

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Penelitian Sebelumnya

Adityo (2011), melakukan penelitian mengenai pembuatan hidrogen dari minyak jarak dengan metode *Steam Reforming*. Dengan cara mencampurkan minyak jarak serta air dengan perbandingan tertentu kemudian dalam waktu yang sama dipanasi. Uap campuran minyak jarak dan air kemudian dialirkan menuju tabung reaksi ketiga. Pada tabung reaksi ketiga sebelum uap campuran keluar menuju tabung penyimpanan, uap campuran akan melalui beberapa butir katalis. Uap campuran yang ada dalam tabung penyimpanan diamati konsentrasi gas hidrogennya.

Jonas (2013), juga melakukan penelitian mengenai pembuatan hidrogen dari minyak jarak dengan metode *Steam Reforming*. Perbedaan dengan penelitian sebelumnya adalah tabung reaksi yang digunakan sebanyak empat buah. Jadi tabung reaksi 1 dan 2 berisi masing – masing minyak jarak dan air yang dipanasi dalam waktu yang sama. Kemudian uap campuran dialirkan dan ditampung ditabung reaksi ketiga. Dari tabung reaksi ketiga uap campuran dialirkan ke tabung reaksi keempat yang didalamnya terdapat katalis. Kemudian dari tabung reaksi keempat uap dialirkan ke tabung penyimpanan dan diamati konsentrasi gas hidrogennya.

2.2 Kelapa Sawit

Kelapa sawit bukan merupakan tanaman asli Indonesia, melainkan berasal dari Afrika Barat. Kelapa sawit awalnya didatangkan ke Indonesia sebagai tanaman hias di Kebun Raya Bogor. Istilah Kelapa digunakan karena tanaman ini merupakan salah satu jenis *palma*.

Kelapa sawit menghasilkan dua jenis minyak, yang kedua-duanya bisa diproses dan diolah menjadi aneka jenis produk turunannya. Buah kelapa sawit merupakan buah yang kaya dengan minyak. Dalam tandan buah sawit yang dipanen, terdiri dari kulit dan tandan (29%), biji atau inti sawit (11%), dan daging buah (60%).



Gambar 2.1 CPO dan CPKO adalah Jenis Minyak dari Buah Kelapa Sawit

Sumber : Purwiatno Hariyadi, 2010

Proses pengepresan daging buah sawit akan menghasilkan minyak sawit kasar (*crude palm oil*, CPO) dan inti sawit akan menghasilkan minyak inti sawit kasar (*crude palm kernel oil*, CPKO); sebagaimana terlihat pada Gambar 2.1. Kedua jenis minyak ini; CPO dan CPKO mempunyai karakteristik kimia dan gizi unik yang berbeda. Pada prakteknya, dibandingkan CPKO, CPO lebih banyak diproses lanjut menjadi minyak goreng, yang sering disebut sebagai minyak sawit. (Hariyadi, 2010)

2.2.1 Potensi Minyak Kelapa Sawit

Kelapa sawit merupakan salah satu penghasil devisa *non-migas* di Indonesia. Prospek komoditi minyak kelapa sawit yang terus meningkat dalam sektor industri telah mendorong pemerintah Indonesia untuk memacu pengembangan areal perkebunan kelapa sawit. Di bawah ini merupakan tabel luas perkebunan di Indonesia mulai tahun 1995 – 2013.

Tabel 2.1 Luas Tanaman Perkebunan Besar Menurut Jenis Tanaman, Indonesia (Ha), 1995 - 2013

Tahun	Karet ¹⁾	Kelapa Sawit ¹⁾	Coklat ¹⁾	Kopi ¹⁾	Teh ¹⁾	Kina ¹⁾	Tebu ²⁾	Tembakau ²⁾
1995	471.9	992.4	125.4	49.3	81.0	4.6	496.9	9.1
1996	538.3	1146.3	129.6	46.7	88.8	2.2	400.0	4.3
1997	557.9	2109.1	146.3	61.8	89.3	2.3	378.1	4.5
1998	549.0	2669.7	151.3	62.5	91.2	0.6	405.4	5.7
1999	545.0	2860.8	154.6	63.2	91.6	1.3	391.1	5.2
2000	549.0	2991.3	157.8	63.2	90.0	1.3	388.5	5.2
2001	506.6	3152.4	158.6	62.5	83.3	1.2	393.9	5.3
2002	492.9	3258.6	145.8	58.2	84.4	1.2	375.2	5.4
2003	517.6	3429.2	145.7	57.4	83.3	3.3	340.3	5.2
2004	514.4	3496.7	87.7	52.6	83.3	3.2	344.8	3.3
2005	512.4	3593.4	85.9	52.9	81.7	3.1	381.8	4.8
2006	513.2	3748.5	101.2	53.6	78.4	3.1	396.4	5.1
2007	514.0	4101.7	106.5	52.5	77.6	3.0	427.8	5.8
2008	515.8	4451.8	98.4	58.3	78.9	3.0	436.5	4.6
2009	482.7	4888.0	95.3	48.7	66.9	3.0	422.9	4.2
2010	496.7	5161.6	92.2	47.6	66.3	3.0	436.6	3.4
2011	523.1	5349.8	94.3	48.7	66.5	3.0	192.5	2.9
2012*	527.3	5456.5	94.4	48.7	65.5	3.1	198.8	2.9
2013**	528.6	5592.0	94.6	48.8	66.0	3.2	236.9	2.9

Catatan:

- 1) Luas areal untuk tanaman tahunan adalah areal yang ditanami di akhir tahun
 - 2) Luas areal untuk tanaman musiman adalah luas panen kumulatif bulanan area
- *) Angka Sementara
 **) Angka Sangat Sementara

Sumber : Direktorat Jenderal Perkebunan

Berdasarkan tabel diatas dapat dilihat bahwa tiap tahun luas perkebunan kelapa sawit mengalami peningkatan. Bahkan luas perkebunan kelapa sawit lebih luas dari pada luas perkebunan jenis tanaman yang lain. Ini merupakan potensi yang sangat besar jika minyak kelapa sawit dijadikan sebagai salah satu bahan baku pembuatan hidrogen.

2.2.2 Trigliserida pada Minyak Kelapa Sawit

Seperti halnya minyak nabati lainnya, minyak kelapa sawit tersusun dari molekul – molekul trigliserida yang terdiri dari gliserol yakni alkohol dengan rantai 3 karbon sebagai tulang punggung (rantai utama) dan 3 cabang asam lemak dengan rantai 18 karbon atau 16 karbon. (Wardana, 2008)

Tabel 2.3 Sifat Fisik dan Kimia Minyak Kelapa Sawit

Sifat Fisik dan Kimia	Minyak Kelapa Sawit
Titik Cair (°C)	21-24
Titik Didih (°C)	235 °C
Nilai Kalor (kkal/kg)	9113,9
Densitas (gram/cm ³)	0,900
Bilangan Penyabunan	224-249
Bilangan Iod	14,5-19
Indeks Bias D 40 C	1,4565-1,4585

Sumber : Ketaren, S . 1986

2.2.3 Standar Mutu Minyak Kelapa Sawit

Dalam hal mutu minyak kelapa sawit dapat dibedakan menjadi dua arti, pertama, benar-benar murni yang artinya tidak bercampur dengan minyak nabati lain. Dapat ditentukan dengan menilai sifat-sifat fisiknya, yaitu dengan mengukur titik lebur, angka penyabunan dan bilangan yodium. Kedua, berdasarkan ukuran. Dalam hal ini diukur berdasarkan kandungan yang ada di dalam minyak tersebut yang biasanya mengacu pada spesifikasi standar mutu internasional, meliputi kadar ALB, air, kotoran, logam besi, logam tembaga, peroksida, dan ukuran pemucatan. Kebutuhan mutu minyak kelapa sawit yang digunakan sebagai bahan baku industri pangan dan non pangan masing-masing berbeda. Rendahnya mutu minyak kelapa sawit sangat ditentukan oleh banyak faktor. Faktor-faktor tersebut dapat langsung dari sifat induk pohonnya, penanganan pascapanen, atau kesalahan selama pemrosesan dan pengangkutan. Dari beberapa faktor yang berkaitan dengan standar mutu minyak sawit tersebut, didapat hasil dari pengolahan kelapa sawit, seperti di bawah ini :

- a) *Crude Palm Oil* (CPO)
- b) *Crude Palm Stearin*
- c) *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDP)
- d) RBDP *Olein* (fraksi cair)
- e) RBDP *Stearin* (fraksi padat)
- f) *Palm Kernel Oil*
- g) *Palm Kernel Expeller* (PKE)
- h) *Refined Palm Oil* (RPO)

- i) Palm Kernel Pellet
- j) Palm Kernel Shell Charcoal

Tabel 2.4 Perbandingan Komposisi Asam Lemak Minyak Kelapa Sawit CPO dan RBDPO

Asam Lemak	Rumus Kimia	CPO (%)	RBDPO (%)
Asam Kaprilat	$C_8H_{16}O_2$	-	-
Asam Kaprat	$C_{10}H_{20}O_2$	-	-
Asam Laurat	$C_{12}H_{24}O_2$	0,1 – 0,40	0,20 – 0,40
Asam Miristat	$C_{14}H_{28}O_2$	1,0 – 1,4	0,90 – 1.20
Asam Pentadekanoat		-	-
Asam Palmitat	$C_{16}H_{32}O_2$	40,9 – 47,5	36,8 – 43,2
Asam Palmitoleinat		-	-
Asam Stearat	$C_{18}H_{36}O_2$	3,8 – 4,8	3,70 – 4,80
Asam Oleat	$C_{18}H_{34}O_2$	36,4 – 41,2	39,8 – 44,6
Asam Linoleat	$C_{18}H_{32}O_2$	9,2 – 11,6	10,4 – 12,9
Asam Linolenat		0,05 – 0,6	1,10 – 0,60
Asam Arakidat		0,2 – 0,7	0,30 – 0,50
Asam Eikonosenat		-	-
Asam Behenat		-	-

Sumber : Ayustaningwarno, 2012

2.3 Konsep Mol

Dalam kehidupan sehari – hari kita sering mengenal satuan jumlah zat yang disebut lusin, dimana satu lusin sama dengan 12 buah. Maka dalam ilmu kimia kita menyebut satuan jumlah zat dengan mol. Satu mol sama dengan $6,02 \times 10^{23}$ buah partikel. Jadi zat apa saja akan kita katakan berjumlah 1 mol, asalkan jumlah butiran partikelnya adalah $6,02 \times 10^{23}$ (Wibowo, 2005). Mol dapat dirumuskan sebagai :

$$n = \frac{\text{Massa Unsur}}{\text{Ar Unsur}} \quad (2-1)$$

$$n = \frac{\text{Massa Molekul}}{\text{Mr Molekul}} \quad (2-2)$$

$$n = \frac{\text{Jumlah Partikel}}{6,02 \times 10^{23}} \quad (2-3)$$

Keterangan :

- n = mol
- Ar = massa atom relatif
- Mr = massa molekul relatif

2.4 Laju Reaksi

Laju atau kecepatan merupakan jumlah suatu perubahan tiap satuan waktu. Dalam reaksi kimia, perubahan yang dimaksud adalah perubahan konsentrasi pereaksi atau produk. Semakin lama waktu reaksi maka konsentrasi pereaksi akan berkurang dan konsentrasi produk akan bertambah. Satuan dari konsentrasi adalah molaritas (M) atau mol per liter (mol/L), sedangkan satuan dari waktu adalah detik (s). Jadi satuan dari laju reaksi adalah mol per liter per detik (mol/L.s) atau molaritas per detik (M/s). (Azizah, 2004). Misalkan dalam suatu reaksi :



Maka laju reaksinya adalah :

- Berkurangnya konsentrasi A tiap satuan waktu

$$V_A = \frac{-\Delta[A]}{\Delta t} \quad (2-5)$$

- Berkurangnya konsentrasi B tiap satuan waktu

$$V_B = \frac{-\Delta[B]}{\Delta t} \quad (2-6)$$

- Bertambahnya konsentrasi AB tiap satuan waktu

$$V_{AB} = \frac{+\Delta[AB]}{\Delta t} \quad (2-7)$$

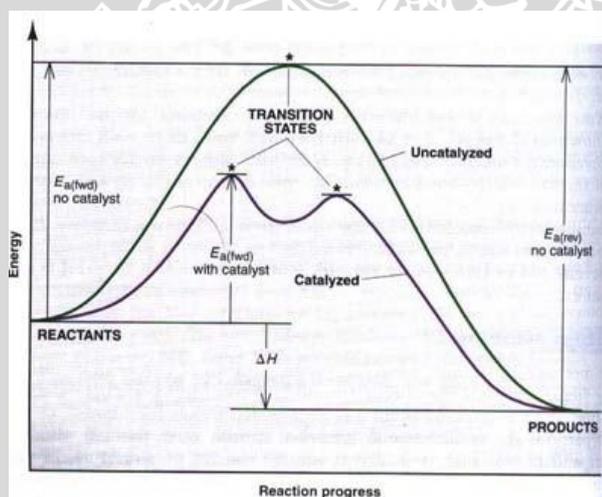
Faktor yang mempengaruhi laju reaksi menurut (Adi, 2009) antara lain :

- Kosentrasi, bila kosentrasi bertambah maka laju reaksi akan bertambah dengan demikian kosentrasi berbanding lurus dengan laju reaksi.
- Luas permukaan bidang sentuh, semakin luas permukaan bidang sentuhnya maka laju reaksi juga semakin bertambah sehingga luas permukaan bidang sentuh berbanding lurus dengan laju reaksi.

- Suhu, kenaikan suhu berbanding lurus dengan laju reaksi sebab bila suhu dinaikan, laju reaksi juga semakin besar. Umumnya setiap kenaikan suhu sebesar $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ akan memperbesar laju reaksi dua sampai tiga kali laju reaksi mula-mula.
- Katalisator, adalah suatu zat yang dapat mempercepat (katalisator positif) atau memperlambat (katalisator negatif atau inhibitor) reaksi tetapi zat tersebut tidak berubah secara tetap, bila proses reaksi selesai zat tersebut akan kembali seperti semula. Fungsi katalisator akan memperkecil energi aktivasi, yaitu energi minimum yang diperlukan pereaksi untuk melakukan proses reaksi.

2.5 Energi Aktivasi

Energi aktivasi merupakan energi minimum yang diperlukan untuk melangsungkan terjadinya suatu reaksi (Wardana, 2008). Energi aktivasi memiliki simbol E_a dengan “E” menotasikan energi dan “a” yang ditulis *subscribe* menotasikan aktivasi. Kata aktivasi memiliki makna bahwa suatu reaksi kimia membutuhkan tambahan energi untuk dapat berlangsung.



Gambar 2.3 Grafik Energi Aktivasi Suatu Reaksi

Sumber : Kurniawati, 2012

Berdasarkan grafik tersebut dapat terlihat bahwa penggunaan katalis memberikan alternatif mekanisme lain yang energi aktivasinya lebih rendah sehingga reaksi dapat berjalan dengan lebih cepat. Pembentukan kompleks teraktivasi akan lebih tercapai dengan penambahan katalis yang menyebabkan reaksi dapat lebih cepat berjalan

2.6 Persamaan Arrhenius

Ketergantungan konstanta laju reaksi terhadap suhu dapat dinyatakan dengan persamaan Arrhenius (Clark, 2004), yaitu :

$$k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}} \quad (2-8)$$

The diagram shows the Arrhenius equation $k = Ae^{-\frac{E_A}{RT}}$ with arrows pointing to each term and its definition:

- k : rate constant
- A : frequency factor or pre-exponential factor
- e : mathematical quantity, e
- E_A : activation energy
- R : the gas constant
- T : kelvin temperature

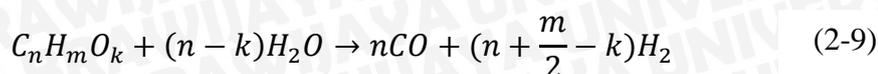
dimana :

- k : konstanta laju reaksi
- A : menyatakan frekuensi tumbukan dan dinamakan faktor frekuensi. Faktor ini dianggap sebagai konstanta untuk sistem reaksi tertentu dalam kisaran suhu yang cukup lebar
- e : satuan matematis 2.71828
- E_A : Energi Aktivasi
- R : Konstanta atau tetapan gas
- T : Temperatur

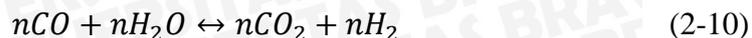
Tanda minus untuk eksponen E_A/RT , memiliki arti bahwa konstanta laju reaksi menurun dengan meningkatnya Energi Aktivasi dan meningkat dengan meningkatnya temperatur.

2.7 Reaksi Pencampuran Minyak

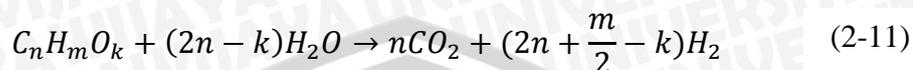
Menurut (Ekaterini, 2008) reaksi pencampuran minyak dengan kandungan unsur karbon, hidrogen, oksigen dan air menggunakan pemanas dapat menggunakan persamaan :



reaksi pergeseran ini merupakan bagian yang tidak dapat dipisahkan dari steam reforming



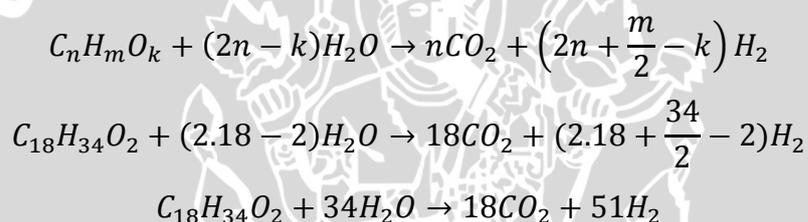
Kedua reaksi akan berlangsung terus sampai selesai, sehingga reaksi secara keseluruhan dapat direpresentasikan sebagai berikut :



Reaksi pencampuran antara minyak kelapa sawit dan air dapat dihitung dengan teori pendekatan, yaitu menggunakan rumus kimia kandungan asam terbesar yang menyusun minyak kelapa sawit. Kandungan asam terbesar tersebut antara lain :

- Asam Oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) sebesar 39,8 – 44,6 %
- Asam Palmitat ($C_{16}H_{32}O_2$) sebesar 36,8 – 43,2 %
- Asam Linoleat ($C_{18}H_{32}O_2$) sebesar 10,4 – 12,9 %

Jika menggunakan salah satu contoh asam terbesar misalnya Asam Oleat, maka perhitungan perbandingan pencampuran antara minyak kelapa sawit dan air adalah :



Dari persamaan reaksi di atas maka bisa dihitung perbandingan mol minyak kelapa sawit dan air adalah 1 : 34. Perbandingan beratnya adalah 282 : 612 ($Mr C_{18}H_{34}O_2 = 282$ dan $Mr H_2O = 18$). Perbandingan Volumennya adalah 253,8 : 612 atau bisa disederhanakan menjadi 1 : 2,41 (Densitas $C_{18}H_{34}O_2 = 0,900 \text{ g/cm}^3$ dan Densitas $H_2O = 1 \text{ g/cm}^3$). Reaksi pencampuran minyak kelapa sawit dengan air menggunakan pemanas dan katalis terdapat gas atau senyawa yang tidak diinginkan sehingga reaksi tidak berlangsung secara sempurna (Ekaterini, 2008)

2.8 Hidrogen

Hidrogen berasal dari bahasa Yunani, yaitu *hydro* yang berarti air, dan *genes* yang berarti pembentukan. Dinamakan hidrogen oleh Lavoisier, hidrogen adalah unsur terbanyak dari semua unsur di alam semesta. Hidrogen diperkirakan membentuk komposisi lebih dari 90% atom-atom di alam semesta (sama dengan tiga perempat massa alam semesta). Walau hidrogen adalah benda gas, kita sangat jarang menemukannya di atmosfer bumi. Gas hidrogen yang sangat ringan, jika tidak

terkombinasi dengan unsur lain, akan berbenturan dengan unsur lain dan keluar dari lapisan atmosfer. Di bumi hidrogen banyak ditemukan sebagai senyawa (air) di mana atom-atomnya bertaut dengan atom-atom oksigen (Mohsin, 2004).

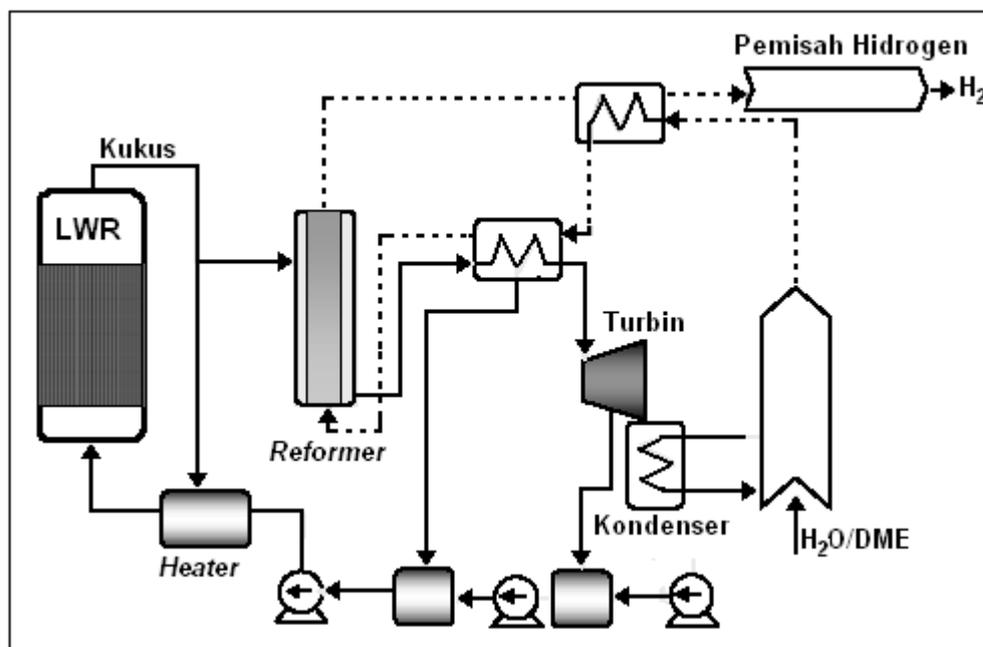
Tabel 2.5 Properties dari Gas Hidrogen

Reference temperature	68°F	527.7° R
Standard pressure (1 atm) psia	14.69 kPa	101.325 abs
Density (at 527.7° R & 1 atm)	.00523 lb/ft ³	83.7 g/m ³
Specific Volume (at 527.7° R & 1 atm)	191.4 ft ³ /lb	0.0119 m ³ /g
Specific Heat	Cp= 3.425 Btu/lb-R Cv= 2.419 Btu/lb-R	Cp= 14.33 J/g-k Cv= 10.12 J/g-k
Velocity of Sound	4246 ft/sec	1294 m/sec
Heat of Combustion	Low = 51596 Btu/lb High = 61031 Btu/lb	Low= 119.93 kJ/g High= 141.86 kJ/g
Flammability limits Hydrogen-air mixture Hydrogen-oxygen mixture	Lower= 4.0 % volume Lower= 4.0 % volume	Upper= 75 % volume Upper= 95 % volume
Explosive limits Hydrogen-air mixture Hydrogen-oxygen mixture	Lower= 18.3 % volume Lower= 15.0 % volume	Upper= 59 % volume Upper= 90 % volume
Minimum spark ignition energy at 1 atm		
In air	1.9 x 10 ⁻⁸ Btu	0.02 mJ
In Oxygen	6.6 x 10 ⁻⁹ Btu	0.007 mJ

Sumber : Hritz, 2006

2.9 Steam Reforming

Untuk mengantisipasi lonjakan permintaan hidrogen di era hidrogen, berbagai teknologi produksi terus dikembangkan. Isu lingkungan juga menjadi isu menarik yang mendorong para ahli hidrogen untuk mengembangkan sistem produksi yang lebih ramah lingkungan. Sampai saat ini, sekitar 85% kebutuhan hidrogen dipasok dari produksi berbasis proses *steam reforming* gas alam. Proses ini berlangsung pada temperatur sangat tinggi (800 – 1000 °C), yang berimplikasi membutuhkan energi panas dalam jumlah besar. Salah satu teknologi produksi hidrogen berbasis proses *steam reforming* yang adalah proses *steam reforming dimethyl ether* (DME). Proses ini berlangsung pada temperatur sekitar 300°C, jauh lebih rendah daripada proses konvensional *steam reforming* gas alam.



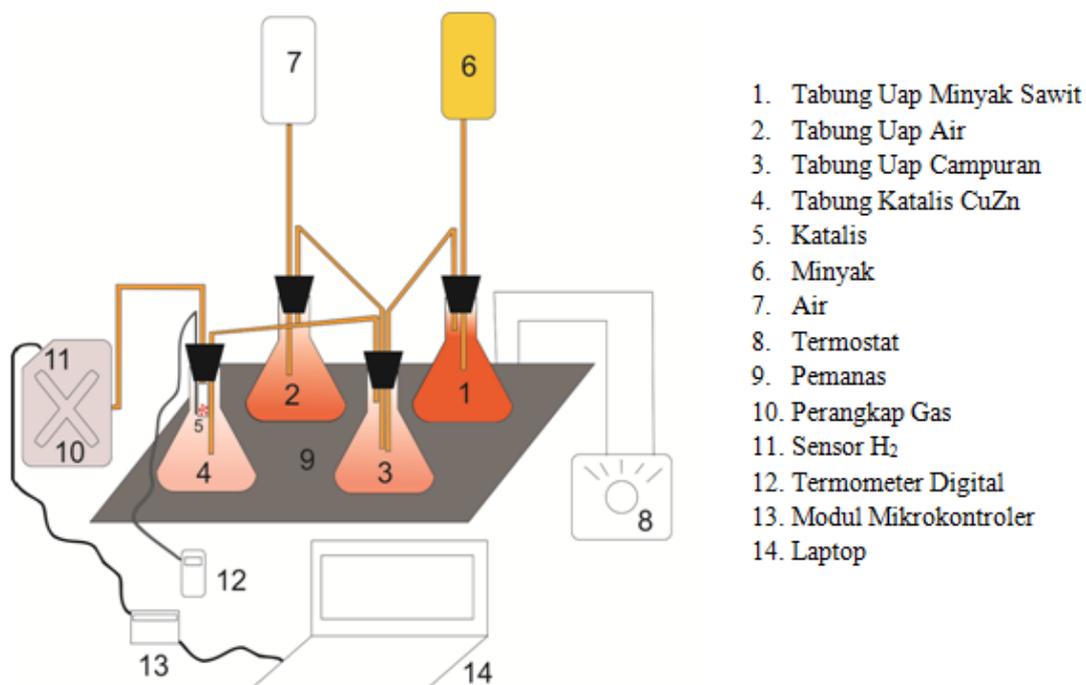
Gambar 2.4 Kopel Reaktor Nuklir dengan Proses *Steam Reforming* DME

Sumber : Salimy, 2010

Selain *steam reforming* gas alam dan *steam reforming* DME, bisa juga dilakukan *steam reforming* dengan menggunakan minyak nabati. Pemilihan minyak nabati sebagai bahan dasar, berdasar atas banyaknya unsur hidrogen pada rantai hidrokarbon dan mudah diperbaharui. Proses *steam reforming* pada minyak nabati memerlukan bantuan katalis agar hidrogen dapat diproduksi.

2.9.1 *Steam Reforming* pada Penelitian

Pada penelitian sebelumnya (Jonas, 2012), *steam reforming* menggunakan skema empat tabung dengan satu kompor listrik. Pada penelitian ini meneliti tentang pengaruh temperatur pemanasan pada minyak kelapa sawit dan air dengan perbandingan tertentu, sehingga pada tabung satu (berisi minyak kelapa sawit) diletakkan terpisah pada *heater* (pemanas) dengan suhu maksimal 400 °C. Diletakkan terpisah dimaksudkan agar mempermudah dalam mengatur variasi temperatur yang sudah ditentukan. Hasil dari *steam reforming* pada penelitian ini adalah konsentrasi gas hidrogen (ppm) yang terbaca oleh sensor dan ditampilkan dalam modul mikrokontroler.



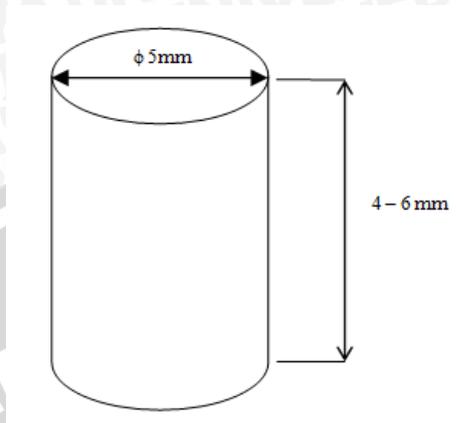
Gambar 2.5 *Hydrogen Reformer* pada penelitian

Pada skema diatas, minyak kelapa sawit masuk ke dalam tabung satu (1), sedangkan air masuk ke dalam tabung dua (2). Kemudian minyak kelapa sawit dan air sama – sama menguap dan uap campuran ditampung di dalam tabung tiga (3), lalu uap campuran dialirkan ke dalam tabung empat (4) yang sudah berisi katalis CuZn. Lalu gas hidrogen ditampung di dalam *hydrogen storage* (10) untuk dihitung konsentrasinya (ppm) oleh sensor (11).

2.10 Katalis

Katalis adalah zat yang ditambahkan ke dalam suatu reaksi dengan maksud memperbesar kecepatan reaksi. Katalis terkadang ikut terlibat dalam reaksi tetapi tidak mengalami perubahan kimiawi yang permanen, dengan kata lain pada akhir reaksi katalis akan dijumpai kembali dalam bentuk dan jumlah yang sama seperti sebelum reaksi (Hambali, 2009). Pada penelitian ini menggunakan katalis LTS-302 (sering disebut Katalis CuZn) untuk membantu proses produksi hidrogen. Katalis LTS-302 mengandung CuO sebesar 38 – 42 wt%, ZnO sebesar 40 – 45 wt%, dan Al₂O₃ sebesar 8 – 10 wt% (Sun Chemical Technology Co., Ltd.). Sifat dasar Cu dan Zn mudah mengalami korosi, yakni mengikat oksigen. Katalis yang digunakan menyerupai batu api pemantik korek, berbentuk silindris berdiameter 5 milimeter dan panjang 4 – 6

milimeter dengan luas permukaan katalis sebesar $116,625 \text{ mm}^2$. Mengikat oksigen efektif pada temperatur $180 - 260 \text{ }^\circ\text{C}$ dengan ketahanan hingga $450 \text{ }^\circ\text{C}$, pada temperatur selanjutnya katalis akan melumer.



Gambar 2.6 Dimensi Katalis LTS-302 (CuZn)

2.11 Heat Flux

Heat flux berkaitan dengan konduksi, konduksi adalah Perpindahan panas yang diakibatkan adanya interaksi antar partikel. Energi panas berpindah akibat persentuhan / kontak antar molekul terutama pada benda padat, sedangkan heat fluks adalah laju panas per satuan luas permukaan yang tegak lurus dengan arah perpindahan panas / kalor (W/m^2). *Heat fluks* = Daya yang digunakan / Luas Area terkena panas

2.12 Hipotesa

Berdasarkan teori diatas, dapat ditarik kesimpulan sementara bahwa semakin tinggi konsentrasi minyak kelapa sawit dan air serta temperatur pemanasan maka produksi hidrogen yang dihasilkan semakin cepat.