

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *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) 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 daripada biodiesel. (Vignesh et al., n.d.)

Tabel 2.1 Perbedaan Standar Antara Biodiesel dan *Green Diesel*

Parameter	<i>Biodiesel</i> <i>European Standard</i> EN14214/A2:2018	<i>Green Diesel</i> <i>European Standard</i> N15940:2016/A1:2018
Angka Setana (CN)	min 51	min 70
Densitas pada 15°C (Kg/m ³)	860 - 890	765 - 800
Kadar Sulfur (mg/kg)	max 10	max 5
Kadar H ₂ 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 ² /s)	1,5	2 – 4.5
Angka Asam (mg KOH/g)	0.5	0.1

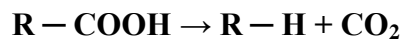
Sumber : (Douvartzides et al., 2019)

Green diesel atau diesel terbarukan dihasilkan melalui reaksi katalitik yang melibatkan *hidroprosesing* dan/ *dekarboksilasi* / *dekarbonilasi* trigliserida dari berbagai bahan baku pertanian . Bahan baku turunan biomassa mengandung senyawa beroksigen yang menurunkan stabilitas kimia dan kandungan energi bahan bakar. Oleh karena itu, oksigen harus dikeluarkan dari bahan baku untuk mencapai bahan bakar cair dengan stabilitas termal tinggi dan sifat pembakaran

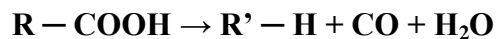
yang mirip dengan bahan bakar minyak bumi. Proses dimana oksigen dikeluarkan dari bahan baku disebut deoksigenasi yang meliputi *hidrodeoksigenasi, dekarboksilasi dan dekarbonilasi*. (Elvan Sari,2013)

Menurut (Snare,M., dkk,2009) percobaan hidrogenasi minyak nabati menghasilkan alkana, rantai gliserol dari trigleserida dihidrogenasi menghasilkan propana dan tidak terbentuk gliserol, minyak setara minyak diesel yang dihasilkan bukan berupa oksigenat seperti hasil transesterifikasi, tapi berwarna jernih dan memiliki angka cetane yang tinggi, antara 85 sampai 99 dengan fase cair yang mana :

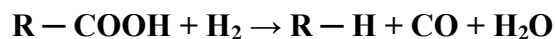
1. Dekaboksilasi



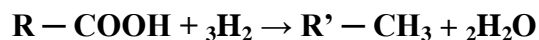
2. Dekarbonilasi



3. Hidrodekarbonilasi



4. Hidrogenasi



Karakter sifat fisik pada produk *green diesel* memiliki karakter seperti produk bahan bakar mesin diesel yang disajikan pada Tabel 2.2 (Kussuryani dan Siregar, 2010).

Tabel 2.2 Sifat fisik dan kimia bahan bakar mesin diesel

No.	Parameter	Nilai
1	Densitas (kg/m ³)	0,78-0,88
2	Viskositas kinematik (cSt)	1,9-4,1
3	Titik beku (°C)	Max 18
4	Titik nyala (°C)	Min 52
5	Angka asam (mg KOH/g)	<0,6

Sumber : (Kussuryani dan Siregar, 2010)

Dibandingkan dengan proses untuk memproduksi ester metil asam lemak biodiesel), hydroprocessing minyak nabati untuk produksi diesel hijau memiliki keuntungan sebagai berikut (Rogelio Sotelo-Boyás, 2012):

1. Produk ini kompatibel dengan mesin yang ada.
2. Fleksibilitas dengan bahan baku, seperti kandungan asam lemak bebas yang ada di dalam minyak nabati tidak masalah.
3. Angka cetane yang lebih tinggi.
4. Densitas energi yang lebih tinggi.
5. Stabilitas oksidasi yang lebih tinggi.
6. Tidak meningkatkan emisi NOx.
7. Tidak membutuhkan air.
8. Tidak ada produk samping yang memerlukan perawatan tambahan (misalnya gliserol).

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)

1.2 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 et al., 2019). Pada akhir penggunaannya, minyak goreng akan menghasilkan limbah yang disebut minyak jelantah. 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.. Minyak goreng yang digunakan terus menerus akan terdapat racun yang dihasilkan ketika minyak dioksidasi saat menggoreng makanan yang bersiat karsinogenik. (Nur Imamelisa A. 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. Daur ulang minyak jelantah biasanya dilakukan dengan proses distilasi seperti pembuatan biodiesel atau dengan proses degumming yang diikuti dengan penyaringan pada bahanberpori seperti bentonite atau selulosa (Mannu et al., 2019).

Minyak jelantah memiliki peran yang penting dalam pengembangan *biofuel* sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel dan *green diesel* dengan melalui proses transesterifikasi atau hidrogenasi.

Tabel 2.3 Komposisi Kimia dan Fisik 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 et al., 2016)

2.3 Hidrogen

Hidrogen merupakan unsur kimia pada tabel periodik yang memiliki simbol H dan nomor atom 1. Hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-logam, bervalensi tunggal dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar, dengan massa atom 1,00794amu menjadikan hidrogen sebagai unsur teringan di dunia. Hidrogen memiliki nilai pembakaran atas (*high heating value*) paling besar dari semua bahan bakar kimia (Paggiaro, 2008). Hidrogen menyimpan energi kimia sebesar 142 MJ/kg dibandingkan dengan cairan hidrokarbon yang menyimpan energi kimia sebesar 47 MJ/kg. (Broom, 2016).

Tabel 2.4 Sifat Fisik Gas Hidrogen

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

Sumber: Brom, 2016

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). Peran penting hidrogen dalam proses *hydrocracking* adalah untuk mengurangi pembentukan tar dan mencegah penumpukan coke di katalis. Hal ini akan mempengaruhi kualitas produk yang dihasilkan pada penelitian nantinya. Selain digunakan untuk reaksi, *hydrogen* juga berfungsi untuk menjaga tingkat kecepatan pembentukan coke pada permukaan katalis. *Hydrogen* partial pressure yang rendah akan meningkatkan kecepatan deaktivasi katalis. *Hydrogen* partial pressure dikendalikan dengan cara menjaga tekanan reaktor dan purity *hydrogen* dalam recycle gas.

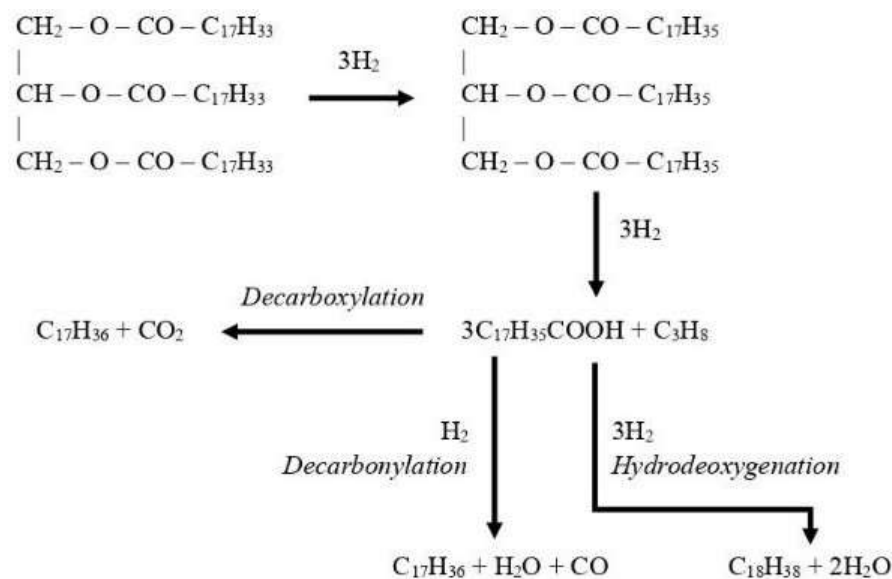
Selain itu, menurut (Elvan Sari, 2013) dalam penelitiannya menjelaskan bahwa keuntungan penggunaan hidrogen dalam reaksi hidrogenasi tidak hanya untuk menjenuhkan olefin tetapi juga untuk menghilangkan oksigen yang nantinya akan membentuk air. Sedangkan untuk reaksi dekarboksilasi hidrogen berfungsi untuk menjenuhkan olefin yang terbentuk.

2.4 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 (Zhao et al., 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 et al., 2012).

Hydroprocessing atau hidrogenasi mempunyai kondisi reaksi dengan temperature 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 H₂O dan menghasilkan n-alkana dengan nomor karbon yang sama dengan asam lemak yang sesuai dan reaksi endotermik untuk menghilangkan oksigen dalam bentuk CO atau CO₂ (Srifa et al., 2015).



Gambar 2.1 Tahapan Hydrotreating

Konsumsi hidrogen untuk deoksigenasi trigliserida atau asam lemak bebas atau ester berada pada urutan *Hydrodeoxygenation* (HDO) > *Decarbonylation* (DCO) > *Decarboxylation* (DCO₂). Dengan demikian, DCO dan DCO₂ lebih ekonomis secara teoritis daripada HDO (Srifa et al., 2015). Namun, hidrogen yang merupakan bahan baku dari proses *hydroprocessing* ini memiliki sifat yang 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).

2.5 Katalis

Istilah katalis pertama kali diperkenalkan oleh *Jacob Berzelius* pada tahun 1835. Istilah ini digunakan untuk menerangkan suatu fenomena yang diperolehnya yaitu adanya sejumlah zat asing yang ditambahkan pada suatu campuran reaksi yang dapat membuat reaksi tersebut berjalan dengan cepat. Penambahan katalis pada suatu reaksi kimia bertujuan untuk mempercepat reaksi. Di dalam industri, pemakaian katalis sangat penting karena akan meningkatkan produk dan mengurangi biaya produksi (Fogler, 1994).

Pada umumnya pemakaian katalis adalah untuk mempercepat laju suatu reaksi ke kanan atau ke kiri sehingga keadaan setimbang akan lebih cepat tercapai, sehingga dikenal sebagai katalis positif. Penambahan katalis juga dapat menghambat reaksi, katalis tersebut disebut katalis *negative* atau *inhibitor*. Dalam suatu reaksi ada kalanya salah satu hasil reaksi memiliki sifat katalis, sehingga katalis tersebut tidak perlu ditambahkan dari luar. Hasil reaksi yang terbentuk dengan sendirinya akan mempercepat reaksi itu, zat ini disebut *autokatalis*. Ciri khas *autokatalis* yaitu reaksi mula-mula berjalan lambat dan lama-kelamaan reaksi akan berjalan cepat karena jumlah katalis yang bertambah.

Katalis hanya mempengaruhi laju pencapaian kesetimbangan, bukan posisi kesetimbangan, (misalnya: membalikkan reaksi). Katalis tidak mengganggu hasil suatu reaksi kesetimbangan dan konsentrasi atau massanya setelah reaksi selesai sama dengan konsentrasi atau massa reaksi sebelum reaksi dilangsungkan. Artinya, katalis bukan berfungsi mengubah zat yang tidak bereaksi menjadi bereaksi, melainkan mengubah zat yang bereaksi lambat menjadi bereaksi cepat.

Proses *Hydroprocessing* membutuhkan bantuan katalis, salah satu katalis yang dapat digunakan adalah katalis Ni-Zn/Al₂O₃. Katalis ini berupa logam NiZn yang memiliki sifat asam. Logam Zn memiliki kemampuan hidrogenasi yang tinggi bila dikombinasikan dengan logam (Iman Setiono, dkk. 2019).

