TESIS - TK185401

PRODUKSI BIOKEROSIN DAN BIOGASOIL DARI MINYAK BINTARO DENGAN PROSES *HYDROCRACKING* MENGGUNAKAN KATALIS Ni-Cu/HZSM-5

AFRIDA NUR AINI
02211850010007

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA.
Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng. Sc., Ph.D.

Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
2020

TESIS-TK185401

PRODUKSI BIOKEROSIN DAN BIOGASOIL DARI MINYAK BINTARO DENGAN PROSES *HYDROCRACKING* MENGGUNAKAN KATALIS Ni-Cu/HZSM-5

AFRIDA NUR AINI
02211850010007

DOSEN PEMBIMBING
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA.
Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng. Sc., Ph.D.

PROGRAM MAGISTER
BIDANG KEAHLIAN TEKNOLOGI PROSES
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2020

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

Tesis disusun untuk memenuhi salah satu syarat memeroleh gelar
Magister Teknik (M.T.)
Di
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Oleh:
AFRIDA NUR AINI
NRP: 02211850010007

Tanggal Ujian: 6 Agustus 2020
Periode Wisuda: September 2020

Disetujui Oleh:
Pembimbing:

1. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA : ……
   NIP: 1950 04 28 1979 03 1002
2. Firman Kurniawasyah, S.T., M.Eng.Sc., Ph.D ……
   NIP: 1977 05 29 2003 12 1002

Penguji

1. Dr. Ir. Susianto, DEA ……
   NIP: 1962 08 20 1989 03 1004
2. Hikmatun Ni'mah, S.T., M.Sc., Ph.D ……
   NIP: 1984 10 10 2009 12 2006

Kepala Departemen Teknik Kimia
Fakultas Teknologi Industri dan Rekayasa Sistem

KEMENTERIAN PENDIDIKAN DAN KEBUDAYAAN
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI DAN REKAYASA SISTEM
DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA

Dr. Widiyastuti, S.T., M.T.
NIP: 1975 03 06 2002 12 2002

KATA PENGANTAR

Dengan mengucap puji dan syukur kepada Allah SWT atas segala segala rahmat dan hidayah-Nya yang telah diberikan kepada saya sehingga dapat menyelesaikan penelitian ini. Dan tidak lupa kita panjatkan shalawat serta salam kepada junjungan kita Nabi Muhammad SAW, yang telah menjadi suri tauladan yang baik bagi umatnya.

Penelitian ini disusun sebagai salah satu syarat kelulusan bagi setiap mahasiswa Institut Teknologi Sepuluh Nopember yang telah menyelesaikan kuliah jenjang program Strata-2 untuk memperoleh gelar Magister Teknik. Penelitian ini dapat selesai dengan lancar dengan bantuan berbagai pihak. Untuk itu saya ucapkan terimakasih sebesar-besarnya kepada:

1. Bapak Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA dan Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc., Ph.D selaku dosen pembimbing yang telah memberikan bimbingan dan berbagai macam masukan dalam melakukan penelitian
2. Bapak Dr. Ir. Susanto, DEA dan Ibu Nikmatun Ni'mah, S.T., M.Sc., Ph.D selaku dosen penguji yang telah memberikan masukan pada penelitian ini
3. Bapak dan Ibu Dosen ITS telah banyak memberikan ilmunya selama masa studi.
4. Kedua orang tua saya yang telah memberi berbagai macam bantuan baik secara dorongan doa, motivasi, moral, dan materi.
5. Rekan-rekan penelitian Moh. Taqi, Elva, Eka, Aldilla, dan semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu-persatu yang telah membantu saya

Diharapkan kepada semua pihak agar dapat menyampaikan kritik dan saran yang membangun guna menyempurnakan thesis ini. Peneliti tetap berharap bahwa thesis ini akan bermanfaat bagi semua pihak yang membacanya.

Surabaya, 19 Agustus 2020

Penulis,

Afrida N A

Produksi Biokerosin dan Biogasoil dari Minyak Bintaro dengan Proses Hydrocracking Menggunakan Katalis Ni-Cu/HZSM-5

Nama Mahasiswa : Afrida Nur Aini
NRP : 02211850010007
Pembimbing I : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Pembimbin II : Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc., Ph.D

ABSTRAK

Catalytic cracking dan *hydroprocessing* merupakan dua proses yang digunakan untuk mengubah minyak nabati menjadi biofuel, gabungan dari kedua proses tersebut dinamakan reaksi hydrocracking. Minyak bintaro yang bersifat non-edible oil serta memiliki kadar minyak cukup banyak yakni sebesar 40% dapat direkomendasikan sebagai salah satu sumber minyak nabati yang dapat diolah menjadi biogasoil. Penambahan logam nikel (Ni) dan tembaga (Cu) ialah untuk memperoleh kinerja yang lebih baik daripada menggunakan satu jenis katalis. Preparasi katalis dilakukan menggunakan metode incipient wetness impregnation dengan variabel loading HZSM-5 (5%; 10%) dan ratio logam Ni-Cu (1:1 dan 1:2) Lalu dianalisa menggunakan BET, EDX, dan XRD untuk mengetahui karakteristik katalis. Dari hasil karakteristik katalis terlihat adanya penurunan luas permukaan HZSM-5 setelah penambahan bimetal Ni-Cu. Hal tersebut menunjukkan bahwa partikel bimetal berhasil terdispersi dan masuk ke dalam pori-pori HZSM-5. Selanjutnya proses hydrocracking dilakukan dengan mencampurkan 2 gram katalis Ni-Cu/HZSM-5 dan 250 ml minyak bintaro ke dalam reaktor batch berpengaduk pada suhu reaksi 375˚C selama 2 jam. Produk cair yang dihasilkan dari proses hydrocracking dianalisa menggunakan GC-MS untuk mengetahui komposisi hidrokarbon. Spectra GC-MS menunjukkan bahwa pentadecane (n-C15) dan heptadecane (n-C17) adalah komposisi paling banyak dalam produk biogasoil. Variable katalis Ni-Cu/HZSM-5 dengan loading 5% dan ratio logam 1:2 menghasilkan selektivitas gasoil terbesar yaitu 92,65% sedangkan selektivitas kerosin terbesar diperoleh dengan penggunaan loading 10% dan ratio logam 1:1 yaitu 19,9%. Hasil studi kinetika menunjukan bahwa penelitian memiliki orde reaksi 1 dan nilai k sebesar 0,0031/menit atau 0,00155/(menit.gram katalis).

Kata kunci: hydrocracking, minyak bintaro, Ni-Cu/HZSM-5, biokerosin, dan biogasoil.

Production of Biokerosene and Biogasoil from Bintaro Oil by Hydrocracking Process using Ni-Cu/HZSM-5 Catalysts

Student : Afrida Nur Aini
NRP : 02211850010007
Thesis Supervisor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA
Co-Thesis Supervisor : Firman Kurniawansyah, S.T., M.Eng.Sc., Ph.D

ABSTRACT

The catalytic cracking and hydroprocessing technologies are two typical pathways for converting bio-oil to hydrocarbon biofuel if both of them combined, it called hydrocracking reaction. Bintaro oil is non-edible oil, it has oil content around 40% so it can be recommended as the source of vegetable oil to produce biogasoil. By combining nickel and copper metal catalysts, it is expected to show better performance than the use of individual metals or catalyst. The catalyst was prepared by incipient wetness impregnation with various HZSM-5's loading (5%; 10%) and metal ratio (1:1 and 1:2). Then catalysts are characterized using BET, EDX, and XRD. The analysis result show, a surface area of HZSM-5 was decreased after the addition of bimetal Ni-Cu. This change indicates that Ni-Cu particles were successfully dispersed on the surface of the HZSM-5 and inserted into the HZSM-5 pore. Hydrocracking process is done by mixing 2 gram of Ni-Cu/HZSM-5 and 250 ml of bintaro oil into a stirred batch reactor for 2 hours at 100˚C. Hydrocarbon biofuel products are analyzed using GC-MS. Pentadecane (n-C15) and heptadecane (n-C17) were the most abundant component in gasoil, it shown by GC-MS's spectra. The results of the experiment obtained Ni-Cu / HZSM-5 with a loading of 5% and metal ratio 1: 2 is the best condition used in the hydrocracking process of bintaro oil to produce biogasoil, i.e 92,65%. On the other hand, loading of 10% and metal ratio 1: 1 is the best condition to produce biokerosine, i.e 19,9%. Study kinetic on this experiment, shown it has first-order kinetic and value of k = 0,0031/minute or 0,00155/(minute.gram catalyst).

Keyword: *hydrocracking, bintaro oil, Ni-Cu/HZSM-5, biokerosene, and biogasoil.*

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR i
ABSTRAK ii
ABSTRACT iii
DAFTAR ISI iv
DAFTAR GAMBAR vii
DAFTAR TABEL viii
BAB I PENDAHULUAN
1.1 Latar Belakang 1
1.2 Perumusan Masalah 3
1.3 Tujuan Penelitian 3
1.4 Manfaat Penelitian 4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA
2.1 Minyak Bintaro 5
2.2 Bahan Bakar Minyak 9
2.2.1 Kerosin 10
2.2.2 Bahan Bakar Gasoil 11
2.3 Proses *hydrocracking* 12
2.4 Preparasi Katalis pada Proses Hydrocracking 14
2.4.1 Metode impregnasi katalis 15
2.4.2 Katalis Heterogen 16
2.4.3 Zeolit ZSM-5 19
2.4.4 Peran Logam Transisi di dalam Katalis 21
2.4.4.1 Logam Nikel 21
2.4.4.2 Logam Cu 22
2.5 Studi Kinetika Pada Proses Hydrocracking 23
2.6 Penelitian Terdahulu 24
BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN
3.1 Bahan dan Alat 28
3.1.1 Bahan 28

3.1.2 Alat 29
3.2 Variabel yang Digunakan 30
3.2.1 Variabel Tetap 30
3.2.2 Variabel Berubah 30
3.3 Parameter yang Dianalisa 30
3.3.1 Bahan Baku Minyak Bintaro 30
3.3.2 Katalis Ni-Cu/HZSM-5 30
3.3.3 Produk Biofuel 30
3.4 Prosedur Penelitian 30
3.4.1 Pembuatan Katalis 32
3.4.2 *Hydrocracking* Minyak Bintaro 34
3.5 Perhitungan Selektivitas Produk 35
BAB 4 METODOLOGI PENELITIAN
4.1 Analisa Komposisi Minyak Bintaro 36
4.2 Preparasi Katalis 39
4.2.1 Preparasi Support HZSM-5 39
4.2.2 Preparasi Katalis Ni-Cu/HZSM-5 40
4.2.3 Karakterisasi katalis HZSM-5 41
4.2.3.1 Karakterisasi Katalis dengan XRD 41
4.2.3.2 Karakterisasi Katalis dengan BET dan EDX 41
4.2.4 Karakterisasi katalis Ni-Cu/HZSM-5 42
4.2.4.1 Karakterisasi Katalis dengan XRD 42
4.2.4.2 Karakterisasi Katalis dengan BET dan EDX 43
4.2.4.3 Karakterisasi Katalis dengan SEM 45
4.3 Pengujian Kinerja Katalis Hydrocracking Minyak Bintaro 47
4.3.1 Hasil Analisa GC-MS Pada Produk Cair Biofuel 47
4.3.2 Analisa GC-MS Bahan Bakar Komersial Pada SPBU 51
4.3.3 Pengaruh Variabel Katalis terhadap Selektivitas Produk Biofuel 53
4.3.4 Pengaruh Katalis terhadap Yield dan Konversi Produk Biofuel 54
4.3.5 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Selektivitas Produk Biofuel 55
4.4 Studi Kinetika Reaksi Hydrocracking Minyak Bintaro
Menggunakan Katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) T=375˚C 56

4.5 Analisa Sifat Fisik dan Kimia Produk Cair Biofuel 59
4.5.1 Viskositas dan Densitas ..... .59
4.5.2 Nilai titik nyala dan titik api.....59
BAB 5 KESIMPULAN 61
DAFTAR PUSTAKA.....ix
LAMPIRAN
APPENDIKS A A1
APPENDIKS B.....B1
APPENDIKS C.....C1

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Konsumsi energi dunia dan prediksi konsumsi energi dari tahun 1990-2040 1
Gambar 2.1 Bagian-bagian pohon bintaro 7
Gambar 2.2 Minyak biji bintaro 6
Gambar 2.1 Bagian-bagian pohon bontaro 5
Gambar 2.3 Proses reaksi dari trigliserida menjadi hidrokarbon 14
Gambar 2.4 Tahapan reaksi katalis heterogen 17
Gambar 2.5 Struktur zeolit ZSM-5 terdiri dari unit pentasil 20
Gambar 2.6 Model Kinetika Reaksi Hydrocracking 19
Gambar 3.1 Peralatan Kalsinasi 29
Gambar 3.2 Peralatan Proses *Hydrocracking* 29
Gambar 3.3 Diagram Alir Prosedur Penelitian 31
Gambar 3.4 Diagram Alir Pengubahan NH_4ZSM-5 menjadi HZSM-5 32
Gambar 3.5 Diagram Alir Prosedur Impregnasi Ni 33
Gambar 3.6 Diagram Alir Prosedur Impregnasi Cu 34
Gambar 3.7 Diagram Alir *Hydrocracking* Minyak Bintaro 35
Gambar 4.1 Spektra GC-MS minyak bintaro 38
Gambar 4.2 Minyak Bintaro hasil pressing 38
Gambar 4.3 Struktur Zeolite dalam pembentukan H-ZSM-5 40
Gambar 4.4 Difraktogram zeolite HZSM-5 41
Gambar 4.5 Pola X-Ray diffraction dari katalis Ni-Cu/HZSM-5 42
Gambar 4.6 Hasil Analisa SEM katalis Ni-Cu/HZSM-5 46
Gambar 4.7 Spektra GC-MS Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) 48
Gambar 4.8 Pengelompokan Rantai Hidrokarbon Produk Cair 50
Gambar 4.9 Kromatogram GCMS bahan bakar komersial 52
Gambar 4.10 Pengaruh variabel Ni-Cu/HZSM-5 terhadap selektivitas 53
Gambar 4.11 Pengaruh variabel Ni-Cu/HZSM-5 terhadap yield dan konversi 54
Gambar 4.12 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Selektivitas Produk Biofuel 55
Gambar 4.13 Skema Kinetika Reaksi Hydrocracking 56
Gambar 4.14 Grafik Hubungan –ln(1-Xtg) tehadap Waktu Reaksi 58

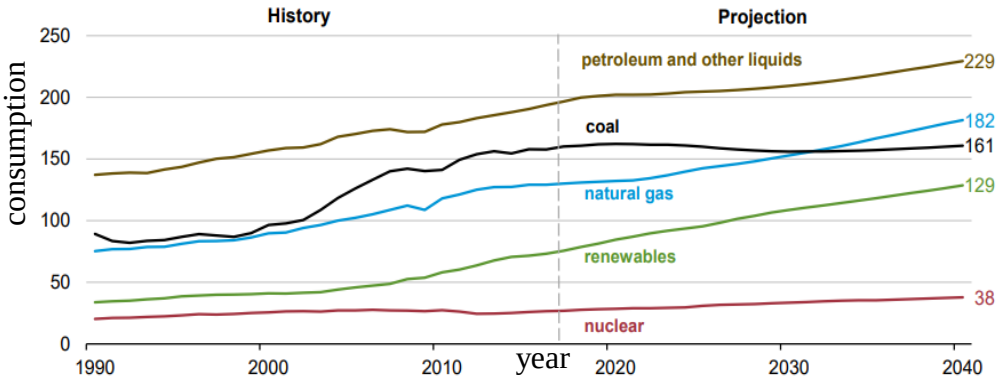
DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak biji bintaro 8
Tabel 2.2 Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah I 10
Tabel 2.3 Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah II.....10
Tabel 2.4 Karakteristik Solar Indonesia 11
Tabel 2.5 Penelitian Terdahulu 25
Tabel 2.6 Hasil Riset Terdahulu di Laboratorium Teknik Kimia 27
Tabel 4.1 Hasil karakterisasi buah bintaro 36
Tabel 4.2 Hasil Analisa Komposisi Minyak Bintaro 39
Tabel 4.3 Sifat Kimia dan Fisika pada Minyak Bintaro.....39
Tabel 4.4 Sifat Katalis Ni-Cu/HZSM-5 44
Tabel 4.5 Hasil Analisa GC-MS dari Produk Cair Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) 48
Tabel 4.6 Pengelompokan Produk Cair Menggunakan Katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) Berdasarkan Rantai Hidrokarbon. 49
Tabel 4.7 Reaksi Perekahan Trigliserida selama Hydrocracking.....51
Tabel 4.8 Selektivitas Produk Biofuel Berkatalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2).....56
Tabel 4.9 Nilai Viskositas dan Densitas Produk Cair Biofuel 59
Tabel 4.10 Hasil Analisa Titik Api dan Titik Nyala pada Produk Cair 60

BAB 1
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Pertumbuhan penduduk yang tinggi setiap tahunnya menjadi isu sentral energi belakangan ini. Selain itu, kebutuhan industri akan bahan baku yang berasal dari produk turunan minyak bumi yang terus meningkat juga menjadi isu tersendiri bagi sektor perindustrian. Kedua hal tersebut tidak bisa diimbangi oleh produksi dan ketersediaan cadangan minyak bumi. Kebutuhan untuk menjalankan mesin dalam penggunaan bahan bakar cair tidak bisa dihindari. Investigasi oleh *Administrasi Informasi Energi* AS (*EIA*) yang dipublikasikan pada tahun 2013 menyatakan, 56 persen peningkatan konsumsi energi dunia dari tahun ke tahun hingga tahun 2040 terus mengalami peningkatan. Total permintaan energi dunia akan meningkat menjadi 865 EJ (exajoule) di tahun 2013. Total konsumsi energi dunia dilaporkan sebesar 553 EJ pada 2010. Prospek menunjukkan bahwa energi terbarukan adalah salah satu energi yang tumbuh paling cepat sumber di dunia, di mana penggunaannya meningkat 2,5 persen per tahun. Meskipun semakin sukses dalam energi terbarukan, diperkirakan bahan bakar fosil akan memasok hampir 80 persen dari permintaan energi dunia hingga 2040 (E.I.A 2013; N. Moazami, dkk 2015)



Gambar 1.1 Konsumsi energi dunia dan prediksi konsumsi energi dari tahun 1990-2040 (*EIA, International Energy Outlook 2013*)

Konsumsi BBM pada tahun 2018 sebanyak 74 juta KL, bahan bakar gasoil memiliki tingkat konsumsi tertinggi yaitu sebesar 34.047.721 KL (Migas.2018). Di Indonesia sendiri menurut Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral (ESDM), produksi minyak mentah di Indonesia dari tahun 2012 hingga 2017 terus mengalami penurunan. Produksi minyak mentah di tahun 2012 mencapai 859.743 BOPD sedangkan pada tahun 2017 produksi minyak mentah hanya mencapai 801.024 BOPD. Permintaan kebutuhan bahan bakar minyak bumi tidak sebanding dengan jumlah ketersediaan minyak bumi yang semakin menurun. Apabila konsumsi bahan bakar minyak bumi di Indonesia tidak berubah dan tidak adanya upaya suatu alternatif baru, maka diperkirakan cadangan minyak bumi di Indonesia akan habis dalam 12 tahun mendatang (Kementerian ESDM, 2011).

Oleh karena itu, Pemerintah mengeluarkan Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia Nomor 12 tahun 2012, tentang pembatasan penggunaan jenis bahan bakar jenis bensin (Gasoline) RON 88 dan Minyak Solar (Gas Oil) untuk sektor transportasi (Nava, dkk., 2011). Sehingga upaya yang dilakukan pemerintah untuk mengatasi krisis energi yaitu mengembangkan bahan bakar yang bersumber dari sumber daya terbarukan, dan mengembangkan bahan bakar dari sumber daya energi baru. Salah satu bahan bakar alternatif yang paling menjanjikan adalah biofuel. Biofuel didefinisikan sebagai bahan bakar padat, cair atau gas yang berasal dari substrat biomassa sebagai bahan baku terbarukan, mudah terbakar, dan dapat digunakan sebagai alternatif pengganti bahan bakar fosil.

Latar belakang dari pengembangan minyak nabati, karena minyak nabati memiliki prospek yang cukup baik, dimana minyak nabati yang dipakai adalah minyak nabati nonpangan. Beberapa tumbuhan penghasil minyak nabati yang banyak tumbuh di Indonesia salah satunya adalah tanaman mangrove. Seperti diketahui luas hutan mangrove di Indonesia diperkirakan sekitar 4,25 juta ha atau sekitar 17% luas hutan mangrove di dunia (Irwanto, 2006). Bintaro (*Cerbera manghas L*) adalah salah satu jenis mangrove asosiasi/ikutan yang mempunyai sebaran yang cukup luas di Indonesia, terutama di hutan rawa pesisir atau di pantai hingga jauh ke darat (400 mdpl) biasanya tumbuh di bagian tepi daratan dari mangrove (Rusila Noor, dkk., 1999). Terdapat kandungan minyak antara 35-50%

dalam bijinya dan akan bertambah banyak dalam kondisi kering. Kandungan minyak tersebut yang akan tercracking menjadi rantai hidrokarbon yang membentuk biofuel khususnya kerosin dan gasoil.

Proses perengkahan menggunakan *hydrocracking* karena rute konversi yang disukai minyak nabati menjadi biofuel menggunakan gas hidrogen untuk selektif menghapus atom oksigen air dan karbon dioksida (Sandstede G dan Lehmann T., 2014). Katalis yang digunakan pada proses hydrocracking adalah bifungsional katalis, dimana gabungan antara katalis yang bersifat asam dan katalis logam. Logam transisi yang biasa digunakan sebagai promotor adalah Co, Mo, Ni, Cr, Zr, Pt, dan *support* katalis asam seperti zeolit, Al_2O_3, SiO_2, silica alumina dan lain-lain (Li dkk., 2013).

1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas, permasalahan yang dapat diangkat dalam penelitian ini adalah:

1. Logam Ni dan Cu adalah metal aktif yang dapat dipakai dengan support HZSM-5 untuk proses *hydrocracking* minyak bintaro
2. Variabel katalis berpengaruh terhadap konversi minyak bintaro dan selektivitas yang dihasilkan
3. Kinetika reaksi yang terjadi pada proses *hydrocracking* minyak bintaro menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5

1.3 Tujuan Penelitian

Berkaitan dengan masalah yang telah dirumuskan di atas, maka tujuan penelitian ini adalah untuk:

1. Membuat katalis bimetal Ni-Cu/HZSM-5
2. Mempelajari karakteristik dan kinerja katalis sebagai fungsi dari rasio logam Ni-Cu
3. Melakukan studi kinetika terhadap proses *hydrocracking* minyak bintaro menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5

1.4 Manfaat Penelitian

Dari hasil penelitian diharapkan memberikan energi alternatif produk bahan bakar dari minyak nabati *non-edible* yaitu minyak bintaro, sehingga dapat menambah diversifikasi sintesis sumber energi baru dan terbarukan. Modifikasi bimetal-bifungsi (Ni-Cu/HZSM-5) dapat meningkatkan efisiensi proses *hydrocracking* melalui peningkatan selektivitas terbentuknya biokerosin dan biogasoil.

BAB 2
TINJAUAN PUSTAKA

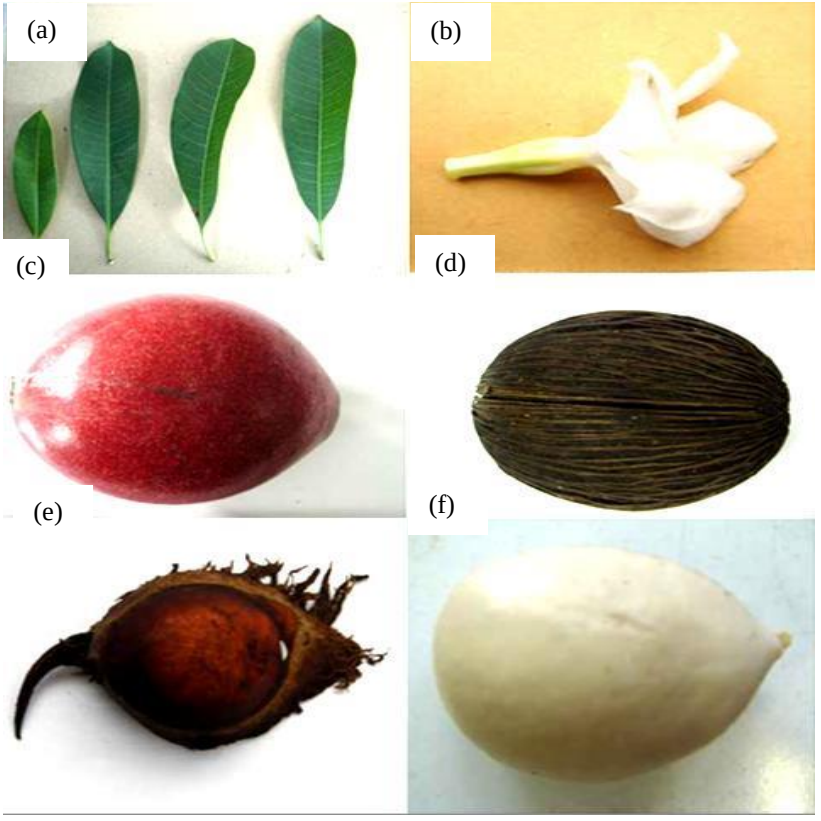
2.1 Minyak Bintaro

Bintaro termasuk tumbuhan mangrove yang berasal dari daerah tropis di Asia, Australia, Madagaskar, dan kepulauan sebelah barat samudera pasifik. Pohon ini memiliki nama yang berbeda di setiap daerah, seperti othalanga Maram dalam bahasa Malayalam yang digunakan di Kerala, India; arali kattu di negara bagian selatan India Tamil Nadu; famentana, kisopo, samanta atau tangena di Madagaskar; dan pong-pong, buta-buta, bintaro atau nyan di Asia Tenggara (Gaillard et al. 2004). Penyebaran pohon bintaro hampir merata di seluruh Indonesia, antara lain: Bali, Jawa, Maluku, Timor, Sumatera, Sulawesi Utara, dan Irian Jaya. Pada pengembangan kegiatan Hutan Tanaman Industri (HTI) di kawasan hutan produksi Sematera Selatan yakni seluas 1.089.240 hektar dimana 10% lahan tersebut dialokasikan untuk tanaman unggulan yaitu penanaman bintaro sebagai penghasil bio energi (Dinas Kehutanan Sumatera Selatan, 2011).

Pohon bintaro mempunyai nama latin Cerbera odollam Gaertn, termasuk tumbuhan non pangan atau tidak untuk dimakan. Dinamakan Cerbera karena bijinya dan semua bagian pohonnya mengandung racun yang disebut “cerberin” yaitu racun yang dapat menghambat saluran ion kalsium di dalam otot jantung manusia, sehingga mengganggu detak jantung dan dapat menyebabkan kematian. Bahkan asap dari pembakaran kayunya dapat menyebabkan keracunan. Walaupun begitu, pohon bintaro juga memiliki banyak potensi, antara lain kulit buah bintaro yang berserat dapat digunakan sebagai bahan baku papan partikel atau dapat dijadikan sebagai bahan bakar secara langsung atau diubah menjadi briket untuk bahan bakar tungku sedangkan minyak biji bintaro dapat dijadikan sebagai salah satu sumber energi alternatif yaitu biodiesel. Potensi ini juga didukung karena pohon bintaro menghasilkan buah sepanjang tahun dan keberadaan pohon bintaro sangat banyak karena digunakan sebagai tanaman penghijauan dan sebagai penghias taman kota serta tidak membutuhkan pemeliharaan khusus (Purwanto 2011). Taksonomi pohon bintaro :

Kingdom	:	Plantae - Plants
Subkingdom	:	Tracheobionta - Vascular plants
Superdivision	:	Spermatophyta - Seed plants
Division	:	Magnoliophyta - Flowering plants
Class	:	Magnoliopsida – Dicotyledons
Subclass	:	Asteridae
Order	:	Gentianales
Family	:	Apocynaceae - Dogbane family
Genus	:	Cerbera L.
Species	:	Cerbera odollam Gaertn.

Pohon bintaro memiliki daun, bunga, buah dan biji (**Gambar 2.1**). Daun bintaro bentuknya memanjang, simetris dan menumpul pada bagian ujung dengan ukuran bervariasi, tetapi rata-rata memiliki panjang 25 cm. Tersusun secara spiral, terkadang berkumpul pada ujung roset. Bunga bintaro terdapat pada ujung pedikel simosa dengan lima petal yang sama atau disebut pentamery. Korola berbentuk tabung dan ada warna kuning pada bagian tengahnya. Buah bintaro berbentuk bulat dan berwarna hijau pucat dan ketika tua akan berwarna merah. Buah bintaro merupakan buah drupa (buah biji) yang terdiri dari tiga lapisan yaitu epikarp atau eksokarp (kulit bagian terluar buah), mesokarp (lapisan tengah berupa serat seperti sabut kelapa) dan endokarp (biji yang dilapisi kulit biji atau testa) (Mulyani 2007). Menurut Desrial (2011) di dalam buah bintaro muda terdapat kandungan racun sianida, tetapi mudah sirna jika terpapar sinar matahari.



Gambar 2.1. Bagian-bagian dari pohon bintaro (a) daun, (b) bunga, (c) buah dengan kulit, (d) buah tanpa kulit, (e) biji dengan kulit biji dan (f) biji tanpa kulit biji

Biji bintaro berbentuk bulat pipih seperti telur, berwarna putih dengan ukuran sekitar 2 cm x 1.5 cm dan terdiri dari dua bagian cross-matching berdaging putih. Setelah buah bintaro mengalami proses pengupasan dan terkena udara bebas, warna biji akan berubah menjadi abu- abu gelap dan akhirnya cokelat atau hitam. Biji bintaro banyak mengandung senyawa saponin steroid yaitu cerleasida A, 17 7-α-neriifolin, 17-β-neriifolin, cerberin, dan 2‟‟-O-asetil cerleasida A (Oesman et al. 2010). Biji bintaro mengandung minyak yang cukup banyak yaitu sekitar 43-64% (Imahara et al. 2006) sehingga berpotensi sebagai bahan baku biofuel. Minyak biji bintaro dapat dilihat pada **Gambar 2.2** sedangkan komposisi kimia minyak bintaro dapat dilihat pada **Tabel 2.1**.

Gambar 2.2. Minyak biji bintaro

Tabel 2.1. Komposisi asam lemak penyusun trigliserida minyak biji bintaro

Asam Lemak	Nama Sistematik	Hasil Analisis (%)
Palmitat	Heksadekanoat	17,67
Palmitoleat	*cis*-9-heksadekenoat	4,91
Stearat	Oktadekanoat	4,38
Elaidat	*tr*-9-oktadekenoat	8,54
Oleat	*cis*-9-oktadekenoat	34,02
Linolelaidat	*Tr*-9,12-oktadekadienoat	4,49
Linoleat	*cis*-9,12-oktadekadienoat	16,74
ὰ-Linolenat	*cis*-9,12,15-oktadekatrienoat	0,40
	Total asam lemak	89,98

Sumber: Endriana, 2007

Dari tabel di atas dapat terlihat bahwa minyak bintaro memiliki kandungan asam lemak tidak jenuh yang tinggi sehingga memiliki titik leleh yang rendah dan minyak akan berbentuk cair pada temperatur kamar. Total asam lemak penyusun trigliserida minyak biji bintaro yaitu sebesar 89,98 %. Hal ini disebabkan tidak adanya puncak pembanding pada stándar asam lemak (Endriana 2007).

Komposisi asam lemak minyak bintaro didominasi oleh kandungan asam lemak seperti asam oleat, asam palmitat, dan asam linoleate. Asam lemak ini adalah hasil hidrolisis enzim lipase yang ada di dalam biji bintaro, biji terkelupas, enzim akan bersinggungan dengan sel yang mengandung minyak di dalam biji dan terjadi proses hidrolisis. Hidrolisis ini menghasilkan asam lemak dan gliserol (Ketaren., 2005). Komposisi lengkap asam lemak dari minyak mentah bintaro seperti pada kandungan asam lemak yang dominan pada minyak mentah bintaro merupakan asam lemak jenuh berupa asam palmitat sebesar 19,68% dan asam stearat sebesar

5,33%. Asam lemak tak jenuh berupa asam oleat 38,13% dan asam linoleat 14,19% (Sudradjat dkk., 2012).

Minyak bintaro merupakan salah satu bahan alternatif yang sangat potensial untuk membuat bahan bakar pengganti *gasoline*, kerosin, dan gasoil (solar), karena pengembangan minyak bintaro yang cukup besar. Menurut Endriana (2007), satu pohon bintaro menghasilkan 300 kg buah bintaro secara optimal setiap tahunnya sehingga untuk mendapatkan 1 kg minyak bintaro murni dibutuhkan 2,9 kg biji bintaro kering yang dapat diperoleh dari 36,4 kg buah bintaro tua. Bila seluruh kebutuhan biofuel disuplai dari bintaro, akan dibutuhkan biofuel sebanyak 720.000 kilo liter atau setara dengan 5,1 juta ton biji bintaro, dengan asumsi bahwa 2,5 kg biji bintaro akan menghasilkan 1 liter minyak bintaro; dengan demikian akan diperlukan luasan panen tanaman bintaro minimal 254.000 hektar pada tahun 2025.

2.2 Bahan Bakar Minyak

Minyak bumi memiliki komponen utama yakni hidrokarbon dengan berbagai tipe seperti *normal paraffin*, *isoparaffin*, *napthene*, *aromatic*, *multi ring naphten* dan *multi ring aromatic* (Ward., 1993). Paraffin yang memiliki rumus umum C_nH_{2n+2} terdiri dari rantai lurus (normal) dan cabang (iso). Senyawa aromatik memiliki jumlah atom C berjumlah 5-6 C_nH_{2n-6} dan naftha C_nH_{2n}. Produk bahan bakar juga dapat didefinisikan berdasarkan rantai hidrokarbon (HC) atau jumlah atom karbon (C), seperti: Lights (C_1-C_4), Naptha (C_5-C_9), Kerosin (C_{10}-C_{13}), *Gasoil* (C_{14}-C_{23}), Heavy residu (>C_{24}), (Hsu dkk., 2006; Barron dkk.,2011).

Selain komponen utama, juga terdapat beberapa senyawa hetero atom hidrokarbon yang terdapat pada komponen minyak bumi dan menghasilkan polusi udara serta sebagai racun pada katalis diantaranya adalah sulfur (Hensen dkk,2008). Kandungan sulfur sebagai polutan pada bahan bakar yaitu: metil propil sulfide dan 3-metil tialsiklo heksana, merkaptan, sulfida, disulfida, siklo-pentana-tial, siklo-heksana-tial, tiasiklo-heksana, tiofena, benzo-tiofena, benzo-tiofena, dan di-benzo-tiofena (Hsu dkk., 2006; Nasution dkk., 2010).

2.2.1 Kerosin

Kerosin adalah fraksi minyak tanah dengan titik didih 150-300°C. Kegunaan dari kerosin adalah sebagai bahan bakar lampu penerangan dan bahan bakar kompor bagi rumah tangga. Fraksi minyak ini juga memiliki titik asap yang mewakili kualitasnya. Semakin tinggi titik asapnya maka kualitas dari fraksi ini semakin baik. Spesifikasi sifat kerosin (Tabel 2.3) berdasarkan keputusan Sumber: SK Dirjen Migas 17K/72/DDJM/1999 menetapkan batas minimum flash point 100°F dan smoke point 16 mm dengan *specific gravity* pada 60/60°F maksimum 0,835 (Hardjono., 2000).

Tabel 2.2 Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah I

No	Karakteristik	Satuan	Batasan MFO-1		Batasan MFO-2		Metode uji
			Min.	Maks.	Min	Maks.	ASTM
1	Densitas (temperatur 15°C)	kg/m^3	-	991	-	1	Densitas (temperatur 15°C)
2	Viskositas kinematik (temperatur 50°C)	mm^2/s	-	180	-	2	Viskositas kinematik (temperatur 50°C)
3	Kandungan sulfur	% m/m	-	4.5	-	3	Kandungan sulfur
4	Titik tuang	°C	-	30	-	4	Titik tuang
5	Titik nyala	°C	-	-	-	5	Titik nyala
6	Residu karbon	% m/m	60	16	60	6	Residu karbon
7	Kandungan abu	% m/m	-	0.1	-	7	Kandungan abu
8	Sedimen total	% m/m	-	0.1	-	8	Sedimen total
9	Kandungan air	% v/v	-	1	-	9	Kandungan air
10	vanadium	mg/kg	-	200	-	10	Vanadium
11	Aluminium + silikon	mg/m^3	-	80	-	11	Aluminium + silikon

Sumber: SK Dirjen Migas No.21 K/72/DDJm/1990

Tabel 2.3 Standar dan Mutu (Spesifikasi) Minyak Tanah II

No	Karakteristik	Satuan	Batasan IFO-1		Batasan IFO-2		Metode uji
			Min.	Maks.	Min	Maks	ASTM
1	Nilai kalori	MJ/kg	41.87	-	41.87		D 240
2	Densitas (temperatur 15°C)	kg/m^3	-	991	-	991	D 1298
3	Viskositas kinematik (temperatur 40°C)	mm^2/s	-	180	-	380	D 445
4	Kandungan sulfur	% m/m	-	3.5	-	4	D 1552 atau D 2622
5	Titik tuang	°C	-	30	-	40	D 97
6	Titik nyala	°C	60	-	60	-	D 93
7	Residu karbon	% m/m	-	16		20	D 189
8	Kandungan abu	% m/m	-	0.1	-	0.15	D 482
9	Sedimen total	% m/m	-	0.1	-	0.15	D 473
10	Kandungan air	% v/v	-	0.75	-	0.1	D 95
11	vanadium	mg/kg	-	200	-	1	AAS
12	Aluminium + silikon	mg/kg	-	80	-	-	D 5184

Sumber: SK Dirjen Migas No.21 K/72/DDJm/1990

2.2.2 Bahan Bakar Gasoil

Bahan bakar gasoil atau solar merupakan fraksi minyak bumi yang memiliki titik didih sekitar 175-370ºC. Kualitas dari bahan bakar diesel dinyatakan dengan angka setana (*cetane number*) yang dapat diperoleh dari perbandingan antara keterlambatan menyala bahan bakar pembanding (*reference fuels*) dimana menggunakan senyawa setana atau n-heksadekan ($C_{16}H_{34}$) sebagai bahan bakar pembanding (Hardjono., 2000).

Dua jenis minyak solar yang dimiliki Indonesia yaitu minyak solar-48 dan minyak solar-51 yang mana pada **Tabel 2.4** ditampilkan spesifikasinya yang ditetapkan dengan SK Dirjen Migas No.2674 K/24/DJM/2006.

Tabel 2.4 Karakteristik Solar Indonesia

No	Karakteristik	Satuan	Batasan		Metode uji	
			Min.	Maks.	ASTM	Lain-lain
1	Bilangan cetana		48	-	D 614	
2	Berat jenis (temperatur 15°C)	kg/m^3	815	860	D 1298 atau D 4052	
3	Viskositas (temperatur 40°C)	mm^2/s	2	4,5	D 445	
4	Kandungan sulfur (Pb)	% m/m		0,35 0,3 0,25 0,05 0,005	D 2622 atau D 5453 atau D 4294 atau D 7039	
5	Distilasi: 90% vol.penguapan	°C	-	370	D 86	UOP 391
6	Titik nyala	°C	52	-	D 93	
7	Titik tuang	°C	-	18	D 97	
8	Residu karbon	% m/m	-	0,1	D 4530 atau D 189	
9	Kandungan air	mm/kg	-	50	D 6304	
10	*Biological growth*	kg/m^3	Nihil			
11	Kandungan FAME	% v/v	-	-		
12	Kandungan metanol	% v/v	Tak terdeteksi	D 4815	D 4815	
13	Korosi bilah tembaga	menit	-	Kelas 1	D 130	
14	Kandungan abu	% m/m	-	0,01	D 482	
15	Kandungan sedimen	% m/m	-	0,01	D 473	
16	Bilangan asam kuat	mg KOH/g	-	0	D 664	
17	Bilangan asam total	mg KOH/g	-	0,6	D 664	
18	Penampilan visual	Jernih, terang				
19	Warna	No. ASTM		3	D 1500	
20	Lubricity	micron	-	460	D 6079	

2.3 Proses *Hydrocracking*

Hidrocracking merupakan salah satu metode yang dapat mengkonversi minyak nabati menjadi biofuel. Hidrocracking adalah proses pemecahan molekul hidrokarbon yang lebih berat menjadi fraksi hidrokarbon yang lebih ringan dengan menggunakan panas dan katalisator dengan adanya penambahan gas hidrogen (Hatch dan Mater., 1982). Penambahan gas hidrogen sangat membantu untuk menghilangkan atom oksigen dan membentuk H_2O, CO, dan CO_2. Reaksi hidrocracking terjadi hanya menggunakan beberapa kondisi seperti tekanan dan temperatur yang tinggi dengan menggunakan katalis. Beberapa katalis logam memiliki aktivitas katalis yang tinggi, tetapi semua terbatas karena ketersediaan dan harganya yang tinggi. Selain itu, katalis logam sensitif dan sensitif mengotori katalis yang bisa mendeaktivasi katalis.

Menurut Hsu dkk., 2006, bahwa fungsi katalis pada reaksi hidrocracking terdiri atas dua fungsi atau bimetalic yaitu fungsi asam dan fungsi logam. Katalis asam berfungsi dalam proses cracking dan isomerasi, sedangkan fungsi logam membantu proses dehidrogenasi dan hidrogenasi. Tahap reaksi dimulai dengan proses pembentukan senyawa hidrokarbon seperti olefin atau siklo olefin pada *metal site* katalis. Langkah berikutnya site asam memberikan proton (H+) sehingga menghasilkan *ion carbenium*.

Pada umumnya, proses hidrocracking terjadi pada temperatur 260-495°C dan tekanan 35-200 bar proses hyrocracking terjadi (Sildir dkk., 2012). Proses hidrocracking termasuk dalam proses hydroprocessing yang menggunakan gas hidrogen untuk mengkonversi HC dengan berat molekul tinggi menjadi HC yang lebih ringan seperti *gasoline* dan komponen diesel. Selama proses hydroprocessing katalis yang digunakan memiliki peran penting dalam pembentukan produk seperti: green naphtha (C_5-C_{10}), green jet fuel (C_{11}-C_{13}), green diesel (C_{14}-C_{20}), dan green liquid petroleum gas (LPG). Pada temperature tinggi dan katalis yang memiliki tingkat keasaman yang kuat akan menghasilkan naphtha lebih dominan, sebaliknya untuk produk *middle distilate* membutuhkan temperatur dan tingkat keasaman katalis yang sedang (C_{13}-C_{19}).

Trigliserida yang terdapat pada minyak nabati mula-mula dikonversi menjadi paraffin atau hidrokarbon alkana, kemudian mengalami proses berturut-

turut yaitu *decarboxylation*, *decarbonylation*, dan *hydrodeoxygenation* (**Gambar 2.3**). Produk samping proses hidrocracking ini adalah CO, CO_2, dan H_2O. Adapun uraian lengkap reaksi utama hidrocracking minyak nabati adalah sebagai berikut (Rosyadi, 2012):

- Reaksi Dekarboksilasi, pada reaksi ini terjadi pembentukan CO2.

$C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$

(2.1)

- Reaksi Dekarbonilasi, reaksi ini menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang ganjil dan sebagai byproduct adalah H2O dan CO. $C_{17}H_{35}COOH + H_2 \rightarrow C_{17}H_{36} + H_2O + CO$ (catalytic reaction)

(2.2)

$C_{17}H_{35}COOH \rightarrow C_{15}H_{31}CH{=}CH_2 + H_2O + CO$ (thermal reaction)

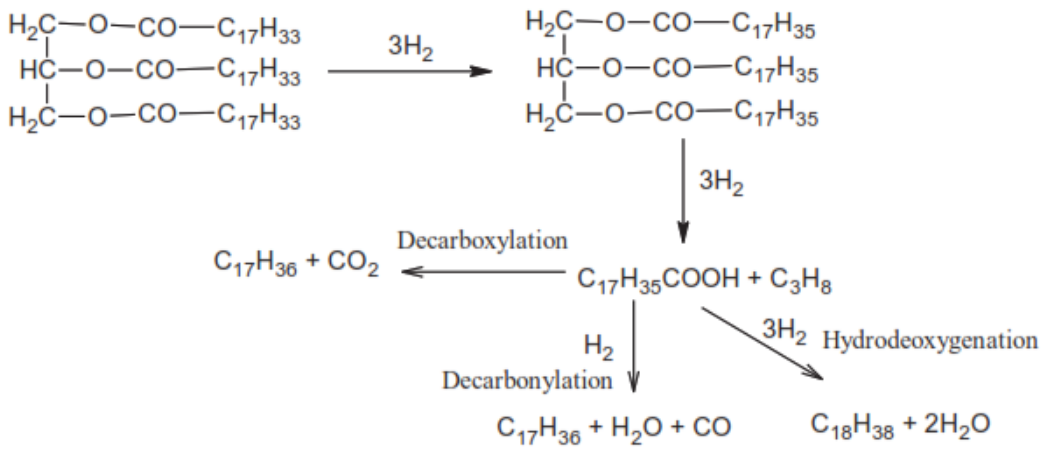
(2.3)

- Reaksi Reduksi (Hidrodeoksigenasi), tidak seperti reaksi dekarbonilasi, reduksi minyak nabati akan menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan byproductnya adalah air (H2O).

$C_{17}H_{35}COOH + 3H_2 \rightarrow C_{18}H_{38} + 2H_2O$

(2.4)

Reaksi dekarboksilasi adalah reaksi pelepasan gas karbondioksida dari gugus asam karboksilat pada asam lemak nabati. Pada reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi, hidrokarbon yang terbentuk memiliki jumlah atom C ganjil seperti C_{15} dan C_{17}, sedangkan pada reaksi hidrodeoksigenasi terjadi adisi gas hidrogen sehingga menjadi C_{16} atau C_{18} dan proses ini memerlukan jumlah hidrogen yang lebih banyak. Produk akhir yang terbentuk seperti n-alkana, iso-alkana, hidrokarbon rantai panjang dan air seperti yang ditunjukkan pada **Gambar 2.3.**



Gambar 2.3 Proses reaksi dari trigliserida menjadi hidrokarbon
(Sumber: Ruppert Am dkk., 2012)

2.4 Preparasi Katalis pada Proses *Hydrocracking*

Katalis adalah suatu senyawa kimia yang menyebabkan reaksi menjadi lebih cepat untuk mencapai kesetimbangan tanpa mengalami perubahan kimiawi diakhir reaksi. Katalis tidak mengubah nilai kesetimbangan dan berperan dalam menurunkan energi aktivasi. Dalam penurunan energi aktivasi ini, maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan berkurang sehingga terjadinya reaksi berjalan cepat (Gates, 1992). Katalis pada umumnya mempunyai sifat-sifat sebagai berikut: aktivitas, selektivitas, umur, regenerasi dan kekuatan mekanik. Secara umum katalis mempunyai 2 fungsi yaitu mempercepat reaksi menuju kesetimbangan atau fungsi aktivitas dan meningkatkan hasil reaksi yang dikehendaki atau fungsi selektivitas (Nasikin dan Susanto, 2010). Ada sejumlah metode yang digunakan untuk menyiapkan katalis untuk proses *hydrocracking*, yaitu pertukaran ion, presipitasi, dan impregnasi (Sahu dkk., 2015). Metode yang disukai dan paling banyak dilaporkan untuk membuat katalis bifungsional adalah metode *incipient wetness impregnation* (IWI) (Scherzer dan Gruia., 1996). Metode ini memberikan dispersi logam yang seragam pada penyangga. Dalam metode ini, fase aktif logam dalam larutan ditambahkan ke dalam *support* dengan cara adisi terkontrol (sampai ia menjadi basah, misalnya mengandung pelarut yang cukup untuk mengisi pori-pori). *Volume* pori dan luas permukaan penyangga menentukan

volume larutan yang dapat diserap. Prekursor logam perlu memiliki kelarutan yang tinggi dalam pelarut dan pada saat yang sama memberikan difusi pada pori-pori *support*. Katalis yang dihasilkan kemudian dibiarkan mengering dan dikalsinasi untuk menghilangkan komponen yang mudah menguap dan menstabilkan logam pada *support* (Ghosh dkk., 2015; Ward, 1983).

2.4.1 Metode impregnasi katalis

Pada tahap ini diawali preparasi zeolite HZSM-5 dan preparasi lautan prekursor kemudian dilanjutkan dengan proses impregnasi dan kalsinasi. Metode impregnasi katalis yang digunakan adalah metode *Incipient Wetness Impregnation*. *Incipient Wetness Impregnation* merupakan suatu teknik sintesis katalis heterogen dengan adanya aksi kapilaritas, di mana garam logam aktif dilarutkan dalam media air atau organik dengan jumlah volum larutan logam yang ditambahkan ke suppport sama dengan *volume* pori total *support* atau berdasarkan *volume* ekperimen. Gaya kapiler sangat berperan dalam proses impregnasi ini dimana dengan adanya gaya ini cairan dapat terdorong masuk kedalam pori. Keuntungan dari metode ini adalah metode ini sederhana dalam penerapannya, cepat, dan mampu mendeposisi prekursor dengan *loading* logam yang tinggi (Bartholomew, 2006).

Mekanisme impregnasi diketahui melalui beberapa tahapan penting, antara lain: a) Kontak support dengan prekursor fasa aktif dalam jangka waktu tertentu, b) Proses pengeringan support, dan c) Aktivasi katalis dengan kalsinasi, reduksi atau perlakuan yang lain yang sesuai. Suatu katalis disintesis melalui metode impregnasi umumnya menggunakan senyawa yang dapat terlarut didalam air seperti garam-garam logam nitrat. Garam ini umumnya dilarutkan dalam pelarut air, dikarenakan kelarutan yang tinggi untuk banyak prekursor (Knozinger, 1997).

Impregnasi logam ke dalam support dilakukan dengan penambahan senyawa support ke dalam larutan dan dilakukan pengadukan dimana semakin lama waktu pencampuran diharapkan semakin banyak logam yang mengisi pori-pori support. Campuran selanjutnya dikeringkan untuk menghilangkan molekul pelarut sehingga garam logam dapat mengendap pada permukaan pori penyangga pada. Produk dipanaskan dalam oven yang dapat dialiri gas berupa udara, oksigen, nitrogen atau gas lain tergantung kebutuhan. Temperatur pada proses pengeringan biasanya lebih

tinggi dari titik didih pelarut (air: 100-120°C). Penghilangan air akan menyebabkan kejenuhan prekursor dan kristalisasi yang akan berinteraksi dengan support.

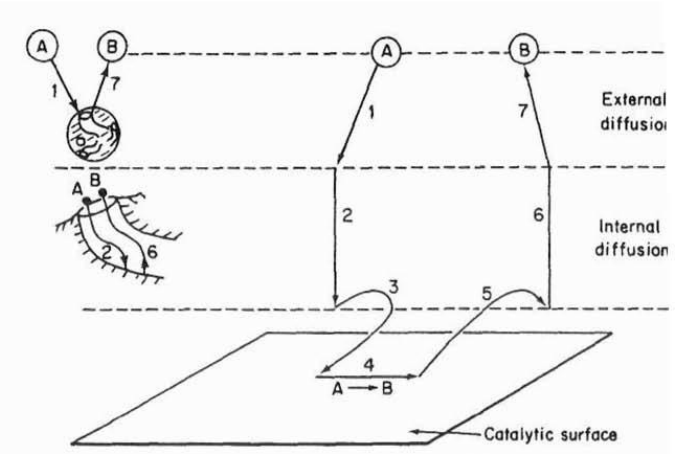
Tahapan selanjutnya yang paling penting adalah proses kalsinasi, proses ini bertujuan mengubah kompleks logam menjadi oksidanya, meningkatkan stabilitas mekanik, serta menghilangkan kadar air yang tersisa (kristal air hidrat). Keseluruhan proses umumnya terjadi dalam membentuk katalis terimpregnasi. Kemudian aktivasi untuk meningkatkan kinerja katalis.

Dalam penelitian ini menggunakan katalis heterogen, dimana katalis heterogen adalah katalis yang mempunyai fasa yang berbeda dengan reaktannya. Persyaratan dari suatu katalis heterogen adalah bahwa pereaksi gas diadsorpsi oleh katalis. Pada umumnya katalis heterogen berbentuk padatan dan memiliki permukaan metal aktif.

2.4.2 Katalis Heterogen

Laju reaksi dikendalikan oleh laju dan energi adsorpsi, absorpsi, dan desorpsi, struktur permukaan aktif, dan sifat-sifat terbentuknya produk antara. Katalis heterogen yang umumnya padatan paling banyak digunakan di industri karena mudah dibuat dengan konstruksi yang sederhana dan mudah ditempatkan dalam reaktor. Katalis Heterogen menghasilkan kemudahan dalam pemisahan dan penggunaan ulang katalis dari suatu campuran. Mekanisme Reaksi Katalitik Heterogen berlangsung melalui 7 tahap (Fogler, 1999), meliputi (**Gambar 2.4**):

Difusi eksternal molekul reaktan dari fasa ruah (*bulk*) reaktan ke permukaan luar katalis. Difusi internal molekul reaktan dari permukaan luar katalis masuk ke dalam pori-pori. Adsorpsi kimia molekul reaktan pada permukaan dalam katalis, yaitu dengan membentuk ikatan non-kovalen lemah/sementara dengan pusat aktif. Reaksi permukaan, yaitu konversi molekul reaktan menjadi molekul produk di permukaan dalam katalis. Desorpsi kimia molekul produk dari pusat aktif (pemutusan ikatan non-kovalen). Difusi internal molekul produksepanjang pori-pori menuju permukaan luar katalis. Difusi eksternal molekul produk dari permukaan luar katalis ke fasa ruah produk. Tahap 3 – 5 dikenal dengan mekanisme LHHW: *Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson*, sesuai nama-nama ilmuwan yang menemukannya. Dari ketiga tahap inilah disusun persamaan laju reaksi katalitik. Adapun keempat tahap lainnya merupakan peristiwa transfer massa.



Gambar 2.4. Tahapan reaksi katalis heterogen (Fogler, 1999)

Menurut Richardson (1982), struktur katalis terdiri dari:

- Komponen Aktif (*active site/component*),

  Bagian katalis yang bertanggungjawab dan menjadi tempat terjadinya reaksi utama, baik pada permukaan luar maupun permukaan di dalam pori-pori katalis. Pemilihan komponen aktif adalah tahap pertama dalam mendisain katalis. Pemilihan tersebut dilakukan secara ilmiah berdasarkan mekanisme katalitik reaksinya, meskipun kadang-kadang dapat bersifat empirik. Pusat aktif berperan penting dalam reaksi, yaitu: memberikan aktivitas kimiawi terhadap reaksi, yaitu secara aktif mengadsorpsi molekul reaktan dan memfasilitasi konversinya menjadi molekul produk. Pusat aktif juga mendesorpsi molekul produk, sehingga kosong (*vacant*) dan siap menjalani siklus reaksi berikutnya; menentukan selektivitas katalis, yaitu secara unik hanya mengadsorpsi molekul reaktan dan memilih mekanisme reaksi tertentu saja; turut menentukan stabilitas katalis. Pusat aktif yang terdeaktivasi harus diregenerasi. Semakin cepat pusat aktif terdeaktivasi, semakin sering katalis harus diregenerasi, maka semakin cepat pula permukaan dan struktur penyangga mengalami kerusakan sehingga akhirnya partikel katalis tersebut tidak layak digunakan lagi.

- Penyangga (*support*),

  Bagian katalis dengan luas permukaan terbesar sebagai tempat terdispersinya pusat aktif. Umumnya struktur bahan penyangga berpori-pori untuk memperluas permukaan. Penyangga harus tahan terhadap perubahan

temperatur, sehingga titik lelehnya harus lebih tinggi daripada komponen aktif. Tingkat dispersi komponen aktif pada penyangga dipengaruhi secara signifikan oleh konsentrasinya (*loading*). Penyangga dengan luas permukaan yang besar adalah jenis asam, *diatomaceous clay*, dan karbon aktif. Bentuk penyangga bermacam-macam: pelet, butiran, dsb. Peran penyangga dalam reaksi: mendukung aktivitas katalis dengan cara menyediakan permukaan kontak dengan reaktan yang sangat luas, terutama di dalam pori-porinya (luas permukaan 1 cc katalis dapat mencapai 1x lapangan sepak bola, atau sekitar 2.000 m^2); beberapa penyangga memiliki dwifungsi (*dual functional activity*), yaitu selain sebagai penyangga dapat langsung berfungsi sebagai pusat aktif (tidak memerlukan impregnasi pusat aktif lain); memodifikasi struktur komponen aktif ketika terikat pada permukaannya, sehingga memodifikasi aktivitas kimiawi dari pusat aktif tersebut; dapat menentukan selektivitas katalis dengan memilih ukuran dan bentuk tertentu dari molekul reaktan maupun produk yang dapat berdifusi masuk atau keluar katalis melalui lubang pada pori-porinya; menentukan stabilitas katalis dengan sifat mekanik dari struktur dan permukaannya yang kuat bertahan terhadap tumbukan dengan dinding reaktor atau bilah pengaduk, gesekan dengan partikel-partikel bulk reaktan/produk, serta kondisi operasi reaktor pada temperatur/tekanan tinggi dan pH bervariasi. Penyangga yang baik mampu diregenerasi berulang-ulang tanpa mengurangi luas permukaan dan kekuatan strukturnya secara signifikan.

- Promotor (*promoters*),

  Bagian katalis yang berfungsi ganda mengatur kinerja pusat aktif dan aktivitas penyangga. Promotor ditambahkan pada tahap akhir dari proses produksi katalis. Fungsi promotor dalam reaksi:

  Terhadap penyangga ➔ mendorong atau menghambat aktivitas kimiawi penyangga yang juga berfungsi sebagai pusat aktif. Bila pusat aktif suatu katalis selektif terhadap reaksi utama tetapi penyangganya dapat mengkatalisa reaksi samping, maka diperlukan promotor (inhibitor) yang dapat menghambat aktivitas kimiawi penyangga. mempengaruhi stabilitas

struktur penyangga, yaitu dengan menyediakan suasana pH, kesetimbangan elektron / polaritas, dsb. yang sesuai.

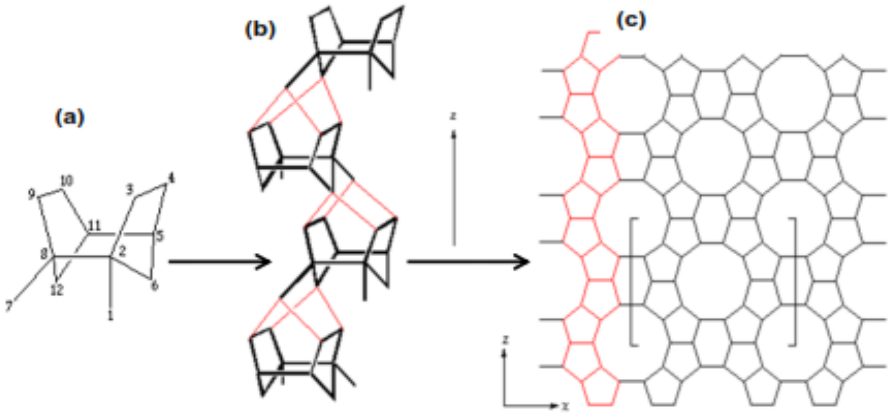
Terhadap pusat aktif ➔ mempengaruhi sifat elektronik pusat aktif sehingga turut menentukan selektivitas dan aktivitas kimiawinya.

Promotor juga dapat meracuni pusat aktif, baik sementara ataupun permanen, sehingga mengalami deaktivasi. Fungsi peracunan promotor diperlukan antara lain untuk mengatur tingkat aktivitas pusat aktif agar produk dapat sesuai dengan *yield* dan kemurnian yang diinginkan, yaitu dengan menghambat katalisa reaksi samping yang tidak diinginkan, misalnya pembentukan karbon (*coking*); promotor juga mengatur sifat morfologi pusat aktif (struktur, kontur, dll. terkait bentuknya) sehingga mempengaruhi selektivitasnya terhadap molekul reaktan.

2.4.3 Zeolit ZSM-5

ZSM-5 (Zeolit Socony Mobile-5) adalah zeolit mikropori kristal aluminosilikat berpori tetrahidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi yang terbentuk dari tetrahedral $(SiO_4)^{-4}$ dan $(AlO_4)^{-5}$. Dari kedua tetrahedral tersebut dihubungkan oleh atom-atom oksigen yang kemudian menghasilkan struktur tiga dimensi terbuka dan berongga yang didalamnya diisi oleh atom-atom logam, biasanya berupa logam alkali dan alkali tanah dan molekul air yang dapat bergerak bebas (Chetam., 1992). Unit bangunan utama dari struktur zeolit adalah tetrahedral TO_4, dimana T adalah ion Si^{4+} atau Al^{3+} dengan atom O berada diantara dua atom T. Dalam zeolit, setiap atom T dikoordinasikan ke empat atom oksigen (Ruren Xu dkk, 2006). Menurut International Union of Pure dan Applied Chemistry, bahan berpori diklasifikasikan menjadi tiga jenis, yaitu microporous (<2 nm), mesopori (2-50 nm) dan macroporous (> 50 nm) (Colella dkk., 2014)

Zeolit jenis MFI yang banyak digunakan, ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil-5), ditemukan oleh Landolt dan Argauer (Mobil Oil Company) pada tahun 1972 dan sejak itu reputasi zeolit ZSM-5 sebagai katalis industri dalam proses yang melibatkan transformasi hidrokarbon (Argauer dkk., 1972).



Gambar 2.5 Struktur zeolit ZSM-5 terdiri dari unit pentasil (Flanigen., 1991)

Struktur zeolit ZSM-5 (**Gambar 2.5**) dibangun dari unit bangunan pentasil sekunder. Unit pentasil individu a) bergabung membentuk rantai panjang, b) yang kemudian bergabung bersama untuk membentuk lapisan ZSM-5 (c). Katalis Zeolit berperan penting dalam pemecahan minyak nabati menjadi biofuel. Zeolit microporous dan mesoporous lebih efektif untuk mempromosikan reaksi perengkahan karena deoksigenasi senyawa oksigenat dan meningkatkan yield hidrokarbon. Zeolit HZSM-5 merupakan katalis aktif dan atau support untuk beberapa reaksi, seperti cracking, aromatisasi, isomerisasi hidrokarbon, dan alkilasi, karena aktivitasnya, keasamannya, kemampuan untuk bekerja sebagai saringan molekuler, stabilitas termal tinggi, kapasitas adsorpsi dan kemampuan pertukaran ion (Bellussi dan Possel., 2005). Logam biasanya digunakan untuk memodifikasi sifat zeolit seperti aktivitas katalitik dan selektivitas karena mampu mengakomodasi keasaman dari zeolit. Keuntungan lain menggunakan HZSM-5 bahwa ia memiliki rasio Si/Al yang tinggi, yang dapat bervariasi dari 8 hingga tak terbatas karena fleksibilitasnya yang dapat menyebabkan karakteristik berbeda sebagai katalis. Menurut Doronin dkk (2012) distribusi dan sifat site dari zeolit asam telah mempengaruhi dekomposisi katalitik dari minyak nabati, karena zeolit HZSM-5 memiliki keasaman yang lebih tinggi menghasilkan produk yang terdiri dari aromatik hidrokarbon, dan diperlukan perhatian yang khusus untuk memilih zeolit, karena itu sangat menentukan distribusi dari produk dasar

2.4.4 Peran Logam Transisi di dalam Katalis

Logam transisi dan senyawanya merupakan katalisator yang baik. Logam transisi dan senyawanya berfungsi sebagai katalis baik karena kemampuannya untuk mengubah keadaan oksidasi atau, dalam kasus logam, untuk mengadsorpsi zat lain pada permukaannya dan mengaktifkannya dalam proses. Logam transisi dapat dengan mudah melepas dan menarik electron, tergantung sifat reaksi. Orbital d adalah yang memberi logam transisi sifat-sifatnya yang berbeda. Ion-ion logam transisi orbital d terluar tidak terisi penuh dengan elektron sehingga mereka dapat dengan mudah melepas dan mengambil elektron. Ini menjadikan logam transisi kandidat utama untuk katalisis. Orbital s dan p terluar biasanya kosong dan karenanya kurang bermanfaat untuk transfer elektron. Konfigurasi khusus memungkinkan logam d untuk membentuk ikatan σ- dan π- yang merupakan salah satu faktor utama dalam memberikan sifat katalitik ke logam transisi dan kompleksnya.

2.4.4.1 Logam Nikel

Pemilihan logam nikel dan zeolit dalam penelitian ini berdasarkan pertimbangan bahwa logam nikel sangat umum digunakan dalam proses hidrogenasi maupun dehidrogenasi walaupun aktivitasnya lebih lemah dibandingkan dengan aktivitas logam mulia, seperti Pd dan Pt, tetapi stabilitas termalnya cukup tinggi dan daya tahan yang besar terhadap racun katalis. Logam nikel sendiri merupakan katalis yang paling sering digunakan dalam proses hidrogenasi dibandingkan unsur-unsur transisi lainnya dalam golongan yang sama karena nikel lebih ekonomis dan lebih efisien (Ketaren, S., 1986)

Selain harganya relatif terjangkau, logam ini memiliki daya adsorpsi terhadap reaktan yang kuat, tetapi tidak mengadsorpsi produk C_5 dan *dry* gas. Adanya katalis bifungsional yang mana mengandung dua jenis inti aktif (inti aktif logam dan inti aktif asam) berguna untuk mempercepat reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dan *cracking* (Tayeb dkk., 2010). *Zinc* merupakan salah satu katalis yang biasa digunakan didalam berbagai macam aplikasi karena keberadaannya yang murah dan melimpah dibandingkan dengan logam mulia lainnya. Dalam beberapa penelitian, katalis berbasis Zn telah digunakan untuk *catalytic cracking* dan pirolisis dari minyak nabati (Zhao dkk., 2015; Fanchiang, 2012).

Diketahui bahwa konfigurasi elektron atom keadaan dasar nikel adalah [Ar] $3d^8 4s^2$. Karena orbital 3d memerlukan dua elektron jenuh, ketika molekul H_2 diadsorpsi pada permukaan nikel, dua elektronnya akan berkoordinasi dengan orbital 3d. Ini membuat elektron menyimpang dari proton meninggalkan muatan positif, di mana molekul hidrogen diaktivasi oleh nikel, dan molekul hidrogen teraktivasi ada sebagai proton bermuatan positif. Adanya logam Ni yang diembankan pada *zeolite* HZSM-5 akan menambah situs asam karena logam Ni mempunyai orbital d kosong atau setengah penuh yang cukup reaktif dalam menerima pasangan electron dari basa piridin yang teradsorpsi. Orbital kosong pada logam Ni berperan sebagai situs asam Lewis.

2.4.4.2 Logam Cu

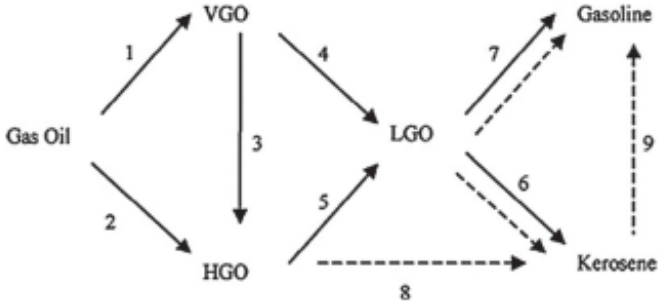
Konfigurasi elektron tembaga sebagai berikut [Ar] $3d^{10}4s^1$. Tembaga adalah contoh ideal logam transisi dengan tingkat oksidasi variabelnya Cu^{2+} dan Cu^{3+}. Namun, ion Cu^{2+} yang lebih umum memiliki konfigurasi electron [Ar] $3d^9$. Tembaga jelas merupakan logam transisi karena ion Cu^{2+} memiliki tingkat d yang tidak terisi penuh. Orbital d yang tidak terisi penuh memungkinkan logam untuk memfasilitasi pertukaran elektron. Logam transisi dapat memberi dan menerima elektron dengan mudah, sehingga menjadikannya menguntungkan sebagai katalis. Keadaan oksidasi logam mengacu pada kemampuan logam untuk membentuk ikatan kimia.

Penggunaan zeolit sebagai katalis perengkahan bahan-bahan organik telah banyak dilakukan. Trisunaryanti, dkk., (2013) menggunakan zeolite alam sebagai pengemban logam-logam transisi (Cu, Cr, Ni, dan Pd) untuk digunakan dalam proses *hydrocracking polyrthylrne terephthalate*. Selain itu, Savitri et al. (2013) juga melakukan uji aktivitas katalis monometal (Ni/HZSM-5) dan katalis bimetal (Cu-Ni/HZSM-5) dalam konversi gondorukem menjadi kumena, dimana katalis bimetal memiliki aktivitas katalitik yang lebih baik dibandingkan dengan katalis monometal dalam perengkahan *rosin oil* menjadi kumena. Logam Ni selektif terhadap reaksi dekarboksilasi dan hidrogenasi, sedangkan logam Mo memiliki selektivitas yang tinggi terhadap reaksi hidrodeoksigenasi (Abhari & Havlik, 2011; Madsen, 2011; Vonortas dkk., 2012).

2.5 Studi Kinetika Pada Proses *Hydrocracking*

Reaksi katalitik yang melibatkan fase gas – padat dapat terjadi jika salah satu atau semua reaktan bersinggungan dengan permukaan katalis melalui proses adsorpsi (Fogler, 1999). Proses adsorpsi dapat terjadi secara fisika maupun kimia.

Botchwey dkk., (2003) mengusulkan model kinetika yang relatif kompleks untuk konversi VGO menjadi produk di mana jalur reaksi hydrotreating dan hydrocracking diperhitungkan secara bersamaan (**Gambar 2.6**) dengan reaksi hydrotreating pada temperatur 340-390˚C yang ditunjukkan oleh garis padat (reaksi 1-7) dan reaksi *hydrocracking* pada temperatur 390-420˚C diilustrasikan oleh garis putus-putus (reaksi 6-9).



Gambar 2.6 Model Kinetika Reaksi *Hydrocracking*

Twaiq dkk., (2013) telah mempelajari kinetika katalitik cracking minyak sawit dengan katalis mesoporous silica Al-MCM-41 (5% Al) dalam reaktor autoclave batch pada range temperatur 573–673˚C. Studi kinetika ini dilakukan oleh Twaiq dkk., (2013) untuk menentukan orde reaksi, energi aktivasi dan faktor preeksponensial dari persamaan Arrhenius dengan menggumpulkan data tekanan reaksi terhadap waktu reaksi. Selanjutnya menganalisa data untuk menentukan parameter reaksi dengan menggunakan persamaan model kinetika (persamaan 2.11) yang diperoleh dari pengolahan persamaan 2.5-2.10.

Persamaan desain reaktor *batch*: $-r_A = dC_A/dt$, mol/(L.menit) (2.5)

Persamaan laju reaksi (asumsi mekanisme reaksi tidak dipertimbangkan):

$-r_A = k\ C_A^n$ (2.6)

Konsentrasi dalam reaktor bervolume tetap:

$C_A = C_{A0}\ (1 - X)$ (2.7)

Dalam reaksi fase gas dan asumsi gas ideal, konsentrasi menjadi:

$C_A = P/RT$ (2.8)

Substitusi persamaan 2.8 ke persamaan 2.6, diperoleh:

$$-r_A = k\ P^n/(RT)^n \quad (2.9)$$

Bentuk differensial persamaan 2.8 menjadi:

$$dC_A = dP/RT \quad (2.10)$$

Subsitusi persamaan 2.9 dan 2.10 ke persamaan 2.5, sehingga diperoleh:

$$dP/dt = k\ P^n\ R^{1-n}\ T^{1-n} \quad (2.11)$$

Tekanan reaksi diplot terhadap waktu reaksi dan diperoleh persamaan polynomial pangkat dua. Selanjutnya persamaan ini didifferensialkan untuk menghitung dP/dt, diperoleh grafik hubungan dP/dt vs waktu. Hasil data differensial diolah dengan *polymath* 5.1 *non-linear regression analyses* untuk menentukan nilai konstanta laju reaksi dan orde reaksi. Energi aktivasi dihitung dengan menggunakan persamaan Arrhenius (Twaiq dkk., 2013).

2.6 Penelitian Terdahulu

Berdasarkan hasil studi pustaka yang telah dilakukan, diperoleh beberapa informasi tentang penelitian memodifikasi sistem katalis zeolit agar memiliki sifat yang dimiliki zeolit mikropori (sifat asam kuat dan stabilitas hidrotermal yang tinggi) untuk meningkatkan performa dari masing-masing katalis. Katalis asam seperti ZSM-5 zeolit telah diselidiki sebagai bahan untuk peningkatan minyak nabati karena kemampuannya untuk mengubah komposisi minyak dengan efektif dengan mengurangi kandungan oksigen melalui reaksi deoksigenasi.

Tabel 2.5 Penelitian terdahulu

No	Peneliti	Hasil
1	Weisz dkk., (1979)	Menggunakan ZSM-5 untuk mengkonversi minyak nabati menjadi *hydrocarbon*. Mereka menggunakan minyak jagung dan minyak kacang tanah untuk melihat potensi dari katalis HZSM-5, diperoleh produk campuran yang sebanding dengan bensin yang berkualitas tinggi.
2	Leng dkk (1999)	Menggunakan katalis HZSM-5 dengan minyak sawit pada reaktor mikro *fix-bed* dengan kondisi operasi temperatur 380-420 ^oC dan tekanan 0,1 Mpa. Hasilnya menunjukkan *hydrocarbon* seperti *gasoline*, *kerosene*, dan *diesel* telah dihasilkan. Pada temperatur 400^oC, 40wt% dari *gasoline* telah tercapai.
3	Twaiq dkk., (1999)	Beberapa katalis yang digunakan pada proses perengkahan yaitu katalis HZSM-5, Zeolit beta dan Zeolit USY. Dari ketiga katalis tersebut ternyata HZSM-5 yang menghasilkan konversi dan *yield* produk yang terbesar.
4	Simacek., (2009)	Mempelajari hidroprossesing minyak rapeseed menggunakan katalis Ni-Mo/alumina dengan variasi temperatur (260-340^oC) dengan tekanan 7 Mpa menggunakan *flow* reaktor untuk memproduksi bahan bakar *biodiesel*. Produk organik cair yang didapat (umumnya C_{17} dan C_{18}) pada dasarnya tidak mengandung zat antara yang tersisa pada temperatur reaksi yang cukup tinggi (di atas sekitar 310^oC).
5	Sotelo-boyas dkk., (2011)	Mempelajari pengaruh dari temperatur terhadap *yield* pada proses hidroprosessing minyak rapeseed. Penelitian dilakukan pada temperatur kisaran 350-400 ^oC menggunakan katalis NiMo didalam reaktor *batch*. Hasilnya menunjukkan *yield* menurun dengan meningkatnya temperatur dan produk gas yang dihasilkan terdiri dari metana, butana, propana, dan etana.
6	Bezergianni dkk., (2011)	Perengkahan minyak goreng bekas menggunakan katalis NiMo/Al_2O_3 pada temperatur 370^oC dan tekanan hidrogen sebesar 8.27, 8.96, dan 9.65 Mpa. Penelitian dilakukan pada reaktor *fix-bed*. Hasilnya menunjukkan *yield diesel* menurun dengan meningkatnya tekanan.
7	Zhao dkk., (2011)	Termal dan katalitik *hydrocracking* menggunakan katalis Ni-Mo/γ-Al_2O_3 dari aspal yang tidak larut dalam pentana di reaktor *microbatch* pada temperatur 430^oC. Data eksperimen menunjukkan, konversi aspal mengikuti kinetika reaksi orde dua dengan konstanta laju 2,435x10^{-2} dan 9,360x10^{-2} wt $frac^{-1}$ min^{-1} untuk termal *hydrocracking* dan katalitik *cracking* dari aspal.
8	Wang dkk., (2012)	Produksi bahan bakar *hydrocarbon* dari *hydrocracking* minyak kedelai menggunakan katalis NiMo/ZSM-5. ZSM-5 merupakan *support* katalis yang sangat penting di dalam industri karena struktur mikronya yang spesifik dan memiliki keasaman yang kuat. Bahan bakar *hydrocarbon* yang didapat mengandung *gasoline* (C_5-C_{12}), bahan bakar jet (C_8-C_{16}), dan *diesel* (C_{12}-C_{22}). *Yield hydrocarbon* tertinggi sekitar 50% dengan rasio molar Ni terhadap Mo 0.5.
9	(Loricera dkk., 2012)	Katalis ZnNi/SBA-15 dan ZnNi/Ti-SBA-15 digunakan didalam hidrodeoksigenasi dari phenol. Intermediet yang berasal dari

		hidrogenasi benzena distabilkan oleh *zinc*, yang mana membuka kemungkinan untuk meminimalkan penggunaan gas hidrogen dalam reaksi *hidrotreating*. Katalis ZnNi/SBA-15 yang dimodifikasi dengan TiO_2 dianggap sebagai katalis yang paling menjanjikan untuk penghilangan gugus -O pada minyak nabati, sedangkan katalis ZnNi/SBA-15 dianggap paling tepat untuk katalis hidrodearomatisasi untuk *biodiesel* sintetis.
10	Konno dkk., (2014)	Model kinetika dari *naphtane* (sikloheksana dan metilsikloheksana) dengan proses katalitik *cracking* menggunakan zeolit ZSM-5. Temperatur reaksi berkisar antara 748 sampai 923 K pada tekanan atmosfir. Katalitik *cracking* mengikuti orde pertama kinetika reaksi dengan energi aktivasi untuk sikloheksana dan metilsikloheksana menggunakan katalis nano-ZSM-5 masing-masing 119 dan 116 kJ/mol.
11	Liu dkk., (2015)	Hidroprosessing minyak jarak menggunakan katalis bifungsional berbasis logam Ni untuk memproduksi bahan bakar terbarukan bio-aviation. Katalis bifungsional dengan keasaman yang sedang bisa mempromosikan konversi minyak jarak dengan rantai alkana C_{16}-C_{19} dan hasil *yield bio-aviation fuel* yang besar dengan selektivitas isomerisasi tinggi.
12	Li dkk., (2016)	Pengaruh zeolit yang dimodifikasi dengan logam Fe, Zr, dan Co. Dihasilkan katalis ZSM-5 yang dimodifikasi Fe adalah yang paling efektif dalam proses peningkatan *hydrocarbon* aromatik dari *biofuel* yang dihasilkan.
13	Hanafi dkk., (2016)	Produksi *hydrocarbon* dari limbah lemak ayam menggunakan katalis NiW/SiO_2-Al_2O_3. Meningkatnya temperatur reaksi dan penurunan LHSV, konversi *hydrocracking*, tingkat penghilangan senyawa oksigen, *n-paraffin* yang dihasilkan cenderung meningkat dimana fraksi bensin meningkat sedangkan fraksi minyak tanah/*diesel* cenderung menurun. Kinetika reaksi mengikuti mekanisme orde kedua dengan energi aktivasi 96 kJ/mol.
14	Cheng dkk., (2017)	Menggunakan serbuk gergaji dengan proses HDO menggunakan katalis Ni-Zn/Al_2O_3. Proses HDO dilakukan didalam reaktor *autoclave* pada temperatur 250˚C dan tekanan 500 psig. Katalis Ni-Zn/Al_2O_3 lebih efektif untuk meningkatkan *yield hydrocarbon* sebesar 50,12%.

Tabel 2.6 Hasil Riset Terdahulu di Laboratorium Teknik Kimia

No	Peneliti	Hasil
1	Rismawati, (2016)	Konversi reaksi yang tertinggi menggunakan katalis 10% CoMo/γ-Al_2O_3 yaitu 98,97 % dengan persen *yield* gasolin (10,95 %); kerosin (26,24 %) dan gasoil (56,27 %). Pada katalis CoMo(5,10,15)% /SiO_2 -γAl_2O_3 konvesi tertinggi pada 10 % CoMo yaitu 77,8 % dengan *yield* gasolin: 11,72 %, kerosin: 7,32 %, dan gasoil 41,88 %. Pada kondisi operasi T= 200-350°C, berat katalis: 5% dari volume minyak nyamplung. Diperoleh nilai k2= 7,23 x 10^{-3}, dan optimasi nilai k1= 2,73 x 10^{-2} dan nilai k2= 8,08 x 10^{-3}.
2	Lenny M, (2017)	*Hydrocracking* minyak karet dengan CoNi/HZSM-5meso_2 (Ni/Co=1,65), T= 400˚C konversi mencapai 77,6%. Pada minyak kemiri sunan dengan Co-Ni/HZSM-5meso_2 (Ni/Co=1,65) dan T= 375˚C didapatkan selektivitas paraffin 38,7%, selektivitas aromatik 54%, selektivitas asam palmitat 1,29%. Sedangkan menggunakan minyak bintaro dengan Co-Ni/HZSM-5_3 (Ni/Co= 4,45) pada T= 350˚C didapatkan selektivitas paraffin 65%.
3	Afrida, Irene, (2018)	*Hydrocracking* minyak kelapa dengan katalis Ni-Fe/HZSM-5, berat katalis: 2 gram, loading katalis: 5% dan 10%, ratio logam= 1:1 dan 1:2, volume minyak: 200 ml, T: 350, 375, dan 400˚C. Yield gasoil tertinggi= 38,6% dan yield kerosin tertinggi= 27,5%.
4	Yustia, (2019)	*Hydrocracking* minyak kapuk randu untuk tipe katalis NiMo/HZSM-5_10 didominasi *yield* gasoil (43,78%), katalis ZnMo/HZSM-5_102 didominasi yield gasoil (37,40%), dan tipe katalis CuMo/HZSM- 5_102 didominasi *yield* gasoil (20,43%) pada suhu 400°C. Dari studi kinetika didapat energi aktivasi (Ea) untuk tipe katalis: (a) Ni-Mo/HZSM-5_102 = 47.059 kJ.kgmol^{-1}.K^{-1}, (b) Zn-Mo/HZSM-5_102 = 84.266 kJ.kgmol^{-1}.K^{-1} dan (c) CuMo/HZSM-5_102 = 106.058 kJ.kgmol^{-1}.K^{-1}. Memiliki orde reaksi 1, Pada penentuan nilai K menggunakan tipe katalis NiMo/HZSM-5 yaitu: k1 = 5,01 x 10^{-4}/menit, k2 = 8 x 10^{-4}/menit dan k3= 7,7 x 10^{-4}/menit. Peforma kinerja katalis terbaik pada proses *catalytic hydrocracking* minyak kapuk pada tipe katalis NiMo/HZSM-5_102
5	Muttaqi, (2020)	Kinerja katalis terbaik pada *hydrocracking* minyak kelapa diperoleh pada tipe katalis Ni-Fe/HZSM-5_101 dengan nilai konversi tertinggi sebesar 80% dan *Yield bio-kerosene* dan *bio-gasoil* optimal sebesar 27,5% dan 38,6%, untuk tipe katalis Ni-Zn/HZSM-5_101 dan Ni-Cu/HZSM-5_102 menghasilkan nilai konversi sebesar 66,1% dan 75,14%. Reaksi berjalan dengan orde satu dengan persamaan laju reaksi sebagai berikut: -ra= 2,3 x 10^3 e $^{-31.359/8.314}$ Ctg. Kinerja katalis terbaik *hydrocracking* minyak bintaro terbaik pada tipe katalis Ni-Zn/HZSM-5_101 dengan y*ield bio-gasoil*, *bio-kerosene* dan *biogasoline* sebesar 45,4%, 9,7%, dan 2,8% pada T= 375˚C.

BAB 3
METODOLOGI PENELITIAN

Dalam pembuatan biojetfuel dan biogasoil dari minyak bintaro melalui proses *Hydrocracking* dengan menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 dilakukan persiapan sebagai berikut:

3.1 Bahan dan Alat

3.1.1 Bahan

1. Minyak bintaro
2. Gas H_2
3. Gas N_2
4. NH4-ZSM-5

   Spesifikasi:

   i. *Product name*: CBV8014
   ii. *Product description*: *Zeolite ammonium ZSM-5 powder*
   iii. *Manufacturer*: Zeolyst International

5. $Ni(NO_3)_2.6H_2O$

   Spesifikasi:

   i. *Product name*: Nickel(II)nitrate hexahydrate
   ii. CAS NO: 13478-00-7
   iii. *Manufacturer*: EMD Millipore Corporation

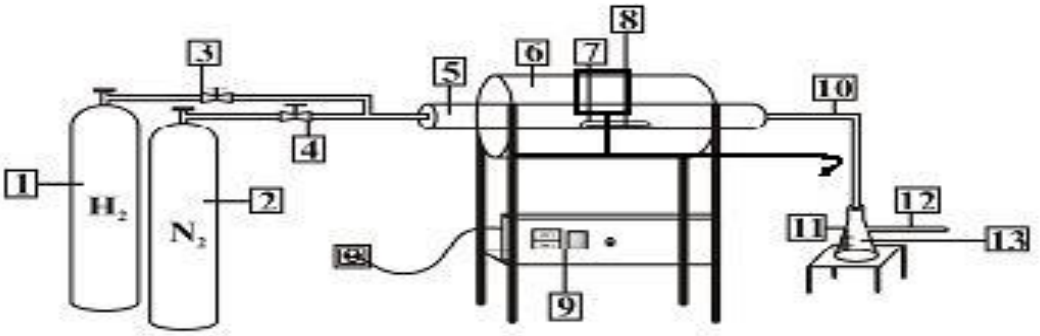
6. $Cu(NO_3)_2.3H_2O$

   Spesifikasi:

   i. *Product name*: Copper(III) nitrate trihydrate
   ii. CAS NO: 10031-43-3
   iii. *Manufacturer*: EMD Millipore Corporation

3.1.2 Alat

1. Peralatan kalsinasi

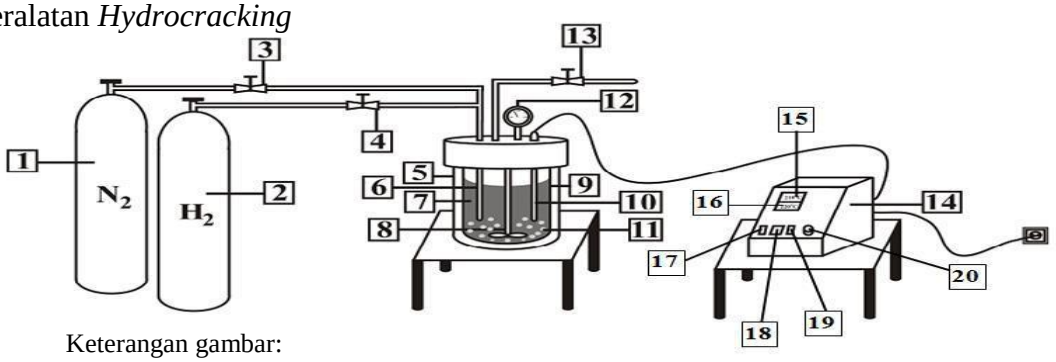


Keterangan Gambar:

1. Tabung gas H_2
2. Tabung gas N_2
3. Valve tube gas H_2
4. Valve tube gas N_2
5. Reaktor kalsinasi
6. Furnace
7. Nucelle
8. Katalis
9. Panel control furnace
10. Tube gas outlet
11. Vakum Cust
12. Gas keluar
13. Air
14. Pengait Nucelle

Gambar 3.1 Peralatan kalsinasi

2. Peralatan *Hydrocracking*



Keterangan gambar:

1. Tabung gas N_2
2. Tabung gas H_2
3. Valve tube gas N_2
4. Valve tube gas H_2
5. Heater
6. Tube reaktor gas N_2/H_2
7. Minyak bintaro
8. Pengaduk
9. Reaktor
10. *Thermocouple*
11. Katalis
12. Indikator tekanan reaktor
13. *Gas outlet valve*
14. Panel kontrol *heater*-reaktor
15. Display temperatur reaktor
16. Display temperatur setpoint
17. Tombol ON panel kontrol *heater*-reaktor
18. Tombol ON *heater*
19. Tombol ON pengaduk
20. Tombol pengaturan kecepatan pengaduk

Gambar 3.2 Peralatan proses *hydrocracking*

3.2 Variabel yang Digunakan

3.2.1 Variabel Tetap

Bahan baku	: Minyak bintaro
Jenis katalis	: Ni-Cu/HZSM-5
Massa katalis total	: 2 gram/sampel
Volume minyak bintaro	: 250 ml
Tekanan	: 10 bar

3.2.2 Variabel Berubah

1. Kondisi Operasi Katalis

   a. Perbandingan logam Ni-Cu = (1:1) ; (1:2)

   b. Persentase loading Ni-Cu terhadap katalis total: 5% dan 10% (% berat)

2. Kondisi Operasi Proses *Hydrocracking*

   Temperatur reaksi (°C) = 375

   Waktu reaksi (menit) = 0, 30, 60, 90, dan 120

3.3 Parameter yang Dianalisa

3.3.1 Bahan Baku Minyak Bintaro

Gas Chromatography Mass Spectrofotometer (GC-MS).

3.3.2 Katalis Ni-Cu/HZSM-5

X-Ray Diffraction (XRD), *Brunauer Emmet Teller* (BET), *Scanning Electron Microscope* (SEM) dan *Energy Dispersion X-Ray Spectroscopy* (EDX).

3.3.3 Produk Biofuel

Gas Chromatography Mass Spectrofotometer (GC-MS), viskositas, densitas, *flash*, dan *fire point*.

3.4 Prosedur Penelitian

Langkah pertama menyiapkan *raw material* berupa minyak bintaro yang dipanaskan terlebih dulu pada 90˚C dan preparasi katalis NH_4ZSM-5 menjadi HZSM-5. Lalu melakukan modifikasi katalis dengan impregnasi bilogam

menggunakan metode *dry impregnation*. Kemudian untuk mengetahui hasil preparasi yang baik, maka perlu dilakukan karakterisasi katalis yaitu:

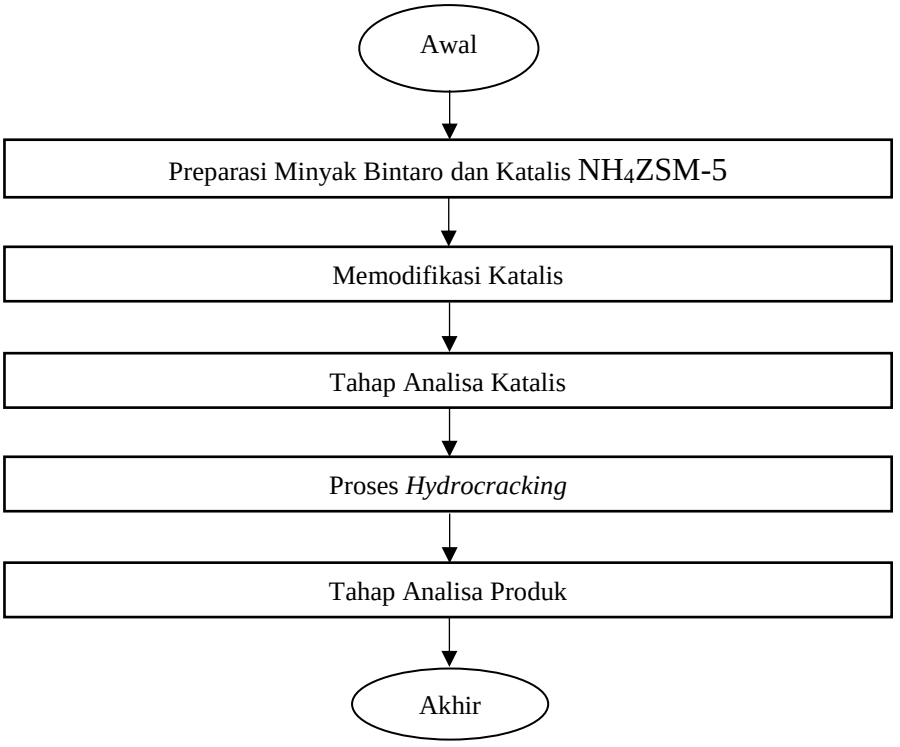
• Analisa SEM bertujuan untuk mengetahui morfologi katalis Ni-Cu/HZSM-5.

• Analisa EDX bertujuan untuk mengetahui komposisi logam-logam.

• Analisa BET bertujuan agar mengetahui luas permukaan katalis Ni-Cu/HZSM-5.

• Analisa XRD bertujuan untuk mengetahui kristalinitas katalis Ni-Cu/HZSM-5.

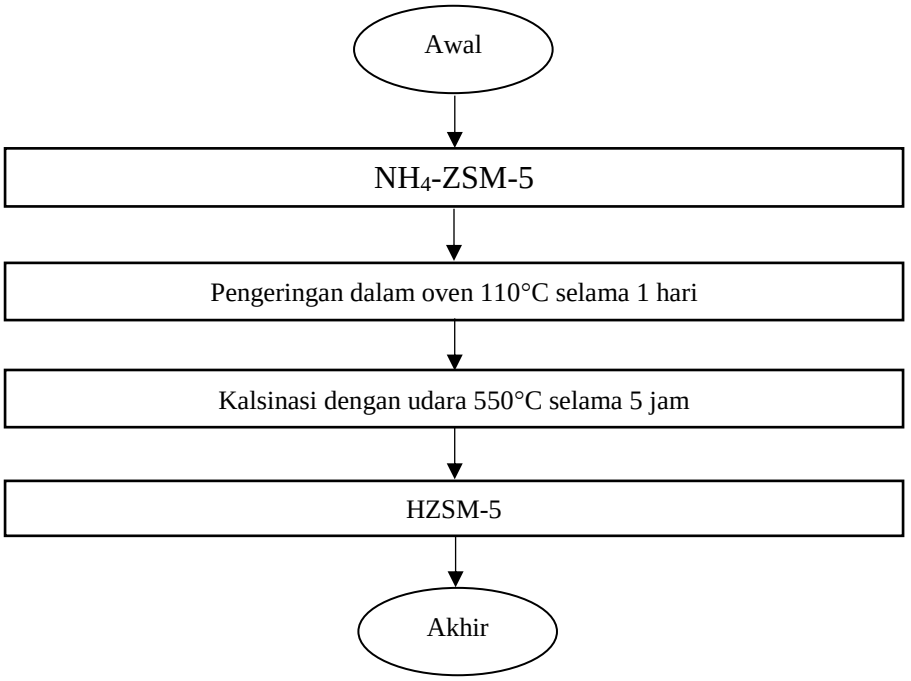
Setelah itu, mencampurkan katalis Ni-Cu/HZSM-5 dengan minyak bintaro pada reaktor *hydrocracking* sesuai dengan variabel penelitian. Tahap terakhir ialah melakukan analisa terhadap produk biofuel yang dihasilkan.



Gambar 3.3 Diagram alir prosedur penelitian

3.4.1 Pembuatan Katalis

NH_4-ZSM-5 dikeringkan 24 jam dalam oven pada temperatur 110°C. Kemudian, melakukan kalsinasi pada temperatur 550°C menggunakan udara selama 5 jam.



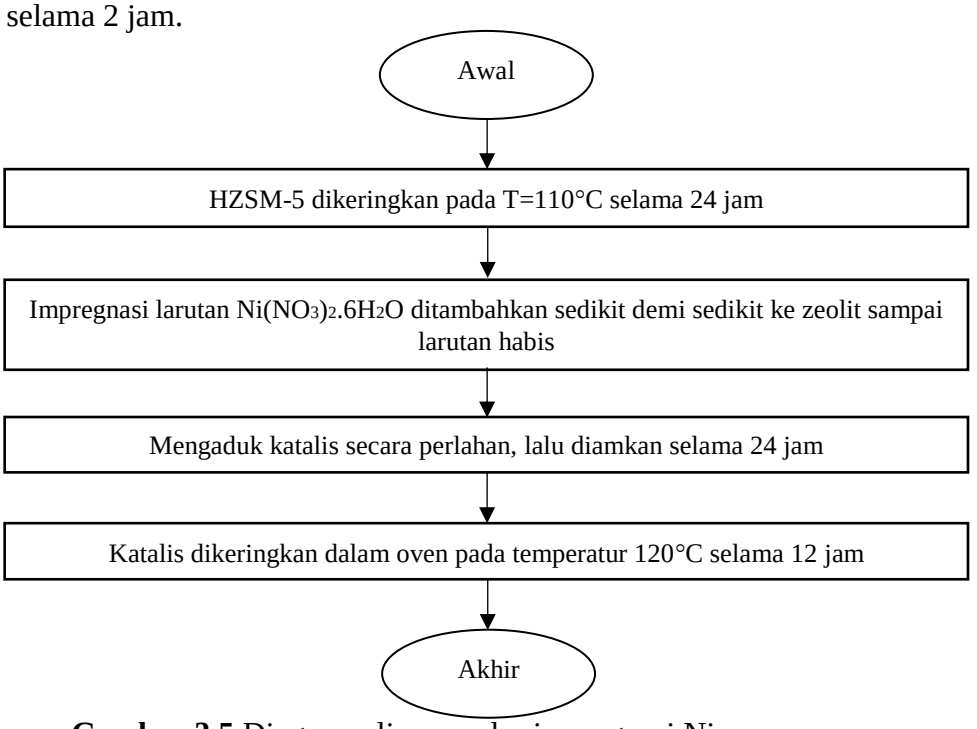
Gambar 3.4 Diagram alir pengubahan NH_4ZSM-5 menjadi HZSM-5

- Impregnasi Ni

  Impregnasi logam Ni-Cu menggunakan metode *incipient wetness impregnation* dengan larutan garam *precursor* $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_2.9H_2O$ menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Vichapund dkk., (2015), Sartipi dkk., (2013), dan Haber dkk., (1995). HZSM-5 sebagai *support* dengan tahapan sebagai berikut:

  1. Zeolit sintesis HZSM-5 dikeringkan semalaman dalam oven pada temperatur 110°C untuk mengurangi senyawa yang terserap pada permukaan.
  2. Melakukan impregnasi larutan $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit ke zeolit sampai larutan habis.
  3. Mengaduk katalis secara perlahan, agar larutan terserap seluruhnya pada permukaan zeolite HZSM-5 lalu didiamkan selama 24 jam.

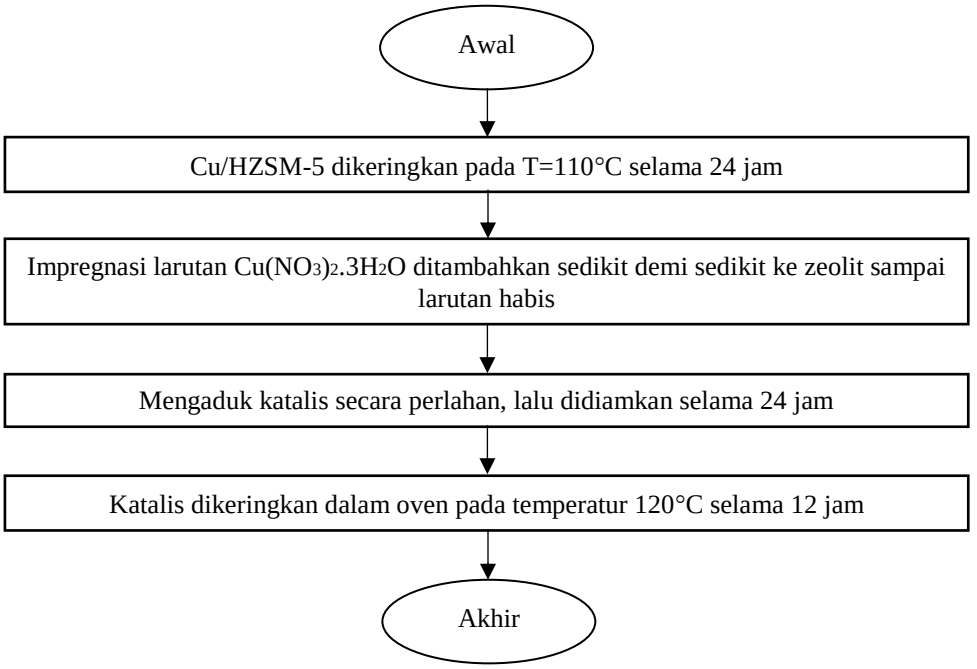
4. Katalis dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C selama 12 jam.
5. Melakukan kalsinasi dengan udara pada temperatur 500°C selama 3 jam dan dilanjutkan proses reduksi dengan gas H_2 pada temperatur 550°C selama 2 jam.



Gambar 3.5 Diagram alir prosedur impregnasi Ni

- Impregnasi Cu

Setelah impregnasi logam Cu pada HZSM-5 menjadi Cu/HZSM-5. Lalu dilakukan impregnasi logam Cu menjadi Ni-Cu/HZSM-5 dengan langkah yang sama dengan impregnasi Cu.



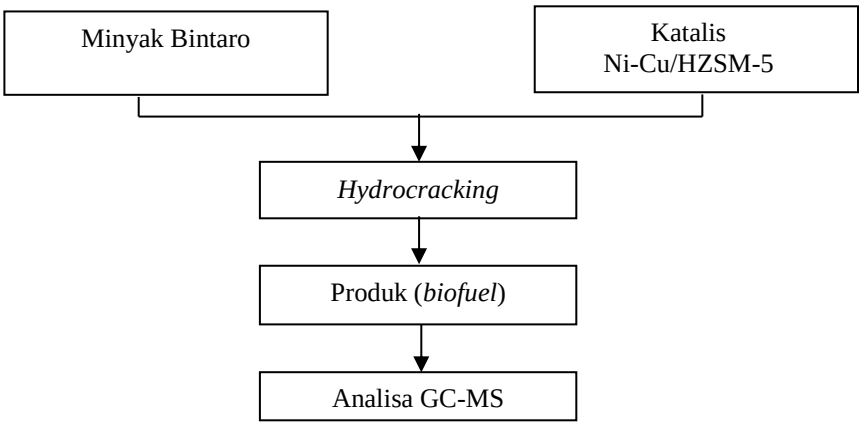
Gambar 3.6 Diagram alir prosedur impregnasi Cu

3.4.2 *Hydrocracking* Minyak Bintaro

Proses *hydrocracking* dilakukan secara *batch* dengan langkah sebagai berikut:

1. Menimbang 2 gram katalis.
2. Memasukkan katalis dalam reaktor perengkahan.
3. Memasukkan 250 ml bahan baku minyak bintaro ke dalam tangki.
4. Mengalirkan gas N_2 ke dalam reaktor untuk menghilangkan oksigen, selama 5 menit. Lalu, menutup valve inlet N_2
5. Mengalirkan gas H_2 ke dalam reaktor, lalu menghidupkan *heater* dan *stirrer*.
6. Memulai proses perengkahan dengan mengatur setting temperatur proses sesuai dengan variabel temperatur yang ditetapkan.
7. Setelah mencapai temperatur variabel, membiarkan reaksi berjalan selama 2 jam untuk setiap variabel temperatur

8. Mengambil sampel keluar dan menyaring sampel. Lalu menganalisa sampel dengan analisa GC-MS.
9. Percobaan diulangi untuk variabel perbandingan komposisi katalis lainnya.



Gambar 3.7 Diagram alir *hydrocracking* minyak bintaro

3.5 Perhitungan Selektivitas Produk

Selektivitas kerosin dan gasoil didapatkan dari pengelompokan hasil analisa GC-MS berdasarkan rantai hidrokarbon yang terbentuk. Gasoil memiliki rentang C14-C22 dan kerosin direntang C10-C13. Perhitungan selektivitas mengikuti persamaan berikut:

$$\text{Selektivitas gasoil} = \frac{mol\ gasoil}{mol\ FFA\ minyak\ bintaro - mol\ FFA\ sisa} \times 100\% \qquad (3.1)$$

$$\text{Selektivitas kerosin} = \frac{mol\ kerosin}{mol\ FFA\ minyak\ bintaro - mol\ FFA\ sisa} \times 100\% \qquad (3.2)$$

BAB 4
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisa Komposisi Minyak Bintaro

Karakterisasi bahan baku dilakukan dengan menganalisis buah dan biji bintaro. Buah bintaro dilakukan analisis berupa massa dan penampakan ditunjukkan pada **Tabel 4.1**.

Tabel 4.1 Hasil karakterisasi buah bintaro

Penampakan	Buah	Biji
Bentuk	Bulat	Oval
Warna	Merah kecoklatan, coklat	putih
Diameter rata-rata	5-6 cm	2-3 cm
Berat rata-rata	100 gram	10-15 gram

Dalam satu buah bintaro terdiri dari 24,08% kulit buah, 58,81% serabut, 8,55% kulit biji, dan 8,57% biji bintaro (Dewanto, 2009). Biji bintaro yang digunakan sebagai bahan baku adalah biji yang sudah kering, hal ini dikarenakan kandungan air dalam biji sudah menurun akibat proses pengeringan. Air merupakan komponen yang tidak diperlukan dalam proses pembuatan biodiesel karena dapat merusak mesin diesel sehingga bahan baku yang dipergunakan haruslah bahan baku yang memiliki kandungan air terendah.

Untuk mendapatkan minyak biji bintaro, maka diperlukan proses ekstraksi untuk mengeluarkan minyak dari biji bintaro. Menurut Ketaren (1986) terdapat beberapa metode ekstraksi minyak atau lemak, diantaranya metode rendering, metode ekstraksi dengan pelarut (solvent extraction), metode pressing (pengepresan) atau kempa dan metode ekstraksi dengan menggunakan enzim.

Metode yang digunakan sangat tergantung oleh bahan yang akan diekstrak. Untuk bahan yang keras dengan kandungan minyak yang relatif tinggi (di atas 20%) maka metode yang cocok digunakan adalah ekstraksi dengan pengepresan. Hal ini dikarenakan metode pengepresan menggunakan tekanan atau pengempaan yang memungkinkan sel-sel yang terkandung minyak akan pecah dan minyak akan keluar dari bahan.

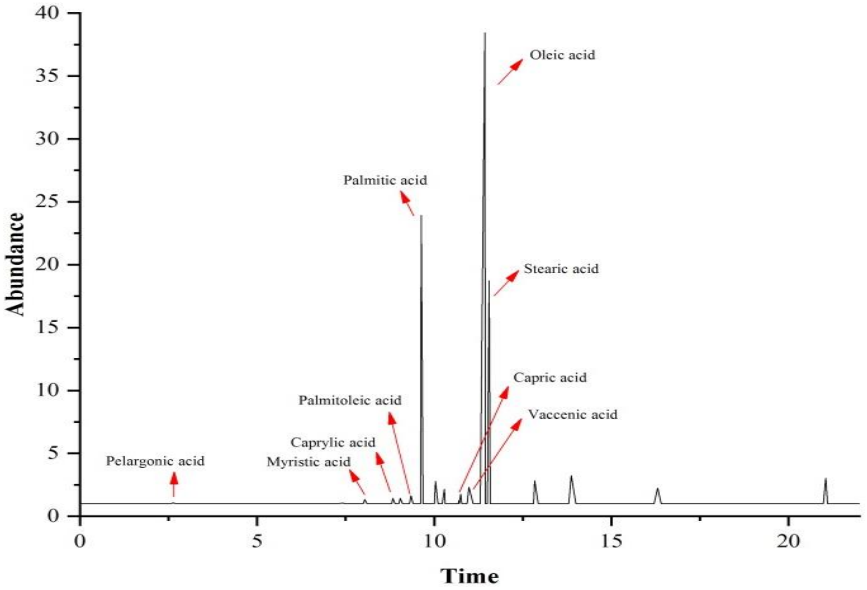
Proses ekstraksi atau proses pengeluaran minyak dari biji bintaro kering dilakukan melalui proses pengepresan dengan panas (*hot pressing*). Pemanasan dilakukan untuk mempermudah keluarnya minyak karena dengan temperatur yang lebih tinggi viskositas minyak menjadi lebih rendah (encer) sehingga minyak akan mudah keluar dari sel-sel biji bintaro. Proses ini dilakukan di Laboratorium Bahan Bakar dan Pelumas, Universitas Negeri Surabaya dengan menggunakan alat kempa hidrolik panas yang memiliki temperatur sekitar 60-70˚C dan tekanan 20 ton.

Sebelum dipress, biji bintaro yang telah kering digiling dengan menggunakan penggiling mekanis untuk memperluas permukaan bidang keluar minyak dari sel-sel biji bintaro. Dari hasil pengepresan, didapatkan rendemen minyak bintaro adalah 43.79% dari bobot biji kering. Rendemen tersebut masih relatif rendah dibandingkan dengan potensi yang ada yaitu mencapai 58.73% (analisis dengan pelarut hexan metode solvent extraction). Rendahnya rendemen minyak biji bintaro disebabkan oleh berbagai faktor, diantaranya:

- Sifat fisis dari biji dan minyak bintaro itu sendiri. Biji bintaro memiliki gum yang cenderung tinggi sehingga menyulitkan minyak keluar dari biji. Minyak biji bintaro tergolong kental dan mempunyai sifat lengket sehingga saat dilakukan pengepresan masih terdapat minyak yang tertinggal pada bungkil dan alat kempa.
- Proses pengeringan biji bintaro dengan menggunakan oven yang memungkinkan minyak sudah keluar dari biji sehingga mengurangi rendemen.

Sebelum digunakan untuk proses *hydrocracking*, minyak bintaro dianalisa terlebih dahulu menggunakan GC-MS untuk mengetahui komposisi asam lemak. Spektra GC-MS kandungan minyak kelapa dan minyak bintaro dapat dilihat pada **Gambar 4.1**. Minyak bintaro ini tidak melalui tahap degumming karena pengotor

telah mengendap sehingga diperoleh minyak yang cukup jernih, terlihat pada **Gambar 4.2**.



Gambar 4.1 Spektra GC-MS minyak bintaro

Gambar 4.2 Minyak Bintaro hasil *pressing*

Untuk memisahkan minyak dengan pengotornya, minyak disaring menggunakan *vacuum filter*. Sebanyak 5 kg biji bintaro kering menghasilkan rendemen minyak sebanyak 2,15 L. Analisa GC-MS minyak bintaro hasil proses ekstraksi ditunjukkan oleh **Gambar 4.1**. Hasil analisa minyak bintaro menunjukkan bahwa asam lemak terdiri dari beberapa komponen asam lemak yaitu, asam pelargonat/asam oksalat pada *retention time* 2.6, asam miristat pada *retention time* 7.4, asam kaprilat pada *retention time* 8.8, asam palmitoleat pada *retention time* 9.3, asam palmitat pada *retention time* 9.6-10.3, asam kaprik pada *retention time* 10.7, asam vaccenic pada *retention time* 10.74, asam oleat pada *retention time* 11.4 dan 16-21, asam stearat pada *retention time* 11.5. Hasil analisa minyak bintaro

menunjukkan bahwa asam lemak terbanyak yang terkandung dalam minyak bintaro adalah oleat, palmitat, dan stearat sebanyak 39,32%, 27,64%, dan 17,73%. Oleat merupakan asam lemak yang memiliki satu ikatan rangkap (*mono-unsaturated*) sedangkan palmitat dan stearat memiliki ikatan saturated sehingga derajat ketidak jenuhan oleat lebih tinggi dari pada palmitat dan stearat. Pada **Tabel 4.2** dapat dilihat kadar masing-masing asam lemak tersebut yang didapatkan dari persentase area relatif setiap *peak* yang terdapat pada grafik hasil analisa GC-MS minyak kelapa dan minyak bintaro. Sedangkan pada **Tabel 4.3** menunjukkan sifat kimia dan fisika pada minyak bintaro.

Tabel 4.2 Hasil Analisa Komposisi Minyak Bintaro

%AREA	Rumus Molekul	Nama Senyawa
0,08	$C_8H_{16}O_2$	AS. KAPRILAT
0,28	$C_{10}H_{20}O_2$	AS. KAPRAT
0,35	$C_{12}H_{24}O_2$	AS.LAURAT
0,05	$C_{14}H_{28}O_2$	AS. MISIRAT
27,64	$C_{16}H_{32}O_2$	AS. PALMITAT
39,32	$C_{18}H_{32}O_2$	AS. STEARAT
17,73	$C_{18}H_{36}O_2$	AS. OLEAT
4,07	$C_{18}H_{32}O_2$	AS. LINOLEAT
0,77	$C_{18}H_{30}O_2$	AS. ɣ-LINOLEAT

Tabel 4.3 Sifat Kimia dan Fisika pada Minyak Bintaro

Analisa	Metode Analisa	Nilai
Densitas (g/cm^3)		0,881
Viskositas (cst) [a]	ASTM D445-97	39,59
Heating value (btu/lb)[a]	ASTM D240	19214
Flash point (˚C)[a]	ASTM D93	239

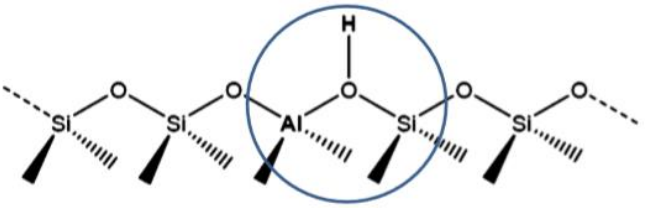
[a] = sumber Endriana, 2007

4.2. Preparasi Katalis

4.2.1. Preparasi *Support* HZSM-5

Penelitian diawali dengan mengkalsinasi NH_4-ZSM-5 menggunakan udara pada temperatur 550°C selama 5 jam untuk menghilangkan *impurities* dan

mendapatkan pembentukan *zeolite* HZSM-5. **Gambar 4.3** menunjukkan hubungan antara tetrahedra TO_4 (T = Al atau Si) melalui satu atom oksigen dan struktur *zeolite* dalam pembentukan H-ZSM-5. Bentuk awal dari *zeolite* yaitu NH_4-ZSM-5, kemudian dikalsinasi untuk menghasilkan Zeolit HZSM-5. Unit bangunan utama dari zeolit adalah $[SiO_4]^{4-}$ dan $[AlO_4]^{5-}$ tetrahedra, yang terhubung bersama untuk menghasilkan unit bangunan sekunder.



Gambar 4.3 Struktur *Zeolite* dalam pembentukan H-ZSM-5

4.2.2 Preparasi Katalis Ni-Cu/HZSM-5

Tahap pembuatan katalis Ni-Cu/HZSM-5 yaitu dengan melakukan impregnasi zeolit HZSM-5 dengan menambahkan larutan garam dari $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ dengan variasi *loading* (5%, 10%) dan rasio logam (1:1, 1:2). Larutan garam $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ yang digunakan sebagai *metal precursor*. Secara perlahan-lahan larutan logam ditambahkan dan diaduk pelanpelan ke zeolit HZSM-5 pada temperatur kamar. Kemudian katalis dikeringkan di dalam oven dan dikalsinasi dengan udara pada temperatur 500˚C selama 3 jam dan dilanjutkan dengan proses reduksi dengan gas H_2 pada temperatur 550˚C selama 2 jam. Setelah selesai katalis didinginkan dengan mengalirkan gas N_2 sampai temperatur mencapai temperatur kamar. Katalis Ni-Cu/HZSM-5 dengan *loading* diharapkan akan diperoleh melalui prosedur ini. Katalis Ni-Cu/HZSM-5 kemudian dianalisa XRD, BET, dan EDX.

4.3 Karakterisasi Katalis

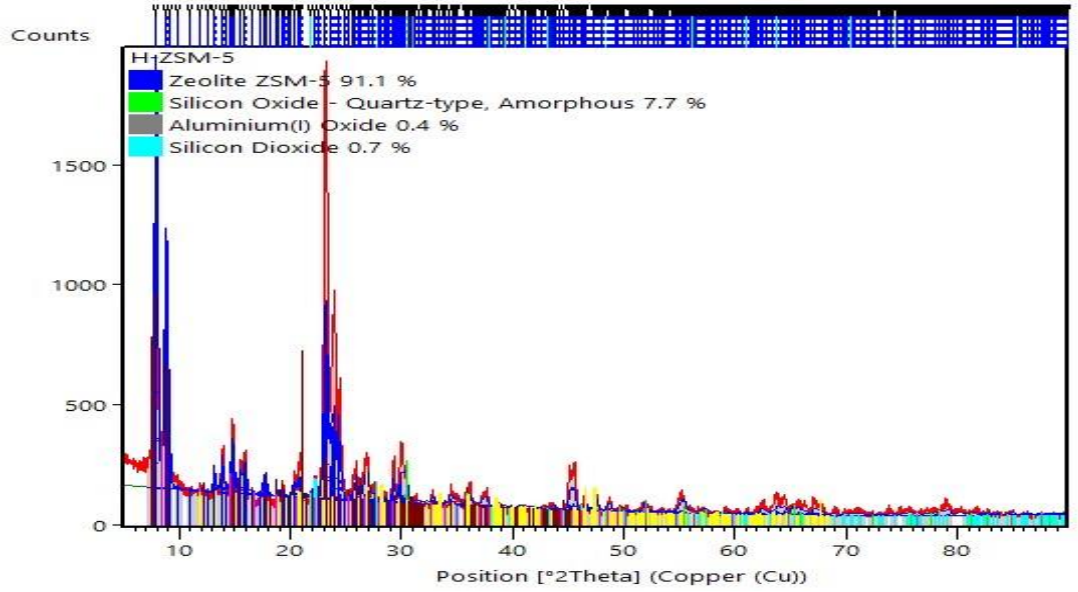
Karakterisasi katalis HZSM-5 dan Ni-Cu/HZSM-5 menggunakan beberapa metode yaitu: XRD (*X-Ray Diffraction*), BET (*Brunauer–Emmett–Teller*), dan EDX (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*). XRD (*X-Ray Diffraction*) digunakan untuk mengidentifikasi kristalinitas dan mengetahui ukuran kristal dari partikel katalis. Luas permukaan, diameter pori dan *volume* pori total dari katalis yang

dihasikan melalui analisa BET (*Brunauer–Emmett–Teller).* Untuk mengetahui komposisi jumlah logam yang berhasil diimpregn kedalam *support* dilakukan analisa dengan *EDX* (*Energy Dispersive X-Ray Analysis*). Pembuatan katalis menggunakan metode *incipient wetness impregnation* mampu mendispersikan *precursor* logam dengan sangat baik kedalam pori *support* HZSM-5.

4.2.3 Karakterisasi katalis HZSM-5

4.2.3.1 Karakterisasi Katalis dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Analisa XRD (*X-Ray Diffraction*) digunakan untuk mengidentifikasi kristalinitas dan mengetahui ukuran kristal dari partikel katalis HZSM-5. Gambar 4.4 menunjukkan peak utama dari katalis HZSM-5 pada sudut $2\theta = 7.9^0$; 8.8^0, 23.1^0, 23.4^0, 24^0, 24.4^0. tipe spesifik dari zeolit HZSM-5 yaitu pada sudut $2\theta = 7\text{-}8^0$ dan $23\text{-}24^0$, dimana merupakan tipe spesifik dari struktur MFI. Posisi puncak ini sama dengan tipe struktur MFI yang telah dilaporkan oleh Zhao dkk., (2015).



Gambar 4.4 Difraktogram *zeolite* HZSM-5 (Muttaqi, 2019)

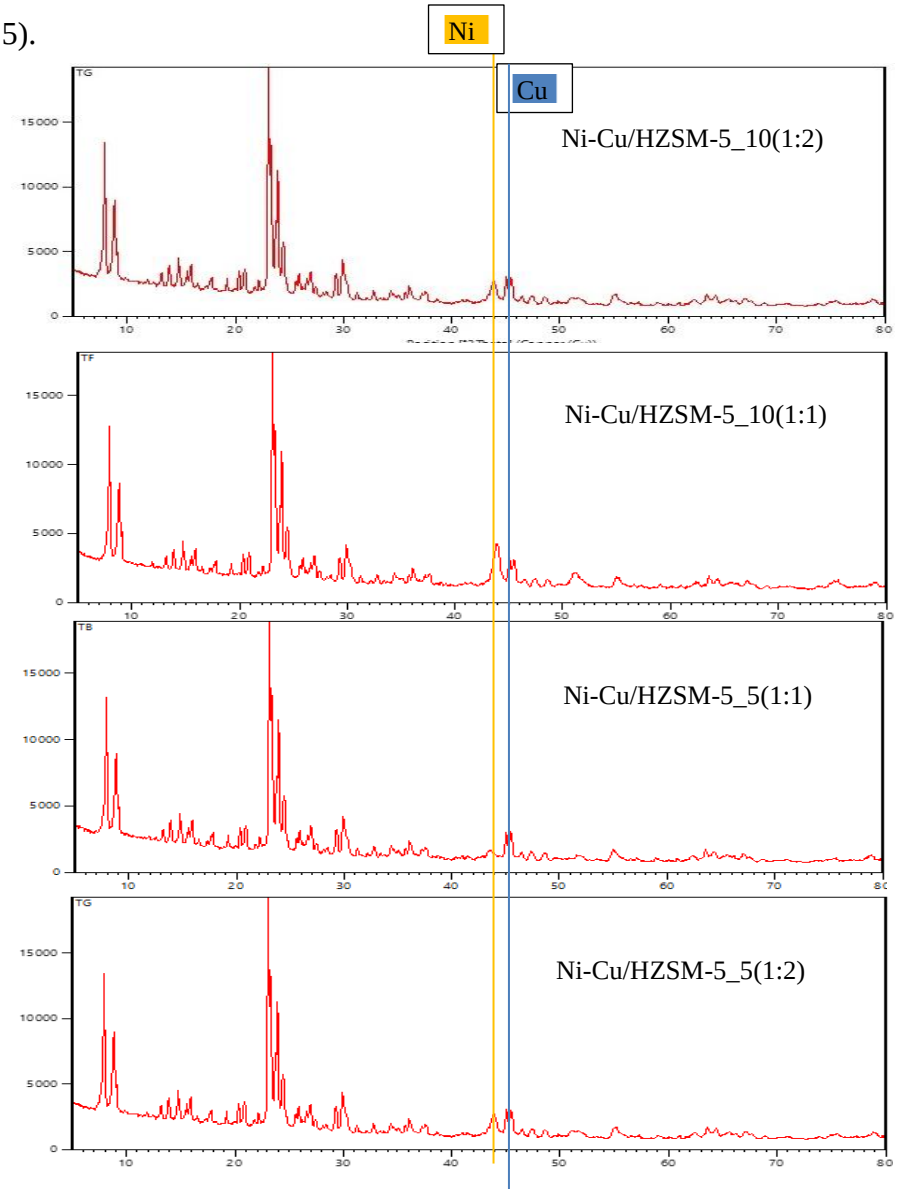
4.2.3.2 Karakterisasi Katalis dengan BET dan EDX

Berdasarkan hasil analisa melalui BET, luas permukaan dari *zeolite* HZSM-5 yang telah dikalsinasi sebesar 407,386 m^2/gr, *volume* pori sebesar 0,3177 $cm^3.g^{-1}$ dan diameter pori sebesar 3,120 nm. Sedangkan untuk rasio Si/Al berdasarkan analisa EDX yaitu 32.

4.2.4 Karakterisasi katalis Ni-Cu/HZSM-5

4.2.4.1 Karakterisasi Katalis dengan X-Ray Diffraction (XRD)

Gambar 4.5 menunjukkan difraktogram katalis Ni-Cu/HZSM-5 dengan berbagai variasi rasio dan *loading* logam Ni/Cu. Pada tipe katalis Ni-Cu/HZSM-5, keberadaan partikel Cu terlihat pada sudut 2θ = 45° dan 45.55°, hal ini sesuai dengan data file JCPDS No. 00-004-0850, sedangkan keberadaan partikel Ni terlihat pada sudut 2θ = 44.5^{o}, sesuai dengan data data ICDD:00-004-0850. Keberadaan logam Ni dan Cu di dalam katalis tidak mengubah strukur Kristal dari zeolite HZSM-5, namun hanya mengurangi intensitas masing-masing peak difraksi (Vichaphund dkk., 2015).



Gambar 4.5 Pola X-Ray diffraction dari katalis Ni-Cu/HZSM-5

4.2.4.2 Karakterisasi Katalis dengan BET dan EDX

Tabel 4.4 menunjukkan sifat katalis Ni-Cu/HZSM-5. Setelah dilakukan proses impregnasi logam Ni dan Cu pada *support* HZSM-5, luas permukaan dan diameter pori dari katalis Ni-Cu/HZSM-5 yang dihasilkan mengalami penurunan. Penurunan luas permukaan untuk masing-masing katalis dikarenakan mikropori dari *zeolite* HZSM-5 terisi dengan logam. Semakin banyak logam yang ditambahkan pada permukaan padatan HZSM-5, maka akan berpengaruh terhadap menurunnya luas permukaan dari katalis tersebut. Hal ini disebabkan jumlah logam yang semakin banyak, maka akan terjadi kompetisi untuk berdifusi ke dalam mulut pori (Astuti dkk., 2007). Penambahan logam pada support HZSM-5 diharapkan mampu meningkatkan aktivitas dari katalis yang dihasilkan. Katalis ini memiliki luas permukaan diatas 100 m^2/g dimana telah memenuhi syarat sebagai katalis yang cocok untuk proses hydrocracking (Bekkum dkk,1991).

Luas permukaan pada katalis heterogen menjadi faktor yang menentukan walaupun tidak selalu sebanding dengan aktivitas katalis. Luas permukaan katalis yang tinggi akan memberikan luas kontak yang besar antara molekul reaktan dengan katalis. Besarnya kontak tersebut secara langsung akan mempengaruhi proses katalisis secara keseluruhan. Molekul reaktan akan bergerak bebas sebelum mengalami adsorpsi pada permukaan katalis kemudian teraktivasi dan bereaksi menghasilkan produk (Rodiansono dkk., 2007).

Fenomena lain yaitu total *volume* pori dari katalis yang dihasilkan yaitu semakin besar *loading* dan rasio logam yang diimpreg, maka total vomue pori yang dihasilkan mengalami penurunan. Penambahan logam pada *support* HZSM-5 diharapkan mampu meningkatkan aktivitas dari katalis yang dihasilkan (Li dkk., 2015). Berkurangnya luas permukaan dari katalis bukan berarti efektifitas dari katalis menjadi berkurang, tetapi justru logam akan menambah sisi aktif pada katalis yang akan mempengaruhi laju reaksi didalam katalis (Fogler, 1999).

Tabel 4.4 Sifat Katalis Ni-Cu/HZSM-5

Katalis	Surface area[a], S (m^2/g)	Diameter pori rata-rata[b], D (nm)	*Volume* pori total[c], V (cm^3/g)	Kadar logam[d], wt.%	
				Ni	Cu
HZSM-5*	407.386	3.120	0.3177	-	
Ni-Cu/HZSM-5_5(1:1)	336.766	3.261	0.3976	1.26	1.47
Ni-Cu/HZSM-5_5(1:2)	293.264	2.838	0.2081	1.17	3.32
Ni-Cu/HZSM-5_10(1:1)	356.173	3.240	0.2885	5.24	4.69
Ni-Cu/HZSM-5_10(1:2)	343.439	3.532	0.3033	3.11	6.53

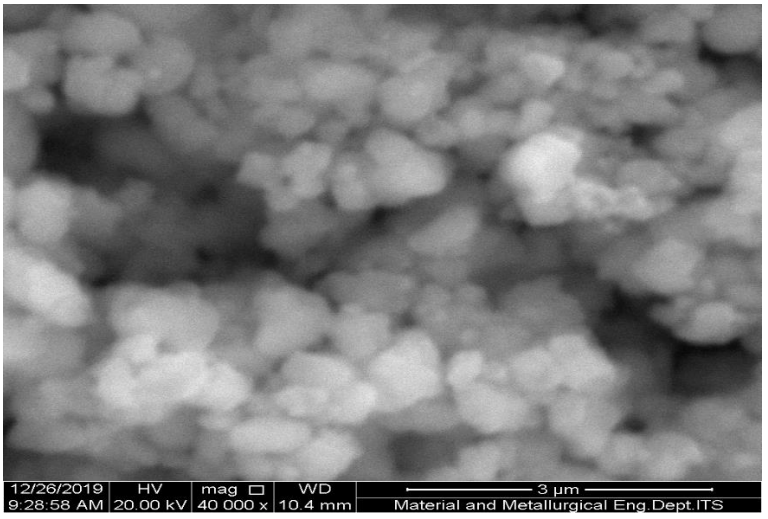
* = sumber Muttaqii, (2019)
[a,b,c] = hasil analisa BET
[d] = hasil analisa EDX

Di **Tabel 4.4** terlihat bahwa sebagian besar luas permukaan variabel katalis mengalami penurunan diikuti dengan penurunan volume pori dan peningkatan diameter pori. Namun terdapat beberapa fenomena yang berbeda pada variabel loading dan ratio katalis, menurut Alvianty, (2018) dapat dijelaskan dengan asumsi sebagai berikut:

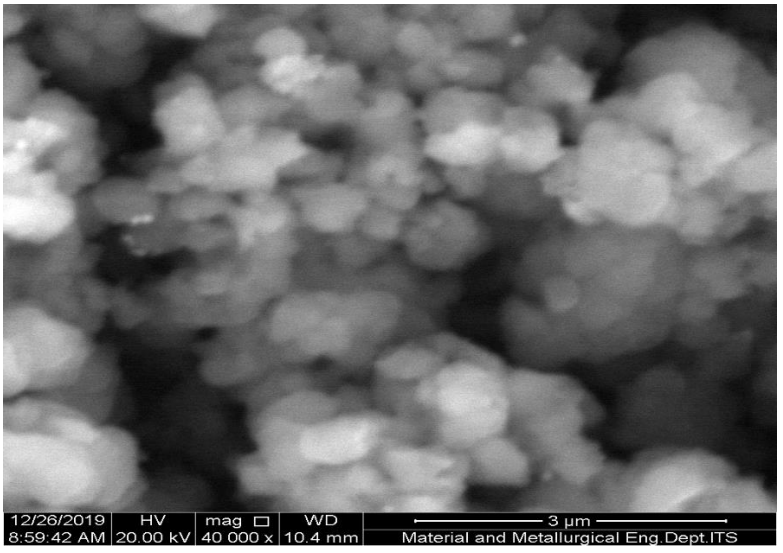
1. Penurunan luas permukaan disertai dengan penurunan volume pori dan diameter pori rata-rata: peningkatan ukuran partikel katalis akan memperkecil luas permukaan katalis kemudian penurunan volume pori dan diameter pori rata-rata terjadi karena partikel logam telah masuk dan mengisi volume pori pada katalis serta terjadi penempelan partikel logam pada mulut pori.
2. Penurunan luas permukaan disertai dengan kenaikan volume pori dan diameter pori rata-rata: peningkatan ukuran partikel katalis akan memperkecil luas permukaan katalis kemudian peningkatan diameter pori-pori kecil. Peningkatan volume pori dikarenakan ada sebagian partikel logam yang menempel dipermukaan dan membuat pori baru sehingga volume pori dari katalis meningkat,
3. Penurunan luas permukaan disertai dengan kenaikan volume pori dan penurunan diameter pori rata-rata: peningkatan ukuran partikel katalis akan memperkecil luas permukaan katalis kemudian penurunan diameter pori rata-rata terjadi karena adanya penempelan partikel logam pada mulut pori. Peningkatan volume pori dikarenakan ada sebagian partikel logam yang menempel di permukaan dan membuat pori baru sehingga volume pori dari katalis meningkat.

4.2.4.3 Karakterisasi Katalis dengan SEM

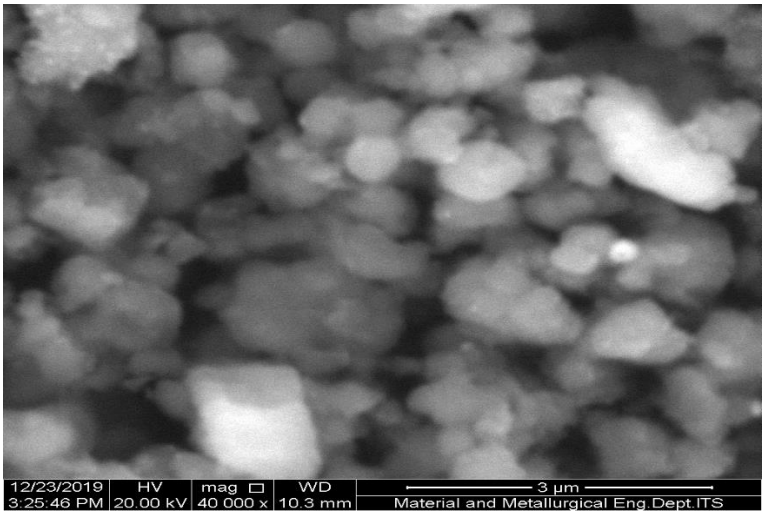
Mikroskop Pemindai Elektron atau SEM membuat gambar berdasarkan deteksi elektron pantul yang berasal dari permukaan sampel ketika permukaan katalis discanning dengan sinar elektron. Analisis menggunakan SEM dilakukan untuk mengevaluasi morfologi permukaan katalis yang telah dihasilkan. Agar morfologi permukaan ini dapat terungkap dengan lebih jelas, analisis dilakukan dengan perbesaran, yakni 40000x. Mikrograf sampel katalis Ni-Cu/HZSM-5 disajikan dalam **Gambar 4.6**.



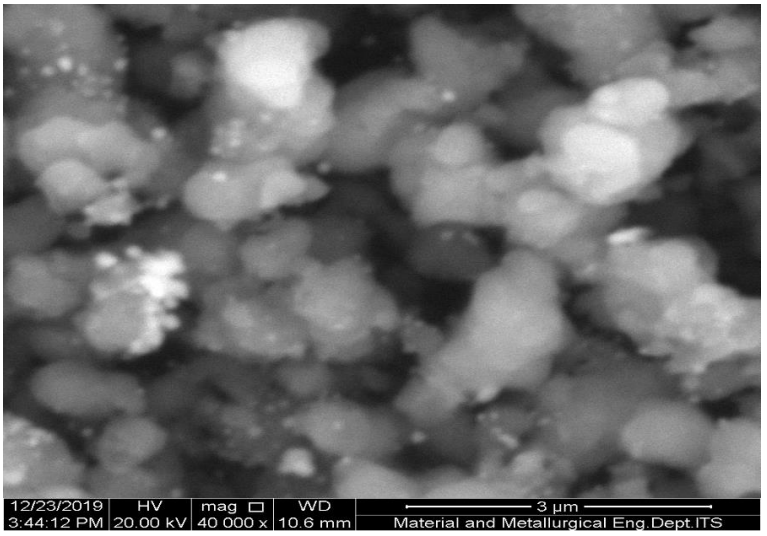
a. Ni-Cu/HZSM-5 5%(1:1)



b. Ni-Cu/HZSM-5 5%(1:2)



c. Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:1)



d. Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)

Gambar 4.6 Hasil Analisa SEM katalis Ni-Cu/HZSM-5

Pada **Gambar 4.6** terlihat bahwa semakin bertambahnya rasio logam yang diimpreg pada permukaan support HZSM-5 maka semakin terlihat dispersi logam pada permukaan support. Secara umum, area-area yang terlihat lebih cerah pada semua sampel katalis menunjukkan partikel logam Ni-Cu terdeposit pada permukaan support HZSM-5. Ukuran partikel dari logam Ni ditentukan oleh H_2 *chemisorpsi*. Untuk katalis yang disupport logam Ni, dispersi partikel Ni tergantung pada sifat-sifat luas permukaan support. Luas permukaan support yang besar, ukuran pori, dan volume pori pada katalis serta interaksi yang kuat pada Ni^{2+} memfasilitasi dispersi penyebaran paetikel Ni (Zuo, 2012).

4.3 Pengujian Kinerja Katalis Melalui Proses *Hydrocracking* Minyak Bintaro

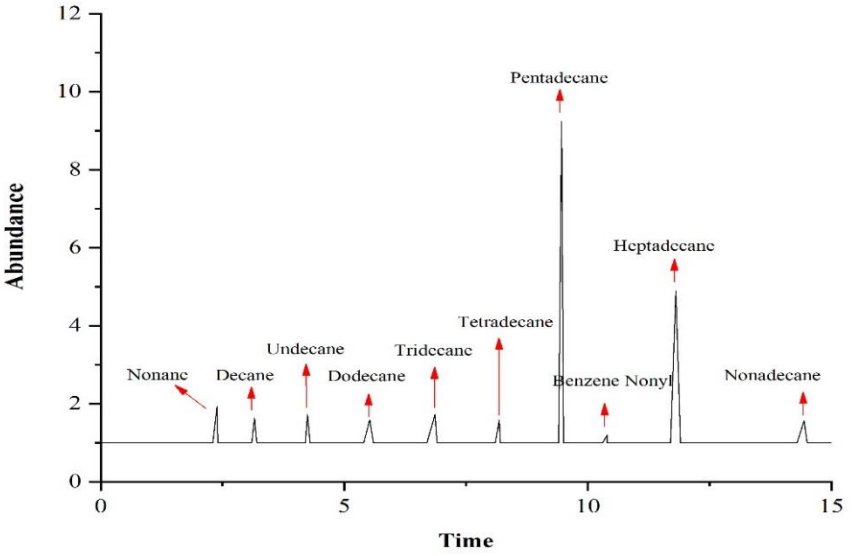
Proses *hydrocracking* dilakukan didalam sebuah reaktor *batch* berpengaduk (Model 4563 Parr Instrument Company, ukuran 600 ml) yang dilengkapi stirrer magnetic (Models No. A1120HC6), dan mantle pemanas. Sebanyak 2 gr katalis ditambahkan ke dalam reaktor dan ditambahkan minyak bintaro sebanyak 250 ml. Reaktor kemudian di *purge* dengan gas N_2 selama 10 menit untuk menghindari kontak dengan udara. Reaktor kemudian dipanaskan dari temperatur kamar menjadi temperatur operasi yang diinginkan dan dialirkan gas H_2 selama proses tersebut, setelah temperatur reaksi tercapai dan tekanan reaktor mencapai 30 bar, *valve* gas H_2 ditutup dan temperatur dijaga tetap selama reaksi berlangsung 2 jam. Kemudian alat didinginkan sampai pada temperatur kamar. Setelah didinginkan, produk cair kemudian dipindahkan ke dalam botol sampel. Produk cair tersebut diambil 2 ml yang selanjutnya dilakukan analisa dengan metode *Gas Chromatography Mass Spectrofotometry* (GC-MS) untuk melihat kandungan *hydrocarbon* di dalam produk tersebut. Selama proses *hydrocracking*, menurut Veriansyah dkk., (2012), produk cair yang terbentuk umumnya mengandung senyawa n-alkana rantai lurus dan melalui 3 reaksi utama yaitu hidrodeoksigenasi, dekarbonilasi dan dekarboksilasi.

4.3.1 Hasil Analisa GC-MS Pada Produk Cair Biofuel

Analisa GC-MS tersebut bertujuan untuk mengetahui distribusi senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam produk biofuel hasil dari proses hydrocracking. Proses *hydrocracking* dari minyak nabati memungkinkan terjadinya konversi asam lemak trigliserida menjadi hidrokarbon. Tiga reaksi yang terpenting selama berlangsungnya proses *hydrocracking* minyak nabati menjadi produk hidrokarbon cair, yaitu: 1) Proses hidrogenasi, yaitu suatu proses yang melibatkan gas hidrogen untuk menjenuhkan ikatan rangkap rantai tak jenuh yang tergabung dalam suatu asam lemak trigliserida. 2) Proses hidrodeoksigenasi (HDO), yaitu suatu proses pemindahan atom oksigen dari kelompok karboksilat menjadi bentuk air. 3) Proses hidrodekarboksilasi (HDC), yaitu proses penghapusan gugus karboksilat dalam bentuk karbon dioksida (Simacek dkk.,2010).

Hidrokarbon dari produk cair yang dihasilkan dikelompokkan untuk mengetahui jenis biofuel yang terbentuk, seperti: gasolin (C5-C9), kerosin (C10-

C13), dan gasoil (C14-C22). Spektra GC-MS produk cair menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) dengan temperatur reaksi 375°C ditunjukan pada **Gambar 4.7** dan **Tabel 4.5** mendiskripsikan komponen yang terdapat pada sample tersebut. Sedangkan **Tabel 4.6** menunjukkan pengelompokan biofuel berdasarkan jumlah hidrokarbon.



Gambar 4.7 Spektra GC-MS Produk Cair Berkatalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)

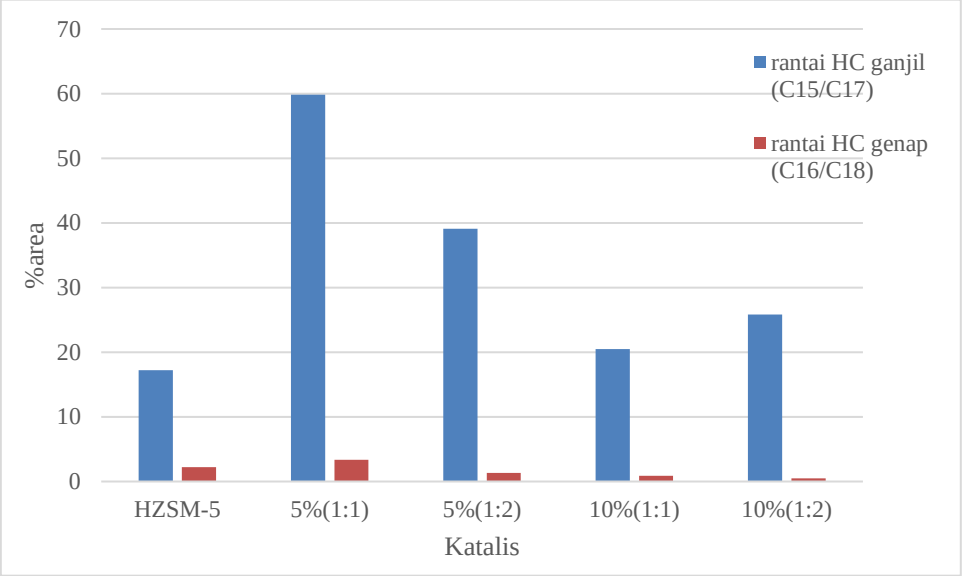
Tabel 4.5 Hasil Analisa GC-MS dari Produk Cair Berkatalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)

Nama Senyawa	Rumus Kimia	BM	RT	%area
Nonane	C_9H_{20}	128	1,394	0,43
Hexanoic acid	$C_6H_{12}O_2$	116	2,833	0,46
Heptanoic acid	$C_7H_{14}O_2$	130	3,827	0,97
1-undecene	$C_{11}H_{22}$	154	4,144	0,49
Undecane	$C_{11}H_{24}$	156	4,240	0,44
5-undecene	$C_{11}H_{22}$	154	4,303	0,8
5-undecene	$C_{11}H_{22}$	154	4,425	0,46
caprylic acid	$C_8H_{16}O_2$	144	5,054	1,08
Dodecane	$C_{12}H_{26}$	170	5,519	0,45
nonanoic acid	$C_9H_{18}O_2$	158	6,382	1,05
tridecane	$C_{13}H_{28}$	184	6,863	0,68
n-Decanoic acid	$C_{10}H_{20}O_2$	172	7,714	0,96

1-Tetradecene	$C_{14}H_{28}$	196	8,084	0,59
Tetradecane	$C_{14}H_{30}$	198	8,185	0,72
1-Pentadecene	$C_{15}H_{30}$	210	9,364	0,67
Pentadecane	$C_{15}H_{32}$	212	9,460	10,39
n-Nonylcyclohexane	$C_{15}H_{30}$	210	10,147	0,45
Hexadecane	$C_{16}H_{34}$	226	10,660	0,47
1-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238	11,448	0,9
8-Heptadecene, (Z)-	$C_{17}H_{34}$	238	11,575	3,8
8-Heptadecene, (Z)-	$C_{17}H_{34}$	238	11,633	4,68
3-Heptadecene	$C_{17}H_{34}$	238	11,723	0,47
Heptadecane	$C_{17}H_{36}$	240	11,802	4,49
Nonadecane	$C_{19}H_{40}$	268	14,441	0,83
Hexadecanoic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256	15,631	30,11
9-Octadecenoic acid (Z)-	$C_{36}H_{68}O_4$	564	20,365	14,75
Oleic Acid	$C_{18}H_{34}O_2$	282	20,544	12,53
Octadecanoic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284	21,163	5,87

Tabel 4.6 Pengelompokan Produk Cair Menggunakan Katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) Berdasarkan Rantai Hidrokarbon.

Biofuel	**RT**	**Jumlah C**	**%area(GC-MS)**
Gasolin	-	C5	-
	-	C6	-
	-	C7	-
	-	C8	-
	1,394	C9	0,43
		Total Gasolin	0,43
Kerosin		C10	
	4,144 - 4,425	C11	2,19
	5,519	C12	0,45
	6,863	C13	0,68
		Total Kerosin	3,32
Gasoil	8,084 - 8,185	C14	1,31
	9,364 - 10,147	C15	11,51
	10,660	C16	0,47
	11,448 - 11,802	C17	14,34
	-	C18	-
	14,441	C19-C22	0,83
		Total Gasoil	28,46



Gambar 4.8 Pengelompokan Rantai Hidrokarbon Produk Cair

Dari **Gambar 4.8** menunjukkan komponen hidrokarbon dari produk cair yang dihasilkan. Terlihat bahwa rantai C15/C17 mendominasi hasil reaksi pada semua variabel katalis. Rasio hidrokarbon ganjil dan genap digunakan untuk melihat reaksi utama yang terjadi pada proses *hydrocracking* minyak bintaro.

Reaksi dekarboksilasi adalah reaksi pelepasan gas karbondioksida dari gugus asam karboksilat pada asam lemak nabati. Pada reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi, hidrokarbon yang terbentuk memiliki jumlah atom C ganjil seperti C_{15} dan C_{17}, sedangkan pada reaksi hidrodeoksigenasi terjadi adisi gas hidrogen sehingga menjadi C_{16} atau C_{18} dan proses ini memerlukan jumlah hidrogen yang lebih banyak (Roesyadi, 2012).

Chen dkk (2016) melaporkan bahwa dekarboksilasi atau dekarbonilasi merupakan reaksi yang sensitif terhadap temperatur karena kedua reaksi ini adalah rekasi endotermis sehingga membutuhkan temperatur yang lebih tinggi. Sedangkan hidrodeoksigenasi merupakan reaksi eksotermis. Di sisi lain proses *hydrocracking* bersifat endotermis karena membutuhkan panas untuk melakukan perekahan. Oleh karena itu jika dilihat dari nilai rasio C15/C17 menunjukkan reaksi hidrodekarbonilasi dan hidrodekarboksilasi (HDC) merupakan reaksi utama pada proses *hydrocracking* minyak bintaro dan lebih disukai dibandingkan dengan reaksi hidrodeoksigenasi (HDO).

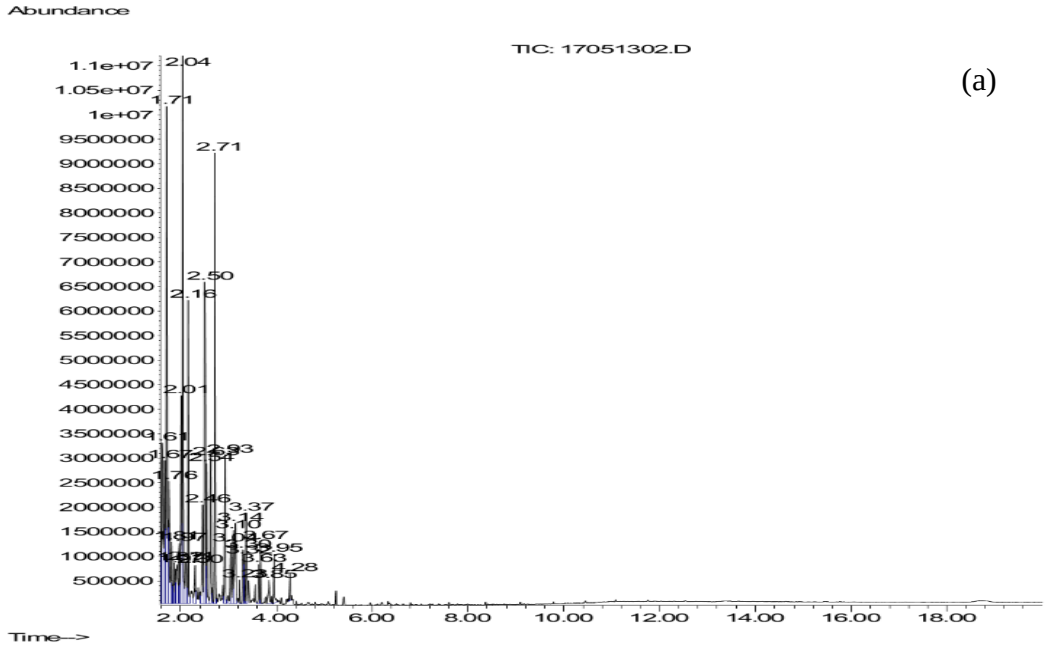
Tabel 4.7 Reaksi Perekahan Trigliserida selama *Hydrocracking*

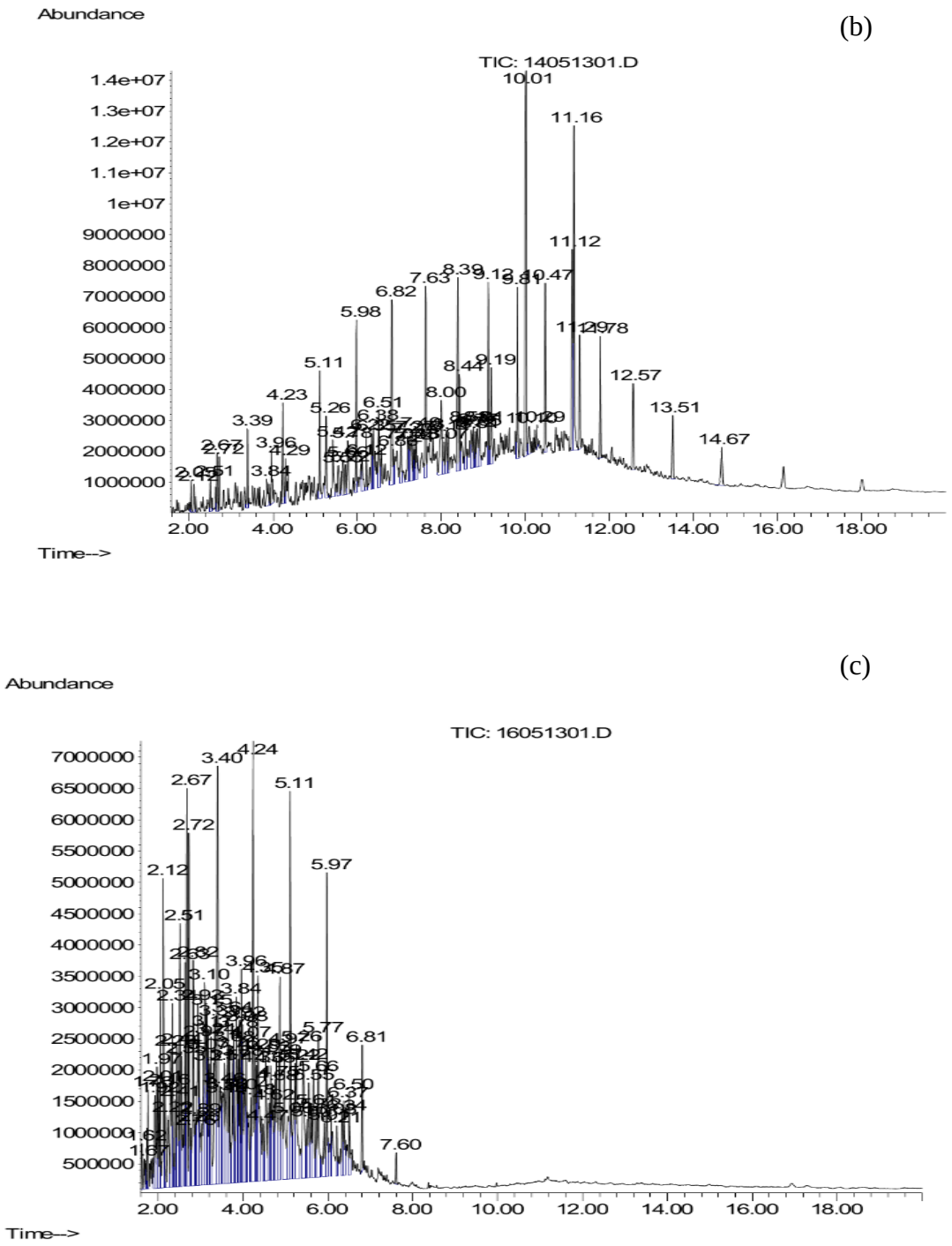
Rute Reaksi	Reaksi	ΔG_{573} (kJ/mol)	ΔH_{573} (kJ/mol)
Dekarboksilasi	R-COOH ➔ R-H + CO_2	-83,5	9,2
Dekarbonilasi	R-COOH ➔ R`-H + CO + H_2O	-17	179,1
	R-COOH + H2 ➔ R-H + CO + H_2O	-67,6	48,1
Hidrodeoksigenasi	R-COOH ➔ R-CH_3 +2H_2O	-86,1	-115
R = saturated alkali ; R` = unsaturated alkali			

Sumber: Chen dkk, 2016

4.3.2 Analisa GC-MS Bahan Bakar Komersial Pada SPBU

Pada penelitian ini melakukan analisa GC-MS pada bahan bakar komersial di SPBU diantaranya Gasolin (Bensin-Premium), Kerosin (minyak tanah), Gasoil (solar). Kemudian saya memabndingkan fraksi dari hasil analisa GC-MS pada proses *hydrocracking* minyak bintaro menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 terhadap fraksi rantai karbon C pada bahan bakar komersial di SPBU. Sehingga produk biofuel yang diperoleh dapat digolongkan/dikelompokkan pada fraksi rantai karbon yang termasuk dalam fraksi diantara gasolin; kerosin dan gasoil sesuai dengan bahan bakar komersial.





Gambar 4.9 Kromatogram GCMS bahan bakar komersial: (a) gasolin, (b) kerosin, dan (c) gasoil.

Komponen utama yang terdapat pada gasolin (**Gambar 4.9**.a) diantaranya adalah methylcyclohexane, toluene, cyclooctane, 3-octane, ethylbenzene; 1,3-dimethyl-benzene, 1-ethyl-2-methyl-benzene. Sementara Retention Time (RT)

yang ditunjukkan pada kromatogram berkisar pada RT 1,6 – 4,28. Bahan bakar kerosin mengandung komponen utama adalah: 1,2-dimethyl benzene; 1,2,4-trymethyl benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl benzene, naphthalene, kerosin memiliki RT 1,61-7,6 (**Gambar 4.9**.b). Kromatogram produk gasoil memberikan RT 2,05-14,67 (**Gambar 4.9**.c) memiliki komponen nonana, decana, pentadecana, octadecana.

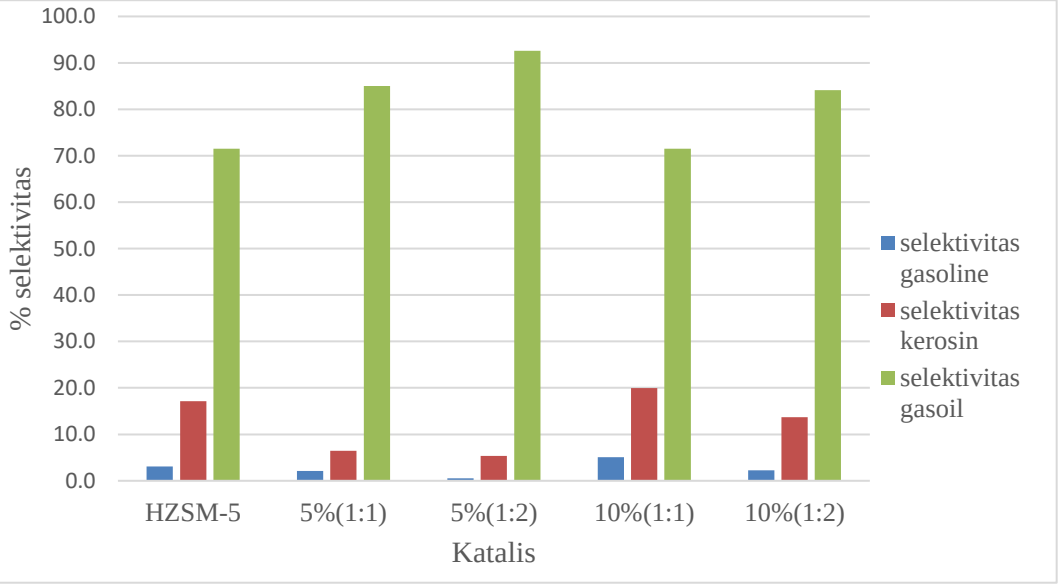
Pengelompokan senyawa-senyawa penyusun dari ketiga jenis bahan bakar tersebut, berdasarkan jumlah atom C dan RT. Gasolin memiliki jumlah atom C5-C9 dengan titik didih 70 – 140° C, kerosin memiliki atom C10-C13 memiliki titik didih 180- 250°C, dan gasoil jumlah karbon pada kisaran C14-C22 serta titik didih 270-350°C. Jika berdasarkan RT (*retenton time*) yang titampilkan oleh peak-peak pada hasil analisa GC maupun GCMS. Kisaran RT untuk produk gasolin, kerosin dan gasoil dapat di klasifikasikan sebagai berikut :

Gasolin : Residence Time 0 – 4

Kerosin : Residence Time 2 – 8

Gasoil : Residence Time 2 – 14

4.3.3 Pengaruh Variabel Katalis terhadap Selektivitas Produk Biofuel

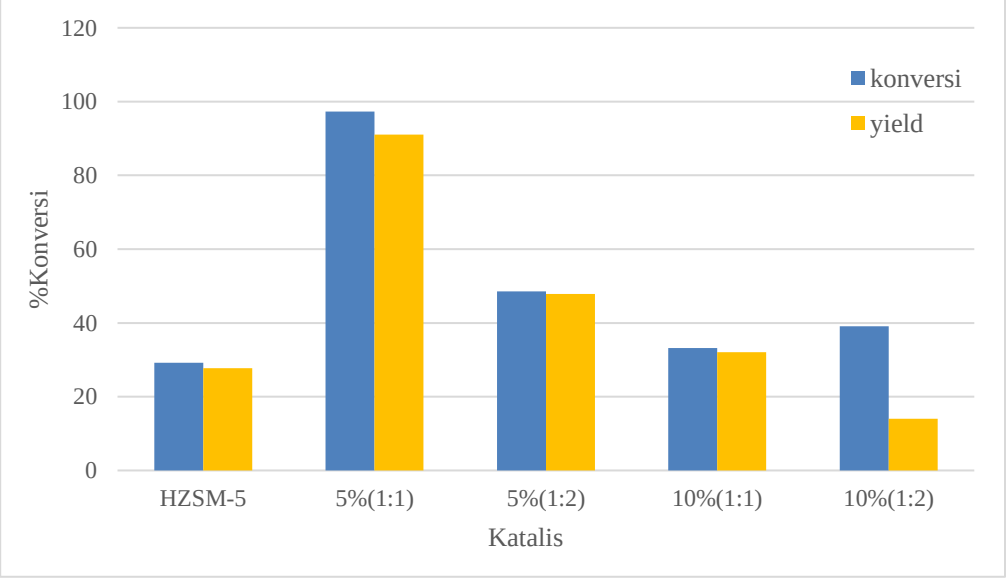


Gambar 4.10 Pengaruh rasio logam dan *loading* logam Ni-Cu/HZSM-5 terhadap selektivitas produk pada T=375°C

Gambar 4.10 menunjukkan grafik pengaruh rasio logam (Ni:Cu) dan *loading* logam katalis terhadap konversi minyak bintaro menjadi produk hidrokarbon cair (*biofuel*) dengan menggunakan variasi kombinasi logam. Secara keseluruhan, kinerja katalis dengan berbagai variasi rasio logam dan *loading* logam menunjukkan bahwa konversi dan yield *biofuel* meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi katalis. Tipe katalis yang digunakan adalah Ni-Cu/HZSM-5 dengan berbagai variasi konsentrasi yaitu dengan *loading* 5%wt (rasio 1:1 dan rasio 1:2) dan *loading* 10%wt (rasio 1:1 dan rasio 1:2).

Dengan adanya penambahan logam Ni-Cu pada support HZSM maka dapat meningkatan selektivitas terhadap gasoil, terlihat di **Gambar 4.8** semua variabel katalis Ni-Cu/HZSM-5 mengalami kenaikan jumlah selektivitas gasoil dibandingkan hanya menggunakan katalis HZSM-5 saja. Nilai selektivitas tertinggi didapat saat menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 5%(1:2) sebesar 92,6%. Sedangkan peningkatan selektivitas kerosin terlihat pada katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:1) yaitu sebesar 19,93%. Nilai selektivitas yang didapatkan lebih besar daripada penelitian terdahulu yang dilakukan oleh Muttaqii, (2019) dengan menggunakan katalis Ni-Zn/HZSM-5 pada *hydrocracking* minyak bintaro sebesar 45,4% gasoil dan 9,7% kerosin.

4.3.4 Pengaruh Variabel Katalis terhadap Yield dan Konversi Produk Biofuel

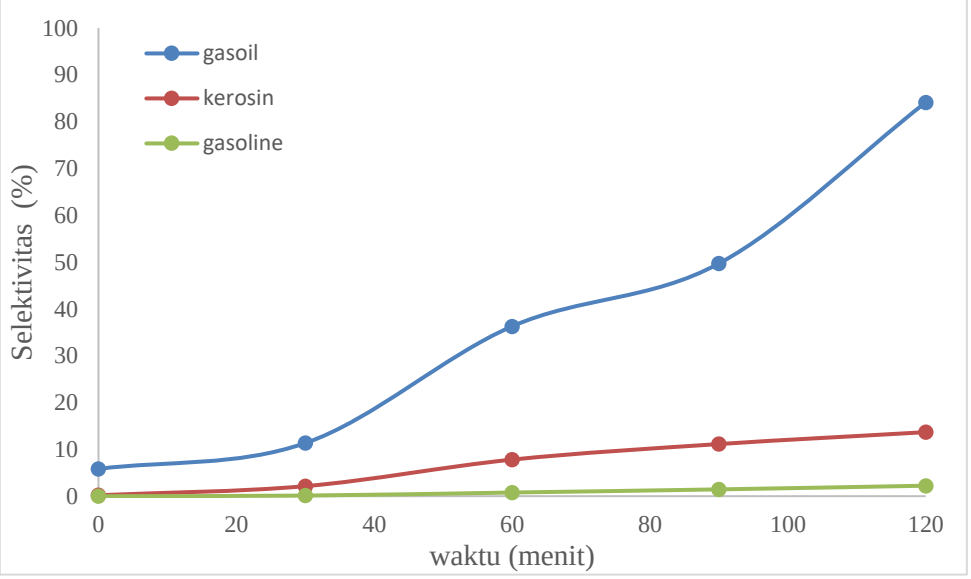


Gambar 4.11 Pengaruh rasio logam dan *loading* logam Ni-Cu/HZSM-5 terhadap yield dan konversi produk pada T=375ºC

Semakin tinggi rasio logam dan *loading* logam maka nilai yield dan konversi yang dihasilkan cenderung meningkat. Adanya peningkatan yield dan konversi dengan peningkatan rasio logam dan *loading* logam dikarenakan bertambahnya sisi aktif pada permukaan katalis selama reaksi *hydrocracking* berlangsung (Levenspiel, 1999). Di **Gambar 4.11** menunjukkan bahwa terdapat peningkatan yield dan konversi pada seluruh variabel katalis Ni-Cu/HZSM-5 dibandingkan hanya menggunakan katalis tunggal HZSM-5 dengan nilai yield dan konversi berturut-urut sebesar 27,69% dan 29,18%. Yield dan konversi tertinggi didapatkan pada variabel katalis Ni-Cu/HZSM-5 5%(1:1) yaitu berturut-urut sebesar 91,07 dan 97,27%.

Hasil konversi yang didapatkan lebih besar daripada penelitian terdahulu oleh Muttaqii, (2019) menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 pada *hydrocracking* minyak kelapa dengan nilai konversi 74,14%. Begitu pula penelitian oleh M. Lenny, (2017) menggunakan katalis Ni-Co/HZSM-5 pada *hydrocracking* minyak bintaro mendapatkan konversi sebesar 65%.

4.3.5 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Selektivitas Produk Biofuel



Gambar 4.12 Pengaruh Waktu Reaksi terhadap Selektivitas Produk Biofuel Menggunakan Katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)

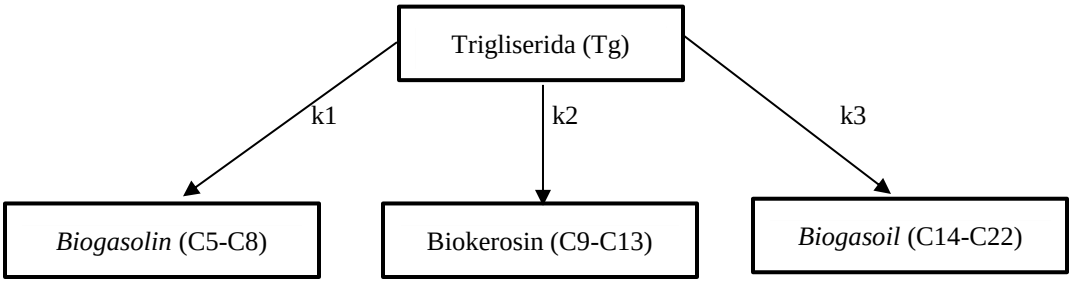
Pada **Gambar 4.11** menunjukkan bahwa semakin lama waktu reaksi menyebabkan %selektivitas produk gasoil, kerosin, dan gasolin juga meningkat. Hal tersebut terjadi karena semakin lama waktu reaksi maka semakin lama pula waktu kontak minyak bintaro dengan katalis Ni-Cu/HZSM-5 dan gas H_2 yang

menyebabkan semakin banyak trigliserida yang tercracking menjadi rantai hidrokarbon. Nilai selektivitas pada produk cair dari *hydrocracking* minyak bintaro menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 tersedia pada **Tabel 4.8.**

Tabel 4.8 Selektivitas Produk Biofuel Berkatalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)

waktu (menit)	Selektivitas gasoil	Selektivitas kerosin	Selektivitas gasolin
0	5,83	0,196	0
30	11,34	2,14	0,13
60	36,27	7,81	0,78
90	49,68	11,13	1,45
120	84,091	13,671	2,237

4.4 Studi Kinetika Reaksi *Hydrocracking* Minyak Bintaro Menggunakan Katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2) T=375˚C



Gambar 4.13 Skema Kinetika Reaksi *Hydrocracking*

Analisa kinetika *cracking* dapat disederhanakan dengan mengelompokkan produk dalam bentuk lumps. Lumps dibentuk dengan mengelompokkan komponen hidrokarbon yang dihasilkan menjadi beberapa kategori *pseudo-components*. Lumps ini digunakan untuk memodelkan perilaku kinetika campuran multikomponen dalam proses katalitik *cracking*. Model kinetika berbasis *chemical lumps* sehingga produk cair *hydrocracking* dibagi menjadi lump berdasarkan jumlah atom karbon yaitu *biogasolin* (C5-C9), biokerosin (C10-C13), dan *biogasoil* (C14-C22). Persamaan reaksi yang terjadi adalah sebagai berikut:

Reaktan ➔ produk

Berdasarkan *lump* mekanisme reaksi pada **Gambar 4.13** maka persamaan laju reaksi untuk model reaksi paralel adalah sebagai berikut:

$-r_{Tg} = k_1 . C_{Tg}$ ..... . (4.1)

$-r_{Tg} = k2 . C_{Tg}$ ……..... (4.2)

$-r_{Tg} = k_3 . C_{Tg}$ …… (4.3)

Sehingga persamaan 4.1, 4.2, dan 4.3 dapat disederhanakan menjadi persamaan 4.4 sebagai berikut:

$-r_{Tg} = (k_1 + k_2 + k_3) . C_{Tg}$ …… (4.4)

dimana $(k_1 + k_2 + k_3)$ dapat didefinisikan sebagai k, sehingga persamaan 4.5 dapat dituliskan sebagai berikut:

$-r_{Tg} = \frac{dC_{Tg}}{dt} = k . C_{Tg}$

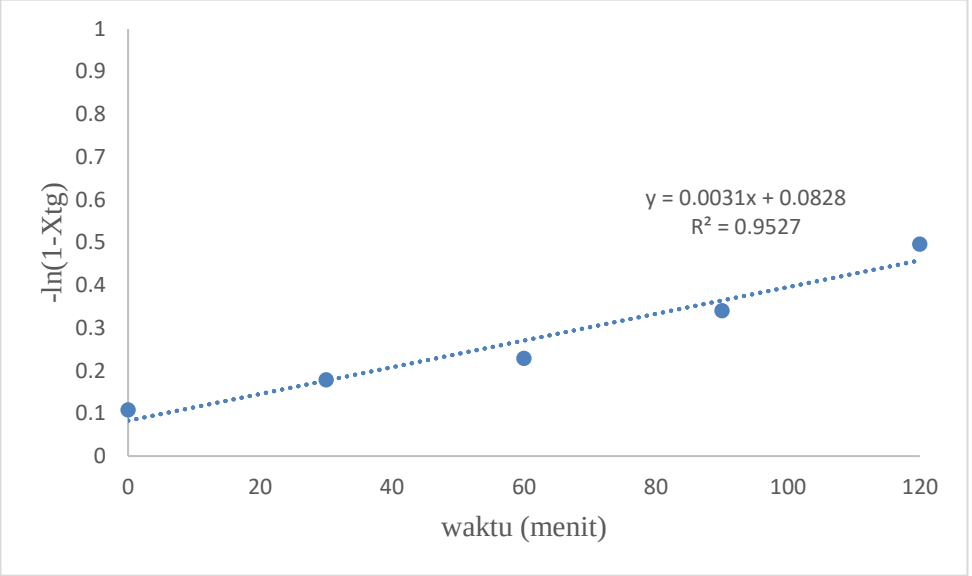
$\frac{dC_{Tg}}{dt} = -k . C_{Tg0} (1-X_{Tg})$

$\frac{dC_{Tg0}(1-X_{Tg})}{dt} = -k . C_{Tg0} (1-X_{Tg})$

$-\ln(1-X_{Tg}) = k.t$ ……..…… (4.5)

Adapun prediksi yang dipilih dalam model kinetika reaksi *hydrocracking* adalah sebagai berikut:

1. Reaksi bersifat paralel dimana trigliserida pada proses hydrocracking menghasilkan berbagai macam produk seperti bio-gasolin (C5-C9), biokerosin (C10-C13), dan bio-gasoil (C14-C22) (Barron dkk., 2011). Model kinetika ini berbasis chemical lumps (Sunarno dkk., 2017).
2. Pengujian model kinetika dilakukan melalui metode integral yaitu dengan cara memprediksi data-data eksperimen ke dalam orde reaksi tertentu, dalam hal ini prediksi yg digunakan ialah orde satu
3. Analisa kinetika untuk reaksi hydrocracking minyak kelapa dalam reaktor batch dilakukan berdasarkan data ekseperimen dengan waktu reaksi 0, 30, 60, 90 dan 120 menit.



Gambar 4.14 Grafik Hubungan –ln(1-Xtg) tehadap Waktu Reaksi

Data yang diperoleh dari ekperimen di plot kedalam grafik antara $-\ln(1-X_{Tg})$ vs waktu reaksi (menit), pada temperatur 375˚C. **Gambar 4.14** menunjukkan bahwa regresi linier yang terbentuk mendekati garis lurus dengan nilai R^2 = 0,9711. Regresi linier di atas menunjukkan bahwa prediksi awal yang menganggap reaksi *hydrocracking* yang terjadi adalah reaksi orde satu dapat digunakan. Dari **Gambar 4.14** dapat diperoleh juga konstanta kecepatan reaksi (k) yang merupakan nilai slope dari regresi linier yang terbentuk yaitu sebesar 0,0031 L/mol. $menit^{-1}$ atau 0,00155/gram katalis.

4.5 Analisa Sifat Fisik dan Kimia Produk Cair Biofuel

4.5.1 Viskositas dan Densitas

Tabel 4.9 Nilai Viskositas dan Densitas Produk Cair Biofuel

Katalis Yang Digunakan	Viskositas (mm^2/s)	Densitas (kg/m^3)
HZSM-5	5,117	852
Ni-Cu/HZSM-5_5(1:1)	3,98	846
Ni-Cu/HZSM-5_5(1:2)	4,36	865
Ni-Cu/HZSM-5_10(1:1)	8,71	901
Ni-Cu/HZSM-5_10(1:2)	7,12	871

Pada **Tabel 4.9** menunjukkan bahwa viskositas dan densitas pada semua variabel katalis identik dengan sifat fisik bahan bakar gasoil yang mempunyai viskositas antara 2 sampai 4,5 mm^2/s dan nilai densitas sebesar 815-860 kg/m^3 (Migas, 1990), sedangkan nilai viskositas dan densitas kerosin berturut-turut sebesar 180 mm^2/s dan 991 kg/m^3 (Migas, 2006). Hal tersebut dikarenakan selektivitas gasoil lebih mendominasi pada produk cair yang dihasilkan dibandingkan dengan selektivitas kerosin.

4.5.2 Nilai Titik Nyala dan Titik Api

Titik nyala (*flash point*) adalah temperatur terendah minyak harusdipanaskan agar menghasilkan uap secukupnya untuk bercampur denganudara dan dapat menyala (*flammable*) bila dilewati api kecil. Satuannya adalah ˚C atau ˚F. Titik Api *(fire point*) adalah temperatur terendah minyak yang harus dipanaskan untuk menghasilkan uap secukupnya agar bercampur dengan udara dan dapat terbakar selama paling sedikit 5 detik. Titik nyala adalah suatu angka yang menyatakan temperatur terendah dari suatu bahan bakar minyak dimana akan timbul penyalaan api sesaat, apabila pada permukaan minyak tersebut didekatkan pada nyala api. Titik nyala diperlukan sehubungan adanya pertimbangan-pertimbangan mengenai keamanan dari penimbunan minyak dan pengangkutan bahan bakar minyak terhadap bahaya kebakaran.

Pengujian titik nyala dan titik api dilakukan dengan *Cleveland Open Cup.* Cara ini menerangkan suatu prosedur pengujian titik nyala dan titik api dari semua

hasil minyak kecuali untuk bahan bakar atau contoh-contoh minyak yang mempunyai titik nyala terbuka *(open cup)* di bawah 175˚F (79˚C). Dari **Tabel 4.10** terlihat bahwa produk cair hasil *hydrocracking* minyak bintaro mempunyai titik api dan titik nyala yang identik dengan bahan bakar gasoil yaitu sekitar 52˚C (Migas, 1999). Hal tersebut dikarenakan selektivitas gasoil lebih mendominasi pada produk cair yang dihasilkan dibandingkan dengan selektivitas kerosin.

Tabel 4.10 Hasil Analisa Titik Api dan Titik Nyala pada Produk Cair

Variabel Katalis	Titik Api (˚C)	Titik Nyala (˚C)
HZSM-5	57	56
Ni-Cu/HZSM-5_5(1:1)	51	50
Ni-Cu/HZSM-5_5(1:2)	47	47
Ni-Cu/HZSM-5_10(1:1)	60	58
Ni-Cu/HZSM-5_10(1:2)	53	53

BAB 5
KESIMPULAN

Setelah melakukan kegiatan penelitian *hydrocracking* minyak bintaro maka kesimpulan yang dapat dirumuskan adalah:

1. Katalis Ni-Cu/HZSM-5 dapat dipersiapkan dengan baik menggunakan metode *incipient wetness impregnation* berdasarkan hasil analisa SEM-EDX, XRD, dan BET
2. Selektivitas gasoil terbaik didapatkan dengan menggunakan variabel katalis 5%(1:2) yaitu sebesar 92,65%, sedangkan selektivitas kerosin terbaik didapatkan dengan menggunakan variabel katalis 10%(1:1) sebesar 19,9%. Hasil *hydrocracking* minyak bintaro identik dengan bahan bakar gasoil.
3. Reaksi *hydrocracking* minyak bintaro menggunakan katalis Ni-Cu/HZSM-5 memiliki orde reaksi 1, dengan nilai k sebesar 0,0031/menit atau 0,00155/(menit.gram katalis) sehingga persamaan laju reaksi dapat ditulis – r_{Tg}= 0,0031. C_{Tg}

DAFTAR PUSTAKA

Al-Muttaqii, Muhammad, dkk., "Bio-kerosene and Bio-gasoil from Coconut Oils via Hydrocracking Process over Ni-Fe/HZSM-5 Catalyst", Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis, 14.2: 309, 2019.

Astuti, E., "Pengaruh Konsentrasi Katalisator dan Rasio Bahan terhadap Kualitas Biodiesel dari Minyak Kelapa", Jurnal Rekayasa Proses, Fakultas Teknik Universitas Gajah Maja, Yogyakarta, 2012.

Barrón C., dkk., "Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni–Mo, Ni–W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15", Catalysis Today, vol. 166(1), pg. 102–110, 2011.

Bekkum, H. V., dkk., "Introduction to Zeolite Science and Practice", Elsivier, Oxford, 2007.

Chen,dkk. (2015). "Catalytic Cracking of Tar from Biomass Gasification over a HZSM-5-Supported Ni–MgO Catalyst". School of Environmental Science and Engineering, State Key Laboratory of Engines, Tianjin University, Tianjin 300072, People's Republic of China;

Endriana D, "Sintesis Biodiesel (Metil ester) dari Minyak Biji Bintaro (Cerbera Odollam Gaertn) hasil ekstraksi", Kimia MIPA-UI, Universitas Indonesia, Jakarta, 2007.

Endriana D. 2007. Sintesis Biodiesel (Metil ester) dari Minyak Biji Bintaro (Cerbera Odollam Gaertn) hasil ekstraksi. Kimia MIPA-UI. Universitas Indonesia.

Fogler, H Scott, "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3rd edition, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Series, 1999.

Hsu, C. S., and Robinson. P. R. (2006), "Practical Advance In Petroleum

Huber, GW., O'Connor, P., dan Corma, A., "Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures", Applied Catalysts A, 329:120-129, 2007.

Huber, GW., O'Connor, P., dan Corma, A., "Processing biomass in conventional oil refineries: production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures", Applied Catalysts A, 329:120-129, 2007.

Kementerian ESDM, “Kebijakan Pengembangan Energi Baru Terbarukan dan Konservasi Energi (EBTKE)”, Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral, Jakarta, 2006.

Kementerian ESDM. (2011). "Outlook Produksi Minyak Mentah di Indonesia". Pusat Data dan Informasi Energi dan Sumber Daya Mineral Jakarta.

Kementerian Pertanian, "Outlook Komoditas Pertanian Perkebunan", Pusat Data dan Informasi Pertanian Kementerian Pertanian, Jakarta, 2010.

Li H, dkk., “Biofuel potential production from cottonseed oil: a comparison of non-catalytic and catalytic pyrolysis on fixed-fluidized bed reactor”, Fuel Process Technology, 90:1087-92. 2009.

Li X G, Liu C, Sun J, Xian H, Tan Y S, Jiang Z, Taguchi A, Inoue M, Yoneyama Y, Abe T, Tsubaki N., (2013), “Tuning interactions between zeolite and supported metal by phsycal-sputtering to achieve higher catalytic performances”. *Scientific Reports 3*: 2813 doi: 10.1038/srep02813, 2 October 2013.

Marlinda, L., Al-Muttaqii, M., Roesyadi, A., "Formation of hydrocarbon compounds during the hydrocracking of non-edible vegetable oils with cobalt-nickel supported on hierarchical HZSM-5 catalyst", IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, vol. 67. No. 1, IOP Publishing, 2017.

Moazami, N. (2015). Mathematical Modeling and Performance Study of Fischertropsch Synthesis of Liquid Fuel over Cobaltsilica. Energy Procedia. 75. 62-71.

Muttaqii, M. A, “Hydrocracking Minyak Nabati Menjadi Biofuel Menggunakan Katalis Bimetal Berbasis Ni/HZSM-5”, pp. 2, Teknik Kimia ITS, Surabaya, 2016.

Nurjannah, Irmawati, Roesyadi, A, Danawati. (2009). “Perengkahan Katalitik Minyak Sawit menjadi Biofuel Menggunakan Katalis HZSM-5 dengan Impregnasi Logam”, *Prosiding Seminar Nasional Thermofluid*, Universitas Gajah Mada Yogyakarta.

Ong YK dan Bhatia S. (2010), “The current status and perspectives of biofuel production via catalytic cracking of edible and non-edible oils”, *Energy* ;35,111–9.

Paendong, J. E., Tangkuman, H.D. 2010. Optimasi Biodiesel dengan Prekusor Minyak Kelapa. Chem. Prog. Vol.3, No. 1. Mei 2010. Processing", Springer Science Business Media, Inc, USA.

Rosyadi E. (2012), "Konversi minyak nabati menjadi green diesel dan green gasoline dengan proses hydrocracking dan hydrotreating pada katalis NiMo/Al2O3, NiMo/Al2O3-SiO2, NiMo/SiO2, dan NiMo/Zeolit", Disertasi Doktor, Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.

Ruppert AM, Weinberg K, Palkovits R. (2012). Hydrogenolysis goes bio: from carbohydrates and sugar alcohols to platform chemicals. Angew Chem Int Ed;51:2564–601.

Rusila Noor, Y., M. Khazali, dan I.N.N. Suryadiputra. 1999. Panduan Pengenalan Mangrove di Indonesia. PHKA/WI-IP, Bogor.

Sandstede G dan Lehmann T., (2014), "Catalyst with Supplement Component for Hydroprocessing of Bio-Cuedstock". Pub. No. US 20140058182 A1, Pub date: Cub. 27, 2014.

Sartipi, S., dkk., "Towards Liquid Fuels from Biosyngas: Effect of Zeolite Structure in Hierarchical-Zeolite-Supported Cobalt Catalysts", ChemSusChem, vol. 6(9), pg. 1646–1650, 2013.

SK Dirjen Migas 17K/72/DDJM/1999.

SK Dirjen Migas No.2674 K/24/DJM/2006.

SK Dirjen Migas No.3674K/24/DJM/2006.

Sotelo-Boyás, R., Trejo-Zárraga, F., Hernández-Loyo, F de J, "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels‖", Ch. 8, 2012.

Vichaphund, S., dkk., "Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods", Renewable Energy, vol. 79, pg. 28–37, 2015.

Wang S, Yin Q,Guo J, Ru B, Zhu L., (2013), "Improved Fischer-Tropsch synthesis for gasoline over Ru, Ni promoted Co/HZSM-5 catalyst", *Fuel* 108, Hal. 597-603

Wang H, Yan S, Salley SO, Ng KS. (2012), "Hydrocarbon fuels production from hydrocracking of soybean oil using transition metal carbides and nitrides supported on ZSM-5". Ind Engineering Chemical Resources, 51:10066-73.

APPENDIKS A
PERHITUNGAN PEMBUATAN
KATALIS Ni-Cu/HZSM-5

Perhitungan Ni-Cu/HZSM-5 Loading 5% (1:1)

Katalis total = 12 gram
Loading logam = 5% wt
Ratio Ni-Cu = 1:1
Massa logam = 0,05 x 12 gram = 0,6 gram
Massa HZSM-5 = (12 – 0,6) gram = 11,4 gram
Massa logam Ni = $\frac{1}{2}$ x 0,6 gram = 0,3 gram
Massa logam Cu = $\frac{1}{2}$ x 0,6 gram = 0,3 gram
Kemurnian $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 98%
BM $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = 290,79 g/mol
Ar Ni = 58,7 g/mol
BM $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 241,6 g/gmol
Ar Cu = 63,55 g/mol
Massa $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{290,79}{58,7}$ x 0,3 = 1,5165 gram
Massa $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{241,6}{63,55}$ x 0,3 = 1,1638 gram

Karena metode yang digunakan merupakan metode *incipient wetness impregnation*, maka volume larutan logam yang digunakan sama dengan volume pori HZSM-5 yang didapatkan dari data analisa BET (Harber dkk., 1995).

Volume pori rata-rata HZSM-5 = 0,2712 cm^3/gram
Volume larutan logam = massa HZSM-5 x volume pori rata-rata HZSM-5
= 11,4 gram x 0,2712 cm^3/gram
= 2,361 ml

Perhitungan Ni-Cu/HZSM-5 Loading 5% (1:2)

Katalis total = 12 gram
Loading logam = 5% wt
Ratio Ni-Cu = 1:2
Massa logam = 0,05 x 12 gram = 0,6 gram
Massa HZSM-5 = (12 – 0,6) gram = 11,4 gram
Massa logam Ni = $\frac{1}{3}$ x 0,6 gram = 0,2 gram
Massa logam Cu = $\frac{2}{3}$ x 0,6 gram = 0,4 gram
Kemurnian $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 98%
BM $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = 290,79 g/mol
Ar Ni = 58,7 g/mol
BM $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 241,6 g/gmol
Ar Cu = 63,55 g/mol
Massa $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{290,79}{58,7}$ x 0,2 = 1,0109 gram
Massa $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{241,6}{63,55}$ x 0,4 = 1,5517 gram

Karena metode yang digunakan merupakan metode *incipient wetness impregnation*, maka volume larutan logam yang digunakan sama dengan volume pori HZSM-5 yang didapatkan dari data analisa BET (Harber dkk., 1995).

Volume pori rata-rata HZSM-5 = 0,2712 cm^3/gram

Volume larutan logam = massa HZSM-5 x volume pori rata-rata HZSM-5
= 11,4 gram x 0,2712 cm^3/gram
= 2,361 ml

Perhitungan Ni-Cu/HZSM-5 Loading 10% (1:1)

Katalis total = 12 gram
Loading logam = 10% wt
Ratio Ni-Cu = 1:1
Massa logam = 0,1 x 12 gram = 1,2 gram
Massa HZSM-5 = (12 – 1,2) gram = 10,8 gram
Massa logam Ni = $\frac{1}{2}$ x 1,2 gram = 0,6 gram
Massa logam Cu = $\frac{1}{2}$ x 1,2 gram = 0,6 gram
BM $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = 290,79 g/mol
Ar Ni = 58,7 g/mol
BM $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 241,6 g/gmol
Ar Cu = 63,55 g/mol
Kemurnian $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 98%
Massa $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ (98%) = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{290,79}{58,7}$ x 0,6 = 3,0329 gram
Massa $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{241,6}{63,55}$ x 0,6 = 2,3275 gram

Karena metode yang digunakan merupakan metode *incipient wetness impregnation*, maka volume larutan logam yang digunakan sama dengan volume pori HZSM-5 yang didapatkan dari data analisa BET (Harber dkk., 1995).

Volume pori rata-rata HZSM-5 = 0,2712 cm^3/gram

Volume larutan logam = massa HZSM-5 x volume pori rata-rata HZSM-5
= 10,8 gram x 0,2712 cm^3/gram
= 2,93 ml

Perhitungan Ni-Cu/HZSM-5 Loading 10% (1:2)

Katalis total = 12 gram
Loading logam = 10% wt
Ratio Ni-Cu = 1:2
Massa logam = 0,1 x 12 gram = 1,2 gram
Massa HZSM-5 = (12 – 1,2) gram = 10,8 gram
Massa logam Ni = $\frac{1}{3}$ x 1,2 gram = 0,4 gram
Massa logam Cu = $\frac{2}{3}$ x 1,2 gram = 0,8 gram
BM $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = 290,79 g/mol
Ar Ni = 58,7 g/mol
BM $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 241,6 g/gmol

Ar Cu = 63,55 g/mol

Kemurnian $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ dan $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = 98%

Massa $Ni(NO_3)_2.6H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{290,79}{58,7}$ x 0,4 = 2,0219 gram

Massa $Cu(NO_3)_3.3H_2O$ = $\frac{1}{0,98}$ x $\frac{241,6}{63,55}$ x 0,8 = 3,1034 gram

Karena metode yang digunakan merupakan metode *incipient wetness impregnation*, maka volume larutan logam yang digunakan sama dengan volume pori HZSM-5 yang didapatkan dari data analisa BET (Harber dkk., 1995).

Volume pori rata-rata HZSM-5 = 0,2712 cm^3/gram

Volume larutan logam = massa HZSM-5 x volume pori rata-rata HZSM-5
= 10,8 gram x 0,2712 cm^3/gram
= 2,93 ml

APPENDIKS B
PERHITUNGAN YIELD

Perhitungan massa minyak akhir setelah proses perengkahan dengan katalis Ni-Cu/HZSM-5. Variabel 10% loading dengan perbandingan Ni-Cu = 1:2 pada suhu 375°C.

- Menghitung massa umpan

  Volume minyak bintaro = 250 ml

  Densitas minyak bintaro = 0,881 g/ml

  Massa minyak mula-mula = 0,881 g/ml x 250 ml

  = 220,25 gram

Tabel B.1 Hasil Perhitungan Massa Pembentukan Produk Cair (gram) dengan katalis Ni-Cu/HZSM-5

Variabel	Suhu (°C)	Massa botol kosong (gram)	Massa botol kosong + produk (gram)	Massa produk (gram)
5% (1:1)	375	235,3554	425,5788	190,2234
5% (1:2)	375	232,7618	421,8921	189,1303
10% (1:1)	375	232,156	425,1306	192,9746
10% (1:2)	375	233,6964	424,7081	191,0117

Tabel B.2 Hasil Analisa GC-MS Produk Cair Menggunakan Variabel Katalis Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)

Nama Senyawa	**RT**	**%area**	**Rumus Kimia**	**BM**
Nonane	1,394	0,43	C_9H_{20}	128
Hexanoic acid	2,833	0,46	$C_6H_{12}O_2$	116
Heptanoic acid	3,827	0,97	$C_7H_{14}O_2$	130
1-undecene	4,144	0,49	$C_{11}H_{22}$	154
Undecane	4,240	0,44	$C_{11}H_{24}$	156
5-undecene	4,303	0,8	$C_{11}H_{22}$	154
5-undecene	4,425	0,46	$C_{11}H_{22}$	154
caprylic acid	5,054	1,08	$C_8H_{16}O_2$	144
Dodecane	5,519	0,45	$C_{12}H_{26}$	170
nonanoic acid	6,382	1,05	$C_9H_{18}O_2$	158

tridecane	6,863	0,68	$C_{13}H_{28}$	184
n-Decanoic acid	7,714	0,96	$C_{10}H_{20}O_2$	172
1-Tetradecene	8,084	0,59	$C_{14}H_{28}$	196
Tetradecane	8,185	0,72	$C_{14}H_{30}$	198
1-Pentadecene	9,364	0,67	$C_{15}H_{30}$	210
Pentadecane	9,460	10,39	$C_{15}H_{32}$	212
n-Nonylcyclohexane	10,147	0,45	$C_{15}H_{30}$	210
Hexadecane	10,660	0,47	$C_{16}H_{34}$	226
1-Heptadecene	11,448	0,9	$C_{17}H_{34}$	238
8-Heptadecene, (Z)-	11,575	3,8	$C_{17}H_{34}$	238
8-Heptadecene, (Z)-	11,633	4,68	$C_{17}H_{34}$	238
3-Heptadecene	11,723	0,47	$C_{17}H_{34}$	238
Heptadecane	11,802	4,49	$C_{17}H_{36}$	240
Nonadecane	14,441	0,83	$C_{19}H_{40}$	268
Hexadecanoic acid	15,631	30,11	$C_{16}H_{32}O_2$	256
9-Octadecenoic acid (Z)-	20,365	14,75	$C_{36}H_{68}O_4$	564
Oleic Acid	20,544	12,53	$C_{18}H_{34}O_2$	282
Octadecanoic acid	21,163	5,87	$C_{18}H_{36}O_2$	284

Dari hasil analisa gcms, lalu mengelompokkan jenis biofuel berdasarkan jumlah hidrokarbon dari produk cair. Hasil pengelompokan dapat dilihat pada **Tabel B.3**

Tabel B.3 Pengelompokan Produk Cair Berdasarkan Rantai Hidrokarbon.

Biofuel	**Jumlah C**	**%area(GC-MS)**
Gasoline	C5	-
	C6	-
	C7	-
	C8	-
	C9	0,43
	Total Gasoline	0,43
Kerosin	C10	
	C11	2,19
	C12	0,45
	C13	0,68
	Total Kerosin	3,32
Gasoil	C14	1,31
	C15	11,51
	C16	0,47
	C17	14,34
	C18	
	C19-C22	0,83
	Total Gasoil	28,46

- Menghitung jumlah BM campuran pada produk cair yang dihasilkan. Menggunakan perhitungan sebagai berikut:

  BM campuran = $\frac{\%\ area\ HC}{\%\ area\ total\ HC}$ x BM HC

  BM campuran digunakan untuk menghitung mol (n) pada hidrokarbon, dengan menggunakan perhitungan sebangai berikut:

  Massa produk HC = %area total HC x massa total produk

  = 32,21% x 191,0117

  = 61,525 gram

  mol = $\frac{berat\ produk\ HC}{BM\ campuran\ HC}$ x % area HC

Tabel B.4 Hasil Perhitungan mol HC Pada Produk Cair Biofuel

Biofuel	**Jumlah C**	**%area (GC-MS)**	**BM** campuran	**Mol**
Gasoline (G)	C5	-	-	-
	C6	-	-	-
	C7	-	-	-
	C8	-	-	-
	C9	0,43	128	0,00207
	Total Gasoline	0,43		
Kerosin (K)	C10	-	-	
	C11	2,19	154,4	0,00873
	C12	0,45	170	0,00163
	C13	0,68	184	0,00227
	Total Kerosin	3,32		
Gasoil (S)	C14	1,31	197,1	0,00409
	C15	11,51	211,81	0,03343
	C16	0,47	226	0,00128
	C17	14,34	238,63	0,03697
	C18	-	-	-
	C19-C22	0,83	268	0,00191
	Total Gasoil	28,46		
TOTAL		32,21		0,0924

- Menghitung selektifitas gasoline, kerosin, dan gasoil menggunakan perhitungan:

  % Selektivitas = $\frac{mol\ biofuel}{mol\ total\ HC}$ x 100%

  %Selektivitas gasoline = $\frac{0,00207}{0,0924}$ x 100% = 2,237%

  %Selektivitas kerosin = $\frac{0,01263}{0,0924}$ x 100% = 13,671%

  %Selektivitas gasoil = $\frac{0,07768}{0,0924}$ x 100% = 84,091%

- Menghitung konversi tiap variabel katalis dibutuhkan perhitungan mol dari feed yang berupa TGA minyak bintaro. TGA tersebut diwakili oleh data FFA dari hasil analisa GC-MS seperti pada **Tabel B.5.**

Tabel B.5 Hasil analisa GC-MS Minyak Bintaro

%AREA	**Rumus Molekul**	**Nama Senyawa**	**BM**
0,08	$C_8H_{16}O_2$	AS. KAPRILAT	264
0,28	$C_{10}H_{20}O_2$	AS. KAPRAT	172
0,35	$C_{12}H_{24}O_2$	AS.LAURAT	200
0,05	$C_{14}H_{28}O_2$	AS. MISIRAT	228
27,64	$C_{16}H_{32}O_2$	AS. PALMITAT	256
39,32	$C_{18}H_{32}O_2$	AS. STEARAT	280
17,73	$C_{18}H_{36}O_2$	AS. OLEAT	284
4,07	$C_{18}H_{32}O_2$	AS. LINOLEAT	280
0,77	$C_{18}H_{30}O_2$	AS. ɣ-LINOLEAT	278

- Dari hasil analisa didapatkan %area total FFA sebesar 90,29. Lalu menghitung massa umpan dengan cara:

  Massa umpan = %area total FFA x massa minyak bintaro

  = 90,29% x 220,25

  = 198,8637 gram

- Menghitung mol umpan menggunakan BM campuran dengan persamaan:

  mol = $\frac{berat\ umpan}{BM\ campuran\ FFA}$

  Sehingga didapatkan jumlah mol umpan sebesar 0,6583 mol.

- Hasil perhitungan yield dan konversi dapat dilihat pada **Tabel B.6** dengan nilai konversi didapat dari persamaan:

  %Yield = $\frac{mol\ biofuel}{mol\ umpan}$ x 100%

  %Konversi = $\frac{mol\ FFA\ bereaksi}{mol\ umpan}$ x 100%

Tabel B.6 Nilai yield dan konversi dari Minyak Bintaro dengan Menggunakan Beberapa Variabel Katalis

Katalis	**Yield (%)**	**Konversi (%)**
HZSM-5	27,69	29,18
Ni-Cu/HZSM-5 5%(1:1)	91,07	97,27
Ni-Cu/HZSM-5 5%(1:2)	47,86	48,59
Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:1)	32,05	33,21
Ni-Cu/HZSM-5 10%(1:2)	14,03	39,11

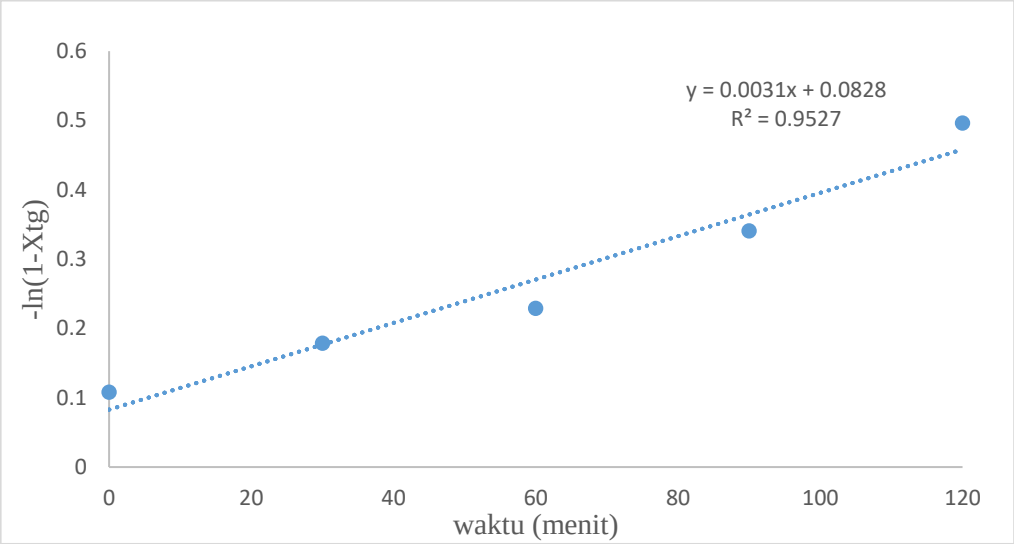
APPENDIKS C

STUDI KINETIKA REAKSI

Tabel C.1 Perhitungan Kinetika Reaksi

Temperatur (˚C)	waktu (menit)	TGA Sisa (%area)	Konversi (%area); $X_{(Tg)}$	Konversi; XTg	Konversi	
					$1-X_{(Tg)}$	-ln (1-XTg)
375	0	89,76	10,24	0,1024	0,8976	0,108031
	30	83,64	16,36	0,1636	0,8364	0,178648
	60	79,53	20,47	0,2047	0,7953	0,229036
	90	71,13	28,87	0,2887	0,7113	0,340661
	120	60,882	39,118	0,39118	0,60882	0,496233

Untuk menentukan laju reaksi (k) pada proses *hydrocracking* minyak bintaro menggunakan motode integral dengan prediksi awal reaksi orde satu. Analisis data kinetika dilakukan dengan cara plot grafik hubungan antara –ln(1-Xa) terhadap waktu (**Gambar C.1**) untuk temperatur eksperimen 375˚C. Dari **Gambar C.1** menunjukkan bahwa grafik linier dengan regresi 0,9527 ≈ 1, sesuai dengan prediksi orde satu dan didapat nilai k sebesar 0,0031/menit atau 0,00155/(menit.gram katalis)



Gambar C.1 Hubungan –ln(1-Xtg) terhadap waktu reaksi