BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Crude Palm Oil* (CPO)

Buah kelapa sawit menghasilkan dua jenis minyak. Minyak yang berasal dari daging buah (mesokrap) berwarna merah. Jenis minyak ini dikenal sebagai minyak kelapa sawit kasar atau *Crude Palm Oil* (CPO). Sedangkan minyak yang kedua adalah berasal dari inti kelapa sawit, tidak berwarna, dikenal sebagai minyak inti kelapa sawit atau *Palm Kernel Oil* (PKO).

Crude Palm Oil (CPO) atau minyak kelapa sawit adalah minyak nabati edibel yang didapatkan dari mesocarp buah pohon kelapa sawit, umumnya dari spesies *Elaeis guineensis* dan sedikit dari spesies *Elaeis oleifera* dan *Attalea maripa*. Minyak sawit secara alami berwarna merah karena kandungan beta-karoten yang tinggi. Minyak sawit berbeda dengan minyak inti kelapa sawit *(palm kernel oil*) yang dihasilkan dari inti buah yang sama. Minyak kelapa sawit juga berbeda dengan minyak kelapa yang dihasilkan dari inti buah kelapa (*Cocos nucifera*). Perbedaan ada pada warna (minyak inti sawit tidak memiliki karotenoid sehingga tidak berwarna merah), dan kadar lemak jenuhnya. Minyak sawit mengandung 41% lemak jenuh, minyak inti sawit 81%, dan minyak kelapa 86%. (Deby Olivia, dkk., 2019).

Minyak sawit kasar (*Crude Palm Oil*) merupakan minyak kelapa sawit mentah yang diperoleh dari hasil ekstraksi atau dari proses pengempaan daging buah kelapa sawit dan belum mengalami pemurnian. Minyak sawit biasanya digunakan untuk kebutuhan bahan pangan, industri kosmetik, industri kimia, dan industri pakan ternak. Kebutuhan minyak sawit sebesar 90% digunakan untuk bahan pangan seperti minyak goreng, margarin, *shortening*, pengganti lemak kakao dan untuk kebutuhan industri roti, cokelat, es krim, biskuit, dan makanan ringan. Kebutuhan 10% dari minyak sawit lainnya digunakan untuk industri oleokimia yang menghasilkan asam lemak, *fatty alcohol*, gliserol, dan metil ester serta surfaktan.

Komponen penyusun minyak sawit terdiri dari campuran trigliserida dan komponen lainnya yang merupakan komponen minor. Trigliserida terdapat dalam jumlah yang besar sedangkan komponen minor terdapat dalam jumlah yang relatif kecil namun keduanya memegang peranan dalam menentukan kualitas minyak sawit. Trigliserida merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Trigliserida dapat berfasa padat atau cair pada temperatur kamar tergantung pada komposisi asam lemak penyusunnya.

Tabel 2.1 Komponen Penyusun Minyak Sawit

Komponen	**Komposisi (%)**
Trigliserida	95
Asam Lemak Bebas	4,52
Air	0,31
Phosphatida	0,07
Karoten	0,02
Aldehid	0,07
Dirt	0,01

Sumber : PT.PP. LONDON SUMATRA INDONESIA Tbk.

Kandungan asam lemak pada trigliserida memiliki struktur karbon rantai panjang yang mirip dengan struktur hidrokarbon dalam minyak bumi dengan panjang rantai yang bervariasi. Hal ini menjadikan trigliserida memiliki sifat fisis dan kimiawi yang kurang lebih sama dengan hidrokarbon yang terdapat dalam minyak bumi. Perbedaan struktur hidrokarbon minyak nabati dengan minyak bumi adalah keberadaan gugus karbonil dalam struktur molekul trigliserida. Komposisi asam lemak minyak kelapa sawit (Tabel 2.2)

Tabel 2.2 Komposisi Asam Lemak Minyak Sawit

Asam lemak	Rumus kimia	Jumlah (%)
Asam Miristat	$C_{13}H_{27}COOH$	1,1-2,5
Asam palmitat	$C_{15}H_{31}COOH$	40-46
Asam stearat	$C_{17}H_{35}COOH$	3,6-4,7
Asam oleat	$C_{17}H_{33}COOH$	39-45
Asam linoleat	$C_{17}H_{31}COOH$	7-11

Sumber : Ketaren (2005)

Faktor-faktor yang mempengaruhi mutu minyak kelapa sawit adalah air dan kotoran, asam lemak bebas, bilangan peroksida, dan daya pemucatan. Faktor- faktor lain adalah titik cair, kandungan gliserida padat, *refining loss*, *plasticity*, *spreadability*, dan sifat transparan. Semua faktor ini perlu dianalisis untuk mengetahui mutu minyak inti kelapa sawit (Ketaren, 2005).

Tabel 2.3 Standar Kualitas Minyak Sawit Kasar Menurut SNI 01-2901-2006

No.	Karakterisasi	Nilai
1	Asam lemak bebas (sebagai Palmitat)	Maks 5,0 %
2	Kadar Air	Maks 2,0 %
3	Kadar Kotoran	Maks 0,02 %
4	Warna	Jingga kemerahan
5	Kadar Karoten	500-700 ppm
6	Kadar tokoferol	700-1000 ppm

Sumber: SNI 01-2901-2006

Warna minyak ditentukan oleh adanya pigmen yang masih tersisa setelah proses pemucatan. Bau dan *flavor* dalam minyak terdapat secara alami, juga terjadi akibat adanya asam-asam lemak berantai pendek akibat kerusakan minyak. Ketengikan terjadi karena asam lemak pada suhu ruang dirombak akibat hidrolisis atau oksidasi menjadi hidrokarbon, alkanal, atau keton. Untuk mencegah terjadinya proses ketengikan pada minyak, CPO yang dihasilkan disimpan didalam *storage tank*, dimana suhu di *storage tank* dijaga pada suhu 50-55°C dan kadar air CPO harus rendah, karena adanya sejumlah air didalam minyak dapat menyebabkan terjadinya reaksi hidrolisis yang dapat mengakibatkan ketengikan.

Gambar 2.1 *Crude Palm Oil* (CPO)

2.2 Katalis

a. Pengertian Katalis

Katalis merupakan suatu materi atau bahan/zat yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia untuk mencapai kesetimbangan dimana katalis terlibat di dalam reaksi secara tidak premanen (Trisunaryanti, 2018). 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.
Hal penting yang menyebabkan katalis dapat mempercepat laju reaksi, yaitu:

1. Katalis mempercepat laju reaksi ke arah produk maupun ke arah pereaksi, sehingga dapat menghasilkan rendemen produk lebih cepat.
2. Katalis dapat menurunkan energi pengaktifan dengan cara menyediakan mekanisme reaksi yang berbeda yang memiliki jalur energi pengaktifan lebih rendah.

b. Komposisi Katalis

Katalis terbentuk dari komponen-komponen yang dapat menunjang sifat-sifat katalis yaitu aktivitas, selektivitas, dan stabilitas. Untuk memenuhi sifat tersebut dibutuhkan komponen utama yaitu (Fogler, 1994):

1. Fase aktif berfungsi mempercepat dan mengarahkan reaksi, reaktan yang akan bereaksi harus dapat kontak dengan zat ini. Pemilihan komponen aktif merupakan usaha pertama dalam perencanaan katalis. Pertimbangan utama dalam pengklasifikasian katalis adalah konduktivitasnya tergantung dari konfigurasi elektronik atomnya.
2. Penunjang (*support*) fungsinya agar aktivitas katalis berbanding lurus dengan bagian aktifnya, untuk itu digunakan penunjang yang mempunyai luas permukaan yang besar. Sebagai penunjang zat padat yang berpori dengan luas permukaan dapat mencapai beberapa ratus meter persegi per gram katalis.
3. *Promotor* (aditif) ditambahkan pada katalis untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas, dan stabilitas. Biasanya ditambahkan dalam jumlah kecil 3% pada saat pembuatan katalis. Selain itu sering kali *promotor* bertujuan untuk menghalangi aktivitas yang tidak diinginkan, seperti pembentukan kokas.

c. Sifat-Sifat Fisis Katalis

Sifat-sifat fisis katalis meliputi 3 hal yaitu (Smith, 1981):

1) Selektivitas

Selektivitas adalah kemampuan katalis untuk memberikan produk reaksi yang diinginkan (dalam jumlah tinggi) dar sekian banyak produk yang mungkin dihasilkan. Produk yang diinginkan sering disebut sebagai *yield*, sedangkan banyaknya bahan baku yang berhasil diubah menjadi produk disebut sebagai konversi.

2) Aktivitas

Aktivitas katalis adalah kemampuan katalis untuk mempercepat konversi umpan menjadi produk per satuan berat atau volume katalis pada kondisi tertentu. Aktivitas katalis per satuan volume menjadi hal yang penting secara ekonomis karena berpengaruh terhadap ukuran dan harga reaktor. Penurunan aktivitas katalis akan menyebabkan penurunan konversi reaksi pada waktu tinggal yang tetap.

3) Stabilitas

Stabilitas adalah kemampuan sebuah katalis untuk menjaga aktivitas, produktivitas, dan selektivitasnya dalam jangka waktu tertentu. Selain itu,

katalis harus memiliki luas permukaan yang besar. Karena luas permukaan sangat berpengaruh terhadap jumlah zat yang diserap dan aktivitas dari katalis. Jika katalis tidak digunakan atau disiapkan dengan menambahkan *support* dengan cara menaburkannya diatas katalis yang digunakan.

d. Jenis-jenis Katalis

Berdasarkan fasa katalis, reaktan dan produk reaksinya, katalis dapat dikelompokkan sebagai berikut (*Fogler,*1994):

1) Katalis Homogen

Katalis homogen yaitu katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktan dan produk reaksinya. Misalnya semuanya dalam bentuk gas atau cairan. Katalis homogen ini mempunyai aktivitas lebih tinggi dibandingkan dengan katalis heterogen karena setiap molekul katalis aktif sebagai katalis. Keunggulan dari katalis *homogeny* adalah aktivitas dan selektivitasnya tinggi, tidak mudah teracuni oleh adanya sedikit kotoran, mudah dioperasikan, mudah dimodifikasi dan mudah untuk dipelajari.

2) Katalis Heterogen

Katalis heterogen yaitu katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktan dan produknya. Biasanya berbentuk padat, tidak semua permukaan padatan dan tidak semua pusat aktif memiliki keaktifan yang sama. Bahkan pada kondisi yang buruk, bagian yang satu dapat meracuni bagian yang lainnya. Proses katalisis heterogen memiliki beberapa kelebihan, diantaranya memungkinkan pemisahan umpan (reaktan) dan produk dari katalis, pemahaman dan kontrol terhadap teknologi proses menjadi lebih mudah, katalis dapat diregenerasi maupun digunakan kembali, dan dapat dilakukan kontrol terhadap limbah dan komponen beracun (Widi, 2018).

2.2.1 Katalis Zeolit Alam

Zeolit alam adalah mineral dengan struktur kristal alumina silikat yang berbentuk rangka (framework) tiga dimensi, mempunyai rongga dan saluran, serta mengandung ion Na, K, Mg, Ca dan Fe serta molekul air. Dengan adanya rongga ini, zeolit dapat digunakan sebagai katalis (Meri Yulvianti, dkk., 2016). Katalis merupakan suatu materi atau bahan/zat yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia

untuk mencapai kesetimbangan dimana katalis terlibat di dalam reaksi secara tidak premanen (Trisunaryanti, 2018). Zeolit alam merupakan suatu mineral kristal yang terbentuk karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batuan-batuan yang mengalami berbagai macam perubahan di alam (Lestari, 2010).

Potensi zeolit alam di Indonesia sangat besar karena sebagian besar wilayah Indonesia terdiri dari gunung berapi yang merupakan sumber mineral zeolit. Zeolit alam merupakan material mikropori, sehingga memiliki luas permukaan yang cukup besar yang dapat dimanfaatkan dalam pemurnian minyak dan industri petrokimia, adsorben, pemisahan gas, agrikultur dan holtikutur, serta katalis. Zeolit alam dapat digunakan sebagai *metal support catalyst* yaitu katalis pengemban logam. Pengembanan logam-logam tersebut pada zeolit akan mendistribusikannya secara merata pada permukaan pengemban, sehingga menambah luas permukaan spesifik sistem katalis secara keseluruhan.

Zeolit alam mempunyai beberapa sifat di antaranya dehidrasi, adsorbsi, penukar ion, katalisator dan separator. Proses dehidrasi mempunyai fungsi utama melepas molekul air dari kerangka zeolit sehingga mempertinggi keaktifan zeolit dengan proses pemanasan. Dehidrasi menyebabkan zeolit mempunyai struktur pori yang sangat terbuka, dan mempunyai luas permukaan internal yang luas sehingga mampu mengadsorpsi sejumlah besar substansi selain air dan mampu memisahkan molekul zat berdasarkan ukuran molekul dan kepolarannya. Zeolit alam mempunyai struktur rangka, mengandung ruang kosong yang ditempati oleh kation dan molekul air yang bebas sehingga memungkinkan pertukaran ion (Meri Yulvianti, dkk., 2016). Karakteristik pori yang khas dan seragam untuk setiap jenis zeolit menjadikan zeolit lebih unggul dibandingkan material katalis padat yang lain. Berdasarkan klasifikasi IUPAC, jenis pori material zeolit terbagi menjadi 3 yakni Mikropori : 2 nm (20Å) $\geq$ dp , Mesopori : 2 nm $<$ dp $\leq$ 50 nm, dan makropori dp $>$ 50 nm (500Å atau 0,05μm) (Novia A Soleha, 2017).

Pada umumnya zeolit alam masih mengandung pengotor-pengotor organik dan anorganik yang menutupi porinya, sehingga untuk meningkatkan kualitas zeolit alam sebagai katalis harus dilakukan aktivasi terlebih dahulu. Cara yang digunakan untuk menaikkan kualitas zeolit biasanya dilakukan melalui proses

pengolahan dan aktivasi, baik dengan cara pemanasan, penambahan asam atau basa, maupun pelapisan dengan senyawa kimia tertentu. Aktivasi secara fisis berupa pemanasan zeolit dengan tujuan untuk menguapkan air yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga luas permukaan pori-pori bertambah. Aktivasi dengan pemanasan ini sering juga dikenal dengan kalsinasi. Aktivasi secara kimiawi dilakukan dengan asam atau basa, dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan (Wulan Safrihatini A, 2017). Dalam penelitian ini, katalis diaktivasi dengan cara kimia yakni dengan melakukan penambahan asam dan basa berupa HCl dan NaOH.

Penggunaan Zeolit alam sebagai katalis digunakan untuk proses perekahan. Semakin besar luas permukaan katalis maka peluang terjadinya reaksi perengkahan semakin besar. Selain itu, dengan ukuran jari-jari pori yang besar memberi kesempatan lebih bagi molekul umpan untuk dapat masuk sampai ke dalam pori dan mempercepat proses katalisasi. Menurut penelitian Brian (2013) katalis zeolit alam memiliki luas permukaan spesifik sebesar 107 m^2/gr, volume pori 0,1365 cc/gr dan rerata jejari pori sebesar 25,5 (Å). Kemudian, dalam penelitian Riandy putra, dkk., katalis padat seperti zeolit alam baik digunakan untuk menggantikan katalis heterogen karena mempunyai dua jenis sisi asam pada waktu yang sama. Sisi asam tersebut adalah asam bronsted dan asam lewis yang berguna dalam proses katalitik. Sisi asam bronsted ini akan mengikat hidrogen untuk berikatan pada minyak nabati yang dihidrodeoksigenasi dengan mudah. Zeolit sebagai katalis hanya mempengaruhi laju reaksi tanpa mempengaruhi kesetimbangan reaksi karena mampu menaikkan perbedaan lintasan molekular dari reaksi.

2.3 Gas Hidrogen

Hidrogen merupakan unsur berbentuk gas yang 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 di tahun 1776. Dinamakan hidrogen oleh Lavoisier yang berasal dari bahasa Yunani, *hydro* = air dan *genes* = pembentukan. Pada suhu dan tekanan standar, hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-

logam, bervalensi tunggal, dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar. Hidrogen memiliki nilai pembakaran atas (*high heating value*) paling besar dari semua bahan bakar kimia. Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi, dan biasanya dihasilkan secara industri dari berbagai senyawa hidrokarbon seperti metana. Pada konsentrasi rendah sekitar 4% dan suhu ruang, hidrogen dapat terbakar secara spontan bila bereaksi dengan klorin dan fluorin.

Hidrogen juga dapat dihasilkan dari air melalui proses elektrolisis. Hidrogen atau H_2 mempunyai kandungan energi per satuan berat tertinggi, dibandingkan dengan bahan bakar manapun. Gas hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasiserendah 4% H_2 di udara bebas.

Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen (H_2)

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Jarak Ikatan	0,7416 angstrom
Energi Disasosiasi (25^{o}C)	104,19 kcal/mol
Densitas (Fase Padat)	0,08671 gr/cm^3
Titik Leleh	-259,20^{o}C
Densitas (Fase Cair)	0,07099 gr/cm^3 (-252,78^{o}C)
Titik Didih	-252,77^{o}C
Panas Penguapan	216 cal/mol
Temperatur Kritis	-240^{o}C
Tekanan Kritis	13,0 atm
Densitas Kritis	0,0310 gr/cm^3
Panas Pembakaran	-57,796 (kcal/mol)

Sumber: Jolly (2019)

Dalam banyak hal, hidrogen merupakan bahan bakar yang sempurna. Berjumlah melimpah, sangat efisien, dan tidak menghasilkan emisi saat terbakar, tidak beracun, dapat diproduksi dari sumber daya terbarukan, dan bukan merupakan gas rumah kaca. Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi sehingga untuk mendapatkan gas hidrogen maka harus secara khusus dibuat. Gas Hidrogen biasanya dihasilkan dalam skala industri dari berbagai senyawa hidrokarbon. 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).

2.4 Proses Tahapan *Hydroprocessing*

Hydroprocessing adalah hal penting dari proses katalitik dalam skema *refinery* yang terdiri dari serangkaian reaksi di mana hidrogen dilewatkan melalui katalis. *Hydroprocessing* digunakan untuk mengkonversi berbagai distilat minyak menjadi bahan bakar transportasi bersih dan minyak pemanas. *Hydroprocessing* terdiri dari proses *hydrotreating* dan *hydrocracking* dimana kedua proses tersebut membutuhkan hidrogen untuk mengkonversi asam lemak secara langsung menjadi hidrokarbon dan air (Widiyadi *et.al*, 2018).

1. *Hydrocracking*

Hydrocracking adalah proses kimia yang digunakan pada kilang petroleum untuk mengkonversi hidrokarbon dalam dengan titik didih yang tinggi (minyak mentah petroleum) menjadi hidrokarbon dengan titik didih yang rendah seperti gasolin, kerosin, dan minyak diesel yang dioperasikan pada temperarur dan tekanan yang tinggi (Widiyadi *et.al*, 2018).

2. *Hydrotreating*

Hydrotreating bertujuan untuk menghilangkan kontaminan, seperti sulfur, nitrogen, oksigen, logam, aromatik, dan lain-lain, serta memperbaiki fraksi-fraksi minyak (Shah, 2016).

Variabel-variabel yang mempengaruhi hidrogenasi adalah suhu, tekanan, pengadukan, tingkat katalisasi, pemilihan katalis (Andhika, R., 2012), yang dijelaskan seperti di bawah ini:

1) Suhu

Seperti reaksi kimia lainnya, kenaikan suhu reaksi hidrogenasi akan mempercepat laju reaksi. Peningkatan suhu mengurangi kelarutan gas hidrogen dalam asam, sementara laju reaksi meningkat. Hal ini menyebabkan jumlah hidrogen yang diserap oleh katalis meningkat. Meningkatnya jumlah hidrogen yang diserap katalis akan meningkatkan selektivitas pembentukan isomer. Suhu optimum hidrogenasi bervariasi terhadap produk yang

diinginkan, tetapi untuk lemak dan minyak suhu maksimumnya berkisar antara 230-360^{o}C.

2) Tekanan

Kebanyakan lemak dan minyak terbentuk pada tekanan hidrogenasi dengan range 0,8-4 atm. Pada tekanan yang rendah, gas hidrogen yang terlarut dalam minyak tidak menutupi permukaan katalis, hidrogen yang diserap katalis sedikit. Sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi, gas hidrogen yang diserap lebih banyak sehingga laju reaksi meningkat. Tekanan gas hidrogen yang tinggi bertujuan untuk meningkatkan kelarutan gas H_2 dalam minyak nabati, serta mencegah pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis.

3) Pengadukan

Fungsi utama dari pengadukan adalah untuk mensuplai hidrogen terlarut ke permukaan katalis. Pendistribusian masa reaksi dilakukan dengan pengadukan supaya distribusi pemanasan dan pendinginan suhu dapat dikontrol sehingga suspensi katalis ke dalam lemak dan minyak menjadi seragam.

4) Tingkat Katalisasi

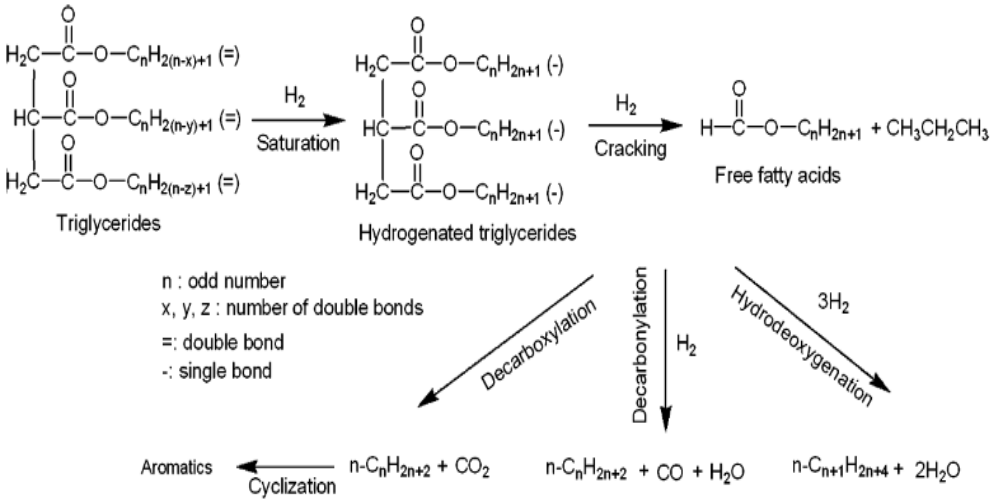
Laju hidrogenasi akan meningkat seiring meningkatnya konsentrasi katalis hingga titik tertentu, disebabkan kenaikan aktifitas permukaan katalis.

5) Pemilihan Katalis

Pemilihan katalis yang tepat membantu proses hidrogenasi dan berpengaruh kuat pada laju reaksi, selektivitas, dan geometrik isomer lemak dan minyak. Katalis terdiri dari katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen biasanya berupa cairan dan digunakan untuk enzim. Sedangkan katalis heterogen berbentuk logam bubuk yang diabsorpsikan pada suatu *inert* yang digunakan sebagai katalis hidrogenasi.

6) Racun Katalis

Racun katalis adalah zat yang dalam jumlah sedikit dapat menghambat kerja katalis. Akibatnya secara langsung adalah dapat mengurangi konsentrasi katalis, menurunkan selektivitas, laju reaksi, serta isomerisasi yang secara tidak langsung memberikan pengaruh signifikan terhadap produk.



Gambar 2.2 Proses Tahapan *Hydroprocessing*

Sumber: Veriansyah, dkk., 2011

Tahapan pertama adalah saturasi dimana ikatan rangkap dari trigliserida menjadi ikatan tunggal karena adanya hidrogen. Selanjutnya, trigliserida yang telah terhidrogenasi terdegradasi menjadi zat antara yaitu monogliserida, digliserida, dan asam lemak bebas yang kemudian terkonversi menjadi produk terdeoksigenasi melalui tiga jalur reaksi, diantaranya dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan hidrodeoksigenasi. Ketiga jalur ini menghasilkan produk utama berupa hidrokarbon (*green diesel*) dengan produk samping berupa CO_2 (dekarboksilasi), CO dan H_2O (dekarbonilasi), dan H_2O (hidrodeoksigenasi). Produk utama yang dihasilkan dari proses *hydroprocessing* adalah rantai lurus n-alkana (C_{15} sampai C_{18}) (Veriansyah, dkk., 2011). Tahapan ini memerlukan hidrogen untuk menghilangkan oksigen dari molekul trigliserida atau asam lemak melalui tiga jalur reaksi tersebut.

Reaksi pembuatan green diesel dengan hidrogenasi minyak nabati telah diteliti oleh banyak peneliti, antara lain 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 cetane yang tinggi antara 85 sampai 99 dengan reaksi fase cair.

Berdasarkan penelitan Orozco, dkk., produksi green diesel dari minyak jarak menggunakan tahapan *hydroprocessing* yang terdiri dari dua proses di dalam

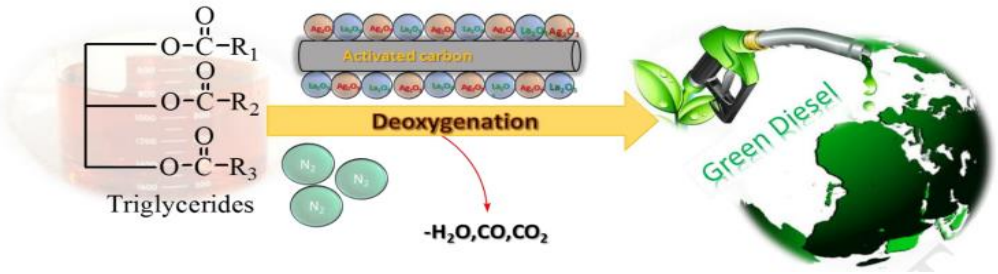
reaktor katalitik pada temperatur 270^{o}C dan 350^{o}C mampu menghasilkan produk dengan kemurnian dan yield sebesar 95% dan 98%. Sedangkan pada penelitian Riandy Putra dkk., produksi *green diesel* menggunakan metode *Hydrodeoxygenation* (*HDO*) dimana tahapan-tahapan yang terdapat pada HDO yaitu meliputi dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrogenasi dengan menggunakan *Natural Zeolite* (NZ) dengan hasil konversi sekitar 58,32%.

2.5 *Green Diesel*

Green diesel adalah senyawa alkana 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 (Salamah dan Satyawan, 2013).

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 *cetane* yang tinggi, dan angka *cetane* yang rendah untuk alkana rantai pendek dan bercabang (Patel dan Kumar, 2016). Dalam prosesnya, ikatan rangkap dan gugus oksigen yang ada dalam bahan baku dipecah dan dihilangkan dengan mengolah bahan baku dengan hidrogen di bawah suhu tinggi dengan adanya katalis dalam kilang.

Teknologi produk *green diesel* merupakan salah satu pilihan untuk memproduksi bahan bakar altematif 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 (Ameen *et.al*, 2018). Dengan proses *hydrotreating* menggunakan katalis mampu mengubah ikatan senyawa trigliserida dalam minyak nabati menjadi senyawa hidrokarbon rantai parafinik lurus yang menyerupai struktur senyawa hidrokarbon dalam minyak solar.



Gambar 2.3 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 (Kalnes *et.al*, 2009).

Green diesel memiliki kelebihan dibandingkan biodiesel (FAME). Kelebihan *green diesel* atau biodiesel G2 ini mampu mencapai bilangan *cetane* 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 CO_2 yang di produksi dari proses pembuatan green diesel lebih rendah daripada produksi pembuatan FAME (Holmgren *et.al*, 2007).

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 (Kalnes *et.al*, 2009). Karakter sifat fisik pada produk *green diesel* dan biodiesel (Tabel 2.5)

Tabel 2.5 Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan *Green Diesel*

Parameter	Biodiesel *European Standard* EN14214/A2:2018-A2	*Green Diesel European Standard* EN15940:2016/A1:2018
Carbon (wt%)	-	-
Hydrogen (wt%)	-	-
Oxygen (wt%)	-	-
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

Sumber : Savvas L. Douvartzides, dkk. 2019

2.5.1 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 :

$$\text{Berat Jenis} = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} = \frac{m}{V}$$ (Sumber: Qurratul,uyun. 2017)

Satuan dari berat jenis adalah kg/dm^3, gr/cm^3 atau gr/ml. Berat jenis mempunyai harga konstan pada suatu temperatur tertentu dan tidak tergantung pada bahan cuplikan atau sampel.

Berat jenis suatu zat cair dapat dihitung dengan mengukur secara langsung mengukur berat zat cair dalam piknometer (menimbang) dan volume zat ditentukan berdasarkan volume piknometer

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

Dimana :

Berat zat cair dalam piknometer = (berat piknometer + berat zat cair) – piknometer kosong)

Volume zat cair dalam piknometer = volume piknometer

Volume piknometer ditentukan secara langsung dengan menggunakan zat cair yang lain yang diketahui berat jenisnya.

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. Titik nyala ini diperlukan sehubungan dengan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran. Titik nyala tidak mempunyai pengaruh yang besar dalam persyaratan pemakaian bahan bakar minyak untuk mesin diesel atau ketel uap.

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.Viskositas merupakan sifat yang sangat penting dalam penyimpanan dan penggunaan bahan bakar minyak. Viskositas mempengaruhi derajat pemanasan awal yang diperlukan untuk handling, penyimpanan dan atomisasi yang memuaskan. Jika minyak terlalu kental,maka akan menyulitkan dalam pemompaan, sulit untuk menyalakan burner, dan sulit dialirkan. Atomisasi yang jelek akam mengakibatkan terjadinya pembentukan endapan karbon pada ujung burner atau pada

dinding-dinding. Oleh karena itu pemanasan awal penting untuk atomisasi yang tepat.

Rumus perhitungan Viskositas yaitu:

a. Viskositas Dinamik

$(\mu) = K\ (\rho_1 - \rho_2)\ t$ (Sumber: Panduan Viskositas Lab.KAI Polsri)

Dimana :

μ = Viskositas dinamik (mPa.s)

K = Konstanta Bola (mPa.s.cm^3/gr.s)

ρ_1 = densitas bola (gr/cm^3)

ρ_2 = densitas sampel (gr/cm^3)

t = Waktu rata-rata (s)

b. Viskositas Kinematik

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

Dimana :

v = Viskositas Kinematik (cSt)

μ = Viskositas Dinamik (mPa.s)

ρ_{BBC} = Densitas Bahan Bakar Cair (gr/cm^3)

d) Kadar Air

Kadar air minyak tungku/furnace pada saat pemasokan umumnya sangat rendah sebab produk disuling dalam kondisi panas. Batas maksimum 200 ppm ditentukan sebagai standar. Air dapat berada dalam bentuk bebas atau emulsi dan dapat menyebabkan kerusakan dibagian dalam permukaan tungku selama pembakaran terutama jika mengandung garam terlarut. Air juga dapat menyebabkan percikan nyala api di ujung *burner*, yang dapat mematikan nyala api, menurunkan suhu nyala api atau memperlama penyalaan.

e) 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 kalor atas untuk bahan bakar cair ditentukan dengan pembakaran dengan oksigen bertekanan pada bomb calorimeter. Peralatan ini terdiri dari *container stainless steel* yang dikelilingi bak air yang besar. Bak air tersebut bertujuan meyakinkan bahwa temperatur akhir produk akan berada sedikit diatas temperatur awal reaktan, yaitu 25^0C. 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.

f) *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 kuatitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Gas kromatografi merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Gas kromatografi biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase gas.

Spektroskopi massa adalah suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion yang muatannya diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetic seragam. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya.