

Pengaruh NaOH, Lignin dan Furfural terhadap Kesetimbangan Uap-Cair Etanol-Air Hidrolisat *Ethanosolv-pulping* Tandan Kosong Sawit pada Kondisi Isobarik

Lienda Aliwarga Handoyo^{a,*}, Herri Susanto^a, Reynard^a, Dewi Agustina Iryani^b

^a Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung, Bandung 40132, Indonesia

^b Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Lampung, Bandar Lampung, Indonesia

* Corresponding author: lienda@che.itb.ac.id

<https://doi.org/10.14710/jksa.22.2.38-46>

Article Info

Article history:

Received: 24 November 2018

Revised: 29 January 2019

Accepted: 4 March 2019

Online: 31 March 2019

Keywords:

vapour-liquid equilibrium; UNIFAC; furfural; lignin; NaOH; water-ethanol system

Abstract

Title: Influence of NaOH, Lignin, and Furfural on Vapour-Liquid Equilibrium of Ethanol-Water from Empty Fruit Bunch Palm Oil Ethanosolv-pulping Hydrolysate

Empty fruit bunch contains lignocellulose which is a prominent raw material of pulp. One of the pulping methods uses ethanol solvent is called ALCELL (Alcohol Cellulose). This process produces black liquor, and hence to enhance its sustainability and efficiency, ethanol regeneration is compulsory. The existence of NaOH, lignin, and furfural, however, decreases ethanol's relative volatility and complicates ethanol regeneration. We aimed to search the optimum condition for ethanol regeneration by analysing lignin solubility and vapour-liquid equilibrium. Lignin solubility analysis was conducted by pouring lignin into 180 mL ethanol-water. Phase equilibrium was determined by modified Fowler-Norris ebulliometer, and subsequent simulation was developed using UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients). There were five model solutions, namely solution A (ethanol-water-0.315% NaOH), B (ethanol-water-1.26% lignin), C (ethanol-water-1% furfural), D (ethanol-water-0.5%furfural), and E (ethanol-water-1%furfural). Operation was isobaric and conducted (690 mmHg) at room temperature ($\pm 25^\circ\text{C}$). The results suggested that the increase of lignin solubility was slightly influenced by higher ethanol concentration if it was below 40%. But, solubility rose significantly and reached maximum while ethanol concentration was around 70%. Interestingly, this concentration is the same as real ALCELL process. Within ethanol concentration of 60-70%, new azeotrope point was nearly formed due to maximum lignin solubility factor (65.7%). Therefore, lignin should be precipitated prior to ethanol regeneration in line with reducing added water ratio. Furfural also moved the azeotrope from 89% to 72% and 70%-mol for respectively furfural increase 0.26% and 0.5%-mass. Additionally, UNIFAC was recommended for predicting vapour-liquid equilibrium of ethanol-water-furfural within ethanol concentration below 80%-mass.

Abstrak

Kata Kunci:

kesetimbangan uap-cair; UNIFAC; furfural; lignin; NaOH; sistem etanol-air

Tandan kosong sawit mengandung lignoselulosa yang bermanfaat sebagai bahan baku *pulp*. Salah satu metode *pulping* adalah dengan menggunakan etanol, yang disebut sebagai proses ALCELL (*Alcohol Cellulose*). Proses ini menghasilkan lindi hitam, dan untuk meningkatkan keramahlingkungan dan efisiensinya, etanol perlu diregenerasi. Adanya lignin, furfural, dan NaOH dalam lindi hitam menurunkan volatilitas relatif etanol sehingga menyulitkan tahapan regenerasinya. Penelitian ini bertujuan untuk mendapatkan kondisi optimum regenerasi etanol melalui analisis kelarutan lignin dan

kesetimbangan fasa uap-cair. Pengujian kelarutan lignin dilakukan dengan menjemputkan sejumlah lignin ke dalam 180 mL etanol-air. Percobaan kesetimbangan fasa menggunakan ebuliometer Fowler-Norris termodifikasi, dan simulasi selanjutnya memanfaatkan model UNIFAC (UNIQUAC *Functional-group Activity Coefficients*). Terdapat lima larutan model sebagai variasi, yaitu larutan A (etanol-air-0,315% NaOH), B (etanol-air-1,26% lignin), C (etanol-air-0,26% furfural), D (etanol-air-0,5% furfural), dan E (etanol-air-1% furfural). Operasi bersifat isobarik pada tekanan 690 mmHg dan temperatur ruang ($\pm 25^{\circ}\text{C}$). Hasil penelitian menunjukkan kenaikan kelarutan lignin hanya sedikit dipengaruhi oleh penambahan konsentrasi etanol jika konsentrasinya kurang dari 40%, namun meningkat secara signifikan dan mencapai maksimumnya pada konsentrasi etanol sekitar 70%. Menariknya, konsentrasi ini merupakan kondisi nyata proses ALCELL. Di lain pihak, pada konsentrasi etanol 60-70%, hampir terbentuk azeotrop baru karena faktor kelarutan lignin mencapai maksimumnya (65,7%). Oleh karena itu, lignin perlu diendapkan sebelum regenerasi etanol dengan mengurangi rasio penambahan air. Kehadiran furfural menggeser titik azeotrop yang semula 89%-mol menjadi 72%-mol untuk penambahan 0,26%-massa furfural dan dari 70%-mol untuk penambahan 0,5%-massa furfural. Sebagai tambahan, pemodelan UNIFAC dapat direkomendasikan untuk memprediksi data kesetimbangan fasa uap-cair etanol-air-furfural dengan komposisi etanol di bawah 80%-massa.

1. Pendahuluan

Kelapa sawit merupakan komoditas perkebunan terbesar di Indonesia, dengan total lahan penanaman sebesar 11,3 juta hektar, total produksi *crude palm oil* (CPO) sebesar 31,3 juta ton/tahun dan *palm kernel oil* (PKO) sebesar 6,2 juta ton/tahun [1, 2]. Produksi tersebut diestimasikan akan meningkat hingga satu dekade mendatang, dengan laju pertumbuhan rata-rata 8% per tahun. Meskipun demikian, limbah yang dihasilkan melalui industri kelapa sawit di Indonesia tidak kalah melimpah dan menjadi salah satu penyebab industri sawit di Indonesia dianggap tidak ramah lingkungan. Dari beberapa jenis limbah sawit, limbah tandan kosong sawit mencapai kisaran 31 juta ton pada tahun 2015, dan diprediksi meningkat hingga 54 juta ton pada tahun 2030 [2].

Pemanfaatan limbah sawit yang telah diusahakan pada tahap komersial di antaranya adalah *palm kernel cake* (PKC), dengan jumlah mencapai 8,34 juta ton pada tahun 2014, sebagai pakan ternak [3]. Potensi biomassa lain dari kelapa sawit adalah kandungan lignoselulosa pada tandan kosong sawit, dapat digunakan sebagai material mentah untuk produksi energi serta bahan kimia dasar. Salah satu bahan kimia dasar yang diperlukan adalah serat selulosa untuk kebutuhan industri pulp dan kertas. Serat tersebut dapat dihasilkan menggunakan proses Kraft yang berbasis alkali seperti, proses Sulfit yang berbasis asam, dan proses yang melibatkan pelarut organik, seperti ALCELL (*Alcohol Cellulose*). Proses dengan pelarut organik (*organosolv*) dilaksanakan pada temperatur tinggi ($185\text{--}210^{\circ}\text{C}$) sehingga akan membebaskan asam organik dari biomassa. Asam organik akan mengkatalisis pemutusan ikatan lignin sehingga menghilangkan penggunaan katalis asam [4, 5]. Proses *organosolv* lebih ramah lingkungan karena tidak menimbulkan polusi sulfur seperti pada proses konvensional, penggunaan kembali reagen inorganik, dan dapat dilakukan untuk skala industri kecil [5, 6, 7, 8].

Proses pembuatan *pulp* berbasis ALCELL yang dikembangkan oleh *REPAP Technologies Inc.* pada tahun 1978 menggunakan campuran air dan etanol sebagai medium pemasak, sehingga berdasarkan jenis pelarutnya

dapat disebut sebagai *ethanosolv pulping* [6]. Proses ini telah berhasil digunakan untuk pengolahan biomassa berupa limbah bagas tebu. Temperatur operasi yang digunakan adalah 185°C , dengan waktu pemasakan selama tiga jam dan rasio etanol terhadap air adalah 1:1 [5, 9, 10]. Proses ini pun telah diuji untuk tandan kosong sawit dan menghasilkan pulp dengan *yield* yang tinggi, kandungan lignin yang rendah, dan kekuatan mekanik yang baik [11, 12, 13]. Meskipun memiliki manfaat yang signifikan terhadap lingkungan, pengembangan proses ALCELL masih berada dalam tahap pilot karena tingginya biaya operasional keseluruhan proses. Agar proses ini dapat berhasil dikomersialkan, perlu dilakukan optimasi pengambilan kembali etanol yang merupakan kunci keekonomian proses [11] dan industri turunan yang dapat menghasilkan bahan lain dalam satu kesatuan [14]. Lignin yang dihasilkan misalnya dapat diaplikasikan sebagai aditif semen, polimer pewarna, adesif pengganti resin fenolik, dan dispersan pestisida. Pada umumnya, bahan-bahan ini diperoleh pada tahapan distilasi proses ALCELL [5, 10, 15].

Dari penelitian yang telah dilakukan dengan menggunakan biomassa tandan kosong sawit, terdapat kendala proses distilasi karena pelarut bekas pemasakan akan mengandung lignin terlarut dan senyawa-senyawa lain yang kemungkinan besar akan mempengaruhi kesetimbangan fasa uap-cair. Dari penelitian sebelumnya oleh penulis, lignin terendapkan pada peralatan seiring penurunan konsentrasi etanol di reboiler. Hal tersebut mengurangi efisiensi pemulihan pelarut sehingga etanol yang diperoleh kembali hanya mencapai 75% [11]. Usaha yang telah dilakukan, misalnya dengan mengendapkan lignin dengan asam dan air tidak memberikan pengaruh signifikan. Bahkan, penambahan air pada lindi hitam menambah beban energi proses distilasi [13].

Dalam kajian ini, untuk mencapai kondisi optimum pemulihan etanol pada proses ALCELL dengan basis biomassa tandan kosong sawit, maka perlu diteliti sifat kelarutan lignin dalam sistem etanol-air dan kesetimbangan fasa uap-cair sistem etanol-air-NaOH-lignin. Sebagai tambahan, meskipun pendekatan data-data kesetimbangan sistem etanol-air-furfural telah tersedia sebelumnya [16], simulasi menggunakan

persamaan UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients) akan dicoba dilakukan untuk menentukan kesesuaiannya dengan profil kesetimbangan uap-cair yang lebih akurat. Pendekatan dengan parameter UNIFAC dipilih karena koefisien aktivitas campuran yang dicari bersifat non-elektrolit pada temperatur menengah 300–425 K, dan sesuai untuk sistem dengan sedikit data eksperimen [17]. Kedua tujuan utama penelitian ini belum pernah dirilis sebelumnya sehingga kami berharap agar publikasi ini akan memberikan pemahaman lebih mendalam tentang pengaruh lignin dan furfural terhadap sistem etanol-air proses *ethanosolv-pulping* tandan kosong sawit.

2. Metode Penelitian

2.1. Material

Tandan kosong sawit diperoleh dari Pabrik Pengolahan Kelapa Sawit II PTPN 8. Pelet NaOH dengan kemurnian $\geq 97,0\%$ (795429), larutan etanol 99,8% (51976), dan furfural 99% (185914) diperoleh dari Sigma Chemical & Co. Air terdistilasi digunakan secara menyeluruh untuk eksperimen ini.

2.2. Persiapan Bahan Baku Penelitian

Lignin diperoleh dari pengendapan lignin yang terlarut dalam lindi hitam. Lindi hitam dihasilkan melalui pemasakan tandan kosong sawit dengan campuran 1:1 etanol-air. Pengendapan dilakukan dengan penambahan asam pada lindi hitam hingga pH menjadi 2,0. Lignin kemudian dikeringkan dalam oven 100°C.

2.3. Larutan model

Terdapat lima variasi larutan model pada percobaan ini, yaitu larutan A (etanol-air- 0,315% NaOH), larutan B (etanol-air- 1,26% lignin), larutan C (etanol-air-0,26% furfural), larutan D (etanol-air-0,5% furfural), dan larutan E (etanol-air-1% furfural). Persentase tersebut dipilih berdasarkan analisis data konsentrasi komponen-komponen dalam lindi hitam pemasakan tandan kosong sawit oleh Susanto [11]. Operasi dilakukan secara isobarik pada tekanan 690 mmHg dan temperatur ruang ($\pm 25^\circ\text{C}$).

2.4. Kesetimbangan Uap-Cair

Percobaan kesetimbangan fasa dilakukan pada ebulliometer Fowler-Norris termodifikasi mengikuti metode yang telah dijelaskan oleh Gillespie [18]. Rangkaian alat ini ditunjukkan pada Gambar 1, dan alur percobaan pada Gambar 2a. Pengukuran menggunakan ebulliometer dilakukan pada kondisi isobarik dan tekanan atmosferik. Larutan model dimasukkan ke dalam alat pemanasan umpan (B) kemudian dipanaskan sampai campuran uap-cair naik melalui pompa Kottrel (P) menuju ruang kesetimbangan (E). Fasa uap menuju kondenser (C) dan uap yang terkondensasi ditampung dalam penampung sampel fasa uap (V). Cairan yang tidak menguap jatuh ketempat penampung fasa cair (L). Setelah kesetimbangan tunak tercapai, sampel fasa uap dan fasa cair diambil untuk dianalisis komposisinya dengan kromatografi gas-cair Shimidzu FID GC-8A dengan kolom *carbopack*. Uji konsistensi termodinamika didekati berdasarkan metode luas area oleh Wisniak [19].

2.5. Penentuan kesetimbangan uap-cair dengan metode UNIFAC

Simulasi kesetimbangan uap-cair dilakukan untuk sistem etanol-air-furfural dengan algoritma simulasi ditunjukkan pada Gambar 2b. Metode UNIFAC disusun dari persamaan UNIQUAC yang pada hakikatnya terdiri dari *combinatorial part* (g^C); berhubungan dengan ukuran molekular dan perbedaan bentuk dalam campuran, dan *residual part* (g^R) yang merepresentasikan interaksi molekular. Dalam campuran multikomponen persamaan UNIQUAC, energi bebas Gibbs nya adalah:

$$g = g^C + g^R \quad (1)$$

Sehingga,

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (2)$$

Beberapa peneliti mealporkan bahwa penggunaan parameter UNIFAC sebagai alat prediksi kesetimbangan fasa telah memberikan hasil yang baik yang menyimulasikan parameter ini untuk pelarut hidroformilase tiga dasa gas-cair-cair.

Estimasi parameter UNIFAC dilakukan berdasarkan prosedur yang dijelaskan oleh Smith *dkk.* [20]. Hal ini perlu dilakukan untuk menghitung koefisien aktifitas *combinatorial* dan *residual*. Parameter yang dibutuhkan di antaranya: parameter volume (R_k), parameter luas permukaan (Q_k) telah dipublikasikan dalam Fredenslund [21], dan parameter interaksi antar grup (α_{mk} dan α_{mn}) dalam Walas [22]. Simbol k, m, dan n dalam hal ini menjelaskan jenis gugus yang berbeda. Agar penelitian ini dapat memperoleh data parameter interaksi antar grup yang dapat diandalkan, maka perhitungan selanjutnya adalah untuk memperoleh suatu parameter sistem biner dengan meminimalkan fungsi objektif menggunakan *searching method* Nelder-Mead [17, 23]. Fungsi objektif yang dimaksud adalah:

$$F_{min} = \sum \sum (\ln \gamma_i (calc) - \ln \gamma_i (exp))^2 \quad (3)$$

Di mana dalam percobaan ini diketahui bahwa nilai paling optimum adalah:

$$\alpha_{7,30} = 1,2 \text{ dan } \alpha_{30,17} = 1,1$$

Selanjutnya, dihitung pula koefisien fugasitas dengan persamaan virial yang telah dirincikan dalam Smith *dkk.* [20]. Nilai R_k , Q_k , α_{mk} dan α_{mn} kemudian disubstitusikan ke dalam persamaan $\ln \gamma_i^C$ dan $\ln \gamma_i^R$ yang telah dimodifikasi untuk metode UNIFAC sehingga titik embun dan titik gelembung sistem dapat dihitung [20].

Untuk prediksi data kesetimbangan fasa, *flash calculation* dilakukan berdasarkan Walas [22]. Dalam perhitungan ini, maka dapat diperoleh nilai volatilitas relatif dari perbandingan fraksi mol di fasa uap (γ_i) dengan fraksi mol di fasa cair (x_i) untuk setiap spesies i yang dinyatakan sebagai:

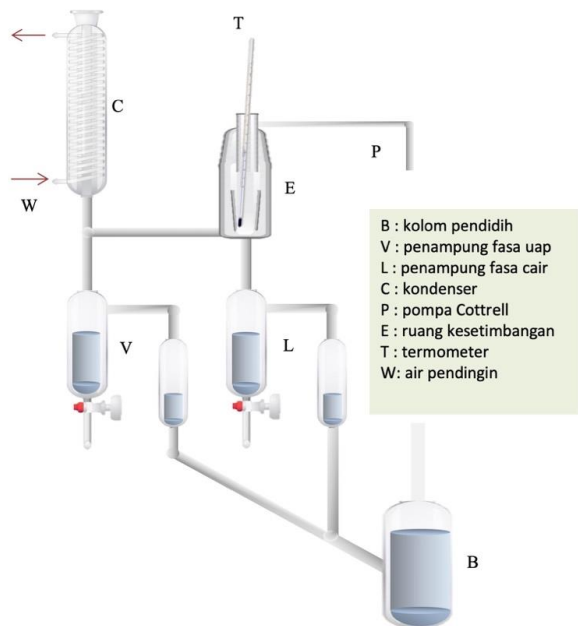
$$K_i = \frac{\gamma_i}{x_i} \quad (4)$$

Lebih lanjut, pada setiap fasa cair yang setimbang dengan fasa uap, mka dapat diperoleh indeks pemisahan relatif komponen i dan j (α_{ij}) yang merupakan perbandingan K_i dengan K_j . Nilai ini sangat penting untuk menentukan jumlah stage pemisahan kedua komponen pada proses distilasi. Terakhir, kesesuaian model UNIFAC

dalam percobaan ini diketahui dari persen deviasi data percobaan dengan data hasil perhitungan.

2.6. Uji kelarutan lignin

Kelarutan lignin dilakukan untuk mengetahui penyebab pengendapan lignin pada peralatan proses. Pengujian dilakukan dengan melarutkan 2,628 gram lignin ke dalam 180 mL etanol-air. Uji kelarutan dilaksanakan dengan melarutkan lignin dalam etanol sesuai konsentrasi yang akan diuji. Konsentrasi lignin terlarut diuji dengan spektrofotometer UV Shimadzu UV-Vis 120-02 dengan berkas sinar rangkap pada panjang gelombang 250 nm, sedangkan sisa yang tidak terlarut secara gravimetri [6].



Gambar 1. Ebulliometer Fowler-Norris Termodifikasi

2.7. Tes konsistensi termodinamika

Salah satu uji keabsahan alat pengukur kesetimbangan fasa uap-cair adalah tes konsistensi termodinamika berdasarkan metode luas area. Pada prinsipnya, uji konsistensi data biner ini didasarkan atas perhitungan luas bidang hasil pengaluran $[\log \alpha_{1,2} - \log (P_1/P_2)]$ terhadap x_1 . Perhitungan selanjutnya adalah sebagai berikut:

$$\text{luas bidang} = \int [\log \alpha_{1,2} - \log (P_1/P_2)] dx_1 \quad (5)$$

Keterangan:

$\alpha_{1,2}$ adalah volatilitas relatif komponen-1 (ringan) terhadap komponen-2 (berat); Nilai volatilitas relatif ini dihitung dari data percobaan pada alat yang bersangkutan

P_1 dan P_2 adalah tekanan uap jenuh komponen-1 dan komponen-2

x_1 adalah konsentrasi komponen-1 (ringan); dengan batas integrasi adalah nilai x_1 terendah dan tertinggi dalam percobaan

Kurva $[\log \alpha_{1,2} - \log (P_1/P_2)]$ terhadap x_1 terdiri dari dua bagian, yaitu di bagian atas dan bawah absis (sumbu x_1). Jika luas bidang yang di atas absis adalah A dan luas bidang di bawah absis adalah B, maka:

$$D = \frac{100 |A-B|}{A+B} \quad (6)$$

dan

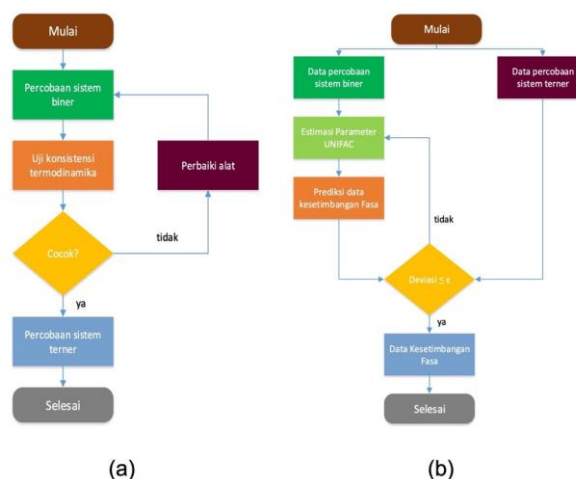
$$J = \frac{150(T_2 - T_1)}{T_1} \quad (7)$$

Keterangan:

D dan J adalah konstanta

T_1 dan T_2 adalah titik didih masing-masing komponen

Akhirnya, jika $D < J$, maka data kesetimbangan fasa memenuhi tes konsistensi termodinamika



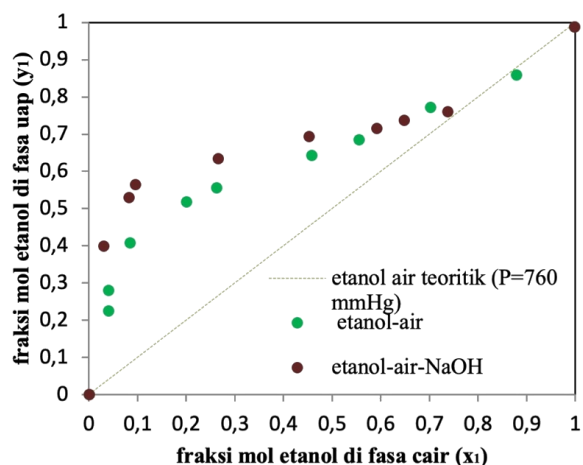
Gambar 2. Diagram alir (a) percobaan kesetimbangan fasa dengan menggunakan ebulliometer (b) prediksi kesetimbangan uap-cair etanol-air-furfural dengan metode UNIFAC

3. Hasil dan Pembahasan

Uji konsistensi termodinamika diperoleh dari penggaluran data $[\ln \gamma_1/\gamma_2]$ terhadap x_1 yang merupakan data percobaan sistem biner etanol-air pada tekanan 690 mmHg. Hasil perhitungan parameter D (bernilai 1,2) yang lebih rendah dari $J=3,6$ menunjukkan bahwa ebulliometer Fowler-Norris termodifikasi konsisten untuk digunakan dalam pengukuran selanjutnya.

3.1. Sistem etanol-air-NaOH dan etanol-air-lignin

Kesetimbangan uap cair yang berubah seperti ditunjukkan pada Gambar 3 dan Gambar 4 disebabkan oleh kehadiran NaOH dan lignin pada sistem biner etanol-air. Hal ini menurunkan volatilitas relatif komponen etanol pada rentang 6,8–44,2% untuk NaOH dan 12,6–53,5% untuk lignin (Tabel 1). Tentunya, pola tersebut berbeda dengan penambahan garam-garam organik dalam sistem etanol-air yang justru meningkatkan volatilitas relatif etanol [24]. Selain itu, seiring dengan kenaikan konsentrasi etanol, makin banyak NaOH dan lignin yang terlarut sehingga terjadi penurunan tekanan uap dan titik didih campuran meningkat. Semakin besar konsentrasi pada zat padat terlarut, penurunan tekanan uap dan kenaikan titik didih akan meningkat [25].



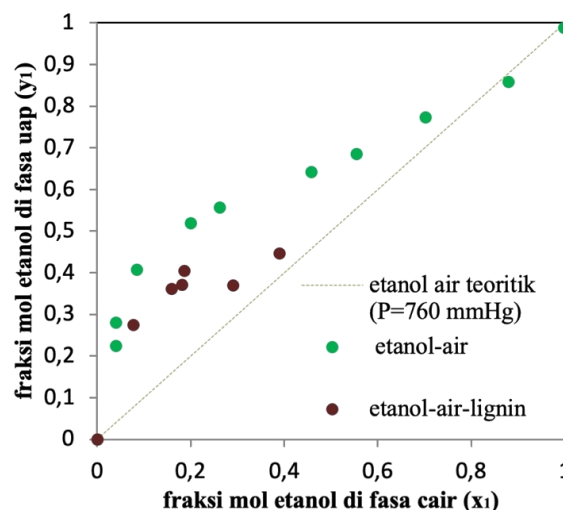
Gambar 3. Pengaruh NaOH terhadap kesetimbangan fasa uap-cair sistem etanol-air pada tekanan 690 mmHg

Pada larutan biner yang kaya air, kehadiran NaOH meningkatkan konsentrasi etanol di fasa uap, namun seiring berkurangnya komponen air, volatilitas relatif etanol cenderung lebih rendah dari pengaruh lignin sehingga konsentrasi etanol di fasa uapnya tidak terlalu terpengaruh. Sebagai contoh, pada konsentrasi etanol 30%-massa, $\alpha_{1,2}$ bernilai 4,68 (tanpa lignin dan NaOH), 4,09 (dengan lignin) dan 4,36 (dengan NaOH) sehingga penurunan $\alpha_{1,2}$ -nya adalah 12,6% (dengan lignin) dan hanya 6,8% (dengan NaOH). Pada konsentrasi etanol 50%-massa, $\alpha_{1,2}$ bernilai 3,85 (tanpa lignin dan NaOH), 1,79 (dengan lignin) dan 2,15 (dengan NaOH) sehingga penurunan $\alpha_{1,2}$ -nya adalah 53,5% (dengan lignin) dan hanya 44,2% (dengan NaOH). Dengan kata lain, pengaruh kelarutan lignin terhadap volatilitas relatif etanol lebih kuat dari NaOH, dan pemulihan etanol dari *black liquor* lebih sulit dari pemurnian etanol dalam distilat. Penyebab yang mungkin dapat dijelaskan pertama-tama oleh konsentrasi NaOH yang lebih rendah (3,15 g/L) dibandingkan lignin (14,6 g/L) di dalam *black liquor*. Kedua, sifat NaOH sangat larut di dalam air, namun hanya larut sebagian dalam etanol [20]. Penjelasan lain untuk fenomena ini adalah bahwa molekul yang lebih polar seperti air akan membentuk ikatan dengan medan elektrostatis ion-ion NaOH yang merupakan senyawa bersifat elektrolit. Hal tersebut mendorong terputusnya ikatan antar molekul etanol sehingga konsentrasinya di fasa uap meningkat dan komposisi uap bebas dari komponen NaOH [26].

Dalam percobaan pemulihan etanol dari *black liquor* (dilakukan dalam penelitian lain oleh penulis) terlihat bahwa konsentrasi etanol akumulatif dalam distilat sangat dipengaruhi kehadiran lignin pada sistem etanol-air [11]. Jika konsentrasi etanol dalam distilat tidak kurang dari 70% (konsentrasi cairan pemasak dalam proses *ethanosolv-pulping*), maka perolehan etanol hanya 70%. Artinya, sebanyak 70% etanol dalam umpan dapat diambil dari distilat. Sementara itu, dalam sistem etanol-air-NaOH 3%, perolehan etanol dalam distilat hanya dapat mencapai 90%.

Tabel 1. Pengaruh lignin terhadap volatilitas relatif etanol dalam sistem etanol-air

[etanol] umpan (%- massa)	$\alpha_{1,2}$ etanol tanpa lignin dan NaOH	$\alpha_{1,2}$ etanol dengan lignin	$\alpha_{1,2}$ etanol dengan NaOH	Penurunan $\alpha_{1,2}$ dengan lignin (%)	Penurunan $\alpha_{1,2}$ dengan NaOH (%)
30	4,68	4,09	4,36	12,6	6,8
40	3,27	2,81	3,03	14,1	7,3
50	3,85	1,79	2,15	53,5	44,2



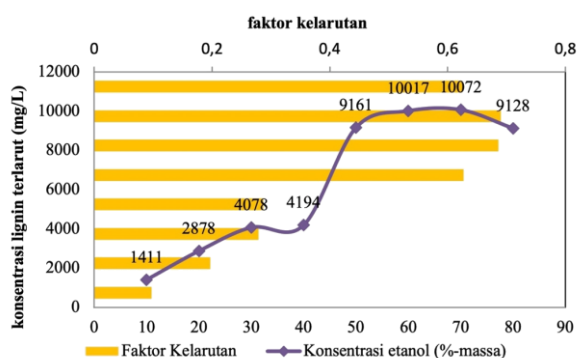
Gambar 4. Pengaruh lignin terhadap kesetimbangan fasa uap-cair sistem etanol-air pada tekanan 690 mmHg

Kemampuan pelarut untuk melarutkan lignin dapat dinyatakan dengan nilai δ dan kapasitas ikatan hidrogen. Lignin, sebagaimana umumnya polimer, menunjukkan kelarutan maksimum jika nilai δ -nya sama atau mendekati nilai δ pelarut. Kapasitas ikatan hidrogen lignin, di sisi lain, meningkat pada saat nilai δ mencapai optimum.

Nilai δ didefinisikan pertama kali oleh Hildebrand dan Scott, dan dirumuskan dalam persamaan [6]:

$$\delta = \sqrt{E/V} \tag{8}$$

Dengan E adalah energi penguapan pada saat tekanan sama dengan nol, dan V adalah volume molar. Nilai δ dari suatu polimer dapat dihitung dari rumus bangun dan hubungan antar grup jika struktur unit yang berulang dari suatu polimer diketahui. Data pendukung untuk nilai E dan V ini didekati dengan asumsi bahwa rumus molekul lignin adalah $C_9H_{7,6}O_{2,17}(OCH_3)_{1,15}$ dan tersusun dari tiga jenis monomer. Nilai δ dari lignin hasil proses ALCELL adalah 13,95 cal/cm³, sedangkan nilai δ pelarut etanol-air adalah 14,04 cal/cm³ pada konsentrasi sekitar 70%-massa [6]. Maka dari itu, pada proses *ethanosolv-pulping* ini, konsentrasi terbaik etanol-air yang dipilih adalah sekitar 70%-massa.



Gambar 5. Pengaruh konsentrasi etanol terhadap kelarutan lignin (jumlah pelarut= 180 mL, dan lignin awal= 2,628 gram)

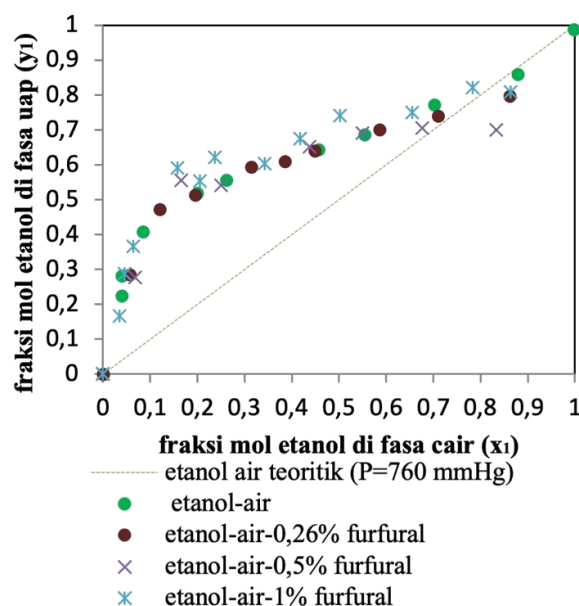
Hasil percobaan kelarutan lignin dalam etanol-air dengan berbagai komposisi etanol dan pada temperatur ruang ($\pm 25^\circ\text{C}$) disajikan pada Gambar 5. Faktor kelarutan dalam hal ini didefinisikan sebagai perbandingan jumlah lignin yang terlarut terhadap konsentrasi lignin awal. Berdasarkan data tersebut, diketahui bahwa kenaikan kelarutan lignin hanya sedikit dipengaruhi oleh kenaikan konsentrasi etanol jika konsentrasinya kurang dari 40%. Kelarutan lignin meningkat tajam pada konsentrasi etanol 50%, dan mencapai maksimum pada konsentrasi etanol sekitar 70%. Hal ini sesuai dengan pengamatan Ni dan Hu [6]. sehingga dapat disimpulkan bahwa sifat kelarutan lignin hasil pemasakan tandan kosong sawit tidak jauh berbeda dengan proses ALCELL.

Berdasarkan data pada Gambar 5, pola kelarutan lignin sangat mempengaruhi campuran etanol-air, di mana pada konsentrasi etanol 10-20%, kelarutan lignin adalah sekitar 9,66-19,7% sehingga sedikit berpengaruh terhadap pergeseran kesetimbangan fasa uap-cair sistem etanol-air. Pada konsentrasi etanol 50%, pengaruh dari penurunan volatilitas relatif semakin jelas (meningkat menjadi 53,5%, lihat Tabel 1) karena terjadi lonjakan drastis kelarutan lignin menjadi 9.161 m/L. Pada konsentrasi etanol 60-70%, titik kesetimbangan hampir membentuk titik azeotrop baru (Gambar 4) karena pada rentang etanol tersebut, faktor kelarutan lignin mencapai maksimumnya, yaitu sebesar 65,7%. Penjelasan ini membuktikan bahwa pemulihan etanol pada penelitian sebelumnya rendah [11] dan juga mendukung hasil penelitian lain yang menyebutkan bahwa apabila salah satu komponen dapat larut di dalam komponen yang lebih volatil, maka dapat dipastikan terjadi penurunan volatilitas relatif dari komponen yang paling mudah menguap [27]. Selama penguapan etanol, kelarutan lignin akan semakin menurun sehingga menyebabkan pengendapan lignin pada peralatan yang menurunkan efisiensi proses (lihat data kelarutan pada Gambar 5). Oleh karena itu, penelitian ini menyarankan agar lignin dari lindi hitam diendapkan terlebih dahulu sebelum didistilasi dengan mengurangi rasio jumlah air yang ditambahkan kurang dari 1:10.

3.2. Sistem etanol-air-furfural

Penambahan furfural ke dalam campuran etanol-air akan meningkatkan titik didih campuran karena titik didih komponen murni furfural adalah 161°C , lebih tinggi dari air dan etanol. Kenaikan titik didih campuran sangat berpengaruh terhadap penurunan tekanan uap etanol dan peningkatan tekanan uap komponen lainnya. Selain itu,

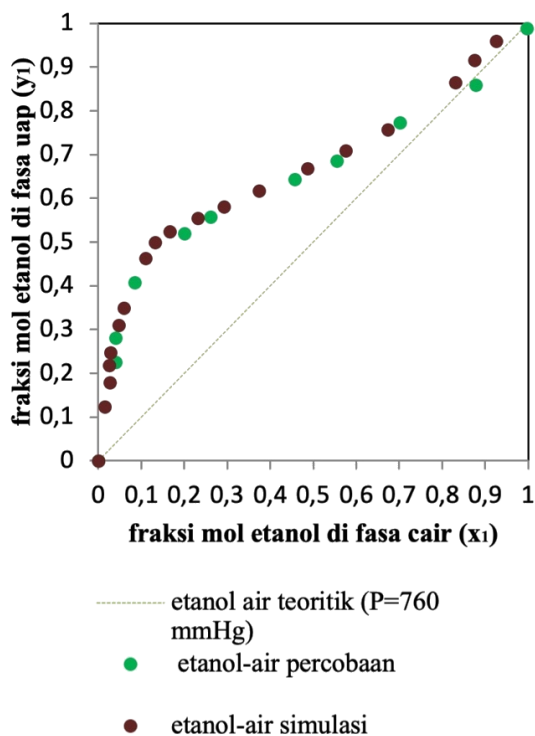
sifat furfural yang larut sempurna dalam etanol merubah potensial kimia komponen yang lebih volatil, dalam hal ini etanol sehingga volatilitas relatifnya menurun. Perubahan yang terjadi berdampak pada pergeseran titik azeotrop yang semula 89%-mol bergeser menjadi 72%-mol untuk penambahan 0,26%-massa furfural dan dari 70%-mol untuk penambahan 0,5%-massa furfural (Gambar 6). Pada konsentrasi furfural 1%-massa diperoleh perubahan pola kesetimbangan uap-cair yang signifikan. Hal ini tampak pada pengamatan percobaan di mana fasa uap dan cair tidak kembali bercampur sempurna sehingga terbentuk dua lapisan berwarna kuning pekat dan bening yang tidak terjadi pada variasi dengan konsentrasi furfural lebih rendah. Penyebab paling mungkin untuk keanomanian tersebut adalah ketidakefektifan ebulliometer untuk campuran dengan kekakuan tertentu.



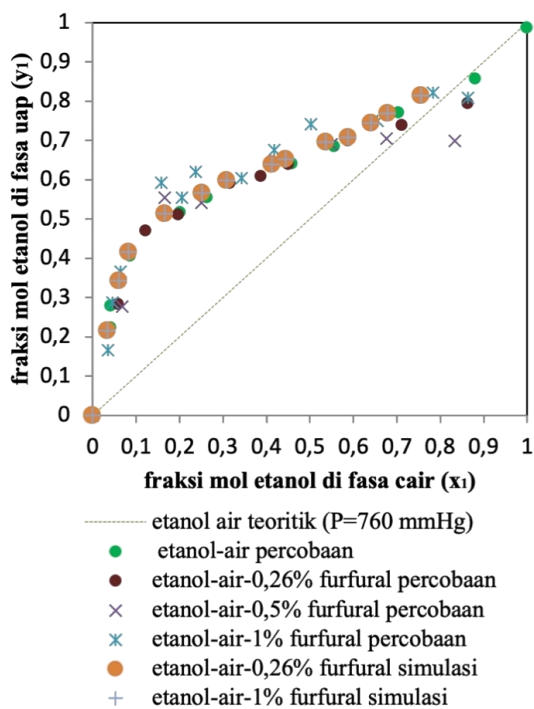
Gambar 6. Pengaruh furfural terhadap kesetimbangan fasa uap-cair sistem etanol-air pada tekanan 690 mmHg

3.3. Perbandingan Data Simulasi Dengan Percobaan

Perhitungan parameter UNIFAC untuk memprediksi kurva kesetimbangan uap-cair dilakukan untuk komponen biner etanol-air (Gambar 7a) dan komponen terner etanol-air-furfural (Gambar 7b).



a.



b.

Gambar 7. Perbandingan data pustaka, data percobaan, dan data simulasi sistem: (a) etanol-air (b) etanol-air-furfural pada tekanan 690 mmHg

Hasil perhitungan sistem kesetimbangan uap-cair etanol-air-furfural menggunakan parameter UNIFAC memberikan keakuratan data yang baik dengan deviasi rata-rata kurang dari 1% (lihat Tabel 2) [21]. Persen deviasi ini merupakan selisih dari fraksi hasil percobaan dengan data fraksi hasil simulasi, yang dinyatakan dalam bentuk persamaan:

$$\Delta_{rata-rata} = \frac{|\sum_{i=1}^m \Delta y_i - \Delta x_i|}{2m} \quad (9)$$

Dengan:

$$\Delta y = |y^{hitung} - y^{percobaan}|; y = \text{fraksi uap}$$

$$\Delta x = |x^{hitung} - x^{percobaan}|; x = \text{fraksi cair}$$

m = jumlah komponen

Tabel 2. Deviasi hasil percobaan dengan perhitungan (olah data persamaan 9)

Sistem	Deviasi	Sistem	Deviasi
Etanol-air-	0,008	Etanol-air-	-0,001
furfural	-0,011	furfural	0,015
0,26%	-0,019	0,5%	-0,026
	-0,019		-0,015
	-0,044		-0,085
	-0,028		-0,032

Selain itu, dari Gambar 7b, dapat dilihat bahwa konsentrasi yang relatif kecil di dalam *black liquor* belum memberikan perubahan yang berarti pada kurva kesetimbangan. Tetapi, mulai komposisi umpan dengan konsentrasi etanol di atas 80%, program memberikan hasil yang menyimpang dari data percobaan. Hal ini diduga karena telah terjadi peristiwa azeotrop yang sampai saat ini belum dapat direpresentasikan dalam bentuk matematis karena pemodelan tidak memperhitungkan kondisi dengan data fraksi uap lebih kecil dari fraksi cair. Dengan demikian, dapat disimpulkan bahwa program ini masih efektif untuk digunakan pada komposisi umpan yang berada di bawah konsentrasi etanol 80%-massa. Secara umum, simulasi lanjut memberikan dua acuan terkait *side stream* dan kondisi optimum pemulihan. Pertama, furfural dapat diperoleh sebagai *side stream* apabila komposisi furfural dalam lindi hitam sekitar 10%-mol dan konsentrasi etanol 40% mol. Pada kondisi ini, *side stream* akan terdiri atas 16,92%-mol etanol, 50,79%-mol air, dan 32,28%-mol furfural. Kedua, perolehan etanol terbanyak (97,57%) dari lindi hitam dengan komposisi 50% etanol adalah pada temperatur 79,5°C (kondisi isobarik dan bertekanan atmosferik).

4. Kesimpulan

Secara umum, pemulihan etanol dari *black liquor* lebih sulit dibandingkan sistem etanol-air dan sistem etanol-air-NaOH, etanol-air-lignin, dan etanol-air-furfural. Senyawa NaOH dan lignin yang terdapat pada larutan lindi hitam berpotensi untuk menurunkan volatilitas relatif komponen etanol sehingga menyebabkan peningkatan perolehan etanol secara signifikan tidak dapat diperoleh. Kelarutan lignin mencapai maksimum pada sistem etanol-air dengan konsentrasi etanol sebesar 70%-massa, yang juga merupakan kondisi konsentrasi proses yang dilakukan pada metode ALCELL. Terkait hal ini, penurunan volatilitas relatif etanol diiringi oleh peningkatan kelarutan lignin dalam etanol hingga mencapai rentang maksimumnya pada konsentrasi etanol 60-70%. Di satu sisi, pada konsentrasi etanol 60-70%, hampir terbentuk azeotrop baru karena faktor kelarutan lignin mencapai maksimumnya (65,7%). Di sisi lain, kelarutan lignin yang semakin menurun selama penguapan etanol menyebabkan pengendapan lignin pada peralatan. Pengaruh lignin terlarut di dalam *black liquor* terhadap

volatilitas reaktif etanol-air lebih signifikan dibandingkan NaOH terlarut dengan konsentrasi 3g/L (konsentrasi umum NaOH pada *black liquor*). Kehadiran furfural yang lebih larut dalam etanol pun turut menurunkan volatilitas relatif etanol terhadap air dan menggeser titik azeotrop yang semula 89%-mol menjadi 72%-mol untuk penambahan 0,26%-massa furfural dan dari 70%-mol untuk penambahan 0,5%-massa furfural. Melalui penelitian ini, pertama-tama, prosedur regenerasi etanol perlu memerhatikan untuk mengurangi rasio penambahan air. Sebagai tambahan, telah dikonfirmasi bahwa pemodelan UNICAF dapat direkomendasikan untuk memprediksi data kesetimbangan fasa uap-cair etanol-air-furfural dengan komposisi etanol di bawah 80%-massa. Kami menyarankan pula agar modifikasi ebulliometer seperti dengan penambahan pengaduk magnetik untuk menjaga homogenitas umpan perlu dilakukan pada percobaan selanjutnya untuk memperoleh data yang lebih konsisten.

Referensi

- [1] Direktorat Jenderal Perkebunan, Statistik Perkebunan Indonesia 2015-2017, in, Direktorat Jenderal Perkebunan, Kementerian Pertanian, Jakarta, 2017.
- [2] E. Hambali, M. Rivai, The Potential of Palm Oil Waste Biomass in Indonesia in 2020 and 2030, *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 65, (2017) 012050 <http://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/65/1/012050>
- [3] Arnold P. Sinurat, Tresnawati Purwadaria, Pius P. Ketaren, Tiurma Pasaribu, Substitutions of soybean meal with enriched palm kernel meal in laying hens diet, *Jurnal Ilmu Ternak dan Veteriner*, 19, 3, (2015) 9 <http://dx.doi.org/10.14334/jitv.v19i3.1081>
- [4] Sheldon J. B. Duff, William D. Murray, Bioconversion of forest products industry waste cellulose to fuel ethanol: A review, *Bioresource Technology*, 55, 1, (1996) 1-33 [https://doi.org/10.1016/0960-8524\(95\)00122-0](https://doi.org/10.1016/0960-8524(95)00122-0)
- [5] Viviane da Costa Correia, Antonio Aprigio da Silva Curvelo, Karen Marabezi, Alessandra Etuko Feuzicana de Souza Almeida, Holmer Savastano Junior, Bamboo cellulosic pulp produced by the ethanol/water process for reinforcement applications, *Ciência Florestal*, 25, 1, (2015) 127-135 <http://dx.doi.org/10.1590/1980-509820152505127>
- [6] Y. Ni, Q. Hu, Alcell® lignin solubility in ethanol-water mixtures, *Journal of Applied Polymer Science*, 57, 12, (1995) 1441-1446 <http://dx.doi.org/10.1002/app.1995.070571203>
- [7] Héctor A. Ruiz, Denise S. Ruzene, Daniel P. Silva, Fernando F. Macieira da Silva, Antônio A. Vicente, José A. Teixeira, Development and Characterization of an Environmentally Friendly Process Sequence (Autohydrolysis and Organosolv) for Wheat Straw Delignification, *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164, 5, (2011) 629-641 <http://dx.doi.org/10.1007/s12010-011-9163-9>
- [8] D. Sidiras, E. Koukios, Simulation of acid-catalysed organosolv fractionation of wheat straw, *Bioresource Technology*, 94, 1, (2004) 91-98 <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.10.029>
- [9] E. K. Pye, J. H. Lora, The alcell process a proven alternative to kraft pulping, *TAPPI Journal*, 74, 3, (1991)
- [10] D. S. Ruzene, A. R. Gonçalves, Ethanol/water pulp enzymatic pretreatment: Chemical and FTIR-PCA analyses, *Chemical Papers*, 61, 6, (2007) 472-476 <https://doi.org/10.2478/s11696-007-0064-x>
- [11] H. Susanto, Organosolv-Pulping of Oil Empty Fruit Bunches Using Acetic Acid and Ethanol, in: 8th Asian Pacific Confederation of Chemical Engineering Congress (APCCChE 1999), Korea, 1999.
- [12] H. Susanto, Pengembangan Proses Pemisahan Furfural dari Black Liquor Pemasakan Tandan Kosong Sawit dalam Pelarut Organik, in: Seminar Nasional ITS, Surabaya, 1998.
- [13] J. Tjahjono, H. Susanto, Comparative Evaluation of Ethanosolv-pulping of Oil Palm Empty Fruit Bunches, in: Regional Symposium on Chemical Engineering (RSCE) - 2000, Singapore, 2000.
- [14] P. Van Beijeren Bergen en Henegouwen, B. Breure, V. Van Hijkoop, M. Kroon, W. Tesselaar, Cellulose production plant from wood chips, in, Faculty of Applied Sciences, DelftChemTech, Delft University of Technology, Delft, Germany, 2003.
- [15] Derek Stewart, Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics, *Industrial Crops and Products*, 27, 2, (2008) 202-207 <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2007.07.008>
- [16] R. Domansky, Ternary System of Furfural-Water-Ethanol, *Chemické listy*, 46, (1952) 765-766
- [17] Steen Skjold-Jorgensen, Barbel Kolbe, Jurgen Gmehling, Peter Rasmussen, Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. Revision and Extension, *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 18, 4, (1979) 714-722 <http://dx.doi.org/10.1021/i260072a024>
- [18] D. T. C. Gillespie, Vapor-Liquid Equilibrium Still for Miscible Liquids, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*, 18, 9, (1946) 575-577 <http://dx.doi.org/10.1021/i560157a018>
- [19] Jaime Wisniak, The Herington test for thermodynamic consistency, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 33, 1, (1994) 177-180 <http://dx.doi.org/10.1021/ie00025a025>
- [20] Joseph Mauk Smith, Hendrick C. Van Ness, Michael M. Abbott, Introduction to chemical engineering thermodynamics, McGraw-Hill, 2005.
- [21] Aage Fredenslund, Vapor-Liquid Equilibria Using Unifac: A Group-Contribution Method, Elsevier Science, 2012.
- [22] Stanley M. Walas, Phase Equilibria in Chemical Engineering, Butterworth-Heinemann, Boston, 2013.
- [23] Roland Wittig, Jürgen Lohmann, Jürgen Gmehling, Vapor-Liquid Equilibria by UNIFAC Group Contribution. 6. Revision and Extension, *Industrial &*

Engineering Chemistry Research, 42, 1, (2003) 183-188
<http://dx.doi.org/10.1021/ie0205061>

- [24]G. Wibawa, R. Handogo, Eksperimen dan Korelasi Kesetimbangan Uap-Cair Sistem Etanol-Air-NaCl pada Tekanan Atmosfir, in: Seminar Nasional ITS, Surabaya, 1998.
- [25]Robert Ewald Treybal, Mass-transfer Operations, 3rd edition ed., McGraw-Hill, 1980.
- [26]R.H. Perry, D.W. Green, J.O. Maloney, Perry's Chemical Engineers' Handbook, 7th Edition ed., McGraw-Hill, 1999.
- [27]W. F. Furter, R. A. Cook, Salt effect in distillation: A literature review, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 10, 1, (1967) 23-36
[https://doi.org/10.1016/0017-9310\(67\)90181-0](https://doi.org/10.1016/0017-9310(67)90181-0)