



Hibah Kompetensi

LUARAN PENELITIAN HIBAH KOMPETENSI TAHUN PERTAMA 2012

Judul Penelitian:

Rekayasa Teknologi Reaktor Plasma untuk Produksi Biodiesel dari Minyak
Tumbuhan Melalui Proses Elektro-Katalisis

Dr. Istadi, ST., MT.	Ketua Peneliti	0001037106
Dr. Ir. Didi Dwi Anggoro, MEng.	Anggota Peneliti	0014116702
Luqman Buchori, ST., MT.	Anggota Peneliti	0001057104

Angkatan Tahun 2012
(Tahun ke-1 / 2 / 3*)

Universitas Diponegoro
Desember 2012

LUARAN KEGIATAN PENELITIAN HIBAH KOMPETENSI TAHUN PERTAMA 2012

Judul Penelitian: Rekayasa Teknologi Reaktor Plasma untuk Produksi Biodiesel dari Minyak Tumbuhan Melalui Proses Elektro-Katalisis

No	LUARAN PENELITIAN YANG DIJANJIKAN TAHUN PERTAMA (2012)	No.	LUARAN KEGIATAN PENELITIAN YANG SUDAH DICAPAI TAHUN PERTAMA (2012)	PROGRESS LUARAN
A BUKU AJAR				
1	Penyusunan tahap pertama Draft Buku Ajar Berbasis Riset (berjudul: " <i>Inovasi Teknologi Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma-Katalisis</i> ")	1	Penyusunan tahap pertama Draft Buku Ajar Berbasis Riset. (berjudul: " <i>Inovasi Teknologi Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma-Katalisis</i> "); telah diselesaikan 2 Bab dari total 6 Bab. (Bukti Terlampir)	100 %
B PUBLIKASI ILMIAH DI JURNAL INTERNATIONAL				
1	Publikasi ilmiah di jurnal internasional (1 buah artikel)	1	Publikasi ilmiah di jurnal internasional (1 buah artikel, status Accepted) di jurnal Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis (Penerbit Indonesian Catalyst Society, SCOPUS and CrossRef Indexed, Impact Factor SJR akan diperoleh tahun 2013). Judul: " <i>Process Parameters Optimization of Potential SO₄²⁻/ZnO Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel</i> ". (Bukti Terlampir)	100%
C PUBLIKASI ILMIAH DI SEMINAR INTERNATIONAL				
1	Publikasi ilmiah di Seminar Nasional/Internasional (1 buah artikel)	1	Publikasi ilmiah di Seminar Internasional (<i>International Conference on Chemical and Material Engineering 2012</i>) (12-13 September 2012) berjudul " <i>Potential of SO₄²⁻/ZnO Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel</i> ". (Bukti Terlampir)	100%

D	PUBLIKASI ILMIAH DI JURNAL NASIONAL TERAKREDITASI			
1	Publikasi ilmiah di jurnal Nasional Terakreditasi (1 buah artikel)	1	Penyiapan publikasi ilmiah di jurnal nasional terakreditasi (1 buah artikel) di jurnal Reaktor (Terakreditasi B DIKTI, Penerbit: Teknik Kimia Undip) dengan judul: " <i>Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor Development for Biodiesel Production from Vegetable Oil</i> "	20 %
E	UNDANGAN SEBAGAI KEYNOTE SPEAKER DAN REVIEWER JURNAL			
	<i>Tidak Menjanjikan</i>	1	Undangan sebagai Keynote Speaker di The 15th Asian Chemical Congres , Singapore, 2013, dalam bidang teknologi plasma dengan topik " <i>Hybrid Plasma-Catalytic Reactor for Hydrogen and Higher Hydrocarbons Productions from Methane and Carbon Dioxide</i> ". (Bukti Terlampir)	100%
		2	Reviewer di jurnal Industrial Engineering & Chemistry Research (penerbit: American Chemical Society; Impact Factor: 2.237) dalam subject Plasma Technology. (Bukti Terlampir)	100%

Secara keseluruhan Progress dari Kegiatan Penelitian Hibah Kompetensi Tahun Pertama (2012) hingga Desember 2012 adalah: 100%

**BUKTI PUBLIKASI ILMIAH
DI JURNAL INTERNASIONAL
(1 Artikel)**

Quick Search

Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis

Subject Area: Chemical Engineering: Catalysis
 Chemical Engineering: Process Chemistry and Technology


Publisher: Diponegoro University

ISSN: 1978-2993

Scopus Coverage Years: from 2011 to Present

Journal Metrics

Scopus Journal Metrics offer the value of context with their citation measuring tools. The metrics below allow for direct comparison of journals, independent of their subject classification. To learn more, visit www.journalmetrics.com.

SJR (SCImago Journal Rankings) 


2011:0.000

Compare with other Sources: [View journal analyzer](#)

Documents available from

View

Latest issue: Volume 7, Issue 1 (2012)

- | | | |
|---------------|----------------|--|
| • 2012 | (7 Documents) |  View citation overview |
| • 2011 | (13 Documents) |  View citation overview |

USER

Username

Password

Remember me

NOTIFICATIONS

- [View](#)
- [Subscribe / Unsubscribe](#)

JOURNAL CONTENT

Search

All

Browse

- [By Issue](#)
- [By Author](#)
- [By Title](#)
- [Other Journals](#)

INFORMATION

- [For Readers](#)
- [For Authors](#)
- [For Librarians](#)

CURRENT ISSUE

ATOM	1.0
RSS	2.0
RSS	1.0

[Journal Help](#)

FONT SIZE

[HOME](#) [ABOUT](#) [LOG IN](#) [REGISTER](#) [SEARCH](#) [CURRENT](#)
[ARCHIVES](#) [ANNOUNCEMENTS](#) [ONLINE SUBMISSION](#) [BCREC](#)
[WEB](#) [ARTICLE IN PRESS](#) [EDITORIAL BOARDS](#) [ABSTRACTING](#)
[AND INDEXING](#) [AUTHOR GUIDELINES](#) [CITATIONS IN GOOGLE](#)
[SCHOLAR](#) [ABOUT JOURNAL](#) [AIMS AND SCOPE](#) [COPYRIGHT](#)
[TRANSFER FORM](#) [SCIMAGO JOURNAL RANKING](#)

[Home](#) > **Abstracting and Indexing**

Abstracting and Indexing

Abstracting & Indexing

Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis (BCREC) has been covered by the following services:

- CrossRef - (<http://www.crossref.org>)
- Index Copernicus - (<http://journals.indexcopernicus.com/masterlist.php?name=Master&litera=B&start=150&skok=30>)
- CABI Direct - (<http://www.cabdirect.org/>)
- SCOPUS - Elsevier (<http://www.info.scopus.com>)
- COMPENDEX - Elsevier (<http://www.ei.org>)
- ENCOMPASSLIT - Elsevier (http://www.ei.org/encompasslit_pat)
- EMBASE - Elsevier (<http://www.info.embase.com>)
- ENGINEERING VILLAGE - Elsevier (<http://www.ei.org>)
- REAXYS - Elsevier (<http://info.reaxys.com>)
- SCIRUS - for scientific information (<http://www.scirus.com/>)
- CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE (<http://www.cas.org>), a division of American Chemical Society (ACS).
- EBSCOHOST PUBLISHING - ACADEMIC SEARCH R & D ([List of Academic Search R & D - EBSCO](#)) (<http://www.ebscohost.com>)
- EBSCOHOST PUBLISHING - ACADEMIC SEARCH COMPLETE ([List of Academic Search Complete - EBSCO](#)) (<http://www.ebscohost.com>)
- GOOGLE SCHOLAR (<http://scholar.google.com>)
- EPRINTS UNDIP (<http://eprints.undip.ac.id>)
- DIRECTORY OF OPEN ACCESS JOURNAL (DOAJ) (<http://www.doaj.org>)
- ULRICHSWEB Global Serial Directory (<http://ulrichsweb.serialssolutions.com>)
- University of Delaware Library (<http://www2.lib.udel.edu/subj/chee/ej.htm>)
- OPEN J-GATE Open Access Journal Peer-Reviewed (<http://www.openj-gate.com/browse/ByJournal.aspx?alpha=B>)
- Academic Resources (<http://www.ourglocal.com/journal/?issn=19782993>)
- Center for Teaching & Learning Resources in Central Taiwan ([CTLRCT](#))
- Geneva Foundation for Medical Education and Research (http://www.gfmer.ch/Medical_journals/Biochemistry_chemistry_physics.htm)
- DMOZ Open Directory Project (<http://www.dmoz.org/Science/Chemistry/Publications/Journals/>)
- ResearchGATE - Scientific Network (<https://www.researchgate.net/application.Index.html>)
- SOCOLAR, PR China (<http://www.socolar.com>)
- NCSU Libraries, (<http://www.lib.ncsu.edu/journals/browse.php?search=b&page=116>)
- Journal Finder, The University of North Carolina (<http://journalfinder.wtcox.com/uncg/search-subj.asp?subj=7&lastrec=200&sortord=ASC>)
- Alumni E-Library (<http://sunzi1.lib.hku.hk/ER/detail/cof/4196022>)
- Hindu Website Search - Science Chemistry Publications Journals (<http://www.hinduwebsite.com/utilities/webDir/webDir.asp?/Science/Chemistry/Publications/Journals>)

BCREC (ISSN 1878-2993), published by [Department of Chemical Engineering, Diponegoro University](#)

[09027009](#) [View My Stats](#)





I. Istadi <i.istadi@gmail.com>

[BCREC] Final Decision of Your Manuscript

1 message

Assoc. Prof. Dr. Istadi Istadi <bcrec@undip.ac.id>

Sun, Nov 25, 2012 at 8:21 AM

To: "Dr. Istadi Istadi" <i.istadi@gmail.com>

Journal Name: Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis
Article Title: Process Parameters Optimization of Potential SO₄²⁻/ZnO Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel

Dear Dr. Istadi Istadi,

I am pleased to confirm that your paper submitted to Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis entitled: "Process Parameters Optimization of Potential SO₄²⁻/ZnO Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel" has been accepted for publication.

We will send you the Galley proof correction soon as we will ask you for some correction of type setting.

If you don't send the Copyright Transfer Agreement, please fill and signed originally the Copyright Transfer Agreement (downloadable at http://bcrec.undip.ac.id/files/Copyright_Transfer_bcrec.pdf) and then scan and send to the editorial office email (bcrec@undip.ac.id).

Thank you for submitting your work to this journal.

We very welcome your next manuscript submission to this electronic journal or please to encourage your colleague to submit their manuscript to this journal.

With kind regards,

Yours sincerely,

Prof. Dr. Y.H. Taufiq-Yap
(Regional Managing Editor for Asia-Pacific) Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis
Centre of Excellence for Catalysis Science and Technology, Faculty of Science, Universiti Putra Malaysia, 43400 UPM Serdang, Selangor, Malaysia,
E-mail: yap@science.upm.edu.my; (SCOPUS h-index: 13), Malaysia

{ \$comments }



Research Article

Process Parameters Optimization of Potential $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel

I. Istadi *, Didi D. Anggoro, Luqman Buchori, Inshani Utami, and Roikhatus Solikhah

Laboratory of Energy and Process Engineering, Chemical Reaction Engineering and Catalysis Group, Department of Chemical Engineering, Diponegoro University, Jl. Prof. Soedarto, SH, Kampus Undip Tembalang, Semarang, Indonesia 50275

Received: 23rd October 2012; Revised: 25th November 2012; Accepted: 25th November 2012

Abstract

Among the possible renewable energy resources, diesel fuels derived from triglycerides of vegetable oils and animal fats have shown potential as substitutes for petroleum-based diesel fuels. The biodiesel could be produced from vegetable oils over homogeneous catalyst, heterogeneous catalyst, or enzymatic catalyst. In this study, the synthesized $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalyst was explored to be used in the heterogeneous biodiesel production by using the vegetable oils and methanol. The study began with the preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalyst followed by the transesterification reaction between vegetable oil with methanol. The independent variables (reaction time and the weight ratio of catalyst/oil) were optimized to obtain the optimum biodiesel (fatty acid methyl ester) yield. The results of this study showed that the acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ was potential to be used as catalyst for biodiesel production through heterogeneous transesterification of vegetable oils. Optimum operating condition for this catalytic reaction was the weight ratio of catalyst/oil of 8:1 and reaction time of 2.6 h with respect to 75.5 % yield of methyl ester products. The biodiesel product was also characterized to identify the respected fatty acid methyl ester components. © 2012 BCREC UNDIP. All rights reserved. (Selected Paper from International Conference on Chemical and Material Engineering (ICCME) 2012)

Keywords: Biodiesel; super acid catalyst; palm oil; $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$; fatty acid methyl ester

How to Cite: I. Istadi, D.D. Anggoro, L. Buchori, I. Utami, R. Solikhah, (2012). Process Parameters Optimization of Potential $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis*, x(x): xxx-xxx (Article Inpress). (doi:10.9767/bcrec.x.x.4064.xxx-xxx)

Permalink: <http://dx.doi.org/10.9767/bcrec.x.x.4064.xxx-xxx>

1. Introduction

Traditional fossil fuels are limited and causes greenhouse gas emissions. Therefore, greater efforts in research are now being directed towards the use of alternative renewable energies. Among the different possible resources, diesel fuels

derived from triglycerides of vegetable oils and animal fats have shown potential as substitutes for petroleum-based diesel fuels. However, the direct use of vegetable oils in diesel engine can lead to a number of problems such as poor fuel atomization, poor cold engine start-up, oil ring sticking, and the formation of gum and other deposits.

* Corresponding Author. E-mail: istadi@undip.ac.id (I. Istadi)
Tel: +62-24-7460058, Fax: +62-24-76480675

Consequently, considerable efforts have been made to develop alternative diesel fuels that have the same properties and performance as the petroleum-based fuels [1]. In addition, biodiesel is better than diesel fuel in terms of sulfur content, flash point, aromatic content and biodegradability.

Among the many ways to produce diesel-like fuel from triglyceride vegetable oils, transesterification has been found to be the most viable process [2]. The advantages of biodiesel from transesterification used are [3]: (1) lower dependence on fossil fuels/oil; (2) renewable resources; (3) greenhouse gas emissions friendly because of the closed CO₂ cycle; (4) lower combustion emission profile [4]; (5) biodegradability; (6) improved combustion due to being an oxygenate; (7) low toxicity; and (8) it can be blended in any proportion with regular petroleum-based diesel fuel. In the transesterification, triglycerides in vegetable oil react with alcohol to form a mixture of glycerol and fatty acid alkyl esters, called biodiesel. If methanol is used, the resulting biodiesel is fatty acid methyl ester (FAME), which has acceptable viscosity, boiling point, and high cetane number. Methanol is the commonly used alcohol in this process, due to its low cost.

The transesterification reaction can be catalyzed by both acidic and basic-catalysts. Currently from the literature review, most of the biodiesel are synthesized homogeneously using alkaline catalysts because the base catalysis is more active than acid catalyzed [5]. However, in the alkaline metal hydroxide-catalyzed transesterification, even if a water-free vegetable oil and alcohol are used, a certain amount of water is produced from the reaction of the hydroxide with alcohol. The presence of water leads to the hydrolysis of the esters and forms a lot of soap. The formation of soap reduces the biodiesel yield and causes significant difficulty in product separation (ester and glycerol). To avoid the problem, it has been proposed to replace the homogeneous catalysts by a heterogeneous catalysts.

The use of heterogeneous catalyst simplifies greatly the technological process by facilitating the separation of the post-reaction mixture. Efforts have been made to improve the mutual oil-methanol solubility for the synthesis of biodiesel by introducing co-solvents such as hexane. Methanol-to-oil ratios, reaction temperature, and the catalyst amount are variables that affect the activity of heterogeneous basic catalysts. In some researches [1, 6], a high reaction temperature and a high pressure are usually needed to obtain a high conversion for solid acid-catalyzed transesterification. On the other hand, the high

reaction temperature and the high pressure are not preferable in the operation cost point of view. Suppes et al. [6] achieved enhanced conversion using elevated temperatures of 240-260 °C with CaCO₃ as catalyst whereas Verziu et al. [7] investigated low temperatures with use of microwave and ultrasonic conditions. Solid acid catalysts have broadened their applications in biodiesel production recently as the effort was made to replace homogeneous catalysts in conventional biodiesel production processes with heterogeneous catalysts. Previous studies focused on the transesterification of triglycerides using heterogeneous base catalysts were MgO [8], Ba(OH)₂ [9], CaO [9], zeolites [10], mixed of zinc and aluminium [11], KF/ZnO [12], Li/CaO [13], LiNO₃/Al₂O₃ [14], while for acid catalysts were SO₄²⁻/ZrO₂ [15], SO₄²⁻/SnO₂ [16]. Results of the heterogeneous transesterification catalytic reaction researches showed promising yield of fatty acid methyl ester, but the reaction time is still long (more than 2 h).

Meanwhile, zinc oxide is a cheap, stable, reusable, commercially available and environmentally benign catalyst, used in many catalytic reactions [17]. The zinc oxide widely used as catalyst support, and it has been demonstrated that the impregnation with alkaline metals originates a good basic solid catalyst for the transesterification of vegetable oils [18]. Because zinc oxide is amphoteric, application of sulphated-based zinc oxide leads to formation of solid acid catalysts. The study of sulphated-based zinc oxide, particularly solid acid sulphated metal oxide, was investigated in order to find the most suitable acid catalysts, supports, and the most effective parameters on the catalyst activity. Another way to promote mass transfer problems associated with heterogeneous catalysts is using structure promoters or catalyst supports which can provide more specific surface area and pores for active species where they can anchor and react with large triglyceride molecules. The research was designed for investigating the potentiality, catalyst and process performance, and the relation with catalyst characterization. This paper focuses on the transesterification of palm oil into biodiesel using the sulphated-zinc oxide (SO₄²⁻/ZnO) catalyst. This preliminary study was purposed for investigating the potential of zinc oxide based-catalysts for biodiesel production. The study also focused on optimization of process parameters to obtain the promising yield of biodiesel product using response surface methodology.

2. Experimentals

2.1. Materials

Palm oil (Bimoli brand, acid value: 1.614) and methanol (Merck, 99.9 %) were used as feedstocks for transesterification reactions. Zinc sulphate (Merck, 99.5 %) was used as zinc precursor in the synthesis of zinc-based catalyst, while sulphuric acid (Merck, 95-97 %) was used as sulphated agent material.

2.2. Catalyst Preparation

The ZnO catalyst was obtained after decomposition of zinc sulphate in a box furnace (Ney Vulcan 3-550) at 727 °C for 5 hours. The sulphated-zinc oxide (SO₄²⁻/ZnO) was prepared by incipient wetness impregnation method. The required amount of ZnO powder was immersed into sulphuric acid solution (2 M) and was aged for 6 hours. The mixed materials were then filtered and dried in an oven (Memmert) at 110 °C for 15 h. The dried material was then calcined in a box furnace at 300 °C for 3 hours. The resulted catalyst (SO₄²⁻/ZnO) was then crushed to a powder material (42-62 mesh).

2.3. Transesterification Reaction

The transesterification of palm oil with methanol was carried out in the liquid phase using a 500 ml flask as reactor. This reactor was equipped with reflux condenser, stirrer, temperature measurement, electric heater, and thermal controller. The catalyst was dispersed in methanol under agitation for 10 minutes at temperature of 28 °C. The palm oil was then added into the mixture and sealed. The reactor was subsequently heated under vigorous stirring at a fixed speed of about 1500 rpm during each reaction test. Unless otherwise noted, all of the tests were carried out in a methanol/oil molar ratio of 6:1 and a reaction temperature of 65 °C. After the reaction was completed, the mixture was collected, aged, and filtered. The solid catalyst was collected. The liquid phase was separated between layers, where the upper layer was collected as biodiesel feedstock and the lower layer was separated as glycerol+methanol phases. The collected biodiesel products were analyzed using a Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS) to identify the presence and composition of resulted fatty acid methyl ester (FAME). In the analysis, a Shimadzu GC-MS QP2010S was used equipped with Rastek RXi-5 MS column (30 m length), while helium was used as a gas carrier.

2.4. Design of Experiments

A central composite orthogonal design in the response surface methodology was employed for designing experimental works. In this research, two independent variables or process parameters, namely reaction time and weight ratio of catalyst/oil, were used as controlled factors. Meanwhile, other parameters, i.e. methanol/oil ratio (higher than 6:1) and reaction temperature (65-70 °C), were fixed and set from literatures. Ranges of independent variables (Table 1) were chosen based on conditions obtained from the exploratory tests prior to this optimization. The response (biodiesel yield) and the controlling factors were modeled and optimized using the response surface methodology (RSM).

The value of star point, α , for orthogonality depends on the number of points in the factorial portion of the design which is given in Equation (1)

$$\alpha = \left\{ (n_c + n_s + n_o)^{1/2} - n_c^{1/2} \right\}^2 * n_c / 4 \quad (1)$$

where n_c is the number of points in the cube portion of the design, n_s is the number of star points, and n_o is the number of center points. Two independent variables or factors, namely, reaction time (X_1) and weight ratio of catalyst/oil (X_2), were selected as controlled factors. The ranges of independent variables were chosen based on the conditions from the variables screened prior to optimization. The ranges and levels used in the experimental work are given in Table 1. In the experimental design, all variables are coded for statistical calculation according to Equation (2) below:

$$x_i = \frac{\alpha [2X_i - (X_{\max} + X_{\min})]}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (2)$$

where x_i is the dimensionless coded value of the i th variable, X_i is the natural value of the i th variable, X_{\max} and X_{\min} are the highest and the lowest limit of the i th variable, respectively. The responses and the corresponding factors are modeled and optimized using the response surface methodology (RSM).

A quadratic polynomial equation was developed to predict the response as a function of independent variables and their interactions. In general, response for the quadratic polynomials is described in Equation (3):

Table 1. Ranges and levels of independent variables

Independent Variables	Range and Levels				
	-a	Low level (-1)	Center level (0)	High level (+1)	+a
Reaction Time (h) (X_1)	0.9	1	2.5	4	3.8
Weight Ratio of Catalyst/Oil (X_2)	4.1	4	6	8	8.2

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^2 \beta_j X_j + \sum_{j=1}^2 \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

In this equation, Y is the predicted response, β_0 is the intercept coefficient, β_j are the linear terms, β_{jj} are the squared terms, β_{ij} are the interaction terms, and X_i and X_j represent the independent variables. For each experimental factor the variance was partitioned into components, linear, quadratic and interaction, in order to assess adequacy of the second order polynomial function and significance of the terms.

Three-dimensional response surfaces and contour plots were used for facilitating a straightforward examination of the influence of experimental variables on the responses. Coefficients of the models were estimated using multiple regression analysis. Fit quality of the model was judged from their coefficients of correlation and determination. The adequacy of each model was also checked with the analysis of variance (ANOVA) using Fisher F-test and p -value. The significance test is used to determine relationship between the response and a subset of the independent variables.

3. Results and Discussion

3.1. Modelling and Optimization of Process Parameters

The experimental design matrix including the experimental results which is designed using central composite design of response surface methodology are presented in Table 2. The result consists of 12 sets of coded conditions expressed in the natural values. The design consists of a two-level full factorial design ($2^2=4$), 4 star points and 4 center points. The sequence of experiment was randomized in order to minimize the effects of uncontrolled factors.

The objective of the present study is to determine the optimal values of reaction time (X_1) and weight ratio of catalyst/oil (X_2) such that the

maximum biodiesel yield is achieved. The coefficients of the models developed in Equation (3) are estimated using multiple regression analysis technique. Therefore, the empirical mathematical model of the biodiesel product yield (Y) is presented in Equation (4).

$$Y = -1.22704 X_1^2 + 8.70791 X_1 - 0.04989 X_2^2 + 1.57303 X_2 - 0.3 X_1 X_2 + 57.99125 \quad (4)$$

The three-dimensional surface plot of the biodiesel product yield model shown in Figure 1 represents an estimated response (yield) over the process parameters (reaction time and weight ratio of catalyst/oil) over the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalyst. Meanwhile, Figure 2 reveals the contour plot of the same empirical model simulation. The results of this study showed that the acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ is potential to be used as catalyst for biodiesel production through transesterification of vegetable oils. Optimum operating condition for this catalytic reaction is the weight ratio of catalyst/oil 8:1 and reaction time 2.6 hours with respect to 75.5% yield of methyl ester product.

The appropriateness of the models is judged from the determination coefficient, R^2 , which reveals a total variation of the observed values of activity about its mean. In this study, the regression coefficients are estimated with a satisfactory determination coefficient of $R^2 = 0.81$. The R^2 value means a good agreement between the experimental and the predicted values of the fitted model. It implies that 81% of the total variation in the response is justified by the model. In addition, the correlation coefficient ($R = 0.90$) for the fitted model signifies an acceptable correlation between the experimental and the predicted values. The good fitting is also implied by relation of predicted and observed biodiesel yield as shown in Figure 4.

The adequacy of the empirical model was also checked by analysis of variance (ANOVA) as presented in Table 3. In general, the calculated F -value should be greater than that of tabulated value of the model or lower p -value to be

Table 2. Experimental design matrix in their natural values and experimental results

Run No.	Independent Variables		Dependent Variable Biodiesel Yield (%)
	Time (h)	Weight Ratio of Catalyst/Oil	
1	1.0	4.0	71.1
2	1.0	8.0	72.7
3	4.0	4.0	75.1
4	4.0	8.0	73.1
5	0.7	6.0	68.7
6	4.3	6.0	71.7
7	2.5	3.6	72.5
8	2.5	8.4	75.4
9	2.5	6.0	75.3
10	2.5	6.0	76.7
11	2.5	6.0	74.8
12	2.5	2.5	75.2

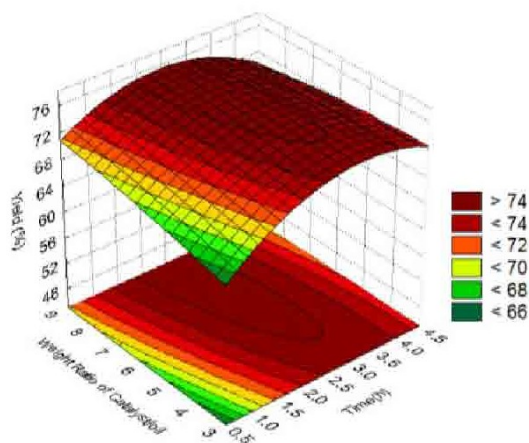


Figure 1. Effect of reaction time and weight ratio of catalyst/oil on the biodiesel product yield in surface plot corresponding to the empirical model in Equation (4).

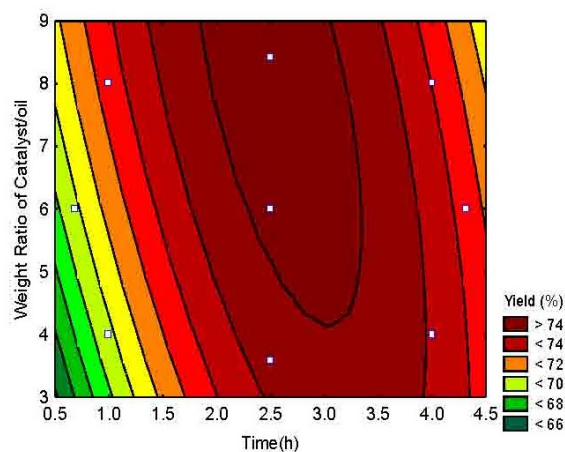


Figure 2. Effect of reaction time and weight ratio of catalyst/oil on the biodiesel product yield in contour plot corresponding to the empirical model in Equation (4).

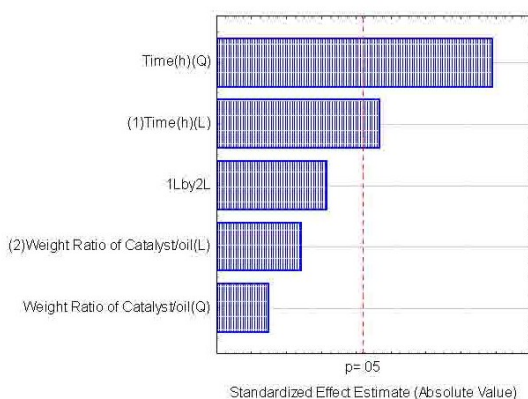


Figure 3. Effect of each term towards the empirical model (Equation 4)

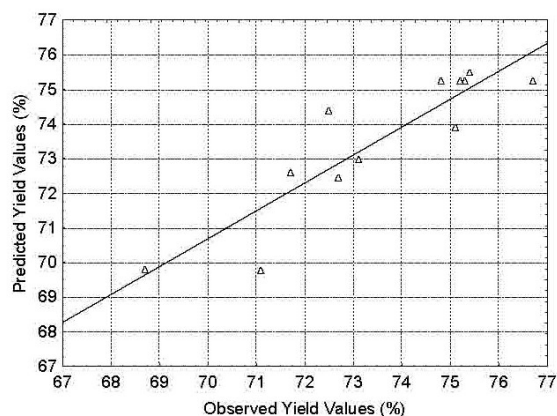


Figure 4. Relation of predicted and observed values of biodiesel yield

Table 3. ANOVA study of the empirical model fitting

Source	Sum of Square	Degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value
X ₁	9.30702	1	9.30702	4.95430	0.067653
X ₁ ²	32.67817	1	32.67817	17.39521	0.005874
X ₂	1.39515	1	1.39515	0.74267	0.421909
X ₂ ²	0.17072	1	0.17072	0.09088	0.773240
X ₁ X ₂	3.24000	1	3.24000	1.72471	0.237073
Error	11.27144	6	1.87857		
Total SS	58.06250	11			

Note: Calculated *F*-value of model = 4.98; *F* from table ($F_{0.05,5,6}$) = 4.38; R^2 = 81.6 %

considered as good fitting. In fact, the calculated *F*-value (in overall) corresponding to the empirical model is 4.98 which is higher than the tabulated *F*-value (4.38). The *F*-value shows a statistically significant regression at 5% level of significance especially for reaction time parameter. Therefore, the null hypothesis (H_0) is rejected at 5 % level of significance based on the high *F*-value implies that at least one of the independent variables contributes significantly to the model. In fact, there are two terms that having *F*-value higher than *F*-table. This conclusion agrees to lower *p*-value of the terms. The *p*-value is defined as the smallest level of significance that would reject the null hypothesis, H_0 .

3.2. Effect of Process Parameters on Biodiesel Yield

From Figures 1 and 2, it is shown that reaction time has higher effect significantly on the yield of biodiesel than that of weight ratio of catalyst/oil. However, variations of weight ratio of catalyst/oil has lower effect to biodiesel production. The similar trend is also shown in interaction effect between reaction time and weight ratio of catalyst/oil. The trends were also revealed in Figure 3 which respect to effect of each variables. The longer reaction time the more effective contact between the reactants and the catalyst which results in the more effective transesterification process. High yield of fatty acid methyl ester was found at enough reaction (longer than 2 hours) as concluded in recent literatures [1, 3, 15, 19]. According to previous study [19], the reaction time is affected by methanol to oil ratio, reaction temperature, and surface area of catalyst. The reaction temperature is crucial for the kinetics of reactions because reaction rates are the temperature-dependent functions according Arrhenius Law. Transesterification of vegetable

oils with methanol takes place in the liquid phase, hence the reaction temperature should not be above the boiling point of methanol. Therefore, temperature of 65 °C is considered the optimal reaction temperature in some literatures [19]. The high temperature may accelerate the diffusion of molecules and adsorption and desorption of molecules on catalysts [1,3]. The optimal methanol/oil molar ratio is to be determined as the tradeoff of energy saving and the considered complete reaction. Compare to Reddy's work [20], a methanol/oil molar ratio of 27:1 was needed to obtain over 99 % conversion in 24 h at room temperature.

The catalyst to oil weight ratio or the catalyst amount used in reactions affects the reaction rate significantly though it doesn't change the equilibrium conversion for reversible reactions. In general, the more active the catalyst, the less amount of the catalyst is needed. According to Zhao [19], interaction effect between the catalyst surface area and the catalyst amount is significant. In this work, the slight effect of the weight ratio of catalyst/oil towards methyl ester yield is possibly due to lower surface area of the catalyst. However, characterization of this catalyst will be conducted in the next studies. The higher catalyst surface area leads to lower catalyst needed.

3.3. Biodiesel Product Characterization

The composition and some properties of synthesized biodiesel were also investigated. Table 4 shows identification and composition of the biodiesel produced from transesterification of palm oil with methanol using GC-MS. It shows that the biodiesel product is mainly composed of hexadecanoic acid methyl ester, octadecadienoic acid methyl ester, 9-octadecenoic acid methyl ester, and octadecanoic acid methyl ester with percent of each component as listed in Table 4. The

Table 4. Identification and Composition of the biodiesel produced from palm oil with methanol using GC-MS

Peak No	Molecular Weight	Component	Identified Compound	Composition (wt%)
1	16.756	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Dodecanoic Acid Methyl ester	0.34
2	19.311	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Tetradecanoic Acid Methyl ester	1.59
3	21.385	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	9-Hexadecenoic Acid Methyl ester	0.29
4	21.681	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic Acid Methyl ester	39.44
5	22.632	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Heptadecanoic Acid Methyl ester	0.15
6	23.520	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	Octadecadienoic Acid Methyl ester	42.82
7	23.580	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	9-Octadecenoic Acid Methyl ester	7.46
8	23.689	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Octadecanoic Acid Methyl ester	6.63
9	24.880	C ₁₅ H ₂₈ O	2,4,6-trimethyl 11-Dodecen	0.35
10	25.302	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	Octadecenoic Acid Methyl ester	0.3
11	25.500	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Eicosanoic Acid Methyl ester	0.64

Table 5. Selected properties of biodiesel product

Properties	This work	Indonesian National Standard
Density (g/ml)	0.887	0.85 – 0.89
Kinematic Viscosity (cSt)	2.62	2.3 – 6.0
Acid Value	0.051	Max 0.8
Cetane Value	58.034	Min 51
Iodin Value	62.45	Max 115
Saponification Value	211.67	261.26

composition determines physical properties of synthesized biodiesel. Meanwhile, Table 5 summarizes selected properties of the produced biodiesel compared to that of Indonesian National Standard. The selected properties values are all in biodiesel specification ranges.

4. Conclusions

The synthesized SO₄²⁻/ZnO (sulphated zinc oxide) catalyst was explored to be used in the heterogeneous biodiesel production from vegetable oil and methanol. The study began with the preparation of SO₄²⁻/ZnO catalyst followed by the optimization of transesterification process between vegetable oil with methanol. The results of this study showed that the acid catalyst SO₄²⁻/ZnO is potential to be used as catalyst for biodiesel production through heterogeneous transesterification of palm oil. The optimum operating condition for this catalytic reaction is the weight ratio of catalyst/oil of 8:1 and reaction time

of 2.6 h with respect to 75.5% yield of methyl ester products. The biodiesel product was mainly composed of the respected fatty acid methyl ester components. The next research was focused on investigating the different catalyst, the relation between performance and catalyst characterization, and other methods for biodiesel production (microwave, ultrasonic, and plasma technologies).

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere gratitudes to the Directorate General of Higher Education (DIKTI) for the financial support received under the project of HIBAH KOMPETENSI GRANT YEAR 2012 (Contract No.: 120/SP2H/PL/Dit. Litabmas/III/2012).

References

- [1] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigi, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P. 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116: 61-66
- [2] Bala, B.K. 2005. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for Diesel engines. *Energy Education Science and Technology*, 15: 1-43.
- [3] Demirbas, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44: 2093-2109.
- [4] Dorado, M., Ballesteros, E., Arnal, J., Gomez, J., Lopez, F. 2003. Exhaust Emissions from a Diesel Engine Fueled with Transesterified Waste Olive Oil. *Fuel*, 82: 1311-1315
- [5] Xie, W., Peng, H., Chen, L. 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300: 67-74
- [6] Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.B., Mason, M.H., Heppert, J.A. 2001. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *Journal of the American Oil Chemist' Society*. 78: 39-145
- [7] Verziu, M., Cojocaru, B., Hu, J., Richards, R., Ciuculescu, C., Filip P., Parvulescu, V. I. 2008. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry*, 10: 373-381
- [8] Gai, P.L., Montero, J.M., Lee, A.F., Wilson, K., Boyes, E.D. 2009. In situ Aberration Corrected-Transmission Electron Microscopy of Magnesium Oxide Nanocatalysts for Biodiesels. *Catalysis Letters*, 132: 182-188
- [9] Gryglewicz, S. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 70: 249-253
- [10] Suppes, G., Dasari, M., Doskocil, E., Mankidy, P., Goff, M. 2004. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257: 213-223
- [11] Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J. 2005. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Catalysis Today*, 106: 190-192
- [12] Xie, W., Huang, X. 2006. Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst. *Catalysis Letters*, 107: 53-59
- [13] Watkins, R.S., Lee, A.F., Wilson, K. 2004. Li-CaO catalyzed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. *Green Chemistry*, 6: 335-340
- [14] Istadi, I., Pramudono, B., Suherman, S., Priyanto, S. 2010. Potential of LiNO₃/Al₂O₃ Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Palm Oil to Biodiesel. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 5: 51-56
- [15] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigi, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P. 2006. Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116: 61-66
- [16] Chavan, S.P., Zubaidha, P.K., Dantale, S.W., Keshavaraja, A., Ramaswamy, A.V., Ravindranathan, T. 1996. Use of solid superacid (sulphated SnO₂) as efficient catalyst in facile transesterification of ketoesters. *Tetrahedron Letters*, 37: 233-236
- [17] Tamaddon, F., Amrollahi, M.A., Sharafat, L. (2005). A green protocol for chemoselective O-acylation in the presence of zinc oxide as a heterogeneous, reusable and eco-friendly catalyst. *Tetrahedron Letters*. 46 : 7841-7844.
- [18] Yang, Z., Xie, W. (2007). Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals. *Fuel Processing Technology*. 88: 631-638.
- [19] Zhao, L. 2010. Novel Solid Base Catalysts for the Production of Biodiesel from Lipids. *PhD Thesis*, University of Kansas.
- [20] Reddy, C.R.V., Oshel, R., Verkade, J.G. 2006. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy & Fuels*, 20: 1310-1314.

**BUKTI PUBLIKASI ILMIAH DI
SEMINAR INTERNASIONAL
(1 Artikel)**

Program Schedule

TIME	PROGRAM
12 September 2012	
07.30 – 08.30	Registration
08.30 – 09.00	Opening : <ul style="list-style-type: none">- Report from organizing committee- Remarks from Dean of Engineering Faculty Diponegoro University- Opening Remarks from Rector of Diponegoro University
09.00 – 10.30	Plenary Session I (Moderator : Dr Heru Susanto, Room : Amartapura). <ol style="list-style-type: none">1. Prof Dr Mathias Ulbrich (<i>Universitait Duisburg-Essen-Germany</i>)2. Prof. Dr. Hadi Nur (<i>UTM Malaysia</i>)
10.30 – 10.45	TEA-BREAK
10.45 – 12.30	Plenary Session II (Moderator : Prof Abdullah, Room : Amartapura). <ol style="list-style-type: none">3. Ir Gunung Sardjono Hadi (<i>PT Pertamina Gas Indonesia</i>)4. Drs. Hardiono, MComm (<i>BP Migas, Indonesia</i>)
12.30 – 13.30	LUNCH SYMPOSIA
13.30 – 15.10	Parallel Session I
15.10 – 15.30	TEA-BREAKS
15.30 – 17.10	Parallel Session II

13 SEPTEMBER 2012	
08.00 – 08.40	Registration
08.40 – 10.00	Plenary Session III (Moderator : Prof.Dr Bambang P, Room : Amartapura) 5. Prof. Dr. Purwanto (Head of Postgraduate Program of Environmental Science, Diponegoro University) 6. Ichsan, PDEng (Country Manager, Maris Project BV Netherlands)
10.00 – 10.20	TEA-BREAKS
10.20 – 12.20	Parallel Session III
12.20 – 13.00	LUNCH SYMPOSIA
13.00 – 14.00	Closing Remarks (Head of Department)
14.00 – 17.00	SIGHT-SEEING PROGRAM

PARALLEL SESSION of ICCME 2012

12 SEPTEMBER 2012				
TIME	ROOM I	ROOM II	ROOM III	ROOM IV
Moderator	M-1	M-2	M-3	M-4
13.30 – 13.50	PSE-01	BRE-03	SPE-01	MSD-01
13.50 – 14.10	PSE-02	BRE-04	SPE-02	MSD-02
14.10 – 14.30	PSE-03	BRE-05	SPE-03	MSD-03
14.30 – 14.50	PSE-04	BRE-06	SPE-04	MSD-04
14.50 – 15.10	PSE-05	BRE-07	SPE-05	MSD-05
15.10 – 15.30	TEA-BREAKS			
Moderator	M-5	M-6	M-7	M-8
15.30 – 15.50	PSE-06	BRE-08	SPE-06	MSD-06
15.50 – 16.10	PSE-07	BRE-09	SPE-07	MSD-07
16.10 – 16.30	PSE-08	BRE-10	SPE-08	MSD-08
16.30 – 16.50	BRE-01	BRE-11	SPE-10	MSD-09
16.50 – 17.10	BRE-02	BRE-12	BRE-13	MSD-10

13 SEPTEMBER 2012				
TIME	ROOM I	ROOM II	ROOM III	ROOM IV
8.30- 10.00	Plenary Session III			
10.00 -10.20	TEA BREAKS			
Moderator	M-9	M-10	M-11	M-12
10.20 - 10.40	MSD-16	SPE-09	SPE-11	MSD-11
10.40 – 11.00	MSD-19	BRE-14	SPE-12	MSD-12
11.00 – 11.20	MSD-20	BRE-15	SPE-13	MSD-13
11.20 – 11.40	MSD-21	BRE-16	SPE-14	MSD-14
11.40 – 12.00	BRE-18	BRE-17	BRE-20	MSD-15
12.00 - 12.20	MSD-23	MSD-22	BRE-21	MSD-17
12.20 – 12.40	MSD-24	BRE-19	MSD-25	MSD-18
12.40 – 13.00		PSE-09	SPE-15	MSD-26
13.00 – 14.00	LUNCH-SYMPOSIA			
14.00 -14.30	CLOSING REMARKS			
14.30 - 17.00	RECREATIONAL PROGRAM			

Note :

M1 : Dr Widayat	M7: Dr Andri Cahyo Kumoro
M2 : Dr Gunandjar	M8 : Dr M Djaeni
M3: Dr Kusmiyati	M9 : Dr Didi Dwi Anggoro
M4 : Dr Istadi	M10 : Dr Yulius Deddy Hermawan
M5 : Dr Nita Aryanti	M11 : Dr Hadiyanto
M6: Dr Elida Purba	M12 : Dr Nyoman

Scientific Editorial Board Members

	Prof. Dr. Mathias Ulbricht
UDuE, Germany	
	Prof. Dr. Hadi Nur
UTM, Malaysia	
	Prof. Dr. Abdullah
UNDIP, Indonesia	
	Prof. Dr. Bakti Jos
UNDIP, Indonesia	
	Prof. Dr. Rochmadi
UGM, Indonesia	
	Dr. Nurul Taufiqurrohman
LIPI, Indonesia	
	Dr. Abdul Halim M. Yusof
UTM, Malaysia	
	Dr. M. A. Zazouli
MUMS, Iran	
	Assoc. Prof. Dr. Masturah Markom
UKM, Malaysia	
	Dr. Shahin Ghafari
UM, Malaysia	
	Dr. Yin Chun Yang
UiTM, Malaysia	
	Dr. Bryan Rey Oliveros
UP, Philippines	
	Dr Arie Arenst Andreas
Parahyangan Catholic University, Indonesia	
	Dr. Shahin Ghafari
University of Malaya	
	Dr. K Kusmiyati
UMS, Indonesia	
	Dr. Hadiyanto
UNDIP, Indonesia	
	Dr. M. Djaeni
UNDIP, Indonesia	
	Dr. Didi Dwi Anggoro
UNDIP, Indonesia	
	Dr Heru Susanto
UNDIP, Indonesia	

	Prof Bambang
UNDIP, Indonesia	
	Dr. Widayat
UNDIP, Indonesia	
	Dr. Budiyo
UNDIP, Indonesia	
	Dr. Istadi
UNDIP, Indonesia	
	Dr. Ratnawati
UNDIP, Indonesia	
	Dr. Andri Cahyo Kumoro
UNDIP, Indonesia	



Editor

	Dr. Widayat
UNDIP, Indonesia	
	Luqman Buchori, ST, MT
UNDIP, Indonesia	
	Noer Abyor Handayani, ST, MT
UNDIP, Indonesia	

Potential of $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZnO}$ Acid Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel

I. Istadi^{*}), Didi D. Anggoro, Luqman Buchori, Inshani Utami, and Roikhatus Solikhah

Laboratory of Energy and Process Engineering, Chemical Reaction Engineering and Catalysis Group, Department of Chemical Engineering, Diponegoro University, Kampus Undip Tembalang, Semarang, Indonesia 50275

Jl. Prof. Soedarto, SH, Tel: +62-24-7460058, Fax: +62-24-76480675

E-mail: istadi@undip.ac.id

Abstract:

Among the possible renewable energy resources, diesel fuels derived from triglycerides of vegetable oils and animal fats have shown potential as substitutes for petroleum-based diesel fuels. The biodiesel could be produced from vegetable oils over homogeneous catalyst, heterogeneous catalyst, or enzymatic catalyst. In this study, the synthesized $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZnO}$ catalyst was explored to be used in the heterogeneous biodiesel production by using the vegetable oils and methanol. The study began with the preparation of $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZnO}$ catalyst followed by the transesterification reaction between vegetable oil with methanol. The independent variables (reaction time and the weight ratio of catalyst/oil) were optimized to obtain the optimum biodiesel (fatty acid methyl ester) yield. The results of this study showed that the acid catalyst $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZnO}$ is potential to be used as catalyst for biodiesel production through heterogeneous transesterification of vegetable oils. Optimum operating condition for this catalytic reaction is the weight ratio of catalyst/oil of 8:1 and reaction time of 2.6 h with respect to 75.5% yield of methyl ester products. The biodiesel product was also characterized to identify the respected fatty acid methyl ester components.

Keywords: biodiesel; super acid catalyst; palm oil; $\text{SO}_4^{2-} / \text{ZnO}$; fatty acid methyl ester

1. Introduction

Traditional fossil fuels are limited and causes greenhouse gas emissions. Therefore, greater efforts in research are now being directed towards the use of alternative renewable energies. Among the different possible resources, diesel fuels derived from triglycerides of vegetable oils and animal fats have shown potential as substitutes for petroleum-based diesel fuels. However, the direct use of vegetable oils in diesel engine can lead to a number of problems such as poor fuel atomization, poor cold engine start-up, oil ring stickening, and the formation of gum and other deposits. Consequently, considerable efforts have been made to develop alternative diesel fuels that have the same properties and performance as the petroleum-based fuels [1]. In addition, biodiesel is better than diesel fuel in terms of sulfur content, flash point, aromatic content and biodegradability.

Among the many ways to produce diesel-like fuel from triglyceride vegetable oils, transesterification has been found to be the most viable process [2]. The advantages of biodiesel from transesterification used are [3]: (1) lower dependence on fossil fuels/oil; (2) renewable resources; (3) greenhouse gas emissions friendly because of the closed CO_2 cycle; (4) lower combustion emission profile [4]; (5) biodegradability; (6) improved combustion due to being an oxygenate; (7) low toxicity; and (8) it can be blended in any proportion with regular petroleum-based diesel fuel. In the transesterification, triglycerides in vegetable oil react with alcohol to form a mixture of glycerol and fatty acid alkyl esters, called biodiesel. If methanol is used, the resulting biodiesel is fatty acid methyl ester (FAME), which has proper viscosity, boiling point, and high cetane number. Methanol is the commonly used alcohol in this process, due to its low cost.

The transesterification reaction can be catalyzed by both acidic- and basic-catalysts. Currently from the literature review, most of the biodiesel are synthesized homogeneously using alkaline catalysts because the base catalysis is more active than acid catalyzed [5]. However, in the alkaline metal hydroxide-catalyzed transesterification, even if a water-free vegetable oil and alcohol are used, a certain amount of water is produced from the reaction of the hydroxide with alcohol. The presence of water leads to the hydrolysis of the esters and forms a lot of soap. The formation of soap reduces the biodiesel yield and causes significant difficulty in product separation (ester and glycerol). To avoid the problem, it has been proposed to replace the homogeneous catalysts by a heterogeneous catalysts.

The use of heterogeneous catalyst simplifies greatly the technological process by facilitating the separation of the post-reaction mixture. Efforts have been made to improve the mutual oil-methanol solubility for the synthesis of biodiesel by introducing co-solvents such as hexane. Methanol-to-oil ratios, reaction temperature, and the

catalyst amount are variables that affect the activity of heterogeneous basic catalysts. In some researches [1, 6], a high reaction temperature and a high pressure are usually needed to obtain a high conversion for solid acid-catalyzed transesterification. On the other hand, the high reaction temperature and the high pressure are not preferable in the operation cost point of view. Suppes et al. [6] achieved enhanced conversion using elevated temperatures of 240-260 °C with CaCO₃ as catalyst whereas Verziu et al. [7] investigated low temperatures with use of microwave and ultrasonic conditions. Solid acid catalysts have broadened their applications in biodiesel production recently as the effort was made to replace homogeneous catalysts in conventional biodiesel production processes with heterogeneous catalysts. Previous studies on the transesterification of triglycerides using heterogeneous base catalysts were MgO [8], Ba(OH)₂ [9], CaO [9], zeolites [10], mixed of zinc and aluminium [11], KF/ZnO [12], Li/CaO [13], LiNO₃/Al₂O₃ [14], while for acid catalysts were SO₄²⁻/ZrO₂ [15], SO₄²⁻/SnO₂ [16]. Results of the heterogeneous transesterification catalytic reaction researches showed promising yield of fatty acid methyl ester, but the reaction time is still long (more than 2 h). However, in this research the application of zinc oxide based - solid catalysts, particularly solid acid sulphated metal oxide, was investigated in order to find the most suitable acid catalysts, supports, and the most effective parameters on the catalyst activity. Another way to promote mass transfer problems associated with heterogeneous catalysts is using structure promoters or catalyst supports which can provide more specific surface area and pores for active species where they can anchor and react with large triglyceride molecules. The research was designed for investigating the potentiality, catalyst and process performance, and the relation with catalyst characterization.

This paper focuses on the transesterification of palm oil into biodiesel using sulphated-zinc oxide (SO₄²⁻/ZnO) catalyst. This preliminary study was purposed for investigating the potential of zinc oxide based-catalysts which focused on optimization of process parameters to obtain the promising yield of biodiesel product using response surface methodology.

2. Experimentals

2.1. Materials

Palm oil (Bimoli brand, acid value: 1.614) and methanol (Merck, 99.9%) were used as feedstocks for transesterification reactions. Zinc sulphate (Merck, 99.5%) was used as zinc precursor in the synthesis of zinc-based catalyst, while sulphuric acid (Merck, 95-97%) was used as sulphated agent material.

2.2. Catalyst Preparation

The ZnO catalyst was obtained after decomposition of zinc sulphate in a box furnace (Ney Vulcan 3-550) at 727 °C for 5 hours at atmospheric environment. The sulphated-zinc oxide (SO₄²⁻/ZnO) was prepared by incipient wetness impregnation method. The required amount of ZnO powder was immersed into sulphuric acid solution (2 M) and was aged for 6 hours. The mixed materials were then filtered and dried in an oven (Mettler) at 110 °C for overnight. The dried material was then calcined in a box furnace at 300 °C for 3 hours. The resulted catalyst (SO₄²⁻/ZnO) was then crushed to a powder material.

2.3. Transesterification Reaction

The transesterification of palm oil with methanol was carried out in the liquid phase using a 500 ml flask as reactor. This reactor was equipped with reflux condenser, stirrer, temperature measurement, electric heater, and thermal controller. The catalyst was dispersed in methanol under agitation for 10 minutes at room temperature. The palm oil was then added into the mixture and sealed. The reactor was subsequently heated under vigorous stirring at a fixed speed of about 1500 rpm during each reaction test. Unless otherwise noted, all of the tests were carried out in a methanol/oil molar ratio of 6:1 and a reaction temperature of 65 °C. After the reaction was completed, the mixture was collected, aged, and filtered. The solid catalyst was collected. The liquid phase was separated between layers, where the upper layer was collected as biodiesel feedstock and the lower layer was separated as glycerol+methanol phases. The collected biodiesel products were analyzed using a Gas Chromatography – Mass Spectrometry (GC-MS) to identify the presence and composition of resulted fatty acid methyl ester (FAME). In the analysis, a Shimadzu GC-MS QP2010S was used equipped with Rastek RXi-5 MS column (30 m length), while helium was used as a gas carrier.

2.4. Design of Experiments

A central composite orthogonal design in the response surface methodology was employed for designing experimental works. In this research, two independent variables or process parameters, namely reaction time and weight ratio of catalyst/oil, were used as controlled factors. Meanwhile, other parameters, i.e. methanol/oil ratio

(higher than 6:1) and reaction temperature (65-70 °C), were fixed and set from literatures. Ranges of independent variables (Table 1) were chosen based on conditions obtained from the exploratory tests prior to this optimization. The response (biodiesel yield) and the controlling factors were modeled and optimized using the response surface methodology (RSM).

The value of star point, α , for orthogonality depends on the number of points in the factorial portion of the design which is given in Equation (1):

$$\alpha = \left\{ \left[(n_c + n_s + n_o)^{1/2} - n_c^{1/2} \right]^2 * n_c / 4 \right\}^{1/4} \quad (1)$$

where n_c is the number of points in the cube portion of the design, n_s is the number of star points, and n_o is the number of center points. Two independent variables or factors, namely, reaction time (X_1) and weight ratio of catalyst/oil (X_2), were selected as controlled factors. The ranges of independent variables were chosen based on the conditions from the variables screened prior to optimization. The ranges and levels used in the experimental work are given in Table 1. In the experimental design, all variables are coded for statistical calculation according to Equation (2) below:

$$x_i = \frac{\alpha [2X_i - (X_{\max} + X_{\min})]}{X_{\max} - X_{\min}} \quad (2)$$

where x_i is the dimensionless coded value of the i th variable, X_i is the natural value of the i th variable, X_{\max} and X_{\min} are the highest and the lowest limit of the i th variable, respectively. The responses and the corresponding factors are modeled and optimized using the response surface methodology (RSM).

A quadratic polynomial equation was developed to predict the response as a function of independent variables and their interactions. In general, response for the quadratic polynomials is described in Eq. (3):

$$Y = \beta_0 + \sum_{j=1}^2 \beta_j X_j + \sum_{j=1}^2 \beta_{jj} X_j^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} X_i X_j \quad (3)$$

In this equation, Y is the predicted response, β_0 is the intercept coefficient, β_j are the linear terms, β_{jj} are the squared terms, β_{ij} are the interaction terms, and X_i and X_j represent the independent variables. For each experimental factor the variance was partitioned into components, linear, quadratic and interaction, in order to assess adequacy of the second order polynomial function and significance of the terms.

Table 1. Ranges and levels of independent variables

Independent Variables	Range and Levels				
	- α	Low level (-1)	Center level (0)	High level (+1)	+ α
Reaction Time (h) (X_1)	0.9	1	2.5	4	3.8
Weight Ratio of Catalyst/Oil (X_2)	4.1	4	6	8	8.2

Three-dimensional response surfaces and contour plots were used for facilitating a straightforward examination of the influence of experimental variables on the responses. Coefficients of the models were estimated using multiple regression analysis. Fit quality of the model was judged from their coefficients of correlation and determination. The adequacy of each model was also checked with the analysis of variance (ANOVA) using Fisher F-test and p -value. The significance test is purposed to determine relationship between the response and a subset of the independent variables.

3. Results and Discussion

3.1. Modelling and Optimization of Process Parameters

The experimental design matrix including the experimental results which is designed using central composite design of response surface methodology are presented in Table 2. The result consists of 12 sets of coded conditions expressed in the natural values. The design consists of a two-level full factorial design ($2^2=4$), 4 star

points and 4 center points. The sequence of experiment was randomized in order to minimize the effects of uncontrolled factors.

Table 2. Experimental design matrix in their natural values and experimental results

Run No.	Independent Variables		Dependent Variable
	Time (h)	Weight Ratio of Catalyst/Oil	Biodiesel Yield (%)
1	1.0	4.0	71.1
2	1.0	8.0	72.7
3	4.0	4.0	75.1
4	4.0	8.0	73.1
5	0.7	6.0	68.7
6	4.3	6.0	71.7
7	2.5	3.6	72.5
8	2.5	8.4	75.4
9	2.5	6.0	75.3
10	2.5	6.0	76.7
11	2.5	6.0	74.8
12	2.5	6.0	75.2

The objective of the present study is to determine the optimal values of reaction time (X_1) and weight ratio of catalyst/oil (X_2) such that the maximum biodiesel yield is achieved. The coefficients of the models developed in Eq. (3) are estimated using multiple regression analysis technique. Therefore, the empirical mathematical model of the biodiesel product yield (Y) is presented in Eq. (4).

$$Y = -1.22704X_1^2 + 8.70791X_1 - 0.04989X_2^2 + 1.57303X_2 - 0.3X_1X_2 + 57.99125 \quad (4)$$

The three-dimensional surface plot of the biodiesel product yield model shown in Figure 1 represents an estimated response (yield) over the process parameters (reaction time and weight ratio of catalyst/oil) over the $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalyst. Meanwhile, Figure 2 reveals the contour plot of the same empirical model simulation. The results of this study showed that the acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ is potential to be used as catalyst for biodiesel production through transesterification of vegetable oils. Optimum operating condition for this catalytic reaction is the weight ratio of catalyst/oil 8:1 and reaction time 2.6 hours with respect to 75.5% yield of methyl ester product.

The appropriateness of the models is judged from the determination coefficient, R^2 , which reveals a total variation of the observed values of activity about its mean. In this study, the regression coefficients are estimated with a satisfactory determination coefficient of $R^2=0.81$. The R^2 value means a good agreement between the experimental and the predicted values of the fitted model. It implies that 81% of the total variation in the response is justified by the model. In addition, the correlation coefficient ($R=0.90$) for the fitted model signifies an acceptable correlation between the experimental and the predicted values. The good fitting is also implied by relation of predicted and observed biodiesel yield as shown in Figure 4.

The adequacy of the empirical model was also checked by analysis of variance (ANOVA) as presented in Table 3. In general, the calculated F-value should be greater than that of tabulated value of the model or lower p-value to be considered as good fitting. In fact, the calculated F-value (in overall) corresponding to the empirical model is 4.98 which is higher than the tabulated F-value (4.38). The F-value shows a statistically significant regression at 5% level of significance especially for reaction time parameter. Therefore, the null hypothesis (H_0) is rejected at 5% level of significance based on the high F-value implies that at least one of the independent variables contributes significantly to the model. In fact, there are two terms that having F-value higher than F-table. This conclusion agrees to lower p-value of the terms. The p-value is defined as the smallest level of significance that would reject the null hypothesis, H_0 .

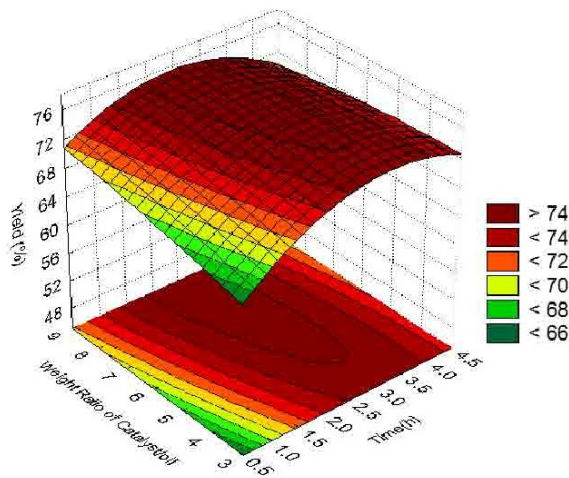


Figure 1. Effect of reaction time and weight ratio of catalyst/oil on the biodiesel product yield in surface plot corresponding to the empirical model in Equation (4).

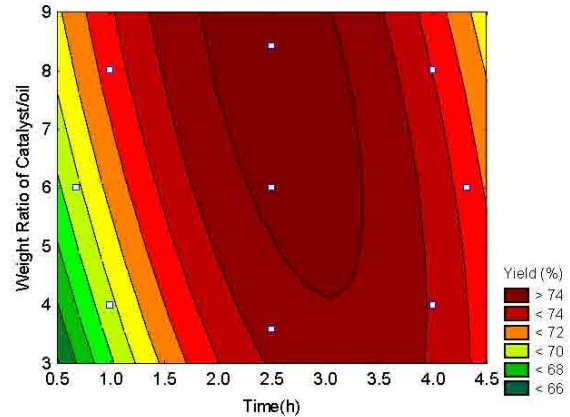


Figure 2. Effect of reaction time and weight ratio of catalyst/oil on the biodiesel product yield in contour plot corresponding to the empirical model in Equation (4).

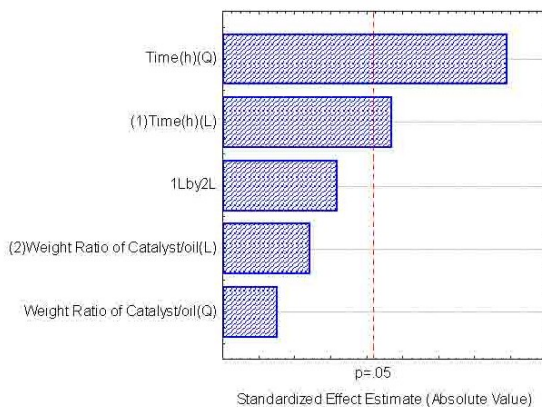


Figure 3. Effect of each term towards the empirical model (Equation 4)

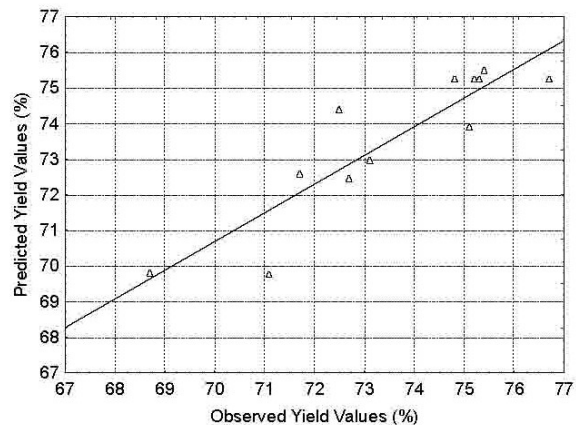


Figure 4. Relation of predicted and observed values of biodiesel yield

Table 3. ANOVA study of the empirical model fitting

Source	Sum of Square	Degree of freedom	Mean Square	F-value	p-value
X_1	9.30702	1	9.30702	4.95430	0.067653
X_1^2	32.67817	1	32.67817	17.39521	0.005874
X_2	1.39515	1	1.39515	0.74267	0.421909
X_2^2	0.17072	1	0.17072	0.09088	0.773240
X_1X_2	3.24000	1	3.24000	1.72471	0.237073
Error	11.27144	6	1.87857		
Total SS	58.06250	11			

Note: Calculated F-value of model = 4.98; F from table ($F_{0.05,5,6}$) = 4.38

3.2. Effect of Process Parameters on Biodiesel Yield

From Figures 1 and 2, it is shown that reaction time has higher effect significantly on the yield of biodiesel than that of weight ratio of catalyst/oil. However, variations of weight ratio of catalyst/oil has lower effect to biodiesel production. The similar trend is also shown in interaction effect between reaction time and weight ratio of catalyst/oil. The trends were also revealed in Figure 3 which respect to effect of each variables. The more

reaction time the more effective contact between the reactants and the catalyst which results in the more effective transesterification process. High yield of fatty acid methyl ester was found at enough reaction (longer than 2 hours) as concluded in recent literatures [1, 3, 15, 17]. According to previous study [17], the reaction time effect is affected by methanol to oil ratio, reaction temperature, and surface area of catalyst. The reaction temperature is crucial for the kinetics of reactions because reaction rates are the temperature-dependent functions according to Arrhenius Law. Transesterification of vegetable oils with methanol takes place in the liquid phase, hence the reaction temperature should not be above the boiling point of methanol. Therefore, temperature of 65 °C is considered the optimal reaction temperature in some literatures [17]. The high temperature may accelerate the diffusion of molecules and adsorption and desorption of molecules on catalysts [1,3]. The optimal methanol/oil molar ratio is to be determined as the tradeoff of energy saving and the complete reaction is considered. Compare to Reddy's work [18], a methanol/oil molar ratio of 27:1 was needed to obtain over 99% conversion in 24 h at room temperature.

The catalyst to oil weight ratio or the catalyst amount used in reactions affects the reaction rate significantly though it doesn't change the equilibrium conversion for reversible reactions. In general, the more active the catalyst, the less amount of the catalyst is needed. According to Zhao [17], interaction effect between the catalyst surface area and the catalyst amount is significant. In this work, the slight effect of the weight ratio of catalyst/oil towards methyl ester yield is possibly due to lower surface area of the catalyst. However, characterization of this catalyst will be conducted in the next studies. The higher catalyst surface area leads to lower catalyst needed.

3.3. Biodiesel Product Characterization

The composition and some properties of synthesized biodiesel were also investigated. Table 4 shows identification and composition of the biodiesel produced from transesterification of palm oil with methanol using GC-MS. It shows that the biodiesel product is mainly composed of hexadecanoic acid methyl ester, octadecadienoic acid methyl ester, 9-octadecenoic acid methyl ester, and octadecanoic acid methyl ester with percent of each component as listed in Table 4. The composition determines physical properties of synthesized biodiesel. Meanwhile, Table 5 summarizes selected properties of the produced biodiesel compared to that of Indonesian National Standard. The selected properties values are all in biodiesel specification ranges.

Table 4. Identification and Composition of the biodiesel produced from palm oil with methanol using GC-MS

Peak No	Molecular Weight	Component	Identified Compound	Composition (%)
1	16.756	C ₁₃ H ₂₆ O ₂	Dodecanoic Acid Methyl ester	0.34
2	19.311	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	Tetradecanoic Acid Methyl ester	1.59
3	21.385	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	9-Hexadecenoic Acid Methyl ester	0.29
4	21.681	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	Hexadecanoic Acid Methyl ester	39.44
5	22.632	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	Heptadecanoic Acid Methyl ester	0.15
6	23.520	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	Octadecadienoic Acid Methyl ester	42.82
7	23.580	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	9-Octadecenoic Acid Methyl ester	7.46
8	23.689	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	Octadecanoic Acid Methyl ester	6.63
9	24.880	C ₁₅ H ₂₈ O	2,4,6-trimethyl 11-Dodecen	0.35
10	25.302	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	Octadecenoic Acid Methyl ester	0.3
11	25.500	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	Eicosanoic Acid Methyl ester	0.64

Table 5. Selected properties of biodiesel product

Properties	This work	Indonesian National Standard
Density (g/ml)	0.887	0.85 – 0.89
Kinematic Viscosity (cSt)	2.62	2.3 – 6.0
Acid Value	0.051	Max 0.8
Cetane Value	58.034	Min 51
Iod Value	62.45	Max 115
Saponification Value	211.67	261.26

4. Conclusions

The synthesized $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ (sulphated zinc oxide) catalyst was explored to be used in the heterogeneous biodiesel production from vegetable oil and methanol. The study began with the preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ catalyst followed by the optimization of transesterification process between vegetable oil with methanol. The results of this study showed that the acid catalyst $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZnO}$ is potential to be used as catalyst for biodiesel production through heterogeneous transesterification of palm oil. The optimum operating condition for this catalytic reaction is the weight ratio of catalyst/oil of 8:1 and reaction time of 2.6 h with respect to 75.5% yield of methyl ester products. The biodiesel product was mainly composed of the respected fatty acid methyl ester components. The next research was focused on investigating the different catalyst, the relation between performance and catalyst characterization, and other methods for biodiesel production (like microwave, ultrasonic, and plasma technologies).

Acknowledgement

The authors would like to express their sincere gratitudes to the Directorate General of Higher Education (DIKTI) for the financial support received under the project of HIBAH KOMPETENSI GRANT YEAR 2012.

References

- [1]. Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigi, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P. 2006. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts *Chemical Engineering Journal*, 116: 61-66
- [2]. Bala, B.K. 2005. Studies on biodiesels from transformation of vegetable oils for Diesel engines. *Energy Education Science and Technology*, 15: 1–43.
- [3]. Demirbas, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*, 44: 2093-2109.
- [4]. Dorado, M., Ballesteros, E., Arnal, J., Gomez, J., Lopez, F. 2003. Exhaust Emissions from a Diesel Engine Fueled with Transesterified Waste Olive Oil. *Fuel*, 82: 1311-1315
- [5]. Xie, W., Peng, H., Chen, L. 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 300: 67-74
- [6]. Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.B., Mason, M.H., Heppert, J.A. 2001. Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *Journal of the American Oil Chemist' Society*. 78: 39–145
- [7]. Verziu, M., Cojocaru, B., Hu, J., Richards, R., Ciuculescu, C., Filip P., Parvulescu, V. I. 2008. Sunflower and rapeseed oil transesterification to biodiesel over different nanocrystalline MgO catalysts. *Green Chemistry*, 10: 373-381
- [8]. Gai, P.L., Montero, J.M., Lee, A.F., Wilson, K., Boyes, E.D. 2009. In situ Aberration Corrected-Transmission Electron Microscopy of Magnesium Oxide Nanocatalysts for Biodiesels. *Catalysis Letters*, 132: 182-188
- [9]. Gryglewicz, S. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*, 70: 249-253
- [10]. Suppes, G., Dasari, M., Daskocil, E., Mankidy, P., Goff, M. 2004. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 257: 213-223
- [11]. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J. 2005. Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts. *Catalysis Today*, 106: 190-192
- [12]. Xie, W., Huang, X. 2006. Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil using Heterogeneous KF/ZnO Catalyst. *Catalysis Letters*, 107: 53-59
- [13]. Watkins, R.S., Lee, A.F., Wilson, K. 2004. Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications. *Green Chemistry*, 6: 335-340



-
- [14]. Istadi, I, Pramudono, B., Suherman, S., Priyanto. S. 2010. Potential of $\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ Catalyst for Heterogeneous Transesterification of Palm Oil to Biodiesel. *Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis*, 5: 51-56
- [15]. Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P. 2006. Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. *Chemical Engineering Journal*, 116: 61–66
- [16]. Chavan, S.P., Zubaidha, P.K., Dantale, S.W., Keshavaraja, A., Ramaswamy, A.V., Ravindranathan, T. 1996. Use of solid superacid (sulphated SnO_2) as efficient catalyst in facile transesterification of ketoesters. *Tetrahedron Letters*, 37: 233-236
- [17]. Zhao, L. 2010. Novel Solid Base Catalysts for the Production of Biodiesel from Lipids. *PhD Thesis*, University of Kansas.
- [18]. Reddy, C.R.V., Oshel, R., Verkade, J.G. 2006. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. *Energy & Fuels*, 20: 1310-1314.

**BUKTI UNDANGAN SEBAGAI
KEYNOTE SPEAKER PADA
SEMINAR INTERNASIONAL
(1 Undangan)**

Subject: Invitation to Deliver an Invited Lecture in the Session of "Hydrogen Production and Storage" at The 15th Asian Chemical Congress (ACC), 19-23 Aug 2013, Singapore
From: "ZONG Yun \ (IMRE\)" <y-zong@imre.a-star.edu.sg>
Date: 30/10/2012 16:46
To: <istadi@undip.ac.id>
CC: <yap@science.upm.edu.my>

Prof. Dr. I. Istadi,
Department of Chemical Engineering
Diponegoro University
Central Java INDONESIA 50275

Invitation to Deliver an Invited Lecture in the Session of "Hydrogen Production and Storage" at The 15th Asian Chemical Congress (ACC), 19-23 Aug 2013, Singapore

Dear Prof. Istadi,

The Asian Chemical Congress (ACC) is a biennial conference established in 1985 by the Federation of Asian Chemical Societies (FACS) which comprises 28 country and territory members in the Asia Pacific region. It is the most established and comprehensive chemistry conference in Asia with regular attendance of over 1,000.

The 1st ACC was inaugurated in Singapore in 1985. We are honored and delighted that, for the first time since its birth, it is returning to Singapore in 2013.

The [Singapore National Institute of Chemistry \(SNIC\)](#) has the privilege to host [The 15th Asian Chemical Congress \(15 ACC\)](#) on 19-23 Aug 2013 in [Resort World Sentosa](#), Singapore. The theme of this Congress will be "Chemistry at the Centre of Molecular Science & Nanotechnology". We would like to invite you to deliver an **Invited Lecture** at this premier conference in the session of "**Hydrogen Production and Storage**" that will be chaired by **Prof. Yun Hin Taufiq-Yap** of Universiti Putra Malaysia.

We would be delighted if you can accept this invitation and look forward to hearing from you by **Nov 12th, 2012**.

Sincerely yours,

Yun

Zong Yun, Dr. rerum nat.
Secretary-General
The Organising Committee
The 15th Asian Chemical Congress
Tel: (65) 6874 8042
Fax: (65) 6872 0785
Email: y-zong@imre.a-star.edu.sg

Webpage: <http://www.15acc.org>

Subject: The 15th Asian Chemical Congress, Singapore, Aug 19-23, 2013.

From: "KIM-Prof. Dr. Taufiq Yap Yun Hin" <yap@science.upm.edu.my>

Date: 30/10/2012 9:10

To: "Istadi Istadi" <istadi@undip.ac.id>

Dear Assoc. Prof. Dr. Istadi,

I am glad to inform you that The Singapore National Institute of Chemistry (SNIC) will organised The 15th Asian Chemical Congress which will be held at Resorts World Sentosa, Singapore on Aug 19-23, 2013.

As a Guest-Chair for Hydrogen Production dan Storage Session, I would like to invite you as one of the Invited Speaker in the area of Hydrogen Production from CO2 reforming.

If you agree to accept, please send us your full address. The Secretariat of 15th ACC from Singapore will send you the official invitation letter.

Looking forward to hear your reply.

Thank you.

Best Wishes,

YH Taufiq-Yap
Guest-Chair
Hydrogen Production and Storage Session
15th Asian Chemical Congress
Singapore

Webpage: <http://15acc.org/>

Professor Y.H. Taufiq-Yap, PhD, FMIC (M'sia), CChem., FRSC (UK), AMIChemE (UK)
Founder Coordinator
Catalysis Science and Technology Research Centre
Faculty of Science
Universiti Putra Malaysia
43400 UPM Serdang
Selangor, Malaysia.

Visiting Professor (July 2011-June 2015)
Curtin Sarawak Research Institute (CSRI)
Curtin University
Sarawak Campus Malaysia,

Visiting Professor (Sept 2012 - Aug 2013)
Universiti Teknologi Petronas

Visiting Professor (Oct 2012 - March 2013)
Nagoya University, Japan

Tel: + 60-3-89466809
Fax: + 60-3-89466758
Email: yap@science.upm.edu.my
taufiq@putra.upm.edu.my

Regional Managing Editor (Asia Pacific). Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis
Editor, Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences

The 15th Asian Chemical Congress

Resorts World Sentosa, Singapore, Aug 19-23, 2013

Chemistry at the Centre of Molecular Science & Nanotechnology

ACC RETURNING TO ITS BIRTHPLACE

[Home](#)

[Welcome Message](#)

[About 15ACC](#)

[About SNIC](#)

[Venue](#)

[Scientific Programs](#)

[ACRF-1](#)

[International Advisory Board](#)

[Speakers](#)

[Registration](#)

Plenary Speakers:



Akira Suzuki
Hokkaido University
Sapporo, Japan

Ei-ichi Negishi
Purdue University
West Lafayette, USA

Barry Trost
Stanford University
Palo Alto, USA

photo taken by Dan Porges
Aaron Ciechanover
Technion-Israel Institute
of Technology
Haifa, Israel

The Asian Chemical Congress (ACC) is held at two yearly intervals hosted by the members of the Federation of Asian Chemical Societies (FACS) which comprises of 28 chemical societies of countries and territories in the Asia Pacific. Singapore National Institute of Chemistry (SNIC) is delighted and honored to see the return of ACC to Singapore after its inception in Singapore in 1985.

Organising Committee:

Andy Hor (Chair, SNIC/IMRE/NUS), Hera Adam (S3), Ramam Akkipeddi (IMRE), Kumaran Barathan (ICES), Armando Borgna (ICES), Philip Chan (NTU), Chen Hongyu (NTU), Esther Cheng (ICES), Caroline Chia Li Ian (S3), Karen Chong (IMRE), He Chaobin (NUS/IMRE), He Jianzhong (NUS), Huang Kuo-Wei (KAUST), Jiang Jianwen (NUS), Charles Johannes (ICES), Lai Zhi-Ping (KAUST), Lee Su Seong (IBN), Li Xu (IMRE), Liu Bin (NUS/IMRE), Liu Xiaogang (NUS/IMRE), Lu Yixin (NUS), Su Xiaodi (IMRE), Sun Changqing (NTU), Mahesh Uttamchandani (DSO), Wu Ping (SU TD), Kyung Byung Yoon (Sogang University), Zeng Hua Chun (NUS), Zhang Hua (NTU), Zhang Yugen (IBN), Zhao Jin (NUS), Zhu Yinghuai (ICES), Zong Yun (IMRE)

Organised by:



CMA
CMA International Consultants Pte Ltd

Partners:



A*STAR
Institute of Materials Research and Engineering

NUS
National University of Singapore

NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY

A*STAR
Institute of Chemical and Engineering Sciences

Chemistry Club

Copyright © 2012 The 15th Asian Chemical Congress. All Rights Reserved.

**BUKTI UNDANGAN SEBAGAI
PEER-REVIEWER JURNAL
ATAU EXPERT BIDANG
TEKNOLOGI PLASMA
(1 Undangan)**

Subject: Invitation to Review Manuscript ie-2012-022779 for Industrial & Engineering Chemistry Research

From: <dudukovic-office@iecr.acs.org>

Date: 14/09/2012 0:13

To: <istadi@undip.ac.id>

13-Sep-2012

Journal: Industrial & Engineering Chemistry Research
Manuscript ID : ie-2012-022779
Title: "Hexadecane Cracking in a Hybrid Catalytic Pulsed DBD Plasma Reactor"
Author(s): Hooshmand, Navid; Rahimpour, Mohammad Reza; Jahanmiri, Abdolhosein;
Taghvaei, Hamed; Mohamadzadeh Shirazi, Meisam

Dear Dr. Istadi:

We would greatly appreciate if you would agree to review the above manuscript submitted for possible publication in Industrial & Engineering Chemistry Research.

I am especially interested in your assessment of the technical quality of this manuscript and its potential value to our readers. If the language is not up to our standards, we would appreciate your commenting on this, but we do not want you to spend time improving the writing. However, we are very concerned about the trend towards longer manuscripts. We would value your comments on how this paper might be made more concise without losing clarity or value to the reader.

If you agree to review this manuscript, I would appreciate receiving your review within 21 days. The hyperlinks below can be used to accept or decline this invitation automatically:

To automatically respond click below:

Agreed: https://acs.manuscriptcentral.com/acs-ie?URL_MASK=6stdTtsMZS4D3MGHxxfh

Declined: https://acs.manuscriptcentral.com/acs-ie?URL_MASK=SBMkcCr37QB6jsKJB9KR

If you are unable to review this manuscript, you will be provided with the opportunity to suggest alternative reviewers. This information is optional but if you can provide alternative reviewers with their email address, that would be most helpful.

If you have not already done so, I would very much appreciate if you could update your reviewer expertise on your ACS Paragon Plus home page.

Sincerely,

Milorad P. Dudukovic
Associate Editor
Industrial & Engineering Chemistry Research
Phone: 314 935 7673
Fax: 314 935 4832
Email: dudukovic-office@iecr.acs.org

Manuscript Abstract for ie-2012-022779:

In the present work, cracking of a model heavy hydrocarbon (hexadecane) in a nano-second pulsed catalytic dielectric barrier discharge (DBD) plasma reactor has

About the Journal



Editor: Donald R. Paul
University of Texas, Austin
E-mail: iecr@che.utexas.edu
Print Edition ISSN: 0888-5885
Web Edition ISSN: 1520-5045

2011 Impact Factor: 2.237
2011 Total Citations: 34,547

Indexed/Abstracted in: CAS, SCOPUS, EBSCOhost, Thomson-Gale (Gale Group), Proquest, British Library, Ovid, Web of Science, and SwetsWise.

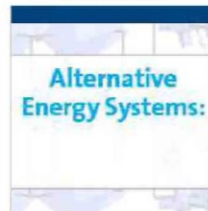
Journal Scope

Industrial & Engineering Chemistry, with variations in title and format, has been published since 1909 by the American Chemical Society. *Industrial & Engineering Chemistry Research* is a weekly publication that reports industrial and academic research in the broad fields of applied chemistry and chemical engineering with special focus on fundamentals, processes, and products.

Papers may be based on work that is experimental or theoretical, mathematical or descriptive, chemical or physical. In addition to fundamental research (in such areas as thermodynamics, transport phenomena, chemical reaction kinetics and engineering, catalysis, separations, interfacial phenomena, and materials), papers may deal with process design and development (for example, synthesis and design methods, systems analysis, process control, schemes for data correlation, modeling and scale-up procedures, etc.) and product research and development involving chemical and engineering aspects (for example, catalysts, plastics, elastomers, fibers, adhesives, coatings, paper, membranes, lubricants, ceramics, aerosols, etc.).

In addition to traditional subjects, papers dealing with new areas of science and technology that fit the broad scope and objectives of the journal are encouraged.

Advertisements



[Info for Advertisers](#)

Browse By Issue

Select Decade

Select Volume

Select Issue

List of Issues

» Has your institution's access to ACS Publications been affected by Hurricane Sandy?

[Learn more about ACS' Library Disaster Relief Initiative](#)

Advertisements

American Chemical Society
1155 16th St. NW, Washington, DC 20036
(202) 872-4600; TDD (202) 872-6076; Fax (202) 776-8264

Customer Service & Information
<http://pubshelp.acs.org>. Tel (202) 872-4376
E-mail support@services.acs.org

Journal Production & Manufacturing Operations
American Chemical Society
2540 Olentangy River Road
P.O. Box 3330, Columbus, OH 43210
(614) 447-3665; Fax (614) 447-3745
E-mail acsproof@acs.org

ACS Publications Advertising Office
1155 16th St. NW, Washington, DC 20036
(610) 964-8061; E-mail carroll@acs.org

Subscription Services
P.O. Box 3337, Columbus, OH 43210
Members contact: Member Services
(614) 447-3776; (800) 333-9511; Fax (614) 447-3671
E-mail services@acs.org

Agencies & Institutions contact: Sales Analysis & Support
(614) 447-3674; (888) 338-0012; Fax (614) 447-5475
E-mail liblink@acs.org

Publications Division
Brian D. Crawford, President

Journals Publishing Group
Susan King, Senior Vice President
Darla Henderson, Assistant Director, Editorial Development
David J. Smith, Managing Editor

Journal Production & Manufacturing Operations
Robert S. O'Dell, Vice President, Manufacturing Operations
Esher J. Ober, Manager, Journals Editing
Jeffrey S. Coutts, Assistant Editor

Sales & Marketing
Brandon A. Nordin, Vice President, Sales, Marketing & Web Strategy
Sean D. Abell, Director of Marketing
Jonathan Morgan, Director, Digital Strategy & Platform Development
J'Nai Baylor, Marketing Manager

Editorial Office Operations
Sarah B. Tegen, Director, Editorial Office Operations
Charley Trowbridge, Assistant Director, Peer Review Operations
Royce Meyer, Senior Peer Review Analyst

Copyright Permission: See the ACS Journal Publishing Agreement for certain rights (<http://pubs.acs.org/page/copyright/journals/index.html>). Reprographic copying beyond that permitted by Section 107 or 108 of the U.S. Copyright Act is allowed, provided that the current per article fee is paid to the Copyright Clearance Center. Tel: +1 978-750-8400. Reproduction or reproduction of material for which ACS owns copyright in this journal is permitted only through Rightslink at <http://pubs.acs.org/page/4authors/copyright/index.html>.

Instructions for Authors and the ACS Journal Publishing Agreement:

Visit the ACS Web site (<http://paragonplus.acs.org/login>). Please conform to these instructions when submitting manuscripts.

Manuscript Submission:

Submit via the Journal Web site (<http://pubs.acs.org/journal/iecred>).

Accepted Papers and Proofs:

Direct correspondence to Journal Production & Manufacturing Operations (see above).

Journal Policies:

The American Chemical Society and its Editors assume no responsibility for the statements and opinions advanced by contributors. Registered names and trademarks, etc., used in this publication, even without specific indication thereof, are not to be considered unprotected by law.

Change of E-mail or Mailing Address:

For members only, notify Subscription Services (see above). Include both old and new addresses.

New and Renewal Subscriptions:

Members send payment to American Chemical Society, P.O. Box 182426, Columbus, OH 43218-2426. Institutions send payment to American Chemical Society, P.O. Box 182977, Columbus, OH 43218-2977.

2012 Subscription and Ordering Information:

ACS members may purchase a Web subscription for \$85. Contact Member Services (see above). Institutional subscribers may contact Sales Analysis & Support (see above) for Web and print subscription information.

Print Subscription Donations:

Member subscriptions cannot be redistributed or resold. Members may donate/share their personal print subscriptions with libraries for institutional-wide access but only after 5 years from the date of publication.

Digital Object Identifier (DOI):

The DOI identification system for digital media has been designed to provide persistent and reliable identification of digital objects. Information on the DOI and its governing body, the International DOI Foundation, can be found at <http://www.doi.org>. The DOI is prominently displayed on each published paper.

Claims for Issues Not Received:

Claims will be honored only if submitted within 90 days of the issue date for subscribers in North America or within 180 days of the issue date for all other subscribers. Contact Sales Analysis & Support. Tel (614) 447-3674 or (888) 338-0012; Fax (614) 447-5475; E-mail liblink@acs.org.

CPC Sales Agreement #2976285:

Return undeliverable Canada addresses to:
Pitney Bowes, IMS, Station A, P.O. Box 64, Windsor, ON N5A 6J5.
E-mail: cpcreturn@imex.pb.cpm.

Back Issue Orders:

Print copies of issues from January 2010 forward may be ordered by contacting ACS Office of Society Services at (800) 227-5558 (US) or (202) 872-4600 (worldwide), or via email at help@acs.org. Society Services representatives are available Monday through Friday (except US holidays) from 8:30am to 5:00pm EST.

Bulk Reprint Orders:

For information on ordering reprints, see the specific article on <http://pubs.acs.org> or instructions at <http://pubs.acs.org/page/copyright/permissions.html> or contact Clerant Corporation at (866)-305-0111 9am to 5pm EST.

Supporting Information (SI):

SI from 1995 to present is available free of charge from the journal's home page (<http://pubs.acs.org/journal/iecred>). For information on electronic access, send e-mail to support@services.acs.org. SI prior to 1995 is available for a fee, from Office of Society Services. Tel (800) 227-5558 (US); (202) 872-4600 (worldwide); Fax (202) 872-6067; E-mail help@acs.org.



ASSOCIATE EDITORS

Spiro Alexandratos
City University of New York
iecr@hunter.cuny.edu

Milorad P. Dudukovic
Washington University
dudukovic-office@iecr.acs.org

Bo-Geng Li
Zhejiang University
bgli@zju.edu.cn

Phillip E. Savage
University of Michigan
savage-office@iecr.acs.org

Benny Freeman
University of Texas at Austin
freeman-office@iecr.acs.org

Massimo Morbidelli
ETH Zürich
iecr@chem.ethz.ch

Larry Biegler
Carnegie-Mellon University
iecr@cmu.edu

Jim Yang Lee
National University of Singapore
cheleejy@nus.edu.sg

Babatunde Ogunnaike
University of Delaware
iecr@udel.edu

EDITORIAL ADVISORY BOARD

Rakesh Agrawal
Purdue University

Klaus-Dieter Hungenberg
BASF The Chemical Company

Richard W. Baker
Membrane Technology and Research, Inc.

Costas A. Kiparissides
Aristotle University of Thessaloniki

R. Donald Bartusiak
ExxonMobil Research & Engineering

Milind Kulkarni
MEMC Electronic Materials

Jay Benziger
Princeton University

Concetta La Marca
Dupont Engineering Research and Technology

Dominique Bonvin
Ecole Polytechnique Federale de Lausanne

Jinghai Li
Chinese Academy of Sciences

Chau-Chyun Chen
Aspen Technology, Inc.

Y. A. Liu
Virginia Polytechnic Institute and State University

Jian-Feng Chen
Beijing University of Chemical Technology

Tina M. Nenoff
Sandia National Laboratories

Tai-Shung Neal Chung
National University of Singapore

Efstathios N. Pistikopoulos
Imperial College London

Jennifer Sinclair Curtis
University of Florida

Sotiris Pratsinis
Swiss Federal Institute of Technology—ETH Zurich

Anthony G. Dixon
Worcester Polytechnic Institute

Janhavi S. Raut
Unilever Research India

Thomas F. Edgar
University of Texas at Austin

Edward Rosenberg
University of Montana

Weiyang Fei
Tsinghua University

Piero Salatino
Università degli Studi di Napoli Federico II

Rodney Fox
Iowa State University

Giulio C. Sarti
Università di Bologna

Diane Hildebrandt
University of the Witwatersrand

Arvind Varma
Purdue University

**BUKTI PUBLIKASI ILMIAH
BUKU AJAR BERBASIS RISET
(3 Bab dari rencana 6 Bab)**

INOVASI TEKNOLOGI PRODUKSI BIODIESEL DENGAN REAKTOR PLASMA-KATALISIS

**Istadi
Didi Dwi Anggoro
Luqman Buchori**

**Rencana Penerbit GRAHA ILMU
Yogyakarta**

Copyright (c) 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur disampaikan kepada Allah SWT bahwa buku yang berjudul *“Inovasi Teknologi Produksi Biodiesel Dengan Reaktor Plasma-Katalisis”* dapat diselesaikan dengan baik. Buku ini berisi tentang deskripsi perkembangan teknologi katalis dan teknologi proses untuk produksi biodiesel, proses pembuatan biodiesel dengan bantuan microwave, konsep dasar reaktor plasma, disain dan pengujian reaktor plasma untuk produksi biodiesel, dan analisa tekno-ekonomi teknologi reaktor plasma untuk pproduksi biodiesel. Konsep dasar teknologi plasma yang lengkap dapat dibaca di buku yang lain yang ditulis Penulis, yaitu: *Hybrid Catalytic – Plasma Reactor Development For Energy Conversion* (ISBN: 978-979-704-839-6). Hasil-hasil penelitian yang disarikan di dalam buku ini berkat dukungan dana dari Direktorat Jenderal Pendidikan Tinggi Republik Indonesia melalui grant HIBAH KOMPETENSI 2012-2014.

Buku ini dapat digunakan sebagai buku pegangan untuk perkuliahan mahasiswa baik tingkat Sarjana maupun Pascasarjana, terutama untuk mata kuliah yang berkaitan dengan teknologi konversi energi serta praktisi-praktisi konversi energi. Buku ini masih jauh dari sempurna, oleh karena itu kritik dan saran sangat diharapkan demi perbaikan konten buku ini untuk penerbitan yang akan datang.

Akhirnya, Penulis mengucapkan terima kasih kepada semua pihak yang membantu hingga terselesaikannya buku ini.

Dr. Istadi

Email: istadi@undip.ac.id

Website: <http://tekim.undip.ac.id/staf/istadi>

UCAPAN TERIMA KASIH

Pertama ucapan terima kasih Penulis sampaikan kepada Allah SWT yang telah memberikan berkah sehingga buku ini tersusun. Tidak lupa terima kasih Penulis sampaikan kepada Warti Istadi (istri tercinta), Aisyah M. Istadi (anak pertama), dan Ridwan F. Istadi (anak kedua) yang telah rela waktunya tersita untuk penulisan buku ini.

Penulis juga tidak lupa mengucapkan terima kasih kepada DitLitabmas DIKTI yang telah memberikan Grant Hibah Kompetensi (2012-2014) sehingga pelaksanaan penelitian dan penulisan buku ini dapat terbiayai. Penulis juga menyampaikan terima kasih kepada: Ardan Yudistira, Wisnu, Sungkowo, dan Ridhuwan yang telah membantu pelaksanaan penelitian ini dalam fabrikasi reaktor plasma dan pengujian reaktor.

Dr. Istadi
Agustus 2012

TENTANG PENULIS



Dr. Istadi adalah Dosen atau Associate Professor di Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Diponegoro sejak tahun 1997 hingga sekarang. Dia memperoleh gelar Sarjana Teknik dari Teknik Kimia, Universitas Diponegoro (1995); Magister Teknik dari Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung (2000); dan Doctor of Philosophy dari Faculty of Chemical and Natural Resources Engineering, Universiti Teknologi Malaysia (2006).

Dr. Istadi telah banyak mempublikasikan karya artikel-artikelnya di beberapa jurnal internasional yang berreputasi (terbitan Elsevier, Science Press, dan American Chemical Society). Dia juga sudah menulis satu bab dari buku seri *Studies in Surface Science and Catalysis* Volume 159 berjudul: *New Development and Application in Chemical Reaction Engineering* (halaman 213-216) yang diterbitkan Elsevier B.V. ISBN: 978-0-444-51733-3 ISSN: 0167-2991 (Tahun 2006); sebuah buku berjudul: *Methane-Carbon Dioxide: Conversions to Syngas and Hydrocarbons*, ISBN: 978-983-52-0472-2 (Tahun 2008) Penerbit: Universiti Teknologi Malaysia Press; sebuah buku berjudul: *Hybrid Catalytic - Plasma Reactor Development for Energy Conversion*, ISBN: 978-979-704-839-6 (Tahun 2009) (Penerbit: Badan Penerbit Undip), dan sebuah buku berjudul: *Teknologi Katalis Untuk Konversi Energi: Fundamental*

dan Aplikasi. Penerbit Graha Ilmu, Yogyakarta, ISBN: 978-979-756-734-7 (Tahun 2011).

Dr. Istadi juga dipercaya sebagai peer-reviewer untuk beberapa Jurnal Internasional berreputasi yang diterbitkan oleh Elsevier B.V., Springerlink, Taylor & Francis, and Wiley Interscience. Saat ini, Dr. Istadi juga sebagai Editor-in-Chief jurnal berplatform internasional (sebuah rintisan) berjudul: *Bulletin Of Chemical Reaction Engineering & Catalysis* (ISSN 1978-2993) dengan website: <http://bcrec.undip.ac.id> yang telah diindeksasi di beberapa indeksasi jurnal ilmiah internasional termasuk SCOPUS.

Dr. Istadi memfokuskan penelitian-penelitiannya di Teknik Kimia Universitas Diponegoro dalam bidang pengembangan *hybrid catalytic - plasma reactor* untuk keperluan konversi energi dan penurunan emisi gas buang dari pembakaran batubara. Dr. Istadi juga telah berhasil mengembangkan sebuah algoritma *hybrid artificial neural network - genetic algorithm* untuk tools permodelan dan optimasi secara simultan.

Dr. Istadi

Email: istadi@undip.ac.id

Website: <http://tekim.undip.ac.id/staf/istadi>

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
PERNYATAAN HAK CIPTA	ii
KATA PENGANTAR	iii
UCAPAN TERIMA KASIH	iv
TENTANG PENULIS	v
DAFTAR ISI	vii
BAB 1 PERKEMBANGAN TEKNOLOGI KATALIS DAN PROSES PRODUKSI BIODIESEL	1
1.1. Pendahuluan	1
1.2. Perkembangan Penelitian Biodiesel	1
1.3. Prospek Penggunaan Biodiesel sebagai Bahan Bakar Alternatif	4
1.4. Perkembangan Proses Produksi Biodiesel	8
1.5. Proses Transesterifikasi Minyak Nabati	15
1.6. Pengembangan Teknologi Katalis untuk Proses Transesterifikasi	21
1.7. Spesifikasi dan Penyimpanan Biodiesel	27
1.8. Studi Pengolahan Biologis Limbah Pabrik Biodiesel	30
BAB 2 TEKNOLOGI PLASMA UNTUK REAKTOR KIMIA	35
2.1. Pendahuluan	35
2.2. Prinsip-Prinsip Dasar Teknologi Reaktor Plasma	35

viii	DAFTAR ISI	
2.3.	Pemecahan Ikatan Kimia Molekul-Molekul di dalam Reaktor Plasma	38
2.4.	Pengaruh Bahan Dielektrika di dalam Reaktor Plasma Jenis DBD	41
2.5.	Desain Reaktor Plasma dan Sumber Tegangan Tinggi	42
2.6.	Pengaruh Adanya Katalis dan Kondisi Operasi di dalam Reaktor Plasma	47
2.7.	Permasalahan dan Tantangan di dalam Pengembangan Reaktor Plasma	50
	Daftar Pustaka	51

BAB 3 PEMBUATAN BIODIESEL DENGAN BANTUAN MICROWAVE

- 3.1. Prinsip Dasar Teknologi Microwave
- 3.2. Perkembangan Penelitian Produksi Biodiesel Menggunakan Katalis Berbantuan Microwave
- 3.3. Disain Teknologi Microwave untuk Produksi Biodiesel
- 3.4. Sustainability atau Analisa Tekno-Ekonomi Sistem Produksi Biodiesel Berbantuan Microwave

Daftar Pustaka

BAB 4 PEMBUATAN BIODIESEL DENGAN SISTEM ELEKTRO-KATALISIS DALAM REAKTOR PLASMA

- 4.1. Pentingnya Sistem Plasma Elektro-Katalisis dalam Proses Pembuatan Biodiesel
- 4.2. Sistem Plasma Elektro-Katalisis untuk Proses Pembuatan Biodiesel

- 4.3. Disain Reaktor Plasma Elektro-Katalisis
- 4.4. Permasalahan dan Tantangan di dalam Pengembangan Reaktor Plasma untuk Produksi Biodiesel

Daftar Pustaka

BAB 5 DISAIN REAKTOR PLASMA UNTUK PRODUKSI BIODIESEL

- 5.1. Disain Prototipe reaktor Plasma Jenis Dielectric Barrier Discharge (DBD)
- 5.2. Disain Prototipe Reaktor Plasma Jenis Corona Discharge
- 5.3. Pengujian dan Optimisasi Reaktor Plasma Jenis Dielectric Barrier Discharge (DBD) untuk Produksi Biodiesel
- 5.4. Pengujian dan Optimisasi Reaktor Plasma Jenis Corona untuk Produksi Biodiesel
- 5.5. Efek Kondisi Proses terhadap Kinerja Reaktor Plasma untuk Produksi Biodiesel
- 5.6. Karakteristik Plasma di Reaktor Plasma dan Efeknya terhadap Kinerja Reaktor
- 5.7. Karakteristik Biodiesel Hasil dari Proses dengan Reaktor Plasma (Elektro-Katalisis)

Daftar Pustaka

**BAB 6 ANALISA TEKNO-EKONOMI PEMBUATAN
 BIODIESEL DENGAN TEKNOLOGI PLASMA**

- 6.1. Prospek Teknologi Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma
- 6.2. Analisa Tekno-Ekonomi Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma
- 6.3. Pengembangan Lanjut Proses Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma
- 6.4. Perbandingan Proses Produksi Biodiesel dari Minyak Tumbuhan dengan Reaktor Konvensional dan Reaktor Plasma

Daftar Pustaka

HALAMAN INDEKS SUBJEK

PERKEMBANGAN TEKNOLOGI KATALIS DAN PROSES PRODUKSI BIODIESEL

1.1. Pendahuluan

Setelah membaca bab ini diharapkan Pembaca dapat memahami: perkembangan teknologi katalis untuk produksi biodiesel; prospek penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar alternatif; perkembangan sistem proses dan produksi biodiesel; transesterifikasi minyak nabati; mekanisme reaksi transesterifikasi; efek-efek parameter operasi pada proses transesterifikasi; pengembangan teknologi katalis untuk proses transesterifikasi (homogen dan heterogen); spesifikasi dan penyimpanan biodiesel; metode analisis biodiesel; dan studi pengolahan biologis limbah pabrik biodiesel.

1.2. Perkembangan Penelitian Biodiesel

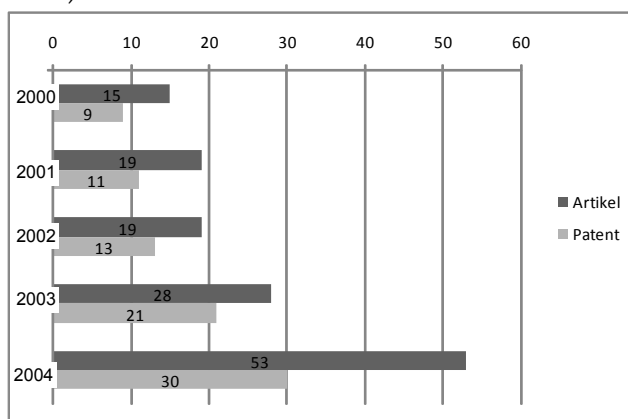
Pencarian sumber-sumber energi baru seperti bahan bakar biodiesel mengalami perkembangan yang pesat baru-baru ini terutama di Indonesia dan Malaysia. Lebih dari 100 tahun yang lalu, Rudolph Diesel pada tahun 1890 menggunakan minyak kacang tanah sebagai bahan bakar mesinnya (Bozbas, 2008). Bradshaw (1942) mempatenkan proses pembuatan alkil ester dan gliserol kualitas tinggi dari minyak atau lemak. Dia menggunakan rasio 1.6 kali kebutuhan teoretis alkohol (metanol) dan menggunakan 0,1-0,5 % NaOH atau KOH.

Biodiesel yang dihasilkan dari minyak-minyak nabati seperti kedelai, lobak, bunga matahari, jarak pagar, dan lain-lain menjadi

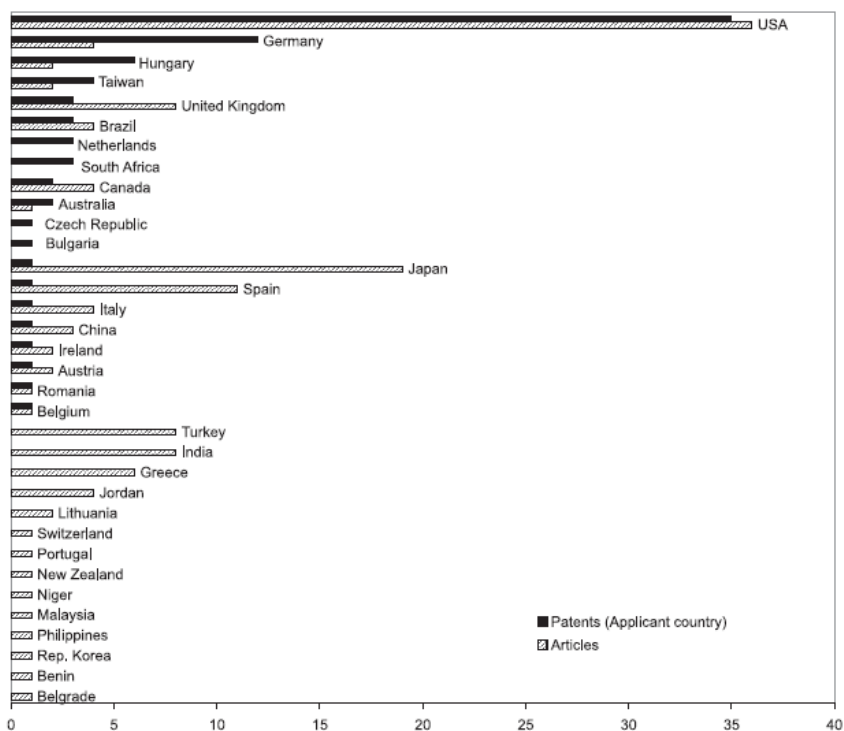
sangat menarik, karena dapat menggantikan minyak diesel di dalam boiler dan mesin-mesin diesel tanpa perubahan yang berarti, hanya terjadi penurunan kecil terhadap kinerja mesin, tidak ada emisi sulfat, dan rendah emisi karbon dioksida. Disamping itu terus naiknya harga bahan bakar fosil (petroleum) akhir-akhir ini membangkitkan semangat kita untuk berpikir lebih jauh bagaimana cara mendapatkan bahan bakar yang murah dan lebih ramah lingkungan. Oleh karena itu kampanye untuk pengenalan, penghasilan dan penggunaan bahan bakar biodiesel menjadi terus meningkat terutama di Indonesia.

Minyak nabati (*vegetable oil*) atau lebih dikenal dengan trigliserida (*tryglyceride*) terdiri dari 98% trigliserida dan sedikit mono- dan digliserida (Bozbas, 2008). Biodiesel (*fatty acid alkyl esters*) merupakan alkohol ester yang dihasilkan dari proses transesterifikasi trigliserida yang terdapat dalam minyak nabati atau lemak hewan. Penggunaan minyak nabati sebagai sumber biodiesel memerlukan usaha-usaha yang lebih keras untuk penyediaan biji-biji tumbuhan penghasil minyak nabati dalam jumlah yang mencukupi untuk penyediaan bahan baku.

Pencarian artikel ilmiah dan patent tentang teknologi biodiesel telah dilakukan oleh Pinto *et al.* (2005) dengan kata kunci "*biodiesel*" untuk melihat perkembangan teknologi ini sejak tahun 2000 hingga September 2004 seperti digambarkan di Gambar 1.1. United States of America menjadi negara yang paling aktif dalam pengembangan teknologi biodiesel. Jumlah artikel ilmiah dan patent tentang biodiesel yang diklasifikasikan berdasarkan negara ditampilkan di Gambar 1.2 (Pinto *et al.*, 2005).



Gambar 1.1: Jumlah artikel ilmiah dan patent tentang biodiesel sejak tahun 2000 hingga September 2004 (Pinto *et al.*, 2005).



Gambar 1.2: Jumlah artikel ilmiah dan patent tentang biodiesel yang diklasifikasikan berdasarkan negara (Pinto *et al.*, 2005)

Dalam bab ini, perkembangan teknologi proses dan katalis dalam pembuatan bahan bakar biodiesel akan di bahas secara detail. Keuntungan dan kelemahan penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar pengganti diesel petroleum (petrodiesel) juga dipaparkan.

1.3. Prospek Penggunaan Biodiesel sebagai Bahan Bakar Alternatif

Minyak nabati/tumbuhan telah diusulkan secara langsung sebagai bahan bakar diesel tetapi pada kenyataannya banyak masalah karena viskositasnya yang masih besar (Gerpen, 2005). Permasalahan terletak pada terjadinya deposit di bagian piston dan injektor, pengenceran minyak *crankcase*, dan terjadinya pengendapan minyak. Pengubahan minyak menjadi alkil ester dapat menurunkan

viskositasnya hingga mendekati viskositas bahan bakar diesel, menghasilkan bahan bakar yang hampir sama dengan diesel petroleum (petrodiesel), dan dapat digunakan langsung pada mesin yang sekarang tanpa perubahan yang berarti.

Biodiesel adalah salah satu bahan bakar yang dapat diperbaharui dan dapat terdegradasi secara biologis yang terbuat dari minyak tumbuh-tumbuhan (nabati) atau lemak hewan. Beberapa tahun terakhir ini, Indonesia sedang mengembangkan biofuel yaitu biodiesel dan biopremium. Biodiesel merupakan campuran antara petrodiesel dengan metil ester (*Fatty Acid Methyl Ester - FAME*) yang diperoleh dari minyak nabati, sedangkan biopremium merupakan campuran antara premium (95%) dan etanol (5%) (Media Indonesia, 16 Agustus 2006). Dengan biopremium ini kadar timbal bisa ditekan lebih rendah dari premium biasa. Dibandingkan dengan petrodiesel, biodiesel lebih ramah lingkungan dan searah dengan arah kebijakan energi nasional. Dengan biodiesel ini, emisi karbon monoksida (CO), karbon dioksida (CO₂), sulfur dioksida (SO₂), hidrokarbon, dan partikulat lainnya dapat dikurangi. Disamping itu, penggunaan biodiesel bisa mengurangi asap hitam yang biasa keluar dari kendaraan berbahan bakar petrodiesel dan bahkan nantinya asapnya akan berbau minyak tumbuh-tumbuhan. Jadi kedepan asap kendaraan berbahan bakar diesel akan berbau buah jarak, sawit, jagung, dan lain-lain.

Pemerintah makin serius mengembangkan bahan bakar nabati (biofuel) sebagai alternatif pengganti bahan bakar minyak (BBM) berbasis fosil yang selama ini menguras APBN. Energi alternatif itu diharapkan sudah bisa menggantikan 10% penggunaan premium atau bensin (Suara Merdeka, 25 Juli 2006). Di koran tersebut dilaporkan juga bahwa sejumlah sasaran yang ingin dicapai dari pengembangan biofuel, di antaranya menyediakan tiga juta lapangan kerja, meningkatkan pendapatan masyarakat, mengurangi kemiskinan, pengurangan penggunaan BBM minimal 10% pada tahun 2010, dan penghematan devisa sekitar 10 miliar dolar AS. Disamping itu juga meningkatkan ekspor bahan bakar nabati sekurang-kurangnya 10-12 juta kiloliter, kemudian pemanfaatan lahan-lahan yang telantar dan lahan kritis minimal lima juta hektare, serta terakhir, pengembangan desa dan pangan. Dalam pengembangan biofuel tersebut jenis tanaman yang akan dibudidayakan sebagai bahan baku adalah kelapa sawit, jarak pagar, tebu, dan singkong. Dibutuhkan lahan sedikitnya enam juta hektar untuk budidaya empat jenis tanaman itu, dimana untuk kelapa sawit

pendanaannya dibutuhkan sekitar Rp 30 juta per hektar, tebu sekitar Rp 15 juta per hektar, jarak pagar sekitar Rp 3 juta per hektar, dan singkong sekitar Rp 3,5 juta per hektar (Suara Merdeka, 25 Juli 2006).

Beberapa keuntungan penggunaan biodiesel sebagai bahan bakar dibandingkan dengan petrodiesel, antara lain:

1. **Memerlukan energi yang lebih rendah.** Energi bahan bakar fosil yang diperlukan untuk menghasilkan biodiesel dari minyak kedelai hanya 30% dari jumlah energi yang terkandung dalam 1 gallon bahan bakar biodiesel (Bowman *et al.*, 2006). Dengan kata lain, sekitar 3,2 satuan energi bahan bakar dihasilkan dari biodiesel untuk setiap satuan energi fosil yang digunakan untuk menghasilkan biodiesel.
2. **Pengurangan emisi berbahaya.** Jika biodiesel menggantikan petrodiesel, ini dapat mengurangi tingkat gas-gas penyebab pemanasan global seperti CO₂, sebab CO₂ yang dihasilkan dari pembakaran biodiesel akan diserap kembali oleh tanaman penghasil biodiesel tersebut. Penggunaan biodiesel juga mengurangi emisi partikulat, hidrokarbon, dan CO. Pengurangan emisi tersebut tidak tergantung pada minyak nabati yang digunakan untuk menghasilkan biodiesel seperti dilaporkan oleh EPA (Bowman *et al.*, 2006). Penggunaan biodiesel murni (100% biodiesel) dapat mengurangi emisi CO₂ hingga lebih dari 75-78% dibandingkan dengan petrodiesel, sedangkan penggunaan bahan bakar campuran dengan 20% biodiesel bisa menurunkan emisi gas CO₂ hingga 15% (Balat, 2005; Gerpen, 2005). Namun penggunaan biodiesel murni ke dalam mesin diesel menimbulkan beberapa permasalahan baru yang harus dipecahkan.
3. **Menjaga kesehatan manusia.** Emisi-emisi partikulat, hidrokarbon, dan CO bisa meracuni tubuh manusia dan menyebabkan kanker, dan penyakit-penyakit lainnya. Penggunaan biodiesel dapat menghilangkan racun-racun tersebut secara signifikan.
4. **Kandungan sulfur rendah.** Spesifikasi kandungan sulfur untuk petrodiesel adalah kurang dari 500 ppm, namun demikian US mensyaratkan kandungan sulfur harus kurang dari 15 ppm. Hampir semua bahan bakar biodiesel mengandung sulfur kurang dari 15 ppm.
5. **Perbaikan pelumasan mesin.** Biodiesel kira-kira mempunyai viskositas dua kali diesel petroleum sehingga mempunyai pelumasan yang lebih baik terhadap mesin. Jika biodiesel

ditambahkan ke dalam petrodiesel dalam jumlah 1-2 %, maka diesel yang tadinya mempunyai sifat rendah pelumasannya (seperti modern ultra-low-sulfur diesel) akan menjadi lebih baik (Gerpen, 2005).

6. **Mudah penggunaannya dalam mesin konvensional.** Biodiesel mudah digunakan dalam mesin diesel konvensional tanpa perubahan peralatan baru yang signifikan. Namun demikian, untuk penggunaan biodiesel murni memang perlu perubahan mesin seperlunya. Campuran biodiesel dan petrodiesel dapat disimpan dan dipompa menggunakan peralatan yang biasa digunakan untuk petrodiesel (Bowman *et al.*, 2006).
7. **Memberikan tempat pemasaran bagi produksi berbagai minyak tumbuhan, minyak goreng bekas, dan lemak hewan.** Dengan demikian, harga-harga komoditi berbagai biji-bijian penghasil minyak akan meningkat.
8. **Mengurangi ketergantungan negara pada minyak petroleum.** Harga minyak bumi semakin hari semakin naik terus, sehingga perlu dicari energi alternatif untuk menggantikannya, bahkan diperlukan energi yang terbarukan.

Namun demikian, penggunaan minyak tumbuhan sebagai bahan bakar diesel (dalam keadaan murni) secara langsung menimbulkan beberapa masalah baru antara lain (Meher *et al.*, 2006; Ma *et al.*, 1999):

1. Kesulitan dalam penyalaan awal mesin dalam keadaan dingin (disebabkan oleh tingginya viskositas, rendahnya bilangan setana, dan rendahnya *flash point* dari minyak tumbuhan).
2. Pengkarbonan di bagian injektor mesin karena atomisasi bahan bakar tidak sempurna atau bahkan tidak terjadi dan tingginya viskositas minyak
3. Deposit karbon di seluruh bagian mesin (karena tingginya viskositas minyak dan pembakaran tidak sempurna)
4. Pengubahan minyak pelumas menjadi gel karena kontaminasi dengan minyak tumbuhan
5. Permasalahan pelumasan karena terjadinya polimerisasi minyak tumbuhan.

Permasalahan lainnya untuk penggunaan minyak tumbuhan sebagai bahan bakar secara langsung adalah viskositasnya yang masih tinggi (sekitar 11-17 kali lebih besar dari pada bahan bakar petrodiesel), rendahnya volatilitas yang bisa menyebabkan terbentuknya deposit di

dalam mesin karena pembakaran tidak sempurna. Hal ini disebabkan oleh besarnya molekul trigliserida dan tingginya berat molekul.

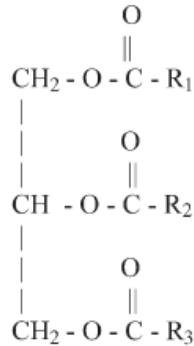
1.4. Perkembangan Proses Produksi Biodiesel

1.4.1. Macam-macam Proses Produksi Biodiesel

Berikut ini (Tabel 1.1) ditampilkan beberapa jenis proses produksi biodiesel dengan proses transesterifikasi katalitik (homogen dan heterogen), enzimatik, metanol superkritik, dan proses berbantuan microwave. Beberapa peneliti telah mengembangkan teknik baru untuk mempercepat laju reaksi transesterifikasi, yaitu dengan menambahkan kosolven untuk membentuk fasa tunggal antara alkohol dan minyak, misalnya dengan menambahkan n-heksana. Namun permasalahan baru timbul dalam hal kompleksnya pemisahan kosolven walaupun dapat disederhanakan dengan pemilihan kosolven yang mempunyai titik didih mendekati alkohol. Faktor bahaya kosolven juga perlu dipertimbangkan.

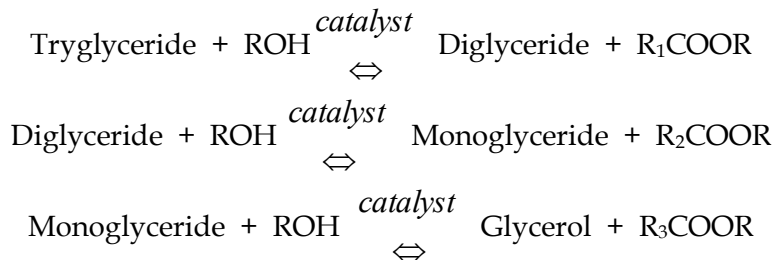
1.4.2. Transesterifikasi (Alkoholisis) Minyak Nabati

Minyak nabati/tumbuhan yang dikenal dengan nama trigliserida mempunyai struktur kimia seperti digambarkan di Gambar 4.3. Trigliserida ini terdiri dari 98% trigliserida dan sejumlah kecil monodan digliserida. Trigliserida adalah ester dari tiga molekul asam lemak dan mengandung sejumlah atom oksigen dalam strukturnya (Barnwal and Sharma, 2005), sedangkan asam-asam lemak tersebut mempunyai perbedaan dalam panjang rantai karbonnya dan jumlah ikatan gandanya. Setiap minyak nabati mempunyai jenis asam lemak yang berbeda-beda. Rumus empirik dan struktur berbagai asam lemak yang terkandung dalam minyak nabati diberikan dalam Tabel 4.2.

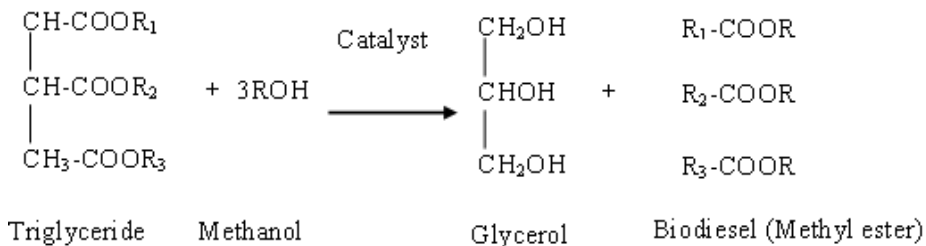


Gambar 4.3: Struktur molekul trigliserida

Transesterifikasi minyak nabati dengan alkohol sederhana merupakan metode yang baik untuk produksi biodiesel. Secara umum ada dua metode untuk transesterifikasi, yaitu proses transesterifikasi dengan katalis dan tanpa katalis. Reaksi kimia transesterifikasi adalah sebagai berikut:



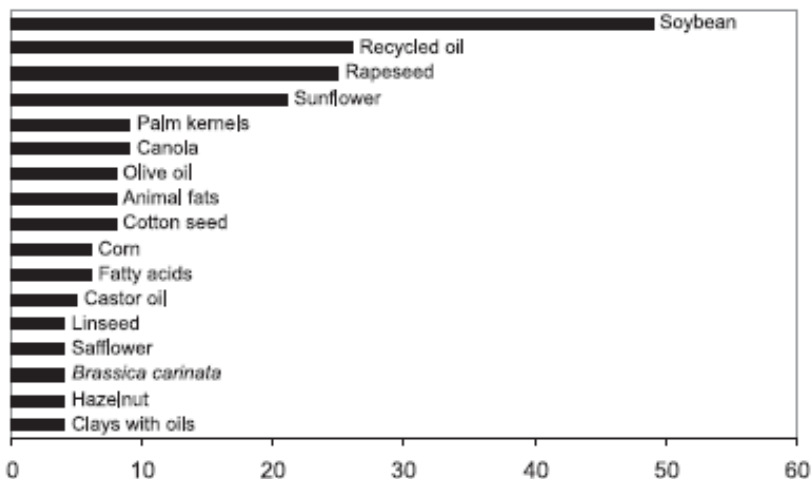
Tahap pertama adalah konversi trigliserida menjadi digliserida, kemudian konversi digliserida menjadi monogliserida, dan terakhir dari monogliserida menjadi glycerol, menghasilkan satu molekul metil ester per mol gliserida untuk setiap tahapnya. Secara keseluruhan, reaksi transesterifikasi tersebut adalah:



Biodiesel (FAME) dapat dibuat dari beberapa bahan berikut:

- Berbagai minyak tumbuhan (minyak jagung, minyak kedelai, minyak sawit, minyak lobak, dan lain-lain).
- Minyak goreng bekas yang dibuang dari berbagai restoran (Canakci, 2007; Felizardo *et al.*, 2006)
- Lemak hewan (Canakci, 2007)

Klasifikasi sumber-sumber biodiesel yang telah dipublikasi di artikel ilmiah dapat digambarkan secara grafik di Gambar 1.4 (Pinto *et al.*, 2005). Ternyata minyak nabati yang banyak digunakan sebagai sumber biodiesel di beberapa artikel ilmiah adalah minyak kedelai (soybean oil), diikuti oleh minyak goreng bekas, dan minyak lobak (rapeseed oil), sementara yang dikembangkan di Indonesia adalah minyak biji jarak (*Jatropha curcas*).



Gambar 1.4: Klasifikasi sumber-sumber penghasil biodiesel yang dirujuk di beberapa artikel ilmiah.

Tabel 1.1: Macam-macam proses produksi biodiesel (Ma & Hanna, 1999; Saka & Kusdiana, 2001; Du *et al.*, 2004; Nouredini *et al.*, 2005; Bunyakiat *et al.*, 2006)

Parameter	Metode Katalitik Homogen	Metode Katalitik Heterogen	Metode Enzimatik	Metode Metanol Superkritik	Metode Microwave
Waktu reaksi	0.5-4 jam	0.5-3 jam	1-8 jam	120-240 detik	9 menit
Kondisi reaksi	0.1 MPa, 30-65 °C	0.1-5.0 MPa, 30-200 °C	0.1-5.0 MPa, 35-40 °C	>8.09 MPa, >239.4 °C	Atmosferik, 128 °C
Katalis	Asam atau alkali	Metal oksida atau karbonat	Immobilized lipase	Tanpa katalis	Dengan katalis
Free Fatty Acids	Produk tersaponifikasi	Metil ester	Metil ester	Metil ester	Metil ester
Yield	Normal - tinggi	normal	Rendah - tinggi	Tinggi	Tinggi
Pemurnian	Metanol, katalis, dan produk tersaponifikasi	metanol	Metanol atau metil asetat	Metanol	Metanol, katalis, dan produk tersaponifikasi
Buangan/Limbah	Air limbah	Tidak ada	Tidak ada	Tidak ada	Air limbah
Kemurnian gliserin	Rendah	Rendah - normal	Normal atau triasetilgliserol sebagai produk samping	Tinggi	Rendah
Proses	Kompleks	Kompleks	Kompleks	Sederhana	Kompleks

Tabel 1.2: Struktur kimia asam lemak pada umumnya

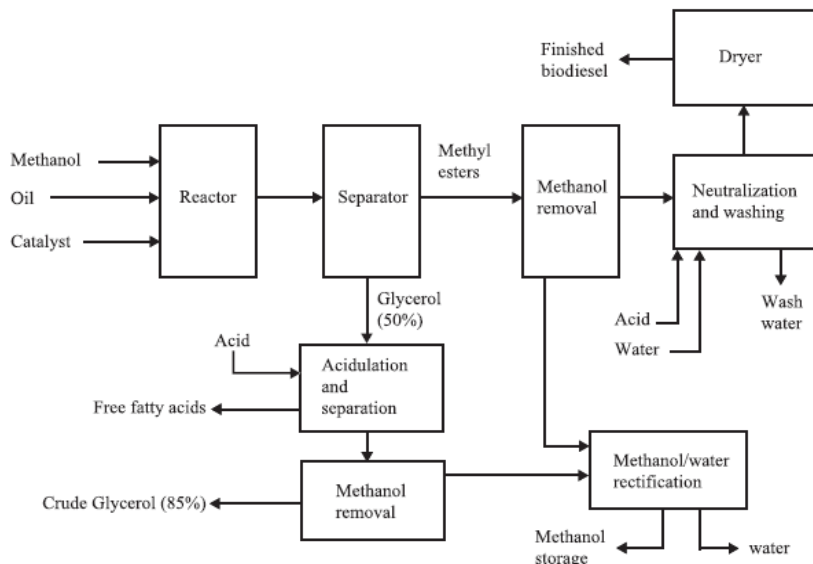
Nama Asam Lemak	Nama Kimia	Struktur (xx:y)	Rumus Kimia
Lauric	Dodecanoic	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristic	Tetradecanoic	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearic	Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$

Arachidic	Eicosanoic	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenic	Docosanoic	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleic	cis-9-Octadecenoic	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleic	cis-9,cis-12-Octadecadienoic	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenic	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrienoic	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erucle	cis-13-Docosenoic	22:1	$C_{32}H_{42}O_2$

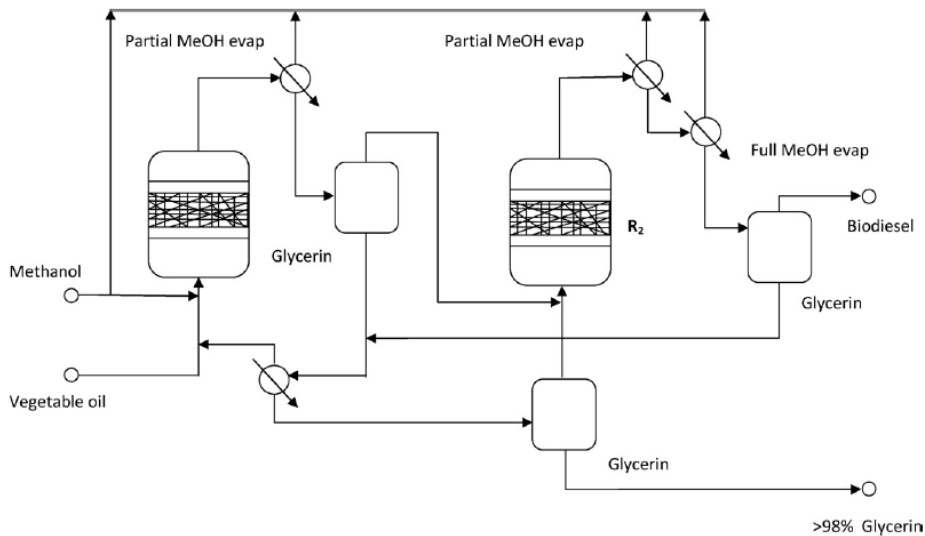
Catatan: xx adalah jumlah atom karbon, dan y adalah jumlah ikatan ganda dalam rantai asam lemak

1.4.3. Berbagai Diagram Alir Proses untuk Produksi Biodiesel

Berikut ini adalah beberapa diagram alir proses untuk produksi biodiesel dari minyak tumbuhan dengan proses transesterifikasi homogen (Gambar 1.5a) dan heterogen (Gambar 1.5), metanol superkritis (Gambar 1.6), dan berbantuan microwave (Gambar 1.7):

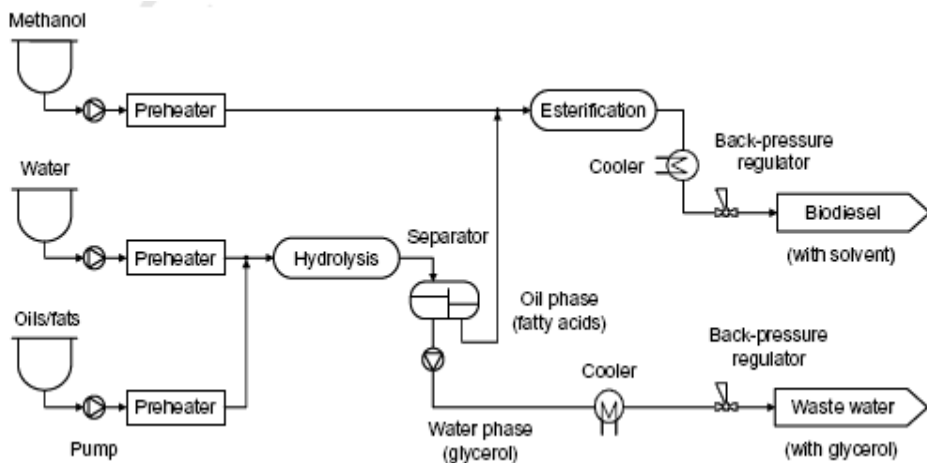


(a). transesterifikasi homogen

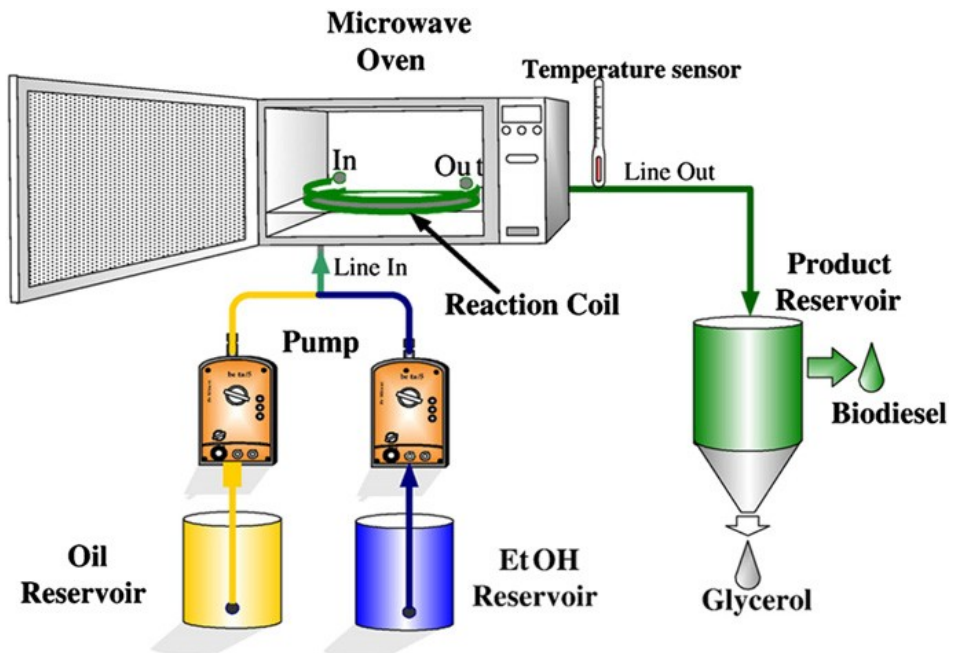


(b). transesterifikasi heterogeneous

Gambar 1.5: Diagram alir produksi biodiesel melalui proses transesterifikasi skala Pilot Plant (Bouaid *et al.*, 2005; Bournay *et al.*, 2005; Gerpen, 2005; Chouhan & Sarma, 2011)



Gambar 1.6: Diagram Alir Proses Produksi Biodiesel dengan metode Metanol Superkritik (Minami and Saka, 2006)



Gambar 1.7: Diagram Alir Proses Produksi Biodiesel dengan metode berbantuan microwave (Motasemi & Ani, 2012)

1.5. Proses Transesterifikasi Minyak Nabati

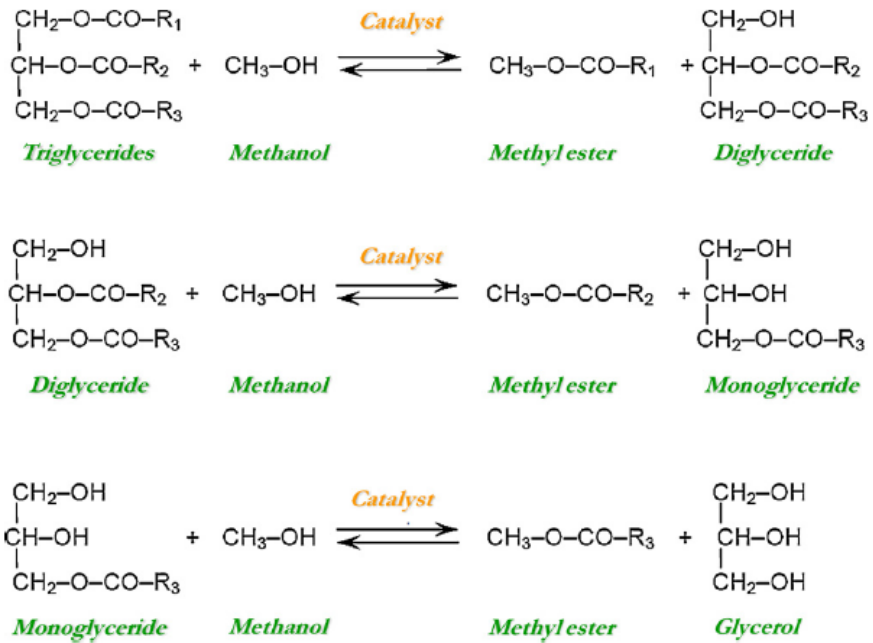
1.5.1. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi

Pada prinsipnya transesterifikasi atau alkoholisis adalah penggantian alkohol dalam suatu ester oleh alkohol lain dalam sebuah proses yang hampir sama dengan hidrolisis. Dalam kasus ini alkohol adalah digunakan untuk menggantikan air dalam hidrolisis. Jika methanol digunakan dalam proses, maka proses itu dinamakan metanolisis. Transesterifikasi adalah reaksi yang *reversible* dan berlangsung dengan mencampurkan beberapa reaktan. Adanya katalis dalam reaksi (asam atau basa kuat) dapat mempercepat reaksi transesterifikasi. Transesterifikasi trigliserida dapat menghasilkan ester alkil asam lemak dan gliserol. Fasa gliserol akan terpisah di bagian bawah reaktor. Alkohol yang berlebih diperlukan dalam reaksi ini untuk menggeser keseimbangan ke pembentukan ester. Dengan adanya alkohol berlebih, reaksi ke kanan adalah mengikuti *pseudo-first order*,

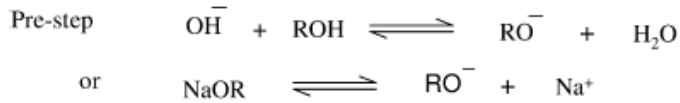
sedangkan reaksi sebaliknya (kiri) adalah mengikuti order kedua (Meher *et al.*, 2006).

Tahap-tahap reaksi transesterifikasi ditampilkan di Gambar 1.8, sedangkan mekanisme transesterifikasi yang dikatalisasi oleh alkali atau basa dapat disajikan di Gambar 1.9. Langkah pertama adalah masuknya ion alkoksida (RO^-) ke dalam karbon karbonil dari molekul trigliserida yang menghasilkan pembentukan sebuah *tetrahedral intermediate*. Reaksi antara ini dengan alkohol menghasilkan ion alkoksida berdasarkan langkah 2. Dalam langkah terakhir (Step 3) *tetrahedral intermediate* disusun kembali membentuk sebuah ester dan digliserida (Ma & Hanna, 1999; Meher *et al.*, 2006).

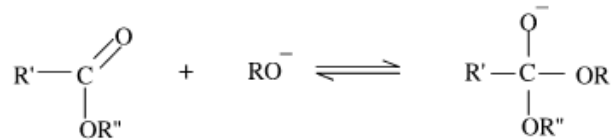
Transesterifikasi juga dapat dikatalisasi oleh asam Brownsted, biasanya menggunakan asam sulfonat (*sulfonic acid*) dan asam sulfat (*sulfuric acid*). Katalis ini memberikan yield alkil ester yang tinggi, tetapi reaksinya lambat, memerlukan panas hingga temperatur 100 °C, dan memerlukan waktu lebih dari 3 jam untuk dapat terkonversi semua. Mekanisme transesterifikasi yang dikatalisasi oleh asam terlihat di Gambar 1.10. Protonasi gugus karbonil dari ester mendorong terjadinya karbokasi (*carbocation*), dimana masuknya alkohol secara nukleofilik akan menghasilkan *tetrahedral intermediate* (Meher *et al.*, 2006). Zat antara ini yang akan menghilangkan gliserol membentuk ester baru dan meregenerasi katalis. Mekanisme reaksi transesterifikasi yang dikatalisasi oleh katalis pada heterogeneous pada umumnya ditampilkan di Gambar 1.11.



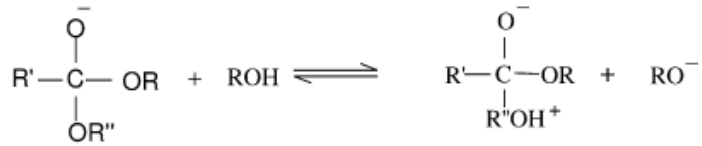
Gambar 1.8: Tahapan-tahapan dalam reaksi transesterifikasi (Borges & Diaz, 2012)



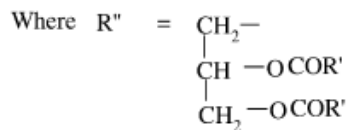
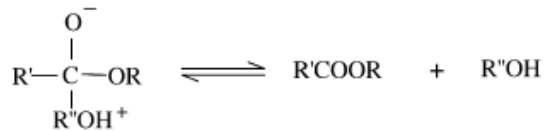
Step.1.



Step. 2.



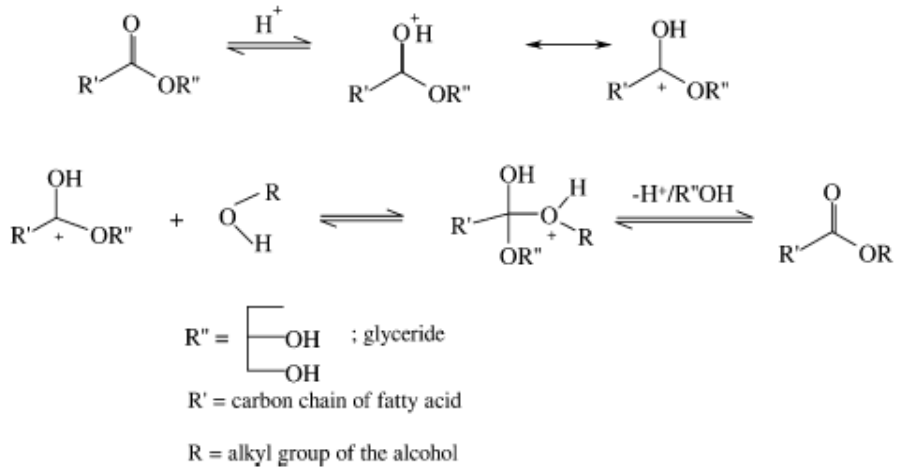
Step. 3.



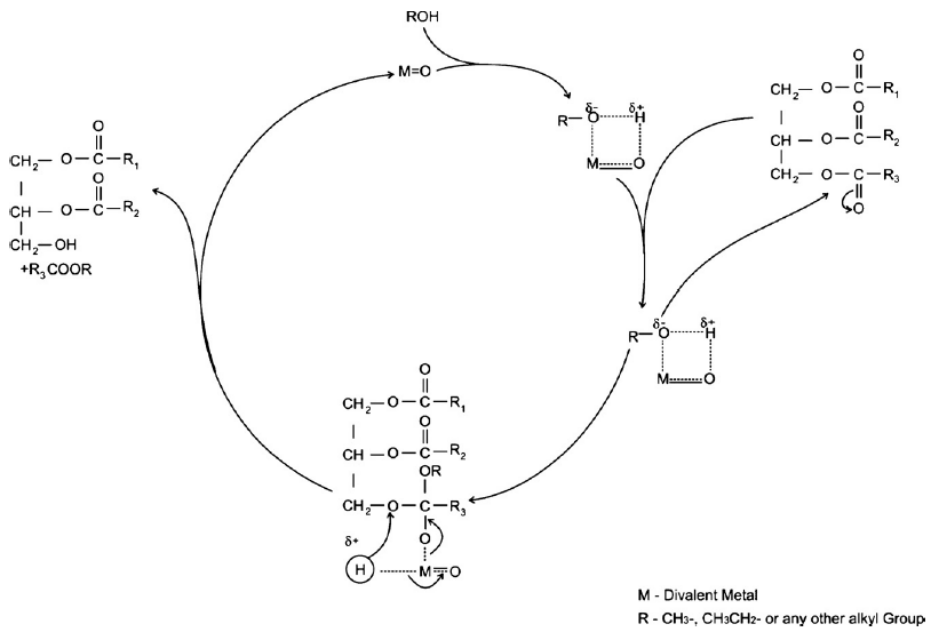
$\text{R}' =$ Carbon chain of fatty acid

$\text{R} =$ Alkyl group of alcohol

Gambar 1.9: Mekanisme reaksi transesterifikasi yang dikatalisasi oleh basa/alkali.



Gambar 1.10: Mekanisme reaksi transesterifikasi yang dikatalisis oleh asam.



Gambar 1.11: Mekanisme reaksi transesterifikasi yang dikatalisis oleh katalis padat pada umumnya (Chouhan & Sarma, 2011)

Alkohol-alkohol yang dapat digunakan pada proses transesterifikasi trigliserida adalah metanol, etanol, propanol, butanol dan amil alkohol (Ma & Hanna, 1999). Metanol dan etanol adalah jenis alkohol yang sering digunakan sebagai salah satu reaktannya sebab harganya murah dan keuntungan sifat fisik dan kimianya (polar dan alkohol rantai terpendek). Alkohol ini dapat bereaksi dengan cepat dengan trigliserida dan dapat melarutkan NaOH.

Berbagai minyak tumbuhan atau nabati yang merupakan sumber-sumber yang terbaharukan dapat digunakan sebagai sumber trigliserida untuk proses transesterifikasi menjadi biodiesel. Beberapa peneliti dari India (Azam *et al.*, 2005) telah mengumpulkan data-data mengenai sumber-sumber minyak nabati ini termasuk komposisi asam lemak, bilangan saponifikasi, bilangan iodin, dan bilangan setana.

1.5.2. Efek-efek Parameter Operasi pada Proses Transesterifikasi

Katalis yang biasa digunakan dalam proses metanolisis alkali kebanyakan adalah NaOH atau KOH dengan konsentrasi antara 0.4 hingga 2% (w/w) dari minyak. Rasio yang biasa digunakan dengan hasil yang baik adalah antara 1-1.5% dari minyak. Sedangkan katalis yang biasa digunakan dalam proses transesterifikasi dengan katalis asam adalah asam sulfat.

Salah satu variabel penting lainnya yang mempengaruhi yield produk ester/biodiesel adalah rasio molar alkohol terhadap trigliserida. Secara stoikiometri, reaksi transesterifikasi memerlukan 3 mol alkohol dan 1 mol trigliserida untuk menghasilkan 3 mol ester alkil asam lemak (FAME) dan 1 mol gliserol. Namun demikian, reaksi transesterifikasi adalah reaksi keseimbangan dimana alkohol berlebih diperlukan untuk menggeser reaksi ke kanan. Untuk konversi maksimum menjadi ester, rasio molar alkohol:minyak 6:1 sebaiknya digunakan. Rasio molar ini tidak memberikan efek terhadap bilangan-bilangan asam, peroksida, saponifikasi dan iodin dari metil ester.

Walaupun bagaimanapun, rasio molar yang tinggi berakibat pada pemisahan gliserin karena kenaikan kelarutannya. Jika gliserin masih ada di dalam larutan, maka hal ini akan menggeser keseimbangan ke kiri, sehingga menurunkan yield ester. Dalam aplikasinya untuk transesterifikasi yield ester biasanya akan meningkat dengan naiknya rasio molar antara 3:1 dan 12:1, sedangkan rasio molar di bawah 6:1

reaksinya tidak sempurna. Untuk rasio molar 15:1, pemisahan gliserin adalah sulit dan yield ester menurun karena sebagian gliserol masih di dalam fasa biodiesel. Kebanyakan para peneliti menggunakan rasio molar antara 6:1 hingga 9:1. Metanol dan trigliserida tidak saling melarutkan pada suhu ambien, sehingga campuran reaksi biasanya diaduk untuk meningkatkan perpindahan massa. Selama reaksi biasanya emulsi terbentuk, sehingga emulsi yang stabil merupakan permasalahan tersendiri dalam proses ini. Dalam akhir proses metanolisis emulsi ini segera akan pecah membentuk lapisan kaya gliserol (bawah) dan lapisan kaya metil ester (atas). Dalam etanolisis, emulsi ini lebih stabil sehingga pemisahan dan pemurnian ester menjadi lebih kompleks. Emulsi dalam etanolisis ini lebih disebabkan oleh pembentukan hasil sementara monogliserida dan digliserida yang mempunyai gugus hidroksil polar dan rantai hidrokarbon non-polar.

Parameter penting lainnya adalah waktu reaksi. Konversi trigliserida meningkat dengan waktu reaksi. Biasanya untuk beberapa minyak tumbuhan diperlukan waktu reaksi hingga 1 jam. Pada menit-menit awal reaksi sangat lambat karena proses pecampuran dan dispersi metanol ke dalam minyak. Pada 5 menit pertama, reaksi berlangsung cepat. Untuk transesterifikasi homogen biasanya memerlukan waktu reaksi sekitar 1 jam, transesterifikasi heterogen sekitar 1-2 jam tergantung pada jenis katalis, transesterifikasi dengan biokatalis (lipase) memerlukan waktu reaksi lebih lama sekitar 1-8 jam. Produksi biodiesel dengan metanol superkritik hanya memerlukan waktu reaksi sekitar 2-4 menit.

Temperatur reaksi juga memegang peranan penting dalam proses transesterifikasi. Reaksi transesterifikasi dapat terjadi di berbagai temperatur tergantung pada jenis minyak yang digunakan sebagai umpan. Dalam metanolisis minyak kedelai dengan metanol dengan rasio metanol:minyak 6:1 menggunakan 1% NaOH (terhadap minyak), yield ester sekitar 94% dapat dicapai p

1.5.3. Alkohol Superkritik

Salah satu kelemahan proses transesterifikasi adalah konsumsi energi dan biaya produksi yang tinggi karena kompleksnya pemisahan dan pemurnian produk. Menurut Saka dan Kusdiana (2001), salah satu cara untuk mengurangi biaya produksi adalah melalui pengurangan penggunaan katalis sehingga bisa menurunkan biaya katalis, yaitu dengan metode alkohol superkritik tanpa katalis. Demirbas (2002, 2003)

melaporkan bahwa transesterifikasi pada kondisi metanol superkritik terhadap beberapa jenis minyak tumbuhan (biji kapas, biji mete, lobak, biji bunga matahari) dengan rasio metanol:minyak 24, suhu 250 °C, dan waktu reaksi 300 detik menghasilkan yield metil ester 95% untuk bahan baku minyak biji mete dan biji kapas. Kondisi operasi yang paling baik adalah 350 °C, tekanan 19 MPa, rasio molar metanol:minyak 42:1 dan waktu reaksi 120-400 detik. Ide mendasar pada proses metanol superkritik adalah berdasarkan pada efek hubungan antara tekanan dan temperatur solvent seperti konstanta dielektrik, viskositas, berat spesifik dan polaritas (Kusdiana & Saka, 2001). Dengan teknologi metanol superkritik ini diharapkan proses transesterifikasi menjadi lebih sederhana dan mempunyai yield biodiesel yang tinggi.

Kandungan air dalam minyak tumbuhan merupakan faktor penting pada proses transesterifikasi berkatalis konvensional. Dalam transesterifikasi konvensional minyak tumbuhan untuk produksi biodiesel, asam lemak bebas dan air mempunyai efek negatif karena adanya kedua zat tersebut menyebabkan pembentukan sabun yang mengkonsumsi katalis dan menurunkan efektifitas katalis. Di dalam metode katalisis, adanya air mempunyai efek negatif terhadap yield metil ester. Namun demikian, adanya air mempunyai efek positif dalam proses transesterifikasi superkritik, sehingga didalam prosesnya bisa mengurangi keperluan untuk pencucian air.

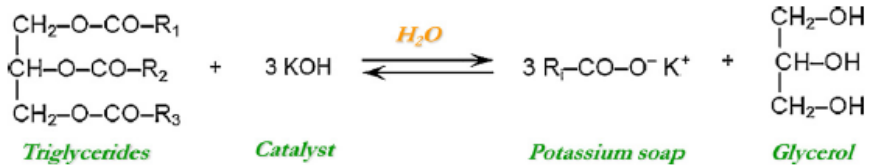
1.6. Pengembangan Teknologi Katalis Untuk Proses Transesterifikasi

1.6.1. Katalis Homogen (Katalis Asam dan Basa)

Reaksi transesterifikasi dapat dikatalisasi oleh alkali/basa, asam, dan enzim. Katalis-katalis basa/alkali adalah NaOH, KOH (Meher *et al.*, 2006), karbonat serta sodium dan potasium alkoksida seperti sodium metoksida, sodium etoksida, sodium propoksida, sodium butoksida, potasium metoksida, potasium amida, dan sodium amida. NaOH dan KOH biasa digunakan sebagai katalis homogen transesterifikasi karena sangat aktif dan harganya murah. Asam sulfat, asam sulfonat, dan HCl biasa digunakan sebagai katalis asam untuk reaksi transesterifikasi. Sodium metoksida lebih efektif daripada NaOH (Ma *et al.*, 1999), berdasarkan asumsi bahwa sedikit air dapat terbentuk oleh karena pencampuran antara NaOH dan MeOH. NaOH terpilih menjadi katalis transesterifikasi yang murah harganya dengan performansi yang baik

yang biasa digunakan untuk pemrosesan secara komersial dalam skala besar.

Walaupun menggunakan minyak tumbuhan dan alkohol yang bebas air, sejumlah air akan terbentuk selama reaksi karena reaksi antara hidroksida dan alkohol. Adanya air ini akan mendorong terjadinya hidrolisis ester oleh air yang menghasilkan sabun (*soap*) melalui reaksi saponifikasi (Gambar 1.9) (Jitputti *et al.*, 2006; Borges & Diaz, 2012). Sabun ini terjadi karena netralisasi asam lemak bebas di dalam minyak dan karena saponifikasi trigliserida. Terjadinya sabun ini tidak diinginkan karena sebagian mengkonsumsi katalis, menurunkan yield biodiesel, dan menyulitkan proses pemisahan dan pemurnian produk (antara ester dan gliserol) (Vicente *et al.*, 2004). Hal ini merupakan kelemahan dari proses transesterifikasi homogen. Proses transesterifikasi dengan katalis homogen (basa) juga terdapat netralisasi katalis pada saat akhir reaksi sehingga katalis menjadi tidak dapat digunakan kembali, begitu juga dengan sulitnya perolehan kembali gliserol murni, bahkan asam sulfat sangat korosif jika digunakan sebagai katalis.



Gambar 1.12: Reaksi saponifikasi ester alkil asam lemak (Borges & Diaz, 2012)

Perbandingan performansi proses transesterifikasi dalam katalis homogen asam atau basa dijelaskan di Tabel 1.3.

Tabel 1.3: Pengembangan katalis homogen (asam/basa) untuk proses transesterifikasi trigliserida

Katalis	Jenis Minyak Tumbuhan	Kondisi Operasi			Yield FAME	Referensi
		Suhu	Rasio Alkohol/Minyak	Waktu Reaksi		
KOH		65 °C	6:1	3 jam	97-98% (3 jam)	Meher <i>et al.</i> , 2006
KOH	<i>Brassica carinata</i>		6:1	1 jam	98% (max)	Bouaid <i>et al.</i> , 2005
NaOH	Minyak goreng bekas	65 °C	5.4:1	1 jam	85%	Felizardo <i>et al.</i> , 2006
Na ₃ PO ₄	rapeseed oil	65 °C	6:1	1 jam	82,4%	De Filippis <i>et al.</i> , 2005
Guanidine	rapeseed oil	65 °C	2,3:1	1 jam	90%	Schuchardt <i>et al.</i> , 1995
NaOH	Minyak goreng bekas	70 °C	7,5:1	30 menit	85,3%	Leung and Guo, 2006
KOH	Minyak goreng bekas	70 °C	7,5:1	30 menit	86,0%	Leung and Guo, 2006
CH ₃ ONa (sodium methoxide)	Minyak goreng bekas	70 °C	7,5:1	30 menit	89%	Leung and Guo, 2006
H ₂ SO ₄ (1.9%)	Minyak goreng bekas	80 °C	74:1	4 jam	98,9%	Zheng <i>et al.</i> , 2006

Katalis homogen basa mempunyai yield alkil ester yang lebih baik daripada katalis asam, karena katalis asam laju reaksinya lebih lambat (Bradshaw and Meuly, 1942). Pembentukan sabun dapat dihindari dengan penggunaan katalis asam, tetapi laju reaksinya adalah lebih lambat dibandingkan dengan katalis basa, dan juga memerlukan temperatur dan tekanan yang lebih tinggi. Berikut ini ditampilkan beberapa kelemahan sistem katalis basa homogen dalam proses transesterifikasi: terdapat reaksi samping saponifikasi yang mengurangi produk; memerlukan energi yang tinggi; sulitnya perolehan kembali gliserin; katalis harus dihilangkan dari produk; terdapat air limbah basa yang memerlukan penanganan. Bahkan beberapa peneliti (Zhang *et al.*, 2003a, 2003b) telah melakukan studi analisa ekonomi dan mengatakan bahwa prosedur proses transesterifikasi dengan katalis asam adalah satu langkah dan lebih ekonomis daripada proses dengan katalis basa yang memerlukan langkah ekstra untuk mengubah asam lemak bebas menjadi metil ester, dan pencegahan pembentukan sabun.

1.6.2. Katalis Heterogen (Katalis Padat)

Untuk meminimasi permasalahan-permasalahan dalam sistem katalis homogen untuk transesterifikasi, beberapa penelitian telah dilakukan menggunakan sistem katalis heterogen dalam proses alkoholisis trigliserida. Katalis ini sangat menyederhanakan penanganan akhir produk (pemisahan dan pemurnian). Katalis ini sangat mudah dipisahkan dari sistem di akhir proses/reaksi dan dapat digunakan kembali. Disamping itu dengan penggunaan katalis heterogen ini maka tidak akan ada pembentukan sabun melalui netralisasi asam lemak bebas atau saponifikasi trigliserida. Namun demikian, performansi dari sistem katalis heterogen ini masih kurang baik dibandingkan dengan katalis homogen basa.

Dalam kasus penggunaan katalis CaO (Huaping *et al.*, 2006), menarik untuk dicatat bahwa suhu kalsinasi CaO harus 850 °C untuk membentuk gugus aktif katalis, dimana air dan carbon dioksida harus dihilangkan dari permukaan katalis. Kalsium karbonat dapat terdekomposisi pada 850 °C dan menghasilkan kalsium oksida yang mempunyai banyak kisi cacat dalam struktur kristalnya. Kisi cacat ini dapat membentuk kalsium metiloksida yang merupakan *surface intermediate* dalam transesterifikasi. Jika suhu kalsinasi lebih dari 900 °C, maka aktifitas katalis menurun karena perubahan koordinasi Ca²⁺ dan

O²⁻ dalam struktur kristalnya yang berakibat pada perubahan jumlah dan kekuatan gugus basanya.

Dalam hal katalis *solid superacid*, katalis yang paling aktif untuk proses transesterifikasi heterogen adalah katalis-katalis yang diimpregnasi dengan asam sulfat, seperti SO₄²⁻/SnO₂ dan SO₄²⁻/ZrO₂. Lotero *et al.* (2005) mengatakan bahwa montmorillonite KSF (sejenis clay) menunjukkan konversi minyak hingga 100% setelah 4 jam reaksi pada suhu 220 °C dan 52 bar. *Leaching* asam sulfat selama reaksi bisa menurunkan performansi katalis. Namun demikian, setelah reaksi katalis dapat diimpregnasi kembali dengan asam sulfat.

1.6.3. Enzim sebagai Katalis Dalam Proses Produksi Biodiesel

Produksi biodiesel menggunakan katalisis enzim, baik dengan lipase bebas ataupun lipase terimobilisasi telah dilaporkan oleh beberapa peneliti (Kaieda *et al.*, 1999, 2001; Samukawa *et al.*, 2000; Iso *et al.*, 2001). Lipase adalah termasuk enzim yang sering digunakan untuk mengkatalisasi beberapa reaksi seperti hidrolisa gliserol, alkoholisis, dan asidolisis. Berdasarkan beberapa penelitian, enzim ini juga dapat digunakan sebagai katalis untuk proses transesterifikasi dan esterifikasi. Lipase ekstraselular dan intraselular juga mampu mengkatalisasi transesterifikasi trigliserida secara efektif. Lipase terimobilisasi adalah sesuai untuk produksi biodiesel secara kontinyu karena mudah dalam perolehan kembalinya dari campuran reaksi. Penggunaan sel lipase yang terimobilisasi di dalam partikel penyangga biomassa berpori sebagai biokatalis adalah efektif dalam perbaikan efisiensi biaya karena imobilisasi dapat diperoleh selama pengembangbiakan secara batch dan tidak diperlukan pemurnian lipase.

Tabel 1.4: Pengembangan katalis heterogen untuk proses transesterifikasi trigliserida

Katalis	Jenis Minyak Tumbuhan	Kondisi Operasi			Yield FAME (Konversi minyak)	Referensi
		Suhu	Rasio Alkohol/Minyak	Waktu Reaksi		
CaCO ₃	Minyak kedelai	260 °C	6:1	18 min	95%	Suppes <i>et al.</i> , 2001
Ba(OH) ₂	Rapeseed oil		6:1	1 jam	80%	Leclercq <i>et al.</i> , 2001
Na/NaOH/Al ₂ O ₃	Minyak kedelai	60 °C	9:1	2 jam	>90%	Kim <i>et al.</i> , 2004
Tungstated zirconia-alumina	Minyak kedelai	200-300 °C	40:1	4 jam	(>90%)	Furuta <i>et al.</i> , 2004
CaO	Minyak jarak	70 °C	9:1	2,5 jam	(93%)	Huaping <i>et al.</i> , 2006
SO ₄ ²⁻ /SnO ₂	Minyak sawit	200 °C	6:1	1 jam	90.3%	Jitputti <i>et al.</i> , 2006
SO ₄ ²⁻ /ZrO ₂	Minyak sawit	200 °C	6:1	1 jam	90.3%	Jitputti <i>et al.</i> , 2006
Amberlyst-15	Triacetin	60 °C	6:1	2 jam	(50%)	Lopez <i>et al.</i> , 2005
CMZ30	Minyak sawit	450°C		WHSV= 2,5/jam	(92.9%)	Ooi <i>et al.</i> , 2005
KNO ₃ /Al ₂ O ₃ (6,5%)	Minyak kedelai		15:1	7 jam	(87%)	Xie <i>et al.</i> , 2006
Mg-Al hydrotalcites (7,5%)	Minyak kedelai		15:1	9 jam	(67%)	Xie <i>et al.</i> , 2005
TiO ₂ /ZrO ₂	Minyak kedelai	175-200 °C	40:1	4-20 jam	95%	Chouhan <i>et al.</i> , 2011

Beberapa keuntungan penggunaan enzim lipase untuk katalis antara lain (Marchetti *et al.*, 2006):

1. Kemungkinan untuk regenerasi dan penggunaan kembali residu yang terimobilisasi, sebab residu ini tertinggal di dalam reaktor
2. Enzim di dalam reaktor memungkinkan penggunaan enzim konsentrasi tinggi sehingga membuat waktu aktivasi lipase menjadi lebih panjang.
3. Enzim mempunyai stabilitas termal yang lebih baik karena keadaan alaminya
4. Imobilisasi lipase dapat melindunginya dari pelarut yang digunakan dalam reaksi dan akan melindungi enzim dari mengumpul.
5. Pemisahan produk menjadi lebih mudah dengan katalis lipase ini.

Berikut ini adalah beberapa kelemahan penggunaan enzim lipase sebagai katalis dalam proses transesterifikasi (Marchetti *et al.*, 2006):

1. Dapat kehilangan beberapa aktifitas awal karena volume molekul minyak
2. Jumlah enzim penyangga tidak merata
3. Biokatalis lebih mahal karena enzim alami

Beberapa riset untuk proses transesterifikasi menggunakan katalis enzim juga dilaporkan oleh Pizarro & Park (2003), dimana konversi paling tinggi 55% dari bahan minyak sawit dapat tercapai setelah 96 jam pada suhu 35 °C, dan rasio metanol/oil 4:1. Enzim lipase yang digunakan adalah jenis *Rhizopus oryzae* (Pizarro & Park, 2003).

1.7. Spesifikasi dan Penyimpanan Biodiesel

1.7.1. Spesifikasi Biodiesel dan Perbandingannya dengan Standar

Biodiesel dapat dikarakterisasi dari beberapa parameter berikut, antara lain: densitas, viskositas, nilai pemanasan/kalorifik, bilangan setana (cetane number), cloud dan pour points, karakteristik distilasi, flash dan combustion points (Demirbas, 2005). Standar ASTM untuk pengukuran-pengukuran sifat-sifat biodiesel seperti terlihat di Table 4.5.

Sebenarnya minyak tumbuhan dapat digunakan sebagai bahan bakar untuk mesin pembakaran, tetapi viskositasnya yang terlalu tinggi dibanding petrodiesel memerlukan modifikasi mesin yang cukup signifikan. Viskositas merupakan ukuran resistansi minyak untuk mengalir atau friksi internal. Jika temperatur minyak naik maka viskositasnya akan berkurang. Viskositas merupakan sifat utama

biodiesel karena mempengaruhi operasi peralatan injeksi bahan bakar terutama pada temperatur yang rendah dimana meningkatnya viskositas mempengaruhi sifat fluida bahan bakar. Biodiesel mempunyai viskositas mendekati sifat petrodiesel. Viskositas yang tinggi mengakibatkan rendahnya atomisasi dalam pengkabutan bahan bakar dan berkurangnya keakuratan injektor bahan bakar pada mesin. Viskositas beberapa minyak tumbuhan adalah antara 27,2 dan 53,6 mm²/s, sedangkan viskositas metil ester atau biodiesel adalah antara 3,59 dan 4,63 mm²/s. Beberapa cara dapat digunakan untuk menurunkan viskositas minyak tumbuhan, antara lain: (a) pengenceran, (b) mikroemulsi, (c) pirolisis, (d) perengkahan katalitik, dan (e) transesterifikasi (Demirbas, 2006).

Densitas adalah sifat biodiesel yang penting lainnya yang merupakan ukuran berat per satuan volume fluida. *Specific gravity* adalah rasio antara densitas biodiesel terhadap densitas air pada temperatur tertentu. *Specific gravity* biodiesel adalah antara 0,87 dan 0,89 kg/m³.

Cetane number (CN) atau bilangan setana adalah indikator ukuran kualitas penyalaan bahan bakar diesel. Bilangan setana yang tinggi menunjukkan semakin mudahnya bahan bakar menyala jika diinjeksikan ke dalam mesin sehingga efisiensi bahan bakar dalam mesin menjadi lebih baik. Biodiesel mempunyai bilangan setana yang lebih tinggi dibandingkan dengan petrodiesel karena tingginya kandungan oksigen. Semakin panjang rantai karbon asam lemak dan lebih banyak jumlah molekul jenuh menunjukkan semakin tinggi bilangan setana.

Dua parameter penting lainnya untuk aplikasi temperatur rendah adalah cloud point (CP) dan pour point (PP). Cloud point adalah temperatur dimana wax pertama tampak jika bahan bakar didinginkan. Pour point adalah temperatur dimana jumlah wax yang keluar dari suatu larutan adalah mencukupi untuk pembentukan gel dari bahan bakar tersebut dan merupakan temperatur terendah dimana bahan bakar dapat mengalir. Biodiesel mempunyai cloud dan pour points yang lebih tinggi daripada petrodiesel.

Tabel 1.5: Metode pengujian standar untuk penentuan sifat-sifat fisika dan kimia biodiesel (Demirbas, 2003)

Parameter	Metode standar	Satuan
Densitas (density)	ASTM D4052-91	g/ml
Nilai iodin (iodin value)	AOCS CD1-25 1993	cg I/g minyak
Nilai saponifikasi (saponification value)	AOCS CD3 1993	mg KOH/g minyak
Nilai panas (higher heating value)	ASTM D2015-85	MJ/kg
Cloud point	ATM D2500-91	K
Pour point	ASTM D97-93	K
Flash point	ASTM D93-94	K
Bilangan Setana (Cetane number)	ASTM D613	-
Viskositas kinematik	ASTM D445	mm ² /s pada 311 K
Kandungan sulfur	ASTM D5453-93	wt%
Residu karbon	ASTM D524	wt%
Kandungan abu	ASTM D482-91	wt%

1.7.2. Metode Analisis Biodiesel

Gas chromatography (GC) dan high performance liquid chromatography (HPLC) adalah dua metode yang sering digunakan untuk penentuan komposisi biodiesel. HPLC biasanya memberikan hasil analisis yang baik tetapi biaya analisis sedikit lebih mahal dibandingkan dengan GC, sehingga GC lebih dipilih untuk penentuan komposisi biodiesel. GC-FID (*GC with flame ionization detector*) adalah sangat efisien dan cepat untuk penentuan komposisi biodiesel. Keuntungan penggunaan GC dan HPLC adalah rendahnya temperatur selama analisis atau pemisahan, sehingga resiko isomerisasi ikatan rangkap dapat dihindari, dan dimungkinkannya pemisahan menjadi fraksi-fraksi yang murni untuk penelitian lanjut. Kecepatan analisis, selektifitas, dan sensitivitas adalah parameter penting dalam analisis menggunakan HPLC.

Metode analisis lainnya adalah nuclear magnetic resonance (NMR) (Pinto *et al.*, 2005). NMR spectroscopy digunakan untuk mengetahui konversi minyak tumbuhan di dalam metil ester dengan proses

transesterifikasi. Sinyal yang digunakan untuk intergrasi adalah gugus metoksi di dalam metil ester pada 3,7 ppm (singlet) dan gugus α -karbonil metilen yang ada di dalam turunan ester fatty pada 2,3 ppm (triplet).

Metode analisis lainnya adalah dengan Infrared Spectroscopy (IR) (Zhang, 2012). Di dalam metode IR ini, masing-masing ikatan kimia yang terdapat di dalam biodiesel atau alkilester dapat diidentifikasi vibrasinya oleh infra merah. Metode ini merupakan metode identifikasi yang lebih ceoat, biaya rendah, akurat dan relatif mirip hasilnya pada pengulangannya.

1.7.3. Metode Penyimpanan Biodiesel

Salah satu kriteria utama untuk kualitas biodiesel adalah stabilitas dalam penyimpanannya. Minyak tumbuhan biasanya cenderung untuk rusak karena reaksi-reaksi hidrolisa dan oksidasi. Derajat ketidakjenuhan dari minyak tumbuhan membuatnya menjadi sensitif terhadap panas dan/atau polimerisasi oksidatif yang boleh mendorong terbentuknya produk-produk tidak larut yang menyebabkan permasalahan-permasalahan di dalam aplikasi pada sistem bahan bakar, terutama pada pompa injeksi. Bilangan netralisasi dan bilangan peroksida dari biodiesel telah diteliti oleh beberapa peneliti untuk penyimpanan dalam waktu yang lama (Meher *et al.*, 2006). Bondioli *et al.* (2003) telah meneliti efek lama penyimpanan terhadap beberapa sampel biodiesel berdasarkan beberapa sumber biodiesel dengan sistem produksi yang berbeda-beda, beberapa diantaranya juga mengandung aditif antioksidan, yang disimpan dalam drum 200 L. Kemudian selama penyimpanan sifat-sifatnya dimonitor secara periodik. Ternyata beberapa sifat tidak menunjukkan perubahan yang berarti selama penyimpanan, sementara beberapa sifat yang lain seperti viskositas, bilangan peroksida, dan *Rancimat Induction Period* menunjukkan perubahan yang signifikan.

1.8. Studi Pengolahan Biologis Limbah Pabrik Biodiesel

Sistem pengolahan biologis untuk air limbah dari pabrik bahan bakar biodiesel telah diteliti oleh Suehara *et al.* (2005) untuk sistem produksi biodiesel menggunakan katalis alkali/basa. Air limbah ini pada kenyataannya mempunyai pH yang tinggi, kandungan minyak terekstrak dalam heksana yang tinggi, kandungan nitrogen rendah, dan

menghambat perkembangan mikroorganisme. Sistem pengolahan biologis untuk jenis air limbah ini adalah sulit karena komposisi air limbah tidak sesuai untuk perkembangan mikroba. Oleh karena itu, pH air limbah harus diturunkan menjadi 6,8 dan ditambahkan beberapa nutrisi sebagai sumber nitrogen, antara lain: amonium sulfat, amonium klorida, atau urea), ekstrak yeast (*Rhodotorula mucilaginosa*), KH_2PO_4 , dan $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Suehara et al. melaporkan bahwa konsentrasi ekstrak yeast 1 g/l dan C/N optimum antara 17 dan 68 jika menggunakan urea sebagai sumber nitrogen. Mikroorganisme tidak dapat berkembang jika kandungan padatan di dalam air limbah lebih besar daripada 2,14 g/l. Sistem pengolahan limbah ini sederhana karena tidak perlu pengendali yang rumit, hanya perlu pengendalian temperatur saja.

Untuk menghindari penghambatan perkembangan mikroba, Suehara et al. (2005) mengencerkan air limbah pabrik biodiesel dengan sejumlah volume air dan beberapa nutrisi di dalam 10 l fermentor. Biodegradasi air limbah ini dengan metode pengenceran dan penambahan sejumlah nutrisi ternyata bisa mempunyai efisiensi degradasi minyak hingga 98%. Dalam hal ini rasio C/N optimum adalah 15,4, sedangkan konsumsi maksimum minyak dan urea maksimum berturut-turut 0,267 g/l/h (17 jam) dan 0,0271 g/l/jam (22 jam). Pengukuran kandungan padatan dalam air limbah dari pabrik biodiesel ini adalah sangat penting untuk efisiensi pengolahan biologisnya. Begitu juga dengan pengukuran kandungan minyak yang terekstrak dengan heksana dan konsentrasi urea di dalam air limbah untuk memastikan rasio optimum C/N.

Daftar Pustaka

1. Abreu, F.R., Limaa, D.G., Hamúa, E.H., Wolf, C., Suarez, P.A.Z., (2004), Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohols, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 209, p. 29-33.
2. Azam, M.M., Waris, A., Nahar, N.M., (2005), Prospects and potential of fatty acid methyl esters of some non-traditional seed oils for use as biodiesel in India, *Biomass Bioenergy*, 29, p. 293-302.
3. Balat, M., (2005), Current alternative engine fuels, *Energy Sources*, 27, p.569-77.
4. Barnwal, B.K., Sharma, M.P. , (2005), Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 9, p.363-378.
5. Bondioli, P., Gasparoli, A., Bella, L.D., Tagliabue, S., Toso, G., (2003), Biodiesel stability under commercial storage conditions over one year, *Eur. J. Lipid Soc. Technol.*, 105, p.735-41.
6. Bouaid, A., Diaz, Y., Martinez, M., Aracil, J., (2005), Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material, *Catal. Today*, 106, p. 193-196.
7. Bournay, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A., (2005), New

- heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants, *Catal. Today*, 106, p.190-192.
8. Bowman, M., Hilligoss, D., Rasmussen, S., Thomas, R., (2006), Biodiesel: A Renewable and Biodegradable Fuel, *Hydrocarbon Processing*, February 2006, p.103-106.
 9. Bozbas, K., (2008), Biodiesel as An Alternative Motor Fuel: Production and Policies in the European Union, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 12: 542-552.
 10. Bradshaw, G.B., Meuly, W.C., (1942), Process of making pure soaps, *US Patent No. 2,271,619*
 11. Bunyakiat, K. Makmee, S., Sawangkeaw, R., Ngamprasertsith, S., (2006), Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol, *Energy Fuels*, 20: 812-817.
 12. Canakci, M., (2007), The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks, *Bioresour. Technol.*, 98: 183-190.
 13. De Filippis, P., Borgianni, C., Paolucci, M., (2005), Rapeseed Oil Transesterification Catalyzed by Sodium Phosphates, *Energy Fuels*, 19, 2225-2228.
 14. Demirbas, A., (2002), Biodiesel from Vegetable Oils via Transesterification in Supercritical Methanol, *Energy Conversion Management*, 43, p. 2349-56.
 15. Demirbas, A., (2003), Biodiesel Fuels from Vegetable Oils via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Alcohol Transesterifications and Other Methods: A Survey. *Energy Conversion Management*, 44, p.2093-2109.
 16. Demirbas, A., (2005), Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 31, 466-487.
 17. Demirbas, A., (2006), Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics, *Energy Conversion Management*, 47:2271-2282.
 18. Du, W., Xu, Y., Liu, D., Zeng, J., (2004), Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. *J. Molec. Catal. B: Enzym.*, 30, p.125-129.
 19. Felizardo, P., Correia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., Bordado, J.M., (2006), Production of biodiesel from waste frying oils, *Waste Management*, 26, p.487-494.
 20. Furuta, S., Matsushashi, H., Arata, K., (2004), Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure, *Catal. Commun.*, 5, 721-723.
 21. Gerpen, J.V., (2005), Biodiesel processing and production, *Fuel Process. Technol.*, 86, p.1097- 1107
 22. Huaping, Z., Zongbin, W., Yuanxiong, C., Ping, Z., Shijie, D., Xiaohua, L., Zongqiang, M., (2006), Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process, *Chin. J. Catal.*, 27, p.391-396.
 23. Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., Jenvanitpanjakul, P., (2006), Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, *Chem. Eng. J.*, 116, p. 61-66.
 24. Kaieda, M., Samukawa, T., Kondo, A., Fukuda, H., (2001), Effect of methanol and water contents on production of biodiesel fuel from plant oil catalyzed by various lipases in a solvent-free system, *J. Biosci. Bioeng.*, 91, p.12-15.
 25. Kaieda, M., Samukawa, T., Matsumoto, T., Ban, K., Kondo, A., Shimada, Y.,

- Noda, H., Nomoto, F., Ohtsuka, K., Izumoto, E., Fukuda, H., (1999), Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus oryzae* lipase in a water-containing system without an organic solvent, *J. Biosci. Bioeng.*, 88, p.627-631
26. Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y.M., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., (2004), Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. *Catal. Today*, 93, 315-3205.
27. Kusdiana, D., Saka, S., (2001), Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuels as treated in supercritical methanol, *Fuel*, 80:693-698
28. Leclercq, E., Finiels, A., Moreau, C., (2001), Transesterification of rapeseed oil in the presence of basic zeolites and related solid catalysts. *J. Am. Oil Chemical Soc.*, 78, 1161-1165.
29. Leung, D.Y.C., Guo, Y., (2006), Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production, *Fuel Process. Technol.*, 87: 883-890.
30. Lopez, D.E., Goodwin Jr., J.G., Bruce, D.A., Lotero, E., (2005), Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts, *Applied Catal. A: Gen.*, 295, 97-105.
31. Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D.E., Suwannakarn, K., Bruce, D.A., Goodwin, Jr., J.G., (2005), Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44, 5353-5363.
32. Ma, F., Clements, L.D., Hanna, M.A., (1999), The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow, *Bioresour. Technol.*, 69, p. 289-293.
33. Ma, F., Hanna, M.A., (1999), Biodiesel Production: A Review, *Bioresour. Technol.*, 70, p.1-15
34. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F. (2006), Possible methods for biodiesel production. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 11:1300-1311.
35. Media Indonesia, 16 Agustus 2006, URL: <http://www.media-indonesia.com/berita.asp?id=109029>
36. Meher, L.C., Sagar, D.V., Naik, S.N., (2006), Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 10, p.248-268.
37. Nouredini, H., Gao, X., Philkana, R.S., (2005), Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresour. Technol.*, 96, p.769-777.
38. Ooi, Y.S., Zakaria, R., Mohamed, A.R., Bhatia, S., (2005), Catalytic Conversion of Fatty Acids Mixture to Liquid Fuel and Chemicals over Composite Microporous/Mesoporous Catalysts, *Energy Fuels*, 19, 736-743.
39. Pinto, A.C., Guarieiro, L.L.N., Rezende, M.J.C., Ribeiro, N.M., Torres, E.A., Lopes, W.A., de P. Pereira, P.A., de Andrade, J.B., (2005), Biodiesel: An Overview, *J. Braz. Chemical Soc.*, 16, 1313-1330.
40. Pizarro, A.V.L., Park, E.Y., (2003), Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth, *Process Biochem.*, 38, 1077-1082.
41. Saka, S., Kusdiana, D., (2001), Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol, *Fuel*, 80, p.225-231.
42. Schuchardt, U., Vargas, R.M., Gelbard, G., (1995), Alkylguanidines as catalysts for the transesterification of rapeseed oil. *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 99, p.65-70.
43. Suara Merdeka, 25 Juli 2006, URL: <http://www.suaramerdeka.com/harian/0607/25/nas14.htm>

44. Suehara, K., Kawamoto, Y., Fuji, E., Kohda, J., Nakano, Y., Yano, T., (2005), Biological Treatment of Wastewater Discharged from Biodiesel Fuel Production Plant with Alkali-Catalyzed Transesterification, *J. Biosci. Bioeng.*, 100, p.437-442.
45. Suppes, G. J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Botts, J.B., Mason, M.H., Heppert, J.A., (2001), Calcium carbonate catalyzed alcoholysis of fats and oils. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 78, 139-146.
46. Vicente, G., Martínez, M., Aracil, J., (2004), Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresour. Technol.*, 92, 297-305.
47. Xie, W., Peng, H., Chen, L., (2005), Calcined Mg-Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil, *J. Molec. Catal. A: Chem.*, 246, p.24-32.
48. Xie, W., Peng, H., Chen, L., (2006), Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Appl. Catal. A: Gen.* 300, p. 67-74.
49. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., (2003a), Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: 1. Process Design and Technological Assessment, *Bioresour. Technol.*, 89, p.1-16
50. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., Kates, M., (2003b), Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis, *Bioresour. Technol.*, 90, p.229-240.
51. Zheng, S., Kates, M., Dube, M.A., McLean, D.D., (2006), Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil, *Biomass Bioenergy*, 30: 267-272.
52. Motasemi, F., Ani, F.A. (2012). A review on microwave-assisted production of biodiesel. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:4719-4733
53. Chouhan, A.P.S., Sarma, A.K. (2011). Modern Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production: A Comprehensive Review, *Renewable and Sustainable Energy Review*, 15: 4378-4399
54. Borges, M.E., Diaz, L. (2012). Recent Development on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16: 2839-2849.
55. Zhang, W.B. (2012). Review on Analysis of Biodiesel with Infrared Spectroscopy. *Renewable and Sustainable Energy Review*, 16: 6048-6058

TEKNOLOGI PLASMA UNTUK REAKTOR KIMIA

2.1. Pendahuluan

Setelah membaca bab ini, Pembaca diharapkan dapat memahami tentang prinsip-prinsip dasar teknologi reaktor plasma, pemecahan ikatan kimia di dalam reaktor plasma, pengaruh bahan dielektrika dalam reaktor jenis DBD, efek katalis dan kondisi operasi di dalam reaktor plasma, serta permasalahan dan tantangan di dalam pengembangan reaktor plasma.

2.2. Prinsip-Prinsip Dasar Teknologi Reaktor Plasma

Pada dasarnya, plasma dapat didefinisikan sebagai campuran gas yang mengandung elektron, atom-atom dan molekul-molekul yang tereksitasi dan terionisasi, gugus radikal, foton, dan partikel netral dimana elektron tersebut mempunyai energi yang jauh lebih tinggi daripada partikel gas netral. Beberapa peneliti menyebutkan bahwa plasma merupakan fasa ke-empat di dunia ini setelah padat, cair, dan gas. Bentuk-bentuk plasma atau sumber plasma lainnya antara lain: gelombang mikro, frekuensi radio (RF), percikan busur api dari busi kendaraan bermotor, lampu TL dari berbagai gas, kilat, dan berbagai

peralatan yang memakai prinsip plasma. Plasma jenis ini disebut juga dengan *non-equilibrium plasma* karena terdapat perbedaan suhu atau energi yang signifikan antara elektron-elektron dan partikel-partikel netral. Suhu gas adalah relatif rendah (dalam rentang suhu kamar hingga ratusan derajat Kelvin), sedangkan suhu elektron dapat mencapai $10^4 - 10^5$ K.

Elektron yang berenergi tinggi ini dapat memecah ikatan kimia (misalnya antara C-H, C=O, dan lain-lain) tergantung pada kandungan energi dari elektron tersebut yang ditentukan oleh daya atau tenaga plasma dan besarnya energi ikatan kimia dari gas. Jika aliran elektron berenergi tinggi bertumbukan dengan molekul gas, maka akan terjadi pemecahan ikatan kimia gas (*gas breakdowns*) yang akan menghasilkan elektron yang berenergi tinggi pula (Istadi, 2009; Istadi & Amin, 2006a; Istadi & Amin, 2006b; Caldwell *et al.*, 2001; Eliasson and Kogelschatz, 1991). Elektron-elektron yang dihasilkan tersebut dipercepat ketika melewati medan listrik tegangan tinggi hingga mencapai kondisi banjir elektron (*electron avalanche*) yang akan menuju ke elektroda ground. Jika medan listrik cukup besar untuk menyebabkan pemecahan ikatan kimia gas, maka sejumlah besar mikrodiscal akan dihasilkan yang mengalir dari elektroda tegangan tinggi menuju ke elektroda ground. Peningkatan energi internal di dalam molekul gas karena tumbukan dengan elektron berenergi tinggi akan mempengaruhi energi aktivasi untuk terjadinya reaksi kimia.

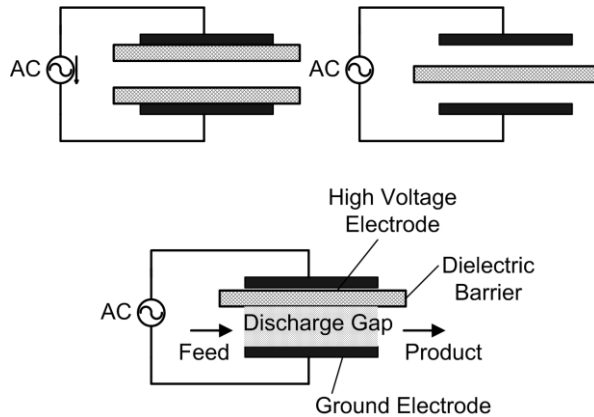
Di dalam aplikasinya, sebagai contoh dalam reaksi gas metana dan karbon dioksida menjadi hidrokarbon tinggi (etana, etilena, asetilena, propana, propilena, hydrogen, dan sebagainya), perubahan gas metana dan CO₂ menjadi hidrokarbon tinggi memerlukan tenaga untuk memecah ikatan kimia antara C-H di dalam gas metana dan antara C=O di dalam gas CO₂. Energi yang diperlukan ini bisa secara termal katalitik atau menggunakan bantuan tenaga elektron berenergi tinggi. Katalis dan elektron berenergi tinggi berfungsi untuk menurunkan energi aktivasi sehingga diperoleh rute mekanisme reaksi yang membutuhkan energi rendah. Dalam hal teknologi rendah energi, reaktor plasma yang efisien yang menghasilkan kontak yang baik antara elektron berenergi tinggi dengan molekul-molekul gas. Dalam kasus ini, diperlukan desain reaktor plasma yang efisien untuk terjadinya kontak yang efektif antara aliran gas dan aliran electron. Dalam teknologi ini, reaktor plasma jenis *Dielectric Barrier Discharge* (DBD) dapat digunakan untuk konversi gas metana dan karbondioksida menjadi hidrokarbon tinggi. Jenis-jenis

reaktor plasma lainnya adalah: reaktor *corona*, reaktor *hollow*, reaktor *spark*, dan lain-lain.

Prinsip dasar reaktor plasma ini dapat digambarkan secara sederhana di Gambar 2.1 untuk reaktor jenis *Dielectric-Barrier Discharge (DBD) Plasma Reactor*. Seperti terlihat di Gambar 2.1, tegangan tinggi dicatukan ke salah satu elektroda atau dinamakan sebagai *High Voltage Electrode*, sedangkan *ground* dihubungkan dengan elektroda *Ground*. Sebuah dielektrik sebagai barrier dapat juga diaplikasikan untuk mengatur jumlah elektron yang mengalir melalui *discharge gap*. Ketika elektron mengalir melalui *discharge gap*, maka elektron-elektron tersebut akan bertumbukan dengan molekul-molekul bahan yang ada di dalam *discharge gap*.

Apa yang terjadi? Molekul-molekul tersebut secara efektif akan terpotong ikatan kimianya oleh elektron berenergi tinggi tadi sesuai dengan kandungan energi yang dibawa oleh elektron. Sehingga kekuatan pemotongan ikatan kimia ini bisa dikendalikan dari daya atau tegangan yang dicatu di elektroda tegangan tinggi.

Teknologi reaktor plasma dapat diaplikasikan dalam proses perengkahan hidrokarbon tinggi menjadi hidrokarbon rendah atau dapat juga untuk perengkahan senyawa polimer plastik (rantai karbon tinggi) menjadi hidrokarbon dengan rantai rendah. Dengan teknologi reaktor plasma ini maka energi yang diperlukan untuk pemutusan ikatan kimia dari bahan polimer dapat menjadi lebih rendah karena memanfaatkan elektron yang berenergi tinggi (*energetic electrons*). Paling tidak, reaktor plasma berfungsi merusak struktur ikatan rantai karbon di dalam ikatan kimia polimer. Kombinasi plasma dengan katalis diharapkan dapat mengarahkan reaksi sehingga produk hidrokarbon yang diinginkan dapat dicapai dengan energi yang lebih rendah.



Gambar 2.1: Prinsip dasar reaktor plasma jenis DBD (Lieberman and Lichtenberg, 1994; Kogelschatz, 2003)

2.3. Pemecahan Ikatan Kimia Molekul-Molekul di dalam Reaktor Plasma

Elektron berenergi tinggi yang dilepaskan oleh elektroda tegangan tinggi menuju elektroda tegangan nol mempunyai kemampuan yang sangat kuat untuk memotong ikatan kimia, tergantung kepada seberapa besar kandungan energi yang dibawa oleh elektron yang dinyatakan dalam electron volt (eV). Berikut ini (Tabel 2.1) disajikan karakteristik dari elektron pada beberapa jenis reactor.

Tegangan tinggi diaplikasikan ke dalam elektroda agar terjadi proses discas listrik diantara kedua buah elektroda (tegangan tinggi dan ground), dimana diantara kedua elektroda tersebut bisa diletakkan sebuah bahan dielektrik seperti terlihat pada Gambar 2.1. Tegangan yang diberikan ke elektroda tegangan tinggi harus setinggi mungkin untuk menciptakan medan listrik yang cukup tinggi yang mampu memecah ikatan kimia di dalam molekul gas atau cairan. Elektron dapat mencapai suhu hingga ribuan Kelvin, sementara itu gas atau cairan netral berada pada suhu kamar (Kogelschatz, 2003; Eliasson and Kogelschatz, 1991). Sejumlah filamen dari elektron terbentuk diantara kedua buah elektroda yang dinamakan mikrodiscal (*microdischarge*) (Lieberman and Lichtenberg, 1994; Eliasson and Kogelschatz, 1991; Kang *et al.*, 2003). Masing-masing mikrodiscal mempunyai bentuk channel

silindris dengan radius sekitar 100 nm dan menyebar di seluruh zona discas.

Tabel 2.1: Karakteristik elektron untuk berbagai jenis reaktor plasma

Parameter	<i>Glow Discharge</i>	<i>Corona Discharge</i>	<i>Barrier Discharge</i>
Tekanan (bar)	$< 10^{-2}$	1	1
Medan Listrik (kV/cm)	0.01	0.5 – 50, bervariasi	0.1 – 100
Energi elektron (eV)	0.5 – 2	5, bervariasi	1 – 10
Suhu elektron (K)	5000 – 20000	50000	10000 – 100000
Densitas Elektron (cm^{-3})	$10^8 - 10^{11}$	10^{13} , bervariasi	10^{14}
Derajat ionisasi	$10^{-6} - 10^{-5}$	kecil, bervariasi	10^{-4}

Pada dasarnya ada tiga tahap penting dalam pembentukan mikrodiscal pada reaktor plasma:

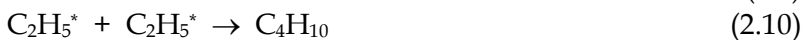
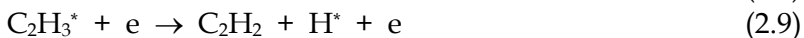
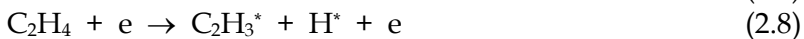
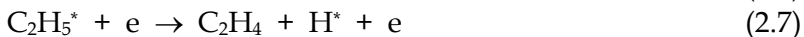
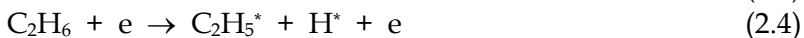
1. *Breakdown* elektrik karena elektron berenergi tinggi
2. Perpindahan muatan listrik atau elektron dari elektroda tegangan tinggi ke elektroda ground dan bertumbukan dengan molekul-molekul gas atau cairan netral
3. Eksitasi atom dan molekul yang menginisiasi kinetika reaksi

Jika tegangan listrik diberikan kepada salah satu elektroda dan mengalir melalui gas, maka elektron bebas di dalam gas dipercepat untuk mencapai energi lebih tinggi dan bertumbukan dengan molekul-molekul gas atau cairan menghasilkan ionisasi. Ionisasi tersebut menghasilkan lebih banyak lagi elektron bebas yang juga terakselerasi sehingga terjadi banjir elektron atau *electrons avalanche* diantara kedua elektroda (Caldwell *et al.*, 2001; Eliasson and Kogelschatz, 1991). Elektron yang terakselerasi ini memperoleh energi yang sangat besar sehingga mampu memberikan energi kinetik kepada molekul-molekul gas atau cairan dengan *inelastic collision*. Tumbukan ini menaikkan energi internal dari molekul-molekul gas atau cairan diantara kedua elektroda dan dapat menghasilkan eksitasi, disosiasi, atau ionisasi tanpa menaikkan suhu bulk gas atau cairan (Caldwell *et al.*, 2001; Larkin *et al.*,

2001; Eliasson and Kogelschatz, 1991; Pietruszka and Heintze; 2004; Zhang *et al.*, 2002). Kenaikan energi dalam dari molekul gas atau cairan cenderung menurunkan energi aktivasi suatu reaksi. Tumbukan antara elektron berenergi tinggi tersebut tidak akan menaikkan suhu bulk gas atau cairan secara signifikan, sehingga suhu bulk gas atau cairan tersebut tidak berkeseimbangan dengan suhu elektron dan terjaga pada suhu rendah (Zou *et al.*, 2003).

Energi dari elektron dipengaruhi oleh kekuatan medan listrik dan interaksinya dengan molekul-molekul gas atau cairan. Medan listrik ini juga dipengaruhi oleh tegangan *breakdown*, jarak antar elektroda, dan tekanan sistem. Kenaikan tekanan sistem reaktor akan menurunkan medan listrik dan selanjutnya menurunkan energi elektron rata-rata di dalam sistem.

Beberapa contoh mekanisme reaksi yang terjadi di dalam reaktor plasma perlu untuk ditampilkan. Berikut ini adalah contoh beberapa mekanisme reaksi yang terlibat untuk sistem reaksi antara gas metana dan gas karbondioksida di dalam reaktor plasma jenis DBD:



Dalam reaksi tersebut e menyatakan elektron berenergi tinggi dan * menyatakan spesies radikal dari reaksi disosiasi.

2.4. Pengaruh Bahan Dielektrika di dalam Reaktor Plasma Jenis DBD

Reaktifitas di dalam reaktor plasma jenis DBD dapat ditingkatkan dengan mengubah permitifitas dari dielektriknya. Bahan pemisah dielektrik dengan nilai konstanta dielektrik tinggi dan kuat adalah lebih baik untuk menghasilkan plasma DBD yang lebih reaktif (Li *et al.*, 2004a).

Efek utama sifat-sifat dielektrik di dalam reaktor plasma jenis DBD dapat dijelaskan di persamaan-persamaan berikut (Lieberman and Lichtenberg, 1994; Li *et al.*, 2004a, 2004b) :

Kapasitansi dielektrika (C) dapat dituliskan sebagai berikut:

$$C = \frac{\varepsilon S}{d} \quad (2.18)$$

Jika $Q = C V$, muatan dielektrik (Q) dapat dinyatakan sebagai:

$$Q = \frac{\varepsilon SV}{d} \quad (2.19)$$

Arus listrik (I) dan daya listrik (P) dapat ditentukan dengan persamaan berikut:

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2.20)$$

$$P = IV \quad (2.21)$$

Daya listrik dapat juga dituliskan sebagai berikut:

$$P = \frac{\varepsilon SV^2}{td} \quad (2.22)$$

Dalam hubungan ini, ε menyatakan permittivitas, S menyatakan luas penampang elektroda, d adalah jarak antara plat parallel elektroda, V adalah voltase input, I menyatakan arus listrik, and t adalah waktu. Reaktifitas plasma DBD dapat ditingkatkan dengan menaikkan permitifitas yang berarti lebih banyak elektron dihasilkan.

2.5. Desain Reaktor Plasma dan Sumber Tegangan Tinggi

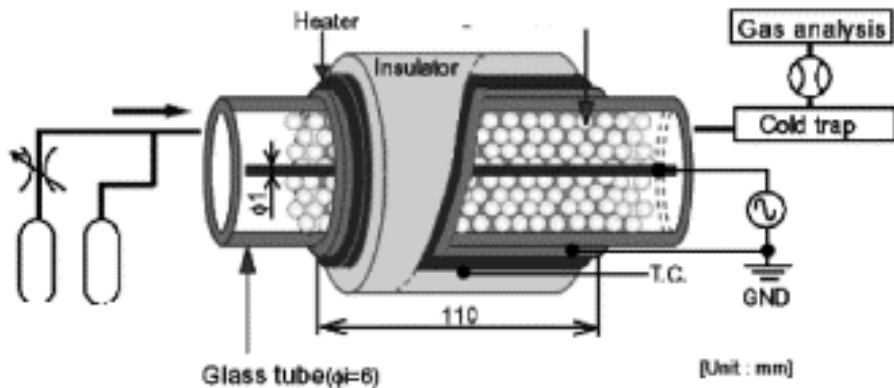
2.5.1. Desain Reaktor Plasma

Reaktor plasma didefinisikan sebagai reaktor sebagaimana pada reaktor kimia konvensional tetapi di dalamnya diaplikasikan tenaga plasma atau elektron berenergi tinggi yang dihasilkan oleh penyedia tegangan tinggi melalui elektroda tegangan tinggi.

Pada reaktor jenis DBD, adanya *barrier* dari *quartz* berfungsi untuk mengatur jumlah energi elektron yang mengalir dan mendistribusikan elektron ke seluruh permukaan elektroda sehingga kontak antara elektron dengan molekul gas menjadi lebih baik. Untuk mengendalikan reaksi kimia yang terjadi, maka diletakkan katalis di dalam zona discas. Prinsip - prinsip dasar reaktor plasma jenis DBD dapat dilihat di Gambar 6.1.

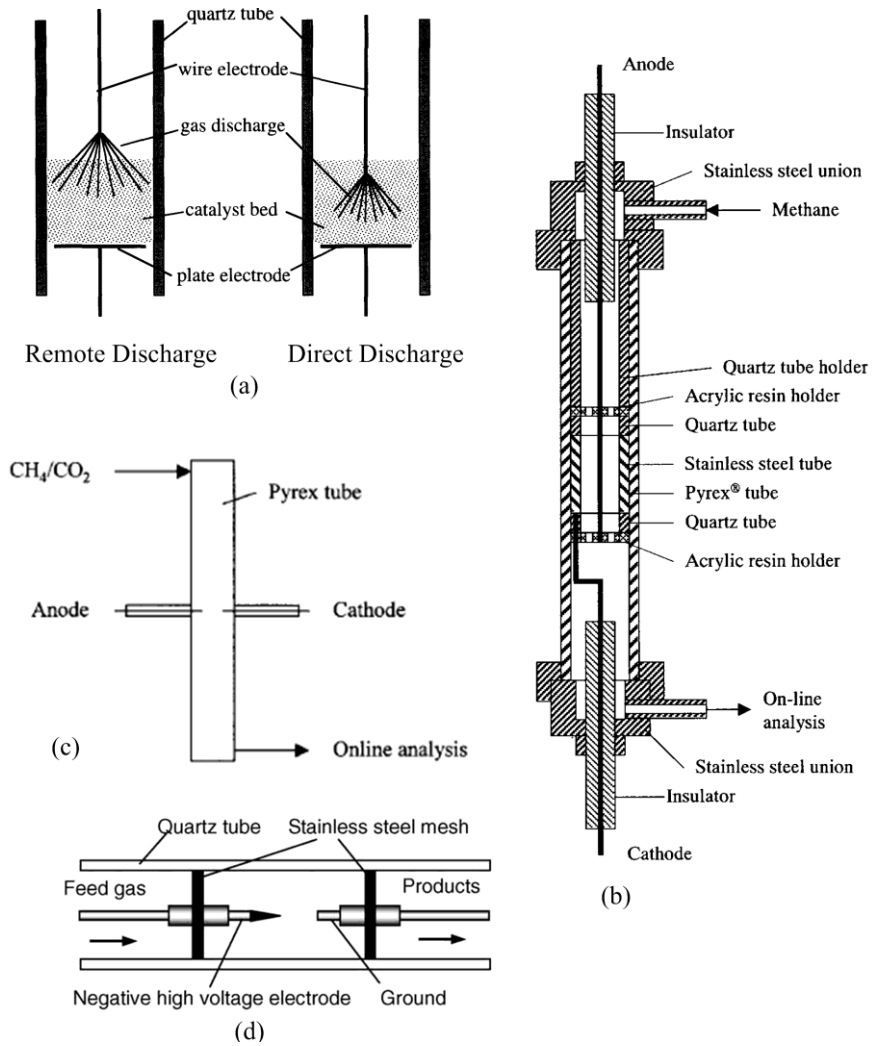
Pada proses konversi limbah plastik menjadi bahan bakar cair atau gas, tenaga plasma diaplikasikan untuk membantu kekuatan perengkahan polimer yang ada. Paling tidak elektron berenergi tinggi tersebut pada awalnya dapat merusak struktur ikatan kimia polimer yang ada. Hal ini penting karena pada jenis polimer tertentu membutuhkan katalis yang unik untuk dapat terjadi proses perengkahan yang sempurna. Susunan atau konfigurasi antara reaktor konvensional dan reaktor plasma menjadi perhatian utama dalam optimisasi kondisi proses. Reaktor plasma bisa diletakkan setelah reaktor konvensional atau dapat juga sebelumnya. Reaktor plasma berfungsi untuk membantu memotong ikatan kimia karbon di dalam struktur polimer yang tidak dapat terdegradasi menggunakan katalis di dalam reaktor konvensional.

Berikut ini ditampilkan berbagai konfigurasi reaktor plasma untuk berbagai reaksi kimia (terutama reaksi gas):

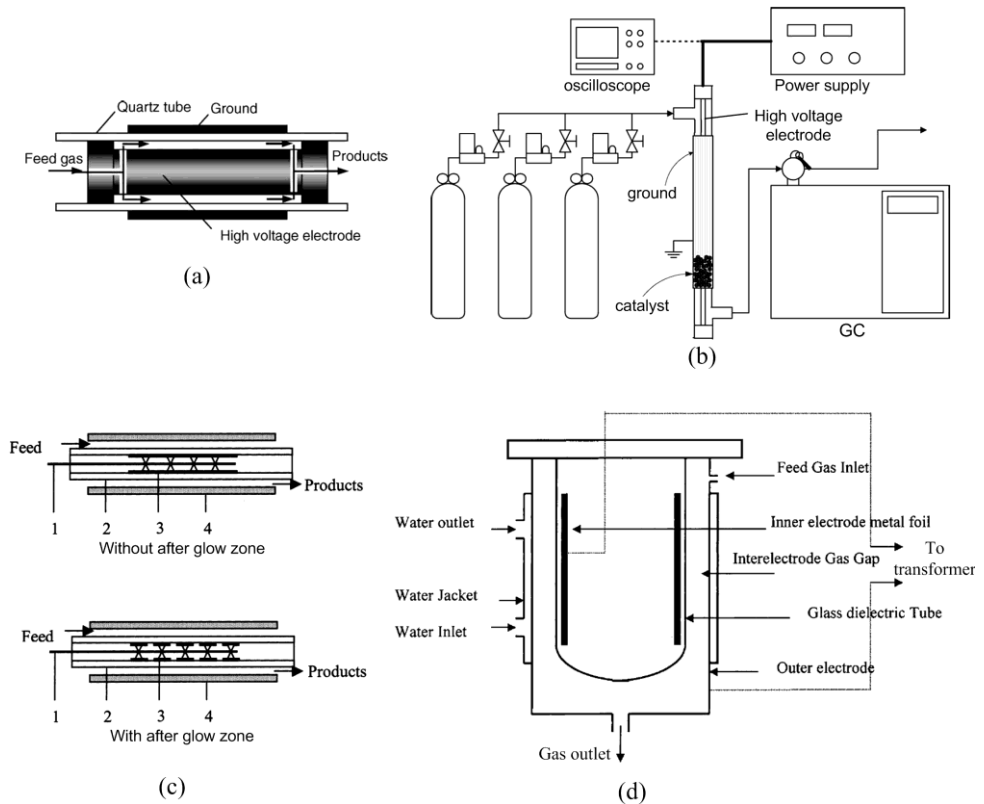


Gambar 2.2: Konfigurasi dasar reaktor plasma jenis DBD katalitik

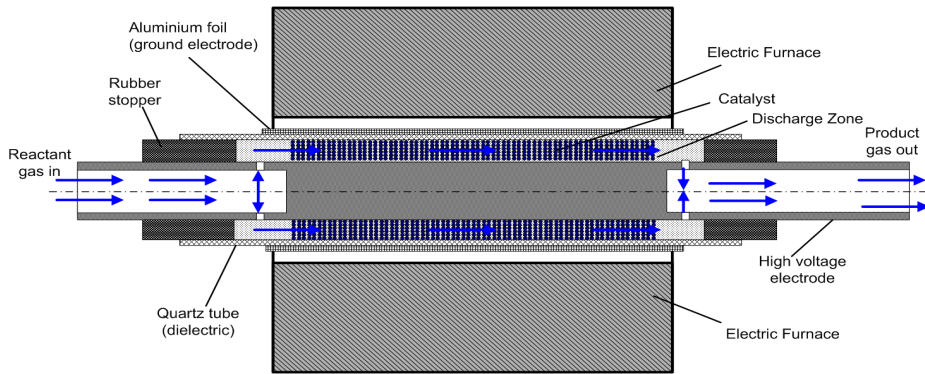
Yang jelas, desain reaktor plasma harus memberikan frekuensi kontak yang lebih baik antara elektron-elektron berenergi tinggi yang mengalir dari elektroda tegangan tinggi menuju elektroda ground. Konsep reaktor hibrida (antara katalitik dan plasma) diharapkan mendapat efek sinergi antara tenaga panas reaktor yang tinggi dan terkendalinya reaksi kimia yang terjadi. Bahkan diharapkan bahwa katalis dapat digantikan oleh adanya tenaga plasma. Desain reaktor plasma jenis corona seperti terlihat di Gambar 2.3 mempunyai karakteristik energi yang sangat tinggi karena elektron dapat terpusat pada satu titik, tetapi mempunyai luas bidang kontak yang kecil. Desain reaktor plasma jenis DBD mempunyai bidang kontak yang luas, tetapi energi elektronnya menjadi lebih rendah karena disebarkan oleh bahan dielektrik.



Gambar 2.3: Berbagai desain reaktor plasma: (a). Corona; (b) Corona jenis koaksial; (c) Corona atau Spark



Gambar 2.4: Berbagai konfigurasi reaktor jenis DBD : (a) plasma DBD tanpa katalis (Kado *et al.*, 2004; Kim *et al.*, 2004), (b) plasma DBD dengan adanya katalis (Kim *et al.*, 2004), (c) reaktor DBD tanpa katalis tetapi ada *after-glow zone* (Li *et al.*, 2002)



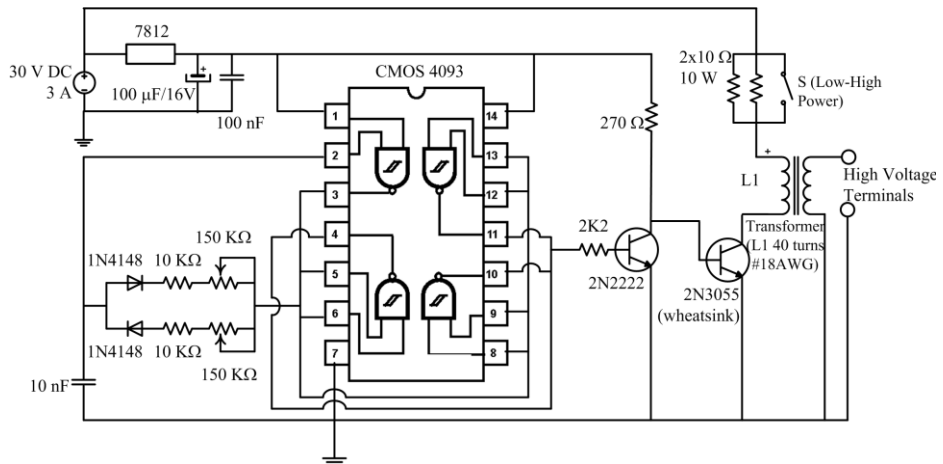
Gambar 2.5: Reaktor hibrida plasma-katalitik jenis DBD untuk reaksi metana dan karbon dioksida menjadi hidrokarbon tinggi yang didisain oleh Penulis (Istadi and Amin, 2007).

2.5.2. Desain Pesawat Pembangkit Tegangan Tinggi

Sirkuit untuk *High Voltage (HV) Generator* yang telah dibuat Penulis adalah seperti digambarkan di Gambar 2.6 untuk HV generator jenis arus bolak balik (AC). Sirkit utama terdiri dari dua bagian utama (Istadi, 2009), yaitu:

- (1) Bagian Osilator (*Oscillator*)
- (2) Bagian Pengatur Daya (*Power Drive*).

Bagian *Oscillator* terbangun dari sebuah *Integrated Circuit (IC) CMOS 4093 (4-nand gates)* dan berfungsi sebagai pembangkit pulse (*duty cycle controlled*). Mati dan hidupnya arus yang mengalir ke IC CMOS diatur oleh sebuah potensiometer. Rentang frekuensi yang digunakan diatur oleh sebuah kapasitor yang tergantung pada besarnya kapasitas kapasitor. Frekuensi dan tegangan ternyata berkebalikan satu dengan yang lain, jika frekuensi naik maka tegangan menurun, begitu juga sebaliknya. Pengatur daya diatur oleh *power switching transistor (2N3055)* yang dikendalikan oleh transistor *2N2222*. Transistor power menerima signal dari bagian osilator yang bekerja dengan membuka dan menutup arus yang selanjutnya dapat menimbulkan induksi di bagian transformer. Tegangan keluaran tergantung pada jenis transformer, transistor power, dan tegangan arus masuk.



Gambar 2.6: Gambar skematis sirkuit *High Voltage Generator*

2.6. Pengaruh Adanya Katalis dan Kondisi Operasi di dalam Reaktor Plasma

2.6.1. Efek Katalis Heterogen

Pada dasarnya peran plasma di dalam reaktor katalitik konvensional adalah menyediakan energi yang lebih tinggi untuk pemutusan ikatan kimia dari reaktan. Adanya katalis adalah untuk mengendalikan arah reaksi kimia agar sesuai dengan yang diinginkan. Penyediaan energi oleh plasma dilakukan melalui adanya elektron yang berenergi tinggi karena adanya tegangan tinggi di salah satu elektrodanya. Tegangan tinggi ini akan menghasilkan elektron yang mengandung energi sangat tinggi (yang diakselerasi) sehingga mampu membantu memutus ikatan kimia (walaupun tanpa adanya katalis). Pada reaktor katalitik konvensional, katalis yang ada harus dipanaskan hingga suhu tertentu agar efek reaksi di permukaan katalis dapat berjalan dengan baik. Pada reaktor plasma, tanpa adanya pemanasan dari luar pun sebenarnya sudah terjadi pemutusan ikatan kimia. Efek sinergi tersebut diharapkan dapat menaikkan efisiensi reaktor. Peran katalis lainnya adalah memperbesar luas permukaan kontak antara gas atau cairan reaktan dengan elektron-elektron berenergi tinggi. Kontak

antara molekul reaktan dan elektron ini menjadi sangat penting karena sangat menentukan keberhasilan pemecahan ikatan kimia yang terjadi. Katalis dapat juga menimbulkan sifat non-equilibrium dari plasma (Liu *et al.*, 1997). Energi elektrik di dalam plasma cenderung lebih ke produksi energetik elektron daripada untuk pemanasan gas. Gas yang sudah bertumbukan dengan elektron merupakan sumber spesies aktif untuk terjadinya reaksi oksidasi dan reduksi melalui mekanisme disosiasi dan ionisasi.

Di dalam prakteknya, aktifitas katalis di dalam sistem hibrida plasma-katalisis sangat ditentukan oleh kemampuan katalis untuk mempengaruhi energi vibrasi di permukaan katalis plasma. Sifat-sifat khemisorpsi dan desorpsi yang merupakan tahap-tahap utama dalam mekanisme reaksi heterogen dapat termodifikasi oleh adanya pengaruh plasma ini. Distribusi produk pada reaksi antara gas metana dan gas karbon dioksida dapat dipengaruhi oleh adanya katalis.

Plasma yang terjadi juga dapat memodifikasi struktur dan konfigurasi katalis di bagian permukaannya. Kemampuan memodifikasi katalis ini dapat juga dimanfaatkan untuk sistem modifikasi katalis secara khusus di dalam proses pembuatan ataupun regenerasi katalis.

2.6.2. Efek Laju Alir Total Umpan

Laju alir umpan reaktor berpengaruh signifikan terhadap waktu tinggal molekul-molekul gas atau cairan sebagai reaktan di dalam zona discas atau unggun katalis. Kenaikan laju alir umpan akan menurunkan konversi reaktan. Seperti pada penelitian yang dilakukan Penulis, bahwa kenaikan laju alir umpan (metana dan karbon dioksida) sangat berpengaruh terhadap tingkat konversi. Kenaikan laju alir total umpan akan menurunkan konversi secara tajam. Jadi waktu kontak antara elektron-elektron berenergi tinggi dengan molekul-molekul gas atau cairan menjadi factor yang sangat penting di dalam aplikasi reaktor plasma. Disamping itu, rasio reaktan (jika reaktan terdiri dari lebih dari satu senyawa) juga berpengaruh penting terhadap hasil reaksi di dalam reaktor plasma. Rasio reaktan akan mempengaruhi distribusi atom di dalam sistem reaktor.

2.6.3. Efek Voltase Tegangan Tinggi atau Daya Discas

Voltase listrik yang diaplikasikan ke salah satu elektroda (elektroda tegangan tinggi) akan mempengaruhi daya listrik atau daya discas dari reaktor plasma. Voltase dan kuat arus dari discas dapat diukur dengan sebuah osiloskop melalui *High Voltage Probe*, sedangkan daya discas atau *discharge power* (P) dapat dihitung dengan mengalikan voltase dengan kuat arus seperti dituliskan di persamaan berikut:

$$P = \left(\int_{t_1}^{t_2} V(t) I(t) dt \right) f \quad (2.23)$$

dimana $V(t)$ menyatakan voltase sebagai fungsi waktu, $I(t)$ menyatakan kuat arus sebagai fungsi waktu, dan f menyatakan frekuensi.

Variasi tenaga discas (*discharge power*) mempengaruhi konversi reaktan (konversi metana menjadi hidrokarbon tinggi (C₂-C₄) untuk reaksi metana menjadi hidrokarbon tinggi). Tenaga atau voltase discas yang tinggi akan menaikkan kekuatan elektron untuk memutus ikatan kimia dari molekul-molekul reaktan. Hal ini telah dilaporkan oleh banyak Peneliti.

Dalam kasus konversi metana dan karbon dioksida menjadi hidrokarbon tinggi (Istadi *et al.*, 2006b), energi disosiasi CO₂ (5,5 eV) adalah lebih rendah daripada metana (10 eV). Oleh karena itu, CO₂ akan terputus lebih dahulu ikatan kimianya dibanding metana. Tenaga discas juga dipengaruhi oleh frekuensi pada sumber tegangan tinggi AC. Semakin tinggi frekuensi arus AC maka semakin besar pula tenaga plasma yang dihasilkan oleh *High Voltage Source*. Untuk kasus konversi limbah plastik menjadi bahan bakar cair dan/atau gas, semakin tinggi frekuensi dan tegangan sumber tegangan tinggi yang digunakan maka akan semakin tinggi pula tenaga plasma yang dihasilkan. Akibatnya bagaimana terhadap produk bahan bakar yang dihasilkan? Bahan bakar yang dihasilkan baik cair maupun gas akan semakin banyak, karena semakin banyak pula ikatan polimer yang dapat dipecah.

2.6.4. Efek Tekanan Sistem Reaktor

Tekanan sistem reaktor juga mempengaruhi kinerja reaktor plasma. Densitas elektron rata-rata mempunyai peran penting di dalam

reaksi plasma. Distribusi energi elektron di dalam zona discas sangat tergantung kepada medan listrik tereduksi (kuat medan listrik / densitas gas). Pada suhu tertentu, densitas atau kerapatan gas adalah sebanding dengan tekanan gas. Oleh karena itu, reaksi kimia di dalam reaktor plasma dipengaruhi oleh perubahan tekanan sistem reaktor.

Energi elektron rata-rata pada sistem dengan tekanan rendah adalah lebih besar daripada pada sistem tekanan tinggi, sehingga konversinya menjadi lebih besar. Namun demikian, menaikkan tekanan sistem reaktor adalah salah satu cara untuk meningkatkan produktifitas gas umpan tanpa mengurangi waktu tinggal. Tidak untungnya, kenaikan tekanan ini akan mempengaruhi karakteristik breakdown elektrik yang terjadi di dalam sistem.

2.6.5. Efek Suhu Sistem Reaktor

Suhu reaktor juga berpengaruh terhadap kinerja reaktor plasma, terutama untuk reaktor hibrida katalitik-plasma (Istadi and Amin, 2006b, 2007). Suhu reaktor hanya sedikit berpengaruh terhadap kinerja reaktor plasma. Mengapa demikian? Suhu elektron bertegangan tinggi yang terlibat mempunyai suhu yang jauh lebih tinggi (hingga 100.000 K) dibandingkan dengan suhu *bulk* reaktor, sehingga pengaruh suhu elektron berenergi tinggi jauh lebih tinggi atau lebih signifikan dibanding suhu bulk gas di dalam reaktor. Namun demikian, berbeda untuk kasus di reaktor hibrida katalitik-plasma. Kinerja katalis dapat berjalan dengan baik pada suhu tertentu untuk dapat aktifnya reaksi di permukaan katalis. Keaktifan reaksi permukaan katalis ini memerlukan suhu yang tertentu.

2.7. Permasalahan dan Tantangan di dalam Pengembangan Reaktor Plasma

Walaubagaimanapun, proses-proses yang melibatkan reaktor plasma merupakan proses yang unik karena modifikasi fase gas atau cairan dengan tumbukan elektron. Ada masalah besar untuk aplikasi plasma sebagai reaktor. Salah satu kelemahannya adalah kurang selektifnya reaksi yang terjadi dibandingkan dengan reaktor katalitik konvensional. Hal ini terjadi karena pemutusan ikatan yang dilakukan

oleh elektron berenergi tinggi dilakukan dimana saja dan hanya tergantung pada besarnya tenaga yang ada (voltase atau daya listrik). Keuntungannya reaktor plasma dapat mengkonversikan suatu senyawa menjadi senyawa lainnya tanpa memerlukan pemanasan dari luar, kecuali untuk tujuan tertentu saja. Konversi yang dihasilkan juga cukup menjanjikan.

Sebaliknya, pada reaktor katalitik konvensional memiliki keunggulan pada selektifitasnya yang tinggi karena fungsi dan peran dari katalis pada suhu tertentu. Reaktor konvensional memerlukan suhu yang tinggi untuk dapat terjadinya reaksi, sehingga perlu energi yang besar pula.

Pada reaktor hibrida katalitik plasma, katalis dapat berfungsi ganda, disamping untuk meningkatkan selektifitas, katalis juga dapat meningkatkan luas permukaan kontak antara elektron dan molekul-molekul gas atau cairan, menjaga keadaan non-equilibrium dari sistem plasma, dan bisa sebagai bahan dielektrika.

Dengan demikian, efek sinergi antara katalis dan plasma menjadi sangat penting dan sangat perlu diteliti secara lebih mendalam. Hingga sekarang, efek sinergi ini belum diteliti dengan jelas dan mendalam. Bukan tidak mungkin jika efek sinergi ini berhasil diungkap secara jelas maka akan tercipta sebuah reaktor kimia yang selektif dan efisien energi.

Daftar Pustaka

1. Caldwell, T.A., Le, H., Lobban. L.L., Mallinson. R.G. (2001). In: Spivey JJ, Iglesia E, Fleisch TH, editors. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 136. Amsterdam: Elsevier; 265–270.
2. Eliasson, B., Kogelschatz. U. (1991). Modeling and Applications of Silent Discharges Plasmas. *IEEE Transaction on Plasma Science*, 19:309–323.
3. Istadi, I., Amin, N.A.S. (2007). Modelling and Optimization of Catalytic-Dielectric Barrier Discharge Plasma Reactor for Methane and Carbon Dioxide Conversion Using Hybrid Artificial Neural Network - Genetic Algorithm Technique. *Chemical Engineering Science*, 62: 6568– 6581
4. Istadi, I., Amin, N.A.S. (2006a). Co-Generation of Synthesis Gas and C₂+ Hydrocarbons from Methane - Carbon Dioxide Reaction in A

- Hybrid Catalytic Plasma Reactor: A Review. *Fuel*, 85: 577-592
5. Istadi, I., Amin, N.A.S. (2006b). A Hybrid Artificial Neural Network - Genetic Algorithm (ANN-GA) Technique for Modelling and Optimization of Plasma Reactor. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45: 6655-6664
 6. Istadi, I. (2009). *Hybrid Catalytic - Plasma Reactor Development For Energy Conversion*. Semarang: Badan Penerbit UNDIP.
 7. Kado, S., Sekine, Y., Nozaki, T., Okazaki, K. (2004). Diagnosis of atmospheric pressure low temperature plasma and application to high efficient methane conversion. *Catalysis Today*, 89:47-55.
 8. Kang, W.S., Park, J.M., Kim, Y., Hong, S.H. (2003). Numerical Study on Influences of Barrier Arrangements on Dielectric Barrier Discharge Characteristics. *IEEE Transaction on Plasma Science*. 31:504-510
 9. Kim, S.S., Lee, H., Na, B.K., Song, H.K. (2004). Plasma-assisted Reduction of Supported Metal Catalyst using Atmospheric Dielectric-barrier Discharge. *Catalysis Today*. 89:193-200.
 10. Kogelschatz, U. (2003). Dielectric-barrier Discharges: Their History, Discharge Physics, and Industrial Applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 23: 1-46
 11. Larkin, D.W., Zhou, L., Lobban, L.L., Mallinson, R.G. (2001). Product Selectivity Control and Organic Oxygenate Pathways from Partial Oxidation of Methane in a Silent Electric Discharge Reactor. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 40: 5496-5506
 12. Li, R., Tang, Q., Yin, S., Yamaguchi, Y., Sato, Ts. (2004b). Decomposition of Carbon Dioxide by the Dielectric Barrier Discharge (DBD) Plasma Using $\text{Ca}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{TiO}_3$ Barrier. *Chemistry Letters*. 33:412-413.
 13. Li, R., Yamaguchi, Y., Yin, S., Tang, Q., Sato, Ts. (2004a), Influence of Dielectric Barrier Materials to the Behavior of Dielectric Barrier Discharge Plasma for CO_2 Decomposition. *Solid State Ionics*. 172:235-238.
 14. Li, Y., Liu, C.J., Eliasson, B., Wang, Y. (2002).). Co-generation of Syngas and Higher Hydrocarbons from CO_2 and CH_4 Using Dielectric-Barrier Discharge: Effect of Electrode Materials. *Energy & Fuels*. 16:864-870
 15. Lieberman, M.A. and Lichtenberg, A.J. (1994). *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New York: John Wiley & Sons, Inc.

16. Liu, C.J., Marafee, A., Mallinson, R., Lobban, L. (1997). Methane Conversion to Higher Hydrocarbons in A Corona Discharge over Metal Oxide Catalysts with OH Groups. *Applied Catalysis A: General*. 164:21-33
17. Pietruszka, B., Heintze, M. (2004). Methane Conversion at Low Temperature: The Combined Application of Catalysis and Non-Equilibrium Plasma. *Catalysis Today*. 90:151-158
18. Zhang, K., Eliasson, B., Kogelschatz, U. (2002). Direct Conversion of Greenhouse Gases to Synthesis Gas and C₄ Hydrocarbons over Zeolite HY Promoted by a Dielectric-Barrier Discharge. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 41:1462-1468
19. Zou, J.-J., Zhang, Y., Liu, C.-J., Li, Y., Eliasson, B. (2003). Starch-enhanced Synthesis of Oxygenates from Methane and Carbon Dioxide Using Dielectric-barrier Discharges. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 23: 69-82

PEMBUATAN BIODIESEL DENGAN BANTUAN MICROWAVE

3.1. Prinsip Dasar Teknologi Microwave

3.2. Perkembangan Penelitian Produksi Biodiesel Menggunakan Katalis Berbantuan Microwave

3.3. Disain Teknologi Microwave untuk Produksi Biodiesel

3.4. Sustainability atau Analisa Tekno-Ekonomi Sistem Produksi Biodiesel Berbantuan Microwave

Daftar Pustaka

PEMBUATAN BIODIESEL DENGAN SISTEM ELEKTRO- KATALISIS DALAM REAKTOR PLASMA

- 4.1. Pentingnya Sistem Plasma Elektro-Katalisis dalam Proses Pembuatan Biodiesel**

- 4.2. Sistem Plasma Elektro-Katalisis untuk Proses Pembuatan Biodiesel**

- 4.3. Disain Reaktor Plasma Elektro-Katalisis**

- 4.4. Permasalahan dan Tantangan di dalam Pengembangan Reaktor Plasma untuk Produksi Biodiesel**

Daftar Pustaka

DISAIN REAKTOR PLASMA UNTUK PRODUKSI BIODIESEL

- 5.1. Disain Prototipe reaktor Plasma Jenis Dielectric Barrier Discharge (DBD)**

- 5.2. Disain Prototipe Reaktor Plasma Jenis Corona Discharge**

- 5.3. Pengujian dan Optimisasi Reaktor Plasma Jenis Dielectric Barrier Discharge (DBD) untuk Produksi Biodiesel**

- 5.4. Pengujian dan Optimisasi Reaktor Plasma Jenis Corona untuk Produksi Biodiesel**

- 5.5. Efek Kondisi Proses terhadap Kinerja Reaktor Plasma untuk Produksi Biodiesel**

- 5.6. Karakteristik Plasma di Reaktor Plasma dan Efeknya terhadap Kinerja Reaktor**

- 5.7. Karakteristik Biodiesel Hasil dari Proses dengan Reaktor Plasma (Elektro-Katalisis)**

Daftar Pustaka

ANALISA TEKNO- EKONOMI PEMBUATAN BIODIESEL DENGAN TEKNOLOGI PLASMA

6.1. Prospek Teknologi Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma

6.2. Analisa Tekno-Ekonomi Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma

6.3. Pengembangan Lanjut Proses Produksi Biodiesel dengan Reaktor Plasma

6.4. Perbandingan Proses Produksi Biodiesel dari Minyak Tumbuhan dengan Reaktor Konvensional dan Reaktor Plasma

Daftar Pustaka