

**SIMULASI INTEGRASI PROSES PRODUK HILIR KELAPA
SAWIT
(BIOGASOLINE, BIODIESEL, DAN BIOPELUMAS)**

SKRIPSI

MUHAMMAD ADITYA PRATAMA PUTRA

0606076570



**UNIVERSITAS INDONESIA
FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
DESEMBER 2009**

**SIMULASI INTEGRASI PROSES PRODUK HILIR KELAPA
SAWIT**

(BIOGASOLINE, BIODIESEL, DAN BIOPELUMAS)

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar sarjana

MUHAMMAD ADITYA PRATAMA PUTRA

0606076570



UNIVERSITAS INDONESIA

FAKULTAS TEKNIK

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA

DEPOK

DESEMBER 2009

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

**Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar.**

Nama : Muhammad Aditya Pratama Putra

NPM : 0606076570

Tanda Tangan :

Tanggal : Desember 2009

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Muhammad Aditya Pratama Putra
NPM : 0606076570
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Simulasi Integrasi Proses Produk Hilir Kelapa Sawit (Biogasoline, Biodiesel, Biopelumas).

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Bambang Heru Susanto, ST. , MT. ()
Penguji : Ir. Tilani Hamid, M.Si. ()
Penguji : Ir. Dewi Tristantini, MT., Phd. ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : Desember 2009

UCAPAN TERIMA KASIH

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Departemen Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan skripsi ini. Oleh karena itu, saya mengucapkan terima kasih kepada:

- (1) Bambang Heru Susanto, ST, MT, selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga, dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan seminar ini;
- (2) Ir. Dijan Supramono, Msc. selaku dosen pembimbing akademik yang telah menyediakan waktu dan membantu kehidupan akademik perkuliahan selama ini;
- (3) Para dosen Departemen Teknik Kimia FTUI yang telah memberikan ilmu dan membagi wawasannya;
- (4) Ayah, mama, adik yang selalu memberi dukungan dan semangat;
- (5) Calista Avisia yang selalu memberi perhatian, dukungan dan semangat, serta bantuannya dalam memberikan penjelasan, informasi dan berbagi suka dan duka;
- (6) Kang Djajat dan Mang Ijal sebagai penanggung jawab laboratorium yang selalu mendampingi selama saya penelitian;
- (7) Anak – anak IADMI atas dukungan dan persahabatannya;
- (8) Jaringan Internet Departemen Teknik Kimia yang sudah membantu dalam pencarian sumber referensi dan informasi;
- (9) Semua teman-teman yang tidak dapat disebutkan satu demi satu, yang selalu memberikan informasi dan bantuan semangat dikala susah;

(10) Semua pihak yang telah membantu dalam menyelesaikan skripsi ini secara langsung maupun tidak langsung.

Akhir kata, saya berharap Tuhan Yang Maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, Desember 2009

Muhammad Aditya Pratama Putra

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Muhammad Aditya Pratama Putra
NPM : 0606076570
Program studi : Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Fakultas Teknik
Jenis Karya : Skripsi

demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Simulasi Integrasi Proses Produk Hilir Kelapa Sawit (Biogasoline, Biodiesel, dan Biopelumas)

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : Desember 2009

Yang menyatakan

(Muhammad Aditya Pratama Putra)

ABSTRAK

Nama : Muhammad Aditya Pratama Putra
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Simulasi Integrasi Proses Produk Hilir Kelapa Sawit
(Biogasoline, Biodiesel, Biopelumas)

Pada penelitian ini, simulasi integrasi proses dalam produksi produk hilir kelapa sawit dapat dilakukan untuk satu masukan minyak kelapa sawit. Simulasi integrasi proses ini terdiri dari tiga mekanisme besar simulasi proses yaitu mekanisme pembuatan biogasoline, biodiesel, dan biopelumas.

Variasi kondisi operasi pada integrasi proses ini dilakukan untuk mencari kondisi operasi optimum integrasi proses ini. Variasi tersebut adalah variasi suhu reaktor biogasoline, biodiesel, dan biopelumas dan rasio laju alir reaktan metanol pada proses biodiesel, rasio laju alir gliserol dan FAME pada proses produksi biopelumas.

Menurut hasil simulasi yang diperoleh, kondisi optimum yang dapat dicapai adalah rasio laju alir FAME sebesar 8 : 2, temperatur reaktor biogasoline sebesar 425⁰C, temperatur reaktor biodiesel sebesar 65⁰C, temperatur reaktor biopelumas sebesar 60⁰C.

Kata kunci:

Desain proses, integrasi, optimasi, biogasoline, biodiesel, biopelumas.

ABSTRACT

Name : Muhammad Aditya Pratama Putra

Study Program : Chemical Engineering

Title : Integrated Process Simulation for Palm Oil Downstream Product

In this research, integrated process simulation for palm oil downstream product is reliable in one input. This integrated process simulation consist of three main simulation process mechanism such as biogasoline production mechanism, biodiesel production mechanism, and biolubricant production mechanism.

Operation condition of integrated process simulation will be variated in order to find optimum condition process. These variation such as reactor temperature in biogasoline, biodiesel and biolubricant reactor, flowrate ratio of methanol to oil in biodiesel production process and flowrate ratio of FAME in biolube production process.

This result of this research is the optimum condition could be reach in flowrate ratio of FAME to oil as 8 : 2, 425° C is gasoline reactor temperature, 65° C is biodiesel reactor temperature, and 60° C is biolubricant reactor temperature.

Key words:

Process simulation, integration, optimum condition, biogasoline, biodiesel, biolubricant

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL SKRIPSI.....	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	ii
HALAMAN PENGESAHAN	iii
UCAPAN TERIMA KASIH.....	iv
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	vi
ABSTRAK.....	vii
DAFTAR ISI.....	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL	xv
1. PENDAHULUAN	1
1.1. Latar Belakang	1
1.2. Perumusan Masalah	5
1.3. Tujuan Penelitian	6
1.4. Batasan Masalah	6
1.5. Sistematika Penulisan	6
2. TINJAUAN PUSTAKA	8
2.1. Minyak Nabati	8
2.1.1. Kemampuan Minyak Nabati Sebagai Pengganti Bahan Bakar	8
2.5.1. Komposisi dalam Minyak Nabati.....	8
2.2. Biogasoline	11
2.2.1. Proses Produksi Biogasoline	11
2.2.2. Perengkahan Termal	12
2.2.3. Perengkahan Katalitik	13
2.2.4. Parameter Pembentukan Biogasoline pada Minyak Nabati	13

2.3.	Biodiesel	14
2.3.1.	Mekanisme Sintesis Biodiesel	14
2.3.2.	Reaksi Esterifikasi.....	14
2.3.4.	Reaksi Transesterifikasi	15
2.3.5.	Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi.....	16
2.3.6.	Jenis Katalis	18
2.4.	Biopelumas	20
2.5.	Persamaan Termodinamika.....	23
2.5.1.	Teori Larutan Reguler.....	23
2.5.2.	Persamaan Termodinamika Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)	24
2.5.3.	Persamaan Termodinamika Non Random Two Liquid (NRTL)	28
2.5.4.	Metode Kontribusi Grup dan Model Termodinamika UNIFAC.....	32
3.	METODOLOGI PENELITIAN.....	36
3.1.	Bentuk Penelitian.....	36
3.2.	Rancangan Penelitian.....	38
3.3.	Variabel Penelitian.....	42
3.4.	Teknik Pengambilan Data dan Analisis Hasil.....	43
3.5.	Teknik Penarikan Kesimpulan.....	46
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN.....	47
4.1.	Pemilihan Teknologi Proses.....	47
4.1.1.	Pemilihan Teknologi Proses Produksi Biogasoline	47
4.1.2.	Pemilihan Teknologi Proses Produksi Biodiesel	50
4.1.3.	Pemilihan Teknologi Proses Produksi Biopelumas	52
4.2.	Analisis Simulasi Proses dengan Program ASPEN HYSYS	54
4.2.1.	Penentuan Komponen Senyawa dalam Simulasi Proses.....	57
4.2.2.	Pemilihan Fluid Packages	57
4.2.3.	Analisis Simulasi Integrasi Proses	58

4.3. Analisis Hasil Simulasi Proses.....	65
5. KESIMPULAN	73
DAFTAR REFERENSI	74
LAMPIRAN A MEKANISME REAKSI KOMPONEN DAN PERANCANGAN KOMPONEN SENYAWA PADA COMPONENT STRUCTURE BUILDER HYSYS.....	77
LAMPIRAN B NERACA MASSA DAN ENERGI SIMULASI INTEGRASI PROSES PRODUK HILIR KELAPA SAWIT.....	86



DAFTAR GAMBAR

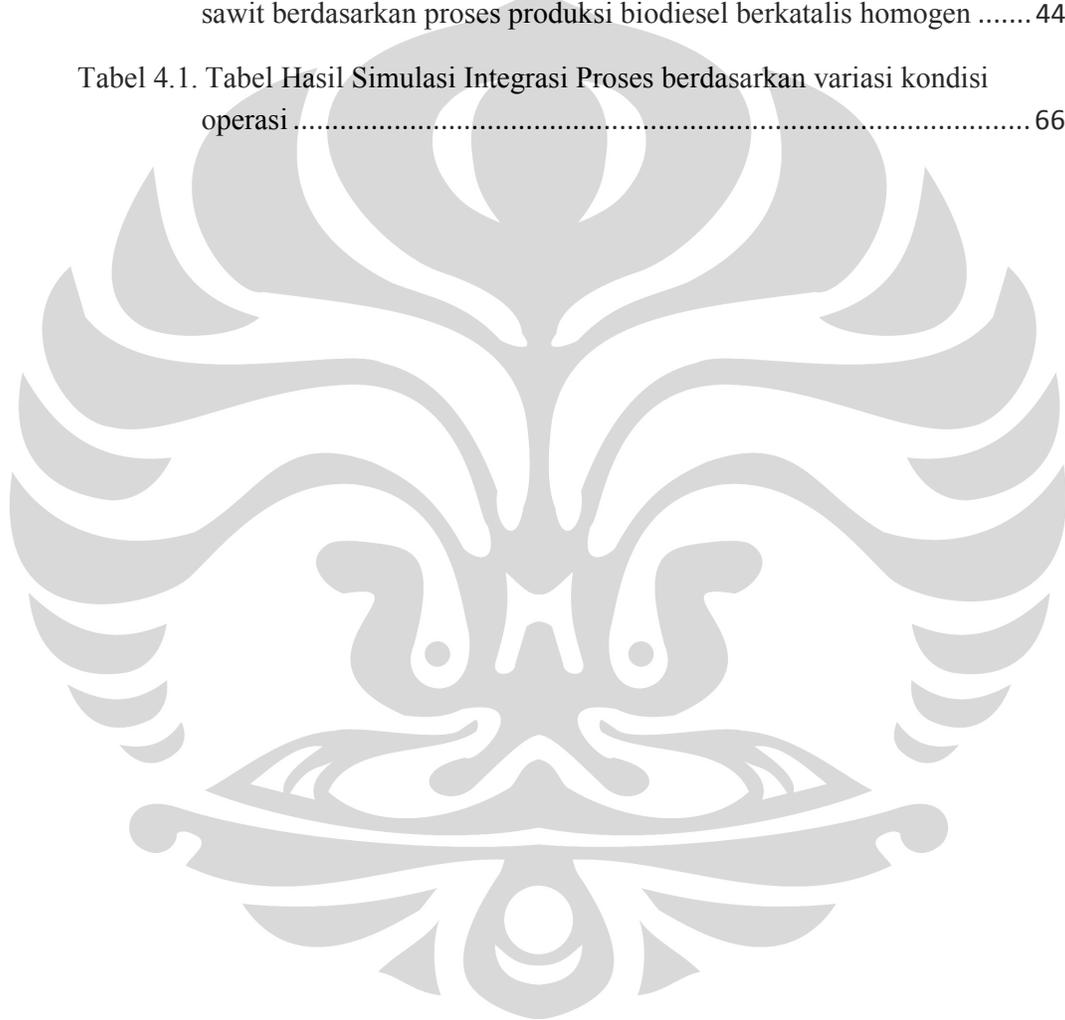
Gambar 1.1. Pohon Industri Kelapa Sawit.....	1
Gambar 2.1. Struktur Molekul Monogliserida, Digliserida, dan Trigliserida.....	9
Gambar 2.2. Struktur Molekul Asam Lemak Bebas.....	10
Gambar 2.3. Reaksi Esterifikasi dari Asam Lemak Menjadi Metil Ester.....	14
Gambar 2.4. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Dengan Metanol	15
Gambar 2.5. Tiga Reaksi Utama Reaksi Transesterifikasi	15
Gambar 2.6. Pembentukan Spesi Aktif Dalam Reaksi Transesterifikasi dari Katalis Basa.....	19
Gambar 3.1. Skema Rancangan Desain Proses Terintegrasi Produk Hilir Kelapa Sawit	37
Gambar 3.2. Diagram Alir Tahap Metode Penelitian	38
Gambar 3.3. Skenario Proses Produksi Biogasoline	40
Gambar 3.4. Skenario Proses Produksi Biodiesel Katalis Homogen	41
Gambar 3.5. Skenario Proses Produksi Biopelumas	41
Gambar 4.1 Mekanisme Produksi Biogasoline	48
Gambar 4.2 Mekanisme Pembentukan Asam Parasetik	53
Gambar 4.3 Mekanisme Pembentukan Epoksi Palm Oil Methyl Ester.....	54
Gambar 4.4. Simulasi Proses Produksi Biogasoline.....	55
Gambar 4.5. Simulasi Proses Produksi Biodiesel Berkatalis Homogen.....	55
Gambar 4.6. Simulasi Proses Produksi Biopelumas.....	56
Gambar 4.7. Sistem Reaktor Proses Produksi Biogasoline.....	59
Gambar 4.8. Sistem Separasi Proses Produksi Biogasoline.....	59
Gambar 4.9. Sub Proses Reaktor Transesterifikasi Proses Produksi Biodiesel	60
Gambar 4.10. Sub Proses <i>Methanol Recovery</i> Proses Produksi Biodiesel	61
Gambar 4.11. Sub Proses Pencucian Dengan Air Proses Produksi Biodiesel	62

Gambar 4.12. Sub Proses Pencucian Dengan Air Proses Produksi Biodiesel	62
Gambar 4.13. Sub Proses Pemisahan Akali Proses Produksi Biodiesel.....	63
Gambar 4.14. Sistem Pembuatan Media Asam Produksi Biopelumas	63
Gambar 4.15. Sistem Pembuatan Media Asam Produksi Biopelumas	64
Gambar 4.16. Sistem Reaktor Epoksidasi Produksi Biopelumas.....	64
Gambar 4.17. Sistem Reaktor dan Separasi Produksi Biopelumas	65
Gambar 4.18. Grafik Hubungan Laju Alir FAME Terhadap Konversi Biopelumas Untuk Variasi 1,2, dan 3.....	67
Gambar 4.19. Grafik Hubungan Temperatur Reaktor Biogasoline Terhadap Konversi Biogasoline Untuk Variasi 4,5, dan 6	68
Gambar 4.20. Grafik Hubungan Temperatur Reaktor Biodiesel Terhadap Konversi Biodiesel Untuk Variasi 7,8,dan 9	68
Gambar 4.21. Grafik Hubungan Temperatur Reaktor Biopelumas Terhadap Konversi Biopelumas Untuk Variasi 10, 11, dan 12.....	69
Gambar 4.22. Grafik Hubungan Laju Alir Metanol Terhadap Konversi Biodiesel Untuk Variasi 13 14, dan 15.....	70
Gambar 4.23. Grafik Hubungan Laju Alir Gliserol Terhadap Konversi Biopelumas Untuk Variasi 16,17, dan 18.....	70
Gambar A.1. Rumus Bangun Umpan Masukan Tripalmitin Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Tripalmitin.....	77
Gambar A.2. Rumus Bangun Umpan Masukan Triolein Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Triolein.....	77
Gambar A.3. Rumus Bangun Biogasoline Hasil Perengkahan CPO Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biogasoline	78
Gambar A.4. Rumus Bangun Cracked Tripalmitin Sebagai Produk Sisa Perengkahan CPO beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biogasoline	79
Gambar A.5. Rumus Bangun Cracked Triolein Sebagai Produk Sisa Perengkahan CPO Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biogasolin	79
Gambar A.6. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Cracked Tripalmitin.	79

Gambar A.7. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Cracked Triolein	79
Gambar A.8. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Tripalm	80
Gambar A.9. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Triolein	80
Gambar A.10. Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biodiesel1 Hingga Biodiesel4	81
Gambar A.11. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Biodiesel1 Menjadi EPOME Biodiesel1	82
Gambar A.12. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Biodiesel2 Menjadi EPOME Biodiesel2	82
Gambar A.13. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Biodiesel4 Menjadi EPOME Biodiesel4	82
Gambar A.14. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Cracked Tripalmitin Menjadi EPOME Cracked Tripalmitin Serta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan Komponen EPOME Cracked Tripalmitin.	83
Gambar A.15. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Cracked Triolein Menjadi EPOME Cracked Triolein Serta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan Komponen EPOME Cracked Triolein	83
Gambar A.16. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Triolein Menjadi EPOME Triolein	84
Gambar A.17. Mekanisme Reaksi Pembukaan Cincin Gliserol	85

DAFTAR TABEL

Tabel 1.1. Data Kinerja Industri Minyak Goreng dan Prediksi Kinerja Tahun 2009 dan 2010	3
Tabel 1.2. Data Kapasitas dan Kebutuhan Olekimia Dasar Dunia.....	3
Tabel 3.1. Analisis hasil simulasi integrasi proses produksi produk hilir kelapa sawit berdasarkan proses produksi biodiesel berkatalis homogen	44
Tabel 4.1. Tabel Hasil Simulasi Integrasi Proses berdasarkan variasi kondisi operasi	66

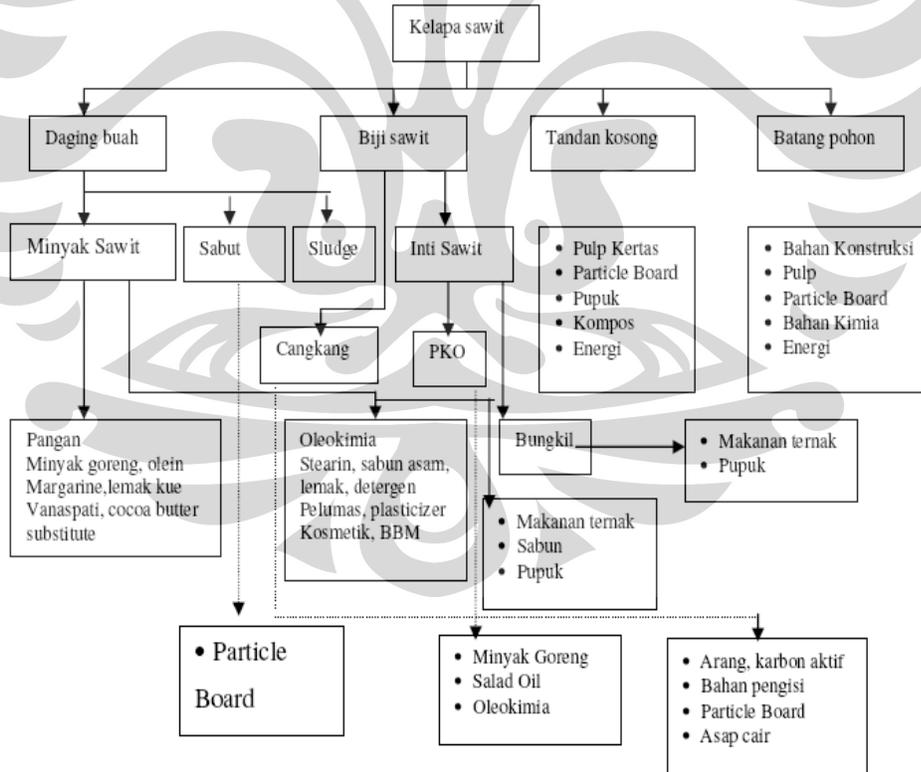


BAB 1

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Kelapa sawit merupakan salah satu komoditas unggulan yang memberikan kontribusi penting pada pembangunan ekonomi Indonesia, khususnya pada pengembangan agroindustri. Hal ini disebabkan karena hampir seluruh komponen tanaman kelapa sawit dapat digunakan sebagai produk yang bernilai jual tinggi. Skema pendayagunaan tanaman kelapa sawit dapat dilihat pada Gambar 1. Oleh karena itu, intensifikasi tingkat pengembangan lahan dan tingkat produksi kelapa sawit terus menerus dilakukan. Luas perkebunan kelapa sawit di Indonesia tahun 2007 mencapai 6 juta Ha dan luas perkebunan kelapa sawit tahun 2010 diprediksi mencapai 7 juta Ha (Buletin Pemasaran Internasional Departemen Pertanian, 2007).



Gambar 1.1. Pohon Industri Kelapa Sawit

Salah satu komponen penting dari tanaman kelapa sawit adalah daging buah kelapa sawit yang dapat menghasilkan minyak sawit. Minyak kelapa sawit sangat berguna untuk bidang *agroindustry* karena banyak mengandung asam lemak yang dapat diolah menjadi produk bernilai jual lebih tinggi. Minyak sawit lazim disebut Crude Palm Oil (CPO).

Produksi CPO di Indonesia pada tahun 2007 kurang lebih sekitar 14 juta ton. Pada tahun 2010, luas perkebunan kelapa sawit diprediksi dapat menghasilkan CPO lebih dari 16 juta ton (Buletin Pemasaran Internasional Departemen Pertanian, 2007). Pada tahun tersebut Indonesia diharapkan akan menjadi negara penghasil CPO terbesar di dunia. Akan tetapi, Indonesia telah menggeser Malaysia sebagai negara produsen CPO terbesar di dunia sejak tahun 2008. Hal itu ditandai dengan meningkatnya produksi CPO pada 2008 mencapai 19,2 juta ton. Produksi CPO Indonesia tersebut lebih besar daripada total produksi CPO Malaysia yaitu sebesar 17,8 juta ton. Hal ini menunjukkan bahwa tingkat produksi CPO meningkat pesat dari prediksi yang telah dilakukan oleh Departemen Pertanian (Indonesia.go.id., 2009).

Dalam rangka mengantisipasi melimpahnya produksi CPO, maka diperlukan usaha intensif untuk mengolah CPO menjadi produk hilir. Pengolahan CPO menjadi produk hilir memberikan nilai tambah tinggi. Produk olahan dari CPO dapat dikelompokkan menjadi dua yaitu produk pangan dan non pangan. Produk pangan utama adalah minyak goreng dan margarin. Produk non pangan utama oleokimia yaitu ester, asam lemak, surfaktan, gliserin dan produk turunan lainnya.

Mayoritas penggunaan CPO di Indonesia tertuju pada penggunaan bahan baku produk pangan yaitu bahan baku produksi minyak goreng dan margarin. Hal ini disebabkan karena pangsa pasar untuk produk pangan tersebut lebih tinggi dibandingkan pembentukan produk hilir oleokimia. Distribusi penggunaan CPO tahun 2006 tercatat dimana untuk kepentingan ekspor 4,84 juta ton (30,25%), minyak goreng 9,705 juta ton (60,65%), margarine dan shortening 0,695 juta ton (4,34%), serta oleochemical 0,761 juta ton (4,76%). Data kinerja industri minyak goreng di Indonesia beserta data prediksi hingga tahun 2010 dapat dilihat pada Tabel 1.1 berikut ini :

Tabel 1.1. Data Kinerja Industri Minyak Goreng dan Prediksi Kinerja Tahun 2009 dan 2010

(Sumber : Roadmap Industri Pengolahan CPO, Departemen Industri)

	2006	2007	2008	2009*	2010*
Kapasitas (Ton)	15.427.319	15.427.319	15.427.319	15.427.319	15.427.319
Produksi (Ton)	7.596.786	7.596.786	7.596.786	7.596.786	7.596.786
Kebutuhan Dalam Negeri (Ton)	3.546.786	3.795.061	4.060.715	4.344.965	4.649.113
Ekspor (Ton)	4.050.000	3.804.321	3.538.667	3.254.417	2.950.269
Kebutuhan CPO (Ton)	10.400.483	10.410.113	10.410.113	10.410.113	10.410.113

Sementara itu pemanfaatan CPO lainnya yakni sebagai bahan baku pada industri oleokimia dasar. Prediksi permintaan di dunia dan Asia Tenggara atas produk oleokimia tertera pada Tabel 1.2. berikut ini :

Tabel 1.2. Data Kapasitas dan Kebutuhan Olekimia Dasar Dunia

(Sumber : Roadmap Industri Pengolahan CPO, Departemen Industri Republik Indonesia)

	kawasan	Tahun 2000			Tahun 2005		
		Kap	demand	Utilisasi (%)	Kap	demand	Utilisasi (%)
Fatty Acids	Asia Tenggara	1500	580	36,67	2200	680	30,91
	Dunia	5300	3000	56,60	6200	3600	58,06
Methyl Esters	Asia Tenggara	600	360	60	640	370	57,81
	Dunia	1300	1000	76,92	1300	1100	84,62
Fatty Alcohol	Asia Tenggara	400	74	18,50	490	90	18,37
	Dunia	2000	1600	80	2400	1800	75
Glycerol	Asia Tenggara	230	17	7,39	290	26	8,97
	Dunia	1100	600	54,55	1200	700	58,33
Total	Asia Tenggara	2730	1031	37,77	3620	1166	32,21
	Dunia	9700	6200	63,93	11100	7200	64,86

(Kap : dalam ribu ton)

Kenaikan permintaan oleokimia dunia meningkat dengan laju rata – rata 5% per tahun (Depperin.go.id., 2006). Hal ini menjelaskan bahwa pangsa pasar industri oleokimia tidak kalah penting dibanding dengan industri pangan pada masa depan. Oleh karena itu, pengoptimasian industri oleokimia di Indonesia terus ditingkatkan (Depperin.go.id., 2006).

Salah satu produk oleokimia yang intensif dikembangkan adalah produk pengganti bahan bakar konvensional minyak bumi berbahan dasar CPO seperti biogasoline, biodiesel, dan biopelumas (*World Oil Outlook*, 2007).

Produk hilir kelapa sawit ini mampu mensubstitusi produk turunan minyak bumi konvensional seperti bensin, solar, dan pelumas sintetis dengan karakteristik sama bahkan lebih baik dari produk turunan konvensional minyak bumi tersebut. Produk hilir ini mempunyai kelebihan lebih ramah lingkungan dan ramah bagi makhluk hidup sehingga kesehatan dapat lebih terjamin dibanding dengan penggunaan konvensional minyak bumi (Widyastuti, 2002).

Di balik potensi industri oleokimia pengganti produk turunan minyak bumi tersebut, sederet permasalahan masih membelit industri ini. Salah satu permasalahan utamanya adalah masih rendahnya muatan teknologi yang mampu diterapkan sehingga optimasi masih perlu diteliti lebih lanjut. Hal ini bertujuan penggunaan bahan baku CPO yang efisien dalam menghasilkan produk dengan nilai jual tinggi dan meminimalisasi produk samping yang bernilai jual rendah.

Penelitian yang dilakukan oleh peneliti - peneliti grup riset Rekayasa Produk Kimia dan Alam (RPKA) Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia, dilakukan oleh Nasikin dkk., telah mampu membentuk gasoline (fraksi bensin) dari CPO sebagai pengganti bensin dengan menggunakan proses perengkahan katalis memakai katalis Zeolit NiMo. Hasil dari penelitian ini adalah biogasoline dengan yield 11,33% dapat dihasilkan dari CPO tersebut. Fraksi minyak nabati dari CPO yang tidak bereaksi berjumlah besar dan diperlukan proses purifikasi produk lebih intensif. Hal ini menjadi hambatan dalam penerapan produksi biogasoline ke skala industri (Nasikin *et.al.*, 2009).

Sebagai pengganti minyak solar, Darnoko dan Cheryan telah meneliti sintesis biodiesel dengan katalis alkali homogen. Penelitian ini menunjukkan bahwa pada kondisi operasi 60°C dengan waktu reaksi sekitar 1 jam (Darnoko *et.al.*, 2000). Gotch dkk. telah meneliti penggunaan katalis basa heterogen jenis metal oksida sebagai pengganti katalis basa homogen seperti BaO, SrO, CaO, dan MgO. Hasil konversi FAME dengan SrO dan BaO lebih besar dari 95% dengan waktu tinggal 90 menit dan proses purifikasi biodiesel lebih simple (Gotch *et.al.*, 2008).

Pengoptimasian produksi biopelumas sebagai pengganti pelumas konvensional juga telah diteliti oleh Akhade PB dimana proses ini menggunakan 2-ethyl-1 heksanol dan biodiesel / Fatty Acid Methyl Ester (FAME) sebagai

reaktan dengan katalis heterogen resin (*Amberlyst-15*). Hasil dari penelitian ini adalah diperoleh kondisi operasi proses optimum seperti temperatur operasi 100°C , rasio molar minyak dan alkohol 1:2, dan konsentrasi katalis 30% (Akhade *et.al.*,2009). Proses pembuatan biopelumas dari Palm Oil Methyl Ester (POME) dengan reaksi transesterifikasi dan epoksidasi juga diteliti dan menghasilkan senyawa pelumas konvensional kemudian dengan penambahan sabun Lithium dapat menghasilkan gemuk setara gemuk konvensional (Sukirno *et.al.*,2007).

Produksi ketiga produk hilir kelapa sawit tersebut memiliki potensi untuk diintegrasikan karena memakai bahan baku yang sama (CPO). Sistem teknologi proses ini merupakan teknologi alternatif yang belum pernah diteliti sebelumnya. Sistem teknologi proses terintegrasi ini adalah pemanfaatan produk sisa atau produk samping dari sintesis produk hilir sebelumnya. Urutan integrasi proses adalah sintesis biogasoline lalu sintesis biodiesel kemudian sintesis biopelumas. Fraksi berat dan minyak yang tak bereaksi dari proses produksi biogasoline dapat digunakan sebagai bahan baku biodiesel. Lalu, minyak tak bereaksi pada proses sintesis biodiesel bahkan biodiesel sendiri pun dapat digunakan untuk sintesis biopelumas. Hal ini diprediksi mampu memberikan optimasi bahan baku yang sesuai untuk produksi ketiga produk turunan CPO tersebut sekaligus.

Kebutuhan akan studi awal untuk teknologi produksi ini perlu ditinjau lebih seksama. Oleh karena itu, kemampuan *software* simulasi proses dalam meninjau alternatif teknologi dari segi teknis perlu dilakukan. *Software* simulasi memiliki kelebihan dalam meminimalisasi resiko biaya dan waktu analisis. Selain itu, *software* simulasi proses dapat mensimulasikan proses dengan laju alir yang tinggi sehingga dapat digunakan sebagai rujukan bagi skala industri.

1.2. Perumusan Masalah

Bagaimana melakukan simulasi proses dengan bantuan *software* untuk dapat melakukan integrasi proses produk hilir CPO (biogasoline, biodiesel, biopelumas) agar dapat mencapai kondisi optimum dan efisien dalam skala industri.

1.3. Tujuan Penelitian

Tujuan Penelitian ini adalah mendapatkan simulasi proses yang optimal untuk menjawab kelayakan teknis dalam proses produksi beberapa produk hilir kelapa sawit (biogasoline, biodiesel, dan biopelumas) secara terintegrasi untuk satu umpan masukan CPO sebagai rujukan skala industri.

1.4. Batasan Masalah

- a. Proses produksi produk hilir kelapa sawit yang dioptimasi adalah proses produksi biogasoline, biodiesel, dan biopelumas.
- b. Perangkat lunak simulasi proses yang digunakan adalah HYSYS.
- c. Variasi teknologi proses dalam proses produksi biodiesel adalah proses produksi biodiesel dengan katalis basa alkali homogen.
- d. Variabel proses yang divariasikan adalah laju alir reaktan, dan suhu reaktor. Deskripsi lebih jelas dapat dilihat di Bab 3.
- e. Pemilihan jenis katalis pada teknologi proses disesuaikan pada kondisi operasi proses yang lazim diterapkan pada skala lab.
- f. Efisiensi ekonomis dari teknologi proses terintegrasi tidak dibahas pada skripsi ini.

1.5. Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan makalah penelitian ini adalah sebagai berikut :

BAB I PENDAHULUAN

Meliputi latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, batasan masalah dan sistematika penulisan.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

Meliputi proses produksi berbagai produksi produk hilir seperti biogasoline, biodiesel, biopelumas serta berbagai faktor yang mempengaruhi dalam proses produksinya.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

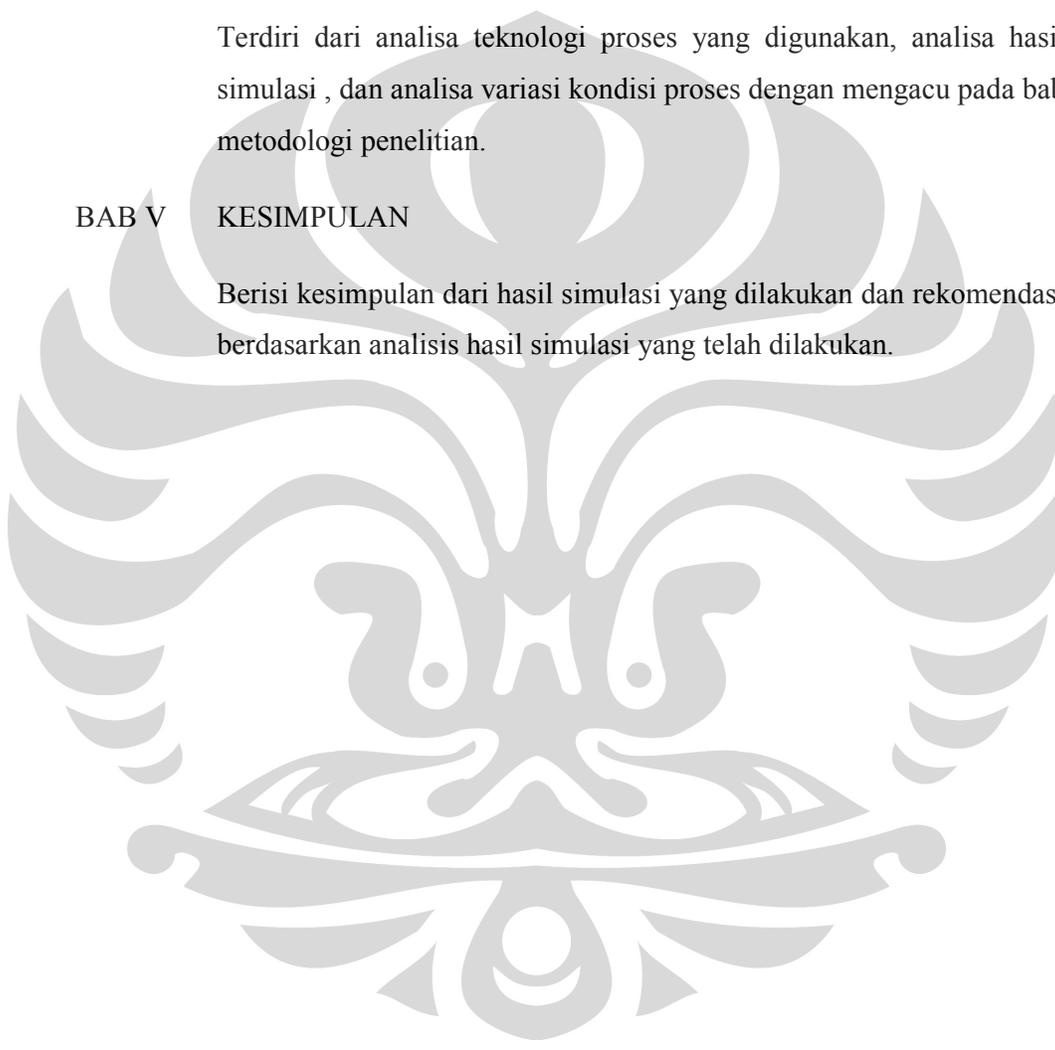
Terdiri dari pembahasan mengenai bentuk penelitian, rancangan penelitian, variabel penelitian, teknik pengambilan data dan analisis hasil, serta teknik penarikan kesimpulan.

BAB IV ANALISIS DAN PEMBAHASAN

Terdiri dari analisa teknologi proses yang digunakan, analisa hasil simulasi , dan analisa variasi kondisi proses dengan mengacu pada bab metodologi penelitian.

BAB V KESIMPULAN

Berisi kesimpulan dari hasil simulasi yang dilakukan dan rekomendasi berdasarkan analisis hasil simulasi yang telah dilakukan.



BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Minyak Nabati

2.1.1. Kemampuan Minyak Nabati Sebagai Pengganti Bahan Bakar

Minyak nabati tergolong ke dalam kelas besar senyawa-senyawa organik yaitu kelas ester asam-asam lemak. Perbedaan wujud molekuler ini memiliki beberapa konsekuensi sebagai kandidat bahan bakar mesin (Knothe, 2004) :

- a. Minyak nabati (trigliserida) berberat molekul besar, jauh lebih besar dari senyawa fraksi bensin atau solar turunan minyak bumi. Akibatnya, trigliserida relatif mudah mengalami perengkahan (*cracking*) menjadi aneka molekul kecil, jika terpanaskan tanpa kontak dengan udara (oksigen).
- b. Minyak nabati memiliki kekentalan (viskositas) yang jauh lebih besar dari minyak solar konvensional sehingga pompa penginjeksi bahan bakar di dalam mesin diesel tak mampu menghasilkan pengkabutan (*atomization*) yang baik ketika minyak nabati disemprotkan ke dalam kamar pembakaran.
- c. Molekul minyak nabati relatif memiliki rantai hidrokarbon lebih bercabang daripada bensin atau solar produk turunan minyak bumi. Akibatnya, angka setana minyak nabati lebih rendah daripada angka setana ester metil. Angka setana adalah tolok ukur kemudahan menyala / terbakar dari suatu bahan bakar di dalam mesin diesel. Pada mesin otto, karakteristik ini menghasilkan angka oktan yang tinggi tetapi akan menghasilkan tingkat pembakaran yang tinggi sehingga kebutuhan bahan bakar akan menjadi lebih boros.

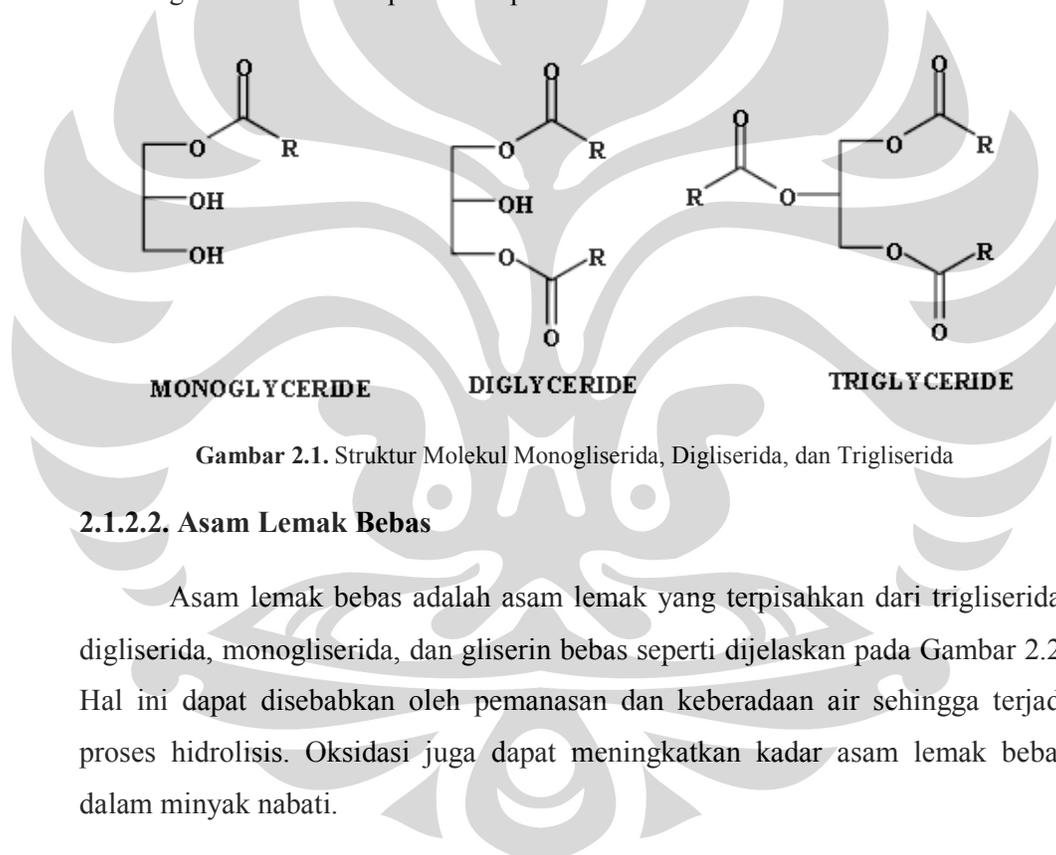
2.5.1. Komposisi dalam Minyak Nabati

Komposisi yang terdapat dalam minyak nabati terdiri dari trigliserida-trigliserida asam lemak (kandungan terbanyak dalam minyak nabati, mencapai sekitar 95%), asam lemak bebas (*Free Fatty Acid* atau biasa disingkat dengan FFA), mono- dan digliserida, serta beberapa komponen-komponen lain seperti *phosphoglycerides*, vitamin, mineral, atau sulfur. Bahan-bahan mentah pembuatan biodiesel adalah (Mittelbach, 2004):

- a. Triglisericida-triglisericida, yaitu komponen utama aneka lemak dan minyak-lemak
- b. Asam-asam lemak, yaitu produk samping industri pemulusan (*refining*) lemak dan minyak-lemak.

2.1.2.1. Triglisericida

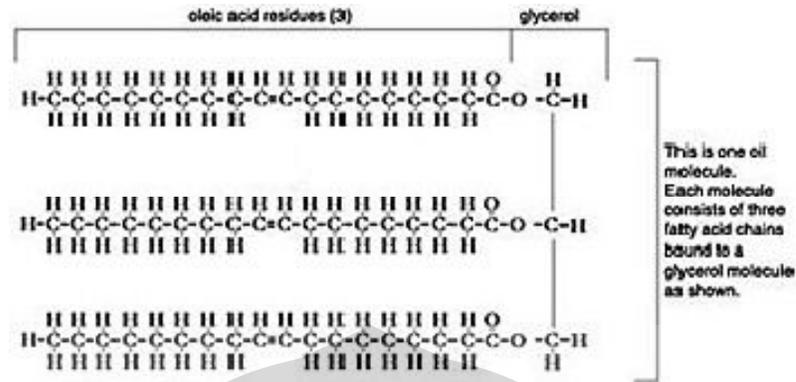
Triglisericida adalah triester dari gliserol dengan asam-asam lemak, yaitu asam-asam karboksilat beratom karbon 6 s/d 30. Triglisericida banyak dikandung dalam minyak dan lemak, merupakan komponen terbesar penyusun minyak nabati. Selain triglisericida, terdapat juga monoglisericida dan diglisericida. Struktur molekul dari ketiga macam gliserid tersebut dapat dilihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1. Struktur Molekul Monoglisericida, Diglisericida, dan Triglisericida

2.1.2.2. Asam Lemak Bebas

Asam lemak bebas adalah asam lemak yang terpisahkan dari triglisericida, diglisericida, monoglisericida, dan gliserin bebas seperti dijelaskan pada Gambar 2.2. Hal ini dapat disebabkan oleh pemanasan dan keberadaan air sehingga terjadi proses hidrolisis. Oksidasi juga dapat meningkatkan kadar asam lemak bebas dalam minyak nabati.



Gambar 2.2. Struktur Molekul Asam Lemak Bebas

Dalam proses konversi trigliserida menjadi alkil ester melalui reaksi transesterifikasi dengan katalis basa, asam lemak bebas harus dipisahkan atau dikonversi menjadi alkil ester terlebih dahulu karena asam lemak bebas akan mengkonsumsi katalis. Kandungan asam lemak bebas dalam biodiesel akan mengakibatkan terbentuknya suasana asam yang dapat mengakibatkan korosi pada peralatan injeksi bahan bakar, membuat filter tersumbat dan terjadi sedimentasi pada injektor (www.journeytoforever.com). Pemisahan atau konversi asam lemak bebas ini dinamakan tahap pre-esterifikasi.

2.1.3. Kandungan Minyak Nabati Dalam Kelapa Sawit

Terdapat dua jenis minyak sawit yang dapat dibuat dari kelapa sawit, misalnya *Crude Palm Oil* (CPO) yang didapat dari daging buah kelapa sawit, atau *Crude Palm Kernel Oil* yang didapat dari inti biji kelapa sawit. Namun CPO mempunyai komposisi asam lemak bebas yang cukup tinggi sehingga apabila digunakan sebagai bahan baku pembuatan biodiesel, sebelum tahap transesterifikasi perlu dilakukan tahap konversi FFA terlebih dahulu yang dinamakan dengan tahap esterifikasi. Selain dari dua jenis minyak sawit yang telah disebutkan diatas, terdapat juga fraksi minyak sawit turunan CPO yang sudah dimurnikan yaitu *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO). Perbedaannya adalah pada RBDPO kandungan asam lemak bebas sudah sangat kecil sehingga tidak diperlukan lagi tahap preesterifikasi. Komposisi asam lemak bebas dari berbagai minyak yang dapat dihasilkan dari kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1. Kandungan asam lemak bebas dari berbagai minyak kelapa sawit

(Sumber : Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel ITB)

Minyak	FFA
<i>RBD Palm Oil</i>	< 0.1 %
<i>Crude Palm Oil</i>	1 – 10 %
<i>Palm Fatty Acid Distillate</i>	70 – 90 %
<i>Crude Palm Kernel Oil</i>	1 – 10 %
<i>Crude Palm Stearin</i>	1 – 10 %
<i>Palm Sludge Oil</i>	10 – 80 %

Setiap minyak nabati mempunyai karakteristik tersendiri. Parameter kualitas minyak sawit CPO dan RBDPO dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2. Parameter kualitas minyak sawit CPO dan RBDPO

(Sumber : Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel ITB)

Parameter	CPO	RBDPO
Angka asam	6,9 mgKOH/g oil	0,49 – 0,59 mgKOH/g oil
Angka penyabunan	200-205 mgKOH/g oil	199 – 217 mgKOH/g oil
Kandungan FFA	2,5 – 4,2 %-w	< 0.1 %-w

2.2. Biogasoline

Gasoline adalah fraksi hidrokarbon C8 – C11 yang didapat dari komponen minyak bumi. Gasoline dapat disintesis berdasarkan dari minyak nabati dengan proses perengkahan. Hal ini karena minyak nabati mengandung asam lemak jenuh dan tak jenuh berstruktur rantai hidrokarbon panjang yang dapat direngkahkan menjadi fraksi bensin (gasoline) (Speight, 2006).

2.2.1. Proses Produksi Biogasoline

Jenis proses produksi fraksi bensin (gasoline) dari minyak nabati dapat melalui perengkahan termal maupun perengkahan katalitik. Perengkahan termal memerlukan energi panas untuk memutuskan ikatan rantai hidrokarbon sedangkan perengkahan katalitik memerlukan area aktif katalis untuk memutuskan ikatan hidrokarbon. Perengkahan termal memerlukan tambahan energi panas untuk diberikan pada senyawa objek perengkahan sedangkan perengkahan katalitik memerlukan jenis katalis yang dapat memutuskan ikatan rantai hidrokarbon.

Deskripsi lebih lanjut mengenai perengkahan termal dan katalitik dijelaskan pada sub bab berikut ini.

2.2.2. Perengkahan Termal

Proses perengkahan ini menggunakan suhu tinggi sebagai media untuk memutus ikatan rantai panjang dari asam lemak dalam minyak nabati. Hal – hal yang mempengaruhinya adalah sebagai berikut :

a. Proses perengkahan suhu tinggi

Proses perengkahan yang terjadi lebih baik karena semakin tinggi suhu perengkahan maka pemutusan ikatan terjadi lebih banyak sehingga konversi yang dihasilkan lebih baik. Akan tetapi, selektivitas produk biogasoline lebih rendah karena peningkatan suhu meningkatkan gerakan antar molekul dalam mencari kestabilan bergerak lebih cepat secara acak sehingga menghasilkan berbagai produk senyawa hidrokarbon rantai pendek lain yang tidak diinginkan (Speight, 2006).

b. Proses perengkahan suhu rendah

Proses perengkahan yang terjadi lebih sedikit karena peranan suhu tidak signifikan dalam memutuskan ikatan rantai panjang dari hidrokarbon pada minyak nabati sehingga menghasilkan konversi yang lebih rendah daripada proses perengkahan pada suhu yang lebih tinggi. Akan tetapi, selektivitas yang dihasilkan lebih besar daripada pada proses dengan suhu yang lebih tinggi karena molekul tidak terlalu bergerak acak dalam mencari kestabilan (Speight, 2006).

c. Proses perengkahan pada tekanan tinggi

Hasil perengkahan tidak optimal karena senyawa karbon hasil perengkahan dengan ikatan lebih pendek cenderung lebih mudah menguap dan memerlukan keleluasaan ruang dengan tekanan rendah untuk menguap. Hasil senyawa hidrokarbon diharapkan dapat menguap agar beban kerja proses pemisahan dari fraksi perengkahan minyak nabati berdensitas besar menjadi lebih ringan (Speight, 2006).

d. Proses perengkahan pada tekanan rendah

Tekanan rendah pada reaktor perengkahan dapat memberikan keleluasaan bagi fraksi hidrokarbon ringan untuk menguap dan lebih mudah terpisah pada proses separasi. Akan tetapi, proses perengkahan pada tekanan terlalu rendah dapat menyebabkan perengkahan tidak optimal karena tumbukan antar partikel untuk proses perengkahan tidak terjadi dengan cepat sehingga waktu tinggal pada proses perengkahan menjadi lebih lama (Speight, 2006).

2.2.3. Perengkahan Katalitik

Perengkahan ini memberikan kemampuan lebih baik dalam merengkah rantai hidrokarbon panjang dari trigliserida. Hal ini disebabkan proses perengkahan ini dapat terjadi pada suhu lebih rendah dan tekanan lebih rendah. Luas permukaan katalis yang luas berfungsi sebagai area dalam perengkahan yang lebih baik sehingga reaksi dapat berjalan lebih cepat dikarenakan area tumbukan molekul lebih banyak. Katalis heterogen biasa digunakan dalam proses perengkahan katalitik. Katalis heterogen yang dapat digunakan adalah katalis γ -alumina dan katalis Zeolit/NiMo (Moestika M., 2000).

2.2.4. Parameter Pembentukan Biogasoline pada Minyak Nabati

Identifikasi pembentukan fraksi bensin (gasoline) pada minyak nabati adalah identifikasi keberadaan hidrokarbon yang terputus dan menghasilkan hidrokarbon dalam fraksi yang lebih kecil. Parameter tersebut adalah sebagai berikut (Speight, 2006).

a. Penurunan densitas

Penurunan densitas ini merupakan hasil dari proses perengkahan yang dapat memutus rantai panjang hidrokarbon menjadi senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek. Senyawa dengan rantai yang lebih pendek memiliki densitas yang lebih rendah.

b. Penurunan titik didih

Penurunan titik didih adalah implikasi dari rasio atom hidrogen yang lebih banyak daripada rasio karbon pada senyawa – senyawa hidrokarbon yang memiliki rantai lebih kecil karena hasil proses pemutusan rantai hidrokarbon.

Penurunan titik didih menandakan telah terjadi pemutusan rantai panjang karbon trigliserida.

2.3. Biodiesel

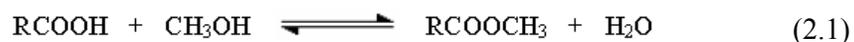
Biodiesel merupakan biofuel yang paling umum di Eropa. Nama kimianya adalah asam lemak metil ester (*Fatty Acid Metil Ester* atau FAME). Komposisi biodiesel mirip dengan minyak solar. Sintesis biodiesel lazimnya menggunakan trigliserida dari minyak nabati sebagai reaktan.

2.3.1. Mekanisme Sintesis Biodiesel

Sintesis biodiesel terdiri dari reaksi esterifikasi dan transesterifikasi. Tujuan utama dari kedua reaksi ini sama yaitu sintesis metal ester dari komponen minyak nabati. Mekanisme sintesis biodiesel menggunakan reaksi esterifikasi dan transesterifikasi terhadap reaktan minyak nabati.

2.3.2. Reaksi Esterifikasi

Esterifikasi adalah tahap konversi dari asam lemak bebas menjadi ester. Esterifikasi mereaksikan minyak lemak dengan alkohol. Katalis-katalis yang cocok adalah zat berkarakter asam kuat. Oleh karena itu, asam sulfat, asam sulfonat organik atau resin penukar kation merupakan katalis-katalis yang biasa terpilih dalam praktek industrial (Soerawidjaja, 2006). Untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung menjadi konversi yang sempurna pada temperatur rendah (misalnya maksimum 120° C), reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih (biasanya lebih besar dari 10 kali nisbah stoikiometrik) dan air produk ikutan reaksi harus disingkirkan dari fasa reaksi, yaitu fasa minyak. Melalui kombinasi-kombinasi yang tepat dari kondisi-kondisi reaksi dan metode penyingkiran air, konversi sempurna asam-asam lemak ke ester metilnya dapat dituntaskan dalam waktu 1 sampai beberapa jam. Reaksi esterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.3.

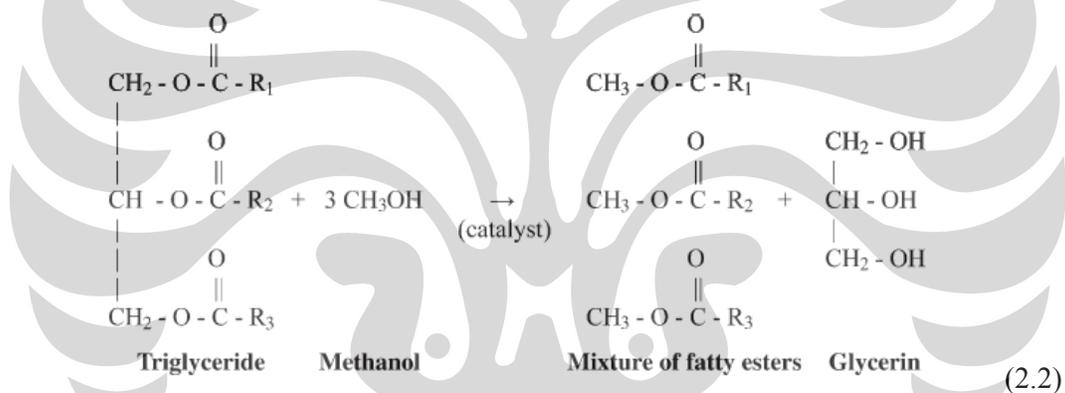


Gambar 2.3. Reaksi Esterifikasi dari Asam Lemak Menjadi Metil Ester

Esterifikasi umumnya bertujuan untuk membuat biodiesel dari minyak berkadar asam lemak bebas tinggi (berangka-asam ≥ 5 mg-KOH/g). Pada tahap ini, asam lemak bebas akan dikonversikan menjadi metil ester. Tahap esterifikasi biasa diikuti dengan tahap transesterifikasi. Namun, sebelum produk esterifikasi diumpungkan ke tahap transesterifikasi, air dan bagian terbesar katalis asam yang dikandungnya harus disingkirkan terlebih dahulu.

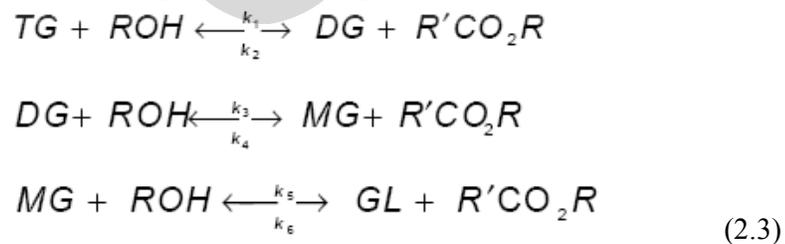
2.3.4. Reaksi Transesterifikasi

Sintesis biodiesel menggunakan reaksi transesterifikasi dengan alkohol. Minyak nabati direaksikan dengan natrium hidroksida dan metanol atau etanol dan reaksi kimia menghasilkan FAME dan gliserol (Darnoko, 2004). Reaksi transesterifikasi dapat dilihat pada Gambar 2.4. berikut ini.



Gambar 2.4. Reaksi Transesterifikasi Trigliserida Dengan Metanol

Reaksi transesterifikasi berjalan dalam 3 tahap bertingkat reaksi bertingkat. Setiap tahap ini adalah reaksi rantai panjang dengan metanol. Reaksi tersebut tertera pada Gambar 2.5.:



Gambar 2.5. Tiga Reaksi Utama Reaksi Transesterifikasi

Tiga reaksi utama diatas menerangkan tentang tahapan kinetika reaksi proses transesterifikasi. Minyak nabati (TG) bereaksi dengan alkohol (ROH) dalam reaksi transesterifikasi yang menghasilkan biodiesel atau alkohol ester ($R'CO_2R$) dan gliserin (GL). Produk antara dalam skema reaksi diatas adalah digliserida (DG) dan monogliserida (MG) (Kapilakarn *et al.*, 2007).

Produk yang diinginkan dari reaksi transesterifikasi adalah ester metil asam-asam lemak. Terdapat beberapa cara agar kesetimbangan lebih ke arah produk, yaitu:

- a. Menambahkan metanol berlebih ke dalam reaksi.
- b. Memisahkan gliserol
- c. Menurunkan temperatur reaksi (transesterifikasi merupakan reaksi eksoterm)

2.3.5. Faktor yang Mempengaruhi Reaksi Transesterifikasi

a. Waktu Reaksi

Waktu reaksi mempengaruhi konsentrasi metil ester. Konsentrasi bertambah secara eksponensial setiap 5 menit. Setelah 60 menit, konsentrasi TG, MG, dan DG turun sedikit dan mencapai keadaan kesetimbangan (Zhang *et.al.*,2003).

b. Temperatur

Temperatur reaksi mempunyai peran penting dalam kualitas produk. Umumnya, jangkauan temperatur yang digunakan dalam proses berkisar antara $50^{\circ}C - 65^{\circ}C$. Temperatur lebih tinggi dari titik didih metanol ($68^{\circ}C$) menyebabkan penguapan alkohol (*loss alkohol*). Selain itu, temperatur lebih rendah dari $50^{\circ}C$ dapat menyebabkan penambahan viskositas pada biodiesel (Destianna, *et.al.*, 2007).

c. Pengaruh air dan asam lemak bebas

Minyak nabati sebagai reaktan bagi reaksi transesterifikasi harus memiliki angka asam yang lebih kecil dari satu. Banyak peneliti yang menyarankan agar kandungan asam lemak bebas lebih kecil dari 0,5%. Selain itu, semua bahan yang digunakan harus bebas dari air. Katalis yang bereaksi dengan air akan mengurangi jumlah katalis yang bereaksi dengan reaktan. Katalis harus

terhindar dari kontak dengan udara agar tidak mengalami reaksi dengan uap air dan karbon dioksida (Aziz Affandi, 2008).

d. Pengaruh Perbandingan Molar Alkohol dengan Bahan Mentah

Secara stoikiometri jumlah alkohol yang dibutuhkan untuk reaksi adalah 3 mol untuk setiap 1 mol trigliserida untuk memperoleh 3 mol alkil ester dan 1 mol gliserol. Perbandingan alkohol dengan minyak nabati 4,8:1 dapat menghasilkan konversi 98%. Secara umum ditunjukkan bahwa semakin banyak jumlah alkohol yang digunakan, maka konversi yang diperoleh juga akan semakin bertambah. Pada rasio molar 6:1, setelah 1 jam, konversi yang terjadi adalah 74 – 89%. Nilai perbandingan yang terbaik adalah 6:1 karena dapat memberikan konversi yang maksimum (Kapilakarn *et.al.*,2007).

e. Pengaruh jenis alkohol

Pada rasio 9:1, metanol akan menghasilkan produk ester paling tinggi dibandingkan dengan etanol dan butanol (Chemstations.net, 2008).

f. Pengaruh jenis katalis

Katalis alkali (katalis basa) akan mempercepat reaksi transesterifikasi bila dibandingkan dengan katalis asam. Katalis basa yang paling populer untuk reaksi transesterifikasi adalah natrium hidroksida (NaOH), kalium hidroksida (KOH), natrium metanoksida (NaOCH₃), dan kalium metanoksida (KOCH₃). Katalis sejati bagi reaksi sebenarnya adalah ion metilat (metanoksida). Reaksi transesterifikasi akan menghasilkan konversi yang maksimum dengan jumlah katalis 0,5 - 1,5% dari berat minyak nabati. Jumlah katalis yang efektif untuk natrium metanoksida adalah 1% dari banyaknya minyak nabati untuk natrium hidroksida (Khan, 2002).

g. Pengaruh Refined dan Crude Oil pada reaksi metanolisis minyak nabati

Perolehan metil ester akan lebih tinggi jika menggunakan minyak nabati refined. Namun, apabila produk metil ester akan digunakan sebagai bahan bakar mesin diesel, cukup menggunakan bahan baku berupa minyak yang telah dihilangkan getahnya dan disaring (Aziz Affandi, 2008).

2.3.6. Jenis Katalis

Jenis katalis mempengaruhi laju reaksi pembentukan sintesis biodiesel. Kecepatan laju reaksi sangat penting untuk dapat menghasilkan hasil yang optimal pada produksi biodiesel per satuan waktu. Jenis katalis pada proses produksi biodiesel terdiri dari katalis homogen alkali dan katalis homogen asam.

2.3.6.1. Katalis Alkali Homogen

Reaksi transesterifikasi dapat menggunakan katalis asam, basa atau katalis enzim. Diantara beberapa enzim ini, katalis alkali homogen seperti NaOH, KOH, NaO, NaOCH₃, KOCH₃ lebih efektif. Biasanya, jumlah katalis yang diberikan pada saat reaksi berlangsung bervariasi antara 0,5% - 1% berat katalis / berat minyak tetapi beberapa laporan mengindikasikan bahwa jumlah katalis yang sedikit seperti 0,005% berat katalis/berat minyak dapat digunakan (Khan, 2002).

Hal yang perlu diperhatikan adalah jumlah katalis berlebih dapat menyebabkan emulsi dimana dapat menyebabkan kenaikan viskositas dan mengarah pada pembuatan gel. Biodiesel yang mempunyai yield 98% dalam proses transesterifikasi minyak buangan matahari, dilaporkan berhasil dicapai dengan menggunakan katalis NaOCH₃ dalam kurun waktu 60 menit (Khan, 2002).

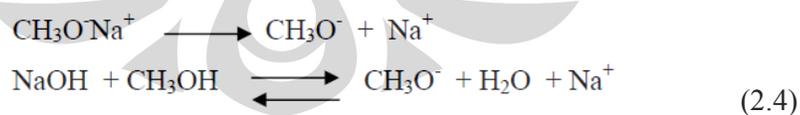
Laporan yang sama mengindikasikan transesterifikasi tercepat yaitu dalam kurun waktu 30 menit dan menghasilkan yield 93% ketika menggunakan NaOH. Katalis metoksida lebih mahal daripada NaOH atau KOH dan lebih higroskopis tetapi NaOCH₃, biasanya dalam larutan metanol 25% adalah katalis yang lebih kuat dalam basis berat daripada campuran metanol dan NaOH. Hasil efek samping adalah dihasilkannya air kimia *in situ* ketika NaOH dan metanol bereaksi untuk membentuk NaOCH₃ (Khan, 2002)..

Kelebihan penggunaan katalis basa dalam reaksi transesterifikasi adalah laju reaksi yang cepat dimana disebutkan bahwa hampir 4000 kali lebih cepat daripada katalis asam. Keterbatasan dari teknologi ini adalah berdasarkan sensitivitas proses ini untuk memurnikan reaktan, FAME, dan konsentrasi air dalam sampel. Harga yang murah dan aktivitas yang tinggi menyebabkan alkali hidroksida lebih banyak digunakan dalam bidang industri produksi biodiesel. (Khan, 2002).

Bagaimanapun juga katalis ini dapat menghasilkan air dan sabun di dalam sistem. Katalis basa juga sangat higroskopis dan dapat menyebabkan air kimia ketika terlarut dalam reaktan alkohol. Katalis tersebut juga menyerap air dalam penyimpanan. Jika terlalu banyak air yang diadsorpsi maka kegunaan katalis menjadi sangat terbatas dan biodiesel tidak akan memenuhi nilai total standar gliserin. Pembentukan sabun dan air akan mengkonsumsi katalis, menyebabkan emulsi, dan memerlukan tahap purifikasi yang lebih rumit. Karena kemungkinan pembentukan asam lemak bebas, monogliserida dan digliserida, maka penggunaan secara langsung natrium atau kalium alkilata sebagai katalis telah menjadi wacana baru yang menarik. Pencucian biodiesel dengan air bertujuan untuk menghilangkan katalis. Selain itu, air buangan perlu pengolahan lebih lanjut untuk menghilangkan bahan kimia dan ketidakmurnian yang terjadi saat proses pencucian(Khan, 2002).

2.3.6.2.Katalis Asam Homogen

Saat ini, sebagian biodiesel diproduksi dengan katalis alkali, seperti natrium dan kalium metoksida dan hidroksida. NaOH dan KOH lebih disukai karena penggunaannya yang luas dan biaya yang rendah pada bidang industri. Akan tetapi, pengamatan dari sisi kimia spesi aktif dari kedua katalis tersebut adalah ion metoksida. Ion metoksida dibentuk dari disosiasi garam metoksida dalam suatu kasus atau saat metanol bereaksi dengan ion hidroksil dari alkali yang ditambahkan pada situasi kedua (gambar 2.3). Ketika terbentuk, ion metoksida adalah nukleofil kuat dan menyerang gugus karbonil dari molekul gliserida untuk memproduksi alkil ester.



Gambar 2.6. Pembentukan Spesi Aktif Dalam Reaksi Transesterifikasi dari Katalis Basa

Meskipun reaksi transesterifikasi layak dengan menggunakan reaksi katalis basa homogen, proses katalis secara keseluruhan sangat terbatas sehingga menimbulkan biaya produksi yang tinggi seperti akibat proses purifikasi katalis.

Komposisi umpan masuk pun harus sesuai dengan ketentuan yang berlaku pada proses ini.

Transesterifikasi katalis asam homogen lebih cocok untuk gliserida yang mengandung kandungan asam lemak bebas yang tinggi. Asam yang biasa digunakan untuk esterifikasi antara lain sulfur, fosfor, HCl, dan komponen asam organik sulfonat. Dalam hal ini penggunaan sulfur dan asam sulfonat lebih disukai. Katalis ini menghasilkan *yield* yang tinggi tetapi reaksi memerlukan waktu tinggal di dalam reaktor yang lebih lama jika dibandingkan dengan katalis alkali untuk menghasilkan konversi yang diharapkan. Katalis asam lebih korosif daripada katalis alkali tetapi katalis asam memberikan toleransi yang lebih besar terhadap asam lemak bebas sebesar 2% berat asam lemak bebas dari minyak terhadap reaksi transesterifikasi yang terjadi. Kekurangan katalis asam pada reaksi esterifikasi adalah pembentukan air dengan ester dari reaksi asam lemak bebas dengan alkohol yang dapat menghambat reaksi transesterifikasi gliserida (Khan, 2002).

Lalu, rasio molar alkohol terhadap air yang tinggi (30-250:1) dan waktu reaksi yang lama (4 jam) dibutuhkan oleh katalis asam yang digunakan dalam reaksi esterifikasi. Jumlah katalis dapat bervariasi antara 0,5 – 1 % mol seperti katalis basa tetapi penelitian lebih lanjut menyatakan bahwa katalis asam dapat digunakan dalam konsentrasi 3,5% mol (Khan, 2002).

Penelitian yang dilakukan oleh Usta mengindikasikan proses dua tahap esterifikasi asam dengan katalis alkali dapat menghasilkan hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan esterifikasi satu tahap dengan katalis alkali. Katalis homogen, baik asam maupun basa, secara ekonomis lebih bermanfaat tetapi menimbulkan kesulitan dan kerumitan pada tahap proses hilir di tahap pemurnian (Khan, 2002).

2.4. Biopelumas

Biopelumas merupakan terobosan baru sebagai sumber energi dalam pembuatan pelumas yang dapat terdegradasi di alam. Bahan dasar biopelumas menggunakan minyak nabati. Minyak nabati dapat menjadi bahan baku pembuatan pelumas meskipun kemampuan kestabilan oksidatif dan termal

pelumas berbahan dasar minyak nabati umumnya lebih rendah daripada pelumas sintesis ataupun pelumas mineral. Akan tetapi, kelebihan pelumas berbahan dasar minyak nabati adalah pelumas yang ramah lingkungan karena dapat diperbaharui, kemampuan terdegradasi secara alami yang tinggi di lingkungan, kadar racun yang rendah di perairan, dan tidak terakumulasi di lingkungan. Hal ini tidak dapat ditemui di pelumas mineral ataupun sintetik dengan harga yang lebih ekonomis.

2.4.1. Hal yang Mempengaruhi Pembentukan Biopelumas

Struktur minyak nabati umumnya terdiri trigliserida yang mengandung asam lemak tak jenuh dan jenuh. Struktur kimia minyak nabati yang mempengaruhi hasil akhir pembuatan biopelumas adalah sifat fisik, sifat kimia, kestabilan oksidatif, dan viskositas. Efek struktur kimia tersebut adalah sebagai berikut :

a. Efek struktur kimia minyak nabati terhadap sifat fisik

Jika mayoritas struktur asam lemak pada minyak nabati mempunyai ikatan jenuh, maka pelumas yang dihasilkan cenderung mengeras. Hal ini disebabkan karena asam lemak jenuh cenderung berbentuk solid pada suhu kamar. Hal ini berdampak pada penggunaan pelumas yang mempunyai kinerja lebih rendah pada temperatur rendah dibandingkan dengan minyak nabati yang mempunyai kandungan asam lemak tak jenuh.

b. Efek struktur kimia minyak nabati terhadap sifat kimia

Struktur kimia yang baik untuk pembuatan minyak pelumas adalah asam lemak jenuh atau tak jenuh yang diambil dari trigliserida. Struktur asam lemak berbentuk tiga ikatan tersebut (trigliserida) dapat membentuk senyawa tri-, di-, dan mono- jika bereaksi dengan berbagai senyawa kimia yang ada.

c. Efek struktur kimia terhadap tingkat kestabilan

Asam lemak minyak nabati yang mengandung ikatan jenuh mempunyai karakteristik kestabilan oksidatif lebih tinggi dibanding dengan asam lemak tak jenuh. Kestabilan oksidatif berperan besar dalam pemakaian pelumas agar tidak menghasilkan dekomposisi terhadap senyawa kimia lainnya saat

pemakaian yang berimplikasi pada pembentukan deposit, korosi, dan kerusakan pada alat. Minyak nabati juga tidak mudah menguap dan lebih cepat terdegradasi dibanding dengan pelumas mineral ataupun pelumas sintetik.

d. Efek Viskositas Minyak Nabati

Minyak nabati dengan asam lemak jenis ikatan tak jenuh mempunyai viskositas lebih tinggi daripada asam lemak tak jenuh sehingga memenuhi spesifikasi pelumas. Akan tetapi, asam lemak ini perlu dijenuhkan ikatannya menyangkut kestabilan oksidatif dari pelumas tersebut. Penambahan rantai karbon pada asam lemak minyak nabati dapat menghasilkan peningkatan viskositas yang sesuai dengan minyak pelumas.

Hal diatas menunjukkan beberapa karakteristik dari minyak nabati yang sesuai untuk pembuatan pelumas. Berdasarkan referensi yang ada, biopelumas yang dihasilkan mempunyai jangkauan pemakaian $-40^{\circ}\text{C} - 120^{\circ}\text{C}$ sehingga pelumas bio tidak cocok digunakan pada kondisi operasi temperatur rendah. Selain itu, bahan dasar biopelumas terdiri dari dua jenis yaitu asam lemak jenuh dan tak jenuh yang diekstrak dari trigliserida. Asam lemak jenuh lebih disukai karena menghasilkan kestabilan oksidatif yang tinggi. Sintesis asam lemak jenuh dengan alkohol rantai panjang dapat menghasilkan jenis viskositas yang diharapkan.

2.4.2. Proses Produksi Biopelumas

Pembuatan biopelumas dapat berlangsung dengan reaksi minyak nabati dengan alkohol rantai panjang (C8 – C10). Proses ini dapat berlangsung dengan dua tahapan proses seperti berikut :

a. Proses transesterifikasi trigliserida

Proses ini mirip dengan pembentukan biodiesel dengan memakai alkohol sehingga menghasilkan FAME (Fatty Acid Methyl Ester) dan gliserol. Proses ini menghasilkan biopelumas dan gliserol. Tujuan dari proses ini adalah penambahan rantai hidrokarbon untuk menghasilkan senyawa berkarakteristik hampir serupa dengan pelumas sintetik. Asam lemak dari minyak nabati CPO

(Crude Palm Oil) mayoritas adalah asam palmitat (asam lemak jenuh) dan asam oleat (asam lemak tak jenuh).

Asam oleat dapat diproses lebih lanjut melalui tahap tambahan yaitu proses penjenuhan ikatan kimia. Proses tersebut adalah reaksi epoksidasi dan pembukaan cincin. Hal ini dapat menambah kestabilan oksidatif dari produksi biopelumas. Oleh karena itu, produk dari reaksi transesterifikasi akan menghasilkan asam lemak yang berikatan jenuh baik dengan proses alami maupun sintesis (Mauludi IH, 2006).

b. Proses esterifikasi FAME dengan alkohol rantai panjang (C8 – C10).

Proses ini merupakan reaksi esterifikasi dari FAME dengan alkohol rantai panjang. Alkohol rantai panjang yang dapat digunakan adalah senyawa yang memiliki atom karbon (C-8 sampai C-11) Senyawa hasil akhir dari proses esterifikasi ini adalah biopelumas dan air. Hal ini menunjukkan pula bahwa produk biodiesel (FAME) dapat digunakan untuk bahan baku pembuatan biopelumas (Rudnick, 2006).

2.5. Persamaan Termodinamika

Model persamaan termodinamika yang digunakan pada suatu aliran campuran bergantung pada komponen senyawa – senyawa aliran tersebut. Mayoritas senyawa hidrokarbon rantai panjang berfasa liquid dan tidak volatil. Maka, persamaan termodinamika mengacu sifat kesetimbangan dari korelasi koefisien aktivitas fasa liquid. Persamaan – persamaan ini digunakan untuk mendapatkan sifat fluida pada kesetimbangan vapor-liquid dan liquid-liquid pada suatu campuran ideal ataupun nonideal melalui nilai koefisien aktivitas. Persamaan – persamaan tersebut adalah sebagai berikut ini (Henley *et.al*, 1985).

2.5.1. Teori Larutan Reguler

Untuk senyawa – senyawa tidak volatile seperti hidrokarbon rantai panjang, komposisi nilai K bergantung pada sifat larutan nonideal berfasa liquid. Teorema umum yang digunakan untuk sistem termodinamika ini adalah teori larutan reguler Scatchard dan Hildebrand. Teori ini menyatakan bahwa koefisien aktivitas

liquid berdasarkan atas komponen murninya sehingga tidak terlalu akurat. Namun, teori ini cukup akurat terhadap campuran liquid hidrokarbon

Teori ini mempertimbangkan kelebihan energi Gibbs yang terjadi pada campuran tersebut. Untuk larutan riil, energi bebas molal adalah g adalah penambahan energi bebas molal larutan ideal dan larutan nonideal serta penambahan energi bebas molal karena efek nonideal. Untuk larutan liquid, persamaan energi bebas yang digunakan adalah sebagai berikut

$$g = \sum_{i=1}^C x_i g_i + RT \sum_{i=1}^C x_i \ln x_i + \bar{g}^E \quad (2.4)$$

$$g = \sum_{i=1}^C x_i (g_i + RT \ln x_i + \bar{g}^E) \quad (2.5)$$

Kelebihan energi bebas molal adalah penambahan kelebihan energi bebas molal parsial. Kelebihan energi bebas molal parsial tertera pada persamaan klasik termodinamika koefisien aktivitas liquid berikut ini.

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (n_T g^E / RT)}{\partial n_i} \right]_{P,T,n_j} = \frac{g^E}{RT} - \sum x_k \left[\frac{\partial (g^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{T,P,x_R} \quad (2.6)$$

Dimana $j \neq i, r \neq k, r \neq i, \text{ dan } k \neq i$

Dasar teori ini tetap dipakai di setiap persamaan termodinamika lainnya. Keberadaan senyawa polar akan mempengaruhi koefisien aktivitas fasa liquid yang terjadi. Hal ini disebabkan karena gugus fungsi polar dapat memutuskan atau membentuk ikatan hydrogen sehingga asumsi larutan nonideal tidak valid. Persamaan yang cocok digunakan untuk sistem campuran senyawa polar dan nonpolar terdapat pada sub bab dibawah ini.

2.5.2. Persamaan Termodinamika Universal Quasi-Chemical (UNIQUAC)

Abrams dan Praunitz menggunakan mekanika statistik untuk menghasilkan persamaan yang menunjukkan kelebihan energi Gibbs. Hal ini bertujuan agar perhitungan koefisien aktivitas fasa liquid yang lebih simple dapat tercapai. Model ini disebut (*universal quasi-chemical*). Model ini menyimpulkan analisis sebelumnya dari Guggenheim dan menambahkan hal tersebut ke

campuran molekul yang berbeda dalam bentuk dan ukuran. Seperti persamaan Wilson dan NRTL, konsentrasi lokal perlu digunakan. Bagaimanapun juga, UNIQUAC menggunakan fraksi area lokal θ_{ij} sebagai variable konsentrasi utama daripada menggunakan fraksi lokal volume atau lokal fraksi mol.

Fraksi area lokal ditentukan oleh molekul yang merepresentasikan suatu kumpulan segmen – segmen ikatan. Setiap molekul dikarakterisasi berdasarkan dua parameter struktural yang ditentukan relatif terhadap segmen standar sebagai ukuran bulat standar dari unit mer jarak linear panjang tak terhingga dari molekul polymethylene. Dua parameter struktural tersebut relatif terhadap jumlah segmen per molekul, r (volume parameter), dan area permukaan dari molekul, q (parameter permukaan). Nilai dari parameter ini dihitung berdasarkan sudut ikatan dan jarak ikatan yang disusun oleh Abrams, Prausnitz, Gmehling dan Onken untuk setiap jumlah spesi jumlah spesi. Untuk senyawa lain, nilai dapat diestimasi dengan metode kontribusi grup Fredenslund.

Untuk campuran multikomponen, model UNIQUAC memberikan kelebihan energi bebas seperti berikut ini :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \ln \left(\frac{\Psi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} \sum_{i=1}^C q_i x_i \ln \left(\frac{\theta_i}{x_i} \right) - \sum_{i=1}^C q_i x_i \ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_j T_{ji} \right) \quad (2.7)$$

Dua bagian di ruas kanan persamaan diatas menunjukkan efek kombinatorial terhadap perbedaan ukuran dan molekul; bagian terakhir ruas kanan menunjukkan kontribusi residual terhadap perbedaan gaya intermolekular, dimana:

$$\Psi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_{i=1}^C x_i r_i} = \text{fraksi segmen} \quad (2.8)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_{i=1}^C x_i q_i} = \text{area fraksi} \quad (2.9)$$

$$\bar{Z} = \text{set angka kordinat kiri yang bernilai 10} \quad (2.10)$$

$$T_{ij} = \exp \left(- \frac{u_{ji} - u_{ii}}{RT} \right) \quad (2.11)$$

Persamaan (2.7) mengandung dua parameter termanipulasi untuk setiap pasangan biner, $(u_{ji} - u_{ii})$ dan $(u_{ij} - u_{jj})$. Abrams dan Praunitz menyatakan bahwa $u_{ji} = u_{ij}$ dan $T_{ij} = T_{ji} = 1$. Secara garis besar, $(u_{ji} - u_{ii})$ dan $(u_{ij} - u_{jj})$ adalah fungsi linear terhadap temperatur.

Persamaan (2.7) dapat dikombinasikan dengan persamaan (2.6) yaitu persamaan termodinamika kelebihan energi bebas molal parsial. Maka, persamaan koefisien aktivitas liquid untuk spesi dalam campuran multikomponen akan menjadi seperti persamaan berikut ini.

$$\begin{aligned} \ln \gamma &= \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \\ &= \ln \left(\frac{\psi_i}{x_i} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_i \ln \left(\frac{\theta_i}{\psi_i} \right) + \ell_i - \frac{\psi_i}{x_i} \sum_{j=1}^C (x_j \ell_j) + q_i \left[1 - \right. \\ &\quad \left. \ln \left(\sum_{j=1}^C \theta_j T_{ji} \right) - \frac{\sum_{j=1}^C \left(\frac{\theta_j T_{ji}}{\sum_{k=1}^C \theta_k T_{kj}} \right)}{\right] \end{aligned} \quad (2.12)$$

Dimana

$$\ell_i = \left(\frac{\bar{Z}}{2} \right) (r_j - q_j) - (r_j - 1) \quad (2.13)$$

Untuk campuran biner spesi 1 dan 2, persamaan (2.12) dapat direduksi untuk mencari koefisien aktivitas spesi 1 dan spesi 2 (γ_1 dan γ_2) dengan menggunakan persamaan-persamaan berikut ini.

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \\ &= \ln \left(\frac{\psi_1}{x_1} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_1 \ln \left(\frac{\theta_1}{\psi_1} \right) + \psi_2 \left(\ell_1 - \frac{r_1}{r_2} \ell_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 T_{21}) + \\ &\quad \theta_2 q_1 \left(\frac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}} - \frac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{21}} \right) \end{aligned} \quad (2.14)$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_2 &= \ln \gamma^C + \ln \gamma^R \\
&= \ln \left(\frac{\psi_2}{x_2} \right) + \frac{\bar{Z}}{2} q_2 \ln \left(\frac{\theta_2}{\psi_2} \right) + \psi_1 \left(\ell_2 - \frac{r_2}{r_1} \ell_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 T_{12}) + \\
&\quad \theta_1 q_2 \left(\frac{T_{12}}{\theta_2 + \theta_1 T_{12}} - \frac{T_{21}}{\theta_1 + \theta_2 T_{21}} \right) \quad (2.15)
\end{aligned}$$

dimana ℓ_1 dan ℓ_2 terdapat pada persamaan (2.13), ψ_1 dan ψ_2 dengan persamaan (2.8), θ_1 dan θ_2 dengan persamaan (2.9), T_{12} dan T_{21} terdapat pada persamaan (2.11), dan $\bar{Z} = 10$.

Semua persamaan yang terkenal untuk mencari kelebihan energi Gibbs dapat diturunkan dari persamaan (2.7) dengan menggunakan asumsi yang tepat. Contohnya, jika q_i dan r_i sama dengan 1 maka spesi 1 menjadi :

$$\ln \gamma = \ln(x_i + x_2 T_{21}) + x_2 \left(\frac{T_{21}}{x_1 + x_2 T_{21}} - \frac{T_{12}}{x_2 + x_1 T_{12}} \right) \quad (2.16)$$

Abrams dan Praunitz menemukan bahwa model UNIQUAC sama akuratnya dengan persamaan Wilson untuk sistem vapor-liquid. Akan tetapi, keuntungan utama dalam menggunakan persamaan model UNIQUAC adalah kemampuan dalam merepresentasikan sistem kesetimbangan liquid – liquid. Abrams dan Praunitz juga memberikan 1 bentuk parameter pada persamaan UNIQUAC. Metode – metode lain dapat digunakan untuk menentukan parameter UNIQUAC dari koefisien aktivitas dilusi tak hingga, azeotropik, atau data tunggal.

Kelebihan entalpi dapat diestimasi melalui persamaan UNIQUAC dengan mengkombinasikan persamaan (2.12) dengan persamaan berikut ini:

$$(\bar{H}_{iL} - H_{iL}) = \bar{H}_{i,L}^E = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \gamma_{ii}}{\partial T} \right)_{P, x_i} \quad (2.17)$$

Asumsi yang digunakan adalah $(u_{ji} - u_{ii})$ dan $(u_{ij} - u_{jj})$ bervariasi linear dengan temperatur.

2.5.3. Persamaan Termodinamika Non Random Two Liquid (NRTL)

Persamaan Wilson dapat ditambahkan untuk liquid yang tidak dapat larut dengan mengalikan bagian kanan persamaan Wilson untuk sistem biner dengan konstanta pasangan biner ketiga yang dievaluasi berdasarkan data eksperimen. Persamaan Wilson tersebut adalah sebagai berikut.

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(x_2 + \Lambda_{21}x_1) \quad (2.18)$$

Akan tetapi, untuk sistem multikomponen yang terdiri dari tiga atau lebih spesi, konstanta pasangan biner ketiga harus sama untuk semua konstituen pasangan biner. Lalu, seperti yang ditunjukkan oleh Hiranuma, representasi dari sistem ternier yang meliputi hanya satu pasangan biner terlarut parsial dapat sangat mempengaruhi secara sensitif terhadap pasangan biner ketiga dari konstanta Wilson. Berdasarkan alasan diatas, aplikasi dari persamaan Wilson untuk sistem liquid – liquid tidak diperluas lagi. Lalu, kesuksesan persamaan persamaan Wilson dalam memprediksi koefisien aktivitas untuk sistem liquid terlarut sangat mempengaruhi pengembangan selanjutnya dalam konsep komposisi lokal sebagai usaha dalam mendapatkan pernyataan universal untuk koefisien aktivitas fasa liquid.

Persamaan dua liquid (NRTL) yang dikembangkan oleh Renon dan Prausnitz, seperti yang tertera pada persamaan berikut ini untuk sistem biner.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left\{ \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} + \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right\} \quad (2.19)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left\{ \tau_{12} \frac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} + \tau_{21} \frac{\exp(-\alpha_{12}\tau_{12})}{[x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12}\tau_{12})]^2} \right\} \quad (2.20)$$

Persamaan ini menghasilkan penambahan pada konsep persamaan Wilson. Persamaan NRTL dapat digunakan pada sistem multikomponen vapor- liquid, liquid – liquid, dan vapor-liquid-liquid. Untuk sistem multikomponen vapor-liquid-liquid, konstanta pasangan biner dari data eksperimen dibutuhkan.

Dimulai dari persamaan fraksi volume lokal pada persamaan Wilson :

$$\bar{\Phi}_i = \frac{v_{iL} x_i \exp(-\lambda_{ii}/RT)}{\sum_{j=1}^C v_{jL} x_j \exp(-\lambda_{ij}/RT)} \quad (2.21)$$

Fraksi volume lokal :

$$\bar{\Phi}_i = \frac{v_{iL} x_i \exp\left(-\frac{\lambda_{ii}}{RT}\right)}{\sum_{j=1}^C v_{iL} x_j \exp\left(-\frac{\lambda_{ij}}{RT}\right)} \quad (2.22)$$

Dimana interaksi energi $\lambda_{ii} = \lambda_{ij}$, tetapi $\lambda_{ii} \neq \lambda_{ji}$.

Akan tetapi, pernyataan komposisi lokal pada bagian fraksi mol lebih spesifik daripada fraksi volume, Renon dan Prausnitz, mengembangkan persamaan fraksi lokal volume unituk spesi i pada cell liquid yang digunakan pada molekul i di tengah.

$$x_{ji} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_{k=1}^C x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (2.23)$$

Untuk pasangan biner ij , τ_{ij} dan τ_{ji} adalah parameter yang dapat dimanipulasi, dan α_{ji} ($= \alpha_{ij}$) adalah parameter ketiga yang dapat ditetapkan atau dimanipulasi. Energi Gibbs berlebihan untuk sistem liquid diekspresikan dengan ekstensi dari teori cell Scott dimana hanya mempertimbangkan interaksi 2 molekul.

$$\frac{\bar{g}_i^E}{RT} = \sum_{i=1}^C x_i \left[\sum_{j=1}^C x_j \tau_{ji} \right] \quad (2.24)$$

Ekspresi dari koefisien aktivitas didapat dari mengkombinasikan persamaan (2.6) dengan persamaan (2.23) dan (2.24). Hal ini akan menghasilkan persamaan berikut ini :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\sum_{j=1}^C (\tau_{ji} G_{ji} x_j)}{\sum_{k=1}^C (G_{ki} x_k)} \right] + \sum_{k=1}^C \left[\frac{(x_j G_{ij})}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_{k=1}^C (x_k \tau_{kj} G_{kj})}{\sum_{k=1}^C (G_{kj} x_k)} \right) \right] \quad (2.25)$$

Dimana,

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (2.26)$$

Koefisien τ adalah sebagai berikut ini :

$$\tau_{ij} = \frac{(g_{ij}-g_{jj})}{RT} \quad (2.27)$$

$$\tau_{ji} = \frac{(g_{ji}-g_{ii})}{RT} \quad (2.28)$$

Dimana g_{ij} , g_{jj} , dan lainnya adalah energi interaksi antara pasangan molekul. Pada persamaan diatas, $G_{ji} \neq G_{ij}$, $\tau_{ij} \neq \tau_{ji}$, $G_{ii} = G_{jj} = 1$, dan $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 0$. $(g_{ij} - g_{jj})$ dan konstanta lainnya seringkali linear terhadap temperature. Hal ini menunjukkan bahwa tidak semua nilai $(g_{ij} - g_{jj})$ independen terhadap campuran multikomponen.

Parameter α_{ij} mengkarakterisasi kecenderungan spesi j dan spesi i untuk terdistribusi dalam gerakan nonrandom. Pada saat $\alpha_{ij} = 0$, fraksi mol lokal sama dengan keseluruhan fraksi mol larutan. Parameter α_{ij} umumnya independen terhadap temperature dan bergantung pada property molekul pada keadaan mirip dengan tabel 5.1 dan 5.2. Nilai α_{ij} biasanya berada diantara rentang 0,2 dan 0,7. Pada saat $\alpha_{ij} < 0,426$, fasa tidak terlarut dapat diprediksi. Meskipun parameter α_{ij} dapat dijadikan parameter termanipulasi, yang ditentukan berdasarkan data eksperimen pasangan biner, umumnya α_{ij} ditentukan berdasarkan aturan berikut ini agar menghindari kebingungan :

1. $\alpha_{ij} = 0.20$ untuk campuran hidrokarbon jenuh dan spesi polar tak terasosiasi.
2. $\alpha_{ij} = 0.30$ untuk campuran nonpolar (contoh : benzene dan n-heptana), kecuali fluorokarbon dan paraffin; campuran spesi polar yang menghasilkan deviasi negative dari hukum Rault (contoh : aseton-kloroform) dan deviasi positif moderat (contoh: campuran etanol-air); campuran air dan spesi polar tak terasosiasi (contoh: air-aseton).

3. $\alpha_{ij} = 0.4$ untuk campuran hidrokarbon jenuh dan homolog perflorokarbon (contoh: n-heksana).
4. $\alpha_{ij} = 0.47$ untuk campuran alkohol dan spesi kuat yang terasosiasi sendiri dengan spesi non polar (contoh: etanol-benzene); campuran karbon tetraklorida dengan asetonitril atau nitrometana; campuran air dengan butyl glikol atau piridin.

Untuk sistem persamaan biner, persamaan (2.25) direduksi menjadi persamaan (2.19) dan (2.20) diatas. Persamaan NRTL dapat disajikan dalam bentuk G_{ij} sebagai energi bebas intermolecular antar spesi seperti pada persamaan (2.29) dan (2.20) dibawah ini. Persamaan G_{ij} berikut ini memiliki nilai $\tau_{ij} = 0$ untuk larutan ideal.

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.29)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (2.30)$$

Bentuk biner dan ternier dari persamaan NRTL dievaluasi dan dibandingkan dengan persamaan aplikasi kesetimbangan vapor-liquid lain oleh Renon dan Praunitz, Larson dan Tassios, Mertl, Marina dan Tassios, dan Tsuboka dan Katayama. Umumnya, tingka akurasi persamaan NRTL dapat dibandingkan dengan persamaan Wilson. Meskipun α_{ij} adalah konstanta termanipulasi, beberapa ketidakakuratan terdapat dalam aturan – aturan yang diberikan diatas. Metode untuk menentukan nilai terbaik dari parameter biner NRTL didapat dari beberapa referensi yang ada. Mertl mentabulasikan parameter NRTL yang didapat dari 144 set data dengan mencakup 102 sistem biner yang berbeda.

Seperti persamaan Wilson, dua parameter NRTL mengandung perbedaan energi yang didapat dari data tunggal atau pasangan dilusi tak hingga, persamaan (2.29) dan (2.20) diatas maka akan tereduksi menjadi persamaan berikut ini.

$$\ln \gamma_1^* = \tau_{21} + \tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (2.31)$$

$$\ln \gamma_2^* = \tau_{12} + \tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (2.32)$$

Satu bentuk parameter NRTL dikembangkan oleh Bruin dan Prausnitz.

Kelebihan entalpi dari larutan non ideal dapat distimasi dengan persamaan NRTL dengan menggunakan persamaan (2.17) dan (2.25) dengan asumsi ($g_{ji} - g_{ii}$) dan ($g_{ij} - g_{jj}$) bervariasi secara linear terhadap temperature. Contoh untuk sistem biner adalah sebagai berikut :

$$H^E = x_1 x_2 R \left[\frac{x_1 \tau_{21} G'_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{x_2 \tau_{12} G'_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (2.33)$$

Dimana

$$G'_{ij} = \frac{dG_{ij}}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \quad (2.34)$$

Nagata dan Yamada melaporkan bahwa parameter NRTL harus ditentukan berdasarkan data kesetimbangan vapor-liquid dan panas pencampuran untuk prediksi akurat H^E .

2.5.4. Metode Kontribusi Grup dan Model Termodinamika UNIFAC.

Koefisien aktivitas fasa liquid harus diprediksi berdasarkan untuk campuran nonideal dimana data kesetimbangan fasa berdasarkan eksperimen tidak diketahui dan asumsi larutan regular tidak valid karena keberadaan senyawa polar. Untuk bahan prediksi, Wilson dan Deal, lalu Dear dan Deal pada tahun 1960, menyajikan formula metode berdasarkan perlakuan larutan berdasarkan gugus fungsional molekul komponen campuran tersebut. Contohnya, larutan toluene dan aseton, kontribusi gugus fungsional yang ada adalah 5 grup aromatic CH, 1 grup aromatik, dan 1 grup CH_3 dari toluene; dan 2 grup CH_3 ditambah dengan 1 grup CO karbonil dari aseton. Selanjutnya, grup besar campuran senyawa toluene dan aseton dapat terdefinisi sebagai 5 grup aromatic CH dan 1 grup CCH_3 dari toluene; dan 1 grup CH_3 dan 1 grup CH_3CO dari aseton. Semakin besar gugus fungsional yang digunakan maka semakin besar akurasi representasi molecular yang diberikan., tetapi keuntungan terhadap metode kontribusi grup menurun karena kebutuhan jumlah grup yang besar. Pada aplikasi metode ini, 50 grup

fungsional dapat digunakan untuk merepresentasikan ribuan campuran multikomponen berfasa liquid.

Untuk menghitung kelebihan energi molal partial \bar{g}_i^E yang dapat mendefinisikan koefisien aktivitas dan kelebihan entalpi, ukuran parameter interaksi biner dari grup fungsional dan parameter interaksi biner dari setiap pasangan grup dibutuhkan. Parameter ukuran dapat diketahui berdasarkan teori. Interaksi parameter dapat ditentukan berdasarkan perhitungan ulang data fasa kesetimbangan yang ada dan diformulasikan dengan parameter ukuran untuk memprediksi sifat kesetimbangan fasa dari campuran dimana data yang dibutuhkan tidak diketahui.

Metode kontribusi grup UNIFAC (UNIQUAC Functional –grup Activity Coefficients) disajikan oleh Fredenslud, Jones, dan Prausnitz lalu direvisi kembali oleh Fredenslud et.al. dan Fredenslud, Gmehling, dan Rasmussen. Metode ini mempunyai keuntungan disbanding dengan metode kontribusi grup lainnya. Kelebihan metode ini adalah :

1. Metode ini berdasarkan metode UNIQUAC secara teoritis.
2. Parameter yang digunakan independen terhadap temperatur.
3. Parameter ukuran dan interaksi biner dapat diketahui untuk variasi yang luas dari tipe grup fungsional yang ada.
4. Prediksi dapat ditentukan pada jangkauan temperature 275 hingga 425°K dan pada tekanan beberapa atmosfer.
5. Ketersediaan perbandingan intensif terhadap metode ini berdasarkan data eksperimental. Seluruh komponen dalam campuran harus dapat terkondensasi.

Metode UNIFAC dalam memprediksi koefisien aktivitas fase liquid berdasarkan persamaan UNIQUAC (2.12) dimana volume molecular dan parameter area pada bagian kombinatorial diganti dengan persamaan berikut ini :

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (2.35)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (2.36)$$

Dimana $v_k^{(i)}$ adalah jumlah grup fungsional tipe k pada molekul i , lalu R_k dan Q_k adalah parameter volume dan area berdasarkan tip fungsional grup k .

Bagian residu pada persamaan (2.12), dimana direpresentasikan sebagai $\ln \gamma_i^R$, diganti dengan persamaan berikut ini :

$$\ln \gamma_i^R = \sum_{\substack{k \\ \text{Semua grup} \\ \text{fungsional} \\ \text{pada campuran}}} v_k^{(i)} (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}) \quad (2.37)$$

Dimana Γ_k adalah koefisien aktivitas residual dari grup fungsional k pada campuran actual, dan $\Gamma_k^{(i)}$ adalah kuantitas yang sama dengan Γ_k tetapi dalam campuran referensi yang hanya mengandung molekul tipe i . Kuantitas terakhir dibutuhkan agar $\gamma_i^R \rightarrow 1.0$ maka $x_i \rightarrow 1.0$. Kedua koefisien aktivitas residual, Γ_k dan $\Gamma_k^{(i)}$, mempunyai mempunyai bentuk yang sama pada bentuk residual persamaan (2.12).

Oleh karena itu, Γ_k didefinisikan sebagai berikut ini.

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln(\sum_m \theta_m T_{mk}) - \sum_m \frac{\theta_m T_{km}}{\sum_n \theta_n T_{nm}} \right] \quad (2.38)$$

Dimana θ_m area fraksi grup m , yang didapat dari persamaan mirip dengan persamaan (2.9).

$$\theta_m = \frac{x_m Q_m}{\sum_n x_n Q_n} \quad (2.39)$$

Dimana X_m adalah fraksi mol grup m pada larutan

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n (v_n^{(j)} x_j)} \quad (2.40)$$

Dan T_{mk} adalah parameter interaksi grup yang tertera pada persamaan berikut ini dan mirip seperti persamaan (2.11).

$$T_{mk} = \exp\left(-\frac{a_{mk}}{RT}\right) \quad (2.41)$$

dimana $a_{mk} = a_{km}$. Pada saat $m = k$, maka $a_{mk} = 0$ dan $T_{mk} = 1.0$. Untuk $\Gamma_k^{(i)}$, persamaan (2.38) dapat diterapkan, dimana bagian θ mengacu pada komponen murni i .

Tabel ekstensif untuk nilai R_k , Q_k , a_{mk} , dan a_{km} tersedia pada beberapa referensi yang ada dan dapat diperbaharui ketika data ekperimental baru diterapkan pada campuran dimana campuran tersebut mempunyai gugus fungsional yang tidak terdapat pada tabel. Meskipun nilai R_k dan Q_k berbeda untuk setiap grup fungsional, nilai a_{mk} sama untuk subgroup pada grup utama. Contohnya, grup utama CH_2 berisi subgroup CH_3 , CH_2 , CH , dan C . Maka $a_{\text{CH}_3, \text{CHO}} = a_{\text{CH}_2, \text{CHO}} = a_{\text{CH}, \text{CHO}} = a_{\text{C}, \text{CHO}}$. Maka, jumlah data eksperimen yang dibutuhkan untuk mendapatkan a_{mk} dan a_{km} dan ukuran berdasarkan bank data yang ada untuk parameter ini tidak terlalu besar seperti yang diperkirakan.

Kelebihan entalpi dapat diestimasi dengan metode UNIFAC berdasarkan analogi persamaan UNIQUAC kecuali nilai a_{mk} , dimana seperti $(u_{mk} - u_{km})/R$, diasumsikan independen terhadap temperatur.

BAB 3

METODOLOGI PENELITIAN

3.1. Bentuk Penelitian

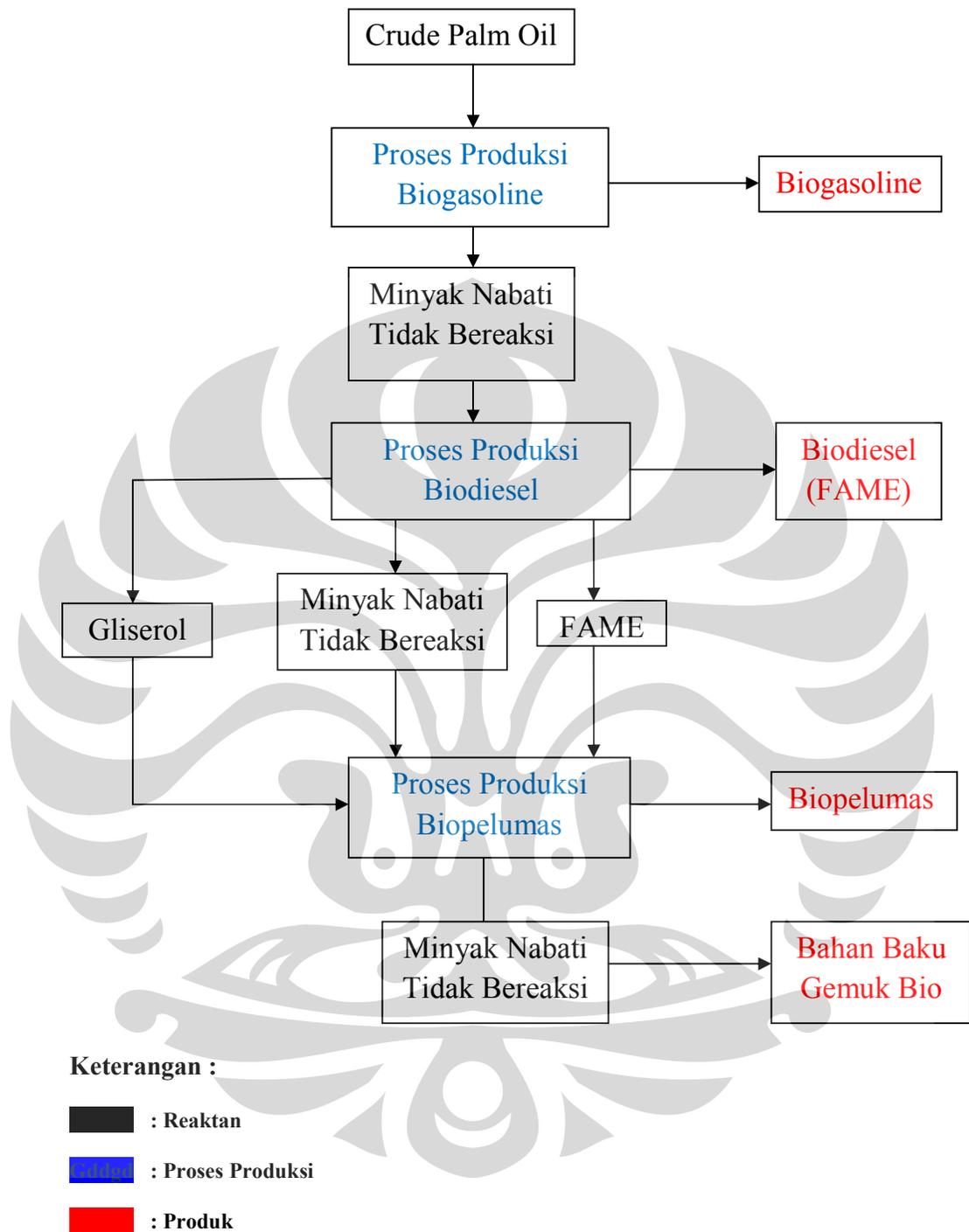
Bentuk penelitian ini adalah simulasi dengan perangkat lunak berbasis desain proses. Bentuk simulasi desain proses digunakan agar dapat mengetahui hasil penelitian yang diinginkan secara cepat, akurat, dan resiko investasi seminimal mungkin.

Skema desain proses yang diinginkan adalah skema proses produksi terintegrasi produk hilir kelapa sawit (biogasoline, biopelumas, dan biodiesel) dalam satu desain proses untuk satu masukan CPO skala besar. Skema desain ini memiliki ide dasar dimana pembuatan produk hilir kelapa sawit memakai minyak nabati CPO sebagai bahan baku. Hal ini menunjukkan bahwa minyak nabati selain spesifikasi gasoline pada hasil akhir produksi biogasoline dapat digunakan kembali menjadi bahan baku produksi biodiesel.

Pengaturan laju alir FAME (biodiesel) dapat menjadi produk akhir dan bahan dasar pembuatan biopelumas. Minyak nabati berlebih yang tidak bereaksi pada reaksi transesterifikasi dapat pula menjadi bahan dasar pembuatan biopelumas. Kedua komponen ini menjadi bahan baku pembuatan biopelumas dengan sistem teknologi yang sesuai. Minyak nabati tak bereaksi pada proses produksi biopelumas dapat diolah kembali menjadi gemuk bio.

Hal ini menunjukkan bahwa proses pembuatan FAME merupakan proses yang signifikan terhadap proses pembuatan biopelumas. Penelitian ini memvariasikan skenario berbeda pada pembuatan biodiesel (FAME)

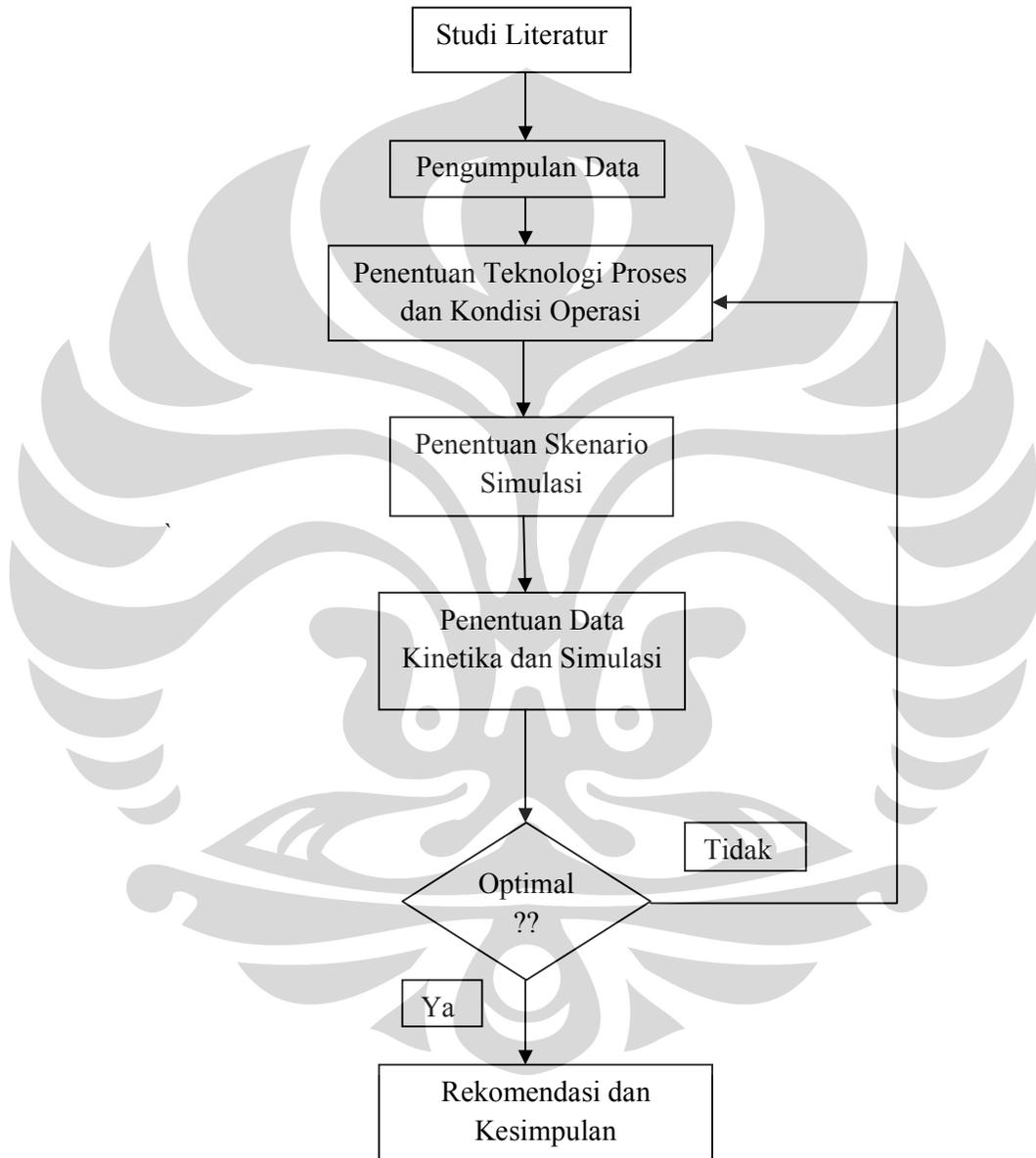
Skema perancangan teknologi proses produksi terintegrasi ini menggunakan reaktan dari proses sebelumnya. Hal tersebut tertera pada Gambar 3.1. berikut ini :



Gambar 3.1. Skema Rancangan Desain Proses Terintegrasi Produk Hilir Kelapa Sawit

3.2. Rancangan Penelitian

Dalam permodelan dan simulasi sistem proses produksi produk hilir kelapa sawit ini, rangkaian metode pelaksanaan tertera pada gambar 3.5 berikut ini.



Gambar 3.2. Diagram Alir Tahap Metode Penelitian

3.2.1. Studi Literatur

Pada tahap ini, studi literatur perlu dilakukan sesuai dengan materi-materi penelitian ini, salah satu diantaranya mekanisme produksi produk hilir kelapa sawit. Fokus pembelajaran adalah penggunaan unit operasi proses dan kondisi operasi untuk produksi produk hilir kelapa sawit yaitu biogasoline, biodiesel, biopelumas. Selain itu, studi literatur tentang simulasi desain proses juga dilakukan untuk sistem proses produksi ini secara kontinyu. Studi literatur tentang simulasi desain proses difokuskan pada pembelajaran perangkat lunak simulasi desain proses yang akan digunakan agar proses penelitian dapat berjalan dengan lancar. Software yang digunakan adalah HYSYS.

3.2.2. Pengumpulan Data

Pada tahap ini, pengumpulan data-data melalui literatur yang telah ada baik melalui jurnal yang telah ada maupun penelitian sebelumnya yang membahas fenomena reaksi - reaksi yang dilakukan dalam proses produksi produk hilir yang diinginkan. Hal ini diharapkan dapat digunakan penerapannya dalam simulasi desain proses yang akan diinginkan dengan piranti lunak yang direncanakan. Data yang akan dikumpulkan meliputi:

- a. Karakteristik bahan baku minyak nabati yang akan dipakai.
- b. Karakteristik katalis yang akan digunakan.
- c. Rasio molar minyak nabati dengan reaktan lain.
- d. Data kinetika reaksi yang terjadi.

3.2.3. Penentuan Teknologi Proses dan Kondisi Operasi

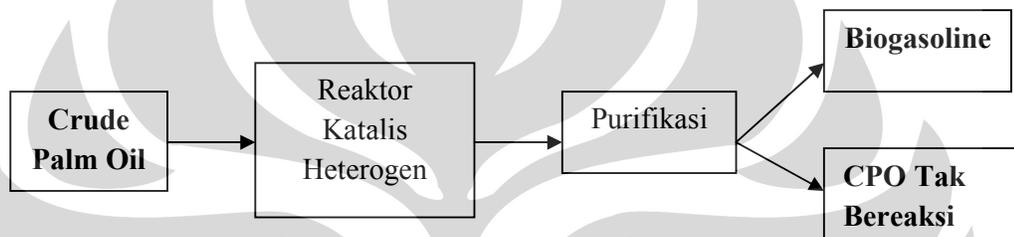
Teknologi proses dalam penelitian ini berdasarkan atas teknologi produksi terintegrasi produk hilir kelapa sawit yang diinginkan. Penetapan awal teknologi produksi yang dipilih berdasarkan proses produksi optimum produk hilir kelapa sawit yang diinginkan dimana produksi biogasoline, biodiesel, biopelumas, menggunakan katalis heterogen dan homogen. Kondisi operasi proses perlu diatur agar optimalisasi secara teknis dapat terjadi.

3.2.4. Penentuan Skenario Simulasi

Skenario optimasi berdasarkan atas beberapa skenario proses produksi bioproduk yang dihasilkan. Skenario tersebut dikelompokkan sesuai dengan produk yang diinginkan sebagai berikut :

a. Proses produksi biogasoline

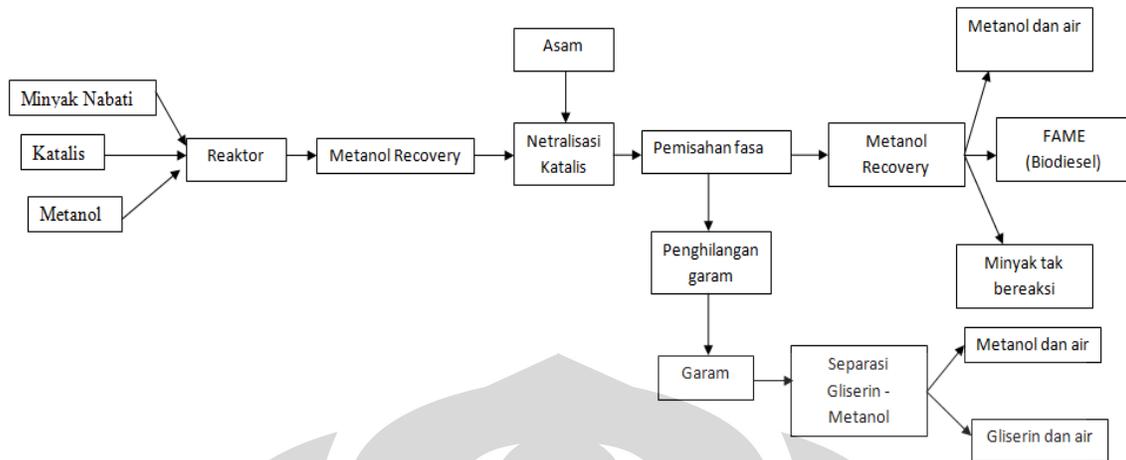
Proses produksi biogasoline yang optimum umumnya menggunakan katalis heterogen sebagai perengkah. Proses produksi tersebut adalah sebagai berikut :



Gambar 3.3. Skenario Proses Produksi Biogasoline

b. Proses produksi Biodiesel

Dalam skenario ini biodiesel akan diproduksi secara langsung dengan proses transesterifikasi menggunakan katalis basa alkali homogen. Proses ini memerlukan tahap purifikasi katalis yang intensif. Diagram alir proses skenario 1 dapat dilihat pada gambar 3.4.

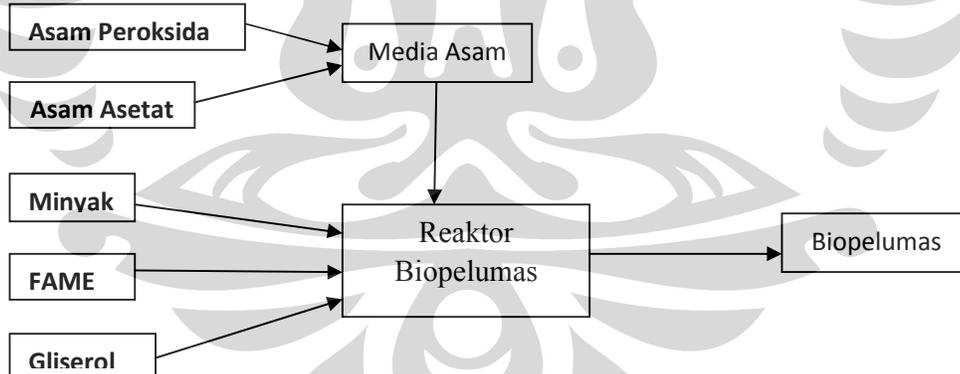


Gambar 3.4. Skenario Proses Produksi Biodiesel Katalis homogen

Keterangan : Minyak nabati pada umam masukan adalah CPO tak bereaksi dan CPO hasil sisa perengkahan pada proses produksi biogasoline di tahap sebelumnya.

c. Proses produksi biopelumas

Proses produksi biopelumas menggunakan tahap proses esterifikasi dengan menggunakan katalis heterogen resin dan alkohol rantai panjang (oktanol) sebagai reaktan lainnya. Skenario proses produksinya adalah sebagai berikut :



Gambar 3.5. Skenario Proses Produksi Biopelumas

3.2.5. Pemilihan Data Kinetika dan Simulasi Model

Pemilihan data kinetika dimulai dengan tabulasi dari data kinetika yang akan digunakan pada simulasi proses sesuai skenario yang berlaku dari berbagai literatur. Lalu, data – data kinetika tersebut dipilih berdasarkan jenis data kinetika

yang mendekati kondisi proses yang diinginkan. Hal ini digunakan untuk memprediksi hasil dari simulasi yang dihasilkan agar sesuai dengan literatur tersebut. Data kinetika terpilih akan diimplementasikan dalam simulasi software yang digunakan.

Simulasi model adalah simulasi dari suatu sistem yang terintegrasi dengan melibatkan semua variabel yang ada. Sistem simulasi model ini memakai sistem kontinu dengan menggunakan alat bantu piranti lunak HYSYS. HYSYS mempunyai bermacam – macam rumus termodinamika fluida yang dapat digunakan dalam membantu tahap reaksi dan separasi untuk desain proses unit operasi yang dirancang. Optimasi akan dilakukan dengan mengubah jenis variabel bebas akan didapatkan kondisi paling optimal variasi skenario desain proses bioproduk terintegrasi yang akan dilakukan. Dari hasil optimasi ini dapat dilakukan analisis teknis desain proses terintegrasi kondisi proses yang optimum untuk menghasilkan berbagai bioproduk seoptimal mungkin.

3.3. Variabel Penelitian

Variabel yang diamati pada penelitian ini antara lain:

a. Variabel terikat

Variabel terikat dalam penelitian ini adalah konversi setiap produk hilir kelapa sawit yang diinginkan (biogasoline, biodiesel, biopelumas). Konversi adalah salah satu aspek optimasi teknis sehingga dapat menjawab tujuan penelitian ini.

b. Variabel bebas

Variabel bebas adalah variabel yang dapat dimanipulasi untuk menghasilkan kondisi optimum. Variasi yang dilakukan adalah sebagai berikut :

1. Rasio laju alir FAME untuk hasil produk biodiesel dengan FAME untuk input masuk proses produksi biopelumas adalah 90 : 10, 80 : 20, 60 : 40
2. Variasi suhu reaktor setiap proses produksi bioproduk.
 - 2.1. Variasi Suhu reaktor pada reaktor biogasoline

Variasi yang dilakukan adalah suhu 400⁰C, 425⁰C, 500⁰C

- 2.2. Variasi Suhu reaktor pada reaktor homogen biodiesel
Variasi yang dilakukan adalah suhu 55°C , 60°C , 65°C
- 2.3. Variasi Suhu reaktor pada reaktor biopelumas
Variasi yang dilakukan adalah suhu 70°C , 80°C , 100°C
3. Variasi laju alir alkohol sebagai reaktan pada proses produksi biodiesel dan biopelumas.
 - 3.1. Variasi laju alir alkohol pada proses produksi biodiesel katalis Homogen.
Perbandingan laju alir minyak dan alkohol 6:1, 5:1, 4:1.
 - 3.2. Variasi laju alir gliserol pada proses produksi biopelumas
Perbandingan laju alir minyak dan alkohol 3:1, 4:1, 5:1.

3.4. Teknik Pengambilan Data dan Analisis Hasil

Teknik pengumpulan data ini dengan mensimulasikan desain proses yang telah dibuat dengan perangkat lunak HYSYS dengan mengisi dan memvariasikan semua variabel – variabel unit operasi yang dibutuhkan untuk menampilkan deskripsi neraca massa dan neraca energi komponen setiap aliran komponen.

Analisis yang dihasilkan adalah analisis kelayakan teknis . Analisis teknis dibagi menjadi analisis pemilihan teknologi proses dan analisis hasil simulasi proses. Analisis pemilihan teknologi proses meliputi jenis katalis, jenis unit operasi proses dan jenis proses separasi dan reaksi yang akan dilakukan. Analisis hasil simulasi proses meliputi analisis konversi dan yield dari setiap bioproduk yang dihasilkan. Analisis kelayakan teknis dilakukan dengan mengindahkan neraca massa dan energi pada setiap aliran yang terjadi.

Kondisi optimal dari setiap variabel bebas dipilih berdasarkan nilai optimal kelayakan teknis. Hal ini dapat dianalisis dari sensitivitas nilai antar variabel terikat yaitu konversi dari ketiga mekanisme reaksi yaitu reaksi produksi biogasoline, reaksi produksi biodiesel dan reaksi produksi biopelumas.

Tabel 3.1. Analisis Hasil Simulasi Integrasi Proses Produksi Produk Hilir Kelapa Sawit Berdasarkan Proses Produksi Biodiesel Berkatalis Homogen

Variasi	Rasio FAME Produk Biodiesel: FAME Reaktan Biopelumas	Suhu Reaktor (°C)			Rasio Minyak Nabati : Reaktan Kedua		Konversi (%)		
		Biogasoline	Biodiesel	Biopelumas	Minyak : Metanol Produksi Biodiesel	Minyak : Gliserol Produksi Biopelumas	Biogasoline	Biodiesel	Biopelumas
Variasi 1	90 : 10	400	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 2	80 : 20	400	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 3	70 : 20	400	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 4	Optimal1	400	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 5	Optimal1	425	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 6	Optimal1	500	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 7	Optimal1	Optimal2	55	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 8	Optimal1	Optimal2	60	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 9	Optimal1	Optimal2	65	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 10	Optimal1	Optimal2	Optimal3	60	6 : 1	3 : 1			
Variasi 11	Optimal1	Optimal2	Optimal3	80	6 : 1	3 : 1			
Variasi 12	Optimal1	Optimal2	Optimal3	100	6 : 1	3 : 1			
Variasi 13	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	6 : 1	3 : 1			
Variasi 14	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	5 : 1	3 : 1			
Variasi 15	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	4 : 1	3 : 1			
Variasi 16	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	Optimal5	3 : 1			
Variasi 17	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	Optimal5	4 : 1			
Variasi 18	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	Optimal5	5 : 1			
Variasi 19	Optimal1	Optimal2	Optimal3	Optimal4	Optimal5	Optimal6			

Tabel diatas adalah tabel pengamatan dari variasi yang dilakukan pada penelitian ini. Variasi pada tabel diatas adalah variasi kondisi operasi proses terintegrasi produksi produk hilir kelapa sawit yaitu biogasoline, biodiesel, dan biopelumas. Variasi kondisi operasi proses dari beberapa penelitian ini adalah variasi temperatur dan variasi laju alir reaktan. Deskripsi lebih jelas dapat dilihat pada penjelasan berikut ini :

a. Variasi 1 dan 3

Variasi ini adalah variasi rasio laju alir FAME (biodiesel) untuk menjadi produk dan untuk menjadi reaktan bagi proses pembuatan biopelumas. Variasi rasio adalah 9 : 1 , 8 : 2, dan 7 : 3. Melalui variasi ini, kondisi laju alir optimum FAME (optimal1) dapat diperoleh untuk menjadi patokan variasi 4 dan seterusnya.

b. Variasi 4 dan 6

Variasi ini adalah variasi temperatur reaktor biogasoline. Variasi tersebut adalah variasi reaktor dengan suhu 400⁰C, 425⁰C dan suhu 500⁰C. Melalui variasi ini, kondisi temperature reaktor biogasoline optimum (optimal2) dapat diperoleh untuk menjadi patokan variasi 7 dan seterusnya.

c. Variasi 7 dan 9

Variasi ini adalah variasi temperatur reaktor biodiesel. Variasi tersebut adalah variasi reaktor dengan suhu 55⁰C, 60⁰C dan 65⁰C. Melalui variasi ini, kondisi temperatur reaktor biodiesel optimum (optimal3) dapat diperoleh untuk menjadi patokan variasi 10 dan seterusnya.

d. Variasi 10 dan 12

Variasi ini adalah variasi temperatur reaktor biopelumas. Variasi tersebut adalah variasi suhu reaktor dengan suhu 60⁰C, 70⁰C dan 100⁰ C. Melalui

variasi ini, kondisi temperatur reaktor biopelumas optimum (optimal4) dapat diperoleh untuk menjadi patokan variasi 13 dan seterusnya.

e. Variasi 13 dan 15

Variasi ini adalah variasi rasio laju alir metanol terhadap minyak pada reaktor biodiesel. Variasi tersebut adalah variasi suhu reaktor dengan suhu 60°C , 70°C dan 100°C . Melalui variasi ini, rasio laju alir metanol optimum (optimal4) dapat diperoleh untuk menjadi patokan variasi 16 dan seterusnya.

f. Variasi 16 dan 18

Variasi ini adalah variasi rasio laju alir gliserol terhadap minyak pada reaktor biodiesel. Variasi tersebut adalah variasi suhu reaktor dengan suhu 60°C , 70°C dan 100°C . Melalui variasi ini, rasio laju alir gliserol optimum (optimal5) dapat diperoleh untuk menjadi patokan variasi 19. Pada variasi 19, kondisi operasi proses optimum teknologi proses terintegrasi produk hilir kelapa sawit (biogasoline biodiesel, dan biopelumas) dapat terlihat.

3.5. Teknik Penarikan Kesimpulan

Kesimpulan dari penelitian ini menggunakan metode regresi statistic untuk pencarian kondisi operasi proses optimum. Variasi 1 – 3 dianalisis pencarian kondisi operasi optimum lalu kondisi operasi tersebut digunakan di treatment selanjutnya. Variasi 4 - 6 dianalisis kondisi operasi optimum lalu kondisi operasi digunakan di treatment selanjutnya. Variasi 7 – 9 dianalisis kondisi operasi optimum lalu kondisi operasi optimum tersebut digunakan di treatment selanjutnya. Metode ini terus berurutan hingga akhir sehingga pada variasi 19 didapat kondisi operasi proses optimum dari simulasi integrasi proses ini . Masing – masing kondisi proses optimum dianalisis berdasarkan hasil simulasi dan literatur tentang proses yang telah diteliti oleh peneliti – peneliti sebelumnya.

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk memperoleh data-data kondisi proses optimum kelayakan awal pembuatan *plant* produksi produk hilir kelapa sawit (biogasoline, biodiesel, biopelumas) secara terintegrasi dengan teknologi proses yang sesuai. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan studi awal terhadap kondisi optimum dalam proses produksi produk hilir kelapa sawit tanpa melakukan uji laboratorium. Selain itu, Penelitian dengan simulasi proses produksi produk hilir kelapa sawit secara terintegrasi dengan simulasi menggunakan HYSYS berfungsi meminimalisasi resiko biaya dan kesalahan teknis yang sering dihadapi jika penelitian dilakukan secara langsung dalam laboratorium. Selain itu, umpan masukan CPO dapat divariasikan dalam skala besar sehingga dapat dijadikan acuan untuk direalisasikan ke dalam skala industri.

Variasi-variasi umpan dilakukan dengan tujuan untuk memperoleh kondisi yang optimum pada masing – masing mekanisme produksi produk hilir kelapa sawit . Kuantitas dan kualitas yang lebih baik dengan proses sintesis masing – masing produk hilir pada kondisi yang paling optimum.

4.1. Pemilihan Teknologi Proses

Pemilihan teknologi proses bersifat sebagai langkah awal dalam menentukan kondisi operasi optimum sehingga langkah – langkah yang dilakukan pada tahap simulasi proses dapat terlaksana lebih baik. Hal ini meliputi jenis reaktor, jenis reaktan, mekanisme reaksi, dan proses separasi.

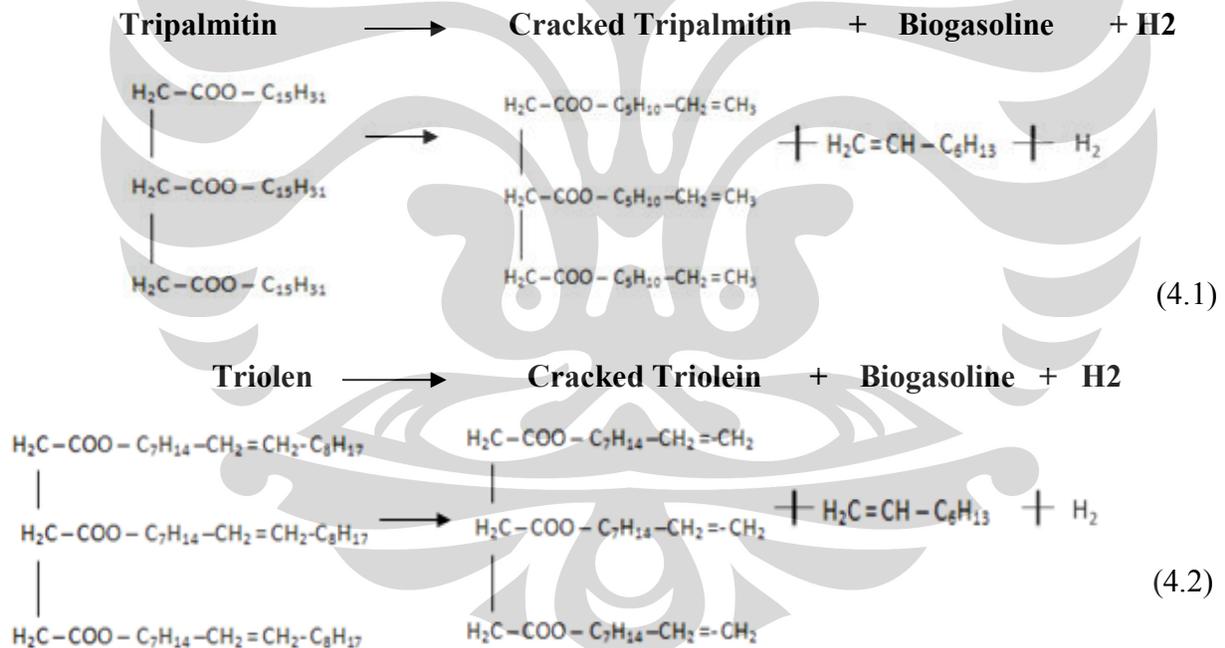
4.1.1. Pemilihan Teknologi Proses Produksi Biogasoline

Biogasoline adalah hasil produksi dari pengolahan Crude Palm Oil dengan pemutusan ikatan dari trigliserida palm oil. Pemilihan teknologi proses meliputi Jenis masukan umpan dan mekanisme reaksi jenis katalis, jenis unit operasi reaksi, jenis unit operasi separasi.

4.1.1.1. Mekanisme Reaksi Proses Produksi Biogasoline

Masukan dari proses ini adalah Crude Palm Oil yang diasumsikan memiliki komponen trigliserida olein / triolein (C18:1) dan trigliserida palmitin / tripalmitin (C16:0) dengan perbandingan mol 1:1 dalam suatu masukan Crude Palm Oil. Biogasoline berasal dari reaksi perengkahan dari senyawa tripalmitin dan triolein tersebut diasumsikan berupa senyawa rantai lurus dengan jumlah rantai karbon sebanyak delapan buah atom karbon.

Mekanisme perengkahan yang digunakan adalah perengkahan katalitik dengan pertimbangan tidak memerlukan suhu yang terlalu tinggi dan selektivitas hasil produksi biogasoline lebih baik. Mekanisme reaksi yang dihasilkan adalah sebagai berikut :



Gambar 4.1 Mekanisme Produksi Biogasoline

4.1.1.2. Jenis Katalis Proses Produksi Biogasoline

Jenis katalis yang digunakan untuk reaksi *cracking* ini adalah HZSM-5. Katalis HZSM – 5 yang bersifat asam dapat menghasikan proton yang menyerang ikatan hidrokarbon sehingga perengkahan senyawa dapat terjadi. Selain itu, katalis HZSM – 5 tahan pada suhu tinggi dimana proses perengkahan katalitik pada reaktor biogasoline menggunakan suhu yang tinggi.

4.1.1.3. Jenis reaktor Proses Produksi Biogasoline

Pada peelitian simulasi proses ini, jenis reaktor yang digunakan adalah reaktor terfluidisasi meskipun pada penelitian skala lab dan pilot umumnya menggunakan reaktor *fixed-bed*. Reaktor jenis *fluidized bed* memiliki beberapa keunggulan dibanding reaktor katalitik yang lain seperti *fixed – bed*. Kelebihan tersebut antara lain adalah :

1. Fluidized Bed Reaktor dapat menghindari hot spot.
Fluidized Bed reaktor cenderung bersifat isothermal kapasitas panas partikel katalis padat dapat melebihi kapasitas panas fluida masukan karena partikel katalis solid dapat bersirkulasi
2. Harga lebih murah jika dibandingkan dengan reaktor tubular
3. Ukuran reaktor dapat lebih besar sehingga lebih fleksibel untuk dapat digunakan pada berbagai kapasitas yang digunakan dalam skala industri
4. Mudah untuk diisi dan dikeluarkan katalisnya
5. Dapat menghasilkan steam saat proses pendinginan reaktor.
6. Jenis entrained flow reaktor memungkinkan terjadinya proses reaksi yang kontinyu karena terjadi proses regenerasi katalis sedangkan reactor jenis *fixed-bed* memerlukan penanganan perawatan alat lebih baik

4.1.1.4. Jenis Proses Purifikasi Biogasoline

Bahan – bahan organik tidak dapat dipanaskan bahkan hingga mencapai titik didihnya tanpa dekomposisi kimiawi (Treybal, 1985). Pemisahan bahan –bahan

organik dengan metode distilasi harus dapat menjaga suhu dan tekanan kolom distilasi tetap rendah. Suhu yang rendah bertujuan untuk mereduksi proses dekomposisi termal dari senyawa organik tersebut. Suhu pun harus dijaga tidak boleh melebihi $200^{\circ}\text{C} - 300^{\circ}\text{C}$. Oleh karena itu, proses separasi biogasoline dari minyak sisa tak bereaksi menggunakan proses distilasi vakum dengan tekanan kolom distilasi dibawah tekanan atmosferik.

4.1.2. Pemilihan Teknologi Proses Produksi Biodiesel

Teknologi proses sintesis biodiesel secara umum adalah menggunakan transesterifikasi basa homogen. Tahapan proses reaksi biodiesel tersebut adalah proses reaksi produksi biodiesel dengan bantuan katalis homogen NaOH, proses recovery metanol, proses pemurnian NaOH dan gliserin, proses pemurnian biodiesel dan proses pemurnian gliserol.

4.1.2.1. Proses Reaksi Sintesis biodiesel

Reaksi transesterifikasi terjadi antara trigliserida dengan metanol pada sistem kontinyu dengan katalis homogen NaOH. Rasio molar yang digunakan adalah rasio mola metanol berbanding dengan minyak yaitu 6 :1. Rasio ini dinilai sebagai rasio optimum oleh peneliti – peneliti proses produksi biodiesel sebelumnya. Minyak (trigliserida) yang digunakan adalah minyak yang tak bereaksi pada proses produksi biogasoline dan trigliserida yang telah terputus ikatan rangkaiannya pada proses produksi biogasoline. Reaksi transesterifikasi terjadi pada reaktor ini dengan menggunakan kinetika reaksi yang diasumsikan sama dengan kinatika reaksi CPO terhadap produksi metal palmitat dalam reaktor tumpak (Utami, T.S., et. al).

4.1.2.2. Proses *Methanol Recovery*

Proses methanol recovery adalah proses pemurnian aliran produk setelah reaksi melalui proses pemurnian produk dari metanol. Metanol tersebut kemudian dipisahkan melalui kolom distilasi agar pemisahan yang dilakukan dapat mendekati sempurna sehingga hasil produk distilat (metanol) dapat digunakan kembali pada

proses reaksi transesterifikasi. Kolom distilasi tersebut menggunakan kolom distilasi vakum agar pemisahan yang dilakuakn pada senyawa organik (minyak tak bereaksi dan biodiesel) tidak terjadi dekomposisi senyawa kimia.

4.1.2.3. Proses Pencucian dengan Air

Tujuan dari proses ini adalah untuk memisahkan FAME dari gliserol, katalis, dan metanol. Unit operasi yang paling baik untuk pemisahan ini adalah dengan menggunakan *decanter* atau dengan kolom pembersihan dengan air. Pemurnian ini adalah pemurnian tahap kedua agar biodiesel murni (minimal 96% berat) siap dijual.

Unit operasi *decanter* menggunakan prinsip pemisahan dengan gravitasi. Unit pemisahan decanter menggunakan prinsip berat jenis masing – masing komponen sehingga minyak (biodiesel dan minyak tak bereaksi). Unit operasi kolom pembersihan dengan air menggunakan prinsip ekstraksi liquid - liquid sehingga gliserol, metanol, dan katalis yang masih terbawa dapat dipisahkan dari komponen biodiesel dan minyak tak bereaksi. Selain itu, proses pembersihan dengan air ini bertujuan untuk memisahkan asam lemak bebas yang masih terdapat pada aliran produk reaktor transesterifikasi.

4.1.2.4. Proses Purifikasi FAME

Purifikasi FAME perlu dilakukan agar hasil keluaran produk biodiesel sesuai dengan spesifikasi ASTM (lebih besar daripada 96%). Purifikasi ini memisahkan antara FAME hasil reaksi pembuatan biodiesel dengan minyak yang tak bereaksi ataupun pengotor – pengotornya yang masih tersisa. Kebutuhan pemisahan yang hampir sempurna membutuhkan kolom distilasi sebagai unit operasi proses pemisahan dengan kebutuhan energi yang intensif.

4.1.2.5. Proses Pemisahan Alkali

Katalis NaOH dinetralkan dengan menggunakan asam fosfat murni (H_3PO_4 100%). Hasil yang didapat adalah Na_3PO_4 yang dikeluarkan melalui separator

gravitasi. Na_3PO_4 ini dapat berfungsi sebagai komponen pupuk sehingga dapat menjadi produk samping yang bernilai jual.

4.1.2.6. Proses Purifikasi Gliserol

Proses purifikasi gliserol menggunakan metode kolom distilasi agar menghasilkan gliserol dengan kadar 99%. Gliserol ini dapat berfungsi sebagai bahan baku pembuatan biopelumas dan dapat pula dijual sebagai produk samping yang cukup bernilai. Proses ini sebenarnya adalah proses sekunder karena proses pemisahan gliserin tidak diperlukan jika hasil keluaran gliserol yang dihasilkan dari proses ini tidak dijual atau tidak digunakan lebih lanjut. Proses pemisahan gliserol paling baik adalah dengan menggunakan kolom distilasi.

4.1.3. Pemilihan Teknologi Proses Produksi Biopelumas

Teknologi proses produksi biopelumas dapat melalui berbagai macam cara sesuai dengan kebutuhan dan kualitas hasil produksi biopelumas yang diinginkan. Pemilihan teknologi proses ini meliputi jalur mekanisme reaksi proses produksi biopelumas, reaktan yang digunakan, dan jenis reaktor yang digunakan.

4.1.3.1. Jalur Mekanisme Reaksi Proses Produksi Biopelumas.

Seperti yang telah dijelaskan pada bab 2, mekanisme pembuatan biopelumas terdiri dari dua jenis yaitu melalui reaksi esterifikasi, penggabungan alkohol rantai panjang dengan *base oil*, dimana minyak kelapa sawit ataupun FAME dan melalui reaksi epoksidasi senyawa tidak jenuh hidrokarbon (hidrokarbon berantai rangkap) serta *ring opening* untuk mekanisme penambahan gugus alkil senyawa biopelumas. Alkohol rantai panjang yang sering digunakan adalah alkohol dengan rantai hidrokarbon C_8 (n – oktanol, 2 – etil – 1- heksanol, dan lain-lain). Tujuan dari penambahan ini adalah agar minyak kelapa sawit atau FAME mempunyai ikatan yang lebih panjang sehingga senyawa mempunyai berat molekul yang lebih tinggi dan memiliki tingkat viskositas yang tinggi pula.

Mekanisme yang dipilih adalah jalur mekanisme reaksi epoksidasi dan reaksi *ring opening* dengan menggunakan gliserol sebagai alkil gugus tambahan dalam senyawa biopelumas yang diharapkan. Mekanisme epoksidasi akan menghasilkan senyawa yang mudah terputus ikatan eternya (-O-) sehingga gliserol dapat mensubstitusi ikatan tersebut. Selain itu, gliserol dapat mengurangi biaya pembelian reaktan daripada proses reaksi esterifikasi. Hal ini disebabkan oleh harga alkohol rantai panjang yang mahal. Pemilihan mekanisme ini dapat menunjukkan efisiensi penggunaan bahan baku hingga tahap akhir proses produksi bioproduk ini.

Reaksi Epoksidasi diawali dengan pembuatan epoksida dari senyawa komponen minyak kelapa sawit dan FAME yang berantai rangkap. Epoksida ini akan bereaksi dengan gliserol dimana hal ini akan membuka cincin eter (-O-) yang terdapat pada senyawa epoksida. Kandungan ion H^+ akan membuka cincin ini sehingga terjadi penambahan alkil pada senyawa epoksida. Hasil akhir dari reaksi pembentukan ini adalah senyawa yang mempunyai rantai hidrokarbon banyak dan rumit sehingga tingkat viskositas dan tingkat kestabilan, baik kestabilan oksidatif maupun ketabilan termal, dari senyawa hasil pembentukan ini diharapkan cukup tinggi.

4.1.3.2. Jenis Reaktan Proses Produksi Biopelumas.

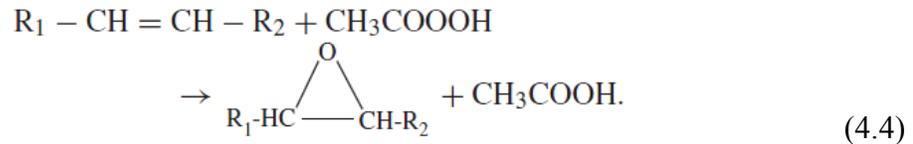
Reaksi mekanisme epoksidasi dan ring-opening terhadap senyawa hidrokarbon tidak jenuh dilakukan di media asam. Media asam yang digunakan adalah media asam perasetik (peracetic acid) yang terbuat dari mekanisme reaksi antara asam peroksida dengan asam asetat. Mekanisme reaksi pembentukan asam perasetik adalah sebagai berikut :



Gambar 4.2 Mekanisme Pembentukan Asam Parasetik

Asam perasetik ini adalah senyawa antara pada media asam dimana senyawa hidrokarbon tidak jenuh akan mempunyai cincin eter (-O-) sehingga senyawa akhir yang diperoleh pada kondisi ini adalah senyawa epoksida. Reaksi pembukaan cincin

senyawa epoksida melalui serangan ion H⁺ terhadap cincin eter (-O-) sehingga cincin eter terbuka. Ion H⁺ gliserol terdapat pada alkil OH di gliserol tersebut.



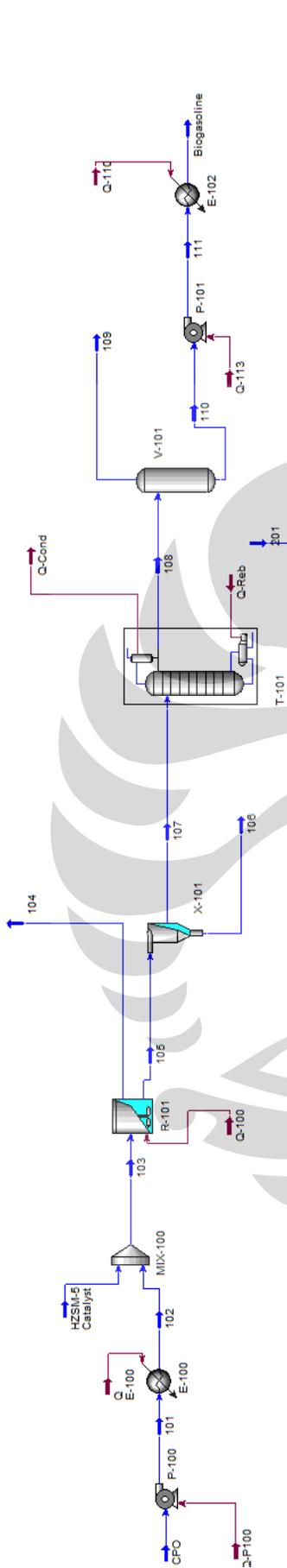
Gambar 4.3 Mekanisme Pembentukan Epoksi Palm Oil Methyl Ester

4.1.3.3. Jenis Reaktor Proses Produksi Biopelumas

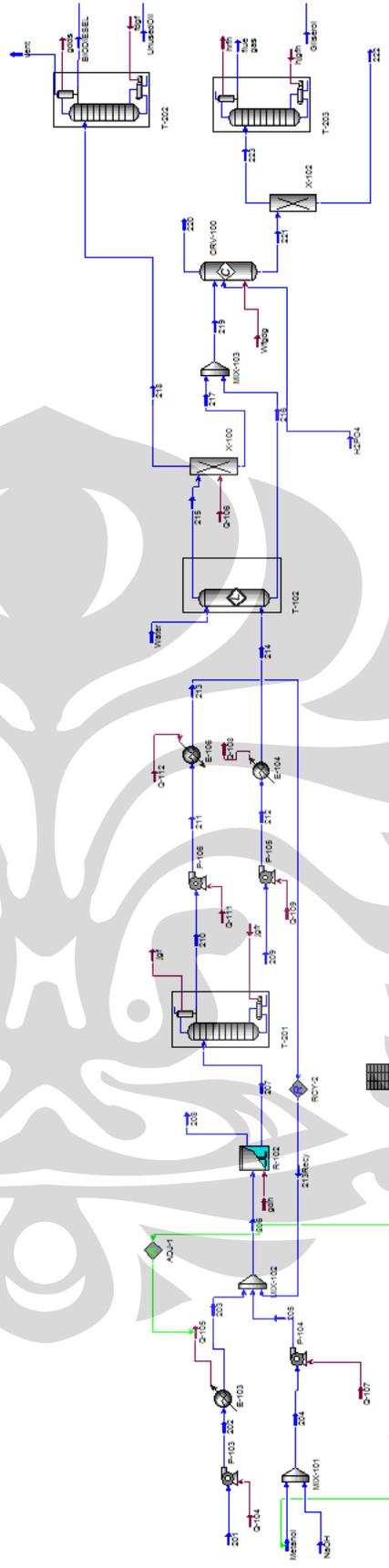
Reaktor jenis tangki berpengaduk kontinyu sebenarnya lebih tepat untuk diaplikasikan ke dalam proses produksi biopelumas. Hal ini disebabkan oleh kebutuhan akan daya pengadukan sehingga partikel – partikel epoksida dapat bereaksi dengan gliserol dengan tingkat pengadukan yang merata. Hal ini dilakukan agar efek reaksi tidak dipegang penuh peranannya oleh peranan difusivitas sebagai efek transfer massa. Efek kinetika reaksi diharapkan terjadi pada reaksi pembentukan ini sehingga hasil produksi yang diharapkan dapat diprediksi dengan baik.

4.2. Analisis Simulasi Proses dengan Program ASPEN HYSYS

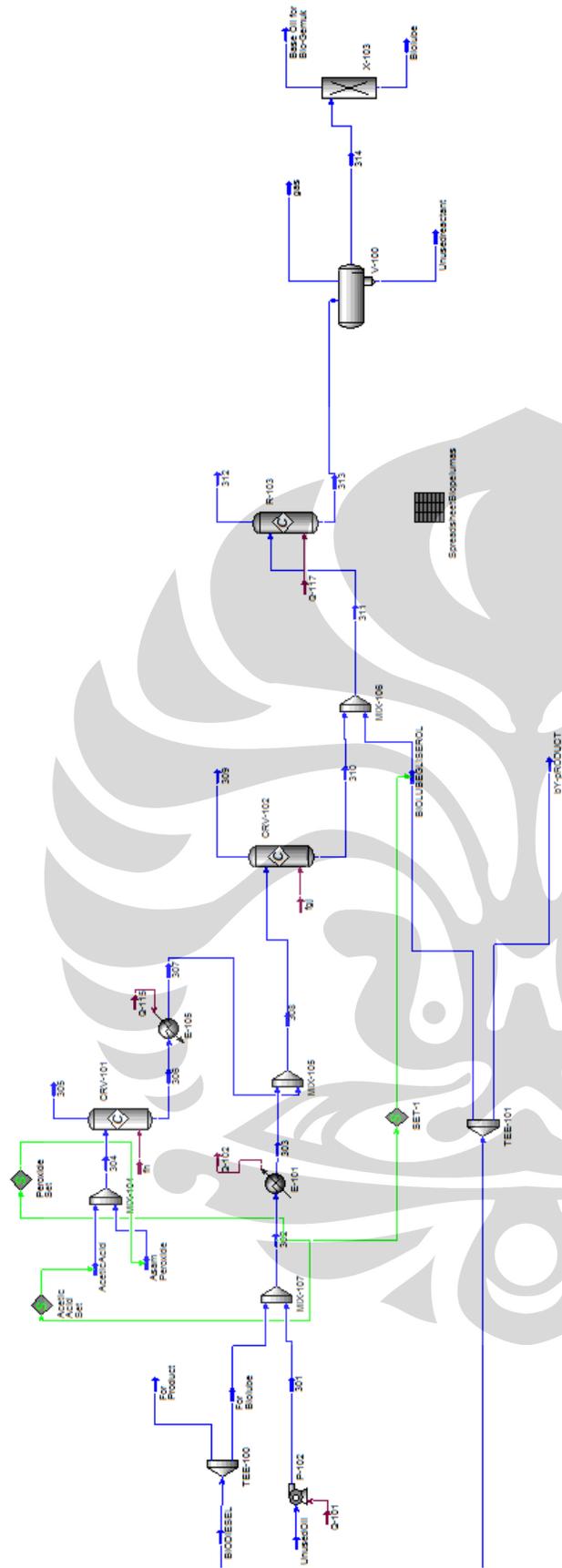
Simulasi proses digunakan untuk memprediksi keadaan fluida aliran masuk, proses produksi, dan aliran keluar dari setiap mekanisme produksi bioproduk yang dihasilkan. Selain itu, kondisi operasi optimum dapat dilihat pada simulasi proses ini dengan satu aliran *Crude Palm Oil* yang tetap. Hasil simulasi proses produksi bioproduk terintegrasi dapat dilihat pada gambar berikut ini :



Gambar 4.4. Simulasi Proses Produksi Biogasoline



Gambar 4.5. Simulasi Proses Produksi Biodiesel Berkatalis Homogen



Gambar 4.6. Simulasi Proses Produksi Biopelumas

Beberapa tahapan untuk simulasi proses dibutuhkan dalam penelitian ini. Tahapan simulasi proses untuk skenario simulasi proses yang ada adalah sebagai berikut :

4.2.1. Penentuan Komponen Senyawa dalam Simulasi Proses

Simulasi proses ini menggunakan cukup banyak senyawa yang tidak terdapat dalam database ASPEN HYSYS 7. Oleh karena itu, alternatif pembuatan senyawa baru digunakan dalam pemakaian perangkat piranti lunak ASPEN HYSYS 7 yaitu aplikasi *Hypothetical Component Model*. Aplikasi ini dapat membentuk senyawa baru yang tidak terdapat di dalam daftar komponen di HYSYS 7.

Senyawa – senyawa dalam simulasi proses ini terdiri dari berbagai macam aliran multikomponen yang masing – masing komponen bersifat polar dan nonpolar. Efek campuran molekul polar dan nonpolar membentuk campuran non ideal sehingga dibutuhkan perhitungan termodinamika yang lebih tepat dengan mengacu pada molekular komponen setiap campuran senyawa. Oleh karena itu, *Hypothetical Component Model* dalam HYSYS ini menggunakan UNIFAC Struktur Builder yang mengacu pada metode kontribusi grup UNIFAC dimana memperhitungkan kontribusi setiap sub ikatan di setiap komponen senyawa. Hal ini dapat mempermudah perhitungan energi bebas Gibbs untuk interaksi dan koefisien aktivitas untuk campuran liquid – liquid nonideal berjenis polar dan nonpolar dalam satu aliran fluida.

4.2.2. Pemilihan Fluid Packages

Fluid Packages dalam simulasi proses memegang peranan penting dalam menentukan model entalpi dan mekanisme termodinamika dari suatu komponen senyawa. *Fluid Packages* dalam simulasi proses produksi bioproduk terintegrasi ini sebaiknya menggunakan satu jenis *fluid packages* untuk konsistensi penggunaan model entalpi dan karakteristik campuran dalam suatu aliran. Pertimbangan *fluid packages* ini juga mengacu pada UNIFAC Structur Builder yang telah ditetapkan sebelumnya.

Menurut beberapa literatur, persamaan termodinamika yang sesuai untuk campuran liquid polar dan nonpolar adalah persamaan termodinamika NRTL

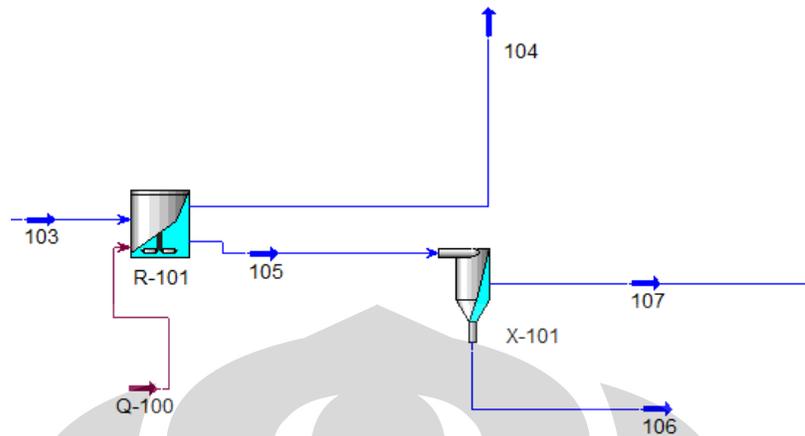
(Non Random Two Liquid) dan UNIQUAC (*universal quasi-chemical*). Penggunaan persamaan termodinamika UNIQUAC lebih baik karena lebih simpel dalam menentukan koefisien aktivitas dalam fase liquid dengan memperhitungkan fraksi area lokal dari molekul di dalam suatu senyawa dengan memperhitungkan sehingga interaksi molekular lebih dapat terukur secara akurat. Hal ini berbeda dengan penggunaan NRTL yang hanya mempertimbangkan kesetimbangan Energi Gibbs pada campuran liquid – liquid, liquid – vapor, dan vapor – vapor pada setiap komponen. Selain itu, persamaan termodinamika ini juga cocok dengan UNIFAC Struktur Builder yang telah ditetapkan.

4.2.3. Analisis Simulasi Integrasi Proses

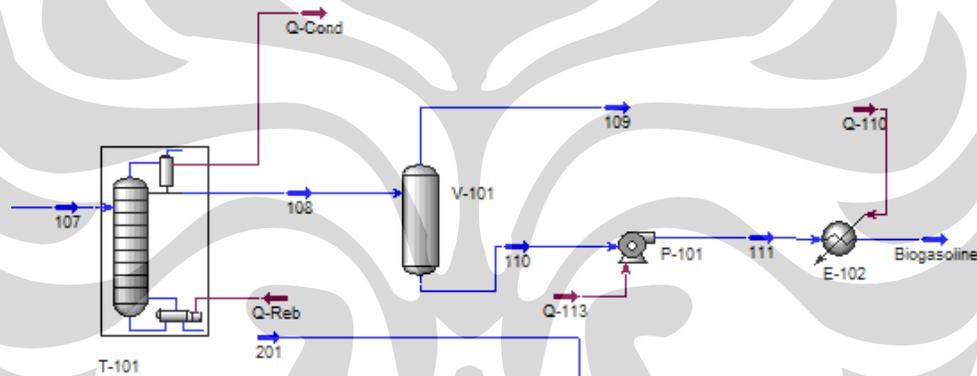
Analisis ini dibagi menjadi tiga mekanisme besar yang terintegrasi ke dalam simulasi proses terintegrasi yaitu mekanisme proses produksi biogasoline, mekanisme proses produksi biodiesel, mekanisme proses produksi biopelumas. Analisis ketiga mekanisme tersebut adalah sebagai berikut :

4.2.3.1. Analisis Mekanisme Proses Produksi Biogasoline

Seluruh kode unit operasi pada mekanisme produksi biogasoline mengacu pada Gambar 4.4. Mekanisme proses produksi biogasoline terdiri dari jenis reaktor dengan katalis heterogen dan proses separasi dengan menggunakan kolom distilasi. Jenis reaktor yang digunakan adalah jenis reaktor fluidisasi. Implementasi hal ini di program HYSYS 7 adalah penggunaan reaktor CSTR R-101 dan *hydrocyclone* (X-101) untuk memisahkan katalis dari reaktor. Kemudian, pemisahan ini dilakukan dengan menggunakan satu buah kolom distilasi yang aliran distilat berupa biogasoline dan aliran produk berupa *Crude Palm Oil* (trigliserida) yang belum terkonversi menjadi biogasoline dan trigliserida sisa hasil perengkahan biogasoline. Hal ini dapat dilihat pada hasil simulasi HYSYS di Gambar 4.7. dan 4.8. Mekanisme reaksi yang dipakai adalah mekanisme reaksi katalitik Langmuir – Hinshelwood. Ooi (1998) menyediakan data perengkahan katalitik yang dapat digunakan untuk mekanisme ini. Konstanta kinetika reaksi yang dapat dicari dengan metode *fitting curve* regresi nonlinear hasil penelitian beliau dengan pendekatan mekanisme reaksi ini untuk produk biogasoline.



Gambar 4.7. Sistem Reaktor Proses Produksi Biogasoline



Gambar 4.8. Sistem Separasi Proses Produksi Biogasoline

Mekanisme reaksi pada reaktor ini adalah perengkahan katalitik untuk proses produksi biogasoline dengan jangkauan suhu sebesar 400°C – 500°C . Ukuran reaktor ini dijaga tetap untuk perubahan variasi penelitian yang akan dilakukan. Hasil reaksi ini adalah biogasoline dengan konversi sebesar 20 %.

Kondisi operasi kolom ini bersifat kolom distilasi vakum dengan tekanan top 10 kPa dan bottom 20 kPa. Mekanisme separasi pada proses ini menggunakan kolom distilasi yang nilai dari kondisi proses dari keluaran distilat mencapai temperatur -200°C . Hal ini mungkin karena pemisahan antara hidrokarbon yang sulit (biogasoline dan trigliserida lainnya) yang sulit dan kemungkinan terjadi sedikit kondisi azeotrop antara pemisahan senyawa ini. Akan tetapi, pemisahan

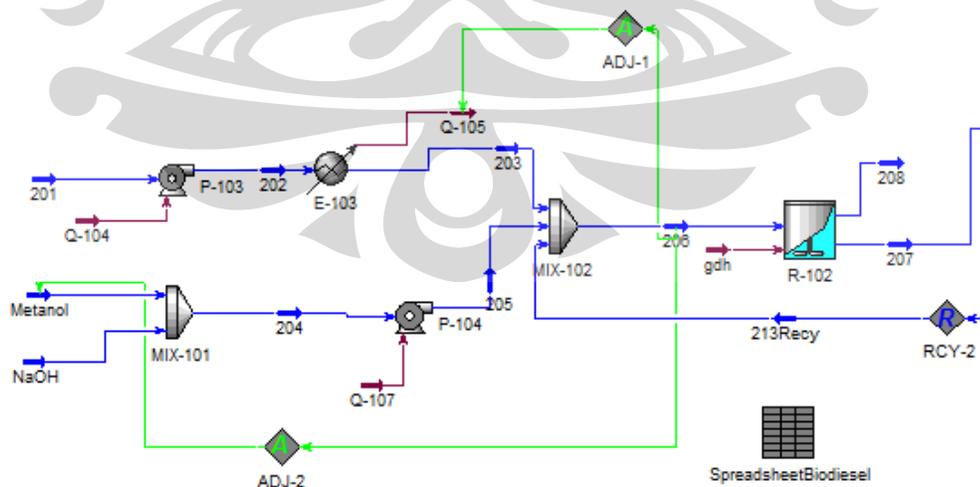
sempurna pada proses separasi ini masih dapat dilakukan sehingga produksi biogasoline masih dapat dilakukan.

4.2.3.2. Analisis Mekanisme Proses Produksi Biodiesel

Mekanisme proses produksi biodiesel terdiri dari beberapa sub proses seperti yang telah dijelaskan oleh penjelasan sebelumnya. Seluruh kode unit operasi pada mekanisme produksi biogasoline mengacu pada Gambar 4.5. Analisis sub proses dalam proses produksi biodiesel adalah sebagai berikut :

4.2.3.2.1. Sub Proses Reaktor Transesterifikasi

R – 102 adalah reaktor transesterifikasi berbentuk *Continuous Stirrer Tank Reactor* (CSTR). Aliran masukan dari reaktor ini adalah aliran *methanol recovery*, aliran minyak sisa hasil reaksi dari proses produksi biogasoline, aliran natrium hidroksida (NaOH), dan aliran *make – up methanol*. Minyak keluaran kolom distilasi T-201 dipompa hingga tekanan 4 bar untuk masuk ke pendingin. Suhu tinggi minyak sisa keluaran produk bawah kolom distilasi T-101 didinginkan dengan pendingin E-103 sebelum dimasukkan reaktor. Metanol dan NaOH dicampur kemudian dipompa dengan P-104 hingga tekanan 4 bar. Pada reaktor transesterifikasi ini terjadi proses reaksi transesterifikasi antara komponen minyak, baik minyak sisa hasil proses perengkahan biogasoline ataupun minyak yang tidak bereaksi. Konstanta reaksi menggunakan hasil penelitian Tania (2007).

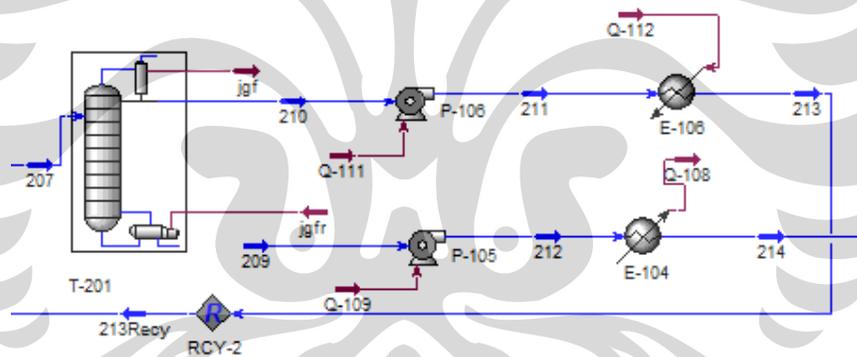


Gambar 4.9. Sub Proses Reaktor Transesterifikasi Proses Produksi Biodiesel

4.2.3.2.2. Sub Proses *Methanol Recovery*

Metanol berlebih dipisahkan dari minyak dengan penggunaan unit operasi kolom distilasi T-201. Metanol berlebih dapat digunakan kembali untuk proses reaksi transesterifikasi kembali sehingga pemurnian diharapkan dapat seefektif mungkin hingga mendekati fraksi mol 95%. Aliran *methanol recovery* ini bertujuan mengefektifkan penggunaan metanol sebagai masukan awal reaktan sehingga masukan awal metanol dapat berfungsi sebagai *make-up* metanol. Aliran distilat berupa metanol untuk *recycle* dan aliran produk bawah berupa minyak yang tidak bereaksi dan tidak bereaksi dan biodiesel. Kolom distilasi yang digunakan adalah jenis kolom distilasi vakum dengan tekanan *top* dan *bottom* sebesar 20 kPa dan 30 kPa.

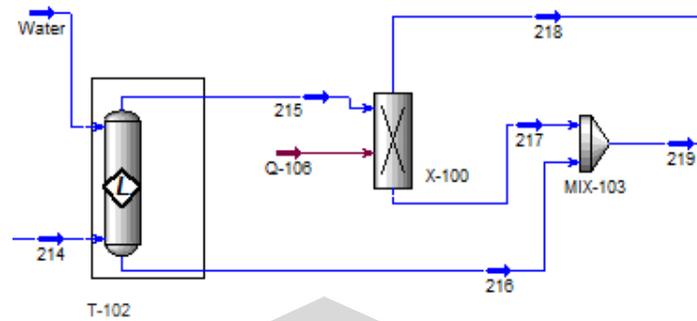
Kondisi kolom distilasi ini menghasilkan aliran *top product* yang bernilai dibawah 0°C namun perhitungan HYSYS konvergen. Hal ini disebabkan oleh model termodinamika UNIQUAC yang tidak mengindahkan campuran dua fasa.



Gambar 4.10. Sub Proses *Methanol Recovery* Proses Produksi Biodiesel

4.2.3.2.3. Sub proses pencucian dengan air

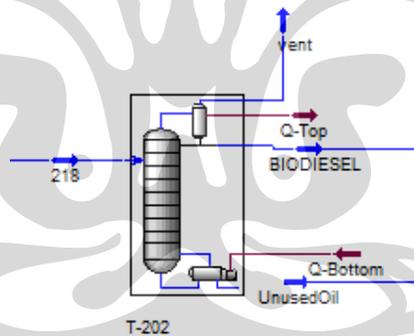
Sub proses pembersihan dengan air berfungsi untuk pemisahan FAME dari gliserol, metanol, dan katalis. Pemisahan yang dilakukan adalah dengan menggunakan liquid – liquid ekstraktor dengan empat *theoretical stage*. Terjadi pemisahan yang cukup signifikan antara FAME dan senyawa pengotor tersebut dengan menggunakan air 15 kg/h.



Gambar 4.11. Sub Proses Pencucian Dengan Air Proses Produksi Biodiesel

4.2.3.2.4. Sub Proses Purifikasi FAME

Purifikasi ini mampu menghasilkan FAME dengan konsentrasi FAME lebih dari 99,6%. Purifikasi FAME menggunakan kolom distilasi T-202 dengan empat *theoretical stages* dan rasio refluks 2. Kolom T-202 bekerja secara vakum agar temperatur tetap rendah sehingga tidak terjadi degradasi FAME. Sistem ini bekerja secara optimal dengan kemurnian pemisahan FAME lebih dari 99,6%.

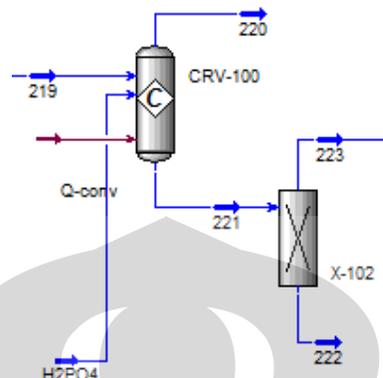


Gambar 4.12. Sub Proses Pencucian dengan Air Proses Produksi Biodiesel

4.2.3.2.5. Sub Proses Pemisahan alkali

Asam fosfat murni digunakan untuk menetralkan NaOH berlebih sehingga bereaksi menghasilkan Na_3PO_4 . Asumsi yang digunakan adalah konversi reaksi NaOH menjadi Na_3PO_4 sebesar 100%. Na_3PO_4 adalah senyawa yang berguna sebagai penunjang tanaman sehingga memiliki harga jual tinggi sebagai produk samping. NaOH ini tidak dapat digunakan kembali sebagai aliran *recycle* menuju reaktor transesterifikasi kembali. Hal ini disebabkan kandungan pengotor

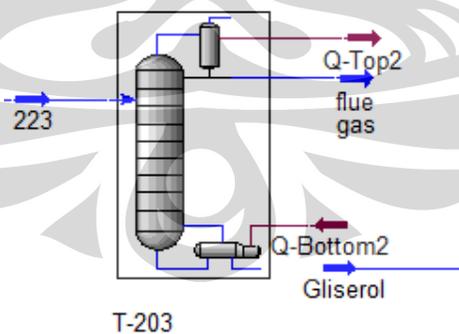
pada aliran NaOH telah banyak sehingga perlu proses pemurnian lebih lanjut diperlukan sehingga dapat menambah biaya lagi.



Gambar 4.13. Sub Proses Pemisahan Akali Proses Produksi Biodiesel

4.2.3.2.6. Sub Proses Pemurnian Gliserol

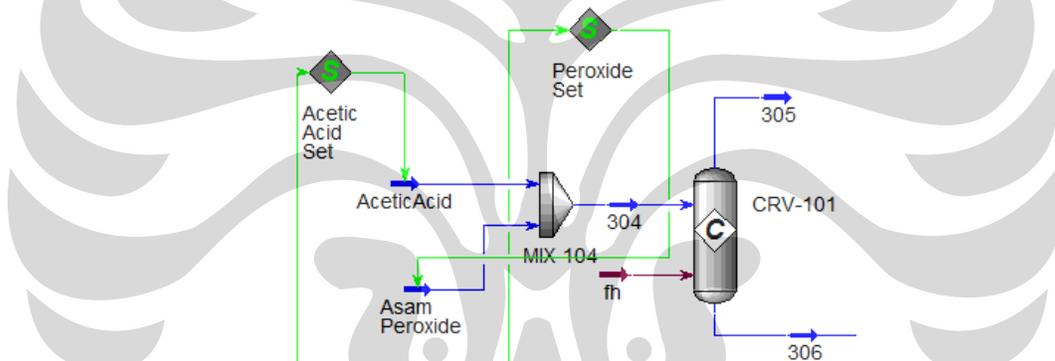
Pemurnian gliserol menggunakan kolom T-203 dengan empat *theoretical stages* dan *reflux ratio* sebesar 2. Air dan metanol terpisah dari aliran gliserol di kolom distilasi ini. Air dan metanol yang mempunyai titik didih lebih rendah daripada gliserol menjadi produk di distilat dan gliserol menjadi produk bawah kolom distilasi T-203. Gliserol ini dapat dijual sebagai produk ataupun direaksikan kembali dengan eposida yang terbentuk pada mekanisme pembuatan pelumas.



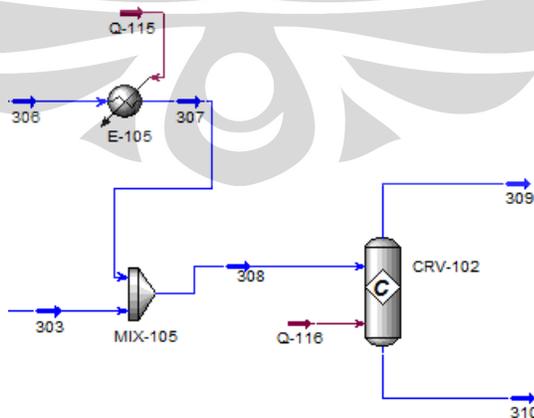
Gambar 4.14. Sub Proses Pemurnian Gliserol Proses Produksi Biodiesel

4.2.3.3. Analisis Mekanisme Proses Produksi Biopelumas

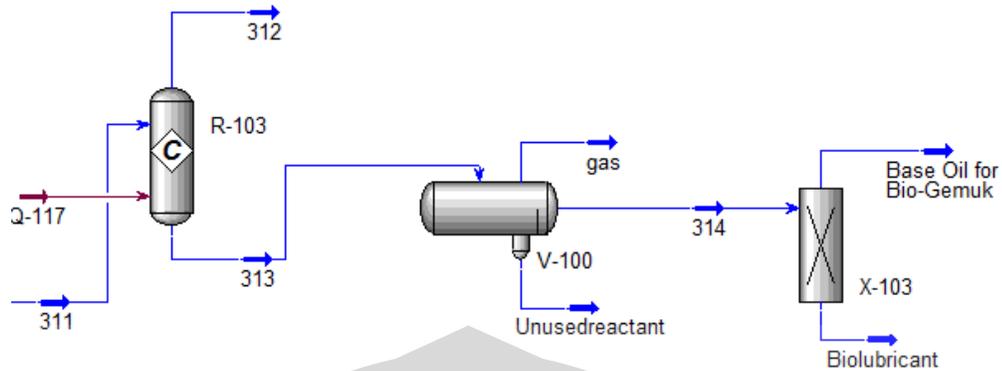
Seluruh kode unit operasi pada mekanisme produksi biogasoline mengacu pada Gambar 4.5. FAME yang terbentuk sebagai aliran distilat dapat digunakan sebagai reaktan. Minyak sisa yang tidak terpakai sebagai sisa hasil mekanisme proses produksi biodiesel dapat pula digunakan sebagai reaktan. Rantai hidrokarbon tidak jenuh dapat digunakan sebagai reaktan utama penghasil biopelumas karena rantai hidrokarbon tidak jenuh tersebut akan mengalami proses reaksi epoksidasi dan pembukaan cincin dengan gliserol. Mekanisme reaksi telah dijelaskan pada penjelasan sebelumnya di pemilihan teknologi proses. CH_3COOH dan H_2O_2 mempunyai rasio yang tetap terhadap umpan masukan minyak bumi dalam perbandingan mol yaitu minyak tak jenuh/ CH_3COOH / H_2O_2 sebesar 1/ 0,5 / 0,1.



Gambar 4.15. Sistem Pembuatan Media Asam Produksi Biopelumas



Gambar 4.16. Sistem Reaktor Epoksidasi Produksi Biopelumas



Gambar 4.17. Sistem Reaktor dan Separasi Produksi Biopelumas

Konstanta reaksi biopelumas diasumsikan terjadi konversi 100% karena belum ada penelitian tentang kinetika reaksi pembukaan cincin EPOME dengan gliserol. Namun, proses reaksi ini dapat menghasilkan biopelumas seluruhnya. Berdasarkan penelitian skala lab yang telah dilakukan dengan proses *mixing* (Sukirno *et.al.*, 2007). Berdasarkan acuan tersebut, biopelumas dapat dihasilkan pada proses kontinyu di HYSYS dengan aplikasi *scheduling* reaktor *batch* biopelumas.

Hasil produk dapat dimurnikan dengan penggunaan separator 3 fasa V-100. Hal ini berfungsi untuk memurnikan biopelumas dari reaktan berlebih seperti asam peroksida dan asam asetat. Pemisahan antara biopelumas yang dihasilkan dan minyak yang tidak bereaksi dengan unit operasi *decanter* pada keadaan riil. Simulasi HYSYS ini menggunakan unit operasi *component splitter* X-103 untuk merepresentasikan *decanter*. Minyak yang tidak bereaksi dapat digunakan sebagai biogemuk karena tingkat viskositas yang tinggi.

4.3. Analisis Hasil Simulasi Proses

Variasi simulasi proses berguna untuk menunjukkan pengaruh kondisi proses pada ketiga mekanisme reaksi yang ada. Tabel pengamatan variasi simulasi proses yang telah dilakukan adalah sebagai berikut.

Tabel 4.1. Tabel Hasil Simulasi Integrasi Proses berdasarkan variasi kondisi operasi

Variasi	Rasio FAME Produk Reaktan Biodiesel: FAME Biopelumas		Suhu Reaktor (°C)			Rasio Laju Alir Minyak Nabati : Reaktan Kedua			Konversi (%)																	
	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	Biogasoline	Biodiesel	Biopelumas	Minyak : Metanol Produksi Biodiesel	Minyak : Gliserol Produksi Biopelumas	Biogasoline	Biodiesel	Biopelumas										
																	400	400	400	400	425	500	425	425	425	425
Variasi 1	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	400	400	400	400	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	12.65	94.87	99.64
Variasi 2	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	400	400	400	400	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	12.65	94.87	100
Variasi 3	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	400	400	400	400	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	12.65	94.87	100
Variasi 4	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	400	400	400	400	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	12.65	94.92	100
Variasi 5	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.09	100
Variasi 6	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	43.56	96.49	99.1
Variasi 7	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.09	100
Variasi 8	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.15	100
Variasi 9	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	100
Variasi 10	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	100
Variasi 11	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	99.86
Variasi 12	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	99.48
Variasi 13	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	100
Variasi 14	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	5 : 1	3 : 1	20.27	90.22	100
Variasi 15	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	4 : 1	3 : 1	20.27	78.08	100
Variasi 16	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	100
Variasi 17	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	4 : 1	20.27	95.21	100
Variasi 18	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	5 : 1	20.27	95.21	100
Variasi 19	90 : 10	80 : 20	70 : 20	80:20	80:20	80 : 20	80 : 20	80 : 20	425	425	425	425	425	500	425	425	425	425	425	425	425	6 : 1	3 : 1	20.27	95.21	100

Pada mekanisme simulasi proses ini, beberapa hal dapat ditunjukkan oleh pencarian variasi kondisi operasi proses optimum dari hasil simulasi ini.

a. Variasi 1 – 3

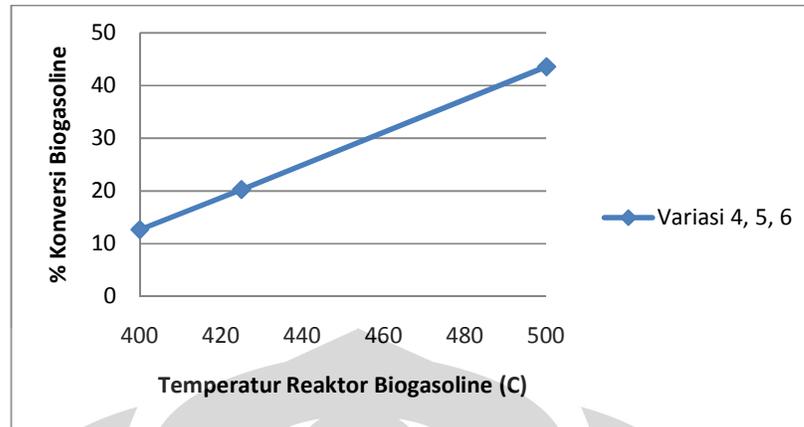
Variasi ini adalah variasi laju alir FAME sebagai masukan biopelumas. Perubahan yang tidak terlalu signifikan pada konversi biopelumas dapat dilihat pada Grafik 4.7. Hal ini dapat terlihat bahwa laju alir gliserol sangat berlebih sehingga reaksi dapat berjalan sempurna tanpa dipengaruhi laju alir.



Gambar 4.18. Grafik Hubungan Laju Alir FAME Terhadap Konversi Biopelumas Untuk Variasi 1, 2, dan 3

b. Variasi 4 - 6

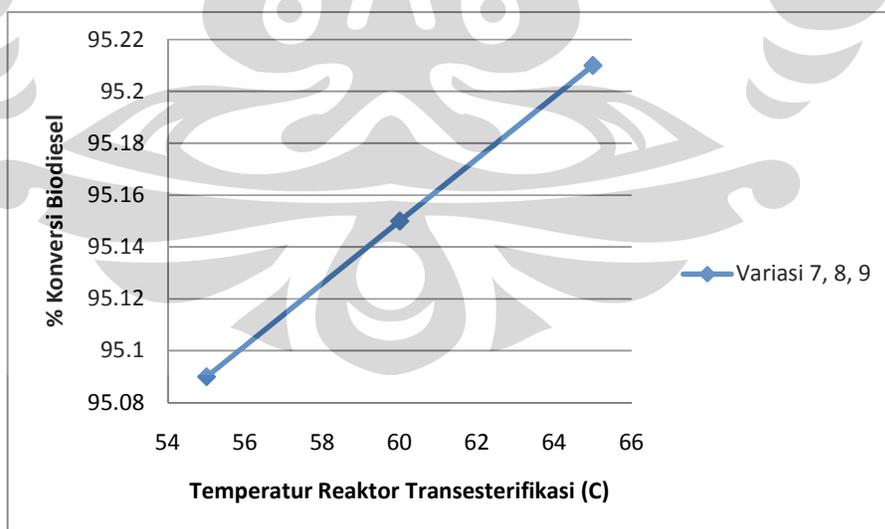
Variasi ini adalah variasi suhu temperatur reaktor biogasoline. Konversi dapat menaik hingga 43 % dari konversi 12,65 % dengan kenaikan temperatur dari 400⁰C hingga 500⁰C. Akan tetapi, kondisi optimum yang diambil adalah kondisi operasi proses pada temperatur biogasoline 425⁰C. Hal ini karena perengkahan yang tinggi dapat menghasilkan komponen berfasa gas yang tinggi sehingga merugikan pada proses – proses selanjutnya. Hal ini dapat dilihat pada Grafik 4.8.



Gambar 4.19. Grafik Hubungan Temperatur Reaktor Biogasoline Terhadap Konversi Biogasoline Untuk Variasi 4, 5, dan 6

c. Variasi 7 - 9

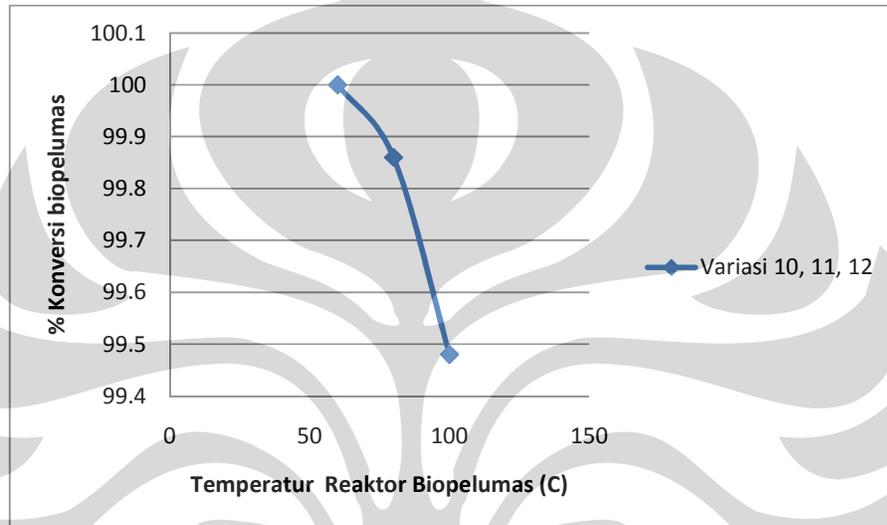
Perlakuan ini adalah variasi suhu reaksi biodiesel sebesar 55°C , 60°C , dan 65°C . Meskipun peningkatan konversi tidak terlalu signifikan, peningkatan konversi dari 95,09 % hingga 95,21 %, dapat diketahui bahwa kondisi optimum dari reaksi transesterifikasi adalah 65°C . Kenaikan suhu reaksi menunjukkan bahwa peningkatan energi tumbukan molekul sehingga reaksi dapat berjalan lebih cepat.



Gambar 4.20. Grafik Hubungan Temperatur Reaktor Biodiesel Terhadap Konversi Biodiesel Untuk Variasi 7, 8, dan 9

d. **Variasi 10 – 12**

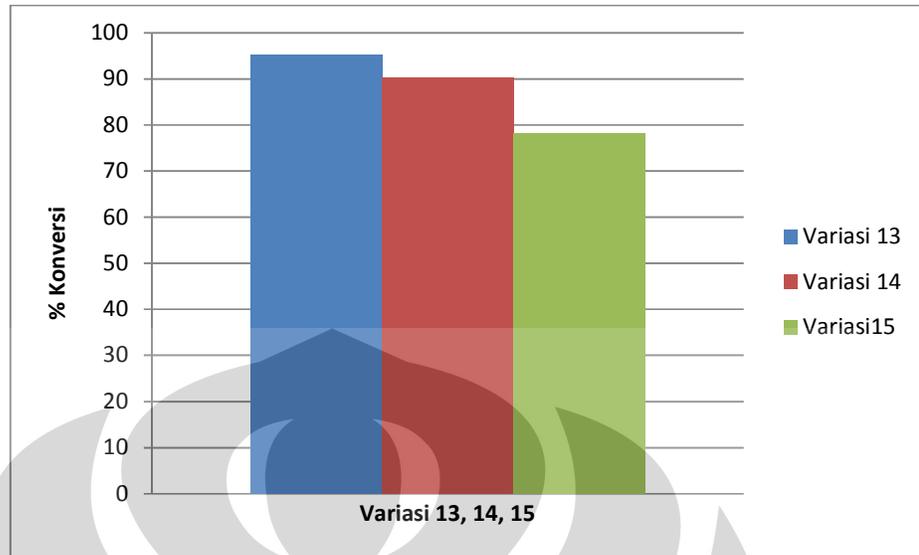
Perlakuan ini adalah variasi suhu reaktor biopelumas dengan variasi suhu 60°C, 80°C, dan 100°C. Hasil simulasi menunjukkan bahwa hasil konversi biopelumas menurun terhadap kenaikan temperatur reaksi. Hal ini disebabkan menguapnya asam parasetik pada setiap kenaikan temperatur sehingga reaksi tidak dapat berjalan sempurna.



Gambar 4.21. Grafik Hubungan Temperatur Reaktor Biopelumas Terhadap Konversi Biopelumas Untuk Variasi 10, 11, dan 12

g. **Variasi 13, 14, 15**

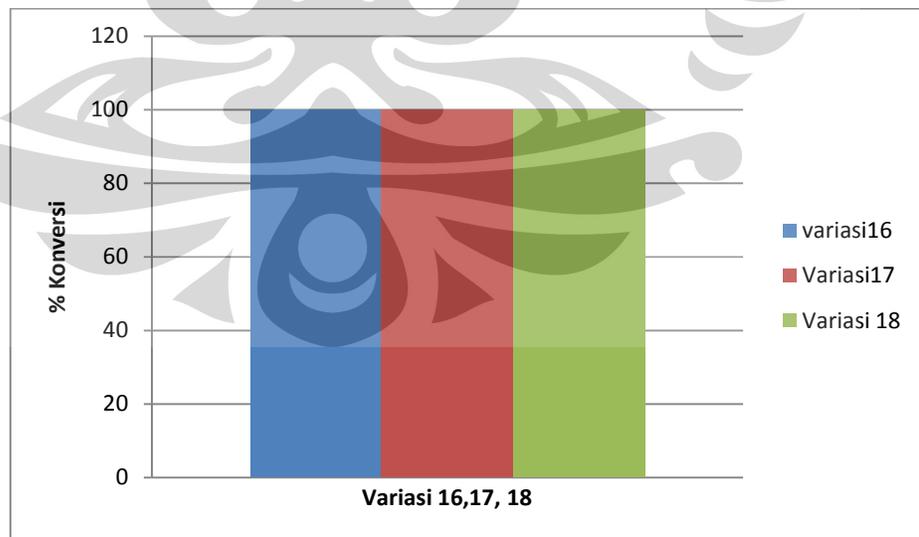
Perlakuan ini adalah variasi rasio laju alir metanol terhadap masukan minyak dalam reaktor transesterifikasi biodiesel. Penurunan rasio laju alir menunjukkan penurunan yang signifikan terhadap konversi biodiesel. Hal ini menunjukkan bahwa rasio laju alir metanol terhadap minyak yang paling optimum adalah 6 : 1.



Gambar 4.22. Grafik Hubungan Laju Alir Metanol Terhadap Konversi Biodiesel Untuk Variasi 13, 14, dan 15

h. Perlakuan 16, 17, 18

Variasi pada perlakuan 16, 17, 18 adalah variasi rasio pembagian laju alir untuk masukan proses produksi biopelumas dan gliserol untuk *by-product*. Hasil simulasi menunjukkan konversi reaksi tidak berhubungan dengan laju alir gliserol yang digunakan.



Gambar 4.23. Grafik Hubungan laju Alir Gliserol Terhadap Konversi Biopelumas Untuk Variasi 16, 17, dan 18

Hasil konversi biopelumas pada setiap simulasi menunjukkan hanya sensitif terhadap perubahan suhu reaktor biopelumas meskipun perubahannya sangat kecil. Hal ini menunjukkan bahwa laju pembentukan biopelumas lebih dipengaruhi oleh efek transfer massa (difusivitas) daripada efek kinetika reaksi. Hal ini ditandai dengan kurang sensitifnya hasil konversi yang terjadi pada setiap perlakuan terhadap perubahan kondisi operasi proses.

Menurut hasil variasi simulasi proses yang telah dilakukan. Pada proses produksi biogasoline, temperature reaktor proses produksi biogasoline adalah kondisi operasi proses yang paling signifikan. Selain konversi, produk senyawa gas juga akan semakin banyak karena terjadi pemutusan ikatan rantai lebih banyak sehingga komponen hidrokarbon kecil akan lebih banyak terjadi. Hal ini dapat memberikan beban kerja lebih berat pada pemisahan biogasoline dan mengganggu proses produksi produk hilir lainnya.

Pada proses produksi biodiesel, temperature reaktor tidak berpengaruh besar. Hal ini disebabkan karena pengaruh kesetimbangan termodinamika dari temperatur tidak terlalu berpengaruh. Aspek hidrodinamika pada laju alir yang tinggi secara kontinyu dan perpindahan panas yang lebih merata pada reaktor CSTR memberikan efek yang signifikan sehingga pengaruh temperatur tidak terlalu berpengaruh. Akan tetapi, suhu reaksi 65°C dipilih sebagai temperatur yang paling optimum karena energi tumbukan molekul yang diberikan pada molekul methanol lebih baik sehingga konversi yang dapat dihasilkan akan lebih stabil.

Pada proses produksi biopelumas, laju alir FAME dan gliserol tidak memberikan hasil yang tidak terlalu signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa pembuatan biopelumas tergantung pada kebutuhan produksi yang ditetapkan dengan mengacu pada aspek kondisi optimum ekonomis dan tidak tergantung kondisi optimum teknis. Temperatur reaktor pada sebagai salah satu kondisi operasi proses juga tidak berpengaruh terlalu signifikan. Hal ini menunjukkan bahwa proses produksi biopelumas bergantung pada efek perpindahan massa (difusivitas) daripada aspek kinetika reaksi. Seluruh umpan masukan proses ini dapat disintesis untuk menghasilkan biopelumas karena efek difusivitas dan kelarutan reaktor biopelumas.

Menurut hasil simulasi yang diperoleh, kondisi optimum yang dapat dicapai adalah rasio laju alir FAME sebesar 8 : 2, temperatur reaktor biogasoline sebesar 425⁰C, temperatur reaktor biodiesel sebesar 65⁰C, temperatur reaktor biopelumas sebesar 60⁰C.



BAB 5

KESIMPULAN

1. Simulasi integrasi proses dapat dilakukan untuk peningkatan efisiensi bahan baku *Crude Palm Oil* .
2. Kolom distilasi dalam proses produksi terintegrasi ini membutuhkan kolom distilasi vakum untuk mencapai kondisi pemisahan yang sempurna antar campuran hidrokarbon dengan mempunyai titik didih yang berbeda.
3. Reaksi transesterifikasi sangat sensitif terhadap perubahan laju alir reaktan metanol dimana dalam simulasi ini ditandai dengan penurunan konversi biodiesel yang signifikan.
4. Proses produksi biopelumas lebih dipengaruhi oleh efek transfer massa daripada efek kinetika reaksi. Hal ini menunjukkan sintesis biopelumas dapat menggunakan seluruh umpan masukan dengan tidak bergantung pada kondisi operasi prosesnya untuk menghasilkan konversi mendekati 100%.
5. Kondisi optimum yang dapat dicapai adalah rasio laju alir FAME sebesar 8 : 2, temperatur reaktor biogasoline sebesar 425⁰C, temperatur reaktor biodiesel sebesar 65⁰C, temperatur reaktor biopelumas sebesar 60⁰C.

DAFTAR REFERENSI

- Afandi, A. (2008). *Simulasi Proses Pembuatan Biodiesel dengan Bantuan Chemcad Menggunakan Metode HYBRID dan Perhitungan Awal Keekonomiaannya*. Skripsi Fakultas Teknik Program Studi S1-Ekstensi Teknik Kimia, Universitas Indonesia.
- Akhade, P.B., Pai, S.M., Newalkar, B.L., Tyagi, S., Rao, P.V.C. & Bhowmik, D.N. (2009). *Kinetic and Modelling Studies on Preparation of Vegetable Oil Based Biolubricant Feedstock*, Petrotech, Bharat Petroleum Corp.Ltd.
- Buletin Pemasaran Internasional. (2007). Direktorat Pemasaran Internasional, Direktorat Jenderal Pengolahan dan Pemasaran Hasil Pertanian.
- Choo, Y.M. & Basiron, Y. (2004). *Production of Palm Oil Metil Esters dan Its Use as Diesel Substitute*. Palm Oil Research Institute of Malaysia (PORIM).
- Enayati, N. & Manesh, A., (2006). Catalyst in Production Biodiesel: A Review. *Am.Sci. and Tech.Chicago*, 87, 1567 – 1573.
- Darnoko, D. & Cheryan, M. (2000). Kinetics of Palm Oil Transesterification in A Batch Reaktor. *J. Am. Oil Soc. Chem.*, 77 (12), 1263–1267.
- Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M., Minutillo, G., Tesser, R. & Santacesaria, E. (2006). Transesterification of Soybean oil to Biodiesel by Using Heterogeneous Base Catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, 3009-3014.
- Gotch, A., J., Reeder, A. & J.,McCormick. (2008). Study of Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Und.grad. Chem Res.*, 4, 58.
- Destiana M., Zandy A. & Nazef, P.S. (2007). *Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel*, Lomba Karya Ilmiah Mahasiswa ITB Bidang Energi Penghargaan PT. Rekayasa Industri.
- Henley, E.J & Seader, J.D. (1970). *Equilibrium-Stage Separation Operations in Chemical Engineering*. Utah : John Wiley & Sons Press.
- Kapilakarn, K. & Peugtong, A. (2007). A Comparison of Costs of Biodiesel Production from Transesterication. *Int. Eng. Journal*, 8 1-6,
- Khan, A. (2002). *Research into Biodiesel: Kinetics and Catalyst Development*. Tesis, Department of Chemical Engineering, University of Ottawa.

- Knothe, G., Gerpen, J.V. & Krahl, J. (2004). *The Biodiesel Handbook*. Illinois : AOCS Process.
- Mauludi, I.H. (2006). *Pembuatan Gemuk Bio Lithium Complex Dengan pelumas EFAMEGL*. Skripsi Fakultas Teknik Program Studi S1-Ekstensi Teknik Kimia, Universitas Indonesia.
- Mittlebach, M., Remschmidt, Claudia. (2004). *Biodiesel The Comprehensive Handbook*. Vienna: Boersedruck Ges.m.bH
- Moestika, A. (2000). *Pembuatan Biogasoline dari Minyak Kelapa Sawit Melalui reaksi perengkahan Dengan Menggunakan Katalis γ -Alumina*. Skripsi Fakultas Teknik Program Studi S1-Ekstensi Teknik Kimia, Universitas Indonesia.
- Nasikin, M., Susanto, B.H., Hirsaman, M.A. & Wijanarko, A. (2009). Biogasoline from Palm Oil by Simultaneous Cracking and Hydrogenation over Nimo/Zeolite Catalyst. *IDOSI Publication. World Applied Sciences Journal 5 (Special Issue for Environment)*, 74-79.
- Organization of the Petroleum Exporting Countries. (2007). *World Oil Outlook*, Vienna Austria : OPEC Secretariat.
- Ooi, Y.S., Zakaria, R., Mohamed, A.R. & Bhatia S. (2004). Catalytic Cracking of Used Palm Oil Fatty Acids Mixture for the Production of Liquid Fuel: Kinetic Modeling. *Energi & Fuels Journal*, 18, 1555 – 1561.
- Roadmap Industri Pengolahan CPO. (2009). Direktorat Jendral Industri Agro dan Kimia Departemen Perindustrian.
- Rudnick, L.R. (2006). *Synthetic, Mineral Oil, and Bio-Based Lubricant Chemistry and Technology*. New York : CRC Press and Taylor and Francis Group.
- Singh, A. & K., Fernando. (2008). Transesterification of Soybean Oil using Heterogeneous Catalyst. *Energi & Fuels*, 22, 2067–2069.
- Speight, J.G. (2006). *The Chemistry and Technology of Petroleum*. New York: Taylor and Francis Group CRC Press.
- Sukirno, Nasikin, M. & Susanto, B.H. (2007). *Biogrease Using Modified Palm Oil as Base Oil and Thickener Lithium Soap*. Chemical Engineering University of Indonesia.

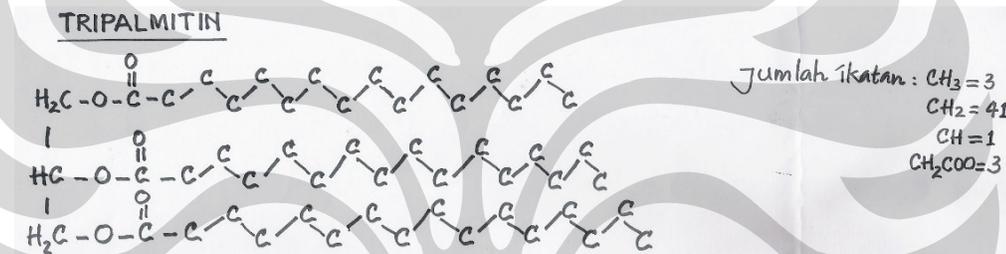
- Soerawidjaja, T.H. (2005). *Minyak-Lemak dan Produk-Produk Kimia Lain dari Kelapa*. Handout kuliah Proses Industri Kimia, Program Studi Teknik Kimia, Institut Teknologi Bandung.
- Utami, T.S., Arbianty, R. & Nurhasman, D. (2007). Kinetika Reaksi Transesterifikasi CPO terhadap Produk Metil Palmitat dalam Reaktor Tumpak. *Prosiding Seminar Nasional Fundamental dan Aplikasi Teknik Kimia*.
- West, A.H., Posarac, D. & Ellis, N. (2007). Simulation, Case Studies, and Optimization of Biodiesel Process with A Solid Acid Catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, vol. 5 article A37.
- Palupi, W. (2002). *Bahaya Bahan Kimia pada Kesehatan Manusia dan Lingkungan*. Jakarta : Penerbit Buku Kedokteran EGC.
- Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D. & Kates, M. (2003). Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: Process Design and Technological Assessment. *Bio.Tech.*, 89, 1-6.
- Anonim. (2008). *Press Release World Palm Oil Summit and Exhibition 2008* [Online]. <http://deptan.go.id>. Diakses tanggal 15 Juni 2009.
- Anonim. (2009). Biodiesel [Online]. <http://chemstation.net>. Diakses tanggal 20 Maret 2009.
- www.journeytoforever.com, 2009

LAMPIRAN A

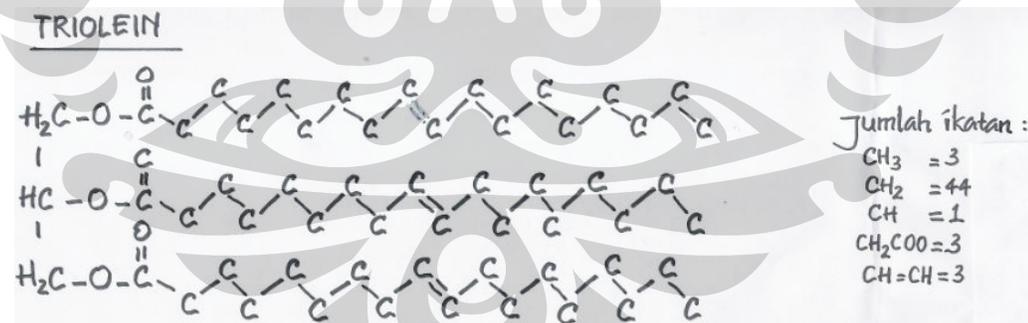
MEKANISME REAKSI KOMPONEN DAN PERANCANGAN KOMPONEN SENYAWA PADA UNIFAC COMPONENT BUILDER HYSYS

Senyawa - Senyawa yang digunakan dalam penelitian tidak terdapat dalam *database* senyawa di HYSYS. Oleh karena itu, Senyawa – senyawa dalam reaksi ini dirancang dalam aplikasi *Hypothetical Component Builder*. Senyawa – senyawa ini dirancang berdasarkan sub ikatan yang terdapat pada senyawa tersebut.

Senyawa umpan masukan CPO diasumsikan memiliki komponen senyawa tripalmitin dan triolein dengan rasio mol 1 : 1.



Gambar A.1. Rumus Bangun Umpan Masukan Tripalmitin beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Tripalmitin



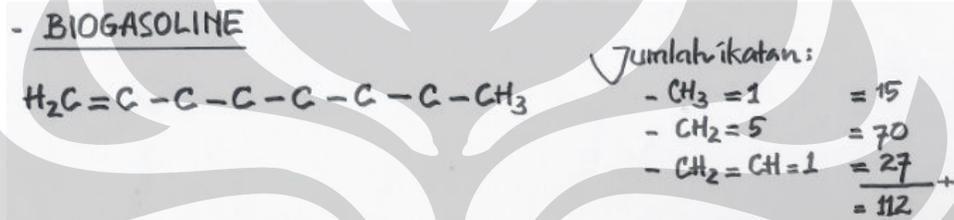
Gambar A.2. Rumus Bangun Umpan Masukan Triolein Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Triolein

Jenis dan jumlah sub ikatan perlu dihitung untuk data masukan Hypothetical Component Builder agar persamaan termodinamika yang dipilih dapat mendefinisikan sifat fisik dan sifat kimia senyawa tersebut.

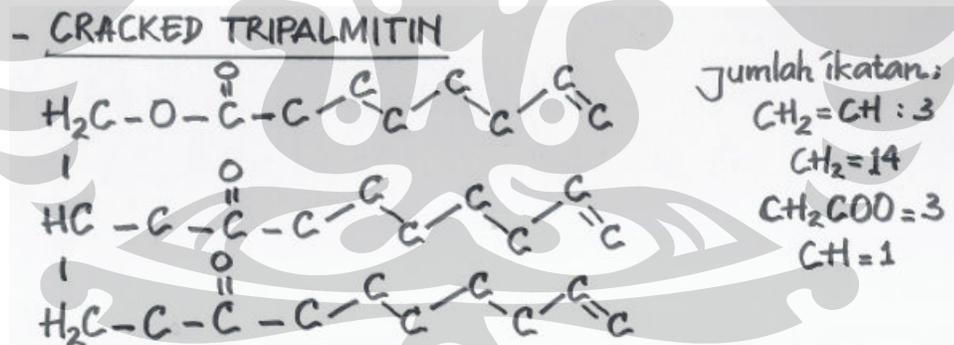
Kemudian, senyawa tersebut bereaksi untuk menghasilkan produk hilir kelapa sawit yang diinginkan yaitu melalui tahapan reaksi sintesis biogasoline, sintesis biodiesel, dan sintesis biopelumas. Mekanisme reaksi – reaksi tersebut dan pembentukan senyawa baru dijelaskan berikut ini.

1. Mekanisme Sintesis Biopelumas

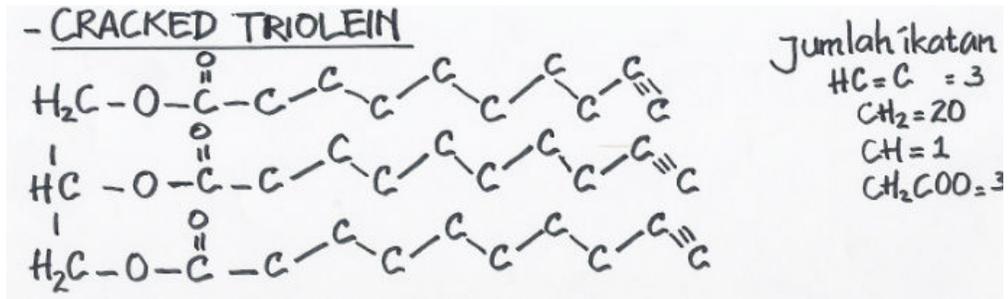
Sintesis biopelumas ini melalui perengkahan katalitik dari senyawa triolein dan tripalmitin. Perengkahan tersebut menghasilkan senyawa biogasoline, gas H_2 , CPO yang tidak terengkah (Cracked tripalmitin dan Cracked Triolein). Produk sisa adalah CPO yang tidak bereaksi dari perengkahan ini.



Gambar A.3. Rumus Bangun Biogasoline Hasil Perengkahan CPO Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biogasoline



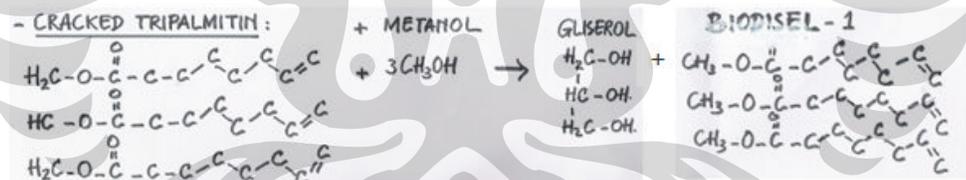
Gambar A.4. Rumus Bangun Cracked Tripalmitin Sebagai Produk Sisa Perengkahan CPO Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biogasoline



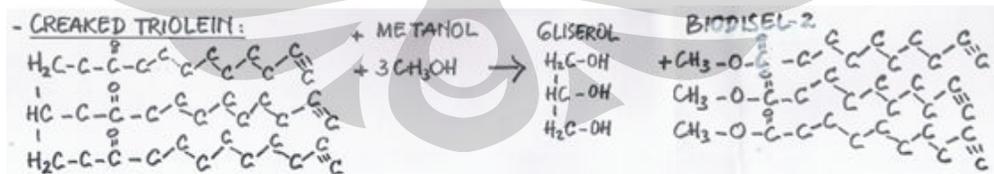
Gambar A.5. Rumus Bangun Cracked Triolein Sebagai Produk Sisa Perengkahan CPO Beserta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biogasoline.

2. Mekanisme Sintesis Biodiesel

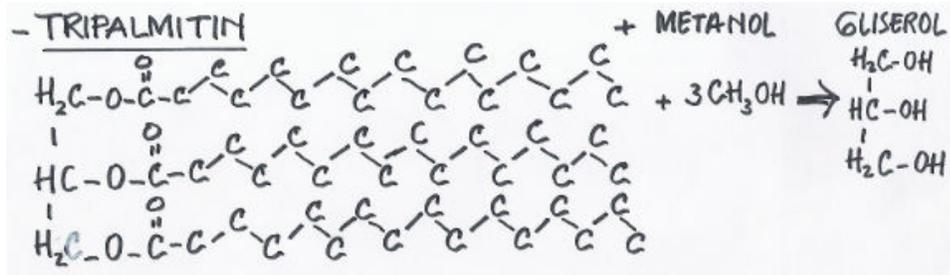
Sintesis biodiesel ini melalui reaksi transesterifikasi dari senyawa triolein dan tripalmitin dalam CPO yang tidak terengkah dalam proses sintesis biogasoline, senyawa sisa CPO sisa hasil perengkahan pada proses sintesis biogasoline. Hasil biodiesel dari reaktan CPO tidak bereaksi dalam proses sintesis biogasoline dinamakan Biodiesel1 dan Biodiesel2. Hasil biodiesel dari reaktan CPO sisa hasil perengkahan proses sintesis biogasoline dinamakan Biodiesel 3 dan Biodiesel 4.



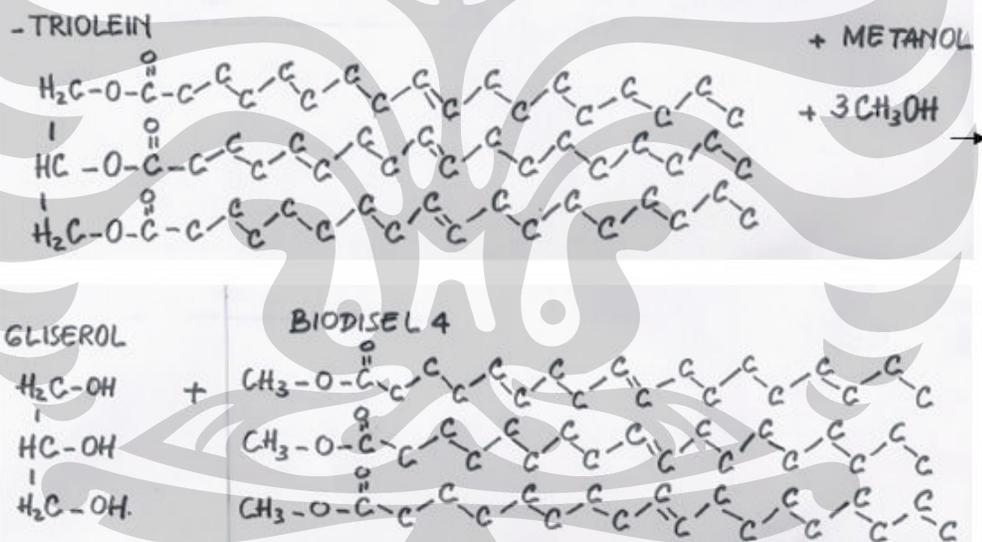
Gambar A.6. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Cracked Tripalmitin.



Gambar A.7. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Cracked Triolein.

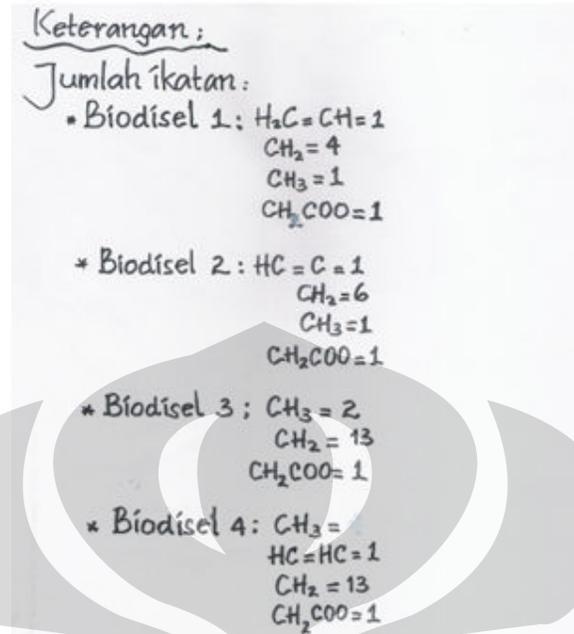


Gambar A.8. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Tripalmitin.



Gambar A.9. Mekanisme Reaksi Transesterifikasi Dengan Reaktan Triolein.

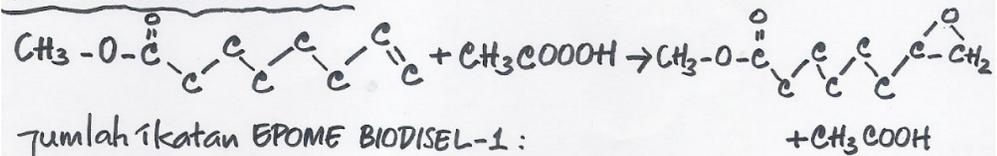
Biodiesel1 hingga biodiesel4 perlu diperhitungkan sub ikatan dalam senyawa – senyawa tersebut. Hal ini berguna untuk mendefinisikan komponen di Hypothetical Component Builder HYSYS. Berikut ini adalah jenis dan jumlah sub – ikatan dari Biodiesel1 sampai Biodiesel 4 adalah sebagai berikut ini.



Gambar A.10. Jenis dan Jumlah Sub Ikatan di Senyawa Biodiesel1 Hingga biodiesel4

2. Mekanisme Sintesis Biopelumas.

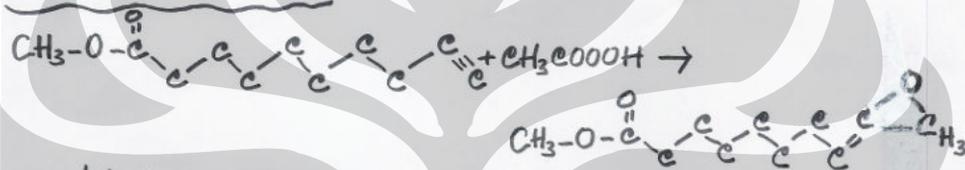
Sintesis biopelumas ini menggunakan terdiri dari 2 tahapan reaksi yaitu reaksi epoksidasi dan pembukaan cincin (*opening ring reaction*) dari senyawa triolein dan tripalmitin dalam CPO yang tidak terengkah dalam proses sintesis biodiesel, dan FAME (biodiesel) yang dihasilkan sebagai reaktan proses epoksidasi dengan asam paracetic (CH_3COOOH) menghasilkan EPOME (*Epoxidized Palm Oil Methyl Ester*). EPOME akan bereaksi dengan gliserol melalui mekanisme reaksi pembukaan cincin. Gliserol didapat dari produk samping reaksi biodiesel. Mekanime dan jumlah jenis ikatan dari komponen senyawa baik reaktan aupuan produk dapat dilihat pada Gambar A.1.1. sampai A.6 berikut ini.

EPOME BIODISEL -1 :

Jumlah ikatan EPOME BIODISEL-1 :

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 &= 4 \\ \text{CH}_3 &= 1 \\ \text{CH}_2\text{COO} &= 1 \\ \text{CH}_2-\text{O} &= 1 \\ \text{CH} &= 1 \end{aligned}$$

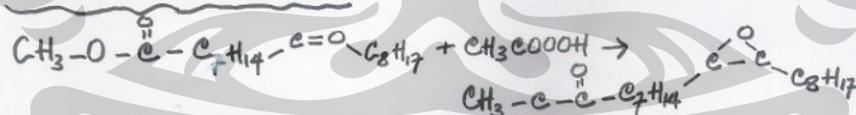
Gambar A.11. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Biodiesel1 Menjadi EPOME Biodiesel1

EPOME BIODISEL-2 :

Jumlah ikatan EPOME BIODISEL-2 :

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 &= 5 \\ \text{CH}_3 &= 1 \\ \text{CH}_2\text{COO} &= 1 \\ \text{CH}=\text{C} &= 1 \\ \text{CH}_2-\text{O} &= 1 \end{aligned}$$

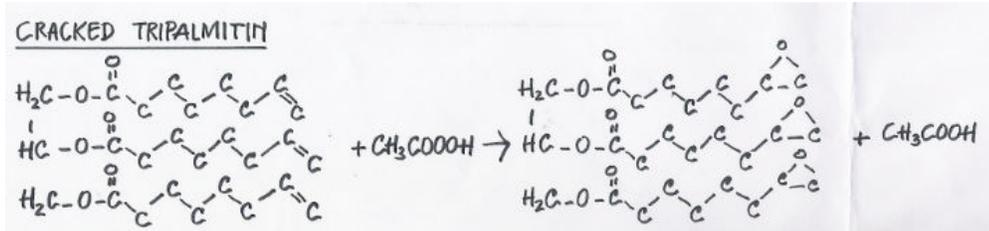
Gambar A.12. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Biodiesel2 Menjadi EPOME Biodiesel2

EPOME BIODISEL-4 :

Jumlah ikatan EPOME BIODISEL 4 :

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 &= 13 \\ \text{CH}_2\text{COO} &= 1 \\ \text{CH}_3 &= 2 \\ \text{CH} &= 1 \\ \text{CH}-\text{O} &= 1 \end{aligned}$$

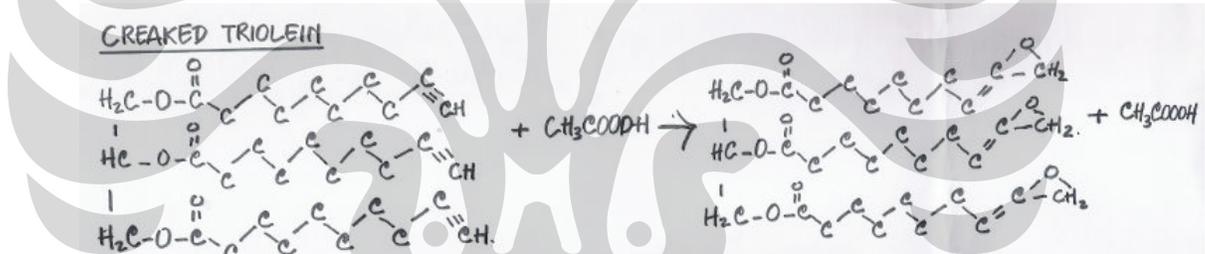
Gambar A.13. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Biodiesel4 Menjadi EPOME Biodiesel4



Jumlah ikatan EPOME CRACKED TRIPALMITIN

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 &= 14 \\ \text{CH}_2\text{COO} &= 3 \\ \text{CH} &= 4 \\ \text{CH}_2\text{O} &= 3 \end{aligned}$$

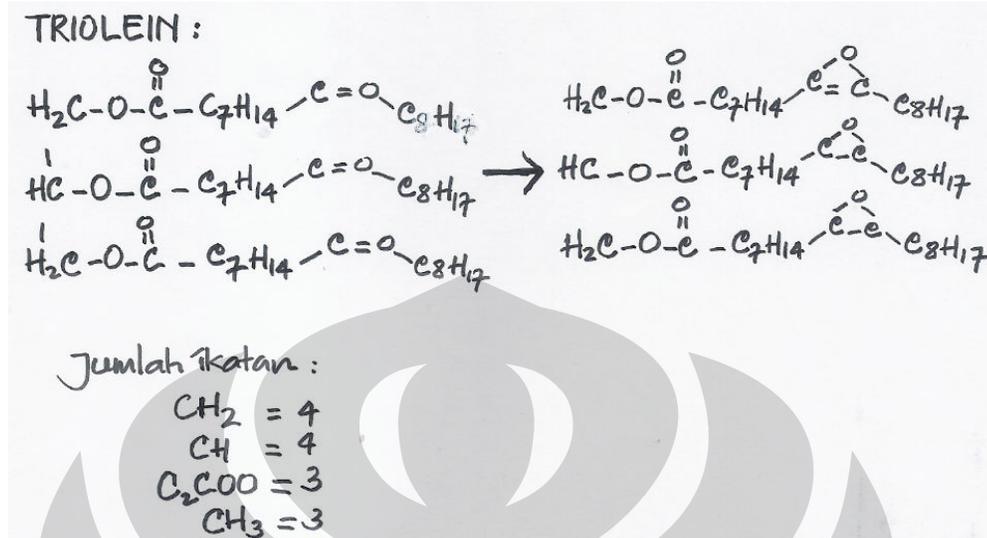
Gambar A.14. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Cracked Tripalmitin Menjadi EPOME Cracked Tripalmitin Serta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan Komponen EPOME Cracked Tripalmitin.



Jumlah ikatan EPOME CRACKED TRIOLEIN

$$\begin{aligned} \text{CH}_2 &= 17 \\ \text{CH}_1 &= 1 \\ \text{CH}_2\text{COO} &= 3 \\ \text{H}=\text{C} &= 1 \\ \text{CH}_2-\text{O} &= 3 \end{aligned}$$

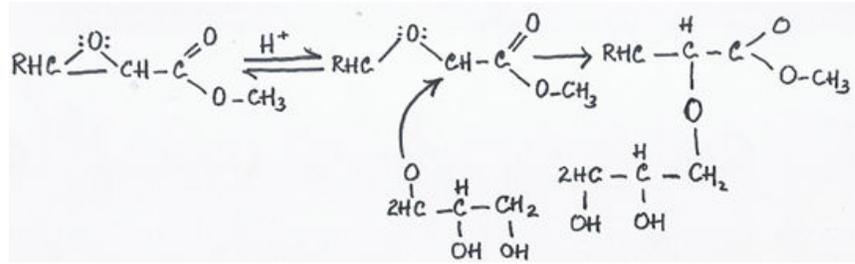
Gambar A.15. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Cracked Triolein Menjadi EPOME Cracked Triolein Serta Jenis dan Jumlah Sub Ikatan Komponen EPOME Cracked Triolein.



Gambar A.16. Mekanisme Reaksi Epoksidasi Triolein Menjadi EPOME Triolein

Reaktan yang bereaksi menghasilkan jenis EPOME adalah reaktan yang berikatan rangkap (tidak jenuh). Senyawa tersebut adalah triolein sebagai minyak CPO tak bereaksi pada proses sintesis biodiesel; Biodisel1, Biodisel2, Biodisel4 sebagai FAME yang digunakan sebagai reaktan sintesis biopelumas; dan Cracked Tripalmitin dan Cracked Triolein dan Cracked Tripalmitin yang masih tersisa hasil produk sisa perengkahan proses sintesis biogasoline dan tidak bereaksi pada proses produksi biodiesel. Selain senyawa hidrokarbon berantai tak jenuh, senyawa berikatan rantai jenuh juga dapat menghasilkan campuran biopelumas karena senyawa ini memiliki tingkat kelarutan yang tinggi terhadap larutan yang bersifat polar juga yaitu campuran EPOME dan hasil biopelumas hasil reaksi pembukaan cincin.

Reaksi pembukaan cincin (*opening ring reaction*) menggunakan gliserol sebagai reaktan. Atom H pada gliserol tersebut akan memutuskan ikatan cincin pada senyawa EPOME. Polimerisasi ikata dengan gliserol akan menghasilkan biopelumas yang berkualitas sama dengan pelumas sintetik. Mekanisme tersebut tertera pada Gambar A.17



Gambar A.17. Mekanisme Reaksi Pembukaan Cincin Gliserol



LAMPIRAN B
NERACA MASSA DAN ENERGI SIMULASI INTEGRASI PROSES
PRODUK HILIR KELAPA SAWIT

Lampiran ini berisis neraca massa dan energi setiap aliran setiap teknologi proses produksi ini. Kondisi proses optimum pada neraca massa dan energi ini adalah rasio laju alir FAME sebesar 8 : 2, temperatur reaktor biogasoline sebesar 425⁰C, temperatur reaktor biodiesel sebesar 65⁰C, temperatur reaktor biopelumas sebesar 60⁰C. Deskripsi neraca massa dan energi setiap aliran proses terdapat pada setelah halaman ini.

