

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Green Diesel*

Green diesel adalah rantai lurus fraksi hidrokarbon (C₁₅ – C₁₈) yang dihasilkan dari proses hidrogenasi trigliserida minyak nabati. Injeksi hidrogen yang didukung katalis bimetal dapat memecah kelompok gugus karboksilat dari ikatan asam lemak menjadi rantai lurus hidrokarbon. Proses *green diesel* menghilangkan oksigen melalui reaksi dengan hidrogen menghasilkan produk parafin murni. *Green diesel* juga dikenal sebagai diesel terbarukan (*renewable diesel*). *Renewable diesel* memiliki komposisi utama yang terdiri dari alkana rantai panjang, alkana rantai pendek dan bercabang serta aromatik yang memenuhi syarat. Alkana rantai panjang memiliki angka cetane yang tinggi, dan angka cetane yang rendah untuk alkana rantai pendek dan bercabang.

Teknologi produk *green diesel* merupakan salah satu pilihan untuk memproduksi bahan bakar alternatif setingkat solar yang lebih berkualitas dan ramah lingkungan. Berbeda dengan teknologi produksi *biodiesel* yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi, *green diesel* diperoleh dengan mengadopsi salah satu proses yang ada di kilang minyak bumi yakni *hydroprocessing*. Dengan proses hidrogenasi menggunakan katalis *hydroprocessing* mampu mengubah ikatan senyawa trigliserida dalam minyak nabati menjadi senyawa hidrokarbon rantai parafinik lurus yang menyerupai struktur senyawa hidrokarbon dalam minyak solar.

Green diesel memiliki kelebihan dibandingkan biodiesel (FAME). Kelebihan *green diesel* atau biodiesel G2 ini mampu mencapai bilangan *cetane* 55-90 jauh lebih tinggi dari capaian biodiesel G1 yang hanya 40-45, sehingga minyak yang dihasilkan dapat langsung dipakai sebagai bahan bakar mesin diesel tanpa harus ditambahkan dengan solar bahkan tanpa harus melakukan modifikasi mesin dan *green diesel* lebih ramah lingkungan dan CO₂ yang di produksi dari proses pembuatan *green diesel* lebih rendah daripada produksi pembuatan FAME (Holmgren dkk, 2017).

Proses *green diesel* memiliki beberapa keunggulan dasar dibandingkan produksi FAME dalam pengaturan kilang. Hidrogen yang dibutuhkan untuk reaksi sudah tersedia dan produk-produknya adalah semua yang sudah merupakan produk kilang normal dan tidak memerlukan penanganan khusus. Semua produk dapat dengan mudah dicampur dengan produk kilang konvensional. Penggunaan *green diesel* menjadi bahan bakar dalam sektor transportasi mampu mereduksi emisi gas rumah kaca, diversifikasi sumber energi, meningkatkan keamanan energi, dan menstimulasi ekonomi maupun pertanian di perdesaan (Kalnes *et.al*, 2019). Karakteristik sifat fisik pada produk *green diesel* dan biodiesel yang disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan *Green Diesel*

Parameter	Biodiesel	<i>Green Diesel</i>
	<i>European Standard</i>	<i>European Standard</i>
	EN14214/A2:2018-A2	EN15940:2016/A1:2018
Carbon (wt%)	-	-
Hydrogen (wt%)	-	-
Oxygen (wt%)	-	-
Cetane Number (CN)	min 51	min 70
Density (kg/m ³)	860-890	765-800
Viscosity (mm ² /s)	3,5-5,0	2-4,5
Flash Point (°C)	min 101	min 55
Water Content (ppm)	Maks 500	Maks 200
Heating Value (MJ/kg)	37,2	43,70-44,5

Sumber : Savvas L. Douvartzides, dkk. 2019

Pada hasil pembuatan *green diesel* menghasilkan beberapa senyawa yang terdiri dari golongan alkana, karbonil, dan karboksilat. Komponen-komponen oksigen menyebabkan timbulnya sifat-sifat yang tidak diinginkan di dalam bahan bakar, seperti energi densitas yang rendah, ketidakstabilan termal yang tinggi, dan keasaman yang tinggi sehingga menyebabkan bahan bakar tersebut tidak dapat digunakan secara langsung dalam proses pembakaran pada mesin (Sangnikul dkk.,2019). Karakter sifat fisik pada produk *green diesel* memiliki karakter seperti produk bahan bakar mesin diesel yang disajikan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia Bahan Bakar Mesin Diesel

Parameter	Satuan	Nilai
Densitas	Kg/m ³	0,78-0,88
Viskositas Kinematik	cSt	1,9-4,1
Titik Beku	°C	Max 18
Titik Nyala	°C	Min 52
AngkaAsam	Mg KOH/g	<0,6

Sumber : Kussuryani Rimbasa, 2015

2.1.1 Parameter Kualitas *Green Diesel*

Analisa yang digunakan untuk mengetahui kualitas dan kuantitas dari diesel adalah sebagai berikut.

a) Densitas

Berat jenis didefinisikan sebagai massa suatu bahan per satuan volume bahan tersebut. Bentuk persamaannya adalah :

$$\text{Berat Jenis} = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} = \frac{m}{V} \quad (\text{Sumber: Qurratul,uyun. 2017})$$

Satuan dari berat jenis adalah kg/dm³, gr/cm³ atau gr/ml. Berat jenis mempunyai harga konstan pada suatu temperatur tertentu dan tidak tergantung pada bahan cuplikan atau sampel. Berat jenis suatu zat cair dapat dihitung dengan mengukur secara langsung mengukur berat zat cair dalam piknometer (menimbang) dan volume zat ditentukan berdasarkan volume piknometer

$$\text{Berat Jenis zat Cair} = \frac{\text{Berat Zat Cair dalam Piknometer}}{\text{Volume Zat Cair dalam Piknometer}}$$

Dimana :

$$\text{Berat zat cair dalam piknometer} = (\text{berat piknometer} + \text{berat zat cair}) - \text{piknometer kosong}$$

$$\text{Volume zat cair dalam piknometer} = \text{volume piknometer}$$

Volume piknometer ditentukan secara langsung dengan menggunakan zat cair yang lain yang diketahui berat jenisnya.

b) Titik nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan suhu terendah dari bahan bakar minyak dimana akan timbul penyalaan api sesaat, apabila

pada permukaan minyak didekatkan pada nyala api. Titik nyala ini diperlukan sehubungan dengan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran. Titik nyala tidak mempunyai pengaruh yang besar dalam persyaratan pemakaian bahan bakar minyak untuk mesin diesel atau ketel uap.

c) Viskositas (*Viscosity*)

Viskositas adalah suatu angka yang menyatakan besar perlawanan / hambatan dari suatu bahan cair untuk mengalir atau ukurannya tahanan geser dari bahan cair. Makin tinggi viskositas minyak akan makin kental dan lebih sulit mengalir. Demikian sebaliknya makin rendah viskositas minyak makin encer dan lebih mudah minyak untuk mengalir, cara mengukur besar viskositas adalah tergantung pada *viscometer* yang digunakan, dan hasil (besarnya viskositas) yang dapat harus dibubuhkan nama *viscometer* yang digunakan serta temperatur minyak pada saat pengukuran. Viskositas merupakan sifat yang sangat penting dalam penyimpanan dan penggunaan bahan bakar minyak. Viskositas mempengaruhi derajat pemanasan awal yang diperlukan untuk handling, penyimpanan dan atomisasi yang memuaskan. Jika minyak terlalu kental, maka akan menyulitkan dalam pemompaan, sulit untuk menyalakan burner, dan sulit dialirkan. Atomisasi yang jelek akan mengakibatkan terjadinya pembentukan endapan karbon pada ujung burner atau pada dinding-dinding. Oleh karena itu pemanasan awal penting untuk atomisasi yang tepat.

Rumus perhitungan Viskositas yaitu:

a. Viskositas Dinamik

$$(\mu) = K (\rho_1 - \rho_2) t \quad (\text{Sumber: Panduan Viskositas Lab.KAI Polsri})$$

Dimana :

μ = Viskositas dinamik (mPa.s)

K = Konstanta Bola (mPa.s.cm³/gr.s)

ρ_1 = densitas bola (gr/cm³)

ρ_2 = densitas sampel (gr/cm³)

t = Waktu rata-rata (s)

b. Viskositas Kinematik

$$v = \frac{\mu}{\rho_{BBC}}$$

(Sumber: Panduan Viskositas Lab.KAI Polsri)

Dimana :

v = Viskositas Kinematik (cSt)

μ = Viskositas Dinamik (mPa.s)

ρ_{BBC} = Densitas Bahan Bakar Cair (gr/cm³)

d) Angka Setana (*Cetane Number*)

Cetane index adalah *index* penyalan yang secara kasar berkorelasi dengan *cetane number* atau sebagai waktu yang diperlukan untuk menyala diruang pembakaran. *Cetane index* sebagai informasi mengenai kerapatan dan komposisi senyawa aromatik (Purwandono, 2016). Semakin tinggi nilai *cetane index* semakin baik mutu pembakaran pada mesin diesel (Naimah et al, 2016). *Cetane number* dapat dihitung dengan menggunakan distilasi atau yang disebut *cetane index*, untuk mendapatkan *cetane number* dari *cetane index* menggunakan rumus:

$$\text{Cetane number} = \text{Cetane Index} - 2$$

Untuk menghitung cetane index menggunakan persamaan ASTM D-4737. Perhitungan cetane index menggunakan persamaan ASTM D-976 memerlukan nilai densitas dan temperatur destilat.

Rumus menghitung angka setana:

$$CI_{4737} = 45,40N + 0,0892 T_{10n} + [0,131 + 0,901B] T_{50N} + [0,0523 + 0,420B] T_{90N} + 0,00049 [T^2 T^2 90N] + 107 B + 60 B^2$$

e) Nilai Kalor (*Calorific Value*)

Nilai kalor adalah suatu angka yang menyatakan jumlah panas/kalori yang dihasilkan dari proses pembakaran sejumlah tertentu bahan bakar dengan udara/ oksigen. Nilai kalor dari bahan bakar minyak umumnya berkisar antara 18,300 – 19,800 Btu/lb atau 10,160 -11,000

kkal/kg. Nilai kalor berbanding terbalik dengan berat jenis (density). Pada volume yang sama, semakin besar berat jenis suatu minyak, semakin kecil nilai kalornya, demikian juga sebaliknya semakin rendah berat jenis semakin tinggi nilai kalornya. Nilai kalor atas untuk bahan bakar cair ditentukan dengan pembakaran dengan oksigen bertekanan pada bomb calorimeter. Peralatan ini terdiri dari *container stainless steel* yang dikelilingi bak air yang besar. Bak air tersebut bertujuan meyakinkan bahwa temperatur akhir produk akan berada sedikit diatas temperatur awal reaktan, yaitu 25⁰C. Nilai kalori dari *green diesel* adalah 43,7-44,5 MJ/kg. Nilai kalori diperlukan karena dapat digunakan untuk menghitung jumlah konsumsi bahan bakar minyak yang dibutuhkan untuk suatu mesin dalam suatu periode. Bahan bakar memiliki *heating value* yang berbeda, berikut *heating value* beberapa bahan bakar yang ditunjukkan pada Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Heating Value Jenis Bahan Bakar

Bahan Bakar	Lower Heating Value (LHV) (MJ/Kg)	Higher Heating Value (HHV) (MJ/Kg)
Diesel	42,6	45,6
Gasoline	43,4	46,4
Kerosene	43,0	46,2
Biodiesel	37,5	40,2
Ethanol	26,7	29,7
Methanol	19,9	23,0
Petroleum naptha	44,9	48,1

Sumber: Engineeringtoolbox.com

f) *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS)

GC-MS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) untuk menganalisa jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Gas kromatografi merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Gas kromatografi biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase

gas. Spektroskopi massa adalah suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion yang muatannya diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetic seragam. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya.

Adapun tabel sifat fisik beberapa fraksi hidrokarbon sebagai berikut.

Tabel 2.4. Sifat Fisik Fraksi Hidrokarbon

Nama	Jumlah Atom	Titik Didih (°C)	Titik Nyala (°C)	Densitas (gr/cm³)	Viskositas Kinematik (mm²/s)	Nilai Kalor (Cal/gr)
Petroleum Eter	C ₅ – C ₆	30 – 90	< -21	0,653	0,45	6.926
Gasoline	C ₇ – C ₁₁	70-140	< 0	0,71-0,77	0,652	9.500
Kerosene	C ₁₂ – C ₁₅	180-240	37	0.78–0.81	2,39	10277
Diesel	C ₁₅ – C ₁₈	240-320	55	0,82-0,84	2 - 4,5	10.000-11.000

2.2 Minyak Jelantah

Minyak jelantah adalah minyak limbah yang bisa berasal dari jenis-jenis minyak goreng seperti halnya minyak jagung, minyak sayur, minyak samin dan sebagainya, minyak ini merupakan minyak bekas pemakaian kebutuhan rumah tangga. Umumnya dapat digunakan kembali untuk keperluan kuliner akan tetapi bila ditinjau dari komposisi kimianya, minyak jelantah mengandung senyawa-senyawa yang bersifat karsinogenik, yang terjadi selama proses penggorengan. Sehingga pemakaian minyak jelantah yang berkelanjutan dapat merusak kesehatan manusia, menimbulkan penyakit kanker, dan akibat selanjutnya dapat mengurangi kecerdasan generasi berikutnya. Untuk itu perlu penanganan yang tepat agar limbah minyak jelantah ini dapat bermanfaat dan tidak menimbulkan kerugian dari aspek kesehatan manusia dan lingkungan.

Istilah minyak jelantah merujuk pada jenis minyak yang diperoleh dari sisa penggorengan dalam proses memasak. Secara karakteristik minyak jelantah dapat digunakan sebagai bahan baku pembuatan green diesel karena memiliki kesamaan dengan minyak kelapa sawit yaitu, mengandung trigliserida dan asam lemak bebas (Prasetyo, 2018). Akibat penggunaan yang berulang kali, minyak jelantah mengalami perubahan kimia karena oksidasi dan hidrolisis, sehingga dapat menyebabkan kerusakan pada minyak (Pratiwi dkk, 2016).

Penggunaan minyak jelantah sebagai bahan dasar pembuatan bahan bakar alternatif sangat menguntungkan karena minyak jelantah merupakan limbah yang jumlahnya banyak dan sudah tidak digunakan lagi, sehingga dapat diperoleh dengan mudah karena banyak disekitar masyarakat serta harganya yang murah. Berdasarkan analisis yang dilakukan Banani et al (2015), minyak jelantah memiliki potensi yang cukup besar sebagai salah satu bahan baku *green diesel* karena memiliki asam lemak yang tinggi. Hasil analisis komposisi asam lemak minyak jelantah menggunakan *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) ditunjukkan pada Tabel 2.5

Tabel 2.5 Komposisi Asam Lemak Minyak Jelantah

Asam Lemak	Nama Metil Ester	Rumus Kimia	Rumus Umum	%Wt
<i>Palmitic acid/ Hexadecanoic</i>	<i>Methyl Palmitate / Methyl Hexadecanoate</i>	$C_{16}H_{32}O_2$	C16:0	15,86
<i>Acid Stearic acid / Octadecanoic</i>	<i>Methyl Stearate/Methyl Octadecanoate</i>	$C_{18}H_{36}O_2$	C18:0	4,87
<i>Acid Oleic acid / 9(E)-Octadecenoic</i>	<i>Methyl Oleate/ Methyl 9(E)</i>	$C_{18}H_{34}O_2$	C18:1 (E)	29,83
<i>Acid Linoleic acid / 9(Z),12(Z) Octadecadienoic</i>	<i>Methyl Linoleate /Methyl 9(Z),12(Z) Octadecenoate</i>	$C_{18}H_{32}O_2$	C18:2 (Z,Z)	28,85
<i>Acid Linoleic acid/9(Z),12(Z),15(Z) - Octadecatrienoic acid</i>	<i>Methyl Linoleate /Methyl 9(Z),12(Z),15(Z)- Octadecatrienoate</i>	$C_{18}H_{30}O_2$	C18:3 (Z,Z,Z)	2,49

Sumber : Banani et al, 2015

2.3 Hidrogen

Hidrogen merupakan unsur berbentuk gas yang paling melimpah dengan persentase kira-kira 75% dari total massa unsur alam semesta yang telah digunakan selama bertahun-tahun sebelum akhirnya dinyatakan sebagai unsur yang unik oleh Cavendish di tahun 1776. Dinamakan hidrogen oleh Lavoisier yang berasal dari bahasa Yunani, *hydro* = air dan *genes* = pembentukan. Pada suhu dan tekanan standar, hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-logam, bervalensi tunggal, dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar. Hidrogen memiliki nilai pembakaran atas (*high heating value*) paling besar dari semua bahan bakar kimia. Hidrogen menyimpan energi kimia sebesar 142 MJ/kg dibandingkan dengan cairan hidrokarbon yang menyimpan energi kimia sebesar 47 MJ/kg. Gas hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasiserendah 4% H₂ di udara bebas. Entalpi pembakaran hidrogen adalah -286 kJ/mol.

Hidrogen mudah larut dalam berbagai senyawa alkali tanah dan transisi, terutama dengan karbon. Reaksi pembentukan senyawa yang terjadi antara karbon dan hidrogen disebut reaksi hidrogenasi. Pada reaksi ini, ikatan karbon diputuskan oleh hidrogen sampai ikatan rangkap karbon menjadi jenuh (Andhika, R., 2012).

Tabel 2.6 Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen (H₂)

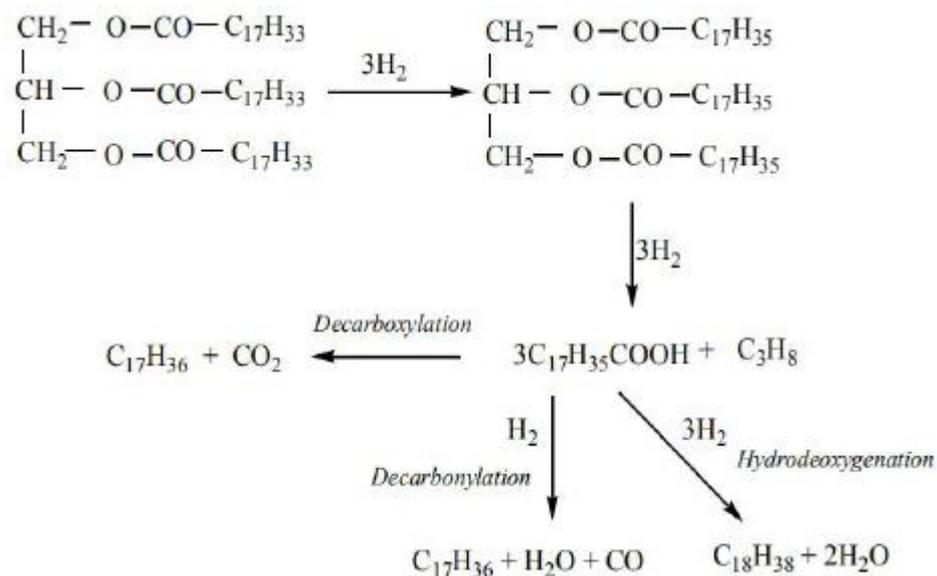
Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Jarak Ikatan	0,7416 angstrom
Energi Disosiasi (25°C)	104,19 kcal/mol
Potensial Ionisasi	15,427 Electron Volts
Densitas (Fase Padat)	0,08671 gr/cm ³
Titik Leleh	-259,20°C
Kalor Fusi	28 cal/mol
Densitas (Fase Cair)	0,07099 gr/cm ³ (-252,78°C)
Titik Didih	-252,77°C
Panas Penguapan	216 cal/mol
Temperatur Kritis	-240°C
Tekanan Kritis	13,0 atm
Densitas Kritis	0,0310 gr/cm ³
Panas Pembakaran	-57,796 (kcal/mol)

Sumber: Jolly, 2020

2.4 *Hydroprocessing*

Hydroprocessing adalah hal penting dari proses katalitik dalam skema *refinery* yang terdiri dari serangkaian reaksi di mana hidrogen dilewatkan melalui katalis. *Hydroprocessing* digunakan untuk mengkonversi berbagai distilat minyak menjadi bahan bakar transportasi bersih dan minyak pemanas. *Hydroprocessing* adalah proses yang jauh berbeda dari pirolisis, yaitu dapat menghilangkan semua kandungan oksigen dari minyak nabati dan menghasilkan hidrokarbon titik didih murni rendah (Aslam dkk., 2015). Reaksi yang terjadi dalam *hydroprocessing* dapat diklasifikasikan dalam dua kelompok yaitu, *hydrocracking* dan *hydrotreating* (Sotelo-Boyás, R., 2012).

Cracking merupakan suatu proses pemutusan ikatan suatu unsur menjadi senyawa linier, siklik parafin, olefin, aldehid, keton dan asam karboksilat. *Hydrocracking* merupakan suatu proses yang mengkonversi umpan menjadi produk yang lebih ringan dengan bantuan katalis dan gas hidrogen. Selain itu *hydrocracking* dapat didefinisikan sebagai proses produksi fraksi-fraksi ringan berkualitas tinggi dari minyak berat dengan bantuan hidrogen. Proses ini menggunakan tekanan tinggi, suhu tinggi, katalis, dan hidrogen. *Hydrotreating* merupakan proses hidrogenasi katalitik yang bertujuan untuk menjenuhkan hidrokarbon tidak jenuh dan menghilangkan senyawa-senyawa pengotor seperti sulfur, nitrogen, oksigen dan logam pada aliran kilang minyak.



Gambar 2.1 Tahapan *hydrotreating*

Sumber : Veriansyah, dkk., 2011

Tahapan pertama adalah saturasi dimana ikatan rangkap dari trigliserida menjadi ikatan tunggal karena adanya hidrogen. Selanjutnya, trigliserida yang telah terhidrogenasi terdegradasi menjadi zat antara yaitu monogliserida, digliserida, dan asam lemak bebas yang kemudian terkonversi menjadi produk terdeoksigenasi melalui tiga jalur reaksi, diantaranya dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan hidrodeoksigenasi. Ketiga jalur ini menghasilkan produk utama berupa hidrokarbon (green diesel) dengan produk samping berupa CO₂ (dekarboksilasi), CO dan H₂O (dekarbonilasi), dan H₂O (hidrodeoksigenasi) (Veriansyah, dkk.,2011).

2.5 Distilasi

Distilasi atau penyulingan adalah suatu metode pemisahan campuran bahan kimia berdasarkan perbedaan kemudahan menguap (volatilitas) bahan dengan titik didih yang berbeda. Distilasi menggunakan panas sebagai agen pemisah campuran, campuran zat dididihkan hingga menguap dan uap ini kemudian didinginkan kembali ke dalam bentuk cairan. Zat yang memiliki titik didih lebih rendah akan menguap lebih dulu.

Pada proses pemisahan secara distilasi, fase uap akan segera terbentuk setelah sejumlah cairan dipanaskan pada kondisi tekanan dan suhu tertentu. Uap dipertahankan kontak dengan sisa cairannya (dalam waktu relatif cukup) dengan harapan pada suhu dan tekanan tertentu, antara uap dan sisa cairan akan berada dalam keseimbangan, sebelum campuran dipisahkan menjadi distilat dan residu.

Pada pemanasan yang terus menerus, komponen yang lebih volatil akan berubah menjadi fasa uap. Fasa uap yang terbentuk selanjutnya diembunkan (dikondensasi), kemudian akan diperoleh kondensat yang berupa komponen-komponen dalam keadaan yang relatif murni (Christyananta, 2017).

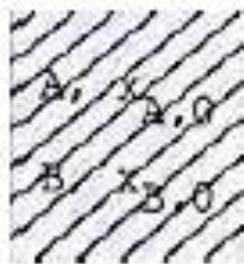
Distilasi adalah sistem perpindahan yang memanfaatkan perpindahan massa. Masalah perpindahan massa dapat diselesaikan dengan dua cara yang berbeda. Pertama dengan menggunakan konsep tahapan kesetimbangan (*equilibrium stage*) dan kedua atas dasar proses laju difusi (*difusional forces*). Distilasi dilaksanakan dengan rangkaian alat berupa kolom/menara yang terdiri dari piring (*plate tower/tray*) sehingga dengan pemanasan komponen dapat

menguap, terkondensasi, dan dipisahkan secara bertahap berdasarkan tekanan uap/titik didihnya. Batas perpindahan fase tercapai apabila kedua fasa mencapai kesetimbangan dan perpindahan makroskopik terhenti.

2.5.1 Proses Pemisahan Secara Distilasi

Pada operasi distilasi, terjadinya pemisahan didasarkan pada gejala bahwa bila campuran cair ada dalam keadaan setimbang dengan uapnya, komposisi uap dan cairan berbeda. Uap akan mengandung lebih banyak komponen yang lebih mudah menguap, sedangkan cairan akan mengandung lebih sedikit komponen yang mudah menguap. Bila uap dipisahkan dari cairan dan uap tersebut dikondensasikan, akan didapatkan cairan yang berbeda dari cairan yang pertama, dengan lebih banyak komponen yang mudah menguap dibandingkan dengan cairan yang tidak teruapkan. Bila kemudian cairan dari kondensasi uap tersebut diuapkan lagi sebagian, akan didapatkan uap dengan kadar komponen yang lebih mudah menguap lebih tinggi. Untuk menunjukkan lebih jelas uraian di atas, berikut digambarkan secara skematis :

1. Keadaan awal



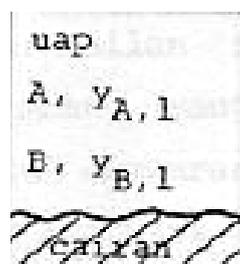
Campuran A dan B (fasa cair). A adalah komponen yang lebih mudah menguap.

$x_{A,0}$ = fraksi berat A di fasa cair

$x_{B,0}$ = fraksi berat B di fasa cair

$$x_A + x_B = 1$$

2. Campuran diuapkan sebagian, uap dan cairannya dibiarkan dalam keadaan setimbang.



$x_{A,1}$ = fraksi berat A di fasa cair (setimbang)

$x_{B,1}$ = fraksi berat B di fasa cair (setimbang)

$$x_A + x_B = 1$$

$y_{A,1}$ = fraksi berat A di fasa uap (setimbang)

$y_{B,1}$ = fraksi berat B di fasa uap

(setimbang)

$$y_A + y_B = 1$$

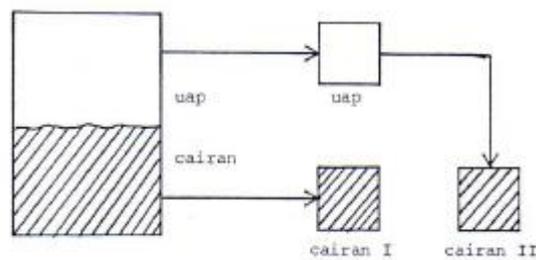
Pada keadaan ini maka: $y_{A,1} > x_{A,1}$ dan

$$y_{B,1} < x_{B,1}$$

Bila dibandingkan dengan keadaan mula:

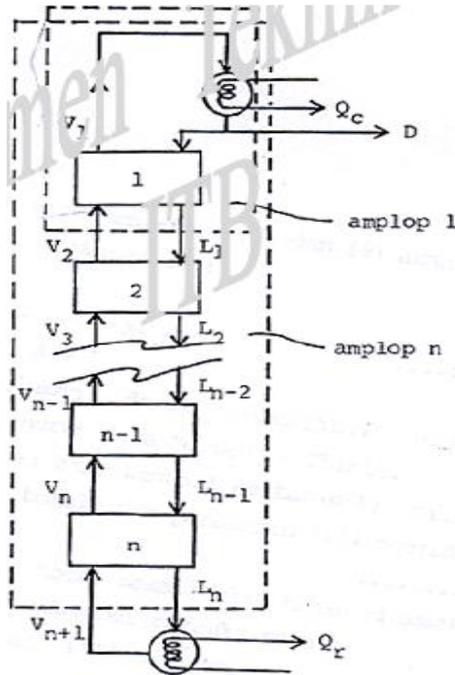
$$y_{A,1} > x_{A,1} > x_{A,2} \text{ dan } y_{B,1} < x_{B,1} < x_{B,2}.$$

3. Uap dipisahkan dari cairannya dan dikondensasi; maka didapat dua cairan, cairan I dan cairan II. Cairan I mengandung lebih sedikit komponen A (lebih mudah menguap) dibandingkan cairan II



Gambar 2.2. Skema Proses Perpindahan Massa Pada Peristiwa Distilasi

Prinsip distilasi adalah membuat kesetimbangan fasa uap dan cairan serta memisahkan uap dan cairan yang berada dalam keadaan setimbang tersebut. Cara pemisahan tersebut diperlihatkan pada Gambar 2.3. Seperti terlihat pada Gambar 2.3, misalnya cairan L_{n+1} dengan komposisi $x_{A,n+1}$ dicampur dengan uap V_{n+1} berkomposisi $y_{A,n+1}$. Pencampuran tersebut berlangsung pada suatu tahap kesetimbangan n . Pada tahap kesetimbangan n , akan terbentuk uap dan cairan baru dalam keadaan setimbang yaitu V_n dan L_n . Uap V_n mempunyai komposisi $y_{A,n}$ yang mengandung lebih banyak komponen A ($y_{A,n} > y_{A,n+1}$), sedangkan cairan L_n mengandung lebih sedikit komponen A ($x_{A,n} < x_{A,n+1}$). Operasi kesetimbangan tersebut diulang berkali-kali, sehingga diperoleh uap yang sangat kaya A dan cairan yang sangat miskin A.



Gambar 2.3. Aliran Perpindahan Massa Pada Proses Distilasi Multi Tahap

Dalam operasi distilasi, pencampuran dilakukan berturut-turut dalam tahap-tahap (*stage*). Pada saat operasi berlangsung, cairan di tahap terendah dipanaskan (Q_r) sedangkan uap ditahap teratas didinginkan (Q_c). Hasil atas yang diambil disebut distilat (D) dan yang dikembalikan ke kolom disebut refluks (L_0). Jumlah refluks dibanding distilat disebut rasio refluks (R) yang sangat mempengaruhi hasil pemisahan.

$$R = L_0 / D \dots\dots\dots(1)$$

Jika R tak hingga, artinya semua hasil atas kembali ke tahap I, maka operasi distilasi disebut refluks total. Pada operasi dengan refluks total, maka jumlah tahap teoritis adalah minimum. Kalau *relative volatility* konstan (dapat dianggap konstan), maka jumlah tahap minimum pada operasi dengan refluks total dapat dihitung dengan persamaan Fenske :

$$n + 1 = \frac{\log \left[\left(\frac{X_A}{X_B} \right)_D \left(\frac{X_B}{X_A} \right)_B \right]}{\log(\alpha)_{av}} \dots\dots\dots(2)$$

dimana :

n = jumlah tahap teoritis

x_A = fraksi mol komponen yang mudah menguap

x_B = fraksi mol komponen yang kurang mudah menguap

α_{av} = relative volatility rata-rata ($\alpha_{av} = \sqrt{\alpha_d + \alpha_b}$)

d dan b berturut-turut adalah distilat dan bottom

Selanjutnya, efisiensi kolom dapat ditentukan dengan persamaan berikut :

$$E = \frac{\text{Jumlah tahap teoritis}}{\text{Jumlah tahap aktual}} \times 100\% \dots\dots\dots(3)$$

Pada kenyataannya pada setiap tahap tidak akan terjadi kesetimbangan yang sempurna antara cairan dan uap yang meninggalkannya. Dengan demikian, jumlah tahap aktual (yang sebenarnya) akan lebih banyak dari pada jumlah tahap teoritis sehingga ada factor efisiensi.

2.5.2 Metoda Distilasi

Distilasi dapat dilakukan dengan 2 metoda, yaitu :

1. Distilasi *Batch* (*Batch Distillation*)

Pada beberapa industri kimia, terutama bila umpan (*feed*) jumlahnya kecil, maka distilasi dilakukan secara batch. Begitu pula bila diinginkan distilat dengan komposisi yang cukup bervariasi. Distilasi batch biasanya dilakukan pada sebuah kolumn distilasi yang jumlah *platenya* sudah tertentu dan umpan (*feed*) dimasukkan hanya sekali pada setiap *batch* operasi. Distilat akan dikeluarkan secara kontinyu, tetapi produk bawah (*residu*) baru dikeluarkan setelah operasi per *batch* selesai.

Pada distilasi *batch*, komposisi distilat sangat tergantung pada komposisi residu, jumlah tahap pada kolom dan rasio refluks operasi. Sesaat setelah kolom beroperasi, maka akan dihasilkan distilat berkadar komponen yang lebih mudah menguap sangat tinggi. Di lain pihak, residu akan menurun kadarnya akibat tidak ada umpan yang mengalir masuk. Akibatnya, kadar distilat selanjutnya juga akan menurun. Berdasarkan hal tersebut, maka distilasi *batch* dapat beroperasi pada dua kemungkinan, yaitu :

- a) Dengan kadar distilat konstan, rasio refluks berubah
- b) Dengan rasio refluks konstan, kadar distilat berubah

a) Distilasi *Batch* dengan Kadar Distilat Konstan

Misal pada saat operasi dimulai, jumlah liquid yang dimasukkan ke dalam bejana adalah F_1 mol dengan kadar x_{F1} dan sesaat setelah mulai dihasilkan distilat

dengan kadar x_D pada rasio refluks R_1 . Setelah interval waktu tertentu, liquid dalam bejana tinggal F_2 mol dengan kadar x_{F2} , sedangkan kadar distilat tetap x_D karena rasio refluks diubah menjadi R_2 . Bila jumlah distilat yang terkumpul selama ini adalah D mol, maka neraca massanya :

$$F_1 \cdot x_{F1} - F_2 \cdot x_{F2} = D \cdot x_D$$

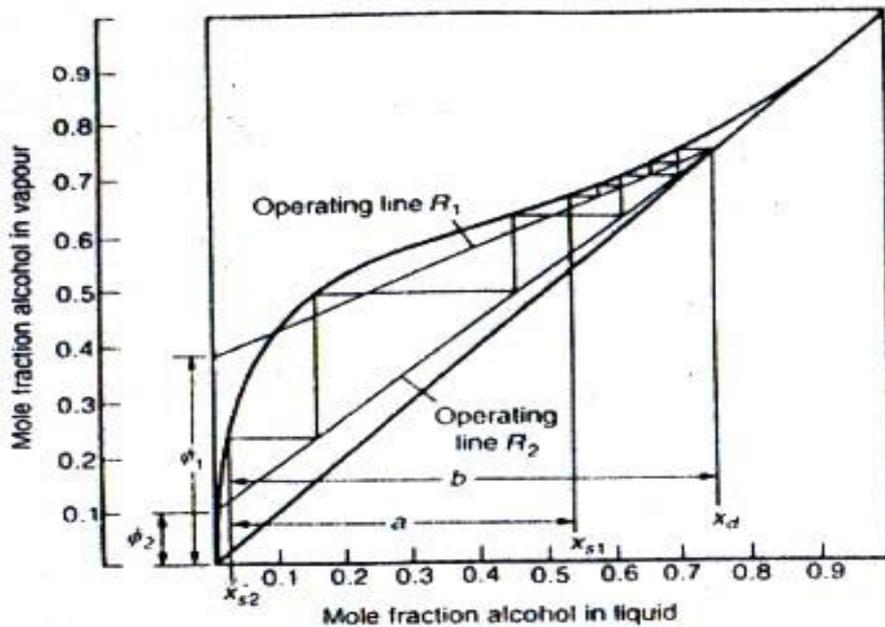
$$F_1 - F_2 = D$$

Maka diperoleh :

$$D = F_1 \frac{x_{F1} - x_{F2}}{x_D - x_{F2}} \dots\dots\dots(4)$$

$$R = \frac{x_D}{\theta} - 1 \dots\dots\dots(5)$$

θ adalah perpotongan garis operasi dengan sumbu y seperti terlihat pada Gambar 2.4 di bawah ini.



Gambar 2.4. Distilasi Batch dengan x_D Konstan

b) Distilasi *Batch* dengan Rasio Refluks Konstan

Bila kolom beroperasi dengan rasio refluks yang selalu sama tiap saat, maka kadar distilat x_D akan menurun secara kontinu. Misal, pada suatu interval

waktu yang sangat singkat dt , komposisi distilat berubah dari x_D menjadi dx_D . Dalam waktu ini pula distilat akan bertambah dD , maka :

$$dD \left(x_D - \frac{dx_D}{2} \right) = x_D \cdot dD \quad (\text{diferensial tingkat diabaikan})$$

dan $x_D \cdot dD = -d(F \cdot x_F)$

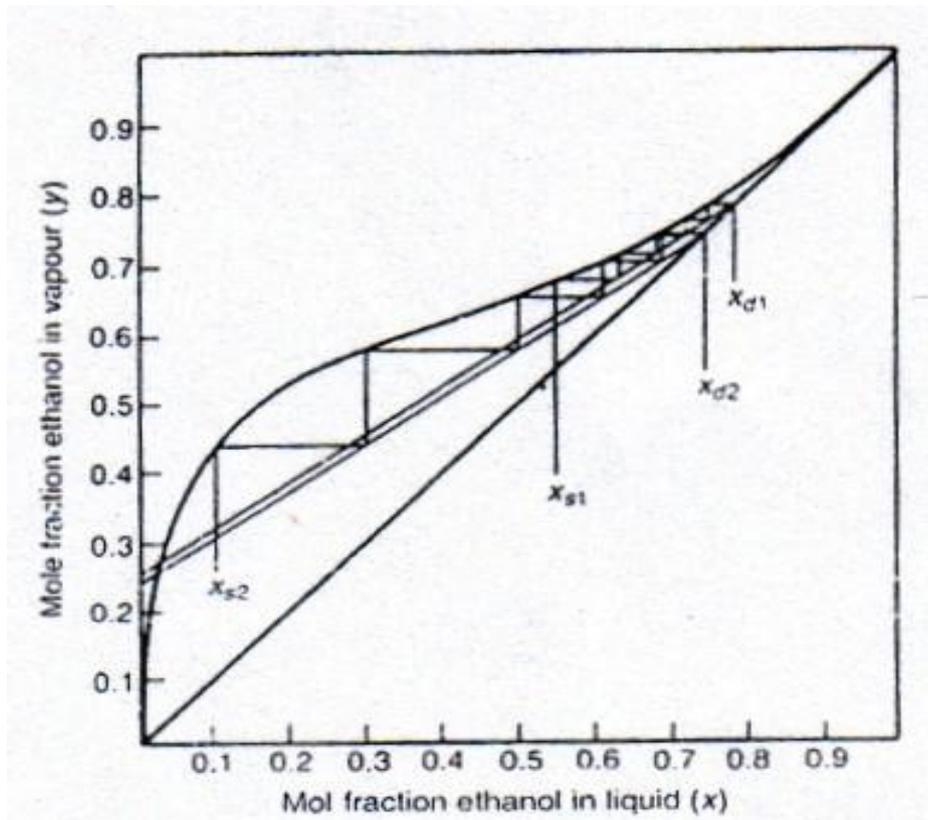
tetapi $dD = -dF$, maka

$$-x_D \cdot dF = -F \cdot dx_F - x_F \cdot dF$$

bila diatur dan diintegrasikan diperoleh :

$$\ln \frac{F_1}{F_2} = \int_{x_{F1}}^{x_{F2}} \frac{dx_F}{x_D - x_F} \dots\dots\dots(6)$$

Dari persamaan (11) di atas, dapat ditentukan perbandingan jumlah liquid yang berada didalam bejana sebelum dan sesudah operasi, yaitu dengan membuat grafik x_F versus $1/(x_D - x_F)$. Distilasi *batch* dengan rasio refluks konstan dapat dilihat pada Gambar 2.5.



Gambar 2.5. Distilasi Batch dengan R Konstan

2. Distilasi kontinyu (Continuous Distillation)

Distilasi kontinyu menggunakan refluks biasanya dilakukan pada kolom distilasi yang mempunyai *tray* yang disesuaikan dengan kebutuhan. Metode perhitungan dalam proses distilasi dikembangkan oleh McCabe dan Thiele didasarkan atas neraca massa di seksi *enriching* (pengayaan), neraca massa di seksi *stripping* (pelucutan) dan data kesetimbangan.

Asumsi untuk perhitungan McCabe Thiele adalah *constant molar overflow* (*equimolar overflow*), yaitu jumlah mol antara umpan yang masuk sampai tray paling atas dan tray bawah sama, hal ini dapat di jelaskan seperti Gambar 1.10.

$$\text{Persamaan neraca massa total : } V_{n+1} + L_{n+1} = V_n + L_n \dots\dots\dots(12)$$

Persamaan neraca massa komponen :

$$V_{n+1} Y_{n+1} + L_{n-1} X_{n-1} = V_n Y_n + L_n X_n \dots\dots\dots(13)$$

dimana :

V_{n+1} = Laju alir dari tray $n + 1$

Y_{n+1} = Fraksi mol uap dalam V_{n+1}

L_{n-1} = Laju alir cairan dari tray $n-1$

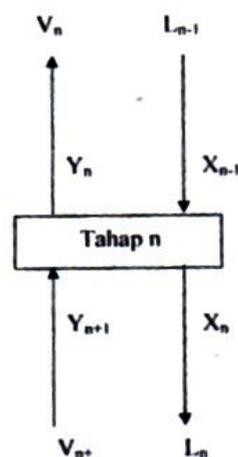
X_{n-1} = Fraksi mol cairan dalam L_{n-1}

V_n = Laju alir uap dari tray n

Y_n = Fraksi mol uap dalam V_n

L_n = Laju alir cairan dari tray n

X_n = Fraksi mol cairan dalam L_n



Gambar 2.6 Mekanisme Distilasi Pada Tahap N Di Kolom Distilasi

Persamaan untuk seksi *Enriching*

Gambar 2.6. menggambarkan seksi *enriching*, dimana uap dari tray paling atas dengan komposisi y_1 melewati kondensor dan terkondensasi menghasilkan cairan. Aliran refluks L dan aliran distilat D mempunyai komposisi yang sama (x_D). Dengan asumsi *equimolar overflow* $L_1 = L_2 = L_3 = L_n$ dan $V_1 = V_2 = V_3 = V_n = V_{n+1}$.

Persamaan neraca massa total untuk *envelope* bertitik-titik adalah :

$$V_{n+1} = L_n + D \quad \dots\dots\dots(14)$$

Persamaan neraca massa komponen adalah :

$$Y_{n+1} Y_{n+1} = L_n X_n + D X_D \quad \dots\dots\dots(15)$$

Persamaan untuk seksi *Stripping* :

Diagram seksi *stripping* dapat dilihat pada Gambar 1.12.

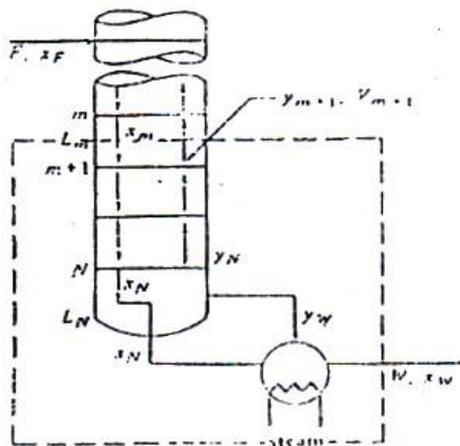
Persamaan neraca massa total untuk *envelope* (daerah bergaris titik-titik) adalah :

$$V_{m+1} = L_m - W \quad \dots\dots\dots(16)$$

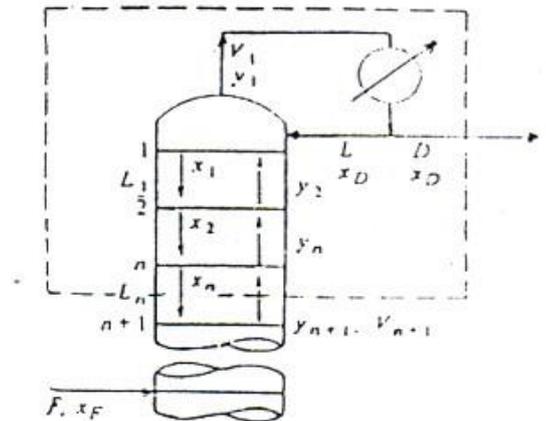
persamaan neraca massa komponen adalah :

$$V_{m+1} Y_{m+1} = L_m x_m - W x_m \quad \dots\dots\dots(17)$$

Dengan asumsi *equimolar overflow*, maka $L_m = L_n$ dan $V_{m+1} = V_n$



Gambar 2.7 Diagram Seksi Enriching



Gambar 2.8 Diagram Seksi Stripping

2.5.7. HETP (Height Equivalent to Theoretical Plate)

Dalam operasi distilasi yang menggunakan kolom (*vigreux, packed, tray*) dikenal besaran HETP. HETP adalah tinggi kolom yang bersifat sebagai satu

tahap teoretis. Jadi dari kolom setinggi HETP akan dihasilkan uap dan cairan yang berada dalam keadaan setimbang.

$$HETP \text{ kolom} = \frac{\text{tinggi kolom pemisah}}{\text{jumlah tahap teoritis dari kolom}}$$

2.6 Kolom Distilasi

Kolom distilasi merupakan bejana vertikal tempat dikontakkannya cairan dan gas melalui pelat-pelat yang disebut sebagai *tray*. Fungsi dari penggunaan *tray* adalah untuk memperbesar kontak antara cairan dan gas sehingga komponen dapat dipisahkan sesuai dengan rapat jenisnya. dalam bentuk gas atau cairan. Jumlah tahapan atau *tray* dalam suatu kolom tergantung pada tingkat kesulitan pemisahan zat yang akan dilakukan dan juga ditentukan berdasarkan perhitungan neraca massa dan kesetimbangan.

2.6.1 Jenis-Jenis *Tray Tower*

Untuk mendapatkan produk yang baik diperlukan alat kontak antara uap dengan cairan. Beberapa jenis alat kontak antara uap dengan cairan adalah sebagai berikut.

a. *Bubble Cap Tray*

Bubble cap tray memiliki *riser* atau *chimney* yang dipasang pada setiap lubang dan ditutupi oleh sebuah *cap*. Diantara *cap* dan *riser* terdapat spasi atau ruang tempat dilewatkannya uap. Uap naik melewati *chimney* dan langsung dijatuhkan oleh *cap* ke bagian *plate* sehingga terjadi kontak dengan fasa cairnya. *Bubble cap* dapat menghalangi gas melewati bagian atas kolom sehingga gas akan mengalami kontak dengan cairan. *Bubble cap* dapat naik dan turun dengan adanya kenaikan tekanan dari gas.

b. *Sieve Tray*

Sieve tray merupakan jenis *tray* yang paling sederhana dibandingkan jenis *tray* yang lain dan lebih murah daripada jenis *bubble cap*. Pada *Sieve tray* uap naik ke atas melalui lubang-lubang pada *plate* dan terdispersi dalam cairan sepanjang *plate*. Cairan mengalir turun ke *plate* di bawahnya melalui *downcomer* dan *weir*.

Meskipun *sieve tray* mempunyai kapasitas yang lebih besar pada kondisi operasi yang sama dibandingkan dengan *bubble cap*, namun *sieve tray*

mempunyai satu kekurangan yang cukup serius pada kecepatan uap yang relatif lebih rendah dibandingkan pada kondisi operasi normal. Kecepatan uap minimum ini yang harus sangat diperhatikan dalam mendesain *sieve tray* menjadi kesulitan tersendiri dalam kondisi operasi sesungguhnya. Efisiensi *sieve tray* sama besarnya dengan *bubble cap* pada kondisi desain yang sama, namun menurun jika kapasitasnya berkurang di bawah 60% dari desain.

c. *Valve Tray*

Pada *valve tray* terdapat *cap* yang dapat naik dan turun. Aliran uap mengangkat *cap*, *cap* yang terangkat akan menyebabkan uap mengalir secara horizontal menuju fasa cair. Hal tersebut menghasilkan proses pencampuran yang lebih baik dibandingkan dengan *sieve tray*.

Jenis *tray* yang digunakan pada purifikasi *green diesel* adalah jenis *bubble cap tray*. Untuk menghitung jumlah *plate* minimum dengan persamaan Fenske.

$$N_m = \frac{\log \left[\left(\frac{x_{LK}}{x_{HK}} \right)_D \left(\frac{x_{HK}}{x_{LK}} \right)_B \right]}{\log \alpha_{avg,LK}}$$

Keterangan:

N_m = Jumlah *plate* minimum

x_{LK} = Fraksi mol *Light Key*

x_{HK} = Fraksi mol *Heavey Key*

α average,LK = relatif volatilitas *Light Key* rata-rata.

Persamaan yang digunakan untuk menentukan jarak antar *plate* dapat menggunakan rumus:

$$\text{Jarak antar } plate = \frac{\text{Tinggi shell}}{\text{Jumlah Plate}}$$

Dalam perancangan menara distilasi ini dipilih jenis *tray* dengan pertimbangan diameter kolom 3 inchi. Sedangkan jenis *tray* yang digunakan adalah *bubble cap tray* dengan pertimbangan:

- 1.) *Pressure drop* rendah dan efesiensi tinggi (tab. 9.22, ludwig, 1980).
- 2.) Lebih ringan, murah karena pembuatannya lebih mudah.
- 3.) Biaya perawatan murah karena mudah dibersihkan.
- 4.) Mendukung terjadinya kontak antara fase cair dan uap pada kolom distilasi

2.7 Refluks

Refluks merupakan kembalinya cairan atau uap untuk mengadakan kontak ulang dengan fase uap maupun fase cairannya dalam kolom. Rasio refluks didefinisikan sebagai rasio dari jumlah tetesan kondensat yang kembali ke dalam kolom dan labu didih dengan jumlah tetesan yang dikumpulkan sebagai distilat (Pavia, 2016). Rasio refluks yang terlalu kecil dapat menyebabkan terjadinya pemisahan komponen yang tidak tepat, sehingga akan menghasilkan fraksi yang belum murni karena masih memiliki kandungan komponen lain yang tidak diinginkan. Sedangkan rasio refluks yang terlalu besar akan menghasilkan pemisahan komponen yang berlangsung lambat dan tidak efisien, walaupun mampu menghasilkan kemurnian komponen yang tinggi (Gilbert dan Martin, 2020).

Rasio refluks didefinisikan sebagai :

$$R = \frac{L}{D}$$

Dimana, R merupakan rasio refluks. L merupakan jumlah kondensat yang kembali ke kolom distilasi dan D merupakan kondensat yang dikumpulkan sebagai destilat. Persamaan yang digunakan untuk menentukan refluks minimum adalah dengan persamaan Underwood :

$$\sum \frac{\alpha_i \times x_{i,F}}{(\alpha_i - \theta)} = 1 - q$$

Karena *feed* yang masuk adalah liquid pada boiling point, maka $q = 1$. Substitusi persamaan (12) menjadi :

$$\sum \frac{\alpha_i \times x_{i,F}}{(\alpha_i - \theta)} = 0$$

Untuk menghitung refluks minimum, digunakan persamaan Underwood :

$$\sum \frac{\alpha_i \times x_{i,D}}{(\alpha_i - \theta)} = R_m + 1$$

Keterangan :

α_i = Relatif volatilitas rata-rata komponen i

$x_{i,F}$, = Fraksi mol komponen i dalam feed

$x_{i,D}$, = Fraksi mol komponen i dalam distilat

R_m = Refluks minimum

R = Refluks

Rasio refluks menunjukkan perbandingan waktu pengembalian kondensat ke dalam kolom fraksinasi dan kondensat yang ditampung sebagai distilat. Rasio refluks 10:5 berarti selama 10 detik pertama katup magnetis pengatur pengeluaran kondensat tertutup dan kondensat dikembalikan ke kolom fraksinasi, pada saat tersebut proses pemisahan komponen berlangsung kembali, kemudian 5 detik berikutnya katup tersebut terbuka, sehingga kondensat keluar dan masuk ke dalam wadah penampung sebagai distilat. Distilat yang keluar merupakan fraksi-fraksi (*green diesel* murni dan residu) yang telah tertampung di dalam penampung fraksi dikeluarkan untuk diukur volume dan dianalisa sifat-sifat fisika dan kimianya. (Malahayati dkk, 2018).