

## BAB II TINJAUAN PUSTAKA

### 2.1 Hubungan antara Asam Lemak dan Hidrokarbon

Sebelum ditemukan teknologi untuk mengkonversi minyak nabati menjadi biohidrokarbon, bahan bakar minyak (BBM) dibuat dengan menggunakan bahan baku minyak mentah atau minyak bumi. Pada awal abad ke-20, para ahli geologi menemukan bahwa kandungan senyawa hidrokarbon pada sedimen laut dan bahan biologis mirip dengan kandungan hidrokarbon pada minyak mentah. Dalam sistem biologi, senyawa nparafin memiliki jumlah atom C yang lebih banyak dan massa molekular yang lebih besar dari minyak mentah (Cooper & Bray, 2018). Para ahli geologi tersebut melakukan pengecekan nilai *carbon preference index* (CPI), pada kacang jali (*barley*), biji jagung (*maize*), dan gandum (*oat*). Kemudian diperoleh hasil bahwa nilai CPI yang diperoleh pada ketiga sampel cukup tinggi sehingga memungkinkan untuk memanfaatkan minyak dari tumbuhan sebagai bahan baku petroleum.

Asam lemak dari berbagai minyak nabati mulai banyak diteliti untuk dimodifikasi melalui berbagai macam proses *hydrotreating* agar dapat menghasilkan bahan baku petroleum yang terbaharukan. Asam lemak adalah asam karboksilat dengan rantai hidrokarbon yang panjang. Jumlah atom C pada hidrokarbon asam lemak dapat bervariasi mulai dari 10 sampai 30 atom C. Sifat molekul dari asam lemak adalah non-polar. Ada 2 macam asam lemak, yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Asam lemak jenuh merupakan asam lemak yang tidak memiliki ikatan rangkap pada rantai alkilnya. Asam lemak tidak jenuh merupakan asam lemak yang memiliki setidaknya satu ikatan rangkap pada rantai alkilnya. Pada temperatur kamar, umumnya asam lemak jenuh berwujud padat sedangkan asam lemak tidak jenuh berwujud cair. Minyak nabati lebih banyak mengandung asam lemak tidak jenuh.

### 2.2 Minyak Jelantah

Minyak jelantah (*waste cooking oil*) adalah minyak limbah yang bisa berasal dari jenis - jenis minyak goreng seperti halnya minyak jagung,

minyak sayur, minyak samin dan sebagainya. minyak goreng bekas mengandung bahan kimia dengan senyawa yang bersifat karsinogenik, pada proses pemanasan atau pemakaian yang terus menerus dapat merusak kesehatan dan mengurangi kecerdasan manusia. Proses pemanasan yang terus menerus akan berpengaruh terhadap minyak goreng. Pada suhu penggorengan 200°C rantai kimia minyak akan terurai. (*Department of Food Science and Technology*, 2005). Minyak goreng bekas mengandung asam lemak bebas yang tinggi antara 3% - 40% (Marchetti dkk., 2007).

Kandungan FFA dan air dalam minyak jelantah berdampak negatif terhadap reaksi transesterifikasi, karena metil ester dari gliserol menjadi susah dipisahkan, pemanasan yang terlalu lama membuat viskositas, densitas, angka penyabunan semakin tinggi sementara berat molekul dan angka iodin semakin menurun (Mahreni, 2010). Komposisi asam lemak minyak jelantah dapat dilihat pada tabel 2.1.

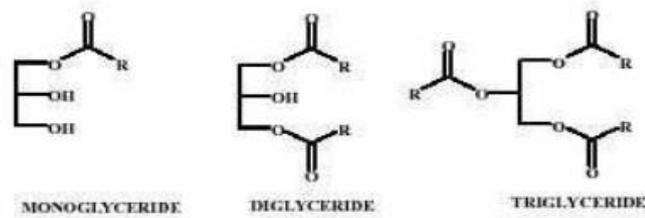
**Tabel 2.1** Komposisi Asam Lemak Minyak Jelantah

Kriteria	Nilai (wt%)
Asam Palmitat	21,47
Asam Stearat	13
Asam Oleat	28,64
Asam Linoleat	13,58
Asam Linoleneat	1,59
Asam Miristat	3,21
Asam Laurat	1,1
Lain-lain	9,34

(Taufiqurrahmi dkk, 2011)

### 2.2.1 Trigiliserida

Trigiliserida adalah *triester* dari gliserol dengan asam – asam lemak, yaitu asam – asam karboksilat beratom karbon 6 s/d 30. Trigiliserida banyak dikandung dalam minyak dan lemak, merupakan komponen terbesar penyusun minyak nabati. Selain trigiliserida, terdapat juga monogliserida dan digliserida. Struktur molekul dari ketiga macam gliserida tersebut dapat dilihat pada gambar 2.1 (Destiana. M, ITB, 2007).



**Gambar 2.1** Struktur Molekul Minyak Jelantah.

## 2.3 Katalis

### 2.3.1 Pengertian Katalis

Katalis merupakan suatu materi atau bahan/zat yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia untuk mencapai kesetimbangan dimana katalis terlibat di dalam reaksi secara tidak permanen (Trisunaryanti, 2018).

Katalis memiliki beberapa kegunaan, diantaranya (Widi, 2018):

1. Menurunkan penghalang (*barrier*) energi aktivasi ( $E_a$ ).
2. Memperoleh/menghasilkan produk lebih cepat.
3. Menurunkan suhu reaksi.
4. Memperoleh produk metastabil (produk antara) dan bukan produk termodinamika yang disukai (produk akhir).
5. Mempertahankan konstanta kesetimbangan ( $K_p$  atau  $K_c$ ) sehingga dapat mempercepat reaksi maju (ke kanan) maupun reaksi balik (ke kiri).

Pada umumnya pemakaian katalis adalah untuk mempercepat laju suatu reaksi ke kanan atau ke kiri sehingga keadaan setimbang akan lebih cepat tercapai, sehingga dikenal sebagai katalis positif. Penambahan katalis juga dapat menghambat reaksi, katalis tersebut disebut katalis *negative* atau *inhibitor*. Dalam suatu reaksi ada kalanya salah satu hasil reaksi memiliki sifat katalis, sehingga katalis tersebut tidak perlu ditambahkan dari luar. Hasil reaksi yang terbentuk dengan sendirinya akan mempercepat reaksi itu, zat ini disebut *autokatalis*. Ciri khas *autokatalis* yaitu reaksi mula-mula berjalan lambat dan lama-kelamaan reaksi akan berjalan cepat karena jumlah katalis yang bertambah.

### 2.3.2 Klasifikasi Katalis

Material katalis sangat beragam jenisnya, tergantung dari proses reaksi kimia yang akan dikatalisasi, ukuran molekul reaktan, produk yang dikehendaki, dan kondisi reaksi katalisasi (Trisunaryanti, 2018).

Katalis diklasifikasikan menjadi 2 kategori yaitu:

### 1. Katalisis Homogen

Material yang digunakan pada katalisis homogen memiliki fase yang sama dengan reaktan dan produk (Widi, 2018). Menurut Trisunaryanti (2018), katalisis homogen adalah proses kimia yang melibatkan katalis dimana umpan dan katalis memiliki fase yang sama, berupa gas-gas atau cair-cair.

### 2. Katalis Heterogen

Katalisis heterogen merupakan proses reaksi kimia yang melibatkan katalis, dimana material katalis dan umpan (reaktan) memiliki fase yang berbeda, berupa padat-cair, padat-gas, atau gas-cair. Proses katalisis heterogen memiliki beberapa kelebihan, diantaranya memungkinkan pemisahan umpan (reaktan) dan produk dari katalis, pemahaman dan kontrol terhadap teknologi proses menjadi lebih mudah, katalis dapat diregenerasi maupun digunakan kembali, dan dapat dilakukan kontrol terhadap limbah dan komponen beracun (Widi, 2018).

#### 2.3.3 Sifat-Sifat Katalis

Katalis bersifat spesifik, dimana katalis tertentu hanya mempercepat reaksi tertentu (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Pada dasarnya, sifat-sifat katalis adalah:

#### 1. Aktifitas

Keaktifan katalis didefinisikan sebagai kemampuan dari katalis untuk dapat mengubah bahan baku menjadi produk yang dikehendaki. Keaktifan tersebut didapatkan dari kombinasi bahan kimia dan bahan mineralogi. Aktif atau tidaknya katalis tersebut dibuktikan dengan dihasilkannya produk baru yang dikehendaki (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Aktivitas merupakan tingkat konversi yaitu jumlah mol yang diproduksi per satuan berat dan waktu (Widi, 2018)

#### 2. Stabilitas

Stabilitas adalah kemampuan katalis untuk stabil menghadapi racun-racun yang mungkin dapat merusak kinerja dan bentuk dari katalis itu sendiri (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

#### 3. Selektifitas

Selektifitas didefinisikan sebagai kemampuan katalis dalam menghasilkan produk yang dikehendaki. Hal ini dikarenakan suatu zat dalam suatu proses dapat berperan sebagai penghambat, termasuk katalis. Oleh karena itu, material yang akan digunakan sebagai katalis perlu diteliti (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Selektifitas juga berarti kemampuan suatu katalis untuk mengarahkan konversi reaktan sepanjang jalur tertentu untuk mendapatkan produk tertentu (Widi, 2018).

#### 4. Umur Katalis

Umur katalis adalah rentang waktu bagi katalis untuk bertahan pada level yang mencukupi sesuai kinerja katalis yang diinginkan (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011). Masa pakai katalis pada umumnya bervariasi, mulai dari menit hingga beberapa tahun. Dengan kondisi aplikasi kimia tertentu, penting bahwa eksploitasi masa hidup katalis maksimum adalah untuk mengoperasikan katalis dalam kondisi stabil selama mungkin (Widi, 2018).

#### 5. Regenerasi

Regenerasi merupakan sifat katalis yang dapat dibentuk kembali. Sifat mudah diregenerasi harus dimiliki katalis untuk meminimumkan gangguan yang terjadi saat katalis dioperasikan (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

#### 6. Luas Permukaan Katalis

Luas area permukaan katalis merupakan karakteristik utama katalis heterogen terhadap efektifitas katalitiknya. Secara umum, luas area permukaan katalis dibagi menjadi tiga kategori, yaitu (Widi, 2018):

- a. Luas area rendah:  $<10 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- b. Luas area tinggi: antara  $10\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$ .
- c. Luas area sangat tinggi:  $>200 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Luas permukaan yang tinggi dicapai dengan salah satu dari dua cara, yaitu fase aktif dalam bentuk yang sangat berpori atau area luas permukaan inert yang tinggi dimana fase aktif terdispersi di atasnya dalam bentuk kristal kecil yang sangat banyak (Widi, 2018).

#### 7. Kekuatan Mekanik

Kekuatan mekanik merupakan kondisi yang harus dimiliki katalis agar dapat digunakan pada proses dengan tekanan dan temperatur tinggi (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

### 2.3.3 Komponen – Komponen Katalis

Beberapa bahan katalis pada umumnya tersusun dari zat tunggal, namun kebanyakan katalis memiliki tiga komponen yaitu:

#### 1. Komponen Aktif

Komponen aktif berperan untuk reaksi kimia yang utama (Widi, 2018). Komponen aktif merupakan inti katalis yang bertugas mempercepat dan mengarahkan reaksi sehingga komponen ini harus aktif mengonversikan reaktan dan selektif dalam pembentukan produk (Tsani, 2011)

#### 2. Pengemban/Penyangga (*Support*).

Penyangga berfungsi sebagai tempat penebaran komponen aktif dengan tujuan memperluas kontak antara komponen aktif dengan reaktan tanpa mengurangi aktivitas komponen itu sendiri (Tsani, 2011). Pada umumnya, katalis heterogen dapat mengalami *sintering* (penggabungan atau penggumpalan) sampai batas tertentu sehingga dapat menimbulkan penurunan luas permukaan dan mengurangi aktivitas katalis (Widi, 2018). Pengemban dapat memberi celah fisik antara kristal komponen aktif katalis sehingga menghambat terjadinya *sintering* (Widi, 2018).

Menurut Widi (2018), pengemban memiliki banyak fungsi, diantaranya:

- a. Mempertahankan luas permukaan komponen aktif tetap tinggi.
- b. Menciptakan permukaan yang stabil dimana komponen aktif terdispersi sedemikian rupa sehingga *sintering* tidak terjadi.
- c. Berdampak pada stabilitas termal dan kekuatan mekanik partikel katalis.
- d. Inert dan memberikan efek terhadap porositas

#### 3. Promotor

Promotor merupakan zat yang dapat meningkatkan aktivitas katalis dengan peningkatan simultan dalam selektivitas atau efek stabilitas dan promotor dirancang untuk membantu pengemban dan komponen aktif (Widi, 2018). Promotor ditambahkan untuk meningkatkan kinerja katalis dalam jumlah kecil saat pembuatan katalis (Tsani, 2011). Dengan adanya promotor, pengemban terlindungi dari segala gangguan dan perubahan jangka panjang, serta menghambat aktivitas yang tidak diinginkan seperti pembentukan kokas (Widi, 2018). Penambahan promotor direkomendasikan untuk menekan endapan *coke*

pada permukaan katalis dan meningkatkan aktivitas katalis (Sangnikul dkk., 2019).

#### 2.3.4 Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Katalis didefinisikan merupakan material yang berfungsi untuk mempercepat reaksi dan menurunkan energi aktivasi. Katalis bekerja dengan cara menurunkan energi aktivasi dalam reaksi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan suatu produk. Dalam proses produksi *green diesel*, tahapan *Hydroprocessing* juga memerlukan katalis, salah satunya adalah NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terdiri dari logam metal berupa *Nickel* (Ni) dan *Molybdenum* (Mo) dan pendukung berupa  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Arun et.al, 2015)

Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki ukuran pori yang lebih kecil dari katalis lainnya hingga menghasilkan persen yield C<sub>18</sub> (*green diesel*) tertinggi (Mughal, 2011). Beberapa penelitian pada katalis NiMo/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dengan *yield* 83% dan *index cetane* 46,5% (Setiawan, D. dkk, 2019) aktivasi NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konversi 46% (Kumar,P. dkk., 2019), Pengembangan Katalis NiMoP/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>2</sub> konversi 81,45% (Dwiratna, B. dkk., 2015). dan aktivasi NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan persentase yield sebesar 98% (Orozko. dkk, 2017). Penambahan promotor pada katalis berupa K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> berfungsi untuk meningkatkan aktivitas dari katalis, serta mengurangi deposit karbon (*coke removal*) yang mungkin dihasilkan oleh  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Hagen, 2006). Sedangkan H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> berfungsi untuk meningkatkan pusat aktif dari katalis. Promotor K dan P cocok untuk proses dengan temperatur tinggi, serta berfungsi untuk menetralisasi pusat asam, mereduksi *coke*, dan meningkatkan dispersi *molybdenum* di dalam katalis.

1. Alumina ( $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dengan luas area spesifik 160-300 m<sup>2</sup>/g memiliki peran sebagai support atau penyangga katalis (Hagen, 2006). *Support* adalah suatu komponen dalam katalis yang berfungsi untuk memperbedar luas permukaan katalis dengan menyediakan permukaan pori atau sebagai cetakan bentuk katalis. Umumnya *support*  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sering digunakan karena harganya cukup ekonomis, memiliki struktur yang stabil, dan ukuran porinya dapat divariasikan. Support ini relatif stabil pada temperatur tinggi, mudah dibentuk, dan memiliki titik leleh yang cukup tinggi, serta cocok untuk reaksi yang

melibatkan hidrogen karena membutuhkan luas permukaan yang besar (Zhong He, 2012).

2. Nikel (Ni) merupakan logam yang sering digunakan sebagai komponen katalis dalam berbagai macam proses hydrotreating. Logam ini dipilih karena memiliki titik leleh yang tinggi sehingga dapat digunakan dalam kondisi operasi yang sangat eksotermis. Penggunaan katalis dari logam non-mulia seperti Ni, Co, dan Mo, atau kombinasi dari ketiganya pada proses hydrotreating dapat menghasilkan yield terhadap produk yang diinginkan dalam jumlah yang sama atau lebih besar dibandingkan menggunakan katalis logam mulia (Dindi et al, 2008). Logam Ni lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur dekarboksilasi.
3. *Molybdenum* (Mo) pada katalis lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur hidredeoksigenasi (A. Vonortas et al, 2013). *Molybdenum* memiliki aktivitas yang rendah dalam proses hidrogenasi tetapi memiliki aktivitas yang lebih tinggi dalam proses hidredeoksigenasi.
4. Promotor adalah substansi yang tidak aktif dalam katalisis tetapi mampu meningkatkan aktivitas dari katalis. Promotor yang digunakan dalam variasi penelitian ini adalah K yang diperoleh dari  $K_2CO_3$  atau  $K_2O$  dan P yang diperoleh dari  $H_3PO_4$ .  $K_2CO_3$  merupakan promotor yang paling efektif dalam menghilangkan mengurangi *deposit* karbon (*coke removal*) yang mungkin dihasilkan oleh  $\gamma-Al_2O_3$  (Hagen, 2006), sedangkan  $H_3PO_4$  berfungsi untuk meningkatkan pusat aktif dari katalis. Promotor K dan P cocok untuk proses dengan temperatur tinggi, serta berfungsi untuk menetralisasi pusat asam, mereduksi *coke*, dan meningkatkan dispersi *molybdenum* di dalam katalis.

## 2.4 Gas Hidrogen

Hidrogen merupakan unsur berbentuk gas yang paling melimpah dengan persentase kira-kira 75% dari total massa unsur alam semesta yang telah digunakan selama bertahun-tahun sebelum akhirnya dinyatakan sebagai unsur yang unik oleh Cavendish di tahun 1776. Dinamakan hidrogen oleh Lavoisier yang berasal dari bahasa Yunani, *hydro* = air dan *genes* = pembentukan. Pada suhu dan tekanan standar, hidrogen tidak berwarna, tidak berbau, bersifat non-

logam, bervalensi tunggal, dan merupakan gas diatomik yang sangat mudah terbakar. Hidrogen memiliki nilai pembakaran atas (*high heating value*) paling besar dari semua bahan bakar kimia (Paggiaro, 2008). Hidrogen menyimpan energi kimia sebesar 142 MJ/kg dibandingkan dengan cairan hidrokarbon yang menyimpan energi kimia sebesar 47 MJ/kg.

Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi, dan biasanya dihasilkan secara industri dari berbagai senyawa hidrokarbon seperti metana. Pada konsentrasi rendah sekitar 4% dan suhu ruang, hidrogen dapat terbakar secara spontan bila bereaksi dengan klorin dan fluorin. Hidrogen juga dapat dihasilkan dari air melalui proses elektrolisis. Hidrogen atau H<sub>2</sub> mempunyai kandungan energi per satuan berat tertinggi, dibandingkan dengan bahan bakar manapun. Gas hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasiserendah 4% H<sub>2</sub> di udara bebas. Entalpi pembakaran hidrogen adalah -286 kJ/mol. Hidrogen terbakar menurut persamaan kimia:



Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen dapat dilihat pada tabel 2.2.

**Tabel 2.2** Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen (H<sub>2</sub>)

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Jarak Ikatan	0,7416 angstrom
Energi Disosiasi (25°C)	104,19 kcal/mol
Densitas (Fase Padat)	0,08671 gr/cm <sup>3</sup>
Titik Leleh	-259,20°C
Densitas (Fase Cair)	0,07099 gr/cm <sup>3</sup> (-252,78°C)
Titik Didih	-252,77°C
Panas Penguapan	216 cal/mol
Temperatur Kritis	-240°C
Tekanan Kritis	13,0 atm
Densitas Kritis	0,0310 gr/cm <sup>3</sup>

(Jolly, 2019)

Hidrogen merupakan bahan bakar yang sempurna, berjumlah melimpah, sangat efisien, dan tidak menghasilkan emisi saat terbakar, tidak beracun, dapat diproduksi dari sumber daya terbarukan, dan bukan merupakan gas rumah kaca. Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi sehingga untuk mendapatkan gas hidrogen maka harus secara khusus dibuat. Gas

Hidrogen biasanya dihasilkan dalam skala industri dari berbagai senyawa hidrokarbon. Hidrogen mudah larut dalam berbagai senyawa alkali tanah dan transisi, terutama dengan karbon. Reaksi pembentukan senyawa yang terjadi antara karbon dan hidrogen disebut reaksi hidrogenasi. Pada reaksi ini, ikatan karbon diputuskan oleh hidrogen sampai ikatan rangkap karbon menjadi jenuh (Andhika, R., 2012).

## 2.5 Proses *Hydrotreating*

Proses *hydrotreating* merupakan reaksi senyawa organik dengan proses hidrodeoksigenasi. Proses hidrodeoksigenasi adalah proses yang menggunakan hidrogen bertekanan tinggi untuk menghilangkan oksigen serta heteroatom lainnya, yaitu nitrogen, sulfur, dan klorin (De S, dkk., 2015). Penggunaan gas hidrogen sangat diperlukan karena jika tidak maka akan terjadi deaktivasi katalis (Sari, 2013). Prinsip dari proses ini adalah penjenuhan ikatan rangkap rangkap menjadi ikatan tunggal. Proses hidrogenasi dapat membuat minyak menjadi stabil dan mencegah pembusukan.

Reaksi-reaksi *hydrotreating* yang utama adalah hidrodeoksigenasi, dekarboksilasi, hidroisomerisasi, dan *hydrocracking*. Hidrodeoksigenasi adalah suatu proses yang bertujuan menghilangkan oksigen dari suatu bahan dengan cara memotong ikatan karbon-oksigen dengan menggunakan gas hidrogen. Proses hidrodeoksigenasi biasa diikuti dengan reaksi hidrogenasi, dekarboksilasi, dan dekarbonilasi, ataupun gabungan ketiganya. Dalam hidrodeoksigenasi terjadi peningkatan nilai energi pada minyak dengan melepaskan gugus okasi dalam bentuk H<sub>2</sub>O atau dalam bentuk CO<sub>2</sub> melalui proses dekarboksilasi. Tujuan utama dari proses ini adalah untuk mereduksi rasio O/C dan secara simultan meningkatkan rasio H/C (Mohammad, dkk., 2012).

Variabel-variabel yang mempengaruhi hidrogenasi adalah suhu, tekanan, pengadukan, tingkat katalisasi, pemilihan katalis (Andhika, R., 2012), yang dijelaskan seperti di bawah ini:

### 1. Suhu

Seperti reaksi kimia lainnya, kenaikan suhu reaksi hidrogenasi akan mempercepat laju reaksi. Peningkatan suhu mengurangi kelarutan gas hidrogen dalam asam, sementara laju reaksi meningkat. Hal ini menyebabkan jumlah hidrogen yang diserap oleh katalis meningkat. Meningkatnya jumlah hidrogen yang diserap katalis akan meningkatkan selektivitas pembentukan isomer. Suhu optimum hidrogenasi bervariasi terhadap produk yang diinginkan, tetapi untuk lemak dan minyak suhu maksimumnya berkisar antara 230-360°C.

## 2. Tekanan

Kebanyakan lemak dan minyak terbentuk pada tekanan hidrogenasi dengan range 0,8-4 atm. Pada tekanan yang rendah, gas hidrogen yang terlarut dalam minyak tidak menutupi permukaan katalis, hidrogen yang diserap katalis sedikit. Sedangkan pada tekanan yang lebih tinggi, gas hidrogen yang diserap lebih banyak sehingga laju reaksi meningkat. Tekanan gas hidrogen yang tinggi bertujuan untuk meningkatkan kelarutan gas H<sub>2</sub> dalam minyak nabati, serta mencegah pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis.

## 3. Pengadukan

Fungsi utama dari pengadukan adalah untuk mensuplai hidrogen terlarut ke permukaan katalis. Pendistribusian masa reaksi dilakukan dengan pengadukan supaya distribusi pemanasan dan pendinginan suhu dapat dikontrol sehingga suspensi katalis ke dalam lemak dan minyak menjadi seragam.

## 4. Tingkat Katalisasi

Laju hidrogenasi akan meningkat seiring meningkatnya konsentrasi katalis hingga titik tertentu, disebabkan kenaikan aktifitas permukaan katalis.

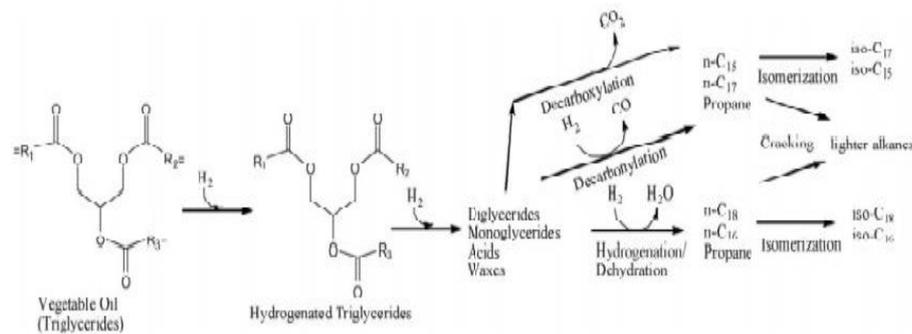
## 5. Pemilihan Katalis

Pemilihan katalis yang tepat membantu proses hidrogenasi dan berpengaruh kuat pada laju reaksi, selektivitas, dan geometrik isomer lemak dan minyak. Katalis terdiri dari katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen biasanya berupa cairan dan digunakan untuk enzim. Sedangkan katalis heterogen berbentuk logam bubuk yang diabsorpsikan pada suatu *inert* yang digunakan sebagai katalis hidrogenasi.

## 6. Racun Katalis

Racun katalis adalah zat yang dalam jumlah sedikit dapat menghambat kerja katalis. Akibatnya secara langsung adalah dapat mengurangi konsentrasi katalis, menurunkan selektivitas, laju reaksi, serta isomerisasi yang secara tidak langsung memberikan pengaruh signifikan terhadap produk.

Reaksi *hydrotreating* trigliserida menjadi *green diesel* dapat dilihat pada gambar 2.2



**Gambar 2.2** Reaksi *Hydrotreating* Trigliserida

Tahapan pertama adalah saturasi dimana ikatan rangkap dari trigliserida menjadi ikatan tunggal karena adanya hidrogen. Selanjutnya, trigliserida yang telah terhidrogenasi terdegradasi menjadi zat antara yaitu monogliserida, digliserida, dan asam lemak bebas yang kemudian terkonversi menjadi produk terdeoksigenasi melalui tiga jalur reaksi *hydrotreating* menghasilkan produk utama berupa hidrokarbon (*green diesel*) dengan produk samping berupa CO<sub>2</sub> (dekarboksilasi), CO dan H<sub>2</sub>O (dekarbonilasi), dan H<sub>2</sub>O (hidrodeoksigenasi) (Veriansyah *et.al*, 2011). Selain reaksi-reaksi tersebut, terdapat reaksi samping yang tidak diinginkan. Reaksi samping ini adalah reaksi pembentuk *coke* yang dapat mendeaktivasi katalis (Madsen, 2011).

Penelitian yang dilakukan oleh Abdulkareem-Alsultan dkk. (2018) menggunakan minyak goreng bekas sebagai bahan baku dengan katalis Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ ACnano. Pada penelitiannya diperoleh *yield* melebihi 89% hidrokarbon dan selektivitas n- (C<sub>15</sub> + C<sub>17</sub>) sebesar 93%. Hal tersebut diperoleh pada kondisi optimum katalis 1% wt., suhu reaksi 350°C, dan waktu reaksi selama 120 menit. Selain itu, Orozco dkk.. (2017) juga melakukan penelitian terkait pemanfaatan minyak nabati menjadi bahan bakar. Penelitiannya menggunakan minyak jarak

dengan katalis Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada suhu 270°C dan 350°C. Perbandingan H<sub>2</sub> / minyak 35 : 1. Dari penelitiannya dihasilkan kemurnian relatif produk sebesar 95% - 98%.

## 2.6 *Green Diesel*

*Green diesel* merupakan minyak *diesel* terbarukan yang terhidrogenasi sebagai alternatif bahan bakar yang menjanjikan karena memiliki kemiripan sifat dengan minyak *diesel* dari petroleum diantaranya *cetane number* yang tinggi, jumlah kalor yang tinggi, dan ramah lingkungan dibandingkan dengan *diesel* yang berasal dari petroleum (Kantama dkk., 2015), dan biodiesel (Holmegren *et.al*, 2007). *Green diesel* juga dikenal sebagai diesel terbarukan (*renewable diesel*). *Renewable diesel* memiliki komposisi utama yang terdiri dari alkana rantai panjang, alkana rantai pendek dan bercabang serta aromatik yang memenuhi syarat. Dalam prosesnya, ikatan rangkap dan gugus oksigen yang ada dalam bahan baku dipecah dan dihilangkan dengan mengolah bahan baku dengan hidrogen di bawah suhu tinggi dengan adanya katalis dalam kilang.

Teknologi produk *green diesel* merupakan salah satu pilihan untuk memproduksi bahan bakar alternatif setingkat solar yang lebih berkualitas dan ramah lingkungan. Berbeda dengan teknologi produksi biodiesel yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi, *green diesel* diperoleh dengan mengadopsi salah satu proses yang ada di kilang minyak bumi yakni *hydroprocessing* atau *hydrotreating*. Proses ini merupakan salah satu teknologi menjanjikan dalam mentransformasi trigliserida menjadi hidrokarbon rantai panjang (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>) dengan bantuan katalis (Ameen *et.al*, 2018). Dengan proses *hydrotreating* menggunakan katalis mampu mengubah ikatan senyawa trigliserida dalam minyak nabati menjadi senyawa hidrokarbon rantai parafinik lurus yang menyerupai struktur senyawa hidrokarbon dalam minyak solar.

*Green Diesel* diperoleh dengan mengadopsi salah satu proses yang ada di kilang minyak bumi yakni *hydrotreating*. Proses dapat mentransformasi trigliserida menjadi hidrokarbon rantai panjang (C<sub>15</sub>-C<sub>18</sub>) dengan bantuan katalis (Ameen *et.al*, 2018). Dengan proses *hydrotreating* menggunakan katalis mampu mengubah ikatan senyawa trigliserida dalam minyak nabati menjadi senyawa

hidrokarbon rantai parafinik lurus yang menyerupai struktur senyawa hidrokarbon dalam minyak solar.

Bahan baku yang digunakan dapat berupa trigliserida maupun asam lemak bebas. Trigliserida dan asam lemak bebas masing-masing mengandung rantai alifatik hidrokarbon yang panjang. Sebagian dari rantai alifatik merupakan hidrokarbon tidak jenuh dan memiliki rentang nomor karbon maupun berat molekul yang mirip dengan bahan bakar diesel (Kalnes *et.al*, 2009).

*Green diesel* memiliki kelebihan dibandingkan biodiesel (FAME). Kelebihan *green diesel* atau biodiesel G2 ini mampu mencapai bilangan *cetane* 55-90 jauh lebih tinggi dari capaian biodiesel G1 yang hanya 40-45, sehingga minyak yang dihasilkan dapat langsung dipakai sebagai bahan bakar mesin diesel tanpa harus ditambahkan dengan solar bahkan tanpa harus melakukan modifikasi mesin dan *green diesel* lebih ramah lingkungan dan CO<sub>2</sub> yang di produksi dari proses pembuatan *green diesel* lebih rendah daripada produksi pembuatan FAME (Holmgren *et.al*, 2007). Penggunaan *green diesel* menjadi bahan bakar dalam sektor transportasi mampu mereduksi emisi gas rumah kaca, diversifikasi sumber energi, meningkatkan keamanan energi, dan menstimulasi ekonomi maupun pertanian di perdesaan (Kalnes *et.al*, 2009). Komponen-komponen oksigen juga dapat menyebabkan timbulnya sifat-sifat yang tidak diinginkan di dalam bahan bakar, seperti energi densitas yang rendah, ketidakstabilan termal yang tinggi, dan keasaman yang tinggi sehingga menyebabkan bahan bakar tersebut tidak dapat digunakan secara langsung dalam proses pembakaran pada mesin (Sangnikul *et.al*, 2019). Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan *Green Diesel* pada tabel 2.3

**Tabel 2.3.** Sifat Fisik dan Kimia Biodiesel dan *Green Diesel*

Parameter	Biodiesel	<i>Green Diesel</i>
	<i>European Standard</i> EN14214/A2:2018	<i>European Standard</i> EN15940:2016/A1:2018
<i>Cetane Number</i> (CN)	min 51	min 70
<i>Density</i> (kg/m <sup>3</sup> )	860-890	765-800
<i>Viscosity</i> (mm <sup>2</sup> /s)	3,5-5,0	2-4,5
<i>Flash Point</i> (°C)	min 101	min 55
<i>Water Content</i> (ppm)	Maks 500	Maks 200
<i>Heating Value</i> (MJ/kg)	37,2	43,70-44,5

