



Determination of The Biodiesel Production Process from Palm Fatty Acid Distillate and Methanol

Supranto Supranto¹, Ahmad Tawfiequrrahman¹ and Dedi Eko Yinanto¹

¹Department of Chemical Engineering, Universitas Gadjah Mada, Indonesia

supranto@chemeng.ugm.ac.id

supranto@ugm.ac.id

Abstract

In the 21st century, Indonesia was predicted will become one of the petroleum net-importer countries. Alternative of energy resources, including biodiesel would have to be developed as energy sources for transportation and electric generation. Oil Palm and its chemicals derivatives have been identified as the most potential raw material for biodiesel production. A study of the biodiesel production process from palm fatty acid distillate (PFAD) and methanol have been done. Laboratory experimental work has been carried out. The chemical process condition of the biodiesel production from PFAD and methanol has been experimentally identified. The chemical process condition of 65 °C, 90 minute processing and sulfuric acid catalyst amount of 1.2 % can be used as the chemical process condition for the design of biodiesel production process.

Keywords: *biodiesel, palm fatty acid distillate, methanol, production process.*

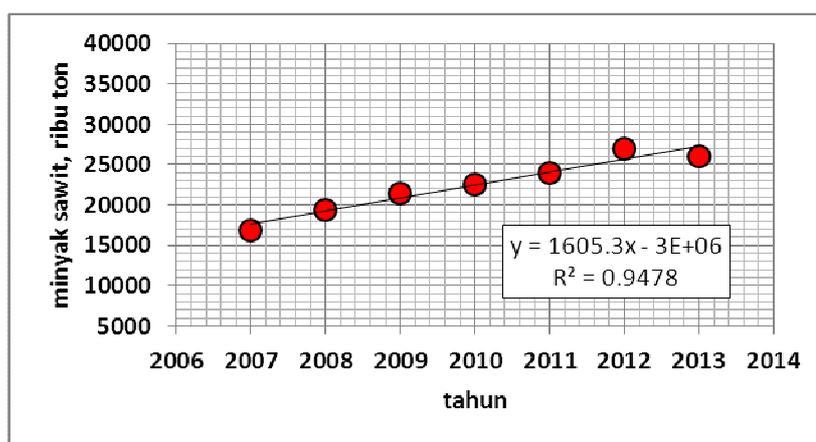
Pendahuluan

Proses produksi biodisel

Biodisel saat ini telah mulai dikenal sebagai salah satu komponen blending bahan bakar minyak, yang campurannya dengan petroleum diesel dikenal dengan nama bio-solar, yang tersedia di stasiun pengisian bahan bakar umum (SPBU) Indonesia. Minyak kelapa sawit merupakan minyak nabati yang berperan utama sebagai raw material dalam pembuatan biodiesel. Minyak nabati lain, seperti minyak kelapa, minyak jarak, minyak kedelai, minyak goreng bekas dan lainnya, menempati urutan berikutnya sebagai raw material yang potensial pada produksi biodiesel Indonesia (Supranto, 2010; Supranto, 2013). Ada dua kelompok utama proses kimia katalitik homogen konversi minyak nabati menjadi biodiesel, yaitu (1) proses kimia transesterifikasi *alkaline* katalitik homogen menjadi biodisel merupakan proses kimia utama konversi minyak nabati dengan kadar asam lemak bebas (free fatty acid - FFA) dibawah 2%, dan (2) proses kimia transesterifikasi *acidic* katalitik homogeny yang merupakan proses yang lebih sesuai untuk konversi kimia minyak nabati dengan kadar FFA lebih tinggi dari 2 % (Rashid and Anwar, 2008; Rashid dkk., 2010). Dengan katalisator *sodium methoxide* konsentrasi 1% dan temperature 65 °C proses kimia transesterifikasi *alkaline* katalitik berhasil mengkonversi minyak kelapa sawit menjadi biodisel sebesar 94%. H₂SO₄ merupakan salah satu katalis *acidic* yang digunakan dalam proses kimia transesterifikasi minyak nabati dengan kadar FFA tinggi, seperti misalnya minyak biji karet dan minyak jarak, dengan kadar FFA sekitar 14%. Disamping proses kimia katalitik homogen, dikenal pula proses kimia katalitik heterogen. Proses kimia transesterifikasi katalitik heterogen dikembangkan oleh beberapa peneliti, antara lain, Noiroj et al (2009), yang menggunakan katalisator KOH/Al₂O₃ dan KOH/NaY untuk katalisator pada proses kimia transesterifikasi minyak sawit menjadi biodiesel, dengan katalisator 25 wt% KOH/Al₂O₃ dan 10 wt% KOH/NaY, konversi 91% tercapai pada 70°C dan waktu proses 2sampi 3 jam dengan molar rasio methanol/minyak sawit sebesar 15:1. Park dkk. (2010), memperoleh konversi minyak bekas menjadi biodisel sebesar 93% dengan menggunakan katalis WO₃/ZrO₂. Kartina and Suhaila (2011) menggunakan minyak bekas dan PFAD sebagai bahan baku proses pembuatan biodiesel, memperoleh konversi sebesar 90% dengan menggunakan katalisator homogen dua tingkat, yang pertama menggunakan katalisator 4% asam sulfat, dilanjutkan dengan menggunakan 1% katalisator KOH. Jumlah methanol yang digunakan berada pada nilai sekitar 6 kali kebutuhan stoichiometrinya.

Indonesia memiliki potensi sangat besar dalam produksi biodisel berbasis minyak sawit. Dalam sepuluh tahun terakhir, produksi minyak sawit Indonesia menunjukkan peningkatan yang signifikan, seperti ditunjukkan pada Gambar 1 berikut ini.





Gambar 1. Produksi minyak sawit Indonesia dari tahun 2007 sampai dengan 2013.

Sumber : <http://www.bps.go.id>, 2015

Penggunaan minyak makan nabati sebagai bahan baku biodiesel mendapat perlambatan karena minyak makan nabati merupakan bahan makan untuk manusia, penggunaannya sebagai bahan baku proses pembuatan biodiesel dikawatirkan akan mengurangi ketersediaan sumber makanan manusia. Penggunaan minyak nabati bergeser dari *vegetable oil* ke *non-vegetable oil*, yaitu minyak nabati yang tidak bisa dimakan, seperti minyak jarak, minyak nyamplung dan minyak biji karet. Hambatan penggunaan minyak kelompok *non-vegetable oil* ini kemudian teridentifikasi, menyangkut beberapa hal, antara lain kadar FFA yang tinggi pada minyak *non-vegetable oil*, serta belum terencananya kapasitas tanaman penghasil minyak *non-vegetable oil* sebagai tanaman penghasil minyak nabati. Sebagian besar tanaman penghasil minyak *non-vegetable oil* dirancang untuk keperluan lain, misalnya, tanaman karet, dirancang untuk produksi getah karet, sehingga belum teroganisir sebagai komponen system untuk penghasil minyak biji karet.

Biodisel berbasis PFAD

FFAD adalah produk samping pada proses pengolahan minyak sawit kasar menjadi minyak goreng. Pada proses pembuatan minyak goreng dari minyak sawit kasar, akan diperoleh 3 macam produk, yaitu (1) fraksi ringan untuk minyak makan, yaitu komponen minyak sawit yang titik didihnya terkelompok sebagai terlalu rendah untuk digunakan sebagai minyak goreng, (2) fraksi tengah yaitu komponen minyak sawit yang titik didihnya terkelompok sebagai cocok untuk minyak goreng, dengan rentang titik didih 160 sampai 180 °C, dan (3) fraksi berat yaitu komponen minyak sawit dengan titik didih lebih tinggi dari 180 °C, yang pada proses fraksinasi akan terhidrolisis menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Asam lemak bebas (FFA) yang dihasilkan dalam proses pembuatan minyak goreng ini berupa zat padat, dikenal dengan nama distilat asam lemak minyak sawit (DALMS) atau Palm Fatty Acid Distillate (PFAD), yang tidak lagi masuk dalam kategori bahan makan, sehingga memiliki potensi untuk dapat digunakan sebagai bahan baku biodisel tanpa harus dikawatirkan bertentangan dengan peran minyak sawit sebagai *vegetable oil* yang berperan sebagai minyak bahan makan. PFAD mulai menarik perhatian para peneliti, yang menggunakannya sebagai bahan baku pembuatan biodisel. Hasan and Vinjamur (2014), meneliti kinetika proses kimia PFAD menjadi *fatty acid methyl ester* (FAME) biodisel, melalui proses esterifikasi homogen dengan katalisator asam sulfat. Hasil penelitiannya menunjukkan bahwa reaksi esterifikasi PFAD dengan methanol menggunakan katalisator asam sulfat terkelompok sebagai suatu proses kimia homogen. Proses kimia esterifikasi mengikuti reaksi homogen orde dua, dimana nilai konstante kecepatan reaksi merupakan fungsi parameter suhu dan konsentrasi pereaksi serta katalisator. Pada reaksi esterifikasi *fatty acids*, masuknya parameter katalisator dalam formula konstanta kecepatan reaksi untuk reaksi kimia dengan katalis heterogen secara eksplisit disampaikan oleh Suryawanshi dkk. (2014), sedang untuk reaksi kimia dengan katalis homogen, belum ada consensus bahwa parameter katalisator masuk dalam formula konstanta kecepatan reaksi (Hassan and Vinjamur, 2014). Penggunaan ultrasonic pada proses esterifikasi PFAD menjadi biodiesel menunjukkan bahwa penggunaan katalisator asam sulfat dari 1 sampai 5 % berat akan meningkatkan konsentrasi hasil dari 60 menjadi 90% (Hank dkk., 2009).

Metodologi

Eksperimen laboratorium proses pembuatan biodiesel dari PFAD dilakukan dalam suatu rangkaian alat eksperimen yang terdiri atas reaktor labu leher tiga kapasitas 1000 mL, dilengkapi pengaduk, pemanas, pendingin balik, pengendali suhu dan pengendali kecepatan putaran pengaduk. Eksperimen dilakukan dengan kondisi proses : suhu 50 sampai 85 °C, rasio metanol/PFAD sekitar 10 mol/mol dan Jumlah katalis sebesar 0 sampai 2 %, serta waktu proses sampai 150 menit. Jumlah PFAD terkonversi menjadi biodiesel (Fatty Acid Methyl Ester – FAME) pada setiap inkremen waktu ditentukan dengan cara titrimetri terhadap PFAD dalam campuran hasil reaksi. Kemudian konversi PFAD (x) dapat dihitung sebagai nisbah (beda PFAD awal dan akhir) / (PFAD awal). Selanjutnya korelasi antara konstanta kecepatan reaksi (k) dengan parameter kondisi operasi dapat diidentifikasi.

Analisis kinetika reaksi kimia PFAD menjadi FAME biodiesel dilakukan seperti yang dilakukan oleh Hassan and Vinjamur (2014), dinamakan (*pseudo*) *first-order kinetic model*. Persamaan reaksi kimia PFAD menjadi FAME dapat ditunjukkan dengan persamaan 1.



dimana A = PFAD, M = Methanol, E = FAME dan W = water. Model kinetika reaksi kimia untuk proses kimia tersebut dapat dinyatakan sebagai persamaan (2),

$$dC_A/dt = -k_1 C_A C_M + k_2 C_E C_W \quad (2)$$

dimana dC_A/dt menunjukkan perubahan konsentrasi PFAD per satuan waktu, C_A adalah konsentrasi PFAD, C_M konsentrasi methanol, C_E adalah konsentrasi FAME dan C_W adalah konsentrasi water. Dengan penggunaan jumlah Methanol yang sangat berlebihan, maka nilai C_M tidak banyak berubah, sehingga persamaan 2 dapat dituliskan menjadi persamaan 3.

$$dC_A/dt = -k C_A + k_2 C_E C_W \quad (3)$$

dimana $k=k_1 C_M$. Penggunaan excess methanol juga memberikan akibat nilai CE dan CW kecil, sehingga persamaan 3 dapat disederhanakan, dimana nilai ($k_2 C_E C_W$) mendekati nilai nol dan diintegrasikan menjadi persamaan 4.

$$\int_{C_0}^{C_t} (dC_A / C_A) = - \int_0^t k dt \quad (4)$$

Dengan anggapan konstanta kecepatan reaksi k nilainya tidak dipengaruhi konsentrasi PFAD (C_A) maupun katalisator H_2SO_4 , hasil integrasi persamaan 4 dapat ditunjukkan dengan persamaan 5.

$$\ln (C_t/C_0) = - k t \quad (5)$$

dimana C_t adalah konsentrasi PFAD pada waktu $t = t$ dan C_0 adalah konsentrasi PFAD pada waktu $t = 0$. Korelasi antara konstante kecepatan reaksi (k) dengan suhu (T) diasumsikan memenuhi kaidah Archenius

$k = \underline{A} \exp (-\Delta H/RT)$, sehingga korelasi antara k dengan $1/T$ dapat dituliskan sebagai : $\ln k = (-\Delta H/RT) + \ln \underline{A}$ dan dapat direpresentasikan dengan persamaan 6.

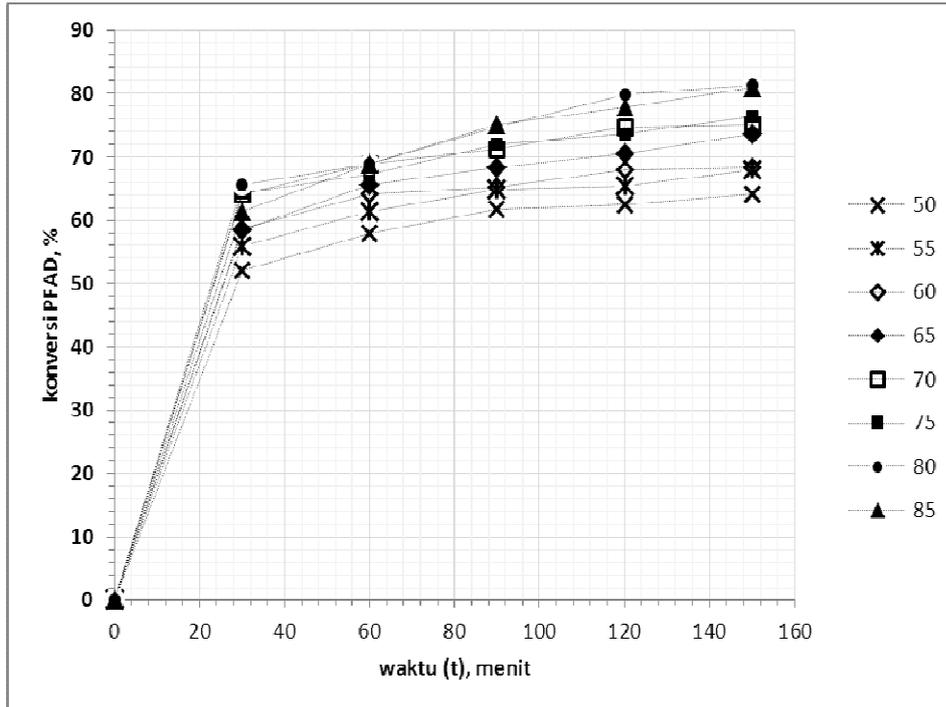
$$-\ln k = a (1/T) + b \quad (6)$$

dengan \underline{A} adalah faktor tumbukan, ΔH adalah panas reaksi, R adalah tetapan gas, T adalah suhu dan a adalah $(-\Delta H/R)$ serta b adalah $(-\ln \underline{A})$. Dengan persamaan 7 dan data percobaan berupa konsentrasi PFAD (C_A) sebagai fungsi waktu t dari $t=0$ sampai t tertentu, nilai konstante kecepatan reaksi pada berbagai kondisi proses dapat diidentifikasi. Penentuan dasar rancangan proses kimia konversi PFAD menjadi FAME biodiesel berpusat pada proses sintesis esterifikasi yang dilakukan pada kondisi optimal proses kimia, yang meliputi parameter suhu, tekanan, rasio molar metanol/PFAD dan konsentrasi katalisator serta durasi waktu proses kimia dilakukan. Proses sintesis esterifikasi ini dilakukan dalam unit sintesa, yang kondisi prosesnya dapat ditetapkan berdasarkan data hasil eksperimen laboratorium ini.

Hasil dan pembahasan

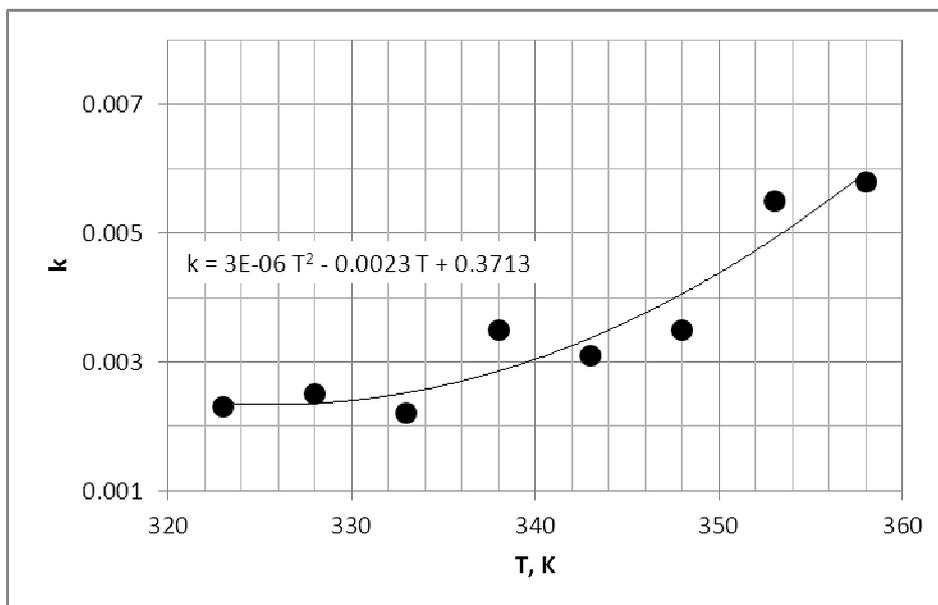
Pengaruh suhu pada konversi PFAD

Hasil eksperimen ditunjukkan pada Gambar 2 sampai dengan 6. Gambar 2 menunjukkan grafik data pengaruh suhu (T) dalam kisaran 50 sampai 85 °C, pada konversi PFAD (x) mulai saat waktu (t) nol sampai 150 menit.



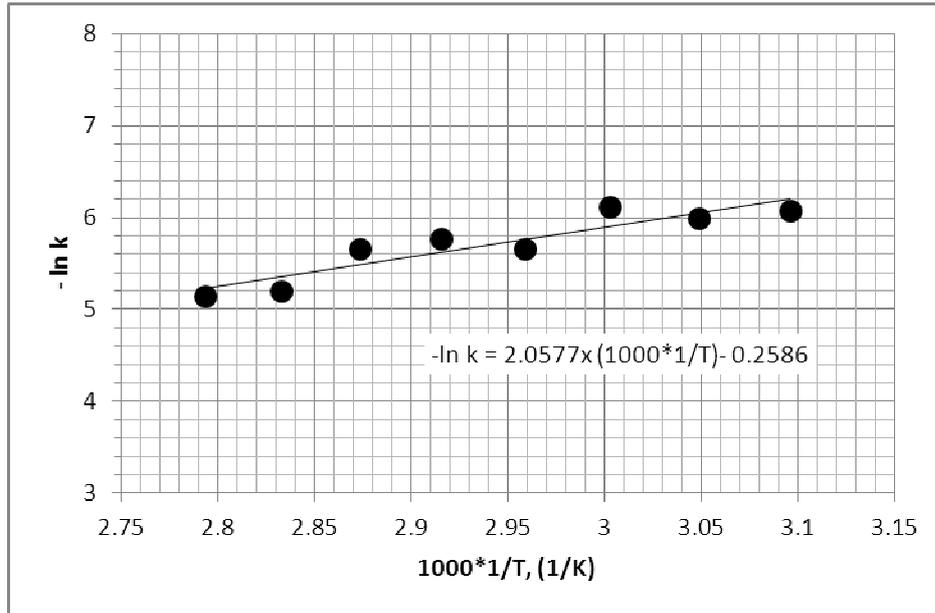
Gambar 2. Konversi PFAD versus waktu pada berbagai suhu pada rentang suhu 50 °C sampai 85 °C.

Dengan korelasi teoritis antara konstanta kecepatan reaksi (k) dengan waktu (t) yang ditunjukkan pada persamaan 7, nilai konstanta kecepatan reaksi k pada berbagai kondisi suhu proses dapat ditentukan. Pengaruh suhu (T) pada konstanta kecepatan reaksi (k) ditunjukkan pada Gambar 3.



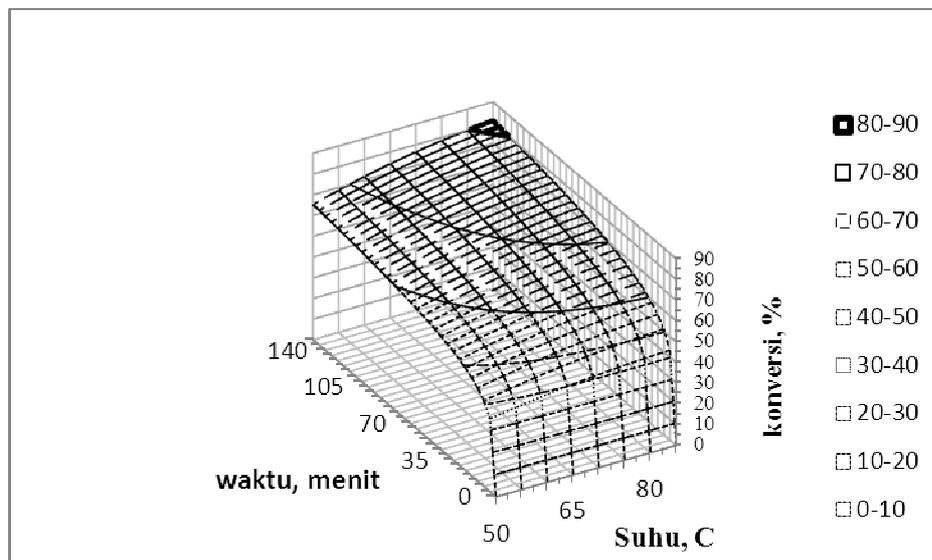
Gambar 3. Korelasi antara konstanta kecepatan reaksi (k) dengan suhu (T)

Korelasi antara konstante kecepatan reaksi (k) dengan suhu (T), direpresentasikan kembali sesuai persamaan 6 di Gambar 4, berupa korelasi linier $-\ln k = 2.0577(1000*1/T) + 0.2586$.

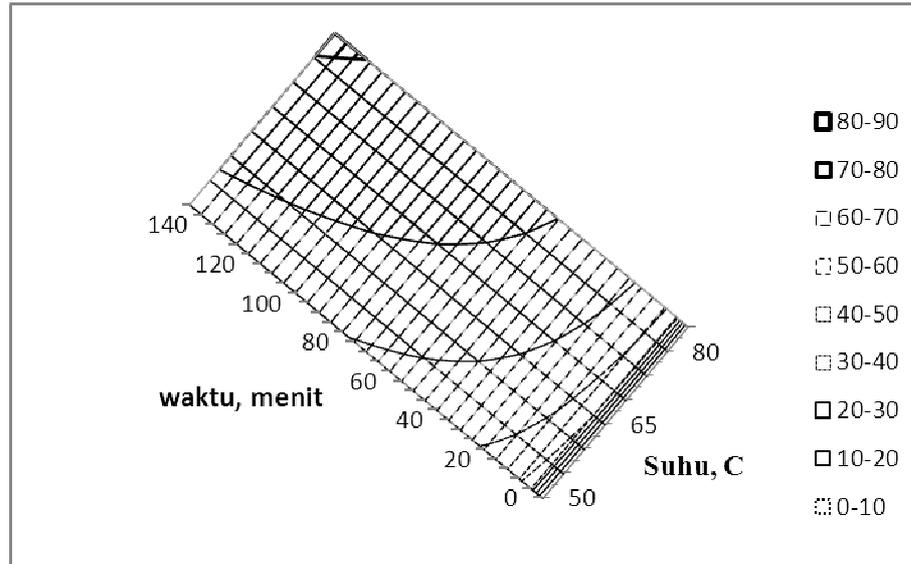


Gambar 4. Korelasi liner antara $-\ln k$ dengan $(1/T)$ yang diturunkan dari kaidah Archenius (persamaan 6).

Dengan korelasi empirik antara konstanta kecepatan reaksi (k) dengan suhu (T), dapat dilakukan visualisasi 3 dimensi hubungan antara konversi PFAD (x) dengan waktu pada berbagai kondisi suhu (T). Gambar 5 dan Gambar 6 menunjukkan visualisasi 3 dimensi dan 2 dimensi korelasi hubungan antara konversi PFAD dengan waktu pada berbagai penggunaan suhu, pada rentang $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai $85\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Gambar 5. Grafik 3 dimensi hubungan antara konversi PFAD dengan waktu pada berbagai suhu, pada rentang $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sampai $85\text{ }^{\circ}\text{C}$.

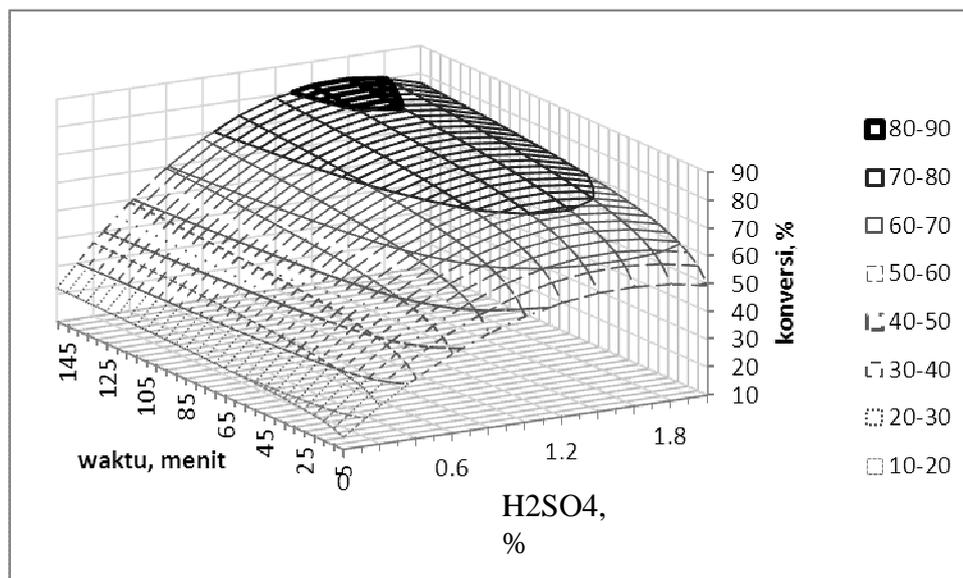


Gambar 6. Grafik 2 dimensi hubungan antara konversi PFAD dengan waktu pada berbagai suhu, pada rentang 50 °C sampai 85 °C.

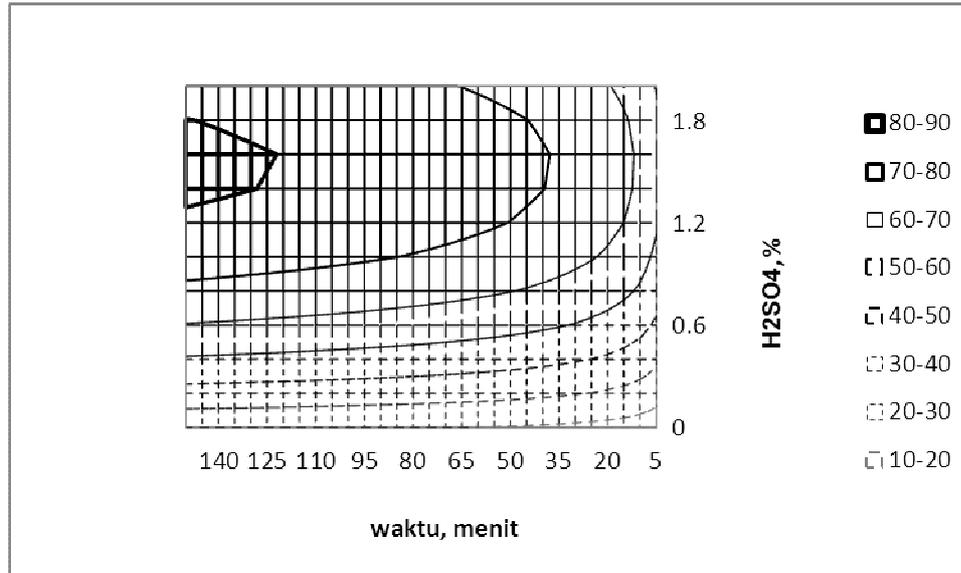
Seperti terlihat pada Gambar 5 dan Gambar 6, dengan waktu proses 90 menit, penggunaan suhu yang meningkat dari 50 °C ke 85 °C telah dapat meningkatkan konversi PFAD dari 60 % ke 90 %. Suhu 65 °C dan waktu 90 menit diambil sebagai kondisi proses batas terendah untuk memperoleh konversi PFAD yang cukup tinggi, sekitar 80%. Selanjutnya kondisi proses dengan suhu 65 °C ini digunakan sebagai kondisi parameter tetap pada eksperimen parameter katalisator H_2SO_4 .

Pengaruh katalisator pada konversi PFAD

Hasil eksperimen pengaruh penggunaan katalisator H_2SO_4 dalam kisaran 0 sampai 2 %, pada konversi PFAD (x) mulai saat waktu (t) nol sampai 150 menit ditunjukkan dengan grafik 3 dimensi pada Gambar 7 dan grafik 2 dimensi pada Gambar 8.



Gambar 7. Grafik 3 dimensi hubungan antara konversi PFAD dengan waktu pada berbagai kuantita katalisator H_2SO_4 , pada rentang 0 sampai 2 %.



Gambar 8. Grafik 2 dimensi hubungan antara konversi PFAD dengan waktu pada berbagai kuantita katalisator H₂SO₄, pada rentang 0 sampai 2 %.

Seperti terlihat pada Gambar 7 dan Gambar 8, dengan waktu proses 90 menit dan suhu 65 °C, penggunaan katalisator yang meningkat dari 0,5 % ke 2 % telah dapat meningkatkan konversi PFAD dari 40 % ke 90 %. Suhu 65 °C, waktu 90 menit dan katalisator H₂SO₄ 1,2 % diambil sebagai kondisi proses batas terendah untuk memperoleh konversi PFAD yang cukup tinggi, sekitar 90%.

Kesimpulan

Penggunaan suhu yang meningkat telah dapat meningkatkan konversi PFAD, tetapi penggunaan suhu diatas 70 °C akan meningkatkan jumlah metanol yang berubah fase dari cair menjadi gas. Penggunaan katalisator yang meningkat sampai 2% telah dapat meningkatkan konversi PFAD dari 40 % ke 90 %, namun penggunaan katalis diusahakan untuk tidak lebih dari 2%, mengingat katalisator tidak dipungut kembali dalam proses produksi biodiesel. Suhu 65 °C, waktu 90 menit dan katalisator H₂SO₄ 1,2 % diambil sebagai kondisi proses batas terendah untuk memperoleh konversi PFAD sekitar 90%.

Daftar Pustaka

- Berrios, M., Siles, J. and Martin, A., 2007, A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel* 86 (1) : 2383 – 2388.
- Garnica, E.A., Romero, Y.E.S., Montelongo, R.H., Sandoval, J.P.G. and Lara, C.A.A., 2014, Kinetic analysis for the esterification of high free fatty acid feedstocks with a structural identifiability approach, *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* 2014, 116, 0000–0000; DOI: 10.1002/ejlt.201400059
- Hanh, H.D., Dong, N.T., Okitsu, K., Nishimura, R. and Maeda, Y., 2009, Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition, *Renewable Energy* 34 (1):780–783
- Hassan, S.Z. and Vinjamur, M., 2013, Analysis of sensitivity of equilibrium constant to reaction conditions for esterification of fatty acids with alcohols, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 52 (1): 1205–1215
- Hassan, S.Z. and Vinjamur, M., 2014, Concentration-independent rate constant for biodiesel synthesis from homogeneous-catalytic esterification of free fatty acid, *Chemical Engineering Science* 107 (1): 290–301. doi:10.1016/j.ces.2013.12.022
- Kartina, S. and Suhaila, N., 2011, Conversion of Waste Cooking Oil (WCO) and Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) to Biodiesel , 3rd International Symposium & Exhibition in Sustainable Energy & Environment, 1-3 June 2011, Melaka, Malaysia
- Noijroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. and Jai-in, S., 2009, A comparative study of KOH/Al₂O₃ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy* 34(1):1145–1150; doi:10.1016/j.renene.2008.06.015



- Park, Y.M., Lee J.Y., Chung, S.H., Park, I.S., Lee, S.Y., Kim, D.K., Lee, J.S. and Lee ,K.Y., 2010, Esterification of used vegetable oils using the heterogeneous WO₃/ZrO₂catalyst for production of biodiesel, *Bioresource Technology* 101 (1) S59–S61.
- Rashid, U. and Anwar, F., 2008, Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil, *Fuel*, 87(1): 265-273.
- Rashid, U., Anwar, F., Jamil, A. and Bhatti, H.N., 2010, Jatropha Curcas seed oil as a viable source for biodiesel, *Pak. J. Bot.*, 42(1): 575-582.
- Supranto, 2010, Selection of the oil feedstock for Indonesia biodiesel production, Proceeding The 2nd AUN/SEED-Net Regional Conference on New/Renewable Energy, Faculty of Engineering, Burapha University, Thailand, January 21-22, 2010.
- Supranto, S., 2013, Palm Oil Transesterification Processing to Biodiesel Using a Combine of Ultrasonic and Chemical Catalyst, *Pertanika J. Sci. & Technol.* 21 (1): 557 – 570.
- Tesser, R., Casale, L., Verde, D., Serio, M.D. and, Santacesaria, E., 2009, Kinetics of free fatty acids esterification: Batch and loop reactor modeling, *Chemical Engineering Journal* 154 (1) : 25–33.
- http://www.bps.go.id/tab_sub/view.php?kat=1&tabel=1&daftar=1&id_subyek=54¬ab=8 ; Kamis 5 Februari 2015.





Lembar Tanya Jawab

Moderator : Yunus Tonapa Sarung (Politeknik Negeri Bandung)

Notulen : Sri Wahyu Murni (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)

1. Penanya : Cecilia Sendy (Teknik Kimia UPN "Veteran" Yogyakarta)

Pertanyaan : Apa efek samping penggunaan PFAD pada lingkungan?

Jawaban : Pada proses ini PFAD direaksikan dengan metanol menggunakan katalis asam sulfat. Hasilnya adalah FAME (*fatty acid methyl ester*), dan air serta sisa reaktan yaitu PFAD, metanol dan sisa katalis asam sulfat (H_2SO_4). PFAD yang tidak bereaksi akan direcycle. Yang dibuang ke lingkungan adalah air dan asam sulfat. Asam sulfat harus diolah di *waste water treatment*, yaitu dinetralkan menggunakan amoniak, menghasilkan ammonium sulfat ($(NH_4)_2SO_4$). Ammonium sulfat digunakan sebagai pupuk cair. Jadi pada proses ini selain dihasilkan biodiesel juga dihasilkan pupuk cair. Dengan demikian efek pada lingkungan diminimalkan.
2. Penanya : Hargono (Tenik Kimia Universitas Diponegoro Semarang)

Pertanyaan : Proses esterifikasi pembatasnya apa? Apakah kandungan asam lemak bebas (ALB)?

Jawaban : Kalau pembuatan biodiesel dari minyak dan metanol tidak boleh mengandung banyak ALB, karena proses transesterifikasi menggunakan katalis basa. Tetapi pada proses ini bahan bakunya adalah asam lemak bebas yang dalam hal ini disebut dengan PFAD yang merupakan produk samping pembuatan minyak goreng. Prosesnya adalah esterifikasi dengan katalis asam.
3. Penanya : Yunus Tonapa (Politeknik Negeri Bandung)

Pertanyaan : Padasuhu berapa dihasilkan PFAD?

Jawaban : Pada suhu diatas $200^{\circ}C$ minyak mengalami hidrolisis menjadi asam lemak bebas dan gliserol. Asam lemak bebas ini dinamakan *palm oil fatty acid distillate* (PFAD)

