



Perkembangan Proses Produksi Biodiesel Sebagai Bahan Bakar Alternatif

Luqman Buchori, I. Istadi^{*)}, dan P. Purwanto

Program Doktor Teknik Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro
Jl. Prof. Soedarto, SH, Tembalang, Semarang 50275
Telp./fax : (024)7460058/(024)76480675

E-mail: luqman.buchori@che.undip.ac.id

^{*)}Corresponding Author: I. Istadi (istadi@che.undip.ac.id)

Abstract

Biodiesel has become more attractive recently because of its environmental benefits and the fact that it is made from renewable resources. Biodiesel can replace diesel oil without requiring modifications to the engine and advantageously produces cleaner emissions. Productions of biodiesel by various process methods, i.e. homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts, have advantages and disadvantages. Advanced methods, such as supercritical, microwave, and ultrasonic, still leave the problem despite the high yield of biodiesel produced. Utilizing of fixed bed catalytic reactor in a continuous process can produce biodiesel with a yield of higher than 90%. The newly developed plasma technology can produce biodiesel in a very short time (120 s) with mild operating conditions. This paper reviews briefly the literatures on transesterification reaction using homogeneous, heterogeneous, and enzyme catalysts as well as advanced methods (supercritical, microwave, ultrasonic, and plasma technology).

Keywords: *biodiesel, transesterification, advantage and disadvantage, plasma technology*

Pendahuluan

Biodiesel merupakan salah satu energi terbarukan jenis bahan bakar nabati (BBN) yang dapat menggantikan bahan bakar minyak (BBM) jenis minyak solar tanpa memerlukan modifikasi pada mesin dan menghasilkan emisi yang lebih bersih. Karakteristik biodiesel adalah memiliki angka setana yang lebih tinggi dari minyak solar, dapat terdegradasi dengan mudah (*biodegradable*), tidak mengandung sulfur dan senyawa aromatik sehingga emisi pembakaran yang dihasilkan lebih ramah lingkungan daripada bahan bakar minyak jenis minyak solar (Dirjen Energi Baru, Terbarukan dan Konservasi Energi, 2013). Biodiesel secara umum dihasilkan melalui proses transesterifikasi minyak tumbuhan atau lemak hewani dengan alkohol rantai pendek (umumnya metanol) dengan adanya katalis (Ma dan Hanna, 1999).

Reaksi transesterifikasi secara umum dapat dilakukan dengan menggunakan katalis asam (Furuta dkk., 2004), basa (Macleod dkk., 2008) dan enzim (Royon dkk., 2007). Namun penggunaan katalis ini pada prakteknya masih menemui beberapa kendala. Katalis basa homogen yang dikembangkan untuk produksi biodiesel pada skala industri, pada proses transesterifikasinya tergantung pada kandungan asam lemak bebasnya (*free fatty acid*, FFA) atau kandungan airnya (Ma dkk., 1998). Kandungan FFA yang lebih tinggi dari 0,5% dan kandungan air di atas 0,06% akan membentuk sabun dan akan mengurangi aktifitas katalis basa homogen sehingga akan mengurangi yield biodiesel. Katalis asam homogen tidak begitu terpengaruh oleh adanya asam lemak bebas dan air. Namun penggunaan katalis asam ini membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama dan rasio molar alkohol/minyak yang lebih tinggi (sampai 245:1) (Zheng dkk., 2006). Selain itu, katalis asam lebih korosif dibandingkan dengan katalis basa sehingga dapat merusak peralatan. Kekurangan terbesar dari penggunaan katalis homogen adalah dibutuhkannya tahap pemurnian reaksi yang tidak ramah lingkungan karena menghasilkan sejumlah besar limbah air.

Untuk mengatasi permasalahan pada penggunaan katalis homogen ini maka digunakanlah katalis enzim. Enzim yang digunakan biasanya adalah enzim lipase terimobilisasi (Caballero dkk., 2009; Ranganathan dkk., 2008). Kelebihan penggunaan enzim ini adalah dapat digunakan kembali tanpa proses pemisahan, beroperasi pada suhu rendah (50°C) (Ranganathan dkk., 2008), mudah untuk diregenerasi, mudah dipisahkan dari produk biodiesel, non-polusi, dan tidak terbentuk sabun (Caballero dkk., 2009). Namun proses transesterifikasi dengan enzim ini memiliki beberapa kelemahan diantaranya adalah harga enzim yang sangat mahal, volume reaksi yang sangat besar (Royon dkk., 2007) dan mudah terdenaturasi pada suhu tinggi (Caballero dkk., 2009).

Untuk mengatasi permasalahan dari katalis homogen dan enzim ini maka dikembangkanlah proses transesterifikasi dengan menggunakan katalis heterogen padat. Sistem katalis heterogen padat ini mempunyai kelebihan yaitu menyederhanakan penanganan akhir produk (tidak memerlukan waktu pemisahan dan pemurnian





yang lama). Selain itu, katalis mudah dipisahkan dari produk di akhir proses, katalis dapat digunakan kembali setelah diaktifasi, dan tidak ada reaksi pembentukan sabun. Katalis ini dapat dengan mudah *direcovery* pada akhir reaksi dan dapat digunakan kembali tanpa perlakuan tertentu. Selain itu, katalis heterogen tidak korosif dan ramah lingkungan. Kelebihan katalis heterogen yang lain adalah dapat memungkinkan desain reaktor yang efisien, prosesnya kontinu dan meningkatkan nilai ekonomi produk biodiesel (López dkk., 2005; McNeff dkk., 2008). Namun demikian, kinerja dari sistem katalis heterogen ini masih kurang baik dibandingkan dengan katalis homogen, karena masih memerlukan waktu reaksi yang sangat lama (rata-rata sekitar 2-4 jam) dengan suhu reaktor yang relatif lebih tinggi.

Permasalahan pada proses transesterifikasi dengan metode konvensional dan enzim ini mendorong para peneliti mencari metode lain yang lebih baik. Beberapa metode yang digunakan untuk mengatasi permasalahan itu adalah metode fluida superkritik, transesterifikasi berbantuan microwave, transesterifikasi berbantuan ultrasonik dan teknologi yang baru dikembangkan adalah transesterifikasi berbantuan plasma tegangan tinggi.

Artikel ini akan mereview perkembangan teknologi proses produksi biodiesel mulai dari teknologi konvensional yaitu dengan katalis homogen dan heterogen, enzim dan teknologi lain yaitu teknologi fluida superkritik, microwave, ultrasonik serta teknologi plasma.

Teknologi Transesterifikasi dengan Katalis Homogen

Transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa homogen merupakan metode yang paling umum digunakan pada skala laboratorium maupun industri (Noureddini dkk., 2005). Hal ini karena proses transesterifikasinya menghasilkan *yield* yang tinggi (97% atau lebih) dalam waktu yang singkat (10 menit sampai 2 jam) dengan temperatur reaksi rendah (25-70°C) (Issariyakul dan Dalai, 2014). Katalis basa homogen yang biasa digunakan dalam produksi biodiesel adalah logam hidroksida seperti natrium hidroksida (NaOH) atau kalium hidroksida (KOH) (Felizardo dkk., 2006; Kulkarni dan Dalai, 2006) dan alkoksida seperti K dan Na metoksida (NaOCH₃, KOCH₃) (Darnoko dan Cheryan, 2000). Katalis ini biasa digunakan dalam industri biodiesel karena : (i) dapat digunakan pada temperatur reaksi yang rendah, (ii) dapat mencapai konversi yang tinggi dalam waktu yang singkat, (iii) selalu tersedia dan harganya murah (Lam dkk., 2010; Lotero dkk., 2005). Kecepatan reaksi berkatalis basa, 4000 kali lebih cepat dibandingkan dengan katalis asam (Fukuda dkk., 2001; Kulkarni dan Dalai, 2006). Reaksi berkatalis basa ini sangat sensitif dengan kemurnian reaktan. Penggunaan katalis ini terbatas hanya untuk minyak tumbuhan dengan kandungan FFA < 0.5% wt (Wang dkk., 2006) atau angka asam < 1 mg KOH/g (Felizardo dkk., 2006). Jika kandungan FFA > 6% wt, maka katalis basa tidak sesuai untuk digunakan (Lotero dkk., 2005). Minyak atau lemak yang mengandung FFA tinggi akan terbentuk sabun yang sangat tidak diinginkan karena akan mendeaktifasi katalis (Kulkarni dan Dalai, 2006; Yan dkk., 2009). Sabun yang terbentuk dapat secara drastis mengurangi *yield fatty acid methyl ester* (FAME) dan menghambat proses pemurnian biodiesel. Kandungan air yang tinggi juga mempengaruhi *yield* metil ester. Pada temperatur yang tinggi, air dapat menghidrolisa trigliserida menjadi digliserida dan membentuk asam lemak bebas (*free fatty acid*). Untuk mencegah reaksi penyabunan ini maka kandungan FFA dan air di dalam minyak harus < 0,5% wt dan 0,05% wt (Freedman dkk., 1984).

Karena proses transesterifikasi dengan katalis basa menimbulkan sedikit masalah khususnya minyak atau lemak dengan konsentrasi FFA yang tinggi, maka digunakanlah katalis asam. Katalis asam ini dapat mencegah terjadinya penyabunan karena FFA akan secara langsung diubah menjadi ester melalui esterifikasi dan gliserida akan diubah menjadi ester melalui transesterifikasi. Katalis asam dapat digunakan untuk proses esterifikasi dan transesterifikasi, sedangkan katalis basa hanya digunakan untuk proses transesterifikasi saja (Issariyakul dan Dalai, 2014). Katalis yang banyak digunakan untuk proses transesterifikasi ini adalah asam sulfat (H₂SO₄), asam klorida (HCl) (Lam dkk., 2010), asam sulfonat dan asam fosfat (H₃PO₄) (Aransiola dkk., 2014). Diantara katalis ini, yang paling umum digunakan adalah H₂SO₄ karena mempunyai aktifitas katalitik yang bagus dan H₂SO₄ dapat ditambahkan langsung ke dalam metanol.

Keuntungan menggunakan katalis asam ini antara lain katalis asam tidak sensitif dengan adanya FFA di dalam bahan baku (Kulkarni dan Dalai, 2006) dan dapat digunakan sebagai katalis untuk reaksi esterifikasi dan transesterifikasi secara simultan (Jacobson dkk., 2008). Katalis asam dapat secara langsung menghasilkan biodiesel dari bahan baku bermutu rendah seperti minyak goreng bekas yang mempunyai kandungan FFA > 6% (Lotero dkk., 2005). Katalis asam lebih efisien ketika jumlah FFA melebihi 1% wt (Canakci dan Gerpen, 1999; Freedman dkk., 1984; Zhang dkk., 2003). Selain itu, secara ekonomi katalis asam dengan satu tahapan proses lebih ekonomis daripada proses berkatalis basa yang membutuhkan tambahan proses untuk mengubah FFA menjadi metil ester (Zhang dkk., 2003). Namun transesterifikasi dengan katalis homogen asam ini sensitif dengan adanya air. Adanya air yang terbentuk di dalam esterifikasi FFA harus dihilangkan karena akan menyebabkan penyabunan ester pada kondisi basa. Sistem katalis asam ini juga mempunyai beberapa kekurangan, diantaranya : kecepatan reaksinya rendah sehingga waktu reaksi lama, membutuhkan temperatur reaksi yang tinggi, rasio molar alkohol/minyak tinggi, masalah lingkungan yang serius, masalah korosi (Jacobson dkk., 2008; Wang dkk., 2006), pemisahan katalis dari produk, pengolahan limbah air yang dihasilkan, kandungan FFA dan air yang mengganggu dalam reaksi dan





selektifitas yang rendah sehingga menghasilkan produk samping yang tidak diinginkan (Fukuda dkk., 2001; Maçaira dkk., 2011; Nouredini dkk., 2005).

Teknologi Transesterifikasi dengan Katalis Heterogen

Penggunaan katalis padat heterogen mengurangi masalah yang ditimbulkan oleh katalis homogen. Katalis heterogen dapat *direcycle* dan digunakan beberapa kali dengan pemisahan produk akhir lebih baik. Selain itu, penggunaan katalis ini juga meminimalkan biaya bahan baku dan biaya produksi. Proses ini ramah lingkungan dan dapat diterapkan untuk proses *batch* maupun kontinyu tanpa memerlukan tahap pemurnian (Endalew dkk., 2011a; Yan dkk., 2010). Katalis heterogen tidak seperti katalis homogen karena katalis ini mengurangi biaya dan waktu pencucian air serta mengurangi tahap netralisasi untuk memisahkan dan *recovery* katalis (Yan dkk., 2010). Kemurnian metil ester melebihi 99% dengan *yield* mendekati 100%. Selain itu, proses transesterifikasi dengan katalis heterogen menghasilkan gliserol sebagai hasil samping dengan kemurnian > 98% dibandingkan dengan katalis homogen yang hanya 80% (Helwani dkk., 2009). Katalis heterogen dapat diatur sesuai dengan sifat-sifat katalis yang diinginkan sehingga adanya FFA atau air tidak mempengaruhi tahapan reaksi selama transesterifikasi.

Transesterifikasi menggunakan katalis basa heterogen dapat menyederhanakan proses produksi dan proses pemurnian, menurunkan jumlah limbah air, mengurangi ukuran peralatan proses, mengurangi masalah lingkungan dan biaya proses (Zhang dkk., 2010). Namun penggunaan katalis basa heterogen ini dibatasi oleh kandungan FFA yang ada dalam umpan berkualitas rendah seperti minyak goreng bekas. Meskipun demikian, katalis ini dapat digunakan ketika kualitas umpannya bagus. Beberapa keuntungan penggunaan katalis basa heterogen adalah penggunaan kembali katalis, penyederhanaan dalam pemisahan katalis, temperatur reaksi rendah dan waktu reaksi yang pendek (Issariyakul dan Dalai, 2014).

Penelitian mengenai katalis asam padat untuk reaksi transesterifikasi terus dikembangkan karena katalis asam padat ini sangat potensial untuk menggantikan katalis asam cair (Jacobson dkk., 2008). Keuntungan menggunakan katalis asam padat adalah : (i) katalis asam padat tidak sensitif terhadap kandungan FFA, (ii) esterifikasi dan transesterifikasi terjadi secara simultan (Kulkarni dan Dalai, 2006), (iii) menghilangkan tahap pencucian biodiesel (Jitputti dkk., 2006), (iv) pemisahan katalis mudah dari media reaksi sehingga tingkat kontaminasi produk lebih rendah, (v) regenerasi dan *recycle* katalis mudah dan (vi) mengurangi masalah korosi (Suarez dkk., 2007). Selain itu, katalis asam heterogen juga mempunyai aktifitas katalitik yang rendah sehingga membutuhkan temperatur reaksi yang tinggi (~200°C) dan waktu reaksi yang lama (8-20 jam) (Issariyakul dan Dalai, 2014). Katalis asam heterogen yang sering digunakan dalam esterifikasi maupun transesterifikasi adalah resin *ion exchange* (amberlyst, nafion silika), tungsten (WO_3/ZrO_2), katalis sulfat ($\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2$), *heteropolyacid*, Fe-Zn DMC (*double metal cyanide catalysts*) dan zinc stearat ($\text{Zn}(\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{O}_2)_2$) (Issariyakul dan Dalai, 2014).

Teknologi Transesterifikasi dengan Katalis Enzim

Katalis enzim biasa disebut biokatalis. Biokatalis ini diperoleh dari enzim yang disebut dengan lipase yang dihasilkan dari mikroorganisme, hewan dan tumbuhan. Transesterifikasi enzimatik mendapat perhatian besar dari para peneliti karena dapat mengatasi masalah-masalah proses yang diakibatkan oleh transesterifikasi kimia. Sejumlah besar air yang timbul dan sulitnya *recovery* gliserol merupakan masalah yang pada akhirnya meningkatkan biaya produksi biodiesel dan masalah lingkungan. Katalis enzim merupakan katalis yang memiliki keunggulan sifat (aktifitas tinggi, selektifitas dan spesifik) sehingga dapat membantu proses-proses kimia kompleks pada kondisi lunak dan ramah lingkungan. Keuntungan menggunakan katalis enzim pada proses transesterifikasi adalah : katalis enzim tidak menghasilkan produk samping, *recovery* produk mudah, kondisi reaksi yang rendah, tidak sensitif terhadap minyak dengan kandungan FFA tinggi dan katalis dapat digunakan kembali (Kulkarni dan Dalai, 2006). Namun katalis enzim hanya dapat bereaksi pada rentang suhu tertentu dikarenakan apabila terlalu tinggi maka protein dalam enzim akan terdenaturasi dan enzim tidak dapat bekerja secara optimal. Penggunaan katalis enzim masih terbatas karena harganya sangat mahal, kecepatan reaksi lambat, sering tidak stabil, mudah terhambat, dan deaktivasi enzim (Bajaj dkk., 2010).

Teknologi Transesterifikasi dengan Fluida Superkritik

Proses transesterifikasi konvensional menimbulkan beberapa permasalahan yaitu membutuhkan waktu reaksi yang lama dan kompleksnya pemisahan dan pemurnian produk. Selain itu, proses ini juga membutuhkan biaya produksi dan konsumsi energi yang tinggi. Salah satu cara untuk mengatasi permasalahan ini adalah dengan metode alkohol superkritik (Kusdiana dan Saka, 2001). Transesterifikasi dengan metode superkritik ini mempunyai 3 keuntungan (Helwani dkk., 2009) yaitu : (1) ramah lingkungan, karena tidak memerlukan katalis sehingga penanganan setelah proses produksi menjadi lebih sederhana, (2) reaksi superkritik membutuhkan waktu yang lebih pendek daripada reaksi transesterifikasi katalitik konvensional dan kecepatan konversinya sangat tinggi, (3) keasaman dan kandungan air tidak mempengaruhi reaksi. Transesterifikasi dengan metanol superkritik hanya membutuhkan waktu 2-4 menit sedangkan transesterifikasi dengan metode konvensional membutuhkan waktu 1-8





jam (Saka dan Kusdiana, 2001). Metanol pada reaksi superkritik tidak hanya bertindak sebagai solven tetapi juga sebagai katalis asam (Warabi dkk., 2004b).

Saka dan Kusdiana (2001) menggunakan metanol superkritik untuk memproduksi biodiesel dengan *rapeseed oil*. Hasilnya menunjukkan bahwa reaksi pada 350°C selama 240 detik cukup untuk mengubah *rapeseed oil* menjadi metil ester dan *yield* yang diperoleh lebih tinggi daripada transesterifikasi dengan katalis basa. Sementara itu transesterifikasi superkritik dengan metanol, etanol, 1-propanol, 1-butanol atau 1-oktanol yang dilakukan dengan *rapeseed oil* pada suhu 350°C dengan perbandingan alkohol/minyak 42:1 menghasilkan *yield* metil ester >90% (Warabi dkk., 2004a, 2004b). Pada temperatur subkritik (<239°C), kecepatan reaksi rendah, tetapi pada kondisi superkritik (pada 350°C) konstanta kecepatan meningkat 85 kali. Kondisi yang paling baik untuk sintesa metil ester dari *rapeseed oil* adalah pada temperatur 350°C dan rasio molar minyak/metanol 1:42 (Kusdiana dan Saka, 2001)

Sintesa biodiesel dengan metanol superkritik mempunyai kerugian yaitu tingginya biaya peralatan karena tingginya temperatur (250-400°C) dan tekanan proses (40-45 Mpa) sehingga jika dijalankan pada skala industri memerlukan evaluasi ekonomi dan proses produksi (Yin dkk., 2008). Selain itu, transesterifikasi superkritik juga membutuhkan perbandingan alkohol/minyak tinggi, biasanya 42:1. Untuk menurunkan kondisi operasi ini maka para peneliti menambahkan *co-solvent* seperti karbon dioksida, heksana, propana, dan kalsium oksida dengan sejumlah kecil katalis ke dalam campuran reaksi (Vyas dkk., 2010). Produksi biodiesel pada kondisi superkritik (160°C) dengan 0,1% wt kalium hidroksida dan rasio metanol/minyak 24:1 selama 20 menit menghasilkan 98% *yield* metil ester (Yin dkk., 2008).

Teknologi Transesterifikasi Berbantuan Microwave

Penggunaan energi elektromagnetik dikembangkan untuk mengatasi permasalahan-permasalahan yang timbul dari penggunaan katalis dan enzim pada reaksi transesterifikasi. Salah satu teknologi yang dikembangkan adalah iradiasi microwave. Pemanasan dengan microwave berbeda dengan pemanasan konvensional yang tergantung pada konduktivitas bahan, panas spesifik dan densitas (Groisman dan Gedanken, 2008). Pemanasan konvensional juga agak lambat dan panas yang didistribusikan tidak merata di dalam tangki reaksi sehingga membutuhkan energi yang lebih banyak agar reaksi berlangsung sempurna. Selain itu, kontak langsung antara permukaan tangki reaksi yang panas dengan media reaksi (reaktan) akan menyebabkan dekomposisi produk terlebih jika dipanaskan dalam waktu yang lama. Sebaliknya, iradiasi microwave akan menstransfer energi dalam bentuk elektromagnetik, bukan reflus panas termal. Medan microwave cenderung mengosilasi ujung molekul atau ion polar secara terus-menerus (Azcan dan Danisman, 2007; Marra dkk., 2010) sehingga akan menciptakan tumbukan dan friksi antara molekul-molekul yang bergerak dan membangkitkan panas (Marra dkk., 2010). Panas kemudian akan ditempatkan secara langsung ke media reaksi dan temperatur akan meningkat secara cepat sehingga *yield* produk yang dihasilkan lebih tinggi dalam waktu yang singkat (Azcan dan Danisman, 2007).

Barnard dkk. (2007) mengembangkan reaktor microwave aliran kontinu untuk memproduksi biodiesel dari minyak goreng bekas. Reaksi transesterifikasi dilakukan dengan mencampurkan minyak goreng bekas, metanol dan katalis sebanyak 10 L (perbandingan minyak/metanol adalah 1:6 dan 1% wt katalis KOH). Hasilnya menunjukkan bahwa konversi *overall* biodiesel mencapai 97,9% dan konsumsi energi sebesar 60,3 kJ/L. Selanjutnya, ketika laju alirnya ditingkatkan menjadi 7,2 L/min, konversi biodiesel mencapai 98,9% dengan konsumsi energi sebesar 26 kJ/L. Jika menggunakan pemanasan konvensional pada produksi biodiesel ini membutuhkan konsumsi energi sebesar 94,3 kJ/L (Lam dkk., 2010). Hasil ini dengan jelas menunjukkan bahwa energi yang dibutuhkan pada proses iradiasi microwave lebih efisien dibandingkan dengan pemanasan konvensional.

Proses ini mempunyai beberapa keuntungan diantaranya adalah waktu reaksi pendek, rasio molar minyak/metanol rendah, produk yang dihasilkan lebih bersih, *yield* produk lebih tinggi, konsumsi energi minimum dan lebih ramah lingkungan (Vyas dkk., 2010). Namun, kerugian utama penggunaan iradiasi microwave untuk sintesa biodiesel adalah *scale-up* proses dari skala laboratorium ke skala industri dan keamanan prosesnya (Vyas dkk., 2010).

Teknologi Transesterifikasi Berbantuan Ultrasonik

Ultrasonik didefinisikan sebagai suara dengan frekuensi melebihi yang dapat direpson oleh telinga manusia. Frekuensi suara normal yang dapat dideteksi manusia terletak antara 16 dan 18 kHz. Tetapi frekuensi ultrasonik secara umum terletak antara 20 dan 100 MHz (Vyas dkk., 2010). Teknologi ultrasonik frekuensi rendah sangat berguna untuk transesterifikasi trigliserida dengan alkohol. Teknologi ultrasonik memberikan energi mekanikal untuk pencampuran dan energi aktifasi yang dibutuhkan untuk memulai reaksi transesterifikasi (Singh dkk., 2007). Transesterifikasi berbantuan ultrasonik tidak hanya mempersingkat waktu reaksi tetapi juga meminimalkan rasio molar alkohol/minyak dan mengurangi konsumsi energi dibandingkan dengan metode pengadukan konvensional (Vyas dkk., 2010). Transesterifikasi 1 kg minyak kedelai dengan metode pengadukan konvensional mengkonsumsi energi sebesar 500 W/kg, sedangkan ketika menggunakan metode kavitasi ultrasonik hanya mengkonsumsi energi sebesar 250 W/kg (Ji dkk., 2006).





Beberapa peneliti telah menggunakan teknologi ultrasonik pada proses transesterifikasi, diantaranya adalah Hanh dkk. (2007) yang meneliti pengaruh rasio molar, konsentrasi katalis dan temperatur pada transesterifikasi triolein dengan etanol dengan iradiasi ultrasonik. Lifka dan Ondruschka (2004) mempelajari pengaruh ultrasonik pada transesterifikasi minyak lobak dengan NaOH yang mencapai konversi mencapai 80-85%, Carmen dkk. (2007) menggunakan ultrasonik dengan proses kontinyu untuk transesterifikasi minyak sawit dan mendapatkan konversi > 90%. Wang dkk. (2007) menyelidiki potensi teknologi ultrasonik pada transesterifikasi enzimatis minyak bekas dengan nilai asam tinggi dengan biokatalis Novozym 435 terimobilisasi. Konversi *overall* biodiesel (propil oleat) mencapai 94,86% hanya dalam 50 menit.

Permasalahan utama teknologi ultrasonik adalah jumlah katalis yang digunakan di dalam proses mempunyai pengaruh lingkungan yang signifikan. Sejumlah besar katalis cenderung menghasilkan sabun dalam jumlah lebih besar dan sebagian katalis tetap tinggal dalam biodiesel sehingga menaikkan pH. Setelah reaksi transesterifikasi selesai, biodiesel dipisahkan dari fase alkohol dan kemudian dicuci dengan air untuk menghilangkan katalis berlebih, sabun dan gliserin. Proses ini menghasilkan sejumlah besar limbah air yang harus diolah. Hal ini akan meningkatkan biaya pemurnian dan menghalangi kelangsungan proses (Santos dkk., 2009).

Transesterifikasi Menggunakan Reaktor *Fixed Bed* Katalitik

Proses transesterifikasi dapat dilakukan dengan proses *batch* maupun proses kontinyu. Mayoritas penelitian di dalam transesterifikasi minyak tumbuhan dilakukan secara *batch*. Namun proses *batch* mempunyai beberapa kerugian dibandingkan dengan proses kontinyu diantaranya adalah : proses *batch* membutuhkan volume reaktor yang lebih besar dan investasi yang lebih tinggi, proses *batch* kurang efisien karena antara *start-up* dan *shut-down* tidak terpisahkan, kualitas produk bervariasi dari *batch* ke *batch* dan biaya buruh lebih tinggi (Darnoko dan Cheryan, 2000a; Maçaira dkk., 2011).

Beberapa peneliti telah melakukan penelitian pembuatan biodiesel dengan proses kontinyu menggunakan reaktor *fixed bed*. Furuta dkk. (2004) melakukan sintesa *fatty acid methyl ester* dari minyak kedelai dengan metanol dengan katalis WO_3/ZrO_2 , SO_4/SnO_2 dan SO_4/ZrO_2 . Hasilnya menunjukkan bahwa katalis WO_3/ZrO_2 cukup efektif untuk menghasilkan konversi >90% pada temperatur 250°C. De Moura dkk. (2010) menggunakan stronsium oksida (SrO) sebagai katalis untuk metanolisis minyak babassu. *Yield* biodiesel diperoleh 98% dalam 3 jam pada temperatur ruangan. Hsieh dkk. (2010) mempelajari transesterifikasi kontinyu minyak kedelai yang dikatalisasi dengan $Ca(C_3H_7O_3)_2/CaCO_3$. *Yield* biodiesel mencapai 95% pada 60°C dengan waktu tinggal 168 menit. Krohn dkk. (2011) menggunakan kondisi superkritik (340°C, 2250 psi) pada transesterifikasi minyak alga dengan metanol yang menghasilkan konversi biodiesel 85%. Sedangkan Maçaira dkk. (2011) menggunakan campuran metanol/ CO_2 superkritik untuk produksi biodiesel dari minyak bunga matahari. Konversi maksimum 88% dicapai pada temperatur 200°C dan tekanan 250 bar dengan waktu reaksi 2 menit. Feng dkk. (2011) menggunakan minyak goreng bekas dengan katalis resin *kation exchange* di dalam reaktor *fixed bed*. Konversi FFA mencapai 98% dan dapat dipertahankan selama 500 jam operasi. Sedangkan Ren dkk. (2012) menggunakan katalis resin *anion exchange* di dalam reaktor *fixed bed* pada transesterifikasi minyak kedelai. Konversi biodiesel mencapai 95,2% dengan waktu tinggal 56 menit pada temperatur 323,15 K.

Teknologi Transesterifikasi Berbantuan Plasma Tegangan Tinggi

Pembuatan biodiesel dengan menggunakan plasma tegangan tinggi belum banyak dilakukan. Salah satu penelitian tentang penggunaan plasma pada pembuatan biodiesel adalah penelitian yang dilakukan oleh Istadi dkk. (2014) tanpa menggunakan katalis (elektro-katalitik plasma) di dalam reaktor tubular. Penelitian dilakukan dengan menggunakan *palm oil* sebagai sumber trigliserida. Reaksi trigliserida dengan metanol dilakukan di dalam reaktor plasma jenis *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) dengan perbandingan metanol/minyak 6:1 dengan suhu reaktor 65°C. Waktu kontak divariasikan pada 30, 120 dan 300 detik dengan variasi tegangan 6, 8 dan 10 kV. Sedangkan jarak antar elektroda diselidiki pada 1,5; 2,5 dan 3,5 cm. Hasilnya menunjukkan bahwa pada waktu reaksi 120 detik dengan tegangan 10 kV dan jarak antar elektroda 1,5 cm diperoleh bermacam-macam unsur kimia yaitu *fatty acid methyl ester* (FAME), aldehida, alkuna, alkohol, ester dan asam karboksilat dengan komposisi terbesar ada pada FAME sebesar 75,65% wt. FAME yang terbentuk terdiri dari *pentadecanoic acid methyl ester* ($C_{17}H_{34}O_2$), *9,12-octadecadienoic acid methyl ester* ($C_{19}H_{34}O_2$), *9-octadecenoic acid methyl ester* ($C_{19}H_{36}O_2$), dan *9-octadecenoic acid hexyl ester* ($C_{24}H_{46}O_2$).

Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa sistem elektro-katalisis plasma merupakan teknologi yang menjanjikan untuk sintesa biodiesel dari minyak tumbuhan karena waktu reaksi sangat singkat (120 detik), tanpa katalis, tidak terjadi pembentukan sabun dan tidak membentuk gliserol sebagai hasil samping. Namun kerugiannya adalah masih sulitnya mengendalikan mekanisme reaksi karena adanya elektron berenergi tinggi, mengendalikan ikatan mana yang akan dieksitasi atau diionisasi dan mencegah reaksi lanjutan karena aksi dari elektron berenergi tinggi.





Kesimpulan

Proses transesterifikasi pada produksi biodiesel dengan sistem konvensional dan enzim maupun pengembangan metode yang lain (fluida superkritik, microwave, ultrasonik, teknologi plasma tanpa katalis) masih meninggalkan berbagai permasalahan. Namun transesterifikasi berbantuan plasma tegangan tinggi menunjukkan hasil yang sangat menjanjikan. Dengan waktu yang relatif sangat singkat dapat menghasilkan biodiesel. Permasalahan yang terjadi yaitu masih sulitnya mengendalikan mekanisme reaksi dapat diatasi dengan menggunakan katalis heterogen. Kajian tentang desain dan aplikasi katalis ini perlu dikembangkan pada teknologi plasma ini. Katalis didesain supaya dapat diaplikasikan pada reaktor plasma ini sehingga membentuk sistem reaktor hibrida katalitik plasma. Sistem ini nantinya dapat mensinergikan peran elektron berenergi tinggi dengan proses aktivasi selektif reaksi kimia di permukaan katalis padat untuk menghasilkan biodiesel pada reaksi transesterifikasi. Plasma berperan dalam membantu memberikan energi yang cukup untuk terjadinya gangguan atau vibrasi pasangan elektron yang dipakai di ikatan kovalen yang akan diputus, baik terdistribusi, tereksitasi, terdisosiasi bahkan terionisasi. Katalis berperan dalam meningkatkan selektivitas terbentuknya produk *fatty acid methyl ester*, serta membantu mengendalikan mekanisme reaksi.

Daftar Pustaka

- Aransiola, E.F., Ojumu, T.V., Oyekola, O.O., Madzimbamuto, T.F., dan Ikhu-Omoregbe, D.I.O. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 61, 276–297.
- Azcan, N. dan Danisman, A. (2007). Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation. *Fuel*, 86(17-18), 2639–2644.
- Bajaj, A., Lohan, P., Jha, P.N., dan Mehrotra, R. (2010). Biodiesel production through lipase catalyzed transesterification: An overview. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, 62(1), 9–14.
- Barnard, T.M., Leadbeater, N.E., Boucher, M.B., Stencel, L.M., dan Wilhite, B.A. (2007). Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. *Energy and Fuels*, 21(11), 1777–1781.
- Caballero, V., Bautista, F.M., Campelo, J.M., Luna, D., Marinas, J.M., Romero, A.A., Hidalgo, J.M., Luque, R., Macario, A., dan Giordano, G. (2009). Sustainable preparation of a novel glycerol-free biofuel by using pig pancreatic lipase: Partial 1,3-regiospecific alcoholysis of sunflower oil. *Process Biochemistry*, 44(3), 334–342.
- Canakci, M. dan Gerpen, J.Van. (1999). Biodiesel production via acid catalysis. *Trans ASAE (American Society of Agricultural Engineers)*, 42(5), 1203–1210.
- Carmen, S., Vinatoru, M., Maeda, Y., dan Bandow, H. (2007). Ultrasonically driven continuous process for vegetable oil transesterification. *Ultrasonics Sonochemistry*, 14(4), 413–7.
- Darnoko, D. dan Cheryan, M. (2000a). Continuous production of palm methyl esters. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12), 1269–1272.
- Darnoko, D. dan Cheryan, M. (2000b). Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 77(12), 1263–1267.
- De Moura, C.V.R., De Castro, A.G., De Moura, E.M., Dos Santos, J.R., dan Moita Neto, J.M. (2010). Heterogeneous catalysis of babassu oil monitored by thermogravimetric analysis. *Energy and Fuels*, 24(15), 6527–6532.
- Dirjen Energi Baru, Terbarukan dan Konservasi Energi, Kementerian ESDM. (2013). *Infomasi Teknis Biodiesel*.
- Endalew, A.K., Kiros, Y., dan Zanzi, R. (2011). Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO). *Energy*, 36(5), 2693–2700.
- Felizardo, P., Correia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., dan Bordado, J.M. (2006). Production of biodiesel from waste frying oils. *Waste Management*, 26(5), 487–94.
- Feng, Y., Zhang, A., Li, J., dan He, B. (2011). A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 102(3), 3607–3609.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts, T.L., dan Regional, N. (1984). Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 61(10), 1638–1643.
- Fukuda, H., Kond, A., dan Noda, H. (2001). Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils: A Review. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405–416.
- Furuta, S., Matsushashi, H., dan Arata, K. (2004). Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure. *Catalysis Communications*, 5(12), 721–723.
- Groisman, Y. dan Gedanken, A. (2008). Continuous Flow, Circulating Microwave System and Its Application in Nanoparticle Fabrication and Biodiesel Synthesis. *J. Phys. Chem. C*, 112(24), 8802–8808.
- Hanh, H.D., Dong, N.T., Okitsu, K., Maeda, Y., dan Nishimura, R. (2007). Effects of Molar Ratio, Catalyst Concentration and Temperature on Transesterification of Triolein with Ethanol under Ultrasonic Irradiation. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 50(4), 195–199.
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Fernando, W.J.N., dan Kim, J. (2009). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), 1502–1514.





- Hsieh, L.S., Kumar, U., dan Wu, J.C.S. (2010). Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell-core structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ catalyst. *Chemical Engineering Journal*, 158(2), 250–256.
- Issariyakul, T. dan Dalai, A.K. (2014). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, 446–471.
- Istadi, I., Yudhistira, A.D., Anggoro, D.D., dan Buchori, L. (2014). Electro-Catalysis System for Biodiesel Synthesis from Palm Oil over Dielectric-Barrier Discharge Plasma Reactor. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, 9(2), 111–120.
- Jacobson, K., Gopinath, R., Meher, L., dan Dalai, A. (2008). Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. *Applied Catalysis B: Environmental*, 85(1-2), 86–91.
- Ji, J., Wang, J., Li, Y., Yu, Y., dan Xu, Z. (2006). Preparation of biodiesel with the help of ultrasonic and hydrodynamic cavitation. *Ultrasonics*, 44, 411–414.
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., dan Jenvanitpanjakul, P. (2006). Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116(1), 61–66.
- Krohn, B.J., McNeff, C.V., Yan, B., dan Nowlan, D. (2011). Production of algae-based biodiesel using the continuous catalytic Mcgyan?? process. *Bioresource Technology*, 102(1), 94–100.
- Kulkarni, M.G. dan Dalai, A. K. (2006). Waste Cooking Oil s An Economical Source for Biodiesel□: A Review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(9), 2901–2913.
- Kusdiana, D. dan Saka, S. (2001). Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 80(5), 693–698.
- Lam, M.K., Lee, K.T., dan Mohamed, A.R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–18.
- Lifka, J. dan Ondruschka, B. (2004). Influence of Mass Transfer on the Production of Biodiesel. *Chemical Engineering & Technology*, 27(11), 1156–1159.
- López, D.E., Goodwin, J.G., Bruce, D.A., dan Lotero, E. (2005). Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 295(2), 97–105.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., dan Goodwin, J.G. (2005). Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44(14), 5353–5363.
- Ma, F., Clements, L.D., dan Hanna, M.A. (1998). The Effects of Catalyst, Free Fatty Acids, and Water on Transesterification of Beef Tallow. *Trans ASAE (American Society of Agricultural Engineers)*, 41(5), 1261–1264.
- Ma, F. dan Hanna, M.A. (1999). Biodiesel production□: a review 1. *Bioresource Technology*, 70, 1–15.
- Maçaira, J., Santana, A., Recasens, F., dan Angeles Larrayoz, M. (2011). Biodiesel production using supercritical methanol/carbon dioxide mixtures in a continuous reactor. *Fuel*, 90(6), 2280–2288.
- Macleod, C.S., Harvey, A.P., Lee, A.F., dan Wilson, K. (2008). Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. *Chemical Engineering Journal*, 135, 63–70.
- Marra, F., De Bonis, M.V., dan Ruocco, G. (2010). Combined microwaves and convection heating: A conjugate approach. *Journal of Food Engineering*, 97(1), 31–39.
- McNeff, C.V., McNeff, L.C., Yan, B., Nowlan, D.T., Rasmussen, M., Gyberg, A.E., Krohn, B.J., Fedie, R.L., dan Hoye, T. R. (2008). A continuous catalytic system for biodiesel production. *Applied Catalysis A: General*, 343(1-2), 39–48.
- Noureddini, H., Gao, X., dan Philkana, R.S. (2005). Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology*, 96(7), 769–77.
- Ranganathan, S.V., Narasimhan, S.L., dan Muthukumar, K. (2008). An overview of enzymatic production of biodiesel. *Bioresource Technology*, 99(10), 3975–81.
- Ren, Y., He, B., Yan, F., Wang, H., Cheng, Y., Lin, L., Feng, Y., dan Li, J. (2012). Continuous biodiesel production in a fixed bed reactor packed with anion-exchange resin as heterogeneous catalyst. *Bioresource Technology*, 113, 19–22.
- Royon, D., Daz, M., Ellenrieder, G., dan Locatelli, S. (2007). Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. *Bioresource Technology*, 98, 648–653.
- Saka, S. dan Kusdiana, D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 225–231.
- Santos, F.F.P., Rodrigues, S., dan Fernandes, F.A.N. (2009). Optimization of the production of biodiesel from soybean oil by ultrasound assisted methanolysis. *Fuel Processing Technology*, 90(2), 312–316.
- Singh, A.K., Fernando, S.D., dan Hernandez, R. (2007). Base-Catalyzed Fast Transesterification of Soybean Oil Using Ultrasonication. *Energy and Fuels*, 21(8), 1161–1164.





- Suarez, P.A.Z., Meneghetti, S.M.P., Meneghetti, M.R., dan Wolf, C.R. (2007). Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals some applications of catalysis in oleochemistry. *Química Nova*, 30(3), 667–676.
- Vyas, A.P., Verma, J.L., dan Subrahmanyam, N. (2010). A review on FAME production processes. *Fuel*, 89(1), 1-9.
- Wang, J., Huang, Q., Huang, F., Wang, J., dan Huang, Q. (2007). Lipase-catalyzed Production of Biodiesel from High Acid Value Waste Oil Using Ultrasonic Assistant. *Chinese Journal of Biotechnology*, 23(6), 1121–1128.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P., Xue, F., dan Tang, S. (2006). Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252(1-2), 107–112.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., dan Saka, S. (2004a). Biodiesel Fuel from Vegetable Oil by Various Supercritical Alcohols. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 113, 793–801.
- Warabi, Y., Kusdiana, D., dan Saka, S. (2004b). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91(3), 283–287.
- Yan, S., DiMaggio, C., Mohan, S., Kim, M., Salley, S.O., dan Ng, K.Y.S. (2010). Advancements in Heterogeneous Catalysis for Biodiesel Synthesis. *Topics in Catalysis*, 53(11-12), 721–736.
- Yan, S., Salley, S.O., dan Simon Ng, K.Y. (2009). Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La₂O₃ catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 353(2), 203–212.
- Yin, J.Z., Xiao, M., dan Song, J.B. (2008). Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, 49(5), 908–912.
- Yin, J.Z., Xiao, M., Wang, A.Q., dan Xiu, Z.L. (2008). Synthesis of biodiesel from soybean oil by coupling catalysis with subcritical methanol. *Energy Conversion and Management*, 49(12), 3512–3516.
- Zhang, J., Chen, S., Yang, R., dan Yan, Y. (2010). Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, 89(10), 2939–2944.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., dan Kates, M. (2003). Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment. *Bioresource Technology*, 89(1), 1–16.
- Zheng, S., Kates, M., Dubé, M.A., dan McLean, D.D. (2006). Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass and Bioenergy*, 30(3), 267–272.





Lembar Tanya Jawab
Moderator : Supranto (Universitas Gadjah Mada)
Notulen : Mitha Puspitasari (UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Andri Perdana (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan :
 - Mengapa biodiesel lebih baik dari diesel?
 - Seperti apa kajian ekonomi dalam teknologi plasma?
 - Berapa maksimal persentase bahan bakar?Jawaban :
 - Biodiesel angka setana lebih tinggi daripada minyak diesel, renewable, biodegradable, emisinya rendah, dan lebih ramah lingkungan
 - Kajian ekonomi akan dilakukan setelah mendapat hasil yang nyata.
 - Maksimal blending (pencampuran) 20%.
2. Penanya : Arbayu (UPN "Veteran" Yogyakarta)
Pertanyaan : Apakah teknologi plasma sudah dapat diaplikasikan di Indonesia?
Jawaban : Teknologi plasma belum diaplikasikan di Indonesia. Diharapkan teknologi plasma ini dapat membantu target nasional 25% pada tahun 2025.
3. Penanya : Supranto (Universitas Gadjah Mada)
Pertanyaan : Parameter apa yang diteliti pada eksperimen teknologi plasma?
Jawaban : Parameter yang diteliti adalah: besarnya voltase, jenis dan design katalis, WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*)

