

Pemodelan dan Simulasi Kinetika Reaksi Alkoholisis Minyak Jarak Pagar (*Jatropha Curcas*) dengan Katalisator Zirkonia Tersulfatasi

Heri Rustamaji^{1,*}, Hary Sulisty², Arief Budiman²

¹Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lampung

²Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada

Abstract

Jatropha oil is a very potential source of biodiesel fuel that can be processed through alcoholysis. In the present work, a study on alcoholysis of *Jatropha* oil with the use of solid acid catalyst was conducted in a well-mixed batch reactor. The study involved varying reaction temperatures of 100°C to 140°C, ethanol-oil molar ratio of 9, agitation speed of 1000 rpm and catalyst loading of 3% with respect to the oil. The reaction was carried out for 120 minutes; meanwhile samples were taken from the reactor every 15 minutes for glycerol analysis.

In order to predict kinetics parameter of the alcoholysis reaction, a mathematical model of consecutive reactions was developed. The Matlab software was used to solve the simultaneous differential equations. Over the range of variables used in the experiment, the mathematical model was able to fit the experimental data quite well. The calculation results showed that the values of collision frequency factor for the consecutive reactions are 5.13×10^3 ; 5.682×10^3 , and 2.534×10^3 (cm^3/mgek) ($\text{cm}^3/\text{g.cat}/\text{min}$). Meanwhile, the activation energies for the consecutive reaction are 4,176; 4,310 and 6,019 cal/mol.

Keywords: *jatropha curcas*, methanolysis, kinetics modeling, solid acid catalyst

Abstrak

Biodiesel berhasil diproduksi dengan alkoholisis minyak jarak menggunakan katalisator zirkonia tersulfatasi. Proses alkoholisis dilakukan dalam suatu reaktor *batch* yang dilengkapi dengan pemanas, termokopel, pengaduk, termostat, dan pengambil sampel. Reaktor *batch* diisi dengan minyak jarak pagar, metanol dan katalisator. Reaksi selanjutnya dilakukan selama 120 menit dan sampel diambil setiap 15 menit.

Model kinetika reaksi kimia disusun dan diselesaikan dengan MATLAB. Nilai faktor frekuensi tumbukan untuk reaksi tiga tahap adalah $5,13 \times 10^3$; $5,682 \times 10^3$, dan $2,534 \times 10^3$ (cm^3/mgek) ($\text{cm}^3/\text{g.kat}/\text{min}$). Sementara itu, nilai energi aktivasi reaksi berturut-turut adalah 4.176; 4.309,809 dan 6.018,623 kal/mol. Hasil simulasi menunjukkan bahwa tahap pengurangan trigliserida menjadi digliserida adalah tahap paling cepat dan tahap pengurangan monogliserida menjadi gliserol adalah tahap paling lambat.

Kata kunci: minyak jarak pagar, alkoholisis, model kinetika reaksi, katalisator asam padat

Pendahuluan

Biodiesel telah menarik perhatian di berbagai negara termasuk di Indonesia. Biodiesel merupakan sumber energi terbarukan dan ramah lingkungan yang dapat diproduksi dari minyak nabati dan lemak. Selain itu, biodiesel memberikan manfaat bagi lingkungan terutama untuk mengurangi polusi karbon dioksida (Krawczyk, 1996). Penelitian pembuatan biodiesel dari minyak nabati melalui proses alkoholisis atau transesterifikasi telah banyak dilakukan. Beberapa penelitian alkoholisis minyak jarak yang pernah dilakukan antara lain alkoholisis minyak jarak dengan katalisator dengan katalisator NaOH (Junaedi, 1985),

NaOH secara sinambung menggunakan reaktor pipa (Widiono, 1995), alkoholisis minyak jarak transesterifikasi minyak jarak dengan katalis H_2SO_4 , NaOH dan KOH dalam dua tahap (Tiwari dkk., 2007), dan transesterifikasi minyak jarak dengan katalisator H_2SO_4 dan NaOH dalam dua tahap (Berchmans dan Hirata, 2008). Penelitian-penelitian di atas umumnya masih menggunakan katalisator cair yang memiliki kelemahan dalam hal pemisahan dan pemurnian produk.

Penggunaan katalisator asam padat dalam pembuatan biodiesel dipilih untuk mengeliminasi kekurangan sifat katalisator basa homogen seperti pembentukan sabun, tingkat korosi, penggunaan air berlebih dalam pencucian, dan kebutuhan energi pada operasi pemisahan (Suwannakarn dkk., 2009). Katalisator ini dapat digunakan untuk pembuatan biodiesel dari minyak nabati

* Alamat korespondensi: e-mail: h_rustamaji@unila.ac.id

dengan kandungan asam lemak tinggi dengan transesterifikasi dan esterifikasi secara simultan (Kulkarni dkk., 2006; Garcia dkk., 2009). Katalisator asam padat yang ideal untuk pembuatan biodiesel harus memiliki stabilitas suhu tinggi, situs asam kuat yang banyak, ukuran pori yang besar, permukaan hidrofobik dan harga murah (Loteri dkk., 2005). Zirkonia tersulfatasi merupakan katalisator asam padat yang saat ini dianggap paling efisien untuk reaksi transesterifikasi dan esterifikasi (Jitputti dkk., 2006; Kiss dkk., 2006; Garcia dkk., 2008; Swannakarn dkk., 2009). Kelemahan katalis ini adalah karena harganya yang masih relatif mahal dan membutuhkan suhu tinggi untuk kalsinasi dan reaktivasi. Penelitian yang mengkaji tentang kinetika reaksi alkoholisis dengan katalisator zirkonia tersulfatasi belum ditemukan. Oleh karena itu, penelitian ini bertujuan untuk mempelajari kinetika reaksi alkoholisis minyak jarak dengan katalisator zirkonia tersulfatasi.

Metode Penelitian

Bahan

Minyak jarak pagar, diperoleh dari Grobogan, Jawa Tengah dengan spesifikasi rapat massa $0,911 \text{ g/cm}^3$, ekivalen asam lemak bebas $0,0173 \text{ mgek/g}$ minyak, ekivalen asam lemak total $3,61 \text{ mgek/g}$ minyak, viskositas kinematis $44,47 \text{ cSt}$ dan kandungan air $0,1 \% \text{ v/v}$. Metanol (CH_3OH) yang digunakan memiliki kemurnian $99,99\%$ dan densitas $0,79 \text{ g/cm}^3$. Zirkonia oksikhlorida ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) dan amonium sulfat ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), digunakan untuk pembuatan katalisator yang masing-masing diperoleh dari CV. Alfa Kimia, Yogyakarta.

Alat

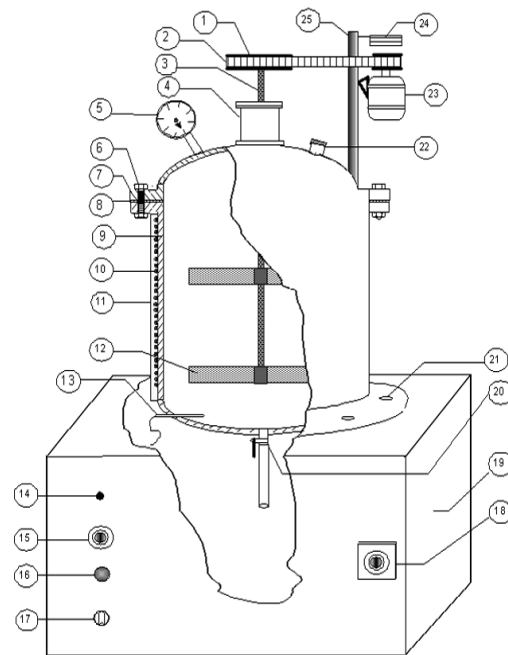
Reaktor yang digunakan berupa autoklaf yang dilengkapi dengan pemanas, pengaduk, termokopel, manometer dan kran pengambil sampel. Rangkaian alat transesterifikasi disajikan pada Gambar 1.

Jalan Penelitian

Preparasi katalis

Katalisator zirkonia tersulfatasi dibuat dengan metode tanpa pelarut, dengan prosedur yang dijelaskan oleh Sun dkk., (2005) dan Garcia dkk., (2008), yaitu $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, dengan perbandingan molar tertentu, dicampur kemudian digerus. Setelah didiamkan beberapa jam pada suhu ruangan di udara sampel

dikalsinasi. Hasil karakterisasi memberikan luas permukaan BET $109,97 \text{ m}^2/\text{g}$, volume pori $0,359 \text{ m}^3/\text{g}$ dan jari-jari pori rerata $9,856 \text{ nm}$.



Keterangan Gambar:

- | | |
|----------------------|------------------------------|
| 1. Rotor pengaduk | 14. Sekering |
| 2. Belt Rotor | 15. Pengatur suhu |
| 3. Poros pengaduk | 16. Indikator suhu |
| 4. Gear box poros | 17. Powerstat |
| 5. Indikator tekanan | 18. Pengatur kecepatan rotor |
| 6. Baut dan mur | 19. Kotak panel/dudukan |
| 7. Flange | 20. Pengambil sampel |
| 8. Gasket | 21. Penguat dan baut |
| 9. Dinding tanki | 22. Masukan umpan |
| 10. Elemen pemanas | 23. Motor |
| 11. Isolator | 24. Pendingin motor |
| 12. Pengaduk | 25. Penyangga |
| 13. Termokopel | |

Gambar 1. Rangkaian alat autoklaf

Reaksi transesterifikasi

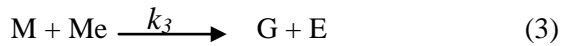
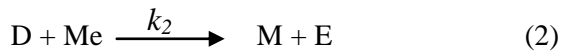
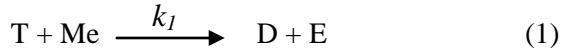
Minyak jarak pagar, metanol dan katalisator dimasukkan ke dalam autoklaf kemudian ditutup rapat. Suhu reaksi diatur sesuai dengan yang dikehendaki. Reaksi dijalankan selama 120 menit, sementara sampel diambil setiap 15 menit.

Analisis hasil

Analisis gliserol dilakukan dengan metode titrasi iodometri-asam periodat (AOCS CA 14-56 atau ASTM D-6584, FBI-AO2-03). Metode ini digunakan untuk menentukan kadar gliserol total dan gliserol bebas dalam biodiesel. Konversi minyak menjadi etil ester dihitung dengan neraca massa gliserol awal dalam minyak dan gliserol yang terbentuk.

Model kinetika reaksi

Reaksi transesterifikasi dengan katalisator padat dapat didekati dengan model reaksi pseudo-homogen karena tahanan perpindahan massa eksternal dan difusi internal katalisator dapat diabaikan (Rustamaji, 2010). Untuk reaksi pseudo-homogen tiga tahap reaksi metanolisis dapat dituliskan :



Dari persamaan (1) sampai (3) dapat dituliskan persamaan neraca massa komponen sebagaimana dijabarkan oleh Rustamaji (2010) :

$$\frac{dC_T}{dt} = -mk_1 C_T^2 C_{Me} \tag{4}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = m(k_1 C_T^2 C_{Me} - k_2 C_D^2 C_{Me}) \tag{5}$$

$$\frac{dC_M}{dt} = m(k_2 C_D^2 C_{Me} - k_3 C_M^2 C_{Me}) \tag{6}$$

$$\frac{dC_G}{dt} = mk_3 C_M^2 C_{Me} \tag{7}$$

$$\frac{dC_E}{dt} = m(k_1 C_T^2 C_{Me} + k_2 C_D^2 C_{Me} + k_3 C_M^2 C_{Me}) \tag{8}$$

$$\frac{dC_{Me}}{dt} = -m(k_1 C_T^2 C_{Me} + k_2 C_D^2 C_{Me} + k_3 C_M^2 C_{Me}) \tag{9}$$

Persamaan (4) sampai (9) merupakan persamaan diferensial ordiner tingkat satu simultan yang dapat diselesaikan secara numerik. Nilai konstanta k_1, k_2, k_3 dicari dengan cara optimasi multivariabel sampai memberikan *sum of square of errors* (SSE) minimum dari data gliserol terikat terhitung dan data gliserol terikat percobaan.

$$SSE = \sum (C_{gliserol\ terikat, hitung} - C_{gliserol\ terikat, data})^2 \tag{10}$$

Persamaan (4)-(9) diselesaikan dengan kondisi batas pada

$$t=0 : C_T=C_{T0}; C_{Me}=C_{Me0}; C_D=C_M=C_G=C_E=0$$

Jumlah gliserol terikat dapat dihitung seperti pada persamaan (11)

$$C_{gliserol\ terikat} = C_T + C_D + C_M \tag{11}$$

Untuk memperkuat asumsi bahwa reaksi benar searah, maka dihitung konversi kesetimbangan reaksi pada berbagai suhu reaksi. Konstanta kesetimbangan reaksi pada suhu

referensi dapat dihitung dengan persamaan (Smith dkk., 1996);

$$\Delta G_{298}^o = -RT \ln K_{298} \tag{12}$$

Nilai energi bebas Gibbs reaksi dihitung dengan persamaan:

$$\Delta G_{298}^o = \Delta G_{f,glis}^o + 3\Delta G_{f,ester}^o - \Delta G_{f,trig}^o - 3\Delta G_{f,met}^o \tag{13}$$

Sementara itu, konstanta kesetimbangan reaksi pada suhu tertentu dihitung dengan persamaan:

$$\ln \frac{K}{K_{298}} = \frac{-\Delta H_{298}^o}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298} \right) \tag{14}$$

dengan:

$$\Delta H_{298}^o = \Delta H_{f,glis}^o + 3\Delta H_{f,ester}^o - \Delta H_{f,trig}^o - 3\Delta H_{f,met}^o \tag{15}$$

Hubungan antara konsentrasi kesetimbangan dan konstanta kesetimbangan reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan:

$$K = \frac{C_G C_E^3}{C_T C_M^3} \tag{16}$$

Persamaan (16) dapat dinyatakan dalam konversi kesetimbangan diperoleh persamaan:

$$K = \frac{C_{T0} x_e (3C_{T0} x_e)^3}{C_{T0} (1-x_e) (R_{MT} - 3x_e)^3} \tag{17}$$

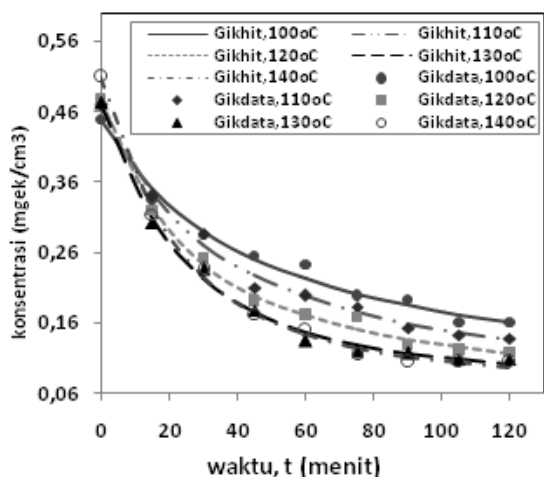
Jika persamaan (17) diselesaikan, maka akan diperoleh konversi kesetimbangan.

Hasil dan Pembahasan

Konstanta laju reaksi untuk reaksi tiga tahap dihitung dengan persamaan (4) sampai (11). Hubungan antara konsentrasi gliserol terikat data dan hasil hitungan terhadap waktu disajikan pada Gambar 2. Hasil perhitungan menunjukkan bahwa nilai $k_1 > k_2 > k_3$ yang berarti bahwa dalam tahapan reaksi berantai laju pengurangan trigliserida menjadi digliserida merupakan laju yang paling cepat dan laju pengurangan monogliserida menjadi gliserol merupakan laju yang paling lambat.

Nilai energi aktivasi dan faktor tumbukan dalam hubungan Arrhenius ditentukan dengan membuat grafik hubungan antara $-\ln(k)$ terhadap $1/T$ yang disajikan pada Gambar 3. Dari Gambar 3 diperoleh nilai faktor frekuensi tumbukan dan energi aktivasi untuk setiap tahap reaksi. Nilai faktor frekuensi tumbukan masing- masing tahap reaksi adalah 5.130,713; 5.681,667; dan 25.336,47 $(\text{cm}^3/\text{mgek})^2$ $(\text{cm}^3/\text{g.kat}/\text{menit})$. Sementara itu, nilai energi aktivasi untuk setiap

tahap reaksi adalah 4.176,674; 4.309,803 dan 6.018,623 kal/mol.



Gambar 2. Hubungan konsentrasi gliserol terikat dengan waktu

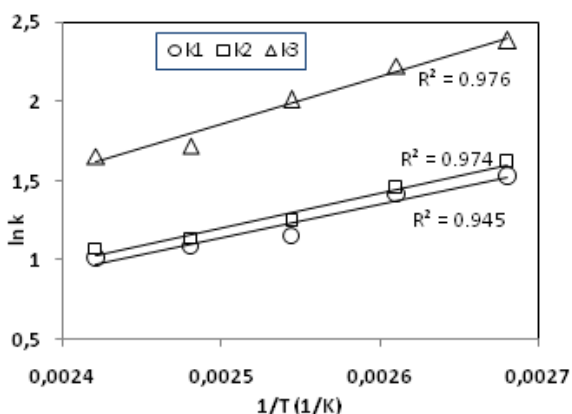
Hubungan antara suhu reaksi dengan konstanta laju reaksi untuk masing-masing reaksi dapat dinyatakan dengan persamaan (18) – (20).

$$k_1 = 5,130 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{4.176,674}{RT}\right) \quad (18)$$

$$k_2 = 5,682 \cdot 10^3 \exp\left(\frac{4.309,803}{RT}\right) \quad (19)$$

$$k_3 = 2,534 \cdot 10^4 \exp\left(\frac{6.018,623}{RT}\right) \quad (20)$$

Nilai energi aktivasi yang diperoleh pada penelitian ini lebih rendah daripada hasil penelitian Freedman dkk. (1986). Menurut Smith (1981), energi aktivasi yang lebih rendah menunjukkan bahwa pada suhu operasi yang sama reaksi akan berjalan lebih cepat. Selain itu, energi aktivasi yang rendah menunjukkan bahwa perubahan suhu reaksi kurang sensitif terhadap perubahan laju reaksi.



Gambar 3. Hubungan antara $-\ln k$ dengan $1/T$

Vicente dkk. (2005) mempelajari kinetika reaksi minyak bunga matahari menggunakan

katalisator KOH pada suhu reaksi 25-65°C dan perbandingan pereaksi antara metanol terhadap minyak sebesar 6:1 dengan reaksi tiga tahap bolak-balik. Hasil kajian menunjukkan bahwa reaksi berjalan mengikuti persamaan laju reaksi order dua. Nilai energi aktivasi diperoleh sebesar 1.430-9.865 kal/mol. Hasil tersebut memperkuat pendapat dari hasil penelitian ini bahwa reaksi transesterifikasi dengan katalisator zirkonia tersulfatasi dapat didekati dengan model reaksi pseudohomogen tiga tahap.

Sementara itu, perhitungan konversi kesetimbangan dengan persamaan (17) pada suhu 100-140°C diperoleh nilai yang relatif sama yaitu sebesar 99,9980-99,9985%. Nilai tersebut lebih tinggi dari nilai konversi yang diperoleh hasil penelitian yaitu sebesar 79,65%. Hasil tersebut memperkuat asumsi bahwa kinetika reaksi transesterifikasi minyak jarak pagar dengan katalisator zirkonia tersulfatasi dapat didekati dengan reaksi satu arah.

Selanjutnya, nilai konstanta laju reaksi tiga tahap dibandingkan dengan konstanta laju reaksi satu tahap (Rustamaji, 2010) yang disajikan pada Tabel 1.

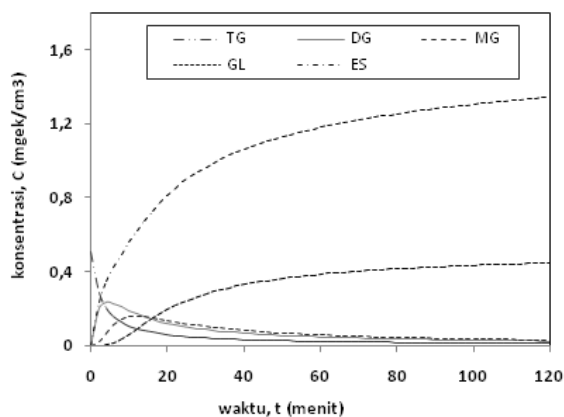
Tabel 1. Perbandingan konstanta laju reaksi pada berbagai suhu

T (K)	Konstanta laju reaksi (cm ³ /mgek) ² (cm ³ /g.kat/min)			
	k ₁	k ₂	k ₃	k _{R3}
373	0,2170	0,1987	0,0920	0,0009
383	0,2440	0,2343	0,1081	0,0012
393	0,3178	0,2870	0,1340	0,0016
403	0,3387	0,3197	0,1789	0,0020
413	0,3632	0,3420	0,1910	0,0023

Dari Tabel 1 terlihat bahwa secara umum konstanta laju reaksi tiga tahap lebih besar daripada konstanta laju reaksi satu tahap. Hal ini karena pada reaksi satu tahap tidak memperhitungkan pembentukan digliserida dan monogliserida, sehingga laju berkurangnya trigliserida yang dihitung dengan model satu tahap lebih kecil daripada laju sebenarnya. Hasil ini sesuai dengan hasil penelitian Freedman dkk. (1986) yang menunjukkan bahwa konstanta laju reaksi satu tahap lebih kecil daripada konstanta laju reaksi tiga tahap. Dengan demikian model kinetika reaksi tiga tahap lebih mendekati kondisi proses yang sebenarnya daripada reaksi satu tahap.

Nilai konstanta laju reaksi k_1 , k_2 , k_3 yang diperoleh pada setiap suhu selanjutnya dimasukkan ke persamaan (4) sampai (9) untuk mengetahui distribusi konsentrasi setiap komponen terhadap waktu. Grafik distribusi

konsentrasi hasil simulasi terhadap waktu pada suhu 140°C disajikan pada Gambar 4. Dari Gambar 4 tersebut terlihat bahwa konsentrasi trigliserida terus mengalami penurunan dengan bertambahnya waktu. Konsentrasi digliserida dan monogliserida mengalami peningkatan pada awal reaksi dan selanjutnya mengalami penurunan dengan bertambahnya waktu reaksi dan pada akhirnya konstan. Sementara itu, konsentrasi ester dan gliserol yang terbentuk terus mengalami peningkatan dengan bertambahnya waktu reaksi dan pada akhirnya konstan. Pola distribusi konsentrasi komponen terhadap waktu pada Gambar 4 mendekati pola distribusi konsentrasi komponen hasil penelitian Freedman dkk. (1986).



Gambar 4. Distribusi konsentrasi trigliserida, digliserida, monogliserida dan ester terhadap waktu pada suhu 140°C

Kesimpulan

Dari hasil penelitian dan pembahasan dapat diambil kesimpulan sebagai berikut:

1. Reaksi metanolisis minyak jarak pagar menggunakan katalisator zirkonia tersulfatasi dapat didekati dengan model reaksi pseudohomogen tiga tahap dengan persamaan laju reaksi orde tiga.
2. Pada reaksi metanolisis minyak jarak pagar laju pengurangan trigliserida menjadi digliserida merupakan laju yang tercepat dan laju pengurangan monogliserida menjadi gliserol merupakan laju yang paling lambat.

Ucapan Terima Kasih

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Kepala dan Staff Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis, Teknik Kimia UGM, Yogyakarta.

Daftar Notasi

C_T, C_D, C_M	= konsentrasi trigliserida, digliserida dan monogliserida, (mgek/cm ³)
C_{Me}, C_G, C_E	= konsentrasi methanol, gliserol dan ester, (mgek/cm ³)
E	= ester
m	= konsentrasi massa katalis, (g kat./cm ³ lar.)
R	= konstanta gas universal, (kal/mol/K)
T, D, M, G	= trigliserida, digliserida, monogliserida, gliserol
k_1, k_2, k_3	= konstanta laju reaksi tahap satu, dua dan tiga (cm ³ /mgek) ² (cm ³ /g.kat/menit)
k_{R3}	= konstanta laju reaksi satu tahap orde tiga, (cm ³ /mgek) ² (cm ³ /g.kat/menit)

Daftar Pustaka

- AOCS (American Oil Chemists' Society), AOCS CA 14-56. Recommended Practice Ca 14b-96 entitled Quantification of Free Glycerine in Selected Glycerides and Fatty Acid Methyl Esters.
- Berchmans, H.J. dan Hirata, S., 2008. Biodiesel Production from Crude Jatropha Curcas L. Seed Oil With A High Content of Free Fatty Acids, Bioresour. Technol., 99, 1716–1721.
- Freedman, B., Butterfield, R.O. dan Pryde, E.H., 1986. Tranesterification Kinetics of Soybean Oil, JAOCS, 63, pp. 1375-1380.
- Garcia C.M., Teixeira, S., Marciniuk, S.L., dan Schuchardt, U., 2008. Tranesterification of Soybean Oil Catalyzed by Sulfated Zirconia, Bioresour. Technol., 99, 6608–6613.
- Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L., dan Jenvanitpanjakul, P., 2006. Tranesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts. Chem. Eng. J., 116, 61–66.
- Junaedi, P., 1985. Alkoholisis Minyak Jarak Pagar dengan Katalisator Natrium Hidroksid pada Tekanan di atas Satu Atmosfer, Laporan Penelitian Laboratorium Proses Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Kiss, A.A., Dimian, A.C., and Rothenberg, G., 2006. Solid Acid Catalysts for Biodiesel Production—Towards Sustainable Energy. Adv. Synth. Catal., 348, 75–81.
- Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L. C., and Dalai, A. K., 2006. Solid Acid Catalyzed Biodiesel Production by Simultaneous Esterification and Tranesterification, Green Chemistry, 8, 1056–1062.

- Krawczyk, T., 1996. Biodiesel-Alternative Fuel Makes Inroads but Hurdles Remain”, *INFORM*, **7**, pp. 801-829.
- Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakarn, K., Bruce, D. A., Goodwin, J.G., 2005. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5353-5363
- Rustamaji, H. 2010. Kinetika Reaksi Transesterifikasi Minyak Jarak Pagar dengan Katalisator Zirkonia Tersulfatasi, Tesis Pascasarjana UGM.
- Sun, Y., Ma, S., Du, Y., Yuan, L., Wang, S., Yang, J., Deng, F., and Xiao, F.S., 2005. Solvent-free Preparation of Nanosized Sulfated Zirconia with Brønsted Acidic Sites from a Simple Calcinations, *J. Phys. Chem. B.*, **109**, 2567–2572.
- Smith, J.M., 1981. *Chemical Engineering Kinetics*, 3rd ed., Mc Graw Hill, Singapore.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., and M.M. Abbott, 1996. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5th ed., McGraw-Hill, New York.
- Suwannakarn, K., Lotero, E., Ngaosuwan, K., and Goodwin, J.G., 2009. Simultaneous Free Fatty Acid Esterification and Triglyceride Transesterification Using a Solid Acid Catalyst with in situ Removal of Water and Unreacted Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 2810-2818.
- Tiwari, A.K., Kumar, A., and Raheman, H., 2007. Biodiesel Production from Jatropha Oil (Jatropha curcas) with High Free Fatty Acids: An Optimized Process, *Biomass and Bioenergy*, **31**, 569–575.
- Vicente, G., Martinez, M., Aracil, J., and Esteban, A., 2005. Kinetics of Sunflower Oil Methanolysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 5447–5454.
- Walas, S.M., 1989. *Reaction Kinetics for Chemical Engineers*, Mc Graw Hill, Singapore.
- Widiono, B., 1995. Alkoholisasi Minyak Biji Jarak dalam Reaktor Kolom Berpulsasi Secara Sinambung ditinjau dari Segi Kinetika, Tesis diajukan pada Fakultas Pascasarjana UGM, Yogyakarta.