

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Minyak Jelantah**

Minyak goreng dihasilkan dari berbagai macam tumbuhan seperti kelapa sawit dan jagung. Minyak goreng sendiri ialah ester gliserol yang terdiri dari berbagai jenis asam lemak esensial dan hanya larut dalam pelarut organik. Selama proses memasak, komposisi kimia pada minyak goreng mengalami transformasi secara kimia dan fisik yang disebabkan oleh suhu tinggi dan udara (Mannu dkk., 2019).

Pada akhir penggunaannya, minyak goreng akan menghasilkan limbah yang disebut minyak jelantah. Minyak jelantah terdapat racun yang dihasilkan ketika minyak mengalami oksidasi saat menggoreng makanan yang bersifat karsinogenik. (Alias dkk., 2018). Kandungan kimia pada minyak jelantah pada umumnya terdiri dari triasilgliserol, gliserol, asam lemak bebas, dan beberapa senyawa polimerisasi. Secara fisik, minyak jelantah memiliki warna coklat gelap atau hitam dan tekstur yang kental dengan titik asap rendah. Minyak jelantah merupakan Suatu permasalahan limbah rumah tangga yang sulit diatasi. Berdasarkan artikel yang diterbitkan oleh Direktorat Jenderal Energi Baru Terbarukan dan Konservasi Energi (EBTKE), Minyak jelantah yang dihasilkan dari konsumsi minyak goreng di Indonesia pada tahun 2020 mencapai kisaran 6,46 – 9,72 juta KL. Dampak dari minyak jelantah ini dapat mencemari air dan tanah sehingga perlu dilakukan pengolahan limbah. Salah satunya minyak jelantah berpotensi sebagai bahan baku alternatif dalam pembuatan biodiesel maupun *green diesel* (Agustian dkk., 2018).

Minyak jelantah memiliki peran yang penting dalam pengembangan *biofuel* sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel dan *green diesel* dengan melalui proses transesterifikasi atau hidrogenasi. Daur ulang minyak jelantah biasanya dilakukan dengan proses distilasi seperti pembuatan biodiesel atau dengan proses degumming yang diikuti dengan penyaringan pada bahan berpori seperti bentonit atau selulosa (Mannu dkk., 2019).



**Gambar 2.1** Minyak Jelantah

**Tabel 2.1** 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
Titik Tuang (°C) (ASTM-D97)	-7,5
Kadar Abu (%) (ASTM-D482-13)	0,16

Sumber : (Tran dkk., 2016)

## 2.2 Hidrogen

Hidrogen ( $H_2$ ) adalah unsur paling ringan dan unsur senyawa kimia dengan satu elektron dan satu proton. Gas hidrogen memiliki karakteristik berupa bervalensi tunggal, gas yang tidak berbau, tidak berwarna, sifatnya nonlogam, dan sangat mudah terbakar. Ditunjukkan pada tabel 2.2 sifat fisik dan sifat kimia dari unsur hidrogen.

Adapun manfaat dari gas hidrogen dalam kehidupan sehari-hari. Gas hidrogen digunakan pada proses produksi ammonia, di mana terjadi reaksi antara hidrogen dan nitrogen. Gas hidrogen juga diperlukan untuk proses produksi metanol yang di dalamnya terjadi reaksi dengan karbon dioksida ( $CO_2$ ). Selain itu pada pembuatan sumber energi menggunakan alat berupa *fuel cell* juga membutuhkan senyawa hidrogen. Pada bumi memiliki kandungan hidrogen yang bersenyawa dengan oksigen sehingga membentuk  $H_2O$  atau biasa disebut air (Fazlunnazar dkk., 2020).

**Tabel 2.2** Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen

Hidrogen (H <sub>2</sub> )	
Nomor Atom	1
Berat Atom	1,008
Potensi Ionisasi	13,595 eV
Afinitas Elektron	0,7542 eV
Putaran Nuklir	1/2
Momen Magnetik Nuklir (Magnet Nuklir)	2,7927
Momen Quadrupole Nuklir	0
Elektronegativitas (Pauling)	2,1
Jarak Ikatan	0,7416 Å
Energi Disosiasi (25 °C)	104,19 Kcal/mol
Potensi Ionisasi	15,427 eV
Kepadatan Padat	0,08671 g/cm <sup>3</sup>
Titik Lebur	-259,20 °C
Panas Fusi	28 cal/mol
Kepadatan Cairan	0,07099 (-252,78°)
Titik Didih	-252,77 °C
Panas Penguapan	216 cal/mol
Suhu Kritis	-240,0 °C
Tekanan Kritis	13,0 atm
Kepadatan Kritis	0,0310 g/cm <sup>3</sup>
Panas Pembakaran Ke Air (g)	-57,796 Kcal/mol

Sumber : (Jolly, W. Lee. 2020)

Proses untuk mendapatkan unsur hidrogen dapat dilakukan secara biologi maupun kimiawi. Beberapa hal untuk mendapatkan hidrogen secara biologi adalah teknik pendayagunaan organisme hidup dan proses fermentasi. Sedangkan untuk secara kimiawi adalah melalui proses elektrolisis, dekomposisi metana, dan proses dengan berbasis aluminium dan nuklir (Siregar, 2010).

### 2.3 Katalis

Katalis adalah zat atau substansi yang berguna dalam mempercepat reaksi, tanpa ikut bereaksi serta mengurangi nilai energi aktivasi. Untuk mendapatkan suatu reaksi, memerlukan energi minimum yang disebut energi aktivasi. Katalis harus mempunyai aktivitas, selektivitas, daya tahan yang baik, dan dapat memengaruhi kondisi operasi agar tidak ekstrem dalam memproduksi hasil yang diinginkan. Untuk mendapatkan katalis tersebut, penyangga (*Support*) katalis sangat penting agar inti aktif dapat menyeluruh sehingga meningkatkan efektivitas pada katalis. Pendukung katalis harus memiliki struktur yang mampu

mendispersikan inti aktif sehingga jumlah inti aktif pada permukaan katalis dapat ditingkatkan. Saat luas permukaan inti aktif meningkat, demikian pula aktivitasnya, dan juga daya tahan keseluruhan dibandingkan dengan inti aktif yang tidak didukung (Rasidi dkk., 2015.).

#### A. Inti Aktif Katalis

Inti aktif katalis merupakan komponen yang paling berpengaruh dalam suatu reaksi. Penggunaan inti katalis aktif disesuaikan dengan reaksi yang akan dilakukan. Proses *hydrotreating* eksotermik membutuhkan katalis logam transisi karena tahan terhadap temperatur operasi yang tinggi karena reaksi yang digunakan adalah reaksi hidrogenasi yang merupakan reaksi eksotermis (Speight, 2015). Logam transisi juga lebih aktif dalam reaksi hidrogenasi dengan memutuskan ikatan rangkap dari asam lemak yang terkandung dalam bahan baku. Hal ini dikarenakan logam transisi memiliki jumlah orbital d yang tidak lengkap, sehingga dapat menyebabkan atom hidrogen saling berikatan untuk diinjeksikan ke dalam proses reaksi (Nugraha, 2016). Nikel (Ni) digunakan sebagai katalis pada penelitian ini karena unsur Ni telah diuji pada penelitian Gousi dkk., 2017 dengan hasil optimal pada persentase 60%.

#### B. Promotor

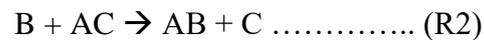
Promotor merupakan komponen yang berfungsi untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas dan stabilitas katalis yang diinginkan. Selain itu, fungsi promotor juga untuk melindungi *buffer* dari kerusakan yang terjadi dalam jangka waktu yang lama. Pilihan promotor untuk proses *hydrotreating* juga memengaruhi produk yang dihasilkan, seperti tingginya bilangan asam produk. Dalam penelitian ini, promotor Zinc (Zn) ditambahkan ke katalis untuk menginduksi pengurangan bilangan asam produk.

#### C. Penyangga

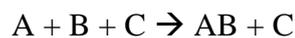
Penyangga adalah komponen yang menyediakan luas permukaan yang besar dan stabil untuk inti katalis aktif untuk menyebar. Makin besar luas permukaan tumpuan, makin besar aktivitas yang dilakukan oleh inti aktif. penyangga yang stabil diperlukan untuk mendapatkan dispersi yang baik dari inti aktif. Penyangga biasanya digunakan dalam proses *hydrotreating* dan dapat memberikan permukaan yang stabil, yaitu senyawa oksida karena memiliki titik leleh yang lebih tinggi dari

inti aktif. *Support* yang digunakan dalam penelitian ini adalah  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  karena ketersediaannya yang tinggi, luas permukaan dan porositas.

Katalis dibedakan dalam dua golongan yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis heterogen adalah katalis yang berbeda fase dengan pereaksi di dalam suatu reaksi yang terjadi, sedangkan katalis homogen ada dalam fase yang sama dengan pereaksi. Salah satu contoh katalis heterogen adalah pereaksi-pereaksi atau substrat akan terjepit sementara pada suatu permukaan katalis. Ikatan pada substrat-substrat menjadi lemah sehingga akan terjadi pembentukan produk baru. Pada akhirnya, ikatan akan terlepas karena produk dengan katalis lebih lemah. Kemudian, contoh untuk katalis homogen adalah satu atau lebih pereaksi akan bereaksi untuk membentuk suatu perantara kimia yang kemudian produk akhir reaksi akan terbentuk, dalam suatu proses yang memulihkan katalisnya (Purnami dkk., 2015). Berikut merupakan skema umum reaksi katalitik, C melambangkan katalisnya:



Walaupun katalis (C) bereaksi pada reaksi pertama (R1), akan tetapi pada reaksi kedua (R2) kembali menghasilkan katalis kembali, sehingga secara keseluruhan reaksi yang terjadi:



Secara umum penggunaan katalis adalah untuk mempercepat reaksi ke kanan atau ke kiri sehingga tercapai kesetimbangan lebih cepat, sehingga disebut katalis positif. Penambahan katalis juga dapat menghambat reaksi, katalis tersebut disebut katalis negatif atau inhibitor. Dalam suatu reaksi, terkadang salah satu produk reaksi memiliki sifat katalis, sehingga tidak diperlukan katalis eksternal. Produk dari reaksi spontan yang meningkatkan laju reaksi disebut *autocatalyst*. Karakteristik *autocatalyst* adalah bahwa reaksi awal berlangsung lambat, dan seiring waktu laju reaksi meningkat dengan bertambahnya jumlah katalis.

Dalam proses pembuatan *green diesel*, pada proses *Hydroprocessing* membutuhkan bantuan katalis, salah satu katalis yang dapat dipakai adalah katalis Ni-Zn/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Katalis ini berupa logam Ni-Zn yang memiliki sifat asam. Logam Zn

memiliki kemampuan hidrogenasi yang tinggi bila dikombinasikan dengan logam (Setiono dkk., 2019).



**Gambar 2.2** Katalis Ni-Zn/  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

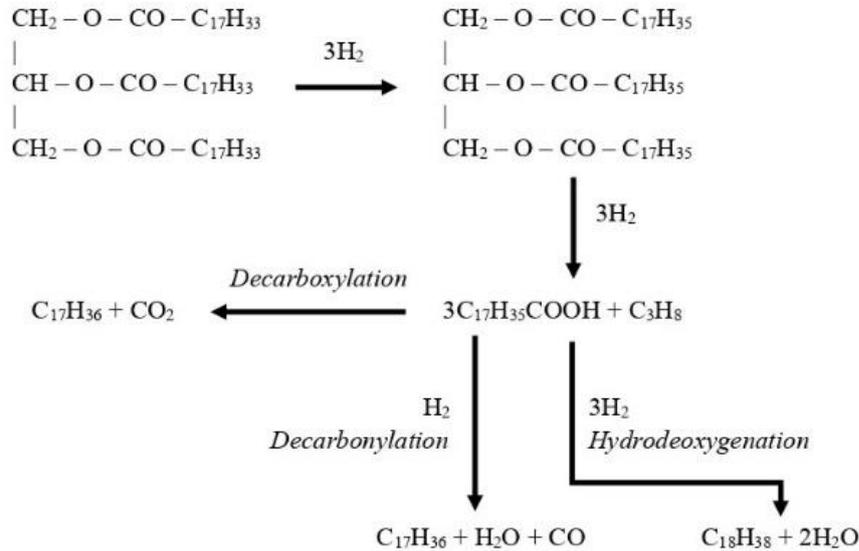
#### **2.4 Hydroprocessing**

*Hydroprocessing* adalah suatu metode yang efektif untuk mengubah minyak nabati (trigliserida) menjadi *biofuel* di mana peran hidrogen sangat penting. Metode ini banyak diterapkan di kilang minyak bumi (Zhao dkk., 2016). *Hydroprocessing* mempunyai dua reaksi yaitu reaksi *hydrocracking* dan reaksi *hydrotreating*. *Hydrocracking* melibatkan hidrogenasi destruktif dan ditandai dengan konversi komponen berat molekul yang lebih berat untuk produk yang lebih ringan. Sedangkan *hydrotreating* melibatkan hidrogenasi non destruktif dan berfungsi dalam meningkatkan kualitas distilat tanpa perubahan yang signifikan dari rentang titik didih. (Sotelo-Boyas dkk., 2012).

*Hydroprocessing* atau hidrogenasi mempunyai kondisi reaksi dengan temperatur 350°C - 450°C dan tekanan hidrogen 5 - 15 MPa. Pada tahapan prosesnya, reaksi pertama terjadi melalui hidrogenasi trigliserida tak jenuh (ikatan rangkap C=C) untuk membentuk trigliserida jenuh yang memiliki kandungan asam lemak dan propana. Akhirnya, asam lemak mengalami reaksi eksotermik untuk menyingkirkan oksigen dalam bentuk H<sub>2</sub>O dan menghasilkan n-alkana dengan nomor karbon yang sama dengan asam lemak yang sesuai dan reaksi endotermik untuk menghilangkan oksigen dalam bentuk CO atau CO<sub>2</sub> (Srika dkk., 2015).

Konsumsi hidrogen untuk deoksigenasi trigliserida atau asam lemak bebas atau ester berada pada urutan *Hydrodeoxygenation* (HDO) > *Decarbonylation*

(DCO) > *Decarboxylation* (DCO<sub>2</sub>). Dengan demikian, DCO dan DCO<sub>2</sub> lebih ekonomis secara teoritis daripada HDO (Srifadkk., 2015).



**Gambar 2.3** Mekanisme Reaksi *Hydroprocessing*

**Tabel 2.3** Kondisi Operasi dan Konversi Produksi *Green diesel*

Bahan Baku	Katalis	H <sub>2</sub> /Bahan baku Rasio	T(°C)	P (bar)	Konversi (%)	Ref.
Canola	NiMo/CoMo	600 : 1	350	31	100	Taromi & Kaliaguine
Carinata	MoZn/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	350	20.7	-	Zhao X., dkk
CPO	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	315	55	-	Zikri & Martha
Jatropha	Ni-HPW/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600 : 1	360	33	99,85	Liu C., dkk
Soybean	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.031	400	92	80	Cavalcanti C., dkk
WCO	NiMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	300	30	98,93	Heriyanto H., dkk

Namun, hidrogen yang merupakan bahan baku memiliki sifat mudah terbakar dan bisa terbakar dengan sendirinya ketika suhu mencapai 500°C. Reaktor yang digunakan harus aman dengan pemahaman karakteristik proses pemanas seperti kecepatan pemanasan dan suhu operasi serta pengendaliannya (Setyawan, 2014). Beberapa hasil penelitian terhadap produksi *green diesel* dengan proses hidrogenasi yang ditunjukkan pada tabel 2.3.

## 2.5 Tekanan Operasi

Tekanan yang lebih tinggi sekitar 50 – 80 bar menyebabkan dampak positif pada peningkatan konversi untuk semua jenis katalis. Efek peningkatan tekanan juga tergantung pada proses tertentu meskipun lebih sering positif (Bezergianni dkk., 2011). Rakmae dkk., 2020 mengamati perbedaan tekanan yaitu 1–50 bar dalam hidrogenasi minyak sawit menggunakan katalis Ni<sub>2</sub>P/ Na-MOR dan menyimpulkan bahwa hasil *green diesel* meningkat seiring dengan tekanan. Selanjutnya, Srifa dkk., 2014 mempelajari pengaruh perbedaan tekanan (15, 30, 50, dan 80 bar) pada hidrogenasi minyak sawit menggunakan katalis NiMo /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Konversi lengkap 100% stabil pada tekanan yang lebih tinggi dan hasil produk ditingkatkan seiring dengan peningkatan tekanan. Hasil yang diperoleh juga meningkat menjadi 95,2% pada 80 bar meskipun mengalami sedikit kenaikan dari 30 menjadi 50 bar. Hasil hidrogenasi juga meningkat pada tekanan reaksi yang lebih tinggi dari 67,8% menjadi 78,1% (Papageridis dkk., 2020). Diperkirakan bahwa penyerapan hidrogen ke area aktif permukaan katalis pada tekanan yang lebih tinggi menyebabkan peningkatan kelarutan hidrogen di dalam minyak dan dengan demikian mendapatkan hasil yang lebih tinggi (Liu dkk., 2011).

## 2.6 Temperatur Operasi

Temperatur reaksi sangat memengaruhi pada senyawa aromatik yang diperoleh. Konsentrasi *Free Fatty Acid* (FFA) ditunjukkan tidak memengaruhi efisiensi hidrogenasi maupun laju reaksi aktivitas katalitik (Pimenta dkk., 2020). Namun, pada penelitian lainnya, peningkatan temperatur telah terbukti meningkatkan energi aktivasi katalis pada temperatur tertentu, sehingga meningkatkan kemampuannya. Namun, temperatur di atas titik optimum yang diinginkan akan menyebabkan reaksi menjadi terlalu panas dan merusak kerangka katalis, sehingga menyebabkan penurunan kinerja katalis (Mahdi & Muraza, 2016, 2019)

Dalam sebuah studi oleh Asikin-Mijan dkk., 2017, terjadi peningkatan hasil seiring dengan peningkatan temperatur menjadi 350°C. Namun, karena temperatur semakin meningkat, hasil turun pada 400°C. Penurunan hasil dan selektivitas yang disebabkan oleh reaksi yang terlalu panas mungkin disebabkan oleh promosi reaksi kedua yang mengarah pada produksi hidrokarbon ringan (Arend dkk., 2011).

Asikin-Mijan, dkk., 2017 juga mempelajari pengaruh temperatur dalam proses hidrogenasi menggunakan katalis CaO dan melaporkan bahwa rendemen ditingkatkan dua kali lipat dari 27% menjadi 54% pada temperatur reaksi yang lebih tinggi dan diperoleh konversi setinggi 100%. Namun demikian, hasil dan selektivitas turun secara signifikan menjadi 45% pada temperatur reaksi yang lebih tinggi (lebih dari 400°C) yang disebabkan oleh reaksi perengkahan selama proses hidrogenasi (Kaewtrakulchai dkk., 2020).

## **2.7 Green diesel**

*Green diesel* adalah sumber energi alternatif yang diproses dengan hidrodeoksigenasi lemak nabati atau lemak hewani melewati proses katalitik dengan hidrogen, campuran hidrokarbon jenuh rantai Panjang, dan bercabang yang dihasilkan memuat 15 - 18 atom karbon pada setiap molekul (Zikri & Aznury, 2020). *Green diesel* adalah bahan bakar terbarukan yang memiliki potensi karena sifat yang serupa dengan minyak diesel dari minyak bumi, diantaranya jumlah kalor yang tinggi, *cetane number* yang tinggi, dan ramah lingkungan (Kantama dkk., 2015).

Dalam proses produksi *green diesel*, bahan baku yang dapat digunakan berupa 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 daripada biodiesel (Vignesh dkk., n.d.).

*Green diesel* merupakan bahan bakar terbarukan yang berasal dari tumbuhan dapat memitigasi pemanasan global melalui dekarbonisasi serta penangkapan karbon bioenergi karena tumbuhan dapat menangkap CO<sub>2</sub> untuk fotosintesis. Dengan demikian, pengembangan bahan bakar alternatif ini seperti *green diesel*, telah memainkan peran penting dalam ekonomi global dan perlindungan lingkungan dalam beberapa tahun terakhir (Hongloi dkk., 2021).

Diesel generasi kedua atau *green diesel* telah dikembangkan dengan menggunakan bahan baku minyak non-makan, seperti tanaman energi, sampah kota, sampah organik, dan limbah minyak nabati, untuk menghasilkan bahan bakar diesel alternatif untuk substitusi minyak solar. Mesin diesel yang dihasilkan dari minyak dan minyak bumi yang tidak dapat dimakan memiliki struktur kimia dan sifat bahan bakar cair yang serupa. Saat ini, produksi biofuel *green diesel* semakin

diminati karena berbagai alasan seperti, nilai kalor yang tinggi, angka setana yang tinggi, korosi yang lebih rendah, dan stabilitas oksidatif yang tinggi karena kandungan oksigen nol (Hongloi dkk., 2021). Pada tabel 2.4 ditunjukkan perbedaan standar antara biodiesel dengan *green diesel* berdasarkan *European Standard*.

**Tabel 2.4** Perbedaan Standar Antara Biodiesel dan *Green diesel*

Parameter	<i>Biodiesel</i>	<i>Green diesel</i>
	<i>European Standard</i> EN14214/A2:2018	<i>European Standard</i> EN15940:2016/A1:2018
Angka Setana (CN)	min 51	min 70
Densitas pada 15°C (Kg/m <sup>3</sup> )	860 - 890	765 - 800
Kadar Sulfur (mg/kg)	max 10	max 5
Kadar H <sub>2</sub> O (mg/kg)	500	200
Residu Karbon di 10% Distilasi (wt%)	0,3	0,3
Pengotor (mg/kg)	24	24
Titik Nyala (°C)	min 101	min 55
Viskositas pada 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	3,5 - 5,0	2 - 4,5
Angka Asam (mg KOH/g)	0,5	0,1

Sumber : (Douvartzides dkk., 2019)