

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 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.

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

2.1.1 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 (Tsani, 2011).

2. Pengemban/Penyangga (*Support*)

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

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

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

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

3. Promotor

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

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

2.1.2 Klasifikasi 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 diklasifikasikan menjadi beberapa kategori yaitu:

1. Katalisis Homogen

Material yang digunakan pada katalisis homogen memiliki fase yang sama dengan reaktan dan produk (Widi, 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).

- a. Katalis amorf: silika, alumina, alumina-silika.
- b. Katalis kristalin: zeolit, lempung (*clay*), MCM-41 (*high silica material*).
- c. Katalis logam dan oksida: Fe (Fe_2O_3), Cr (Cr_2O_3), Pt, Pd, Ni (NiO), dan lain-lain.

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 2.1 Klasifikasi Katalis Heterogen

Jenis	Fungsi	Contoh
Logam	Hidrogenasi, dehidrogenasi, dan hidrogenolisis (oksidasi).	Fe, Ni, Pd, Pt, Ag
Oksida semikonduktor, sulfida, dan karbida	Oksidasi, dehidrogenasi, desulfurisasi, isomerisasi, dan fotokatalis.	NiO, ZnO, MnO_2 , Cr_2O_3 , TiO_2 , BiO_2 - MoO_3 , W_2S_5 , Mo_2C
Oksida insulator	Dehidrasi	Al_2O_3 , SiO_2 , MgO
Asam	Polimerisasi, isomerisasi, perengkahan, dan alkilasi.	H_3PO_4 , H_2SO_4 , SiO_2 - Al_2O_3 , zeolit, lempung

Sumber: Widi (2018)

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).

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

- a. 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.
- b. 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):

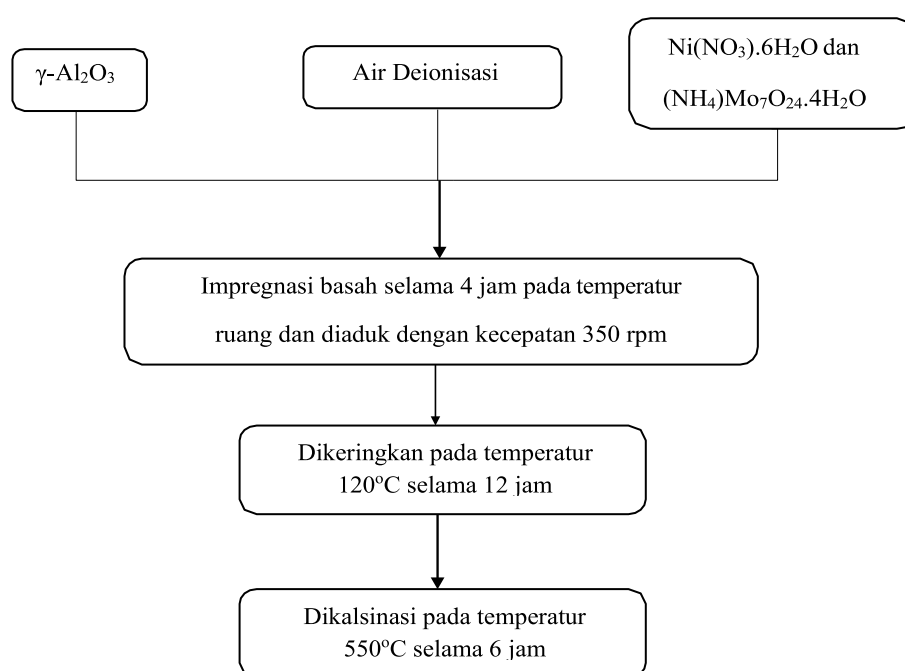
- a. Reaksi dehidrogenasi: $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ni/ZnO
- b. Reaksi hidrogenasi: katalis Ni/clay , Ni/zeolit , Pd/karbon , Pd/zeolit , $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$.
- c. Reaksi oksidasi: katalis $\text{V}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2$, $90\%\text{Pt-}10\%\text{Rh}$,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

2.2 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 dkk., 2019, katalis NiMo memiliki luas area 34,3 m²/g, dan volume pori 0,08 cm³/g. Katalis NiMo/Al₂O₃ dapat dibuat dengan proses sebagai berikut:



Sumber: Ameen et.al (2018)

Gambar 2.1 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 dkk., 2019). Pengembangan katalis non-sulfid pada proses hidroleoksidasi trigliserida dan asam lemak membuat produksi energi bersih menjadi lebih mudah tanpa menggunakan proses hidrosulfurasi dalam memproduksi bahan bakar (Ameen dkk., 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 dkk., 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 hidredeoksigenasi 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 γ -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 dkk., 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.

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).

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

- a. Alumina (Al_2O_3) dengan luas area spesifik 160-300 m^2/g memiliki peran sebagai support atau penyangga katalis. 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.

Tabel 2.2 Sifat Fisik dan Kimia *Nickel (II) Nitrate Hexahydrate*

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
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	940 g/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

(Sumber: Fswitzer, 2020)

Tabel 2.3 Sifat Fisik dan Kimia *Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate*

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Rumus Kimia	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Massa Molar	1163.9 g / mol; 1235.86 g / mol (tetrahydrate)
Bentuk	Padat
Warna	Putih
Densitas	2.05 g/mL pada 25 °C
Titik Lebur	~ 90 °C (kehilangan molekul air) 190 °C (terurai)
pH	5,3 (pada 50 g/l, 20 °C)
Kelarutan dalam air	65,3 g / 100 ml (tetrahidrat)
Stabilitas	Stabil (di bawah suhu kamar)

(Sumber: Lellasone, 2020)

Tabel 2.4 Sifat Fisik dan Kimia *Aluminium Oksida/Alumina*

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Rumus Kimia	Al_2O_3
Massa Molar	101,96 g/mol
Bentuk	Padat
Warna	Putih
Densitas	3,987 g/cm ³
Titik Leleh	2,072 °C (3,762 °F; 2,345 K)
Titik Didih	2,977 °C (5,391 °F; 3,250 K)
Kelarutan	larut dalam air, dietil eter, dan etanol

(Sumber: Clamosa, 2020)

2.3 Karakteristik Katalis

Katalis yang telah dibuat perlu diuji apakah struktur katalis tersebut sudah sesuai dengan struktur yang diinginkan atau tidak. Struktur katalis didesain berdasarkan kinerja yang diharapkan pada saat penggunaan katalis. Pengujian katalis ini biasa disebut karakterisasi. Bagian yang paling penting dalam karakterisasi katalis adalah pemilihan metode karakterisasi katalis yang tepat. Teknik pemilihan metode katalis sangat bergantung pada keperluan atau kepentingannya secara ilmiah dan teknik, biaya karakterisasi, dan kemudahan akses peralatan Istadi. Secara garis besar, teknik karakterisasi katalis dapat dibagi menjadi beberapa macam berdasarkan sifat- sifat yang akan diteliti, antara lain:

1. Sifat- sifat partikel, meliputi : luas permukaan (*surface area*), porositas atau distribusi ukuran pori (adsorpsi uap pada suhu rendah, *Hg porosity*, dan *incipient wetness*), densitas, ukuran partikel, sifat- sifat mekanis dan difusifitas.
2. Sifat- sifat permukaan (*surface*), meliputi: struktur dan morfologi (SEM, TEM, XRD, EXAFS, XPS, IR, Raman, UV-Vis), dispersi (*chemisorptions*), dan keasaman (TPD).
3. Sifat- sifat bulk, meliputi : komposisi elemental (XRF, AAS), sifat- sifat senyawa atau struktur fasa (XRD, Raman, IR, DTA, TPR, TPO, TEM), struktur molekul (IR, Raman, UV_Vis, XAFS, NMR, dan EPR), serta reaktifitas bulk (XRD, UV-Vis, TGA, DTA, TPR, dan TPO).

2.3.1 Sifat-Sifat Katalis

Katalis bersifat spesifik, dimana katalis tertentu hanya mempercepat reaksi tertentu (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 (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 (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 (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 (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 (Tsani, 2011).

6. Luas Permukaan Katalis

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

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

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

sangat banyak (Widi, 2018).

7. Kekuatan Mekanik

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

2.3.2 Karakterisasi Metode *Scanning Electron Microscopy* dan *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* (SEM-EDX)

SEM adalah salah satu metode pengujian katalis untuk membaca suatu permukaan sampel dengan suatu alat pembaca elektron (5-50 kV). Elektron didevisiasikan atau diemisikan, menghasilkan gambar pada tabung sinar katoda, di-scan secara menyeluruh dengan sinar. Pembesaran 20 – 50,000 kali mungkin dilakukan dengan resolusi sebesar 5 nm. Suatu area dengan kedalaman yang besar dan struktur yang sangat tidak teratur dapat diketahui dengan efek tiga dimensi.

SEM merupakan alat yang baik digunakan untuk mempelajari topografi secara keseluruhan. Keterbatasan resolusi membuat teknik terbatas bagi kristal yang lebih besar daripada 5 nm. Diatas level ini, bentuk, ukuran, dan distribusi ukuran mudah untuk dilakukan. Investigasi SEM telah dibuat pada banyak system dan berguna juga untuk studi struktur pori (Nasikin. M dan Susanto. B. Heru, 2010).

Sedangkan EDX (*Energy Dispersive of X-ray Spectroscopy*) merupakan salah satu teknik untuk menentukan komposisi atom pada sampel. Dasar dari analisis EDX adalah pelacakan dan pengukuran dari sifat-sifat sinar-X yang dibangkitkan oleh elektron-elektron cepat. Analisis EDX adalah alat untuk analisis kuantitatif dan kualitatif elemen. Metode ini memungkinkan cepat dan analisis kimia non-destruktif dengan resolusi spasial dalam mikrometer. Hal ini didasarkan pada analisis spektral radiasi sinar-X karakteristik yang dipancarkan dari atom sampel pada iradiasi dengan berkas elektron difokuskan dari SEM. Dalam sistem spektroskopi dari foton sinar-X dipancarkan dilakukan oleh detektor-Li Si dengan resolusi energi sekitar 150 eV pada 5 mm jarak kerja (Martinez, 2010).

2.4 Crude Palm Oli (CPO)

Minyak sawit mentah/ *Crude Palm Oli* (CPO) adalah produk baku dasar yang diperoleh melalui ekstraksi buah kelapa sawit. Minyak kelapa sawit, sebagai minyak nabati. Minyak mentah ini tidak jarang digunakan sebagai bahan awal untuk produksi biodiesel karena tingginya kandungan asam lemak jenuh dan tak jenuh tunggal.

CPO digunakan sebagai bahan baku industri untuk produksi biodiesel karena merupakan produk dari pabrik penggilingan. Setelah proses penggilingan CPO termasuk minyak non-nabati karena memiliki kadar FFA tinggi dan memiliki kandungan impuritis. Oleh karena itu, CPO biasanya dikirim ke kilang untuk diproses dan dimurnikan secara lebih lanjut. CPO secara konvensional biasanya digunakan sebagai bahan baku untuk produksi biodiesel.

Untuk mencapai konversi yang baik dari *Mixed Crude Palm Oil* (MCPO) atau campuran minyak sawit mentah ke ester, FFA tidak boleh melebihi 1 wt.%. Jika nilai asam melebihi level ini, maka minyak ini akan bereaksi dengan basa, untuk menghasilkan sabun (saponifikasi proses).

Tabel 2.5 Komposisi CPO

FAC	Range		Mean		SD.	
	This study	Moh <i>et al.</i> (1999)	This study	Moh <i>et al.</i> (1999)	This study	Moh <i>et al.</i> (1999)
C8:0 carpic	0-0,3	0-0,2	0,2	0,1	0,08	0,05
C10:0 carprylic	0-0,2	0-0,2	0,17	0,1	0,06	0,04
C12:0 lauric	0,1-2,4	0,1-1,7	0,46	0,4	0,61	0,30
C14:0 myristic	0,9-1,6	1,0-1,8	1,20	1,2	0,20	0,19
C16:0 palmitic	43,0-49,1	46,4-51,2	46,9	47,8	1,46	1,40
C16:1 palmitoleic	0,1-0,3	0,2-0,3	0,15	0,2	0,06	0,01
C18:0 stearic	4,0-4,5	3,7-5,1	4,30	4,3	0,13	0,29
C18:1 oleic	34,7-37,2	33,0-37,7	36,7	36,2	1,13	1,41
C18:2 linolenic	8,5-9,7	7,8-9,6	9,03	8,9	0,28	0,45
C18:3 carpic	0,3-0,5	0,3-0,5	0,31	0,4	0,096	0,07
C20:0 arachidic	0,0-0,4	0,3-0,4	0,28	0,3	0,08	0,05
Others	0-0,2	0-0,5	0,10	0,3	0,05	0,12

(Sumber: Moh dkk., 1999)

Tabel 2.6 Sifat Fisk dan Kimia CPO

Sifat	Minyak Kelapa Sawit (CPO)
Bobot jenis pada suhu kamar	0,9
Indeks bias 40°C	1,4565 – 1,4585
Bilangan iod	48 – 56
Bilangan penyabunan	196 – 205
Titik leleh	25°C – 50°C
Warna	Kuning, kuning kecoklatan
Bau	Khas minyak sawit
Tingkat kejernihan	Jernih

(Sumber : Krischenbauer 1960)

Tabel 2.7 Properti dari CPO yang digunakan sebagai Bahan Baku Pembuatan *Green Diesel*

Property	Analysis method	Value
Acid value (mg KOH/g)	UNE-EN ISO 660:2000	21.45
Metals (mg/kg)	ASTM D5185-05	
Na		15.7
K		n.d
Mg		4.9
Ca		5.3
Phosporous (mg/kg)	ASTM D5185-05	13.1
Fatty acid profile (wt%)	UNE-EN ISO 5508:1996 and UNE-EN ISO 5509:2000	
Myristic acid (14:0)		0.8
Palmitic acid (16:0)		43.3
Palmitoleic acid (16:1)		0.0
Stearic acid (18:0)		5.2
Oleic acid (18:1)		39.7
Linoleic acid (18:2)		10.5
Linoleic acid (18:3)		0.4
Water (mg/kg)	UNE-EN ISO 12937:2001	687
Unsaponifiables (wt%)	Method reported by Plank and Lorbeer, 1994	2.5

(Sumber: Malero 2015)

2.5 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. Hidrogen menyimpan energi kimia sebesar 142 MJ/kg dibandingkan dengan cairan hidrokarbon yang menyimpan energi kimia sebesar 47 MJ/kg.

Senyawa hidrogen relatif langka dan jarang dijumpai secara alami di bumi, dan biasanya dihasilkan secara industri dari berbagai senyawa hidrokarbon seperti metana. Pada konsentrasi rendah sekitar 4% dan suhu ruang, hidrogen dapat terbakar secara spontan bila bereaksi dengan klorin dan fluorin.

Hidrogen juga dapat dihasilkan dari air melalui proses elektrolisis. Hidrogen atau H_2 mempunyai kandungan energi per satuan berat tertinggi, dibandingkan dengan bahan bakar manapun. Gas hidrogen sangat mudah terbakar dan akan terbakar pada konsentrasiserendah 4% H_2 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.

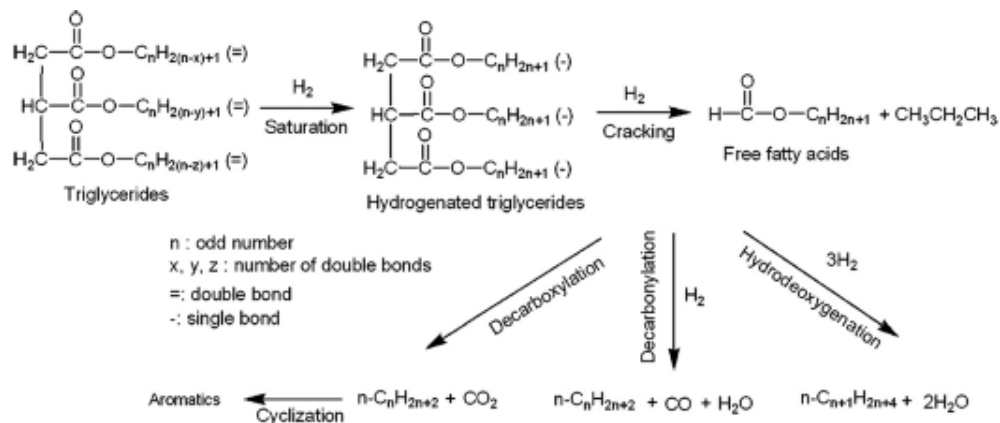
Hidrogen mudah larut dalam berbagai senyawa alkali tanah dan transisi, terutama dengan karbon. Reaksi pembentukan senyawa yang terjadi antara karbon dan hidrogen disebut reaksi hidrogenasi. Pada reaksi ini, ikatan karbon diputuskan oleh hidrogen sampai ikatan rangkap karbon menjadi jenuh (Andhika, R.,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

Tabel 2.8 Sifat Fisik dan Kimia Hidrogen (H₂)

Sifat Fisik dan Kimia	Spesifikasi
Jarak Ikatan	0,7416 angstrom
Energi Disosiasi (25°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, 2020)

2.6 Hydrotreating



(Sumber: Veriansyah dkk., 2012)

Gambar 2.2 Tahapan *hydrotreating*

Reaksi *hydrotreating* merupakan reaksi senyawa organik dengan proses hidrideoksigenasi. Proses hidrideoksigenasi adalah proses yang menggunakan hidrogen bertekanan tinggi untuk menghilangkan oksigen serta heteroatom lainnya, yaitu nitrogen, sulfur, dan klorin (De S, dkk., 2015). *Hydrotreating* bertujuan untuk menghilangkan kontaminan, seperti sulfur, nitrogen, oksigen, logam, aromatik, dan lain-lain, serta memperbaiki fraksi-fraksi minyak (Shah, 2016). Dalam proses *hydrotreating* terdapat dua tahapan dasar, yaitu dekomposisi trigliserida dan deoksigenasi. Dekomposisi trigliserida terutama dengan eliminasi β untuk menghasilkan asam lemak, dan selanjutnya deoksigenasi asam lemak

menengah untuk membentuk hidrokarbon seperti diesel melalui tiga cara, yakni dekarbonilasi, dekarboksilasi, dan hidroleoksidasi (Wang, dkk., 2017).

Kondisi operasi pada saat melakukan proses hidroleoksidasi serta katalis yang digunakan dalam proses sangat berpengaruh terhadap reaksi hidroleoksidasi itu sendiri. Katalis yang umumnya digunakan dalam proses *hydrotreating* trigliserida adalah katalis logam mulia (Pd atau Pt), sulfida, dan logam transisi (Ni atau Mo). Katalis logam mulia memiliki aktivitas katalitik tinggi, tetapi berbiaya mahal karena kelangkaannya (Wang, dkk., 2018).

Penelitian mengenai pemanfaatan sumber biomassa menjadi bahan bakar melalui proses *hydrotreating* telah banyak dilakukan, salah satunya dengan penggunaan minyak nabati.

Penelitian lainnya Orozco dkk., 2017 juga melakukan penelitian terkait pemanfaatan minyak nabati menjadi bahan bakar. Penelitiannya menggunakan minyak jarak dengan katalis Ni-Mo/Al₂O₃ pada suhu 270°C dan 350°C. Perbandingan H₂ / minyak 35 : 1. Dari penelitiannya dihasilkan kemurnian relatif produk sebesar 95% - 98%.

2.7 Green Diesel

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 dkk., 2015).

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.

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 dkk., 2018).

Proses produksi *green diesel* (biodiesel Gen-2nd) adalah dengan menerapkan tahapan *hydroprocessing*, hidrogen digunakan untuk melepas oksigen yang terikat pada molekul trigliserida. Biodiesel Gen-2nd ini dihasilkan dari tumbuhan biomassa yang sebagian besar bahannya adalah lignoselulosa, karena hal ini membuat sebagian besar sumber bahan bakunya dapat berasal dari biomassa yang bukan sumber makanan, dan ini tersedia murah dan berlimpah di Indonesia. Selektivitas *green diesel* yang dihasilkan, rantai karbon C_{18} , CO, dan CO_2 , juga telah diteliti melalui penggunaan jenis katalis yang berbeda, yaitu NiMo-S/ Al_2O_3 , Pd/C dan Pt/ β -Zeolite. Dihasilkan persen *yield* C_{18} tertinggi adalah dengan menggunakan NiMo-S/ Al_2O_3 yang disebabkan karena ukuran porinya lebih kecil dibandingkan dengan yang lainnya (Mughal, 2011).

Green diesel adalah rantai lurus fraksi hidrokarbon (C_{15} – C_{18}) yang dihasilkan dari proses hidrogenasi trigliserida minyak nabati. Injeksi hidrogen yang didukung katalis bimetal dapat memecah kelompok gugus karboksilat dari ikatan asam lemak menjadi rantai lurus hidrokarbon. Sintesis *green diesel* dari minyakjelantah telah dilakukan menggunakan katalis NiMo/ γ - Al_2O_3 di tekanan 60 bar dan temperatur $400^\circ C$ selama 4 jam dan menghasilkan 77,97 % *yield* (Heriyanto, 2018). Rasio perbandingan molar umpan triolein (trigliserida) dan hidrogen yang digunakan adalah 5 : 1 dan tekanan operasi 70 bar dapat diperoleh selektivitas C_{18} yang terus menurun dengan meningkatnya temperatur. Oleh karenanya, jalannya reaksi dapat juga dilakukan menjadi 2 (dua) tahapan yang kontinu, reaktor pertama di $270^\circ C$ dan yang kedua di $350^\circ C$, dan dihasilkan 98,4 % *yield green diesel* dari minyak kastor dengan katalis NiMo/ Al_2O_3 .

Proses *green diesel* menghilangkan oksigen melalui reaksi dengan hidrogen menghasilkan produk parafin murni. Hasil volume adalah 99% dan produk samping utama adalah propana dan produk sampingnya adalah air dan karbon oksida. Bahan baku yang mengandung asam lemak bebas dapat diproses dalam proses *green diesel* tanpa masalah yang disebabkan oleh produksi *fatty acid methyl ester* (FAME).

Proses *green diesel* memiliki beberapa keunggulan dasar dibandingkan produksi FAME dalam pengaturan kilang. Hidrogen yang dibutuhkan untuk reaksi sudah tersedia dan produk-produknya adalah semua yang sudah merupakan produk kilang normal dan tidak memerlukan penanganan khusus. Semua produk dapat dengan mudah dicampur dengan produk kilang konvensional.

Tabel 2.9 *Green Diesel European Standard*

Parameter	<i>Green Diesel European Standar</i> [EN15940:2016/A1:2018]	
	Min	Max
Densitas pada 15°C (kg/m ³)	765	800
Viskositas Kinematik pada 40°C (mm ² /s)	2	4,5
Titik Nyala (°C)	-	55
Nilai Kalor (MJ/kg)	43,7	44,5
Fatty Acid Methyl Esters (FAME) (vol%)	-	7
Kadar Air (%)	-	0,02
Cetane Number (CN)	70/51	-
Titik Awan (°C)	34	-

(Sumber: Energies, 2019)

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 dkk., 2007).

Tabel 2.10 *Green Diesel Fuel Properties*

	Petroleum ULSD	Biodiesel (FAME)	Green Diesel
%Oxygen	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 dkk., 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 dkk., 2019).

2.8 Karakterisasi *Green Diesel*

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/dm^3 , gr/cm^3 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.

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

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 penyalaaan 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) 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.

e) *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). 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.