

BIODIESEL

Bahan Baku, Proses, dan Teknologi

Arief Budiman

Ratna Dewi Kusumaningtyas

Yano Surya Pradana

Ni'mah Ayu Lestari

GADJAH MADA UNIVERSITY PRESS

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR.....	v
DAFTAR ISI.....	vii
DAFTAR TABEL.....	xii
DAFTAR GAMBAR	xiv
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Sejarah Biodiesel	1
1.2 Mengapa Biodiesel?.....	3
1.3 Biodiesel <i>Around the World</i>	4
1.4 Biodiesel di Indonesia: Antara Rencana dan Fakta	5
Referensi.....	7
BAB II PROSES PRODUKSI BIODIESEL.....	8
2.1 Bahan Baku.....	8
2.1.1 <i>Highly Refined Edible Vegetable Oil</i>	8
a. Minyak Kelapa Sawit dan Turunannya	8
b. Minyak Kedelai	9
c. Minyak Biji Bunga Matahari.....	10
d. Minyak Kelapa	11
e. Minyak <i>Canola</i>	11
f. Minyak Biji Kapas.....	12
g. <i>Highly Refined Vegetable Oil</i> Lainnya	12
2.1.2 <i>Nonedible Vegetable Oil</i>	13
a. Minyak Jarak Pagar	14
b. Minyak Nyamplung.....	16
c. Minyak <i>Castor</i>	18
d. <i>Nonedible Vegetable Oil</i> Lainnya.....	19
2.1.3 <i>Low Cost Feedstock</i>	21
a. <i>Waste Cooking Oil</i> (WCO).....	21
b. <i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD)	23
c. <i>Grease</i>	23
d. <i>Animal Fat</i>	24
2.1.4 <i>Algae Oil</i>	24

a.	Makroalga.....	26
b.	Mikroalga	27
2.1.5	Alkohol	33
a.	Metanol.....	33
b.	Etanol.....	34
c.	Isopropanol.....	34
d.	Alkohol Lainnya.....	35
2.2	Reaksi Kimia.....	36
2.2.1	Reaksi Transesterifikasi	36
2.2.2.	Reaksi Esterifikasi.....	41
2.3	Katalis.....	43
2.3.1	Katalis Homogen	44
a.	Katalis Basa Homogen	44
b.	Katalis Asam Homogen.....	45
2.3.2	Katalis Heterogen.....	45
a.	Katalis Asam Padat.....	47
b.	Katalis Basa Padat	52
c.	Katalis Basa Padat yang Menggunakan <i>Support</i>	56
d.	Katalis Padat Asam-Basa.....	59
2.3.3	Biokatalis	59
2.3.4	Katalis <i>Ionic Liquid</i>	61
2.3.5	Proses Nonkatalitik	64
a.	Superkritis	64
b.	<i>Co-solvent</i>	65
2.4	Kinetika Reaksi.....	65
2.4.1	Model Kinetika Pseudohomogen.....	66
2.4.2	Model Kinetika Langmuir-Hinshelwood.....	68
2.4.3	Model Kinetika Eley-Rideal	75
2.4.4	Model Kinetika Hattori	78
2.5	Metode Produksi	80
2.5.1	<i>Pre-treatment System</i>	80
2.5.2	Sistem Produksi	82
a.	<i>Batch</i>	82
b.	Kontinu.....	83
2.5.3	<i>Post-treatment System</i>	86
a.	<i>Phase Separation</i>	86
b.	Netralisasi.....	87
c.	<i>Recovery Alkohol</i>	87
d.	Pemurnian Gliserol.....	88
e.	<i>Water Removal</i>	89

2.6 Produk Samping	90
2.6.1 Gliserol dan Turunannya.....	90
a. Triasetin.....	90
b. Hidrogen.....	92
2.6.2 <i>Soapstock</i>	93
Referensi.....	94
BAB III PROSES SPESIAL PADA BIODIESEL.....	99
3.1 Teknologi Superkritis.....	99
3.2 <i>BIOX Co-Solvent</i>	102
3.3 <i>Static Mixer</i>	103
3.4 <i>Reactive Distillation</i>	104
3.5 Membran.....	105
3.6 <i>Extractive Reaction</i>	107
3.7 <i>In-Situ Transesterification</i>	107
3.8 Iradiasi Ultrasonik.....	108
3.9 <i>Microwave</i>	111
Referensi.....	113
BAB IV PARAMETER KUALITAS BIODIESEL.....	115
4.1 Standar Internasional	115
4.1.1 Uni Eropa.....	115
4.1.2 Amerika Serikat	116
4.1.3 Australia.....	116
4.2 Standar Nasional Indonesia Untuk Biodiesel	117
4.2.1 Viskositas Kinematik	117
4.2.2 Angka Setana	117
4.2.3 Titik Nyala	118
4.2.4 Titik Kabut	118
4.2.5 Korosi Lempeng Tembaga.....	118
4.2.6 Residu Karbon	118
4.2.7 Air dan Sedimen	119
4.2.8 Suhu Distilasi 90%.....	119
4.2.9 Abu Tersulfaktan.....	119
4.2.10 Belerang.....	120
4.2.11 Fosfor	120
4.2.12 Angka Asam.....	120
4.2.13 Gliserol Bebas.....	121
4.2.14 Gliserol Total	121
4.2.15 Kadar Ester Alkil	121
4.2.16 Angka Iodium	122
4.2.17 Uji Halphen.....	122

4.3	<i>Life Cycle Assessment</i>	122
	Referensi.....	130
BAB V	ASPEK KESEHATAN DAN LINGKUNGAN	131
5.1	Emisi Pembakaran Biodiesel	131
5.1.1	Pengantar Teknik Pembakaran.....	131
	a. <i>Ignition Delay</i> (ID).....	131
	b. Pembakaran Cepat Tak Terkendali	132
	c. Pembakaran Terkendali	132
5.1.2	Jenis-Jenis Emisi Gas Buang	134
	a. <i>Particulate Matter</i> (PM).....	134
	b. CO ₂	134
	c. CO	135
	d. NO _x	135
	e. SO _x	136
	f. Hidrokarbon.....	136
	g. Poliaromatik Hidrokarbon (PAH).....	136
5.1.3	Hasil Uji Emisi Biodiesel.....	136
5.2	Toksistas Emisi Pembakaran Biodiesel	138
	Referensi.....	140
BAB VI	SIMULASI PROSES	141
6.1	Biodiesel dari Minyak Kelapa Sawit	141
6.1.1	Peninjauan <i>Loop RD Overall</i>	143
6.1.2	Peninjauan pada <i>Loop Reactive Section</i>	144
6.1.3	Peninjauan pada <i>Loop Stripping</i> dan <i>Rectifying</i> .	145
6.1.4	Peninjauan pada <i>Loop Feed</i>	146
6.1.5	Peninjauan pada <i>Loop Condenser</i>	147
6.1.6	Peninjauan pada <i>Loop Reboiler</i>	147
6.2	Biodiesel dari PFAD	150
6.2.1	Neraca Massa FFA pada Fase Cair	150
6.2.2	Neraca Massa Metanol di Fase Cair	151
6.2.3	Neraca Massa FFA pada Permukaan Katalis	151
6.2.4	Neraca Massa Metanol pada Permukaan Katalis	152
6.3	Biodiesel dari Minyak Mikroalga dengan <i>Reactive</i> <i>Distillation Column</i>	153
6.3.1	Untuk Reaksi Esterifikasi.....	155
6.3.2	Untuk Reaksi Transesterifikasi	160
6.3.3	Simulasi.....	166
	Referensi.....	173
BAB VII	KEBIJAKAN DAN REGULASI TENTANG BIODIESEL	174
7.1	Kebijakan dan Regulasi Biodiesel di Dunia	174

7.2 Kebijakan dan Regulasi tentang Biodiesel di Indonesia	179
Referensi.....	185
GLOSARIUM.....	186
TENTANG PENULIS.....	189

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1	Perbandingan Sifat Biodiesel dan Petrodiesel	3
Tabel 1.2	Target Program Biodiesel (Losari <i>Concept</i>)	6
Tabel 2.1	Nilai Viskositas, Densitas, dan <i>Flash Point</i> Metil Ester dari Beberapa Bahan Baku	13
Tabel 2.2	Beberapa Karakteristik Biodiesel dari Beberapa Bahan Baku	13
Tabel 2.3	Perbandingan Produktivitas, <i>Yield</i> Minyak, dan Luas Lahan dari Beragam Jenis Bahan Baku Biodiesel.....	25
Tabel 2.4	Kadar Lipid Beberapa Jenis Mikroalga	27
Tabel 2.5	Profil Komposisi Asam Lemak pada Lipid Mikroalga	31
Tabel 2.6	Perbandingan Karakteristik Biodiesel Mikroalga dengan Minyak Diesel Lainnya	32
Tabel 2.7	Tabel Perbandingan Katalis Homogen dan Katalis Heterogen	46
Tabel 2.8	Hasil Reaksi Esterifikasi Menggunakan Katalis Zirconia ...	48
Tabel 2.9	Hasil Reaksi Esterifikasi dengan Katalis Asam Heteropoli.	50
Tabel 2.10	Beberapa Hasil Uji Penggunaan Katalis Basa Padat	58
Tabel 2.11	Beberapa Studi Produksi Biodiesel dengan Berbagai Macam Enzim.....	60
Tabel 2.12	Hasil Uji Coba Biokatalis pada Berbagai Kondisi Reaks....	61
Tabel 2.13	Beberapa Studi Penggunaan <i>Ionic Liquid</i> sebagai Katalis pada Proses Pembuatan Biodiesel	62
Tabel 2.14	Peningkatan <i>Performance</i> Bahan Bakar pada Suhu Rendah dengan Penambahan Triasetin	91
Tabel 3.1	Beberapa Studi Pembuatan Biodiesel dengan Teknologi Ultrasonik	110
Tabel 3.2	Perbandingan Konsumsi Energi Antara Proses Konvensional dan Proses Iradiasi <i>Microwave</i>	112
Tabel 3.3	Beberapa Studi Pembuatan Biodiesel dengan Proses <i>Microwave</i>	113
Tabel 4.1	<i>Life Cycle Energy Equivalent</i> untuk Berbagai macam <i>Input</i>	128
Tabel 4.2	Energi yang Diperlukan Selama Siklus Biodiesel dan FER dengan Alokasi Produk Samping untuk Biodiesel dari Minyak Kedelai	129
Tabel 5.1	Emisi Biodiesel Murni (B100) dan Campuran Biodiesel 20% dan Solar (B20).....	138

Tabel 5.2	Komposisi Gas Buang Biodiesel dari Berbagai Bahan Baku	138
Tabel 6.1	Komposisi Penyusun Minyak Kelapa Sawit	141
Tabel 6.2	Komposisi Penyusun PFAD	150
Tabel 6.3	Hasil Perhitungan Simulasi Biodiesel dari Mikroalga	171
Tabel 7.1	Kebijakan <i>Blending</i> yang Diterapkan di Amerika	176
Tabel 7.2	Isi Inpres No.1/2006 kepada 13 Menteri, Gubernur, dan Bupati/Wali Kota	181
Tabel 7.3	Penetapan Kewajiban Minimal Pemanfaatan Biodiesel (B100).....	184

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1	E. Duffy (kiri) dan Rudolf Diesel (kanan)	1
Gambar 1.2	Mesin diesel silinder tunggal Rudolf Diesel	2
Gambar 1.3	Kendaraan dengan tingkat emisi tinggi	2
Gambar 2.1	Minyak kelapa sawit	9
Gambar 2.2	Bagian dalam buah kelapa sawit	9
Gambar 2.3	Minyak kedelai	10
Gambar 2.4	Minyak biji bunga matahari	10
Gambar 2.5	Minyak kelapa	11
Gambar 2.6	Minyak <i>canola</i>	11
Gambar 2.7	Minyak biji kapas	12
Gambar 2.8	Tanaman jarak pagar (<i>Jatropha curcas</i>) dan bijinya	14
Gambar 2.9	Struktur kimia minyak jarak pagar	14
Gambar 2.10	Pohon nyamplung (<i>Callophyllum inophyllum</i>) dan bijinya	16
Gambar 2.11	Tanaman jarak keliki (<i>Ricinus communis</i>) dan bijinya	18
Gambar 2.12	Struktur kimia minyak <i>castor</i>	18
Gambar 2.13	Biodiesel dari minyak goreng bekas	22
Gambar 2.14	Minyak dari PFAD	23
Gambar 2.15	Berbagai jenis makroalga	26
Gambar 2.16	Mikroalga dengan perbesaran tertentu	27
Gambar 2.17	Kultivasi mikroalga <i>open pond</i> (kiri) dan <i>photobioreactor</i> (kanan)	29
Gambar 2.18	Bagan Tahapan Pengolahan Biodiesel dari Minyak Mikroalga	30
Gambar 2.19	Grafik hubungan pengaruh kadar air terhadap <i>yield</i> metil ester	40
Gambar 2.20	Bagan pembagian jenis katalis	43
Gambar 2.21	Struktur salah satu asam heteropoli	49
Gambar 2.22	Bentuk zeolit alam	51
Gambar 2.23	Bentuk resin penukar ion	51
Gambar 2.24	Mekanisme reaksi transesterifikasi dengan katalis logam alkali tanah	53
Gambar 2.25	Wujud <i>hydrotalcite</i> di alam	56
Gambar 2.26	Cangkang kerang dan kulit telur sebagai sumber CaO	58

Gambar 2.27	Rute sintesis 1- <i>n</i> -butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate dan 1- <i>n</i> -butyl-3-methylimidazolium hexafluorophosphate yang dibuat dari <i>n</i> -butanol, methanesulfonyl chloride, dan 1-methylimidazolium.....	63
Gambar 2.28	Langmuir (kiri) dan C.N. Hinshelwood (kanan).....	69
Gambar 2.29	Skema reaksi katalitik padat.....	69
Gambar 2.30	Mekanisme reaksi bimolekuler.....	69
Gambar 2.31	Saat A dan B berkompetisi untuk menyerang situs yang sama.....	70
Gambar 2.32	Saat A dan B menyerang dua situs aktif yang berbeda ...	70
Gambar 2.33	Mekanisme reaksi esterifikasi dengan model kinetika Langmuir-Hinshelwood.....	71
Gambar 2.34	Mekanisme reaksi esterifikasi dengan model Eley-Rideal (1).....	75
Gambar 2.35	Mekanisme reaksi esterifikasi dengan model Eley-Rideal (2).....	76
Gambar 2.36	<i>Continuous stirred tank reactor</i>	83
Gambar 2.37	<i>Plug flow reactor</i>	85
Gambar 2.38	<i>Fluidized bed reactor</i>	86
Gambar 2.39	Pemisahan biodiesel dan gliserol.....	87
Gambar 2.40	<i>Stripper vakum</i>	88
Gambar 2.41	Struktur molekul MAG, DAG, dan TAG.....	91
Gambar 3.1	Titik superkritis fluida pada grafik P versus T.....	99
Gambar 3.2	Skema proses produksi biodiesel dengan <i>BIOX co-solvent</i>	102
Gambar 3.3	<i>Static mixer</i>	104
Gambar 3.4	<i>Reactive distillation column</i>	105
Gambar 3.5	Produksi biodiesel dengan teknologi membran.....	106
Gambar 3.6	<i>Flow diagram</i> proses produksi biodiesel dengan teknologi iradiasi ultrasonik.....	109
Gambar 3.7	Contoh rangkaian alat dengan teknologi iradiasi ultrasonik.....	110
Gambar 3.8	Contoh rangkaian alat pembuatan biodiesel dengan teknologi <i>microwave</i>	111
Gambar 4.1	Bagan daur hidup biodiesel.....	124
Gambar 4.2	Contoh <i>life cycle</i> biodiesel dari <i>canola</i>	124
Gambar 4.3	Perbandingan emisi gas CO dari pembakaran biodiesel dan petrodiesel.....	126
Gambar 4.4	Blok diagram LCA biodiesel secara umum.....	127
Gambar 5.1	Pembakaran minyak diesel di ruang bakar.....	132
Gambar 5.2	Klasifikasi jenis PM.....	134
Gambar 5.3	Hubungan persentase biodiesel terhadap penurunan hidrokarbon tidak terbakar.....	137

Gambar 6.1	<i>Reactive distillation column</i> dengan aliran uap-cair dan pembagian seksi pada <i>stage-stage</i> -nya	142
Gambar 6.2	Skema <i>loop overall</i>	143
Gambar 6.3	Kesetimbangan pada <i>reactive section</i>	144
Gambar 6.4	Kesetimbangan pada <i>separation section</i>	145
Gambar 6.5	Kesetimbangan pada <i>feed stage</i>	146
Gambar 6.6	<i>Loop condenser</i>	147
Gambar 6.7	<i>Loop reboiler</i>	147
Gambar 6.8	Bagan langkah perhitungan kolom <i>reactive distillation</i> ..	149
Gambar 6.9	<i>Reactive distillation column</i> untuk reaksi esterifikasi	153
Gambar 6.10	Skema aliran pada tumpukan katalis <i>reactive distillation column</i>	154
Gambar 6.11	Porositas pada tumpukan partikel katalis padatan.....	157
Gambar 6.12	Skema perpindahan massa komponen pada elemen berat katalis reaksi transesterifikasi pada <i>reactive distillation column</i>	160
Gambar 6.13	<i>Process flow diagram</i> untuk biodiesel dari minyak alga dengan <i>reactive distillation column</i>	166
Gambar 6.14	Jenis simulator Radfrac di Aspen Plus 7.2.	166
Gambar 6.15	<i>Property Method</i> yang tersedia di Aspen Plus 7.2.	167
Gambar 6.16	Pendefinisian komponen yang tidak tersedia di Aspen Plus 7.2. dengan <i>Tool User Defined</i>	167
Gambar 6.17	<i>Input</i> kinetika reaksi dalam Aspen Plus 7.2.	168
Gambar 6.18	<i>Input data packing</i>	168
Gambar 6.19	Grafik profil uap-cair metanol di setiap <i>stage</i> RD esterifikasi.....	169
Gambar 6.20	Grafik profil uap-cair air di setiap <i>stage</i> RD esterifikasi.	169
Gambar 6.21	Grafik profil uap-cair metanol di setiap <i>stage</i> RD transesterifikasi.....	169
Gambar 7.1	Sebaran produsen biodiesel di Indonesia pada tahun 2007 (<i>Roadmap</i> Biodiesel Kementerian ESDM).....	179
Gambar 7.2	Sebaran industri biodiesel di Indonesia pada tahun 2007–2011(<i>Roadmap</i> Biodiesel Kementerian ESDM) ...	180

KETERANGAN SIMBOL

A	= molekul alkohol
a_{Ac}	= luas muka spesifik transfer massa tiap gram katalis, m^2/g katalis
Ar^2	= faktor tumbukan reaksi transesterifikasi yang melibatkan <i>effectiveness factor</i> , $m^6/mol/gram$ katalis/menit
C_{is}	= konsentrasi komponen i pada fase cair di permukaan luar katalis padat
C_j	= konsentrasi komponen j, mol/massa
C_v^j	= konsentrasi situs yang sudah ditemplei molekul
E_a	= energi aktivasi reaksi transesterifikasi, kal/mol
$F_i _w$	= <i>flowrate</i> massa komponen i fase cair pada berat katalis w, mol/s
$F_i _{w+\Delta w}$	= <i>flowrate</i> massa komponen i fase cair pada berat katalis $w+\Delta w$, mol/s
H_a	= konstanta keseimbangan konsentrasi metanol di lapisan film cairan dengan tekanan metanol pada fase gas, $atm.m^3/mol$
K	= konstanta kesetimbangan reaksi kimia
K_A	= konstanta kesetimbangan adsorpsi
k_a	= konstanta laju adsorpsi
k_{-a}	= konstanta laju desorpsi
k_{ci}	= koefisien transfer massa komponen di lapisan film cairan, m/s
k_{CM1}	= koefisien transfer massa metanol dari badan cairan ke permukaan katalis padat di lapisan film cair, m/s
k_{CM2}	= koefisien transfer massa metanol dari gas ke lapisan film badan utama cairan
kr	= konstanta laju reaksi transesterifikasi di permukaan katalis padat per satuan berat katalis, $m^6/mol/gram$ katalis/menit
kr'	= konstanta laju reaksi transesterifikasi di permukaan katalis padat yang melibatkan <i>effectiveness factor</i> per satuan berat katalis, $m^6/mol/gram/$ katalis/menit
m_{cat}	= massa katalis
m_{mix}	= massa campuran dalam reaktor
Mr_i	= massa molekul relatif komponen i, g/mol
n	= order reaksi
n_i	= jumlah mol komponen i pada badan cairan, mol
N_i	= laju transfer massa komponen i yang ditransfer dari permukaan padatan ke fase cair, mol/g katalis/s
N_{Mg}	= laju transfer massa metanol dari fase gas ke badan utama cairan, mol/g katalis/s
	= laju reaksi triglisrida pada permukaan katalis, mol/g katalis/s
P_A	= tekanan gas parsial molekul A

P_M	= tekanan metanol di fase cair, atm
R	= tetapan gas ideal, J/mol/K
r_a	= laju adsorpsi
$-r_j$	= laju reaksi berkurangnya bahan j,
S	= situs aktif katalis
T	= suhu reaksi transesterifikasi, K
V	= volume
ΔW	= inkremen berat katalis pada elemen yang ditinjau di <i>reactive distillation column</i> , g katalis
ε	= porositas
ρ_b	= densitas bulk padatan
η	= <i>effectiveness factor</i> , rasio laju reaksi sebenarnya dengan adanya hambatan difusi internal dalam pori dibanding laju reaksi pada konsentrasi seragam dengan permukaan luar katalis