

## BAB II

### STUDI KELAYAKAN AWAL

#### 2.1 Seleksi Proses

Pemilihan teknologi atau proses pembuatan asam levulinat ditentukan oleh *yield* yang dihasilkan, kemudahan dalam proses *recovery*, dan pembentukan limbah yang dapat diminimalisir. Beberapa seleksi proses pembuatan asam levulinat adalah sebagai berikut.

##### 2.1.1 Seleksi Metode Delignifikasi

###### 2.1.1.1 Acid Delignification

*Pretreatment* asam adalah proses pemecahan struktur rigid bahan lignoselulosa di mana ion hidronium memecah dan menyerang antarmolekul dan ikatan intramolekul antara selulosa, hemiselulosa, dan lignin dalam struktur biomassa (Z. Sun, 2011). Delignifikasi asam termasuk larutan asam pekat dan encer yang berbeda tingkat konsentrasi asam pada berbagai biomassa yang difraksinasi. Asam pekat seperti  $H_2SO_4$ ,  $HCl$ ,  $H_3PO_4$ , dan  $HNO_3$  digunakan untuk menghidrolisis biomassa (Z. Zhang, 2012). Asam-asam tersebut adalah agen yang efektif untuk dekonstruksi biomassa untuk memaksimalkan hasil gula monomer untuk produksi *biofuel*. Asam pekat yang digunakan dalam delignifikasi asam bersifat toksik, berbahaya, dan korosif, sehingga dibutuhkan reaktor tahan korosi dan dibutuhkan penanganan yang sangat hati-hati dalam prosesnya. Hal ini membuat perlakuan awal asam adalah pilihan yang mahal. Selain itu, asam pekat harus *direcovery* setelah pretreatment untuk membuat proses ekonomis dan aman bagi lingkungan. Akibatnya, dampak dari perbedaan jenis asam, pH, suhu reaksi, dan waktu reaksi dalam proses fraksinasi biomassa sangat penting karena mempengaruhi hasil maksimum dari produk selulosa yang ditargetkan. Kondisi ekstrim akan menyebabkan degradasi biomassa yang tidak terkendali menjadi gula dan selanjutnya mengkatalisis degradasi monosakarida menjadi produk yang tidak diinginkan seperti asam dan alkohol (M. Pedersen, 2010).

### 2.1.1.2 Alkaline Delignification

Strategi utama *pretreatment* basa adalah mengganggu struktur lignin dalam biomassa, sehingga meningkatkan kerentanan polisakarida yang tersisa, (selulosa dan hemiselulosa) untuk *treatment* lainnya (Y. Sun, 2002). Delignifikasi basa terjadi pada kondisi yang lebih ringan (di bawah 140°C) dan tingkat konsentrasi yang lebih rendah dibandingkan dengan teknologi *pretreatment* lainnya. Mekanismenya melibatkan saponifikasi antarmolekul ikatan ester, yang mengikat silang xilan (hemiselulosa) dan lignin (Y. Sun, 2002). Porositas bahan yang akan diproses sebelumnya meningkat dengan penghilangan *crosslinker*. Pemutusan ikatan pada ester ini digantikan oleh asil nukleofilik adanya garam alkali (misalnya, NaOH atau Ca(OH)<sub>2</sub>) dalam bentuk garam karboksilat dan alkohol (M. Pedersen, 2010). Selanjutnya, degradasi alkali lignin juga melibatkan pemutusan dua jenis ikatan aril eter: C<sub>aliphatic</sub> – O – C<sub>aromatic</sub> dan C<sub>aromatic</sub> – O – C<sub>aromatic</sub>, yang menghasilkan asam (asam ferulik dan asam *p*-kumarat). Umumnya, agen *pretreatment* yang digunakan untuk delignifikasi basa adalah NaOH, KOH, Ca(OH)<sub>2</sub>, hidrazin, dan amonium hidroksida (M. Taherdanak, 2014). *Pretreatment* menggunakan alkali juga berfungsi sebagai agen pembengkakan selulosa mengarah ke peningkatan luas permukaan internal dan menyebabkan penurunan derajat polimerisasi serta kristalinitas selulosa, menyebabkan solvasi parsial hemiselulosa, menghancurkan hubungan struktural antara lignin dan karbohidrat dengan saponifikasi ikatan ester antarmolekul dan mengganggu struktur lignin dengan memecah glikosidiknya ikatan eter.

### 2.1.1.3 Organosolv

*Pretreatment organosolv* adalah simultan proses degradasi lignin dan hemiselulosa, solvasi, dan pelarutan fragmen lignin dari bahan baku lignoselulosa dengan adanya pelarut organik atau larutan air. Pelarut organik bertindak sebagai agen pelarut dengan melarutkan lignin dan beberapa hemiselulosa di bawah kondisi pemanasan dan meninggalkan residu selulosa padat yang relatif murni. Pelarut umum yang digunakan untuk *pretreatment organosolv* adalah alkohol dengan titik didih rendah seperti metanol, etanol, aseton, etilen glikol, dan etil asetat (X. Zhao, et al, 2009). Ion OH<sup>-</sup> dari pelarut alkohol akan menyerang ikatan ester asam dari

lignin hemiselulosa. Pemutusan ikatan eter dari lignin dan hidrolisis minor ikatan glikosidik hemiselulosa penting untuk pemecahan aromatic dan polisakarida dari lignoselulosa. Keuntungan menggunakan alkohol volatilitas tinggi karena kemudahan pemulihan dengan distilasi sederhana yang membutuhkan konsumsi energi yang sangat rendah. Di sisi lain, alkohol ini lebih rendah dalam biaya dan larut dalam air. Penambahan katalis dalam *pretreatment organosolv* seperti anorganik (HCl atau H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) atau asam organik (asam oksalat, asetilsalisilat dan salisilat) membantu memutus ikatan internal lignin-hemiselulosa dan meningkatkan proses *organosolv*. Akibatnya, *pretreatment* ini dilakukan secara simultan dan delignifikasi lignoselulosa biomassa untuk melarutkan komponen nonselulosa dan memperoleh fraksi selulosa. Selanjutnya adanya pelarut organik juga ditemukan merusak selulosa dan mengurangi kristalinitas selulosa untuk aplikasi lebih lanjut (T. J. McDonough, 1992). Saat ini, *pretreatment organosolv* tidak ekonomis untuk diaplikasikan. Pencucian ekstensif dibutuhkan untuk mencuci bahan sebelum dilarutkan dengan pelarut organik agar tidak terjadi pengendapan bahan terlarut lignin, yang menyebabkan pengaturan pencucian yang tidak praktis. Selanjutnya, perolehan kembali pelarut organik menyebabkan peningkatan konsumsi energi untuk keseluruhan proses (Y. Zheng, et al, 2009).

#### 2.1.1.4 Ionic Liquid

*Pretreatment* cairan ionik (IL) adalah metode perkembangan terkini dalam *pretreatment* pelarutan berbasis teknologi kimia. IL sangat mampu melarutkan berbagai jenis biomassa. Berbeda dengan reaksi heterogen (selulosa dalam air), IL membuat situs katalitik sangat mudah diakses ikatan  $\beta$ -glikosidik, yang memfasilitasi reaksi fraksinasi biomassa dan hidrolisis selulosa (Y. Ziong, et al, 2014). IL dapat melarutkan selulosa, hemiselulosa, dan lignin pada kondisi yang sangat ringan tanpa memutuskan rantai struktur. IL adalah garam cair yang dapat digunakan kembali pada suhu kamar, biasanya terdiri dari anion anorganik dan kation organik, yang dapat disetel untuk menghasilkan kapasitas pelarutan yang berbeda untuk komponen yang ditargetkan. Contoh umum IL ini termasuk garam kation organik untuk pelarutan selulosa dan perlakuan awal biomassa, seperti 1-alkyl-3-methylimidazolium [C<sub>n</sub>mim]<sup>+</sup>; 1 - alkil - 2 , 3 - dimethylimidazolium

[C<sub>n</sub>mmim]<sup>+</sup> ; 1 - allyl - 3 - methylimidazolium [Amim]<sup>+</sup> ; 1 - allyl - 2 , 3 - dimethylimidazolium [Amim]<sup>+</sup> ; 1 - butyl - 3 - methylpyridinium [C<sub>4</sub>mPy]<sup>+</sup> ; dan tetrabutylphosphonium [Bu<sub>4</sub>P]<sup>+</sup> dengan *n* = jumlah karbon dalam rantai alkil (H. Tadesse, et al, 2011). IL yang ideal untuk *pretreatment* biomassa lignoselulosa. Proses harus memiliki karakteristik diantaranya kapasitas disolusi tinggi untuk komponen yang berbeda dengan memvariasikan kation organik, titik leleh rendah, viskositas rendah, toksisitas rendah/tidak ada dan stabilitas tinggi.

#### 2.1.1.5 Oxidation Delignification

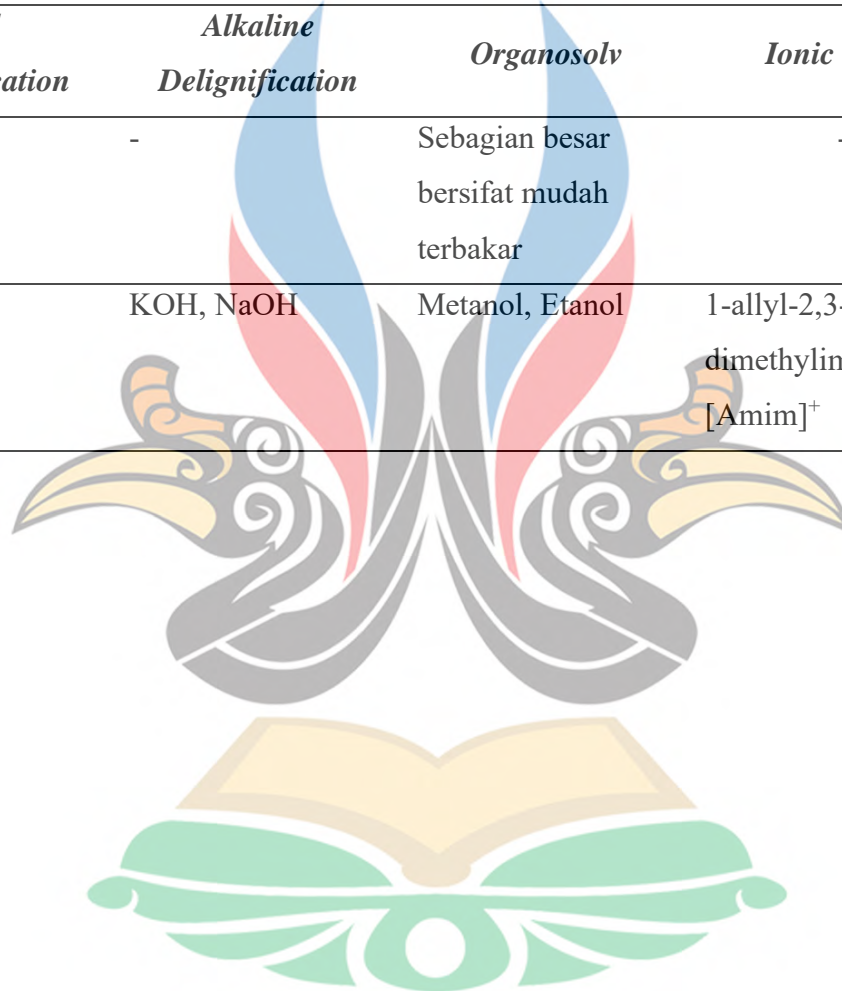
Agen oksidasi seperti peroksida organik (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>3</sub>), ozon, oksigen, atau udara adalah teknik lain yang digunakan untuk mengkatalisasi proses delignifikasi dengan menyerang dan memutus struktur cincin lignin (E.S. Abdel Halim, et al, 2011). Biasanya, agen oksidasi digunakan untuk meningkatkan efek pretreatment basa. Dalam kondisi dasar pH > 12, oksigen akan tereduksi menjadi radikal superoksida (·O<sub>2</sub><sup>-</sup>), di mana cincinnya akan terbuka oleh serangan nukleofilik ini (Sanchez, et al, 2011). Ini adalah cara yang efisien untuk mengoksidasi cincin aromatik dari lignin dan bagian dari polimer hemiselulosa menjadi senyawa asam karboksilat (misalnya, asam format, asam oksalat, dan asam asetat). Perlakuan ini cocok untuk ekstraksi selulosa sebagai agen oksidasi lebih agresif pada lignin dan sebagian pada hemiselulosa, sementara selulosa hampir tidak terurai dalam kondisi ringan ini (J. Miron, et al, 1982).

Tabel 2. 1 Perbandingan Metode Delignifikasi Biomassa

| <b>Parameter</b>       | <b><i>Acid<br/>Delignification</i></b>   | <b><i>Alkaline<br/>Delignification</i></b>  | <b><i>Organosolv</i></b>  | <b><i>Ionic liquid</i></b>  | <b><i>Oxidative<br/>Delignification</i></b>  |
|------------------------|--|---|---|---|--|
| <b>Prinsip Kerja</b>   | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Removal hemiselulosa</li> <li>- Kelarutan hemiselulosa dan hidrolisis langsung menjadi glukosa</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Removal lignin</li> <li>- Removal hemiselulosa</li> </ul>    | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ekstraksi lignin</li> <li>- Dapat melarutkan hemiselulosa secara menyeluruh</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Ekstraksi lignin</li> <li>- Pengurangan indeks kristalinitas selulosa</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Melarutkan lignin dan hemiselulosa</li> </ul>                     |
| <b>Kondisi Operasi</b> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatur = 120 - 160°C</li> <li>- Tekanan = 9,8 atm</li> </ul>  | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatur = 35 - 60°C</li> <li>- Tekanan = 1 atm</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatur = 98 - 185°C</li> <li>- Tekanan = 1 atm</li> </ul>                          | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatur = 195°C</li> <li>- Tekanan = 1 atm</li> </ul>                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>- Temperatur = 170 - 230°C</li> <li>- Tekanan = 49,3 atm</li> </ul> |
| <b>Harga</b>           | Biaya dan penanganan limbah mahal  | Harga bahan kimia sangat mahal  | Harga pelarut mahal dan konsumsi energi besar   | Harga bahan kimia sangat mahal  | Harga bahan kimia sangat mahal   |

| <b>Parameter</b>       | <b><i>Acid<br/>Delignification</i></b>                                   | <b><i>Alkaline<br/>Delignification</i></b>                               | <b><i>Organosolv</i></b>   | <b><i>Ionic liquid</i></b>  | <b><i>Oxidative<br/>Delignification</i></b>                                      |
|------------------------|--|--|--|---|--|
| <b><i>Feed</i></b>     | Cocok untuk semua jenis biomassa   | Kelarutan lignin pada biomassa sangat tinggi                             | – Cocok untuk berbagai jenis biomassa<br>– Tidak perlu treatment bahan baku biomassa   | Cocok untuk berbagai jenis biomassa, namun sulit menentukan pelarut yang selektif | Cocok untuk berbagai jenis biomassa, namun penentuan bahan kimia sangat selektif |
| <b><i>Recovery</i></b> | Pelarut organik yang digunakan dapat <i>direcycle</i> dan <i>direuse</i> | Pelarut organik yang digunakan dapat <i>direcycle</i> dan <i>direuse</i> | – Pelarut organik yang digunakan dapat <i>direcycle</i> dan <i>direuse</i><br>– Kebutuhan energi pada proses <i>recovery</i> pelarut sangat tinggi | <i>Recovery</i> selulosa dan hemiselulosa sulit dilakukan                         | Pelarut yang digunakan dapat <i>direcycle</i> namun sulit dilakukan              |

| <b>Parameter</b>          | <b><i>Acid<br/>Delignification</i></b> | <b><i>Alkaline<br/>Delignification</i></b> | <b><i>Organosolv</i></b>               | <b><i>Ionic liquid</i></b>                          | <b><i>Oxidative<br/>Delignification</i></b>                                  |
|---------------------------|--|--|--|---|--|
| <b><i>Chemical</i></b>    | Korosif                                | -  | Sebagian besar bersifat mudah terbakar | -   | Oksidatif  |
| <b>Contoh Bahan Kimia</b> | HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>    | KOH, NaOH                                  | Metanol, Etanol                        | 1-allyl-2,3-dimethylimidazolium [Amim] <sup>+</sup> | H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>3</sub> |



Berdasarkan perbandingan metode delignifikasi biomassa, maka metode yang digunakan adalah metode *alkaline delignification* dikarenakan biaya relatif murah, bahan kimia mudah diperoleh dan efisien dalam menghilangkan lignin dari *feed* biomassa.

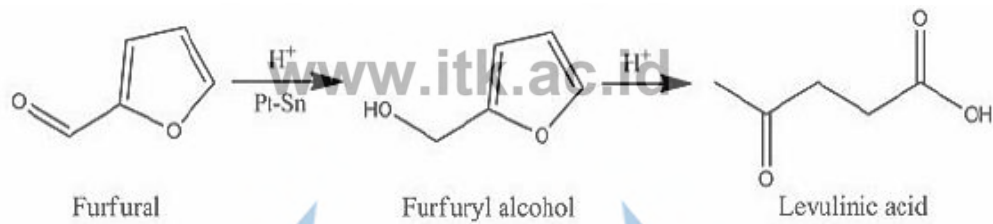
## 2.1.2 Seleksi Metode Produksi Asam Levulinat

### 2.1.2.1 Proses *Biofine*

*Biofine* merupakan proses *biorefinery* dimana bahan selulosa diubah menjadi *chemical platform* yaitu furfural ( $C_5H_4O_2$ ), asam format ( $CH_2O_2$ ) dan asam levulinat ( $C_5H_8O_3$ ). Dalam proses ini separuh dari 5 gula karbon (hemiselulosa) diubah menjadi furfural dan separuh lainnya diubah menjadi *biochar*. 6 gula karbon (selulosa dan heksosa) diubah menjadi levulinat (50%) dan asam format (20%), tar sebagai produk samping (30%). Lignin yang ada dalam bahan baku diubah menjadi *biochar* (Hayes et al., 2006).

Proses yang dipatenkan ini dapat digunakan untuk mengolah berbagai jenis biomassa selulosa mulai dari serat kayu hingga limbah kertas, bahan baku diolah terlebih dahulu untuk membentuk lumpur yang mengandung 2% hingga 40% padatan umpan. Reaksi berlangsung di dua reaktor yang dihubungkan secara seri, reaktor pertama adalah reaktor aliran plug (PFR) dimana material dihidrolisis pada temperatur antara 210-230°C selama 13 hingga 25 detik dengan menginjeksikan uap ke dalam reaktor. Dalam reaksi tahap pertama ini dihasilkan molekul perantara seperti 5-hydroxymethylfurfural (HMF). Tahap kedua terjadi dalam reaktor tangki berpengaduk kontinyu (CSTR) pada kondisi yang lebih ringan, temperatur antara 195-215° C dan pada tekanan yang lebih rendah selama periode waktu yang lebih lama antara 15 hingga 30 menit. Asam sulfat digunakan sebagai katalisator untuk reaksi dan diinjeksikan dalam reaktor pertama atau dicampur dengan bahan baku untuk mencapai konsentrasi 1% sampai 5% b/b (Fitzpatrick, 1997).





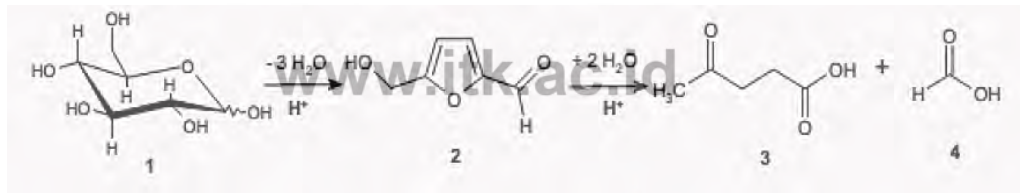
**Gambar 2. 1** Reaksi Pembuatan Asam Levulinat Pada Proses Biofine

Sumber: Joseph J Bozell, dkk, 2000

Proses *biofine* adalah salah satu proses yang paling terkenal untuk memproduksi asam levulinat dari lignoselulosa. Asam levulinat yang dihasilkan menggunakan proses *biofine* sekitar 70-80%. Proses *biofine* merupakan satu-satunya proses yang digunakan untuk memproduksi asam levulinat secara semikomersial. Namun, kelemahan utama dari proses *biofine* yaitu pada efisiensi dalam pemisahan dan memperoleh kembali asam levulinat dari larutan encer. Selain itu, *humins* (senyawa organik yang tidak larut dalam air pada semua pH) ditemukan dalam proses penyumbatan sistem perpipaan dan reaktor. Meskipun residu yang diperoleh dapat digunakan sebagai sumber panas pada pembangkit listrik, tetapi hal ini mengakibatkan detoksifikasi/netralisasi dan langkah pembersihan ekstensif sebelum pembakaran. Selanjutnya, memperoleh kembali katalis asam mineral adalah hal yang rumit dan mahal. Kebutuhan energi proses dan kebutuhan air untuk proses *biofine* sangat tinggi dibandingkan dengan proses lainnya.

### 2.1.2.2 Proses Menggunakan Katalis Homogen

Metode konvensional untuk mengkonversi biomassa lignoselulosa (LCB), gula, selulosa, dan pati menjadi asam levulinat dalam prosesnya menggunakan katalis asam karena aktivitas katalis yang tinggi. Asam mineral yang biasa digunakan antara lain HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dan lain-lain karena biaya yang rendah, ketersediaan yang mudah, dan *yield* HMF tinggi yang kemudian dapat meningkatkan produksi levulinat (Laura Kupiainen, dkk, 2010). Efektivitas asam ini tergantung pada konsentrasi asam yang digunakan, kekuatan konstanta disosiasi utama asam dan bahan baku yang digunakan.



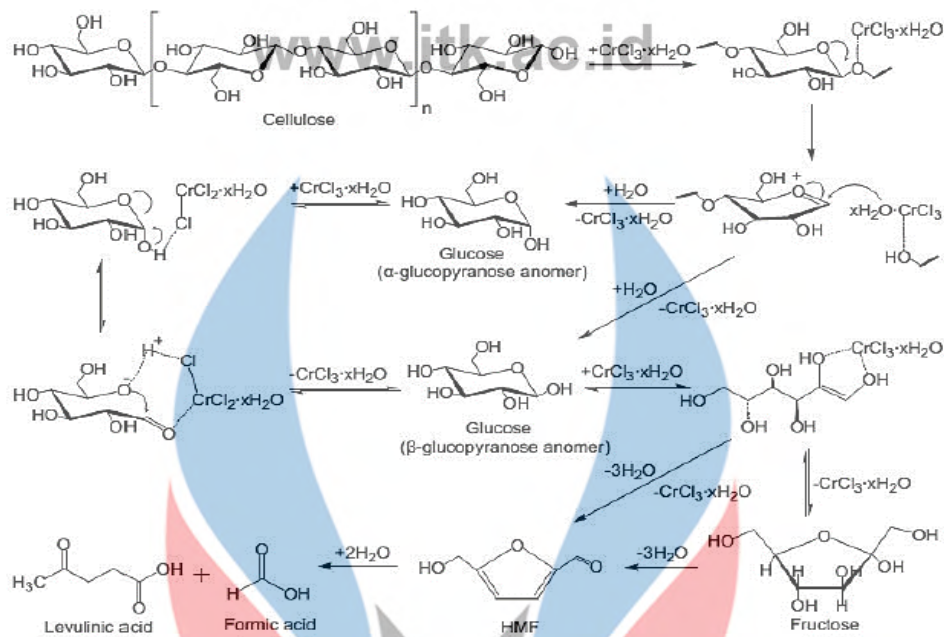
**Gambar 2. 2** Mekanisme reaksi dekomposisi glukosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis asam H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. glukosa (1), HMF (2), asam levulinat (3), asam format (4)

Sumber: Girisuta et al, 2006

Katalis asam homogen bekerja pada substrat melalui proses hidrolisis asam, yang melibatkan penyerangan ion H<sup>+</sup> yang menyeimbangkan antara atom oksigen air dan glikosida diikuti dengan pembentukan spesies karbonium. Derajat variabilitas hasil asam levulinat dipengaruhi oleh desain reaktor, kondisi operasi variabel dan metode *pretreatment* yang digunakan. Selain itu dibutuhkan optimasi parameter yang berbeda seperti konsentrasi asam, kondisi operasi, konsentrasi pelarut dan waktu reaksi mengingat bahwa keadaan kondisi konsentrasi dan operasi asam akan menyebabkan reaksi samping yang tidak diinginkan. Selain itu, pengoptimalan kondisi akan bervariasi tergantung pada bahan baku dan variabilitas komposisi yang signifikan akan berpengaruh terhadap suhu reaksi dan waktu.

### 2.1.2.3 Proses Menggunakan Katalis Heterogen

Katalis heterogen dapat menggunakan katalis asam padat dan katalis logam. Kedua katalis ini menjadi alternatif yang menarik untuk proses produksi asam levulinat jika katalis mudah untuk *direct recovery* dan *direct cycle*. Katalis ini sangat selektif dan tidak menimbulkan masalah korosi. Namun, studi tentang katalis heterogen masih terbatas dibandingkan dengan katalis homogen karena penggunaan katalis heterogen dapat menurunkan *yield* asam levulinat karena adanya adsorpsi yang kuat pada permukaan katalis. Katalis padat yang sering digunakan sampai saat ini antara lain S<sub>2</sub>O<sub>8</sub><sup>2-</sup>/ZrO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-Sn<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hongzhang Chen, dkk, 2010), Amberlyst 70, Amberlite IR-120, LZY-zeolite, Nafion SAC-13, *graphene oxide*, ZSM-5 dan CrCl<sub>3</sub>, dan HY zeolite. Produksi asam levulinat yang dikatalisis asam padat berlangsung melalui pembentukan HMF menggunakan selulosa, glukosa, fruktosa atau sukrosa sebagai bahan baku (Nazlina Ya'aini, dkk, 2013).



**Gambar 2. 3** Mekanisme reaksi konversi selulosa menjadi asam levulinat menggunakan katalis logam  $\text{CrCl}_3$

Sumber: Lincai Peng, dkk, 2010

Penggunaan katalis zeolit LZY untuk pembentukan asam levulinat dari fruktosa mencapai rendemen tertinggi hingga 43% mol. Katalis hibrida yang terdiri dari kromium klorida ( $\text{CrCl}_2$ ) dan HY zeolit mampu menghasilkan rendemen 55 mol% dari glukosa dan 53-66 mol% dari biomassa. Penggunaan katalis logam lebih unggul daripada penggunaan katalis asam padat dalam hal aktivitas katalitik. Kromium klorida ditemukan lebih efektif untuk konversi glukosa menjadi HMF yang selanjutnya dikonversi ke asam levulinat (Changzhi Li, dkk, 2009). Katalis logam yang biasa digunakan yaitu  $\text{FeSO}_4$ ,  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ , *lanthanum chloride*, dan lainnya (Lincai Peng, dkk, 2010). Klorida logam transisi lebih unggul daripada alkali klorida logam bumi, yang ditunjukkan dengan *yield* asam levulinat mencapai 67% mol dalam kasus  $\text{CrCl}_3$ . Namun, hasil dari asam levulinat relatif kurang jika dibandingkan dengan hasil yang diperoleh dengan menggunakan katalis asam sejak hasil HMF lebih dari asam levulinat. Namun demikian, toksisitas logam berat membatasi aplikasinya untuk produksi asam levulinat.

#### 2.1.2.4 Proses solvolysis

Proses solvolisis adalah proses yang menggunakan reagen organik spesifik dengan atau tanpa katalis, dimana pelarut mengubah sifat campuran reaksi untuk mendorong reaksi yang lebih selektif. Dibandingkan dengan hidrolisis, pelarut dapat memainkan peran penting dalam transportasi hidrogen dan dikenal efektif dalam memungkinkan reaksi terjadi pada suhu yang lebih rendah (atau pada tingkat yang lebih cepat mengurangi waktu reaksi yang diperlukan) karena konstanta dielektriknya yang tinggi. Pada proses solvolisis akan terbentuk HMF yang kemudian akan dikonversi menjadi asam levulinat. Pada proses solvolisis proses *pretreatment* dapat dihilangkan karena selulosa dan hemiselulosa dikonversi ke asam levulinat dalam reaktor secara bersamaan. Oleh karena itu, tidak memerlukan pemisahan heksosa dan gula pentosa. Dalam proses ini, selulosa diubah ke asam levulinat melalui HMF sementara hemiselulosa dikonversi ke asam levulinat melalui furfural dengan *gamma valerolactone* (GVL). Furfural dikonversi menjadi furfural alkohol yang selanjutnya menghasilkan asam levulinat melalui derivatif hidroksi ketika dididihkan dalam etil keton metil dengan adanya HCl.

#### 2.1.2.5 Proses Menggunakan *Ionic Liquid*

*Ionic liquid* adalah garam cair yang berbentuk cair pada suhu kamar, termasuk bahan kimia penting yang dapat bertindak sebagai pelarut dan katalis. *Ionic liquid* dalam proses pembuatan asam levulinat dalam bertindak sebagai solven maupun katalis. Proses menggunakan *ionic liquid* menunjukkan hasil stabilitas termal, tekanan uap rendah, mudah untuk dipisahkan, dan temperatur reaksi yang tidak terlalu tinggi. Penggunaan *ionic liquid* dalam proses pembuatan asam levulinat lebih banyak digunakan untuk menghasilkan HMF.

*Ionic liquid* memiliki sifat tekanan uap rendah, tidak mudah terbakar dan stabil terhadap panas. *Ionic liquid* menawarkan keuntungan yang sama dengan katalis heterogen karena dapat dengan mudah dipisahkan dari reaksi campuran untuk digunakan kembali, aktivitas tinggi dan menawarkan keuntungan proses reaksi dilakukan pada suhu yang jauh lebih rendah ( $<100^{\circ}\text{C}$ ). Namun, *ionic liquid* belum dapat digunakan dalam sintesis asam levulinat, karena menghasilkan HMF dengan hasil tinggi dari gula dalam hubungannya dengan mineral atau katalis asam

heterogen, garam logam dan pelarut pendamping. *Ionic liquid* mampu menghasilkan HMF dengan *yield* tinggi dari fruktosa meskipun membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama (>3 jam). Karena *ionic liquid* mahal dan sulit untuk dimurnikan, sistem katalis pelarut sederhana lebih disukai daripada proses multi-katalis / pelarut.

Dalam beberapa tahun terakhir, *Ionic liquid* dengan karakteristik unik seperti volatilitas rendah, titik didih tinggi, dan polaritas tinggi telah banyak digunakan sebagai pelarut hijau untuk mengurangi pencemaran lingkungan dan bahkan sebagai katalis yang cocok untuk reaksi hidrolisis. Anion *ionic liquid* sangat mempengaruhi keasaman dan urutannya yaitu:  $\text{H}_2\text{PO}_4 < \text{1-NS} < \text{CH}_3\text{SO}_3 = \text{PhSO}_3 < \text{H}_5\text{O}_4 < \text{CF}_3\text{SO}_3$  (Ren and Shen, 2015). Aktivitas katalitik *ionic liquid* meningkat dengan kemampuan pembentukan ikatan hidrogen dan situs asam anion (Badgujar, 2019).

Ramli et. all menemukan bahwa 1-sulfonic acid-3-methylimidazolium tetrachloroferrate ( $[\text{SMIM}] \text{FeCl}_4$ ) menunjukkan reaksi katalitik yang lebih tinggi karena keasamannya yang lebih kuat, dan *yield* asam levulinat 67,8%. Sebaliknya, 1-butyl-3-methylimidazolium tetrachloroferrate ( $[\text{BMIM}] \text{FeCl}_4$ ) dan 1-sulfonic acid-3-methylimidazolium chloride ( $[\text{SMIM}] \text{Cl}$ ) menunjukkan reaksi yang relatif lebih rendah karena situs asam Lewis. Ramli et. all menggunakan metodologi permukaan respon berdasarkan desain Box-Behnken untuk mengoptimalkan *yield* asam levulinat. Pada kondisi optimal, *yield* asam levulinat 24,8% diperoleh dari pelepah kelapa sawit dan mencatat efisiensi proses hingga 77,3% dengan cairan ionik asam ( $[\text{SMIM}][\text{FeCl}_4]$ ).  $[\text{SMIM}][\text{FeCl}_4]$  yang didaur ulang dapat digunakan kembali untuk lima siklus berturut-turut. Biomassa sebelumnya dihidrolisis menjadi glukosa melalui situs asam Brønsted ( $[\text{SMIM}]$ ), diikuti oleh isomerisasi menjadi fruktosa oleh situs asam Lewis ( $\text{FeCl}_4$ ) dalam proses konversi. Kemudian, fruktosa didehidrasi menjadi HMF dan direhidrasi menjadi asam levulinat oleh situs asam Brønsted ( $[\text{SMIM}]$ ). Namun, situs asam Lewis yang berlebihan dapat menyebabkan produksi humin, oleh karena itu penting untuk mencapai sintesis organik dengan menggunakan rasio Lewis / Brønsted yang sesuai untuk *ionic liquid*. Sun et. all mempresentasikan realisasi sintesis satu pot asam levulinat dari selulosa melalui katalisis cairan ionik HPA dalam sistem bifasik air-metil isobutil

keton (MIBK). *Yield* asam levulinat adalah 63,1%, dan katalis dapat dipisahkan dari campuran reaksi dan secara konsekuen diperoleh kembali. Kinerja yang lebih tinggi ini disebabkan oleh kelarutan katalis dalam air, membentuk sistem yang homogen, dan sifat Brønsted dari HPA. Amarasekara et. all menemukan bahwa hasil LA dan etil levulinat dari selulosa dapat dipengaruhi dengan memvariasikan kadar air dalam media etanol berair. *Yield* asam levulinat tertinggi sebesar 23,7% diperoleh pada media etanol air yang mengandung 54% air. Tingkat kandungan air yang sesuai meminimalkan viskositas *ionic liquid* dan meningkatkan transfer massa pada reaksi hidrolisis, tetapi kandungan air tambahan mempengaruhi kemampuan daur ulang dan kemurnian *ionic liquid*.

Aktivitas katalitik *ionic liquid* sangat dipengaruhi oleh kandungan air bahan karena fakta bahwa ikatan hidrogen dapat dibentuk antara anion *ionic liquid* dan molekul air, sehingga melemahkan kelarutan *ionic liquid* (Liu et. all, 2012). Selain itu, penerapan *ionic liquid* dalam skala besar dibatasi oleh proses persiapan yang rumit dan berbiaya tinggi.

#### **2.1.2.6 Proses Menggunakan Fluida Superkritis**

Fluida superkritis merupakan salah satu solven yang memiliki dua sifat, yaitu asam dan sifat dasarnya, sehingga dapat meningkatkan selektivitas reaksi dan meningkatkan efisiensi pemisahan asam levulinat. Dalam proses pembuatan asam levulinat penggunaan fluida superkritis menyebabkan produk dapat terpisah dari campuran reaksi dengan membatasi pembentukan produk samping. Tekanan yang digunakan pada proses ini relatif tinggi, sehingga meningkatkan biaya peralatan, biaya investasi modal, dan biaya operasi.

Fluida superkritis yang biasa digunakan yaitu air superkritis, aseton dan karbon dioksida untuk produksi HMF dan furfural (M. Bickher, 2003). Namun *yield* yang diperoleh dengan menggunakan air superkritis dan aseton jauh lebih rendah dibandingkan *yield* yang diperoleh dengan menggunakan karbon dioksida superkritis. Hal ini secara eksplisit dikarenakan sifat dari fluida superkritis yang dapat memisahkan produk dari campuran reaksi dengan membatasi pembentukan produk samping. Oleh karena itu untuk mengoptimalkan ekstraksi HMF menjadi ke asam levulinat diperlukan pemilihan kondisi operasi secara selektif.

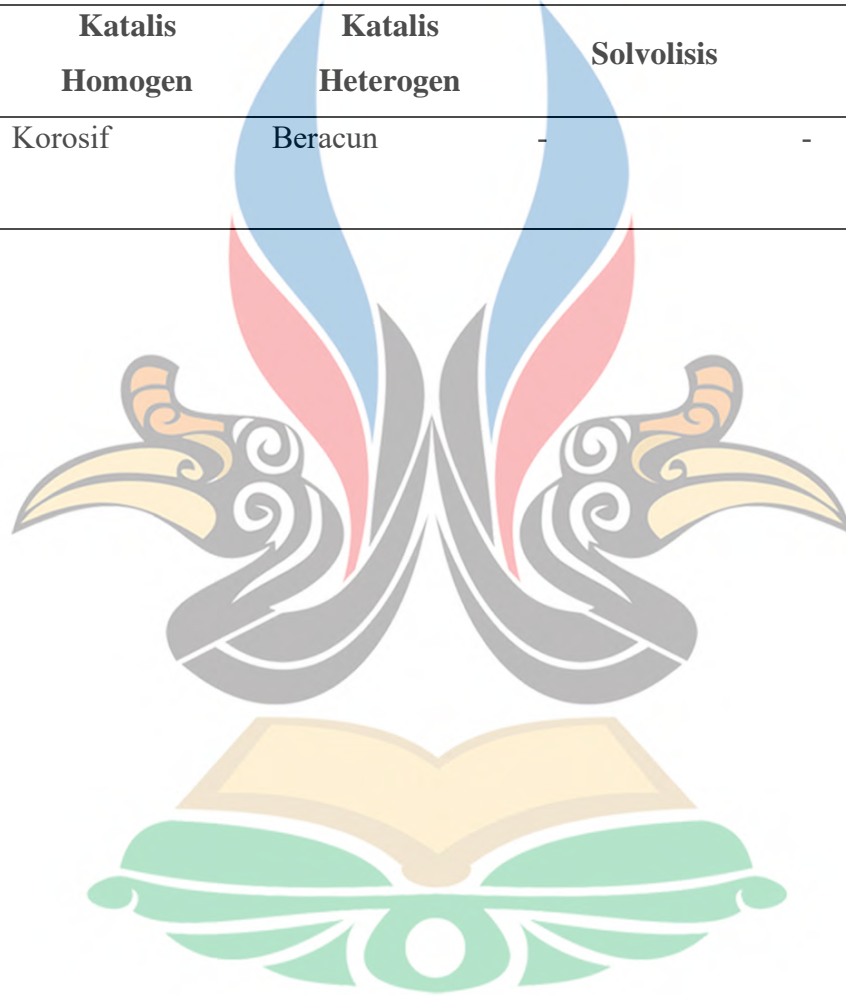
Tabel 2. 2 Perbandingan Proses Pembuatan Asam Levulinat

| Parameter               | <i>Biofine</i>                              | Katalis Homogen                     | Katalis Heterogen                   | Solvolis                             | <i>Ionic liquid</i>                             | Fluida Superkritikal                           |
|-------------------------|---|-------------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---|--|
| <b>Yield</b>            | 70-80%                                      | 40-60%                              | 67%                                 | 60-70%                               | 55%   |  |
| <b>Separasi</b>         | Separasi tidak efektif                      | Separasi tidak efektif              | Separasi mudah dilakukan            | Separasi tidak efektif               | Separasi mudah dilakukan                        | Efisien dalam proses separasi dan purifikasi   |
| <b>Recovery katalis</b> | <i>Cumbersome acid recovery</i>             | Recovery katalis sulit dilakukan    | Recovery katalis mudah dilakukan    | <i>Complicate acid recovery</i>      | Recovery katalis mudah dilakukan                | Recovery katalis mudah dilakukan               |
| <b>Produk</b>           | Menghasilkan <i>by product</i> berupa humin | Menghasilkan <i>by product char</i> | Menghasilkan <i>by product char</i> | Menghasilkan <i>by product char</i>  | Menghasilkan <i>by product char</i>             | Tidak ada pembentukan <i>by product</i>        |
| <b>Utilitas</b>         | Penggunaan air banyak                       | Membutuhkan suhu yang cukup tinggi  | Membutuhkan suhu yang cukup tinggi  | Reaksi terjadi pada suhu yang rendah | Penggunaan <i>solvent</i> dan air sangat banyak | Penggunaan tekanan dan suhu yang sangat tinggi |

| Parameter                | <i>Biofine</i>                                      | Katalis Homogen                                | Katalis Heterogen                              | Solvolisis                                   | <i>Ionic liquid</i>                            | Fluida Superkritikal                            |
|--------------------------|---|--|--|--|--|---|
|                          |   | Membutuhkan waktu reaksi yang lama             | Membutuhkan waktu reaksi yang lama             |  |  |   |
| <b>Cost</b>              | ++  | +++  | ++   | +++  | +++  | +++   |
| <b>Energi</b>            | +++   | ++   | ++   | +++  | +++  | ++++  |
| <b>Technology status</b> | <i>Semi commercial</i>                              | <i>Semi commercial</i>                         | <i>Research</i>                                | <i>Research</i>                              | <i>Research</i>                                | <i>Research</i>                                 |
| <b>Kondisi Operasi</b>   | - Temperatur = 175 - 230°C<br>- Tekanan = 13-24 atm | - Temperatur = 200°C<br>- Tekanan = 1 atm      | - Temperatur = 140°C<br>- Tekanan = 1 atm      | - Temperatur = 160°C<br>- Tekanan = 8,5 atm  | - Temperatur = 160°C<br>- Tekanan = 1 atm      | - Temperatur = 280-400°C<br>- Tekanan = 395 atm |
| <b>Pretreatment</b>      | Perlu dilakukan <i>pretreatment</i> bahan baku      | Perlu dilakukan <i>pretreatment</i> bahan baku | Perlu dilakukan <i>pretreatment</i> bahan baku | Dapat meniadakan proses <i>pre-treatment</i> | Perlu dilakukan <i>pretreatment</i> bahan baku | Perlu dilakukan <i>pretreatment</i> bahan baku  |



| <b>Parameter</b>        | <b><i>Biofine</i></b> | <b>Katalis Homogen</b> | <b>Katalis Heterogen</b> | <b>Solvolisis</b> | <b><i>Ionic liquid</i></b> | <b>Fluida Superkritisal</b> |
|-------------------------|-----------------------|------------------------|--------------------------|-------------------|----------------------------|-----------------------------|
| <b><i>Chemicals</i></b> | -                     | Korosif                | Beracun                  | -                 | -                          | Harga relatif mahal         |



Berdasarkan perbandingan metode proses produksi asam levulinat, maka metode yang digunakan adalah metode biofine dikarenakan memiliki konversi yang tinggi (*yield* tinggi), biaya relatif lebih rendah dan dapat diaplikasikan dalam skala industri.

### 2.1.3 Seleksi Katalis

Dalam memproduksi asam levulinat, untuk mengubah biomassa lignoselulosa perlu dilakukan pemisahan ketiga komponen utama yaitu: lignin, hemiselulosa dan selulosa sebagai monomernya masing-masing diubah menjadi glukosa untuk disintesis menjadi berbagai bahan kimia dan produk (Kamm et al., 2006). Salah satu cara untuk memperoleh glukosa yang digunakan sebagai bahan pembuatan asam levulinat yaitu dengan hidrolisis. Hidrolisis terjadi ketika polisakarida yang terkandung dalam biomassa dipecah menjadi monomernya dengan adanya air dan katalis. Hasil hidrolisis akan menjadi larutan gula encer yang nantinya dapat diubah menjadi produk yang berbeda (Serrano-Ruiz et al., 2010).

**Tabel 2. 3** Seleksi Jenis Katalis

| Parameter         | Jenis Katalis                            |  |   |
|-------------------|--|--|---|
|                   | <i>Mineral Acid</i>                      | <i>Salt Metal</i>                      | <i>Solid Acid</i>                             |
| <b>Bahan Baku</b> | Tidak ada spesifikasi khusus             | Tidak ada spesifikasi khusus           | Tidak ada spesifikasi khusus                  |
| <b>Yield</b>      | 40-80%                                   | 20-67%                                 | 30-70%  |
| <b>Katalis</b>    | - Dapat digunakan kembali                | Proses <i>recovery</i> sulit dilakukan | <i>Recovery</i> katalis lebih mudah dilakukan |
|                   | - Proses <i>recovery</i> sulit dilakukan |  |   |
| <b>Produk</b>     | - Sesuai spesifikasi kebutuhan pasar     | Sesuai spesifikasi kebutuhan pasar     | - Sesuai spesifikasi kebutuhan pasar          |
|                   | - Menghasilkan <i>by product</i>         |  | - Terjadi pembentukan                         |

| Parameter           | Jenis Katalis  |   |                                       |
|---------------------|--|---|---------------------------------------|
|                     | <i>Mineral Acid</i>  | <i>Salt Metal</i>   | <i>Solid Acid</i>                     |
|                     |  |   | <i>by product</i><br>berupa humin.    |
| <b>Selektivitas</b> | Selektivitas cukup tinggi  | Selektivitas cukup tinggi   | Selektif untuk <i>feed</i> berupa HMF |
| <b>Utilitas</b>     | Suhu dan tekanan yang digunakan relative lebih rendah                    | - Memerlukan suhu dan tekanan yang tinggi<br>- Memerlukan air yang sangat banyak    | Memerlukan air yang sangat banyak     |
| <b>Konversi LA</b>  | <i>Yield</i> yang diperoleh tinggi pada konsentrasi substrat yang rendah | Meningkatkan <i>yield</i> asam levulinat dengan menghambat pemberntukan asam laktat | -                                     |
| <b>Sifat</b>        | Korosi terhadap peralatan  | -   | Korosi terhadap peralatan             |
| <b>Contoh</b>       | HCl, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                                      | CrCl <sub>3</sub> , NaCl  | ZSM-5, zeolite<br>LZY                 |

Sumber: Chen Liu, 2020

Dari perbandingan jenis katalis dalam proses pembuatan asam levulinat dengan metode biofine, maka katalis yang dapat digunakan yaitu katalis *mineral acid* dikarenakan memiliki *yield* yang tinggi dengan waktu reaksi yang relatif lebih cepat serta tidak memerlukan suhu dan tekanan yang tinggi selama prosesnya.

**Tabel 2. 4** Seleksi Katalis *Mineral Acid*

| Parameter | HCl                    | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|-----------|------------------------|--------------------------------|
| Kemurnian | 37%                    | 98%                            |
| Harga     | Rp. 1.335.889,00/liter | Rp. 938.802,00/Liter           |

| Parameter    | HCl             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
|--------------|-----------------|--------------------------------|
| T operasi    | 180°C           | 150°C                          |
| Waktu reaksi | 1,5 jam         | 2 jam                          |
| Yield        | 44%             | 43%                            |
| Recovery     | Sulit dilakukan | Lebih mudah dilakukan          |

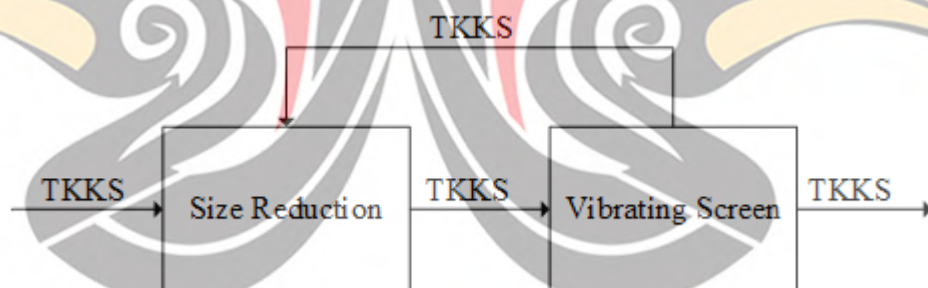
Sumber: Girisuta et al, 2007

Berdasarkan perbandingan katalis pada **Tabel 2.3**, maka katalis asam mineral yang digunakan pada proses pembuatan asam levulinat adalah H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

## 2.2 Deskripsi Proses

### 2.2.1 Tahap Persiapan

Tahap persiapan pada proses produksi asam levulinat diawali dengan mereduksi ukuran TKKS menggunakan *crusher*. Tujuan dari mereduksi ukuran TKKS ini adalah agar hasil asam levulinat yang diperoleh dapat maksimal. TKKS yang telah dihaluskan selanjutnya dipindahkan menggunakan *conveyor* menuju *mixing tank* untuk selanjutnya dilakukan proses *delignification*.

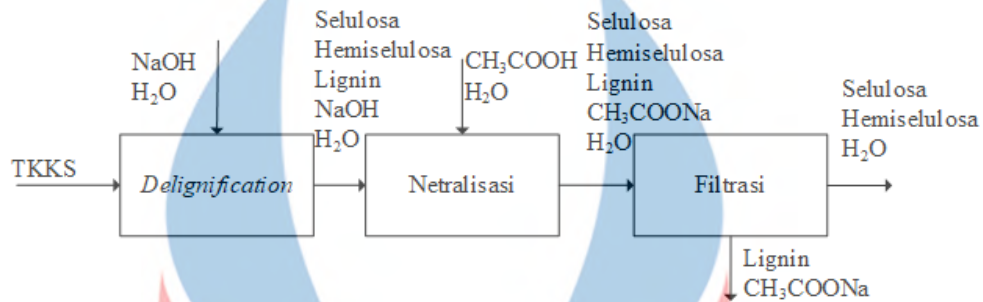


**Gambar 2. 4** Alur Proses Persiapan TKKS

### 2.2.2 Tahap Delignifikasi

Proses ini dilakukan dengan mencampurkan TKKS dengan larutan NaOH 10% yang bertujuan untuk menghilangkan kandungan lignin dalam TKKS yang dapat mengganggu pada proses hidrolisis. Larutan NaOH 10% dibuat dengan mencampurkan NaOH yang diangkut menggunakan *bucket elevator* dari tangki penyimpanan menuju *mixing tank* dan dicampurkan dengan air. Larutan NaOH 10% yang telah dibuat selanjutnya dialirkan menuju tangki digester. Karena proses *delignification* bersifat eksotermis, maka larutan selanjutnya dialirkan menuju *cooler* untuk menurunkan suhunya. Setelah suhu larutan turun, larutan yang masih

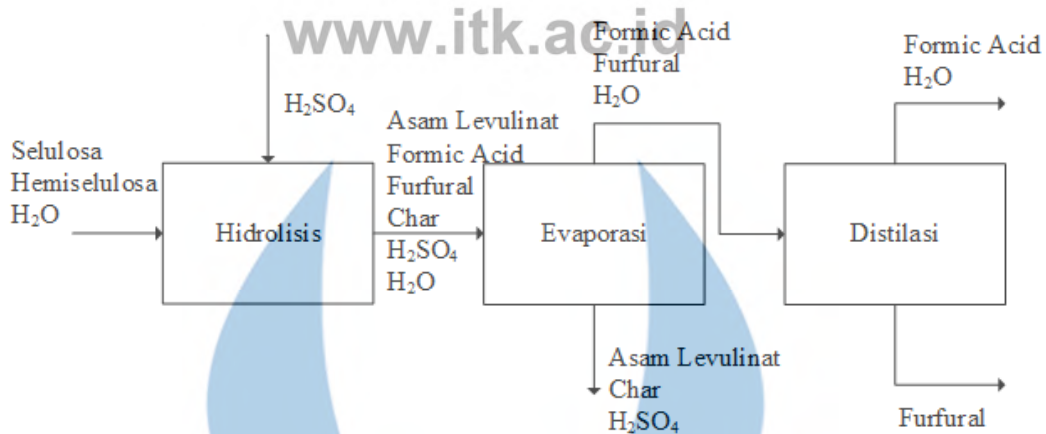
bersifat basa dinetralkan dengan mencampurkan larutan  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Selanjutnya lignin yang telah terpisah dan  $\text{CH}_3\text{COONa}$  terbentuk dipisahkan dengan menggunakan filter press.



**Gambar 2. 5** Alur Proses Delignifikasi TKKS

### 2.2.3 Tahap Hidrolisis

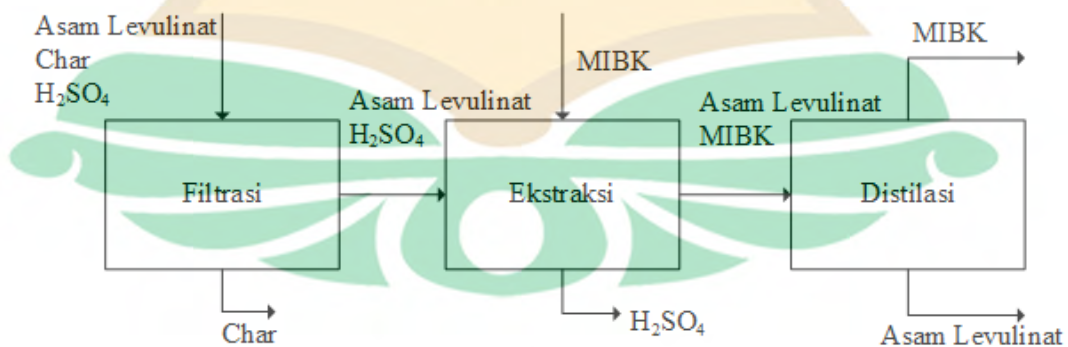
TKKS yang telah melalui tahap *pre treatment* selanjutnya dialirkan menuju *mixing tank*. Di dalam *mixing tank* ditambahkan katalis berupa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  yang dialirkan menggunakan pompa sentrifugal. Setelah dicampurkan larutan kemudian dialirkan menuju *heater* untuk menaikkan suhunya menjadi  $T=190^\circ\text{C}$  sebelum dialirkan kedalam reaktor PFR. Larutan yang telah dipanaskan kemudian dialirkan menuju reaktor PFR menggunakan *rotary pump* untuk dilakukan proses hidrolisis selulosa menjadi 5-hydroxymetildurfural (5-HMF). Proses hidrolisis dilakukan pada kondisi operasi  $T=190^\circ\text{C}$  dan  $P=25$  bar. Setelah proses hidrolisis di rektor PFR, larutan dialirkan menuju ke reaktor CSTR untuk dilakukan proses hidrolisis 5-HMF menjadi asam levulinat. Proses hidrolisis di reaktor CSTR dilakukan pada kondisi suhu  $190^\circ\text{C}$  dan tekanan 14 bar. Setelah melalui proses hidrolisis, larutan kemudian dialirkan menuju evaporator untuk memisahkan antara larutan produk dengan produk sampingnya. Produk samping yang berupa furfural selanjutnya dialirkan menuju menara distilasi untuk memisahkan antara *formic acid*,  $\text{H}_2\text{O}$  dan furfural.



Gambar 2. 6 Alur Proses Hidrolisis Asam

#### 2.2.4 Tahap Pemurnian Produk

Pada tahap pemurnian, larutan produk yang telah diperoleh kemudian diturunkan suhunya menjadi  $T=35^{\circ}\text{C}$  menggunakan *cooler*. Larutan produk selanjutnya dipisahkan antara larutan asam levulinat dengan *char* atau pengotornya dengan menggunakan filter press. Kemudian untuk memisahkan antara asam levulinat dengan  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , larutan produk dialirkan menuju kolom ekstraksi untuk dilakukan ekstraksi asam levulinat dengan penambahan pelarut methyl isobutyl ketone (MIBK). Larutan asam levulinat kemudian dialirkan menuju menara distilasi untuk memisahkan antara asam levulinat dengan pelarutnya pada kondisi operasi  $T=205^{\circ}\text{C}$ . Asam levulinat yang merupakan produk bawah selanjutnya diturunkan suhunya menjadi  $T=35^{\circ}\text{C}$  menggunakan *cooler* kemudian dipindahkan menuju tangki penyimpanan produk.



Gambar 2. 7 Alur Proses Pemurnian Produk

### 2.2.5 Tahap *Recovery* Katalis dan Pelarut

Pada tahap *recovery* katalis, larutan  $H_2SO_4$  yang terpisah dari proses ekstraksi asam levulinat selanjutnya dapat langsung dialirkan menuju *mixing tank*  $H_2SO_4$ .

Kemudian untuk tahap *recovery* pelarut, MIBK yang merupakan produk atas pada distilasi dialirkan menuju kondensor kemudian dialirkan menuju tangki penyimpanan.

## 2.3 Spesifikasi Bahan Baku dan Produk

### 2.3.1 Bahan Baku Utama

#### 2.3.1.1 Tandan Kosong Kelapa Sawit

Bahan baku utama yang digunakan adalah tandan kosong kelapa sawit dengan komposisi sebagai berikut:

**Tabel 2. 5** Komposisi Kimia Tandan Kosong Kelapa Sawit

| Unsur         | Nilai                 |
|---------------|-----------------------|
| Kadar Air (%) | 60 – 65               |
| Kadar Abu (%) | 5,02                  |
| Massa Jenis   | 20 lb/ft <sup>3</sup> |

TKKS (Tandan Kosong Kelapa Sawit) adalah limbah pabrik kelapa sawit yang jumlahnya sangat melimpah. TKKS memiliki harga 1,5 USD per ton atau sekitar Rp. 21.202,50- per ton.

### 2.3.2 Bahan Pendukung

Bahan pendukung yang digunakan dalam proses pengolahan asam levulinat adalah sebagai berikut:

#### 2.3.2.1 *Methyl Isobutyl Ketone*

**Tabel 2. 6** Karakteristik *Methyl Isobutyl Ketone*

| Sifat         | Keterangan   |
|---------------|--------------|
| Fungsi        | Pelarut      |
| Warna         | Tak berwarna |
| Rumus molekul | $C_6H_{12}O$ |
| Wujud         | Cair         |

|            |                               |
|------------|-------------------------------|
| Densitas   | 0.799-0.802 g/cm <sup>3</sup> |
| Viskositas | 0.59 cp                       |
| Kemurnian  | 99%                           |
| Harga      | Rp. 2.049.422,-/Liter         |

### 2.3.2.2 NaOH

**Tabel 2. 7** Karakteristik NaOH

| Sifat         | Keterangan   |
|---------------|--|
| Fungsi        | Katalis pada reaksi <i>delignification</i> dan netralisasi |
| Warna         | Putih  |
| Rumus molekul | NaOH   |
| Wujud         | Padat  |
| Densitas      | 2.1 g/cm <sup>3</sup>                                      |
| Kemurnian     | 98%  |
| Harga         | Rp. 42.000,-/Kg  |

### 2.3.2.3 Asam Sulfat

**Tabel 2. 8** Karakteristik Asam Sulfat

| Sifat         | Keterangan                     |
|---------------|--------------------------------|
| Fungsi        | Katalis pada reaksi Hydrolysis |
| Warna         | Tak berwarna                   |
| Rumus molekul | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> |
| Wujud         | Cair                           |
| Densitas      | 1.84 g/cm <sup>3</sup>         |
| Viskositas    | 26.7 cp                        |
| Kemurnian     | 98%                            |
| Harga         | Rp. 938.802,-/Liter            |



### 2.3.2.4 Asam Asetat

Tabel 2. 9 Karakteristik Asam Asetat

| Sifat         | Keterangan                                      |
|---------------|---|
| Fungsi        | Menetralkan sisa NaOH dari proses delignifikasi |
| Warna         | Tak berwarna                                    |
| Rumus molekul | CH <sub>3</sub> COOH                            |
| Wujud         | Cair  |
| Densitas      | 1.04 g/cm <sup>3</sup>                          |
| Viskositas    | 1.056 cp  |
| Kemurnian     | 98%   |
| Harga         | Rp. 232.000,-/Liter                             |

### 2.3.3 Produk Utama

#### 2.3.3.1 Asam Levulinat

Tabel 2. 10 Karakteristik Asam Levulinat

| Sifat         | Keterangan                                   |
|---------------|--|
| Warna         | Tak Berwarna                                 |
| Rumus molekul | C <sub>5</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub> |
| Wujud         | Cair   |
| Densitas      | 1.1447 g/cm <sup>3</sup>                     |
| Kemurnian     | 99%  |

Standar SNI Asam Levulinat

### 2.3.4 Produk Samping

#### 2.3.4.1 Furfural

Tabel 2. 11 Karakteristik Furfural

| Sifat         | Keterangan                                   |
|---------------|--|
| Warna         | Putih  |
| Rumus molekul | C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub> |

| Sifat         | Keterangan              |
|---------------|-------------------------|
| Wujud         | Cairan                  |
| Densitas      | 1.16 g/ cm <sup>3</sup> |
| Berat molekul | 96.08 g/mol             |
| Titik didih   | 150-161 °C              |
| Titik lebur   | -37 °C                  |



[www.itk.ac.id](http://www.itk.ac.id)