vaporization) Unit. This method also use the internal standard for determination of the sample concentration. High cost of the OCI unit and the Internal Standard solution are the reasons why the modification of this method is should be done. Method modification was done by replaced the OCI with standard injector, followed by trial of external standard calculation method, and arrange program temperature of column. Identification of compounds was done by comparing retention time of standard materials to reference chromatogram provide by the EN14105. Unfortunately , the analysis of experiment results produce bad repeatability due to the unstable of detector responds. Experimental result indicated that the modocication method of EN 14105 is appropriate only for free glyserol content determination

Keywords: *analysis method, biodiesel, gas chromatography, glycerol, glyceride.*

1. Introduction

Fatty Acid Methyl Esters (FAME) is known as biodiesel can be produced by transesterification reaction of animal fat or vegetable oil. The major component of animal fat and vegetable oil are triacylglycerols (often also called triglycerides/TG) [1]. In a transesterification or alcoholysis reaction one mole of triglyceride reacts with three moles of alcohol (generally methanol) to form one mole of glycerol (GL) and three moles of the respective FAME. The process is a sequence of three reversible reactions. Triglyceride reacts with methanol (MeOH) to produce diglyceride (DG) which futher reacts with methanol to produce monoglyceride (MG). Finally, MG reacts with methanol to produce GL. At each reaction step, one molecule of FAME is produced for each molecule of methanol consumed [2]. This reaction mechanism can be represented by the reactions as shown in following equations :



Determination of free glycerol and mono-, di-, triglyceride contents in FAME is the most critical parameter for the successful of transesterification reaction and purification process. In the EN 14214 method, free glycerol is limited to a maximum amount of 0.02% (m/m) [3]. Free glycerol separates within the fuel tank, collects at the bottom, where it attracts other polar compounds, such as water, monoglyceride, and soap, and causes damage to the injection system. Vicinal hydroxy groups contained in glycerol is responsible for the corrosion of non-ferrous metals (especially copper and zinc) and chromium alloys due to complexation [4]. Moreover, glycerol depositions in the fuel filter and increased aldehyde emissions have been reported [3].

The EN 14214 limits the amounts of mono-, di-, and triglyceride up to $\leq 0.80\%$, $\leq 0.20\%$ and $\leq 0.20\%$ (m/m) respectively, and defines a maximum amount of 0.25% (m/m) for total glycerol (i.e the sum of the concentrations of free glycerol and glycerol bound in the form of mono-, di-, and triglyceride). Fuels composition that exceeding the limits are prone to coking and may cause the formation of deposits on injector nozzles, pistons and valves. Indirect hints of high glyceride contents in biodiesel samples are correspondingly increased value of viscosity and carbon residue [3].

The Gas Chromatography (GC) procedure is applicable to biodiesel sample derived from the most frequently used of oil and fat sources. Detection limits are 0.001% (m/m) for GL and 0.02% (m/m) for MG, DG and TG. Analyses are conducted on a non polar, high-temperature capillary column, applying on-column injection and flame ionization detection. Compounds that suitable for GC analysis must follow some criteria, such as, it must possess appreciable volatility at temperatures below 350–400 °C. In other words, all or a portion of the compound molecules have to be in the gaseous or vapor state below 350–400 °C [5]. Due to highly boiling point of biodiesel compounds, causing problem in GC analysis. The EN14105 is another analytical GC method that might be provide a better solution for GC analysing. The analytical standard method prescribed in EN 14105 is a further development of an approach suggested by Plank and Lorbeer [6]. In this method, pyridine and N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide (MSTFA) are added to the samples to transform reaction of compound into more volatile and stable silyl derivatives [7]. In addition, to prevent decomposition of sample compounds, the EN 14105 is provided with the OCI (On Column Injector Programmed Temperature Vaporization) unit [8]. For determining the analytical result in this method, internal standard solution is used. The OCI unit and internal standard solution are costly for routine biodiesel analysis, especially for students doing biodiesel experiments with vegetable oil as feedstock. In this experiment, laboratory study was done to modify the EN14105 method. Instead of using OCI unit, the standard injector available in our GC apparatus was still used but experiment was carried out by trial the external standard calculation method instead of using the internal one and arrange oven temperature program of column.

2. Methodology

2.1. Reagents, Solvents and Standards

Reagents and solvents were used for standard and sample preparation : N-methyl-N-trimethylsilyl-trifluoroacetamide (MSTFA) chromatography grade reagent Pyridine max 0.1% and N-heptane 99,9% m/m.

Free glycerol 5,000 ug/L in pyridine, monolein (1-mono[cis-9-octadecenoyl]-racglycerol) 5,000 µg/mL in pyridine, diolein (1,3-di[cis-octadecenoyl] glycerol) 5,000 µg/mL in pyridine, triolein (1,2,3-Tri[cis-octadecenoyl]glycerol) 5,000 µg/mL in pyridine were used as A SRM to get the respond factor of each compound.

2.2. Gas Chromatography Condition.

The apparatus used in the experiment is Shimadzu GC 2010 gas chromatograph with flame ionization detector (GC-FID). The chromatograph was configured with injector in split mode, sample injection volume = 1mL, Injector temperature was set at 350°C, Detector temperature at 370°C, carrier gas : He,

run with ramp of column temperature : Initial temperature of 50°C and hold for 5 min, and the second stage is reached by rate of 15 °C /min until temperature reached to 150 °C and hold for 2 min, the third stage is reached by rate of 15 °C/min until 250 °C and hold for 2 min. The fourth stage is reached by rate of 10 °C/min until 300 °C, hold for 20 min. The fifth stage is reached by rate of 5°C/min until 320 °C and hold for 20 min. The sixth stage is reached by rate 5°C/min until 350 °C and hold for 20 min . The final stage is reached by rate of 5°C/min until 370 °C and hold for 40 min. The column temperature setting is extremely different from the EN14105 column temp guide. The lower ramp temperature modification were done to prevent the bleeding of the stationary phase from column. The column specification used is: Capillary Column RTX-1 restex nonpolar phase; Crossbond® dimethyl polysiloxane, with column length : 30 M, and column diameter : 0.32 mMID 0.5uM..

2.3. Analysis Procedure

The homogenized sample was put in a 2 ml vial and weighed approximately 300 mg (accuracy ± 0,1 mg) The silylation process are done by adding 40 ul of MSTFA in presence of pyridine and 1 mL of N-Heptane to dilute the solution. Each step of reagent addition was weighed to measure the final concentration of sample in prepared solution. 1 uL of prepared solution were analyzed with the same condition of GC program that mentioned above.

2.4. Identification of Compounds.

Identification of samples compounds was done by comparing retention time reference compounds respectively to retention time of same compounds available in the EN14105 [7]

2.5. Respond Factor Calculation.

Respond factor of each compound were determined by perform the pre test run of standard. The pre test shall be done according to the same condition with analysis procedure. By comparing area and actual concentration of SRM, the Respond Factor of each compound can be calculated. This Respond Factor will be used for reference calculation for External Standard Calculation Method.

The respond factors for each compound were obtained by integrating the areas of peak versus dilution concentration, as shown in equation (4). Dilution concentration of standard shall be determined first as shown in equation (5) [5, 9]

$$\text{Respond Factor} = \frac{C_{dilcon}}{AREA} \quad (4)$$

$$\text{Dilution Concentration} = \frac{V_{1st}}{V_{2nd}} * C_{1st} \quad (5)$$

Where :

V_{1st} = First volume of standard (mL)

V_{2nd} = Second Volume of standard (mL)

C_{1st} = First concentration (ug/mL)

C_{dilcon} = Dilution concentration (ug/mL)

The equation to determine the final result is shown in equation (6)

$$FINAL\ CONCENTRATION = \frac{A_{comp} * RF * V_{dil}}{W_{sample}} \quad (6)$$

Where :

Final Concentration (ug/G)

A_{comp} = Total area of group compound

RF = Respond Factor of each compound

V_{dil} = Final Volume of sample dilution (mL)

W_{sample} = Weight of sample (G)

3. Result and Discussions

Identification of compounds

The identification of free glycerol, Mono-olein, Di-olein, and Tri-olein are showed in **Figures 1, 2, 3, 4**. It was identified that the retention time of free glycerol, Mono-olein, Di-olein, and Tri-olein were approximately in : 13.974 min, 29.022 min, 74.247 min, 133.00 min. After SRM was analyzed, the retention time produce the different value from the EN14105. The different between the SRM retention time result to the EN 14105 because of the different of oven column temperature and of column length used between these two methods.

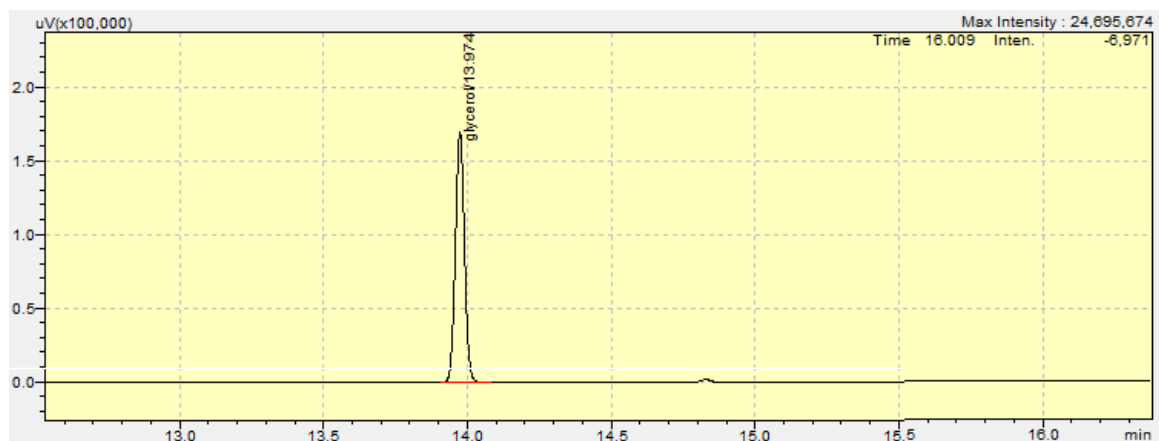


Figure 1 Chromatogram window of free glycerol.

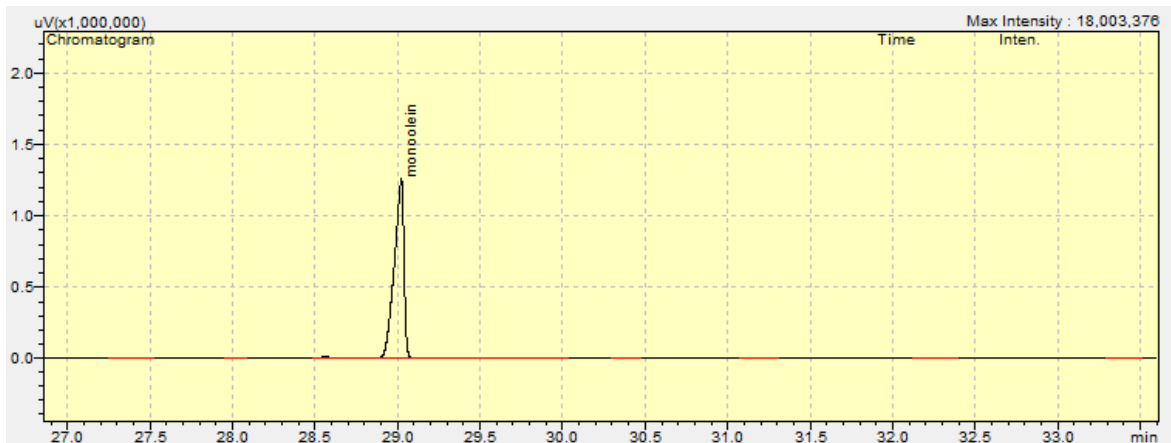


Figure 2 Chromatogram window of monoolein.



Figure 3 Chromatogram window of diolein.

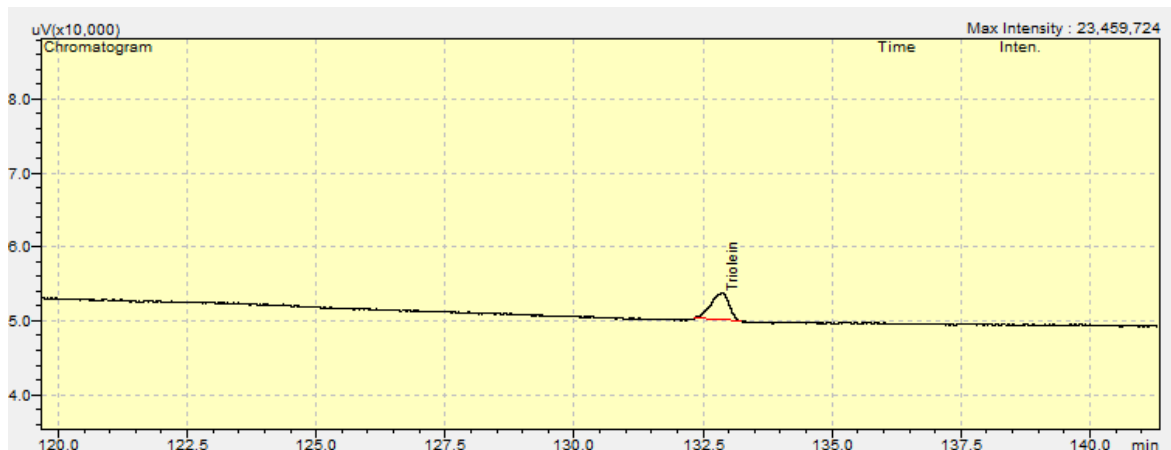


Figure 4 Chromatogram window of triolein.

In this experiment, column bleeding was evident as a rising or elevated baseline at temperatures near the upper temperature limit of the column. The rising baseline is caused by the elution of the degradation products of a column's stationary phase. This degradation is normal and increases at elevated temperatures. The degradation products are always present and are not necessarily a sign of a damaged column [5].

5. Quantification of Free Glycerol, Monoglyceride, Diglyceride, and Triglyceride .

Retention time of Free Glycerol, Monoolein, Di-Olein, Tri-Olein in pre test run were used as a reference for identification of free glycerol group, Monoglyceride group, DiGlyceride Group, and Triglyceride group. The identification of groups are shown in **Figures 5, 6, 7, 8**.

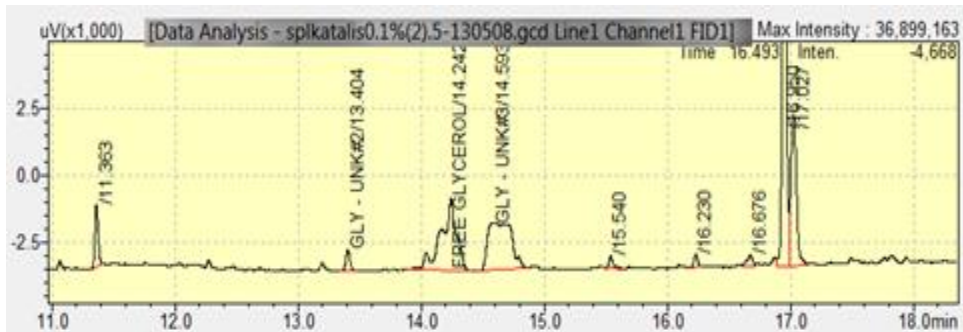


Figure 5 Chromatogram window of free glycerol group

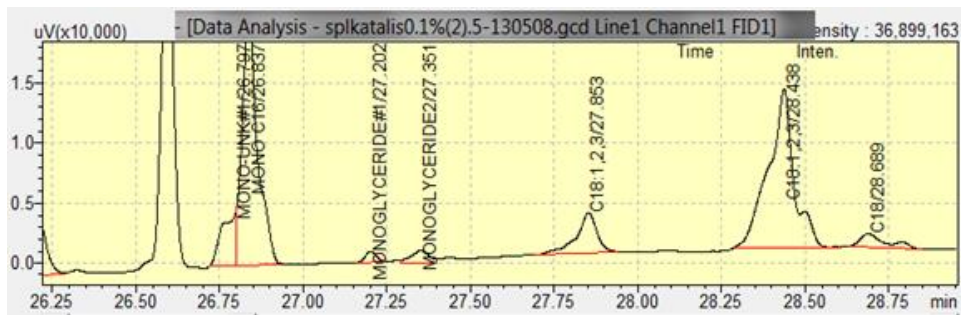


Figure 6 Chromatogram window of monoglyceride group

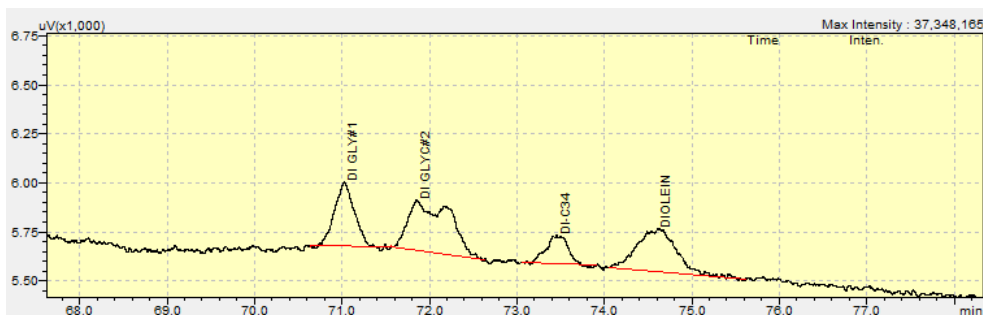


Figure 7 Chromatogram window of diglyceride group

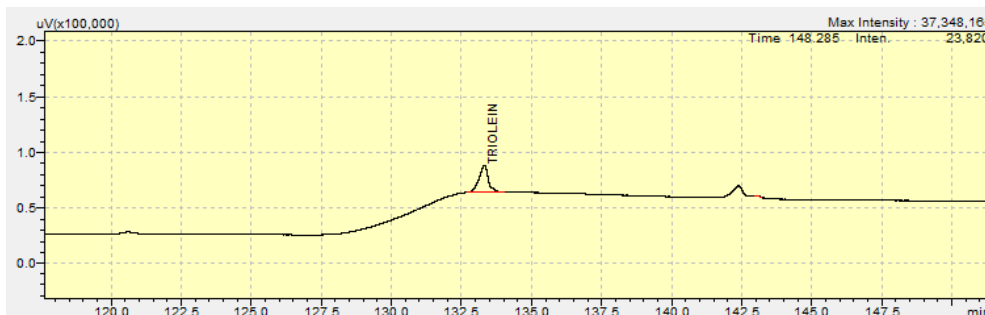


Figure 8 Chromatogram window of triglyceride group

After grouping the compounds, the final concentration was determined by multiply the respond factor of compounds versus total area of each group. Due to dilution process on sample preparation, the sample weight data is needed to determine the final concentration of group compounds.

The result of respond factor for each compound is given in **Table 1**. The triplicate test result is shown in **Table 2**.

Table 1. Respond factor for each component

	RESPOND FACTOR
GLYCEROL	0.00106147
MONOGLYCERIDE	0.00044159
DIGLYCERIDE	0.00123587
TRIGLYCERIDE	0.01961206

Table 2. Triplicate result and deviation

	1st TEST	2nd TEST	3rd TEST	AVERAGE	STDEV	MEAN	DEV
	%w/w	%w/w	%w/w				
GLYCEROL	0.004679	0.002609	0.003589	0.003626	0.001035	0.003589	28.84%
MONOGLYCERIDE	0.001138	0.001022	0.000964	0.001041	0.000089	0.001022	8.68%
DIGLYCERIDE	ND	ND	ND				
TRIGLYCERIDE	ND	ND	ND				

It was shown from Table 1, that respond factor for all the compounds pre tested were very low, except for TD . Repeatability of sample was checked by running the same sample in triplicates.

The modification also indicated poor repeatability and lack of accuracy as presented in Tabel 2. Poor repeatability of triplicate analysis is most probably caused by unstable respond of detector, while the unstable of detector might be is effect of manual injection and unstability of room temperature and humidity conditions [5]. It is suggested that for manual injection, it will be better to use the internal standard for the calculation.

To get better conclusion to this study, The same sample that used in repeatability test was also analyzed in the Biodiesel Lab of BRDST (Balai Rekayasa Desain dan Sistem Teknologi) - BPPT. The comparison results was presented in Table 3.

Table 3. Comparison result

	EN 14105 modified	BPPT	DEV
	%w/w	%w/w	%
FREE GLYCEROL	0.004679	0.0053	11.73%
TOTAL GLYCEROL	0.005817	0.2200	97.36%

The comparison result table show that deviation between these two methods for free glycerol determination is more than 11 %, while the deviation for total glycerol determination was reached to 97 %.. The BPPT is using the FBI-A02-03 to determine the free glycerol and total glycerol content. In this

experiment, total glycerol was calculated by summed the result of Mono-, Di-, and Tri- glyceride group calculation.

The experimental result indicated, that the modification of the EN 14105 method for determining of free glycerol and mono, di, and triglycerides content in biodiesel is still produce poor repetability and lack of accuracy. Although this modification is still appropriate to determine glycerol content in which showed 11 % deviation to BPPT result. But the detection of mono, di-, and tri-glyceride was still poor. This poor detection might be caused by over heated of compounds in the injector. Excessively high temperatures may cause degradation of thermally unstable compounds.

The modification method of EN 14105 can be continued while still using the manual injector by manually increase the injection temperature slowly. This action was to minimize the decomposition of compound. The modification of external standard calculation is valid only if using the auto injector. For next improvement need to use the internal standard method for the quantification, trial program temperature of injector, and do Internal Lab check using the CRM

4. Conclusion

Based on the experimental result, it is concluded that the modification of the EN 14105 method for determination of free glycerol and mono, di, and triglycerides content in biodiesel is appropriate only for free glycerol content determination. For mono, di, and triglycerides content determination, still need some modification improvement.

5. Acknowledgement

This research was supported by Kementerian Riset dan Teknologi (Kemristek) Republik Indonesia, under Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional (SINas) Scheme with Contract Number 40/SEK/INSINAS/PPK/I/2013.

6. References

- [1] Knothe, G., *Introduction*, The Biodiesel Handbook, Knothe, G., Van Gerpen, J., & Krahl, J. (ed(s).), AOCS PRESS, pp. 1-3, 2004
- [2] Diasakou, M., Louloudi, A., & Papayannakos, N., *Kinetics of The Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil*, FUEL, **77**(12), pp. 1297-1302, 1998.
- [3] Mittelbach, M. & Remschmidt, C., *Biodiesel the comprehensive handbook*, 1st ed., Martin Mittelbach, 199-126, 2004.
- [4] Kopfmehl, S.O. & Heinrich, H., *The Automotive Industry's View on the Standard for Plant Oil-Based Fuels*, Plant Oils as Fuels, Present State of Science and Future Developments, Martini, N. & Schell, J. (ed(s)), pp. 18-28, 1997.
- [5] Rood, Dean., *The troubleshooting and maintenance guide for chromatographers*, 4th ed., Wiley-VCH, pp. 1-277, 2007.
- [6] Plank, C. & Lorbeer, E., *Simultaneous Determination of Glycerol, Mono-, Di- and Triglycerides in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography*, Journal of Chromatography A, **697**(1-2), pp. 461-468, 1995
- [7] I.S. EN, EN 14105:2011, Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of free and total glycerol and mono-, di-, triglyceride contents, pp 1-18, 2013.
- [8] OCI Product Description, Shimadzu, <http://www.shimadzu.nl/column-injection-programmed-temperature-vap>.
- [9] John V. Hinshaw, ChromSource, Franklin, Tennessee., *Basic GC Measurements and Calculations*, GC connection, pp. 1-5 2001.

LAMPIRAN 7. Bukti Penerimaan Abstrak Makalah BioEnChe 2



**International Seminar on Chemical Engineering
Bio Energy, Chemicals and Materials (BioEnChe2013)**
in conjunction with Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo (STKSR) 2013

September 11, 2013

ABSTRACT ACCEPTANCE LETTER

Dear

Joelianingsih, Prastia Putra, Andy Wahyu Hidayat, Rizqon Fajar

Thank you for your interest to attend International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013. We are appreciated your abstract submission. We would like to inform you that your abstract entitled "**Controlled Hydrogenation of Nyamplung Biodiesel to Improve the Oxidation Stability**" has been accepted in the sub topic **Biodiesel** and will be presented as **Oral** presentation at the conference.

Your presentation code is : **BD.22**

You need to do registration to attend and present paper in the conference in October 10th -11th, 2013, so that your full paper can be published in the proceeding. We encourage you to register before 23 September 2013 or lately you can inform us by email when you can register so that you can pay registration fee.

For your information, if you want to publish your paper in "Journal of Engineering and Technological Sciences" you have to fulfill confirmation letter for publishing in the journal and send back to the committee by email.

Please visit our website for more information about the registration and the conference, www.che.itb.ac.id/stksr2013.

We are looking forward to see you in Bandung.

Best regards,

Committee of
International Seminar on Biorenewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013
in conjunction with Chemical Engineering Seminar of Soehadi Reksowardojo 2013

Dr. Tirto Prakoso, MEng
Conference Chairman

LAMPIRAN 8. Naskah Makalah BioEnChe 2

(Prosiding dalam proses editing)

Controlled Hydrogenation of Nyamplung Biodiesel to Improve the Oxidation Stability

Joelianingsih^{a*}, Prastia Putra ^a, Andy Wahyu Hidayat ^a, Siti Yubaidah^b, Rizqon Fajar ^b

^aChemical Engineering Study Program

Institut Teknologi Indonesia, Tangerang Selatan 15320 Indonesia

^bCenter for Thermodynamics Motor and Propulsion System

BPP Teknologi, Gdg 230 Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan 15314 Indonesia

E-mail: joelianingsih@yahoo.com

Abstract. Nyamplung Biodiesel has low oxidation stability value (5-6 h) caused by the high number of poly-unsaturated FAME (Fatty Acids Methyl Ester) especially methyl linoleate. Whereas, there was an oxidation stability requirement as written on World Wide Fuel Charter 2009 that is worth 10 h as minimal value. Cloud point was another important biodiesel parameters. Controlled hydrogenation had been done to reduce the poly-unsaturated FAME number to be the mono-unsaturated one, but it must be kept so as not to be the saturated which could increase the cloud point value. Cloud point maximal value was 18 °C as written on SNI 04-7182-2006. This research purpose is to learn the temperature (80;100;120 °C) and reaction time (1; 1.5; 2 h) effect. Hydrogenation process performed at 6 bar and 900 rpm with Pd/Al₂O₃ solid catalyst in reactor with a capacity of 1 L. The optimum condition obtained at 80 °C for 1 h, with 10.79 h as the oxidation stability value and 16.65 °C as cloud point value. At this condition, the methyl linoleate content decreased 41.05% (from 21.9 to 12.9% w/w). The methyl linoleate hydrogenated into the methyl elaidate. While the methyl linolenate content decreased 61% (from 0.21 to 0.08% w/w). The methyl linolenate hydrogenated into the methyl linolelaidate.

Keywords : *Controlled Hydrogenation; Nyamplung Biodiesel; Oxidation Stability; Cloud Point; World Wide Fuel Charter;*

1. Introduction

Biodiesel has more valuable points whereas it's being compared with fossil fuel. Biodiesel has low emission of CO₂, CO, SO₂, and Hydrocarbon gas. Biodiesel also has high cetane number value, easy way to save, biodegradable and non toxic characters. There is two requirement must be obeyed by biodiesel, which are SNI 04-7182-2006 and WWFC (World Wide Fuel Charter) 2009. The World Wide Fuel Charter committee, which consists of the four major automotive industry organizations from Japan, the USA and the EU has set a standard for the oxidation stability of biodiesel (B100) as a minimum of 10 h. [1].

Some of biodiesel properties such as oxidation stability and cold flow properties are depend on natural characteristics of feedstock. Raw material (vegetable oils and animal fats) which contains high saturated fatty acid components performs better oxidation stability. On the other hand, the higher saturated fatty acid contains in feedstock give the lower cold flow property. The major problem of oxidation stability is clogging in engine filter or engine pump and the fuel to eventually deteriorate. In addition, using biodiesel in cold weather condition is the serious problem of cold flow property. In order to enhance the utilization of biodiesel, the study on upgrading of biodiesel quality technology needs to be done.

Nyamplung (*Callophyllum inophyllum L.*) was one of potential plants which could be processed to become biodiesel. Nyamplung was non edible plant. There's not to worry about its exploiting competition for food. Nyamplung could be found almost on all the land of Indonesia especially coast area [2]. Nyamplung biodiesel made from oils of Nyamplung plant seed. The fatty acids composition of Nyamplung oil is shown in **Table 1** [3]

Table 1. Fatty acid composition of nyamplung oil

No.	Fatty acid	Composition (% w/w)
1.	Saturated fatty acids	29.415
-	Palmitic Acid (C16:0)	14.318
-	Stearic acid (C18:0)	15.097
2.	Unsaturated fatty acids	70.325
-	Palmitoleic acid (C16:1)	0.406
-	Oleic acid (C18:1)	35.489
-	Linoleic Acid (C18:2)	33.873
-	Linolenic acid (C18:3)	0.557

Nyamplung biodiesel as the alternative fuel, stunted by its low oxidation stability value. Refers to the requirement such as WWFC 2009, oxidation stability should be worth at least 10 h. One of the methods that could be used was controlled hydrogenation. But, controlled hydrogenation effect against the physical properties, such as its durability so as not quick to cloudy, still needs to be studied so that can increase the quality of biodiesel generally.

FAME composition was very important in biodiesel manufacturing, especially the polyunsaturated content such as methyl linoleate and methyl linolenate. Content of these two materials affected the value of oxidation stability of biodiesel. Higher number of the content would have low value of oxidation stability, which could reduce degradation resist of biodiesel caused by oxidation reaction. Hydrogenation was the chosen way to increase the oxidation stability value. Hydrogenation was kind of reaction of hydrogen (H₂) molecules with another compound which is intended to break the double bond contained inside.

Actually, there are two another ways that could be applied to improve the value of oxidation stability such as antioxidant addition and blending. Antioxidant was compound could be used to slow or prevent the oxidation process [4]. In this case, antioxidant acted as the stabilizing agent. In another way, antioxidant addition could be worried about fuel physical properties [5]. Blending was the last way usually used. Blending was biodiesel treatment method which applied by blend two or more kinds of biodiesel, intended to combine their characteristics which complement each other.

In addition, several factors such as temperature, pressure, and stirring speed also affect the success of controlled hydrogenation reaction. Hydrogenation has already been investigated for *Jatropha* biodiesel [6]. The experiment conducted at a temperature of 120 °C, pressure 4 bars, and the speed of stirring at 1000 rpm with using Pd/C catalyst. The main contents of the FAME in the *Jatropha* biodiesel were methyl oleate (C18:1 *cis* and *trans*) and linoleate (C18:2) which were about 45.39 and 31.98% w/w, respectively. After the partial hydrogenation, the content of the poly-unsaturated FAME (methyl linoleate and linolenate) decreased from 32.04% to about 23% w/w. The content of methyl oleate (C18:1 *cis* and *trans*) increased from 45.39% to 51.41% w/w. The fatty acid composition of Nyamplung and *Jatropha* FAME biodiesel was clearly different. Therefore, it is necessary to study new optimal conditions to be referenced in the new implementation of controlled hydrogenation reactions which more effective in the future.

This research studied about temperature (80;100;120 °C) and time reaction (1;1,5;2 h) effect against nyamplung biodiesel quality especially oxidation stability which was worth at least 10 h. It will be identified the property of biodiesel as the result of controlled hydrogenation, such as cloud point (CP), pour point (PP), Cold Filter Plugging Point (CFPP), viscosity (VC), iodine number (IN) and cetane number (CN). In this research, controlled hydrogenation should be done to change polyunsaturated FAME to be monounsaturated FAME which has clearly different properties.

2. Experimental

Nyamplung biodiesel are made from Nyamplung oil obtained from domestic suppliers in Purworejo (Indonesia). Nyamplung biodiesel hydrogenation performed at 6 bar and 900 rpm with Pd/Al₂O₃ solid catalyst in reactor with a capacity of 1 L as shown in **Figure 1**. Reactor was charged with 300 g Nyamplung biodiesel and 3 g Palladium-Alluminum Trioxide-supported (Pd/Al₂O₃) catalyst. After charging, reactor was being flushed with Nitrogen (N₂) for three times. After Nitrogen flushing, leak test too was being done to know about the reactor condition which is in good condition or not. The reaction was carried out with three different temperatures (80; 100; 120 °C) and three different times of reaction (1; 1.5; 2 h). The experiment was conducted at the Coal Liquefaction Laboratory, Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi (PTPSE), Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT) Puspiptek Serpong.

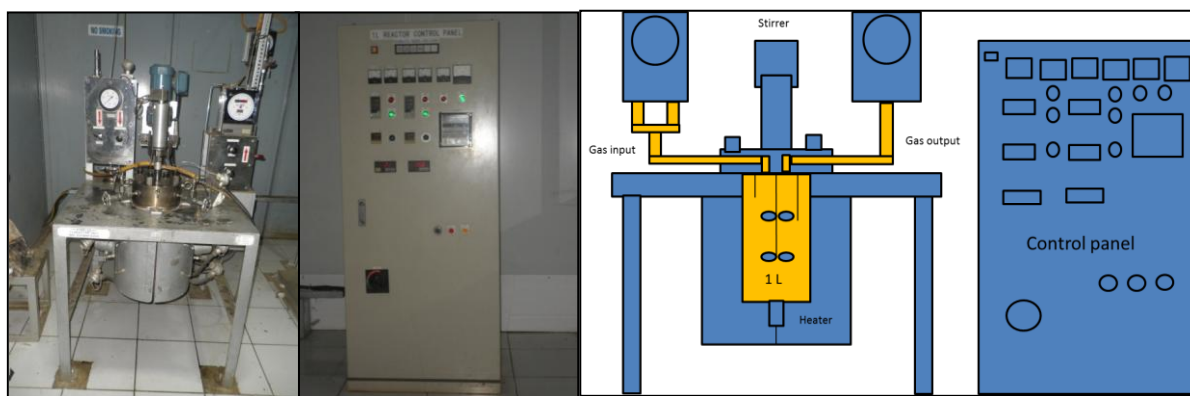


Figure 1 Photo and schematic of hydrogenation reactor

The composition of FAME of Nyamplung biodiesel, before and after the hydrogenation was determined by gas chromatography (GC) equipped with a flame ionization detector and a cyanopropyl methyl silicone column (60 m × 0.25 mm internal diameter and film thickness of 0.25 μm). The carrier gas was helium at 1 mL.min⁻¹. The oven temperature was initially held at 160 °C for 5 min then increased to 220 °C at 5 °C.min⁻¹. The GC analysis was conducted at The Integrated Laboratory Bogor Agricultural University. The property of Nyamplung biodiesel determined by the equation found on literature. The chosen equation was more simpler and best accuracy.

3. Result and Discussion

3.1 Effect of Temperature and Reaction Time on the Composition of FAME

The FAME compositions of Nyamplung biodiesel before hydrogenation (Original Nyamplung Biodiesel/ ONB) and after the controlled hydrogenation (Hydrogenated Nyamplung Biodiesel/HNB) at various reaction times and temperatures with ignoring the minor components are shown in **Tables 2, 3 and 4**. The FAME composition changes with the number of chains of carbon 18 (C18) is shown in **Figure 2**

Table 2. Fatty acid composition of ONB and HNB at reaction temperature 80°C

FAME	Composition (% w/w)			
	ONB	HNB, with reaction time		
		1 h	1.5 h	2 h
Methyl Laurate, C12:0	5.495	5.36	5.36	5.65
Methyl Myristate C14:0	2.105	2.015	2.04	2.04
Methyl Palmitate C16:0	13.935	13.885	14.12	14
Methyl Palmitoleate, C16:1	0.27	0.195	0.18	0.16
Methyl Heptadecanoate, C17:0	0.115	0.115	0.12	0.12
Methyl Stearate, C18:0	14.72	15.82	16.26	15.91
Methyl Elaidate C18:1n9t	0	7.485	11.82	12.3
Methyl Oleate, C18:1n9c	37.1	33.86	32.79	32.33
Methyl Linolelaidate C18:2n9t	0	0.365	0.89	1.08
Methyl Linoleate, C18:2n6c	21.865	12.89	6.04	5.3
Methyl Arachidate, C20:0	0.745	0.73	0.73	0.74
Cis-11- Methyl Eicosenoate, C20:1	0.185	0.135	0.14	0.13
Methyl Linolenate, C18:3n3	0.205	0.08	0	0

Table 3. Fatty acid composition of ONB and HNB at reaction temperature 100 °C

FAME	Composition (% w/w)			
	ONB	HNB, with reaction time		
		1 h	1.5 h	2 h
Methyl Laurate, C12:0	5.495	5.26	5.36	5.5
Methyl Myristate C14:0	2.105	2.01	2.02	2.05
Methyl Palmitate C16:0	13.935	14.01	14.1	14.18
Methyl Palmitoleate, C16:1	0.27	0.19	0.16	0.16
Methyl Heptadecanoate, C17:0	0.115	0.12	0.12	0.12
Methyl Stearate, C18:0	14.72	15.49	16.15	16.68
Methyl Elaidate C18:1n9t	0	9.75	13.88	15.16
Methyl Oleate, C18:1n9c	37.1	34.17	31.34	30.3
Methyl Linolelaidate C18:2n9t	0	0.94	0.99	1
Methyl Linoleate, C18:2n6c	21.865	7.82	5.67	4.85
Methyl Arachidate, C20:0	0.745	0.74	0.74	0.75
Cis-11- Methyl Eicosenoate, C20:1	0.185	0.13	0.12	0.14
Methyl Linolenate, C18:3n3	0.205	0.02	0	0

Table 4. Fatty acid composition of ONB and HNB at reaction temperature 120 °C

FAME	ONB	Composition (% w/w)		
		HNB, with reaction time		
		1 h	1.5 h	2 h
Methyl Laurate, C12:0	5.495	5.45	5.66	5.65
Methyl Myristate C14:0	2.105	2.04	2.08	2.105
Methyl Palmitate C16:0	13.935	14.03	14.03	14.145
Methyl Palmitoleate, C16:1	0.27	0.19	0.16	0.14
Methyl Heptadecanoate, C17:0	0.115	0.11	0.11	0.115
Methyl Stearate, C18:0	14.72	15.47	16.03	16.485
Methyl Elaidate C18:1n9t	0	10.88	12.74	16.8
Methyl Oleate, C18:1n9c	37.1	32.02	30.85	28.36
Methyl Linolelaidate C18:2n9t	0	0.82	0.78	0.92
Methyl Linoleate, C18:2n6c	21.865	8.77	7.4	4.715
Methyl Arachidate, C20:0	0.745	0.72	0.72	0.71
Cis-11- Methyl Eicosenoate, C20:1	0.185	0.12	0.12	0.095
Methyl Linolenate, C18:3n3	0.205	0.03	0.03	0

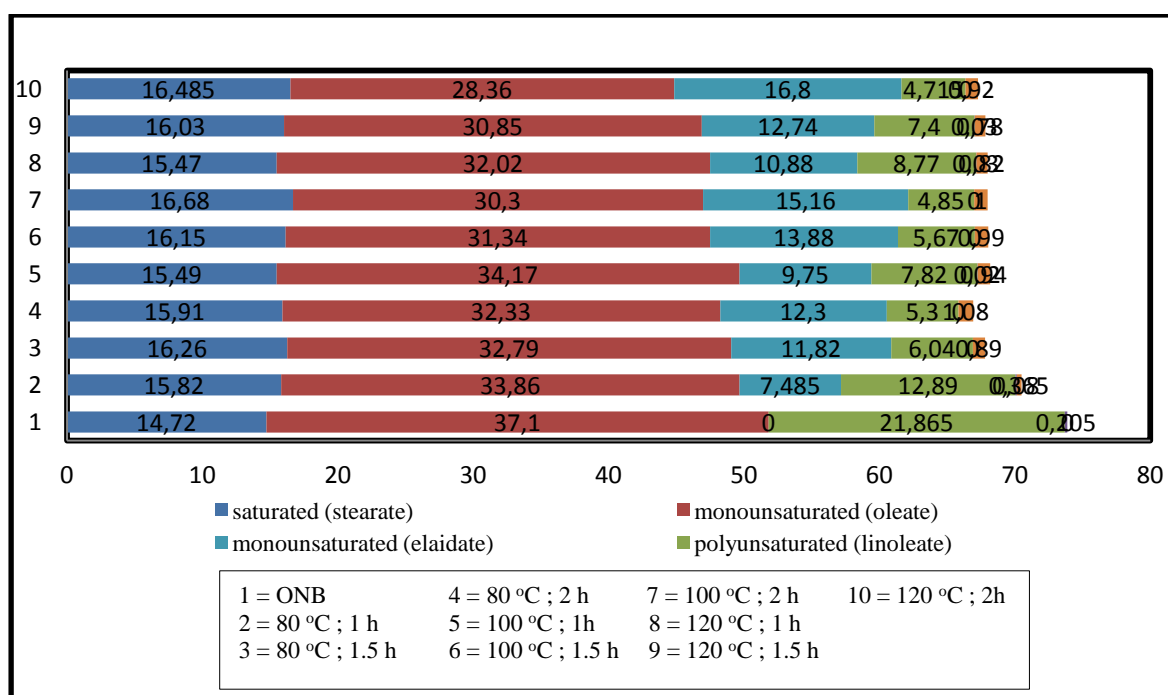


Figure 2 The FAME composition changes with the number of chains of carbon 18 (C18)

The results of controlled hydrogenation test show that the saturated FAME (methyl palmitate and methyl stearate) relatively increased with the hydrogenation temperature, which is the result of the hydrogenation reaction of methyl palmitoleate and methyl oleate (C18:1 *cis*). The composition of methyl

linoleate (C18:2 *cis*) decreased with reaction time and temperature which is hydrogenated to methyl elaidate so the composition of methyl elaidate increased. The same phenomenon also occurs in the methyl linolenate which is hydrogenated to methyl linolelaidate. Methyl elaidate (C18:1 *trans*) and methyl linolelaidate (C18:2- *trans*) are isomer with the opposite chain double bond (*trans* isomer), usually the products of partial hydrogenation of unsaturated fats naturally.

3.2 FAME Composition Effect on the Oxidation Stability and Other Properties of Biodiesel

The oxidation stability of the Nyamplung biodiesel was predicted by calculating the induction period (IP) using the equation listed in **Table 5**. This equation was obtained from linear regression of the logarithmic value of the induction periode of Nyamplung biodiesel and total content of methyl linoleate and methyl linolenate. The data used of induction periode for the regression were gotten from measurement results by Chen *et al*, [7]. The equations to calculate CP, PP, and CFPP were based on content of (wt%) unsaturated FAME. Both CP and PP equation were gotten from Sarin *et al*. [8] Meanwhile, the CFPP equation were gotten from Su *et al*, [9].

The viscosity (VC) equation had been gotten from Clements [10] and based on the viscosity value of each FAME. The iodine number equation had been gotten from Chen *et al* [7] and based on content of (wt%) methyl oleate and methyl limoleate. Meanwhile, the cetane number equation had been gotten from Bamgboye and Hansen [11] and based on the content of (wt %) methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate, methyl palmitoleate, methyl oleate and methyl linoleate. **Table 5** shows the equations which used to predict the property value.

Table 5. Equations to predict biodiesel property

Property	Calculation Method	Reference
Oxidation Stability	$\ln(\text{IP}) = -1,104 \times \ln(X) + 5.238$ IP = Induction periode; X = Total content of methyl linoleate and methyl linolenate (wt %)	[7]
Cloud Point (CP)	$\text{CP} = \text{A} \times \text{U}_{\text{FAME}} + \text{B}$ A = -0.576; B = 48.255; U_{FAME} = content of unsaturated FAME	[8]
Pour Point (PP)	$\text{PP} = \text{A} \times \text{U}_{\text{FAME}} + \text{B}$ A = -0.626; B = 45.594	[8]
Cold Filter Plugging Point (CFPP)	$\text{CFPP} = -0.561 \times \text{US} + 43.967$ US = unsaturated FAME content for biodiesel	[9]
Viscosity (VC)	$\ln(\eta_{\text{mix}}) = \sum \text{Xi} \text{f}(\eta)$ Xi = Mass fraction of each FAME compositions; η = Viscosity value of each FAME composition.	[10]
Iodin Number (IN)	$\text{IN} = 3.96 + 78.15 \times \text{MO} + 201.06 \text{ML}$ MO = Methyl oleate content (wt%); ML = Methyl linoleate content (wt%)	[7]
Cetane Number (CN)	$\text{CN} = 61,1 + 0,088 \text{X}_2 + 0,133 \text{X}_3 + 0,152 \text{X}_4 - 0,101 \text{X}_5 - 0,039 \text{X}_6 - 0,243 \text{X}_7 - 0,395 \text{X}_8$ X_2 = Methyl laurate (wt%); X_3 = Methyl myristate (wt%); X_4 = Methyl palmitate (wt%); X_5 = Methyl stearate (wt%); X_6 = Methyl palmitoleate (wt%); X_7 = Methyl oleate (wt%); X_8 = Methyl linoleate (wt%)	[11]

The prediction values of IP, CP, PP, CFPP, VC, IN and CN of OBN and HNB at various hydrogenation temperature and reaction time are shown in **Tables 6, 7 and 8**.

Table 6. Properties of ONB and HNB at reaction temperature 80 °C

Properties of biodiesel	ONB	HNB at reaction time		
		1 h	1.5 h	2 h
Oxidation Stability (h)	6.18	10.79	22.22	24.34
Cloud Point (CP) (°C)	13.88	16.54	18.35	18.68
Pour Point (PP) (°C)	8.23	11.13	13.10	13.45
Cold Filter Plugging Point (CFPP) (°C)	10.48	13.08	14.84	15.16
Viscosity (mm ² /s)	4.16	4.09	4.04	4.01
Iodine Number (g I ₂ /100g)	76.91	56.34	41.73	39.88
Cetane Number	44.83	49.02	51.99	52.43

Table 7. Properties of ONB and HNB at reaction temperature 100 °C

Property of biodiesel	ONB	HNB at reaction time		
		1 h	1.5 h	2 h
Oxidation Stability (h)	6.18	17.11	23.21	26.78
Cloud Point (CP) (°C)	13.88	17.69	18.18	18.50
Pour Point (PP) (°C)	8.23	12.37	12.91	13.25
Cold Filter Plugging Point (CFPP) (°C)	10.48	14.19	14.78	14.99
Viscosity (mm ² /s)	4.16	4.02	4.05	4.07
Iodine Number (g I ₂ /100g)	76.91	46.39	39.85	37.39
Cetane Number	44.83	50.99	52.49	53.04

Table 8. Properties of ONB and HNB at reaction temperature 120 °C

Property of Biodiesel	ONB	HNB at reaction time		
		1 h	1.5 h	2 h
Oxidation Stability (h)	6.18	15.47	18.42	27.92
Cloud Point (CP) (°C)	13.88	17.80	18.23	18.83
Pour Point (PP) (°C)	8.23	12.49	12.96	13.62
Cold Filter Plugging Point(CFPP) (°C)	10.48	14.30	14.72	15.31
Viscosity (mm ² /s)	4.16	4.02	4.03	4.04
Iodine Number (g I ₂ /100g)	76.91	46.62	42.95	35.60
Cetane Number	44.83	51.17	51.96	53.60

In this experiment, the controlled hydrogenation of ONB was able to increase oxidation stability from 6.18 to 27.92 h. This was due to a substantial decrease in the content of the poly-unsaturated components, especially methyl linoleate. Refers to the requirement such as WWFC 2009, oxidation stability should be worth at least 10 h. This requirement can be met by the HNB which is hydrogenated at a temperature of 80 °C and a reaction time of 1 h.

The values of CP, PP, CFPP relatively increased with the hydrogenation temperature and reaction time. The value of CP increased from 13.88 to 18.83 °C; PP value increased from 8.23 to 13.62 °C, while the CFPP value increased from 10.48 to 15.31 °C. Based on WWFC 2009, there is no limit for CFPP; this can be interpreted as indicating that the limit for CFPP is determined by the local climate where the biodiesel is being used. For the climate in Southeast Asia, particularly in Indonesia, this would certainly not be a problem. The cold-flow properties listed in the standard biodiesel Indonesia (SNI 04-7182-2006) is a cloud point which requires the minimum requirement of 18 °C. Based on the requirements of the SNI 04-7182-2006, hydrogenated biodiesel that meets the requirements is HNB-treated with a reaction time of 1 h, the reaction temperatures are 80, 100 and 120 °C.

The controlled hydrogenation only slightly affects the viscosity value, so that its value is almost constant between 4.01 - 4.16 mm²/s. This value complies with the requirements of SNI is between 2.3 – 6.0 mm²/s and WWFC 2009 (2.0 – 5.0 mm²/s). Changes in the composition of the FAME after hydrogenation resulted in the iodine number of the Nyamplung biodiesel decreasing from 76.91 to 35.6. The decrease in iodine number was due to the decreased content of the polyunsaturated FAME. The iodine number of the HNB less than the maximum value of 115 as specified in SNI 04-7182-2006 and the maximum value of 130 as specified in WWFC (2009).

Changes in the composition of the FAME after hydrogenation resulted in the CN of the Nyamplung biodiesel increasing from 44.83 to 53.6. The values of CN relatively increased with the hydrogenation temperature and reaction time. The cetane number of the HNB exceeded the minimum value of 51, as specified in SNI 04-7182-2006 and WWFC (2009). The increase in cetane number was due to the increased content of the mono-unsaturated and saturated FAME (C18: 1 and C18: 0) as Bamgboye and Hansen [11] had reported that the cetane number of the saturated and mono-unsaturated FAME was higher than that of the poly-unsaturated FAME.

4. Conclusion

Controlled hydrogenated Nyamplung biodiesel had been done in a laboratory scale at 6 bar and 900 rpm with Pd/Al₂O₃ solid catalyst in reactor with a capacity of 1 L, which operated in batch reactions at temperatures 80, 100 and 120 °C with reaction time of 1, 1.5 and 2 h. Hydrogenation of the Nyamplung biodiesel successfully reduced the content of the polyunsaturated FAME especially methyl linoleate and methyl linolenate.

The optimum conditions for the hydrogenation process is determined by the value of oxidation stability criterion minimum 10 h (accordance with the WWFC 2009) and maximum 18 h of cloud point (accordance with the SNI 04-7182-2006) using hydrogenation conditions of temperature and reaction time lowest. The optimum condition obtained at 80 °C for 1 h, with 10.79 h as the oxidation stability value and 16.65 °C as cloud point value. At this condition, the methyl linoleate content decreased 41.05% (from 21.9 to 12.9% w/w). The methyl linoleate hydrogenated into the methyl elaidate. While the methyl linolenate content decreased 61% (from 0.21 to 0.08% w/w). The methyl linolenate hydrogenated into the methyl linolelaidate.

5. Acknowledgement

This research was supported by Kementerian Riset dan Teknologi (Kemristek) Republik Indonesia, under Insentif Riset Sistem Inovasi Nasional (SINas) Scheme with Contract Number 40/SEK/INSINAS/PPK/I/2013.

6. References

- [1] World Wide Fuel Charter (WWFC) 2009. *Biodiesel guidelines*. Fuels and Lubricants Committee Japan Automobile Manufacturers Association [Available from: <http://www.truckandenginemanufacturers.org/file.asp?A=Y&F=20090326+B100+Guideline+Final.pdf&N=20090326+B100+Guideline+Final.pdf&C=documents>]. (7 December 2011)
- [2] Bustomi, S., Rostiwati, T., Sudradjat, R., Leksono, B., Kosasih, A.S., Anggraeni, I., Syamsuwida, D., Lisnawati, Y., Mile, Y., Djaenudin, D., Mahfudz, & Rachman, E. *Nyamplung, Sumber Energi Biofuel yang Potensial*. Badan Litbang Kehutanan. Jakarta. 2008.
- [3] Hadi, W. A. *Pemanfaatan Minyak Biji Nyamplung (Calophyllum inophyllum L) Sebagai Bahan Bakar Minyak Pengganti Solar*. Jurnal Riset Daerah, **8**(2), 2009.
- [4] Kjallstrand, J. & Petersson, G. *Phenolic Antioxidant in Alder Smoke During Industrial Meat Curing*. Food Chemistry, (74), pp. 85-89, 2001.
- [5] Wadumesthrige, K., Salley, S.O. & K.Y.S. Ng. Fuel processing technology (90), pp.1292-1299, 2009.
- [6] Fajar, R., Sugiarto, B. & Prawoto. *Predicting Fuel Properties of Partially hydrogenated Jatropha Methyl Ester: Used for Biodiesel Formulation to Meet the Fuel Specification for Automobile and Engine Manufacturer*, Kasetsart J. (Nat. Sci.), (46), pp. 629 – 637, 2012.
- [7] Chen, Y.H., Chen, J.H., & Luo, Y.M., *Property Modification of Jatropha Oil Biodiesel by Blending with Other Biodiesels or Adding Antioxidants*. Energy (36), pp. 4415-4421, 2011.
- [8] Sarin, A., Arora, R., Singh, N.P., Sarin, R., Malhotra, R.K.. & Kundu, K., *Effect of Blends of Palm-Jatropha-Pongamia Biodiesels on Cloud Point and Pour Point*, Energy (34), pp. 2016-2021, 2009.
- [9] Su, Y.C., Liu, Y.A., Diaz-Tovar, C.A. & Gani, R., *Selection of Prediction Methods for Thermophysical Properties for Process Modeling and Product Design of Biodiesel Manufacturing*, Ind. Eng. Chem. Res., (50), pp. 6809-6836, 2011.
- [10] Clements, L.D. (1996), *Blending rule for formulating biodiesel fuel*. www.angelfire.com/ks3/go_diesel/files042803/gen-277.pdf (8 Juli 2013)
- [11] Bamgboye, A.I. & Hansen, A.C., *Prediction of Cetane Number of Biodiesel Fuel From the Fatty Acid Methyl Ester (FAME) Composition*, Int. Agrophysics (22), pp. 21-29, 2008.

LAMPIRAN 9. Sertifikat Seminar BioEnChe Joelianingsih



LAMPIRAN 10. Sertifikat Seminar BioEnChe Imansyah Indra



energy chemicals materials
BioEnCHE 2013

CERTIFICATE

is hereby presented to

Imansyah Indra
as

Paper Presenter

International Seminar on Chemical Engineering
in conjunction with

Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardojo 2013

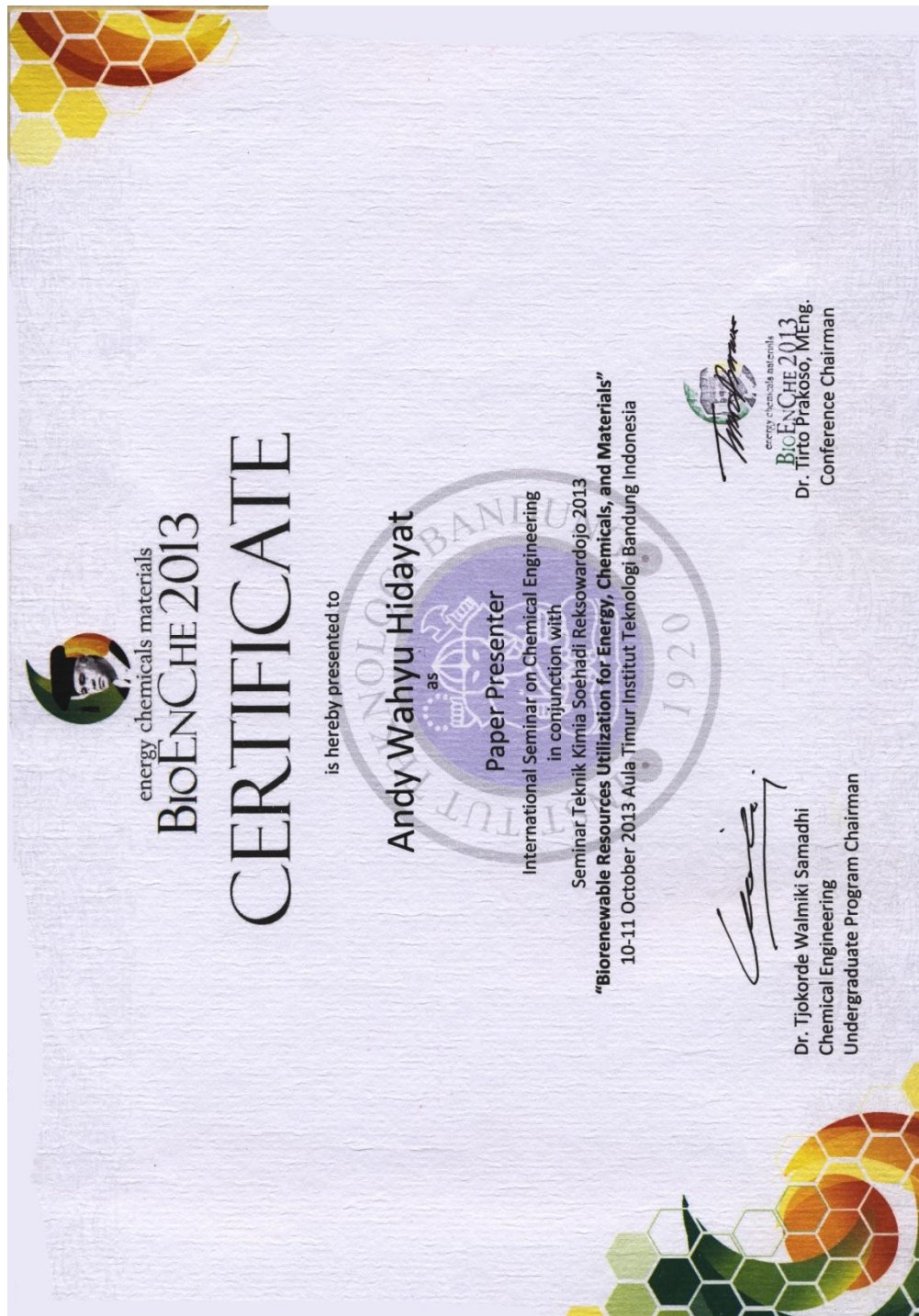
"Biorenewable Resources Utilization for Energy, Chemicals, and Materials"

10-11 October 2013 Aula Timur Institut Teknologi Bandung Indonesia

Dr. Tjokorde Walimiki Samadhi
Chemical Engineering
Undergraduate Program Chairman

energy chemicals materials
BioEnCHE 2013
Dr. Tirto Prakoso, MEng.
Conference Chairman

LAMPIRAN 11. Sertifikat Seminar BioEnChe Andi Wahyu Hidayat



Lampiran 12. Hasil Review dan Makalah ICCE 2013



International Conference on Chemical Engineering 2013

in conjunction with The 10th UNPAR National Chemical Engineering Conference
Kuta-Bali, Indonesia

November 13rd, 2013

FULL PAPER REVIEW RESULT

Dear,

Mr. Wahyudin

We would like to thank you for choosing International Conference and Workshop on Chemical Engineering UNPAR 2013 as a platform for publishing your scientific work. We would like to inform you that your full paper entitled “**Semi Batch Bubble Column Reactor Design for Biodiesel Production**” has been accepted in the sub topic **Process Systems Engineering** and will be presented as **Oral** presentation at the conference. The full paper manuscript will be published in our proceeding.

Best regards,

Committee of International Conference and Workshop on Chemical Engineering 2013
in conjunction with the 10th UNPAR National Chemical Engineering Conference

Dr. Henky Muljana, ST., M.Eng

Conference Chairman

Semibatch Bubble Column Reactor Design for Biodiesel Production

Wahyudin^{a*}, Joelianingsih^a, Armansyah H. Tambunan^b

^aChemical Engineering Study Program, Institut Teknologi Indonesia, Jl. Raya Puspiptek Serpong Tangerang Selatan 15320, Indonesia

^bGraduate School, Agricultural Engineering Science, Bogor Agricultural University, Darmaga Campus, Bogor 16002, Indonesia

Abstract

The application of bubble column reactors are widely spread out due to a number of advantages both in design and operations compared to other reactors. The first one is they have excellent heat and mass transfer characteristic. The second is low cost of operation and maintenance, and the last is high durability of the catalyst. Owing to the wide application area of bubble column reactors, the design and scale up of the reactors, the complexity of hydrodynamic and operational conditions have put on the attention of engineers. The performance of bubble column reactor is proven for esterification process reported by Joelianingsih et. al.; nevertheless, the conversion and the yield of the product are still low. The reaction operated at atmospheric condition in the absence of catalyst will lead to more economic process for industrial application. Thus, the improvement of reactor design is necessary especially in order to increase the yield and conversion of the product. The bubble column reactor is designed with height to diameter ratio of 5 equipped with vaporizer, superheater and condenser. The material for all the equipments is made of stainless steel (316 SS) except for vaporizer is made of 304 SS. The performance of bubble column reactor for methyl esterification is increased both on the quality and the quantity of the biodiesel product. The analysis on quality of biodiesel showed that the free glycerol contents, monoglycerides, diglycerides, and triglycerides has satisfied both EN 14214 standard and SNI 7182:2012. The quantity of the product is improved as showed by higher yield obtained. The future work shall be focused on utilizing various spargers to gain optimum results and also attaining continuous methanol separation setup from end product for recycling.

Keywords: bubble column, biodiesel, ratio, yield, conversion

1. Introduction

The general types of multiphase reactor comprise of three main categories namely the fluidized bed reactor, the trickle bed reactor (fixed or packed bed), and the bubble column reactor. In principle, a bubble column reactor is a cylindrical vessel equipped with gas sparger at the base of reactors to dispense gas in the form of bubbles into either liquid phase or solid-liquid phase. The bubble column reactors are intensively used as multiphase reactor and contactor in chemical, petrochemical, biochemical and metallurgical industries [1]. These typical reactors are especially utilized in chemical processing such as oxidation, chlorination, polymerization, alkylation, and hydrogenation, in producing synthetic fuel, in biochemical process, and waste water treatment [2,3].

The application of bubble column reactors are widely spread out due to a number of advantages both in design and operations compared to other reactors. The first one is they have excellent heat and mass transfer characteristic. The second is low cost of operation and maintenance, and the last is high durability of the catalyst [1]. Furthermore, continuous catalyst supply and withdrawal ability and plug-free operation are their superiority among other reactors [3]. Owing to the wide application area of bubble column reactors, the design and scale up of the reactors, the complexity of hydrodynamic and operational conditions have put on the attention of engineers.

Joelianingsih, et al. [4] reported the performance of bubble column reactor for uncatalyzed methyl esterification of free fatty acids. The performance of bubble column reactor is proven for esterification process; nevertheless, the conversion and the yield of the product are still low. The reaction operated at atmospheric condition in the absence of catalyst will lead to more economic process for industrial application. Thus, the improvement of reactor design is necessary especially in order to increase the yield and quality of the product.

2. The bubble column reactors concept and technology

The main interest of bubble column reactor studies are focused on design and scale-up, hydrodynamics and regime analysis and characteristics parameters. This study mainly focused on design and scale-up of bubble column reactor for biodiesel productions in order to increase conversion rate of methyl esterification/transesterification.

In general, the design and scale-up of bubble column reactors rely on at least three characteristic: (i) heat and mass transfer (ii) mixing (iii) chemical kinetics. Although the construction of bubble column is straightforward, precise and successful design and scale-up require an improved understanding of multiphase fluid dynamics and its influences. Industrial bubble column usually operate with a length to diameter ratio of at least 5 [1].

Shah et al. [2] reported that the effect of column diameter is insignificant on gas holdup when larger than 10-15 cm. On the other hand, Luo et al. [5] reported that the column height effect is negligible when the height is higher than 1-3 m and the the aspect ratio is larger than 5. Vandu and Krishna [6] reported that k_{1a}/ϵ_g demonstrated a slight increase with column diameter. The volumetric mass transfer coefficient, k_{1a} increases with gas velocity, gas density and pressure while it decreases with increasing solid concentration and liquid viscosity. The presence of large bubbles should be avoided in industrial columns for effective mass transfer [7].

Table 1. Mass transfer coefficient correlations for gas-liquid bubble columns

Researcher	Correlation	Reference
Akita and Yoshida	$\frac{k_1 a D_T^2}{D_{AB}} = 0.6 \left(\frac{u_1}{D_{AB}} \right)^{0.5} \left(\frac{g D_T^2 \rho_1}{\sigma} \right)^{0.62} \left(\frac{g D_T^3}{v_1^2} \right)^{0.31} \epsilon_g^{1.1}$	[8]
Shah et al.	$k_1 a = 0.467 V_g^{0.82}$	[2]
Kang et al.	$k_1 a = K \times 10^{-3.08} \left(\frac{D_T V_g \rho_g}{\mu_l} \right)^{0.254}$ where K is the correlation dimension	[9]

Heat transfer in bubble column reactor is important since many chemical reactions are usually involved with energy supply (endothermic) or energy removal (exothermic) process. Hence, the heat transfer from the reactor wall and inserted coils became interesting discussion in many literatures [10]. Many hydrodynamic studies examined the heat transfer between the heating objectives and the system flow to understand the effect of hydrodynamic on the heat transfer for improving the design and operation of bubble column reactors [11]. It can be stated that the heat transfer coefficient increases with increasing temperature, but decreasing as a function of liquid viscosity and particle density [7].

Bubbles size and distribution also important in bubble column operations. Their holdup contribution and rise velocities have significant impact on altering the hydrodynamics, as well as heat and mass transfer coefficient in bubble column reactors. The distribution of bubbles firstly influence by the bubbles formulation by the sparger.

For any given gas sparger size with pre-determined number of openings or holes size, the gas initial force at the sparger orifice is related to the surface tension forces. This relationship is best described by Weber number (We), which is often used to design the gas sparger. The Weber number for gas is given as follow:

$$We = \frac{\rho_G U_{G,o}^2 d_o}{\sigma} = \frac{\rho_G U_G^2 D_C^4}{N_G^2 d_\lambda^3 \sigma} \quad (1)$$

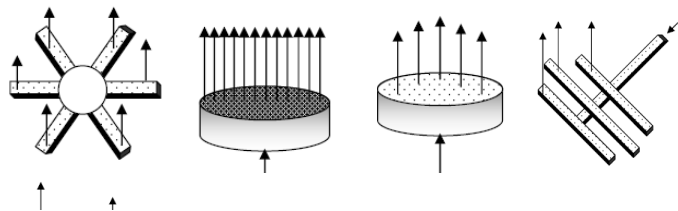


Fig 1. Sparger types utilized in bubble column reactor (a) spider shape (b) porous plate (c) perforated plate (d) multiple orifice nozzle (e) perforated ring [12]

3. Design and scale-up

In this project, the design of bubble column reactor is straight forward with height to diameter ratio is 3 to 5 (more preferably 5). The bubble column reactor setup equipped with a methanol vaporizer, a superheater, and a condenser. All main materials are made of stainless steel 316 SS except for vaporizer made of 304 SS. The flow rate of methanol controlled by Chengfeng Flowmeter DK800-4 and the temperature system is controlled by automatic PID temperature controller equipped with thermocouple type-K. An overview of the setup is shown in Fig 2 and Fig. 3.

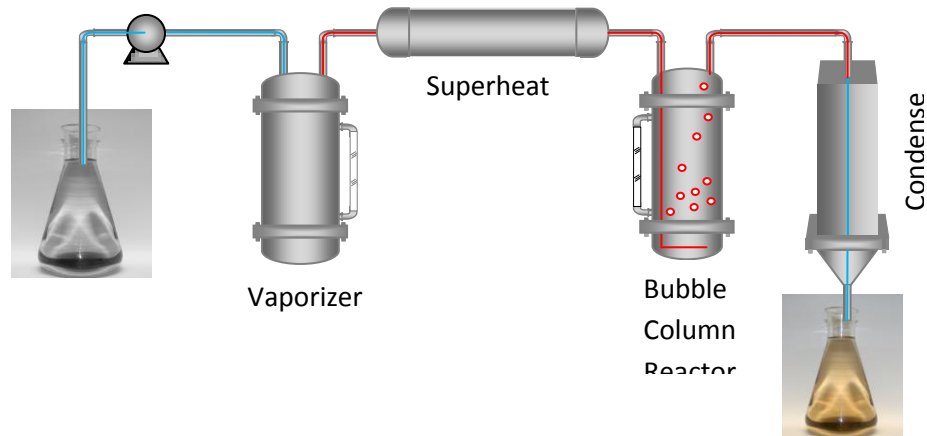


Fig 2. Schematic diagram of the bubble column reactor setup equipped with vaporizer, superheater, and condenser



Fig 3. The bubble column reactor setup and rotary evaporator for final product separation from methanol

All the heating elements are using band heater built on design with power supply 500 to 750 watt capable to generate heat up to 500 °C. The methanol vaporizer is designed to convert methanol in liquid phase directly to vapor phase with the temperature range between 75 to 200 °C. The superheater is designed to give more heat energy to methanol vapor at 250 – 300 °C depend on reaction temperature in the reactor. The superheater is horizontally positioned in order to have more efficient heat transfer and flow of superheated vapor into the reactor. Should we place superheater vertically; the pressure drop is higher than previous position. The sparger used in the reactor is simply perforated tube sparger and perforated ring sparger with holes diameter 1 mm. The condenser is equipped with temperature control in order to maintain operating condensation operation at 15 – 20 °C.

4. Performance test

The prototype of bubble column reactor designed is tested initially for producing biodiesel non-catalytically from frying palm oil with methanol feed rate of 5 and 10 mL/minute. The temperature condition carried out at 250, 270, and 290 °C at atmospheric pressure. The results of bubble column performance test are shown in Table 2.

Table 2. Bubble column reactor prototype performance test results

Methanol feed rate mL/minute	Temperature °C	Yield %
5	250	0.71
5	270	4.16
5	290	12.07
10	250	0.96
10	270	2.32
10	290	9.25

From Table 1 it showed that the highest yield should performed at high temperature 290 °C with suitable methanol feed rate i.e. 5 mL/minute. At the same temperature 290 °C with methanol feed rate 10 mL/minute, the yield of product is lower due to short contact time between methanol vapor and the oil. For high methanol feed rate, an additional roof perforated plate should be placed to increase gas hold up and accordingly increase contact time between the reactants.

The biodiesel product were analyzed by gas chromatography (GC 2010 Shimadzu) with modified EN 14105 standard methods [13] and presented in Fig 4 to Fig 7.

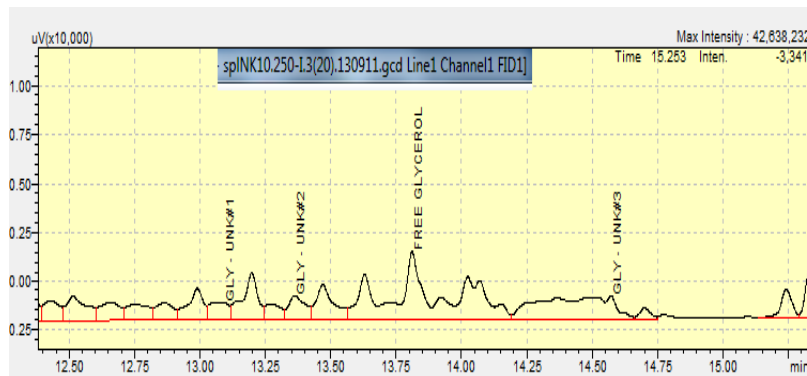


Fig 4. Chromatogram of free glycerol from biodiesel product

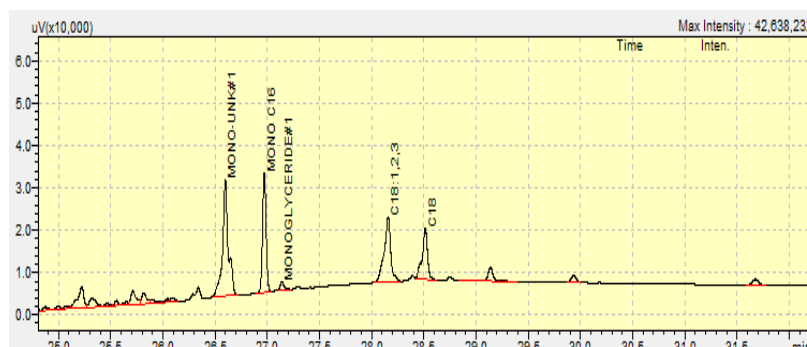


Fig 5. Chromatogram of monoglycerides from biodiesel product

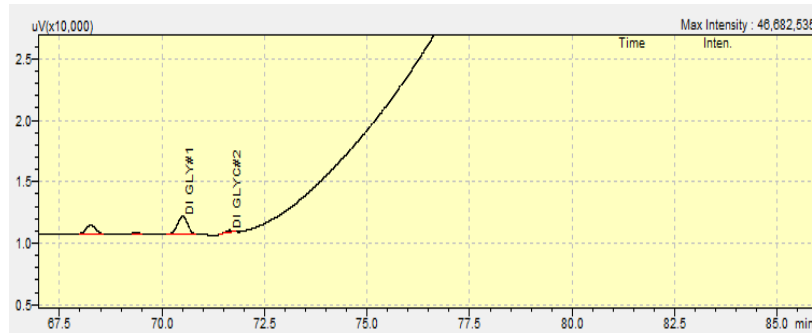


Fig 6. Chromatogram of diglycerides from biodiesel product

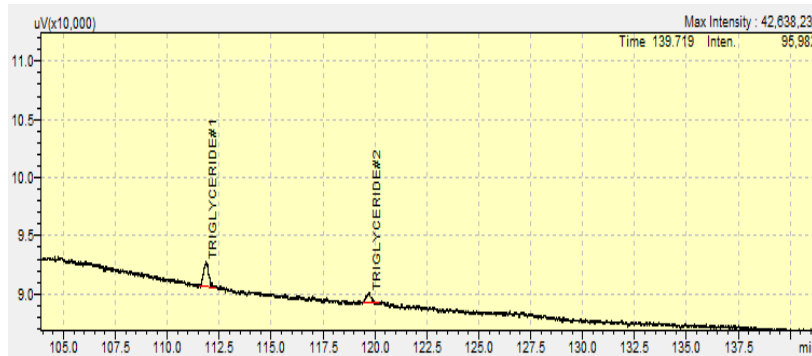


Fig 7. Chromatogram of triglycerides from biodiesel product

Table 3. Biodiesel product analysis

Parameter	EN 14214	SNI 718:2012	Biodiesel sample (% w/w)
Free glycerol	Max 0.02	Max 0.02	0.018
Monoglycerides	Max 0.80	NA	0.005
Diglycerides	Max 0.20	NA	0.001
Triglycerides	Max 0.20	NA	0.017

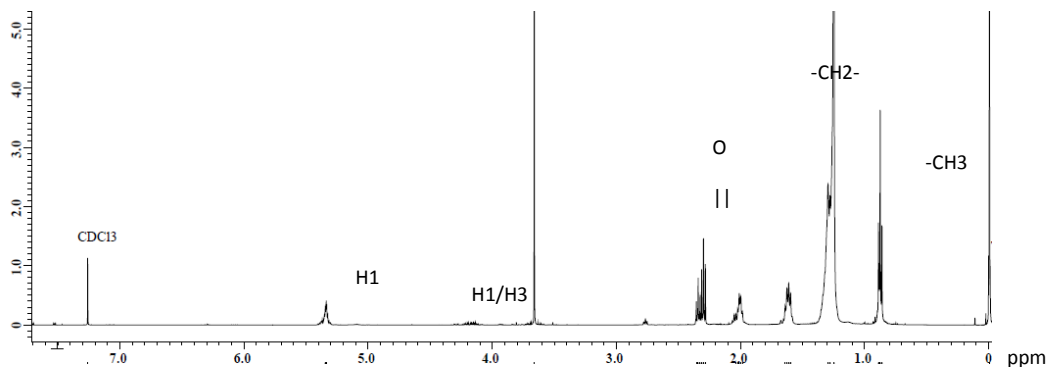


Fig 8. ¹H-NMR spectrum of reactant in the bubble column reactor after 3 hr reaction

From the ¹H-NMR analysis showed that after 3 hour reaction, most of the triglycerides are already breaking out into monoglycerides. The double bonds originally from TG also reduced into straight chain (alkanes) resulting product that easily be frozen at room temperature.

Transesterification reaction of oil/triglyceride (TG) with methanol (MeOH) takes place in 3 stages as in equation (1), (2) and (3). One mole of TG react with 1 mole of MeOH produces 1 mole of FAME and 1 mole of diglycerides (DG). Furthermore, 1 mole of DG reacts with 1 mole of MeOH produces 1 mole of FAME and 1 mole of

monoglycerides (MG). Finally, 1 mole of MG reacts with 1 mole of MeOH produces 1 mol of FAME and 1 mole of glycerol (GL) [14].



The third phase reaction is the slowest reaction as MG is the most stable compound compared to DG and TG [15]. Based on the literature sources [16] monoglycerides compound has a freezing point above room temperature so that at room condition it will easily be frozen. No formation of two layers in the reaction products showed that the GL product produced is still very small as a result of the slow reaction stage 3.



Fig 9. Reactant in the bubble column reactor after 3 hr reaction at 250 °C reaction condition

To obtain good results in quality and quantity, sparger in the reactor system must be redesigned in order to produce more methanol bubbles and smaller so that the reaction between two phases (oil and methanol vapor) can take place evenly throughout the liquid in the reactor, accordingly the yield of oil products will increase.

5. Conclusion

The bubble column reactor designed performance for methyl esterification is increased both on the quality and the quantity of the biodiesel product compared to previous work done by Joelianingsih et al.. The analysis on quality of biodiesel showed that the free glycerol contents, monoglycerides, diglycerides, and triglycerides has satisfied both EN 14214 standard and SNI 718:2012.

The future work shall be focused on utilizing various spargers to gain optimum results and also attaining continuous methanol separation setup from end product for recycling.

Acknowledgements

This study is funded by Research Incentive National Innovation System No. 40/SEK/IRS/PPK/I/2013, State Ministry of Research and Technology. The author would also like to express gratitude to Mr. Robert Lee for his contribution in constructing bubble column reactor setup as designed.

References

- [1] Degaleesan S, Dudukovic M, Pan Y. 2001. Experimental Study of Gas-induced Liquid-flow Structures in Bubble Columns. *AICHE J* 47:1913-31.
- [2] Shah YT, Godbole SP, Deckwer WD. 1982. Design Parameters Estimations for Bubble Column Reactors. *AICHE J* 28:353-79.
- [3] Prakash A, Margaritis A, Li H. 2001. Hydrodynamics and Local Heat Transfer Measurements in a Bubble Column with Suspension of Yeast. *Biochem Eng J* 9:155-63.

- [4] Joelianingsih, Nabetani H, Hagiwara S, Sagara Y, Soerawidjaya TH, Tambunan AH, Abdullah K. 2007. Performance of a Bubble Column Reactor for The Non-Catalytic Methyl Esterification of Free Fatty Acids at Atmospheric Pressure. *J. Chem. Eng. Jpn.* Vol. 40, No. 9, p. 780-785.
- [5] Luo X, Lee DJ, Lau R, Yang G, Fan L. 1999. Maximum Stable Bubble Size and Gas Holdup in High-pressure Slurry Bubble Columns. *AIChE J* 45:665-85.
- [6] Vandu CO, Krishna R. 2004. Volumetric Mass Transfer Coefficients in Slurry Bubble Columns Operating in Churn-turbulent Flow Regime. *Chem Eng Process* 43:987-95.
- [7] Kantarci N, Borak F, Ulgen KO. 2004. Review Bubble Column Reactors. *Process Biochem* 40:2263-2283.
- [8] Akita K, Yoshida F. 1973. Gas Hold-up and Volumetric Mass Transfer Coefficients in Bubble Columns. *Ind Eng Chem Process Des Dev* 12:76-80.
- [9] Kang Y, Cho YJ, Woo KJ, Kim SD. 1999. Diagnosis of Bubble Distribution and Mass Transfer in Pressurized Bubble Columns With Viscous Liquid Medium. *Chem Eng Sci* 54:4887.
- [10] Kawase Y, Moo-Young M. 1987. Heat Transfer in Bubble Column Reactors with Newtonian and Non-Newtonian Fluids. *Chem Eng Res Des* 73:697.
- [11] Lin TJ, Wang SP. 2001. Effect of Macroscopic Hydrodynamics on Heat Transfer in Bubble Columns. *Chem Eng Sci* 56:1143-9.
- [12] Behkish, A. 2004. Hydrodynamic and Mass Transfer Parameters in Large-Scale Slurry Bubble Column Reactors, Dissertation at University of Pittsburgh, p. 22-28.
- [13] Joelianingsih, Indra, I., and Purwaningsih, I.S. 2013. Modification Method of EN14105 for Determination of Free Glycerol and Mono-Di-Triglycerides Contents in Biodiesel. *International Seminar on Bio-renewable Resources Utilization for Energy and Chemicals 2013*, ITB Bandung, 10-11 Oktober 2013.
- [14] Diasakou, M., Louloudi, A., and Papayannakos, N. 1998. Kinetics of The Non-Catalytic Transesterification of Soybean Oil. *Fuel*, Vol.77, No.12. p. 1297-1302.
- [15] Warabi, Y., Kusdiana, D., and Saka, S. 2004. Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols. *Bioresource Technology*, Vol. 91, p. 283-287.
- [16] Gunstone, F.D., Harwood, J.L., and Padley, F.B. 1994. *The Lipid Handbook*, 2nd edition, Chapman & Hall, University Press, Cambridge, p. 443-446.