



Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Kedelai Menjadi Biodiesel dengan Katalis CaO

Setiarto Pratigto ^{a,1}, I. Istadi ^{a,2}

^a Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik Universitas Diponegoro, Jl. Prof. Soedarto, SH. Kampus UNDIP Tembalang, Semarang. Indonesia 50275

* Corresponding author: (1) setiartopratigto@students.undip.ac.id (2) istadi@che.undip.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.5.213-219>

Article Info

Article history:

Received: 5 August 2019

Revised: 27 August 2019

Accepted: 28 August 2019

Online: 30 September 2019

Keywords:

CaO catalyst; fluidized bed; CSTR; reaction rate law; soybean oil; transesterification

Abstract

Title: Kinetics of Transesterification Reaction of Soybean Oil into Biodiesel with CaO Catalyst

The use of biodiesel as an alternative fuel is expected to reduce dependence on fossil fuels. This study aims to examine the kinetics of the transesterification reaction of soybean oil with methanol using a heterogeneous CaO solid base catalyst to determine the corresponding reaction rate law equation. Testing the kinetics of the reaction to determine the corresponding reaction rate law equation was fitted in the transesterification reaction of soybean oil and methanol with a solid CaO catalyst. and reaction time (for taking product concentration data) of 180 minutes. The results of dependency analysis of the reaction rate to the reactants showed that methanol was adsorbed on the surface of the catalyst and triglycerides were not adsorbed on the surface of the catalyst, so that the possible reaction mechanism of the catalytic reaction follows the Eley-Rideal mechanism. Final equation of the reaction rate law ($-r_A$) model after synchronizing the equation to experimental kinetics reaction data is: $-r_A = (4,7901(0,7240C_AC_B - (CcC_D/248,2845)))/(0,7240C_B + (Cc/2,4342)+1)$. The final reaction rate law model can be used in reactor design (the relationship between the weight of the catalyst needed to achieve a certain triglyceride conversion and predicting the reactor volume required).

Abstrak

Kata Kunci:
katalis CaO; fluidized bed;
CSTR; kecepatan reaksi;
minyak kedelai;
transesterifikasi

Penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif diharapkan dapat mengurangi ketergantungan pada bahan bakar fosil. Penelitian ini bertujuan mengkaji kinetika reaksi transesterifikasi minyak kedelai dengan metanol menggunakan katalis basa padat heterogen CaO untuk menentukan persamaan kecepatan reaksi yang bersesuaian. Pengujian kinetika reaksi untuk menentukan persamaan kecepatan reaksi yang bersesuaian diuji pada reaksi transesterifikasi minyak kedelai dan metanol dengan katalis padat CaO meliputi analisis ketergantungan kecepatan reaksi terhadap perbandingan mol reaktan pada parameter proses suhu reaksi 60°C, berat katalis 3% (%b/v), dan waktu reaksi (untuk pengambilan data konsentrasi produk) 180 menit. Hasil analisis ketergantungan reaktan-reaktan menunjukkan bahwa metanol teradsorpsi di permukaan katalis dan trigliserida tidak teradsorpsi di permukaan katalis, sehingga mekanisme reaksi katalitik mungkin terjadi mengikuti mekanisme Eley-Rideal. Bentuk persamaan kecepatan akhir laju reaksi ($-r_A$) setelah sinkronisasi model persamaan dengan data-data eksperimen kinetika reaksi adalah: $-r_A = (4,7901(0,7240C_AC_B - (CcC_D/248,2845)))/(0,7240C_B + (Cc/2,4342)+1)$. Persamaan

akhir kecepatan reaksi tersebut dapat digunakan dalam perancangan reaktor (hubungan antara berat katalis yang diperlukan untuk mencapai konversi trigliserida tertentu dan memprediksi volume reaktor).

1. Pendahuluan

Biodiesel adalah senyawa ester asam lemak yang dihasilkan dari proses transesterifikasi minyak (trigliserida) maupun esterifikasi asam lemak yang berasal dari minyak nabati atau hewani dengan alkohol rantai pendek. Kandungan asam lemak bebas atau *free fatty acid* (FFA) bahan baku merupakan salah satu faktor penentu jenis proses pembuatan biodiesel. Minyak murni (*refined vegetable oil*) pada umumnya, memiliki kadar FFA rendah (< 2%) sehingga dapat langsung diproses dengan metode transesterifikasi. Jika kadar FFA minyak tersebut masih tinggi (>2%), sebelumnya perlu dilakukan proses esterifikasi. Berdasarkan kondisi tersebut, proses produksi biodiesel perlu dilakukan analisis kadar FFA terlebih dahulu. Bahan baku dalam pembuatan biodiesel misalnya minyak goreng bekas [1], minyak jarak [2], minyak kacang tanah [3], minyak sawit [4], minyak kelapa, minyak kedelai [5, 6, 7], minyak biji kapuk, minyak biji karet, minyak kemiri sunan, minyak *rapeseed* [8], dan minyak bunga matahari [9]. Pada penelitian ini digunakan minyak kedelai murni (*refined soybean oil*) karena kajian ini hanya berfokus pada kinetika reaksi transesterifikasi, namun bukan pada pengembangan prosesnya.

Penggunaan katalis homogen memiliki kekurangan sebab katalis terlarut sempurna dalam gliserol dan larut sebagian dalam biodiesel sehingga sulit dipisahkan pada proses pemurnian produk. Katalis heterogen lebih mudah dalam pemisahan dan pemurnian produk biodiesel yang dapat mengurangi biaya produksi biodiesel, dapat digunakan kembali, *eco-friendly*, dan ramah lingkungan [10]. Kalsium oksida (CaO) banyak digunakan untuk reaksi transesterifikasi, karena memiliki kekuatan basa yang relatif tinggi, ramah lingkungan, kelarutan yang rendah dalam metanol, dan dapat disintesis dari sumber yang murah seperti batu kapur, kalsium hidroksida, batu gamping, dan yang lainnya yang mengandung kalsium karbonat (CaCO₃; mineral kalsit) [11, 12]. Katalis CaO dapat digunakan pada reaksi transesterifikasi karena sifat basa yang kuat [13, 14]. Katalis CaO dapat dihasilkan dari dekomposisi CaCO₃ pada suhu yang tinggi [14]. Peneliti-peneliti sebelumnya tentang penggunaan CaO sebagai katalis pada proses produksi biodiesel belum memfokuskan kajiannya pada kinetika untuk memperoleh persamaan kecepatan reaksi heterogen yang memperhatikan fenomena-fenomena adsorpsi-desorpsi reaktan dan/atau produk, namun kebanyakan masih bersifat global atau terlalu sederhana. Pendekatan kinetika penelitian ini berbeda dengan peneliti sebelumnya yang kebanyakan merumuskan kinetika kecepatan reaksi berdasarkan hasil pengamatan eksperimen secara empiris menggunakan asumsi model kinetika reaksi katalisis yang terlalu sederhana (misalnya: *simple* dan *Power Law*) [15, 16, 17, 18, 19].

Penelitian-penelitian tersebut tidak mengkaji prediksi mekanisme reaksi yang terjadi.

Penelitian ini mengkaji kinetika reaksi transesterifikasi (penentuan persamaan hukum kecepatan reaksi) minyak kedelai dengan metanol menggunakan katalis kalsium oksida dengan memperhatikan parameter-parameter suhu reaksi, rasio mol reaktan, waktu reaksi, dan konsentrasi katalis terhadap konversi trigliserida. Hasil analisis ketergantungan kecenderungan kecepatan reaksi terhadap masing-masing perbandingan reaktan akan menentukan mekanisme reaksi katalisis (adsorpsi, desorpsi, reaksi permukaan) yang sesuai sehingga dapat menentukan model bentuk persamaan kecepatan reaksi transesterifikasi. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mengkaji kinetika reaksi transesterifikasi minyak kedelai menjadi biodiesel menggunakan katalis padat CaO untuk mendapatkan model persamaan kecepatan reaksi heterogen. Kajian kinetika penelitian ini meliputi: prediksi mekanisme yang sesuai dengan data eksperimen melalui analisis ketergantungan perubahan laju reaksi terhadap perubahan masing-masing reaktan dan perumusan persamaan akhir laju reaksi. Persamaan laju reaksi yang dihasilkan dapat dipakai pada desain perancangan reaktor.

2. Metodologi

2.1. Bahan

Bahan-bahan penelitian yang digunakan dalam penelitian ini adalah minyak kedelai 100%, CaCO₃ (Merck, 99%), dan Metanol (99,9%, Merck).

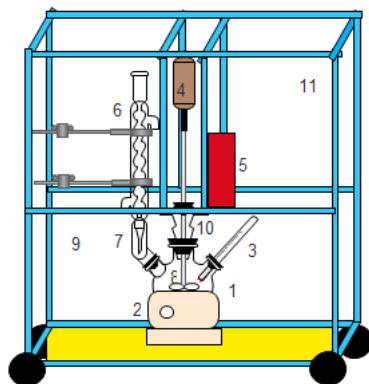
2.2. Pembuatan dan Karakterisasi Katalis CaO

Proses pembuatan katalis CaO mengikuti metode yang dilakukan oleh Kouzu dkk. [5] dengan cara kalsinasi padatan CaCO₃ dalam furnace pada suhu 800°C selama 2 jam. Setelah dikalsinasi selama 2 jam, padatan CaO dibiarkan mencapai suhu kamar 27°C dan dimasukkan ke dalam desikator untuk mencegah terjadinya kontak antara permukaan katalis dengan uap air di dalam ruangan, yang mengakibatkan menurunnya kekuatan basa katalis. Luas permukaan katalis, volume pori total, dan ukuran pori dianalisis dengan metode Barrett, Joyner, Halenda (BJH) menggunakan peralatan Quantachrome NOVA tipe 1200e, struktur kristal dan kristalinitas menggunakan metode X-ray Diffraction (XRD) (Shimadzu), dan morfologi permukaan katalis dianalisis menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM) (JEOL).

2.3. Pengujian Katalis untuk Reaksi Transesterifikasi dengan Katalis CaO

Gambar 1 menunjukkan rangkaian alat reaksi transesterifikasi untuk pengujian katalis dalam reaktor

fluidized CSTR, yang terdiri dari labu leher tiga (1), yang dilengkapi dengan pengaduk (8), kondenser refluks (6), elbow (7), adapter (10) dan termometer (3). Pengaduk digerakkan oleh motor penggerak (4) dengan pengatur motor controller (5). Rangkaian diletakkan pada pemanas mantel (M-Top Heating Mantle MS-E) (2) yang berada di atas rangka portable (11) yang dilengkapi dengan statif dan klem (9). Selang air pendingin menghubungkan ujung bawah dan atas kondenser refluks.



Gambar 1. Rangkaian alat reaksi transesterifikasi: (1) labu leher tiga, (2) heating mantle, (3) termometer, (4) motor penggerak, (5) motor controller, (6) condenser reflux, (7) elbow, (8) pengaduk, (9) statif dan klem, (10) adapter, dan (11) rangka portable.

Minyak kedelai, metanol, dan katalis CaO dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Perbandingan mol umpan trigliserida (A) terhadap metanol (B) bervariasi sesuai variabel penelitian pada analisis ketergantungan terhadap reaktan. Larutan dipanaskan sampai suhu stabil pada 60°C (di bawah titik didih metanol 64,7°C) dan diaduk selama 3 jam. Produk didinginkan dan dipisahkan pada corong pemisah, didiamkan semalam hingga terbentuk 3-4 lapisan, yaitu: lapisan atas metanol sisa, lapisan tengah metil ester, dan lapisan bawah sisa minyak kedelai, gliserol, dan katalis. Produk metil ester dianalisis menggunakan GC-MS. Hasil reaksi transesterifikasi berupa konsentrasi *fatty acid methyl ester* (FAME) diuji dengan kromatografi gas-spektrometri massa (GC-MS) merek Shimadzu.

2.4. Pengujian Kinetika Reaksi untuk Memperoleh Model Persamaan Kecepatan Reaksi

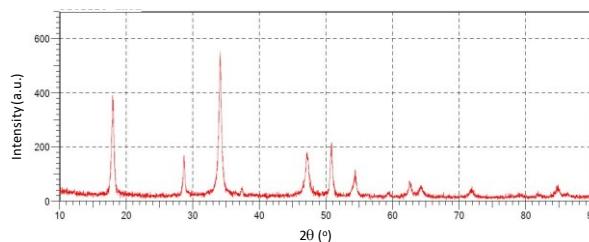
Kajian kinetika reaksi meliputi: (1). analisis ketergantungan perubahan laju reaksi terhadap perubahan perbandingan masing-masing reaktan; (2) prediksi mekanisme reaksi yang sesuai dengan data eksperimen; dan (3). perumusan persamaan akhir kecepatan reaksi. Dari analisis ketergantungan kecepatan reaksi ($-r_A$) terhadap konsentrasi reaktan diperoleh prediksi model kecepatan reaksi. Model persamaan kecepatan reaksi ini kemudian dilakukan *curve fitting* terhadap data-data eksperimen (hubungan antara variasi konsentrasi dengan kecepatan reaksi) menggunakan aplikasi Polymath (dipilih berdasarkan koefisien determinasi R^2 yang paling besar), sehingga didapatkan besarnya parameter-parameter model. Model persamaan kecepatan reaksi akhir yang dihasilkan dapat dipakai pada desain perancangan reaktor. Dalam tahapan

ini, hubungan antara berat katalis yang dibutuhkan oleh reaksi dan konversi trigliserida menjadi biodiesel dapat diketahui sehingga jumlah kebutuhan katalis untuk mencapai tingkat konversi tertentu dapat diprediksi. Lebih jauh lagi, perhitungan volume reaktor yang dibutuhkan untuk mencapai konversi reaksi tersebut dapat dilakukan.

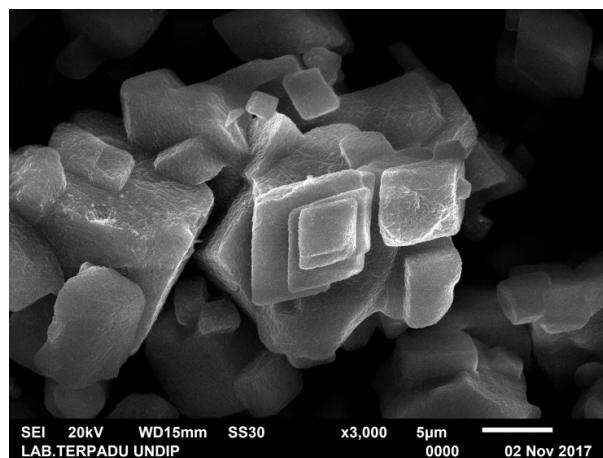
3. Hasil dan Pembahasan

3.1. Karakterisasi Katalis

Katalis CaO yang digunakan pada transesterifikasi minyak kedelai menjadi biodiesel bersifat basa kuat dan mempunyai kristalinitas yang baik jika dikalsinasi pada suhu 800°C dengan struktur dominan adalah CaO disamping masih ada struktur lainnya (CaCO_3) dan $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (berdasarkan hasil karakterisasi XRD pada Gambar 2) [20, 21]. Katalis CaO ini juga mempunyai mempunyai morfologi permukaan yang seragam berdasarkan pada hasil pengujian SEM (Gambar 3). Katalis CaO ini mempunyai luas permukaan 37,983 m^2/g , volume pori 0,141 cm^3/g , dan radius pori 19,084 Å berdasarkan pengujian menggunakan metode BJH. Logam oksida dengan luas permukaan 37,983 m^2/g dapat menjamin bahwa reaksi transesterifikasi dapat berjalan dengan baik di permukaan katalis dan di dalam pori katalis.



Gambar 2. Struktur kristal katalis CaO dengan X-ray Diffraction

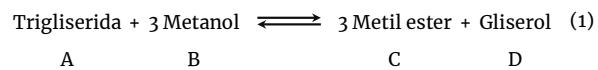


Gambar 3. Morfologi permukaan katalis CaO dengan SEM

3.2. Analisis Ketergantungan Kecepatan Reaksi terhadap Reaktan pada Pengujian Transesterifikasi

Pengujian katalis dalam rangka kajian kinetika reaksi transesterifikasi dilakukan pada reaktor batch, sedangkan konsentrasi produk dipantau pada saat reaksi dianggap

sudah mencapai keadaan tunak (*steady state*) pada kondisi perbandingan umpan yang berbeda-beda. Reaktan minyak kedelai (trigliserida) dan metanol bereaksi melewati katalis padat CaO menghasilkan biodiesel (metil ester) dan gliserol menurut persamaan reaksi berikut:



Kondisi pada pengujian reaktor batch dengan katalis 3% CaO yang digunakan pada penelitian ini adalah suhu reaksi 60°C dan waktu reaksi 180 menit. Tabel 1 menunjukkan bahwa pada run nomor 4, 5, 6 dan 7, konsentrasi metanol (C_B) menurun dan kecepatan reaksi ($-r_A$) juga menurun. Begitu juga pada run nomor 1, 2 dan 3, konsentrasi metanol (C_B) menurun, sedangkan kecepatan reaksi ($-r_A$) juga menurun. Penurunan kecepatan reaksi ($-r_A$) diakibatkan oleh menurunnya konsentrasi metanol (C_B) ini menunjukkan bahwa metanol teradsorpsi pada permukaan katalis pada saat reaksi berlangsung (berdasarkan pernyataan Fogler [22]).

Tabel 1. Data ketergantungan kecepatan reaksi ($-r_A$) terhadap konsentrasi reaktan metanol (C_B) pada konsentrasi trigliserida (C_A) relatif konstan

| Run | Rasio molar | | C_A | C_B | C_C | C_D | $-r_A \text{ exp, } \left(\frac{\text{mol}}{\text{gcats}} \right)$ |
|-----|-------------|----|----------------------|-----------------|-------------------|------------------|---------------------------------------------------------------------|
| | A | B | Trigliserida (mol/L) | Metanol (mol/L) | Biodiesel (mol/L) | Gliserol (mol/L) | |
| 1 | 1 | 20 | 1,70 | 34,06 | 1,59 | 6,19 | $9,85 \times 10^{-6}$ |
| 2 | 1 | 15 | 1,91 | 28,68 | 1,72 | 5,59 | $9,48 \times 10^{-6}$ |
| 3 | 1 | 10 | 2,20 | 21,95 | 1,97 | 4,51 | $9,46 \times 10^{-6}$ |
| 4 | 1 | 8 | 2,32 | 18,59 | 2,08 | 4,13 | $9,44 \times 10^{-6}$ |
| 5 | 1 | 6 | 2,48 | 14,87 | 2,20 | 3,64 | $9,39 \times 10^{-6}$ |
| 6 | 1 | 3 | 2,74 | 8,23 | 2,42 | 2,33 | $9,31 \times 10^{-6}$ |
| 7 | 1 | 2 | 2,85 | 5,69 | 2,48 | 2,28 | $9,22 \times 10^{-6}$ |

Evaluasi yang sama dilakukan untuk mengetahui kecenderungan hasil yang diperoleh pada berbagai variasi konsentrasi trigliserida pada konsentrasi metanol yang relatif konstan. Dengan asumsi bahwa ukuran partikel katalis dalam menentukan kecepatan reaksi dikendalikan oleh reaksi permukaan, bukan adsorpsi dan desorpsi. Sehingga ukuran partikel sekecil mungkin tidak mempengaruhi hasil tersebut dalam hal ini adsorpsi dan desorpsi diabaikan. Pada Tabel 2 run nomor 1 sampai 7, konsentrasi trigliserida (C_A) meningkat tidak signifikan, sedangkan konsentrasi metanol (C_B) relatif konstan namun kecepatan reaksi semakin menurun. Kecenderungan ini menunjukkan bahwa trigliserida tidak teradsorpsi pada permukaan katalis pernyataan oleh Fogler[22].

Tabel 2. Data ketergantungan kecepatan reaksi ($-r_A$) terhadap konsentrasi reaktan trigliserida (C_A) pada konsentrasi metanol (C_B) relatif konstan

| Run | Rasio molar | C_A | C_B | C_C | C_D | $-r_A \text{ exp, } \left(\frac{\text{mol}}{\text{gcats}} \right)$ |
|-----|-------------|-------|----------------------|-----------------|-------------------|---------------------------------------------------------------------|
| | A | B | Trigliserida (mol/L) | Metanol (mol/L) | Biodiesel (mol/L) | Gliserol (mol/L) |
| 1 | 0,3 | 6 | 0,20 | 4,09 | 0,53 | $3,26 \times 10^{-6}$ |
| 2 | 0,4 | 6 | 0,29 | 4,31 | 0,52 | $2,90 \times 10^{-6}$ |
| 3 | 0,6 | 6 | 0,44 | 4,40 | 0,59 | $2,83 \times 10^{-6}$ |
| 4 | 0,75 | 6 | 0,57 | 4,53 | 0,60 | $2,71 \times 10^{-6}$ |
| 5 | 1 | 6 | 0,80 | 4,83 | 0,60 | $2,56 \times 10^{-6}$ |
| 6 | 2 | 6 | 1,61 | 4,84 | 0,58 | $2,25 \times 10^{-6}$ |
| 7 | 3 | 6 | 2,44 | 4,90 | 0,60 | $2,22 \times 10^{-6}$ |

Hasil analisis dari kedua tabel menyatakan bahwa metanol teradsorpsi di permukaan katalis dan trigliserida tidak teradsorpsi di permukaan katalis, menunjukkan bahwa mekanisme reaksi katalitik yang terjadi adalah mekanisme Eley-Rideal di mana salah satu reaktan teradsorpsi pada permukaan katalis. Oleh karena itu, reaksi yang mungkin terjadi adalah metanol (B) teradsorpsi pada permukaan katalis bereaksi dengan trigliserida (A) pada fase cairnya menghasilkan metil ester (C) dan gliserol (D).

Mekanisme reaksi permukaan yang mungkin terjadi adalah:

- ✓ A fase cair + B teradsorpsi \rightleftharpoons C teradsorpsi + D fase cair (tipe 1)
- ✓ A fase cair + B teradsorpsi \rightleftharpoons C fase cair + D teradsorpsi (tipe 2)

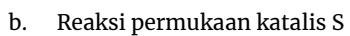
Model kinetika reaksi katalitiknya dapat disusun sebagai berikut:



- Adsorpsi B pada permukaan katalis S

Kecepatan adsorpsi B:

$$-r_A = \frac{k_B \left(C_B - \frac{C_C C_D}{K_B K_C K_S C_A} \right)}{\frac{C_C C_D}{K_C K_S C_A} + \frac{C_C}{K_C} + 1} \quad (1)$$



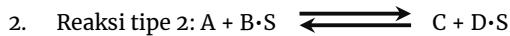
Kecepatan reaksi permukaan:

$$-r_A = \frac{k_S \left(K_B C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_C K_S} \right)}{K_B C_B + \frac{C_C}{K_C} + 1} \quad (2)$$

c. Desorpsi C pada permukaan katalis S

Kecepatan desorpsi C:

$$-r_A = \frac{k_C \left(\frac{K_B K_S C_A C_B}{C_D} - \frac{C_C}{K_C} \right)}{K_B C_B + \frac{K_B K_S C_A C_B}{C_D} + 1} \quad (3)$$



a. Adsorpsi B pada permukaan katalis S

Kecepatan adsorpsi B:

$$-r_A = \frac{k_B \left(C_B - \frac{C_C C_D}{K_D K_S C_A} \right)}{\frac{C_C C_D}{K_D K_S C_A} + \frac{C_D}{K_D} + 1} \quad (4)$$

b. Reaksi permukaan katalis S

Kecepatan reaksi permukaan:

$$-r_A = \frac{k_S \left(K_B C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_D K_S} \right)}{K_B C_B + \frac{C_D}{K_D} + 1} \quad (5)$$

c. Desorpsi C pada permukaan katalis S

Kecepatan desorpsi C:

$$-r_A = \frac{k_D \left(\frac{K_B K_S C_A C_B}{C_C} - \frac{C_D}{K_D} \right)}{K_B C_B + \frac{K_B K_S C_A C_B}{C_C} + 1} \quad (6)$$

Analisis kesesuaian antara *fitting model* kecepatan reaksi ke data eksperimen untuk menentukan parameter-parameter model kecepatan reaksi adalah: (1) *dependent variable*: $-r_A$, (2) *independent variable*: C_A , C_B , C_C , C_D , dan (3) *parameter-parameter model*: k_B , k_S , k_C , k_D , K_B , K_S , K_C , K_D , di mana $-r_A$ adalah kecepatan reaksi (mol/gcat.s), secara berurutan C_A , C_B , C_C , C_D adalah konsentrasi reaktan trigliserida (mol/L), konsentrasi reaktan metanol (mol/gcat), konsentrasi produk biodiesel (mol/L), konsentrasi produk gliserol (mol/L), sedangkan k_B , k_S , k_C , k_D secara berurutan adalah konstanta kecepatan adsorpsi B (s^{-1}), konstanta kecepatan adsorpsi S (s^{-1}), konstanta kecepatan adsorpsi C (s^{-1}), konstanta kecepatan adsorpsi D (s^{-1}). Sementara itu, K_B , K_S , K_C , dan K_D secara berurutan adalah konstanta kesetimbangan desorpsi B, konstanta kesetimbangan desorpsi S, konstanta kesetimbangan desorpsi C, dan konstanta kesetimbangan desorpsi D. Dari hasil *Curve fitting* menggunakan aplikasi Polymath, diperoleh nilai $k_S = 4,7901$; $K_B = 0,7240$; $K_S = 101,9984$; dan $K_C = 2,4342$, dengan nilai terdekat $R^2 = 0,8835$. Hasil dari curve fitting model persamaan kecepatan reaksi ($-r_A$) pada data-data eksperimen diperoleh model persamaan kecepatan reaksi yang sesuai dengan Persamaan (2) adalah:

$$-r_A = \frac{4,7901 \left(0,7240 C_A C_B - \frac{C_C C_D}{(248,2845)} \right)}{0,7240 C_B + \frac{C_C}{2,4342} + 1} \quad (7)$$

dengan nilai koefisien determinasi R^2 sebesar 0,8835 untuk katalis CaO 3% pada reaksi transesterifikasi trigliserida dan metanol menghasilkan biodiesel pada reaktor batch. Persamaan kecepatan reaksi yang

dihasilkan tersebut Persamaan (7) dapat digunakan untuk perhitungan berat katalis yang dibutuhkan pada desain reaktor skala industri yang beroperasi sebagaimana reaktor *fluidized CSTR* saat keadaan *steady*. Implementasi dari hasil model persamaan kecepatan reaksi ($-r_A$) dapat digunakan pada perhitungan desain reaktor terutama hubungan antara berat katalis yang dibutuhkan dengan laju alir umpan dan target konversi yang ingin dicapai, sesuai dengan neraca massa sebagai berikut:

$$\text{In} - \text{Out} + \text{Generation} = \text{Accumulation} \quad (8)$$

$$F_{A0} - F_A + (-r_A) \cdot W = 0 \quad (\text{Steady}) \quad (9)$$

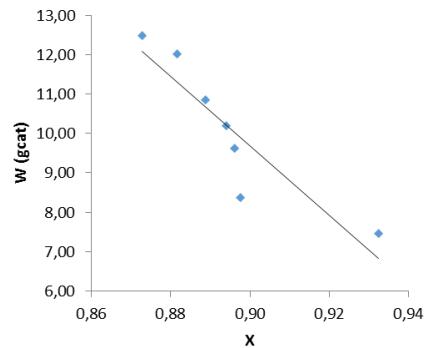
$$W = \frac{F_{A0} - F_A}{-r_A} \quad (10)$$

$$W = \frac{F_{A0} \cdot X}{-r_A} \quad (11)$$

Dari persamaan (11) diperoleh hubungan berat katalis (W) sebagai fungsi dari konversi trigliserida (X) dengan menggunakan data Tabel 1, yang ditunjukkan pada Tabel 3 dan Gambar 2.

Tabel 3. Hubungan antara konversi trigliserida menjadi biodiesel (X) sebagai fungsi berat katalis (W)

| Trigliserida A | Rasio molar Metanol B | F_{A0} (mol trigliserida/s) | $-r_A \exp \left(\frac{\text{mol}}{\text{gcat.s}} \right)$ | X | W (gcat) |
|----------------|-----------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------------|------|----------|
| 1 | 20 | $7,88 \times 10^{-5}$ | $9,85 \times 10^{-6}$ | 0,93 | 7,46 |
| 1 | 15 | $8,85 \times 10^{-5}$ | $9,48 \times 10^{-6}$ | 0,90 | 8,38 |
| 1 | 10 | $1,02 \times 10^{-4}$ | $9,46 \times 10^{-6}$ | 0,90 | 9,62 |
| 1 | 8 | $1,08 \times 10^{-4}$ | $9,44 \times 10^{-6}$ | 0,89 | 10,19 |
| 1 | 6 | $1,15 \times 10^{-4}$ | $9,39 \times 10^{-6}$ | 0,89 | 10,86 |
| 1 | 3 | $1,27 \times 10^{-4}$ | $9,31 \times 10^{-6}$ | 0,88 | 12,02 |
| 1 | 2 | $1,32 \times 10^{-4}$ | $9,22 \times 10^{-6}$ | 0,87 | 12,48 |



Gambar 2. Hubungan antara konversi trigliserida (X) dan berat katalis (W) yang dibutuhkan pada reaktor yang beroperasi sebagaimana *fluidized CSTR*.

Sebagai contoh pada desain reaktor, jika diambil asumsi *bulk density* dalam reaktor *fluidized CSTR* adalah 0,5 g/mL, maka perhitungan volume reaktor yang dibutuhkan jika berat katalis (W) 7,46 g untuk memperoleh konversi 93% adalah 14,92 mL. Lebih lengkap perhitungan berat katalis dan volume reaktor yang diperlukan ditunjukkan pada Tabel 4. Cara perhitungan desain reaktor ini dapat juga diterapkan pada skala yang lebih besar untuk menghitung kebutuhan katalis pada volume reaktor tertentu untuk mencapai konversi tertentu.

Tabel 4. Prediksi berat katalis dan volume reaktor operasi fluidized CSTR untuk berbagai variasi kebutuhan katalis.

| Rasio molar Trigliserida A | Metanol B | -r _A exp (mol/gcat.s) | X | W (gcat) | V reaktor (mL) |
|----------------------------------|--------------|-------------------------------------|------|-------------|-------------------|
| 1 | 20 | 9,85 x 10 ⁻⁶ | 0,93 | 7,46 | 14,92 |
| 1 | 15 | 9,48 x 10 ⁻⁶ | 0,90 | 8,38 | 16,76 |
| 1 | 10 | 9,46 x 10 ⁻⁶ | 0,90 | 9,62 | 19,24 |
| 1 | 8 | 9,44 x 10 ⁻⁶ | 0,89 | 10,19 | 20,38 |
| 1 | 6 | 9,39 x 10 ⁻⁶ | 0,89 | 10,86 | 21,72 |
| 1 | 3 | 9,31 x 10 ⁻⁶ | 0,88 | 12,02 | 24,04 |
| 1 | 2 | 9,22 x 10 ⁻⁶ | 0,87 | 12,48 | 24,96 |

4. Kesimpulan

Pada penelitian ini, mekanisme reaksi yang paling mungkin terjadi pada reaksi transesterifikasi trigliserida dan metanol menjadi biodiesel menggunakan katalis CaO adalah mekanisme *Eley Rideal*, di mana metanol teradsorpsi di permukaan katalis CaO yang bereaksi dengan trigliserida (minyak kedelai) pada fase cairnya untuk menghasilkan produk biodiesel dan gliserol. Bentuk model persamaan kecepatan reaksi transesterifikasi minyak kedelai dan metanol menggunakan katalis CaO yaitu:

$$-r_A = \frac{4,7901 \left(0,7240 C_A C_B - \frac{C_C C_D}{(248,2845)} \right)}{0,7240 C_B + \frac{C_C}{2,4342} + 1}$$

Persamaan ini dapat digunakan dalam perancangan reaktor, sehingga hubungan antara konversi trigliserida menjadi biodiesel dengan kebutuhan berat katalis dan volume reaktor yang diperlukan dapat diprediksi.

Notasi dan keterangan

- A = trigliserida
- B = metanol
- r_A = kecepatan reaksi (mol/gcat.s)
- r_A exp = kecepatan reaksi eksperimen (mol/gcat.s)
- C_A = konsentrasi reaktan trigliserida (mol/gcat)
- C_B = konsentrasi reaktan metanol (mol/gcat)
- C_C = konsentrasi produk biodiesel (mol/gcat)
- C_D = konsentrasi produk gliserol (mol/gcat)
- k_B = konstanta kecepatan adsorpsi B
- k_S = konstanta kecepatan adsorpsi S
- k_C = konstanta kecepatan adsorpsi C
- k_D = konstanta kecepatan adsorpsi D
- K_B = konstanta kesetimbangan desorpsi B
- K_S = konstanta kesetimbangan desorpsi S
- K_C = konstanta kesetimbangan desorpsi C
- K_D = konstanta kesetimbangan desorpsi D
- r'_B = kecepatan alir metanol
- r'_C = kecepatan reaksi biodiesel
- ΔW = berat katalis
- v₀ = laju alir awal

Daftar Pustaka

- [1] Thi Tuong Vi Tran, Sunanta Kaiprommarat, Suwadee Kongparkul, Prasert Reubroycharoen, Guoqing Guan, Manh Huan Nguyen, Chanatip Samart, Green biodiesel production from waste cooking oil using an environmentally benign acid catalyst, *Waste Management*, 52, (2016) 367–374
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.053>
- [2] Nuria Sánchez, Ramiro Sánchez, José M. Encinar, Juan F. González, Gloria Martínez, Complete analysis of castor oil methanolysis to obtain biodiesel, *Fuel*, 147, (2015) 95–99
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.062>
- [3] Ali A. Jazie, H. Pramanik, A. S. K. Sinha, Transesterification of peanut and rapeseed oils using waste of animal bone as cost effective catalyst, *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, 2, 2, (2013) 11
<https://doi.org/10.1007/s40243-013-0011-4>
- [4] Y. C. Wong, Y. P. Tan, Y. H. Taufiq-Yap, I. Ramli, H. S. Tee, Biodiesel production via transesterification of palm oil by using CaO–CeO₂ mixed oxide catalysts, *Fuel*, 162, (2015) 288–293
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.012>
- [5] Masato Kouzu, Takekazu Kasuno, Masahiko Tajika, Yoshikazu Sugimoto, Shinya Yamanaka, Jusuke Hidaka, Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production, *Fuel*, 87, 12, (2008) 2798–2806 <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2007.10.019>
- [6] Yongsheng Lu, Zaiwu Zhang, Yunfeng Xu, Qiang Liu, Guangren Qian, CaFeAl mixed oxide derived heterogeneous catalysts for transesterification of soybean oil to biodiesel, *Bioresource Technology*, 190, (2015) 438–441
<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.046>
- [7] Francisco Javier Palacios-Nereo, Pilar Olivares-Carrillo, Antonia Pérez de los Ríos, Joaquín Quesada-Medina, High-yield non-catalytic supercritical transesterification of soybean oil to biodiesel induced by gradual heating in a batch reactor, *The Journal of Supercritical Fluids*, 111, (2016) 135–142
<https://doi.org/10.1016/j.supflu.2016.01.022>
- [8] Boyang Wang, Shufen Li, Songjiang Tian, Rihua Feng, Yonglu Meng, A new solid base catalyst for the transesterification of rapeseed oil to biodiesel with methanol, *Fuel*, 104, (2013) 698–703
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.08.034>
- [9] Milan D. Kostić, Alireza Bazargan, Olivera S. Stamenković, Vlada B. Veljković, Gordon McKay, Optimization and kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide-based catalyst derived from palm kernel shell biochar, *Fuel*, 163, (2016) 304–313
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.042>
- [10] Marcos Sánchez, Jorge M. Marchetti, Noureddin El Boulifi, José Aracil, Mercedes Martínez, Kinetics of Jojoba oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 262, (2015) 640–647
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.088>
- [11] Chawalit Ngamcharussrivichai, Pramwit Nunthasanti, Sithikorn Tanachai, Kunchana Bunyakiat, Biodiesel production through transesterification over natural calciums, *Fuel Processing Technology*, 91, 11, (2010) 1409–1415
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2010.05.014>
- [12] Masoud Zabeti, Wan Mohd Ashri Wan Daud, Mohamed Kheireddine Aroua, Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review, *Fuel*

- Processing Technology, 90, 6, (2009) 770-777
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>
- [13] Peng-Lim Boey, Gaanty Pragas Maniam, Shafida Abd Hamid, Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review, *Chemical Engineering Journal*, 168, 1, (2011) 15-22 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2011.01.009>
- [14] Masato Kouzu, Jyu-suke Hidaka, Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review, *Fuel*, 93, (2012) 1-12
<https://doi.org/10.1016/j.fuel.2011.09.015>
- [15] Masduki, Sutijan, Arief Budiman, Kinetika Reaksi Esterifikasi Palm Fatty Acid Distilate (PFAD) menjadi Biodiesel dengan Katalis Zeolit-Zirkonia Tersulfatasi, *Jurnal Rekayasa Proses*, 7, 2, (2014) 58-63 <https://doi.org/10.22146/jrekpros.4953>
- [16] Buchori Luqman, Budi Sasongko Setia, Kinetika Transesterifikasi Biodiesel Jarak Pagar, *Teknik*, 33, 2, (2012) 52-57
<https://doi.org/10.14710/teknik.v33i2.4383>
- [17] Elizabeth DC Sidabutar, M Nur Faniudin, M Said, Pengaruh Rasio Reaktan Dan Jumlah Katalis Terhadap Konversi Minyak Jagung Menjadi Metil Ester, *Jurnal Teknik Kimia*, 19, 1, (2013) 40-49
- [18] Tuti Indah Sari, M Said, Ani Karlena Sari, Katalis Basa Heterogen Campuran CaO & SrO Pada Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit, *Seminar Nasional AvoER*, Palembang, (2011) 482-493
- [19] Isalmi Aziz, Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Goreng Bekas, *Jurnal Kimia Valensi*, 1, 1, (2007) 19-23
<https://doi.org/10.15408/jkv.v1i1.209>.
- [20] Nurhayati, Muhdarina, Amilia Linggawati, Sofia Anita, Tengku Ariful Amri, Preparation and Characterization of Calcium Oxide Heterogeneous Catalyst Derived from AnadaraGranosaShell for Biodiesel Synthesis, in: 1st International Conference on Science and Engineering, Pekanbaru, 2015.
- [21] T. N. Blanton, C. L. Barnes, D-75 Quantitative Analysis of Calcium Oxide Desiccant Conversion to Calcium Hydroxide Using X-ray Diffraction, *Powder Diffraction*, 19, 2, (2004) 201-201
<http://doi.org/10.1154/1.1779815>
- [22] H. Scott Fogler, Elements of Chemical Reaction Engineering, Prentice Hall, 2016.