

BAB II

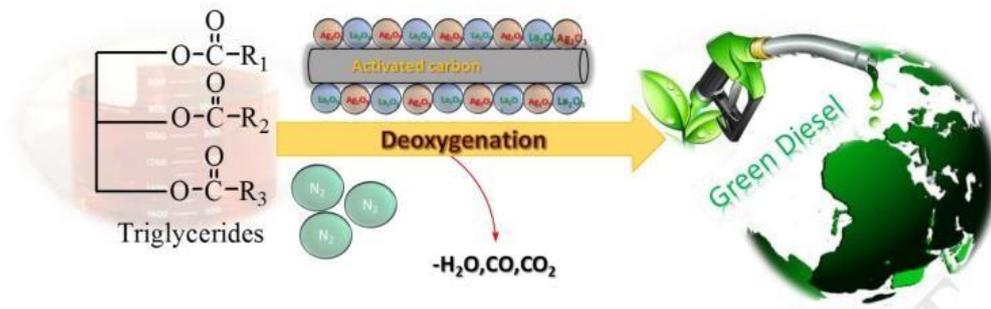
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Pengertian *Green Diesel*

Green diesel adalah senyawa alkana yang memiliki jumlah atom karbon C_{14} - C_{18} dan titik didih 265 - $320^{\circ}C$ hasil pengolahan minyak nabati dengan cara hidrogenasi yang memiliki sifat-sifat mirip bahan bakar diesel, disebut *green diesel* karena proses pengolahannya ramah lingkungan karena tidak dihasilkan limbah dan emisi hasil pembakaran juga memberikan limbah yang kecil dibanding minyak diesel yang lain. 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 paraffin 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 setana yang tinggi, dan angka setana 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* atau *hydrotreating*. Proses ini merupakan salah satu teknologi menjanjikan dalam mentransformasi trigliserida menjadi hidrokarbon rantai panjang (C_{15} - C_{18}) dengan bantuan katalis. Dengan proses *hydrotreating* menggunakan katalis mampu mengubah ikatan senyawa trigliserida dalam minyak nabati menjadi senyawa rantai parafinik lurus yang menyerupai struktur senyawa hidrokarbon dalam minyak solar.



Gambar 2.1 Reaksi Pembentukan *Green Diesel*

(Sumber: Alsultan et.al, 2018)

Dalam proses pembuatan *green diesel*, bahan baku yang digunakan dapat berupa trigliserida maupun asam lemak bebas. Trigliserida dan asam lemak bebas masing-masing mengandung rantai alifatik hidrokarbon yang panjang. Sebagian dari rantai alifatik merupakan hidrokarbon tidak jenuh dan memiliki rentang nomor karbon maupun berat molekul yang mirip dengan bahan bakar diesel.

Green diesel memiliki kelebihan dibandingkan biodiesel (FAME). Kelebihan *green diesel* atau biodiesel G2 ini mampu mencapai angka setana 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.

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 pedesaan.

Perbandingan karakter sifat fisik pada produk *green diesel* dan biodiesel yang disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Perbandingan Sifat Fisik *Green Diesel* dan Biodiesel

Parameter	Biodiesel	<i>Green Diesel</i>
	European Standard EN14214/A2:2018-A2	European Standard EN15940:2016/A1:2018
Oxygen (wt%)	11	0
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
Spesific Gravity	0,88	0,78
Cloud Point (°C)	-5–15	-10–20
Distilasi (°C)	340–355	265-320
Kandungan Belerang (%)	<1	<1
Stabilitas	Kurang baik	Baik

Sumber : Savvas L. Douvartzides, dkk. (2019) dan S. Salamah, dkk. (2013)

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/m³, gr/cm³ atau gr/ml. Berat jenis mempunyai harga konstan pada suatu temperatur tertentu dan tidak tergantung pada sampel.

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

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.

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.

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

$$v = \frac{\mu}{\rho_{BBC}} \quad (\text{Sumber: Panduan Viskositas Lab.KAI Polsri})$$

Dimana :

v = Viskositas Kinematik (cSt)

μ = Viskositas Dinamik (mPa.s)

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

d. 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 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.

e. *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.

2.2 Distilasi

2.2.1 Sejarah distilasi

Distilasi pertama kali ditemukan oleh kimiawan Yunani sekitar abad pertama masehi yang akhirnya perkembangannya dipicu terutama oleh tingginya permintaan spritus Hypathia dari Alexandria dipercaya telah menemukan rangkaian alat untuk distilasi dan Zosimus dari Alexandria-lah yang telah berhasil menggambarkan secara akurat tentang proses distilasi pada sekitar abad ke-4. Bentuk modern distilasi pertama kali ditemukan oleh ahli-ahli kimia Islam pada masa kekhalifahan Abbasiyah, terutama oleh Al-Raazi pada pemisahan alkohol menjadi senyawa yang relatif murni melalui alat alembik, bahkan desain ini menjadi semacam inspirasi yang memungkinkan rancangan distilasi skala mikro, The Hickman Stillhead dapat terwujud. Tulisan oleh Jabir Ibnu Hayyan (721-815) yang lebih dikenal dengan Ibnu Jabir menyebutkan tentang uap anggur yang dapat terbakar. Ia juga telah menemukan banyak peralatan dan proses kimia yang bahkan masih banyak dipakai sampai saat ini. Kemudian teknik penyulingan diuraikan dengan jelas oleh Al-Kindi (801-873).

2.2.2 Pengertian distilasi

Distilasi adalah suatu proses pemurnian yang didahului dengan penguapan senyawa cair dengan cara memanaskannya, kemudian mengembunkan uap yang terbentuk. Prinsip dasar dari distilasi adalah perbedaan titik didih dari zat-zat cair dalam campuran zat cair tersebut sehingga zat (senyawa) yang memiliki titik didih

terendah akan menguap terlebih dahulu, kemudian apabila didinginkan akan mengembun dan menetes sebagai zat murni (distilat).

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

Fase uap yang mengandung lebih banyak komponen yang lebih mudah menguap relatif terhadap fase cair, berarti menunjukkan adanya suatu pemisahan. Sehingga kalau uap yang terbentuk selanjutnya diembunkan dan dipanaskan secara berulang-ulang, maka akhirnya akan diperoleh komponen-komponen dalam keadaan yang relatif murni.

Pemisahan komponen-komponen dari campuran *liquid* melalui destilasi bergantung pada perbedaan titik didih masing-masing komponen. Juga bergantung pada konsentrasi komponen yang ada. Campuran *liquid* akan memiliki karakteristik titik didih yang berbeda. Oleh karena itu, proses destilasi bergantung pada tekanan uap campuran *liquid*. Tekanan uap suatu *liquid* pada temperatur tertentu adalah tekanan keseimbangan yang dikeluarkan oleh molekul-molekul yang keluar dan masuk pada permukaan *liquid*.

Kolom distilasi merupakan bejana vertikal dimana cairan dan gas dikontakkan melalui *plate-plate* 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 *tray* dalam suatu kolom tergantung pada tingginya kesulitan pemisahan zat yang akan dilakukan dan juga ditentukan berdasarkan perhitungan neraca massa dan keseimbangan. Efisiensi *tray* dan jumlah *tray* yang sebenarnya ditentukan oleh desain yang digunakan dan kondisi operasi, sedangkan diameter kolom bergantung pada jumlah gas dan cairan yang melewati kolom per unit waktu.

2.2.3 Macam-macam distilasi

Berdasarkan kegunaan dan ketelitian dalam pemisahan fraksi yang berbeda distilasi dibedakan menjadi beberapa jenis sebagai berikut:

1. Distilasi sederhana

Biasanya distilasi sederhana digunakan untuk memisahkan zat cair yang titik didihnya rendah, atau memisahkan zat cair dengan zat padat atau minyak. Proses ini dilakukan dengan mengalirkan uap zat cair tersebut melalui kondensor lalu hasilnya ditampung dalam suatu wadah, namun hasilnya tidak benar-benar murni atau biasa dikatakan tidak murni karena hanya bersifat memisahkan zat cair yang titik didih rendah atau zat cair dengan zat padat atau minyak.

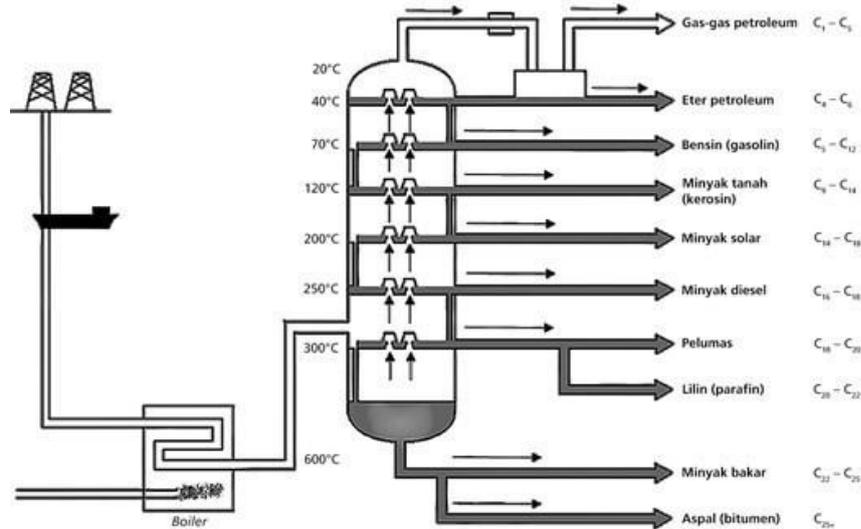


Gambar 2.2 Distilasi Sederhana

Sumber: Ayubdova (2020)

2. Distilasi bertingkat (fraksinasi)

Proses ini digunakan untuk komponen yang memiliki titik didih yang berdekatan. Pada dasarnya sama dengan distilasi sederhana, hanya saja memiliki kondensor yang lebih banyak sehingga mampu memisahkan dua komponen yang memiliki perbedaan titik didih yang bertekanan. Pada proses ini akan didapatkan substansi kimia yang lebih murni, karena melewati kondensor yang banyak.



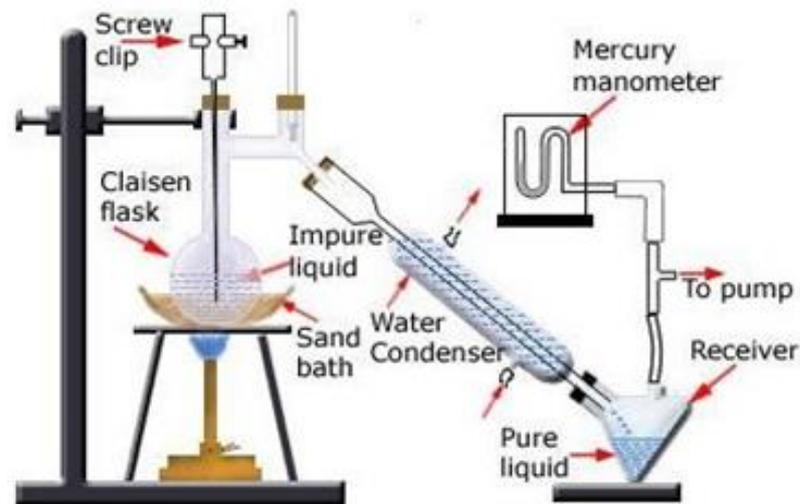
Gambar 2.3 Distilasi Fraksinasi

Sumber: Ayubdova (2020)

3. Distilasi vakum (distilasi tekanan rendah)

Distilasi vakum adalah distilasi yang tekanannya 0,4 atm (300 mmHg absolut). Distilasi yang dilakukan dalam tekanan operasi ini biasanya karena beberapa alasan yaitu :

- Sifat penguapan relatif antar komponen biasanya meningkat seiring dengan menurunnya *boiling temperature* (titik didih).
- Distilasi pada temperatur rendah dilakukan ketika mengolah produk yang sensitif terhadap variabel temperatur.
- Proses pemisahan dapat dilakukan terhadap komponen dengan tekanan uap yang sangat rendah atau komponen dengan ikatan yang dapat terputus pada titik didihnya.
- Reboiler* dengan temperatur yang rendah yang menggunakan sumber energi dengan harga yang lebih murah seperti *steam* dengan tekanan rendah atau air panas.



Distilasi Vakum

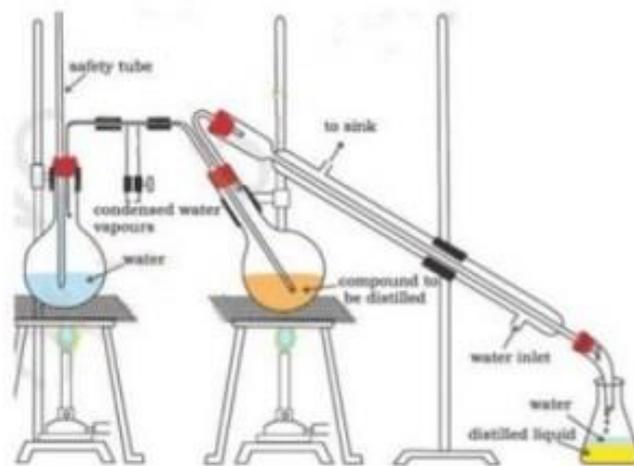
Gambar 2.4 Distilasi Vakum
Sumber: *Ayubdova (2020)*

4. Refluks/destruksi

Refluks/destruksi ini bisa dimasukkan dalam macam-macam distilasi walau pada prinsipnya agak berkelainan. Refluks dilakukan untuk mempercepat reaksi dengan jalan pemanasan tetapi tidak akan mengurangi jumlah zat yang ada.

5. Distilasi azeotrop

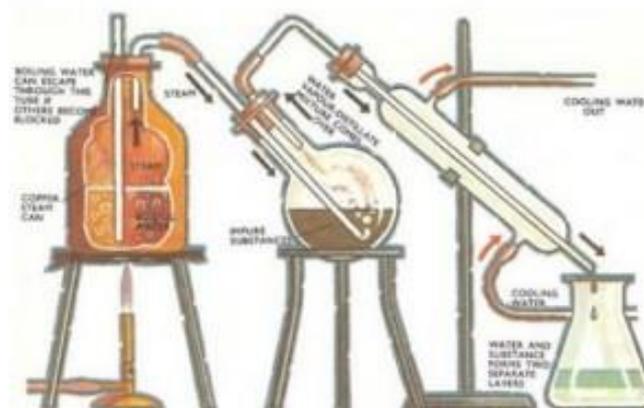
Digunakan dalam memisahkan campuran azeotrop (campuran campuran dua atau lebih komponen yang sulit dipisahkan), biasanya dalam prosesnya digunakan senyawa lain yang dapat memecah ikatan azeotrop tersebut, atau dengan menggunakan tekanan tinggi.



Gambar 2.5 Distilasi Azeotrop
Sumber: Ayubdova (2020)

6. Distilasi uap

Distilasi uap digunakan untuk memisahkan zat cair yang tidak larut dalam air dengan titik didih yang tinggi (di atas 200°C). Sifat dasar dari distilasi uap adalah dapat mendistilasi campuran senyawa yang berada di bawah titik didih dari tiap-tiap senyawa campuran. Destilasi uap diaplikasikan untuk mengekstrak beberapa minyak alami, seperti minyak citrus dari lemon, minyak eucalyptus, dan ekstraksi minyak dari tumbuhan lainnya.



Gambar 2.6 Distilasi Uap
Sumber: Ayubdova (2020)

2.2.4 Faktor-faktor yang mempengaruhi proses distilasi

Sinnott (2005) menyatakan bahwa kinerja kolom distilasi ditentukan oleh beberapa faktor, faktor yang mempengaruhi diantaranya:

1. Kondisi umpan

Keadaan campuran dan kondisi *feed* seperti tekanan dan temperatur mempengaruhi garis operasi dan jumlah *stage* yang digunakan dalam pemisahan distilasi, hal ini juga mempengaruhi lokasi *feed tray*.

2. Kondisi refluks

Pemisahan semakin baik jika menggunakan sedikit *tray* untuk mendapatkan tingkat pemisahan.

3. Kondisi aliran uap Kondisi aliran uap yang merugikan dapat menyebabkan berbagai hal berikut:

- a. *Foaming*

Mengacu pada ekspansi *liquid* melewati uap atau gas.

- b. *Entrainment*

Mengacu pada *liquid* yang terbawa uap atau gas menuju *tray* di atasnya dan disebabkan laju alir uap yang tinggi menyebabkan efisiensi *tray* berkurang.

- c. *Weeping/Dumping*

Fenomena ini disebabkan aliran uap yang rendah. Tekanan yang dihasilkan uap tidak cukup untuk menahan *liquid* pada *tray*. Karena itu *liquid* mulai merembes melalui perforasi.

- d. *Flooding*

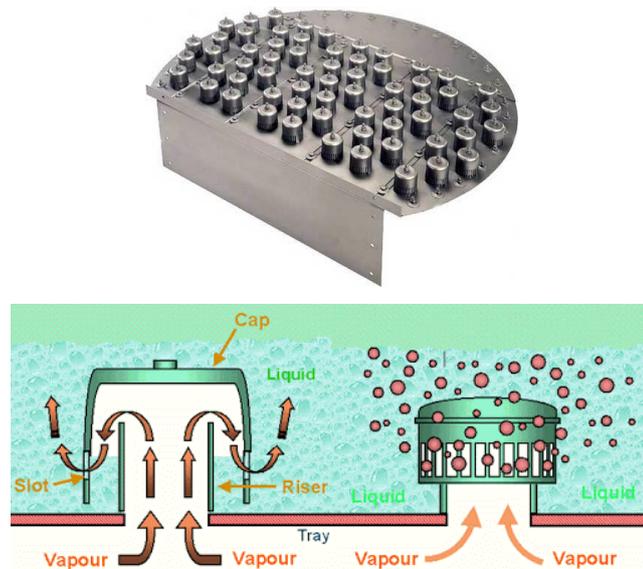
Terjadi karena aliran uap berlebih yang menyebabkan *liquid* terjebak pada uap di atas kolom.

2.2.5 Tipe desain *tray* kolom distilasi

Istilah *tray* dan *plate* adalah sama. Ada beberapa jenis tipe desain *tray*, tetapi yang paling umum digunakan adalah:

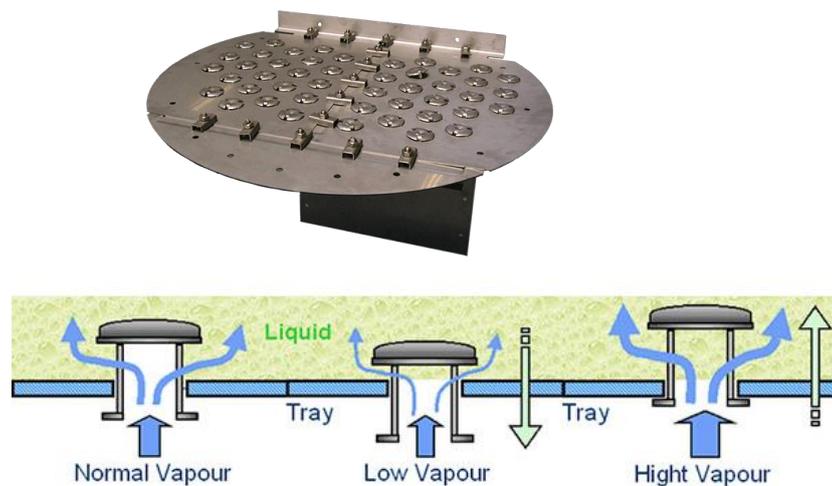
- a. *Bubble cap tray* biasanya didesain di atas *plate* pada sudut *equilateral triangular*, dengan baris yang disesuaikan secara normal dengan arah aliran menyilang *plate*. *Bubble cap tray*

mempunyai tingkat-tingkat atau cerobong yang terpasang diatas *hole* (lubang), dan sebuah cap yang menutupi cerobong. *Bubble cap tray* digunakan pada kondisi aliran rendah, di mana *tray* harus tetap basah kecuali kondisi bentuk polymer, coking, atau fouling yang tinggi.



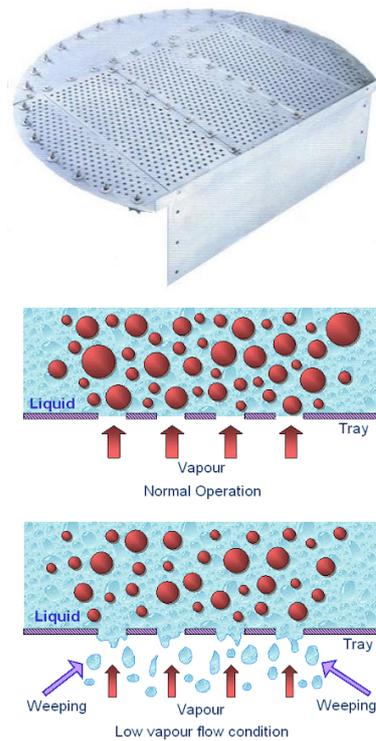
Gambar 2.7 *Bubble Cap Tray*

- b. *Valve tray*. Pada *valve tray* disetiap lubang dipasang cap-cap yang dapat diangkat atau berupa valve yang dapat naik turun tergantung variasi kecepatan aliran uap. *Valve* yang terangkat menunjukkan uap mengalir horizontal ke dalam *liquid*.



Gambar 2.8 *Valve Tray*

- c. *Sieve tray* adalah *plate* metal datar sederhana dengan beberapa lubang diantaranya. Uap lewat ke atas melalui *liquid* pada *plate*. Jumlah dan ukuran lubang menjadi parameter desain. Pada operasi normal, uap mengalir melalui lubang-lubang sehingga menyebabkan turbulensi cairan membentuk buih sepanjang *tray*, hingga perpindahan massa uap cairan lebih efisien.



Gambar 2.9 *Sieve Tray*