

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Green Diesel*

Green diesel adalah senyawa alkana yang memiliki jumlah atom karbon $C_{15}-C_{18}$ dan titik didih $265-320^{\circ}C$ hasil pengolahan minyak nabati dengan cara hidrogenasi yang memiliki sifat – sifat mirip bahan bakar diesel, disebut *green diesel* karena proses pengolahannya ramah lingkungan karena tidak dihasilkan limbah dan emisi hasil pembakaran juga memberikan limbah yang kecil dibanding minyak diesel yang lain. Injeksi hidrogen yang didukung katalis bimetal dapat memecah kelompok gugus karboksilat dari ikatan asam lemak menjadi rantai lurus hidrokarbon. Proses *green diesel* menghilangkan oksigen melalui reaksi dengan hidrogen menghasilkan produk parafin murni.

Pembuatan *green diesel* sebagai alternatif energi bersih telah banyak dikembangkan sebagai solusi dalam mencapai salah satu tujuan SDG's energi bersih dan terjangkau. Bahan baku yang digunakan dalam pembuatannya, yaitu minyak nabati melalui reaksi *hydrotreating* atau hidrogenasi katalitik (Taromi dan Kaliaguine, 2018). Pada proses pembuatannya, terjadi proses pemisahan dan penghilangan ikatan rangkap dan gugus oksigen yang terkandung di dalam minyak nabati dengan bantuan katalis dan hidrogen dengan menggunakan reaktor pada temperatur tinggi. Hidrogenasi katalitik memerlukan sebuah katalis, yang mana berfungsi untuk meningkatkan laju reaksi kesetimbangan, tetapi terlibat secara tidak permanen. Katalis memiliki material yang beragam sesuai proses reaksi kimianya, ukuran molekul reaktannya, produknya, dan kondisi reaksinya. (Trisunaryanti, 2018).

Dalam proses pembuatan *green diesel*, 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.

Selektivitas *green diesel* yang dihasilkan, rantai karbon C₁₈, CO, dan CO₂, juga telah diteliti melalui penggunaan jenis katalis yang berbeda, yaitu NiMo-S/Al₂O₃, Pd/C dan Pt/ β -Zeolite. Dihilangkan persen yield C₁₈ tertinggi adalah dengan menggunakan NiMo-S/Al₂O₃ yang disebabkan karena ukuran porinya lebih kecil dibandingkan dengan yang lainnya (Mughal 2011). *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 CO₂ yang di produksi dari proses pembuatan *green diesel* lebih rendah daripada produksi pembuatan FAME. 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 perdesa. Perbandingan antara biodiesel dan *green diesel* dapat dilihat pada tabel 2.1. *European Standard (EN14214/A2:2018-A2 dan EN15940:2016/A1:2018)*

Tabel 2.1 Perbandingan biodiesel dan green diesel

Parameter	Biodiesel	Green Diesel
Cetane Number (CN)	51-65	70-90
Lower Heating Value (LHV)MJ/kg	37.2	43.7-44.5
Density (kg/m ³)	860-890	765-800
Viscosity (mm ² /s)	340-355	265-320
Flash Point (°C)	Min 101	Min 55
Stabilitas	Kurang baik	baik

Sumber : Savvas L. Douvartzides (2019)

Green diesel merupakan campuran beberapa senyawa hidrokarbon fraksi bahan bakar mesin diesel yang diperoleh dari hasil proses *hydrotreating* katalitik senyawa trigliserida pada minyak nabati dengan gas hidrogen. *Green diesel* memiliki sifat stabilitas termal dan oksidasi yang sangat baik.

Karakter sifat fisik pada produk *green diesel* memiliki karakter seperti produk bahan bakar mesin diesel pada Tabel 2.2 (Kussuryani dan Siregar, 2010).

Tabel 2.2 Sifat fisik dan kimia bahan bakar mesin diesel

No.	Parameter	Nilai
1	Densitas (kg/m ³)	0,78-0,88
2	Viskositas kinematik (cSt)	1,9-4,1
3	Titik beku (°C)	Max 18
4	Titik nyala (°C)	Min 52
5	Angka asam (mg KOH/g)	<0,6

Sumber : (Kussuryani dan Siregar, 2010)

2.1.1 Parameter Kualitas *Green Diesel*

Analisa yang digunakan untuk mengetahui kualitas dari *green diesel* adalah sebagai berikut :

a. Densitas

Densitas merupakan berat massa suatu bahan per satuan volume. Bentuk persamaannya :

$$\text{Berat Jenis} = \frac{\text{Massa}}{\text{Volume}} = \frac{m}{V}$$

Satuan dari densitas adalah kg/dm³, gr/cm³, atau gr/ml. Densitas mempunyai harga tetap pada temperatur tertentu dan tidak tergantung pada suatu bahan. Densitas suatu jenis zat cair dapat dihitung dengan mengukur berat zat cair di dalam piknometer, dan volume zat ditentukan berdasarkan volume piknometer.

$$\text{Berat Jenis zat Cair} = \frac{\text{Berat Zat Cair dalam Piknometer}}{\text{Volume Zat Cair dalam Piknometer}}$$

b. Titik Nyala

Titik nyala merupakan nilai temperatur terendah dari suatu bahan bakar minyak dimana menimbulkan percikan api sesaat, apabila bahan bakar didekatkan dengan api. Titik nyala ini di perlukan untuk proses penyimpanan agar saat proses penyimpanan bahan bakar dan pengangkutan bahan bakar tidak terjadi kebakaran yang disebabkan oleh temperatur yang tinggi.

c. Viskositas

Viskositas adalah suatu angka yang menyatakan besar perlawanan atau hambatan dari suatu bahan cair untuk mengalir atau ukurannya tahanan geser dari bahan cair. Makin tinggi viskositas minyak akan makin kental dan lebih sulit mengalir. Demikian sebaliknya makin rendah viskositas minyak makin encer dan lebih mudah minyak untuk mengalir. Viskositas merupakan sifat yang sangat penting dalam penyimpanan dan penggunaan bahan bakar minyak. Viskositas mempengaruhi derajat pemanasan awal yang diperlukan untuk handling, penyimpanan dan atomisasi yang memuaskan. Jika minyak terlalu kental, maka akan menyulitkan dalam pemompaan, sulit untuk menyalakan burner dan sulit dialirkan. Rumus perhitungan Viskositas yaitu:

a. Viskositas Dinamik

$$(\mu) = K (\rho_1 - \rho_2) t \quad (\text{Sumber: Panduan Viskositas Lab.KAI Polsri})$$

Dimana :

$$\mu = \text{Viskositas dinamik (mPa.s)}$$

$$K = \text{Konstanta Bola (mPa.s.cm}^3/\text{gr.s)}$$

$$\rho_1 = \text{densitas bola (gr/cm}^3\text{)}$$

$$\rho_2 = \text{densitas sampel (gr/cm}^3\text{)}$$

$$t = \text{Waktu rata-rata (s)}$$

b. Viskositas Kinematik

$$v = \frac{\mu}{\rho_{BBC}} \quad (\text{Sumber: Panduan Viskositas Lab.KAI Polsri})$$

Dimana :

$$v = \text{Viskositas Kinematik (cSt)}$$

$$\mu = \text{Viskositas Dinamik (mPa.s)}$$

$$\rho_{BBC} = \text{Densitas Bahan Bakar Cair (gr/cm}^3\text{)}$$

d. *Cetane Number*

Cetane Number merupakan ukuran dari kualitas penyalaan dari suatu bahan bakar. Kualitas penyalaan bahan bakar diesel tergantung pada komposisi molekulnya, Semakin cepat suatu bahan bakar diesel terbakar di dalam ruang bahan bakar, maka semakin tinggi cetane number bakar tersebut (Amir A, 2010).

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. Hal ini dikarenakan minyak jelantah mengandung bilangan peroksida jauh di atas standar, yaitu 5,15 mg O₂/100g-7,89 mg O₂/100g (Suroso, 2013). Bilangan peroksida yang tinggi memiliki dampak buruk bagi kesehatan manusia. Meskipun demikian, karakteristik yang dimiliki masih ada kemiripan dengan minyak nabati lainnya. yaitu terdapat kandungan trigliserida dan asam lemak di dalamnya. Menurut penelitian dari Mannu, dkk., (2019) menunjukkan bahwa minyak jelantah mengandung trigliserida berupa asam oleat sebanyak 70%, asam linoleat sebanyak 13%, dan asam linolenat sebanyak kurang dari 3%. Selain trigliserida, minyak jelantah mengandung ALB (Asam Lemak Bebas) sebesar 0,21%-0,33% yang mana melebihi SNI, yaitu 0,3%. Oleh karena itu, untuk menurunkan kandungan ALB, minyak jelantah dilakukan proses bleaching (Mahmudah dan Nopiyanti, 2019). Komposisi asam lemak minyak jelantah dapat dilihat pada Tabel2.3.

Tabel 2.3 Komposisi Asam Lemak Minyak Jelantah

Asam Lemak	Persentase Komponen (%)
Oleat (C ₁₈)	70
Linoleat (C ₁₈)	13
Linolenat (C ₂₀)	3

Sumber : Mannu, dkk. (2019)

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 premanen (Trisunaryanti, 2018).

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

- Menurunkan penghalang (*barrier*) energi aktivasi (E_a).
- Memperoleh/menghasilkan produk lebih cepat.
- Menurunkan suhu reaksi.
- Memperoleh produk metastabil (produk antara) dan bukan produk termodinamika yang disukai (produk akhir).
- 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. Katalis memiliki beberapa komponen yang terdiri dari inti aktif katalis, promotor, dan penyangga.

A. Inti Aktif Katalis

Inti aktif katalis merupakan suatu komponen yang paling memengaruhi dalam suatu reaksi. Penggunaan inti aktif katalis disesuaikan pada reaksi yang akan dilakukan. Pada proses *hydrotreating* yang bersifat eksotermis membutuhkan katalis berupa logam transisi karena memiliki resistensi terhadap tingginya temperatur operasi karena reaksi yang digunakan adalah reaksi hidrogenasi yang mana reaksi ini merupakan reaksi eksotermis (Speight, 2015). Logam transisi juga lebih aktif dalam reaksi hidrogenasi dalam memutus ikatan rangkap pada asam lemak yang terkandung di dalam bahan baku. Hal ini disebabkan logam transisi memiliki jumlah orbital d yang tidak penuh sehingga dapat menyebabkan terikatnya atom hidrogen yang akan diinjeksikan pada proses reaksi (Nugraha, 2016).

Pada penelitian ini katalis yang dipakai adalah Ni. Karena unsur tersebut telah dicoba pada penelitian Gousi, dkk, 2016. Dengan hasil optimal didapat pada persentase 60%.

B. Promotor

Promotor merupakan suatu komponen yang berfungsi untuk meningkatkan aktivitas, selektivitas, dan stabilitas yang diinginkan oleh katalis. Selain itu, fungsi promotor juga untuk melindungi penyangga dari kerusakan yang terjadi dalam waktu yang lama. Pemilihan promotor untuk proses *hydrotreating* juga memengaruhi produk yang dihasilkan, seperti tingginya bilangan asam produk. Pada penelitian ini promotor Zn ditambahkan pada katalis agar memicu penurunan bilangan asam produk.

C. Penyangga

Penyangga merupakan suatu komponen untuk menyediakan luas permukaan yang besar dan stabil pada pendispersian inti aktif katalis. Semakin luas permukaan penyangga maka semakin tinggi aktivitas yang dilakukan inti aktif. Untuk mendapatkan pendispersian oleh inti aktif yang baik, diperlukan penyangga yang stabil. Penyangga yang biasa digunakan pada proses *hydrotreating* dan dapat memberikan permukaan yang stabil, yaitu senyawa oksida karena memiliki titik leleh yang lebih tinggi dari pada inti aktif. Penyangga yang digunakan pada penelitian ini adalah γ -Al₂O₃ karena mempunyai ketersediaan, luas permukaan, dan porositas yang tinggi.

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. 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

Katalis 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. Selektifitas juga berarti kemampuan suatu katalis untuk mengarahkan konversi reaktan sepanjang jalur tertentu untuk mendapatkan produk tertentu (Widi, 2018).

2.3.4 Katalis Ni-Zn/Al₂O₃

2.3.4.1 Nikel (Ni)

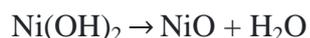
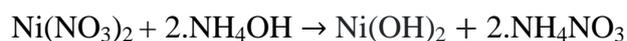
Nikel adalah unsur kimia bernomor atom 28 dengan lambang Ni. Nikel termasuk dalam logam transisi dan bersifat keras dan elastis. Penamaan nikel dapat ditelusuri abad pertengahan di Jerman. Mineral merah ditemukan yang menyerupai bijih tembaga. Namun, para penambang tidak dapat mengekstraksi tembaga apapun, sehingga mereka menyalahkan peri nakal dari mitologi Jerman bernama Nikel. Mereka menyebut bijih tersebut *Kupfernickel* dari bahasa jermannya *Kupfer* untuk tembaga.

Nikel sebagai logam transisi karena memiliki resistensi terhadap tingginya. temperatur operasi karena reaksi yang digunakan adalah reaksi hidrogenasi yang mana reaksi ini merupakan reaksi eksotermis (Speight, 2015). Nikel juga reaktif dalam reaksi hidrogenasi dalam memutus ikatan rangkap pada asam lemak yang terkandung di dalam bahan baku. Hal ini disebabkan nikel memiliki jumlah orbital d yang tidak penuh sehingga dapat menyebabkan terikatnya atom hidrogen yang akan diinjeksikan pada proses reaksi (Nugraha, 2016). Juga penggunaan nikel sebagai logam aktif pada pembuatan katalis adalah karena sifatnya yang selektif dalam proses hidrogenasi.

Pada penelitian yang dilakukan oleh Gousi, dkk. (2017), katalis logam transisi berupa Ni/ γ -Al₂O₃ digunakan dalam proses *hydrotreating* minyak nabati yang mana dapat menghasilkan produk berupa *green diesel* sebesar 61% pada reaktor *semi-batch* di temperatur 310°C dan kondisi tekanan 40 Bar dengan persentase komposisi katalis 60% Ni dan 40% Al₂O₃. Dari penelitian tersebut menunjukkan bahwa logam transisi berupa Nikel yang didukung oleh penyangga γ -Al₂O₃ berpotensi untuk meningkatkan selektivitas produk *green diesel* pada proses *hydrotreating*. Selain itu, pada penelitian lainnya, proses *hydrotreating* yang dilakukan pada kondisi operasi yang sama, menghasilkan produk berupa *green diesel* dengan bilangan asam yang sebesar 97% dengan penggunaan katalis Ni/Al₂O₃ yang dipromotori oleh *Molybdenum* (Kordouli, dkk., 2018).

Sumber bahan baku dari pembuatan katalis nikel bisa diperoleh dari berbagai sumber. Seperti nikel sulfat, klorida, asetat, atau nitrat dapat digunakan sebagai sumber nikel. Meskipun demikian, nitrat dipilih karena kemudahan dalam

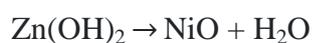
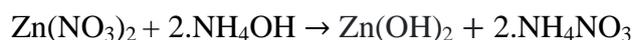
memperoleh katalis bebas halida atau sulfat (Nishimura, 2001.). Metode pembuatannya yaitu melarutkan nikel nitrat dengan *aquadest* secukupnya. Kemudian larutan tersebut direaksikan dengan amonium hidroksida untuk mendapatkan nikel hidroksida. Setelahnya nikel hidroksida dikalsinasi pada temperatur tertentu untuk menjadi nikel oksida. Skema reaksinya yaitu :



2.3.4.2 Seng (Zn)

Seng merupakan unsur kimia bernomor 30 yang disimbolkan sebagai Zn. Sebagai logam, seng memiliki titik leleh yang relatif rendah yaitu 419,5 °C dan titik didih 907 °C. Titik leleh adalah yang terendah dari semua logam blok-d selain merkuri dan kadmium. Seng memiliki konfigurasi elektro $3d^{10}4s^2$ dan sebagai anggota dari golongan 12 pada tabel periodik. Ketika senyawa seng terbentuk dalam keadaan oksidasi, elektron kulit terluar s hilang, menghasilkan ion seng +2 dengan konfigurasi elektron $3d^{10}$. Logam ini cukup reaktif dan pereduksi yang kuat.

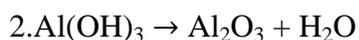
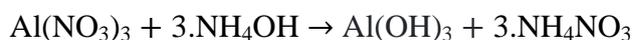
Penggunaan seng sebagai promotor dapat meningkatkan performa zeolit dalam proses hydrotreating minyak nabati menjadi bahan bakar hidrokarbon (Cheng, 2017). Sebuah penelitian pada tahun 2016 oleh Zhao, dkk. mengindikasikan bahwa menunjukkan bahwa katalis Mo-Zn/ Al_2O_3 , yang mana Zn sebagai promotor menunjukkan aktivitas katalitik yang sangat baik dan stabilitas untuk konversi hidrogenasi dalam minyak nabati menjadi hidrokarbon. Ini karena keasaman dan sifat tahan kokas. Di penelitian ini seng digunakan sebagai promotor dari katalis nikel yang disangga oleh alumina. Diharapkan bahwasannya seng dapat memicu penurunan bilangan asam pada produk yang dihasilkan. Menyesuaikan dengan bahan baku inti katalis, dalam penelitian ini seng didapat dari $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2.6\text{H}_2\text{O}$. Dengan skema reaksinya yaitu:



2.3.4.3 Alumina (Al₂O₃)

Alumunium oksida atau dalam nama trivianya disebut alumina adalah komponen dari alumuniumm dan oksigen dengan rumus molekul Al₂O₃. Alumina mesopori (material yang berdiameter pori 2-50 nm) memiliki sifat yang sangat baik seperti saluran yang sangat seragam, permukaan yang besar luas dan, distribusi ukuran pori yang sempit. Komponen ini banyak digunakan sebagai adsorben, katalis pendukung, dan aplikasi keramik lainnya. Alumina banya8k digunakan sebagai bahan dasar pendukung katalis karena sifatnya yang kuat, keras, dan lembam (Paranjpe, 2017).

Keberadaan Al₂O₃ dalam katalis berfungsi untuk memperbesar luas permukaan pada katalis dengan menyediakan permukaan pori. Al₂O₃ 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). Di penelitian ini bahan baku untuk Alumina adalah Al(NO₃)₃ .9H₂O. Skema reaksinya adalah :



2.3.4.4 Amonium Hidroksida (NH₄OH)

Amonium Hidroksida(NH₄OH) adalah amonia yang larutan di dalam air. Golongan amonia ini biasanya dipakai sebagai pendingin, pupuk, dan pada kebutuhan rumah tangga lainnya. Larutan ini memilki wujud cair, tidak berwarna, bau yang menyengat,dan sangat larut di dalam air. Larutan ini memiliki Ph basa yaitu 13,6 pada temperatur 32°F. amonium hidroksida memiliki berat molekul 35,04 g/mol dengan titik didih 37,7 °C dan titik lebur pada -57,5 °C. Ammonium hidroksida juga memiliki konduktivitas dimana konduktivitas NH₄OH akan naik dengan meningkatnya konsentrasi.

Amonium hidroksida kerap digunakan dalam metode pretisipasi pembuatan katalis untuk menghindari terikutnya logam alkali pada katalis akhir (Deraz, 2017). Dalam penelitian ini, amonium hidroksida dipakai sebagai titran. Hal ini

dikarenakan untuk menghindari terbentuknya *nickelhexamine complex* $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ dan *zinhexamine complex* $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ (Ramesh & Kamath, 2005). Kedua zat tersebut terbentuk ketika adanya excess amonia. Sehingga alih-alih logam nitrat bereaksi dengan NH_4OH menjadi logam hidroksida, yang terjadi justru *metal amine complex*.

2.4 Metode Pembuatan Katalis

Seiring berkembangnya ilmu pengetahuan, terdapat beragam cara untuk melakukan sintesis katalis. Diantaranya, metode paling umum diketahui adalah metode pretisipasi atau kopresipitasi dan metode impregnasi (Deraz, 2018).

2.4.1 . Impregnasi

Metode impregnasi merupakan prosedur dimana volume tertentu larutan yang mengandung prekursor fase aktif dikontakkan dengan padatan yang kemudian dikeringkan untuk menghilangkan pelarut yang terserap. Metode impregnasi yang biasa dikenal terdapat dua jenis. Yaitu impregnasi basah dan impregnasi kering. Metode impregnasi basah merupakan metode yang menggunakan sejumlah larutan prekursor yang melebihi volume pori penyangga katalis inti, sehingga menghasilkan bubuk tipis. Sementara itu, metode impregnasi kering menggunakan larutan prekursor yang terbatas hanya untuk mengisi volume pori penyangga saja (Merabadi, dkk. 2017).

2.4.2 Kopretisipasi

Metode pretisipasi atau kopretisipasi adalah metode pembuatan katalis dimana mengonversi larutan menjadi padatan. Dengan cara mengubah zat menjadi tidak larut atau membuat larutan menjadi super jenuh yang mana melibatkan reagen kimia dan kemudian pemisahan larutan dari endapan. (Sharma dkk, 2017.) Metode ini dapat digunakan untuk mensintesis katalis tanpa ataupun dengan penyangga. Proses ini berkuat pada kombinasi garam logam fase cair dan larutan alkali untuk menghasilkan logam hidroksida atau karbonat yang tidak larut. Langkah yang umum dilakukan pada metode ini adalah:

- a) Pertamaan prekursor komponen aktif dilarutkan, biasanya dilarutkan dalam bentuk garam yang dilarutkan dalam air atau medium pelarut yang cocok untuk membentuk larutan homogen.
- b) Selanjutnya adalah langkah presipitasi di mana larutan disesuaikan kadar Ph atau penguapan untuk memaksa garam mengendap. Selama pengendapan ini, garam dapat dihidrolisis menjadi bentuk hidroksida atau oksida, sehingga langkah ini dapat disebut proses hidrotermal.
- c) Setelah itu dilanjut ke langkah filtrasi dan pengeringan di mana endapan padat kemudian dikumpulkan dan dikeringkan secara bertahap hingga sekitar titik didih medium pelarut. Endapan yang telah kering yang diperoleh dalam keadaan bubuk padatan.
- d) Terakhir yaitu langkah kalsinasi. Kalsinasi dilakukan untuk mengubah bentuk garam atau hidroksida dari komponen aktif menjadi oksida dengan mereaksikan dengan udara pada suhu yang sesuai, misalnya asetat, karbonat atau, nitrat terurai menjadi oksida.

2.5 Scanning Electron Microscope (SEM)

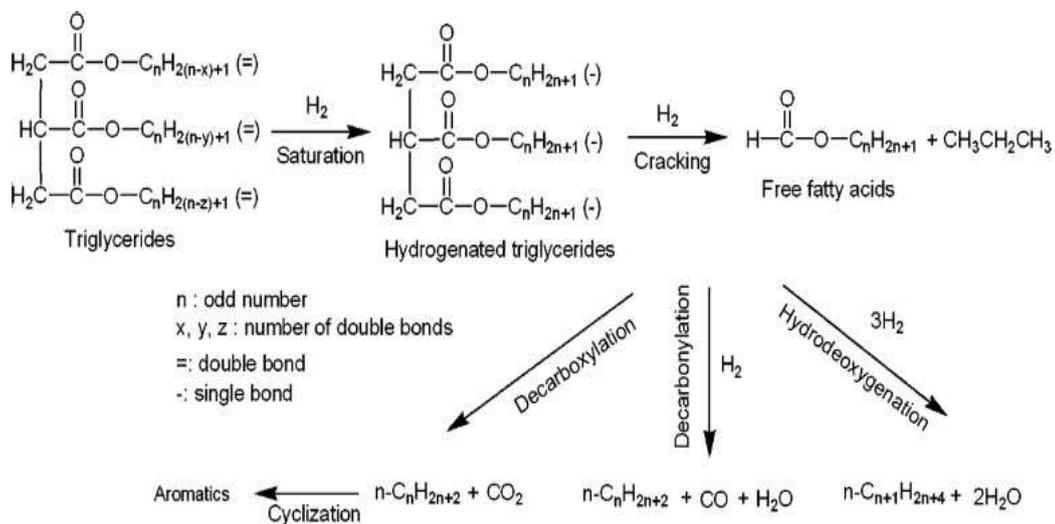
SEM (*Scanning Electron Microscope*) adalah sejenis mikroskop elektron yang dapat menghasilkan gambar sampel dengan cara memindai permukaan menggunakan sinar elektron yang di fokuskan dengan perbesaran hingga skala tertentu. Pada SEM, terdapat sebuah pistol elektron yang memproduksi sinar elektron juga di percepat oleh adanya anoda, kemudian lensa magnetik akan memfokuskan elektron mengarah pada sampel. Sinar elektron yang sudah terfokuskan akan memindai keseluruhan sampel. Ketika elektron mengenai sampel, maka sampel akan mengeluarkan elektron baru yang akan di terima oleh alat detektor dan akan dibaca di layar monitor. Karakterisasi sampel dengan menggunakan alat SEM bertujuan untuk melihat morfologi dan topografi dari sampel.

2.6 Proses *Hydrotreating*

Proses *hydrotreating* merupakan reaksi senyawa organik dengan proses hidredeoksigenasi. Proses hidredeoksigenasi 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). Menurut Ahmad Zikri dkk (2021) dalam penelitiannya menggunakan bahan baku CPO pada proses *hydrotreating* dengan temperatur 400°C menghasilkan kondisi yang paling optimum dengan hasil konversi produk sebesar 37,30%.

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 oksi dalam bentuk H₂O atau dalam bentuk CO₂ melalui proses dekarboksilasi. Tujuan utama dari proses ini adalah untuk mereduksi rasio O/C dan secara simultan meningkatkan rasio H/C (Mohammad, dkk.,2012). Reaksi *hydrotreating* trigliserida dapat dilihat pada gambar 2.1.



Gambar 2.1 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, diantaranya dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan hidrodeoksigenasi. Ketiga jalur ini menghasilkan produk utama berupa hidrokarbon (*green diesel*) dengan produk samping berupa CO₂ (dekarboksilasi), CO dan H₂O (dekarbonilasi), dan H₂O (hidrodeoksigenasi) (Veriansyah, dkk., 2011). Selain reaksi-reaksi tersebut, terdapat reaksi samping yang tidak diinginkan. Reaksi samping ini adalah reaksi pembentuk *coke* yang dapat mendeaktivasi katalis (Madsen, 2011). Menurut (Snare, M., dkk., 2009) percobaan hidrogenasi minyak nabati menghasilkan alkana, rantai gliserol dari trigleserida dihidrogenasi menghasilkan propana dan tidak terbentuk gliserol, minyak setara minyak diesel yang dihasilkan bukan berupa oksigenat seperti hasil transesterifikasi, tapi berwarna jernih dan memiliki angka cetane yang tinggi, antara 85 sampai 99 dengan fase cair.

Penelitian mengenai katalis proses *hydrotreating waste cooking oil* (WCO) telah dilakukan oleh beberapa orang peneliti. Diantaranya Toba, M. dkk. (2011) dimana hidrodeoksigenasi (HDO) minyak goreng bekas dan lemak yang terperangkap di atas katalis sulfida diuji untuk menghasilkan bahan bakar transportasi berkualitas tinggi dari sumber daya bermutu rendah. Hidrodeoksigenasi minyak goreng bekas dilakukan dalam reaktor *batch* bertekanan tinggi dan reaktor aliran unggun tetap. Katalis sulfida menunjukkan aktivitas HDO yang tinggi dan semua limbah minyak memberikan n-parafin, isoparafin dan sejumlah kecil olefin. Katalis NiMo dan NiW menunjukkan aktivitas hidrogenasi yang tinggi dan stabil, sedangkan penonaktifan aktivitas hidrogenasi diamati menggunakan katalis CoMo. Katalis NiW menghasilkan lebih banyak hidrokarbon yang terbentuk melalui dekarboksilasi atau dekarbonilasi dibandingkan dengan katalis NiMo dan CoMo. Kandungan sulfur dalam produk minyak rendah ketika aktivitas katalitik menunjukkan konstan. Kumar, dkk., (2014) dalam penelitiannya hidrodeoksigenasi asam lemak yang berasal dari minyak nabati dan mikroalga adalah proses baru untuk produksi bahan bakar hidrokarbon cair yang sesuai dengan mesin pembakaran internal yang ada. Hidrodeoksigenasi asam stearat diamati dalam reaktor *batch* bertekanan tinggi menggunakan n-dodekana

sebagai pelarut katalis logam nikel yang didukung pada SiO_2 , $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, dan HZSM-5 pada kisaran suhu 533–563K. Beberapa katalis nikel oksida didukung dengan pemuatan nikel hingga 25 % berat dibuat dengan metode impregnasi kebasahan baru jadi dan direduksi menggunakan hidrogen. Lovas, P. dkk. (2015) minyak lobak dianggap sebagai bahan bakar motor dan petrokimia yang berbasis biomassa yang potensial. Konversi minyak lobak murni dan campurannya dengan minyak gas vakum terhidrogenasi (HVGO) dibawah simulasi kondisi perengkahan katalitik cairan melalui uji yang telah diamati. Dengan menggunakan katalis berbasis ZSM-5. Tingkat deoksigenasi produk cair dan hasil bensin adalah parameter utama yang dipantau. Penggunaan campuran katalis yang mengandung 10% berat aditif katalis ZSM-5 dan 90 % berat katalis FCC standar dalam kasus minyak lobak murni menghasilkan penghilangan oksigenat organik secara praktis lengkap dari produk cair.

Dari beberapa penelitian yang telah diuraikan di atas, diperoleh katalis yang sangat efektif, yaitu logam transisi karena efektif dan lebih murah. 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/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memicu penurunan asam. Karna mencegah perpanjangan trigliserida dan penonaktifan katalis dengan pembentukan kokas. Keasaman minimum diperoleh pada katalis Ni-Zn/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Gousi, dkk., 2019).

Dari beberapa penelitian yang telah dilakukan, katalis Ni-Zn yang didukung oleh $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 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/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap hidrogenasi katalitik minyak jelantah menjadi *green diesel*.

