

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Green Diesel*

Green diesel adalah senyawa alkana hasil dari pengolahan minyak nabati melalui proses hidrogenasi yang memiliki sifat – sifat mirip dengan bahan bakar *diesel*, disebut *green diesel* karena proses pengolahannya yang ramah lingkungan dan emisi hasil pembakaran hanya memberikan limbah yang kecil dibanding minyak *diesel* lain (Salamah dan Satyawan, 2013). Berbeda dengan produksi *biodiesel* yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi, *green diesel* diproduksi melalui proses *hydroprocessing* atau *hydrotreating*. *Green diesel* dikenal sebagai *diesel* terbarukan (*renewable diesel*) yang diproses dengan hidrodoksigenasi minyak nabati atau lemak hewani melewati proses katalitik dengan hidrogen, campuran hidrokarbon jenuh rantai lurus dan bercabang yang dihasilkan mengandung 15 hingga 18 atom karbon per molekul (A. Zikri dan M Anzury, 2020). Proses ini dapat dilakukan dengan minyak nabati apapun seperti minyak sawit, minyak pinus, minyak kentang, minyak jagung karena *green diesel* dapat dihasilkan dari berbagai stok pakan yang lebih luas daripada *biodiesel*.

Green diesel memiliki kelebihan dibandingkan biodiesel (FAME) yaitu *green diesel* mampu mencapai angka setana 55 – 90 jauh lebih tinggi dari capaian *biodiesel* yang hanya mampu sampai 40 – 45 sehingga minyak yang dihasilkan dapat langsung dipakai sebagai bahan bakar mesin diesel tanpa harus ditambahkan dengan solar yang menyebabkan *green diesel* lebih ramah lingkungan dan CO₂ yang di produksi dari proses pembuatan *green diesel* lebih rendah daripada produksi pembuatan *biodiesel* (Holmgren, dkk., 2007). *Green diesel* adalah salah satu solusi dalam menjawab problematika kebutuhan energi dan sebagai solusi penyempurnaan dari *biodiesel*. Proses pembuatan *green diesel* ini tidak menghasilkan limbah sehingga dapat dikatakan efisien serta semua produk dari reaksi antara minyak nabati dan hidrogen merupakan produk yang dapat langsung digunakan. Dapat dilihat pada tabel 2.1 perbedaan standar antara *biodiesel* dengan *green diesel* berdasarkan *European Standard*.

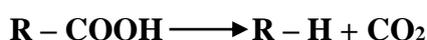
Tabel 2.1 Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan *Green Diesel*

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	min 51	min 70
Densitas (Kg/m ³)	860 – 890	765 – 800
Viskositas (mm ² /s)	3.5 – 5.0	2 – 4.5
Titik Nyala (°C)	min. 101	min. 55

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

Pembuatan *biodiesel* dan *green diesel* sama – sama menggunakan minyak nabati sebagai bahan bakunya, namun pada proses pembuatan biodiesel akan melalui tahapan transesterifikasi dengan alcohol sehingga produk yang dihasilkan berupa senyawa golongan ester. Sedangkan pada proses pembuatan *green diesel* dilakukan proses perengkahan secara katalitik menggunakan hidrogen sehingga menghasilkan produk berupa golongan hidrokarbon. Produk *green diesel* hanya terdiri dari atom C dan atom H, sedangkan pada produk *biodiesel* masih terdapat atom O. Menurut penelitian yang dilakukan oleh Snare M, dkk (2008), percobaan hidrogenasi minyak nabati menghasilkan alkana, rantai gliserol dari trigliserida dihidrogenasi menghasilkan propane dan tidak terbentuk gliserol, minyak setara minyak *diesel* yang dihasilkan bukan berupa oksigenat seperti hasil transesterifikasi, tapi berwarna jernih dan memiliki angka setana yang tinggi dengan fase cair berupa :

1. Dekabulasi



2. Dekarbolasi



3. Hidrodekarbonilasi



4. Hidrogenasi



2.2 Asam Lemak Bebas (FFA)

Asam lemak bebas (FFA) adalah asam lemak yang sudah lepas dari molekul gliserol, asam lemak tersebut berikatan dengan gliserol membentuk trigliserida. Pembentukan FFA dalam minyak goreng diakibatkan oleh proses hidrolisis yang terjadi selama proses penggorengan yang disebabkan oleh pemanasan pada suhu tinggi yaitu 160 – 200 °C, air, dan katalis. Uap air yang dihasilkan selama proses penggorengan menyebabkan terjadinya hidrolisis terhadap trigliserida dan menghasilkan FFA, digliserida, monogliserida, dan gliserol. Semakin lama proses ini berlangsung maka semakin tinggi kadar FFA yang terbentuk. Kadar FFA yang terkandung dalam minyak nabati dapat menjadi penentu kualitas minyak.

Kadar FFA dalam minyak jelantah mengandung asam lemak jenuh yang berantai panjang. Kadar FFA dalam minyak biasanya hanya dibawah 1%. Sedangkan minyak jelantah mengandung asam lemak bebas (FFA) yang tingginya antara 3% - 40%. Jika lemak dari kadar FFA lebih dari 1% maka akan terasa pada permukaan lidah dan berbau tengik. Banyaknya kadar FFA dalam minyak jelantah menunjukkan penurunan kualitas minyak. Pengujian FFA berfungsi untuk mengetahui kandungan asam lemak bebas yang terkandung di dalam minyak jelantah. Kadar FFA di dalam minyak menunjukkan tingkat kerusakan minyak goreng akibat pemecahan trigliserol dan oksidasi asam lemak. Minyak jelantah banyak mengandung FFA. Kadar FFA yang tinggi pada minyak jelantah dapat diturunkan dengan bantuan *bleaching earth* yang dicampurkan kedalam minyak jelantah dan diendapkan selama 24 jam sehingga kadar FFA pada minyak jelantah akan berkurang karena *bleaching earth* mengikat kotoran – kotoran dan material pengotor lain yang terdapat didalam minyak jelantah.

2.3 Minyak Jelantah

Minyak goreng merupakan ester gliserol yang terdiri dari berbagai jenis asam lemak esensial dan hanya larut dalam pelarut organik. Minyak goreng yang digunakan terus – menerus mengandung senyawa yang bersifat kasinogenik yang dihasilkan ketika minyak dioksidasi selama proses menggoreng makanan. Adapun sifat fisik dan kimia yang dimiliki oleh minyak

jelantah dapat dilihat pada tabel 2.2.

Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia dari Minyak Jelantah

Sifat Fisik Minyak Jelantah	Sifat Kimia Minyak Jelantah
Warna coklat kekuning – kuningan	Hidrolisa, minyak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol.
Berbau tengik	Proses oksidasi berlangsung bila terjadi kontak antara sejumlah oksigen dengan minyak.
Terdapat endapan	Proses hidrogenasi bertujuan untuk menumbuhkan ikatan rangkap dari rantai karbon asam lemak pada minyak.

Sumber : Geminastri, 2012

Minyak jelantah (*waste cooking oil*) merupakan suatu limbah cair berupa minyak yang dapat berasal dari berbagai macam minyak goreng seperti minyak kelapa, minyak sawit, minyak zaitun dan sebagainya. Pada minyak jelantah terdapat beberapa komposisi yang menjadi parameter diantaranya adalah kadar air sebesar 0,5%, asam lemak bebas (ALB) sebesar 4,71%, berbau sedikit tengik dan berwarna keruh kecoklatan. Penggunaan minyak jelantah sebagai bahan baku pembuatan *green diesel* dikarenakan karakteristik minyak jelantah memiliki kesamaan dengan kelapa sawit yaitu memiliki trigliserida dan asam lemak bebas, lalu limbah minyak jelantah juga banyak ditemukan di Indonesia serta harganya yang murah.

Minyak jelantah memiliki potensi yang sangat besar sebagai bahan baku untuk pengembangan energi terbarukan seperti *biodiesel* dan *green diesel* yang di proses melalui tahapan transesterifikasi dan hidrogenasi.

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

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

2.4 Hidrogen

Hidrogen berasal dari Bahasa Yunani yaitu, *hydro* = air dan *genes* = membentuk. Hidrogen atau kadang disebut zat air merupakan unsur 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 pada tahun 1776. Hidrogen memiliki symbol H dan nomor atom 1. Hidrogen sendiri tidak memiliki bau, tidak berwarna, tidak larut dalam air, dan bervalensi tunggal serta merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar dengan massa atom 1,00794 u menjadikan hidrogen sebagai unsur teringan di dunia.

Hidrogen menyimpan energi kimia sebesar 142 MJ/kg dibandingkan dengan cairan hidrokarbon yang hanya menyimpan energi kimia sebesar 47 MJ/kg. Hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasi serendah 4% H₂ di udara bebas. Hidrogen merupakan bahan bakar yang sangat efisien dan tidak menghasilkan emisi saat terbakar. Hidrogen akan meledak sendiri pada temperatur 500 °C. Sifat – sifat fisik gas hidrogen, yaitu :

Tabel 2.4 Sifat Fisik Hidrogen

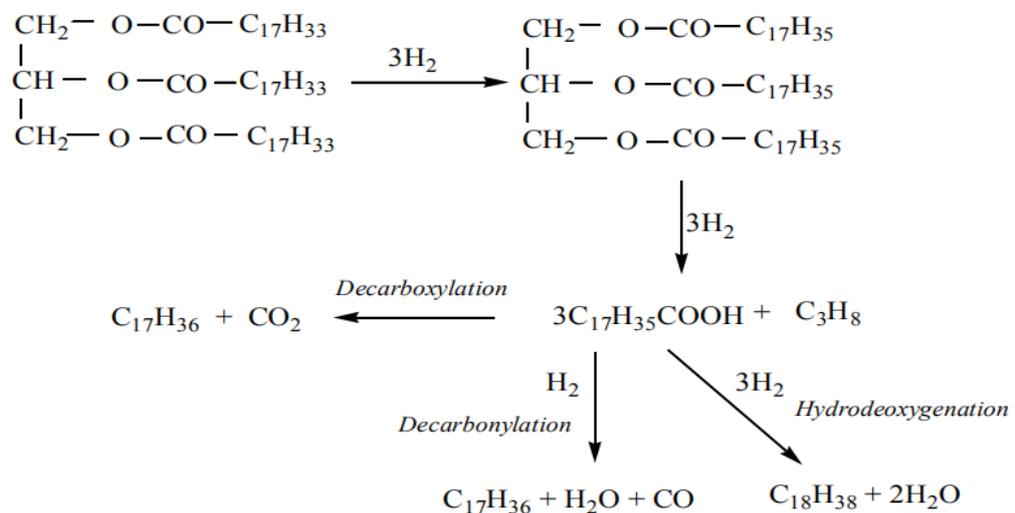
Parameter	Keterangan
Titik lebur	-259,14 °C
Titik didih	-252,87 °C
Warna	tidak berwarna
Bau	tidak berbau
Densitas	0,08988 g/cm ³ pada 293 K
Kapasitas panas	14,304 J/g °K

Sumber : Brown, dkk., 2004

2.5 Hydroprocessing

Hydroprocessing adalah suatu metode yang efektif untuk mengubah minyak nabati (trigliserida) menjadi *biofuel* dimana peran hidrogen sangat penting. Metode ini banyak diterapkan di kilang minyak bumi . *Hydroprocessing* digunakan untuk mengkonversi berbagai distilat minyak menjadi bahan bakar transportasi bersih dari 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*. *Hydrocracking* adalah proses perengkahan berkatalis dengan mereaksikan minyak nabati dengan sejumlah gas hidrogen pada keadaan suhu dan tekanan tertentu. *Hydrocracking* melibatkan hidrogenasi destruktif dan ditandai dengan konversi komponen berat molekul yang lebih berat untuk produk yang lebih ringan. Sedangkan proses *hydrotreating* merupakan reaksi senyawa organik dengan proses hidrodeoksigenasi. *hydrotreating* juga merupakan suatu proses untuk menstabilkan secara katalis produk minyak bumi dan menghilangkan unsur – unsur yang tidak diinginkan dari produk atau bahan baku dengan cara mereaksikan unsur – unsur tersebut dengan hydrogen. *Hydrotreating* melibatkan hidrogenasi non destruktif dan berfungsi dalam meningkatkan kualitas distilat tanpa perubahan yang signifikan dari rentang titik didih. (Sotelo – Boyás, R., dkk., 2012).



Gambar 2.1 Tahapan *Hydrotreating*

(Sotelo-Boyás, R., dkk., 2012)

Reaksi pertama adalah hidrogenasi molekul trigliserida di mana semua ikatan rangkap menjadi jenuh. Reaksi kedua melibatkan penghilangan atom oksigen yang dapat berupa hidredeoksigenasi, 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. Berikut merupakan beberapa hasil penelitian produksi *green diesel* dengan proses hidrogenasi.

Tabel 2.5 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
Carinata	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

2.6 Katalis Ni-Zn/Al₂O₃

Istilah katalis pertama kali diperkenalkan oleh *Jacob Berzelius* pada tahun 1835, yang merupakan suatu fenomena adanya sejumlah zat asing yang ditambahkan pada suatu campuran reaksi dan menyebabkan reaksi itu berjalan dengan cepat. Katalis adalah zat atau substansi yang berguna dalam mempercepat reaksi, tanpa ikut bereaksi serta menurunkan energi aktivasi. Energi aktivasi merupakan energi minimum yang berfungsi untuk menghasilkan suatu reaksi. Pendukung katalis harus memiliki struktur yang mampu mendispersikan inti aktif sehingga jumlah inti aktif pada permukaan.

Katalis dibedakan menjadi dua golongan yaitu katalis heterogen dan katalis homogen. Katalis heterogen adalah katalis yang berfase berbeda dengan

reaktannya, jika suatu reaktan yang digunakan berfasa cair atau gas maka katalis heterogennya berfasa padat. Sedangkan katalis homogen ada dalam fase yang sama atau larut dalam reaktan. Salah satu contoh katalis heterogen adalah pereaksi – pereaksi atau substrat akan terjerap sementara pada suatu permukaan katalis. 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:



Dalam proses pembuatan *green diesel*, pada proses *Hydroprocessing* membutuhkan bantuan katalis, salah satu katalis yang dapat digunakan adalah katalis Ni-Zn/Al₂O₃. Katalis ini berupa logam Ni-Zn yang memiliki sifat asam. Logam Zn memiliki kemampuan hidrogenasi yang tinggi bila dikombinasikan dengan logam (Setiono, I., dkk. 2019). Katalis Ni-Zn/Al₂O₃ menunjukkan kinerja analitik yang baik dibandingkan dengan katalis lainnya. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, katalis Ni-Zn yang didukung dengan γ – Al₂O₃ berpotensi untuk meningkatkan selektivitas dan persen yield pada produk *green diesel* bahan baku minyak jelantah.

2.7 Bleaching Earth

Bleaching Earth atau tanah pemucat merupakan sejenis tanah liat dengan komposisi utama yang terdiri dari SiO₂, Al₂O₃, air terikat serta ion Ca²⁺, magnesium oksida dan besi oksida. Daya pemucat *bleaching earth* disebabkan keberadaan ion Al³⁺ pada permukaan partikel penyerap sehingga mengadsorpsi zat warna dan tergantung perbandingan Al₂O₃ dan SiO₂ dalam *bleaching earth* (Qowim, 2012). Tujuan utama proses bleaching adalah menghilangkan warna dari minyak lalu untuk memisahkan pengotor – pengotor dari minyak berupa *gum*, residu sabun dan untuk mengurangi komponen *minor*

lainnya seperti aroma, senyawa impuritis dari minyak jelantah. Proses pemurnian minyak dengan menggunakan *bleaching earth* juga mempunyai kelemahan, yaitu terutama terhadap kualitas minyak, karena banyak sekali zat – zat yang justru diperlukan, seperti beta karoten dan vitamin – E yang ikut teradsorpsi oleh *bleaching earth*, serta membutuhkan suhu yang relatif tinggi dan suhu yang tinggi dapat menyebabkan minyak teroksidasi.

Bleaching earth dapat digunakan sebagai absorbent dalam proses adsorpsi minyak jelantah. Proses adsorpsi minyak jelantah dengan menggunakan adsorbent zeolit alam dan *bleaching earth* menghasilkan minyak goreng yang relatif jernih dan masih memenuhi standar kesehatan SNI . Penggunaan *bleaching earth* pada proses pemurnian minyak jelantah bertujuan untuk mengendapkan material pengotor serta untuk mendapatkan %FFA yang diinginkan agar kualitas produk *green diesel* yang diperoleh dari proses *hydroprocessing*