

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Green Diesel*

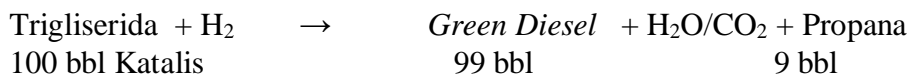
Green diesel merupakan bahan bakar alternatif yang diproses dengan *hydrotreating* minyak nabati atau lemak hewani melewati proses katalitik dengan hidrogen, terdapat 15 hingga 18 atom karbon per molekul dari hasil campuran hidrokarbon jenuh rantai lurus dan bercabang. (A. Zikri dan M. Aznury. 2020). Proses ini dapat dilakukan dengan minyak nabati apa pun seperti, minyak sawit, minyak pinus, minyak kentang, minyak jagung karena *green diesel* dapat dihasilkan dari berbagai stok pakan yang lebih luas dari pada biodiesel (PalaniVigneshet.al. 2020).

Green diesel merupakan campuran beberapa senyawa hidrokarbon fraksi bahan bakar mesin diesel yang diperoleh dari hasil proses *hydrotreating* katalitik senyawa trigliserida pada minyak nabati dengan gas hidrogen. *Green diesel* memiliki sifat stabilitas termal dan oksidasi yang sangat baik. Dibandingkan dengan proses untuk memproduksi ester metal asam lemak biodiesel), hydroprocessing minyak nabati untuk produksi diesel hijau memiliki keuntungan sebagai berikut (Rogelio Sotelo-Boyás, 2012):

- a. Produk ini kompatibel dengan mesin yang ada.
- b. Fleksibilitas dengan bahan baku, seperti kandungan asam lemak bebas yang ada di dalam minyak nabati tidak masalah.
- c. Angka cetane yang lebih tinggi.
- d. Densitas energi yang lebih tinggi.
- e. Stabilitas oksidasi yang lebih tinggi.
- f. Tidak meningkatkan emisi NO_x.
- g. Tidak membutuhkan air.
- h. Tidak ada produk samping yang memerlukan perawatan tambahan (misalnya gliserol).

Proses *green diesel* menghilangkan oksigen melalui reaksi dengan hydrogen menghasilkan produk paraffin murni. Hasil volume adalah 99% dan produk samping utama adalah propane dan produk sampingnya adalah air dan karbon oksida. Bahan baku yang mengandung asam lemak bebas dapat

diproses dalam proses *Green Diesel* tanpa masalah yang disebabkan oleh produksi *fatty acid methyl ester* (FAME).



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 (Holmgren, dkk., 2013). 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.

Perbandingan karakteristik sifat pada produk green disel dan biodiesel yang dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Perbandingan Standar *Green Diesel* dan Biodiesel

Parameter	<i>Green Diesel European Standard</i> <i>EN15940:2016/A1:2018</i>	<i>Biodiesel European Standard</i> <i>EN14214/A2:2018</i>
Angka Setana (CN)	Min 70	Min 51
Densitas pada 15°C (Kg/m ³)	765 – 800	860 – 890
Kadar Sulfur (mg/kg)	Max 5	Max 10
Kadar H ₂ O (mg/kg)	200	500
di 10% Distilasi (wt%)	0.3	0.3
Pengotor (mg/kg)	24	24
Titik Nyala (°C)	Min 55	Min 101
Viskositas pada 40°C (mm ² /s)	2 – 4.5	3.5 – 5.0
Angka Asam (mg KOH/g)	0.1	0.5

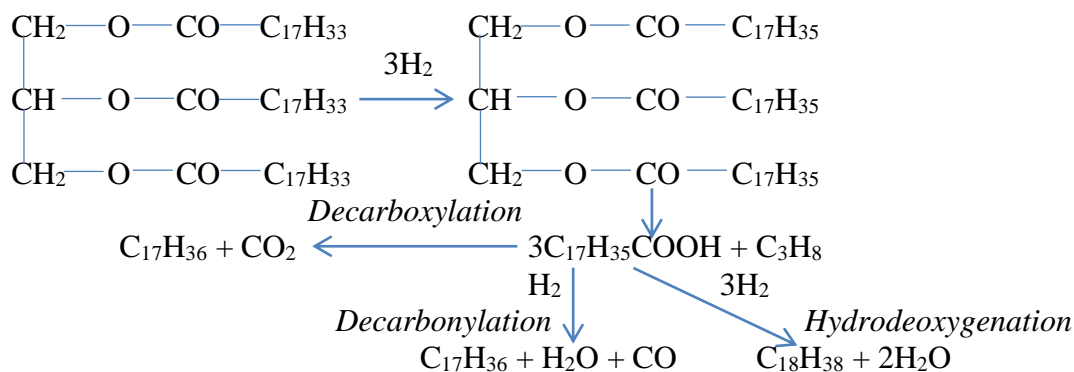
Sumber : Savvas L. Douvarizides, dkk. (2019)

2.2 Proses *Hydrotreating*

Para peneliti sebelumnya telah membuat *green diesel* dari proses hydrotreating minyak nabati, yakni percobaan hidrogenasi dengan menggunakan bahan baku minyak nabati yang di dalamnya banyak terkandung senyawa trigliserida, dan rantai gliserol dari trigliserida yang dihidrogenasi akan menghasilkan propane dan tidak terbentuknya gliserol. Minyak yang dihasilkan setara dengan minyak diesel (solar) tapi bukan berupa oksigenat seperti hasil dari transesterifikasi, minyak yang dihasilkan berwarna jernih dan memiliki angka cetane yang tinggi antara 85 sampai 99.

Kimia hidroproses trigliserida sangat penting untuk dipahami yang karena dapat merumuskan model kinetik yang mengarah pada desain reaktor dan selanjutnya simulasi serta optimasi. Pada proses yang terjadi trigliserida akan diubah menjadi hidrokarbon, terutama untuk n-parafin pada suhu antara 300 dan 450°C pada tekanan hidrogen di atas 3 MPa meninggalkan CO, CO₂ dan H₂O sebagai produk sampingan. Mekanisme reaksi pada proses pembuatan green diesel ini sangat kompleks, yaitu terdiri dari reaksi-reaksi yang berurutan seperti pada gambar Gambar 2.1. Penghapusan oksigen dari trigliserida terjadi melalui reaksi yang berbeda seperti hidrodeoksigenasi, dekarboksilasi, dan dekarbonilasi dan pengaruhnya terhadap distribusi produk hidrokarbon. (Rogelio Sotelo-Boyás. dkk, 2012).

Pada proses hidrogenasi yang berlangsung, selain untuk memecahkan rantai trigliserida, juga terjadi proses pelepasan oksigen yang bertujuan agar hydrogen yang diinjeksikan dapat berikatan sehingga didapatkan produk green diesel. Pemecahan atau pemutusan rantai dan penggabungan hydrogen ke dalam rantai dibantu dengan menggunakan katalis. Katalis yang sering digunakan yaitu katalis nikel, dimana katalis ini berikatan dengan senyawa lain, misalnya NiMo. Oleh karena sifat dari nikel ini mudah teracuni, akan berdampak pada proses reaksi hidrogenasi yang berlangsung.



Gambar 2.1 Reaksi molekuler yang terjadi dalam hidrokonsersi trigliserida (misalnya triolein). (Rogelio Sotelo-Boyás. dkk, 2012)

Produk dari hydrotreating lemak dan minyak nabati juga berupa parafin linier. Hidroisomerisasi n-parafin ini diperlukan untuk meningkatkan sifat dingin bahan green diesel. (Rogelio Sotelo-Boyás. dkk, 2012).

Reaksi pertama adalah hidrogenasi molekul trigliserida di mana semua ikatan rangkap menjadi jenuh. Reaksi kedua melibatkan penghilangan atom oksigen yang dapat berupa hidrideoksigenasi, dekarboksilasi dan / atau dekarbonilasi. Selain itu, reaksi samping yang terjadi seperti hydrocracking TAG, reaksi pergeseran air - gas, metanisasi, siklisasi, dan aromatisasi disebut sebagai reaksi ketiga. Reaksi keempat adalah isomerisasi n-parafin. (Elvan sari,2013).

Berikut merupakan beberapa hasil penelitian produksi *green diesel* dengan proses hidrogenasi

Tabel 2.2 Kondisi Operasi dan Konversi Produksi *Green Diesel*

Bahan Baku	Katalis	H ₂ / Bahan baku Rasio	T(°C)	P(bar)	Konversi (%)	Ref.
Canola	NiMo/CoMo	600 : 1	350	31	100	Taromi & Kaliaguine
Carina	MoZn/Al ₂ O ₃	-	350	20.7	-	Zhao X., dkk
CPO	NiMo/Al ₂ O ₃	-	315	55	-	Zikri & Martha

Jatropha	Ni-HPW/Al ₂ O ₃	600 : 1	360	33	99,85	Liu C., dkk
Soybean	NiMo/Al ₂ O ₃	0.031	400	92	80	Cavalcanti C., dkk
WCO	NiMo/Al ₂ O ₃	-	300	30	98,93	Heriyanto H., dkk

2.3 Pemilihan Reaktor

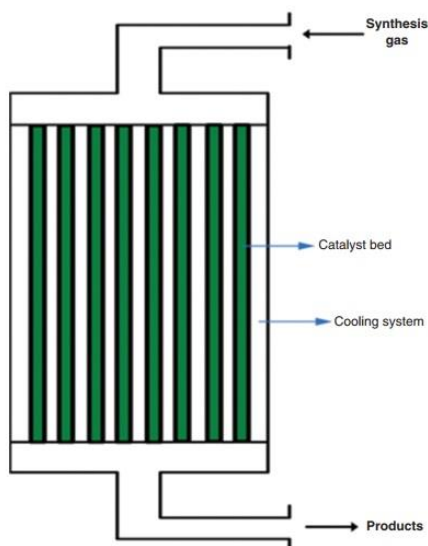
Jenis dan desain Reaktor yang akan digunakan pada proses hidrogenasi dalam pembuatan green diesel ini, dapat dilakukan dengan mengikuti tahapan tahapan sebagai berikut.

- 1) Tahap pertama, melakukan desain fungsional, ruang lingkup yang diartikan dalam hal bahan baku dan spesifikasi produk.
- 2) Pada tahapan selanjutnya melakukan penulisan daftar bahan kimia, perhitungan black box, dan membuat diagram alir fungsional. Pada fase desain ini terjadi, misalnya pemisahan atau reaksi, sesuai dari fungsi Reaktor. Meskipun studi literatur awal dilakukan pada tahapan ini, data tambahan diperlukan untuk tahapan selanjutnya.
- 3) Kemudian keluaran dari tahapan sebelumnya akan digunakan untuk merancang semua langkah secara detail. Alternatif untuk setiap fungsi dipertimbangkan agar setiap fungsi dapat diterjemahkan ke unit operasi.
- 4) Tahapan akhir dari desain rinci adalah optimasi proses dengan integrasi panas. Hal ini dilakukan dengan menggunakan simulator proses desain Hysys untuk mendapatkan hasil dari fase desain rinci: Diagram alir proses, neraca massa dan energi. Paket properti NRTL dengan persamaan keadaan Redlich-Kwong digunakan.
- 5) Dari tahapan-tahapan yang telah dilakukan, berikutnya menentukan dapat jenis dan desain Reaktor ini, yakni desain akhir reaktor yang terdiri dari ukuran peralatan, evaluasi ekonomi proses, evaluasi fleksibilitas proses, studi keselamatan, dan diagram perpipaan serta instrumentasi sederhana untuk menggambarkan kontrol proses. (Tim J. Hilbers. dkk, 2015)

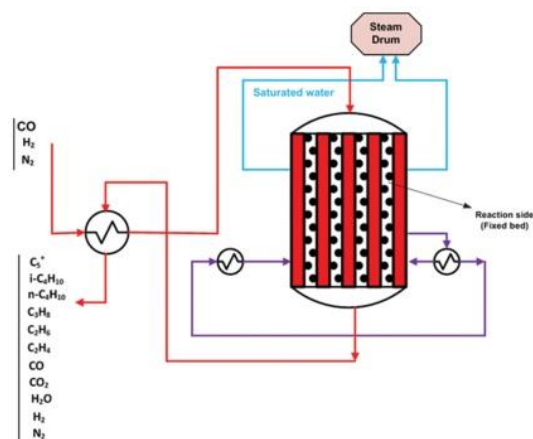
Berdasarkan tahapan-tahapan diatas dalam membuat desain reaktor dan jenis reaktor yang akan dipilih yang bersumber dari jurnal (Tim J. Hilbers.

dkk, 2015). Maka jenis reaktor yang akan digunakan yaitu *Multi Tubular Reactor*. Reaktor yang digunakan dalam proses ini pernah digunakan pada pembuatan biodiesel oleh kebanyakan peneliti, oleh karena itu reaktor ini bisa direkomendasikan untuk pembuatan green diesel. Reaktor ini menjadi pilihan yang sangat baik dalam proses hidrogenasi dikarenakan rancangan reaktor yang akan digunakan sesuai pada Gambar 3.1 gas hydrogen dan gas trigliserida yang masuk ke reaktor ini akan bersentuhan dengan katalis yang ada pada reaktor *multi tubular*. Dengan menggunakan sumber pemanas *furnace*, akan terjadinya keseragaman temperatur pada setiap sisi reaktor dan menyebabkan konversi menjadi *green diesel* akan lebih baik.

Gambar berikut merupakan jenis Reaktor *Multi Tubular* sesuai desain reaktornya.



Gambar 2.2 *Multi-tubular fixed-bed reactor*



Gambar 2.3 *Multi-tubular reactor (CR)*
(Samrand Saeidi. dkk, 2014)

2.4 Minyak Jelantah

Minyak jelantah (*waste cooking oil*) merupakan suatu limbah cair berupa minyak yang dapat berasal dari berbagai macam – macam minyak goreng seperti minyak kelapa, minyak sawit, minyak zaitun dan sebagainya. Minyak goreng merupakan ester gliserol yang terdiri dari berbagai jenis asam lemak esensial dan hanya larut dalam pelarut organik. Minyak goreng yang digunakan secara terus menerus mengandung terdapat racun yang dihasilkan ketika

minyak dioksidasi saat menggoreng makanan yang bersifat karsinogenik. (NurImamelisa A. dkk.,2018). Proses pemanasan yang terus menerus akan mempengaruhi kualitas minyak goreng. Pada suhu penggorengan 200°C rantai kimia minyak akan terurai (Department of Food Science and Technology, 2005). Minyak goreng bekas mengandung asam lemak bebas yang tinggi antara 3% - 40% (Marchetti dkk., 2007).

Kandungan air dan FFA berdampak negatif terhadap minyak jelantah dalam reaksi transesterifikasi, karena metil ester dari gliserol sulit untuk dipisahkan. Viskositas, densitas, angka penyabunan semakin tinggi sementara berat molekul dan angka iodin semakin menurun dikarenakan pemanasan yang terlalu lama. (Mahreni, 2010). Adapun komposisi kimia dan fisik dari minyak jelantah dapat dilihat pada Tabel 2.3

Tabel 2.3 Komposisi Kimia dan Fisik dari Minyak Jelantah

Parameter	Minyak Jelantah
Heptana (%)	11.85
Asam Palmitat (%)	22.68
Asam Oleat (%)	19.12
Asam Nonadesilat (%)	46.35
%FFA	1.54
Air dan Sedimen (v/v%) (ASTM-D2709)	0.03
Titik Nyala (°C) (ASTM-D92)	>370
<i>Pour Point</i> (°C) (ASTM-D97)	-7.5
Kadar Abu (%) (ASTM-D482-13)	0.16

Sumber :Thi Tuong V.T. dkk., 2016