

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

Berikut ini merupakan tinjauan pustaka yang digunakan dalam penelitian ini:

2.1. CPO (*Crude Palm Oil*)

Crude palm oil atau minyak kelapa sawit mentah adalah minyak nabati yang diperoleh dari hasil ekstraksi bagian *mesocarp* atau daging buah kelapa sawit dan belum mengalami proses pemurnian. Menurut Badan Pusat Statistik Indonesia, pada Tahun 2018 Indonesia dapat memproduksi CPO sebanyak 36,59 juta ton. Jumlah tersebut meningkat sebesar 24,96% jika dibandingkan dengan produksi CPO di Indonesia pada Tahun 2014 yang berjumlah 29,98 juta ton. Dari total produksi CPO pada Tahun 2018, sebanyak 6,55 juta ton di ekspor keluar negeri dan sisanya digunakan untuk memenuhi kebutuhan dalam negeri. CPO lebih banyak digunakan sebagai bahan baku dalam industri pangan seperti minyak goreng dan margarin. Selain digunakan pada industri pangan, CPO juga digunakan pada industri kosmetik, industri kimia dan digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel.

Minyak kelapa sawit mentah terdiri dari komponen major yakni >90% trigliserida, 2-7% digliserida, <1% monogliserida, 3-4% asam lemak bebas dan 1% komponen minor yang terdiri dari *carotenoids*, vitamin E, *phospolipids*, *glycolipids*, *terpenic* dan *aliphatic hydrocarbons* (Kumar dkk, 2014). Komponen major yang terdapat di dalam minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi asam lemak bebas pada CPO*)

| Komponen | Persentase (%) |
|---------------|----------------|
| Caprylic acid | 0.3 |
| Caproic acid | 0.2 |
| Lauric acid | 1.2 |
| Myristic acid | 1.6 |
| Palmitic acid | 41.8 |
| Stearic acid | 3.5 |
| Oleic acid | 37.4 |
| Linoleic acid | 14.1 |

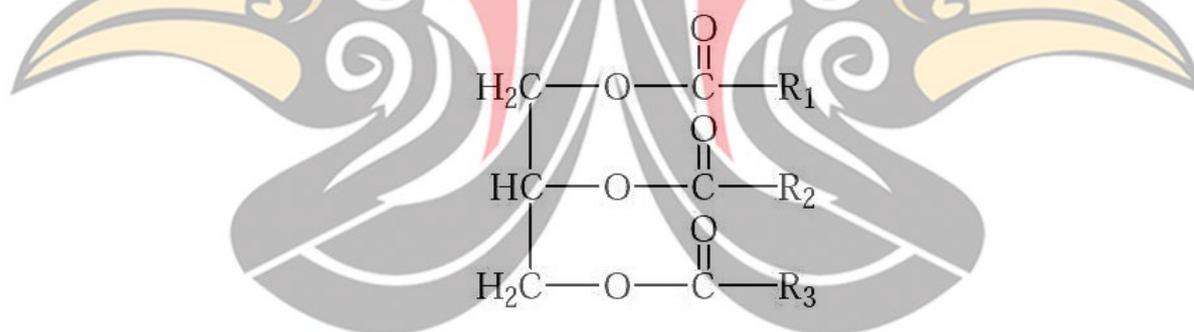
*)Kumar dkk, 2014

Tabel 2. 2 Komposisi trigliserida pada CPO*)

| Komponen | Persentase (%) |
|----------|----------------|
| MOL | 2,0 |
| MLP | 0,4 |
| OOL | 1,2 |
| POL | 6,7 |
| PLP | 7,8 |
| MPP | 1,3 |
| OOO | 2,3 |
| POO | 14,0 |
| POP | 25,5 |
| PPP | 20,8 |
| SOO | 2,0 |
| SOP | 4,7 |
| PPS | 4,8 |
| SOS | 0,8 |
| PSS | 0,6 |

*) Kumar dkk, 2014. M=*myristic*, O=*oleic*, L=*linoleic*, P=*palmitic*, S=*stearic*.

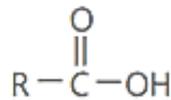
Adapun untuk struktur trigliserida dapat dilihat pada Gambar 2.1 berikut ini:



Gambar 2. 1 Struktur trigliserida

Pada Gambar 2.1, R₁, R₂, dan R₃ merupakan asam lemak yang dapat berupa asam palmitat, asam oleat, asam linoleat, asam miristat, asam stearat atau jenis asam lemak lainnya. R₁, R₂, dan R₃ dapat memiliki struktur asam lemak yang sama sehingga dapat membentuk berbagai macam jenis trigliserida seperti yang ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Sedangkan untuk asam lemak bebas terdiri dari gugus asam karboksilat dan rantai alifatik panjang. Struktur asam lemak bebas dapat dilihat pada Gambar 2.2 berikut ini:



Gambar 2. 2 Struktur asam lemak

2.2. IPO (*Industrial Palm Oil*)

IPO merupakan istilah bagi minyak kelapa sawit yang digunakan bukan untuk industri pangan melainkan dikhususkan untuk industri *biofuel*. Perbedaan antara IPO dan CPO adalah kadar FFA pada IPO yang lebih tinggi dari CPO. IPO dapat berasal dari minyak kelapa sawit yang mengalami peningkatan kadar FFA di dalamnya. Minyak yang didapat dari buah kelapa sawit pada umumnya memiliki standar kadar FFA 3-4%. (Kumar dkk, 2014). Kadar FFA pada minyak kelapa sawit dapat mengalami peningkatan hingga melebihi standar yang ada sehingga tidak layak untuk dikonsumsi oleh manusia. Menurut Constant dkk, 2017 hal ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor. Faktor yang pertama ialah proses produksi minyak kelapa sawit yang kurang efisien. Tandan buah yang telah dipanen harus segera diolah dan dilakukan proses ekstraksi. Jika tandan buah disimpan terlalu lama hingga beberapa hari maka akan terjadi peningkatan aktivitas lipase didalam *mesocarp*. Lipase tersebut akan bertindak sebagai katalis sehingga mempercepat reaksi hidrolisis trigliserida menjadi FFA.

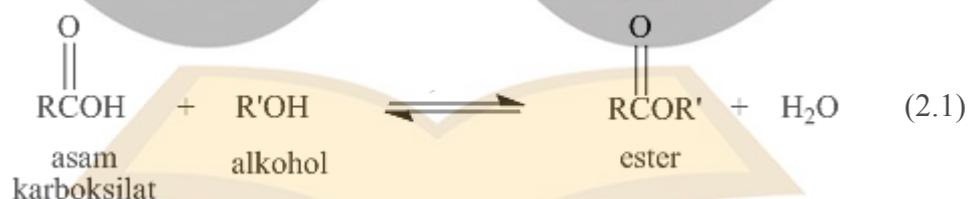
Faktor lainnya adalah aktivitas mikroorganisme pada minyak kelapa sawit. Mikroorganism seperti bakteri dan jamur dapat menghasilkan lipase selama proses metabolisme mereka. Lipase tersebut akan mengkatalis reaksi hidrolisis trigliserida sehingga memperbanyak kandungan FFA pada minyak kelapa sawit. Mikroorganisme ini ditemukan di dalam minyak kelapa sawit dikarenakan kondisi lingkungan proses dan peralatan yang kurang bersih dan dapat mencemari minyak kelapa sawit melalui media berupa air dan tanah. Buah yang dalam kondisi kurang baik juga dapat media masuknya mikroorganisme. Hal ini meningkatkan

kandungan FFA sebesar 8 hingga 10%. Faktor yang terakhir ialah faktor genotip dan daerah asal geografis dari kelapa sawit tersebut.

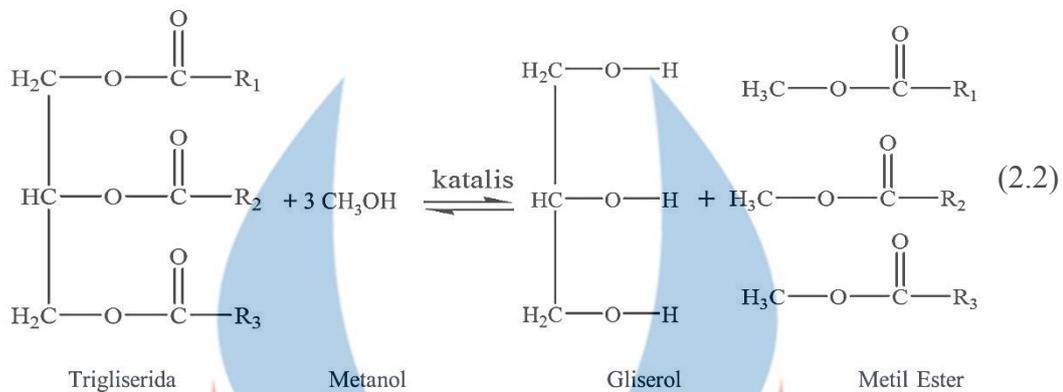
Minyak kelapa sawit dapat dinilai dari kadar FFA-nya. Kadar FFA yang rendah mengindikasikan metode panen dan pengolahan yang baik (Constant dkk, 2017). Oleh karena itu dapat disimpulkan semakin tinggi kadar FFA pada minyak kelapa sawit maka akan menurunkan harga dari minyak kelapa sawit tersebut. Menggunakan minyak kelapa sawit dengan kadar FFA yang tinggi seperti IPO dalam proses pembuatan biodiesel dapat menjadi salah satu solusi untuk menurunkan harga produksi.

2.3. FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*)

FAME adalah monoalkil ester dari asam lemak dan didapatkan dari bahan baku yang dapat diperbaharui seperti minyak nabati serta digunakan sebagai bahan bakar mesin (Barnwal, 2005). FAME biasa dicampur dengan solar untuk membentuk biodiesel yang merupakan bahan bakar alternatif untuk menggantikan bahan bakar fosil. Metil ester dapat dihasilkan dari CPO dan IPO menggunakan dua jenis reaksi yaitu reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Pada reaksi esterifikasi, asam lemak atau FFA akan direaksikan dengan metanol dan menggunakan katalis asam. Produk yang terbentuk dari reaksi ini adalah metil ester dan air. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Kemudian untuk reaksi transesterifikasi, trigliserida yang ada di dalam CPO dan IPO akan bereaksi dengan metanol dan reaksi berlangsung menggunakan katalis basa. Produk yang dihasilkan adalah metil ester dan produk samping berupa gliserol. Reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:



Reaksi transesterifikasi terdiri dari beberapa reaksi seri yang dapat dilihat pada reaksi berikut:



Pada step pertama, trigliserida akan diubah menjadi digliserida dan kemudian digliserida akan terkonversi menjadi monogliserida lalu setelah itu monogliserida akan diubah menjadi metil ester dan gliserol. Reaksi esterifikasi maupun reaksi transesterifikasi merupakan reaksi reversible, sehingga digunakan metanol dalam jumlah yang berlebih untuk menggeser kesetimbangan ke arah produk.

Reaksi esterifikasi maupun reaksi transesterifikasi berlangsung menggunakan katalis heterogen. Keuntungan dari penggunaan katalis heterogen jika dibandingkan dengan katalis homogen adalah sebagai berikut (Boon-anuwat, 2015) :

1. Proses pemisahan katalis yang lebih mudah.
2. Membutuhkan *excess* alkohol yang lebih sedikit. Distilasi reaktif yang menggunakan katalis homogen membutuhkan rasio alkohol:minyak yang lebih banyak sebesar 5:1, jika dibandingkan dengan katalis heterogen yang membutuhkan rasio sebesar 4:1

3. Membutuhkan energi yang lebih sedikit. Konsumsi energi pada distilasi reaktif dengan katalis homogen lebih besar yaitu 157,95 kWh/ton *biodiesel* sedangkan jika menggunakan katalis heterogen dibutuhkan energi sebesar 131,7 kWh/ton *biodiesel*.

Standar biodiesel menurut Standar Nasional Indonesia dapat dilihat pada Tabel 2.3 berikut ini:

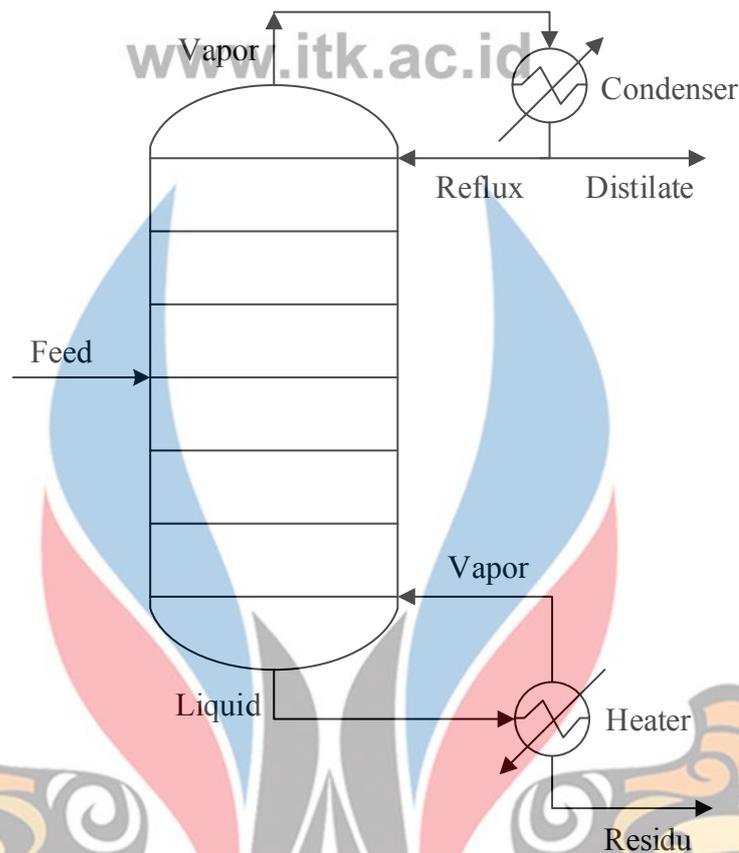
Tabel 2. 3 Baku mutu biodiesel*)

| No. | Parameter Uji | Satuan, min/maks | Persyaratan |
|-----|---------------------------------|--------------------------|-------------|
| 1. | Massa jenis pada 40 °C | kg/m ³ | 850-890 |
| 2. | Viskositas kinematik pada 40 °C | mm ² /s (cSt) | 2,3-6 |
| 3. | Titik nyala | min | 100 |
| 4. | Temperatur distilasi 90% | °C | 360 |
| 5. | Belerang | mg/kg, maks | 50 |
| 6. | Fosfor | mg/kg, maks | 4 |
| 7. | Gliserol bebas | %-massa, maks | 0,02 |
| 8. | Gliserol total | %-massa, maks | 0,24 |
| 9. | Kadar metil ester | %-massa, min | 96,5 |
| 10. | Monogliserida | %-massa, maks | 0,8 |

*) SNI 7182:2015

2.4. Distilasi

Distilasi digunakan untuk memisahkan komponen yang ada pada suatu larutan berdasarkan perbedaan titik didih masing-masing komponen. Pada kolom distilasi terdapat sejumlah *stage* di dalamnya dimana *liquid* yang dihasilkan dari sebuah *stage* akan mengalir ke *stage* di bawahnya dan *vapor* yang dihasilkan akan mengalir ke *stage* yang berada di atasnya. Maka pada setiap *stage*, *liquid* dan *vapor* akan berkontak dan meninggalkan *stage* secara berlawanan arah. Berikut ini merupakan skema dari proses kolom distilasi:



Gambar 2. 3 Skema kolom distilasi

Neraca massa secara keseluruhan dari kolom distilasi pada Gambar 2.3 menyatakan bahwa *feed* yang masuk F (mol/jam) harus sama dengan yang keluar sebagai *distilate* D (mol/jam) dan residu W (mol/jam).

$$F = D + W \quad (2.6)$$

Dari persamaan 2.6 didapatkan persamaan neraca massa komponen A sebagai berikut:

$$F \cdot x_f = D \cdot x_d + W \cdot x_w \quad (2.7)$$

Dimana x_f , x_d , x_w secara berturut-turut adalah konsentrasi komponen A di *feed*, *distilate*, dan residu (Geankoplis, 1993).

Pada Gambar 2.3, bagian kolom yang berada di atas *feed* disebut sebagai area *enriching* sedangkan bagian kolom yang berada di bawah *feed* disebut area *stripping*. *Liquid* yang berada pada bagian paling bawah *stripping* akan diuapkan menggunakan reboiler kemudian uap akan terus naik dari area *stripping* hingga ke area *enriching*. Uap kemudian akan di kondensasi menggunakan kondenser dan

setelah itu akan dibagi menjadi dua aliran yaitu aliran yang keluar sebagai produk atas atau *distilate* dan aliran yang kembali ke dalam kolom distilasi atau *reflux*.

Perbandingan antara aliran yang kembali ke kolom distilasi L dan aliran yang keluar sebagai *distilate* D disebut sebagai *reflux ratio* R.

$$R = L/D \quad (2.8)$$

Ketika aliran L berjumlah sangat besar di bandingkan dengan aliran D maka reflux ratio R akan memiliki nilai tak terhingga. Kondisi ini disebut sebagai total reflux dimana pada praktiknya dapat diartikan bahwa semua produk atas yang telah terkondensasi akan dikembalikan ke kolom distilasi. Pada kondisi ini pula jumlah *stage* yang dibutuhkan akan minimal dan akan menaikan kinerja reboiler karena jumlah *liquid* yang harus diuapkan kembali menjadi sangat besar. *Reflux ratio* juga dapat bernilai minimum sehingga akan dibutuhkan jumlah *stage* yang sangat besar untuk mencapai komposisi *distilate* yang diinginkan (Geankoplis, 1993).

Ketika suatu larutan bersifat ideal dan berada pada tekanan rendah hingga menengah, maka larutan tersebut mematuhi hukum Raoult dalam memprediksi *vapor liquid equilibrium*-nya. Hukum Raoult sendiri dapat dirumuskan sebagai berikut:

$$y_i P = x_i P_i^{sat} \quad (2.9)$$

dimana x_i adalah fraksi mol liquid senyawa i , y_i adalah fraksi mol uap senyawa i , dan P_i^{sat} adalah tekanan uap senyawa i murni. Ruas sebelah kiri dari Persamaan 2.9, $y_i P$ adalah tekanan partial dari senyawa i . Sedangkan untuk larutan yang kurang ideal dapat menggunakan Hukum Raoult yang telah dimodifikasi yang dijelaskan oleh persamaan berikut:

$$y_i P = x_i \gamma_i P_i^{sat} \quad (2.10)$$

dimana γ_i adalah koefisien aktivitas dari senyawa i (Smith dkk, 2001).

2.5. Distilasi Reaktif

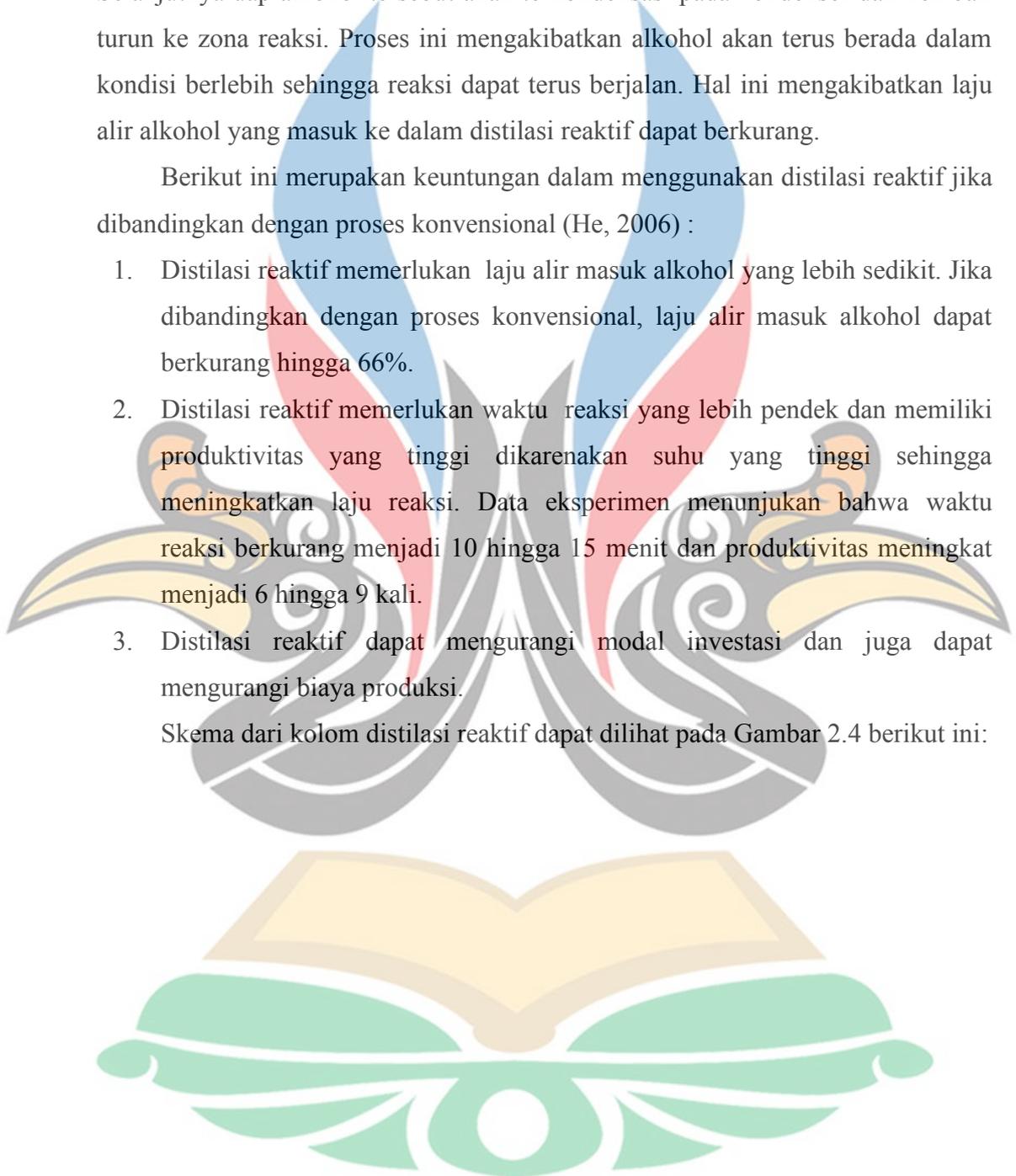
Distilasi reaktif adalah sebuah alat operasi yang mengintegrasikan antara reaksi kimia yang terjadi di reaktor dengan proses pemisahan yang terjadi di kolom distilasi pada satu alat operasi. Proses intensifikasi ini mengakibatkan berkurangnya biaya investasi karena berkurangnya jumlah alat yang digunakan

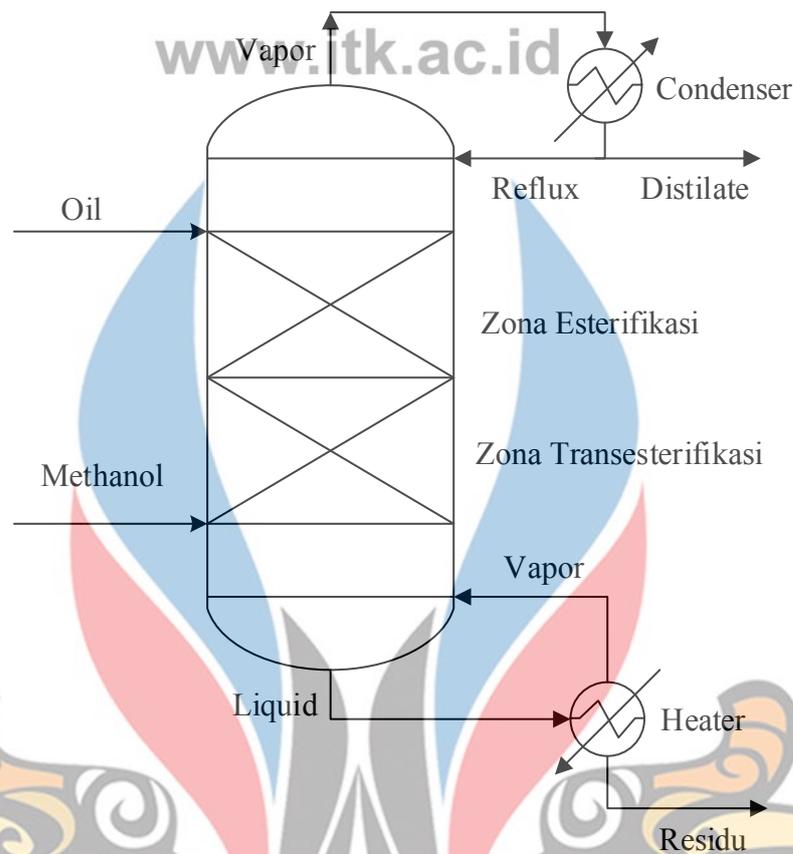
dan energi yang dibutuhkan. Pada distilasi reaktif, alkohol yang tidak bereaksi akan diuapkan menggunakan reboiler lalu akan mengalir ke bagian atas distilasi reaktif melawati zona reaksi dimana reaksi esterifikasi dan transesterifikasi terjadi. Selanjutnya uap alkohol tersebut akan terkondensasi pada kondenser dan kembali turun ke zona reaksi. Proses ini mengakibatkan alkohol akan terus berada dalam kondisi berlebih sehingga reaksi dapat terus berjalan. Hal ini mengakibatkan laju alir alkohol yang masuk ke dalam distilasi reaktif dapat berkurang.

Berikut ini merupakan keuntungan dalam menggunakan distilasi reaktif jika dibandingkan dengan proses konvensional (He, 2006) :

1. Distilasi reaktif memerlukan laju alir masuk alkohol yang lebih sedikit. Jika dibandingkan dengan proses konvensional, laju alir masuk alkohol dapat berkurang hingga 66%.
2. Distilasi reaktif memerlukan waktu reaksi yang lebih pendek dan memiliki produktivitas yang tinggi dikarenakan suhu yang tinggi sehingga meningkatkan laju reaksi. Data eksperimen menunjukkan bahwa waktu reaksi berkurang menjadi 10 hingga 15 menit dan produktivitas meningkat menjadi 6 hingga 9 kali.
3. Distilasi reaktif dapat mengurangi modal investasi dan juga dapat mengurangi biaya produksi.

Skema dari kolom distilasi reaktif dapat dilihat pada Gambar 2.4 berikut ini:





Gambar 2. 4 Skema distilasi reaktif

Gambar 2.4 merupakan skema untuk pembuatan FAME dari *industrial palm oil* (IPO), sedangkan untuk proses pembuatan FAME berbahan baku CPO terdapat sedikit perbedaan yakni pada distilasi reaktif tidak terdapat zona esterifikasi. Hal tersebut disebabkan kandungan FFA pada CPO yang sangat rendah (4%), sehingga untuk menghemat biaya produksi zona esterifikasi dihilangkan pada proses pembuatan FAME dari CPO.

Kolom distilasi reaktif terdiri dari dua bagian yaitu zona reaktif (zona esterifikasi dan transesterifikasi) dan zona pemisahan (zona *enriching* dan *stripping*). Persamaan yang digunakan pada zona pemisahan untuk distilasi reaktif adalah sama dengan metode konvensional yaitu dapat menggunakan MESH (*Material balance, vapor-liquid Equilibria, mole fraction Summations and Heat balance*) (Kusumaningtyas, 2009). Adapun persamaan MESH dapat ditulis seperti berikut:

- *M equations- Material balance for each component*

$$M_{ij} = L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j \cdot z_{ij} - L_j \cdot x_{ij} - V_j \cdot y_{ij} = 0 \quad (2.11)$$

- E equations- phase Equilibrium relation for each component

$$E_{ij} = y_{ij} - K_{ij}x_{ij} = 0 \quad (2.12)$$

Dimana K_{ij} merupakan *phase equilibrium ratio*.

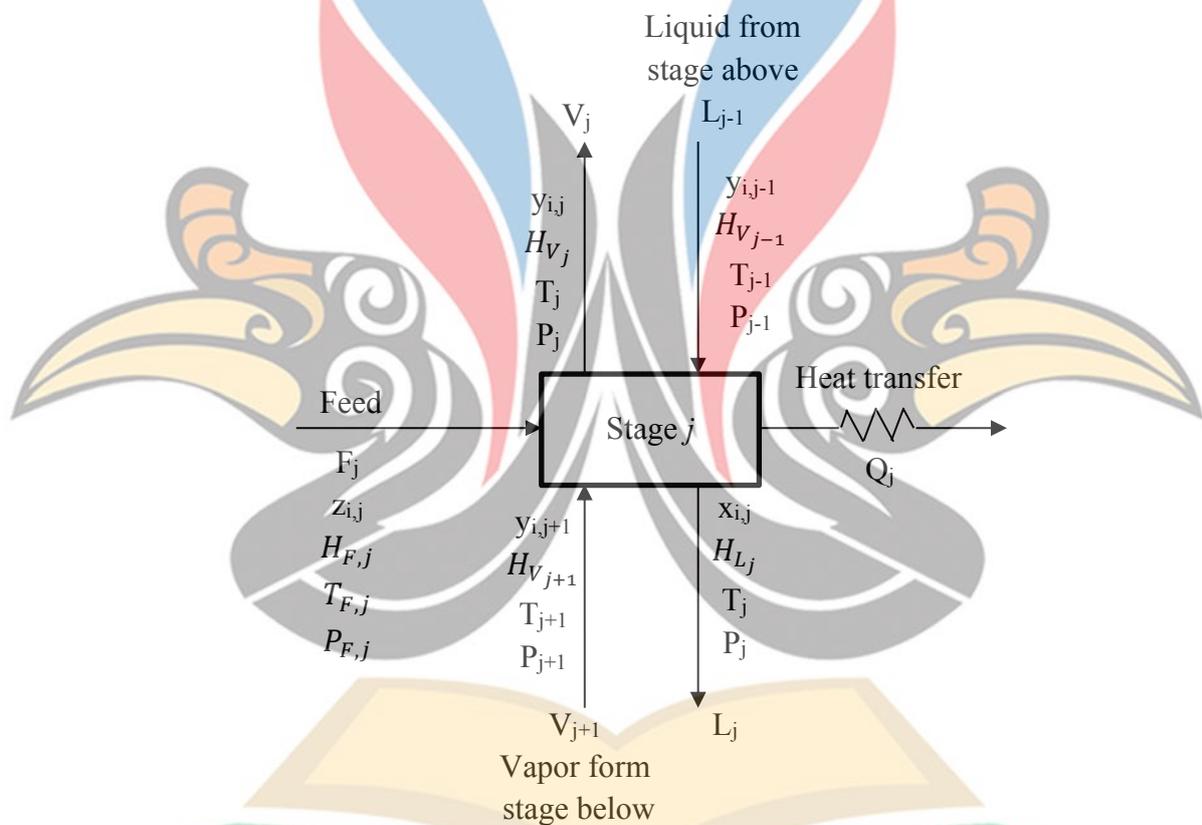
- S equations- mole fraction Summations

$$(S_y)_j = \sum_{i=1}^C y_{ij} = 1 \quad (2.13)$$

$$(S_x)_j = \sum_{i=1}^C x_{ij} = 1 \quad (2.14)$$

- H equations- energy balance

$$H_j = L_{j-1}H_{L_{j-1}} + V_{j+1}H_{V_{j+1}} + F_jH_{F_j} - L_jH_{L_j} - V_jH_{V_j} - Q_j = 0 \quad (2.15)$$



Gambar 2. 5 Diagram alir pada *single equilibrium stage*

Kemudian pada zona reaktif, reaksi berlangsung pada fase cair dan Persamaan 2.11 berubah menjadi:

- *Material balance for components:*

$$L_{j-1} \cdot x_{i,j-1} + V_{j+1} \cdot y_{i,j+1} + F_j \cdot z_{ij} - L_j \cdot x_{ij} - V_j \cdot y_{ij} + \sum r = 0 \quad (2.12)$$

www.itk.ac.id

Dimana r adalah laju reaksi. Disisi lain persamaan 2.12 hingga 2.15 dapat digunakan untuk menyatakan hubungan keseimbangan, jumlah fraksi mol dan neraca energi pada zona reaktif (Walas, 1990).

2.6. Penelitian Terdahulu

Rangkuman hasil penelitian terdahulu yang memiliki keterkaitan dengan penelitian ini dapat dilihat pada Tabel 2.4 berikut ini:

Tabel 2. 4 Penelitian Terdahulu

| No. | Nama dan Tahun Publikasi | Hasil |
|-----|---------------------------|---|
| 1. | Petchsoongakul dkk, 2017. | Metode: Simulasi <i>hybrid reactive distillation</i> dalam pembuatan biodiesel dengan reaktan <i>waste cooking oil</i> dan metanol serta menggunakan katalis heterogen pada reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Hasil: Untuk <i>hybrid reactive distillation</i> energi yang dibutuhkan yaitu 216 kWh/kmol, kemurnian biodiesel 97,6% dan rasio metanol:minyak 4:1. Sedangkan untuk metode konvensional dibutuhkan energi sebesar 665 kWh/kmol, kemurnian biodiesel 99,7% dan rasio metanol:minyak sebesar 8:1. |
| 2. | Boon-anuwat, dkk, 2015. | Metode: Simulasi menggunakan Aspen Plus pada distilasi reaktif dengan katalis heterogen dan katalis homogen. Hasil: Untuk katalis heterogen menghasilkan biodiesel dengan kemurnian 97%, kebutuhan energi sebesar 131,7 kWh/ton biodiesel, dan rasio alkohol:minyak sebesar 4:1. Sedangkan untuk katalis homogen menghasilkan biodiesel dengan kemurnian 97,3%, kebutuhan energi sebesar 157,95 kWh/ton biodiesel dan rasio alkohol:minyak sebesar 5:1. |
| 3. | Mueanmas dkk, 2010. | Metode: Simulasi menggunakan Aspen Plus dan eksperimen dari <i>reactive distillation</i> (RD) dalam pembuatan biodiesel dengan reaktan berupa minyak kelapa sawit dan metanol. Hasil: Kemurnian metil ester dari hasil simulasi dan eksperimen secara berturut-turut adalah 97,36%wt dan 92,27%wt. Perbandingan metanol:minyak pada simulasi dan eksperimen secara berturut-turut sebesar 4:1 dan 5:1. Lalu secara ekonomi, simulasi RD dapat mengurangi biaya proses hingga 25,44% dibandingkan metode konvensional. |