

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **2.1 Katalis**

##### **2.1.1 Pengertian Katalis**

Katalis adalah senyawa yang banyak digunakan karena menurunkan energi aktivasi serta mempercepat laju reaksi tanpa harus mengganggu kesetimbangan reaksi, yakni komposisi kesetimbangan atau panas reaksi. Katalis hanya mempengaruhi laju pencapaian kesetimbangan, bukan posisi kesetimbangan. Katalis tidak mengganggu hasil suatu reaksi kesetimbangan dan konsentrasi atau massanya setelah reaksi selesai sama dengan konsentrasi atau massa reaksi sebelum reaksi dilangsungkan. Artinya, katalis bukan berfungsi mengubah zat yang tidak bereaksi menjadi bereaksi, melainkan mengubah zat yang bereaksi lambat menjadi bereaksi cepat

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.

##### **2.1.2 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. Katalis 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).

### 2.1.3 Komposisi Katalis

Katalis terbentuk dari komponen-komponen yang dapat menunjang sifat-sifat katalis yaitu aktivitas, selektivitas, dan stabilitas. Untuk memenuhi sifat tersebut dibutuhkan komponen utama yaitu (Fogler, 1994):

1. Fase aktif berfungsi mempercepat dan mengarahkan reaksi, reaktan yang akan bereaksi harus dapat kontak dengan zat ini. Pemilihan komponen aktif merupakan usaha pertama dalam perencanaan katalis. Pertimbangan utama dalam pengklasifikasian katalis adalah konduktivitasnya tergantung dari konfigurasi elektronik atomnya.
2. Penunjang (support) fungsinya agar aktivitas katalis berbanding lurus dengan bagian aktifnya, untuk itu digunakan penunjang yang mempunyai luas permukaan yang besar. Sebagai penunjang zat padat yang berpori dengan luas permukaan dapat mencapai beberapa ratus meter persegi per gram katalis.
3. Promotor (aditif) ditambahkan pada katalis untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas, dan stabilitas. Biasanya ditambahkan dalam jumlah kecil 3% pada saat pembuatan katalis. Selain itu sering kali promotor bertujuan untuk menghalangi aktivitas yang tidak diinginkan, seperti pembentukan kokas.

#### 2.1.4 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 (Wid, 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 dan 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. 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):

- Luas area rendah:  $<10 \text{ m}^2/\text{g}$
- Luas area tinggi: antara  $10\text{-}100 \text{ m}^2/\text{g}$
- 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).

### 2.1.5 Karakteristik Katalis

Pada umumnya, terdapat beberapa karakterisasi katalis yang dilakukan (Khayoon et al. 2014), diantaranya:

1. Penentuan luas permukaan katalis, volume pori, dan ukuran pori yang dianalisis dengan menggunakan BET-BJH. Pada umumnya, tekstur pada struktur pori partikel meliputi luas permukaan, distribusi ukuran pori, dan bentuk pori (Richardson, 1989). Pada sintesis katalis heterogen, luas permukaan ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) merupakan kriteria krusial untuk katalis padat. Hal ini dikarenakan luas permukaan sangat menentukan jumlah situs aktif di dalam katalis dengan aktivitas katalis. Selain luas permukaan, volume pori dan distribusi ukuran pori selanjutnya menjadi parameter penting karena dapat mengendalikan fenomena perpindahan dan berhubungan sekali dengan selektivitas di dalam reaksi katalitik (Leofanti et al. 1997).
2. Pengujian dan mengetahui struktur kristal dan jarak antar molekul dilakukan dengan menggunakan pola difraksi sinar X (XRD) yang dilakukan untuk memahami sistem kristal dari katalis asam padat.

Popova, dkk (2017) telah melaporkan untuk karakterisasi katalis modernit yang ditreatment dengan campuran HF dan NH<sub>4</sub>F menghasilkan pembentukan pori yang lebih besar dari modernit awal. Pola XRD dari sampel modernit alami dengan sampel modernit yang ditreatment selama 20 menit dengan larutan HF 0,1 M dan NH<sub>4</sub>F menunjukkan tingkat kristalinitas yang sangat tinggi. Treatment yang dilakukan tidak menyebabkan distorsi pada struktur modernit (Popova 2014). Selain itu, Nandiwale, dkk (2017) telah menyintesis katalis montmorillonit K10 dengan asam sulfat. Mereka melaporkan bahwa katalis mengalami peningkatan kristalinitas selama proses sulfonasi (Son et al. 2018).

3. Pengujian morfologi katalis dilakukan dengan menggunakan Scanning Electron Microscopy (SEM). Berdasarkan penelitian yang telah dilaporkan oleh Chen, dkk (2015) bahwa proses kalsinasi pada katalis akan membuka pori bahan yang diketahui melalui uji SEM akibat komponen organik dan gas yang bersifat volatil dibebaskan (Chen, dkk., 2015). Popova, dkk (2017) juga telah melaporkan bahwa untuk treatment modernit dengan larutan HF 0,1 M menghasilkan pori-pori yang lebih besar (Popova, dkk., 2017).

#### 2.1.6 Katalis Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dalam proses produksi *green diesel*, tahapan hidrogenasi juga memerlukan katalis, salah satunya adalah Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalis Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> terdiri dari logam metal berupa Nickel (Ni) dan Zinc (Zn) dan pendukung berupa Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang merupakan Katalis terbaik untuk menghasilkan *greendiesel* dari minyak jelantah dengan persentase yield sebesar 71,96% (Nugraha, dkk). Selain itu, terdapat kajian mengenai katalis Ni yang memerlukan promotor pendukung dengan luas permukaan spesifik tinggi untuk mendapatkan nilai permukaan aktif pada nikel yang tinggi. Ini sangat diperlukan untuk mencapai hasil hidrokarbon yang tinggi dalam menghasilkan *green diesel* yang sesuai dengan standar. Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menunjukkan peningkatan kinerja katalitik dibandingkan dengan katalis lainnya. Penerapan pada suhu aktivasi yang lebih tinggi akan sangat

menguntungkan untuk kinerja pada katalis karena akan memungkinkan pembentukan yang lebih tinggi jumlah katalis Ni-Zn, pada akhirnya penambahan katalis Zn pada katalis Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, memicu penurunan asam. Karena mencegah perpanjangan trigliserida dan penonaktifan katalis dengan pembentukan kokas. Keasaman minimum diperoleh pada katalis Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, katalis Ni-Zn yang didukung oleh  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berpotensi untuk meningkatkan selektivitas dan persen *yield green diesel* dari minyak jelantah. Oleh karena itu, pada penelitian ini akan dilakukan uji karakterisasi dan uji selektivitas katalis Ni-Zn/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, terhadap hidrogenasi katalitik minyak jelantah menjadi *green diesel* (Gousi, dkk., 2019).

Pertimbangan pemilihan pusat aktif dan penyangga katalis untuk reaksi hidrodeoksigenasi adalah sebagai berikut:

- Alumina (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 memperbesar luas permukaan katalis dengan menyediakan permukaan pori atau sebagai cetakan bentuk katalis. Umumnya support 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. Penyangga katalis memainkan peran penting untuk katalis logam dalam memunculkan kemampuan logam yang didukung sebagai pusat aktif katalitik. Umumnya, bahan penyangga katalis menunjukkan luas permukaan yang tinggi, stabilitas kimia serta kemampuan untuk mendispersikan partikel logam yang tinggi di atas permukaan. Selain itu, sifat kimia dan fisik permukaan mempengaruhi aktivasi logam pendukung untuk menghasilkan sifat karakteristik katalis logam pendukung.

- Nikel (Ni) merupakan logam yang sering digunakan sebagai komponen katalis dalam berbagai macam proses hidrogenasi. 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 dkk., 2008). Logam Ni lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur dekarboksilasi. Nikel telah menjadi yang paling umum digunakan dari semua logam dan murah jika dibandingkan dengan logam lainnya. Nikel umumnya didukung oleh penyangga alumina karena kemampuannya untuk menahan kondisi reaksi. Katalis berbasis nikel telah menunjukkan kinerja yang baik dalam reaksi deoksigenasi. Hidrogen terperangkap dalam pengaruh permukaan logam Ni dan kemudian energi aktivasi disosiasi hidrogen menurun. Logam Ni banyak digunakan peneliti sebagai katalis karena tingginya titik leleh dari logam ini dapat digunakan pada kondisi operasi eksotermis dan juga *yield* yang dihasilkan lebih besar dibandingkan katalis dari logam mulia.

- Zinc (Zn) ke dalam katalis Ni meningkatkan laju hidrogenasi CO<sub>2</sub> ke semua produk yang mengandung karbon karena Zn memfasilitasi pembentukan besi karbida, sebagai fase aktif dalam katalis berbasis Ni. Dengan lebih meningkatkan katalitik kinerja katalis aktif Ni dengan memasukkan promotor yang sesuai dalam formulasi katalis. Seng tampaknya menjadi promotor katalis nikel yang menjanjikan untuk hidrogen yang melibatkan reaksi. Seng meningkatkan total alkana dalam kisaran diesel (n-15, n-16, n-17, n-18) meskipun tidak mempengaruhi skema mekanistik deoksigenasi yang sebagian besar diwujudkan melalui dekarbonilasi/ dekarboksilasi.

#### a. *Nickel (II) Nitrate Hexahydrate*

*Nickel (II) nitrate hexahydrate* adalah bentuk heksahidrat dari *nikel (II) nitrate*. Nikel nitrat (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) dibuat dengan mereaksikan nikel oksida dengan asam nitrat. *Nickel (II) nitrate hexahydrate* dapat digunakan sebagai prekursor pembuatan garam nikel dan katalis nikel pendukung. Misalnya, prekursor untuk pembuatan serbuk komposit *graphene oxide* (RGO) tereduksi nikel sulfida. Ini juga dapat digunakan untuk pembuatan nanokristal nikel dan nikel oksida yang diresapi O-MWCNTs yang berguna dalam industri semikonduktor. Selain itu, juga dapat digunakan dalam elektroplating dan sebagai mordent dalam pencelupan tekstil.

*Nickel (II) nitrate hexahydrate* dapat dibuat dengan beberapa metode berdasarkan reaksi asam nitrat encer pada bubuk nikel, nikel oksida atau nikel karbonat. Reaksinya eksotermik dan memerlukan pendinginan terkontrol selama produksi. Heksahidrat dapat didehidrasi menjadi garam anhidrat dengan perlakuan dengan asam nitrat berasap.

**Reaksi :**



**Gambar 2.1** *Nickel (II) nitrate hexahydrate*

1) Sifat Fisika :

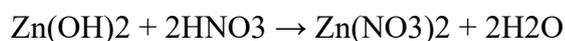
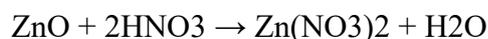
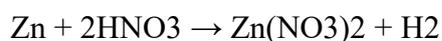
Rumus Kimia	: Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O
Massa Molar	: 290,81 g/mol
Bentuk	: Kristal Padat
Warna	: Hijau kebiruan
Titik leleh	: 56 °C
Titik didih	: 137 °C
Densitas	: 2.05 g/mL pada 25 °C
Titik Nyala	: 137°C
Suhu penyimpanan	: disimpan pada +5°C sampai +30°C.
Kelarutan	: 940g/l Specific Gravity : 2.05
Ph	: 5 (50g/l, H <sub>2</sub> O, 20°C)
Kelarutan dalam air	: 238.5 g/100 mL (20 °C)

## 2) Sifat Kimia :

- sangat larut dalam air.
- bersifat higroskopis
- stabil, pengoksidasi kuat, dan tidak kompatibel dengan agen pereduksi.

b. *Zinc Nitrate Hexahydrate*

*Zinc nitrate hexahydrate* digunakan dalam sintesis polimer koordinasi, persiapan kawat nano berbasis seng oksida, persiapan mikropori baru, seng fosfat organik sebagai katalis dan aplikasi lain yang melibatkan mikroporositas. *Zinc nitrate hexahydrate* adalah komponen yang digunakan untuk memelihara dan melindungi pohon dan buah-buahan dari hujan asam. Senyawa ini digunakan sebagai mordan dalam pewarnaan dan sebagai koagulan lateks dan juga digunakan sebagai katalis asam dan sebagai standar analitis untuk seng. Seng nitrat dibuat dengan mereaksikan logam seng, seng oksida atau seng hidroksida dengan asam nitrat diikuti dengan kristalisasi garam.

**Reaksi:**

**Gambar 2.2** *Zinc Nitrate Hexahydrate*

## 1) Sifat Fisika :

Rumus Kimia	: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	: 297,4 g/mol
Bentuk	: Padat
Warna	: Putih

Titik leleh	: 36,4 °C
Titik didih	: 110 °C
Densitas	: 2.065 g/mL pada 25 °C
Kelarutan	: larut dalam air
pH	: 3,5 - 5,4 (100g/l, H <sub>2</sub> O, 25°C)
Kelarutan dalam air	: 238.5 g/100 mL (20 °C)

## 2) Sifat Kimia :

- sangat larut dalam air, sekitar 184 g/100mL air pada 20°C
- sangat larut dalam alkohol
- bersifat asam

### c. *Aluminium Nitrat Nonahydrate*

*Aluminium Nitrat Nonahydrate* memiliki banyak pengaplikasian. Garam-garam ini digunakan untuk memproduksi alumina, elemen pemanas tabung katoda, dan pada laminasi inti transformator. Garam terhidrasi juga digunakan untuk ekstraksi elemen aktinida. *Aluminium Nitrat Nonahydrate* dibuat dengan mengolah aluminium, aluminium hidroksida, aluminium oksida, atau mineral alumina dan dikristalkan dengan asam nitrat. Karena Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> atau hidrat garamnya terdisosiasi menjadi ion Al<sup>3+</sup> dan NO<sub>3</sub><sup>-</sup> dalam larutan berair, reaksinya dalam larutan adalah reaksi Al<sup>3+</sup>. Ini sebagian terhidrolisis, menghasilkan H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> dan dengan demikian menghitung kadar keasaman larutannya dalam air. Aluminium nitrat larut dalam basa, membentuk aluminat, [Al(OH)<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sup>-</sup>. Ini terurai menjadi Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ketika dipanaskan pada suhu tinggi. *Aluminium nitrat nonahydrate* digunakan dalam larutan standar logam ekstraksi uranium.



**Gambar 2.3** *Aluminium Nitrate Nonahydrate*

## 1) Sifat Fisika :

Rumus Kimia	: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
Massa Molar	: 375,13 g/mol
Bentuk	: Kristal Padat
Warna	: Putih
Titik leleh	: 73 °C
Titik didih	: 110°C /760mmHg
Densitas	: 1,25 g/mL
Suhu penyimpanan	: disimpan pada +5°C sampai +30°C.
Ph	: 2,0 - 4,0 (50g/l, H <sub>2</sub> O, 20°C)
Kelarutan dalam air	: 64 g/100 mL (25 °C)

## 2) Sifat Kimia :

- sangat larut dalam ethanol
- bersifat higroskopis, mudah terbakar, dan oksidator
- tidak kompatibel dengan air
- sensitif terhadap kelembaban

## 2.2 Minyak jelantah

Minyak jelantah adalah minyak yang sudah dilakukan proses pemakaian secara berulang. Minyak jelantah dikategorikan sebagai limbah yang banyak dibuang tanpa melakukan proses treatment terlebih dahulu sehingga dapat menyebabkan lingkungan menjadi tercemar. Meskipun dikategorikan sebagai limbah, minyak jelantah tidak termasuk ke dalam klasifikasi limbah B3.

Pada umumnya kegiatan pembuangan limbah minyak jelantah ke TPA atau sungai menimbulkan dampak negatif terhadap aspek lingkungan. Salah satu masalah lingkungan utama yang muncul adalah proses eutrofikasi yang terjadi ketika ada hambatan sinar matahari untuk menembus permukaan sungai yang disebabkan oleh penyumbatan dari lapisan tipis minyak. Pada akhirnya, suplai oksigen untuk kehidupan terganggu ketika eutrofikasi terjadi di sungai. Ketidakseimbangan ekosistem perairan di danau atau sungai telah mempengaruhi kualitas air juga (Azahar dkk, 2015).

**Tabel 2.1** Komposisi Kimia dan Fisik dari Minyak Jelantah

Parameter	Minyak Jelantah
Heptana (%)	11.85
Asam Palmitat (%)	22.68
Asam Oleat	19.12
Asam Nonadestilat	46.35
%FFA	1.54
Air dan Sedimen (v/v%0 (ASTM-D2709)	0.03
Titik Nyala(°C)(ASTM-D92)	>370
Titik Tuang(°C)(ASTM-D97)	-7.5
Kadar Abu (%) (ASTM-D482-13)	0.16

(Sumber: Tran et al., 2016)

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 (Malureni, 2010).

**Gambar 2.4** Minyak Jelantah

Pembuangan minyak jelantah ke berbagai ekosistem dapat mengakibatkan lingkungan menjadi tercemar dan menyumbat saluran pembuangan. Oleh karena itu, dalam pengolahannya terdapat jalur alternatif yang hemat biaya dan ramah

lingkungan untuk pengolahan limbah minyak jelantah ini salah satunya konversi menjadi biodiesel. Karena toksisitasnya yang rendah, biodegradabilitas yang tinggi, dapat diperbarui, dan kemungkinan penggunaan langsung dalam mesin diesel merupakan alternatif yang menjanjikan untuk bahan bakar pengganti. Dampak lingkungan dari minyak jelantah bisa sangat serius jika tidak ditangani dengan benar. Alih-alih membuang sisa minyak goreng sebagai limbah, kemajuan teknologi baru-baru ini memungkinkan penggunaan minyak jelantah sebagai bahan baku berkelanjutan untuk produksi bahan bakar nabati, sekaligus mengatasi masalah pembuangan. Namun, dibandingkan mengkonversi limbah minyak jelantah menjadi biodiesel. Terdapat solusi lain yang menjanjikan yaitu mengkonversi limbah tersebut menjadi *green diesel*, yaitu energi yang ramah lingkungan. Selain itu, minyak jelantah masih bisa dijadikan bahan bakar karena masih terdapatnya kandungan trigeliserida dan asam lemak di dalamnya.

**Tabel 2.2** Karakteristik Minyak Jelantah

Properties	Unit	Nilai
Asam Lemak Bebas	%wt	0.76
Kadar Air	%wt	0.17
Nilai Saponifikasi	mg KOH·g <sup>-1</sup>	183.4
Nilai Iodium	g·10 <sup>-2</sup> ·g <sup>-1</sup>	108.4
Nilai Peroksidan	meq·kg <sup>-1</sup>	16.4
Sodium	mg·kg <sup>-1</sup>	Marginal
Fosfor	mg·kg <sup>-1</sup>	Poor

(Sumber : Fernando, 2019)

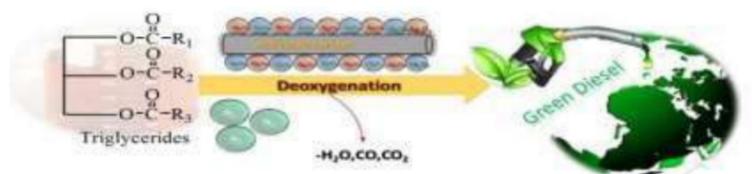
**Tabel 2.3** Sifat Fisika dan Kimia Minyak Jelantah

Sifat Fisik Minyak Jelantah	Sifat Kimia Minyak Jelantah
Warna coklat kekuning-kuningan	Hidrolisa, minyak akan diubah menjadi asam lemak bebas dan gliserol
Berbau tengik	Proses oksidasi berlangsung bila terjadi kontak anatar sejumlah oksigen dengan minyak
Terdapat endapan	Proses hidrogenasi bertujuan untuk menumbuhkan ikatan rangkap dari rantai karbon asam lemak pada minyak

(sumber : Geminastiti, 2012)

### 2.3 Green Diesel

*Green diesel* adalah minyak diesel ramah lingkungan yang berasal dari proses hidrogenasi pengolahan minyak nabati yang memiliki kualitas lebih baik karena menghasilkan gas buang yang lebih sedikit dibandingkan dengan biodiesel. *Green diesel* merupakan biofuel dengan penggunaan yang paling cepat berkembang di dunia, penggunaannya sebagai bahan bakar pengganti solar yang energinya lebih bersih untuk mengurangi dampak emisi karbon. *Green diesel* juga salah satu produk energi alternatif generasi kedua dari biofuel, yang memiliki struktur molekul yang mirip dengan diesel minyak bumi tetapi memberikan sifat diesel lebih baik yang dibentuk oleh campuran hidrokarbon dengan komposisi kimia yang mirip dengan bahan bakar fosil. Pengolahannya menggunakan teknik hydrotreatment minyak nabati, yang selain menghasilkan produk *green diesel* juga dapat digunakan untuk memproduksi biofuel untuk penerbangan, bionaphtha dan biopropane (Claudia dkk, 2022).



**Gambar 2.5** Reaksi Pembentukan *Green Diesel*

(Sumber: Alsultan et.al, 2018)

*Green diesel* memiliki komposisi utama yang terdiri dari alkana rantai panjang, alkana rantai pendek dan bercabang, serta aromatik yang memenuhi syarat. Pada proses pembuatan green diesel ikatan rangkap dan gugus oksigen yang ada di dalam minyak nabati dipecah dan dihilangkan dengan mengolah minyak nabati dengan hidrogen di bawah suhu tinggi dengan adanya katalis dalam reaktor. Berbeda dengan teknologi produksi biodiesel yang dihasilkan melalui proses transesterifikasi, green diesel diperoleh dengan salah satu proses yang ada di kilang minyak bumi yakni hydroprocessing. Dengan proses hidrogenasi menggunakan katalis hydroprocessing mampu mengubah ikatan senyawa trigliserida dalam minyak nabati menjadi senyawa hidrokarbon rantai parafinik lurus yang menyerupai struktur senyawa hidrokarbon dalam minyak solar.

**Tabel 2.4** Spesifikasi Fuel Properties

Parameter	ASTM	BAME	B10	B20	D100
Densitas (kg/m <sup>3</sup> )	-	874,8	845,2	848,5	842
Viskositas (Cst)	D445	4,46	2,80	2,98	2,60
Nilai kalor (MJ/Kg)	-	42,50	42,3	42,2	42,5
Angka Asam (Mg KOH/gm)	D664	1,26	0,126	0,253	-
Titik Nyala (°C)	D93	>160	64,4	76,8	52
Titik Tuang (°C)	D2500	0	-15,3	-13,6	-17
Kadar Air (%)	D2709	214	21,4	42,8	-
Kadar Abu (%)	D874	0,001	0,009	0,008	0,01
Kadar Sulfur	D5453	0,03	0,048	0,046	0,05
Residu Karbon (%)	D4530	0,19	0,154	0,158	0,15
Berat Jenis (Kg/m <sup>3</sup> )	D854	903,5	855,3	860,7	850
Angka Setana	D613	42	48,3	47,3	52

(Sumber : Sunil Naik, 2017)

*Green diesel* memiliki angka setana yang paling tinggi dibandingkan petrodiesel dan biodiesel. *Green diesel* memiliki stabilitas oksidasi yang tinggi, penyimpanan stabilitas, dan ketika diperlakukan dengan benar oleh reaksi hidroisomerisasi (reaksi di mana n-alkana *green diesel* sebagian diubah menjadi bercabang yang sesuai isomer) juga memiliki sifat dingin yang sangat baik. Secara kimiawi, *green diesel* mirip dengan solar dan lebih cocok untuk dijadikan sebagai bahan bakar pengganti (Nolfi dkk, 2021).

## 2.4 Hidrogen

Hidrogen (H<sub>2</sub>) adalah unsur kimia dengan simbol H dan nomor atom 1. Hidrogen merupakan unsur paling ringan di tabel periodik dan merupakan bahan kimia yang paling melimpah substansi di alam semesta. Hidrogen juga membentuk air, gas yang tidak berwarna, tidak berbau, tidak berasa, tidak beracun, bukan logam, dan sangat mudah terbakar. Dan sumber energi bersih yang tidak mengeluarkan CO<sub>2</sub> pada saat reaksi pembakaran.

Hidrogen mirip dengan gas alam dalam hal aplikasi dan penanganan. Hidrogen pembawa energi yang sangat baik, dengan setiap kilogram hidrogen mengandung sekitar 2,4 kali lebih banyak energi daripada gas alam. Hidrogen diproduksi dengan reaksi elektrolisis atau melalui reaksi termokimia, metode ini dapat menghasilkan hidrogen bersih untuk membantu mendekarbonisasi sistem energi dan proses industri (Hydrogen Handbook, 2022).

**Tabel 2.5** Sifat Fisika dan Kimia Hidrogen

Sifat fisika dan kimia	Spesifikasi
Berat Molekul	2.016 g/mol
Luas penampang	0.104 nm <sup>2</sup> /molekul
Temperatur kritis	-240°C
Densitas kritis	0.031 g/cm <sup>3</sup>
Tekanan Kritis	13,0 atm
Titik lebur	13.86 K
Titik didih	-252,20°C
Titik nyala	-253°C
Kepolaran	0.817 x 10 <sup>-24</sup> cm <sup>3</sup>
Fasa	gas
Densitas (fasa padat)	0,08671 g/cm <sup>3</sup>
Densitas (fasa cair)	0,07099 g/cm <sup>3</sup> (-252,78°C)
Panas pembakaran	-57,796 (kcal/mol)

(Sumber : )

Hidrogen mirip dengan gas alam dalam hal aplikasi dan penanganan. Hidrogen pembawa energi yang sangat baik, dengan setiap kilogram hidrogen mengandung sekitar 2,4 kali lebih banyak energi daripada gas alam. Hidrogen diproduksi dengan reaksi elektrolisis atau melalui reaksi termokimia, metode ini dapat menghasilkan hidrogen bersih untuk membantu mendekarbonisasi sistem energi dan proses industri (Hydrogen Handbook, 2022).

### **2.5 Hydrotreating**

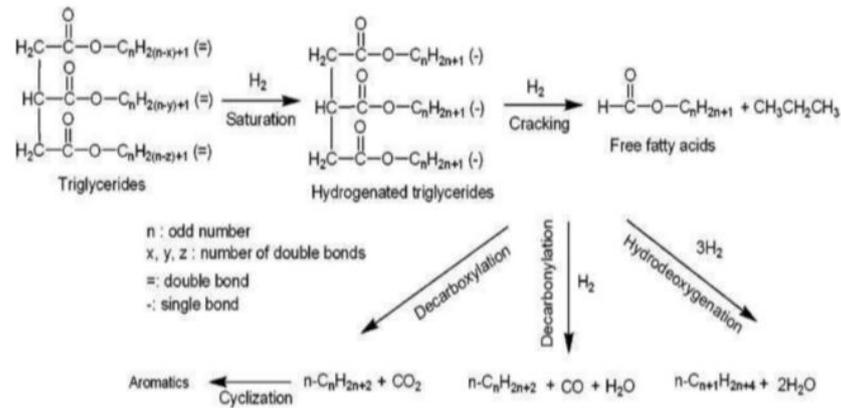
Proses *hydrotreating* merupakan reaksi senyawa organik dengan proses hidrideoksigenasi. Proses hidrideoksigenasi adalah proses yang menggunakan hidrogen bertekanan tinggi untuk menghilangkan oksigen serta heteroatom lainnya, yaitu nitrogen, sulfur, dan klorin (De S, dkk., 2015). Hydrotreating adalah metode deoksigenasi reduktif trigliserida dalam minyak nabati pada tekanan hidrogen tinggi (50-100 bar) dan suhu sedang menggunakan katalis logam yang didukung.

Hidroksigenasi dari trigliserida menjadi hidrokarbon hijau berlangsung melalui hidrogenolisis ikatan C-O membentuk struktur trichain dari asam lemak bebas. Selanjutnya asam lemak bebas mengalami penghilangan oksigen melalui dua cara berbeda yaitu, pertama siklus hidrogenasi dan dehidrasi untuk menghasilkan n-alkana dari asam lemak induk yang sesuai. Kedua, dekarbonilasi/dekarboksilasi yang menghasilkan alkana linier dengan n-1 atom karbon dan pelepasan CO<sub>x</sub>. Menariknya tidak seperti hidrogenasi/dehidrasi, pada dekarbonilasi/dekarboksilasi mencapai penghilangan oksigen tanpa konsumsi hidrogen. Akhirnya, n-alkana dapat mengalami reaksi lebih lanjut (hidroisomerisasi) yang diperlukan untuk menghasilkan hidrokarbon bercabang dengan titik tuang dan titik awan yang lebih rendah. Reaksi ini biasanya dikatalisis oleh asam padat.

Proses hydrotreating biasanya dilakukan dengan katalis logam mulia yang didukung karbon/alumina dan sulfida logam yang didukung alumina. Katalis logam sulfida banyak digunakan untuk menghilangkan sulfur dan nitrogen dalam industri petrokimia. Diantara katalis logam mulia lainnya, Pt dan Pd merupakan katalis yang paling aktif Pd > Pt > Ni > Rh > Ir > Ru > Os. Pd dan Pt produksi (n-1) alkana (produk HDC (hidrodekarbonilasi)), sebaliknya Ni menunjukkan aktivitas HDO (hidrodeoksigenasi) yang lebih tinggi. Hasil ini memiliki arti penting karena rasio HDC/HDO merupakan parameter penting yang menentukan konsumsi hidrogen selama proses hydrotreating (Bioresource Technology, 2015).

Penggunaan gas hidrogen sangat diperlukan karena jika tidak maka akan terjadi deaktivasi katalis (Sari, 2013). 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 oksida dalam bentuk HO atau dalam bentuk CO; melalui proses dekarboksilasi. Tujuan utama dari proses ini adalah untuk mereduksi rasio

OC dan secara simultan meningkatkan rasio HC (Mohammad.dkk 2012). Reaksi hydrotreating trigliserida dapat dilihat pada gambar berikut.



**Gambar 2.6** Reaksi *Hydrotreating* Trigeliserida

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, diantaranya dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan hidredeoksigenasi. Ketiga jalur ini menghasilkan produk utama berupa hidrokarbon (*green diesel*) dengan produk samping berupa CO: (dekarboksilasi), CO dan HO (dekarbonilasi), dan H<sub>2</sub>O (hidredeoksigenasi) (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).

Faktor-faktor yang mempengaruhi kondisi operasi dari proses hydrotreating, sebagai berikut :

a. Suhu Reaksi

Tingginya temperatur pada saat reaksi, menyebabkan derajat deoksigenasi akan semakin besar dan menunjukkan bahwa oksigen dalam hasil reaksi mengalami reduksi. Hal ini ditandai dengan terbentuknya banyak gas (Annisa, 2012).

#### b. Katalis

Jenis katalis yang digunakan dalam reaksi HDO dapat mempengaruhi konversi/yield dan selektivitas produk yang dihasilkan. Keberadaan sisi asam Bronsted yang ada pada logam yang digunakan sebagai katalis merupakan bagian katalis yang sangat berpengaruh dalam reaksi HDO. Sisi asam Bronsted akan mengikat hidrogen dan melepaskan hidrogen tersebut untuk berikatan pada minyak nabati yang dihidrodeoksigenasi dengan mudah. Sisi asam Bronsted juga berfungsi mengaktifkan gugus okso pada minyak tersebut (Dickerson & Soria, 2012).

#### c. Tekanan gas hidrogen

Sebenarnya pada reaksi HDO, tekanan tidak terlalu berpengaruh terhadap perolehan yield yang dihasilkan pada akhir reaksi HDO (Choudhary et al, 2011). Dalam reaksi HDO, tekanan gas H<sub>2</sub> yang tinggi bertujuan untuk meningkatkan kelarutan gas H<sub>2</sub> dalam minyak nabati, serta mencegah pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis.

Dalam proses *hydrotreating* pasti terjadi interaksi support, dan telah diakui bahwa alumina adalah support yang baik bagi katalis *hydrotreating* karena dapat meningkatkan dispersi Zn, sehingga jumlah Ni juga dapat meningkat. Selain itu, alumina juga mampu mengikat fasa aktif katalis dengan kuat.

### **2.6 Scanning Electron Microscope (SEM)**

*Scanning Electron Microscope* (SEM) adalah salah satu metode umum untuk analisis struktur mikro dan morfologi bahan. Dalam SEM, berkas elektron dengan energi rendah dipancarkan ke material dan memindai permukaan sampel. Beberapa hal yang terjadi saat berkas mencapai dan memasuki material, yang mengarah pada emisi foton dan elektron di dekat permukaan sampel (Sampath Kumar, 2013). Untuk membentuk gambar, sinyal penerima yang dihasilkan dari interaksi elektron-sampel dideteksi dengan berbagai jenis detektor tergantung pada mode SEM yang digunakan. Berbagai mode SEM ada untuk karakterisasi bahan (termasuk biomaterial) seperti pemetaan sinar-X, pencitraan elektron sekunder, pencitraan elektron hamburan balik, penyaluran elektron, dan

mikroskop elektron Auger (Sampath Kumar, 2013). SEM terdiri dari beberapa komponen seperti:

- Pistol elektron yang terletak di atas kolom dan memancarkan elektron. Elektron kemudian dipercepat ke tingkat energi biasanya 0,1-30 keV.
- Pistol tungsten jepit rambut yang membuat berkas elektron berdiameter tinggi untuk membentuk gambar beresolusi tinggi.
- Lensa dan lubang elektromagnetik yang memfokuskan dan membentuk berkas elektron untuk membentuk titik elektron terkonsentrasi kecil pada sampel.
- Lingkungan vakum tinggi yang memungkinkan elektron bergerak tanpa tersebar atau diserap oleh udara.

SEM merupakan salah satu metode instrumental yang paling banyak digunakan untuk pemeriksaan dan analisis karakterisasi pencitraan mikro dan nanopartikel dari benda padat. Salah satu alasan mengapa SEM lebih disukai untuk analisis ukuran partikel adalah karena resolusinya 10 nm, yaitu 100 Å. Versi lanjutan dari instrumen ini dapat mencapai resolusi sekitar 2,5 nm (25 Å) (Goldstein, 2012). Instrumen ini juga dapat digunakan bersama dengan teknik terkait lainnya dari analisis mikro sinar-X dispersi energi (EDX, EDS, EDAX), untuk penentuan komposisi atau orientasi kristal atau fitur individual. Umumnya, lampu filamen tungsten atau pistol emisi medan digunakan sebagai sumber untuk pembangkitan elektron. Pistol emisi membutuhkan kondisi vakum sangat tinggi (10<sup>-10</sup> hingga 10<sup>-11</sup> Torr) untuk menjaga ujungnya bebas dari kontaminan dan oksida (Pathak dan Thassu, 2016).

Percepatan berkas elektron terjadi melalui sistem tegangan tinggi (20 kV), dan berkas elektron ini menyempit setelah melewati lubang dan lensa elektromagnetik. Setelah itu, balok memindai permukaan spesimen dengan bantuan kumparan pindai. Gambar dihasilkan setelah produksi jenis sinyal SEM dari area interaksi balok dan spesimen. Elektron hamburan balik dan elektron sekunder yang dipancarkan dari spesimen di atas tingkat vakum dikumpulkan oleh detektor yang diposisikan sesuai (Hafner, 2007). Berfokus pada area pada tingkat perbesaran yang lebih tinggi (>100 kX) memberikan analisis topografi permukaan sampel yang lebih baik dengan resolusi spasial terbaik (Goldstein et al., 2017).

Sebuah logam digunakan untuk memasang sampel yang dilapisi dengan lapisan karbon atau logam setebal 40-60 nm, seperti emas atau paladium, dan diamati di bawah mikroskop. Spesimen biologis difiksasi secara kimia dengan cara yang khas dan didehidrasi melalui penggunaan dan penguapan aseton atau etanol. Kemudian sampel dikeringkan pada titik kritis untuk meminimalkan distorsi spesimen, yang umumnya terjadi karena tegangan pengeringan. Tidak perlu mengikuti prosedur ini untuk sampel kering. SEM juga dapat digunakan untuk menyelidiki sampel industri yang memiliki permukaan halus.