



BAB II

SELEKSI DAN URAIAN PROSES

II.1 Macam – macam Proses

Biodiesel dapat dibentuk melalui dua reaksi yaitu :

1. Reaksi Esterifikasi
2. Reaksi Transesterifikasi

Reaksi esterifikasi bertujuan untuk mengkonversi asam lemak bebas menjadi metil ester dengan diikuti pelepasan air. Reaksi transesterifikasi bertujuan untuk mengkonversi trigliserida menjadi metil ester dan diikuti produk samping gliserol. Produk utama reaksi esterifikasi dan transesterifikasi adalah metil ester yang lebih dikenal sebagai bahan bakar dengan nama biodiesel baik sebagai campuran maupun murni (Joelianingsih, 2019).

II.1.1 Proses Esterifikasi

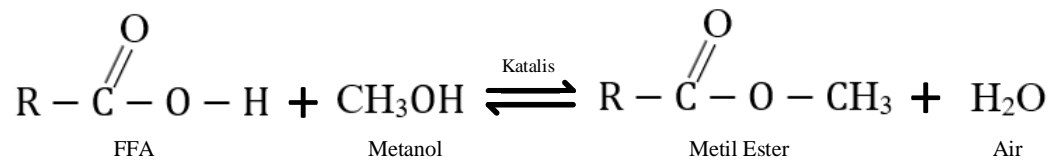
Proses pertama dalam memproduksi biodiesel adalah dengan reaksi esterifikasi; untuk mempercepat berlangsungnya reaksi perlu ditambahkan dengan katalis. Katalis – katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam seperti asam sulfat, atau resin penukar kation asam kuat (Joelianingsih, 2019).

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan asam lemak dengan alkohol untuk menghasilkan ester dan air. Esterifikasi biasa dilakukan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka asam ≥ 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi (Heryani, 2019).

Salah satu cara yang dapat dilakukan untuk menghilangkan asam lemak bebas adalah mereaksikan asam lemak bebas dengan alkohol menggunakan bantuan katalis asam seperti asam sulfat. Reaksi ini dikenal sebagai reaksi esterifikasi. Biodiesel dapat diproduksi dengan menggunakan metode esterifikasi yang mana asam lemak bebas direaksikan dengan alkohol menggunakan asam sebagai



katalisator untuk membentuk suatu ester. Reaksinya esterifikasi sebagai berikut (Sutterlin, 2018) :



Katalisator yang digunakan pada reaksi ini adalah asam, yang biasanya digunakan adalah asam sulfat. Persamaan reaksi esterifikasi diatas bersifat reversible dimana reaksi dapat berjalan ke kanan atau ke kiri, maka untuk mendapatkan reaksi berjalan ke sebelah kanan air harus dilepaskan atau diambil sehingga diperoleh ester.

Ada dua metode umum penggunaan proses esterifikasi :

1. Proses Esterifikasi Batch

Proses esterifikasi batch dapat dilakukan dengan kondisi temperatur 200 – 250 °C, karena merupakan reaksi kesetimbangan, maka air perlu dihilangkan terus - menerus untuk mendapatkan hasil ester yang tinggi.

Kelebihan dalam penggunaan esterifikasi batch :

- Desain reaktor lebih simpel karena membutuhkan peralatan yang tidak rumit sehingga tidak membutuhkan biaya lebih untuk peralatan tambahan
- Membutuhkan instrumentasi yang sedikit
- Pengendalian dapat dilakukan dengan maksimal dan dipantau dengan baik

Kekurangan dalam penggunaan reaktor jenis batch yaitu dapat dilakukan bagi industri dengan kapasitas produksi yang kecil, selain itu juga membutuhkan waktu yang relatif lebih lama dalam prosesnya.

2. Proses Esterifikasi Continuous

Esterifikasi *fatty acid* pada kelanjutannya oleh Henkel dilakukan pada tekanan 1000 kPa dan suhu 240 °C. Salah satu keuntungan dari proses ini adalah kelebihan metanol dapat dijaga dengan menurunkan perbandingan mol antara metanol : *fatty acid* pada 1,5 : 1 sedangkan pada Proses Batch pada perbandingan mol 3-4 : 1. Biodiesel yang didistilasi dan tidak memerlukan penyulingan lebih lanjut, kelebihan metanol dapat digunakan lagi.



Kelebihan esterifikasi continuous adalah :

- Esterifikasi dengan reaktor jenis batch dapat digunakan untuk kapasitas produksi yang lebih besar
- Pengendalian dilakukan secara otomatis dan konstan
- Reaktor jenis continuous membutuhkan peralatan pendukung yang cukup besar; namun mampu memberikan hasil produk yang lebih baik daripada dengan sistem batch. Reaktor continuous ini adalah reaktor yang banyak digunakan dalam industri minyak.
- Proses esterifikasi continuous lebih unggul karena mampu digunakan untuk proses dengan kapasitas yang besar. Selain itu, hasil yang didapatkan dengan menggunakan proses esterifikasi continuous lebih tinggi dan waktu tinggal jauh lebih singkat jika dibandingkan dengan proses esterifikasi batch.

(Shahidi, 2005)

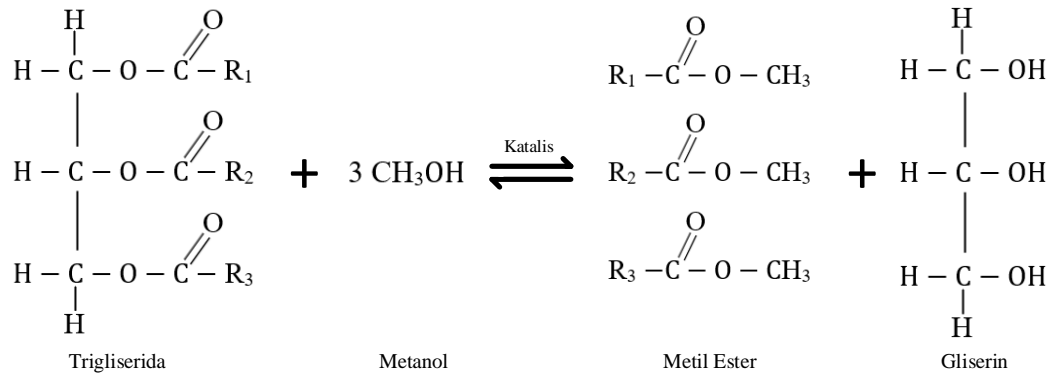
II.1.2 Proses Transesterifikasi

Transesterifikasi adalah proses transformasi kimia molekul trigliserida menjadi metil ester dengan produk ikutan gliserol. Minyak nabati atau lemak hewani yang terdiri dari trigliserida bereaksi dengan alkohol (metanol) membentuk senyawa alkil ester (atau untuk metanol menjadi metil ester). Laju reaksi dapat secara signifikan ditingkatkan dengan keberadaan katalis. Reaksi transesterifikasi adalah reaksi dapat balik (reversible), maka diperlukan alkohol berlebih untuk menggeser kesetimbangan reaksi ke sisi produk (Joelianingsih, 2019).

Transesterifikasi adalah tahap konversi dari trigliserida (minyak nabati) menjadi metil ester, melalui reaksi dengan alkohol, dan menghasilkan produk samping yaitu gliserol. Proses transesterifikasi biasanya ditunjukkan untuk membuat biodiesel dengan menggunakan bahan baku yang memiliki kadar FFA (*Free Fatty Acid*) rendah yaitu 2%. Tujuan dari proses transesterifikasi ini adalah untuk menurunkan viskositas atau kekentalan minyak sehingga mendekati viskositas dari solar (Heryani, 2019).



Pada reaksi transesterifikasi terjadi pemecahan senyawa trigliserida dan migrasi gugus alkil antara senyawa ester. Ester yang dihasilkan dari reaksi transesterifikasi ini disebut biodiesel. Reaksinya yaitu (Sutterlin, 2018) :



Transesterifikasi adalah suatu bentuk umum, lebih rinci jika metanol digunakan istilah reaksinya adalah Metanolisis. Metanol biasanya digunakan sebab lebih murah tetapi alkohol lainnya dapat juga digunakan.

Ada dua metode umum penggunaan Proses Transesterifikasi :

1. Proses Transesterifikasi Batch

Trigliserida menurut cara Batch dapat langsung ditransesterifikasi pada tekanan atmosfer dan suhu 60 – 70 °C, pada beberapa reaksi diperlukan pembebasan *Fatty Acid* dari minyak yang memiliki kadar FFA (*Free Fatty Acid*) yang tinggi dengan pemurnian (*Refining*) atau pre-esterifikasi sebelum Transesterifikasi. Perlakuan ini tidak diperlukan lagi jika reaksi dilakukan dibawah tekanan tinggi (9000kPa) dan suhu tinggi (240°C) pada kondisi ini Proses Esterifikasi dan Transesterifikasi secara bersamaan terjadi. Transesterifikasi dengan sistem batch hanya mampu digunakan untuk produksi skala kecil saja; namun dari segi kemudahan, transesterifikasi batch lebih mudah karena tidak membutuhkan peralatan dan instrumentasi yang banyak.

2. Proses Transesterifikasi Continuous.

Transesterifikasi Continuous sangat cocok untuk kebutuhan kapasitas besar dalam industri. Tergantung pada kualitas bahan baku, unit dapat dirancang untuk beroperasi pada tekanan tinggi dan suhu tinggi atau pada tekanan atmosfer dan suhu yang sedikit tinggi. Berdasarkan proses yang dilakukan oleh Henkel dimana reaksi berjalan pada tekanan 9000 kPa dan temperature 240°C



dengan menggunakan minyak mentah sebagai bahan baku. Proses transesterifikasi lebih dipilih karena proses pengendalian dapat dilakukan secara otomatis serta cocok untuk produksi skala besar. Reaksi esterifikasi dan transesterifikasi dapat dilangsungkan sendiri – sendiri maupun bergantian tergantung dari bahan baku. Jika bahan baku hanya asam lemak bebas, maka reaksi esterifikasi sebagai reaksi utama. Untuk bahanbaku degan kadar asam lemak bebas rendah kurang dari 0,5% maka reaksi transesterifikasi yang digunakan. Reaksi esterifikasi dilanjutkan dengan transesterifikasi, jika bahan baku mengandung asam lemak bebas dan trigliserida.

(Shahidi, 2005)

Bahan baku merupakan minyak nabati dengan kadar asam lemak bebas tinggi. Jika bahan baku mengandung fosfolipid dan resin, tentunya harus dihilangkan dulu dengan proses degumming. Proses selajutnya dengan proses esterifikasi dengan bantuan katalis asam sulfat. Trigliserida dikonversi menjadi metil ester dengan katalis basa seperti NaOH (Natrium Hidroksida). Metil ester sebgai produk biodiesel dipisahkan dengan dekantasi dan dilanjutkan dengan proses pencucian dengan air panas. Gliserol diperoleh sebagai hasil samping (Joelianingsih, 2019).

II.2 Pemilihan Proses

Berdasarkan Proses yang dilakukan oleh Henkel terhadap proses esterifikasi dan transesterifikasi pada pembuatan biodiesel, dapat dibuat perbandingan sebagai berikut :

Tabel II.1 Pemilihan Proses

Kriteria	Proses Esterifikasi	Proses Transesterifikasi
Skala Produksi	Pabrik/komersial	Pabrik/komersial
Temperatur Reaksi	240°C	240°C
Tekanan	1000 kPa	9000 kPa
Katalis	Asam (H_3PO_4)	Basa ($NaOCH_3$, NaOH,dll)
Konversi	90%	94-97 %



*Lanjutan Tabel II.1 Pemilihan Proses

Kriteria	Proses Esterifikasi	Proses Transesterifikasi
Bahan Baku	<ul style="list-style-type: none"> - Minyak (Trigliserida) - Steam (H₂O) - Metanol 	<ul style="list-style-type: none"> - Minyak (Trigliserida) - Metanol
Produk Samping	Air	Gliserin
Kelebihan	Proses lebih sederhana dengan tekanan 1000 kPa.	Konversi yang dihasilkan lebih tinggi dari proses esterifikasi. Hasil samping berupa gliserin memiliki nilai jual. Katalis yang digunakan adalah katalis basa sehingga mengurangi terjadinya korosi.
Kekurangan	Produk samping berupa air yang tidak bernilai ekonomis. Katalis asam seperti H ₃ PO ₄ bersifat korosif.	Tekanan yang digunakan cenderung sangat tinggi
Keterangan	Proses esterifikasi selain membentuk ester juga dapat menurunkan kadar FFA (Free Fatty Acid) pada bahan baku sehingga proses ini diperlukan pada pembuatan biodiesel	Proses Transesterifikasi bertujuan untuk membentuk biodiesel dengan lebih maksimal jika dilakukan setelah proses esterifikasi.

(Jackam, 2010)



Dari kedua macam proses yang telah dijelaskan, dapat dilakukan Analisa sebagai berikut :

Proses Esterifikasi sebenarnya lebih sederhana karena tekanan pada reaktornya (1000kPa) tetapi nilai konversi yang lebih rendah yaitu 90% dan produk samping air juga tidak memiliki nilai ekonomis. Penanganan bahan baku dan katalis yang lebih rumit dari fatty acid dan H₃PO₄ karena sifatnya yang korosif sehingga memerlukan peralatan yang anti korosi dan harganya relative lebih mahal.

Proses Transesterifikasi dalam pembuatannya memerlukan kondisi operasi yaitu tekanan tinggi yaitu 9000 kPa; hal ini kurang menguntungkan, tetapi dilihat dari segi nilai konversi yang tinggi yaitu 94-97% dan hasil samping yang memiliki daya jual serta penanganan bahan baku yang tidak memerlukan perlakuan khusus dari peralatannya cukup memakai carbon steel. Dari pertimbangan ini, maka untuk pendirian pabrik Biodiesel dipilih dengan menggunakan Proses Transesterifikasi.

Pemilihan proses didasarkan pada sifat bahan dari CPO Off-grade yaitu mengandung FFA yang tinggi. Oleh karena itu proses yang digunakan adalah proses esterifikasi-transesterifikasi. Tujuan dilakukan proses 2 tahap adalah, untuk proses esterifikasi bertujuan untuk membentuk senyawa ester dan menurunkan kadar Free Fatty Acid (FFA) CPO Off-grade, hal ini perlu dilakukan untuk memaksimal proses transesterifikasi karena jika FFA dari CPO Off-grade masih tinggi pada saat dilaksanakan proses transesterifikasi akan menghasilkan produk samping yaitu sabun yang akan mempengaruhi %yield biodiesel. Proses transesterifikasi bertujuan untuk membentuk Fatty Acid Metil Ester (FAME) / Biodiesel, yang mana proses transesterifikasi lebih maksimal dengan mendapatkan %yield biodiesel sebesar 94-97% (Jackam, 2010).



II.3 Uraian Proses

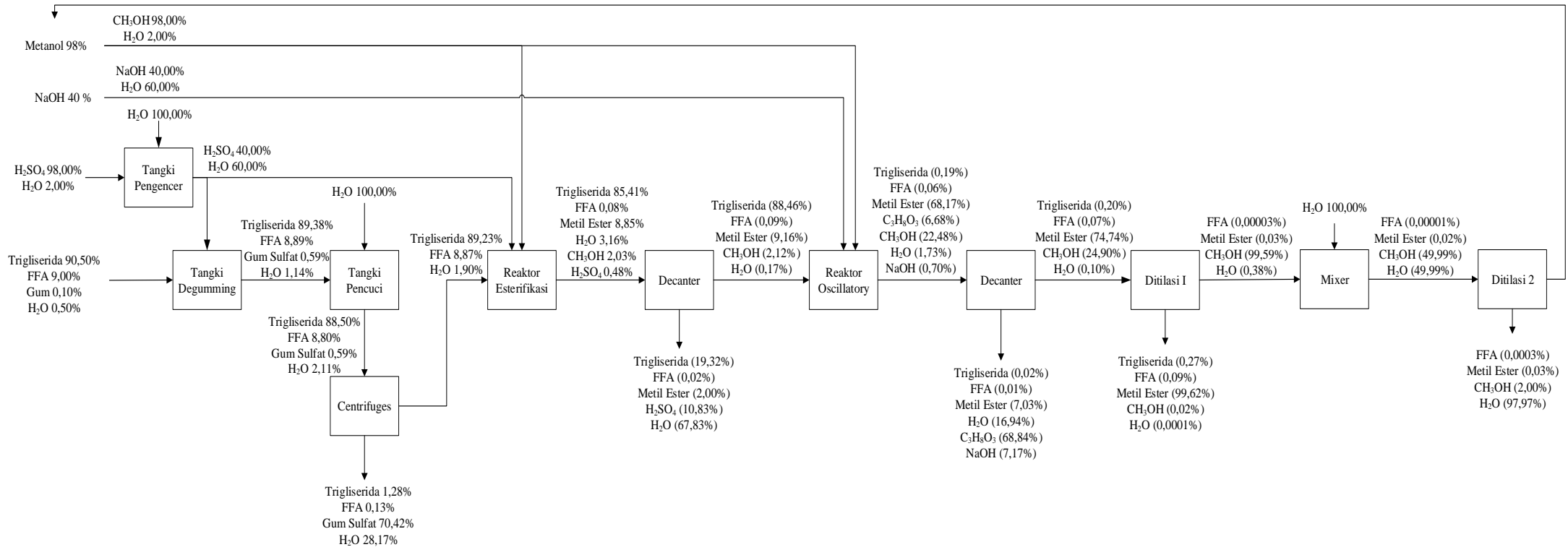
Proses pembuatan biodiesel menggunakan bahan baku CPO Off-grade dan methanol 98% fase liquid, dengan penambahan NaOH fase liquid sebagai katalis. Semua bahan dimasukkan kedalam Reaktor Oscillatory. Secara garis besar keseluruhan operasi produksi biodiesel menjadi 4 bagian, yaitu :

1. Persiapan Bahan baku
 - Pengkondisian bahan baku
 - Pre – treatment (Degumming Asam)
 - Pencucian
 - Pemisahan (Centrifugase)
2. Proses Esterifikasi
 - Esterifikasi
 - Pemisahan (Decanter)
3. Proses Transesterifikasi
 - Transesterifikasi
 - Pemisahan (Decanter)
4. Pemurnian Metil Ester dan Campurannya



Pra Rencana Pabrik
Pabrik Biodiesel dari *Crude Palm Oil Off-grade (CPO Off-grade)*
dan Metanol dengan Proses Esterifikasi – Transesterifikasi dengan
Kapasitas 120.000 Ton/Tahun

Diagram Alir :



Gambar II.1 Diagram alir proses pembuatan Biodiesel dari CPO Off-grade



Proses Pembuatan Biodiesel dari CPO Off-grade dengan Proses Esterifikasi - Transesterifikasi menggunakan Reaktor Oscillatory yaitu sebagai berikut :

1. Persiapan Bahan Baku

Bahan baku CPO Off-grade ditampung dalam tangki penampung CPO Off-grade (F-110) dipanaskan dengan bantuan steam hingga suhunya 65°C, untuk menjaga minyak dalam fase cair. Asam sulfat yang digunakan memiliki kadar 98% diencerkan terlebih dahulu hingga konsentrasinya 40% dalam tangki pengencer (M-130). Bahan baku CPO Off-grade yang memiliki kadar FFA (*Free Fatty Acid*) yang cukup tinggi yaitu 9% dilakukan (pre-treatment) terlebih dahulu. Diawali dengan penghilangan getah dan kotoran (Gum) menggunakan asam sulfat dengan kadar 40% dalam Tangki Degumming (M-160) yang dipanaskan hingga suhunya menjadi 85°C dan tekanan operasi 1 atm, yang mana asam sulfat selain berfungsi mengikat gum juga sebagai katalis. Gumpalan gum yang telah terbentuk dialirkan ke dalam tangki pencuci (M-180) yang berfungsi untuk mencuci gum beserta sulfat agar terpisahkan secara sempurna, dengan menggunakan air pada suhu 90°C. kemudian dialirkan ke Centrifuge (H-190) sehingga memisahkan antara gum dengan minyak. Gum Sulfat ditampung dalam tangki penampung (F-191) serta minyak tanpa gum masuk ke dalam Cooler (E-193). Cooler berfungsi untuk menurunkan suhu menjadi 60°C sebelum masuk ke reaktor esterifikasi. Minyak tanpa gum masuk ke dalam reaktor esterifikasi (R-210) yang berfungsi untuk membentuk senyawa ester dan menurunkan kadar FFA dalam minyak CPO Off-grade menggunakan tambahan larutan metanol dengan katalis H₂SO₄ 40% yang dipanaskan hingga suhunya menjadi 60°C dan tekanan 1 atm. Kemudian dipisahkan antara asam sulfat dan air dengan minyak pada decanter (H-220). Asam sulfat dan air dialirkan menuju pengolahan limbah sedangkan minyak masuk pada proses selanjutnya yaitu transesterifikasi.

2. Reaksi Transesterifikasi antara Trigliserida dan Metanol

Minyak yang bebas gum dan rendah asam lemak bebas selanjutnya direaksikan dengan metanol 98% di dalam reaktor Oscillatory (R-230). Kondisi operasi *Oscillatory Reaktor* pada suhu 60°C terjadi reaksi transesterifikasi antara



minyak dengan penambahan metanol 98% dan katalis NaOH 40%, sehingga terbentuk produk Methyl Ester (Biodiesel) dan produk samping. Selanjutnya produk Methyl ester, Gliserin (produk samping), air, maupun methanol dipisahkan menggunakan decanter (H-310) dan kolom destilasi (D-320).

3. Pemisahan Methyl Ester dan campurannya

Campuran produk Methyl Ester yang keluar dari reactor masuk ke dalam decanter (H-310) untuk dipisahkan dengan gliserinnya. Prinsip pemisahan dalam decanter menggunakan perbedaan densitas antara gliserin dan methyl ester. Gliserin akan keluar sebagai produk bawah yaitu hasil samping yang kemudian ditampung dalam tangki penampung (F-312). Sedangkan methyl ester yang masih mengandung air dan methanol dipisahkan dari methanol dan air menggunakan kolom distilasi 1 (D-320).

4. Methyl Ester yang keluar dari decanter mula-mula di panaskan terlebih dahulu menggunakan Heater 5 (E-314) hingga bersuhu 72°C. Kemudian masuk ke kolom distilasi 1 (D-320) untuk dilakukan pemisahan. Bahan yang memiliki titik didih lebih rendah akan menguap sebagai produk atas (methanol dan air). Sedangkan produk methyl ester (produk bawah) didinginkan terlebih dahulu menggunakan Heat Exchanger (E-330) hingga bersuhu kamar (31°C) dan selanjutnya masuk ke dalam tangki penampung produk methyl ester (F-332). Campuran methanol air kemudian di alirkan menuju mixer (M-340). Mixer bertujuan untuk menambahkan air agar mempermudah proses pemisahan metanol dengan air. Kemudian campuran metanol dan air dipanaskan terlebih dahulu oleh heater 6 (E-342) hingga bersuhu 82°C dan masuk ke kolom distilasi 2 (D-350) untuk dilakukan pemisahan. Bahan yang memiliki titik didih lebih rendah akan menguap sebagai produk atas (methanol). Sedangkan air (produk bawah) dialirkan menuju pengolahan limbah. Metanol yang telah murni dengan kadar 98% setelah dari distilasi 2 kemudian di recycle kembali masuk ke dalam tangki penampung methanol (F-150).