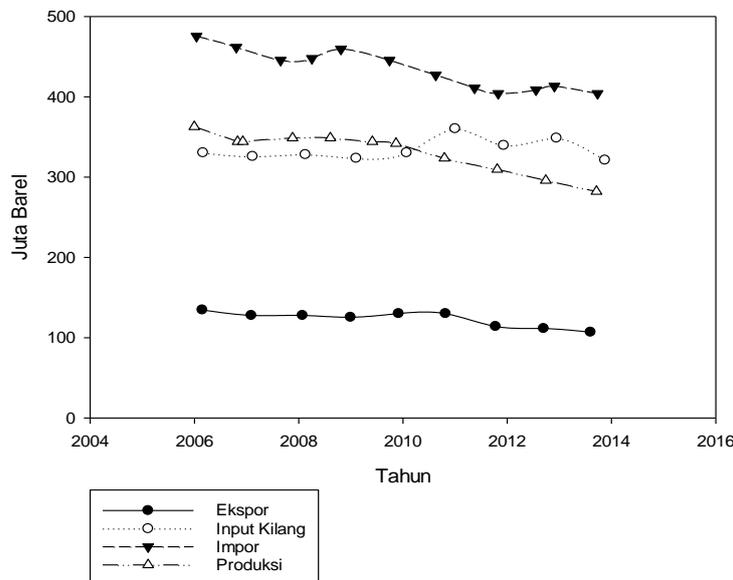


BAB I

PENDAHULUAN

I.1.Latar Belakang

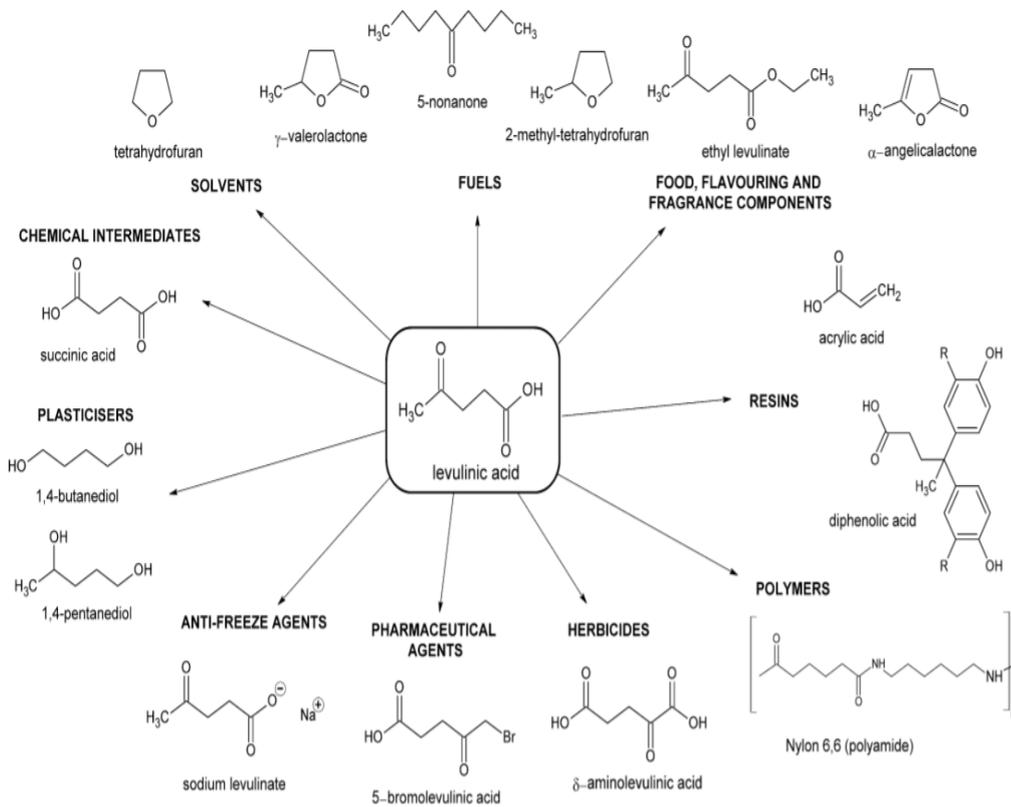
Bahan bakar fosil merupakan salah satu sumber energi utama yang dibutuhkan terutama dalam bidang transportasi. Sebagai negara berkembang, kebutuhan akan energi di Indonesia selalu meningkat dari tahun ke tahun, hal ini ditunjukkan melalui kenaikan jumlah konsumsi BBM dalam negeri dan penurunan produksi minyak bumi yang menyebabkan ekspor minyak bumi menurun sehingga impor minyak bumi dan BBM semakin meningkat. Hal ini mengindikasikan bahwa ketahanan energi nasional rentan dipengaruhi oleh perubahan kondisi global sebagai akibat dari tingginya pasokan bahan bakar minyak dari luar negeri. Konsumsi BBM yang meningkat sebagai dampak dari pertumbuhan ekonomi dan penduduk di Indonesia akan tetapi produksi minyak yang mengalami penurunan ditambah dengan jumlah input kilang minyak (kapasitas kilang) stagnan menyebabkan diperlukan pengembangan bahan bakar bersih dan terbarukan (Kementrian ESDM, 2015).



Gambar I.1. Perkembangan Produksi, Impor dan Ekspor Minyak Bumi di Indonesia (Sumber: Kementrian ESDM, 2015)

Selama beberapa dekade terakhir, banyak upaya telah dilakukan untuk mengembangkan bahan bakar bersih dan terbarukan untuk mengatasi masalah pemanasan global, menipisnya cadangan bahan bakar fosil, dan masalah emisi gas rumah kaca sebagai akibat dari penggunaan bahan bakar fosil yang berlebihan (Lee and Wilson, 2015). Banyak penelitian telah dilakukan terhadap biomassa dari sumber non-makanan seperti lignoselulosa dan trigliserida sebagai satu-satunya sumber energi terbarukan yang dapat memberikan biaya rendah solusi untuk bahan bakar transportasi. Biomassa lignoselulosa memiliki potensi untuk dikonversikan membentuk berbagai jenis bahan kimia dan bahan bakar dimana ketersediannya sangat melimpah diseluruh dunia. Lignoselulosa merupakan salah satu jenis biomassa yang tersusun atas polimer karbohidrat (selulosa dan hemiselulosa) dan polimer aromatik dengan komposisi tertentu. Eceng Gondok (*Eichhornia crassipes*) menjadi salah satu sumber lignoselulosa potensial yang dapat digunakan dikarenakan pertumbuhan eceng gondok sangat pesat sehingga menjadikan eceng gondok sebagai gulma air terburuk di dunia karena kemampuannya untuk dengan cepat menutupi seluruh saluran air. Pertumbuhan eceng gondok dalam waktu 6 bulan mencapai 125 ton berat basah dengan area sebesar 1 ha. Oleh karena itu, ketersediaan bahan baku eceng gondok melimpah sehingga kemampuan pabrik untuk menyediakan multiplatform produk dan kontinuitas proses dapat tercapai. (Istirokhatun et al., 2015)

Salah satu senyawa multi-platform kimia yang dapat diproduksi dari bahan baku berbasis biomassa lignoselulosa adalah *Levulinic acid* (LA). *Levulinic acid* tersusun atas rantai pendek *fatty acid* yang terdiri dari kelompok keton karbonil dan asam karboksilat sehingga menyebabkan senyawa ini memiliki sifat reaktifitas yang membuat senyawa ini dapat digunakan sebagai *intermediate* ideal untuk produk turunan *Levulinic acid* akan tetapi produk samping yang dihasilkan menyebabkan proses pemurnian produk utama lebih sulit sehingga proses produksi *levulinic acid* bergantung pada jenis bahan baku dan kondisi operasi. (2). *Levulinic acid* merupakan prekursor *biofuel* maupun polimer (karet sintesis dan plastik), selain itu produk ini juga termasuk *multi-platform product* di mana turunannya dapat diaplikasikan berbagai macam senyawa kimia antara lain aditif bahan bakar, pembentuk polimer, herbisida farmasi, intermediate kimia, penambahan rasa dan lain-lain dapat dilihat pada gambar I.1. (Rackemann and Doherty, 2011).



Gambar I.2. *Levulinic acid* (LA) sebagai Platform Bahan Kimia

Dengan demikian, hal ini menunjukkan jalur sintesis yang paling mungkin untuk diaplikasikan ke skala industri. Produksi *levulinic acid* dimulai dari reaksi hidrolisis asam terhadap gula C6 yang diperoleh dari bahan baku ligno-selulosa terutama pada bahan limbah yang mengandung selulosa. Dari berbagai proses produksi *levulinic acid*, Salah satu teknologi untuk menghasilkan *levulinic acid* yang dapat diterapkan untuk industri adalah proses Biofine (biorefinery) dimana proses ini melibatkan reaksi dua langkah dalam skema desain dua reaktor untuk proses hidrolisis dengan katalis asam homogen yang yang ditemukan oleh Stephen Fitzpatrick pada tahun 1988 adalah proses yang paling nyata untuk diterapkan skala industri (Fitzpatrick, 2006). Oleh karena itu, Prarencana pabrik *levulinic acid* dari eceng gondok menggunakan proses biofine (biorefinery) dengan tahapan reaksi hidrolisis dengan sekma desain dua reactor dimana nantinya reaksi dijalankan dengan bantuan katalis heterogen asam ZSM-5. *Levulinic acid* ini nantinya akan dijadikan sebagai salah satu blending/mixing dengan bahan bakar konvensional dan prekursor chemical untuk beberapa produk polimer yang ada saat ini.

I.2.Sifat – Sifat Bahan Baku dan Produk

I.2.1.Eceng Gondok Sebagai Bahan Baku Pembentukan *Levulinic acid*.

Eceng gondok (*Eichhornia crassipes*) adalah salah satu tanaman air paling invasif di dunia dimana eceng gondok memiliki laju pertumbuhan dan penyebaran sangat tinggi sebesar pertumbuhan eceng gondok dalam waktu 6 bulan mencapai 125 ton berat basah di area 1 ha setiap tahunnya (Istirokhatun et al., 2015). Eceng gondok tumbuh di berbagai jenis lahan perairan dan lebih memilih perairan yang kaya nutrisi. Namun, eceng gondok memiliki kemampuan untuk itu bisa mentolerir variasi nutrisi, suhu dan pH serta kandungan racun dalam perairan. pH optimum untuk pertumbuhan eceng gondok adalah 6 - 8. Bisa tumbuh dalam kisaran suhu yang luas dari 1 hingga 40°C (optimal pertumbuhan pada 25 - 27,5°C). Laju pertumbuhan mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya kandungan nitrogen dalam air. Salinitas merupakan kendala utama pada pertumbuhan eceng gondok di wilayah pesisir karena kadar salinitas 6,0 - 8,0% dapat bersifat mematikan. Pertumbuhan eceng gondok yang tinggi menyebabkan terbentuknya susunan rapat eceng gondok di perairan yang menyebabkan menghalangi sinar matahari yang masuk kedalam air sehingga *phytoplankton* di dalam perairan tidak dapat melakukan fotosintesis sehingga menyebabkan kandungan oksigen didalam perairan menurun dan menurunkan kandungan nutrisi di dalam air sehingga mengganggu kehidupan biota perairan. Selain itu eceng gondok dapat menyebabkan masalah pada proses navigasi, irigasi dan pembangkit listrik (jika terdapat eceng gondok dalam perairan tersebut) (Malik, 2007, Villamagna and Murphy, 2010). Eceng gondok merupakan salah satu jenis biomassa yang memiliki komposisi utama lignoselulosa, air dan abu dengan perbandingan komposisi sebagai berikut.

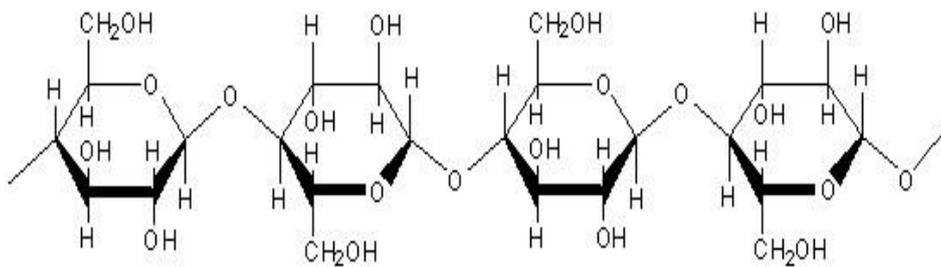
Tabel I.1. Sifat Fisika Eceng Gondok

Parameter Sifat Fisika	Nilai Parameter	%berat Total	Sumber
Selulosa	60% (%berat kering)	9%	(Abdel-Fattah and Abdel-Naby, 2012)
Hemiselulosa	8% (%berat kering)		

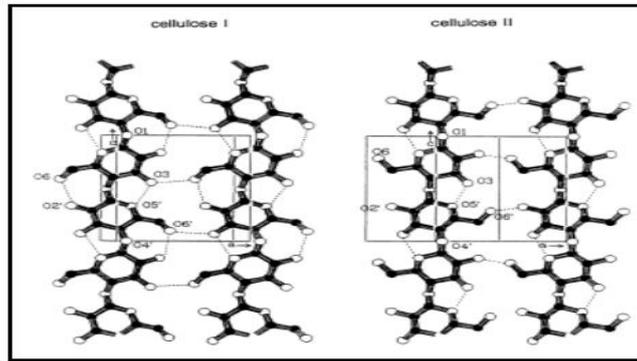
Lignin	17% (%berat kering)		
Abu	15% (%berat kering)		
Air	None	91%	(Akendo et al., 2008)

I.2.2.Lignoselulosa sebagai bahan baku untuk produksi *levulinic acid*

Lignoselulosa merupakan salah satu jenis biomassa yang tersusun atas tiga komponen utama antara lain selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Rackemann and Doherty, 2011). Dalam struktur polimer lignoselulosa, selulosa merupakan serat yang dikelilingi oleh matriks lignin dan hemiselulosa. Selulosa adalah polisakarida linier berbobot molekul tinggi dari β (1→4) glikosidik Unit penyusun (building block) selulosa adalah selobiosa yang tersusun atas monomer 2 unit gula (D-glukosa) yang berikatan dengan ikatan β (1→4) glikosidik (ikatan -OH intramolekul) (antara monomer glukosa dalam 1 rantai selulosa yang sama), ikatan intra-molekul (antara monomer glukosa dari 2 rantai selulosa yang berdekatan) dan gaya van der Waals sehingga dapat membentuk struktur (kristal) yang teratur sebagai struktur jaringan utama selulosa sedangkan terdapat selulosa dengan struktur amorf pada bagian permukaan jaringan selulosa (Ruel et al., 2012) . Struktur Selulosa dapat dilihat pada gambar I.3.



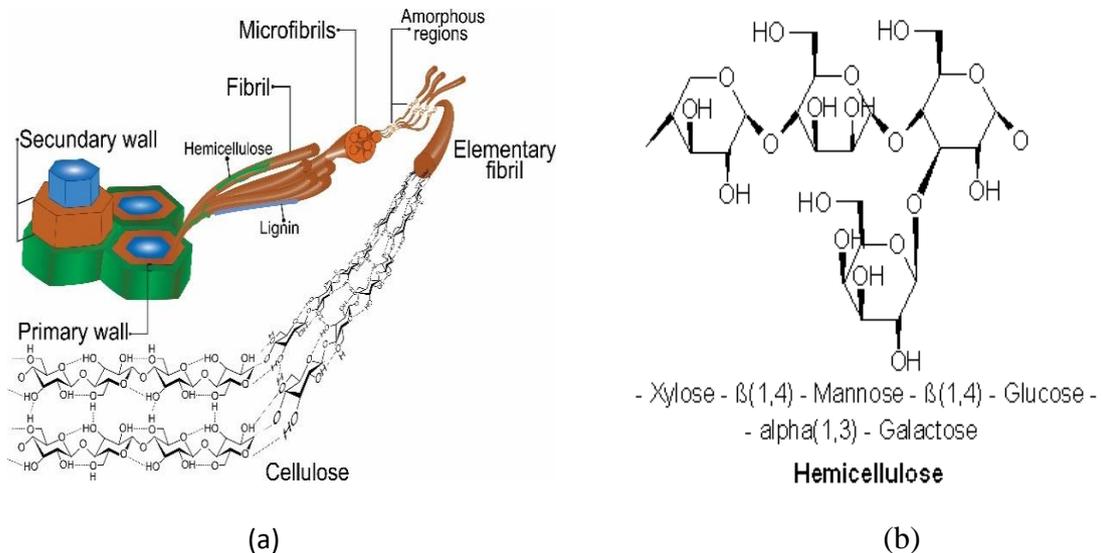
(a)



(b)

Gambar I.3. Struktur Ikatan Polimer Selulosa (a) Struktur linier antar selulosa (ikatan - OH intramolekul) melalui ikatan $\beta(1 \rightarrow 4)$ glikosidik (b) Struktur ikatan intramolekul (antara monomer glukosa dari 2 rantai selulosa yang berdekatan)

Hemiselulosa terdiri dari struktur bercabang yang menyediakan matriks penghubung antar struktur selulosa melalui ikatan hidrogen dan gaya van der Waals. Susunan molekul struktur hemiselulosa sebagian besar terdiri dari D-xilan, L-arabinosa, D-galaktosa, D-Glukosa dan D-manosa, dan struktur inti terdiri ikatan utama D-xylopyranosyl yang berhubungan antar monomer-monomer hemiselulosa dimana ditunjukkan pada gambar I.5.

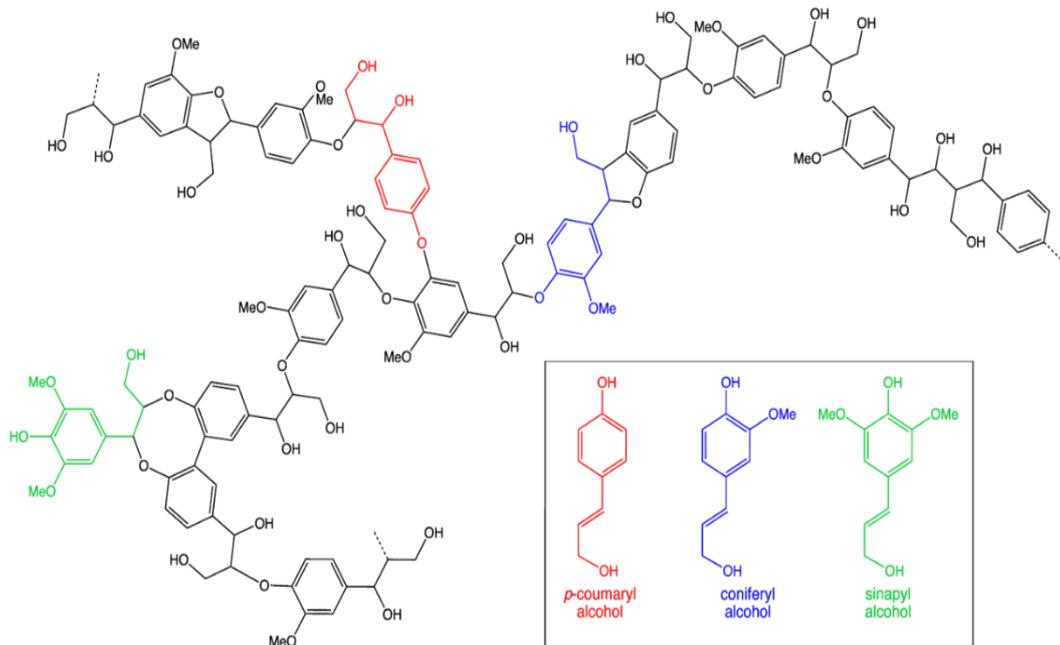


(a)

(b)

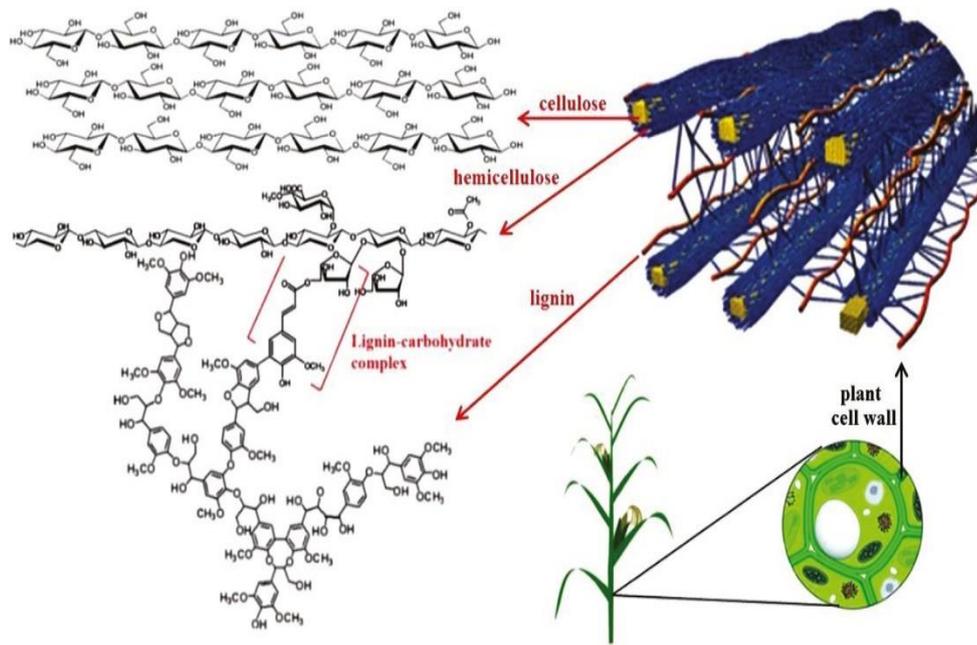
Gambar I.4. Struktur Hemiselulosa (a) Enkapsulasi *hemicellulose* terhadap jaring *microfibril* selulosa (Rojas et al., 2015) (b) struktur ikatan antar monomer-monomer membentuk jaringan hemiselulosa

Lignin adalah senyawa aromatik amorf, membentuk ikatan silang (*crosslinked*) dengan selulosa dan hemiselulosa melalui kombinasi ikatan hidrogen, interaksi ionik, hubungan ester dan eter serta interaksi van der Waals. Hal ini menyebabkan lignin memiliki sifat tahan terhadap hidrolisis karena adanya ikatan arilalkil dan ikatan eter. Kehadiran lignin dalam lignoselulosa menyebabkan penghalang pelindung yang mencegah kerusakan sel tanaman. Lignin terbentuk melalui polimerisasi tiga dimensi derivate antara lain *p*-kumaril, coniferil dan sinapil alcohol yang strukturnya dapat dilihat pada gambar I.6.



Gambar I.5. Struktur Utama Lignin dan Monomer Penyusun Lignin

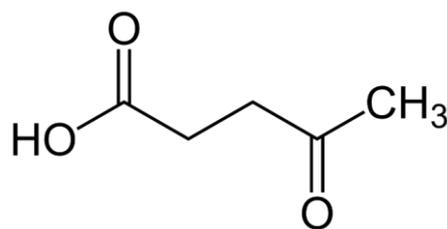
Ketiga komponen utama tersebut membentuk suatu ikatan kimia kompleks yang menjadi bahan dasar dinding sel tumbuhan (Gambar I.7.), dengan komposisi yang berbeda-beda bergantung pada sumbernya. Ketersediaan lignoselulosa yang cukup melimpah menjadikan bahan ini berpotensi sebagai salah satu sumber energi melalui proses konversi, baik proses fisika, kimia, maupun biologis. Perbedaan susunan struktur selulosa, struktur hemiselulosa, dan lignin bergantung pada tipe biomassa.



Gambar I.6. Struktur Dinding Sel Tumbuhan

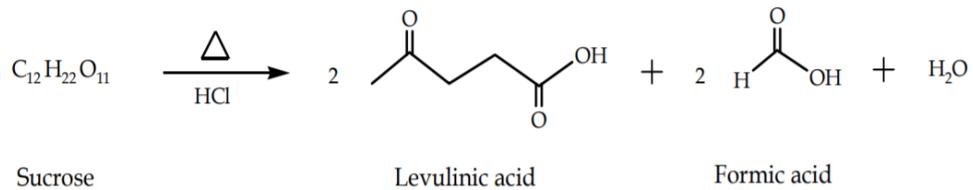
I.2.3. Levulinic acid Sebagai Produk Utama

Levulinic acid ($C_5H_8O_3$) juga dikenal sebagai laevulinic acid, 4-oxopentanoic acid, β -acetylpropionic acid and γ -ketovaleric acid, adalah senyawa organik yang memiliki dengan gugus keton dan karboksilat yang memberikan berbagai fungsionalitas dan reaktivitas dimana struktur senyawa *levulinic acid* dapat dilihat pada gambar I.8.



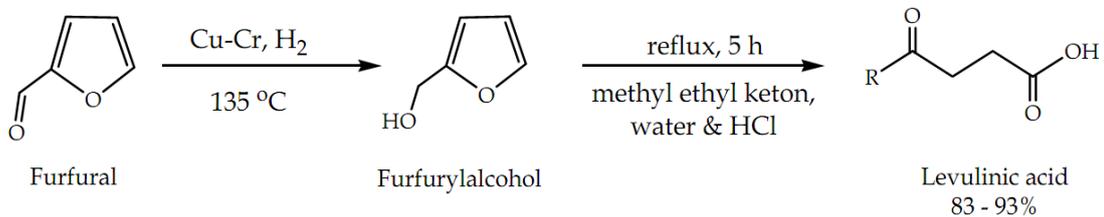
Gambar I.7. Struktur Molekul *Levulinic Acid*

Levulinic acid dapat diproduksi dengan menggunakan berbagai macam antara lain: Proses pemutusan rantai sukrosa dan dehidrasi sukrosa menggunakan katalis asam klorida (HCl) dengan rasio 1:1 proses ini dilakukan oleh Mulder pada tahun 1840 (proses reaksi pembentukan *levulinic acide* pertama di dunia) (Victor et al., 2014) melalui persamaan reaksi pada gambar I.2.

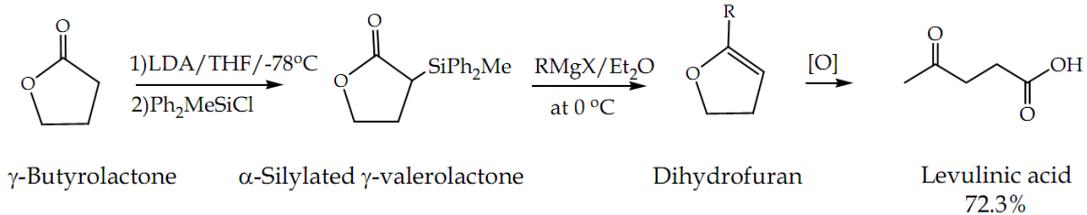


Gambar I.8. Reaksi Dehidrasi dan Pemutusan Rantai Selulosa

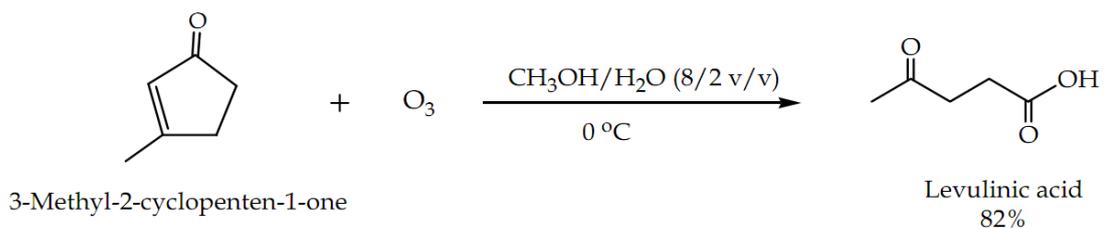
Selain itu terdapat berbagai jenis reaksi pembentukan senyawa *levulinic acid* dapat dilihat pada gambar I.3 antara lain: Proses hidrogenasi furfural dilanjutkan dengan proses hidrolisis *furfuryl alcohol* (i), reaksi antara α -silylated γ -butyrolactone dengan reagen Grignard menghasilkan dihidrofuran yang dilanjutkan dengan proses oksidasi (ii), ozonolisis dari *alicyclic* α,β -unsaturated keton dalam media campuran alcohol air (iii), karbonilasi keton seperti 4-hidroksi-2-butanon (iv), dan oksidasi dari nitro-alkanal (v). Metode-metode pembentukan *levulinic acid* pada gambar II.3. sulit untuk diaplikasikan dalam industri dikarenakan harga bahan baku senyawa kimia yang tinggi, tahapan proses reaksi yang lebih Panjang dan jenis reagen yang digunakan. (Chalid, 2012).

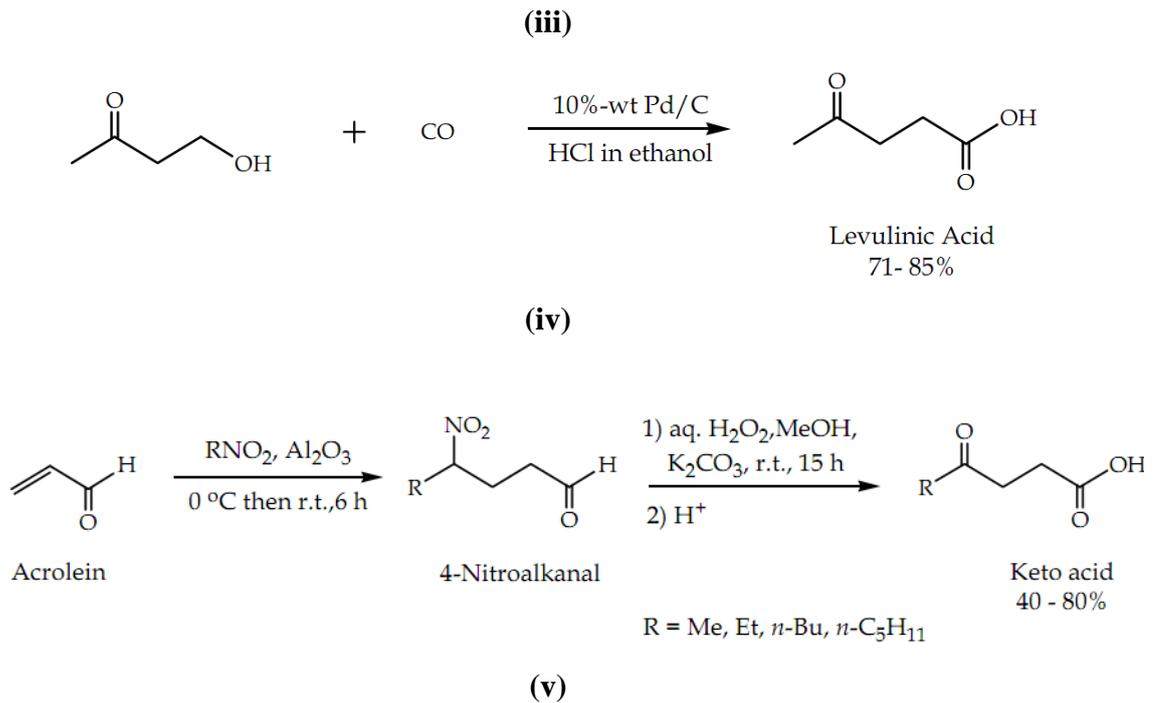


(i)



(ii)





Gambar I.9. Macam-Macam Reaksi Lain Pembentukan *Levulinic Acid* (Chalid, 2012)

Reaktivitas *levulinic acid* menjadikan senyawa ini sebagai *intermediate* ideal untuk perantara untuk produksi turunan berbagai senyawa kimia atau dikenal sebagai *multi-platform chemical*. *Levulinic acid* merupakan senyawa kimia *multi-platform* karena memiliki potensial untuk dijadikan bahan utama maupun bahan *intermediate* kimia berbagai industri dimana dapat dilihat pada gambar (I.1.) Senyawa ini memiliki titik leleh pada suhu 37°C sehingga pada suhu diatas $33 - 35^{\circ}\text{C}$, *levulinic acid* berbentuk fasa solid dengan tampilan fisik *flake semi-solid* sedangkan diatas $33-35^{\circ}\text{C}$, senyawa ini berbentuk fasa cair. *Levulinic acid* memiliki sifat mudah larut dalam pelarut air dan antara lain ethanol, dietil eter, aseton dan berbagai pelarut organic lain yang bersifat semi polar hingga polar. Beberapa karakteristik fisika dari *levulinic acid* tercantum pada Tabel I.2.

Tabel I.2. Karakteristik Fisika *Levulinic Acid*

Rumus Molekul	Karakteristik	Keterangan
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	Bentuk Fisik	Cairan Kuning Bening
	Berat Molekul (gr/mol)	116.1

	Titik Didih (°C)	245-246
	Titik Leleh (°C)	33-35
	Densitas (g/cm ³) @30°C	1.14
	Kelarutan	Larut dalam air. Alcohol, eter dan kloroform

I.2.4.Katalis ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5)

ZSM-5, Zeolite Socony Mobil-5 (jenis kerangka MFI dari ZSM-5), adalah zeolit aluminosilikat milik keluarga pentasil zeolite memiliki rumus molekul $Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$ ($0 < n < 27$). Katalis ZSM-5 disuplai melalui impor oleh XFNANO, Inc yang diproduksi di Jiangsu, China dengan spesifikasi katalis sebagai berikut.

Tabel I.3. Spesifikasi Katalis ZSM-5 XFNano, Inc.

<i>Technical Parameters</i>	
Nama	Nilai Parameter
Bentuk Fisik	Bubuk Kristal Putih
Komposisi	$Na_nAl_nSi_{96-n}O_{192} \cdot 16H_2O$ ($0 < n < 27$)
Ukuran Partikel	<10µm
Si/Al rasio	38,70,170,350-400,500
Na ₂ O Konten	<0.08% wt
Kristalinitas	>95%
BET (m ² /g)	330-400 m ² /g
Pore Volume	0.15-0.35 ml/g
Pore Size	0.53-0.58 nm
Packing Density	0.68 g/cm ³ =

(Sumber: www. Alibaba.com)

I.2.5. Benzena sebagai *Co-Solvent*

Benzena dipilih sebagai *co-solvent* dari GVL dan air dikarenakan memenuhi syarat sebagai berikut.

1. *Co-solvent* seharusnya tidak mempengaruhi selektivitas langkah fraksinasi biomassa secara negatif terhadap pembentukan gula.
2. *Co-solvent* harus membentuk dua fase terpisah ketika didinginkan hingga suhu ruang: fase organik kaya GVL dan *co-solvent*, dan fase *aqueous* yang memiliki kandungan gula yang tinggi dan air.
3. *Co-solvent* harus membuat lignin hadir dalam reaktan yang tidak larut baik dalam fase organik maupun air.

Benzena dipilih sebagai *co-solvent* karena memenuhi semua kriteria di atas. Kecenderungan sistem pelarut untuk membentuk dua fasa secara spontan pada suhu yang lebih rendah, namun bersifat *single phase* pada suhu reaksi yang tinggi, dapat dikontrol dengan memvariasikan konsentrasi relatif pelarut organik, pelarut co-organik, dan air dalam pelarut. Dalam hal ini dipilih variasi GVL:Benzena:Air (70:10:20 % wt) dikarenakan dapat membentuk satu fasa pada suhu di atas 140°C dan membentuk dua fasa pada suhu 20°C – 140°C dengan menggunakan solvent campuran didapatkan jumlah *yield C5-sugar* dan *C6-sugar* yang didapatkan sebesar 98 dan 96%.

Berdasarkan sifat karakteristik fisika, Benzena (rumus kimia C_6H_6) dijabarkan pada tabel I.4. sebagai berikut.

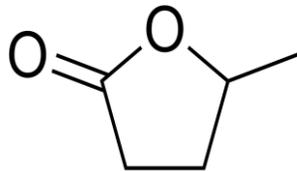
Tabel I.4. Sifat Karakteristik Fisika Benzena

Rumus Molekul	Karakteristik	Keterangan
C_6H_6	Bentuk Fisik	Cairan Tidak Berwarna dan memiliki bau manis
	Berat molekul (gr/mol)	78
	Titik Didih (°C)	80 (1 atm)
	Titik Leleh (°C)	5.530 (1 atm)

	Densitas (gr/cm ³)	0.882827 @ 25 (°C)
	Viskositas (Cp)	0.6816 @ 25 (°C)
	Vapour Pressure (atm)	0.12
	Suhu Kritis (°C)	289.01
	Tekanan kritis (atm)	48.35
	Volume Kritis (cm ³ /mol)	259

I.2.6. γ -Valerolactone Sebagai Solvent

γ -valerolakton (GVL) adalah pelarut yang diproduksi melalui biomassa melalui intermediet *levulinic acid* dengan proses katalitik hidrogenasi dan dehidrasi. Untuk karakteristik senyawa γ -valerolakton (GVL) merupakan cairan yang tidak berwarna yang digunakan untuk proses beberapa aplikasi sehabagai bahan aditif bahan bakar, pelarut (green solvent) dan bahan prekursor polimer. Struktur molekul dan karakteristik γ -valerolakton (GVL) dapat dilihat pada gambar I.9. dan Tabel I.5. Karakteristik γ -valerolakton (GVL) sebagai berikut.



Gambar I.10. Struktur Molekul γ -valerolakton (GVL)

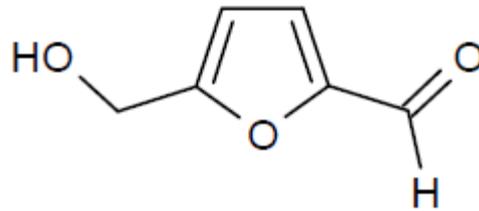
Tabel I.5. Karakteristik γ -valerolakton (GVL)

Rumus Molekul	Karakteristik	Keterangan
C ₅ H ₈ O ₂	Bentuk Fisik	Cairan tidak berwarna berbau seperti tembakau
	Berat Molekul (gr/mol)	100,12
	Densitas (gr/cm ³)	1,05 pada 25°C
	Viskositas (Cp)	2,18 pada 25°C
	Titik Leleh (°C)	-31°C
	Titik Didih (°C)	208°C pada 1 atm

	Kelarutan	Larut dalam air
--	-----------	-----------------

I.2.7.5-HMF (Hydroxymethylfurfural) Sebagai Produk Samping

5-Hidroksimetilfurfural (5-HMF) adalah senyawa organik yang diperoleh dari proses dehidrasi dari molekul glukosa. Molekul 5-Hydroxymethylfurfural (5-HMF) tersusun atas sebuah cincin furan, yang mengandung gugus aldehyd dan gugus alcohol yang struktur molekul dijabarkan pada gambar I.10.



Gambar I.11. Struktur Molekul 5-HMF (Chalid, 2012).

5-HMF atau 5-hidroksimetil furfural merupakan produk intermediet dari proses hidrolisis selulosa menuju *levulinic acid*. 5-HMF termasuk dalam kategori *building block chemical* untuk berbagai produk kimia, farmasi, polimer (poliester berbasis furan), dan material *fluorescent*. Selain itu, 5-HMF dapat dikonversi menjadi 2,5-dimetilfuran ataupun alkana cair dimana senyawa tersebut merupakan bahan aditif untuk bahan bakar mesin diesel . Karakteristik dari senyawa intermediet dari reaksi konversi menuju *levulinic acid* ini dapat dilihat pada Tabel I.1.

Tabel I.1. Karakteristik Fisika dari 5-HMF

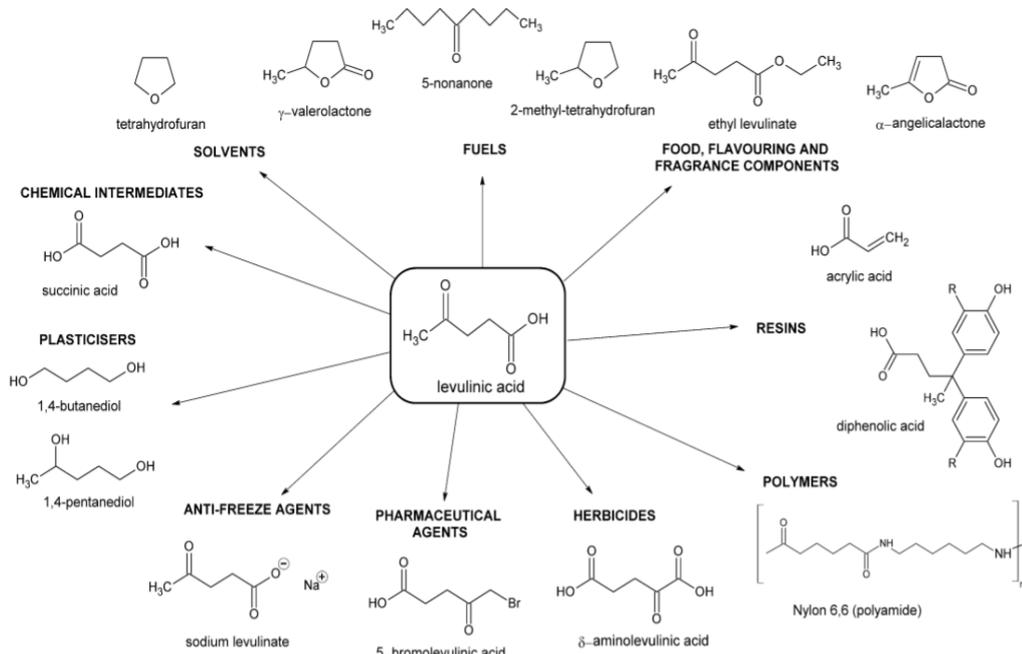
Rumus Molekul	Karakteristik	Keterangan
C ₆ H ₆ O ₃	Bentuk Fisik	Cairan kuning bening
	Berat molekul (gr/mol)	126,11
	Titik Didih (°C)	116
	Titik leleh (°C)	30-34°C
	Densitas (gr/cm ²)	1,24 pada 25°C

	Solubilitas	larut dalam air, alkohol, eter, dan kloroform
--	-------------	---

I.3.Kegunaan dan Keunggulan Produk

I.3.1.Kegunaan Produk

Levulinic acid memiliki struktur molekul dengan dua gugus reaktif yaitu keton dan asam karboksilat sehingga menjadikan senyawa ini dikategorikan sebagai *multi-platform chemical* ataupun *building block* produk. Hal ini dikarenakan senyawa ini dapat digunakan sebagai bahan intermediate untuk berbagai macam turunan produk kimia antara lain dapat dilihat pada gambar I.11.

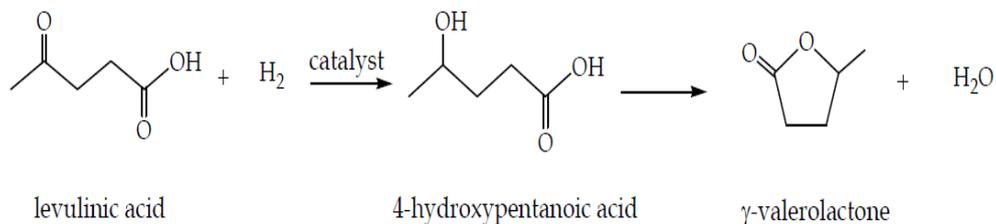


Gambar I.12. Berbagai Turunan Senyawa dari *Levulinic Acid* (Chalid, 2012)

Salah satu produk turunan yang dapat dihasilkan melalui senyawa intermediate *levulinic acid* merupakan etil levulinate dimana merupakan hasil reaksi transesterifikasi *levulinic acid* dengan reaktan etanol dimana reaksi ini melibatkan gugus asam karboksilat. Senyawa ini berpotensi sebagai menggantikan campuran biodiesel dalam bahan bakar diesel dari fosil. Lake dan Burton dilakukan uji coba perpaduan 80% bahan bakar diesel ultralow sulfur (ULSD), 13,33% biodiesel, dan 6,47% EL dalam mesin 3,1 L turbocharged kemudian campuran bahan bakar tersebut dibandingkan dengan emisi untuk ULSD murni dan untuk 20 vol% biodiesel (B20).

Hasil menunjukkan bahwa Campuran EL menunjukkan pengurangan jumlah emisi partikel (PM) dibandingkan emisi partikel B20 serta menurunkan sedikit peningkatan nitrogen oksida (NO_x) dibandingkan B20. Kemudian dilakukan uji coba untuk ethyl levulinate dengan perbandingan 10% volume 90% diesel fuel menunjukkan bahwa terjadi penurunan kadar Partikulat matter hasil pembakaran sebanyak 50% dibandingkan pembakaran diesel fuel murni. (Christensen et al., 2011) Campuran etil levulinate menghasilkan emisi sulfur lebih rendah daripada diesel biasa hal ini dikarenakan etil levulinat diproduksi melalui *levulinic acide* yang tidak mengandung belerang. Emisi sulfur yang lebih rendah dikaitkan dengan lubricity ethyl levulinate campuran yang tinggi. Di samping sebagai bahan bakar diesel, senyawa ester levulinat ini dapat menggantikan peran kerosen sebagai bahan bakar gas turbin (Erner, 1982).. Selain itu ethyl levulinate dapat diaplikasikan dalam industri *flavour* dan pewangi (Patil et al., 2014) serta sebagai campuran plasticizer untuk plastik selulosa (Bloom, 2010).

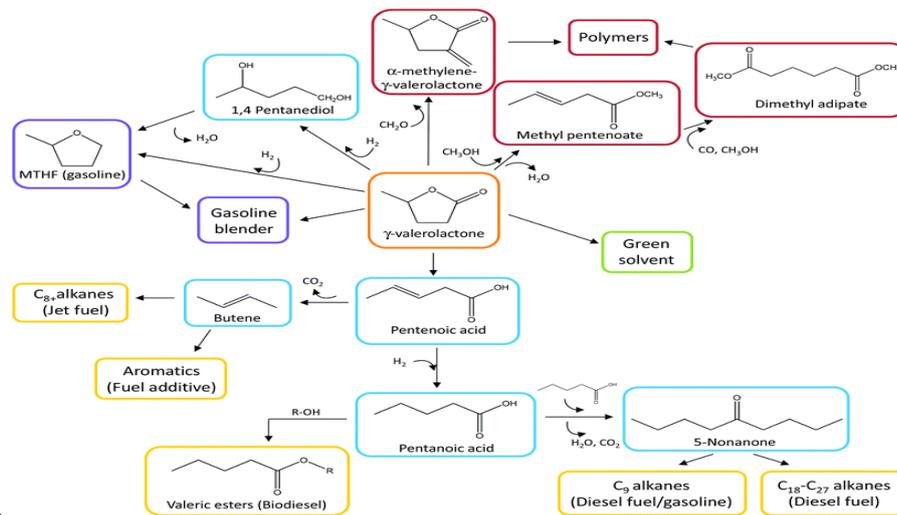
γ-Valerolactone merupakan senyawa turunan senyawa *levulinic acid* hasil reaksi katalitik hydrogenasi membentuk senyawa 4-hydroxypentanoic acid kemudian reaksi dilanjutkan dengan pembentukan gamma valerolactone dengan penutupan cicin intermediet asam 4-hidroksipetanoat. Persamaan reaksi ditunjukkan pada gambar I.10.



Gambar I.13. Reaksi Katalitik Hydrogenasi *Levulinic Acid*

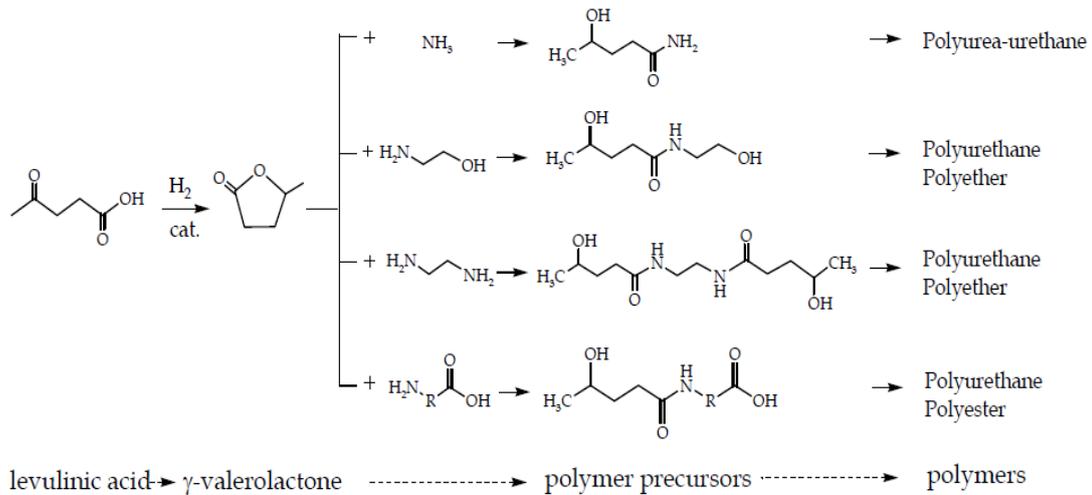
Senyawa GVL dapat digunakan sebagai bahan aditif yang terbaharukan pada bahan bakar transportasi sebagai pengganti bioethanol dalam campuran bahan bakar fosil dan etanol. Dalam hal ini GVL menyebabkan penurunan tekanan uap dibandingkan ethanol dimana dapat meningkatkan energy hasil pembakaran pada angka cetane yang sama. GVL memiliki karakteristik sebagai campuran bahan bakar fosil dengan nilai kalor pembakaran mendekati ethanol (29,7 MJ/kg) dan densitas energi lebih besar. Dalam hal ini GVL juga dapat dijadikan sebagai senyawa precursor

untuk beberapa produk kimia antara lain MTHF (2-methyltetrahydrofuran) sebagai aditif bahan bakar atau bahan kimia seperti 1,4 Pentanediol yang dimanfaatkan sebagai prekursor pembentukan senyawa MTHF (2-methyltetrahydrofuran). Selain itu, senyawa derivative 5-Nonanone dihasilkan dari GVL melalui reaksi hidrogenasi dan dehidrasi reaksi menggunakan katalis logam atau asam dapat dirubah menjadi C-9 alkana sebagai bahan bakar diesel melalui kondisi operasi tekanan dan temperature tinggi. Tidak hanya itu, GVL dapat digunakan sebagai *green solvent* yang dimanfaatkan sebagai pelarut dalam proses reaksi kimia lignoselulosa membentuk senyawa *furfuryl alcohol*, *levulinic acid*, *2,5-dimethylfuran* dan *2,5-furandicarboxylic acid*. (Alonso et al., 2013).



Gambar I.14. Proses Reaksi GVL menjadi Turunan Produk Bahan Kimia (Alonso et al., 2013)

Selain itu senyawa GVL ini mampu menjadi prekursor *green polymer* untuk berbagai biopolimer seperti yang tercantum pada Gambar I.



Gambar I.15. Rute Sintesa Biopolimer Turunan dari *Levulinic Acid* (Chalid, 2012)

I.3.2.Keunggulan Produk

Perkembangan dan pertumbuhan energy dunia mulai bergerak untuk menggantikan bahan bakar energi fosil menuju bahan baku alternative dimana salah satu dari bahan baku alternative yang dapat dirproduksi merupakan *levulinic acid*. *Levulinic acid* merupakan bahan kimia prekursor, fleksibel serbaguna dimana merupakan senyawa *intermediate (chemical building block)* untuk produksi berbagai bahan kimia dan bahan berbasis minyak bumi dimana berbagai aplikasi *levulinic acid* dapat dilihat pada gambar I.2. Berdasarkan hal tersebut berikut ini beberapa keunggulan produk *levulinic acid*.

1. Senyawa kimia prekursor untuk berbagai bahan kimia dan bahan berbasis minyak bumi
2. Fleksibilitas bahan baku pembuatan *levulinic acid* yang merupakan lignoselulosa dimana *levulinic acid* dapat diproduksi melalui berbagai macam jenis lignoselulosa material dan konversi produksi tinggi melalui proses *biofine technology*
3. Secara Analisa pasar, diprediksi kebutuhan *levulinic acid* secara global akan meningkat sehingga *levulinic acid* yang diproduksi memiliki jumlah market secara luas dalam jumlah besar.

I.4.Ketersediaan Bahan Baku dan Analisa Pasar

I.4.1.Ketersediaan Bahan Baku

Bahan baku lignoselulosa yang dipilih untuk memproduksi *levulinic acid* merupakan eceng gondok dimana eceng gondok merupakan material biomassa yang memiliki kandungan lignoselulosa yang tinggi (60% selulosa, 8% hemiselulosa, dan 15% lignin). Eceng gondok memiliki laju pertumbuhan yang tinggi dimana tingkat pertumbuhan eceng gondok tercapai 110-140 ton (%*dry weight*) per 1 ha dan berdasarkan hasil analisa eceng gondok dapat tumbuh sebanyak 125 ton (%*wet weight*) pada luas area 1 ha (Istirokhatun et al., 2015). Bahan baku yang digunakan untuk produksi *levulinic acid* merupakan eceng gondok kering dengan tujuan untuk meminimalisasi tahapan proses pengeringan (baik secara waktu dan proses) dan penggunaan lahan pabrik yang besar dikarenakan kandungan air dalam eceng gondok basah tinggi mencapai 91%-93%. Untuk menurunkan kadar air eceng gondok hingga mencapai kadar air 72% dilakukan pengeringan dengan menggunakan udara terbuka pada suhu 25°C dan *relative humidity* sebesar 68% dengan lama waktu pengeringan selama 15 hari (Akendo et al., 2008).

Lokasi pabrik *Levulinic Acid* dari eceng gondok didirikan di kawasan industri Batulicin, Kalimantan Selatan dengan kondisi lingkungan yang dijabarkan sebagai berikut.

Tabel I.7. Parameter Kondisi Lingkungan Kawasan Industri Batulicin

Parameter Kondisi Lingkungan	Nilai Parameter
Suhu	29°C
Kecepatan angin	16 km/jam
<i>Relative humidity</i>	69%

Eceng Gondok disuplai oleh CV. Panintisar yang terletak di Amuntai Tengah, Kalimantan Selatan dengan kemampuan suplai sebesar 8.200 ton/bulan dalam bentuk padatan kering, Melalui parameter kondisi lingkungan diatas diperkirakan jika disuplai selama 3 bulan sekali maka dapat diperkirakan bahwa kadar air dalam padatan kering yang diinginkan sebanyak 55% dengan rincian sebagai berikut. Apabila

efektifitas pengeringan dengan suhu 25°C selama 15 hari menyebabkan penurunan kadar air sebanyak 21% (72% kadar total) di dalam eceng gondok. Jika apabila waktu pengeringan efektif diasumsi sebanyak 30 hari efektif dari total 90 hari maka diperkirakan penurunan kadar air mencapai 42% hingga 51% dengan kemungkinan %ralat 10% (51-61%).

Jika ditinjau berdasarkan distribusi eceng gondok per daerah maka berikut ini data populasi eceng gondok di beberapa daerah di Indonesia.

Tabel I.8. Populasi Eceng Gondok di Indonesia

No.	Provinsi	Laju Pertumbuhan
1.	Sumatra Utara	180.000 ton/hari
2.	Kalimantan	300.000 ton/hari
3.	Jawa Tengah	330.000 ton/hari
4.	Sulawesi	693.000 ton/hari
Total		1.503.000 ton/hari

Tempat lokasi pabrik *levulinic acid* berada di Pulau Kalimantan dimana berdasarkan populasi distribusi diperkirakan sebanyak 300.000 ton/hari dalam berat basah jika diperkirakan kadar air dari eceng gondok 91% kemudian dilakukan pengeringan hingga kadar air 55% maka massa keseluruhan eceng gondok di pulau Kalimantan sebesar 60.000 ton/hari. Kebutuhan eceng gondok untuk produksi *levulinic acid* sebanyak 267,71 ton/hari (8.031,40 ton/bulan) untuk mencapai target produksi 10.000 ton *levulinic acid*/tahun. Hal ini menunjukkan bahwa pabrik *levulinic acid* yang didirikan di Kalimantan akan memiliki suplai kontinuitas eceng gondok setiap bulan terpenuhi oleh CV. Panitisar yang terletak di Amuntai, Kalimantan Selatan. dan sumber bahan baku eceng gondok di Pulau Kalimantan sangat tinggi sehingga kontinuitas produksi tiap bulan dapat berjalan.

I.4.2. Analisa Pasar

Dalam perancangan kapasitas produksi, analisa pasar sangat dibutuhkan untuk mengetahui jumlah *levulinic acid* yang dibutuhkan produksi (perancangan kapasitas produksi) yang berhubungan dengan ketersediaan bahan baku sehingga dapat memenuhi perancangan kapasitas produksi. Produk *levulinic acid* dapat digunakan sebagai *intermediate* untuk beragam sektor industri antara lain industri polimer, farmasi, biofuel, tekstil, dan lain-lain. Salah satu produk terbesar di Indonesia yang dihasilkan melalui penggunaan intermediet *levulinic acid* merupakan poli-uretan. Poli-uretan menggunakan turunan *levulinic acid gamma-valerolactone* sebagai precursor reaksi dimana *gamma-valerolactone* dihasilkan melalui reaksi dehidrogenasi *levulinic acid*. Berdasarkan hasil analisa data permintaan dan produksi poli-uretan dalam negeri, Kebutuhan poli-uretan dalam negeri belum dipenuhi karena jumlah produksi dan kebutuhan poli-uretan tidak seimbang sehingga untuk memenuhi kebutuhan poli-uretan maka dipelrukan impor poli-uretan setiap tahun dapat dilihat pada tabel I.9. data kebutuhan poli-uretan dalam negeri beserta produksi dan kebutuhan poli-uretan.

Tabel I.9. Data Kebutuhan Poli-Uretan dalam Negeri

Tahun	Ekspor (ton/tahun) ¹	Impor (ton/tahun) ¹	Kebutuhan rigid (ton/tahun)	Pertumbuhan kebutuhan tiap tahun
2010	1.177,587	29.004,393	27.826,806	11,11508
2011	1.559,38	32.479,159	30.919,779	3,817479
2012	768,098	32.868,233	32.100,135	-11,8643
2013	900,493	29.192,168	28.291,675	-18,3023
2014	1.221,275	24.334,935	23.113,66	-12,6802
2015	1.235,785	21.418,588	20.182,803	
Rata-rata pertumbuhan				-5,5828

(Sumber: Badan Pusat Statistik Indonesia (BPS), 2015)

Berdasarkan tabel I.9. menunjukkan bahwa data kebutuhan rigid poliuretan dalam negeri untuk kurun 6 tahun dari 2010-2015, dimana terlihat tren penurunan dengan rata-rata penurunan kebutuhan sebesar -5.5828%. Kemudian dilakukan

prediksi nilai kebutuhan polyurethane pada tahun 2020 dengan menggunakan metode discounted dengan penjabaran perhitungan sebagai berikut.

Persamaan *discounted*

$$F = P (1+i)^n$$

Keterangan = F: jumlah Kebutuhan *Rigid* pada tahun 2020

P: Jumlah Kebutuhan *Rigid* pada tahun pertama

I: pertumbuhan rata-rata Kebutuhan *Rigid*

n: selisih tahun yang diperhitungkan (2020-2015 = 5)

Proses perhitungan:

$$F = P (1+i)^n$$

$$F = 27.826,8060 (1-0.05828)^5 = 20.609,73 \text{ ton/tahun}$$

Dari perhitungan *discounted* didapatkan jumlah produk polyurethane yang dibutuhkan/kapasitas produksi yang dibutuhkan untuk polyurethane sebesar 20.609,73 ton. Untuk memenuhi besar nilai kebutuhan penggunaan poliuretan untuk produksi poli-uretan dalam negeri, produksi *levulinic acid* yang dapat digunakan sebagai *intermediate* untuk senyawa turunan *gamma-valerolactone* dimana *gamma valerolactone* dapat dikonversi menjadi poliuretan dapat memenuhi jumlah perkiraan poliuretan pada tahun 2020. *Gamma-valerolactone* dapat diperoleh dengan reaksi hidrogenasi dari *levulinic acid* dimana senyawa *levulinic acid* dapat diproduksi dari pabrik ini. Berdasarkan penelitian sebelumnya, *levulinic acid* dapat 100% (%berat) dikonversi menjadi *gamma-valerolactone* dengan bantuan katalis *noble metal* (Upare et al., 2011). Konversi senyawa tersebut menuju poliuretan menghasilkan *yield* 90%. Untuk dapat memenuhi kebutuhan dalam negeri tahun 2020 (20.609,73 ton/tahun), perlu disuplai *levulinic acid* sebesar 22.899,7015 ton/tahun

Selain digunakan sebagai senyawa *intermediate* *levulinic acid* untuk produksi *gamma valerolactone* dalam industri polimer. Senyawa turunan *levulinic acid* dapat digunakan sebagai campuran pengganti bioetanol dalam campuran bensin. Penggunaan *gamma-valerolactone* sebagai campuran bensin telah dianalisa menghasilkan kualitas yang sama dengan campuran etanol bensin. Selain itu, *gamma-valerolactone* juga tidak membentuk sebuah azeotrop dengan air, sehingga dalam pembuatannya membutuhkan energi yang lebih rendah dibanding etanol absolut. Oleh karena itu, turunan *levulinic acid* ini berpotensi untuk masuk ke pasar bioetanol yang

selama ini jumlah produksinya masih di bawah peraturan Kementerian Energi dan Mineral No. 32/2008. Berikut ini data impor, produksi dan konsumsi bahan bakar umum kendaraan berdasarkan kementerian ESDM sebagai berikut.

Tabel I.10. Analisa Pasar Bioetanol

Tahun	Impor Bahan Bakar Umum (kL/tahun)	Produksi Bahan Bakar (kL/tahun)	Konsumsi Bahan Bakar (kL/tahun)
2012	17.870.077	-	29.275.870
2013	18.668.474	-	30.510.895
2014	19.512.477	-	30.924.810
2015	18.225.900	12.884.425	31.524.695
2016	15.738.496	14.918.442	32.706.476
2017	-	14.795.464	-

(Sumber: Kementerian ESDM, 2017)

Keterangan: Bahan Bakar Umum Terdiri dari Bensin dengan nilai oktan 88, 90, 92, 95 dan 98.

Tabel I.11. Pertumbuhan Rata-Rata Variabel Tiap Tahun

Tahun	Pertumbuhan Rata-rata Impor (/tahun)	Pertumbuhan Rata-rata Konsumsi (/tahun)	Pertumbuhan Rata-rata Produksi(/tahun)
2012 - 2013	4,4678	4,2186	
2013 - 2014	4,5210	1,3566	
2014 - 2015	-6,5936	1,9398	
2015 - 2016	-13,6476	3,7487	15,78663
2016 - 2017	-	-	-0,82434
Rata-rata	-2,8131	2,8159	7,4811

(Sumber: Kementerian ESDM, 2017) (keterangan dalam %)

Berdasarkan data jumlah dan pertumbuhan produksi, konsumsi dan impor pada tahun 2012-2017 kemudian dilakukan prediksi jumlah produksi, konsumsi dan impor pada tahun 2020 dengan menggunakan metode discounted dengan penjabaran perhitungan sebagai berikut.

- Jumlah Impor Bahan Bakar Minyak Tahun 2020

Persamaan discounted

$$F = P (1+i)^n$$

Keterangan = F: jumlah Impor Bahan Bakar Minyak pada tahun 2020
P: Jumlah Impor Bahan Bakar Minyak pada tahun pertama
I: pertumbuhan rata-rata impor
n: selisih tahun yang diperhitungkan (2020-2016 = 4)

Proses perhitungan:

$$F = P (1+i)^n$$

$$F = 17.870.077 (1-0.028131)^4 = 15.942.533,6 \text{ kL/tahun}$$

- Jumlah Produksi Bahan Bakar Minyak Tahun 2020

Persamaan discounted

$$F = P (1+i)^n$$

Keterangan = F: jumlah Produksi Bahan Bakar Minyak pada tahun 2020
P: Jumlah Produksi Bahan Bakar Minyak pada tahun pertama
I: pertumbuhan rata-rata Produksi
n: selisih tahun yang diperhitungkan (2020-2017 = 3)

Proses perhitungan :

$$F = P (1+i)^n$$

$$F = 12.884.425 (1+0.07841)^3 = 16.159.084,8 \text{ kL/tahun}$$

- Jumlah Konsumsi Bahan Bakar Minyak Tahun 2020

Persamaan discounted

$$F = P (1+i)^n$$

Keterangan = F: jumlah Konsumsi Bahan Bakar Minyak pada tahun 2020
P: Jumlah Konsumsi Bahan Bakar Minyak pada tahun pertama
I: pertumbuhan rata-rata Konsumsi
n: selisih tahun yang diperhitungkan (2020-2017 = 3)

Proses perhitungan:

$$F = P (1+i)^n$$

$$F = 29.275.870 (1+0.028159)^4 = 32.715.302,2 \text{ kL/tahun}$$

Perhitungan Prediksi Kebutuhan Bahan Bakar Minyak Tahun 2020

Kebutuhan Bahan Bakar minyak = - (impor + produksi) + (Konsumsi + Ekspor)

Kebutuhan Bahan Bakar minyak = - (15.942.533,6 + 16.159.084,8) ton/tahun +
(32.715.302,2 + 0) kL/tahun

Kebutuhan Bahan Bakar minyak = 613.683,8 kL/tahun

Dari persamaan regresi tersebut, pasar kebutuhan bahan bakar mesin (BBM) yang dikonsumsi diprediksikan pada tahun 2020 adalah sebesar 613.683,8 kL/tahun. Berdasarkan data produksi, konsumsi dan impor BBM 2012-2016 membuktikan bahwa nilai konsumsi bahan bakar umum akan meningkat signifikan seiring dengan bertambahnya jumlah kendaraan berbahan bakar setiap tahunnya. Hal ini tidak diimbangi dengan jumlah produksi BBM tahun 2015-2017 yang mengalami penurunan pada tahun 2016-2017 yang pada awalnya mengalami kenaikan pada tahun 2015-2016 sedangkan jumlah impor Bahan Bakar Minyak mengalami peningkatan pada tahun 2012-2014 akan tetapi mengalami penurunan 2015-2016 sehingga menyebabkan terdapat kebutuhan bahan bakar minyak yang belum terpenuhi oleh pasar sebesar 613683.8 kL/tahun diperkirakan pada tahun 2020. Dimana dari keseluruhan kebutuhan bioethanol, akan dilakukan proses blending/percampuran bahan bakar umum dengan bioethanol dengan komposisi 10% bioetanaol dan 90% bahan bakar umum biasa disebut dengan gasohol. Maka kebutuhan bioethanol yang diperlukan pada tahun 2020 sebesar 10% x 613.683,8 kilo liter = 61.368,38 kL/tahun dan dapat meningkat setiap tahunnya. Dari Perry 8th edition, didapatkan densitas etanol sebesar 0,789 kg/L dan konversi dari *levulinic acid* menjadi *gamma-valerolactone* sebesar 100% (Upare et al., 2011) sehingga *levulinic acid* yang perlu disuplai pada tahun 2020 sebesar 48.419,9832 ton/tahun.

Selain *gamma-valerolactone*, salah satu senyawa derivative dari *levulinic acide* yang berfungsi untuk pembentukan campuran biofuel merupakan etil levulinat sektor. Berbeda dari *gamma-valerolactone*, etil levulinat berperan sebagai campuran bahan

bakar diesel. Selama ini, pemanfaatan biodiesel/ metil ester terhambat oleh masalah *filter clogging* yang merupakan masalah kerusakan mesin akibat adanya gum (phospatide) atau sterol glukosida serta bakteri yang menyebabkan *filter blockage* (tersumbat). Untuk mengatasi masalah tersebut maka etil levulinat dapat berperan untuk menggantikan biodiesel sebagai campuran bahan bakar diesel. Berdasarkan *Indonesian Palm oil Association*, menyatakan bahwa kebutuhan solar akan meningkat rata-rata 8% per tahun dengan kebijakan mandatori pemerintah melalui peraturan Menteri ESDM no.32 menyatakan bahwa target pemerintah tahun 2025 akan membentuk campuran diesel-biodiesel B-30 (30% biodiesel – 70% diesel) berdasarkan hal tersebut, maka kebutuhan biodiesel diprediksi tumbuh 14% per tahun sesuai dengan target pemerintah. Hal ini ditunjukkan melalui table I.3. Proyeksi kebutuhan Biodiesel dan Solar Tahun 2019-2025.

Tabel I.12. Proyeksi Kebutuhan Biodiesel – Solar Tahun 2016-2025

Tahun	Kebutuhan diesel (Solar) (juta kilo liter/tahun)	Kebijakan Mandatori (Peraturan Menteri ESDM no.12/2015)	Rasio campuran	Kebutuhan biodiesel (juta liter/tahun)
2016	39.66	B-20	20%	7.93
2017	42.83	B-20	20%	8.57
2018	46.26	B-20	20%	9.25
2019	49.96	B-20	20%	9.99
2020	53.95	B-30	30%	16.19
2021	58.27	B-30	30%	17.48
2022	62.93	B-30	30%	18.88
2023	67.97	B-30	30%	20.39
2024	73.40	B-30	30%	22.02
2025	79.28	B-30	30%	23.78

(Sumber: *Indonesian Palm oil Association*)

Berdasarkan proyeksi kebutuhan biodiesel dan solar per tahun untuk percampuran B-30 maka pada tahun 2020 kebutuhan biodiesel sebesar 16.19 juta kilo

liter/tahun. Oleh karena itu pasar yang tersedia untuk etil levulinat sebagai pengganti biodiesel sebesar 16.19 juta kilo liter pada tahun 2020 dan kebutuhan *levulinic acid* dapat dikalkulasikan sebagai berikut.

Berdasarkan perry 8th edition densitas untuk *ethyl levulinate* sebesar 1,016 kg/L maka kebutuhan *ethyl levulinate* (dalam massa) untuk pengganti biodiesel sebesar 1,016 kg/L x 16,19 x 10⁶ liter/tahun = 16.449.040 kg/tahun = 16.449,04 ton/tahun.

Konversi *levulinic acid* membentuk etil levulinate sebesar 95% maka kebutuhan *levulinic acid* per tahun = (16.449,04/0,95) = 17.314,7790 ton/tahun

Analisa pasar *levulinic acid* didasarkan pada aplikasi senyawa turunannya karena *levulinic acid* merupakan *multi-platform intermediate chemical* untuk sebagai intermediate untuk berbagai senyawa oleochemical dan senyawa kimia lainnya. Beberapa aplikasi dari senyawa turunan *levulinic acid* (*gamma-valerolactone* dan etil levulinat) antara lain didasarkan pada pasar *levulinic acid* terbesar antara lain poliuretan, bioetanol, dan biodiesel. Rincian mengenai pasar produk *levulinic acid* tertera pada tabel I.13. dimana dibutuhkan produk *levulinic acid* sebanyak 28.174,9478 ton.

Tabel I.13. Rincian Beberapa Pasar untuk Produk *Levulinic Acid*

Pasar	Jumlah (ton)
Poliuretan	22.899,7015
Bioetanol	48.419,9832
Biodiesel	17.314,7790
Total	88.634,4637

I.4.3. Penentuan Kapasitas Produksi Pabrik *Levulinic acid*

Berdasarkan hasil Analisa pasar, Indonesia tidak memiliki pabrik *levulinic acid* sehingga Analisa produksi *levulinic acid* untuk industri dianalisa melalui pabrik internasional yang telah memproduksi *levulinic acid* dapat dilihat pada tabel I.14.

Tabel I.14. Kapasitas Produksi *Levulinic Acid* Pabrik Internasional

No.	Perusahaan Internasional	Kapasitas Produksi
1.	GFBiochemicals	10,000 MT/tahun
2.	Segetis Inc.	250,000 lbm/tahun
3.	E. I. DuPont de Nemours and Company	10,000 MT/tahun
5.	Hefei TNJ Chemical Industry Co., Ltd.	600 ton/tahun

Oleh karena itu berdasarkan hasil Analisa kapasitas produksi *levulinic acid* pabrik global ditentukan kapasitas produksi *levulinic acid* dari eceng gondok diambil kapasitas produksi tertinggi untuk global industri sebesar 10.000 ton/tahun. Jika ditinjau dari kapasitas produksi, berdasarkan ketersediaan bahan baku maka jumlah bahan baku yang dibutuhkan untuk pemenuhan kapasitas produksi 10.000 MT telah terpenuhi. Dari sisi analisa pasar, penentuan kapasitas produksi berdasarkan *raw material oriented* adalah tepat karena produk yang dihasilkan dapat diserap oleh pasar (11,3% pasar turunan *levulinic acide* terbesar). Oleh karena itu, ditetapkan bahwa prarencana pabrik *levulinic acid* dari eceng gondok ditetapkan sebesar 10.000 MT.