

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Energi Alternatif

Energi alternatif didefinisikan sebagai energi terbarukan pengganti energi fosil, dimana energi alternatif menggunakan sumberdaya yang dapat diperbarui sebagai bahan bakunya.

Pemanfaatan energi alternatif yang bersumber dari energi terbarukan sebagian besar digunakan untuk ketenagalistrikan, sedangkan sebagian lainnya (BBN, Biogas, dan Biomassa) digunakan untuk keperluan rumah tangga, komersial, dan industri yang penggunaannya dapat mengurangi konsumsi energi fosil (Satry, 2016).

Menurut Lubis (2007), kebijakan energi alternatif terbarukan dilaksanakan melalui:

1. Konservasi Energi

Konservasi energi mendorong pemanfaatan energi secara efisien dan rasional tanpa mengurangi penggunaan energi yang benar-benar diperlukan, diantaranya:

- Konservasi di sisi pembangkit yang didahului oleh audit energi.
- Mengurangi pemakaian listrik yang bersifat konsumtif, keindahan, dan kenyamanan.
- Mengganti peralatan yang tidak efisien.
- Mengatur waktu pemakaian peralatan listrik.

2. Diversifikasi Energi

Upaya penganekaragaman penyediaan dan pemanfaatan berbagai sumber energi dalam rangka optimasi penyediaan energi. Dalam rangka diversifikasi, penggunaan energi dari *non-renewable energy resources* ke *renewable energy resources*, misalnya:

- Menggagas upaya mengganti BBM dengan biodiesel.
- Mendorong pembangunan PLT mikro-hidro di perdesaan.
- Mengurangi peran pembangkit BBM dan menggantikannya dengan pembangkit non-BBM.

3. Intensifikasi Energi.

Intensifikasi energi adalah upaya pencarian sumber energi baru agar dapat meningkatkan cadangan energi guna dimanfaatkan menghasilkan tenaga listrik.

Menurut Kholiq (2015), pengembangan energi alternatif terbarukan ini harus segera dikembangkan, hal ini dikarenakan:

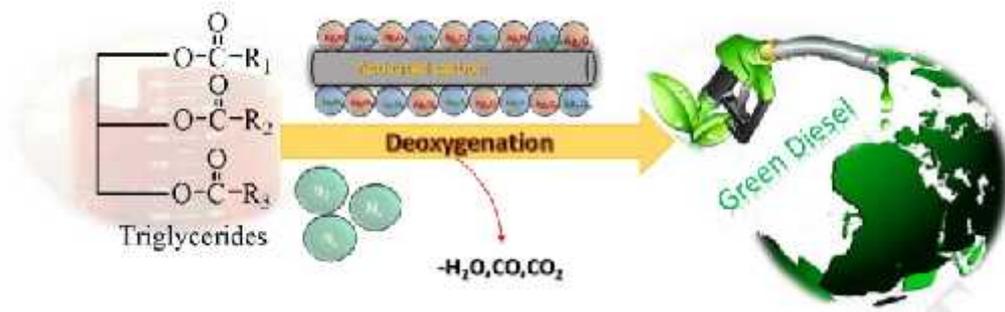
- Menipisnya cadangan minyak bumi
- Kenaikan/ketidakstabilan harga akibat laju permintaan yang lebih besar dari produksi minyak
- Polusi gas rumah kaca (terutama CO₂) akibat pembakaran bahan bakar fosil.

Indonesia memiliki potensi sumber energi terbarukan di Indonesia, diantaranya energi panas bumi, energi air, energi tumbuhan (bio-energi), energi samudra/laut, sel bahan bakar (*fuel cell*), energi angin, energi surya, energi panas bumi, dan energi nuklir (Lubis, 2007). Energi yang berasal dari tumbuhan merupakan alternatif *biofuel* dan dapat diproduksi menjadi bioetanol, biodiesel, dan biogas (Lubis, 2007).

2.2 Green Diesel

Green diesel atau biodiesel generasi kedua merupakan salah satu energi alternatif berbahan dasar minyak nabati yang diolah menjadi minyak setara bahan bakar diesel. Green diesel merupakan proses pengolahan minyak nabati menjadi alkana setara minyak diesel, propana, air, dan karbondioksida (Salamah dan Satyawan, 2013).

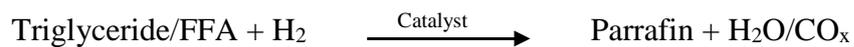
Green diesel merupakan minyak diesel terbarukan yang terhidrogenasi atau disebut juga *Hydrogenated Renewable Diesel* (HRD). HRD merupakan alternatif bahan bakar yang menjanjikan karena memiliki kemiripan sifat dengan minyak diesel dari petroleum, diantaranya *cetane number* yang tinggi, jumlah kalor yang tinggi, dan ramah lingkungan dibandingkan dengan diesel yang berasal dari petroleum (Kantama *et.al*, 2015).



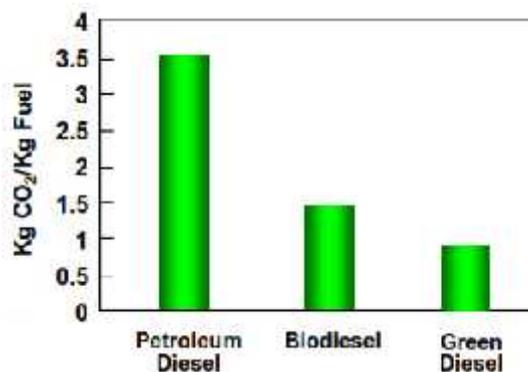
Sumber: Alsultan *et.al* (2018)

Gambar 2.1 Reaksi Pembentukan Green Diesel

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 (Kalnes *et.al*, 2009).



Proses ini juga bertujuan untuk menguapkan dan menghilangkan oksigen dari molekul trigliserida/FFA menggunakan reaksi katalitik hidrogenasi dengan bantuan hidrogen dan menghasilkan produk dalam bentuk parafin (Kalnes *et.al*, 2009).



Sumber: Holmgren, *et.al* (2007)

Gambar 2.2 Perbandingan jenis diesel terhadap CO₂ yang dihasilkan

Green diesel memiliki kelebihan dibandingkan biodiesel (FAME). Green diesel lebih ramah lingkungan dan CO₂ yang di produksi dari proses pembuatan green diesel lebih rendah daripada produksi pembuatan FAME (Holmgren *et.al*, 2007). Selain FAME, grafik di atas menunjukkan bahwa green diesel memiliki emisi CO₂ yang lebih rendah daripada petroleoum (Holmgren *et.al*, 2007).

Tabel 2.1 Sifat Fisik Petro-Diesel

Parameter	Metode Uji	Nilai
Densitas pada 40°C (kg/m ³)	ASTM D1298	860,4
Viskositas Kinematik pada 40°C (mm ² /s)	ASTM D445	4,36
Destilasi 250°C (% vol)	ASTM D86	16,5
Destilasi 350°C (% vol)	ASTM D86	88,1
Destilasi 95% vol (°C)	ASTM D86	372
Titik Nyala (°C)	ASTM D93	80
Nilai Kalor (MJ/kg)	ASTM D240	45,58
Angka <i>Cetane</i>	ASTM D613	49,5
Kadar Air (ppm)	ASTM E203	<100
CFPP (°C)	ASTM D6371	-6
Titik Tuang (°C)	ASTM D97	<-16
Titik Kabut (°C)	ASTM D2500	-1

Sumber: Orozco, *et.al* (2017)

Selain dari segi lingkungan dan emisi CO₂, green diesel memiliki beberapa keunggulan dari faktor %Oxygen, *Specific Gravity*, *Sulfur*, *Heating Value*, *Cloud Point*, *Distillation*, *Cetane*, dan *stability* (Holmgren *et.al*, 2007).

Tabel 2.2 *Green Diesel Fuel Properties*

	Petroleum ULSD	Biodiesel (FAME)	Green Diesel
<i>%Oxygen</i>	0	11	0
<i>Specific Gravity</i>	0,84	0,88	0,78
<i>Sulfur (ppm)</i>	<10	<1	<1
<i>Heating Value (MJ/Kg)</i>	43	38	44
<i>Cloud Point (°C)</i>	-5	-5 to +15	-10 to +20
<i>Distillation (°C)</i>	200-350	340-355	265-320
<i>Cetane</i>	40	50-65	70-90
<i>Stability</i>	Baik	Kurang Baik	Baik

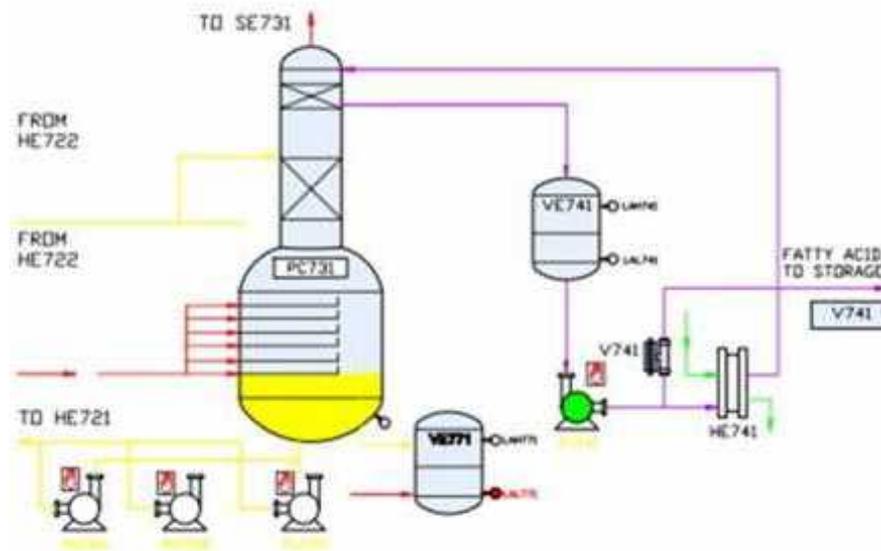
Sumber: Kalnes *et.al* (2007)

Komponen-komponen oksigen menyebabkan timbulnya sifat-sifat yang tidak diinginkan di dalam bahan bakar, seperti energi densitas yang rendah, ketidakstabilan termal yang tinggi, dan keasaman yang tinggi sehingga menyebabkan bahan bakar tersebut tidak dapat digunakan secara langsung dalam proses pembakaran pada mesin (Sangnikul *et.al*, 2019).

Penggunaan green diesel menjadi bahan bakar dalam sektor transportasi mampu mereduksi emisi gas rumah kaca, diversifikasi sumber energi, meningkatkan keamanan energi, dan menstimulasi ekonomi maupun pertanian di perdesaan (Kalnes *et.al*, 2008).

Hydroprocessing merupakan proses yang digunakan dalam pembuatan green diesel. Proses ini merupakan salah satu teknologi menjanjikan dalam mentransformasi trigliserida menjadi hidrokarbon rantai panjang (C_{15} - C_{18}) dengan bantuan katalis (Ameen *et.al*, 2018).

2.3 Proses Deodorasi CPO



Sumber: *Standart Operational Refinery and Fractination Department PT Sinar Alam Permai* (2018)

Gambar 2.3 Unit *Deodorizer* PT Sinar Alam Permai

Proses deodorasi adalah proses *under vacuum* yang berfungsi untuk memisahkan komponen-komponen dalam minyak *Bleached Palm Oil* (BPO) berdasarkan titik didih. Pada proses ini, FFA, *moisture*, dan bau akan menguap karena titik didihnya lebih rendah, sedangkan karoten yang terkandung dalam

minyak akan pecah. Produk yang dihasilkan pada proses ini adalah RBDPO (*Refinery Bleached Deodorized Palm Oil*), PFAD (*Palm Fatty Acid Destilate*), serta air sisa steam, moisture, bau, *volatile matter*, dan *secondary oxidation*.

Deodorisasi sebagai tahap terakhir dalam pemurnian minyak, merupakan proses pelucutan oleh uap air (*steam*). Uap panas yang digunakan merupakan uap kualitas baik (1-3% dari minyak), yang dibangkitkan dari air umpan yang telah dideaerasi dan mengalami perlakuan tertentu, yang kemudian diinjeksikan ke dalam minyak pada suhu tinggi (252-266°C) dan kevakuman tinggi (<6 mmHg). (Gunstone, 2002). Pada kondisi ini peroksida terdekomposisi dan asam-asam lemak bebas serta senyawa-senyawa odor akan teruapkan. Pemucatan minyak oleh panas dilakukan dengan menjaga minyak selama 15-60 menit pada suhu tinggi untuk memastikan terjadinya dekomposisi pigmen karotenoid. Selama proses deodorisasi, mungkin terjadi beberapa reaksi yang dikehendaki, tetapi terdapat pula reaksi yang tidak diinginkan seperti hidrolisis lemak, polimerisasi dan isomerisasi. Oleh karena itu, suhu deodorisasi harus secara hati-hati dikendalikan untuk mencapai kualitas akhir minyak yang diinginkan.

Deodorisasi pada prinsipnya merupakan proses pelucutan oleh gas pelucut dalam kondisi vakum pada suhu tertentu. Dan selama proses tersebut asam-asam lemak bebas dan komponen-komponen odor dihilangkan untuk mendapatkan minyak yang tidak berbau. Meskipun proses ini secara umum dinamakan deodorisasi, tetapi sebenarnya merupakan kombinasi dari tiga operasi yang berbeda (O'Brien 2004).

- a. Distilasi, yaitu pelucutan komponen volatil (asam lemak bebas, tokoferol, tokotrienol, sterol, dan kontaminan seperti pestisida atau hidrokarbon aromatik, polisiklik ringan, dan sebagainya).
- b. Deodorisasi sebenarnya, yaitu penghilangan komponen-komponen penyebab bau.
- c. *Thermal bleaching*, seperti penghancuran pigmen (karotenoid) oleh panas sementara menjaga efek samping reaksi seperti cis-trans isomerisasi, polimerisasi, dan sebagainya).

Parameter deodorisasi optimal (suhu, tekanan operasi, dan jumlah gas pelucut) ditentukan oleh jenis minyak dan proses pemurnian yang dipilih (secara kimia atau secara fisik), tetapi juga oleh rancangan Menara *Deodorizer*. Pemurnian secara fisik memerlukan kondisi yang lebih ketat dibandingkan pemurnian secara kimia. Hal ini karena penghilangan asam lemak bebas dilakukan dengan distilasi dan dalam pemurnian secara fisik kadar asam lemak bebas awal cukup tinggi.

Kondisi proses deodorisasi bergantung pada jenis minyak, kualitas minyak, dan sistem pemurnian (*refining*) yang digunakan. Pergeseran teknologi pemurnian kini lebih kearah pemurnian secara fisik dimana asam lemak bebas secara eksklusif dihilangkan melalui distilasi uap dan membutuhkan kondisi yang lebih terkontrol dibandingkan minyak yang dimurnikan secara kimiawi. Dengan pemurnian secara kimiawi, sebagian besar kadar asam lemak bebas telah dinetralkan sebelum deodorisasi. Minyak yang mengalami pemurnian secara fisik memiliki kadar asam lemak bebas berkisar 1 sampai 5% dibandingkan dengan minyak yang dimurnikan secara kimiawi yaitu 0.05 – 0.1%. Kebutuhan distilasi uap baik untuk minyak yang telah dimurnikan secara fisik maupun secara kimia dapat dicapai dengan mengubah satu atau lebih variabel operasi. Empat variabel operasi yang saling terkait yang mempengaruhi kualitas minyak yang dideodorisasi adalah derajat vakum, temperatur, uap panas, dan waktu tinggal pada suhu deodorisasi.

Untuk mengikat FFA, proses deodorasi pada perusahaan pengilangan menggunakan teknologi film tipis lipico yang bekerja dengan menggunakan *deodorizer* kolom-U untuk pemurnian secara fisik, yaitu mengikat FFA, menghilangkan bau, melakukan pemucatan dengan panas, dan *recovery* PFAD (Iyung, 2006).

Menurut Iyung (2006), alur proses deodorasi antara lain

1. Pemanasan

Minyak kelapa sawit yang telah dipucatkan atau disebut Bleached Palm Oil (BPO) dialirkan ke *heat exchanger* untuk memanaskan minyak BPO dari suhu 80-120°C menjadi 210-250°C.

2. *Prestripping* dan *Deodorizing*

Pada kolom *Prestripping* dan *Deodorizing*, proses penghilangan asam dan bau terjadi secara berurutan. Penghilangan bau dilakukan pada suhu dan vakum tinggi,

serta proses destilasi uap. Alat penghilang bau beroperasi dengan cara daerasi minyak, pemanasan minyak, pemberian uap ke dalam minyak, dan pendinginan minyak sebelum keluar dari sistem.

Di dalam kolom, minyak dipanaskan sampai temperatur 240-280°C dalam kolom dengan kondisi vakum kurang dari 10 torr yang biasanya dipertahankan dengan menggunakan *ejector* dan *booster*. Pada kondisi ini, panas akan memucatkan minyak karena secara termal temperatur tinggi mampu merusak pigmen karatenoid. Pada proses deodorasi, uap diberikan secara langsung yang bertujuan untuk menjamin pembuangan sisa-sisa asam lemak bebas, aldehida, dan keton yang menyebabkan bau dan aroma yang tidak diinginkan dalam minyak.

Asam lemak yang memiliki berat molekul lebih rendah akan menguap dan naik ke dalam kolom dan disedot dengan sistem vakum. Uap asam tersebut meninggalkan *deodorizer* dan mengembun menjadi *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) yang merupakan produk samping proses deodorasi, sedangkan produk akhir dari proses ini adalah *Refined Bleached Deodorized Palm Oil* (RBDPO) yang akan diproses kembali pada unit fraksinasi menjadi Olein dan Stearin.

2.4 *Palm Fatty Acid Distillate*



Gambar 2.4 *Palm Fatty Acid Distillate* pada Suhu Ruang

Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) adalah hasil samping dari proses deodorasi *Crude Palm Oil* (CPO) pada pabrik pengolahan minyak kelapa sawit (CPO) menjadi minyak goreng. PFAD berwarna coklat muda, berbentuk semi-padat pada suhu ruang, namun berbentuk cairan ketika dipanaskan. PFAD mengandung asam lemak bebas sebesar >80% dengan asam palmitat dan asam oleat sebagai komponen utama (Ping dan Mohtar Y, 2009).

PFAD berjumlah 4% dari total CPO yang diolah (Infosawit, 2018). Konsumsi CPO meningkat dari tahun 2011-2016 sebesar 7,8 juta ton menjadi 13,5 juta ton. Semakin besar produksi CPO, maka semakin banyak PFAD yang akan dihasilkan. PFAD berwarna coklat muda, berbentuk semipadat pada temperatur ruang, dan mencair jika dipanaskan melebihi suhu ruang (Kapor, 2016). Selama proses refinery *Crude Palm Oil* (CPO), hasil samping (PFAD) dihasilkan dalam proses stripping dan deodorasi asam lemak (Lokman *et.al*, 2015).

Tabel 2.3 Kandungan Asam Lemak pada PFAD

Asam Lemak	Rumus	Struktur	Komposisi (%wt)	
	Senyawa	Karbon	Lokman <i>et.al</i> (2014)	Sangar <i>et.al</i> (2019)
Myristic Acid	C ₁₄ H ₂₈ O ₂	C _{14:0}	1,93±0,12	1,08
Palmitic Acid	C ₁₆ H ₃₂ O ₂	C _{16:0}	45,68±1,52	58,92
Stearic Acid	C ₁₈ H ₃₆ O ₂	C _{18:0}	4,25±0,04	3,24
Olei Acid	C ₁₈ H ₃₄ O ₂	C _{18:1}	40,19±1,29	30,34
Linoleic Acid	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	C _{18:2}	7,90±0,11	6,42

Menurut Lokman *et.al* (2015), hasil samping dari proses *refinery* minyak kelapa sawit yaitu PFAD sangat merekomendasi untuk dijadikan sebagai bahan baku biodiesel melalui proses esterifikasi dengan metanol menggunakan bantuan katalis.

Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia PFAD

Sifat Fisik	PFAD
Iodine Value (g/100gr)	54,8
FFA Content (%)	86,3±1,75
Acid Value (mg KOH/g sampel)	172,6±3,53
Conventional mass/volume at 50°C (Kg/L)	0,8634
Titre (°C)	46,7
Moisture Content (%)	0,089±0,004
Saponification Value (mg KOH/g sampel)	149,74±4,72
Unsaponification Matter (%)	1,61
Average Molecular Weight (g/mol)	235±5,4

Sumber: Lokman *et.al* (2015)

PFAD mengandung asam lemak bebas $\pm 80\%$ yang terdistilasi pada proses deodorasi (PT Sinar Alam permai, 2018). PFAD biasanya digunakan pada industri sabun, industri makanan hewan, dan bahan baku pada industri oleokimia dalam memproduksi lilin, kosmetik, dan perlengkapan mandi (Ping dan Mohtar Y, 2009).

Tabel 2.5 Kandungan Asam Lemak Bebas

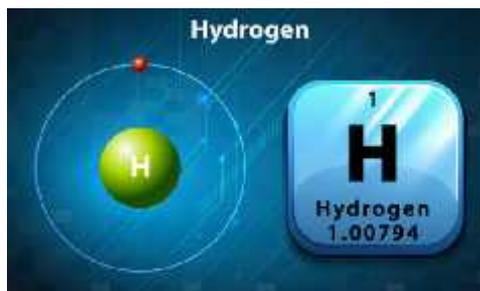
Asam Lemak	Kandungan (%)
<i>Palmatoleic</i>	0,2
<i>Ecosenoic</i>	0,2
<i>Ecosenoic</i>	0,3
<i>Linolenic</i>	0,3
<i>Tetracosenoic</i>	0,6
<i>Myristic</i>	1,0
<i>Stearic</i>	3,8
<i>Linoleic</i>	7,7
<i>Oleic</i>	33,3
<i>Palmitic</i>	45,6

Sumber: Holmgren, et.al (2007)

Berdasarkan penelitian dari Lokman *et.al* (2014), produksi biodiesel dengan bahan baku PFAD menggunakan *Microwave-Pulse Width Modulation* (NPWM) pada temperatur 55°C dalam waktu 15 menit dengan rasio metanol:PFAD sebesar 9:1 dan 1% wt katalis asam sulfat mampu menghasilkan produk dengan persen yield sebesar 99,5%.

Pada penelitian Lokman *et.al* (2015), pembuatan biodiesel menggunakan reflux konvensional dengan satu tahap reaksi pada suhu 65°C menghasilkan konversi PFAD sebesar 94,5 \pm 1,4% dan yield sebesar 92,4 \pm 1,7%. Berdasarkan penelitian tersebut dapat disimpulkan bahwa PFAD merupakan bahan baku yang efektif untuk industri biodiesel.

2.5 Hidrogen



Sumber: google (2019)

Gambar 2.5 Hidrogen

Hidrogen adalah salah satu unsur kimia yang mudah terbakar dan membentuk air (H_2O) jika bereaksi dengan oksigen (Sikumbang, 2007). Hidrogen adalah gas tidak berwarna, tidak berbau, dan tidak larut dalam air (Lestari, 2004). Hidrogen juga merupakan gas yang paling ringan, satu liter hidrogen pada suhu $0^\circ C$ dan tekanan 76 cmHg beratnya hanya 0,09 gram (Sikumbang, 2007).

Tabel 2.6 Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen (H_2)

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Jarak Ikatan	0,7416 angstrom
Energi Disosiasi ($25^\circ C$)	104,19 kcal/mol
Potensial Ionisasi	15,427 Electron Volts
Densitas (Fase Padat)	0,08671 gr/cm ³
Titik Leleh	-259,20°C
Kalor Fusi	28 cal/mol
Densitas (Fase Cair)	0,07099 gr/cm ³ (-252,78°C)
Titik Didih	-252,77°C
Panas Penguapan	216 cal/mol
Temperatur Kritis	-240°C
Tekanan Kritis	13,0 atm
Densitas Kritis	0,0310 gr/cm ³
Panas Pembakaran	-57,796 (kcal/mol)

Sumber: Jolly (2019)

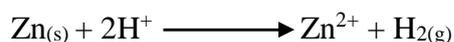
Menurut Jolly (2019), hidrogen memiliki inti yang terdiri dari proton yang bermuatan positif dan elektron yang bermuatan negatif, serta terdiri dari tiga isotop, yakni isotop nomor satu yang dikenal dengan protium (simbol H atau ^1H), isotop nomor 2 yang dikenal dengan deuterium (simbol D atau ^2H), dan isotop nomor 3 yang dikenal dengan tritium (simbol T atau ^3H).

Untuk mendapatkan hidrogen, diperlukan suatu teknologi yang tinggi karena hidrogen memiliki sifat yang mudah meledak sehingga harus disimpan pada tabung yang kuat dan aman dari kebocoran (Sikumbang, 2007).

Hidrogen dapat diproduksi melalui dua cara (Lestari, 2004), diantaranya:

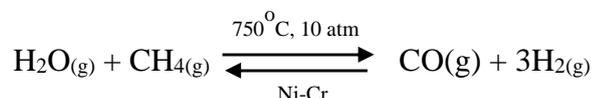
1. Skala Laboratorium

Dalam skala laboratorium, hidrogen dibuat melalui reaksi asam encer dengan logam Zn atau Fe yang kemudian dielektrolisis dengan air.

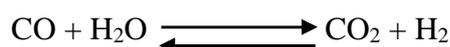


2. Skala Industri

Pada kilang minyak bumi, hidrogen merupakan hasil samping dari *cracking* hidrokarbon. Gas hidrokarbon dialirkan melalui katalis panas menjadi hidrogen dan hidrokarbon lain. Dalam skala industri, reaksi dibuat bolak-balik (reversible).



Reaksi ini diikuti dengan reaksi pergeseran melalui katalis besi dan tembaga.



Gas CO_2 dihilangkan melalui reaksi dengan larutan K_2CO_3 .

Adapun kegunaan hidrogen adalah sebagai berikut (Lestari, 2004):

- Sebagai bahan bakar yang akan menghasilkan energi tiga kali lebih besar daripada energi yang dihasilkan oleh bensin pada berat yang sama.
- Digunakan untuk balon meteorologi karena merupakan gas yang paling ringan.
- Pembuatan margarin, mengubah minyak yang merupakan ester tidak jenuh menjadi senyawa jenuh dengan katalis nikel ramsey.
- Cairan hidrogen dapat digunakan sebagai bahan bakar roket karena mempunyai nilai kalor pembakaran yang besar yakni 120 kJ/g.

2.6 Katalis

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

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

- 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).

2.6.1 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 beberapa kategori yaitu:

1. Katalisis Homogen

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

Katalis ini memiliki material yang hanya tersusun dari satu komponen, diantaranya (Trisunaryanti, 2018).

- Katalis amorf: silika, alumina, alumina-silika.
- Katalis kristalin: zeolit, lempung (*clay*), MCM-41 (*high silica material*).
- Katalis logam dan oksidanya: Fe (Fe_2O_3), Zn (ZnO), Co (CoO), Cr (Cr_2O_3), Pt, Pd, Rh, Ce (CeO), Ni (NiO), dan lain-lain.

Beberapa contoh katalisis homogen adalah (Trisunaryanti, 2018):

- a. Sintesis CH_3COOH dari CH_3OH dan CO menggunakan reaksi kompleks rhodium yang diaktivasi dengan HI mengatalisasi reaksi insersi dengan kondisi

reaksi yaitu temperatur 150-200°C, tekanan 1-4 MPa, dan menggunakan katalis Kobalt (Co).

- b. Hidroformilasi antara olefin, CO, dan H₂ bereaksi menghasilkan aldehida menggunakan katalis Cobalt (Co).

Kelebihan dari proses katalisis homogen yakni katalisis homogen terjadi melalui pembentukan senyawa kompleks dari molekul reaktan dan penataan ulang antar molekul sehingga reaksi ini berlangsung spesifik dan menghasilkan produk yang diinginkan dengan hasil yang tinggi. Namun katalisis homogen memiliki kelemahan, yakni sulit beroperasi secara komersial terutama dengan proses fase cair karena keterbatasan pengoperasian pada suhu dan tekanan, sehingga mengakibatkan rumitnya pengaturan peralatan atau reaktor untuk berlangsungnya proses kimia. Selain itu, katalis homogen sangat sulit dipisahkan dari produk karena berada pada fase yang sama (Widi, 2018).

2. Katalis Heterogen

Material yang digunakan pada proses katalisis heterogen memiliki fase yang berbeda dengan reaktan dan produk, sehingga katalisis terjadi melalui difusi dan adsorpsi molekul reaktan pada permukaan katalis (Widi, 2018).

Tabel 2.7 Klasifikasi Katalis Heterogen

Jenis	Fungsi	Contoh
Logam	Hidrogenasi, dehidrogenasi, dan hidrogenolisis (oksidasi).	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Oksida semikonduktor, sulfida, dan karbida	Oksidasi, desulfurisasi, dehidrogenasi, isomerisasi, dan fotokatalis.	NiO, ZnO, MnO ₂ , Cr ₂ O ₃ , TiO ₂ , BiO ₂ -MoO ₃ , Ws ₂ , Mo ₂ C
Oksida insulator	Dehidrasi	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , MgO
Asam	Polimerisasi, isomerisasi, perengkahan, dan alkilasi.	H ₃ PO ₄ , H ₂ SO ₄ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , zeolit, lempung

Sumber: Stoltze (2002) dalam Widi (2018).

Katalis heterogen memiliki material yang tersusun atas dua atau lebih komponen. Katalis ini disebut juga sistem logam/pengemban, diantaranya (Trisunaryanti, 2018):

- Logam dan oksidanya/pengemban amorf: $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{alumina-silika}$, $\text{Ni}/\text{alumina-silika}$, $\text{Pd}/\text{alumina-silika}$, dan lain-lain.
- Logam dan oksidanya/pengemban kristalin: Pt/zeolit , Pd/zeolit , $\text{Ni}/\text{MCM-41}$, $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{alumina-silika}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{clay}$, dan lain-lain.

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. Beberapa contoh katalisis heterogen diantaranya (Trisunaryanti, 2018):

- Reaksi dehidrogenasi: $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/ZnO
- Reaksi hidrogenasi: katalis Ni/clay , Ni/zeolit , Pd/karbon , Pd/zeolit , $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- Reaksi oksidasi: katalis $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $90\%\text{Pt-}10\%\text{Rh}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-MoO}_3$, Cu_2O , Pt , Pt-Pd .
- Reaksi perengkahan katalitik: katalis zeolit, clay.
- Reaksi *hydrocracking*: katalis logam transisi/pengemban (Pd/zeolit).
- Reaksi isomerisasi: katalis logam transisi/pengemban ($\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$).
- Reaksi *catalytic reforming*: katalis Pt , Pt-Re , Pt-Ir , diembankan pada Al_2O_3 .
- Reaksi polimerisasi: katalis H_3PO_4 diembankan pada *clay*.
- Reaksi sintesis gas: katalis ZnO dengan promotor Cr_2O_3 , Cu-ZnO , dengan promotor Cr_2O_3 atau Al_2O_3 , Fe .
- Reaksi hidrodeshulfurasi: katalis $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

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).

2.6.2 Sifat-Sifat Katalis

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

1. Aktifitas

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

2. Stabilitas

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

3. Selektifitas

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

4. Umur Katalis

Umur katalis adalah rentang waktu bagi katalis untuk bertahan pada level yang mencukupi sesuai kinerja katalis yang diinginkan (Leach, 1983 dalam Tsani, 2011).

Masa pakai katalis pada umumnya bervariasi, mulai dari menit hingga beberapa tahun. Dengan kondisi aplikasi kimia tertentu, penting bahwa eksploitasi masa hidup katalis maksimum adalah untuk mengoperasikan katalis dalam kondisi stabil selama mungkin (Widi, 2018).

5. Regenerasi

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

6. Luas Permukaan Katalis

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

- 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).

2.6.3 Komponen-Komponen Katalis

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

1. Komponen Aktif

Komponen aktif berperan untuk reaksi kimia yang utama (Widi, 2018). Komponen aktif merupakan inti katalis yang bertugas mempercepat dan mengarahkan reaksi sehingga komponen ini harus aktif mengkonversikan reaktan dan selektif dalam pembentukan produk (Cahyadi, 2000 dalam Tsani, 2011).

Ukuran pori (kristal) komponen aktif untuk katalis industri berada pada kisaran $50\text{-}500 \text{ \AA}$. Luas permukaan menurun seiring dengan meningkatnya ukuran kristal. Maka untuk memperoleh aktivitas maksimum dimana membutuhkan luas permukaan maksimum, maka perlu memiliki kristal katalis sekecil mungkin (Widi, 2018).

2. Pengemban/Penyangga (*Support*)

Penyangga berfungsi sebagai tempat penebaran komponen aktif dengan tujuan memperluas kontak antara komponen aktif dengan reaktan tanpa mengurangi aktivitas komponen itu sendiri (Cahyadi, 2000 dalam Tsani, 2011).

Pada umumnya, katalis heterogen dapat mengalami *sintering* (penggabungan atau penggumpalan) sampai batas tertentu sehingga dapat menimbulkan penurunan luas permukaan dan mengurangi aktivitas katalis (Widi, 2018). Pengemban dapat memberi celah fisik antara kristal komponen aktif katalis sehingga menghambat terjadinya *sintering* (Widi, 2018).

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

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

3. Promotor

Promotor merupakan zat yang dapat meningkatkan aktivitas katalis dengan peningkatan simultan dalam selektivitas atau efek stabilitas dan promotor dirancang untuk membantu pengemban dan komponen aktif (Widi, 2018). Promotor ditambahkan untuk meningkatkan kinerja katalis dalam jumlah kecil saat pembuatan katalis (Cahyadi, 2000 dalam Tsani, 2011).

Dengan adanya promotor, pengemban terlindungi dari segala gangguan dan perubahan jangka panjang, serta menghambat aktivitas yang tidak diinginkan seperti pembentukan kokas (Widi, 2018). Penambahan promotor direkomendasikan untuk menekan endapan coke pada permukaan katalis dan meningkatkan aktivitas katalis (Sangnikul *et.al*, 2019).

2.7 NiMo/Al₂O₃

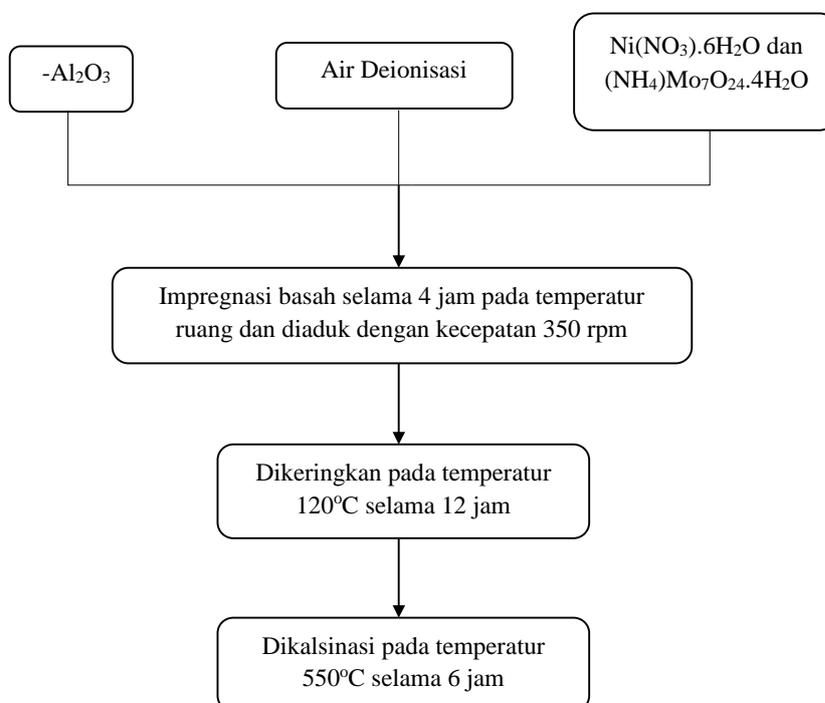


Gambar 2.6 Katalis NiMo/Al₂O₃

Katalis NiMo/Al₂O₃ terdiri dari logam metal berupa Nickel (Ni) dan Molybdenum (Mo), serta pendukung berupa Al₂O₃ (Arun dkk, 2015). Dimana nikel berperan sebagai inti aktif (komponen aktif), molibdenum berperan sebagai promotor, dan alumina berperan sebagai penyangga. Katalis ini dapat digunakan dalam tahapan *Hydroprocessing* pada produksi green diesel.

Menurut penelitian Sangnikul *et.al* (2019), katalis NiMo memiliki luas area 34,3 m²/g, volume pori 0,08 cm³/g, dan ukuran pori 72,8 .

Katalis NiMo/Al₂O₃ dapat dibuat dengan proses sebagai berikut:



Sumber: Ameen *et.al* (2018)

Gambar 2.7 Diagram Proses Sintesis Katalis dengan Impregnasi Basah

Katalis konvensional seperti NiMo dan CoMo biasanya menghasilkan agen yang mengandung sulfur untuk mempertahankan aktivitas katalis sebelum digunakan pada reaksi desulfurisasi (Sangnikul *et.al*, 2019). Pengembangan katalis non-sulfid pada proses hidrodeoksigenasi trigliserida dan asam lemak membuat produksi energi bersih menjadi lebih mudah tanpa menggunakan proses hidrodesulfurasi dalam memproduksi bahan bakar (Ameen *et.al*, 2018).

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% (Orozko dkk, 2017). Katalis NiMo/Al₂O₃ memiliki ukuran pori yang lebih kecil dari katalis lainnya hingga menghasilkan persen yield C₁₈ (green diesel) tertinggi (Mughal, 2011).

Menurut penelitian Ameen *et.al* (2018), komposisi yang kompleks pada minyak biji karet memerlukan katalis yang memiliki luas permukaan yang tinggi, volume pori-pori yang tinggi, ukuran partikel yang kecil, membutuhkan temperatur yang rendah, dan mampu mengurangi biaya hidrodeoksigenasi pada trigliserida dan asam lemak bebas rantai panjang. Pada penelitian ini Ameen *et.al* (2018), dilakukan preparasi Ni(NO₃).6H₂O sebagai Ni dan (NH₄)Mo₇O₂₄.4H₂O sebagai Mo dengan -Al₂O₃ sebagai pendukung.

Dalam dekade terakhir telah ditunjukkan bahwa katalis dari logam mulia seperti Pt, Pd, Co, Mo, Ni, dan katalis NiMo dengan luas permukaan yang besar diketahui memiliki kapasitas untuk *hydroprocessing* (Alsultan *et.al*, 2018).

Berdasarkan penelitian dari Widiyadi *et.al* (2018), katalis NiMo/Al₂O₃ mampu mengkonversi asam lemak pada minyak sawit kotor menjadi hidrokarbon dengan rentang mulai dari hidrokarbon ringan (<C₅), naphta (C₆-C₈), kerosin (C₉-C₁₅), diesel (C₁₆-C₁₉), dan hidrokarbon berat (>C₁₉). Minyak sawit kotor yang digunakan mengandung sebagian besar asam lemak dengan rentang C₁₆-C₁₈, dimana produk hidrokarbon yang dihasilkan terdiri dari 7,67% hidrokarbon ringan, 8,28% naphta, 70,79% kerosin, 8,28% diesel, dan 4,97% hidrokarbon berat.

2.8 Tahapan *Hydroprocessing*

Hydroprocessing termasuk dalam proses hidrogenasi katalitik yang digunakan dalam pengilangan minyak bumi atau pemurnian produk (Trisunaryanti, 2018).

Menurut Sangnikul *et.al*, (2019), dua jenis katalis yang biasa digunakan pada *hydroprocessing* adalah:

- Logam mulia transisi, seperti Palladium (Pd), Platinum (Pt), Ruthenium (Ru), atau Rhodium (Rh) yang disupport oleh γ -alumina (γ -Al₂O₃), Zirconium Oxide (ZrO₂) atau Carbon (C)
- Non-logam mulia di dalam sulfida atau oksida, seperti Nikel (Ni) dan Molibdenum (Mo) atau Nikel Molibdenum (NiMo) dan Cobalt Molibdenum (CoMo) yang disupport oleh γ -alumina (γ -Al₂O₃).

Hydroprocessing sangat diperlukan, hal ini dikarenakan (Shah, 2016):

- a. Standar lingkungan: Setiap hari standar lingkungan yang berhubungan dengan emisi dari bahan bakar semakin ketat dan unit penyulingan berjuang untuk memenuhi standar tersebut. Biasanya, standar tersebut biasanya mengenai kandungan sulfur, nitrogen, aromatik, oksigen, dan lain-lain.
- b. Sifat-sifat produk: Beberapa sifat produk seperti angka cetane, titik kabut, sifat aliran dingin juga bisa dibuat sesuai spesifikasi melalui proses *hydroprocessing*.
- c. Melindungi katalis unit hilir: Banyak katalis pada unit hilir yang secara khusus sensitif terhadap kontaminan di dalam umpan. Kontaminan tersebut berpotensi menyebabkan deaktivasi sementara ataupun tetap pada katalis. Beberapa unit sensitif pada refinery yang memerlukan perlindungan adalah reformer katalitik, unit isomerisasi, dan lain-lain.
- d. Mengoptimalkan *yield* produk: Hal ini berkaitan dengan konversi fraksi berat menjadi nafta dan diesel yaitu produk yang lebih ringan dan lebih berharga.

1.8.1. Proses dalam Tahapan *Hydroprocessing*

Hydroprocessing terdiri dari proses *hydrotreating* dan *hydrocracking* dimana kedua proses tersebut membutuhkan hidrogen untuk mengkonversi asam lemak secara langsung menjadi hidrokarbon dan air (Widiyati *et.al*, 2018).

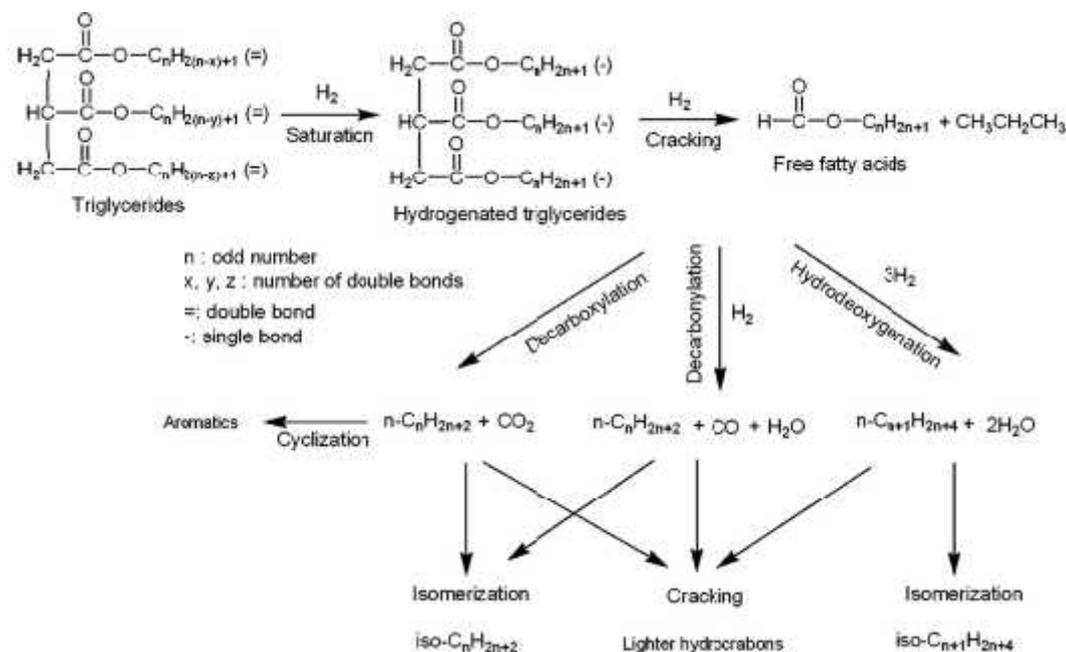
1. *Hydrocracking*

Hydrocracking adalah proses kimia yang digunakan pada kilang petroleum untuk mengkonversi hidrokarbon dalam dengan titik didih yang tinggi (minyak mentah petroleum) menjadi hidrokarbon dengan titik didih yang rendah seperti gasolin, kerosin, dan minyak diesel yang dioperasikan pada temperatur dan tekanan yang tinggi (Widiyati *et.al*, 2018).

2. *Hydrotreating*

Hydrotreating bertujuan untuk menghilangkan kontaminan, seperti sulfur, nitrogen, oksigen, logam, aromatik, dan lain-lain, serta memperbaiki fraksi-fraksi minyak (Shah, 2016).

1.8.2. Jalur Reaksi *Hydroprocessing*



Sumber: Veriansyah *et.al* (2012)

Gambar 2.8 Tahapan *Hydroprocessing*

Tahapan *hydroprocessing* meliputi tiga jalur reaksi yaitu hidrokarboksilasi, hidrokarbonilasi, dan hidrokseksigenasi (Chen, 2012). Produk utama yang dihasilkan dari proses *Hydroprocessing* adalah rantai lurus n-alkana (C₁₅ sampai C₁₈) (Veriansyah *et.al*, 2012). Tahapan ini memerlukan hidrogen untuk menghilangkan oksigen dari molekul trigliserida atau asam lemak melalui tiga jalur reaksi tersebut (Kantama *et.al*, 2015).

Berdasarkan penelitian Orozco *et.al* (2017), produksi green diesel dari minyak jarak menggunakan tahapan *hydroprocessing* yang terdiri dari dua proses di dalam reaktor katalitik pada temperatur 270°C dan 350°C mampu menghasilkan produk dengan kemurnian dan yield sebesar 95% dan 98%. Sedangkan pada penelitian Ameen *et.al* (2018), green diesel yang dihasilkan dari minyak biji karet dengan bantuan katalis NiMo/Al₂O₃ memiliki persen yield sebesar 80,87%.