

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Green Diesel*

Green diesel atau biodiesel G2 adalah senyawa alkana 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 (Salamah dan Satyawati, 2013).

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. Alkana rantai panjang memiliki angka *cetane* yang tinggi, dan angka *cetane* yang rendah untuk alkana rantai pendek dan bercabang (Patel dan Kumar, 2016). 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*. 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 2.1 Perbandingan Petroleum Diesel, Biodiesel dan *Green diesel*

Parameter	<i>Petroleum diesel</i>	<i>Biodiesel (FAME)</i>	<i>Green Diesel</i>
%Oksigen	0	11	0
<i>Spesific Gravity</i>	0.84	0.88	0.78
Kandungan Belerang	<10	<1	<1
Nilai Kalor, MJ/kg	43	38	44
<i>Cloud Point</i>	-5	-5 sd +15	-10 sd +20
Distilasi	200 – 350	340 – 355	265 - 320
<i>Cetane</i>	40	50-65	70-90
Stabilitas	Baik	Kurang baik	Baik

Sumber: Holmgren, dkk., 2007

Karakter sifat fisik pada produk *green diesel* memiliki karakter seperti produk bahan bakar mesin diesel yang disajikan pada Tabel 2.2.

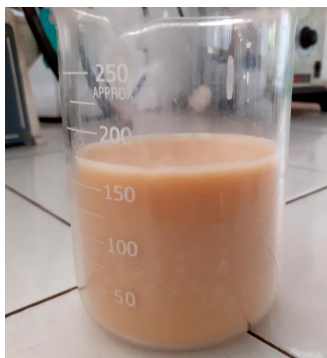
Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia Bahan Bakar Mesin Diesel

Parameter	Satuan	Nilai
Densitas	kg/m ³	0,78-0,88
Viskositas kinematik	cSt	1,9-4,1
Titik beku	°C	Max 18
Titik nyala	°C	Min 52
Angka asam	mg KOH/g	<0,6

Sumber : Kussuryani Rimbasa, 2010

2.2 *Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)*

Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) adalah adalah produk sampingan dari penghilangan bau di kilang minyak kelapa sawit. Produksi PFAD adalah 4% dari total pengolahan CPO. Sekitar 3,66 ton PFAD diproduksi dari setiap 100 ton CPO dan umumnya digunakan sebagai sumber asam lemak untuk industri non-makanan seperti industri sabun, pakan, dan oleokimia.



Gambar 2.1 *Palm Fatty Acid Distillate*

Komponen utama PFAD adalah asam lemak bebas, produk oksidasi lipid, dan senyawa lain seperti tokoferol, tokotrienol, fitosterol, dan squalen (hidrokarbon). PFAD berwarna coklat muda, berbentuk semipadat pada temperatur ruang, dan mencair jika dipanaskan melebihi suhu ruang (Kapor, 2016). Adapun sifat fisika dan kimia yang dimiliki PFAD adalah seperti yang terdapat dalam tabel 2.2.

Tabel 2.3. Sifat Fisika dan Kimia dari PFAD

Sifat Fisika dan Kimia	Satuan	Nilai
Densitas @ 40 °C	g/cm ³	0,87
<i>Kinematic viscosity</i> @ 40 °C	cSt	10.75
Angka asam	mg KOH/g	170
Kandungan air	%wt	0,05-0,65
Angka saponifikasi	mg KOH/g	200.57
Angka Iodin	g I ₂ /100g	57.57
<i>Free fatty acid</i>	%	85
<i>Copper</i>	ppb	1,0-2,0
<i>Iron</i>	ppm	6,0

Sumber : C. Beng Yeoh, dkk., 2012

Asam lemak bebas dalam minyak tidak dikehendaki karena degradasi asam lemak bebas tersebut menghasilkan rasa dan bau yang tidak disukai, oleh karena itu dalam pengolahan minyak diupayakan kandungan asam lemak bebas serendah mungkin (Ketaren, 2005).

Asam-asam lemak yang terkandung dalam PFAD merupakan asam lemak jenuh dan tidak jenuh. Asam lemak jenuh berwujud padat pada suhu kamar

sedangkan asam lemak tidak jenuh berwujud cair. Asam lemak jenuh hanya memiliki ikatan tunggal diantara atom-atom karbon penyusunnya, sementara asam lemak tak jenuh memiliki paling sedikit satu ikatan ganda diantara atom-atom penyusunnya.

Tabel 2.4. Komposisi Asam Lemak pada PFAD

Asam Lemak	Kandungan (%)
Dekanoat	0,05
Laurat	0,60
Miristat	1,60
Palmitat	54,3
Palmitoleat	0,21
Stearat	3,80
Oleat	30,40
Linolenat	8,40
Linoleat	0,30
Arkidonat	0,20
Lignocerat	0,14

Sumber: Christina, 2000

2.2.1 Proses Pengolahan *Palm Fatty Acid Destillate* (PFAD)

Minyak kelapa sawit diekstraksi dari tandan buah segar yang mengandung sejumlah kecil komponen pengotor. Termasuk serabut buah, air, asam lemak bebas, fosfolipid, logam berat, produk oksidasi dan senyawa – senyawa yang berbau (Siregar, Y., 2018).

Ada dua metode yang digunakan pada proses pemurnian yaitu secara fisika dan kimia. Pada dasarnya ini dilakukan untuk menghilangkan asam lemak bebas. Pemurnian secara fisika merupakan proses yang melibatkan beberapa pengujian yang sederhana, sehingga dalam proses ini menghasilkan penghilangan warna maupun bau pada minyak.

Proses awal dilakukan dengan menghilangkan lemak pada minyak kelapa sawit, proses awal ini digunakan untuk mencampurkan minyak kelapa sawit

dengan asam posfat pekat dan melakukan pembersihan secara adsorpsi dengan menggunakan adsorben. Minyak kelapa sawit dicampur dengan asam posfat (konsentrasinya 0,05 – 0,2 % dari minyak), setelah itu dipanaskan pada suhu 90 – 100°C lalu didinginkan selama 15 – 30 menit sebelum dialirkan ke dalam alat untuk proses pemucatan, tanah bertindak sebagai adsorben . Tanah yang digunakan pada proses ini dibutuhkan antara 0,8 sampai 80 % .

Proses pemucatan dilakukan dalam vacuum pada tekanan 20 – 25 mmHg dengan suhu dari 95 – 110°C dengan waktu retensi dari 30 – 45 menit. Adsorben yang digunakan pada proses ini, disaring terlebih dahulu untuk memisahkan minyak.

Kemudian minyak hasil dari proses awal tersebut dilanjutkan pada tahap penghilangan bau yang dilakukan dengan penghilangan asam lemak bebas, lalu minyak hasil dari proses pemucatan dipanaskan pada suhu 240 – 2700 C dengan menggunakan pengganti panas sebelum dipompakan pada alat penghilangan bau, setelah itu diperhatikan suasana vakum pada tekanan antara 2 – 5 mmHg. Pada kondisi ini asam lemak bebas yang ada dalam minyak hasil dari pemucatan (BPO) didistilasi bersama dengan senyawa – senyawa yang mudah menguap dan menghasilkan hasil oksidasi seperti aldehid dan keton, dan hasilnya adalah *Refined Bleaching Deodorized Palm Oil (RBDPO)*. Dimana hasil distilat dari *RBDPO* tersebut adalah *Palm Fatty Acid Distillate (PFAD)* (Shahidi, F.,2005).

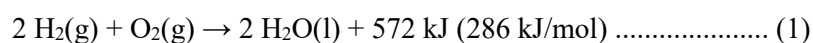
2.3 Gas Hidrogen

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 H₂ mempunyai kandungan energi per satuan berat tertinggi, dibandingkan dengan bahan bakar manapun. Gas hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasi rendah 4% H₂ di udara bebas. Entalpi pembakaran hidrogen adalah -286 kJ/mol. Hidrogen terbakar menurut persamaan kimia:



Dalam banyak hal, 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).

2.4 *Hydroprocessing*

Hydroprocessing adalah hal penting dari proses katalitik dalam skema *refinery* yang terdiri dari serangkaian reaksi di mana hidrogen dilewatkan melalui katalis. *Hydroprocessing* digunakan untuk mengkonversi berbagai distilat minyak menjadi bahan bakar transportasi bersih dan minyak pemanas. *Hydroprocessing* adalah proses yang jauh berbeda dari pirolisis, yaitu dapat menghilangkan semua kandungan oksigen dari minyak nabati dan menghasilkan hidrokarbon titik didih murni rendah (Aslam dkk., 2015). Reaksi yang terjadi dalam *hydroprocessing* dapat diklasifikasikan dalam dua kelompok yaitu, *hydrocracking* dan *hydrotreating* (Sotelo-Boyás, R., 2012).

Cracking merupakan suatu proses pemutusan ikatan suatu unsur menjadi senyawa linier, siklik parafin, olefin, aldehid, keton dan asam karboksilat. *Hydrocracking* merupakan suatu proses yang mengkonversi umpan menjadi produk yang lebih ringan dengan bantuan katalis dan gas hidrogen. Selain itu *hydrocracking* dapat didefinisikan sebagai proses produksi fraksi-fraksi ringan berkualitas tinggi dari minyak berat dengan bantuan hidrogen. Proses ini menggunakan tekanan tinggi, suhu tinggi, katalis, dan hidrogen. *Hydrotreating* merupakan proses hidrogenasi katalitik yang bertujuan untuk menjenuhkan hidrokarbon tidak jenuh dan menghilangkan senyawa-senyawa pengotor seperti sulfur, nitrogen, oksigen dan logam pada aliran kilang minyak.

Reaksi pembuatan green diesel dengan hidrogenasi minyak nabati telah diteliti oleh banyak peneliti, antara lain percobaan hidrogenasi minyak nabati menghasilkan alkana, rantai gliserol dari trigliserida dihidrogenasi menghasilkan propane 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 reaksi fase cair.

Variabel-variabel yang mempengaruhi hidrogenasi adalah suhu, tekanan, pengadukan, tingkat katalisasi, pemilihan katalis (O'Brien, 1998), 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 (Rahmiyati, 2011).

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.

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

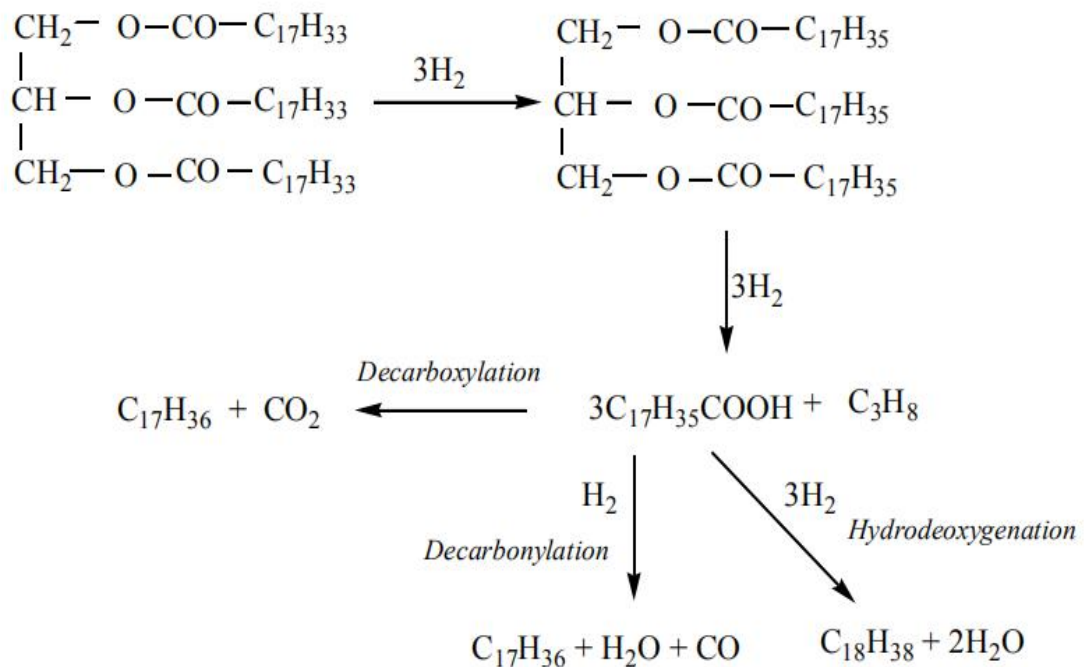
Pemilihan katalis yang tepat membantu proses hidrogenasi dan berpengaruh kuat pada laju reaksi, selektivitas, dan geometrik isomer lemak dan minyak. Katalis terdiri dari katalis homogen dan heterogen. Katalis homogen biasanya berupa cairan dan digunakan untuk enzim. Sedangkan katalis heterogen

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.

Gambar 2.2. Tahapan *Hydroprocessing*



Sumber: Veriansyah, dkk., 2011

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 hidrideoksigenasi. 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).

2.5 Katalis

a. Pengertian Katalis

Istilah katalis pertama kali diperkenalkan oleh *Jacob Berzelius* pada tahun 1835. Istilah ini digunakan untuk menerangkan suatu fenomena yang diperolehnya yaitu adanya sejumlah zat asing yang ditambahkan pada suatu campuran reaksi yang dapat membuat reaksi tersebut berjalan dengan cepat. Penambahan katalis pada suatu reaksi kimia bertujuan untuk mempercepat reaksi. Di dalam industri, pemakaian katalis sangat penting karena akan meningkatkan produk dan mengurangi biaya produksi (Fogler, 1994).

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 hanya mempengaruhi laju pencapaian kesetimbangan, bukan posisi kesetimbangan, (misalnya: membalikkan reaksi). 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. Hal penting yang menyebabkan katalis dapat mempercepat laju reaksi, yaitu:

1. Katalis mempercepat laju reaksi ke arah produk maupun ke arah pereaksi, sehingga dapat menghasilkan rendemen produk lebih cepat.
2. Katalis dapat menurunkan energi pengaktifan dengan cara menyediakan mekanisme reaksi yang berbeda yang memiliki jalur energi pengaktifan lebih rendah.

b. 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.

c. Sifat-Sifat Fisis Katalis

Sifat-sifat fisis katalis meliputi 3 hal yaitu (Smith, 1981):

1) Selektivitas

Selektivitas adalah kemampuan katalis untuk memberikan produk reaksi yang diinginkan (dalam jumlah tinggi) dari sekian banyak produk yang mungkin dihasilkan. Produk yang diinginkan sering disebut sebagai *yield*, sedangkan

banyaknya bahan baku yang berhasil diubah menjadi produk disebut sebagai konversi.

2) Aktivitas

Aktivitas katalis adalah kemampuan katalis untuk mempercepat konversi umpan menjadi produk per satuan berat atau volume katalis pada kondisi tertentu. Aktivitas katalis per satuan volume menjadi hal yang penting secara ekonomis karena berpengaruh terhadap ukuran dan harga reaktor. Penurunan aktivitas katalis akan menyebabkan penurunan konversi reaksi pada waktu tinggal yang tetap.

3) Stabilitas

Stabilitas adalah kemampuan sebuah katalis untuk menjaga aktivitas, produktivitas, dan selektivitasnya dalam jangka waktu tertentu. Selain itu, katalis harus memiliki luas permukaan yang besar. Karena luas permukaan sangat berpengaruh terhadap jumlah zat yang diserap dan aktivitas dari katalis. Jika katalis tidak digunakan atau disiapkan dengan menambahkan *support* dengan cara menaburkannya diatas katalis yang digunakan.

Umur katalis sangat tergantung dari sifatnya. Sifat ini dapat berkurang atau hilang karena berbagai hal yaitu (Fogler, 1994):

a) Racun Katalis (*Poisoning*)

Poisoning dapat diakibatkan arena adanya *khemisorpsi* dari reaktan, impuritis atau produk yang ada didalam umpan suatu reactor dimana bagian aktif dari katalis tertutupi. *Khemisorpsi* ini dapat bersifat *reversible* (dapat diregenerasi) dan juga dapat bersifat *irreversible* (tidak dapat diregenerasi).

b) *Fouling*

Fouling dapat diakibatkan oleh bagian reaktan atau produk yang mengendap secara fisis dipermukaan katalis sehingga dapat menutupi bagian aktif dari katalis, misalnya kerak, karat dan berbagai jenis korosi lainnya yang mungkin terjadi karena penambahan zat kimia. Material-material ini akan menyumbat bagian-bagian luar partikel, menyumbat pori dan menutupi permukaan aktif dari katalis.

c) *Sintering*

Sintering dapat diakibatkan karena adanya *local over heating* yaitu adanya zat yang lebih bereaksi dengan zat sekitarnya. Terjadinya reaksi mengakibatkan panas sehingga terjadi perubahan fasa dari padat ke cair. Untuk mengantisipasi terjadinya *sintering*, maka katalis dirancang yaitu dengan cara memberikan *promotor* yang dapat mempertahankan stabilitas katalis.

d) *Physical Loss*

Physical loss yaitu degradasi katalis karena berkurangnya katalis ketika reaksi terjadi. *Physical loss* dapat terjadi pada katalis yang bersifat homogen atau heterogen pada reaktor *fluidized bed*.

e) *Chemical Change*

Chemical Change yaitu degradasi katalis karena adanya perubahan yang bersifat kimiawi pada katalis.

d. Jenis-jenis Katalis

Berdasarkan fasa katalis, reaktan dan produk reaksinya, katalis dapat dikelompokkan sebagai berikut (*Fogler, 1994 : 242-243*):

1) Katalis Homogen

Katalis homogen yaitu katalis yang mempunyai fasa yang sama dengan reaktan dan produk reaksinya. Misalnya semuanya dalam bentuk gas atau cairan. Katalis homogen ini mempunyai aktivitas lebih tinggi dibandingkan dengan katalis heterogen karena setiap molekul katalis aktif sebagai katalis. Keunggulan dari katalis *homogeny* adalah aktivitas dan selektivitasnya tinggi, tidak mudah teracuni oleh adanya sedikit kotoran, mudah dioperasikan, mudah dimodifikasi dan mudah untuk dipelajari.

2) Katalis Heterogen

Katalis heterogen yaitu katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktan dan produknya. Biasanya berbentuk padat, tidak semua permukaan

padatan dan tidak semua pusat aktif memiliki keaktifan yang sama. Bahkan pada kondisi yang buruk, bagian yang satu dapat meracuni bagian yang lainnya.

2.5.1 Katalis NiMo/Al₂O₃

Dalam proses produksi green diesel, tahapan hidrogenasi juga memerlukan katalis, salah satunya adalah NiMo/Al₂O₃. Katalis NiMo/Al₂O₃ terdiri dari logam metal berupa *Nickel* (Ni) dan *Molybdenum* (Mo) dan pendukung berupa Al₂O₃ (Arun dkk., 2015). Katalis terbaik untuk mengeliminasi oksigen dan hidrogen dalam minyak dan lemak adalah NiMo/Al₂O₃ dan mampu menghasilkan *green diesel* dari minyak kastor dengan persentase yield sebesar 98% (Orozco dkk., 2017). Katalis NiMo/Al₂O₃ memiliki ukuran pori yang lebih kecil dari katalis lainnya hingga menghasilkan persen yield C₁₈ (*green diesel*) tertinggi (Mughal, 2011).

Katalis CoMo menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi dalam proses hidrodesulfurizer daripada katalis NiMo, di mana melalui katalis kobalt lebih baik dalam pengolahan bahan baku yang mengandung senyawa sulfur yang reaktifitasnya rendah. Namun kekurangan katalis kobalt adalah katalis yang dapat mengkatalisasi reaksi *eksoterm* metanasi karbon oksida dan ini dapat menyebabkan efek negatif seperti peningkatan suhu yang tidak diinginkan dalam bahan baku yang mengandung karbon oksida (Antoniak, dkk., 2011). Sedangkan pada tahapan dekarboksilasi terdapat produk berupa CO₂, karena tidak adanya tahapan untuk pengolahan penghilangan CO₂ menjadikan katalis CoMo tidak dapat digunakan sebagai katalis pada pembuatan *green diesel*.

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

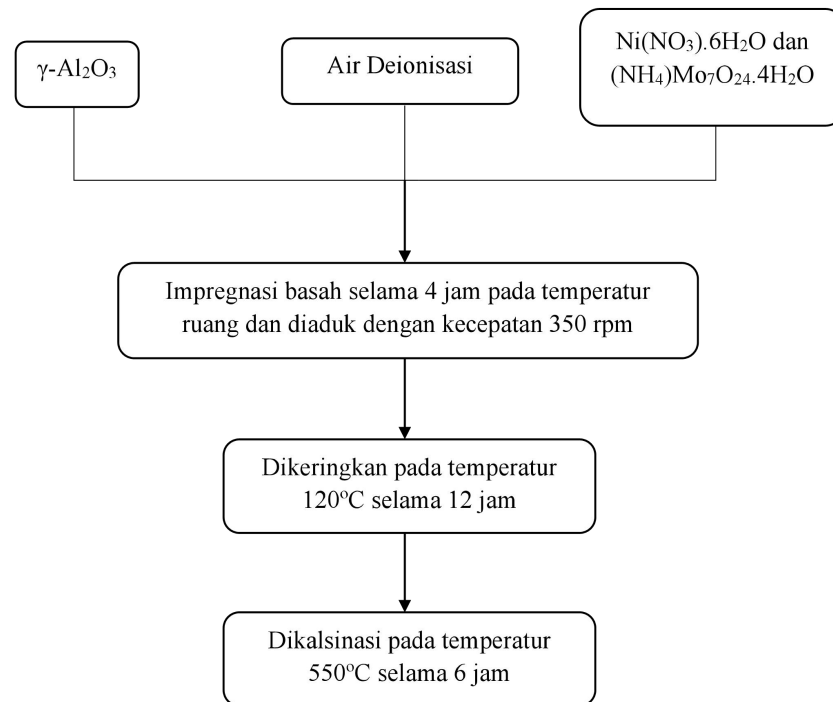
- a. Alumina (Al₂O₃) dengan luas area spesifik 160-300 m²/g memiliki peran sebagai *support* atau penyangga katalis (Hagen, 2006). *Support* adalah suatu komponen dalam katalis yang berfungsi untuk memperbesar luas permukaan katalis dengan menyediakan permukaan pori atau sebagai cetakan bentuk

katalis. Umumnya *support* Al_2O_3 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.

- b. 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.
- c. *Molybdenum* (Mo) pada katalis lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur hidredeoksigenasi (A. Vonortas dkk., 2013). *Molybdenum* memiliki aktivitas yang rendah dalam proses hidrogenasi tetapi memiliki aktivitas yang lebih tinggi dalam proses hidredeoksigenasi.

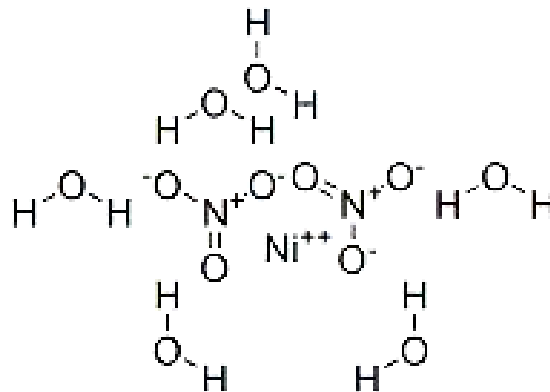
Proses sintesis katalis dilakukan dengan metode impregnasi, yang merupakan suatu metode yang digunakan untuk mendekomposisi komponen aktif ke dalam material support berpori (Hagen, 2006). Komponen aktif dalam penelitian ini adalah nikel dan molibdenum, sedangkan support berpori yang digunakan adalah Al_2O_3 . Metode ini bertujuan untuk memenuhi pori dengan garam logam yang akan menjadi pusat aktif pada katalis. Larutan perkursor yang digunakan dalam sintesis katalis ini adalah *Ammonium Heptamolybdat Tetrahydrate* dan *Nickel (II) nitrate*. Setelah proses impregnasi selesai, dilakukan proses pengeringan, dan kalsinasi (Hudaya, T dan Pandega, 2014).

Gambar 2.3. Diagram Proses Sintesis Katalis dengan Impregnasi Basah



Sumber : Ameen, dkk., 2015

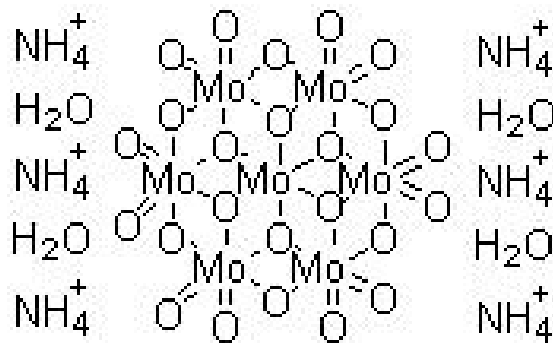
a) *Nickel (II) Nitrate Hexahydrate*



Rumus Kimia	: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	: 290,81 g/mol
Bentuk	: 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
<i>Specific Gravity</i>	: 2.05
pH	: 5 (50g/l, H ₂ O, 20°C)
Kelarutan dalam air	: 238.5 g/100 mL (20 °C)
<i>Sensitive</i>	: Higroskopis
Stabilitas	: - Stabil - <i>Strong oxidizer</i> - Tidak cocok dengan agen pereduksi

b) *Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate*



Rumus kimia	: (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O
Massa molar	: 1163.9 g / mol 1235.86 g / mol (tetrahydrate)
Warna	: Putih
Bentuk	: Padat
pH	: 5,3 (pada 50 g/l, 20 °C)
Densitas	: 2.498 g/mL at 25 °C

Titik lebur	: ~ 90 °C (kehilangan molekul air)
	190 ° C (terurai)
Kelarutan dalam air	: 65,3 g / 100 ml (tetrahidrat)
Stabilitas	: Stabil (di bawah suhu kamar)

Analisa yang digunakan untuk mengetahui kualitas dan kuantitas dari diesel adalah sebagai berikut :

a) Densitas

Berat jenis didefinisikan sebagai massa suatu bahan per satuan volume bahan tersebut. Bentuk persamaannya adalah :

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

Satuan dari berat jenis adalah kg/dm³, gr/cm³ atau gr/ml. Berat jenis mempunyai harga konstan pada suatu temperatur tertentu dan tidak tergantung pada bahan cuplikan atau sampel.

Berat jenis suatu zat cair dapat dihitung dengan mengukur secara langsung mengukur berat zat cair dalam piknometer (menimbang) dan volume zat ditentukan berdasarkan volume piknometer

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

Dimana :

Berat zat cair dalam piknometer = (berat piknometer + berat zat cair) –
piknometer kosong)

Volume zat cair dalam piknometer = volume piknometer

Volume piknometer ditentukan secara langsung dengan menggunakan zat cair yang lain yang diketahui berat jenisnya.

b) Titik nyala (*Flash Point*)

Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan suhu terendah dari bahan bakar minyak dimana akan timbul penyalaan api sesaat, apabila pada permukaan minyak didekatkan pada nyala api. Titik nyala ini diperlukan sehubungan dengan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran. Titik nyala tidak mempunyai pengaruh yang besar dalam persyaratan pemakaian bahan bakar minyak untuk mesin diesel atau ketel uap.

c) Viskositas (*Viscosity*)

Viskositas adalah suatu angka yang menyatakan besar perlawanan / 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, cara mengukur besar viskositas adalah tergantung pada *viscometer* yang digunakan, dan hasil (besarnya viskositas) yang dapat harus dibubuhkan nama *viscometer* yang digunakan serta temperatur minyak pada saat pengukuran. 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. Atomisasi yang jelek akan mengakibatkan terjadinya pembentukan endapan karbon pada ujung burner atau pada dinding-dinding. Oleh karena itu pemanasan awal penting untuk atomisasi yang tepat.

d) Nilai Kalor (*Calorific Value*)

Nilai kalor adalah suatu angka yang menyatakan jumlah panas/kalori yang dihasilkan dari proses pembakaran sejumlah tertentu bahan bakar dengan udara/ oksigen. Nilai kalor dari bahan bakar minyak umumnya berkisar antara 18,300 – 19,800 Btu/lb atau 10,160 -11,000 kkal/kg. Nilai kalor berbanding terbalik dengan berat jenis (*density*). Pada volume yang sama, semakin besar berat jenis suatu minyak, semakin kecil nilai kalornya, demikian juga sebaliknya semakin rendah berat jenis semakin tinggi nilai kalornya. Nilai kalor atas untuk bahan bakar cair ditentukan dengan pembakaran dengan oksigen bertekanan pada bomb calorimeter. Peralatan ini terdiri dari *container stainless steel* yang dikelilingi bak air yang besar. Bak air tersebut bertujuan meyakinkan bahwa temperatur akhir produk akan berada sedikit diatas temperatur awal reaktan, yaitu 25⁰C. Nilai kalori dari solar atau bahan bakar diesel adalah 44 MJ/kg. Nilai kalori diperlukan karena dapat digunakan untuk menghitung jumlah konsumsi bahan bakar minyak yang dibutuhkan untuk suatu mesin dalam suatu periode. Nilai kalori umumnya dinyatakan dalam satuan Kcal/kg atau Btu/lb (satuan british).

e) Kadar Air

Kadar air minyak tungku/furnace pada saat pemasokan umumnya sangat rendah sebab produk disuling dalam kondisi panas. Batas maksimum 1% ditentukan sebagai standar. Air dapat berada dalam bentuk bebas atau emulsi dan dapat menyebabkan kerusakan dibagian dalam permukaan tungku selama pembakaran terutama jika mengandung garam terlarut. Air juga dapat menyebabkan percikan nyala api di ujung *burner*, yang dapat mematikan nyala api, menurunkan suhu nyala api atau memperlama penyalaan.

f) *Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS)*

GC-MS merupakan metode pemisahan senyawa organik yang menggunakan dua metode analisis senyawa yaitu kromatografi gas (GC) untuk menganalisa jumlah senyawa secara kuantitatif dan spektrometri massa (MS) untuk menganalisis struktur molekul senyawa analit. Gas kromatografi merupakan salah satu teknik spektroskopi yang menggunakan prinsip pemisahan campuran berdasarkan perbedaan kecepatan migrasi komponen-komponen penyusunnya. Gas kromatografi biasa digunakan untuk mengidentifikasi suatu senyawa yang terdapat pada campuran gas dan juga menentukan konsentrasi suatu senyawa dalam fase gas.

Spektroskopi massa adalah suatu metode untuk mendapatkan berat molekul dengan cara mencari perbandingan massa terhadap muatan dari ion yang muatannya diketahui dengan mengukur jari-jari orbit melingkarnya dalam medan magnetic seragam. Penggunaan kromatografi gas dapat dipadukan dengan spektroskopi massa. Paduan keduanya dapat menghasilkan data yang lebih akurat dalam pengidentifikasian senyawa yang dilengkapi dengan struktur molekulnya.

Kromatografi gas ini juga mirip dengan distilasi fraksional, karena kedua proses memisahkan komponen dari campuran terutama berdasarkan pada perbedaan titik didih (atau tekanan uap). Namun, distilasi fraksional biasanya digunakan untuk memisahkan komponen-komponen dari campuran pada skala besar. Sedangkan GC dapat digunakan pada skala yang lebih kecil (mikro) (Pavia, 2006).

$$\% A = \frac{\text{Luas Puncak A}}{\text{Luas Keseluruhan}} \times 100$$

Untuk menganalisis komponen campuran yang terdiri atas deret homolog yang titik didihnya tidak berbeda jauh, cara ini dapat dipakai untuk menghitung % bobot.