



TESIS TK 142541

**REKAYASA KATALIS Co-Ni/HZSM-5 UNTUK  
MEMPRODUKSI BIOFUEL DARI MINYAK  
KEMIRI SUNAN**

**MUHAMMAD AL-MUTTAQII**  
2314 201 009

**DOSEN PEMBIMBING :**  
Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd  
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

**PROGRAM MAGISTER  
JURUSAN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2016**



THESES TK 142541

# **MODIFICATION Co-Ni/HZSM-5 CATALYST TO PRODUCE BIOFUEL FROM SUNAN CANDLENUT OIL**

**MUHAMMAD AL-MUTTAQII**  
2314 201 009

**SUPERVISOR :**  
Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd  
Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

**MAGISTER PROGRAM**  
**DEPARTEMENT OF CHEMICAL ENGINEERING**  
**FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY**  
**SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY**  
**SURABAYA**  
**2016**

## LEMBAR PENGESAHAN

### REKAYASA KATALIS Co-Ni/HZSM-5 UNTUK MEMPRODUKSI BIOFUEL DARI MINYAK KEMIRI SUNAN

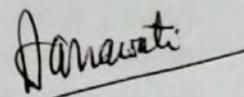
Tesis ini disusun untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar  
Magister Teknik (M.T.)  
di  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

oleh :  
Muhammad Al-Muttaqii  
NRP. 2314 201 009

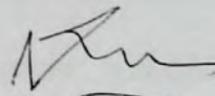
Tanggal Ujian : 13 Juli 2016  
Periode Wisuda : September 2016

Disetujui oleh :

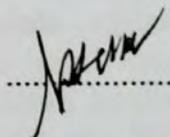
1. Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd (Pembimbing I)  
NIP. 1951 07 29 1986 03 2001



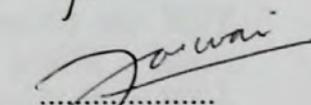
2. Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA (Pembimbing II)  
NIP. 1950 04 28 1979 03 1002



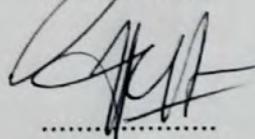
3. Prof. Dr. Ir. H. M. Rachimoellah, Dipl. EST (Penguji)  
NIP. 1949 11 17 1976 12 1001



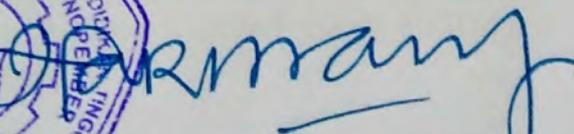
4. Juwari, S.T, M.Eng, Ph.D (Penguji)  
NIP. 1973 06 15 1999 03 1003



5. Prof. Dr. Ir. Gede Wibawa, M.Eng (Penguji)  
NIP. 1963 01 22 1987 01 1001



Direktur Program Pascasarjana,

  
Prof. Ir. Djauhar Manfaat, M.Sc, Ph.D  
NIP. 1960 12 02 1987 01 1001

# REKAYASA KATALIS Co-Ni/HZSM-5 UNTUK MEMPRODUKSI BIOFUEL DARI MINYAK KEMIRI SUNAN

Nama Mahasiswa : Muhammad Al-Muttaqii  
NRP : 2314 201 009  
Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd  
Co-Pembimbing : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

## ABSTRAK

Proses hydrocracking minyak nabati merupakan salah satu proses yang sangat penting untuk menghasilkan bahan bakar alternatif (biofuel). Minyak kemiri sunan dipilih karena merupakan salah satu komoditas tanaman penghasil minyak nabati non edibel yang prospektif. Fakta ini sangat mendukung sepenuhnya konversi minyak kemiri sunan menjadi biofuel melalui proses hydrocracking. Penelitian ini menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 pada proses *hydrocracking* minyak kemiri sunan. Kombinasi penambahan logam kobalt-nikel (Co-Ni) digunakan untuk meningkatkan aktivitas dari katalis berbasis zeolit HZSM-5.

Katalis Co-Ni/HZSM-5 diimpregnasi dengan menggunakan metode *incipient wetness impregnation*. Katalis dikeringkan pada temperatur pengeringan 120 °C selama 12 jam dan kemudian katalis dikalsinasi menggunakan udara pada temperatur 400 °C selama 2 jam, kemudian dilakukan proses reduksi menggunakan gas hidrogen pada temperatur 450 °C selama 3 jam untuk memperoleh fase aktif dari logam. Karakterisasi katalis menggunakan analisis XRD (*X-ray diffraction*), AAS (*Atomic Absorption Spectrofotometri*) dan BET (*Brunauer-Emmet-Teller*). Proses *hydrocracking* minyak kemiri sunan menggunakan gas hidrogen dan dilakukan di dalam reaktor batch Parr USA dengan temperatur reaksi 400 °C dan tekanan 20 bar selama 2 jam. Hasil perengkahan dianalisa dengan metode *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) dan *Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS). Luas Permukaan HZSM-5 sebesar 355,967 m<sup>2</sup>/gr, HZSM-5 meso sebesar 447,770 m<sup>2</sup>/gr dan Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:2 dan % loading logam 5% sebesar 282,039 m<sup>2</sup>/gr. Katalis terbaik yang diperoleh adalah katalis Co-Ni/HZSM-5 meso VI berdasarkan konversi tertinggi sebesar 99,65%. Yield kerosene yang dihasilkan sebesar 15,63% dan gasoil 49,5%. Komposisi senyawa hidrokarbon dari produk biofuel meliputi n-paraffin (36,94%), aromatik (39,69%), olefin (4,35%), sikloparaffin (6,87%) dan isoparaffin (2,25%). Katalis berbasis HZSM-5 memiliki selektifitas gasoil tertinggi sebesar 76,83%.

**Keywords:** biofuel, hydrocracking, minyak kemiri sunan, katalis Co-Ni/HZSM-5 meso

# MODIFICATION Co-Ni/HZSM-5 CATALYST TO PRODUCE BIOFUEL FROM SUNAN CANDLENUT OIL

By : Muhammad Al-Muttaqii  
Student Identity Number : 2314 201 009  
Supervisor : Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd  
Co-Supervisor : Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA

## Abstract

Hydrocracking process of vegetable oils is one of alternative processes to produce fuels (biofuel). Sunan candlenut oil has chosen to produce biofuel because it is non edible oil and prospective vegetable oil. This fact is very important to make convert this oil into biofuel via hydrocracking process. This research used Co-Ni/HZSM-5 catalyst on hydrocracking process of sunan candlenut oil. The addition of cobalt-nickel (Co-Ni) metals to HZSM-5 support was used to improve the activity of catalyst.

The Co-Ni/HZSM-5 catalyst was impregnated using incipient wetness impregnation method. The catalyst was dried at a drying temperature of 120 °C for 12 hours and then the catalyst was calcinated with air at a temperature of 400°C for 2 hours, next the reduction process was done with hydrogen at a temperature of 450°C for 3 hours to obtain an active metal phase. The characterization of the catalyst was determined by *X-ray diffraction* (XRD), *Atomic Absorption Spectrofotometri* (AAS) and *Brunauer-Emmet-Teller* (BET). Hydrocracking of sunan candlenut oil was conducted used hydrogen gas in a Parr USA batch reactor at a temperature of 400°C and with pressure of 20 bar for 2 hours. The liquid product of hydrocracking was analyzed by *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) and *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS). HZSM-5 with surface area of 355,967 m<sup>2</sup>/gr, HZSM-5 meso of 447,770 m<sup>2</sup>/gr and Co-Ni/HZSM-5 meso with metal ratio 1:2 and 5% metal loading of 282,039 m<sup>2</sup>/gr. The best catalyst obtained was Co-Ni/HZSM-5 meso with metal ratio 1:2 and 5% metal loading based on the highest conversion of 99,65% and *yield* products: kerosene of 15,63% and gasoil of 49,5%. The composition of hydrocarbon consists of n-paraffin of 36,94%, aromatic of 39,69%, olefin of 4,35%, cycloparaffin of 6,87% and isoparaffin of 2,25%. HZSM-5 based catalyst has the highest gasoil selectivity of 76,83%.

**Keywords:** biofuel, hydrocracking, sunan candlenut oil, Co-Ni/HZSM-5 meso catalyst

## DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
ABSTRAK	iii
ABSTRACT	iv
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vii
DAFTAR GAMBAR	ix
DAFTAR TABEL	xii
<b>BAB I</b> PENDAHULUAN	
1.1 Latar Belakang .....	1
1.2 Perumusan Masalah .....	4
1.3 Tujuan Penelitian .....	4
1.4 Manfaat Penelitian .....	5
<b>BAB II</b> TINJAUAN PUSTAKA	
2.1 Tanaman Kemiri Sunan .....	7
2.2 Klasifikasi Tanaman Kemiri Sunan .....	8
2.3 Minyak Kemiri Sunan .....	8
2.4 Perengkahan ( <i>Cracking</i> ) Minyak Nabati .....	12
2.4.1 Perengkahan Termal ( <i>Thermal Cracking</i> ).....	13
2.4.2 Perengkahan Katalitik ( <i>Catalytic Cracking</i> ) .....	13
2.4.3 Perengkahan Hidro ( <i>Hydrocracking</i> ).....	14
2.5 Bahan Bakar Minyak .....	17
2.5.1 Bensin ( <i>Gasoline</i> ).....	18
2.5.2 Minyak Tanah ( <i>Kerosene</i> ) .....	19
2.5.3 Bahan Bakar Diesel .....	19
2.6 Zeolit .....	20
2.6.1 Zeolit Alam .....	20
2.6.2 Zeolit Sintetik .....	21
2.7 Zeolit Sebagai Katalis .....	23
2.8 Zeolit ZSM-5 .....	23
2.9 Peneliti Terdahulu .....	25
<b>BAB III</b> METODOLOGI PENELITIAN	
3.1 Alat dan Bahan.....	30
3.2 Preparasi Katalis HZSM-5 .....	31
3.3 Preparasi Katalis HZSM-5 mesopori .....	32
3.4 Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori .....	33
3.5 Proses Kalsinasi .....	37

	3.6 Karakterisasi Katalis .....	38
	3.7 Proses Hidrocracking .....	38
	3.8 kondisi Operasi dan Variabel Penelitian.....	39
	3.9 Analisa Bahan Baku dan Produk Biofuel .....	39
	3.10 Perhitungan Yield, Konversi dan Selektivitas .....	40
<b>BAB IV</b>	<b>HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
	4.1 Analisa Komposisi Minyak Kemiri Sunan .....	41
	4.2 Karakterisasi Katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 .....	44
	4.3 Hasil Analisa Produk Biofuel .....	51
	4.3.1 Hasil Analisa Biofuel dengan FT-IR .....	51
	4.3.2 Hasil Analisa Biofuel dengan GC-MS .....	56
	4.4 Pengaruh Katalis terhadap Komposisi Hidrokarbon dari Biofuel .....	59
	4.5 Pengaruh Temperatur terhadap Yield Biofuel .....	72
<b>BAB V</b>	<b>KESIMPULAN</b> .....	89
	<b>DAFTAR PUSTAKA</b>	91
	<b>APPENDIKS</b>	A-1
	<b>BIODATA PENULIS</b>	

## DAFTAR GAMBAR

Gambar		Halaman
2.1	Tanaman Kemiri Sunan ( <i>Reutealis trisperma</i> (Blanco) Airy Shaw)	7
2.2	Buah Kemiri Sunan (a), Cangkang (b), Biji (c), dan Kernel (d)	8
2.3	Struktur Triglicerida pada Minyak Nabati	29
3.1	Diagram Alir Penelitian	
3.2	Rangkaian Peralatan Kalsinasi Katalis	30
3.3	Rangkaian Peralatan Proses Hidrocracking	31
3.4	Prosedur Pengubahan ke H-Zeolit	31
3.5	Prosedur Preparasi Katalis HZSM-5 meso	33
3.6	Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5	35
3.7	Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5 mesopori	37
4.1	Buah Kemiri Sunan (a), biji kemiri sunan sebelum dibuang kulit (b), biji kemiri sunan setelah dibuang kulitnya (c)	41
4.2	Proses ekstraksi minyak kemiri sunan	42
4.3	Spektra GCMS Minyak Kemiri Sunan hasil ekstraksi	42
4.4	Minyak kemiri sunan hasil ekstraksi dengan alat <i>screw press</i>	43
4.5	Pola X-Ray diffraction katalis HZSM-5 komersil dan (I, II) katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 dengan logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	48
4.6	Pola X-Ray diffraction katalis HZSM-5 meso dan (I, II) katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	49
4.7	Spektrum FT-IR dari minyak kemiri sunan dan produk biofuel pada temperatur reaksi 400 °C; waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	52
4.8	Spektrum FT-IR dari minyak kemiri sunan dan produk biofuel pada temperatur reaksi 400 °C; waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	54
4.9	Spektra GC-MS (a) minyak kemiri sunan; biofuel pada T = 400 °C dibawah kondisi tekanan 20 bar, waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 rasio	57

	logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	
4.10	Spektra GC-MS (a) minyak kemiri sunan; pada biofuel pada T = 400 °C dibawah kondisi tekanan 20 bar, waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	59
4.11	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis HZSM-5	60
4.12	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis HZSM-5 meso	61
4.13	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 5%	62
4.14	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 5%	63
4.15	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%	65
4.16	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%	66
4.17	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5%	67
4.18	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 5%	68
4.19	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 10%	70
4.20	Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 10%	71
4.21	Skema reaksi untuk konversi trigliserida menjadi hidrokarbon	73
4.22	Pengaruh berbagai katalis terhadap % area dari distribusi komponen hidrokarbon pada suhu 400 °C	74
4.23	Pengaruh katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 terhadap konversi dan selektivitas produk pada suhu 375 °C	75
4.24	Pengaruh katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 terhadap konversi dan selektivitas produk pada suhu 375 °C	76
4.25	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis HZSM-5	78

4.26	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis HZSM-5 meso	79
4.27	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 5%	80
4.28	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 5%	81
4.29	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%	82
4.30	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%	83
4.31	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5%	84
4.32	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 5%	85
4.33	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 10%	86
4.34	Pengaruh temperatur reaksi terhadap yield menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 10%	87

## DAFTAR TABEL

Tabel		Halaman
2.1	Komposisi Asam Lemak Minyak Kemiri Sunan	10
2.2	Karakteristik bahan baku potensial yang digunakan untuk memproduksi biofuel	11
2.3	Kandungan Minyak pada beberapa sumber tanaman	12
2.4	Analisis Elementer Minyak Bumi	18
2.5	Spesifikasi Bensin Indonesia	18
2.6	Karakteristik Solar Indonesia	19
2.7	Contoh penggunaan zeolit sintesis	22
2.8	Data Zeolit tipe MFI	24
2.9	Data Zeolit ZSM-5	24
2.10	Beberapa penelitian terdahulu dengan berbagai macam kondisi reaksi , bahan baku, dan jenis katalis	26
3.1	Matriks sistem katalis dan sifat kimia serta tektural yang dikarakterisasi	40
4.1	Komposisi Asam-Asam Lemak Minyak Kemiri Sunan	43
4.2	Karakteristik minyak kasar kemiri sunan	43
4.3	Sifat Katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5	45
4.4	Absorbansi antara minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan pada temperatur 400 °C waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	53
4.5	Absorbansi antara minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan pada temperatur 400 °C waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%	55

# **BAB I**

## **PENDAHULUAN**

### **1.1 Latar Belakang**

Kebutuhan energi dari tahun ke tahun terus meningkat seiring dengan pertumbuhan jumlah penduduk yang sangat pesat. Sebagian besar kebutuhan energi masih dipasok dari sumber daya alam yang tidak terbarukan seperti batu bara, gas alam, dan minyak bumi yang cepat atau lambat pasti akan habis ketersediaannya. Sektor yang paling tinggi dalam mengkonsumsi energi Bahan Bakar Minyak (BBM) adalah sektor transportasi. Konsumsi bensin menempati urutan pertama pada tahun 2012 tertinggi setelah solar yaitu sekitar 50% dari energi BBM. Penggunaan Bahan Bakar Minyak (BBM) juga menyebabkan meningkatnya polusi udara yang diakibatkan adanya gas hasil pembakaran di udara seperti CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Nox dan lain lain. Emisi gas CO<sub>2</sub> yang dihasilkan dari pembakaran bahan bakar fosil merupakan sumber utama penghasil emisi gas CO<sub>2</sub> di dunia yang mencapai 9,67 miliar ton karbon atau setara dengan dengan 35,4 miliar ton CO<sub>2</sub> (Boden dkk, 2013). Oleh karena itu, perlu dicari teknologi yang bersih, efisien, dan terbarukan (*renewable energy*) untuk mengurangi emisi gas CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, Nox dan lain lain dari BBM.

Pemerintah telah mengeluarkan peraturan melalui Perpres Nomor 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan energi Nasional, sebagai upaya untuk mengembangkan sumber energi alternatif pengganti bahan bakar minyak yang berasal dari fosil. Pengembangan *biofuel* dari sumber bahan baku minyak nabati merupakan langkah yang sangat strategis untuk mengatasi sumber energi yang semakin lama semakin berkurang yang diakibatkan dari eksploitasi dan konsumsi yang semakin meningkat.

Indonesia merupakan negara yang memiliki sumber kekayaan bahan baku nabati yang berlimpah untuk menghasilkan bahan bakar nabati, meliputi minyak pangan (seperti: minyak kelapa, minyak kelapa sawit dan lain-lain) dan minyak non-pangan (seperti: minyak jarak, minyak nyamplung, minyak bintaro, minyak kapuk, minyak kemiri sunan dan lain-lain). Salah satu jenis tumbuhan yang

digunakan sebagai penghasil sumber energi untuk pembuatan *biofuel* adalah tanaman kemiri sunan dimana merupakan salah satu komoditas tanaman penghasil minyak nabati non pangan yang prospektif. Rendemen minyak kasar yang didapat dari kernelnya mencapai 50% (Vossen dan Umali, 2002), dengan memiliki rata-rata angka asam lemak bebasnya 6,63% dan juga memiliki produktivitas yang tinggi.

Proses pembuatan biofuel dari minyak nabati saat ini yang mulai dikembangkan penelitiannya adalah dengan proses *catalytic cracking* dan *hidrocracking*. 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 (Twaiq dkk, 1999). Impregnasi dengan logam transisi (Ni, Cu, Zn) telah dilakukan ke dalam HZSM-5 untuk meningkatkan sisi aktif dari katalis tersebut, hasil dari penelitian ini diketahui bahwa pada temperatur 450<sup>0</sup>C dan laju gas N<sub>2</sub> 130 ml/min untuk katalis HZSM-5 *yield gasoline* 17.11%, *kerosene* 14.89%, dan *diesel* 10.86%. Untuk katalis Ni/HZSM-5 *yield gasoline* 17.55%, *kerosene* 13.48%, dan *diesel* 5.84%. Untuk katalis Cu/HZSM-5 *yield gasoline* 18.05%, *kerosene* 13.30%, dan *diesel* 5.72%. Untuk katalis Zn/HZSM-5 *yield gasoline* 29.38%, *kerosene* 12.86%, dan *diesel* 4.78% (Nurjannah dkk, 2009b).

Perengkahan minyak sawit menggunakan katalis Pd/HZSM-5 didapat fraksi *gasoline* sebesar 57,6%, sedangkan dalam produk hasil perengkahan minyak goreng didapat fraksi *gasoline* sebesar 47,43%. Ini menunjukkan impregnasi palladium terbukti dapat meningkatkan kinerja katalis HZSM-5 (Danawati dkk, 2012).

Hidrocracking dari tanaman bintaro menggunakan katalis Ni/Zn-HZSM-5 dengan perbandingan Ni:Zn sebesar 1:1 dengan persentase logam 2% massa katalis total didapat selektivitas maksimum *gasoline* sebesar 52,42% tercapai pada temperatur 350<sup>0</sup>C, sedangkan selektivitas maksimum *kerosene* sebesar 86,72% pada temperatur 400<sup>0</sup>C (Iqbal dkk, 2014). Sejauh ini, katalis Ni-Mo, Co-Mo, Pt dan Pd telah digunakan sebagai katalis untuk hydrotreating minyak nabati (Ishihara dkk, 2014) dan kegunaan dari Ni-Mo yang disupport dengan zeolit untuk hidrocracking telah dilaporkan untuk mendapatkan biodiesel (Barron dkk, 2011).

Hydrocracking dari minyak nyamplung dengan menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada temperatur 350°C dalam reaktor *batch* didapatkan *yield* sebesar 39.58% *gasoil*, 31.32% *gasoline* dan 7.44% *kerosene* (Rismawati dkk, 2015). Sartipi dkk (2013) juga memperkenalkan bentuk mesopori ke dalam struktur HZSM-5 yang digunakan sebagai support. Co/meso-H-ZSM-5 menunjukkan selektivitas yang lebih tinggi dari produk bensin yang dihasilkan dibandingkan dengan Co/H-ZSM-5. Rasio SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan ukuran kristal ZSM-5 memiliki efek yang kuat pada kinerja katalitik dan selektivitas dari produk. Katalis dari logam transisi seperti cobalt (Co) dan molybdenum (Mo) memiliki selektivitas tinggi pada proses hydrocracking. Katalis CoMo juga dapat digunakan pada proses *hydrodesulfurization* (HDS) dan *hydrodenitrogenation* (HDN), (Muralidhar dkk, 1984; Rene, 2012).

Ishihara dkk (1992) melaporkan bahwa katalis bimetal Co-Ni menunjukkan aktivitas yang tinggi. Secara sistematis pengaruh katalis bimetal Co-Ni menunjukkan aktivitas dan selektivitas yang tinggi untuk bensin dengan kisaran hidrokarbon (C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>). Ia juga melaporkan bahwa Ni efektif sebagai promotor yang didukung dengan katalis Co seperti Co/SiO<sub>2</sub> (Fan dkk, 1997), Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rytter dkk, 2010), Co/HZSM-5, dan Co/CNT (Wang dkk, 2013). Dengan adanya katalis bifungsional yang mana mengandung dua jenis inti aktif (inti aktif logam dan inti aktif asam) berguna untuk mempercepat reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dan perengkahan (*cracking*) (Tayeb dkk, 2010).

Pada penelitian ini, bahan baku yang digunakan adalah minyak kemiri sunan dengan proses hydrocracking. Proses hydrocracking minyak nabati merupakan salah satu proses yang sangat penting untuk menghasilkan bahan bakar alternatif (biofuel). Minyak kemiri sunan dipilih karena merupakan salah satu komoditas tanaman penghasil minyak nabati non pangan yang prospektif karena ketersediaan minyak biji dari tanaman ini terjamin keberlanjutannya dikarenakan sifatnya yang mudah tumbuh dan tidak mengganggu stabilitas ketahanan pangan karena mengandung bahan racun untuk biopestisida. Fakta ini sangat mendukung sepenuhnya konversi minyak kemiri sunan menjadi biofuel melalui proses hydrocracking.

Hydrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis berbasis zeolit HZSM-5 memberikan hasil yang cukup baik pada produksi biofuel. Adanya kombinasi penambahan logam kobal-nikel (Co-Ni) digunakan untuk meningkatkan aktivitas dari katalis berbasis zeolit HZSM-5. Berdasarkan uraian diatas, penelitian ini telah mengembangkan sistem hidrogenasi (*hydrocracking*) minyak nabati non pangan untuk menghasilkan biofuel dari minyak kemiri sunan dengan menggunakan logam aktif kobal dan nikel berbasis zeolit ZSM-5 sebagai support.

## 1.2 Perumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang dapat dirumuskan masalah sebagai berikut:

1. Bagaimana cara pembuatan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori dengan menggunakan metode *incipient wetness impregnation*.
2. Bagaimana pengaruh logam pengemban Co dan Ni terhadap luas permukaan dari katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori.
3. Bagaimana pengaruh katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori pada proses hydrocracking minyak kemiri sunan untuk memproduksi biofuel.
4. Bagaimana pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* dari produk biofuel.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Adapun tujuan penelitian sebagai berikut:

1. Menghasilkan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori dengan menggunakan metode *incipient wetness impregnation*.
2. Mempelajari pengaruh logam pengemban Co dan Ni terhadap luas permukaan dari katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori.
3. Mempelajari pengaruh katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori terhadap produk *biofuel* yang dihasilkan pada proses hydrocracking.
4. Mempelajari pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* dari produk *biofuel* pada proses hydrocracking.

#### **1.4 Manfaat Penelitian**

1. Dapat memberikan metode preparasi katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso melalui metode *incipient wetness impregnation*.
2. Memperoleh karakterisasi sifat katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso yang akan digunakan sebagai katalis pada proses hidrocracking minyak kemiri sunan menjadi biofuel.
3. Menghasilkan biofuel hasil hidrocracking minyak kemiri sunan yang diketahui komponen senyawa organik yang terkandung didalamnya menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso.
4. Memberikan informasi tentang proses hidrocracking minyak kemiri sunan yang nantinya bisa digunakan di dalam dunia industri untuk menghasilkan bahan bakar nabati (biofuel).

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Tanaman Kemiri Sunan

Kemiri sunan (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw) yang ditampilkan pada Gambar 2.1 merupakan salah satu tanaman yang sangat potensial sebagai penghasil minyak nabati (Heyne, 1987). Di dalam buahnya terdapat biji yang mengandung minyak dengan rendemen sekitar 50% (Vossen dan Umali, 2002); Herman dan Pranowo, 2009). Semakin menipisnya cadangan minyak yang berasal dari bahan baku fosil, keberadaan tanaman ini memberikan harapan yang sangat baik karena minyak nabati yang dihasilkannya bisa diproses menjadi biofuel atau sebagai pengganti minyak yang berasal dari fosil yang dapat diperbaharui (*renewable*).



**Gambar 2.1** Tanaman Kemiri Sunan (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw)  
(Sumber : Litbang Pertanian)

Kemiri sunan (*Reutalis trisperma* (Blanco) Airy Shaw) merupakan tumbuhan asli dari Philipina, namun saat ini banyak tumbuh secara alami di Jawa Barat (Duke, 1983). Nama lainnya untuk kemiri sunan antara lain kemiri

cina, kemiri racun, muncang leuweung, jarak bandung, jarak kebo, kaliki banten, kemiri minyak, kemiri laki.

Tanaman kemiri sunan dapat menghasilkan 50 kg biji kering per pohon per tahun dengan kadar minyak 50-56%. Ini merupakan suatu potensi yang sangat menjanjikan yang mana dengan kadar minyak dan potensi produksi seperti ini berarti dalam satu hektar dengan populasi 100 pohon dapat menghasilkan 5 ton biji kering, setara dengan 2,5 ton minyak, lebih tinggi dibandingkan dengan potensi produksi yang dihasilkan oleh kelapa sawit. Kemiri sunan juga dapat ditemukan pada ketinggian hingga 1000 meter di atas permukaan laut (Oetami, 2012).

## 2.2 Klasifikasi Tanaman Kemiri Sunan

Klasifikasi tanaman Kemiri Sunan (Gambar 2.2) adalah sebagai berikut:

Dunia	: Plantae
Divisi	: Magnoliophyta
Kelas	: Magnoliopsida
Ordo	: Euphorbiales
Famili	: Euphorbiaceae
Genus	: Reutealis Airy Shaw sinonim Aleurites
Species	: R. Trisperma (Blanco) Airy Shaw



**Gambar 2.2** Buah kemiri sunan (a), cangkang (b), Biji (c), dan kernel (d)  
(Sumber : Herman dan Pranowo, 2011)

## 2.3 Minyak Kemiri Sunan

Menurut Vossen dan Umali (2002), inti biji kemiri dapat menghasilkan minyak sebesar 56%. Minyak kemiri Sunan hasil olahan berupa cairan bening berwarna kuning, sisa dari olahan berupa bungkil mengandung 6% nitrogen, 1,7%

natrium dan 0,5% fosfor. Bungkil ini dapat diolah lebih lanjut menjadi biogas dan pupuk. Berdasarkan keterangan dari Team Peneliti dan Pengembangan Minyak Nabati Bio-Fuel bahwa potensi terbesar dari tanaman kemiri Sunan terletak pada buah yang terdiri dari biji dan cangkang. Pada biji terdapat inti dan kulit biji. Inti biji inilah yang nantinya dapat diproses menjadi minyak kemiri Sunan dan digunakan sebagai sumber energi alternatif pengganti solar (biodiesel).

Hasil penelitian yang dilakukan oleh Hasyim dan Nurjuwita (2008), disebutkan setelah melalui pengukusan maupun pengeringan, biji Kemiri Sunan dapat diolah untuk diperoleh minyaknya. Minyak yang diperoleh melalui ekstraksi maupun pengepresan mengandung ester asam-asam lemak yang sama dengan minyak jarak (*Jatropha oil*) sehingga dapat digunakan sebagai biodiesel (Juan dkk, 2011). Ester asam-asam lemak tersebut antara lain asam palmitat, asam linoleat, asam oleat dan asam  $\alpha$ -oleostearat.

Rendemen minyak kemiri sunan bergantung pada varietas tanaman, kondisi iklim, tanah, dan teknik pengelolaan pascapanen yang digunakan. Pada beberapa penelitian juga didapatkan angka rendemen yang beragam, yaitu 51,24 % (Berry, 2008), 62,0 % (Martin dkk, 2010), 38,7 – 50,0 % (Herman dan Pranowo, 2011).

Dari penelitian yang telah dilakukan oleh Canrika dan Dian (2009), minyak kemiri dapat dijadikan biodiesel melalui transesterifikasi secara bertahap pada temperatur 50°C selama 30 menit dengan katalis KOH tanpa didahului dengan esterifikasi. Hasil penelitian tersebut diperoleh bahwa biodiesel mengandung asam lemak bebas (FFA), bilangan asam dan viskositas yang sangat tinggi sehingga perolehan metil ester (biodiesel) sangat rendah. Dari data-data tersebut biodiesel dari minyak kemiri Sunan belum memenuhi Syarat Mutu Biodiesel Indonesia (SNI-04-7182-2006). Berdasarkan hal di atas dilakukan penelitian lanjutan dengan tujuan esterifikasi minyak kemiri Sunan untuk menurunkan kandungan FFA dan bilangan asamnya. Selanjutnya dilakukan transesterifikasi untuk menghasilkan biodiesel.

Selain menghasilkan minyak nabati, yang dapat diproses menjadi biodiesel, minyak kemiri sunan merupakan trigliserida yang tersusun dari asam palmitat, asam oleat, asam linoleat dan asam  $\alpha$ -*elaeostearat* (Vossen dan Umali, 2002).

**Tabel 2.1** Komposisi Asam Lemak Minyak Kemiri Sunan

Asam Lemak	Konsentrasi <sup>1</sup>	Konsentrasi <sup>2</sup>
Asam palmitat	10%	8,32%
Asam stearat	9%	3,73%
Asam oleat	12%	10%
Asam linoleat	19%	12,3%
Asam $\alpha$ -elaeostearat	51%	-
Asam behena		4,7%
Asam palmitoleat		1,28%
Asam linolenat		0,29%
Asam miristat		0,01%

Sumber : <sup>1</sup>Aguilar dan Oyen (2002); <sup>2</sup>Berry (2008)

Pada Tabel 2.1, dalam penelitian Aguilar dan Oyen (2002) ditemukan bahwa asam  $\alpha$ -elaeostearat merupakan asam lemak penyusun utama kemiri sunan, sedangkan pada penelitian Berry (2008) kandungan minyak kemiri sunan tidak ditemukan jenis asam lemak asam  $\alpha$ -elaeostearat. Hal ini dikarenakan asam  $\alpha$ -elaeostearat dapat terkonjugasi menjadi asam linoleat (Tsuzuki dkk, 2004).

Selain dari minyak kemiri sunan, pada Tabel 2.2 terdapat Karakteristik bahan baku potensial yang digunakan untuk memproduksi biofuel. Di negara-negara berkembang, terutama di bagian benua Asia, produksi dari minyak nabati yang dapat dimakan tidak cukup sehingga sangat penting untuk menggunakan sumber-sumber minyak non pangan (Sharma dan Singh, 2010). Meskipun ada sejumlah minyak nabati sebagai bahan baku yang tersedia, hanya kedelai, kelapa, bunga matahari, safflower, kapas, rapeseed dan minyak kacang telah terbukti memiliki potensi untuk menghasilkan bahan bakar alternatif (Pryor dkk, 1982; Moser, 2010).

Rapeseed dan minyak bunga matahari adalah bahan baku utama yang digunakan di Eropa untuk generasi biofuel. Sawit dan minyak kelapa terutama digunakan di daerah tropis, dan minyak kedelai yang digunakan di Amerika Serikat. Keuntungan dari minyak ini adalah konten minyak berlimpah, adaptasi yang lebih baik untuk kondisi pertumbuhan, periode pematangan yang biasa,

perawatan yang rendah dan pembentukan limbah yang ramah lingkungan selama ekstraksi minyak (Moser, 2010).

**Tabel 2.2** Karakteristik bahan baku potensial yang digunakan untuk memproduksi biofuel

Bahan Baku	Keuntungan	Kerugian
Bunga Matahari	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lebih toleran terhadap suhu rendah</li> <li>• Dapat tumbuh di berbagai jenis tanah</li> <li>• Dapat dibudidayakan sebagai tanaman panen</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minyak nabati</li> <li>• Kualitas minyak tergantung pada kondisi cuaca dan praktek pertanian</li> </ul>
Rapeseed	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kurang digunakan untuk keperluan makanan</li> <li>• Dapat tumbuh di sebagian besar jenis tanah</li> <li>• Dapat dibudidayakan melalui iklim yang berbeda</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Membutuhkan pengaliran air (drainase) yang baik</li> <li>• Mudah terserang penyakit</li> </ul>
Kelapa sawit	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Produksi skala besar</li> <li>• Umur panjang</li> <li>• Kurang dipengaruhi oleh iklim</li> <li>• Panen sepanjang tahun</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minyak nabati</li> <li>• Terbatas pada berbagai daerah karena diperlukan curah hujan yang tinggi</li> <li>• Tumbuh terutama di daerah hutan hujan</li> </ul>
Kedelai	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Butuh suhu optimum</li> <li>• Pasokan air minimum untuk pertumbuhan</li> <li>• Produksi skala besar</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minyak nabati</li> <li>• Membutuhkan lahan yang luas dan penggunaan pestisida</li> </ul>
Camelina	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Perlu sedikit air dan pupuk untuk tumbuh</li> <li>• Musim tanam pendek</li> <li>• Dapat tumbuh sebagai tanaman rotasi untuk gandum</li> <li>• Produk hasil sampingan dapat diberikan kepada hewan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Minyak nabati</li> <li>• Menekan pertumbuhan tanaman yang berada dekat dengannya</li> </ul>
Jarak pagar	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Bisa disesuaikan dengan keadaan iklim</li> <li>• Volume tanah yang luas di daerah subtropis</li> <li>• Perubahan penggunaan lahan dapat menghasilkan karbon positif</li> <li>• Minyak non pangan</li> <li>• Waktu hidup yang panjang dan</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tidak cocok (uncompatible) untuk di produksi</li> </ul>

	sedikit mengkonsumsi air • Tahan kena angin	
Kemiri Sunan	• Jenis tanaman konservasi untuk penghijauan • Dapat dimanfaatkan sebagai insektisida alami	• Minyak yang mudah mengering • Minyak nabati • Mengandung racun (kemiri sunan)

Sumber : Mohammad dkk, 2013.

Beberapa penelitian sebelumnya juga telah melakukan sintesis biodiesel dengan menggunakan beberapa jenis minyak yang umumnya bersifat edible (dapat dimakan). Beberapa jenis sumber tanaman yang dapat menghasilkan minyak nabati untuk sintesis biodiesel tersebut dapat ditunjukkan pada Tabel 2.3. Pada penelitian ini akan digunakan minyak baru yaitu minyak kemiri sunan (*Reutealis trisperma*) yang merupakan minyak jenis non pangan.

**Tabel 2.3** Kandungan Minyak pada beberapa sumber tanaman

Sumber Tanaman	Kandungan Minyak Nabati (% Berat)
Kulit Padi ( <i>Oryza sativa</i> )	15-32
Kapas ( <i>Gossypium sp</i> )	18-25
Kelapa ( <i>Erythea salvadorensis</i> )	20-21
<i>Datura stramonium L</i>	21,4
Karanja ( <i>Pongamia pinnata</i> )	30-40
Moringa ( <i>Moringa oleifera</i> )	33-41
Linseed ( <i>Linum usitatissimum</i> )	35-34
Mahua ( <i>Madhuca indica</i> )	35-40
Tembakau ( <i>Nicotiana tabaccum</i> )	36-41
Jatropha ( <i>Jatropha curcas</i> )	40-60
Karet ( <i>Hevea brasiliensis</i> )	40-60
Jojoba ( <i>Simmondsia chinesis</i> )	45-55
Jarak ( <i>Ricinus communis</i> )	46-55
Kemiri ( <i>Corylus spp</i> )	60

Sumber : Bankovic dkk, 2012

#### 2.4 Perengkahan (*Cracking*) Minyak Nabati

Reaksi perengkahan adalah merupakan reaksi pemutusan ikatan C-C dari suatu senyawa hidrokarbon yang mempunyai rantai karbon panjang dan berat molekul yang besar. Pemutusan ikatan ini membuat senyawa hidrokarbon menjadi senyawa hidrokarbon yang memiliki rantai karbon yang pendek dan berat molekul yang kecil. Pemutusan ikatan C-C dapat dilakukan melalui beberapa cara tergantung pada kondisi reaksi perengkahan. Ada 3 (tiga) jenis proses yang biasa

digunakan yaitu perengkahan termal, perengkahan katalitik dan perengkahan hidro.

#### **2.4.1 Perengkahan Termal (*Thermal Cracking*)**

Perengkahan termal, yang juga dikenal sebagai pirolisis, adalah sebuah proses dari pemotongan molekul-molekul minyak (rantai hidrokarbon yang besar) dan membentuk dengan cepat sebuah campuran hidrokarbon yang memiliki senyawa lebih kecil dengan sifat yang mirip dengan bahan bakar minyak bumi (Santos dkk, 2010), yang didalamnya ada atau tidak adanya katalis. *Thermal cracking* juga merupakan salah satu metode untuk menghasilkan biofuel dari minyak nabati tanpa menggunakan katalis.

Proses perengkahan termal melibatkan reaksi dekarboksilasi yang dilakukan pada temperatur tinggi (biasanya 350-750°C) dan tekanan yang tinggi (kira-kira  $6,89 \times 10^6$  Pa) dibutuhkan untuk perengkahan termal dari minyak nabati (Li dkk, 2009). Proses ini merupakan cara yang paling sederhana untuk merengkah rantai hidrokarbon yang panjang menjadi lebih pendek. Kelemahan dari proses tanpa menggunakan katalis ini adalah reaksi akan berjalan lambat dan rantai karbon dari bahan baku akan terengkah secara acak, sehingga selektifitasnya menjadi tidak dapat terkontrol dan menghasilkan konversi yang rendah (Prasad dkk, 1985).

Reaksi ini melibatkan penggunaan suasana inert dan / atau konsentrasi kecil oksigen. Pirolisis dapat diterapkan pada minyak nabati dan lemak dari hewan untuk menghasilkan senyawa dengan karakteristik yang mirip dengan bahan bakar fosil. Pemutusan rantai dari molekul trigliserida mengarah pada pembentukan campuran hidrokarbon dari rantai kecil seperti alkana, alkena, alkadiena, aromatik, aldehida, keton, dan asam karboksilat (Ma F., dan M.A. Hanna, 1999; Prasad R., A. Srivastava, 2000; Alencar dkk, 1983).

#### **2.4.2 Perengkahan Katalitik (*Catalytic Cracking*)**

Proses perengkahan katalitik merupakan proses perengkahan yang menggunakan katalis dan temperatur yang tinggi untuk menghasilkan proses yang menguraikan molekul hidrokarbon yang besar menjadi kecil. Perengkahan katalitik merupakan cara alternatif untuk memproduksi biofuel dari tumbuhan dan lemak hewani (Hua dkk, 2008).

Perengkahan katalitik merupakan cara yang sederhana dan metode yang efektif untuk memproduksi biofuel. Biaya operasional yang terkait sangat rendah dan teknologi tersebut kompatibel dengan infrastruktur yang tersedia. Yang penting, fleksibilitas mengenai sumber minyak/lemak dan produk yang diperoleh sesuai dengan mesin dan standar bahan bakar (Demirbas, 2009). Keuntungan lain adalah bahwa reaksi enzimatik atau reaksi transesterifikasi yang digunakan untuk memproduksi biofuel membutuhkan waktu reaksi yang lebih lama sedangkan perengkahan katalitik dapat digunakan untuk memproduksi *kerosene*, *gasoline*, dan diesel dengan cara yang lebih cepat (Ong dkk, 2010). Katalis yang umumnya digunakan meliputi oksida logam, zeolit, alumina aktif, natrium karbonat.

#### **2.4.3 Perengkahan Hidro (*Hydrocracking*)**

Hydrocracking merupakan gabungan (kombinasi) antara perengkahan dan hidrogenasi untuk menghasilkan senyawa yang jenuh. Reaksi ini dilakukan pada tekanan tinggi. Katalis perengkahan hidro biasanya bifunctional yang memiliki kedua logam (atau logam sulfida) dan situs asam. Kinerja logam ditentukan oleh keseimbangan antara situs logam (metal sulfida) dan situs asam (Thybaut dkk, 2005). Proses hydrocracking biasanya digunakan dalam proses produksi bahan bakar seperti LPG, *gasoline*, kerosin, diesel, dan pelumas pada industri minyak bumi (*Petroleum*), (Burners dkk, 2011).

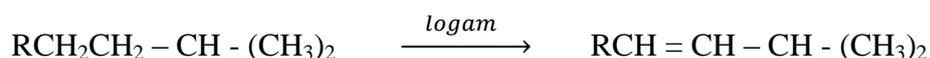
Hydrocracking bisa mengubah minyak nabati menjadi biofuel. Penambahan gas hidrogen sangat membantu untuk menghilangkan atom-atom oksigen yang akan membentuk H<sub>2</sub>O, CO, dan CO<sub>2</sub>. Reaksi hydrocracking hanya mungkin terjadi dibawah kondisi yang memiliki aktifitas katalis yang tinggi dan tekanan hidrogen yang tinggi. Beberapa katalis logam memiliki aktifitas katalis yang tinggi, tetapi mereka terbatas ketersediaannya dan harganya mahal (Wang dkk, 2012; Wildschut dkk, 2009).

Katalis konvensional, dengan logam transisi (Ni, Mo, W) yang di support pada Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> umumnya digunakan untuk memproduksi biofuel dari hydrocracking minyak nabati (Kubicka dkk, 2010., Mikulec dkk, 2006). Untuk menjaga situs logam dalam bentuk aktif, katalis harus pre-sulfided (Yakovlev dkk, 2009). Biasanya, dua metode yang digunakan untuk presulfurization: sulfur yang

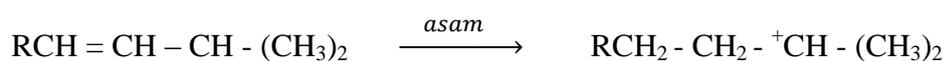
mengandung senyawa yang ditambahkan ke dalam bahan baku (Kubicka dkk, 2009; Kumar R dkk, 2010), atau katalis pre-sulfided di suasana H<sub>2</sub>S (Priecel dkk, 2011). Namun, senyawa sulfur dalam minyak produk, mungkin mempengaruhi kualitas biofuel dan H<sub>2</sub>S sebagai gas emisi reaksi, biasanya menyebabkan korosi peralatan dan pencemaran ke lingkungan. Logam mulia (Pt, Pd) juga digunakan dalam katalis tanpa sulfurization (Sotelo-Boyas dkk, 2010; Barron dkk, 2011).

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<sup>+</sup>) sehingga menghasilkan *ion carbenium*. Selanjutnya terjadi pemutusan rantai karbon dengan rantai rangkap dan terbentuk *ion carbenium*. Rantai tersebut dihidrogenasi menjadi rantai karbon jenuh atau proses hidrogenasi olefin. Keseluruhan proses reaksi tersebut dapat dilihat pada persamaan berikut:

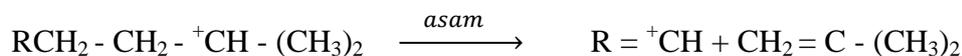
- Pembentukan Olefin



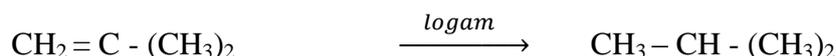
- Pembentukan ion carbenium tersier



- Isomerisasi dan cracking



- Hidrogenasi Olefin

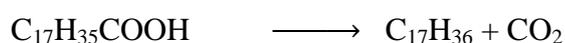


Pada umumnya, proses hidrocracking terjadi pada temperatur 260-495°C dan tekanan 35-200 bar proses hydrocracking terjadi (Sildir dkk, 2012). Proses hidrocracking termasuk dalam proses hydroprocessing yang menggunakan gas hidrogen untuk mengkonversi HC dengan berat molekul tinggi menjadi HC yang

lebih ringan seperti *gasoline* dan komponen diesel. Selama proses hydroprocessing katalis yang digunakan memiliki peran penting dalam pembentukan produk seperti : green naphtha (C5-C10), green jet fuel (C11-C13), green diesel (C14-C20), dan green liquid petroleum gas (LPG). Pada temperatur 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 (C13-C19).

Trigliserida pada Gambar 2.3 yang terdapat pada minyak nabati mula-mula dikonversi menjadi paraffin atau hidrokarbon alkana, kemudian mengalami proses berturut-turut yaitu *decarboxylation*, *decarbonylation*, dan *hydrodeoxygenation*.,. Produk samping proses hidrocracking ini adalah CO, CO<sub>2</sub>, dan H<sub>2</sub>O. Adapun uraian lengkap reaksi utama hidrocracking minyak nabati adalah sebagai berikut (Rosyadi, 2012):

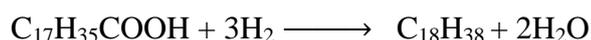
- Reaksi Dekarboksilasi, pada reaksi ini terjadi pembentukan CO<sub>2</sub>.

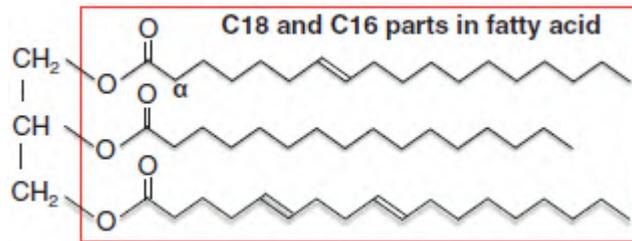


- Reaksi Dekarbonilasi, reaksi ini menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang ganjil dan sebagai byproduct adalah H<sub>2</sub>O dan CO.



- Reaksi Reduksi (Hidrodeoksigenasi), tidak seperti reaksi dekarbonilasi, reduksi minyak nabati akan menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan byproductnya adalah air (H<sub>2</sub>O).





Gambar 2.3. Struktur trigliserida pada minyak nabati  
(Sumber : Ishihara dkk, 2014)

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 C15 dan C17, sedangkan pada reaksi hidredeoksigenasi terjadi adisi gas hidrogen sehingga menjadi C16 atau C18 dan proses ini memerlukan jumlah hidrogen yang lebih banyak.

## 2.5 Bahan Bakar Minyak

Minyak bumi memiliki komponen utama yakni hidrokarbon dengan berbagai tipe seperti *normal paraffin*, *isoparaffin*, *naphthene*, *aromatic*, *multi ring naphthen* 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 (C1-C4), Naptha (C5-C9), Kerosin (C10-C14), *Gasoil* (C15-C23), 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 tiasiklo 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).

Analisis elementer minyak bumi pada Tabel 2.4 menunjukkan senyawa yang mengandung senyawa hidrokarbon dan non-hidrokarbon seperti sulfur, nitrogen, oksigen, dan lainnya.

**Tabel 2.4** Analisis Elementer Minyak Bumi

Jenis Atom	Kadar Atom % berat
Karbon	84,9-87,8
Hidrogen	11,0-14,0
Sulfur	0,06-8,00
Nitrogen	0-2,0
Oksigen	0-0,5
Logam (Fe, V, Ni)	0-0,03

Sumber : Nasution, 2010.

### 2.5.1 Bensin (*Gasoline*)

Bensin adalah campuran kompleks dari senyawa hidrokarbon dengan kisaran titik didih 40 – 180°C (Hardjono, 2000). Tiga jenis bensin yang diproduksi Indonesia adalah Premium-88, Pertamina-91, dan Pertamina Plus-95. Spesifikasi Bensin dijelaskan pada Tabel 2.5 sesuai dengan SK Dirjen Migas No.3674K/24/DJM/2006.

**Tabel 2.5** Spesifikasi Bensin Indonesia

Sifat	Satuan	Premium	Pertamax	Pertamax Plus	Metode Uji
Angka Oktana Riset	RON	88	91	95	D-2699
Densitas	Kg/m <sup>3</sup>		715-780		D-1298
Kandungan PB (max)	g/vol	0,30	0,013	0,013	D-2547
Tekanan Uap Reid pada 37,8°C	K, Pa	62	45-60	45-60	D-323
Getah Purwa (Gum)	mg/100 ml	4	4	4	D-381
Kandungan Belerang (max)	%-massa	0,20	0,10	0,10	D-1266
Kandungan Aromatik	%-vol	-	50	50	D-1319

Sumber : Nasution dkk, 2010.

Bilangan oktan merupakan bilangan perbandingan antara nilai ketukan bensin terhadap nilai ketukan dari campuran hidrokarbon standar yaitu: n-heptana dan isooktan atau 2,2,4-trimetilpentana. Semakin besar nilai oktan maka semakin

baik untuk kinerja mesin, nilai oktan ini akan berpengaruh terhadap kinerja mesin bensin.

### 2.5.2 Minyak Tanah (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 berdasarkan keputusan SK Dirjen Migas No.21 K/72/DDJm/1990 menetapkan batas minimum flash point 100°F dan smoke point 16 mm dengan *specific gravity* pada 60/60°F maksimum 0,835, (Hardjono, 2000).

### 2.5.3 Bahan Bakar Diesel

Bahan bakar diesel merupakan fraksi minyak bumi yang memiliki titik didih sekitar 175-370°C. 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 (C16H34) 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 2.6 ditampilkan spesifikasinya yang ditetapkan dengan SK Dirjen Migas No.2674 K/24/DJM/2006.

**Tabel 2.6** karakteristik Solar Indonesia

Karakteristik	Unit	Solar 48	Solar 51	ASTM
Angka setana	-	48	51	D 613
Viskositas pada 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0	0,2	D 445
Titik nyala	°C	60	55	D 93
Titik tuang	°C	-	18	D 97
Residu karbon	% m/m	18	0,3	D 4530
Kandungan air	mg/kg	500	500	D 1744
Warna	No. ASTM	3,0	3,0	1500

Sumber : Nasution dkk, 2010.

## 2.6 Zeolit

Zeolit pertama kali ditemukan oleh Freiherr Axel Cronstedt, seorang ahli mineralogi dari Swedia pada tahun 1756. Zeolit didefinisikan sebagai mineral kristal alumina silikat berpori terhidrat yang mempunyai struktur kerangka tiga dimensi yang terbentuk dari tetrahedral  $(\text{SiO}_4)^{-4}$  dan  $(\text{AlO}_4)^{-5}$ . 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  $\text{TO}_4$ , dimana T adalah ion  $\text{Si}^{4+}$  atau  $\text{Al}^{3+}$  dengan atom O berada diantara dua atom T. Dalam zeolit, setiap atom T dikoordinasikan ke empat atom oksigen (Ruren Xu dkk, 2006).

Secara empiris, rumus umum molekul zeolit adalah  $\text{M}_x/\text{n} \cdot (\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_y \cdot m\text{H}_2\text{O}$ . M adalah kation alkali atau alkali tanah, n adalah jumlah valensi kation, m adalah banyaknya molekul air per satuan unit sel, x dan y adalah angka total tetrahedral per satuan unit sel, dan nisbah  $y/x$  biasanya bernilai 1 sampai 5, meskipun ditemukan juga zeolit dengan nisbah  $y/x$  antara 10 sampai 100 (Bekkum dkk, 1991). Zeolit menurut proses pembentukannya dibagi 2, yaitu : zeolit alam (*natural zeolit*) dan zeolit sintesis (*syntetic zeolit*).

### 2.6.1 Zeolit Alam

Zeolit alam terjadi karena adanya proses kimia dan fisika yang kompleks dari batu-batuan yang telah mengalami berbagai macam perubahan di alam. Para ahli geokimia dan mineralogi memperkirakan bahwa zeolit merupakan produk gunung berapi yang membeku menjadi batuan vulkanik, batuan sedimen dan batuan metamorfosa yang selanjutnya mengalami proses pelapukan karena pengaruh panas dan dingin sehingga akhirnya terbentuk mineral-mineral zeolit. Anggapan lain menyatakan proses terjadinya zeolit berawal dari debu-debu gunung berapi yang beterbangan kemudian mengendap di dasar danau dan dasar lautan. Debu-debu vulkanik tersebut selanjutnya mengalami berbagai macam perubahan oleh air danau atau air laut sehingga terbentuk sedimen-sedimen yang

mengandung zeolit di dasar danau atau laut tersebut (Setyawan, 2002). Jenis zeolit alam dibedakan menjadi 2 kelompok, yaitu:

- a) Zeolit yang terdapat di antara celah-celah batuan atau di antara lapisan batuan zeolit jenis ini biasanya terdiri dari beberapa jenis mineral zeolit bersama-sama dengan mineral lain seperti kalsit, kwarsa, renit, klorit, fluorit dan mineral sulfida.
- b) Zeolit yang berupa batuan; hanya sedikit jenis zeolit yang berbentuk batuan, diantaranya adalah: klinoptilolit, analsim, laumontit, mordenit, filipsit, erionit, kabasit dan heulandit.

Zeolit alam merupakan mineral yang jumlahnya banyak tetapi distribusinya tidak merata, seperti klinoptilolit, mordenit, phillipsit, chabazit dan laumontit. Namun zeolit alam memiliki beberapa kelemahan, diantaranya mengandung banyak pengotor seperti Na, K, Ca, Mg dan Fe serta kristalinitasnya kurang baik. Keberadaan pengotor-pengotor tersebut dapat mengurangi aktivitas dari zeolit. Untuk memperbaiki karakter zeolit alam sehingga dapat digunakan sebagai katalis, adsorpsi, atau aplikasi lainnya, biasanya dilakukan aktivasi dan modifikasi terlebih dahulu. Selain untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat pada zeolit alam, proses aktivasi zeolit juga ditujukan untuk memodifikasi sifat-sifat dari zeolit, seperti luas permukaan dan keasaman. Luas permukaan dan keasaman yang meningkat akan menyebabkan aktivitas katalitik dari zeolit meningkat. Salah satu kelebihan dari zeolit adalah memiliki luas permukaan dan keasaman yang mudah dimodifikasi (Yuanita, 2010).

### **2.6.2 Zeolit sintetis**

Zeolit sintetis adalah suatu senyawa kimia dimana mempunyai sifat fisik dan kimia yang sama dengan zeolit yang ada di alam, dibuat dari bahan lain dengan proses sintesis dan dimodifikasi sedemikian rupa sehingga menyerupai zeolit yang ada di alam. Zeolit dibentuk dalam kondisi hidrotermal, yaitu proses kristalisasi gel aluminasilikat dalam sistem hidrotermal tertutup pada temperatur yang bervariasi antara temperatur kamar sampai dengan 200 °C (Tovina, 2009). Bahan utama pembentuknya adalah aluminat silikat (gel) dan berbagai logam sebagai kation. Komposisi gel, sifat fisik dan kimia reaktan, serta jenis kation dan

kondisi krisatalisasi sangat menentukan struktur yang diperoleh. Pada Tabel 2.7 menunjukkan contoh penggunaan dari zeolit sintesis.

**Tabel 2.7** Contoh penggunaan zeolit sintesis

<b>Jenis Zeolit</b>	<b>Kegunaan</b>
Zeolit X	Catalytic cracking (FCC) dan hidrocracking, mereduksi NO, NO <sub>2</sub> , dan CO <sub>2</sub>
Zeolit Y	Removal, pemisah fruktosa-glukosa, pemisah N <sub>2</sub> di udara, bahan pendingin kering
Zeolit US-Y	Memisahkan monosakarida
Zeolit A	Pengkonsentrasi alkohol, pengering olefin, bahan gas alam padat, pembersih CO <sub>2</sub> dari udara
Zeolit ZSM-5	Dewaxing, produksi syngas, mensintesis ethylbenzene
Linde Zeolite-A	Bubuk pembersih untuk memindahkan ion Ca dan Mg

Kemampuan zeolit sintesis sebagai penyaring molekuler, katalis, dan penukar ion sangat tergantung dari perbandingan Al dan Si, sehingga dikelompokkan menjadi tiga jenis zeolit, yaitu :

1. Zeolit dengan kadar Si rendah dengan perbandingan 1:5

Zeolit jenis ini memiliki konsentrasi kation paling tinggi dan mempunyai sifat adsorpsi yang optimum. Zeolit ini banyak mengandung Al, berpori, mempunyai nilai ekonomi tinggi karena efektif untuk pemisahan atau pemurnian dengan kapasitas besar. Volume porinya dapat mencapai 0,5 cm<sup>3</sup> tiap cm<sup>3</sup> dari volume zeolit. Contoh zeolit silika rendah adalah zeolit A dan X.

2. Zeolit dengan kadar Si sedang

Zeolit ini mempunyai perbandingan kadar Si/Al dari 2 sampai 5. Kerangka tetrahedral Al dari zeolit jenis ini tidak stabil terhadap asam dan panas, namun ada pula zeolit yang mempunyai perbandingan Si/Al=5 yang sangat stabil yaitu zeolit mordenit. Contoh zeolit jenis ini adalah zeolit Y.

3. Zeolit dengan kadar Si tinggi

Zeolit ini mempunyai perbandingan Si/Al > 5, bisa mencapai 10:100 bahkan lebih. Sangat higroskopis dan menyerap molekul non-polar sehingga baik digunakan sebagai katalisator asam untuk hidrokarbon. Contoh zeolit ini adalah zeolit ZSM-5, ZSM-11, ZSM-21, ZSM-24.

## 2.7 Zeolit Sebagai Katalis

Menurut Csicsery (2005), zeolit memiliki sifat-sifat yang membuatnya sangat ideal untuk digunakan sebagai katalis heterogen, yaitu :

1. Memiliki kation yang dapat ditukar, sehingga dapat dilakukan tukar kation dengan logam yang sesuai untuk reaksi katalisis tertentu.
2. Bila dilakukan tukar kation dengan H, maka zeolit akan memiliki situs asam yang cukup besar.
3. Diameter pori yang kecil menyebabkan zeolit memiliki koselektivitas terhadap reaktan dan produk tertentu.

Tiga tipe selektif yang dimiliki zeolit sebagai katalis (Csicsery, 2005), yaitu:

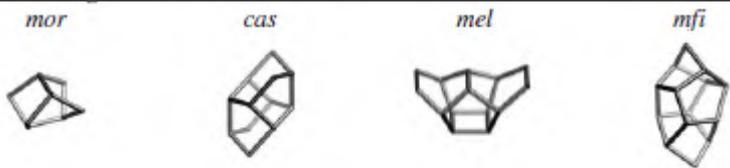
1. Katalis selektif reaktan  
Dimana hanya molekul (reaktan) dengan ukuran tertentu yang dapat masuk ke dalam pori dan akan bereaksi di dalam pori.
2. Katalis selektif produk  
Hanya produk yang berukuran tertentu yang dapat meninggalkan situs aktif dan berdifusi melewati saluran (*channel*) dan keluar sebagai produk.
3. Katalis selektif keadaan transisi  
Reaksi yang terjadi melibatkan keadaan transisi dengan dimensi yang terbatas oleh ukuran pori.

## 2.8 Zeolit ZSM-5

Pertama kali Zeolit ZSM-5 disintesis oleh Landolt dan Arguer (1965) yang kemudian diaplikasikan sebagai katalis dalam produksi propilena dan oktana gasolin karena adanya sisi asam pada permukaan (Cejka dkk, 2005). Zeolit ZSM-5 merupakan zeolit yang memiliki rasio Si/Al bervariasi dari 10 sampai ratusan dan juga merupakan salah satu zeolit dengan framework tipe MFI, dengan rumus umum  $\text{Na}_n(\text{AlO}_2)_n(\text{SiO}_2)_{96-n} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ .

Data mengenai zeolit ZSM-5 diambil dari International Zeolite Association (IZA) ditampilkan pada Tabel 2.8 dan Tabel 2.9.

**Tabel 2.8** Data Zeolit tipe MFI

Cell Parameters	$a = 20.090 \text{ \AA}$ $b = 19.738 \text{ \AA}$ $c = 13.142 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
Volume	$5211.29 \text{ \AA}^3$
$R_{DLS}$	0.0020
Framework Density ( $FD_{Si}$ )	18.4 T/1000 $\text{\AA}^3$
Ring Sizes (# T-atoms)	10 6 5 4
Channel System	3-dimensional
Secondary Building Units	5-1
Composite Building Units	

Sumber : [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&-lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find)

**Tabel 2.9** Data Zeolit ZSM-5

Type Material (Name)	ZSM-5
Chemical Formula	$[\text{Na}^+_n (\text{H}_2\text{O})_{16}] [\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}] \text{-MFI}$ , $n < 27$
Cell Parameters	$a = 20.07 \text{ \AA}$ $b = 19.92 \text{ \AA}$ $c = 13.42 \text{ \AA}$ $\alpha = 90.000^\circ$ $\beta = 90.000^\circ$ $\gamma = 90.000^\circ$
Framework Density	$17.9 \text{ T/1000 \AA}^3$
Channel System	{[100] 10 5.1 x 5.5 <-> [010] 10 5.3 x 5.6}*** (3-dimensional)

Sumber : [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_tm.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=tm&STC=MFI&-find](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=MFI&-find)

Zeolit, terutama ZSM-5, telah berhasil digunakan untuk deoksigenasi dari oksigenat biomassa yang diturunkan untuk meningkatkan produksi aromatik. Karena ZSM-5 memiliki situs yang mengandung asam, luas permukaan yang tinggi, bentuk selektivitas, dan diameter pori yang sesuai, oleh karena itu katalis ini memiliki efisiensi tinggi untuk mengurangi senyawa oksigen dan meningkatkan hasil *yield* hidrokarbon aromatik. Namun, jumlah yang tinggi dari hidrokarbon polisiklik aromatik (HPA) yang dihasilkan oleh ZSM-5 telah dilaporkan (Lu dkk, 2010; Ago dkk, 2008; Mihalcik dkk, 2011). Oleh karena itu, gagasan untuk menambahkan logam transisi ke dalam kerangka zeolit: (1) untuk meminimalkan hidrokarbon polisiklik aromatik yang mengarah ke pembentukan coke dan (2) untuk menaikkan pembentukan hidrokarbon aromatik monosiklik (HMA).

Penelitian telah menunjukkan bahwa penggunaan katalis asam dalam catalytic cracking trigliserida dengan kondisi dibawah atmosfer inert membentuk parafin, olefin, aldehida, keton, karboksilat asam, dan hidrokarbon aromatik (Katikaneni dkk, 1996; Dandik dkk, 1999). Zeolit HZSM-5 paling menyeluruh dipelajari karena zeolit ini menunjukkan karakteristik keasaman dan selektivitas yang tinggi. Sementara mempelajari kinerja dari HZSM-5 dan zeolit lainnya selama proses pirolisis minyak sawit, Twaiq dkk (1999) mengamati bahwa aktivitas dan selektivitas tergantung pada faktor-faktor seperti keasaman, ukuran, dan distribusi pori.

Sebuah tinjauan studi utama yang diterbitkan dalam menangani literatur dengan catalytic cracking dari minyak nabati baru-baru ini disajikan oleh Lavrenov dkk (2011). Kebanyakan penelitian telah menunjukkan bahwa zeolit HZSM-5 adalah katalis yang paling efisien dalam memproduksi senyawa cair pada kisaran bensin. Memang, kelompok dari Bathia luas mengevaluasi berbagai zeolit (HZSM-5, H- $\beta$ , USY, MCM-41, SBA-15, Al-SBA-15, Al-MCM-41, Ca-MCM-41) dan campuran zeolit (MCM-41+HZSM-5, MCM-41+H- $\beta$ , HZSM-5+H- $\beta$ , HZSM-5+USY, SBA-15+HZSM-15) pada catalytic cracking minyak sawit dan diamati bahwa di antara semua katalis yang dipelajari, HZSM-5 menghasilkan produk yang tertinggi dalam kisaran bensin (Twaiq dkk, 1999; Twaiq dkk, 2003; Sang dkk, 2003; Ooi dkk, 2005; Tamunaidu dkk, 2007).

## **2.9 Penelitian Terdahulu**

Berbagai penelitian yang diterbitkan setuju bahwa efek termal saja sudah cukup untuk menghasilkan perengkahan trigliserida dan menyebabkan pembentukan senyawa yang relatif lebih pendek. Namun, konversi dan distribusi produk dapat diubah dengan adanya katalis, yang, sesuai dengan karakteristik mereka (yaitu, keasaman dan selektivitas yang tinggi), dan juga bisa menyebabkan konversi dan hasilnya yang maksimal dalam memproduksi hidrokarbon di kisaran bahan bakar konvensional (*gasoline* dan diesel).

Penelitian Nurjannah dkk (2009) telah melakukan impregnasi dengan logam transisi (Ni, Cu, Zn) ke dalam HZSM-5 untuk meningkatkan sisi aktif dari katalis tersebut. Hasil dari penelitian ini diketahui bahwa pada temperatur 450<sup>0</sup>C dan laju

gas N<sub>2</sub> 130 ml/min untuk katalis HZSM-5 *yield gasoline* 17.11%, *kerosene* 14.89%, dan *diesel* 10.86%. Untuk katalis Ni/HZSM-5 *yield gasoline* 17.55%, *kerosene* 13.48%, dan *diesel* 5.84%. Untuk katalis Cu/HZSM-5 *yield gasoline* 18.05%, *kerosene* 13.30%, dan *diesel* 5.72%. Untuk katalis Zn/HZSM-5 *yield gasoline* 29.38%, *kerosene* 12.86%, dan *diesel* 4.78%.

Perengkahan minyak sawit menggunakan katalis Pd/HZSM-5 didapat fraksi *gasoline* sebesar 57,6%, sedangkan dalam produk hasil perengkahan minyak goreng didapat fraksi *gasoline* sebesar 47,43%. Ini menunjukkan impregnasi palladium terbukti dapat meningkatkan kinerja katalis HZSM-5 (Danawati dkk, 2011).

Hydrocracking dari tanaman bintaro menggunakan katalis Ni/Zn-HZSM-5 dengan perbandingan Ni:Zn sebesar 1:1 dengan persentase logam 2% massa katalis total didapat selektivitas maksimum *gasoline* sebesar 52,42% tercapai pada temperatur 350°C, sedangkan selektivitas maksimum *kerosene* sebesar 86,72% pada temperatur 400°C (Iqbal dkk, 2014). Rismawati dkk (2015) melakukan hydrocracking minyak nyamplung dengan menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada temperatur 350°C dalam reaktor *batch* didapat *yield* sebesar 39.58% *gasoil*, 31.32% *gasoline* dan 7.44% *kerosene*. Beberapa peneliti telah melakukan penelitian dengan berbagai jenis bahan baku menggunakan katalis logam transisi yang dapat dirangkum pada Tabel 2.10.

**Tabel 2.10** Beberapa penelitian terdahulu dengan berbagai macam kondisi reaksi , bahan baku, dan jenis katalis.

No	Peneliti (Tahun)	Katalis	Bahan Baku	Hasil
1	F A A Twaiq., S Bhatia. (2001)	HZSM-5	Minyak Sawit	Melalui proses catalytic cracking menghasilkan <i>yield optimum gasoline</i> 28,1%wt, konversi 91,3%wt pada temperatur 350°C.
2	Nurjannah., Irmawati., A Roesyadi., Danawati. (2009b)	(Ni, Cu, Zn)/HZM-5	Minyak Sawit	Pada temperatur 450°C dan laju gas N <sub>2</sub> 130 ml/min untuk katalis HZSM-5 <i>yield gasoline</i> 17.11%, <i>kerosene</i> 14.89%, dan <i>diesel</i> 10.86%. Untuk katalis Ni/HZSM-5 <i>yield gasoline</i> 17.55%, <i>kerosene</i>

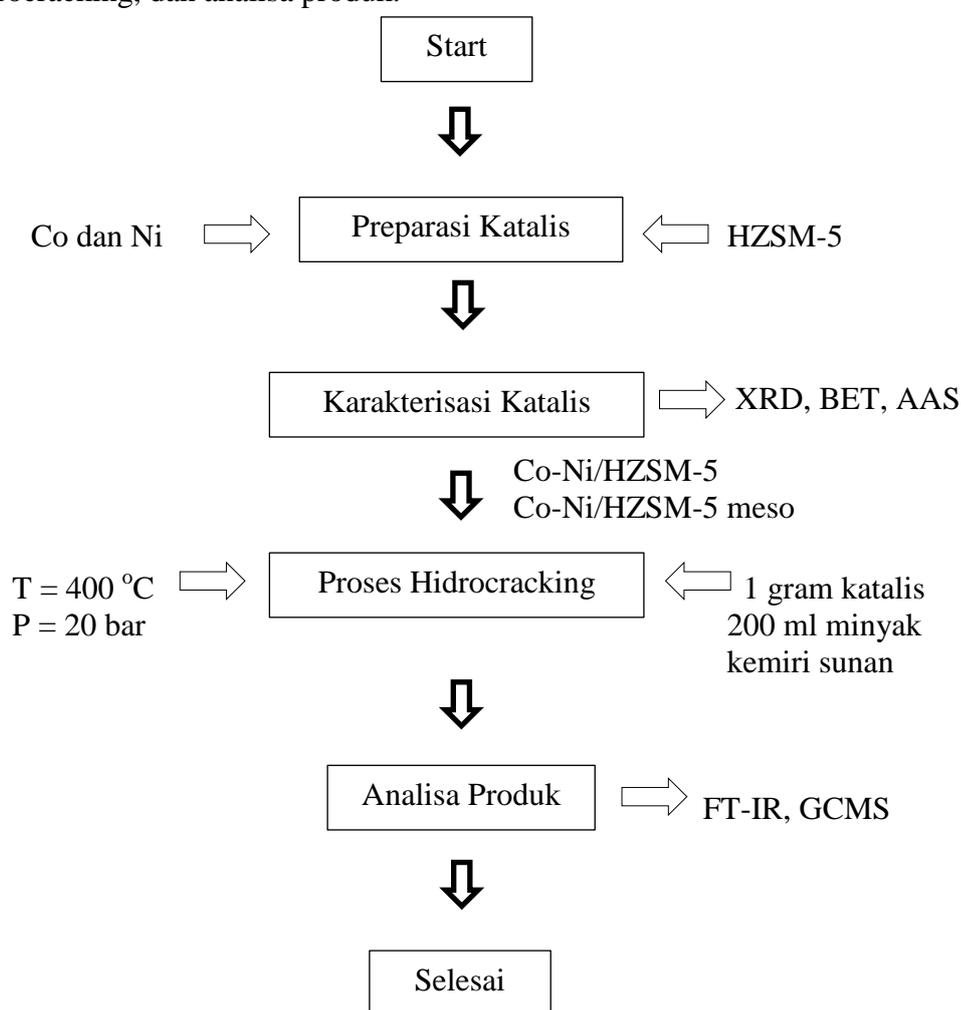
				13.48%, dan <i>diesel</i> 5.84%. Untuk katalis Cu/HZSM-5 <i>yield gasoline</i> 18.05%, <i>kerosene</i> 13.30%, dan <i>diesel</i> 5.72%. Untuk katalis Zn/HZSM-5 <i>yield gasoline</i> 29.38%, <i>kerosene</i> 12.86%, dan <i>diesel</i> 4.78%.
3	Thangalazhy-Gopakumar S, Adhikari S, Gupta RB. (2012)	Logam/HZSM-5 (Ni, Co, Mo, Pt)	Pine Wood	Semua katalis logam/HZSM-5 meningkatkan <i>yield</i> aromatik dibandingkan dengan HZSM-5 sebagai support.
4	Danawati H P, A Roesyadi, Kusno Budhikarjono, Ignatius Gunarti, Agus Budianto. (2012)	Pd/HZSM-5	Minyak Sawit	Perengkahan minyak sawit menggunakan katalis Pd/HZSM-5 didapat fraksi <i>gasoline</i> sebesar 57,6%, sedangkan dalam produk hasil perengkahan minyak goreng didapat fraksi <i>gasoline</i> sebesar 47,43%.
5	Djenar, N.S., Lintang, N. (2012)	Asam Sulfat	Minyak Kemiri Sunan	Pada esterifikasi minyak digunakan metanol dengan katalis asam sulfat pada temperatur reaksi 60 °C selama 60 menit. Tahap selanjutnya dilakukan transesterifikasi pada temperatur 50 °C selama 30 menit. Hasil analisis GC-MS diketahui bahwa komposisi kimia terbesar dari biodiesel adalah 29,97% metil palmitat, 38,03% metil oleat dan 27,55% metil linoleat.
6	Vichaphund dkk. (2013)	HZSM-5, Metal/HZSM-5 (Ni, Co)	Jatropha	Ni/HZSM-5 menunjukkan <i>yield</i> hidrokarbon tertinggi sebesar 97%.
7	Iqbal M, Victor Purnomo, Danawati. (2014)	Ni/Zn-HZSM-5	Minyak Bintaro	Hidrocracking dari tanaman bintaro menggunakan katalis Ni/Zn-HZSM-5 dengan perbandingan Ni:Zn

				sebesar 1:1 dengan persentase logam 2% massa katalis total didapat selektivitas maksimum <i>gasoline</i> sebesar 52,42% tercapai pada temperatur 350°C, sedangkan selektivitas maksimum <i>kerosene</i> sebesar 86,72% pada temperatur 400°C.
8	Rismawati Rasyid, Adrianto Prihartantyo, Mahfud & Achmad Roesyadi (2015)	CoMo/ $\gamma$ - Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Minyak Nyamplung	Hidrocracking minyak nyamplung dengan menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pada temperatur 350°C dalam reaktor <i>batch</i> didapat <i>yield</i> sebesar 39.58% <i>gasoil</i> , 31.32% <i>gasoline</i> dan 7.44% <i>kerosene</i> .

### BAB III

## METODOLOGI PENELITIAN

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia, Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh November Surabaya. Penelitian ini dilakukan melalui beberapa tahapan (Gambar 3.1) seperti menyiapkan bahan baku, preparasi katalis, uji aktivitas katalis dengan reaksi hidrocracking, dan analisa produk.

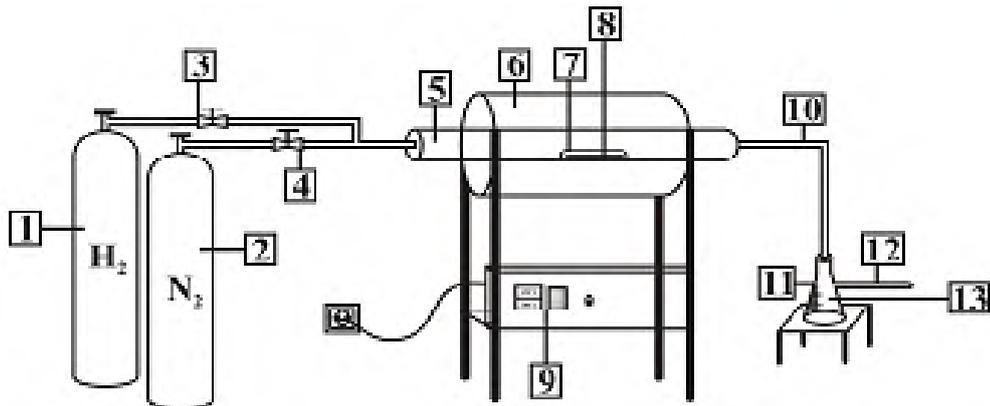


**Gambar 3.1** Diagram Alir Penelitian

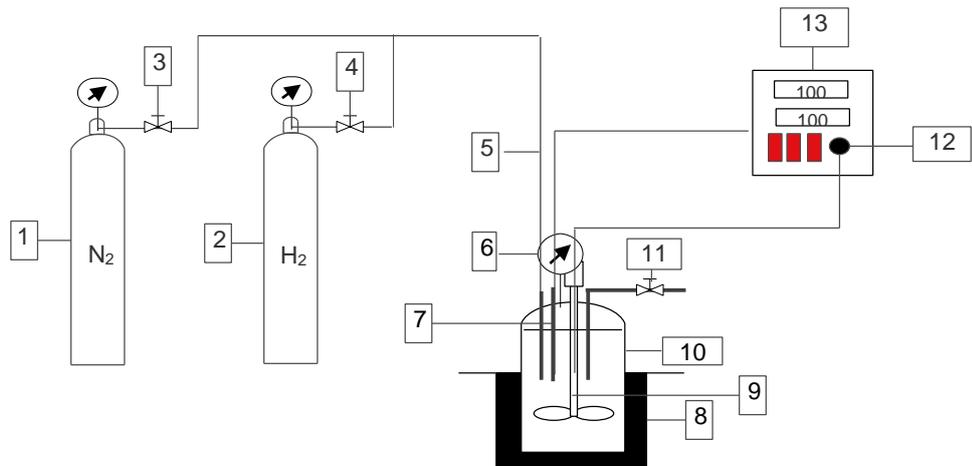
### 3.1 Alat dan Bahan

*Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini* terdiri dari minyak kemiri sunan dari hasil pressing biji kemiri sunan yang diperoleh dari Kabupaten Lembang, Bandung, Jawa Barat.  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$  atau Zeolite ZSM-5 ammonium (CAS No. 1318-02-1) dengan luas permukaan  $425 \text{ m}^2/\text{gr}$  dan rasio  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  yang diperoleh dari Zeolyst International (CBV 8014), adapun gas hidrogen dan gas nitrogen diperoleh dari CV. Tri Gases, sedangkan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,  $\text{NaOH}$ , dan  $\text{HCl}$  diperoleh dari Merck.

*Peralatan yang digunakan* terdiri dari peralatan furnace untuk kalsinasi katalis (Gambar 3.2), seperangkat peralatan uji aktivitas katalis pada proses hidrocracking minyak kemiri sunan yang dilakukan dalam reaktor *batch* berpengaduk (Model 4563 *Parr Instrument Company*, ukuran 600 ml) (Gambar 3.3), oven Fischer, hotplate berpengaduk, desikator, dan filtrasi vakum.



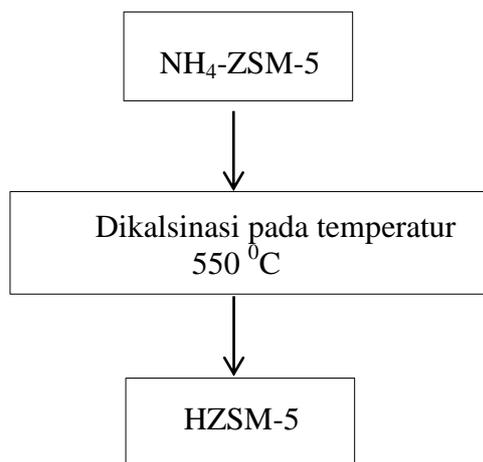
**Gambar 3.2** Rangkaian Peralatan Kalsinasi Katalis, terdiri dari: 1) Tabung gas  $\text{H}_2$ , 2) Tabung gas  $\text{N}_2$ , 3) *Valve tube* gas  $\text{H}_2$ , 4) *Valve tube* gas  $\text{N}_2$ , 5) Reaktor kalsinasi, 6) *Furnace*, 7) *Nucelle*, 8) Katalis, 9) Panel control *furnace*, 10) *Tube gas outlet*, 11) *Vakuum fest*, 12) Gas keluar, 13) Air



**Gambar 3.3** Rangkaian Peralatan Proses Hidrocracking, terdiri dari : 1) Tabung gas N<sub>2</sub>, 2) Tabung gas H<sub>2</sub>, 3) Valve tube gas N<sub>2</sub>, 4) Valve tube gas H<sub>2</sub>, 5) Tube reaktor gas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>, 6) Indikator tekanan reaktor, 7) Thermocouple, 8) Furnace, 9) Pengaduk, 10) Reaktor, 11) Valve tube sampling cairan, 12) Pengatur kecepatan pengaduk, 13) Panel kontrol heater-reaktor

### 3.2 Preparasi Katalis HZSM-5

Katalis NH<sub>4</sub>-ZSM-5 diubah menjadi bentuk HZSM-5 melalui proses kalsinasi pada temperatur 550<sup>0</sup>C selama 5 jam. Prosedur pengubahan ke HZSM-5 dapat dilihat pada Gambar 3.4.



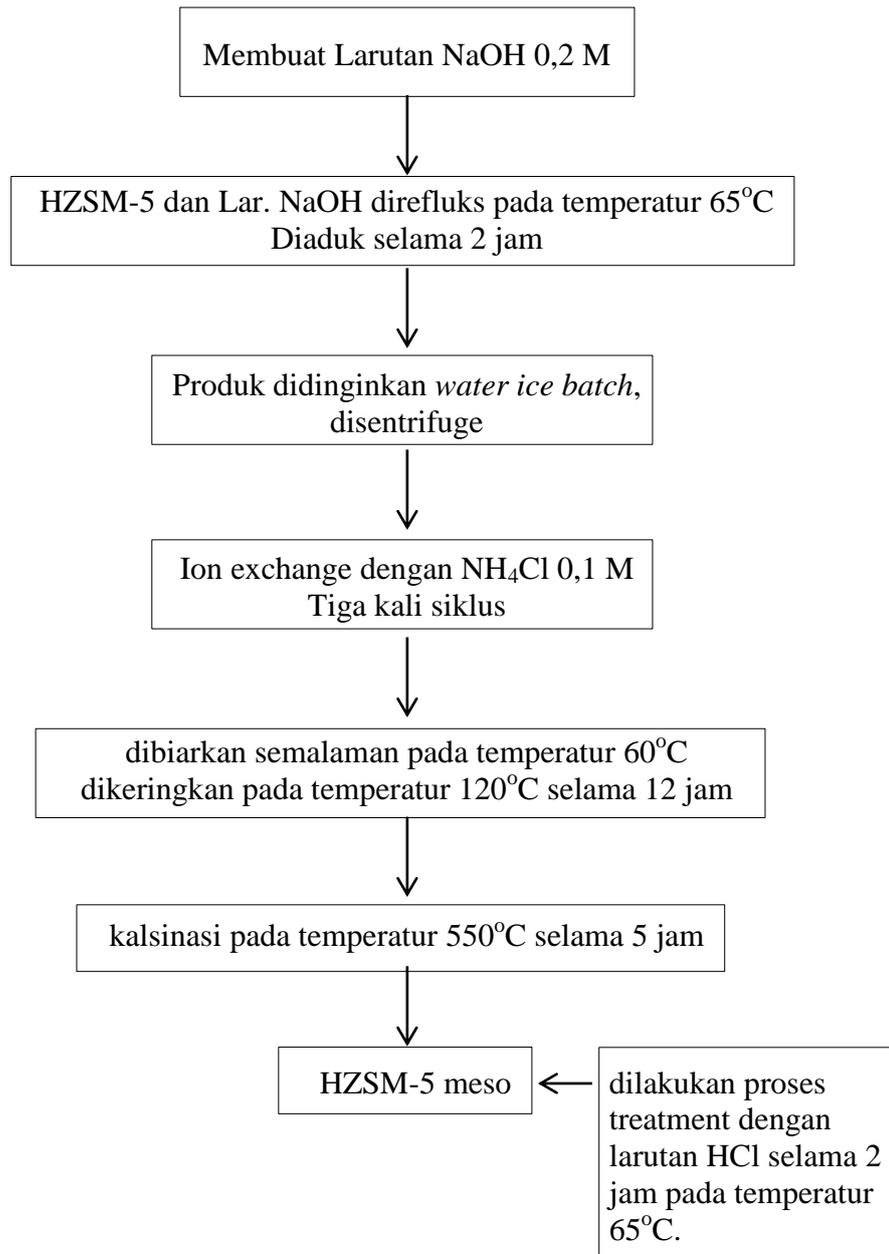
**Gambar 3.4** Prosedur pengubahan ke H-Zeolit

### 3.3 Preparasi Katalis H-ZSM-5 mesopori

ZSM-5 yang digunakan pada studi mempunyai rasio molar  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$  yang disuplai dari Zeolyst International dalam bentuk  $\text{NH}_4\text{-ZSM-5}$ . Prosedur perlakuan basa dan asam sesuai dengan yang dilakukan oleh Ogura dkk (2001) dan Sartipi dkk (2013). Zeolit yang mengalami perlakuan basa, asam dan dilanjutkan dengan proses ion exchange ini diberi nama HZSM-5 mesopori.

Katalis HZSM-5 mesopori dipersiapkan dengan menggunakan larutan NaOH melalui proses desilikasi dan diikuti dengan menggunakan larutan HCl untuk tetap mempertahankan nilai rasio Si/Al sama dengan mikropori HZSM-5.

Prosedur preparasi katalis H-ZSM-5 meso (Gambar 3.5) diawali dengan membuat larutan NaOH 0,2 M. Selanjutnya HZSM-5 dan Larutan NaOH (rasio larutan basa dan HZSM-5 =  $33,3 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ) direfluks pada temperatur  $65^\circ\text{C}$  dalam kondisi pengadukan selama 2 jam. Setelah proses desilikasi selesai, produk didinginkan segera ke dalam *water ice batch*. Selanjutnya disentrifugasi untuk memisahkan produk zeolit dari larutan. Impuritis pada zeolit dihilangkan dengan pencucian dan dilakukan hingga diperoleh pH netral. Keberadaan sedikit ion Na dapat diminimalisasikan dengan proses ion exchange dengan larutan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  0,1 M dengan tiga kali siklus. Selanjutnya dibiarkan semalaman pada temperatur  $60^\circ\text{C}$  dan dikeringkan pada temperatur  $120^\circ\text{C}$  selama 12 jam. Dilanjutkan dengan proses kalsinasi pada temperatur  $550^\circ\text{C}$  selama 5 jam. Produk hasil desilikasi ini disebut HZSM-5 meso dengan rasio Si/Al berkurang dari HZSM-5 sebelum ditreatment. Untuk meningkatkan rasio Si/Al, dilakukan proses treatment dengan larutan HCl (rasio larutan asam dan HZSM-5 meso =  $28,6 \text{ cm}^3/\text{gr}$ ) selama 2 jam pada temperatur  $65^\circ\text{C}$ .



**Gambar 3.5** Prosedur preparasi katalis HZSM-5 meso

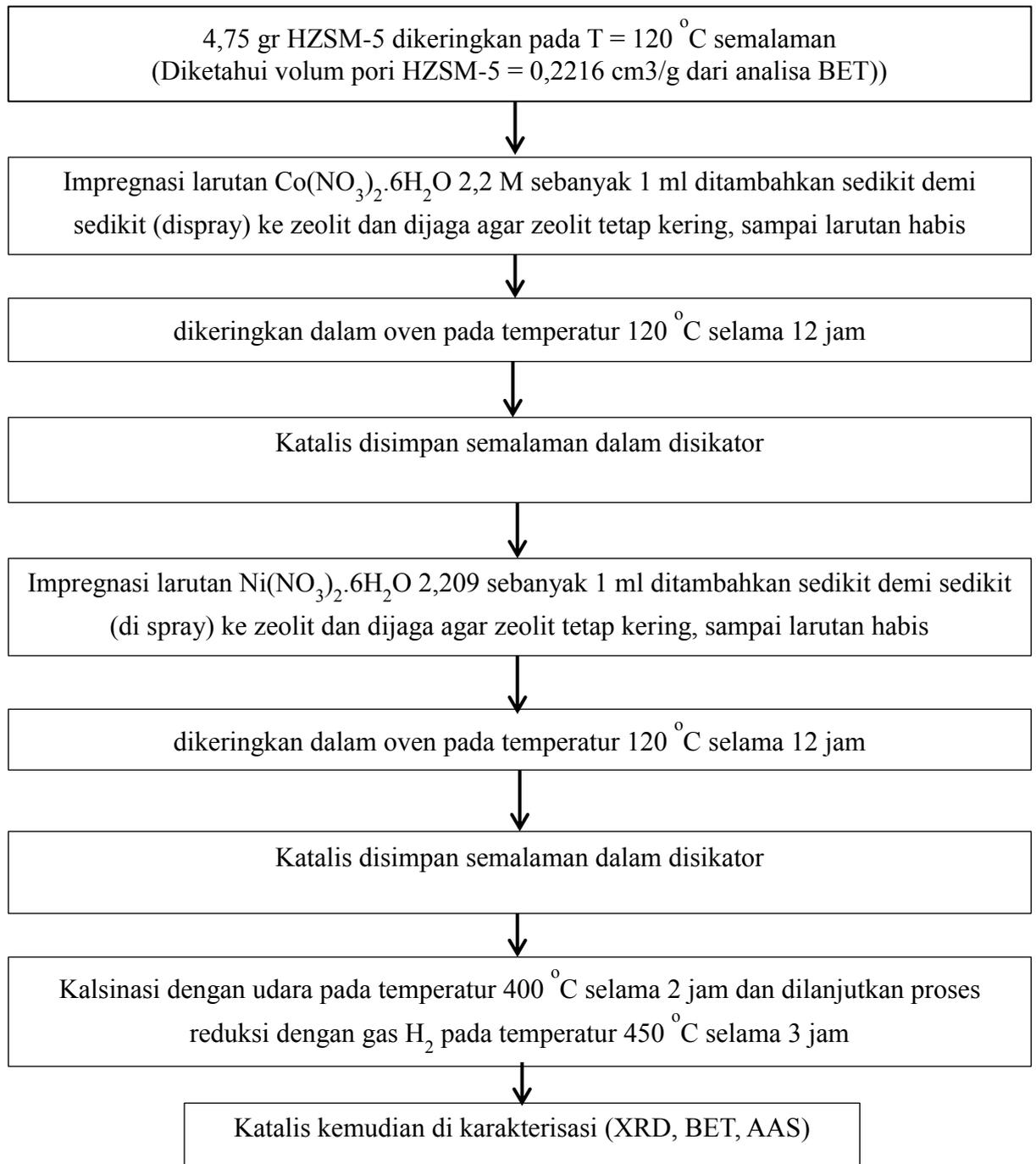
### 3.4 Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 mesopori

Prosedur impregnasi logam Co dan Ni yang digunakan adalah *incipient wetness impregnation*. *Incipient wetness impregnation* merupakan suatu teknik sintesis katalis heterogen dengan adanya aksi kapilaritas, dimana garam logam aktif dilarutkan dalam media air atau organik dengan jumlah volum larutan logam yang ditambahkan ke support sama dengan volum pori total support atau berdasarkan volume eksperimen.

## 1. Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5

HZSM-5 di impregnasi dengan larutan yang mengandung logam aktif yaitu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yaitu dengan menambahkan secara perlahan-lahan larutan logam ke HZSM-5 pada temperatur kamar. Impregnasi katalis dengan larutan logam menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Sartipi dkk (2013) dan Haber dkk (1995).

Tahap-tahapnya adalah sebagai berikut : (1) Menimbang zeolit sintetis tipe HZSM-5 sebanyak 4,75 g dikeringkan semalaman dalam oven pada temperatur  $120\text{ }^\circ\text{C}$  atau dikalsinasi pada temperatur  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam untuk mengurangi senyawa yang terserap pada permukaan, selanjutnya diletakkan dalam suatu cawan besar. (2) Impregnasi larutan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2,20 M sebanyak 1 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (di spray) kedalam zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. (3) Lakukan impregnasi kembali dengan larutan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dengan jumlah yang sama dengan sebelumnya. Hal ini dilakukan karena volum pori HZSM-5 kecil, sehingga perlu dilakukan 2 kali impregnasi. (4) Katalis disimpan semalaman di dalam desikator. (5) Kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur  $120\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. (6) Impregnasi larutan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  2,209 M sebanyak 1 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (di spray) kedalam zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. Tahap selanjutnya sama dengan tahap 3-6. Kemudian dikalsinasi dengan udara pada temperatur  $400\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan dilanjutkan dengan proses reduksi dengan gas  $\text{H}_2$  pada temperatur  $450\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Setelah selesai katalis didinginkan di dalam alat yang sama dengan mengalirkan hanya gas  $\text{N}_2$  sampai temperatur mencapai temperatur kamar. Aliran gas sekecil mungkin. Katalis Co-Ni/HZSM-5 dengan loading diharapkan akan diperoleh melalui prosedur ini. Padatan dianalisa dengan menggunakan AAS untuk menentukan kadar Co dan Ni yang terimpregnasi kedalam zeolit. Sampel katalis ini diberi nama Co-Ni/HZSM-5. Percobaan diulangi untuk variasi persen loading logam. Prosedur impregnasi logam dapat dilihat pada Gambar 3.6.

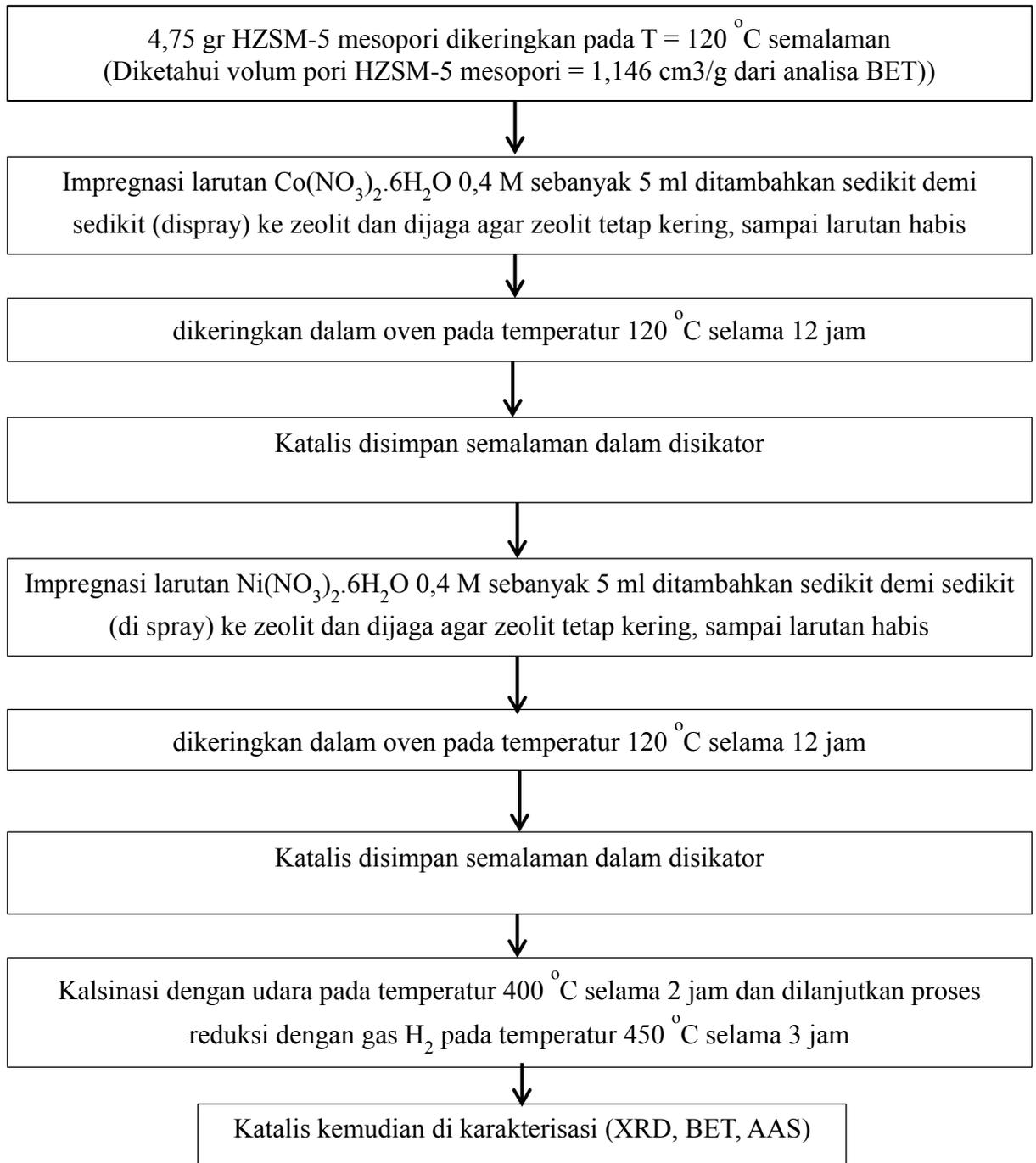


**Gambar 3.6** Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5

## 2. Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5 mesopori

HZSM-5 di impregnasi dengan larutan yang mengandung logam aktif yaitu  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  yaitu dengan menambahkan secara perlahan-lahan larutan logam ke HZSM-5 pada temperatur kamar. Impregnasi katalis dengan larutan logam menggunakan prosedur yang dilakukan oleh Sartipi dkk (2013) dan Haber dkk (1995).

Tahap-tahapnya adalah sebagai berikut : (1) Menimbang zeolit sintetis tipe HZSM-5 sebanyak 4,75 g dikeringkan semalaman dalam oven pada temperatur  $120\text{ }^\circ\text{C}$  atau dikalsinasi pada temperatur  $550\text{ }^\circ\text{C}$  selama 5 jam untuk mengurangi senyawa yang terserap pada permukaan, selanjutnya diletakkan dalam suatu cawan besar. (2) Impregnasi larutan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,4 M sebanyak 5 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (di spray) kedalam zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. (3) Katalis disimpan semalaman di dalam desikator. (4) Kemudian dikeringkan di dalam oven pada temperatur  $120\text{ }^\circ\text{C}$  selama 12 jam. (5) Impregnasi larutan  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0,4 M sebanyak 5 ml dengan cara ditambahkan sedikit demi sedikit (di spray) kedalam zeolit dan dijaga agar zeolit tetap kering, sampai larutan habis. Tahap selanjutnya sama dengan tahap 3-6. Kemudian dikalsinasi dengan udara pada temperatur  $400\text{ }^\circ\text{C}$  selama 2 jam dan dilanjutkan dengan proses reduksi dengan gas  $\text{H}_2$  pada temperatur  $450\text{ }^\circ\text{C}$  selama 3 jam. Setelah selesai katalis didinginkan di dalam alat yang sama dengan mengalirkan hanya gas  $\text{N}_2$  sampai temperatur mencapai temperatur kamar. Aliran gas sekecil mungkin. Katalis Co-Ni/HZSM-5 meso diharapkan akan diperoleh melalui prosedur ini. Padatan dianalisa dengan menggunakan AAS untuk menentukan kadar Co dan Ni yang terimpregnasi kedalam zeolit. Sampel katalis ini diberi nama Co-Ni/HZSM-5 meso. Percobaan diulangi untuk variasi persen loading logam. Prosedur impregnasi logam dapat dilihat pada Gambar 3.7.



**Gambar 3.7** Preparasi Katalis Co-Ni/HZSM-5 mesopori

### 3.5 Proses Kalsinasi

Kalsinasi dilakukan dalam furnace sampai terbentuk katalis (Gambar 3.2). Mula-mula sampel katalis diletakkan pada wadah *nucelle* kemudian dimasukkan kedalam furnace dan tutup pipa bukaan hingga rapat dan kuat. Selanjutnya alirkan

gas atau udara kedalam furnace lalu *setting* temperatur yang diinginkan. Cek pipa buangan udara sebelum proses dilanjutkan. Setelah semua dalam kondisi yang telah sesuai keinginan maka katalis akan dikalsinasi sesuai waktu yang telah ditentukan.

### **3.6 Karakterisasi Katalis**

Untuk mengetahui hasil preparasi yang baik, maka perlu dilakukan karakterisasi katalis yaitu : Karakterisasi katalis menggunakan X-ray diffraction (XRD) untuk mengidentifikasi komponen yang terdapat pada permukaan katalis serta bentuk kristal dari katalis. Pola-pola difraksi *XRD* dari padatan katalis (Phillip X-Pert diffractometer dengan radiasi Cu  $K\alpha$ ) dikumpulkan dari  $2\theta = 5 - 90$  untuk mengenali peak kristal zeolit ZSM-5. Keberadaan partikel NiO,  $Co_3O_4$ , CoO, Ni dan Co dikonfirmasi kembali pada pola difraksi yang dikumpulkan pada  $2\theta = 10-80$ . *Atomic Absorption Spectrometry (AAS)* digunakan untuk mengetahui kandungan nikel dan cobalt yang terimpregnasi pada support HZSM-5 dan HZSM-5 mesopori.

Luas permukaan (*surface area*) katalis diukur dengan metode *Brunauer–Emmett–Teller (BET)* pada alat *Quantachrome NovaWin Version 10.0*. berdasarkan pada data adsorpsi dengan tekanan parsial ( $P/P_0$ ) range 0.095–0.297 melalui proses pencatatan isotherm BET 44 titik. Sebelumnya sampel dioutgass selama 16 jam pada 300 °C sebelum dilakukan pengukuran nitrogen adsorption dan desorption isotherms pada temperatur 77 K. Distribusi ukuran pori dihitung dengan menggunakan model adsorpsi *Barrett–Joyner–Halenda (BJH)*. Volum mikropori diperoleh dari analisis t-plot. Volume pori total diperoleh dari jumlah nitrogen yang diserap pada  $P/P_0 = ca. 0.99034$ . Volume mesopori diperoleh dari hasil pengurangan volum pori total dengan volum mikropori.

### **3.7 Proses Hidrocracking**

Proses hidrocracking (Gambar 3.3) dilakukan didalam sebuah reaktor *batch* yang diisi katalis sebanyak 1 gr dan reaktor dilapisi dengan elemen pemanas. Kemudian minyak kemiri sunan sebanyak 200 ml dimasukkan ke dalam reaktor *batch*. Purge reaktor dengan gas  $N_2$  beberapa kali (minimal 3 kali) untuk menghindari kontak dengan udara. Memanaskan reaktor dari temperatur kamar

menjadi temperatur operasi yang diinginkan, setelah temperatur reaksi tercapai dan tekanan reaktor mencapai 20 bar, valve gas H<sub>2</sub> ditutup dan temperatur dijaga tetap selama reaksi berlangsung 2 jam. Setting temperatur sehingga menunjukkan variabel temperatur yang diinginkan (misal T<sub>1</sub> = 375 °C).

### 3.8 Kondisi Operasi dan Variabel Penelitian

Proses hidrocracking minyak kemiri sunan menjadi biofuel ini diamati dengan melihat pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi senyawa yang terkandung di dalam produk biofuel.

1. Variabel tetap:

- Massa katalis : 1 gram
- Waktu Reaksi (t) : 2 jam
- Volume minyak : 200 ml
- Persentase berat logam Co-Ni terhadap support : 5% dan 10%

2. Variabel berubah:

- Temperatur reaksi (°C) : 300, 325, 350, 375, 400

### 3.9 Analisa Bahan Baku dan Produk Biofuel

➤ **Bahan Baku**

Minyak Kemiri Sunan dianalisa menggunakan *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) dan *Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS).

➤ **Produk Biofuel**

Analisa produk biofuel yang diperoleh dari reaksi hidrocracking dianalisa dengan metode *Fourier Transform Infrared* (FT-IR) untuk melihat proses penghilangan atom oksigen (oxygen removal) dan pembentukan gugus-gugus C-H. Konfirmasi keberadaan senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam biofuel dilakukan dengan menggunakan analisa *Gas Chromatography Mass Spectrofotometer* (GC-MS).

**Tabel 3.1** Matriks sistem katalis dan sifat kimia serta tekstural yang dikarakterisasi

Sampel Katalis	Co:Ni loading logam	S <sup>a</sup> , m <sup>2</sup> /gr	S <sup>b</sup> <sub>mikro</sub> , m <sup>2</sup> /gr	S <sup>b</sup> <sub>meso</sub> , m <sup>2</sup> /gr	V <sup>c</sup> <sub>tot</sub> , cm <sup>3</sup> /gr	V <sup>d</sup> <sub>mikro</sub>	V <sup>e</sup> <sub>meso</sub>	D <sup>f</sup> , nm	Kadar logam <sup>g</sup> , %wt	
									Co	Ni
HZSM-5	-									
Co-Ni/HZSM-5	1:1, 5%									
Co-Ni/HZSM-5	1:2, 5%									
Co-Ni/HZSM-5	1:1, 10%									
Co-Ni/HZSM-5	1:2, 10%									
HZSM-5 meso	-									
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:1, 5%									
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:2, 5%									
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:1, 10%									
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:2, 10%									

- Luas permukaan total hasil analisis BET
- Luas permukaan mikropori dan mesopori yang diperoleh dari t-plot
- Volum pori total
- Volum mikropori yang diperoleh dari t-plot
- Volum mesopori =  $V_{meso} = V_{total} - V_{mikro}$
- Diameter pori rata-rata
- Diperoleh dari analisa AAS

### 3.10 Perhitungan *Yield*, Konversi, dan Selektivitas

Perhitungan yang dilakukan terhadap analisa produk menggunakan persamaan Zhang dkk (2014). *Yield* biofuel dihitung dengan diketahui *gasoline* (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), *kerosene* (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), dan *gasoil* (C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>) berdasarkan analisa GC-MS, massa produk, massa minyak awal, dan densitas produk.

$$Yield = \frac{\% kadar \times massa produk}{Berat umpan} \times 100\%$$

#### **Konversi**

$$= \frac{Massa dari trigliserida didalam reaktan - massa dari trigliserida didalam produk}{Massa dari trigliserida didalam reaktan} \times 100\%$$

$$Selektivitas = \frac{produk gasoil didalam produk}{berat umpan - berat produk} \times 100\%$$

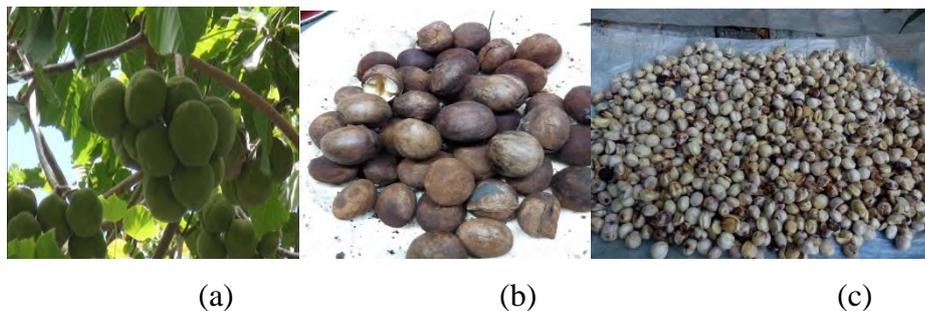
## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Proses pembuatan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso untuk memproduksi biofuel dari minyak kemiri sunan terdiri dari tiga tahap utama, yaitu ekstraksi minyak kemiri sunan, pembuatan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso, dan proses hidrocracking minyak kemiri sunan. Berikut akan dibahas hasil dari setiap tahap proses tersebut.

#### 4.1 Analisa Komposisi Minyak Kemiri Sunan

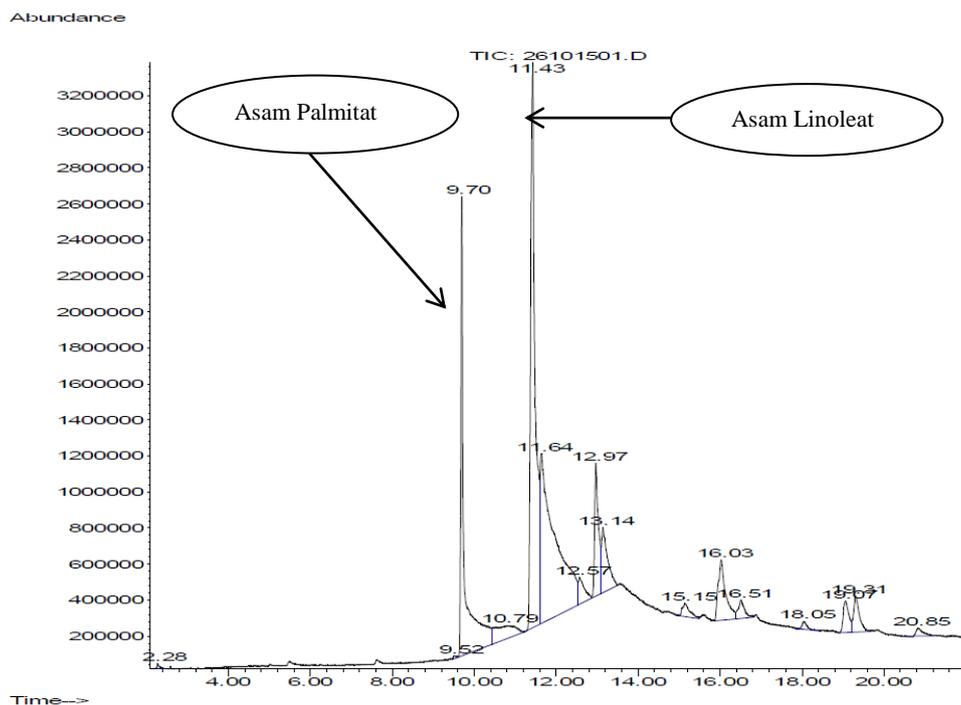
Biji kemiri sunan (Gambar 4.1) diekstraksi untuk memperoleh minyak kemiri sunan melalui beberapa tahapan proses (Gambar 4.2), yaitu : (1) biji kemiri sunan dipisahkan dari cangkang, (2) biji lalu diekstraksi menggunakan alat *screw press* untuk menghasilkan minyak, (3) minyak disimpan di dalam wadah yang kedap udara untuk mencegah terjadinya oksidasi, dan kemudian di analisis minyak kemiri sunan tersebut menggunakan GC-MS untuk mengetahui komposisi asam lemak minyak tersebut. Spektra GC-MS kandungan minyak kemiri sunan dapat dilihat pada Gambar 4.3 di bawah ini.



**Gambar 4.1** Buah Kemiri Sunan (a), biji kemiri sunan sebelum dibuang kulit (b), biji kemiri sunan setelah dibuang kulitnya (c).



**Gambar 4.2** Proses ekstraksi minyak kemiri sunan



**Gambar 4.3** Spektra GCMS Minyak Kemiri Sunan hasil ekstraksi

Hasil analisa komposisi senyawa hidrokarbon dalam minyak kemiri sunan menunjukkan keberadaan asam lemak.. Komposisi asam lemak dapat dilihat pada Tabel 4.1. Asam linoleat sebesar 58,69% merupakan komposisi asam lemak tidak jenuh dalam minyak kemiri sunan. Hasil analisa ini cukup bersesuaian dengan analisa minyak kemiri sunan oleh Berry (2008) dan Aguilar dkk (2002). Minyak kemiri sunan ini (Gambar 4.4) tidak melalui tahap degumming karena pengotor telah mengendap sehingga diperoleh minyak yang cukup jernih.

**Tabel 4.1** Komposisi Asam-Asam Lemak Minyak Kemiri Sunan

Asam Lemak <sup>a</sup>	Nama Sistematis	Rumus Molekul	Kadar (%)
Palmitic acid, C16:0	Hexadecanoic acid	C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> COOH	20,03%
Linoleic acid, C18:2	(Z,Z)-9,12-Octadecadienoic acid	C <sub>17</sub> H <sub>31</sub> COOH	58,69%

<sup>a</sup>Cx:y, dimana x adalah jumlah atom karbon; y adalah jumlah ikatan rangkap

**Gambar 4.4** Minyak kemiri sunan hasil ekstraksi dengan alat *screw press*

Nilai viskositas, bilangan asam, bilangan iod, densitas, dan flash point dari minyak kemiri sunan dapat dilihat dari Tabel 4.2. Viskositas sangat erat hubungannya dengan komposisi asam lemak minyak. Berdasarkan hasil yang didapat, viskositas dari kemiri sunan sebesar 73,75 cSt dan hampir mendekati dengan yang telah dilaporkan oleh Djenar dkk (2012) yaitu 69,55 cSt.

**Tabel 4.2** Karakteristik minyak kasar kemiri sunan

Jenis Analisa	Satuan	Hasil	Metode Analisa
Viskositas (40 °C)	Cst	73,75	ASTM D 445-97
Bilangan asam	mg KOH/g	318,84	SNI7431 : 2008
Bilangan iod	-	35,61	SNI7341: 2008
Densitas	g/ml	0,9485	-
Flash point	°C	228	ASTM D 93

Menurut Mathiyazhagan dkk (2011), pada umumnya minyak nabati non-pangan seperti jarak dll mengandung bilangan asam yang sangat tinggi, demikian pula dengan minyak kemiri Sunan. Bilangan asam digunakan untuk mengukur jumlah asam lemak bebas yang terdapat didalam minyak dan nilai bilangan ini bergantung dari beberapa faktor diantaranya adalah jenis dan tingkat pemurnian minyak yang digunakan. Bilangan asam dari minyak kemiri sunan adalah 318,84 mg-KOH/gr. Bilangan asam merupakan parameter yang harus diperhatikan didalam penentuan kualitas minyak nabati.

Bilangan iod merupakan ukuran empirik banyaknya ikatan rangkap (dua) didalam (asam-asam lemak penyusun) dan dinyatakan dalam sentigram iodium yang diabsorpsi per gram. Bilangan Iod dapat mempengaruhi titik beku dan titik didih minyak. Bilangan Iod yang semakin tinggi dapat menurunkan titik beku minyak. Bilangan iod dari minyak kemiri sunan yang dihasilkan sebesar 35,61. Hasil ini lebih kecil dibandingkan dengan penelitian yang dilakukan oleh Syafaruddin dkk (2012) yaitu sebesar 127,8-129,09.

Densitas atau massa jenis merupakan ukuran massa suatu minyak terhadap volume dari minyak tersebut. Massa jenis minyak nabati akan meningkat dengan bertambahnya jumlah ikatan rangkap (tak jenuh) asam-asam lemaknya. Minyak kemiri Sunan mengandung asam lemak tak jenuh yang tinggi, antara lain asam oleat dan asam linoleat (Djenar dkk, 2012). Berdasarkan hasil yang didapat, densitas dari kemiri sunan sebesar 0,9485 g/ml dan hampir sama dengan yang telah dilaporkan oleh Syafaruddin dkk (2012) yaitu 0,939-0,941 g/ml. Flash point atau titik nyala adalah temperatur dimana fraksi akan menguap dan menimbulkan api bila terkena api dan kemudian mati dengan sendirinya dengan rentan waktu yang cepat. Flash point dari minyak kemiri sunan adalah 228 °C.

#### **4.2 Karakterisasi Katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5**

Berdasarkan metode penelitian dan latar belakang yang dirumuskan sebelumnya, ada 8 model katalis yang akan digunakan pada proses hidrocracking minyak kemiri sunan yang mempunyai sifat-sifat katalis yang dijelaskan pada Tabel 4.2. Pengukuran luas permukaan (surface area) menggunakan metode *Brunauer Emmet Teller* (BET) dan Metode *Barrett–Joyner–Halenda* (BJH) untuk menentukan volume pori dan distribusi ukuran pori. Untuk mengetahui kandungan kobal dan nikel yang terimpregnasi pada support HZSM-5 dan HZSM-5 mesopori menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS).

**Tabel 4.3** Sifat Katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5

Sampel Katalis	Co:Ni, loading logam	S <sup>a</sup> , m <sup>2</sup> /gr	S <sup>b</sup> <sub>mikro</sub> , m <sup>2</sup> /gr	S <sup>b</sup> <sub>meso</sub> , m <sup>2</sup> /gr	V <sup>c</sup> <sub>tot</sub> , cm <sup>3</sup> /gr	V <sup>d</sup> mikro	V <sup>e</sup> meso	D <sup>f</sup> , nm	Kadar logam <sup>g</sup> , %wt	
									Co	Ni
HZSM-5	-	355,967	303.276	52.691	0,2216	0.153	0,0686	2,4904	-	-
Co-Ni/HZSM-5	1:1, 5%	267,045	194,216	72,829	0,2238	0,101	0,1228	3,3517	3,86	2,95
Co-Ni/HZSM-5	1:2, 5%	223,140	189,946	33,193	0,1514	0,096	0,0554	2,7136	3,55	3,30
Co-Ni/HZSM-5	1:1, 10%	192,229	102,239	89,990	0,4459	0,040	0,4059	9,2793	7,45	5,08
Co-Ni/HZSM-5	1:2, 10%	272,899	232,682	40,216	0,1828	0,114	0,0688	2,6790	5,86	7,15
HZSM-5 mesopori	-	447,770	0,0	447,770	1,146	0,0	1,146	10,2332	-	-
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:1, 5%	367,048	125,076	241,972	0,8344	0,159	0,7004	4,5463	2,58	2,33
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:2, 5%	282,039	157,606	124,433	1,163	0,199	0,964	5,0881	2,48	3,06
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:1, 10%	377,765	165,838	211,927	0,5184	0,082	0,4364	5,4889	3,83	4,77
Co-Ni/HZSM-5 meso	1:2, 10%	350,072	112,124	237,948	0,7867	0,153	0,6337	4,4942	3,74	7,30

- Luas permukaan total hasil analisis BET
- Luas permukaan mikropori dan mesopori diperoleh dari t-plot (external surface area)
- Volum pori total
- Volum mikropori yang diperoleh dari t-plot
- Volum mesopori =  $V_{meso} = V_{total} - V_{mikro}$
- Diameter pori rata-rata
- Diperoleh dari analisa AAS

HZSM-5 memiliki luas permukaan yang tinggi sebesar 355,967 m<sup>2</sup>/gr, sementara dengan penambahan logam pada support HZSM-5 menyebabkan menurunnya luas permukaan. Dengan mempertimbangkan struktur pori, penambahan logam dengan metode impregnasi menyebabkan penurunan volume pori logam Co-Ni/HZSM-5. Perubahan ini terjadi karena partikel logam berhasil tersebar di HZSM-5 di permukaan dan masuk ke dalam pori HZSM-5 (Vichapund dkk, 2015). Berkurangnya luas permukaan dari katalis bukan berarti efektifitas dari katalis akan berkurang akan tetapi diharapkan bertambah karena logam yang ditambahkan pada katalis akan menambah sisi aktif yang sangat mempengaruhi laju reaksi di dalam katalis (Fogler, 1999).

HZSM-5 mesopori memiliki luas permukaan sebesar 447,770 m<sup>2</sup>/gr lebih tinggi dibandingkan dengan HZSM-5 sebesar 355,967. Metode yang digunakan didalam pembuatan HZSM-5 mesopori adalah dengan metode pencucian dengan larutan alkali (*alkali treatment*) yang dalam hal ini menggunakan larutan NaOH. Prinsip ini dinamakan desilikasi, yang pada dasarnya digunakan untuk pembuatan ukuran mesopori didalam zeolit. Umumnya kerangka zeolit mengandung silikon lebih banyak dibandingkan dengan aluminium dan ini lebih mudah untuk membuat jaringan interkoneksi mikro dan mesopori selama penghilangan silikon berlangsung. Dalam konteks ini, Groen dkk (2004) menunjukkan pembentukan

mesopori untuk jenis zeolit tipe MFI menggunakan proses desilikasi didalam medium alkali. Groen dkk menemukan rasio Si/Al yang optimal pada kisaran 20-50 dimana kisaran pori yang dihasilkan sebesar 5-20 nm. Dibawah rasio Si/Al (20-50) yaitu Si/Al ( $\leq 15$ ), atom aluminium (Al) akan mencegah ekstraksi dari atom silika (Si) sehingga pembentukan pori menjadi terbatas dan hampir tidak adanya mesopori yang diciptakan. Sedangkan rasio Si/Al diatas (20-50) yaitu Si/Al ( $\geq 200$ ) terlalu banyak silika (Si) yang hilang dan menyebabkan ukuran menjadi besar atau bisa dibilang menjadi meso dan makropori (Silaghi dkk; 2014).

Tabel 4.3 menunjukkan diameter pori dari HZSM-5 mesopori yang dihasilkan sebesar 10 nm sama halnya dengan yang dilaporkan oleh Groen dkk (2004) yang menyatakan ukuran mesopori dalam HZSM-5 setelah desilikasi didalam larutan basa adalah sekitar 10 nm. Sedangkan setelah penambahan logam kedalam support, diameter pori dan volume pori yang didapat juga mengalami penurunan. Diameter pori yang dihasilkan setelah penambahan logam berada pada kisaran 4-5 nm.

Menurut Mao dkk (1994) untuk zeolit HZSM-5, setelah menghapus atom silikon dari kerangka ada perubahan drastis yang terjadi yang menyangkut struktur dan derajat kristalinitas. Selain itu, peningkatan luas permukaan yang disertai dengan pembentukan pori, menunjukkan migrasi spesies extraframework ke permukaan eksterior dan perpindahan didalam atom T (T: Si, Al) yang mengisi kekosongan dan karenanya menjadi penyebab pembentukan mesopori intrazeolite. Dari analisis XRD juga menunjukkan tidak ada perubahan drastis dibandingkan dengan zeolit awal (Silaghi dkk; 2014).

Setelah katalis selesai dibuat dan dipreparasi, maka dilakukan karakterisasi katalis untuk mengetahui karakter dari katalis tersebut. Katalis kemudian dianalisa kadar logamnya yaitu kandungan kobal dan nikel yang terimpregnasi pada support HZSM-5 dan HZSM-5 mesopori menggunakan *Atomic Absorption Spectrometry* (AAS). Tabel 4.3 menunjukkan, logam dari kobal dan nikel yang terimpreg telah masuk ke dalam pori support HZSM-5 dan HZSM-5 mesopori dimana bisa terlihat dari kadar logam nikel dan kobal yang dihasilkan sudah sesuai dengan % loading dari masing-masing katalis. Adanya penambahan logam kobal dan nikel

ini diharapkan menghasilkan katalis bifungsional dengan sifat hidrogenasi dan hidrocracking yang baik (Wang dkk, 2013).

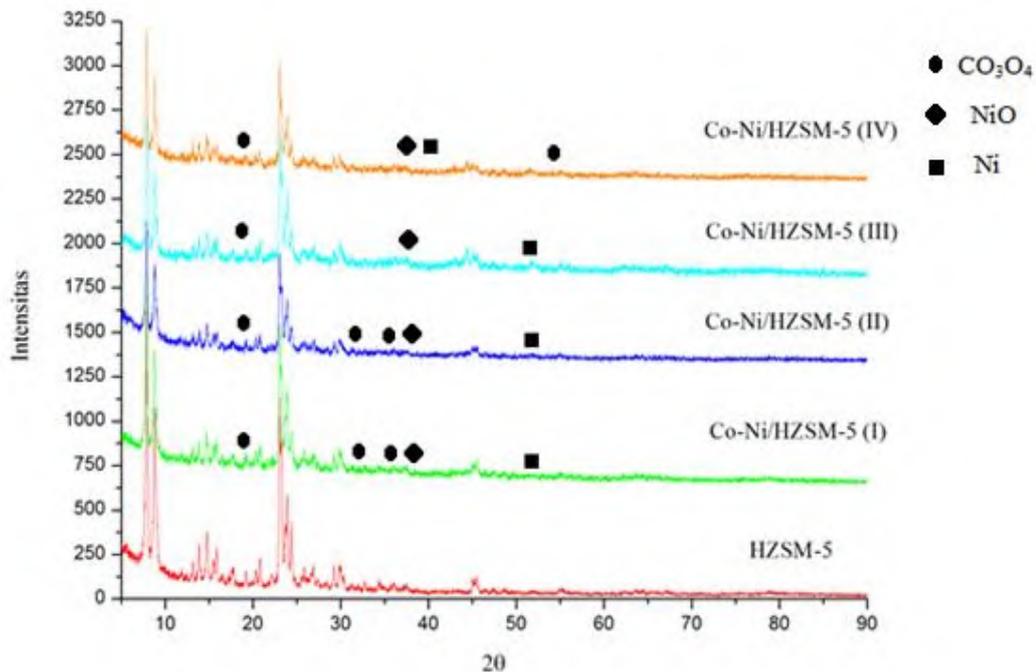
Katalis kemudian dianalisa kekristalan dengan metode *X-Ray Diffraction* (XRD). Analisa XRD digunakan untuk mengidentifikasi fase kristal di dalam material dengan cara menentukan parameter struktur kisi serta untuk mendapatkan ukuran partikel. Hasil yang diperoleh dari percobaan adalah intensitas relatif (I/II) dan sudut hamburan ( $2\theta$ ). Tahapan awal katalis Co-Ni dibuat berdasarkan persentase loading (5 % dan 10 %) yang akan diimpregnasi ke dalam support HZSM-5 maupun HZSM-5 mesopori kemudian dianalisa menggunakan XRD untuk mengetahui pola difraksi yang terbentuk.

Analisis fase HZSM-5 komersil dan Co-Ni/HZSM-5 dapat diketahui dari pola difraksi *X-Ray Diffraction* (XRD) seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.5. Dari hasil analisa yang telah dilakukan, pola XRD HZSM-5 komersil memiliki karakteristik puncak-puncak difraksi di  $2\theta = 7.87^\circ, 8.7^\circ, 23.03^\circ, 23.64^\circ, 23.9^\circ, 24.3^\circ$  di wilayah  $2\theta$  antara  $5^\circ$  dan  $35^\circ$ . Puncak utama diamati pada  $2\theta = 7.87^\circ$  dengan intensitas sebesar 100%. Posisi puncak pada kisaran  $2\theta = 7-8^\circ$  dan  $2\theta = 23-24^\circ$ , merupakan puncak yang khas dan spesifik dari ZSM-5 (Szostak, 1998).

Gambar 4.5 menunjukkan pola XRD katalis (I) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 5% yang hampir sama dengan karakteristik HZSM-5 komersil. Pada gambar ini, peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.16^\circ, 31.31^\circ, \text{ dan } 36.04^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.44^\circ$  dan Ni terlihat pada  $2\theta = 51.88^\circ$ . Pola XRD katalis (II) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam 1:2 dan loading logam 5% menunjukkan peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.19^\circ, 31.34^\circ, \text{ dan } 36.16^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.56^\circ$  dan Ni terlihat pada  $2\theta = 52.01^\circ$ . Hal ini menunjukkan bahwa Co dan Ni terdispersi dengan baik pada support HZSM-5.

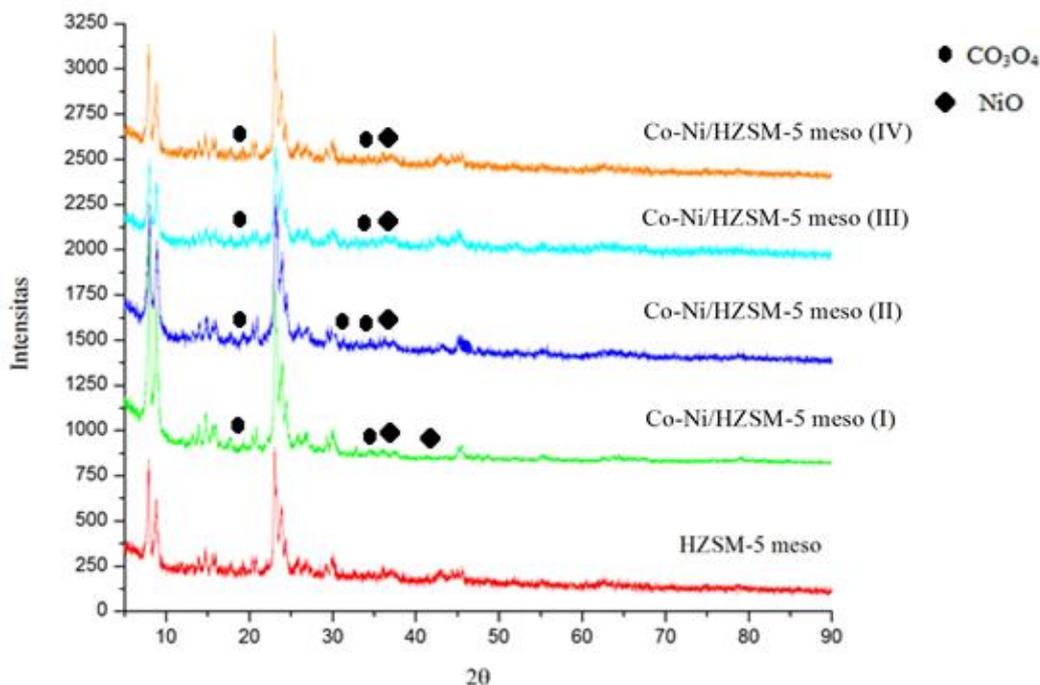
Pola XRD katalis (III) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 10% memperlihatkan peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.22^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.36^\circ$  dan Ni terlihat pada  $2\theta = 51.78^\circ$ . Pola XRD katalis (IV) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 10% memperlihatkan

peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.16^\circ$  dan  $55.22^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.39^\circ$  dan Ni terlihat pada  $2\theta = 41.47^\circ$ . Hal ini menunjukkan bahwa Co dan Ni terdispersi dengan baik pada support HZSM-5.



**Gambar 4.5** Pola X-Ray diffraction katalis HZSM-5 komersil dan (I, II) katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Hasil XRD menunjukkan penambahan logam seperti Co dan Ni tidak mengubah struktur dari HZSM-5. Pada katalis Co-Ni/HZSM-5 menunjukkan penurunan derajat kristalinitas (%) dan luas permukaan yang lebih rendah dari HZSM-5 komersil (Tabel 4.2) dikarenakan dispersi logam Co dan Ni hanya terjadi pada luas permukaan HZSM-5 saja (Vichapund dkk, 2014).



**Gambar 4.6** Pola X-Ray diffraction katalis HZSM-5 meso dan (I, II) katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Analisis fase HZSM-5 meso dan Co-Ni/HZSM-5 meso dapat diketahui dari pola difraksi *X-Ray Diffraction* (XRD) seperti yang ditunjukkan Gambar 4.6. Dari hasil analisa yang telah dilakukan, pola XRD HZSM-5 meso memiliki karakteristik puncak-puncak difraksi di  $2\theta = 7.97^\circ, 8.83^\circ, 23.13^\circ, 23.33^\circ, 23.75^\circ, 24^\circ, 24.42^\circ$  di wilayah  $2\theta$  antara  $5^\circ$  dan  $35^\circ$ . Puncak utama diamati pada  $2\theta = 23.13^\circ$  dengan intensitas sebesar 100%. Posisi puncak pada kisaran  $2\theta = 7-8^\circ$  dan  $2\theta = 23-24^\circ$ , merupakan puncak yang khas dan spesifik dari ZSM-5 (Szostak, 1998).

Gambar 4.6 menunjukkan pola XRD katalis (I) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 5% yang hampir sama dengan karakteristik HZSM-5 meso. Pada gambar ini, peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.23^\circ$  dan  $36.18^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.53^\circ$  dan  $43.02^\circ$ . Pola XRD katalis (II) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:2 dan loading logam 5% menunjukkan peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi

pada  $2\theta = 19.25^\circ$ ,  $31.26^\circ$ , dan  $36.30^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.33^\circ$ . Hal ini menunjukkan bahwa Co dan Ni terdispersi dengan baik pada support HZSM-5.

Pola XRD katalis (III) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 10% menunjukkan peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.23^\circ$  dan  $36.23^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel NiO terlihat pada  $2\theta = 37.55^\circ$ . Pola XRD katalis (IV) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:2 dan loading logam 10% menunjukkan, peak difraksi dengan intensitas kecil dari partikel  $\text{Co}_3\text{O}_4$  terdeteksi pada  $2\theta = 19.21^\circ$  dan  $36.08^\circ$ . Sementara peak difraksi dari partikel Ni terlihat pada  $2\theta = 45.02^\circ$ . Hal ini menunjukkan bahwa Co dan Ni terdispersi dengan baik pada support HZSM-5.

Partikel NiO yang ditemukan memiliki intensitas sangat kecil, hal ini kemungkinan terjadi karena partikel NiO dan atau nikel silikat sangat kecil dan sulit terdeteksi (Vitale dkk, 2013; Wang dkk, 2013), bahkan pada sampel dengan konsentrasi loading nikel yang tinggi (Vitale dkk, 2013). Sedangkan konfirmasi keberadaan Co terdeteksi. Hal ini menunjukkan bahwa Co terdispersi baik pada support HZSM-5.

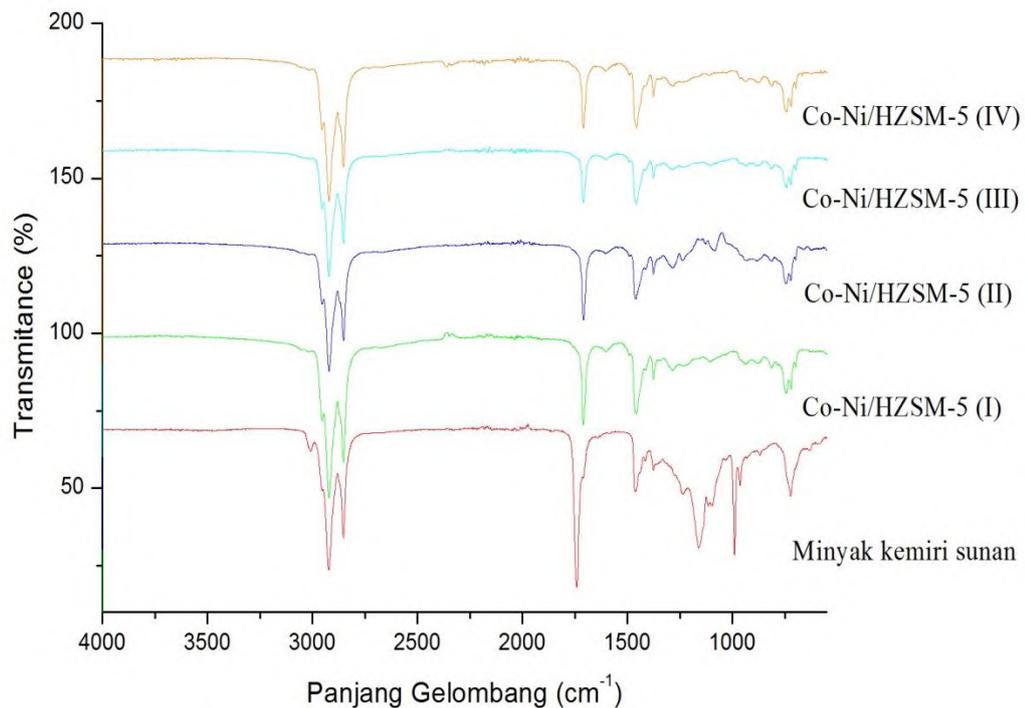
Ukuran partikel nikel yang kecil (artinya mempunyai surface area logam yang tinggi) bertanggung jawab terhadap tingginya aktivitas katalis pada Co-Ni/HZSM-5. Aktivitas, selektivitas dan stabilitas katalis nikel tergantung pada metode preparasi yang dipilih untuk menggabungkan nikel pada material supportnya dengan interaksi yang kuat. Teknik preparasi prekursor yang berbeda akan menghasilkan dispersi yang berbeda, distribusi dan keadaan partikel oksida atau logam dalam katalis yang mengandung nikel (Vitale dkk, 2013). Katalis dalam penelitian ini dipreparasi dengan menggunakan impregnasi basah/wet impregnation (Sartipi dkk, 2013; Wang dkk, 2013) dan diharapkan menghasilkan katalis bifungsional dengan sifat hidrogenasi dan hidrocracking yang baik. Nikel mempunyai potensi yang baik untuk memecah ikatan karbon-karbon (Wang dkk, 2013).

### **4.3 Hasil Analisa Produk Biofuel**

Setelah proses preparasi dan karakterisasi katalis dilanjutkan proses hidrocracking minyak kemiri sunan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5. Produk cair yang diperoleh diuji dengan menggunakan analisa FT-IR untuk melihat proses penghilangan atom oksigen (oxygen removal) dan pembentukan gugus-gugus C-H. Konfirmasi keberadaan senyawa hidrokarbon yang terkandung dalam biofuel dilakukan dengan menggunakan analisa GC-MS.

#### **4.3.1 Hasil Analisa Biofuel dengan FT-IR**

Konversi dari trigliserida didalam produk biofuel dianalisa dengan menggunakan FT-IR. Spektrum FT-IR memungkinkan analisis utama dari sifat-sifat kimia yaitu gugus fungsi dari minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan. Hasil spektrum FTIR minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan setelah reaksi hidrocracking menggunakan katalis berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%, dengan temperatur reaksi 400 °C; tekanan 20 bar dan waktu reaksi 2 jam ditunjukkan pada Gambar 4.7. Hal ini dapat diamati dari hilang dan timbulnya pita yang berhubungan dengan gugus fungsi seperti ester, asam karboksilat, hidrokarbon, dll. Tabel 4.4 menunjukkan terjadinya perubahan absorbansi panjang gelombang pada setiap jenis ikatan yang ada antara minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan. Hal ini menunjukkan reaksi hidrocracking terjadi dan menyebabkan perubahan struktur molekul.



**Gambar 4.7** Spektrum FT-IR dari minyak kemiri sunan dan produk biofuel pada temperatur reaksi 400 °C; waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Suatu komposisi minyak kemiri sunan dapat ditentukan oleh analisis FTIR seperti yang ditampilkan didalam Gambar 4.7 menunjukkan adanya pita karakteristik kelompok fungsional seperti ester, senyawa karbon jenuh dan tak jenuh dari rantai lurus sama halnya dengan asam karboksilat, yang ditunjukkan oleh adanya pita serapan di daerah 1159 dan 1376  $\text{cm}^{-1}$  yang berhubungan dengan vibrasi dari perubahan bentuk ikatan C-O aksial dari ester. Ester alifatik jenuh terjadi antara 1750 dan 1735  $\text{cm}^{-1}$  dengan adanya gugus karboksil O-C=O, serta hadirnya ikatan antara 722  $\text{cm}^{-1}$  dicirikan sebagai perubahan bentuk CH yang mengacu ke senyawa aromatik mononukleat (da Mota dkk, 2014).

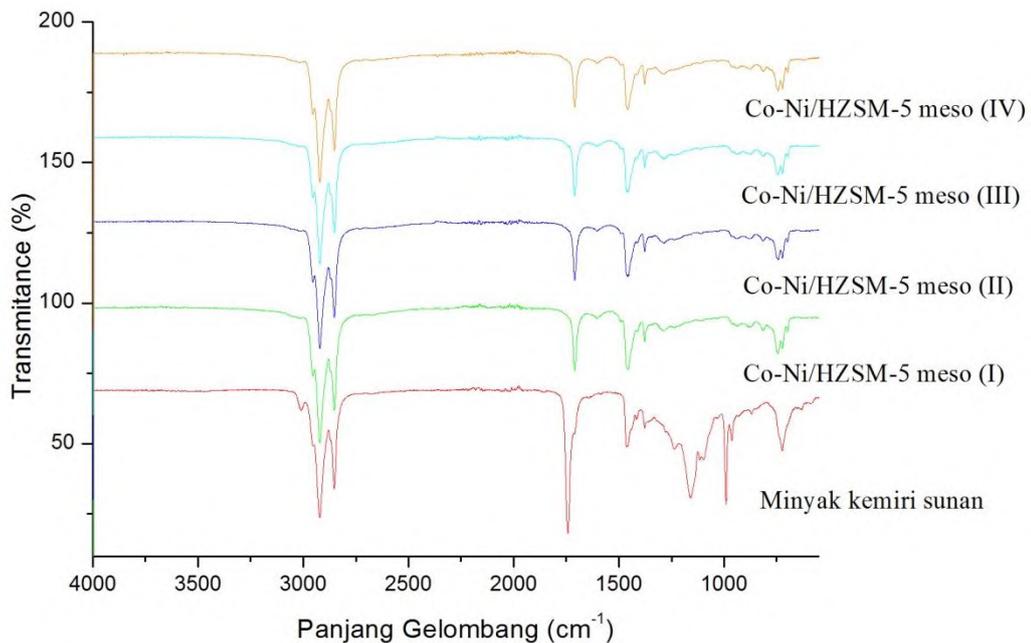
**Tabel 4.4** Absorbansi antara minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan pada temperatur 400 °C waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Minyak Kemiri Sunan (a)	Panjang Gelombang (Cm <sup>-1</sup> )				Gugus Fungsi
	Biofuel I (b)	Biofuel II (c)	Biofuel III (d)	Biofuel IV (e)	
722.83	721.88	722.27	722.10	722.00	=(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
963.65	937.70	-	-	-	=C-H
1159.66	-	-	-	-	-C-O
1376.97	1376.77	1376.79	1376.83	1376.73	-CH
1464.24	1456.37	1459.40	1456.35	1456.57	C=C
-	1708.13	1708.66	1709.11	1709.00	C=O
1741.90	-	-	-	-	C=O
2852.30	2851.92	2851.87	2851.88	2851.91	CH <sub>2</sub>
2921.87	2920.88	2920.82	2920.91	2920.87	CH <sub>2</sub>
	2953.92	2953.89	2953.93	2954.07	CH <sub>2</sub>
3009.00	-	-	-	-	C=C

Spektrum FT-IR produk biofuel setelah hidrocracking yang ditunjukkan Gambar 4.7. Intensitas dari gugus karboksil O-C=O (ester) yang terlihat mengalami penurunan dan terjadi perpindahan serta hilangnya beberapa ikatan. Tabel 4.4 juga menunjukkan gugus fungsi dari trigliserida, seperti pada puncak 1741 cm<sup>-1</sup>, serta ester dari alkohol sekunder yang terjadi pada puncak 1159 cm<sup>-1</sup>. Munculnya puncak pada 1708 cm<sup>-1</sup> dan 1709 cm<sup>-1</sup> dan hilangnya gugus fungsi ester pada puncak menunjukkan kesesuaian dengan gugus fungsi dari asam karboksilat, aldehyd dan keton, dengan intensitas yang lebih rendah dan menegaskan transformasi termo-kimia molekul dari minyak nabati, serta pembentukan senyawa oksigen dan non oksigen, selama tahap perengkahan (Prado dkk, 2009; Tian dkk, 2008).

Setelah hidrocracking, puncak minyak kemiri sunan pada 3009 cm<sup>-1</sup> (Gambar 4.7) yang menunjukkan ikatan vibrasi regangan C=C, hilang di dalam produk biofuel. Karakteristik puncak hidrokarbon jenuh, seperti puncak karakteristik yang berkaitan dengan perubahan bentuk getaran dari kelompok CH

aksial dengan daerah puncak 3000-2840  $\text{cm}^{-1}$ , sesuai dengan gugus fungsi hidrokarbon, normal alkana atau lebih akurat terkait dengan gugus fungsi yang muncul pada 1376  $\text{cm}^{-1}$ , sebuah puncak yang berkaitan dengan perubahan bentuk getaran dari kelompok metil angular CH yang memperkuat kehadiran alkana jenuh pada produk biofuel yang dihasilkan. Ini membuktikan, perengkahan ikatan C=C yang jenuh dan penghilangan oksigen terjadi (Deshpande dkk, 2012; Tian dkk, 2008; Silverstein dkk, 2007; Fan dkk, 2014).



**Gambar 4.8** Spektrum FT-IR dari minyak kemiri sunan dan produk biofuel pada temperatur reaksi 400 °C; waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Gambar 4.8 juga menunjukkan FT-IR spektrum produk biofuel yang dihasilkan setelah reaksi hidrocracking menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%, dengan temperatur reaksi 400 °C; tekanan 20 bar dan waktu reaksi 2 jam. Setelah reaksi hidrocracking, puncak minyak kemiri sunan pada 3009  $\text{cm}^{-1}$  (Gambar 4.8), bersamaan dengan itu ikatan rangkap vibrasi ulur, hilang, ini menunjukkan bahwa perengkahan ikatan ganda C=C yang jenuh terjadi dalam proses ini (Liu dkk, 2013).

**Tabel 4.5** Absorbansi antara minyak kemiri sunan dan produk biofuel yang dihasilkan pada temperatur 400 °C waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Minyak Kemiri Sunan (a)	Panjang Gelombang (Cm <sup>-1</sup> )				Gugus Fungsi
	Biofuel I (b)	Biofuel II (c)	Biofuel III (d)	Biofuel IV (e)	
722.83	721.85	721.86	721.59	721.89	=(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub>
963.65	-	-	966.75	-	=C-H
1159.66	-	-	-	-	-C-O
1376.97	1376.79	1376.80	1376.65	1376.80	-CH
1464.24	1455.69	1459.99	1456.30	1456.23	C=C
-	1709.07	1709.23	1714.24	1709.09	C=O
1741.90	-	-	-	-	C=O
2852.30	2851.99	2851.81	2851.65	2851.76	CH <sub>2</sub>
2921.87	2920.98	2920.78	2920.62	2920.77	CH <sub>2</sub>
	2954.05	2954.16	2954.12	2954.09	CH <sub>2</sub>
3009.00	-	-	-	-	C=C

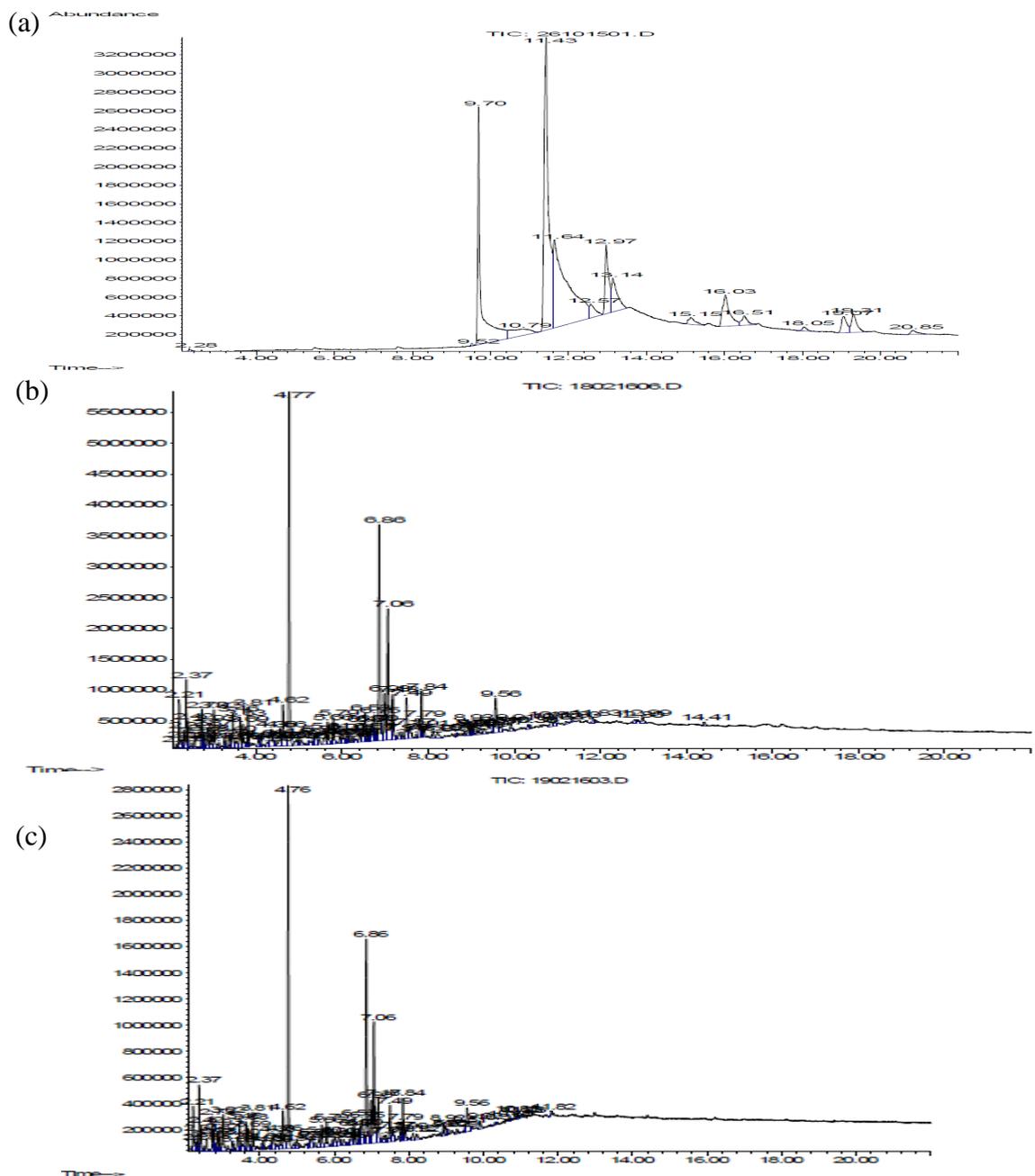
Terjadinya perubahan absorbansi panjang gelombang pada setiap jenis ikatan yang ada antara minyak kemiri sunan dengan produk biofuel yang dihasilkan terlihat pada Tabel 4.5. Senyawa yang mengandung oksigen merupakan senyawa yang tidak diinginkan di dalam produk akhir dari produk biofuel. Gambar 4.8 menunjukkan seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi yang tinggi pada saat proses hidrocracking, terjadi penurunan intensitas puncak serapan dan terjadi perpindahan serta hilangnya beberapa ikatan. Tabel 4.5 menunjukkan gugus fungsi dari trigliserida, seperti pada puncak 1741 cm<sup>-1</sup>, serta ester dari alkohol sekunder yang terjadi pada puncak 1159 cm<sup>-1</sup>. Ini terlihat dengan puncak serapan yang berhubungan dengan gugus karbonil yang mengandung oksigen pada puncak 1709 dan 1714 cm<sup>-1</sup> yang intensitas puncak serapannya lebih rendah dengan menggunakan temperatur reaksi yang tinggi.

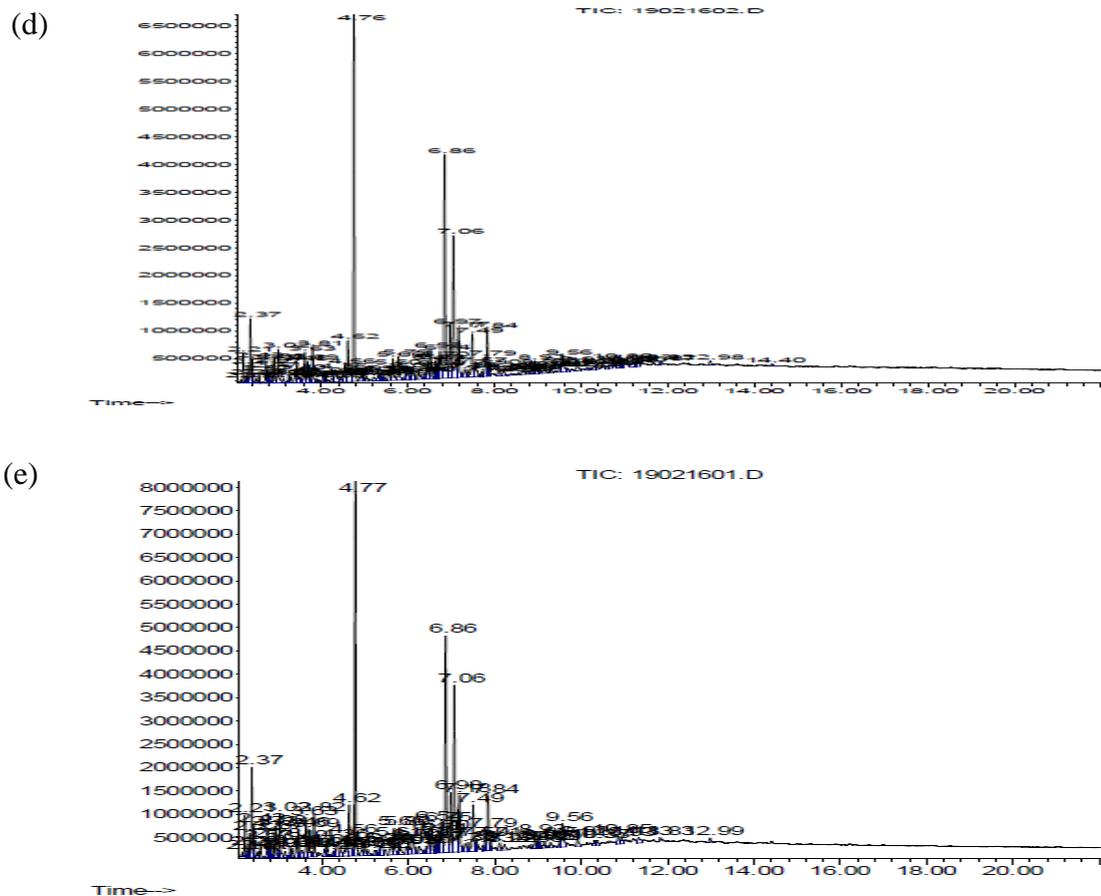
Puncak serapan pada 2954, 2920 dan 2854 cm<sup>-1</sup> merupakan CH<sub>2</sub> asimetris (ulur) dan CH<sub>2</sub> simetris (ulur). Puncak serapan pada 1709 dan 1714 cm<sup>-1</sup> merupakan grup fungsional dari gugus fungsi karbonil. Puncak 1350-1500 cm<sup>-1</sup>

sesuai dengan  $\text{CH}_2$  dan  $\text{CH}_3$ . Puncak pada  $1159\text{ cm}^{-1}$  merupakan kelompok untuk asil jenuh, dan puncak pada  $722\text{ cm}^{-1}$  sesuai untuk perubahan bentuk asimetris pada bidang  $\text{CH}_2$ . Hal ini menunjukkan bahwa suatu reaksi yang temperaturnya tinggi jelas akan menghilangkan oksigen dari produk biofuel yang dihasilkan (Liu dkk, 2013).

### 4.3.2 Hasil Analisa Biofuel dengan GC-MS

Gambar 4.9 dan 4.10 memperlihatkan spektra GC-MS terhadap biofuel yang melalui proses hidrocracking minyak kemiri sunan dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso pada temperatur  $400\text{ }^\circ\text{C}$  dengan waktu 2 jam.

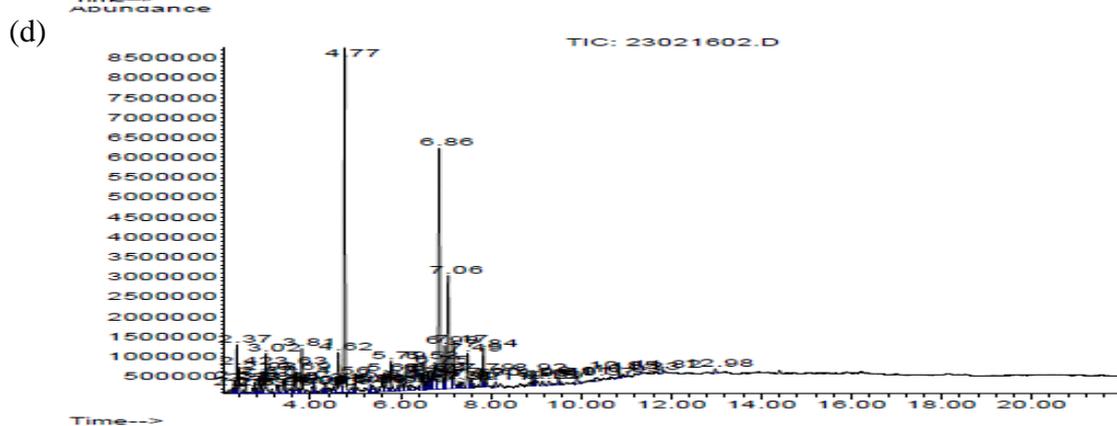
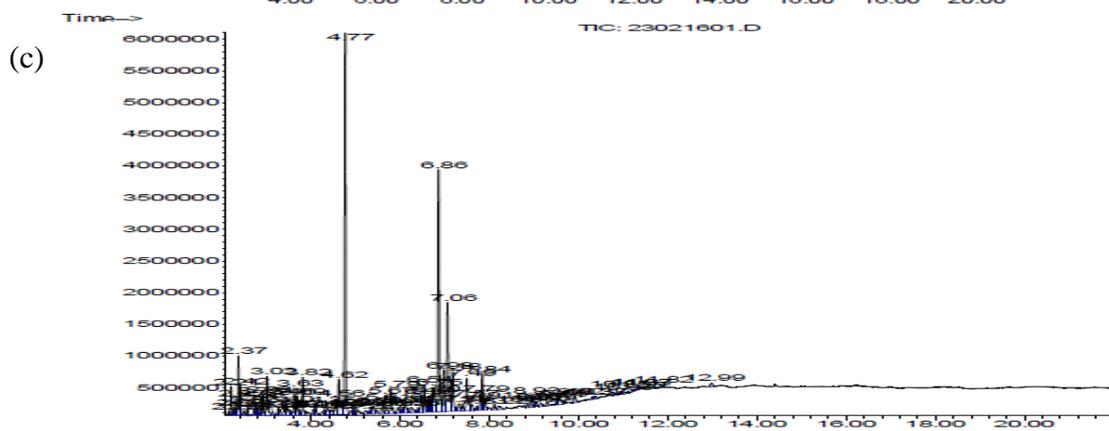
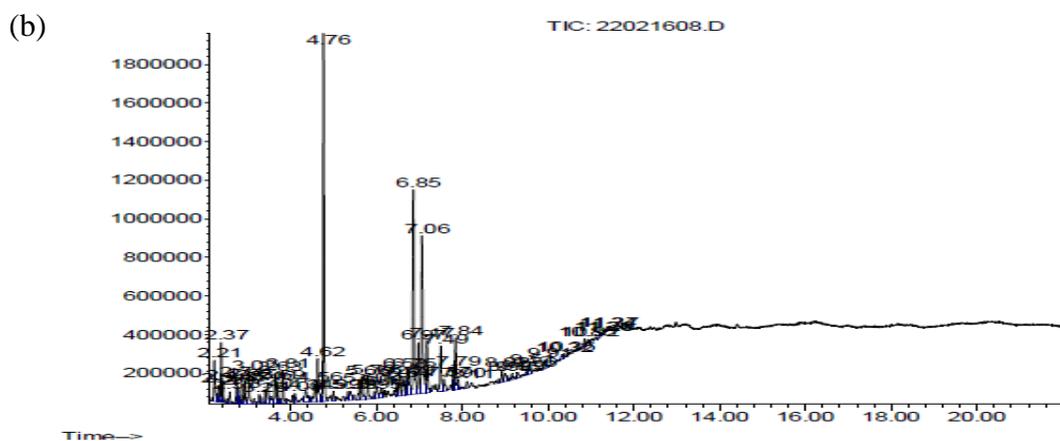
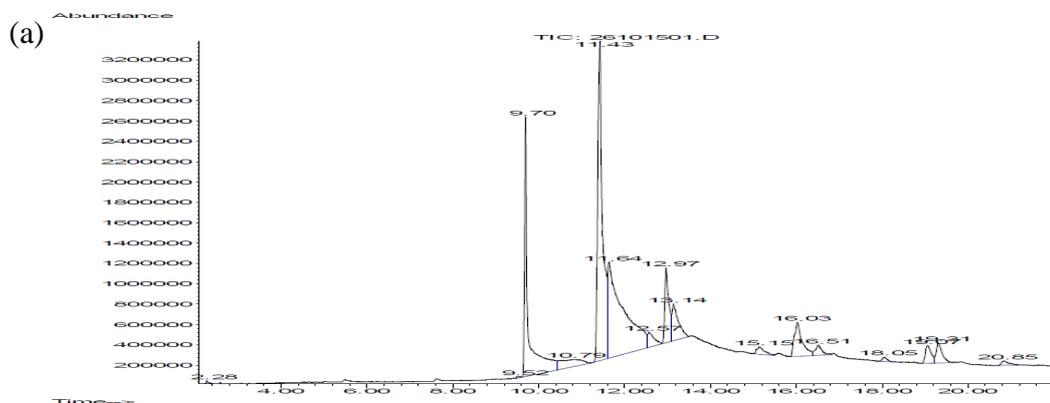


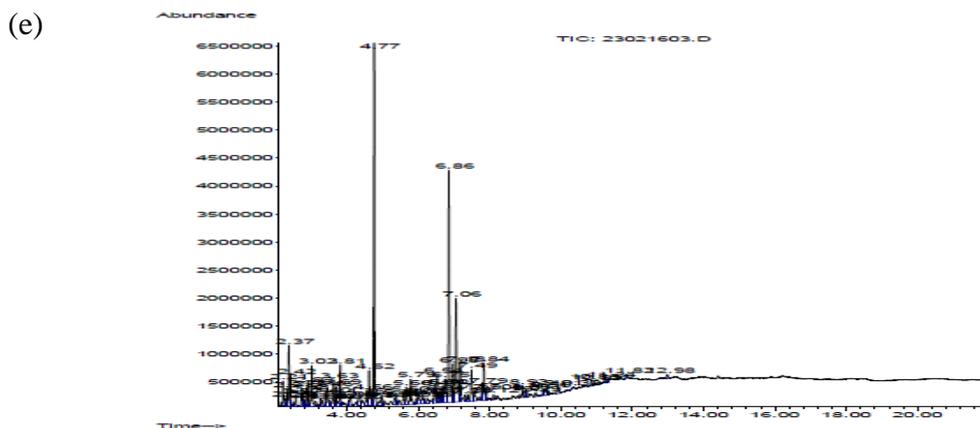


**Gambar 4.9** Spektra GC-MS (a) minyak kemiri sunan; biofuel pada  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  dibawah kondisi tekanan 20 bar, waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Gambar 4.9 (b, c, d, dan e) memperlihatkan munculnya peak dengan intensitas yang sangat banyak pada retention time 0 -9 menit. Peak-peak ini tidak muncul pada Gambar 4.9a. Komponen dengan retention time 10 – 14 menit dalam minyak kemiri sunan perlahan mulai sepenuhnya hilang selama reaksi hidrocracking pada Gambar 4.9 (b, c, d, dan e). Ini menunjukkan bahwa senyawa-senyawa yang masih mengandung atom oksigen (seperti asam karboksilat/asam lemak, ester, aldehyd, alkohol dan keton) sudah tercracking sempurna menjadi senyawa-senyawa hidrokarbon yang diinginkan dalam produk biofuel, yaitu n-paraffin, isoparaffin, aromatik, naphtene/cycloparaffin dan olefin. Proses penghilangan atom oksigen memerlukan kondisi operasi yang tepat (temperatur

dan katalis) untuk mengoptimalkan rute reaksi dekarboksilasi/dekarbonilasi (HDC) dan hidredeoksigenasi (HDO).





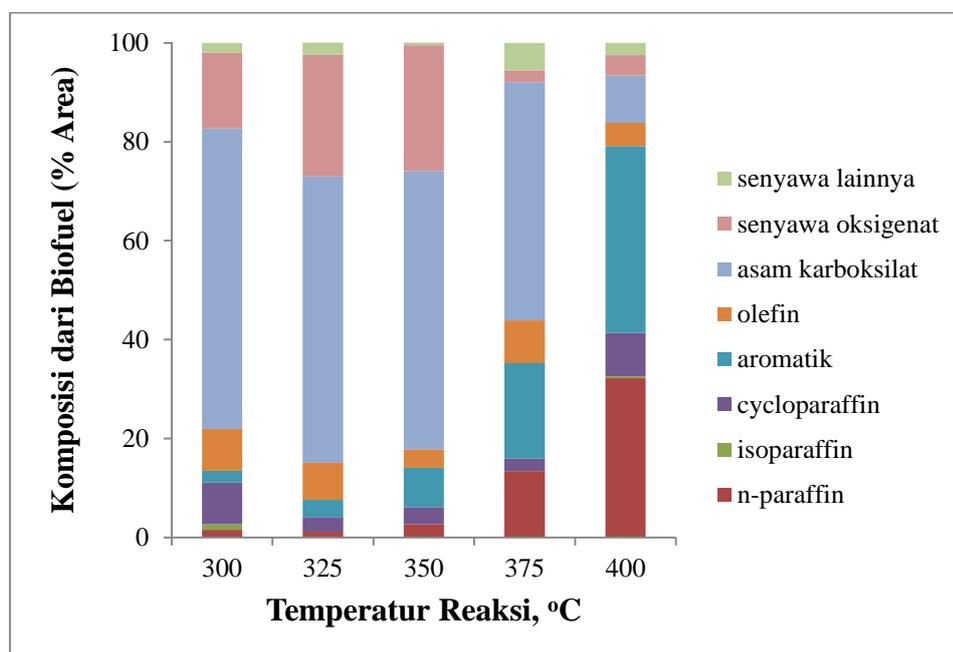
**Gambar 4.10** Spektra GC-MS (a) minyak kemiri sunan; pada biofuel pada  $T = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  dibawah kondisi tekanan 20 bar, waktu reaksi 2 jam menggunakan berbagai katalis (I, II) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 5%, (III, IV) Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam berturut-turut (1:1 dan 1:2) dan loading logam 10%

Gambar 4.10 (b, c, d, dan e) memperlihatkan munculnya peak dengan intensitas yang sangat banyak pada retention time 0 -9 menit. Peak-peak ini tidak muncul pada Gambar 4.9a. Hal ini menjelaskan proses terjadinya perengkahan (cracking) molekul hidrokarbon rantai panjang menjadi molekul hidrokarbon rantai pendek. Namun demikian, pada temperatur  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sekitar retention time 0-10 menit, peak-peak yang ditunjukkan Gambar 4.9a mulai sepenuhnya hilang selama kondisi reaksi tersebut. Hidrokarbon ini menunjukkan bahwa senyawa-senyawa hidrokarbon yang masih mengandung atom oksigen (seperti asam karboksilat/asam lemak, ester, aldehyd, alkohol dan keton) telah tercracking sempurna menjadi senyawa-senyawa hidrokarbon yang diinginkan dalam produk biofuel, yaitu n-paraffin, isoparaffin, aromatik, naphtene/cycloparaffin dan olefin. Proses penghilangan atom oksigen memerlukan kondisi operasi (temperatur dan katalis) yang tepat untuk mengoptimalkan rute reaksi dekarboksilasi/dekarbonilasi (HDC) dan hydrodeoksigenasi (HDO).

#### 4.4 Pengaruh Katalis Terhadap Komposisi Hidrokarbon dari Biofuel

Produk hasil hidrocracking Gambar 4.11 diklasifikasikan dalam 8 senyawa hidrokarbon. Komposisi utama dari hidrokarbon cair adalah asam karboksilat. Senyawa organik lain seperti ester, alkohol, keton, eter, dan aldehyd. Senyawa

oksigenat inilah yang mengakibatkan sifat dari biofuel yang dihasilkan buruk. Asam berkaitan dengan keasaman yang tinggi yang menyebabkan korosif, sedangkan keton bertanggung jawab terhadap ketidakstabilan dari biofuel. Eter dan ester dapat menurunkan nilai kalor dari biofuel (Czernik dkk, 2004; Bridgwater, 2012; Iliopoulou dkk; 2012). Disamping itu, senyawa aromatik hidrokarbon merupakan produk yang diharapkan di dalam biofuel karena senyawa tersebut memiliki sifat nilai kalor yang tinggi yang terbentuk dalam jumlah kecil (Carlson dkk, 2009; Cheng dkk; 2012).



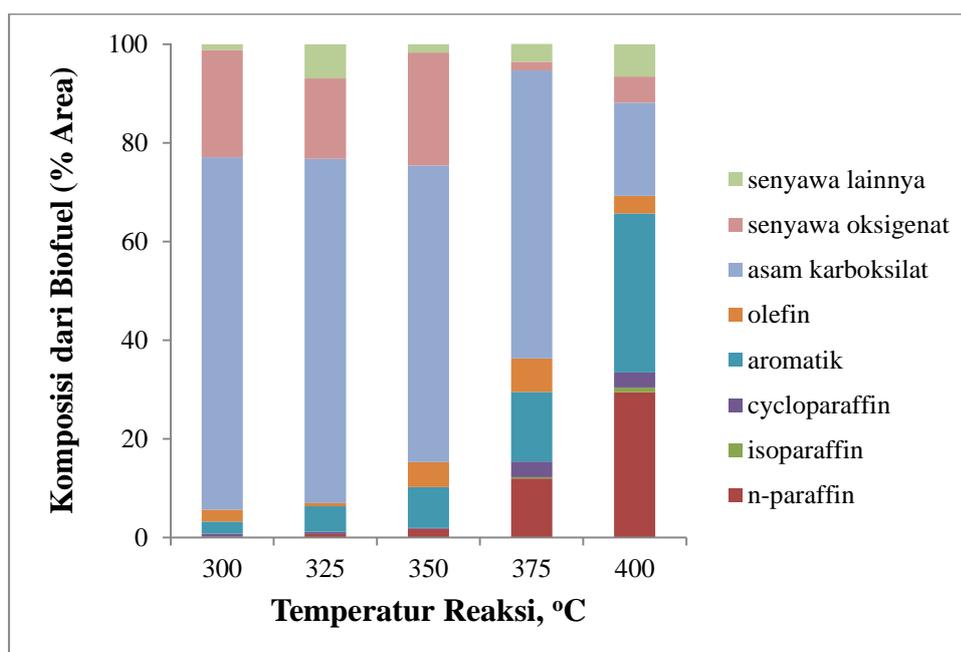
**Gambar 4.11** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis HZSM-5

Gambar 4.11 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (1,54%), isoparaffin (1,19%), sikloparaffin (8,39%), aromatik (2,36%), olefin (8,49%), asam karboksilat (60,69%), senyawa oksigenat (15,42%) dan senyawa lainnya (1,93%).

Adapun senyawa yang masih mengandung oksigen dan asam karboksilat menunjukkan reaksi hidrodeoksigenasi akan lebih baik berlangsung pada temperatur diatas 350°C. Peningkatan temperatur akan menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai

hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).

Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (2,72%), aromatik (7,96%), sedangkan untuk beberapa senyawa mengalami penurunan seperti asam karboksilat (56,25%) dan senyawa lainnya (0,47%). Jika dibandingkan pada temperatur 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (32,22%), aromatik (37,74%), dan sikloparaffin (8,75%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (9,56%), senyawa oksigenat (4,08%) dan senyawa lainnya (2,49%). Senyawa aromatic semakin meningkat dengan naiknya temperatur. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi aromatization terjadi pada katalis yang menggunakan zeolit HZSM-5 (Huang dkk, 2015)

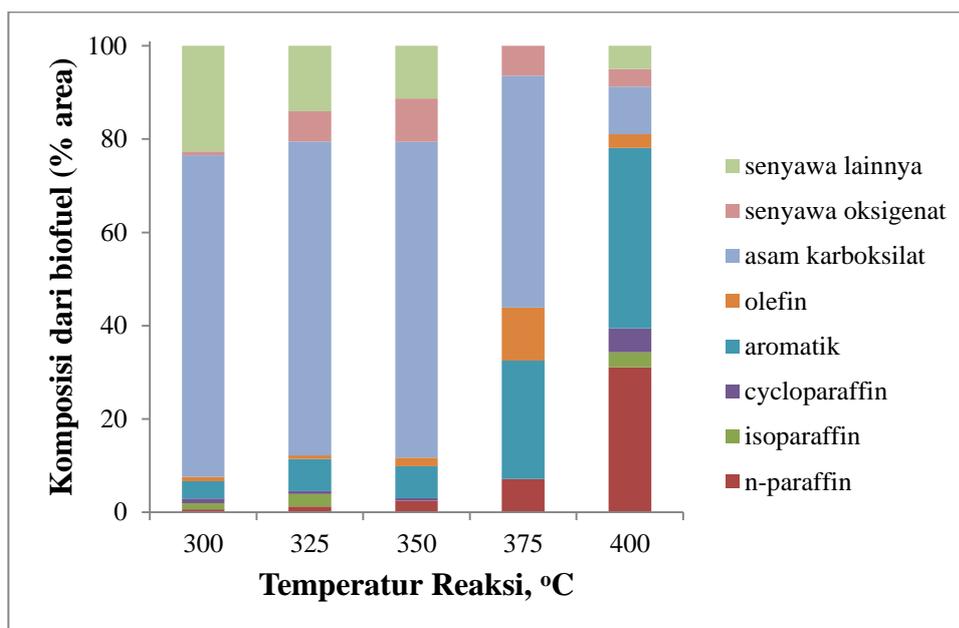


**Gambar 4.12** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis HZSM-5 meso

Gambar 4.12 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (0,2%), sikloparaffin (0,58%), aromatik (2,45%), olefin (2,41%), asam karboksilat (71,46%), senyawa oksigenat (21,71%) dan senyawa lainnya (1,18%).

Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (1,71%), aromatik (8,28%), dan olefin (5,08%), sedangkan untuk

beberapa senyawa mengalami penurunan seperti asam karboksilat (60,09%). Jika dibandingkan pada temperatur 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (29,43%), isoparaffin (0,95%), aromatik (32,21%), dan cycloparaffin (3,08%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (18,88%), senyawa oksigenat (5,34%). Masih adanya senyawa seperti asam karboksilat dan senyawa oksigenat menunjukkan reaksi hidrodeoksigenasi akan lebih baik berlangsung diatas temperatur tersebut agar aktivitas cracking membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011). Senyawa aromatic yang dihasilkan semakin meningkat dengan naiknya temperatur. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi aromatization terjadi pada katalis yang menggunakan zeolit HZSM-5 (Huang dkk, 2015)



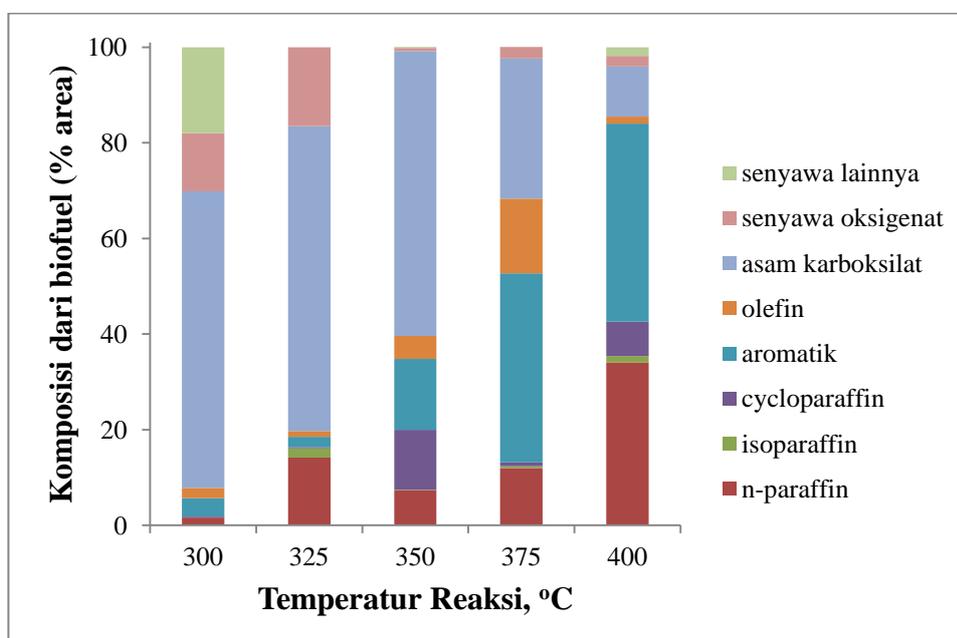
**Gambar 4.13** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 5%

Gambar 4.13 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (0,58%), isoparaffin (1,32%), sikloparaffin (1,02%), aromatik (3,71%), olefin (0,98%), asam karboksilat (68,9%), senyawa oksigenat (0,83%) dan senyawa lainnya (22,68%). Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (1,24%), aromatik (6,84%), dan olefin (1,83%), sedangkan untuk

beberapa senyawa mengalami penurunan seperti isoparaffin (0%), cycloparaffin (0,58%), asam karboksilat (67,72%), senyawa lainnya (11,32%).

Jika dibandingkan pada temperatur 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (31,11%), isoparaffin (3,22%), aromatik (38,67%), dan sikloparaffin (5,13%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (10,21%), senyawa oksigenat (3,75%) dan senyawa lainnya (4,99%). Senyawa aromatic semakin meningkat dengan naiknya temperatur. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi aromatization terjadi pada katalis yang menggunakan zeolit HZSM-5. Adanya penambahan logam seperti kobal (Co) dan nikel (Ni) pada support HZSM-5 juga memberikan efek untuk meningkatkan *yield* dari hidrokarbon karena adanya logam yang berfungsi sebagai bifungsional katalis, meliputi sisi asam dan logam (Vichapund dkk; 2014).

Secara keseluruhan ini menunjukkan peran penting sisi asam dari zeolit HZSM-5 dan luas permukaan yang tinggi dalam reaksi cracking, oleh karena itu katalis ini memiliki efisiensi tinggi untuk mengurangi senyawa oksigen dan meningkatkan hasil hidrokarbon aromatik (Lu dkk, 2010; Aho dkk, 2008; Mihalcik dkk, 2011).

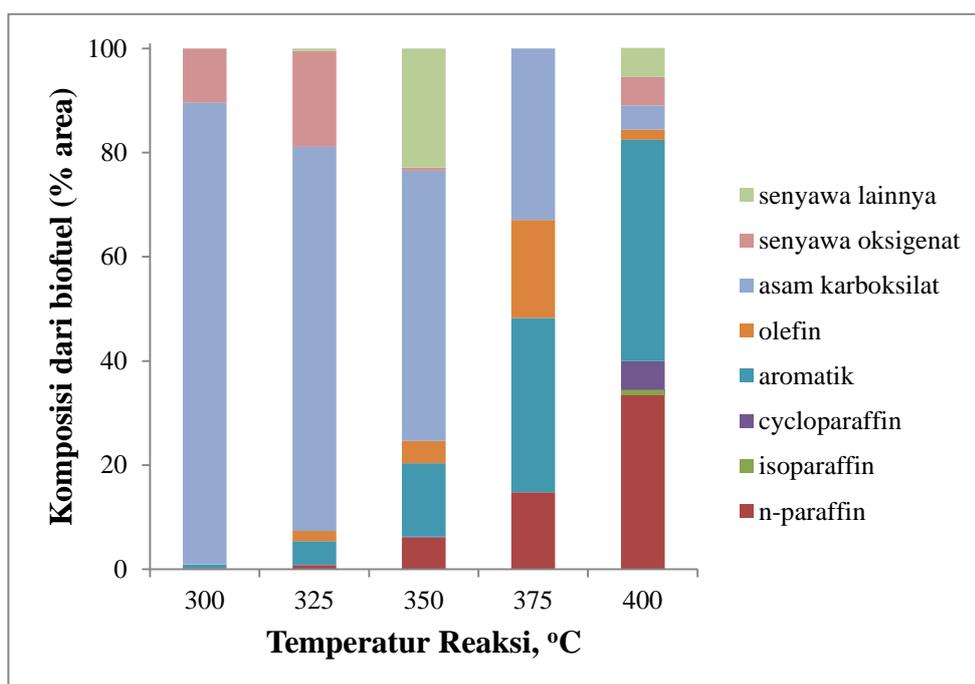


**Gambar 4.14** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 5%

Gambar 4.14 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (1,63%), sikloparaffin (0,17%), aromatik (3,88%), olefin (2,17%), asam karboksilat (62,01%), senyawa oksigenat (12,18%) dan senyawa lainnya (17,94%). Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (7,32%), isoparaffin (0,14%), cycloparaffin (12,51%), aromatik (14,82%), dan olefin (4,81%), sedangkan untuk beberapa senyawa mengalami penurunan seperti asam karboksilat (59,6%), senyawa oksigenat (0,66%) dan senyawa lainnya (0,17%).

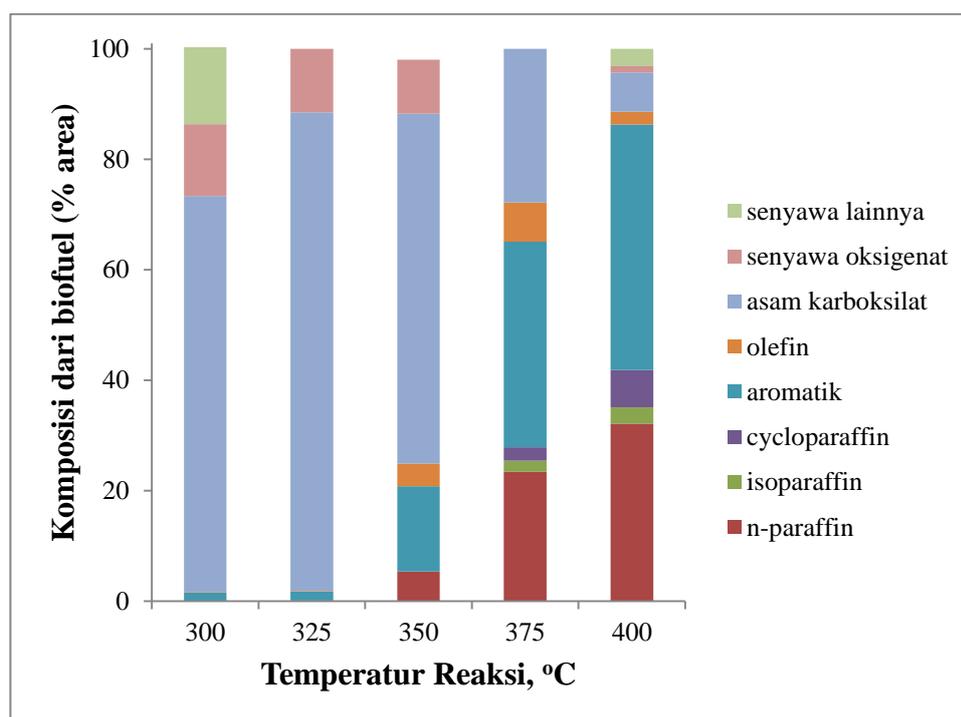
Adanya asam karboksilat dalam jumlah yang paling besar menunjukkan proses cracking masih berlangsung pada temperatur 350 °C ini. Proses hidrocracking pada temperatur ini masih membutuhkan waktu reaksi yang terbaik untuk bisa melangsungkan rute reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi selanjutnya, dalam usaha meningkatkan jumlah n-paraffin. Masih terdapatnya senyawa olefin juga menunjukkan reaksi dekarbonilasi mendominasi proses hidrocracking. Selain itu konsumsi H<sub>2</sub> yang cukup (rasio H<sub>2</sub>/minyak) juga mempengaruhi transformasi senyawa alkena menjadi cycloalkana/naphthene dan mempromosikan reaksi hidrideoksigenasi menghasilkan n-paraffin. Jika dibandingkan pada temperatur 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (34,05%), aromatik (41,36%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti asam karboksilat (10,47%), senyawa oksigenat (2,17%) dan senyawa lainnya (1,8%).

Gambar 4.15 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (0,16%), aromatik (0,73%), olefin (0,05%), asam karboksilat (88,65%), dan senyawa oksigenat (10,41%). Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (6,08%), cycloparaffin (0,22%), aromatik (14,05%), dan olefin (4,27%), sedangkan untuk beberapa senyawa mengalami penurunan seperti asam karboksilat (51,87%), senyawa oksigenat (0,65%).



**Gambar 4.15** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%

Jika dibandingkan pada temperatur 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (33,4%), isoparaffin (1,03%), cycloparaffin (5,57%), aromatik (42,48%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti olefin (1,94%) dan asam karboksilat (4,59%). Adanya senyawa cycloparaffin dan aromatic hidrokarbon yang mendominasi komposisi biofuel sehingga limbah komposisi pentadecane (C15), hexadecane (C16) dan heptadecane (C17) berkurang. Hal ini menunjukkan reaksi aromatisasi dan siklisasi mendominasi pada temperatur ini.

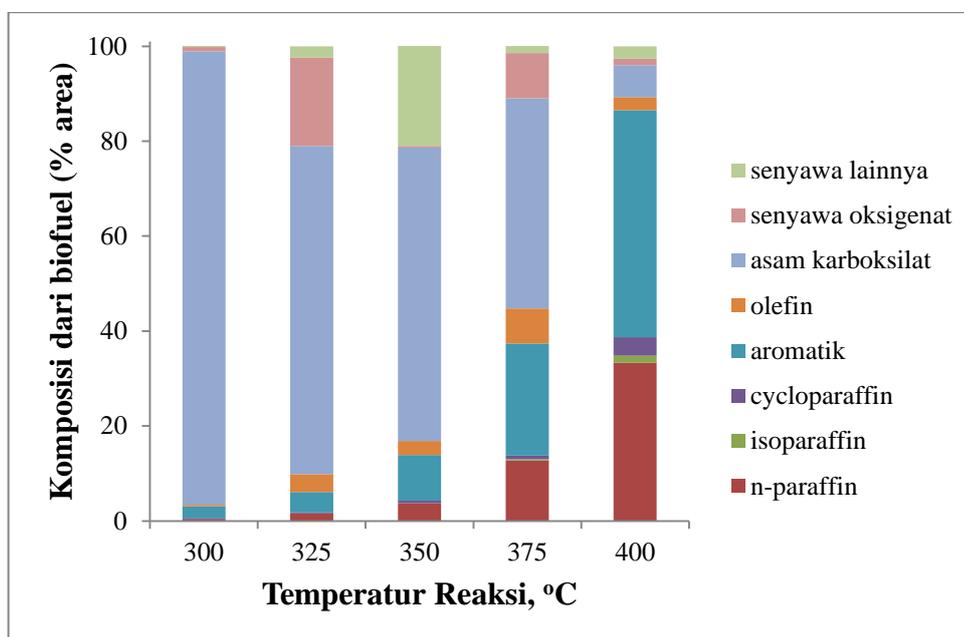


**Gambar 4.16** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%

Gambar 4.16 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (0,08%), aromatik (1,48%), olefin (0,12%), asam karboksilat (71,66%), senyawa oksigenat (13,01%) dan senyawa lainnya (13,93%). Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (5,36%), aromatik (15,47%), dan olefin (4,08%), sedangkan untuk beberapa senyawa mengalami penurunan seperti asam karboksilat (63,38%), senyawa oksigenat (9,72%) dan hilangnya senyawa lainnya.

Jika dibandingkan pada temperatur 400 °C, terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (32,13%), isoparaffin (2,95%), cycloparaffin (6,75%), aromatik (44,46%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti olefin (2,31%), asam karboksilat (7,11%) dan senyawa oksigenat (1,19%). Senyawa aromatik terbentuk lebih banyak jumlahnya dan jenis senyawanya bervariasi. Hal ini bersesuaian dengan yang dinyatakan oleh Rogelio Sotelo-Boyás dkk (2011), bahwa dengan adanya sisi asam yang kuat pada zeolit akan dapat mempromosikan reaksi isomerisasi dan siklisasi. Hingga temperatur

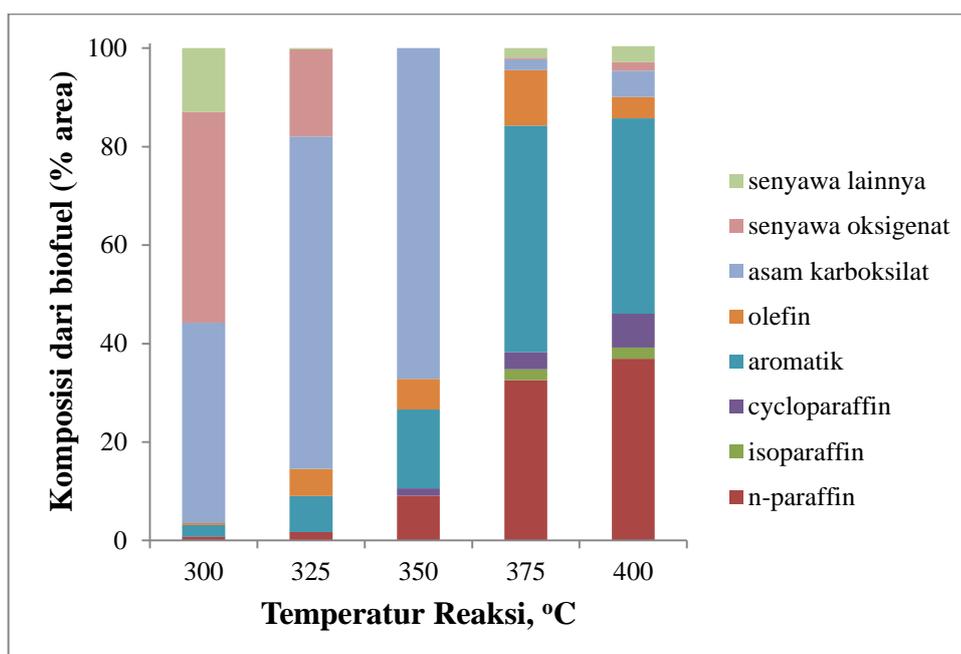
reaksi 400 °C ini, rute reaksi yang mendominasi dalam proses hidrocracking adalah reaksi siklisasi dan aromatisasi.



**Gambar 4.17** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5%

Gambar 4.17 terdapat 8 senyawa komposisi hidrokarbon cair yang dihasilkan. Pada temperatur 300 °C terdapat 7 senyawa yaitu n-paraffin (0,29%), cycloparaffin (0,39%), aromatik (2,4%), olefin (0,35%), asam karboksilat (95,48%), senyawa oksigenat (0,93%), dan senyawa lainnya (0,17%). Namun jika dibandingkan pada temperatur 350°C, terjadi peningkatan pada 4 senyawa yaitu n-paraffin (3,72%), cycloparaffin (0,58%), aromatik (9,62%), olefin (2,95%), sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti, asam karboksilat (61,78%), senyawa oksigenat (0,31%). Penurunan asam karboksilat dan senyawa oksigenat lainnya menunjukkan proses penghilangan oksigen berlangsung seiring dengan naiknya temperatur. Senyawa isoparaffin tidak terbentuk pada temperatur ini. Adapun senyawa yang masih mengandung oksigen dan asam karboksilat menunjukkan reaksi hidrodeoksigenasi akan lebih baik berlangsung pada temperatur diatas 350°C. Peningkatan temperatur akan menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).

Namun jika dibandingkan pada temperatur 400°C, terjadi peningkatan pada 3 senyawa yaitu n-paraffin (33,34%), aromatik (47,81%), isoparaffin (1,46%), dan cycloparaffin (3,93%) sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti, asam karboksilat (6,74%), senyawa oksigenat (1,37%) dan senyawa lainnya (2,6%). Penurunan asam karboksilat dan senyawa oksigenat lainnya menunjukkan proses penghilangan oksigen berlangsung seiring dengan naiknya temperatur. Kandungan utama dari cycloparaffin/naphthene adalah cyclohexana dengan rantai cabang yang dihasilkan dari *reaksi hidrogenasi senyawa hidrokarbon tidak jenuh* (Zheng X dkk, 2015). Asam lemak yang terbentuk sebagian besar merupakan 9-Octadecenoic acid (asam oleat) dan n-Hexadecanoic acid (asam palmitat). Artinya tahap penjenhuan ikatan rangkap berlangsung cukup baik.

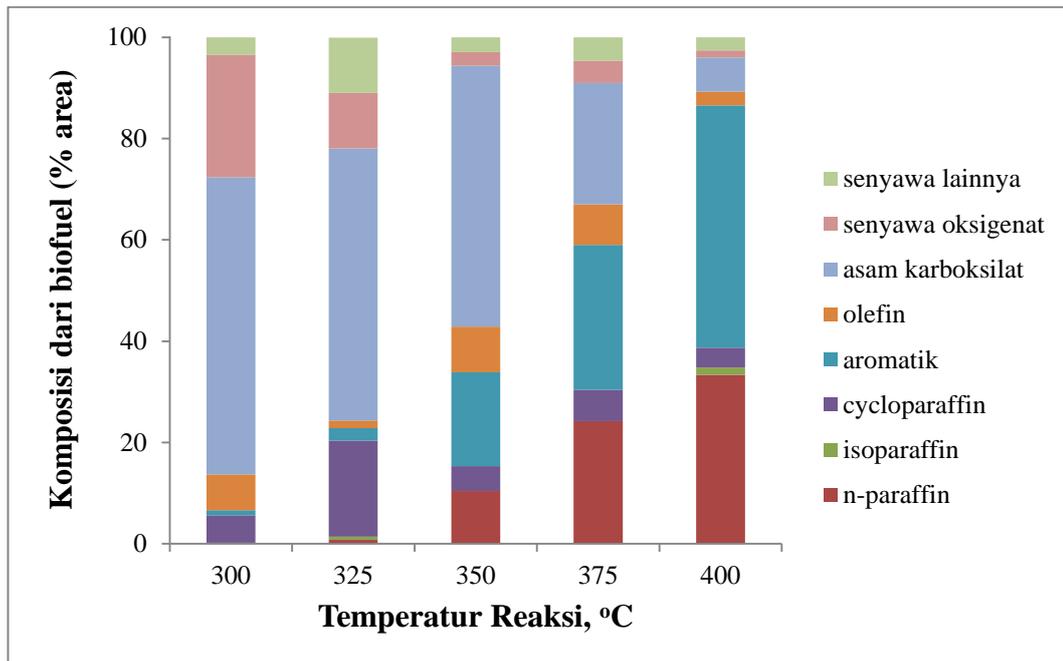


**Gambar 4.18** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 5%

Gambar 4.18 terdapat 8 senyawa komposisi hidrokarbon cair yang dihasilkan. Pada temperatur 300 °C terdapat 7 senyawa yaitu n-paraffin (0,8%), cycloparaffin (0,01%), aromatik (2,36%), olefin (0,38%), asam karboksilat (40,72%), senyawa oksigenat (42,76%), dan senyawa lainnya (13%). Namun jika dibandingkan pada temperatur 350°C, terjadi peningkatan pada 3 senyawa yaitu n-

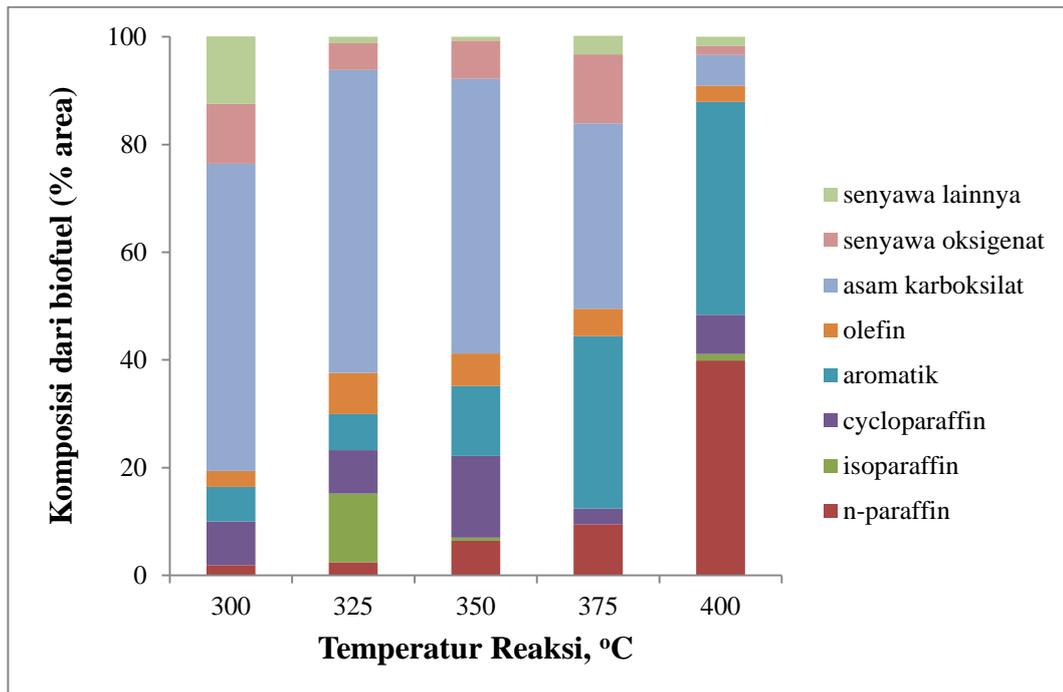
paraffin (9,1%), aromatik (16,01%), olefin (6,23%), sedangkan senyawa yang lainnya mengalami penurunan seperti senyawa oksigenat (0%) dan senyawa lainnya (0%). Penurunan senyawa oksigenat dan senyawa lainnya menunjukkan proses penghilangan oksigen berlangsung seiring dengan naiknya temperatur. Peningkatan temperatur akan menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).

Berdasarkan Gambar 4.18, aromatic hydrocarbon semakin meningkat dengan naiknya temperatur. Saat reaksi berlangsung pada temperatur 400 °C, kandungan isoparaffin meningkat dari (0%) pada temperatur 300 °C menjadi (2,25%). Sedangkan senyawa aromatik meningkat dari 2,36% pada temperatur 300 °C menjadi 45,92% pada temperatur 375 °C. Hal ini menunjukkan terjadi dominasi reaksi aromatisasi. Reaksi aromatisasi terjadi pada katalis yang menggunakan zeolit HZSM-5 terhadap olefin, melalui proses dehidrogenasi (Zheng X dkk, 2015), sehingga jumlah olefin nantinya akan semakin berkurang. Rute reaksi dominan yang bervariasi yang terjadi pada temperatur yang berbeda menunjukkan begitu kompleksnya reaksi dalam proses hidrocracking. Hal ini perlu dipertimbangkan untuk mendapatkan komponen hidrokarbon yang diinginkan, maka kontrol dilakukan terhadap komposisi katalis zeolit, rasio berat katalis dan minyak, tekanan H<sub>2</sub>, dan temperatur reaksi. Hal yang harus diperhatikan juga, keasaman zeolit akan berkurang dengan bertambahnya logam aktif yang diimbangkan didalam pori. Penentuan komposisi hidrokarbon ini berguna untuk memberikan informasi untuk mengevaluasi sifat liquid hydrocarbon fuel seperti cetane number (Kim S K dkk, 2013).



**Gambar 4.19** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 10%

Gambar 4.19 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (0,21%), sikloparaffin (5,39%), aromatik (1,05%), olefin (7,04%), asam karboksilat (58,66%), senyawa oksigenat (24,2%) dan senyawa lainnya (3,46%). Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (10,38%), aromatik (18,55%), dan olefin (8,98%). Saat reaksi berlangsung pada temperatur 400 °C terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu isoparaffin (1,46%), n-paraffin (33,34%) dan aromatik (47,81%). Sedangkan penurunan senyawa seperti asam karboksilat, senyawa oksigenat dan senyawa lainnya menunjukkan proses penghilangan oksigen berlangsung seiring dengan naiknya temperatur. Peningkatan temperatur akan menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).



**Gambar 4.20** Pengaruh temperatur reaksi terhadap komposisi hidrokarbon dalam biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 10%

Gambar 4.20 menunjukkan pada temperatur 300 °C, terdapat beberapa komposisi senyawa hidrokarbon cair yang dihasilkan, yaitu n-paraffin (1,9%), sikloparaffin (8,09%), aromatik (6,43%), olefin (2,96%), asam karboksilat (57,04%), senyawa oksigenat (11,17%) dan senyawa lainnya (12,49%). Pada temperatur 350 °C, terjadi peningkatan untuk senyawa seperti n-paraffin (6,37%), isoparaffin (0,63%), sikloparaffin (15,16%), aromatik (12,99%), dan olefin (6,05%). Saat reaksi berlangsung pada temperatur 400 °C terjadi peningkatan pada beberapa senyawa yaitu n-paraffin (39,91%) dan aromatik (39,54%). Sedangkan adanya penurunan senyawa seperti asam karboksilat, senyawa oksigenat dan senyawa lainnya menunjukkan proses penghilangan oksigen berlangsung seiring dengan naiknya temperatur. Peningkatan temperatur akan menyebabkan peningkatan aktivitas cracking dan sangat membantu untuk memutuskan molekul rantai hidrokarbon yang besar dari biofuel yang dihasilkan menjadi molekul rantai hidrokarbon yang kecil (Chen dkk, 2011).

Secara keseluruhan ini menunjukkan peran penting sisi asam dari zeolit HZSM-5 dan luas permukaan yang tinggi dalam reaksi cracking, oleh karena itu

katalis ini memiliki efisiensi tinggi untuk mengurangi senyawa oksigen dan meningkatkan hasil hidrokarbon aromatik (Lu dkk, 2010; Aho dkk, 2008; Mihalcik dkk, 2011).

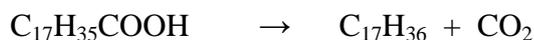
Dari semua katalis yang digunakan, adanya penambahan logam Co dan Ni kedalam support HZSM-5 menghasilkan perubahan yang signifikan didalam hasil dari proses hidrocracking dibandingkan tanpa menggunakan penambahan logam Co dan Ni. Efek yang dihasilkan dari penambahan logam tersebut adalah meningkatnya produksi dari senyawa n-paraffin dan senyawa aromatik. Pembentukan senyawa aromatik bisa menguntungkan untuk meningkatkan nilai kalori dari biofuel (Vichaphund dkk, 2015). Senyawa hidrokarbon seperti alifatik dan aromatik merupakan produk yang diinginkan dari pirolisis karena mereka memiliki sifat-sifat nilai kalor yang tinggi (Lu dkk, 2010; Stefanidis dkk, 2011).

Zeolite meso yang digunakan didalam proses hidrocracking memiliki luas permukaan dan volume pori yang besar yang mampu meningkatkan akses dari molekul reaktan dan penyebaran dari logam aktif (Co dan Ni) sehingga aktivitas dari hidrocracking menjadi meningkat (Botas dkk, 2014). Penambahan logam seperti Co dan Ni lebih jauh untuk meningkatkan *yield* dari hidrokarbon, karena Co-Ni/HZSM-5 bertindak sebagai bifungsional katalis, yang mana keduanya berfungsi sebagai sisi asam dan logam untuk meningkatkan reaksi aromatisasi dan alkilasi. Hasil ini menunjukkan bahwa peningkatan sisi aktif dari katalis HZSM-5 katalis berperan dalam pembentukan aromatik (Vichaphund dkk, 2014).

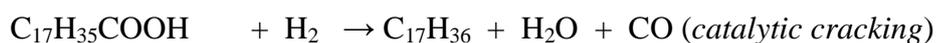
#### **4.5 Pengaruh Temperatur terhadap *Yield* Biofuel**

Hidrocracking minyak nabati memungkinkan tranformasi dari trigliserida menjadi hidrokarbon. Selama reaksi hidrogenasi, molekul trigliserida dari minyak nabati kemudian dikonversi menjadi molekul-molekul yang lebih kecil seperti digliserida, monogliserida, asam karboksilat, dan senyawa yang mengandung oksigen. Produk tersebut kemudian ditransformasi menjadi hidrokarbon dengan tiga reaksi yang berbeda, yaitu dekarboksilasi, dekarbonilasi, dan hidrodoksigenasi. Tiga reaksi yang paling penting berlangsung selama hidrocracking minyak nabati pada Gambar 4.21, yaitu:

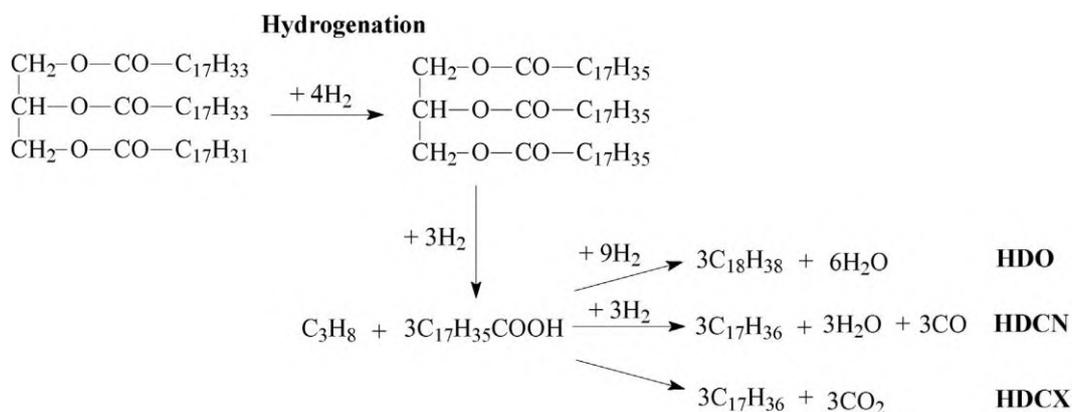
1. Reaksi dekarboksilasi, reaksi yang mengarah ke penghapusan kelompok karboksilat dan menghasilkan karbon dioksida (CO<sub>2</sub>).



2. Reaksi dekarbonilasi, reaksi yang menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang ganjil. Produk sampingnya adalah H<sub>2</sub>O dan CO.

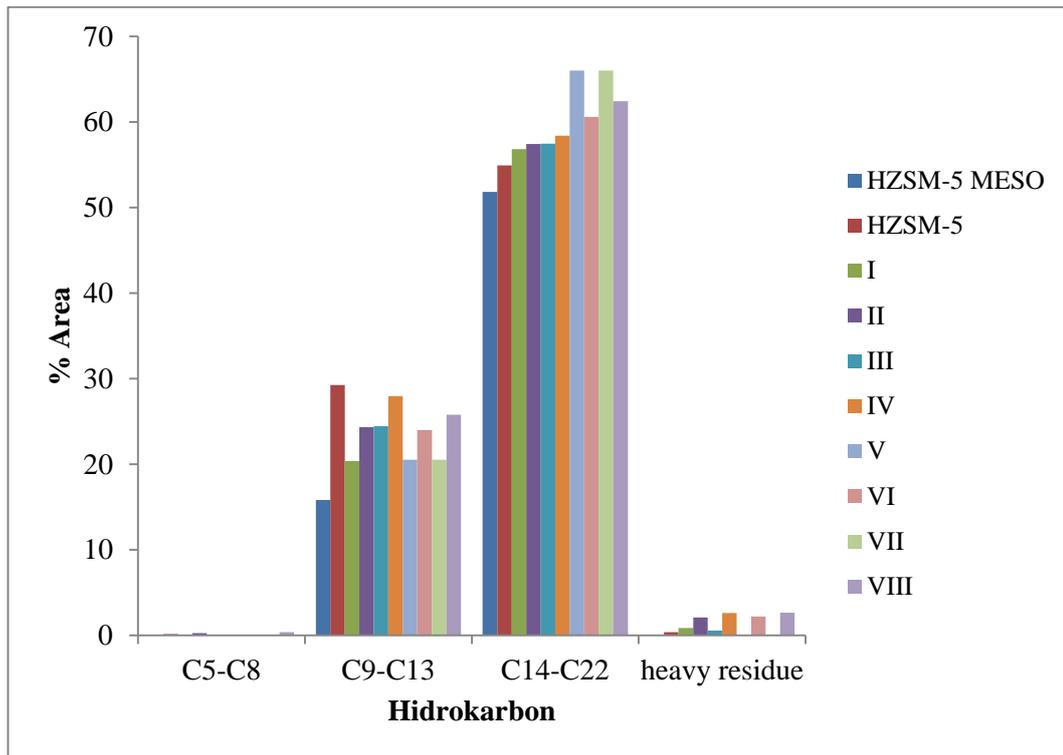


3. Reaksi hidrideoksigenasi (reduksi), reaksi yang menghasilkan hidrokarbon utama dengan bilangan karbon yang genap dan air.



**Gambar 4.21** Skema reaksi untuk konversi trigliserida menjadi hidrokarbon (Kochetkova dkk; 2016)

Produk reaksi diidentifikasi berdasarkan pada fraksi hidrokarbon yang didefinisikan sebagai *gasoline* (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>), *kerosene* (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>), dan *gasoil* (C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>) berdasarkan oleh Barron, A.E dkk (2011). Gambar 4.22 menunjukkan distribusi komponen hidrokarbon dengan menggunakan berbagai katalis pada temperatur 400°C. Secara umum, semua sampel yang dihasilkan dengan menggunakan katalis tersebut, menunjukkan banyak kehadiran atom karbon dari C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> sedangkan untuk atom karbon C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> dan C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub> masih terlihat sangat kecil.



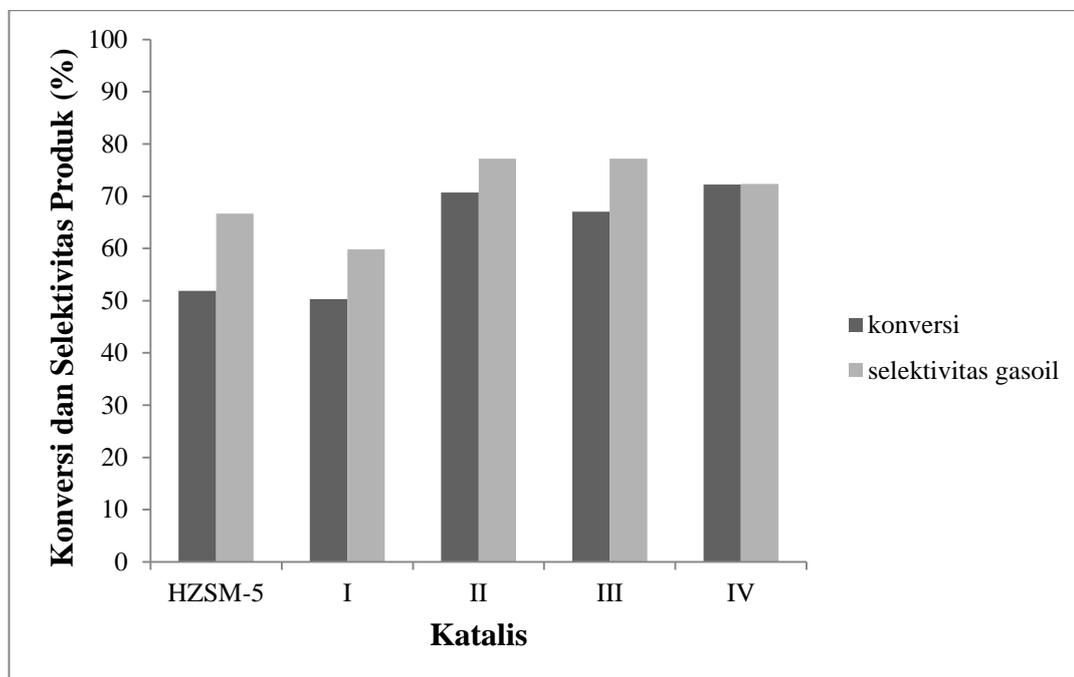
**Gambar 4.22** Pengaruh berbagai katalis terhadap % area dari distribusi komponen hidrokarbon pada temperatur 400 °C

Penggunaan katalis meso telah memperlihatkan hasil yang sangat signifikan di dalam aktivitas hidrocracking. Ini terlihat dari rantai karbon yang dihasilkan dengan range C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> sebesar 66,01% untuk katalis Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 5% dibandingkan dengan menggunakan katalis HZSM-5 meso sebesar 51,85% dan HZSM-5 sebesar 54,93%. Hasil ini juga menunjukkan rantai karbon dengan range C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> (*gasoil*) dihasilkan dari minyak kemiri sunan menggunakan katalis berbasis support HZSM-5. Semua studi juga telah melaporkan hidrocracking dari minyak nabati menghasilkan hidrokarbon dengan range C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub> (*gasoil*) (cheng dkk, 2014).

Hasil dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:1 dan loading logam 10% menunjukkan rantai karbon dengan range (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) sebesar 0,35%, *kerosene* (C<sub>9</sub>-C<sub>13</sub>) sebesar 25,79%, dan *gasoil* (C<sub>14</sub>-C<sub>22</sub>) sebesar 62,45%. Fraksi *gasoline* (C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>) yang dihasilkan sangat sedikit dengan menggunakan temperatur yang tinggi karena tercracking menjadi fasa gas atau proses perengkahannya lebih stabil kearah rantai karbon yang lebih pendek (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>).

Komponen utama dari *gasoil* yang dihasilkan yaitu heptadecane (C17) dan pentadecane (C15) sedangkan octadecane (C18) masih memiliki jumlah yang kecil daripada komponen penyusun *gasoil* lainnya. Hasil penelitian ini memperlihatkan bahwa komponen senyawa dalam biofuel yang dihasilkan melalui dua rute reaksi utama dalam proses transformasi trigliserida dalam minyak kemiri sunan menjadi hidrokarbon yaitu hidrodekarboksilasi/dekarbonilasi (HDC) dan hidrodeoksigenasi (HDO). Dengan menggunakan katalis meso yang ukuran pori dan luas permukaannya yang besar menyebabkan konversi yang tinggi dan menghasilkan aktivitas katalitik yang lebih tinggi untuk konversi senyawa yang besar, seperti pada molekul trigliserida.

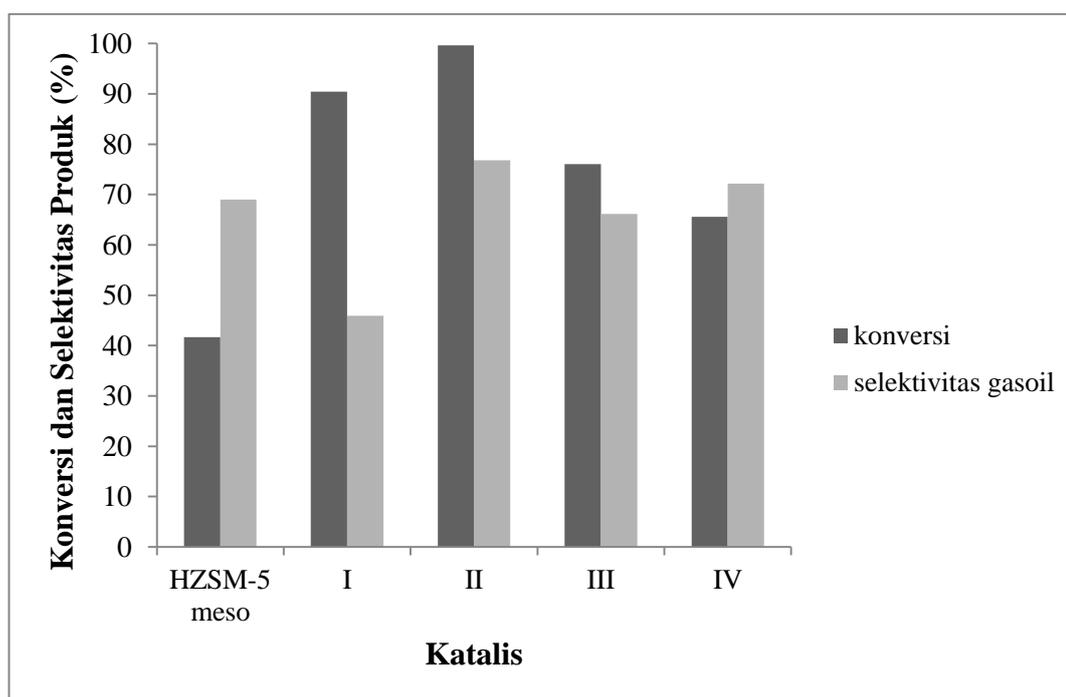
Penggabungan fase aktif logam ke zeolit juga memberikan sifat bifungsional yang menunjukkan sisi asam dan logam. Hal ini disebabkan karena katalis meso memiliki luas permukaan dan diameter pori yang besar, sehingga memudahkan dari trigliserida masuk kedalam channel support HZSM-5 dan juga seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi, konversi dari produk menjadi hidrokarbon ikut meningkat juga (Botas dkk, 2014).



**Gambar 4.23** Pengaruh katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 terhadap konversi dan selektivitas produk pada temperatur 375 °C

Gambar 4.23 menunjukkan pengaruh katalis HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 terhadap konversi dan selektivitas produk pada temperatur 375 °C. Konversi dan selektivitas dari produk digunakan untuk melihat aktivitas katalis terhadap reaktan dan menghasilkan produk *gasoil*. Dengan menggunakan katalis berukuran mikro, konversi yang dihasilkan menggunakan katalis HZSM-5 sebesar 51,88% sedangkan dengan adanya penambahan logam kobal dan nikel dengan menggunakan katalis (III) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10% konversi yang dihasilkan sebesar 72,21%. Selektivitas yang dihasilkan menggunakan katalis HZSM-5 sebesar 66,66% sedangkan dengan menggunakan katalis (IV) Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10% selektivitas yang dihasilkan sebesar 77,20%.

Penambahan logam seperti Co dan Ni lebih jauh dapat meningkatkan konversi dan selektivitas *gasoil*, karena Co-Ni/HZSM-5 bertindak sebagai bifungsional katalis, yang mana keduanya berfungsi sebagai sisi asam dan logam.



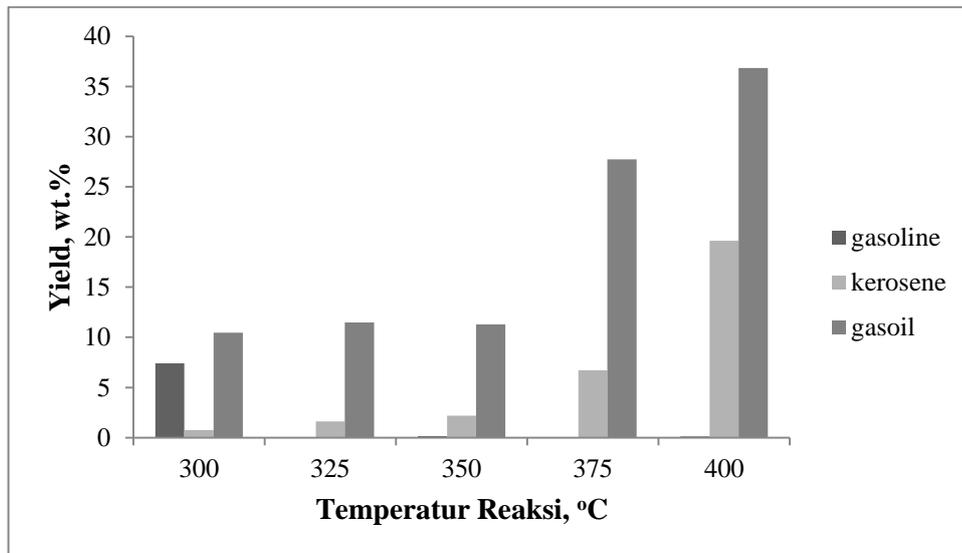
**Gambar 4.24** Pengaruh katalis HZSM-5 meso dan Co-Ni/HZSM-5 meso terhadap konversi dan selektivitas produk pada temperatur 375 °C

Gambar 4.24 menunjukkan pengaruh katalis HZSM-5 meso dan Co-Ni/HZSM-5 meso terhadap konversi dan selektivitas produk pada temperatur

375°C. Konversi dan selektivitas dari produk digunakan untuk melihat aktivitas katalis terhadap reaktan dan menghasilkan produk *gasoil*. Dengan menggunakan katalis berukuran meso, konversi yang dihasilkan menggunakan katalis HZSM-5 meso sebesar 41,65% sedangkan dengan adanya penambahan logam kobal dan nikel dengan menggunakan katalis (IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5% konversi yang dihasilkan sebesar 99,65%. Selektivitas yang dihasilkan menggunakan katalis HZSM-5 meso sebesar 69,03% sedangkan dengan menggunakan katalis (IV) Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5% selektivitas yang dihasilkan sebesar 76,83%.

Fenomena ini terjadi karena katalis meso memiliki luas permukaan dan ukuran pori yang besar sehingga inilah yang menyebabkan katalis meso menghasilkan konversi dan aktivitas katalitik yang lebih tinggi untuk mengkonversi senyawa yang besar, seperti pada molekul trigliserida. Penambahan logam Co dan Ni juga memberikan sifat bifungsional dari katalis yaitu sisi asam dan logam sehingga menambah daya hidrogenasi dari katalis.

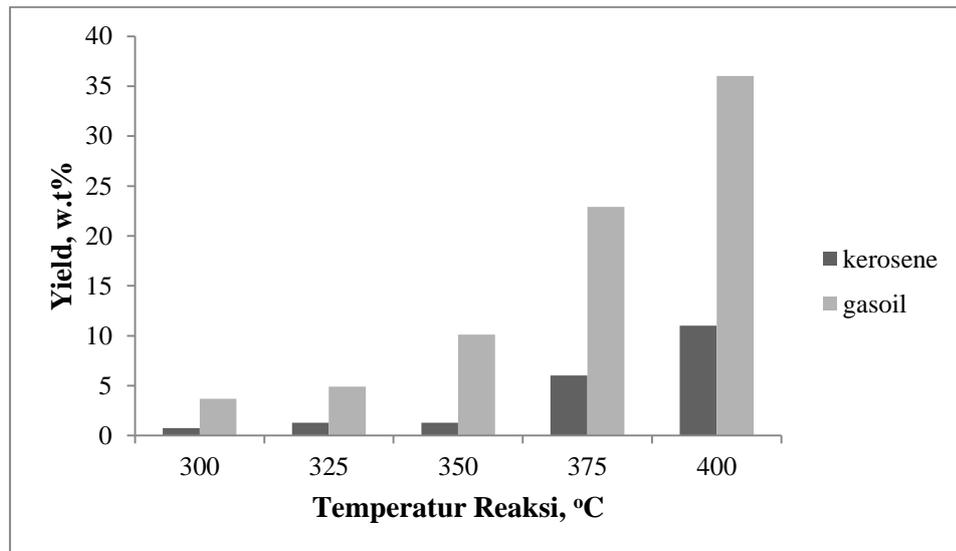
Hasil pengolahan GCMS diinterpretasikan dalam bentuk grafik *yield gasoline, kerosene* dan *gasoil* sebagai fungsi temperatur reaksi. Hubungan ini dibuat untuk melihat parameter pengaruh temperatur reaksi terhadap peningkatan *yield* biofuel. *Yield* dari produk biofuel mengindikasikan bahwa meningkatnya temperatur pada reaktor hidrocracking, juga meningkatnya produk biofuel (*kerosene* dan *gasoil*). Ini menandakan aktivitas hidrocracking meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi (Bezergianni dkk; 2009).



**Gambar 4.25** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis HZSM-5

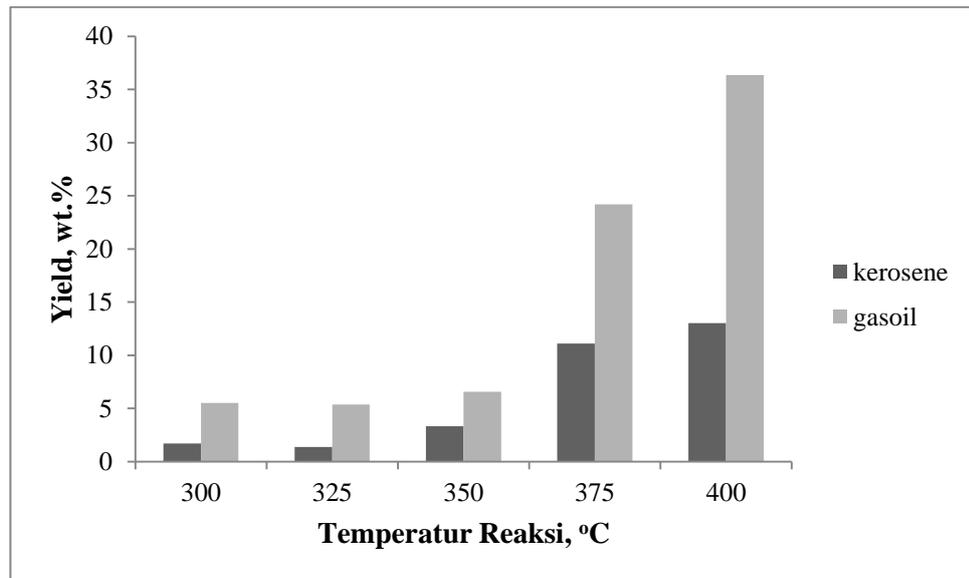
*Yield* dari produk biofuel dengan menggunakan katalis HZSM-5 pada Gambar 4.25, menunjukkan *yield* dari fraksi *gasoline*, fraksi *kerosene* dan fraksi *gasoil*. *Yield* dari fraksi *gasoline* sebesar 7,4% pada temperatur 300°C dan mengalami penurunan menjadi 0,11% pada temperatur 400°C. Semakin meningkatnya temperatur reaksi menyebabkan *yield* dari fraksi *gasoline* menurun, hal ini dikarenakan fraksi *gasoline* tercracking menjadi fase gas. Pada temperatur 300°C, *yield* dari fraksi *gasoline* yang dihasilkan lebih besar dibandingkan temperatur diatas 300°C, ini terjadi karena perengkahan fraksi *gasoil* menjadi *kerosene* yang optimum, ditandai dengan % *yield* dari *gasoil* lebih kecil dibandingkan dengan temperatur yang lainnya.

*Yield* dari fraksi *kerosene* dan fraksi *gasoil* juga mengalami peningkatan seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi. Ini terlihat dari *yield* dari fraksi *gasoil* sebesar 10,45% pada temperatur 300°C meningkat menjadi 36,85% pada temperatur 400°C. Sedangkan untuk fraksi *kerosene*, *yield* yang dihasilkan sebesar 0,76% pada temperatur 300°C dan meningkat menjadi 19,63% pada temperatur 400°C. Hal ini menunjukkan seiring dengan meningkatnya temperatur pada reaktor hidrocracking, *yield* dari produk cair biofuel (*gasoil* dan *kerosene*) juga mengalami peningkatan, ini menandakan aktivitas hidrocracking meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi, hal ini bersesuaian dengan yang telah dilaporkan oleh Bezergianni dkk (2009).



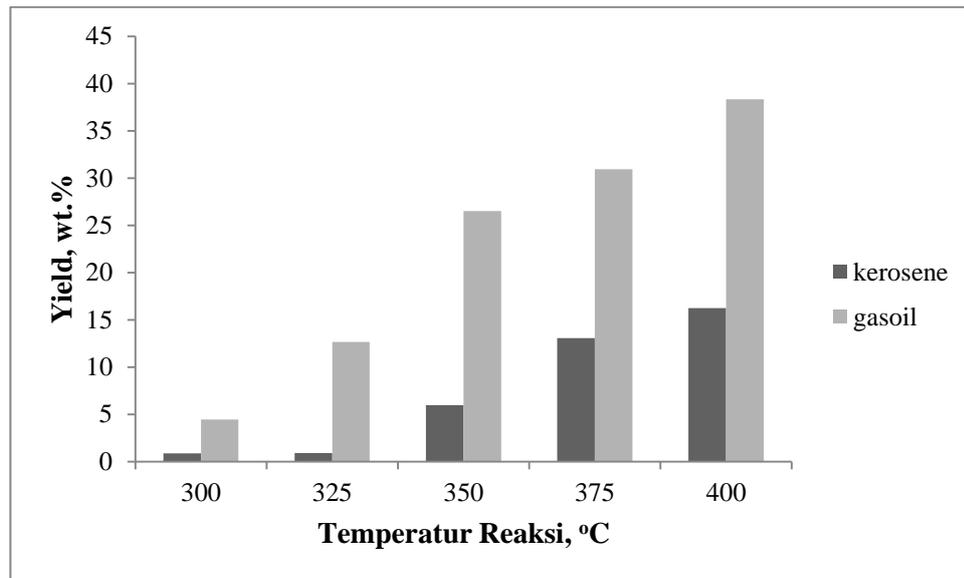
**Gambar 4.26** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis HZSM-5 meso

*Yield* dari produk biofuel dengan menggunakan katalis HZSM-5 meso pada Gambar 4.26, menunjukkan *yield* dari fraksi *gasoil* dan fraksi *kerosene* mengalami peningkatan seiring dengan naiknya temperatur reaksi. Ini terlihat dari *yield* dari fraksi *gasoil* sebesar 3,71% pada temperatur 300°C meningkat menjadi 36,03% pada temperatur 400°C. Sedangkan untuk fraksi *kerosene*, *yield* yang dihasilkan sebesar 0,74% pada temperatur 300°C dan meningkat menjadi 11,01% pada temperatur 400°C. Hal ini menunjukkan seiring dengan meningkatnya temperatur pada reaktor hidrocracking, *yield* dari produk cair biofuel (*gasoil* dan *kerosene*) juga mengalami peningkatan, ini menandakan aktivitas hidrocracking meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi, hal ini bersesuaian dengan yang telah dilaporkan oleh Bezergianni dkk (2009).



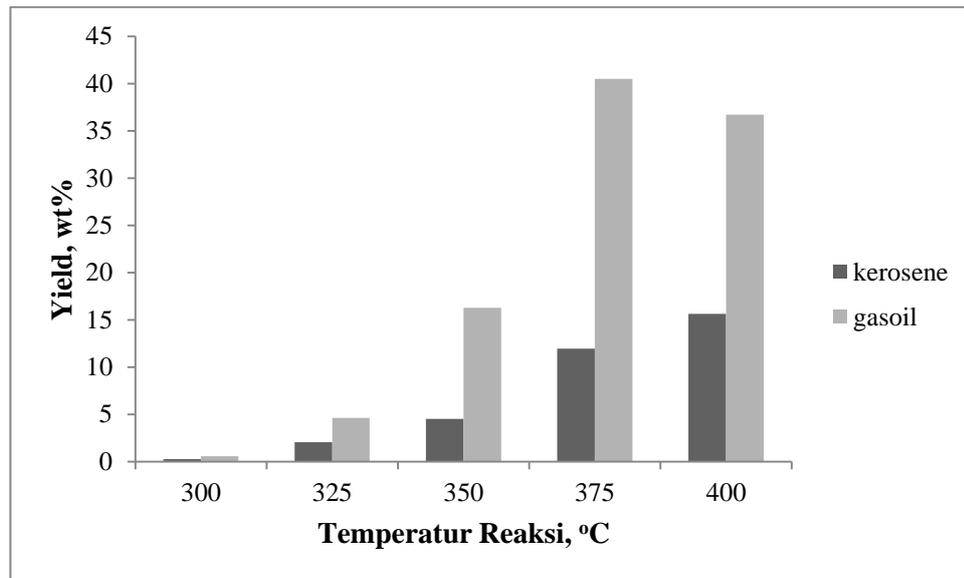
**Gambar 4.27** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 5%

*Yield* dari produk biofuel dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 5% pada Gambar 4.27, menunjukkan *yield* dari fraksi *gasoil* dan fraksi *kerosene* mengalami peningkatan seiring dengan naiknya temperatur reaksi. Ini terlihat dari *yield* dari fraksi *gasoil* sebesar 5,53% pada temperatur 300°C meningkat menjadi 36,36% pada temperatur 400°C. Sedangkan untuk fraksi *kerosene*, *yield* yang dihasilkan sebesar 1,7% pada temperatur 300°C dan meningkat menjadi 13,03% pada temperatur 400°C. Hal ini menunjukkan seiring dengan meningkatnya temperatur pada reaktor hidrocracking, *yield* dari produk cair biofuel (*gasoil* dan *kerosene*) juga mengalami peningkatan, ini menandakan aktivitas hidrocracking meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi, hal ini bersesuaian dengan yang telah dilaporkan oleh Bezergianni dkk (2009).



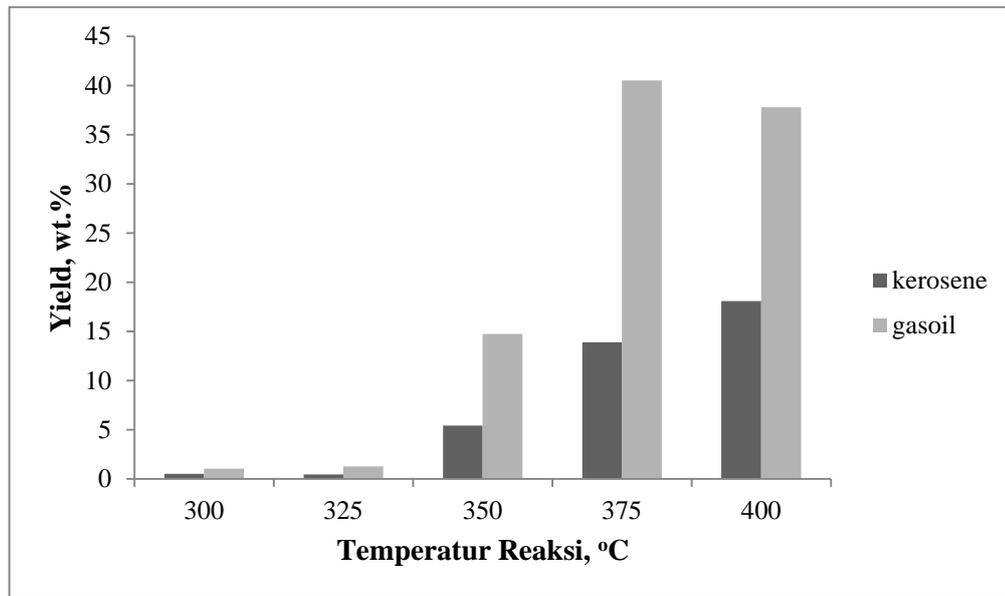
**Gambar 4.28** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 5%

Gambar 4.28 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 5%. *Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 4,44% pada temperatur 300°C menjadi 38,33% pada temperatur 400°C. Sedangkan untuk fraksi *kerosene*, mengalami peningkatan dari sebesar 0,86% pada temperatur 300°C menjadi 16,23% pada temperatur 400°C. Hal ini menunjukkan dengan meningkatnya temperatur pada reaktor hidrocracking, *yield* dari produk cair biofuel (*gasoil* dan *kerosene*) juga mengalami peningkatan, ini menandakan bahwa aktivitas hidrocracking meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi, hal ini bersesuaian dengan yang telah dilaporkan oleh Bezergianni dkk (2009).



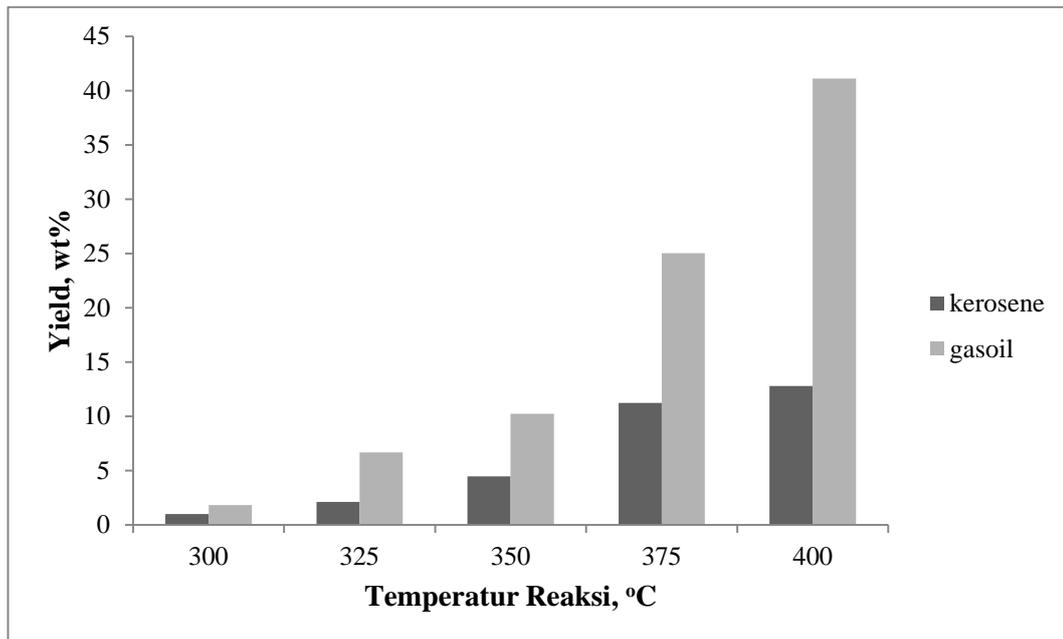
**Gambar 4.29** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%

Gambar 4.29 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%. *Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 0,56% pada temperatur 300°C menjadi 40,49% pada temperatur 375°C. Namun pada temperatur 400°C, *yield* dari *gasoil* cenderung mengalami penurunan yaitu sebesar 36,72%. Ini menunjukkan adanya penurunan *yield* dari *gasoil* dengan naiknya temperatur reaksi dari proses hidrocracking. *Yield* dari fraksi *kerosene* juga mengalami peningkatan dari 0,26% pada temperatur 300°C menjadi 15,63% pada temperatur 400°C. Hal ini menunjukkan bahwa turunnya *yield* dari fraksi *gasoil* disebabkan karena adanya proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek, yaitu *kerosene*. Jadi, temperatur reaksi yang optimal untuk produksi *gasoil* dari minyak kemiri sunan adalah 375°C dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%.



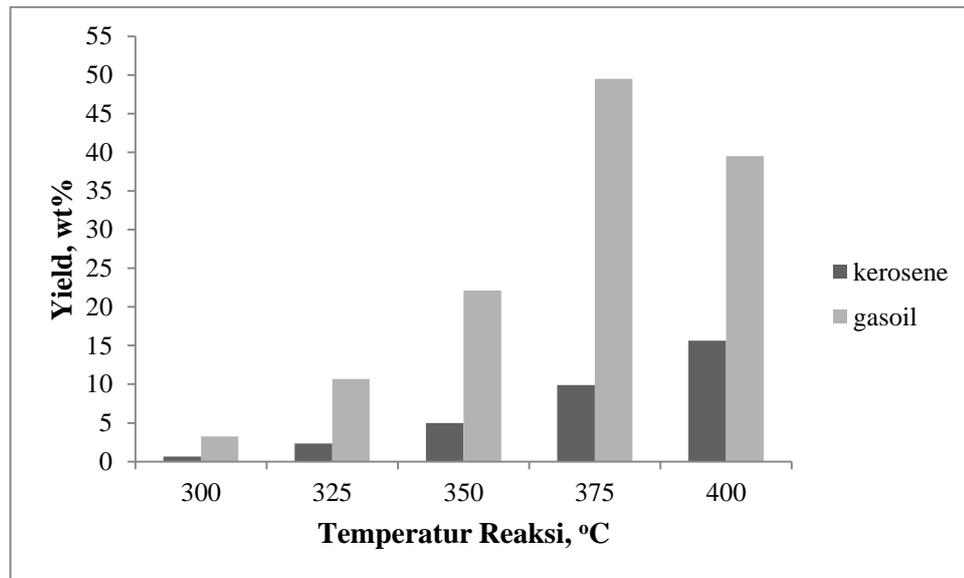
**Gambar 4.30** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%

Gambar 4.30 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%. *Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 1,03% pada temperatur 300°C menjadi 40,51% pada temperatur 375°C. Namun pada temperatur 400°C, *yield* dari *gasoil* cenderung mengalami penurunan yaitu sebesar 37,79%. Ini menunjukkan adanya penurunan *yield* dari *gasoil* dengan naiknya temperatur reaksi dari proses hidrocracking. *Yield* dari fraksi *kerosene* juga mengalami peningkatan dari 0,51% pada temperatur 300°C menjadi 18,08% pada temperatur 400°C. Hal ini menunjukkan bahwa turunnya *yield* dari fraksi *gasoil* disebabkan karena adanya proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek, yaitu *kerosene*. Jadi, temperatur reaksi yang optimal untuk produksi *gasoil* dari minyak kemiri sunan adalah 375°C dengan menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%.



**Gambar 4.31** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5%

Gambar 4.31 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5%. *Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 1,82% pada temperatur 300°C menjadi 41,1% pada temperatur 400°C. *Yield* dari fraksi *kerosene* juga mengalami peningkatan dari 0,99% pada temperatur 300°C menjadi 12,78% pada temperatur 400°C. Proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek masih terjadi, terlihat dari *yield* dari fraksi *gasoil* dan fraksi *kerosene* masih meningkat dengan meningkatnya temperatur reaksi. Penambahan logam kobal dan nikel kedalam support HZSM-5 juga menambah kinerja katalitik. Penambahan logam ke sisi asam zeolit juga menjadikan katalis ini menjadi bifungsional, sehingga menyebabkan aktivitas hidrocracking meningkat. Dan juga karena katalis meso memiliki luas permukaan dan diameter pori yang besar, sehingga memudahkan dari trigliserida masuk kedalam channel support HZSM-5 (Botas dkk, 2014).

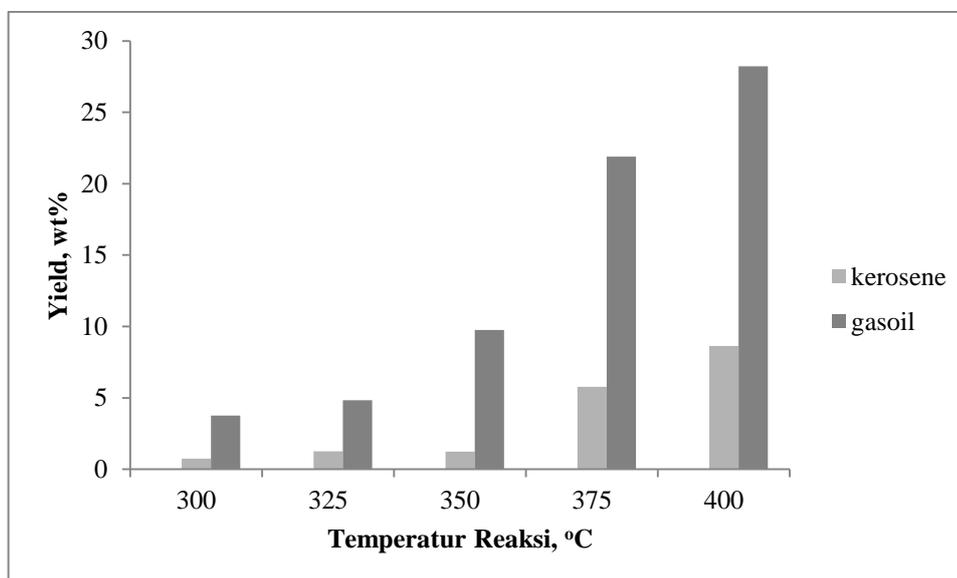


**Gambar 4.32** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 5%

Gambar 4.32 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 5%. *Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 3,25% pada temperatur 300°C menjadi 49,5% pada temperatur 375°C. Namun pada temperatur 400°C, *yield* dari *gasoil* cenderung mengalami penurunan yaitu sebesar 39,48%. Ini menunjukkan adanya penurunan *yield* dari *gasoil* dengan naiknya temperatur reaksi dari proses hidrocracking. *Yield* dari fraksi *kerosene* juga mengalami peningkatan dari 0,63% pada temperatur 300°C menjadi 15,64% pada temperatur 400°C. Menurunnya *yield* dari fraksi *gasoil* disebabkan karena adanya proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek, dalam hal ini *kerosene*. Turunnya *yield* dari fraksi *gasoil* pada temperatur 375°C, menandakan temperatur tersebut merupakan temperatur yang optimal untuk memproduksi *gasoil*.

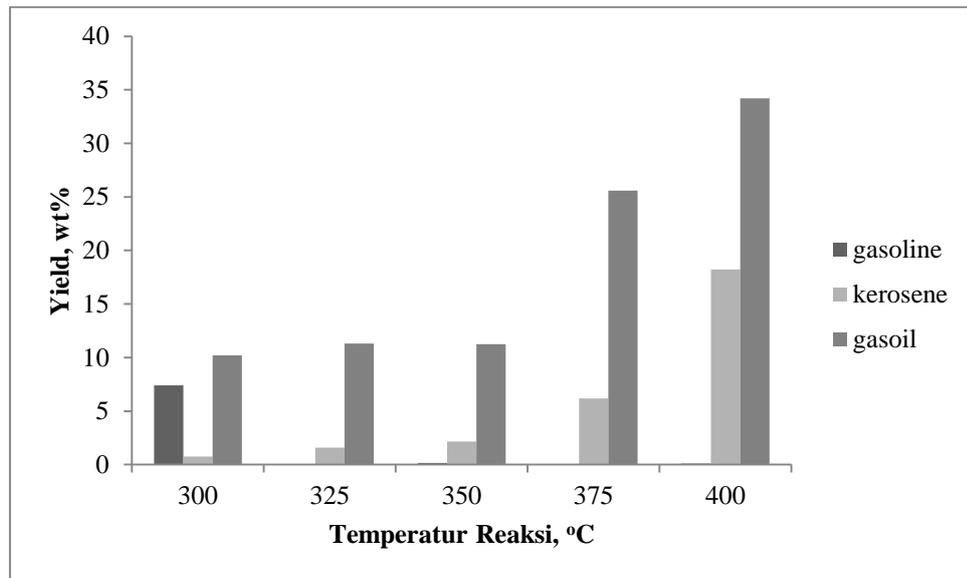
Hasil perengkahan senyawa rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek terjadi karena adanya thermal cracking dan fungsi dari katalis yaitu sisi asam. Sisi asam (HZSM-5) pada katalis inilah yang berfungsi untuk melakukan perengkahan senyawa rantai panjang menjadi senyawa rantai yang lebih pendek secara acak. Sisi asam dari katalis ini juga memungkinkan

membentuk senyawa rantai hidrokarbon isomerisasi dan rantai *cyclo* (Rogelio dkk, 2013).



**Gambar 4.33** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 10%

Gambar 4.33 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 10%. *Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 3,76% pada temperatur 300°C menjadi 28,22% pada temperatur 400°C. *Yield* dari fraksi *kerosene* juga mengalami peningkatan dari 0,75% pada temperatur 300°C menjadi 8,63% pada temperatur 400°C. Proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek masih terjadi, terlihat dari *yield* dari fraksi *gasoil* dan fraksi *kerosene* masih meningkat dengan meningkatnya temperatur reaksi. Ini menandakan bahwa aktivitas hidrocracking meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaksi, hal ini bersesuaian dengan yang telah dilaporkan oleh Bezergianni dkk (2009).



**Gambar 4.34** Pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 10%

Gambar 4.34 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi terhadap *yield* biofuel menggunakan katalis Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 10%. *Yield* dari fraksi *gasoline* sebesar 7,4% pada temperatur 300°C dan mengalami penurunan menjadi 0,1% pada temperatur 400°C. Semakin meningkatnya temperatur reaksi menyebabkan *yield* dari fraksi *gasoline* menurun, hal ini dikarenakan fraksi *gasoline* tercracking menjadi fase gas. Pada temperatur 300°C, *yield* dari fraksi *gasoline* yang dihasilkan lebih besar dibandingkan temperatur diatas 300°C, ini terjadi karena perengkahan fraksi *gasoil* menjadi *kerosene* yang optimum, ditandai dengan % *yield* dari *gasoil* lebih kecil dibandingkan dengan temperatur yang lainnya.

*Yield* dari fraksi *gasoil* mengalami peningkatan dari 10,19% pada temperatur 300°C menjadi 34,2% pada temperatur 400°C. *Yield* dari fraksi *kerosene* juga mengalami peningkatan dari 0,74% pada temperatur 300°C menjadi 18,22% pada temperatur 400°C. Proses perengkahan rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek masih terjadi, ini terlihat dari fraksi *gasoil* dan fraksi *kerosene* masih meningkat dengan naiknya temperatur reaksi.

Hasil perengkahan senyawa rantai panjang hidrokarbon menjadi rantai yang lebih pendek terjadi karena adanya thermal cracking dan fungsi dari katalis yaitu sisi asam. Sisi asam (HZSM-5) pada katalis inilah yang berfungsi untuk

melakukan perengkahan senyawa rantai panjang menjadi senyawa rantai yang lebih pendek secara acak. Sisi asam dari katalis ini juga memungkinkan membentuk senyawa rantai hidrokarbon isomerisasi dan rantai *cyclo* (Rogelio dkk, 2013).

## APPENDIKS A

### SPESIFIKASI PERALATAN

#### A.1 Peralatan Penelitian

##### A.1.1 Peralatan Kalsinasi

Spesifikasi peralatan kalsinasi pada Gambar 3.2 sebagai berikut :

Jenis reaktor	=	furnace tabung
Merk furnace	=	Lim Elektro Therm Jerman
Panjang furnace	=	80 cm
Diameter furnace	=	10 cm
Daya furnace	=	2900 watt
Nucelle (penampung katalis)	=	bahan quartz
Diameter nucelle	=	½ inci
Panjang nucelle	=	10 cm

#### A.2 Peralatan Analisa

##### A.2.1 XRD (*X-Ray Diffraction*)

Spesifikasi peralatan *X-Ray Diffraction* sebagai berikut :

Comment	Configuration=Reflection-Transmission Sp Goniometer=PW3050/60 (Theta/Theta); Mini
Measurement Date / Time	11/26/2014 9:27:00 AM
Raw Data Origin	PHILIPS-binary (scan) (.RD)
Scan Axis	Gonio
Start Position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	5.0084
End Position [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	89.9744
Step Size [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0.0170
Scan Step Time [s]	10.1500
Scan Type	Continuous
Offset [ $^{\circ}2\text{Th.}$ ]	0.0000
Divergence Slit Type	Fixed
Divergence Slit Size [ $^{\circ}$ ]	0.2500

Specimen Length [mm]	10.00
Receiving Slit Size [mm]	12.7500
Measurement Temperature [°C]	-273.15
Anode Material	Cu
K-Alpha1 [Å]	1.54060
K-Alpha2 [Å]	1.54443
K-Beta [Å]	1.39225
K-A2 / K-A1 Ratio	0.50000
Generator Settings	30 mA, 40 kV
Diffraction Type	XPert MPD
Diffraction Number	1
Goniometer Radius [mm]	200.00
Dist. Focus-Diverg. Slit [mm]	91.00
Incident Beam Monochromator	No
Spinning	No

### **Kondisi Proses Metode Analisa GC-MS terhadap Biofuel**

HP 6890 GC METHOD :

OVEN

FRONT INLET

Initial temp : 150 °C (ON)

Mode : Split

Maximum temp : 325 °C

Initial Temp : 300 °C

Equilibration time : 1.00 min

Pressure : 13.3 psi

Oven Temp. Program :

Split ratio : 50 : 1

Rate (°C/min)	Temp. °C	Hold time (min)
---------------	----------	-----------------

Split Flow : 49.9 ml/min

-	150	2
---	-----	---

Total flow : 54.2 ml/min

10	240	11
----	-----	----

Gas saver : ON

Gas type : Helium

Run time : 22 min

COLUMN

GC Injector

Capillary Column

Front Injector

:

Model Number : Agilent 19091S-433  
 HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane  
 Max temperature : 325 °C  
 Nominal length : 30.0 m  
 Nominal diameter : 250 um  
 Nominal film thickness : 0.25 um  
 Mode : constant flow  
 Initial flow : 1.0 ml/min  
 Nominal initial pressure : 13.3 psi  
 Average velocity : 38 cm/sec  
 Inlet : Front Inlet  
 Outlet : MSD Detector  
 Outlet pressure : Vacuum  
 MSD ACQUISITION PARAMETER :  
 Tune File : atune.u  
 Acquisition mode : Scan  
 Solvent Delay : 2.00 min  
 Resulting EM Voltage : 1388  
 MS Quad : 150 °C maximum 200 °C  
 MS Source : 230 °C maximum 250 °C

Sample washes : 2  
 Sample Pumps : 3  
 Injection Volume : 1.0 microliters  
 Syringe Size : 10.0 microliters  
 PostInj Solvent A Washes : 3  
 PostInj Solvent B Washes : 3

### **Kondisi Proses Metode Analisa GC-MS terhadap Minyak Kemiri Sunan**

HP 6890 GC METHOD :

OVEN

Initial temp : 150 °C (ON)

Maximum temp : 325 °C

Equilibration time : 1.00 min

Oven Temp. Program :

Rate (°C/min)	Temp. °C	Hold time (min)
-	150	2
10	240	11

FRONT INLET

Mode : Split

Initial Temp : 300 °C

Pressure : 13.32 psi

Split ratio : 50 : 1

Split Flow : 49.9 ml/min

Total flow : 54.2 ml/min

Gas saver : ON

Gas type : Helium

Run time : 22 min

#### COLUMN

Capillary Column

Model Number : Agilent 19091S-433

HP-5MS 5% Phenyl Methyl Siloxane

Max temperature : 325 °C

Nominal length : 30.0 m

Nominal diameter : 250 um

Nominal film thickness : 0.25 um

Mode : constant flow

Initial flow : 1.0 ml/min

Nominal initial pressure : 13.32 psi

Average velocity : 38 cm/sec

Inlet : Front Inlet

Outlet : MSD Detector

Outlet pressure : Vacuum

#### GC Injector

Front Injector

:

Sample washes : 2

Sample Pumps : 5

Injection Volume : 1.0 microliters

Syringe Size : 10.0 microliters

PostInj Solvent A Washes : 3

PostInj Solvent B Washes : 3

#### MSD ACQUISITION PARAMETER :

Tune File : atune.u

Acquisition mode : Scan

Solvent Delay : 2.00 min

Resulting EM Voltage : 1388

MS Quad : 150 °C maximum 200 °C

MS Source : 230 °C maximum 250 °C

## APPENDIKS B

### PERHITUNGAN PEMBUATAN KATALIS Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso

#### 1. Perhitungan Pembuatan Katalis Co-Ni/HZSM-5

Berat Katalis	= 5 gram katalis
Loading Co-Ni	= 5% wt
Kadar HZSM-5	= 95%
Ratio Co-Ni	= 1:1
Berat HZSM-5	= 95% x 5 gram = 4,75 gram
Berat Co-Ni	= 5% x 5 gram = 0,25 gram
Berat Ni	= $\frac{1}{2}$ x Berat Co-Ni = $\frac{1}{2}$ x 0,25 gram = 0,125 gram
Berat Co	= $\frac{1}{2}$ x Berat Co-Ni = $\frac{1}{2}$ x 0,25 gram = 0,125 gram

Larutan yang diimpreg untuk mendapatkan Co adalah  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dan Ni adalah  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

BM $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	= 291,03 g/mol
Ar Co	= 58,93 g/mol
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	= 290,79 g/mol
Ar Ni	= 58,69 g/mol
% $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	= 98%
% $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	= 98%

$$\begin{aligned} \text{Berat } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{BM } \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Ar Co}} \times \text{Berat Co} \times \frac{100\%}{\% \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{291,03}{58,93} \times 0,125 \text{ gram} \times \frac{100\%}{98\%} \\ &= 0,6299 \text{ gram} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{BM Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{Ar Ni}} \times \text{Berat Ni} \times \frac{100\%}{\% \text{ Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \\ &= \frac{290,79}{58,69} \times 0,125 \text{ gram} \times \frac{100\%}{98\%} \\ &= 0,6319 \text{ gram} \end{aligned}$$

Karena metode impregnasi yang digunakan adalah *incipient wetness impregnation* maka volume larutan logam = volume pori HZSM-5

$$\begin{aligned} \text{Volume pori rata-rata HZSM-5} &= 0,2071 \text{ cm}^3/\text{gram} \\ \text{Volume larutan garam pori rata-rata} &= \text{berat HZSM-5} \times \text{Volume} \\ \text{HZSM-5} &= 4,75 \text{ gram} \times 0,2071 \text{ cm}^3/\text{gram} \\ &= 0,9837 \text{ cm}^3 \end{aligned}$$

## 2. Perhitungan Konsentrasi Larutan Garam

$$\begin{aligned} \text{Berat Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{Berat Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{BM Co(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1000}{\text{Volume larutan}} \\ &= \frac{0,6299}{291,03} \times \frac{1000}{0,9837} \\ &= 2,20 \text{ M} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Berat Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} &= \frac{\text{Berat Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{\text{BM Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} \times \frac{1000}{\text{Volume larutan}} \\ &= \frac{0,6319}{290,79} \times \frac{1000}{0,9837} \\ &= 2,209 \text{ M} \end{aligned}$$

## APPENDIKS C

### A. PERHITUNGAN YIELD

- Perhitungan berat minyak akhir setelah proses perengkahan dengan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso

Contoh diambil dari perhitungan variabel 1:1 (5%) pada suhu 300°C

Volume minyak kemiri sunan	= 200 ml
Densitas minyak kemiri sunan	= 0,9485 gr/cm <sup>3</sup>
Berat minyak sebelum perengkahan	= 189,7 gram
Berat botol kosong	= 115,3397 gram
Berat botol kosong + produk cair	= 286,4219 gram
Berat produk cair	= 171,0822 gram

**Tabel C.1** Hasil Perhitungan Berat Pembentukan Produk Cair (gram/menit) dengan Katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso

Variabel	Suhu (°C)	Berat Botol Kosong (gram)	Berat Botol Kosong + Produk Cair (gram)	Berat Produk Cair (gram)
1:1 (5%)	300	115,3397	286,4219	171,0822
	325	115,3397	286,3906	171,0509
	350	115,3397	282,1346	166,7949
	375	115,3397	267,7388	152,3991
	400	115,3397	236,6558	121,3161
1:2 (5%)	300	115,3397	288,7019	173,3622
	325	115,3397	283,9514	168,6117
	350	115,3397	276,6195	161,2798
	375	115,3397	255,2207	139,881
	400	115,3397	241,911	126,5713
1:1 (10%)	300	115,3397	288,7019	173,3622
	325	115,3397	286,1182	170,7785
	350	115,3397	275,5284	160,1887
	375	115,3397	263,6617	148,322
	400	115,3397	236,5548	121,2151
1:2 (10%)	300	115,3397	286,6853	171,3456
	325	115,3397	284,5615	169,2218
	350	115,3397	280,4814	165,1417
	375	115,3397	270,0355	154,6958
	400	115,3397	233,463	118,1233
1:1 (5%) Meso	300	115,3397	287,7242	172,3845
	325	115,3397	282,8317	167,492
	350	115,3397	270,0856	154,7459
	375	115,3397	237,9838	122,6441
	400	115,3397	238,9388	123,5991
1:2 (5%) Meso	300	115,3397	286,6853	171,3456
	325	115,3397	284,5615	169,2218

	350	115,3397	280,4814	165,1417
	375	115,3397	270,0355	154,6958
	400	115,3397	233,463	118,1233
1:1 (10%) Meso	300	115,3397	284,9848	169,6451
	325	115,3397	281,3995	166,0598
	350	115,3397	275,4076	160,0679
	375	115,3397	259,8951	144,5554
	400	115,3397	218,5719	103,2322
1:2 (10%) Meso	300	115,3397	282,7276	167,3879
	325	115,3397	282,6459	167,3062
	350	115,3397	275,8385	160,4988
	375	115,3397	255,6665	140,3268
	400	115,3397	233,4325	118,0928

2. Perhitungan Yield Gasoline, Kerosene, dan Gas Oil dengan Katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso dari Hasil Analisa GC-MS

Contoh perhitungan variabel 1:1 (5%) pada suhu 300°C

Kadar Gasoline (%G) = - %  
 Kadar Kerosene (%K) = 1,89 %  
 Kadar Gas Oil (%GO) = 6,13 %

$$\text{Yield Gasoline} = \frac{\%G \times P}{M} \times 100\%$$

$$\text{Yield Kerosene} = \frac{\%K \times P}{M} \times 100\%$$

$$\text{Yield Gas Oil} = \frac{\%GO \times P}{M} \times 100\%$$

Dimana :

P = Produk cair setelah 120 menit (gram)

M = Massa umpan berupa minyak kemiri sunan (gram)

$$\begin{aligned} \text{Yield Kerosene} &= \frac{1,89 \times 171,0822}{189,7} \times 100\% \\ &= 1,17 \% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Yield Gas Oil} &= \frac{6,13 \times 171,0822}{189,7} \times 100\% \\ &= 5,53\% \end{aligned}$$

**Tabel C.2** Perhitungan Yield Gasoline, Kerosene, dan Gas Oil dengan Katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso

Variabel	Suhu (°C)	%G	%K	%S	Yield Gasoline (%)	Yield Kerosene (%)	Yield Gas Oil (%)
1:1 (5%)	300		1,89	6,13		1,70	5,53
	325		1,53	5,96		1,38	5,37
	350		3,78	7,46		3,32	6,56
	375		13,81	30,1		11,09	24,18
	400		20,37	56,86		13,03	36,36
1:2 (5%)	300		0,94	4,86		0,86	4,44
	325		1,02	14,23		0,91	12,65
	350		7,04	31,19		5,99	26,52
	375		17,7	41,94		13,05	30,93
	400		24,33	57,45		16,23	38,33
1:1 (10%)	300		0,28	0,61		0,26	0,56
	325		2,26	5,12		2,03	4,61
	350		5,35	19,27		4,52	16,27
	375		15,29	51,78		11,95	40,49
	400		24,46	57,46		15,63	36,72
1:2 (10%)	300		0,56	1,12		0,51	1,03
	325		0,49	1,39		0,45	1,26
	350		6,38	17,32		5,42	14,72
	375		17,9	52,27		13,87	40,51
	400		27,95	58,41		18,08	37,79
1:1 (5%) Meso	300		1,1	2,02		0,99	1,82
	325		2,36	7,48		2,11	6,67
	350		5,13	11,74		4,47	10,22
	375		13,76	30,7		11,22	25,04
	400		20,53	66,01		12,78	41,10
1:2 (5%) Meso	300		0,69	3,58		0,63	3,25
	325		2,64	12,11		2,33	10,69
	350		6,1	27,1		4,98	22,11
	375		15,31	76,57		9,90	49,50
	400		24	60,6		15,64	39,48
1:1 (10%) meso	300		0,84	4,2		0,75	3,76
	325		1,44	5,52		1,26	4,83
	350		1,47	11,55		1,24	9,75
	375		7,57	28,75		5,77	21,91
	400		15,85	51,85		8,63	28,22
1:2 (10%) meso	300	8,39	0,84	11,55	7,40	0,74	10,19
	325		1,79	12,81		1,58	11,30
	350	0,18	2,56	13,3	0,15	2,17	11,25
	375		8,37	34,59		6,19	25,59
	400	0,16	29,26	54,93	0,10	18,22	34,20
HZSM-5	300	8,39	0,84	11,55	7,40	0,76	10,45
	325		1,79	12,81		1,60	11,48
	350	0,18	2,56	13,3	0,16	2,17	11,28

	375		8,37	34,59		6,71	27,74
	400	0,16	29,26	54,93	0,11	19,63	36,85
HZSM-5 meso	300		0,84	4,2		0,74	3,71
	325		1,44	5,52		1,28	4,91
	350		1,47	11,55		1,29	10,11
	375		7,57	28,75		6,03	22,91
	400		15,85	51,85		11,01	36,03

## B. PERHITUNGAN KONVERSI DAN SELEKTIVITAS PRODUK

Perhitungan konversi dan selektivitas produk biofuel pada katalis Co(3,86%)-Ni(2,95%)/HZSM-5 pada suhu 350 °C

Total asam lemak mula-mula = 100,1

Total asam lemak setelah hidrocracking = 67,29

Maka :

$$\begin{aligned}
 & \text{Konversi} \\
 & = \frac{\text{Massa dari trigliserida didalam reaktan} - \text{massa dari trigliserida didalam produk}}{\text{Massa dari trigliserida didalam reaktan}} \times 100\% \\
 & = \frac{100,1 - 67,29}{100,1} \times 100\%
 \end{aligned}$$

= 31,11 %

Produk gasoil = 9,98  
 Berat umpan = 100,01  
 Berat produk = 67,29

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{produk gasoil didalam produk}}{\text{berat umpan} - \text{berat produk}} \times 100\%$$

$$= \frac{5,96}{100,1 - 67,29} \times 100\%$$

= 18,73%

**Tabel C.3** Perhitungan konversi dan selektivitas produk biofuel

Variabel	Suhu	Massa trigliserida didalam produk	Produk gas oil	Konversi	Selektivitas
1:1 (5%)	300	67,29	5,96	31,11	18,73
	325	68,9	6,13	32,72	19,16
	350	67,72	9,98	32,29	30,91
	375	49,69	30,1	50,31	59,82
	400	10,21	56,86	89,79	63,32
1:2 (5%)	300	63,76	4,86	36,25	14,32
	325	62,01	5,19	38,00	12,79
	350	59,6	31,19	40,41	59,33
	375	29,32	41,94	70,68	77,18
	400	10,47	57,45	89,53	64,16
1:1 (10%)	300	88,65	0,61	11,36	5,37
	325	73,74	5,12	26,27	19,49
	350	51,87	19,27	48,14	40,03
	375	32,94	51,78	67,06	77,20
	400	4,59	57,46	95,41	60,22
1:2 (10%)	300	71,66	1,12	13,39	3,95
	325	86,62	1,39	28,35	10,38
	350	63,38	17,32	36,63	47,28
	375	27,79	52,27	72,21	72,38
	400	7,11	58,41	92,89	62,87
1:1 (5%) Meso	300	95,48	2,08	4,53	24,25
	325	69,17	7,48	30,84	30,71
	350	61,78	11,74	38,23	34,26
	375	9,55	30,99	90,45	45,92
	400	6,74	66,01	93,26	70,77
1:2 (5%) Meso	300	67,53	3,58	32,48	11,02
	325	67,18	12,11	32,83	36,89
	350	40,72	27,1	59,28	45,71
	375	0,35	76,57	99,65	76,83
	400	5,32	60,6	94,68	64,00
1:1 (10%) meso	300	58,66	5,17	41,35	11,17
	325	53,71	7,43	46,30	17,97
	350	51,5	31,64	48,51	65,22
	375	23,95	50,32	76,05	66,16
	400	6,74	66,01	93,26	70,77
1:2 (10%) meso	300	57,04	9,23	42,97	21,48
	325	56,29	14,68	43,72	33,58
	350	51	35,39	49,01	56,31
	375	34,43	36,93	65,57	72,21

	400	5,68	62,45	94,32	66,20
HZSM-5	300	60,69	11,55	39,32	29,37
	325	57,9	12,81	42,11	30,42
	350	56,25	13,3	43,76	30,39
	375	48,12	34,59	51,88	66,66
	400	9,56	54,93	90,44	60,73
HZSM-5 meso	300	71,46	4,2	28,55	14,71
	325	69,76	5,52	30,25	18,25
	350	60,09	11,12	39,92	27,86
	375	58,36	28,75	41,65	69,03
	400	18,88	51,85	81,12	63,91

## BAB V

### KESIMPULAN

Setelah melakukan kegiatan penelitian yang telah direncanakan sebelumnya, kesimpulan yang dapat dirumuskan adalah:

1. Pembuatan katalis Co-Ni/HZSM-5 dan Co-Ni/HZSM-5 meso digunakan metode *incipient wetness impregnation* didapatkan katalis dengan luas permukaan (*surface area*) terbaik yang ditunjukkan pada variabel katalis Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:2 dan loading logam 5% terhadap berat katalis total yaitu sebesar 282,039 m<sup>2</sup>/gr.
2. Adanya penambahan logam kobalt dan nikel pada support HZSM-5 menyebabkan menurunnya luas permukaan dan volume pori logam dari katalis yang dihasilkan. HZSM-5 dan HZSM-5 mesopori memiliki luas permukaan sebesar 355,967 m<sup>2</sup>/gr dan 447,770 m<sup>2</sup>/gr. Dengan penambahan logam, katalis Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:2 dan loading logam 5% memiliki luas permukaan sebesar 282,039 m<sup>2</sup>/gr.
3. Katalis Co-Ni/HZSM-5 meso dengan rasio logam 1:2 dan loading logam 5% menghasilkan konversi yang tertinggi yaitu sebesar 99,65% dengan persen *yield gasoline* 15,63% dan *gasoil* 49,5%. Komposisi senyawa hidrokarbon dari produk biofuel meliputi n-paraffin 36,94%, aromatik 39,69%, olefin 4,35%, sikloparaffin 6,87% dan isoparaffin 2,25%.
4. Meningkatnya temperatur reaksi menyebabkan *yield* dari gasoline dan gasoil semakin meningkat. *Yield* gasoil optimal sebesar 40,49%, 40,51%, 41,1%, dan 49,5% didapatkan pada suhu reaksi 375°C menggunakan katalis secara berturut-turut Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:1 dan loading logam 10%, katalis Co-Ni/HZSM-5 rasio logam 1:2 dan loading logam 10%, Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:1 dan loading logam 5%, dan Co-Ni/HZSM-5 meso rasio logam 1:2 dan loading logam 5%.

*Halaman ini sengaja dikosongkan*

## DAFTAR PUSTAKA

- Aguilar NO, Oyen LPA. (2002), “*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw, In Vab der Vossen HAM, Umali BE (Editors): Plant Resources of South-East Asia No. 14”, *Vegetable Oils and Fats*: Bogor (ID): PROSEA. P112-115.
- Aho A, Kumar N, Eranen K, Salmi T, Hupa M, Murzin D. Y. (2008), “Catalytic pyrolysis of woody biomass in a fluidized bed reactor”. Influence of the zeolite structure. *Fuel*. 87:2493-501.
- Alencar J.W., P.B. Alves., A.A. Craveiro. (2002). “Pyrolysis of tropical vegetable oils”. *Journal of Agricultural and food chemistry*. 31:1268-70.
- Ali, I., Hassan, A, Shabaan S, El-Nasser K., (2013), “Synthesis and characterization of composite catalysts Cr/ZSM-5 and their effects toward photocatalytic degradation of p-nitrophenol”, *Arabian Journal of Chemistry*, xxx, xxx–xxx
- Bankovic-Ilic Ivana B., Olivera S. Stamenkovic., Vlada B. Veljkovic., (2012), “Biodiesel production from non-edible plant oils”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16:3621– 3647.
- Barron CA, Melo-Banda J, Dominguez EJ, Hernandez ME, Silva RR, Reyes TA, et al. (2011), “Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni-Mo, Ni-W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15”, *Catal Today* ;166:102-10.
- Bekkm, V.H., Flaningen, E.M., and Jansen, J.C. (1991), “*Introduction to Zeolite Science and Practice*”, New York : Elsevier.
- Berry. (2008), “Mempelajari Pengaruh Tekanan Kempa dan Suhu Terhadap Karakteristik Minyak Kemiri Sunan (*Aleurites trisperma*)”, (*Skripsi*) *Fakultas Teknologi Pertanian IPB* : Bogor.
- Bezergianni Stella, Kalogianni aggeliki. (2009). “Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production”. *Bioresourc technology*. 100: 3927-3932).
- Boden T A., Marland G., Andres RJ. (2013). “Global, Regional, and National Fossil-Fuel CO<sub>2</sub> Emissions”. Carbon Dioxide Information Analysis Center, Oak Ridge National Laboratory, U.S. Department of Energy, Oak Ridge, Tenn., U.S.A.
- Botas J A., Serrano D.P., Garcia A., Ramos R. (2014). “Catalytic conversion of rapeseed oil for the production of raw chemicals, fuels and carbon nanotubes over Ni-modified nanocrystalline and hierarchical ZSM-5. *Applied Catalyst B : Environmental*. 145 : 205-215.

- Bridgwater A. V. (2012), "Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading". *Biomass Bioenergy*, 38:68-94.
- Canrika, W. dan Dian, N. (2009), "Studi pendahuluan transesterifikasi secara bertahap dari minyak kemiri Sunan (*Aleurites trisperma* Blanco) menjadi biodiesel", *Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Bandung : Bandung*.
- Carlson T. R., Tompsett G. A., Conner W. C., Huber G. W. (2009), "Aromatic production from catalytic fast pyrolysis of biomass-derived feedstocks". *Top Catalyt.* 52:241-52.
- Cejka, J., H. Van Bekkum. (2005). "Zeolite and Ordered Mesoporous Materials : Progress and Prospects", *Czech Republic : The 1st FEZA School on Zeolites, Prague Studies in Surface Science and Catalysis* Volume 157.
- Cheetam, D., A. (1992), "Solid State Compound", *Oxford university press*, 234-237.
- Cheng Y-T, Jae J, Shi J, Fan W, Huber G. W. (2012), "Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalyst". *Angew Chemical International Edition* 51:1387-90.
- Csicsery. (1986), "Catalysis by shape selective zeolites science and technology", *J Pure and Appl. Chem* Vol 58. No.6, pp.841-856.
- Czernik S, Bridgwater AV. (2004), "Overview of application of biomass fast pyrolysis oil. *Energy Fuel*, 18:590-8.
- Da Mota, S. A. P., Mancio A. A., Lhamas D. E. L., de Abreu D. H., da Silva M. S., dos Santos W. G., de Castro D. A. R., de Oliveira R. M., Araujo M. E., Borges Luis E. P., Machado N. T. (2014), "Production of green diesel by thermal catalytic cracking of crude palm oil (*Elaeis guineensis* Jacq) in a pilot plant". *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 110: 1-11.
- Danawati H P, Roesyadi A, Budhikarjono K, Gunarti I, Budianto A. (2012), "Pengembangan Katalis Pd/HZSM-5 untuk Proses Perengkahan Minyak Sawit", *Jurnal Ilmiah Sains dan Teknologi : Industri*, Vol. 12 No. 2.
- Demirbas. A. (2009), "Progress and recent trends in biodiesel fuels", *Energy Convers Manage* ;50:14–34.
- Deshpande P, Kulkarni K. (2012), "Production and evaluation of biodiesel from palm oil and ghee (clarified butter)". *Chemical Process Engineering. Res.* 33–42, ISSN2224-7467 (Paper) ISSN 2225-0913 (Online).

- Djenar, N.S., Lintang, N. (2012). “Esterifikasi Minyak Kemiri Sunan (*Aleurites trisperma*) dalam Pembuatan Biodiesel). *Bionatur-Jurnal Ilmu-Ilmu Hayati dan Fisik*. ISSN 1411-0903
- Duke, J. A. 1983. *Handbook of Energy Crops*.
- Fan L, K. Yoshii., S. Yan., J. Zhou., K. Fujimoto. (1997). “Supercritical-phase process for selective synthesis of wax from syngas: catalyst and process development”. *Catalysis Today* 36:295–304
- Fogler, H, Scott. (1999), “Elements of Chemical Reaction Engineering”, 3<sup>rd</sup> edition, Prentice Hall International Series in the Physical and Chemical Engineering Series.
- Groen J.C., L.A.A. Peffer, J.A. Mouljin, J. Perez-Ramirez. (2004), *Journal American Chemical Society*. 127 : 10792-10793.
- Hardjono, A. (2000), “Teknologi Minyak Bumi”, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Hasyim, H. dan Nurjuwita. (2008), “Pengambilan minyak kemiri Sunan (*Aleurites trisperma* Blanco) dengan ekstraksi padat-cair: karakterisasi fisik dan komposisi kimia”, *Jurusan Teknik Kimia Politeknik Negeri Bandung : Bandung*.
- Herman M dan Pranowo D. (2009), “Pengaruh Daya Tekan dan Warna Kernel Terhadap Rendemen Minyak Bunga rampai Kemiri Sunan Penghasil Biodiesel : Solusi Mudah Energi Masa Depan”, *Unit Penerbitan dan Publikasi Balittri : Sukabumi*.
- Herman M dan Pranowo D. (2011), “Karakteristik buah dan minyak kemiri (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw) Populasi Majalengka dan Garut”, *Buletin RISTR I 2 (1): 21-27*.
- Hensen. E. J. M., Van Veen. J. A. R., de Schepper. I. M. (2008), “High Pressure Sulfidation of Hydrotreating Catalyst”, A. I. Dugulan and IOS Press, Amsterdam.
- Heyne, K. (1987), “Tumbuhan berguna Indonesia”, *Yayasan Sarana Wana Jaya, Jakarta*.
- Hsu. C. S., and Robinson. P. R. (2006), “Practical Advance In Petroleum Processing”, Springer Science Business Media, Inc, USA.
- Hua T, Chunyi L, Chaohe Y, Honghong S. (2008), “Alternative processing technology for converting vegetable oils and animal fats to clean fuels and light olefins”, *Chin J Chem Eng ;16, 394–400*.

- Iliopoulou E. F., Stefanidis S. D., Kalogiannis K. G., Delimitis A, Lappas A. A., Triantafyllidis K. S. (2012), “Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite”. *Applied Catalyt B: Environ.* 127:281-90.
- Iqbal M, Purnomo V, Danawati. (2014), “Rekayasa Katalis Ni/Zn-HZSM-5 untuk Memproduksi Biofuel dari Minyak Bintaro”, *JURNAL TEKNIK POMITS Vol. 3*, No. 2, ISSN: 2337-3539.
- Ishihara T., N. Horiuchi., T. Inoue., K. Eguchi., Y. Takita., H. Arai, J. (1992). “Effect of alloying on CO hydrogenation activity over SiO<sub>2</sub>-supported Co-Ni alloy catalyst”. *Catalyst.* 136:232–241.
- Ishihara A, Fukui N, Nasu Hiroyuki, Hashimoto T. (2014), “Hydrocracking of soybean oil using zeolite–alumina composite supported NiMo catalysts”. *Fuel* : Article In Press.
- Joon Ching Juan., Damayani Agung Kartika., Ta Yeong Wu., & Taufiq-Yap Yun Hin. (2011), “Biodiesel production from jatropha oil by catalytic and non-catalytic approaches: an overview”, *Elsevier: Bioresource Technology.* (102):452-260.
- Kim S K, Brand S, Lee H, Kim Y, Kim J., (2013), “Production of renewable diesel by hydrotreatment of soybean oil: Effect of reaction parameters”, *Chemical Engineering Journal*, 228 : 114–123
- Kochetkova Daria, Josef Blažek, Pavel Šimáček, Martin Staš, Zdeněk Beňo. (2016). “Influence of rapeseed oil hydrotreating on hydrogenation activity of CoMo catalyst”. *Fuel Processing Technology* 142:319–325
- Kubicka D, Simacek P, Zilkova N. (2009), “Transformation of vegetable oils into hydrocarbons over mesoporous-alumina supported CoMo catalysts”, *Top Catal* ;52, 161-8.
- Kubicka D, Kalu\_za L. (2010), “Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts”, *Appl Catal A General* ;372, 199-208.
- Kumar R, Rana BS, Tiwari R, Verma D, Kumar R, Joshi RK, et al. (2010), “Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil”, *Green Chem* ;12, 2232-9.
- Li H, Yu P, Shen B. (2009), “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.

- Liu Can, Jing L, Gang Z, Weiqian T, Long R. (2013), "A cleaner process for hydrocracking of Jatropoha oil into green diesel". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 44:221-227.
- Lu Q, Zhang Y, Tang Z, Li W-z, Zhu X-f. (2010), "Catalytic upgrading of biomass fast pyrolysis vapors with titania and zirconia/titania based catalysts". *Fuel*. 89:2096-103.
- Ma F., M.A. Hanna. (1999). "Biodiesel production:a review". *Bioresource of Technology*. 70:1.
- Mao R.L.V., S.Y. Xiao, A. Ramsaran, J.H. Yao. (1994). "Modified zeolites for the removal of calcium and magnesium from hard water". *Journal Material Chemistry*. 4 : 605–610.
- Martin C, Moure A, Martin G, Carillo E, Dominguez H, Parajo PJ. (2010), "Fractional characterization of jatropoha, moringa, trisperma, castor, and candlenut seeds as potential feedstocks for biodiesel production in Cuba", *Biomass and Bioenergy* ;34:533-538.
- Mathiyazhaghan M., Ganapathi B., Jaganath B., Renganayaki N., dan Sasireka N. (2011). "Production of biodiesel from non-edible plant oils having hiifh FFA content". *International Jurnal of Chemical and Environmental Engineering*. 2 (2): 119-122.
- Mihalcik D. J., Mullen C. A., Boateng A. A. (2011), "Screening acidic zeolites for catalytic fast pyrolysis of biomass and its components". *Journal of Analysis and Applied Pyrolysis*. 92:224-32.
- Mikulecl J, Cvengrosz J, Jorikoval I, Banie' l I, Kleinove'i A. (2006), "Diesel production technology from renewable source second generation biofuels", *Chem Eng* ;18, 75.
- Mohammad, Masita., Thushara Kandaramath Hari., Zahira Yaakob., Yogesh Chandra Sharma., Kamaruzzaman Sopian., (2013), "Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22: 121–132
- Moser B R. (2010), "Camelina(Camelina sativa L.) oil as a biofuels feedstock", golden opportunity or false hope, *Lipid Technology*, 22:270–3.
- Muralidhar. G., Massoth. E. F., Shabtai. J. (1984), "Catalytic Functionalities of Supported sulfides", *Jour. Of cat*, 85:44-52.
- Nasution. S. A, Sidjabat Oberlin., Morina. (2010), "Proses Pembuatan Bahan Bakar Bensin dan Solar Ramah Lingkungan, LEMIGAS, Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia, Indonesia.

- Nurjannah, Irmawati, Roesyadi, A, Danawati. (2009b), “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.
- Oetami T.P. (2013). “Metode Produksi Biodiesel dari Minyak Kemiri Sunan (Reutealis Trisperma Oil) dengan Katalis Basa NaOH dan KOH”. Tesis, ITS: Surabaya.
- Prado C.M.R. dan Antoniosi Filho N.R. (2009), “Production and characterization of the bio-fuels obtained by thermal cracking and thermal catalytic cracking of vegetable oils”. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*. 86:338–347.
- Prasad R dan A. Srivastava. (2000). “Triglycerides-based diesel fuels”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*”. 4:111.
- Priecel P, Kubicka D, Capek L, Bastl Z, Rysa’nek P. (2011), “The role of Ni species in the deoxygenation of rapeseed oil over Ni-Mo alumina catalysts”, *Appl Catal A General* ;397, 127-37.
- Pryor R. W., Hanna M.A., Schinstock J L., Bashford L. L. (1982), “Soybean oil fuel in a small diesel engine”, *Transactions of the ASAE*, 26:333–8.
- Rene B. J. (2012), “Industrial Catalyst & Process”, Total Professor Associes (TPA) Integrated week.
- Rismawati R, Adrianto P, Machfud, Achmad R. (2015), “Hydrocracking of Nyamplung Oil (*Calophyllum inophyllum Oil*) Using CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/SiO<sub>2</sub> Catalysts”. *Modern Applied Science*, Vol. 9, No. 7;42-46.
- Rogelio, S. B., Liu Y, Minowa T. (2013), “Production of Green Diesel by Hydrocracking of Canola Oil on Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Zeolitic Based Catalyst”.
- Rosyadi E. (2012), “Konversi minyak nabati menjadi green diesel dan green gasoline dengan proses hydrocracking dan hydrotreating pada katalis NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, NiMo/SiO<sub>2</sub>, dan NiMo/Zeolit”, Disertasi Doktor, Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.
- Rytter E., T.H. Skagseth., S. Eri., A.O. Sjøstad. (2010). “Cobalt Fischer-Tropsch catalyst using nickel promoter as a rhenium substitute to suppress

deactivation”. *Industrial and engineering of Chemistry resources*. 49:4140–4148.

Sankaranarayaman Thangaraju M, Antonio Berenguer, Cristina Ochoa-Hernandez, Ines Moreno, Prabhas Jana, Juan M. Coronado, David P. Serrano, Patricia Pizzaro. (2014). “Hydrodeoxygenation of anisole as bio-oil model compound over supported Ni and Co catalyst: Effect of metal and support properties”. *Catalysis today*.

Santos ALF, Martins DU, Iha OK, Ribeiro RAM, Quirino RL, P.A.Z. Suarez. (2010), “Agroindustrial residues a low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking”, *Bioresour Technol* ;101, 6157–62.

Sartipi S., Parashar K, Valero-Romero M J, Santos V P, Bart van der Linden, Makkee M, Kapteijn F, Gascon J. (2013), “Hierarchical H-ZSM-5 supported cobalt for direct synthesis of gasoline range hydrocarbon from syngas : Advantages , limitation, and mechanistic insight”, *Journal of Catalyst*, 305, hal 179-190.

Setyawan P.H.D. (2002), “Pengaruh Perlakuan Asam, Hidrotermal dan Impregnasi Logam Kromium Pada Zeolit Alam dalam Preparasi Katalis”, *Jurnal Ilmu Dasar*, Vol. 3 No.2, Juli 2002.

Sharma Y C. dan Singh B. (2010), “A hybrid feedstock for a very efficient preparation of biodiesel”, *Fuel Processing Technology*, 91:1267–73.

Silaghi Marius-Christian, Celine Chizallet, Pascal Raybaud. (2014). “Challenges on molecular aspects of dealumination and desilication of zeolites”. *Microporous and Mesoporous Materials* 191:82–96.

Sildir. H., Arkun Y., Cakal B., Gokce D., Kuzu E. (2012), “A dynamic non-isothermal model for a hydrocracking reactor: Model development by the method of continuous lumping and application to an industrial unit”, *Journal of Process Control*, 22:1956-1956.

Sotelo-Boyas R, Liu Y, Minowa T. (2011), “Renewable diesel production from the hydrotreating of rapeseed oil with Pt/Zeolite and Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts”. *Industrial Eng Chem Res* ;50, 2791-9.

Stefanidis S. D., Kalogiannis K. G., Iliopoulou E. F., Lappas A. A., Pilavachi P. A. (2011), “In-situ upgrading of biomass pyrolysis vapors: catalyst screening on a fixed bed reactor. *Bioresour Technol*. 102:8261-7.

Syafaruddin, A.W. (2012). “Potensi varietas unggul kemiri sunan sebagai sumber Energi bahan bakar nabati”. *Jurnal Penelitian Tanaman Industri Perspektif* Vol. 11 No. 1 /Juni 2012. Hlm 59 – 67.

- Szostak R. (1998), "Molecular sieves – principles of synthesis and identification". 2nd edition. London: Blackie Academic & Professional. Thomson Science.
- Tayeb, K. B., Iamonier, C., Lancelot, C., Fournier, M., Payen, E., Bonduelle, A., Bertoncini, F. (2010), "Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from an innovative heteropolyanion based preparation", *Catalysis Today*, 150:207-212.
- Thangalazhy-Gopakumar S, Adhikari S, Gupta RB. (2012), "Catalytic pyrolysis of biomass over HZSM-5 under hydrogen process". *Energy Fuel*, 26:5300-6.
- Thybaut JW, Narasimhan CS, Denayer JF, Baron GV, Jacobs PA, Martens JA, et al. (2005), "Acid-metal balance of a hydrocracking catalyst: ideal versus non ideal behavior", *Ind Eng Chem Res* ;44, 51–9.
- Tian H, C. Li, C. Yang, H. Shan. (2008), "Alternative processing technology for converting vegetable oils and animal fats to clean fuels and light olefins". *Chin. J. Chem. Eng.* 16:394–400.
- Tovina, H. (2009), "Skripsi : Sintesis Nanozeolit Tipe Faujasite dengan Teknik Seeding yang ditumbuhkan pada Permukaan Glassy Karbon". Depok : Departemen Kimia, FMIPA, UI.
- Tsuzuki T, Tokuyama Y, Igarashi M, Nakagawa K, Ohsaki Y, Komai M, Miyazawa T. (2004), "A-Eleostearic Acid (9Z11E13E-18:3) Is Quickly Converted to Conjugated Linoleic Acid (9Z11E-18:2) in Rats", *The Journal of Nutrition* 10 :2634-2639.
- Twaiq, F.A., Zabidi, N.A.M. dan Bhatia, S., (1999), "Catalytic Conversion of Palm Oil to Hydrocarbons: Performance of Various Zeolite Catalysts", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 38(9): 3230-3237.
- Twaiq, F. A. dan Bhatia S. (2001), "Catalytic cracking of palm oil over zeolite catalyst: statistical approach". *IJUM Engineering Journal*, Vol. 2, No. 1.
- Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. (2014), "Catalytic upgrading pyrolysis vapors of Jatropha waste using metal promoted ZSM-5 catalysts: an analytical PY-GC/MS. *Renewable Energy*; 65:70-77.
- Vichaphund S, Aht-ong D, Sricharoenchaikul V, Atong D. (2015), "Production of aromatic compounds from catalytic fast pyrolysis of Jatropha residues using metal/HZSM-5 prepared by ion-exchange and impregnation methods". *Renewable Energy*; 79: 28-37.
- Vitale G. (2013), "One-pot preparation and characterization of bifunctional Ni-containing ZSM-5 catalyst". *Applied Catalyst A : General* 452 75-87.

- Vossen, HAM dan B.E. Umali. (2002), "Plant Resources of South-East Asia No 14", *Prosea Foundation*: Bogor, Indonesia.
- 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.
- 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
- Ward. W. J. (1993), "Hydrocracking Processes and Catalyst", *Fuel Processing Technology*, 35:55-85.
- Wildschut J, Mahfud FH, Venderbosch RH, Heeres HJ. (2009), "Hydrotreatment of fast pyrolysis oil using heterogenous noble-metal catalyst". *Ind Engineering Chemical Resources*, 48:10324-34.
- Xu, R., Pang, W., Yu, J., Huo, Q., Chen, J. (2007), "*Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*", *John Wiley & Sons (Asia) Pte Ltd*, Singapore.
- Yakovlev V, Khromova S, Sherstyuk O, Dundich V, Ermakov DY, Novopashina V, et al. (2009), "Development of new catalytic systems for upgraded bio-fuels production from bio-crude-oil and biodiesel", *Catal Today* ;144, 362-6.
- Yuanita, D. (2009), "Hidrogenasi Katalitik Metil Oleat Menjadi Stearil Alkohol Menggunakan Katalis Ni/Zeolit Alam", *Prosiding Seminar Nasional Kimia UNY*.
- Zhang Haiping, Hongfei Lin, Ying Zheng., (2014), "The role of cobalt and nickel in deoxygenation of vegetable oils", *Applied Catalysis B: Environmental* 160-161, Hal. 415-422
- Zheng X, Jie Chang, Yan Fu., (2015), "One-pot catalytic hydrocracking of diesel distillate and residual oil fractions obtained from bio-oil to gasoline-range hydrocarbon fuel", *Fuel*, 157 : 107-114
- [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_fw.xsl?-db=Atlas\\_main&lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_fw.xsl?-db=Atlas_main&lay=fw&-max=25&STC=MFI&-find)
- [http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc\\_tm.xsl?-db=Atlas\\_main&-lay=tm&STC=MFI&-find](http://izasc-mirror.la.asu.edu/fmi/xsl/IZA-SC/ftc_tm.xsl?-db=Atlas_main&-lay=tm&STC=MFI&-find)

## BIODATA PENULIS



Muhammad Al-Muttaqii dilahirkan pada tanggal 13 Pebruari 1992, adalah anak keempat dari empat bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal diantaranya SDN 92 Kota Jambi, SMPN 11 Kota Jambi, SMAN 1 Kota Jambi, dan lulus S1 Pendidikan Kimia Universitas Jambi pada tahun 2013. Penulis kemudian melanjutkan studi S2 di Program Studi Teknik Kimia FTI – ITS dengan NRP 2314 201 009.

Penulis berhasil menyelesaikan studi program Magister Teknik Kimia selama 2 tahun dan lulus tahun 2016. Pada akhir masa studi S2, penulis menyelesaikan tesis di Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dibawah bimbingan Prof. Dr. Ir. Danawati Hari Prajitno, M.Pd dan Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA dengan tema “Rekayasa Katalis Co-Ni/HZSM-5 Untuk Memproduksi Biofuel dari Minyak Kemiri Sunan”.

Penulis juga telah melaksanakan beberapa seminar internasional yang berjudul “Co-Ni/HZSM-5 Catalyst for Hydrocracking of Sunan Candlenut Oil (Reutealis trisperma (Blanco) Airy Shaw) for Production Biofuel” dan “Hydrocracking of Non-edible Vegetable Oil with Co-Ni/HZSM-5 Catalyst to Gasoil Containing Aromatics”. Semoga buku tesis ini dapat bermanfaat bagi para pembaca. Jika ada saran dan kritik dapat dikirim melalui email dan nomor handphone penulis.

Email : [almuttaqiimuhammad@gmail.com](mailto:almuttaqiimuhammad@gmail.com)

No. Handphone : 082371823009