



UNIVERSITAS INDONESIA

PREPARASI DAN KARAKTERISASI KATALIS NANOPARTIKEL
NiMo/Al₂O₃ DENGAN METODE *SIMPLE HEATING* UNTUK SINTESIS
RENEWABLE DIESEL

SKRIPSI

LOLYTA ROSMELINA
0806333240

DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNIK
DEPOK
JUNI 2012



UNIVERSITAS INDONESIA

PREPARASI DAN KARAKTERISASI KATALIS NANOPARTIKEL
NiMo/Al₂O₃ DENGAN METODE *SIMPLE HEATING* UNTUK SINTESIS
RENEWABLE DIESEL

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

LOLYTA ROSMELINA

0806333240

FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
KEKHUSUSAN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JUNI 2012

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri,
dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk
telah saya nyatakan dengan benar

Nama : Lolyta Rosmelina

NPM : 0806333240

Tanda Tangan :



Tanggal : 29 Juni 2012

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh

Nama : Lolyta Rosmelina
NPM : 0806333240
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Preparasi dan Karakterisasi Katalis Nanopartikel
NiMo/Al₂O₃ Dengan Metode *Simple Heating*
Untuk Sintesis *Renewable diesel*

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian pernyataan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Bambang Heru Susanto, ST., MT. ()

Penguji : Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD ()

Penguji : Prof. Dr. M. Nasikin, M. Eng ()

Penguji : Dr. Heri Hermansyah, ST., M. Eng ()

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 29 Juni 2012

KATA PENGANTAR

Puji syukur kepada Tuhan Yesus, atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan skripsi ini dengan baik. Penulisan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi kelulusan mata kuliah Skripsi dari Departemen Teknik Kimia Universitas Indonesia. Berkat penyertaan-Nya, penulis dapat menyelesaikan makalah skripsi dengan judul “Preparasi dan Karakterisasi Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Dengan Metode *Simple Heating* Untuk Sintesis *Renewable diesel*”. Pada kesempatan ini, penulis juga mengucapkan terima kasih kepada :

1. Kedua orang tua, Bistok Naibaho dan Intan Samaria, yang mendukung sepenuhnya baik secara moril dan materiil untuk kepentingan penelitian ini.
2. Prof. Dr. Ir. Widodo W. Purwanto, DEA selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTUI.
3. Bambang Heru Susanto, S.T., M.T. yang selalu sabar, bersedia meluangkan waktu, tenaga, dan pikiran dalam membimbing dan mengarahkan penyelesaian makalah skripsi ini.
4. Kang Jajat dan Mang Ijal yang selalu senantiasa membantu penelitian penulis dan bersedia membantu setiap permasalahan dalam percobaan.
5. Gita sebagai partner dalam penelitian yang sama dan telah banyak membantu penulis dalam melakukan percobaan.
6. Segenap teman-teman RPKA, Yosmarina, Tania, Bernadet, Juherianto, Ramaniya, Kanya, Kenny, Ario, dan mereka yang tidak dapat disebutkan oleh penulis satu demi satu membantu, terima kasih karena memberikan bantuan tenaga dan semangat kepada penulis.

Terima kasih atas dukungan dan bantuan yang diberikan. Semoga tulisan ini bermanfaat bagi pembaga, dunia pendidikan, dan ilmu pengetahuan.

Depok. Juni 2012

Penulis

HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI

TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS

Sebagai civitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini :

Nama : Lolyta Rosmelina
NPM : 0806333240
Program Studi :
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

Demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul :

Preparasi dan Karakterisasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Dengan Metode *Simple Heating* Untuk Sintesis *Renewable diesel*

berserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini, Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/memformatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, mempublikasikan tugas akhir saya tanpa meminta izin dari saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis atau pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok
Pada tanggal : 29 Juni 2012

Yang menyatakan



(Lolyta Rosmelina)

ABSTRAK

Nama : Lolyta Rosmelina
NPM : 0806333240
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Penelitian : Preparasi dan Karakterisasi Katalis Nanopartikel
NiMo/Al₂O₃ Dengan Metode *Simple Heating*
Untuk Sintesis *Renewable diesel*

Penelitian mengenai bahan bakar nabati terus berkembang sampai saat ini. Perkembangan ini secara spesifik sudah ditandai dengan pengembangan generasi kedua *biofuel* yakni *renewable diesel*. *Renewable diesel* merupakan hidrokarbon turunan dari minyak nabati yang mengalami proses deoksigenasi. Pada penelitian ini, langkah awal yang dilakukan adalah melakukan preparasi katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ menggunakan metode *simple heating*. Hasil karakterisasi dari katalis ini adalah ukuran partikel sebesar 93,43 nm dan 59,07 nm. Katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ kemudian digunakan untuk reaksi deoksigenasi dengan senyawa model asam oleat yang dikondisikan pada tekanan 9 bar dan 15 bar, suhu operasi 400°C, dan kecepatan pengadukan 800 rpm. Konversi tertinggi dari minyak deoksigenasi ini mampu mencapai 68,51 % sedangkan selektivitasnya sebesar 57,56 %.

Kata kunci : *Renewable diesel*, deoksigenasi, *simple heating*, katalis.

ABSTRACT

Name : Lolyta Rosmelina
Student number : 0806333240
Study program : Chemical engineering
Title : Preparation and Characterization of Nanoparticle
Catalyst NiMo/Al₂O₃ Using Simple Heating Method
for Renewable Diesel Synthesis

Research on biofuels continues to grow today. This development has been specifically characterized by the development of second generation biofuels which is named renewable diesel. Renewable diesel is hydrocarbons derived from vegetable oils undergo a process of deoxygenation. In this study, the first step is to make the catalyst nanoparticle of NiMo/Al₂O₃ with simple heating's method. The results of this characterization of the catalyst particle size are capable of reaching the 93,43 nm and 59,07 nm. Nanoparticles catalyst of NiMo/Al₂O₃ then used for the deoxygenation reaction with oleic acid which is conditioned at a pressure of 9 bar and 15 bar, operating temperature of 400 °C, and stirring speed of 800 rpm. The highest conversion of oil deoxygenation is able to achieve 68,51% while the selectivity of 57,56%.

Keyword : Renewable diesel, deoxygenation, simple heating, catalyst

DAFTAR ISI

HALAMAN SAMBUTAN	i
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
HALAMAN PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR	v
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI	vi
ABSTRAK	vii
ABSTRACT	viii
DAFTAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR	xii
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah	5
1.3 Tujuan Penelitian	5
1.4 Manfaat Penelitian	5
1.5 Batasan Masalah	6
1.6 Sistematika Penulisan	6
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 <i>Biofuel</i>	7
2.1.1 Proses Konversi Trigliserida menjadi <i>Biofuel</i>	7
2.1.2 <i>Renewable diesel</i> Sebagai Generasi Kedua <i>Biofuel</i>	8
2.2 Sumber Bahan Baku <i>Renewable diesel</i>	18

2.3 Katalis	20
2.3.1 Jenis-Jenis Katalis	20
2.3.2 Nanopartikel	22
2.3.3 Bagian-Bagian Katalis	23
2.4 Pelarut	26
2.4.1 Polietilen Glikol	27
2.5 Metode Preparasi dan Karakterisasi Katalis	28
2.5.1 Preparasi Nanopartikel	28
2.5.2 Karakterisasi Nanopartikel	31
2.6 Metode Analisis Produk <i>Renewable diesel</i> Reaksi Deoksigenasi	35
2.6.1 FT-IR (Fourier-Transform Infra Red)	36
2.6.2 GC (Gas Chromatography)	39
2.6.3 GC-FID (Gas Chromatography <i>Flame Ionisasi Detector</i>)	40
BAB 3 METODELOGI PENELITIAN	42
3.1 Diagram Alir Penelitian	42
3.2 Variabel Penelitian	43
3.2.1 Variabel Terikat	43
3.2.2 Variabel Bebas	43
3.3 Alat dan Bahan	44
3.4 Prosedur Penelitian	46
3.4.1 Prosedur Preparasi Katalis	46
3.4.2 Prosedur Uji Reaksi Deoksigenasi	47
3.4.3 Prosedur Pengambilan Sampel dan Karakterisasi Nanopartikel	49
3.4.4 Prosedur Uji Produk Hasil Deoksigenasi	52
3.4.5 Prosedur Perhitungan	55
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	60
4.1 Hasil Preparasi Sample Katalis	60
4.2 Hasil Karakterisasi Katalis	61
4.2.1 Identifikasi Luas Permukaan Katalis	61

4.2.2 Identifikasi Fasa Kristal Katalis.....	63
4.2.3 Identifikasi Morfologi Katalis	66
4.3 Hasil Uji Reaksi Deoksigenasi Asam Oleat.....	70
4.3.1 Hasil Sifat Fisik Produk Minyak Deoksigenasi.....	71
4.3.2 Hasil Distilasi Produk Minyak Deoksigenasi.....	75
4.3.3 Analisis GC.....	81
4.3.4 Analisis FT-IR	87
4.3.5 Analisis GC-FID	92
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	98
5.1 Kesimpulan	98
5.2 Saran.....	98
DAFTAR PUSATAKA	99
LAMPIRAN	102

DAFTAR GAMBAR

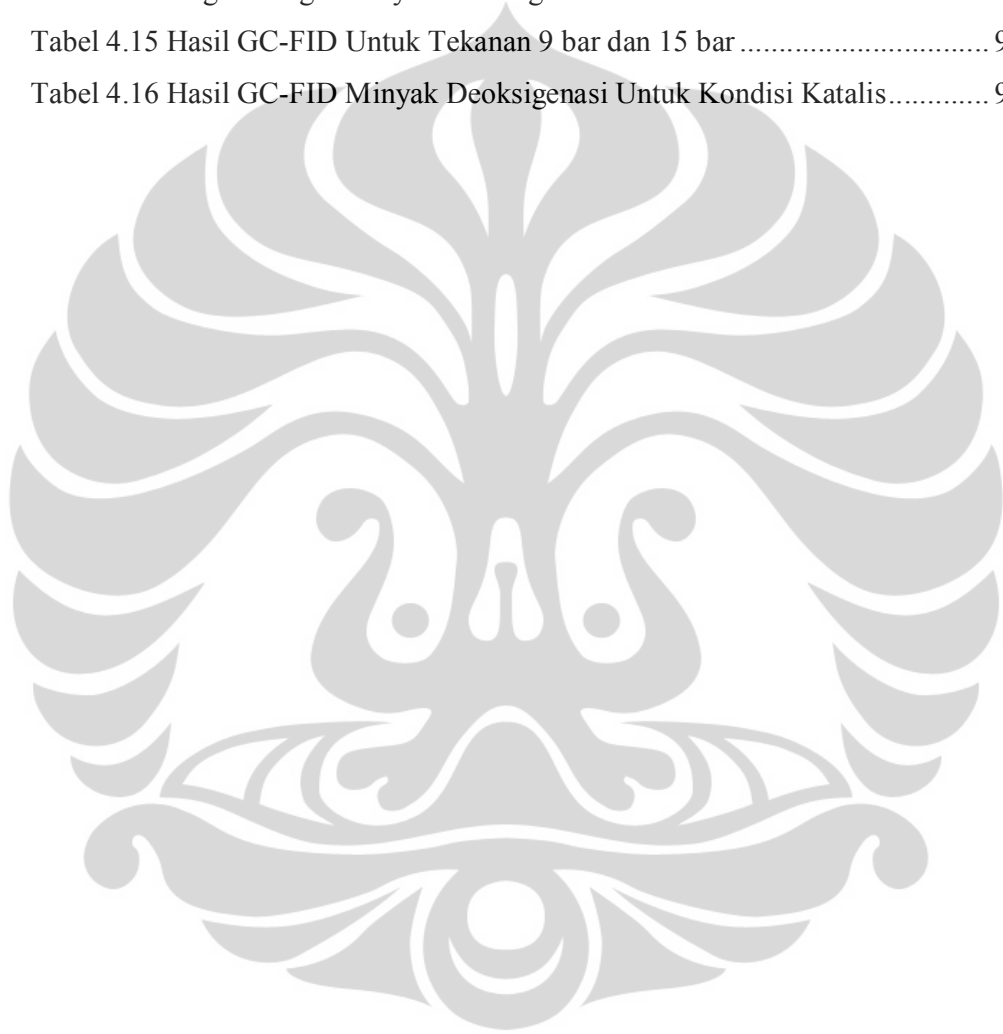
Gambar 2.1 Proses Konversi Triglicerida Menjadi Bahan Bakar Bio	7
Gambar 2.2 Skema Reaksi Pembentukan <i>Renewable Diesel</i> Dari Triglicerida (Kalnes <i>et al.</i> , 2008).....	10
Gambar 2.3 Proses Penjenuhan Triglicerida oleh Hidrogen (Boyas <i>et al.</i> , 2011). 11	
Gambar 2.4 Reaksi <i>Hydrotreating</i> Berkatalis (Kalnes <i>et al.</i> , 2008).....	11
Gambar 2.5 Reaksi Dekarboksilasi dan dekarbonilasi Asam Stearat (Glen <i>et al.</i> , 2010)	15
Gambar 2.7 Proses BTL dan <i>Fischer-Trpsch</i>	16
Gambar 2.6 Sintesis <i>Fischer-Tropsch</i> Menggunakan Syngas yang Berasal Dari Minyak Nabati (Olusola <i>et al.</i> , 2010)	16
Gambar 2.8 (a) Hidrokarbon linear (b) Aromatik (c) Naftalen (Olusola <i>et al.</i> , 2010)	17
Gambar 2.9 Contoh Struktur Polietilen Glikol.....	27
Gambar 2.10 Pendekatan <i>Top-Down</i> dan <i>Bottom-Up</i> Sintesis Nanopartikel	28
Gambar 2.11 Diagram Alir Pembuatan Nanopartikel Dengan Metode <i>Simple Heating</i>	30
Gambar 2.12 Struktur Molekuler Mikroporus Zeolit, ZSM-5	31
Gambar 2.13 Contoh Foto SEM Partikel	33
Gambar 2.14 Contoh Foto Sebuah Nanopartikel Menggunakan SEM.....	33
Gambar 2.15 Tipikal Kurva BET (Abdullah, 2008).....	35
Gambar 2.16 Spektra FT-IR dalam persen transmisi dan persen absorbansi.....	37
Gambar 2.17 Spektrum FT-IR Minyak Solar (Setiadi <i>et al.</i> , 2009)	38
Gambar 2.18 Spektrum FT-IR Asam Oleat	38
Gambar 2.19 Skema Proses Kromatografi Gas.....	39
Gambar 2.20 Contoh Hasil Kromatogram	40
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	42
Gambar 3.2 Skema Peralatan Untuk Preparasi Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃	44
Gambar 3.3 Perancangan Reaktor Deoksigenasi.....	45
Gambar 3.4 Diagram Alir Pembuatan Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃	46

Gambar 3.5 Skema Pengukuran Hasil SEM (Ikha, 2008)	57
Gambar 4.1 Hasil Preparasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃	61
Gambar 4.2 Difraktogram XRD Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 600°C	63
Gambar 4.3 Difraktogram XRD Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 650°C	64
Gambar 4.4 Difraktogram XRD Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 700°C	64
Gambar 4.5 Morfologi Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 600°C	66
Gambar 4.6 Morfologi Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 650°C	66
Gambar 4.7 Morfologi Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 700°C	67
Gambar 4.8 Morfologi Katalis NiO/Al ₂ O ₃ (Fransisca, 2012).....	67
Gambar 4.9 Uji FE-SEM Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃ Suhu 600°C	68
Gambar 4.10 Uji FE-SEM Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃ Suhu 650°C	69
Gambar 4.11 Uji FE-SEM Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃ Suhu 700°C	70
Gambar 4.12 Minyak Hasil Deoksigenasi Yang Akan Diuji	71
Gambar 4. 14 Reaksi Deoksigenasi Pada Asam Oleat	85
Gambar 4.15 Pengaruh waktu reaksi deoksigenasi terhadap produksi CO dan CO ₂ pada sampel minyak deoksigenasi untuk tekanan 15 bar.....	86
Gambar 4.16 Pengaruh waktu reaksi deoksigenasi terhadap produksi CO dan CO ₂ pada sampel minyak deoksigenasi untuk tekanan 9 bar	86
Gambar 4.17 Perbandingan Komposisi Hidrokarbon Minyak Deoksigenasi Sampel 2c	96

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Katalis Potensial Untuk Reaksi Deoksigenasi Trigliserida Tanpa Kehadiran Hidrogen.....	14
Tabel 2.2 Perbedaan Minyak Solar, <i>Biodiesel</i> , dan <i>Renewable diesel</i>	17
Tabel 2.3 Komposisi Asam Lemak Pada Minyak Nabati.....	18
Tabel 2.4 Sifat Fisika dan Kimia Asam Oleat.....	19
Tabel 2.5 Klasifikasi Komponen Aktif.....	25
Tabel 2.6 Serapan Gugus Fungsi yang Terbaca FT-IR.....	37
Tabel 3.1 Perbandingan Berat Untuk Preparasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃	47
Tabel 3.2 Perbandingan Massa Asam Oleat dan Massa Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃	47
Tabel 3.3 Matriks Variabel Tetap dan Variasi Variabel Bebas Untuk Preparasi Katalis dan Reaksi Deoksigenasi.....	49
Tabel 3.4 Pengaturan Spesifikasi Alat GC-FID	54
Tabel 4.1 Luas Permukaan dan Ukuran Pori Masing-Masing Sampel Katalis	62
Tabel 4.2 Ukuran Kristal Sampel Katalis NiMo/Al ₂ O ₃	65
Tabel 4.3 Hasil Preparasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃ Untuk Uji Reaksi Deoksigenasi.....	71
Tabel 4.4 Hasil Reaksi Deoksigenasi Asam Oleat	71
Tabel 4.5 Hasil Densitas Minyak Deoksigenasi.....	73
Tabel 4.6 Hasil Viskositas Minyak Deoksigenasi.....	74
Tabel 4.7 Hasil Konversi Sampel Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 9 bar dan 15 bar.....	76
Tabel 4.8 Hasil Selektivitas Sampel Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 9 bar dan 15.....	78
Tabel 4.9 Hasil Yield Produk Minyak Deoksigenasi	81
Tabel 4.10 Perubahan Entalpi Pembentukan Standar dan Energi Gibbs Masing-Masing Senyawa.....	83

Tabel 4.11 Identifikasi Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Untuk Sampel Katalis 2	88
Tabel 4.12 Identifikasi Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Untuk Sampel Katalis 3	89
Tabel 4.13 Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 9 bar	91
Tabel 4.14 Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 15 bar	92
Tabel 4.15 Hasil GC-FID Untuk Tekanan 9 bar dan 15 bar	94
Tabel 4.16 Hasil GC-FID Minyak Deoksigenasi Untuk Kondisi Katalis.....	96



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Hasil FT-IR Untuk Sampel 2a Pada Tekanan 9 bar.....	102
Lampiran 2 Hasil FT-IR Untuk Sampel 2c Pada Tekanan 15 bar.....	102
Lampiran 3 Hasil FT-IR Untuk Sampel 3a Pada Tekanan 9 bar.....	103
Lampiran 4 Hasil FT-IR Untuk Sampel 3c Pada Tekanan 15 bar.....	103
Lampiran 5 Perhitungan Konversi dan Selektivitas Untuk Masing-Masing Sampel	104
Lampiran 6 Hasil GC-FID Untuk Sampel 1.....	108
Lampiran 7 Hasil GC-FID Untuk Sampel 2.....	109
Lampiran 8 Hasil GC-FID Untuk Sampel 3.....	110
Lampiran 9 Hasil GC-FID Untuk Sampel 4.....	111
Lampiran 10 Hasil BET Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 700°C (Sampel 3).....	112
Lampiran 11 Hasil BET Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al ₂ O ₃ Pada Suhu 650°C (Sampel 2).....	113

BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia merupakan negara yang menggantungkan kehidupannya terhadap bahan bakar fosil. Setiap kebutuhan di dalam negara, terutama pembangkit listrik dan sistem transportasi memerlukan bahan bakar minyak (BBM). Mengingat hal ini, pemenuhan kebutuhan energi diseluruh lapisan masyarakat dilakukan pemerintah, salah satunya melalui pemberian subsidi BBM. Namun, pemenuhan kebutuhan energi dari BBM ini mengalami kendala dari tahun ke tahun, di mana dua masalah utamanya adalah kenaikan harga minyak dunia serta keterbatasan sumber cadangan minyak Indonesia saat ini. Kendala pertama adalah kenaikan harga minyak dunia. Harga minyak dunia sempat menembus US\$ 119.79 per barel. Sedangkan harga minyak mentah Indonesia (*Indonesia Crude Price/ICP*), mencapai US\$ 97.11 per barel untuk rata-rata Januari 2011 (KemenkeuRI, 2011). Hal ini dikarenakan konflik di Timur Tengah membuat lalu lintas tanker minyak di Terusan Suez terganggu. Konflik ini terjadi di negara-negara timur tengah ini di mana pada kenyataannya adalah negara-negara produsen 40% minyak dunia sehingga disadari atau tidak pasti akan berimbas kepada gejolak harga minyak dunia. Kendala keduanya sendiri adalah keterbatasan sumber cadangan minyak Indonesia. Krisis ekonomi dunia menyebabkan investasi menurun dan kegiatan eksplorasi minyak bumi pun menjadi terhambat untuk menemukan cadangan-cadangan minyak yang baru.

Kajian tentang penanggulangan krisis bahan bakar minyak di dalam negeri ini menghasilkan dua opsi yang paling memungkinkan, yaitu pertama pengurangan subsidi atau kenaikan harga bahan bakar minyak dan kedua pengalihan penggunaan dari bahan bakar minyak menjadi bahan bakar nabati. Untuk opsi pertama yaitu pengurangan subsidi, telah menghasilkan kebijakan untuk pembatasan jumlah BBM subsidi yaitu hanya premium dan solar.

Sedangkan untuk opsi kedua yaitu pencarian energi alternatif melalui bahan bakar nabati diyakini lebih menjaga keberlangsungan energi jangka panjang.

Penelitian akan bahan bakar nabati sebenarnya sudah dilakukan sejak beberapa tahun yang lalu dengan hasilnya adalah *biofuel*. Jenis *biofuel* yang banyak berkembang di pasaran saat ini adalah *biofuel* generasi satu (G1) atau yang dikenal dengan metil ester asam lemak (*fatty acid methyl ester* / FAME) atau secara singkat diberi nama *biodiesel*. *Biodiesel* ini, walaupun sudah dipasarkan dalam bentuk biosolar di beberapa SPBU, masih memiliki beberapa masalah kompatibilitas terhadap mesin diesel, seperti korosi akibat kandungan atom oksigen yang tinggi dari *biodiesel* dan juga konsentrasi maksimum yang diizinkan sebagai campuran dengan minyak diesel turunan minyak bumi. Disamping itu, dalam kaitannya dengan emisi karbon dioksida (CO₂), dari pembakaran *biodiesel*, juga dikhawatirkan masih relatif tinggi akibat kandungan oksigen yang tinggi pada *biodiesel* walaupun nilai tersebut masih di bawah emisi yang dihasilkan oleh BBM. Oleh karena itu, saat ini sudah dilakukan pengembangan generasi kedua *biofuel* yakni *greendiesel* atau lebih dikenal dengan nama *renewable diesel*.

Renewable diesel merupakan hidrokarbon turunan dari minyak nabati yang mengalami proses hidrogenasi (*hydroprocess*). Dengan rute ini, aneka minyak nabati bisa diproses sekaligus menghasilkan propane, naphta dan *renewable diesel*. Hasil proses hidrogenasi ini jauh lebih efisien dibandingkan dengan proses trans-esterifikasi *biodiesel* karena tidak menghasilkan hasil samping, kecuali air dan CO₂ (Boyas *et al.*, 2010). Disamping itu, *renewable diesel* ini mampu mencapai angka setana 55 - 90 jauh lebih tinggi dari capaian *biodiesel* yang hanya 40-45, sehingga *renewable diesel* dapat langsung dipakai sebagai bahan bakar mesin diesel tanpa harus ditambahkan dengan solar bahkan tanpa harus melakukan modifikasi mesin (Boyas *et al.*, 2010). Dalam segi lingkungan sendiri, *renewable diesel* mampu bersaing dengan lebih baik di mana hanya menghasilkan lebih sedikit gas rumah kaca dibandingkan bahan bakar minyak (*petroleum diesel*), *biodiesel*, dan *fossil-syndiesel* (Boyas *et al.*, 2010). Beberapa teknik pembuatan *biodiesel* adalah hidrogenasi, dekarbonilasi, dekarboksilasi, atau kombinasi dari dekarbonilasi dan dekarboksilasi (Boyas *et*

al., 2010). Ketiga teknik tersebut pada dasarnya terangkum dengan nama reaksi deoksigenasi. Tujuan utama dari teknik tersebut adalah memutuskan ikatan karbonil dan karboksilat yang terkandung pada struktur trigliserida yang digunakan sehingga struktur minyak nabati yang terdeoksigenasi akan menyerupai hidrokarbon. Pada penelitian ini, proses pembuatan *renewable diesel* dari asam oleat menggunakan teknik yang sama dengan pembuatan *biodiesel* yaitu reaksi deoksigenasi.

Reaksi deoksigenasi adalah proses perengkahan katalitik dari trigliserida dengan menggunakan bantuan hidrogen untuk memutuskan ikatan karbon dengan oksigen. Pada penelitian ini reaksi deoksigenasi dilakukan dengan bantuan katalis NiMo/Al₂O₃ dan senyawa model asam oleat. Pemilihan senyawa model dan katalis pada penelitian ini berbeda dengan penelitian sebelumnya di mana Sinaga (2011) dan Fransisca (2012) menggunakan minyak jarak pagar walaupun reaksi yang digunakan berbeda. Minyak yang terkandung pada biji jarak pagar dapat mencapai 63%, melebihi kandungan minyak biji keledai (18%), *linseed* (33%), rapa (45%), bunga matahari (40%), atau inti sawit (45%). Selain itu trigliserida, di mana pada minyak nabati berpotensi menjadi sumber bahan bakar atau hidrokarbon di bawah kondisi proses yang tepat, yang terkandung dalam minyak jarak cukup tinggi, yaitu mencapai 88 hingga 97,3 persen. Senyawa trigliserida dari minyak jarak yang akan diambil adalah *unsaturated carboxylic acid* seperti, asam oleat, dan asam linolenik.

Untuk penggunaan katalis, penelitian Sinaga (2011) dan Fransisca (2012) sama-sama menggunakan NiO/Al₂O₃, di mana Sinaga (2011) dengan reaksi pirolisis sedangkan Fransisca (2012) dengan reaksi deoksigenasi. Pada penelitian Sinaga, kristal katalis NiO/Al₂O₃ yang didapat berukuran 178 nm. Sedangkan untuk penelitian Fransisca sendiri, kristal katalis NiO/Al₂O₃ yang dihasilkan berukuran 58 nm dan mampu membuat konversi *renewable diesel* sebesar 28.83%. Penggunaan katalis pada proses deoksigenasi ini menggunakan katalis berukuran nanopartikel karena luas permukaannya yang lebih besar pada volume yang sama dibandingkan dengan katalis homogen dan katalis heterogen (Latununuwe, 2008).

Selain katalis NiO/Al₂O₃ beberapa katalis lainnya yang digunakan pada reaksi pembentukan *renewable diesel* adalah Ru/C, Pt/C, atau Ir/C (Simakova, 2010) namun beberapa katalis ini tidak digunakan karena tergolong katalis mahal. Pengembangan katalis NiO/Al₂O₃ perlu dilakukan untuk meningkatkan konversi *renewable diesel*. Salah satu variasi katalis yang bisa digunakan dan akan digunakan dalam penelitian ini adalah NiMo/Al₂O₃. NiMo merupakan *demetalization catalyst* yaitu jenis katalis yang berguna untuk menghilangkan kandungan metal dalam umpan dan *hydrotreating catalyst* yang berguna untuk *men-treating* umpan, menghilangkan pengotor yang ada dalam umpan seperti sulfur, nitrogen, maupun oksigen. Sedangkan Al₂O₃ berfungsi sebagai penyangga untuk meningkatkan kinerja katalis dengan cara meningkatkan luas permukaan inti aktif katalis. Selain itu, penggunaan katalis NiMo/Al₂O₃ pada reaksi hidredeoksigenasi sudah teruji dengan senyawa model berupa minyak kanola yang menghasilkan produk utama n-heptadekana dan n-oktadekana dengan konversi *renewable diesel* sebesar 80% wt (Boyas *et al.*, 2011).

Pembuatan katalis NiMo/Al₂O₃ berukuran nanometer dan bertekstur halus menggunakan larutan polimer sebagai media kontinyu dengan metode *simple heating* (Liherlinah, 2009). Larutan polimer yang digunakan sebagai pelarut untuk metode sintesis nanopartikel adalah PEG-20000 yang bekerja untuk mengontrol kinerja inti aktif/logam dan support suatu katalis. Selain itu, dalam proses preparasi nanopartikel NiMo/Al₂O₃ akan dilakukan variasi suhu kalsinasi sehingga didapat variasi hasil ukuran katalis. Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ akan dibentuk melalui metode *simple heating*. Metode ini termasuk metode yang sangat sederhana dan menghasilkan ukuran partikel yang cukup kecil, yaitu dari puluhan hingga beberapa ratus nanometer (Abdullah, 2009). Selain itu, metode ini tidak membutuhkan waktu yang sangat lama seperti pada metode sintesis nanopartikel lainnya. Metode ini hanya membutuhkan waktu beberapa puluh menit dan tidak diperlukan peralatan yang terlalu mahal (Abdullah, 2009).

Setelah pembuatan nanopartikel NiMo/Al₂O₃, akan dilakukan uji reaksi deoksigenasi dengan variasi kondisi operasi sehingga didapatkan selektivitas dan konversi produk minyak deoksigenasi yang paling tinggi (Fransisca,

2012). Uji reaksi deoksigenasi ini menggunakan asam oleat sebagai senyawa model. Pemakaian asam oleat secara langsung pada penelitian ini akan membuat senyawa trigliserida yang bereaksi lebih spesifik dan tidak melibatkan pengotor lain yang mungkin akan bereaksi pada proses deoksigenasi. Proses ini diharapkan akan menghasilkan *renewable diesel* yang memiliki performa di atas biodiesel dan petroleum diesel. Produk *renewable diesel* ini diharapkan mampu menjawab solusi keterbatasan BBM, memperbaiki kualitas gas buang, dan menjaga kualitas mesin diesel.

1.2 Perumusan Masalah

Bagaimana ukuran katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dan pengaruhnya dalam reaksi deoksigenasi untuk menghasilkan yield *renewable diesel*?

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah :

- 1) Menghasilkan katalis NiMo/Al₂O₃ berukuran nanometer yang dibuat dari campuran larutan logam nitrat dan media kontinyu PEG (*poly ethylene glycol*).
- 2) Mengetahui karakteristik dan kinerja katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dihasilkan melalui reaksi deoksigenasi dengan asam oleat sebagai senyawa model.
- 3) Mengetahui konversi, yield, kuantitas serta kualitas *renewable diesel* yang dihasilkan dari reaksi deoksigenasi

1.4 Manfaat Penelitian

Penulisan ini diharapkan bisa berguna untuk pengembangan metode *simple heating* dalam preparasi nanopartikel. Metode ini masih tergolong baru sehingga pembuatannya dalam penelitian ini bisa meningkatkan pengembangan nanopartikel yang memiliki kemampuan lebih baik dibandingkan generasi katalis sebelumnya.

1.5 Batasan Masalah

Pada tulisan ini, pembahasan masalah dibatasi oleh penulis sehingga bisa didapat hasil yang lebih spesifik dan tepat sasaran. Pembatasan masalah tersebut meliputi :

- 1) Senyawa model yang digunakan adalah asam oleat.
- 2) Reaksi pembentukan *renewable diesel* dari asam oleat adalah reaksi deoksigenasi.
- 3) Metode preparasi nanopartikel yang digunakan adalah metode *simple heating*.

1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan skripsi dilakukan dengan membagi tulisan menjadi tiga (3) bagian, yaitu :

1) BAB 1 PENDAHULUAN

Berisi latar belakang, rumusan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

2) BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA

Berisi dasar teori yang berkaitan dengan penelitian, yaitu : informasi tentang bahan bakar nabati yang terdiri dari *biodiesel* dan *renewable diesel*, proses konversi trigliserida menjadi *renewable diesel*, perkembangan nanopartikel, katalis dan metode preparasi serta karakterisasi nanopartikel.

3) BAB 3 METODE PENELITIAN

Berisi diagram alir penelitian, peralatan, bahan, prosedur penelitian, dan metode yang digunakan dalam menganalisis produk.

4) BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN

Berisi analisis dan hasil eksperimen yang dilakukan, yakni analisis FT-IR, GC-FID, dan GC untuk produk atas dan bawah reaktor. Sedangkan untuk karakterisasi nanopartikel menggunakan analisis BET, SEM, dan XRD.

5) BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN

Berisi kesimpulan dan saran dari penelitian yang dilakukan.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Biofuel*

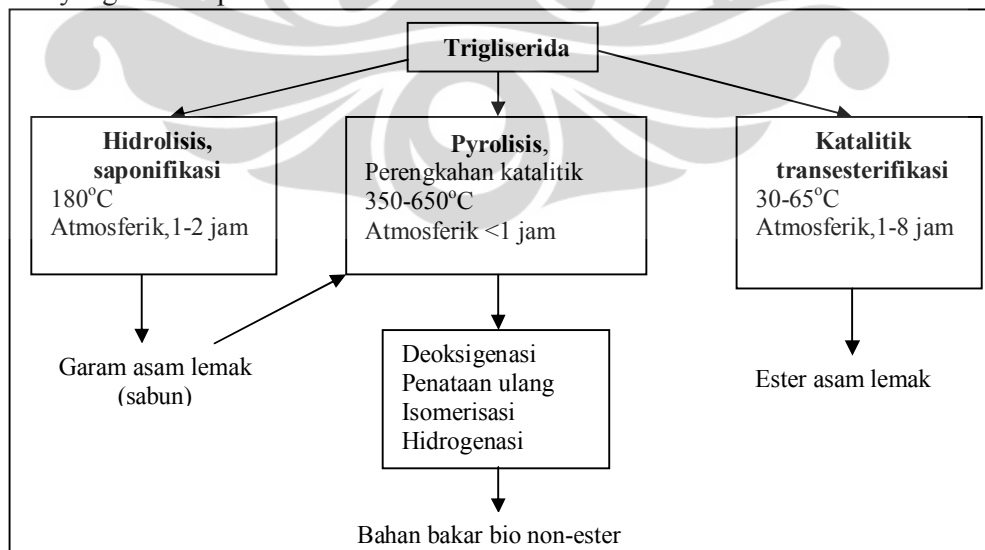
Biofuel secara singkat adalah bahan bakar yang berasal dari bahan tumbuh-tumbuhan, yang juga disebut non-fosil energi. Bahan ini berbeda dengan bahan bakar yang banyak kita kenal saat ini yaitu bahan bakar motor, minyak tanah, dan minyak diesel yang termasuk kelompok fosil energi yang nilai emisi karbonnya cukup tinggi dan ketersediaannya makin sedikit.

Biofuel sebagai generasi pertama dari bahan bakar nabati ini memiliki produk turunan, seperti :

1. *Bio-ethanol* : pengganti BBM (*gasoline*) untuk transportasi. Bahan bakunya adalah dari tanaman tebu dan ubi kayu.
2. *Bio-diesel* : pengganti bahan bakar diesel (*solar*) untuk transportasi dan *power plant*.
3. *Bio-kerosin* : pengganti minyak tanah. Berbahan baku kelapa sawit dan jarak pagar.
4. *Bio-oil* : pengganti *automotive diesel oil* (ADO) untuk transportasi.

2.1.1 Proses Konversi Trigliserida menjadi *Biofuel*

Proses konversi trigliserida dapat dibagi menjadi tiga kategori seperti yang terlihat pada Gambar 2.1.



Gambar 2.1 Proses Konversi Trigliserida Menjadi Bahan Bakar Bio

Gambar 2.1 menunjukkan diantara proses konvensional yang berlangsung pada tekanan atmosfer, pirolisis atau perengkahan katalitik adalah pendekatan yang paling banyak digunakan. Proses perengkahan berkatalis adalah faktor yang mengarahkan produk *bio-oil* selain perannya yang dapat meningkatkan selektifitas produk. Katalis dapat mengubah kualitas dan *yield bio-oil* yang diproduksi dari proses katalitik pirolisis (Lappas, 2008). Semakin baik kinerja katalis maka perolehan *bio-oil* dari bahan non-ester juga akan semakin baik. Bahan bakar non-ester memiliki kelebihan yang diantaranya : mengandung energi yang lebih tinggi daripada alkohol atau bahan bakar berbasis ester, kualitas pembakaran yang baik, karakteristik yang baik pada suhu yang rendah, stabilitas termal yang baik, stabilitas pada penyimpanan, dan kesesuaian material (Lixiong, 2009).

Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa dalam perengkahan trigliserida, katalis dibutuhkan dalam tiap prosesnya. Proses pirolisis, yaitu proses pembakaran tanpa menggunakan oksigen menggunakan katalis asam untuk proses perengkahan ikatan C antar senyawanya, begitu pula dengan reaksi lanjutannya seperti deoksigenasi, isomerisasi, dan hidrogenasi. Kedua reaksi lainnya yaitu hidrolisis dan transesterifikasi juga menggunakan katalis untuk memudahkan berlangsungnya reaksi. Oleh karena itu, dapat disimpulkan katalis mempunyai peran yang penting dalam menjalankan suatu reaksi.

2.1.2 Renewable diesel Sebagai Generasi Kedua Biofuel

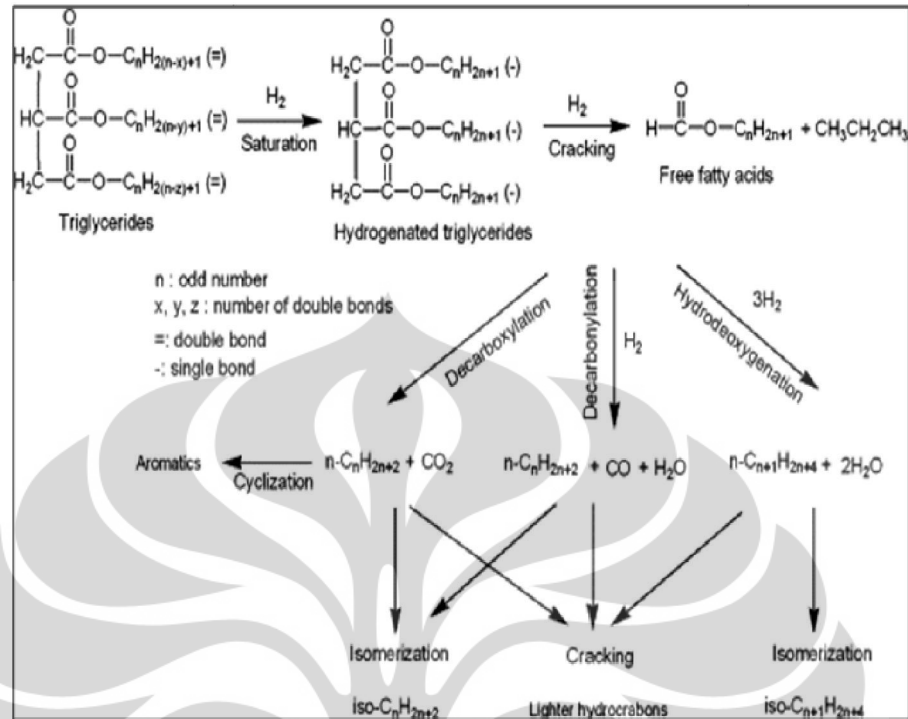
Biofuel generasi kedua atau *renewable diesel* merupakan hidrokarbon turunan dari minyak nabati yang tidak menghasilkan hasil samping, kecuali air dan CO₂. Disamping itu, *renewable diesel* atau *biofuel* generasi kedua (G2) ini mampu mencapai bilangan setan 55 -90 jauh lebih tinggi dari capaian *biodiesel* yang hanya 40-45, sehingga *renewable diesel* dapat langsung dipakai sebagai bahan bakar mesin diesel tanpa harus ditambahkan dengan solar bahkan tanpa harus memodifikasi mesin.

Pengembangan *renewable diesel* ini dilakukan dengan cara perengkahan bahan bakar nabati. Bahan bakar nabati sebagai bahan dasar *renewable diesel* ini bisa diperoleh dari minyak kelapa, kelapa sawit, dan minyak jarak.

Jenis *biofuel* yang banyak berkembang di pasaran saat ini adalah *biodiesel* atau yang dikenal dengan metil ester asam lemak (*fatty acid methyl ester* / FAME). *Biodiesel* ini, walaupun sudah dipasarkan dalam bentuk biosolar di beberapa SPBU, namun masih memiliki beberapa masalah kompatibilitas terhadap mesin diesel, seperti korosi akibat kandungan atom oksigen yang tinggi dari FAME dan juga konsentrasi maksimum yang diizinkan sebagai campuran dengan minyak diesel turunan minyak bumi. Disamping itu, dalam kaitannya dengan emisi karbon dioksida (CO₂) dari pembakaran FAME juga dikhawatirkan masih relatif tinggi akibat kandungan oksigen yang tinggi pada FAME walaupun nilai ini masih di bawah emisi yang dihasilkan oleh BBM.

2.1.2.1 Metode Pembentukan Renewable-Diesel

Proses pembuatan *renewable diesel* dari trigliserida bisa dilakukan dari berbagai macam jalur proses yang masing-masing proses memiliki kelebihan dan kekurangannya. Umumnya, proses pembuatan *renewable diesel* diawali dengan proses penjenuhan rantai trigliserida dengan menggunakan gas hidrogen menjadi trigliserida terhidrogenasi. Selanjutnya adalah proses perengkahan trigliserida terhidrogenasi menjadi asam lemak bebas dan propana. Asam lemak bebas kemudian diproses lebih lanjut menjadi *renewable diesel* dengan reaksi yang bervariasi, yakni hidrodeoksigenasi, dekarboksilasi, dekarbonilasi, dan lain-lain. Berikut merupakan skema reaksi pembentukan *renewable diesel* dari trigliserida (Gambar 2.2).



Gambar 2.2 Skema Reaksi Pembentukan *Renewable Diesel* Dari Trigliserida (Kalnes *et al.*, 2008)

Beberapa metode telah diterapkan untuk pembuatan *renewable diesel* yang berasal dari minyak nabati atau asam karboksilat rantai panjang oleh para peneliti sebelumnya adalah :

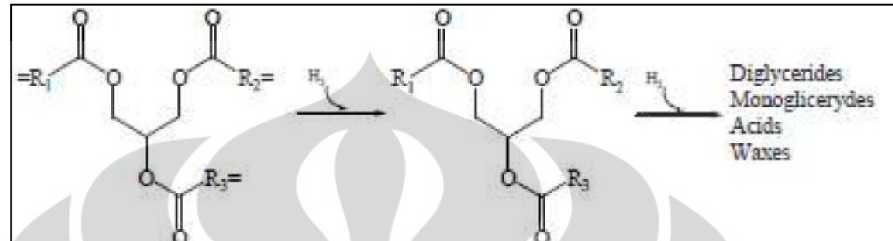
Pirolisis

Pirolisis merupakan metode yang melibatkan pemanasan minyak nabati pada suhu yang cukup, yang bertujuan menurunkan viskositas minyak tersebut sampai mendekati spesifikasi minyak diesel. Oksigen yang terkandung di dalam minyak nabati terbuang menjadi CO_2 , CO , atau H_2O . Umumnya perengkahan pirolisis digunakan untuk merengkah molekul-molekul hidrokarbon minyak bumi yang lebih besar menjadi molekul-molekul hidrokarbon yang lebih kecil. Hidrokarbon jenis ini lebih diinginkan dengan adanya kehadiran katalis tanpa adanya oksigen.

Hydrotreating

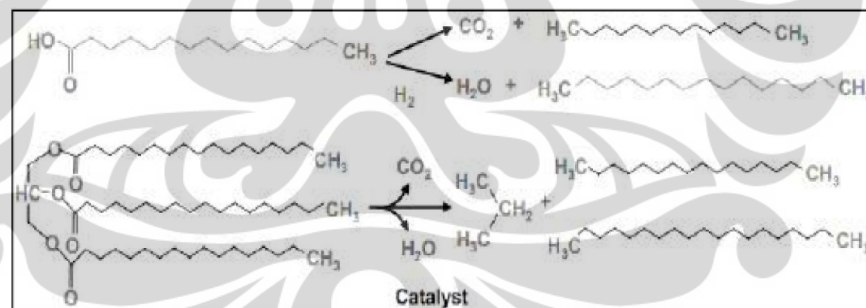
Metode alternatif untuk mengkonversi trigliserida menjadi bahan bakar diesel adalah melalui proses *hydrotreating*. Proses *hydrotreating* memerlukan gas hidrogen untuk menghilangkan ikatan oksigen secara selektif menjadi air dan karbon dioksida. Berdasarkan Gambar 2.3

proses *hydrotreating* diawali dengan proses penjumlahan trigliserida pada struktur rantainya dan diikuti dengan pemotongan ikatan C-O, serta mengarahkan ke pembentukan digliserida, monogliserida, asam karboksilat, dan lilin (Boyas *et al.*, 2011).



Gambar 2.3 Proses Penjumlahan Trigliserida oleh Hidrogen (Boyas *et al.*, 2011)

Produk-produk yang dihasilkan dari proses ini adalah hidrokarbonhidrokarbon dari masing-masing asam lemak yang terkandung pada minyak. Bahan bakar diesel yang dihasilkan melalui reaksi ini disebut sebagai *renewable diesel*. Berikut merupakan reaksi *hydrotreating* yang menghasilkan CO₂, H₂O, propana, dan hidrokarbon rantai lurus.



Gambar 2.4 Reaksi *Hydrotreating* Berkatalis (Kalnes *et al.*, 2008)

Pada reaksi *hydrotreating*, penghilangan oksigen disempurnakan melalui reaksi deoksigenasi (HDO) dan reaksi langsung lainnya seperti hidrodekarbonilasi (HDCN) dan hidro-dekarboksilasi (HDCX). Jenis katalis yang biasa digunakan pada reaksi *hydrotreating* konvensional adalah katalis Co-Mo dan Ni-Mo. Katalis Ni-Mo dengan penyangga alumina telah digunakan sebagai katalis pada proses *hydrocracking* minyak *Canola* (Boyas *et al.*, 2011). Kondisi operasi optimum untuk proses *hydrocracking* dengan menggunakan katalis Ni-Mo adalah

dengan tekanan awal H₂ sebesar 9 MPa dan suhu 350°C. Produk utama yang dihasilkan adalah n-heptadekana dan n-oktadekana, sedangkan produk samping yang dihasilkan adalah C₅-C₁₂ dan C₂₃₊. Konversi minyak canola menjadi produk utama (n-alkana C₁₇-C₁₈) sebesar 80% wt. Konversi ini bisa ditingkatkan jika katalis Ni-Mo yang digunakan berukuran nano. Salah satu kendala dari proses reaksi ini adalah kurang ekonomisnya proses di mana penggunaan hidrogen untuk reaksi yang cukup besar. Tekanan awal hidrogen yang kurang dari 8 MPa akan menghasilkan produk reaksi yang didominasi oleh komponen C₂₃₊. Hal ini akan mengakibatkan *waxy* pada produk reaksi sehingga wujud fisik produk tidak lagi berbentuk *liquid*, namun berbentuk *solid*.

Penelitian lainnya menyatakan bahwa produk bawah reaksi *hydrotreating* berupa *organic liquid product* (OLP) yang mengandung (n-alkana C₁₇-C₁₈) dipengaruhi oleh suhu operasi. Pada suhu reaksi rendah, OLP juga mengandung asam lemak bebas dan trigliserida. Pada suhu reaksi lebih dari 310°C, OLP hanya mengandung hidrokarbon yang sesuai dengan hidrokarbon alami yang terdapat pada bahan bakar diesel (Simacek *et al.*, 2009). Reaksi *hydrotreating* minyak dapat memberikan produk dengan nilai setana yang tinggi atau disebut “*SuperCetane*”. Produk ini tidak dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar diesel, namun dengan sifat-sifat unggul yang dimiliki produk ini terhadap *diesel fuel*, produk *renewable diesel* yang digunakan sebagai penambah angka setana dari bahan bakar diesel.

Renewable diesel memiliki nilai setana yang tinggi dan serupa dengan diesel GTL dan CTL. Sifat *cold flow* dari diesel dikontrol dari kandungan iso-parafin dari diesel. Hal ini terbukti bahwa *renewable diesel* yang memiliki kandungan iso-parafin yang tinggi lebih diinginkan karena memiliki nilai *pour point* yang rendah dibandingkan dengan n-parafin sehingga *renewable diesel* masih dapat mengalir pada suhu normal ruangan (Boyas *et al.*, 2011). Sifat fisik seperti ini membuat *renewable diesel* menjadi komponen campuran diesel yang bernilai tinggi. *Renewable diesel* memiliki total energi pembakaran yang lebih

tinggi dibandingkan *petroleum diesel* atau *biodiesel*. Proses *hydrotreating* pada minyak jarak berhasil dilakukan dan menghasilkan konversi minyak jarak menjadi hidrokarbon C_{15} - C_{18} sebesar 97.9% dengan menggunakan katalis Ni-Mo dengan penyangga silikaalumina (Kumar *et al.*, 2010). Proses *hydrotreating* tersebut dilakukan pada kondisi operasi 360°C , tekanan 50 bar selama 1 jam. Untuk reaksi *hydrotreating* minyak jarak, suhu optimum yang digunakan adalah sebesar 340°C - 380°C . Jika suhu reaksi di bawah 340°C , produk reaksi yang dihasilkan banyak mengandung trigliserida yang tidak terkonversi. Sedangkan, pada suhu reaksi di atas 380°C , produk hasil perengkahan, yakni hidrokarbon ringan semakin meningkat.

Dekarboksilasi dan Dekarbonilasi

Metode ini mengusulkan proses deoksigenasi selektif tanpa menggunakan hidrogen. Metode ini sering disebut proses deoksigenasi yang terjadi melalui dua proses, yakni dekarbonilasi dan dekarboksilasi. Proses ini memberikan tantangan di bidang katalis heterogen dalam menghasilkan energi berkelanjutan untuk produksi *renewable diesel*. Metode ini menarik secara ekonomi karena metode ini tidak memerlukan tambahan input seperti metanol, gas hidrogen yang biasa digunakan pada proses transesterifikasi dan *hydrotreating*. Reaksi deoksigenasi berhasil dilakukan pada kondisi operasi suhu 300°C - 360°C , tekanan 6-40 bar, dengan menggunakan gas hidrogen atau gas inert (Simakova, 2010).

Aktivitas katalitik yang diharapkan reaksi ini adalah aktivitas pemotongan ikatan C-O yang tinggi untuk deoksigenasi dan aktivitas perengkahan C-C yang rendah untuk meningkatkan selektivitas produk C_8 - C_{16} . Katalis konvensional yang memenuhi kriteria katalis untuk reaksi ini adalah logam mulia dengan penyangga inert seperti Pt/C, Pd/C, Ir, dan sebagainya (Olusola *et al.*, 2010). Adanya penelitian mengenai katalis Pd dan Pt dengan penyangga karbon sebagai katalis yang paling aktif dan selektif untuk reaksi deoksigenasi (Snare *et al.*, 2009).

Reaksi deoksigenasi berkatalis dari asam-asam lemak yang berbeda telah diselidiki, baik asam C₁₂-C₂₂ jenuh atau tak jenuh seperti ester atau trigliserida (Snare *et al.*, 2008). Penelitian Lestari *et al.* (2010) menggunakan model asan stearat dengan suhu operasi 300°C, tekanan 17 bar (5 vol% H₂) dalam argon, dan dengan katalis Pd/C. Berdasarkan peninjauan sejumlah hasil eksperimen, diketahui bahwa Pd dengan penyangga karbon, baik mikroporus maupun mesoporus, merupakan katalis yang paling menjanjikan untuk reaksi deoksigenasi (Snare *et al.*, 2006).

Tonya *et al.* (2008) menyelidiki Ni sebagai alternatif katalis dengan biaya yang lebih murah dibandingkan Pt dan Pd. Sebagai katalis, Ni memiliki aktivitas pemotongan ikatan C-O yang tinggi (dekarboksilasi dan dekarbonilasi), namun Ni juga memiliki kekurangan, yakni aktivitas perengkahan ikatan C-C yang juga tinggi. Hal ini mengakibatkan produk utama hasil dekarboksilasi dengan katalis Ni cenderung hidrokarbon ringan (seperti < C₈) (Tonya *et al.*, 2008). Berdasarkan laporannya, Ni memiliki aktivitas C-O yang mirip dengan katalis Pd dan Pt bahkan lebih baik. Berikut merupakan jenis-jenis katalis yang berpotensi untuk reaksi deoksigenasi trigliserida tanpa kehadiran hidrogen pada pembuatan *renewable diesel* yang disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Katalis Potensial Untuk Reaksi Deoksigenasi Trigliserida Tanpa Kehadiran Hidrogen

Tipe Katalis	Jenis Katalis Potensial
Alkalin Logam Oksida	CeO ₂
Katalis Redoks	Ce(1-x)ZrxO ₂
Logam Oksida	MnO, SnO, Ti ₂ O, In ₂ O, Ga ₂ O, TiO
Zeolit Asam	<p>Pengganti katalis zeolit dengan persamaan umum W/X-[Y]ZSM-5.</p> <ul style="list-style-type: none"> ■ Di mana W= dehidrogenasi logam atau logam oksida (Pt, Pd, Zn, Co, Ga, Fe, Mo, etc) ■ X= ion logam dasar/ jenisnya (Na⁺, K⁺, Li⁺, NH₄⁺, Cu⁺, Ag⁺ etc) ■ Y= trivalent kation sebagai pengganti untuk Al³⁺ (Fe³⁺, Ga³⁺, Co³⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, dll) ■ Penggunaan Si pada lingkup Zeolit juga dapat

	digantikan dengan Ge, Ti, Zr, Ce
Penyangga Logam	Ni-Sn, Mo ₂ O ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , W ₂ O ₃ /SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , berbagai karbit, dan nitrit dari (Mo, Co, Ni, W, T)
Yang lain	Ca-montmorillonite

(Lanjutan Tabel 2.1)

Sumber : (Olusola *et al.*, 2010)

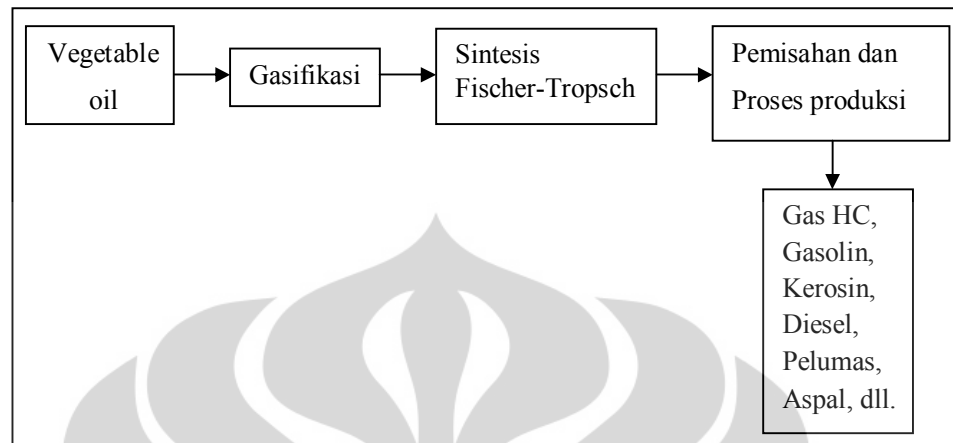
$C_{17}COOH \rightarrow CO_2 + n-C_{17}$	Dekarboksilasi	(1)
$C_{17}COOH \rightarrow CO_2 + H_2 + C_{17}$	Dekarboksilasi dengan H ₂	(2)
$C_{17}COOH \rightarrow CO + H_2O + C_{17}$	Dekarbonilasi	(3)
$C_{17} + H_2 \rightarrow n-C_{17}$		(4)

Gambar 2.5 Reaksi Dekarboksilasi dan dekarbonilasi Asam Stearat (Glen *et al.*, 2010)

Berdasarkan Gambar 2.5, diketahui bahwa reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi asam lemak tanpa mengandalkan bantuan H₂ untuk menghidrogenasi asam lemak, akan diperoleh produk seperti pada persamaan (1) dan (2). Reaksi dekarbonilasi cenderung menghasilkan ikatan rangkap seperti heptadekena sebagai produk utama dan CO serta H₂O sebagai produk samping, sehingga perlu melakukan reaksi hidrogenasi heptadekena menjadi n-C₁₇, sedangkan hasil utama reaksi dekarboksilasi sudah dalam n-C₁₇ dengan CO₂ sebagai reaksi samping.

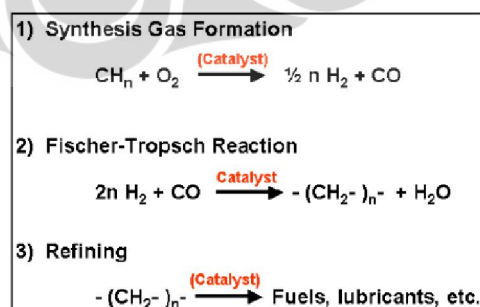
■ Gasifikasi dan Sintesis *Fischer Tropsch*

Seluruh ikatan C-C dan C-H pada minyak nabati (trigliserida dan kandungan lainnya dari minyak) diputuskan melalui proses gasifikasi dengan suhu tinggi untuk memproduksi gas sintesis (terutama CO dan H₂). Gas sintesis kemudian dapat diarahkan ke proses sintesis *Fischer-Tropsch* untuk memproduksi metanol, alkohol atau hidrokarbon rantai panjang (mensintesis minyak mentah) (Olusola *et al.*, 2010). *Syncrude* (minyak mentah sintesis) kemudian dipisahkan dan diproses sampai memperoleh fraksi hidrokarbon yang diinginkan dengan cara yang sama pada *petroleum crude oil* konvensional. Berikut merupakan skema sintesis *Fischer Tropsch* menggunakan *syngas* yang berasal dari minyak nabati.



Gambar 2.6 Sintesis *Fischer-Tropsch* Menggunakan Syngas yang Berasal Dari Minyak Nabati (Olusola *et al.*, 2010)

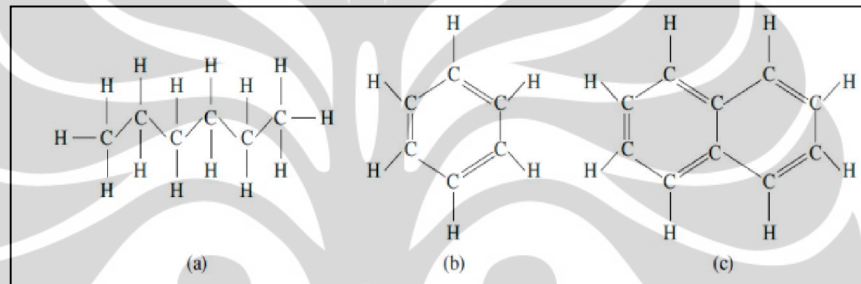
Rasio C : H pada minyak nabati lebih tinggi dibandingkan pada karborhidrat biomassa sehingga minyak nabati dapat menghasilkan *syngas* dengan perbandingan $H_2 : CO$ (1.5-2.0). Hasil ini serupa dengan hasil gasifikasi gas alam. Ketika material organik dibakar, pembakaran tersebut dapat disempurnakan melalui oksidasi atau gasifikasi menjadi CO dan air. Reaksi parsial gasifikasi teroksidasi dilakukan dengan membatasi jumlah dari oksigen yang dihasilkan selama proses pembakaran. Proses dari *Fischer-Tropsch* adalah gabungan reaksi kimia yang mengkonversi *syngas* menjadi hidrokarbon cair. Berikut merupakan reaksi BTL dan *Fischer-Tropsch* yang disajikan pada Gambar 2.7.



Gambar 2.7 Proses BTL dan *Fischer-Tropsch*

2.1.2.2 Perbedaan Petroleum Diesel dan Biodiesel dengan Renewable-Diesel

Bahan bakar diesel yang berasal dari minyak mentah terbentuk hidrokarbon dengan rantai karbon C10-C15. *Petroleum diesel* merupakan campuran dari aromatik, naftalena, dan hidrokarbon rantai lurus. Kualitas bahan bakar dan angka setana merupakan fungsi proporsi kelas-kelas hidrokarbon pada bahan bakar. Umumnya, angka setana menurun seiring dengan meningkatnya kandungan aromatik pada diesel. Berikut merupakan unsur-unsur hidrokarbon pada *petroleum diesel*, yakni hidrokarbon linear, aromatik, dan naftalen.



Gambar 2.8 (a) Hidrokarbon linear (b) Aromatik (c) Naftalen (Olusola *et al.*, 2010)

Biodiesel dan *renewable diesel* merupakan jenis *biofuel* beda generasi. *Renewable diesel* merupakan perbaikan *performance* dari *biodiesel*, yakni terkait dengan nilai setana yang tinggi, stabilitas penyimpanan yang baik, dan mampu bercampur dengan sempurna dengan campuran *petroleum diesel*. Berbeda dengan asam lemak metil ester, sifat *renewable diesel* tidak bergantung dengan asal umpan dan proses konfigurasinya. Berikut merupakan perbandingan sifat antara *renewable diesel*, *petroleum diesel*, dan *biodiesel* yang disajikan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Perbedaan Minyak Solar, *Biodiesel*, dan *Renewable diesel*

Karakteristik	Minyak Solar	<i>Biodiesel</i>	<i>Renewable diesel</i>
% Oksigen	0	11	0
<i>Specific Gravity</i>	0	0,88	0,78

Sulfur, ppm	<10	<1	<1
Heating Value, MJ/kg	43	38	44
Titik awan (°C)	-5	-5 sampai +15	-10 sampai +20
Distilasi (°C)	200-350	340-355	265-320
Angka Setana	40	50-56	70-90
Stabilitas	Baik	Baik	Baik

(Lanjutan Tabel 2.2)

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

2.2 Sumber Bahan Baku *Renewable diesel*

Trigliserida merupakan suatu senyawa ester dari asam lemak dan gliserin. Jumlah rantai karbon asam lemak yang terikat pada trigliserida bervariasi, mulai dari 4-35 rantai karbon. Asam-asam lemak tersebut memiliki ikatan jenuh dan ikatan yang tidak jenuh. Asam lemak yang memiliki ikatan jenuh adalah asam lemak yang tidak memiliki ikatan rangkap pada rantai karbonnya. Contoh jenis asam lemak jenuh adalah asam laurat, asam palmitat, dan asam stearat. Sedangkan contoh asam lemak tak jenuh adalah asam oleat, linoleat, dan asam linolenat.

Kandungan asam lemak pada trigliserida memiliki struktur karbon rantai panjang yang mirip dengan struktur hidrokarbon dalam minyak bumi dengan panjang rantai yang bervariasi. Hal ini menjadikan trigliserida memiliki sifat fisis dan kimiawi yang kurang lebih sama dengan hidrokarbon yang terdapat dalam minyak bumi. Perbedaan struktur hidrokarbon minyak nabati dengan minyak bumi adalah keberadaan gugus karbonil dalam struktur molekul trigliserida. Komposisi asam lemak pada minyak nabati bisa dilihat pada tabel 2.3 sebagai perbandingan pemilihan senyawa model.

Tabel 2.3 Komposisi Asam Lemak Pada Minyak Nabati

Minyak Nabati	Asam Lemak (% berat)					
	Palmitat	Stearat	Oleat	Linoleat	Linolenat	Ricinoleat
Kedelai	14	4	24	52	6	-
Sawit	35	6	44	15	-	-

Jarak	2	3	5	2	-	88
Ketapang	35,63	4,66	33,49	24,49	-	-
Kastor	1	0,7	3	4,2	0,3	89,5

(Lanjutan Tabel 2.3)

Sumber : Wiwiek, 2007

Secara umum, asam lemak jenuh penyusun lemak berasal dari sumber hewani dan asam lemak tak jenuh penyusun minyak berasal dari sumber nabati (Ketaren, 1986). Asam lemak paling dominan pada minyak kelapa sawit adalah asam palmitat (C_{16} : asam lemak jenuh) dan asam oleat (C_{18} : asam lemak tak jenuh). Asam oleat dipilih sebagai senyawa model untuk meminimalisir pengotor yang mungkin terdapat dalam minyak nabati. Selain itu pemilihan asam oleat dikarena sifatnya *unsaturated carboxylic acid*. Untuk itu dipilih asam oleat sebagai senyawa model.

Sifat fisika asam oleat ditentukan dari jumlah, geometrid posisi ikatan rangkap serta derajat ketidak-jenuhan dari rantai karbon. Asam oleat termasuk golongan asam karboksilat yang bersifat seperti pada Tabel 2.4.

Tabel 2.4 Sifat Fisika dan Kimia Asam Oleat

Sifat	Nilai
Formula	$C_{18}H_{33}O_2$
Berat Molekul	282
Titik Didih ($^{\circ}C$)	360
Titik Leleh ($^{\circ}C$)	16,3
Specific Gravity	0,895 ($25^{\circ}C$)

Sumber : Wiwiek, 2007

Dari tabel di atas terlihat bahwa titik leleh cukup rendah dibandingkan titik didih. Titik didih yang tinggi menyebabkan asam oleat membutuhkan energi yang cukup besar untuk berubah menjadi fasa gas. Suhu pirolisa dari asam oleat adalah $330^{\circ}C$ - $380^{\circ}C$. Dengan menggunakan katalis akan menurunkan energi aktivasi yang diperlukan pada suatu reaksi.

2.3 Katalis

Katalis adalah zat lain selain reaktan dan produk, yang ditambahkan pada suatu sistem reaksi untuk meningkatkan laju reaksi kimia mencapai keadaan kesetimbangan kimianya. Katalis bekerja dengan menurunkan tingkat energi aktivasi yang dibutuhkan dalam reaksi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan produk. Dengan menurunnya energi aktivasi untuk pembentukan produk, maka tiap satuan waktu semakin banyak molekul–molekul yang mencapai energi minimum tersebut, sehingga waktu yang dibutuhkan dalam pembentukan produk pun dapat diperkecil atau dengan kata lain reaksinya semakin cepat.

Sifat katalis ideal yang diharapkan dalam suatu reaksi adalah aktif, selektif, stabil dan ekonomis. Aktif berarti dapat mempercepat pembentukan *intermediet* yang terbentuk akibat interaksi antar reaktan. Selektif dapat diartikan memperbanyak hasil atau produk utama yang diinginkan dan memperkecil hasil samping dari suatu reaksi katalisis. Stabil berarti katalis tidak berubah sifat fisika dan kimianya setelah reaksi katalisis berakhir. Ekonomis berarti bahwa dengan menggunakan jumlah katalis yang sedikit, produk yang dihasilkan lebih baik daripada tidak menggunakan katalis sehingga menghemat biaya.

2.3.1 Jenis-Jenis Katalis

Dikenal dua jenis katalis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang fasenya sama dengan fase zat yang bereaksi maupun zat hasil reaksi. Sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang fasenya berbeda dengan fase zat yang bereaksi maupun zat hasil reaksi.

2.3.1.1 Katalis Homogen

Katalis kimia yang larut dalam pelarut telah berkembang dengan sangat pesat sejak penemuan katalis $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$ oleh Wilkinson pada 1965. Bila dilarutkan dalam pelarut organik, katalis ini merupakan katalis yang sangat baik untuk hidrogenasi hidrokarbon tak jenuh membentuk hidrokarbon jenuh pada suhu dan tekanan kamar, dan dapat

juga mengkatalisis reaksi hidroformilasi olefin dengan H_2 dan CO membentuk aldehida. Katalis homogen berfasa sama dengan reaktan.

Selama ini, katalis homogen yang sering digunakan adalah NaOH atau KOH. Namun, dalam pengembangannya ditemukan kelemahan penggunaan jenis katalis ini yaitu pada tahap pemisahannya dengan produk yang dihasilkan diperlukan penambahan senyawa asam untuk menetralkan basa NaOH atau KOH sehingga diperoleh produk *biodiesel* yang netral (Tatang, 2009). Hal ini menjadikan produksinya menjadi kurang efisien. Sebagai alternatif digunakan katalis heterogen.

2.3.1.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen disebut juga katalis padat, dan mempromosikan reaksi dengan reaktan bewujud gas atau cair dalam kontak dengan material padat. Katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan. Dengan kata lain, interaksi antara substrat dan katalis berada dalam fasa yang berbeda.

Kelebihan katalis heterogen dibandingkan dengan katalis homogen adalah proses pemisahannya dengan produk yang dihasilkan lebih mudah, diperlukan dalam jumlah yang lebih sedikit, korosi pada reaktor minimal, dan pada umumnya dapat diregenerasi untuk mendapatkan katalis yang hampir sama dengan katalis yang belum dipakai dalam reaksi katalisis. Pada proses katalis heterogen terjadi tahapan siklus katalitik, yaitu :

- 1) Transport reaktan ke permukaan katalis.
- 2) Interaksi antara reaktan dengan katalis (proses adsorpsi pada permukaan katalis).
- 3) Reaksi antara spesies teradsorpsi menghasilkan produk.
- 4) Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- 5) Transport produk menjauhi katalis.

Pada proses pengembangan *biodiesel* katalis heterogen dapat menggantikan katalis basa homogen yang biasa digunakan dalam proses transesterifikasi seperti NaOH dan KOH (Tatang, 2009). Namun, dalam perkembangannya jenis katalis ini tidak memiliki cukup energi yang

besar untuk meningkatkan produk dari *biodiesel* sehingga dikembangkannya pembuatan nanopartikel yang memiliki luas permukaan yang besar sehingga menghasilkan energi yang besar pula melalui sintesis nanopartikel.

2.3.2 Nanopartikel

Nanomaterial merupakan material yang berukuran dalam skala nanometer, yaitu berkisar antara 1-100 nanometer. Dengan ukuran nano, sifat material lebih menguntungkan. Sifat dari nanomaterial berbeda dan jauh lebih baik jika dibandingkan dengan bentuknya yang lebih besar dan tersedia dalam bentuk polikristalin. Nanomaterial menunjukkan sifat mekanis, elektronik, magnetik, termal, dan sifat optis yang signifikan jika dibandingkan dengan skala yang lebih besar. Hal ini bergantung pada struktur mikro yang ditentukan oleh komposisi kimia, ukuran *grain*, struktur atom, orientasi kristalografi, nomor koordinat, dan dimensionalitas (Raffi, 2007). Karena dimensi kristalnya, fraksi volum atom pada nanomaterial terletak pada batas *grain* yang memberikan sifat khusus.

Salah satu bidang yang menarik minat banyak peneliti adalah pengembangan metode sintesis nanopartikel. Nanopartikel dapat terjadi secara alamiah ataupun melalui proses sintesis oleh manusia. Sintesis nanopartikel bermakna pembuatan partikel dengan ukuran yang kurang dari 100 nm dan sekaligus mengubah sifat atau fungsinya. Istilah nanopartikel, yang mewakili suatu bentuk lain dari nanomaterial, menjadi pemakaian yang rutin pada tahun 1990-an. Nanopartikel secara umum diklasifikasikan berdasarkan komposisi logam oksida, logam berharga, logam transisi, dan logam magnetik. Seperti nanostruktur lainnya, sifat nanopartikel bergantung pada ukuran dan bentuknya. Zhang, mengatakan bahwa nanopartikel, sehubungan dengan ukurannya yang lebih kecil dan luas permukaan yang luas dibandingkan dengan volumenya, menunjukkan sifat yang menarik yang termasuk meningkatkan kekuatan mekanik, menaikkan difusifitas, panas spesifik yang tinggi, perlakuan magnetik, dan ketahanan elektrik (Raffi, 2007).

Dua hal utama yang membuat nanopartikel berbeda dengan material sejenis dalam ukuran besar yaitu:

- Karena ukurannya yang kecil, nanopartikel memiliki nilai perbandingan antara luas permukaan dan volume yang lebih besar jika dibandingkan dengan partikel sejenis dalam ukuran besar. Ini membuat nanopartikel bersifat lebih reaktif ;
- Ketika ukuran partikel menuju orde nanometer, maka hukum fisika yang berlaku lebih didominasi oleh hukum-hukum fisika kuantum.

Sifat yang bervariasi pada partikel berukuran nano bukanlah hasil dari faktor ukuran, namun merupakan akibat dari material yang berbeda-beda. Sifat-sifat yang berubah pada nanopartikel biasanya berkaitan dengan fenomena-fenomena hukum fisika kuantum, yaitu (Abdullah, 2008):

- Fenomena kuantum sebagai akibat keterbatasan ruang gerak elektron dan pembawa muatan lainnya dalam partikel. Fenomena ini mengakibatkan perubahan pada sifat material, seperti transparansi, perubahan warna, kekuatan mekanik, konduktivitas listrik, dan magnetisasi.
- Perubahan rasio jumlah atom yang menempati permukaan terhadap jumlah total atom. Fenomena ini mengakibatkan perubahan pada titik didih, titik beku, dan reaktivitas kimia.

Dari kedua fenomena di atas, terlihat bahwa perubahan-perubahan tersebut dapat dikontrol ke arah yang diinginkan (Abdullah, 2008).

2.3.3 Bagian-Bagian Katalis

2.3.3.1 Support

Komponen support merupakan komponen terbesar dalam katalis (80%). Komponen support berfungsi sebagai penyedia luas permukaan yang besar bagi komponen aktif. Fungsinya sebagai lahan penebaran fasa aktif, bertujuan memperluas permukaan kontak antara fasa aktif dan reaktan, tanpa mengurangi aktivitas intrinsik fasa aktif.

Pemakaian komponen support diawali dari gagasan untuk meningkatkan efektivitas komponen aktif, karena material fasa aktif umumnya mahal. Walaupun tidak selalu, umumnya support dipilih dari

jenis padatan berpori, sehingga dalam pemilihan support, ukuran dan distribusi pori harus dipertimbangkan untuk dimanfaatkan. Beberapa padatan memiliki pori berukuran molekul dan seragam, misalnya zeolit.

Selain berpori, sifat lain yang perlu diperhatikan dalam pemilihan komponen support mencakup keinertan, kekuatan mekanik (keras), tahan erosi, kestabilan termal, luas permukaan 10-300 m²/g, porositas, dan harga.

1) Alumina

Alumina adalah penyangga yang paling banyak digunakan karena harganya yang tidak mahal, stabil secara struktur dan dapat dipreparasi dengan ukuran pori dan distribusi pori yang bervariasi. Katalis komersial yang tersedia dengan luas permukaan dari 100 hingga 600 m²/g adalah alumina nonporos. Beberapa kristal yang berbeda terdapat dalam material ini. Disamping itu, alumina mempunyai sifat yang relatif yang relatif stabil pada suhu tinggi, mudah dibentuk, memiliki titik leleh yang tinggi, struktur porinya yang besar dan relatif kuat secara fisik. Karakteristik ini menyebabkan alumina digunakan sebagai adsorben, katalis, dan pendukung katalis.

Biasanya alumina dipreparasi melalui dehidrasi berbagai aluminium hidroksida, bahkan jika bentuk dari hidroksidanya merupakan gel, sudah dapat dikonversi menjadi bentuk kristalin dengan cara *aging* dan *heating*. Bentuk kristalin khusus yang diperoleh bergantung pada cara yang kompleks untuk waktu dan suhu lingkungan saat hidroksida diletakkan.

Alumina untuk penggunaan sebagai penyangga adalah alumina transisi. γ -Al₂O₃ adalah material yang paling diminati karena memiliki luas area yang besar dan relatif stabil pada interval suhu pada sebagian besar reaksi katalitik. Dahulu, η -Al₂O₃ juga diminati karena memiliki keasaman yang lebih tinggi daripada γ -Al₂O₃ sehingga dapat menjadi support yang sangat berguna untuk reaksi *catalytic reforming*.

2.3.3.2 Fasa Aktif

Komponen aktif merupakan pusat aktif katalis, yang bertanggung jawab pada reaksi kimia utama. Pemilihan komponen aktif merupakan tahap pertama dalam desain katalis, yang berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi.

Tabel 2.5 Klasifikasi Komponen Aktif

Kelas Material	Jenis Konduktivitas	Tipe Reaksi	Contoh
Logam	Konduktor	Redoks	Fe, Ni, Pt, Pd, Cu, Ag, Co, Rh
Oksida Logam	Semikonduktor	Redoks	NiO, CuO, ZnO, Cr ₂ O ₃ , MoO ₃ , V ₂ O ₅ , MoS ₂
Padatan Asam	Insulator	Ion Karbonium	Lempung, SiO ₂ , Al ₂ O ₃ , MgO, SiO ₂ -Al ₂ O ₃ , Zeolit

Sumber : Wega, 2005

1) Nikel

Nikel dalam bidang katalis adalah sebagai katalis untuk reaksi hidrogenasi. Proses hidrogenasi adalah untuk memperlakukan minyak dengan H₂, untuk menurunkan ikatan rangkap, dan meningkatkan ikatan jenuh. Hasil dari reaksi ini adalah penjumlahan dari ikatan rangkap, migrasi ikatan rangkap, dan pembentukan trans-asam lemak.

Berbagai material telah diuji sebagai katalis yang digunakan untuk memecah rantai hidrokarbon, termasuk katalis berbasis nikel, zeolit, katalis besi, dan lain-lain. *Dolomite* dan katalis berbasis nikel dipercaya efektif (Li, 2007). Namun, masih ada halangan teknis dalam pengaplikasian katalis berbasis Ni di aplikasi industri, yang sangat berhubungan dengan deaktivasi diakibatkan dengan deposisi karbon dan peracunan dengan adanya H₂S. Oleh karena itu, studi lebih lanjut diperlukan untuk mengembangkan katalis berbasis nikel dengan peningkatan kinerja, yaitu membuatnya dalam skala nano partikel (Li, 2007).

2) Molibdenum

Molibdenum adalah salah satu logam pertama yang ditemukan oleh para ahli kimia modern. Ditemukan pada tahun 1778 oleh kimiawan Swedia Carl Wilhelm Scheele. Molibdenum adalah logam transisi dengan nomor atom 42. Hampir setengah dari logam ini digunakan untuk membuat *stainless*, baja tahan panas, dan peralatan listrik pada suhu tinggi.

Penggunaan penting lainnya adalah sebagai katalis. Katalis molibdenum digunakan dalam berbagai operasi kimia, dalam industri minyak bumi, produksi polimer dan plastik. Molibdenum digunakan pada *alloy* tertentu yang berbasis nikel yang tahan panas dan tahan korosi bahan kimia. Molibdenum mengoksidasi pada suhu tinggi. Molibdenum bersifat keras dengan titik leleh sangat tinggi.

Molibdenum biasanya digunakan untuk campuran dengan logam lain, contohnya baja untuk meningkatkan kekuatan, ketahanan terhadap aus, korosi, dan kemampuan untuk mengeraskan baja.

2.3.3.3 Promotor

Komponen promotor ditambahkan pada katalis dengan maksud meningkatkan kinerja katalis (aktivitas, selektivitas, dan stabilitas). Promotor umumnya dapat memperbaiki kinerja katalis.

Interaksi antara promotor dengan komponen lain dalam katalis dapat terjadi secara fisika dan kimia. Berdasarkan sifat interaksinya, promotor dikelompokkan menjadi promotor “tekstural” yang berinteraksi secara fisika sehingga dapat menghambat terjadinya sintering pada komponen aktif dan promotor “struktural” yang berinteraksi secara kimia.

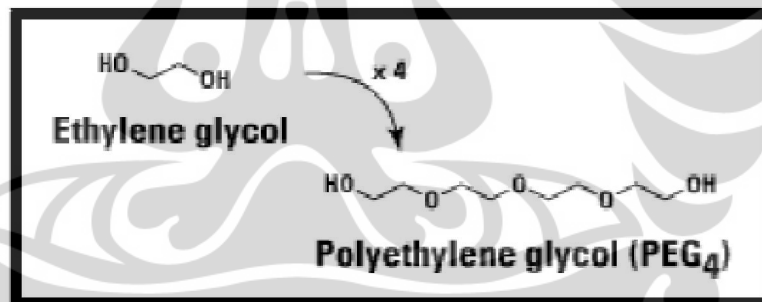
2.4 Pelarut

Katalis nano sering kali tidak bisa digunakan begitu saja sebagaimana layaknya katalis padat konvensional berbentuk pelet yang ditempatkan pada kolom reaktor (*bed reactor system*). Kendala utama yang akan dihadapi pada proses sintesis nanopartikel adalah proses aglomerasi yang mengakibatkan berkurangnya luas permukaan kontak sekaligus hilangnya reaktivitas katalis dari nanopartikel.

Selain itu, kendala yang mungkin terjadi di dalam proses sintesis nanopartikel adalah kemungkinan terjadinya perlambatan aliran fluida reaktan karena ukuran katalis yang sangat kecil sehingga akan meningkatkan kerapatan (*packing*). Hal ini akan meningkatkan proses aglomerasi dari partikel-partikel. Oleh karena itu, nanopartikel akan memiliki ukuran dan fungsi yang baik jika diimbun (*immobilized*) oleh material lain seperti pelarut cair yang berfungsi sebagai medium pendispersi partikel nanopartikel. Medium pendispersi cair atau pelarut yang digunakan pada pembuatan nanopartikel adalah larutan polimer seperti PEG. Pada penelitian ini, jenis PEG yang akan dipakai adalah PEG-20000.

2.4.1 Polietilen Glikol

Polietilen glikol (PEG) adalah keluarga dari rantai panjang polimer yang terbuat dari glikol sebagai sub-unitnya. Angka yang menyertai penamaan dari polietilen glikol merupakan pendekatan dari berat molekul dari rantai (angka yang tinggi menunjukkan rantai yang lebih panjang). Contoh struktur polietilen glikol ditunjukkan pada Gambar 2.9.



Gambar 2.9 Contoh Struktur Polietilen Glikol

Polietilen glikol memiliki sifat-sifat kimia umum yang membuat polietilen glikol berguna di bidang biologi, kimia, dan farmasi adalah :

- 1) Tidak beracun dan imunogenik

Polietilen glikol dapat ditambahkan ke dalam media dan menempel pada permukaan dan terkonjugasi dengan molekul tanpa mengganggu fungsi seluler.

- 2) Hidrofilik (larut dalam air)

PEG ditempelkan pada protein-protein dan molekul-molekul bio lainnya menurunkan agregasi (penggumpalan) dan menambah kelarutan.

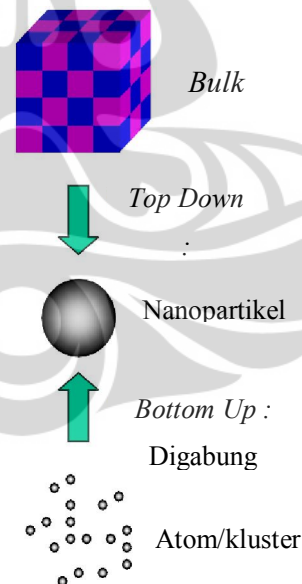
3) Fleksibilitas yang tinggi

Polietilen glikol menyediakan perbaikan permukaan atau biokonjugas tanpa gangguan sterik.

2.5 Metode Preparasi dan Karakterisasi Katalis

2.5.1 Preparasi Nanopartikel

Preparasi nanopartikel dilakukan dengan cara sintesis nanopartikel. Sintesis nanopartikel dapat dilakukan dalam fasa padat, cair, maupun gas. Proses sintesis pun dapat berlangsung secara fisika atau kimia. Proses sintesis secara fisika tidak melibatkan reaksi kimia melainkan yang terjadi hanya pemecahan material besar menjadi material berukuran nanometer atau pengabungan material berukuran sangat kecil, seperti kluster, menjadi partikel berukuran nanometer tanpa mengubah sifat bahan. Proses sintesis secara kimia melibatkan reaksi kimia dari sejumlah material awal (*precursor*) sehingga dihasilkan material lain yang berukuran nanometer. Contohnya adalah pembentukan nanopartikel garam dengan mereaksikan asam dan basa yang bersesuaian.



Gambar 2.10 Pendekatan *Top-Down* dan *Bottom-Up* Sintesis Nanopartikel

Gambar 2.10 menjelaskan dua pendekatan proses besar dalam mensintesis nanopartikel. Cara pertama (*top-down*) adalah memecah partikel

berukuran besar menjadi partikel berukuran nanometer. Pendekatan kedua (*bottom-up*) adalah memulai dari atom-atom yang diassembli membentuk partikel berukuran nanometer yang dikehendaki.

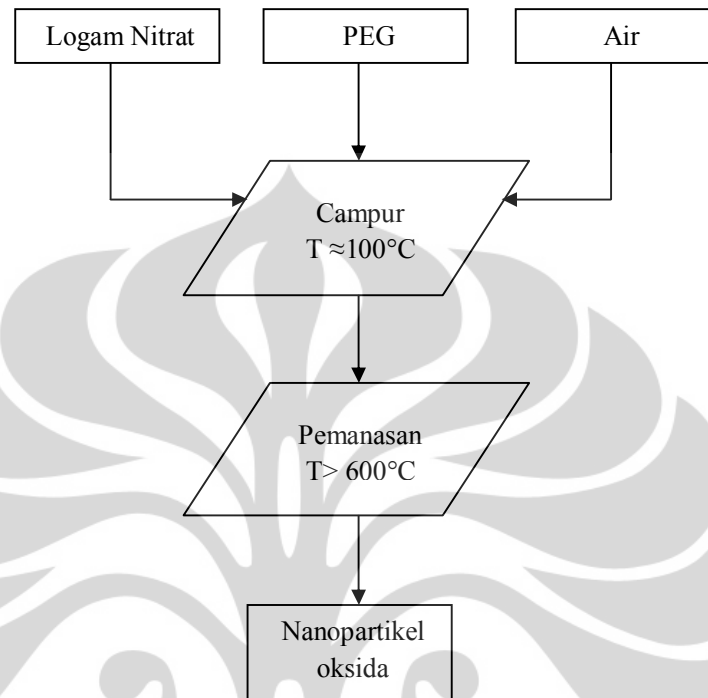
Sedangkan untuk metode sintesis nanopartikel, dalam tulisan ini, hanya diulas beberapa metode, yaitu: metode *simple heating*, metode penumbuhan dalam zeolit, dan metode penumbuhan dalam silika.

2.5.1.1 Metode Simple Heating

Metode ini adalah metode sintesis nanopartikel menggunakan media kontinu (Abdullah, 2009). Secara sederhana, prinsip kerja metode ini adalah mencampurkan larutan logam nitrat di dalam air dengan larutan polimer dengan berat molekul tinggi (*high molecular weight polymer*, HMWP). Kedua larutan dicampur dan diaduk secara merata disertai pemanasan sehingga kandungan air hampir habis dan diperoleh larutan kental polimer. Pada metode ini, larutan polimer dengan berat molekul tinggi digunakan sebagai media kontinu. Kehadiran media kontinu ini dijaga hingga pada akhir proses. Tujuannya adalah menghindari penggumpalan sehingga media kontinu ini harus dipertahankan hingga akhir proses. Di dalam larutan tersebut diperkirakan ion-ion logam menempel secara merata pada rantai polimer. Larutan polimer kemudian ditempatkan dalam krusibel alumina dan dipanaskan pada suhu di atas suhu dekomposisi polimer. Suhu pemanasan dinaikkan secara perlahan-lahan. Keberadaan polimer menghindari pertemuan antar partikel yang terbentuk melalui proses nukleasi sehingga tidak terjadi agglomerasi. Setelah reaksi selesai, maka media kontinu ini akan dihilangkan untuk mendapatkan suatu nanopartikel.

Metode ini termasuk metode yang sangat sederhana dan menghasilkan ukuran partikel yang cukup kecil, yaitu dari puluhan hingga beberapa ratus nanometer (Abdullah, 2009). Selain itu, metode ini tidak membutuhkan waktu yang sangat lama seperti pada metode sintesis nanopartikel lainnya. Metode ini hanya membutuhkan waktu beberapa puluh menit dan tidak diperlukan peralatan yang terlalu mahal

(Abdullah, 2009). Secara sederhana diagram alir pembuatan partikel dengan metode tersebut tampak pada Gambar 2.11.



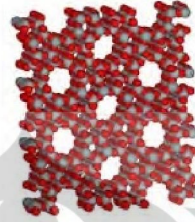
Gambar 2.11 Diagram Alir Pembuatan Nanopartikel Dengan Metode *Simple Heating*

Berdasarkan penelitian Mahaleh, didapatkan bahwa media kontinu dalam proses sintesis nanopartikel sangat berpengaruh terhadap ukuran partikel. Begitu juga sintesis nanopartikel lainnya seperti cerium dioksida yang didop dengan neodimium ($\text{CeO}_2:\text{Nd}$), seng oksida, $\text{Cu}/\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ yttria yang didop dengan europium, dan lain sebagainya. Pada prinsipnya, hampir semua oksida logam dengan ukuran dibawah mikrometer dapat dibuat dengan menggunakan prekursor nitrat dari logam yang bersangkutan (Abdullah, 2009).

2.5.1.2 Metode Penumbuhan dalam Zeolit

Zeolit sering disebut sebagai saringan molekuler (*'molecular sieve'* atau *'molecular mesh'*) karena zeolit memiliki pori-pori berukuran molekuler sehingga mampu memisahkan/menyaring molekul dengan ukuran tertentu. Zeolit mempunyai beberapa sifat yaitu mudah melepas

air akibat pemanasan, tetapi juga mudah mengikat kembali molekul air dalam udara lembab. Sifat ini pula menyebabkan zeolit dimanfaatkan untuk melunakkan air.



Gambar 2.12 Struktur Molekuler Mikroporus Zeolit, ZSM-5

Penggunaan metode ini untuk sintesis katalis didasarkan pada ukuran poros zeolit yang kurang dari 50 nm. Dengan perendaman yang cukup lama (± 24 jam) diharapkan material prekursor memasuki (terserap) ke dalam sela-sela poros zeolit sehingga didapatkan partikel katalis dengan ukuran yang setara dengan ukuran pori zeolit. Untuk menghilangkan sisa-sisa nitrat dan air, rendaman tersebut kemudian dipanaskan di dalam *furnace* (Abdullah, 2009).

2.5.1.3 Metode Penumbuhan dalam Silika

Silika yang digunakan dalam metode ini adalah glaswool. Walaupun bahan ini bersifat krsinogenik, glaswool biasa digunakan sebagai isolator panas dan isolator akustik (peredam). Glaswool merupakan 90% silika amorf dan material yang tidak terbakar (Abdullah, 2009).

Penggunaan metode ini digunakan untuk mesintesis katalis didasarkan pada tingginya suhu leleh glaswool dan PVP diharapkan partikel katalis yang terbentuk akan lebih halus dan lebih kecil dari dua metode sebelumnya (Abdullah, 2009). Penelitian terdahulu telah dilakukan oleh Lihierlinah menghasilkan ukuran partikel sebesar 116,8549 nm namun memiliki ukuran kristal yang cukup kecil yaitu 43, 1558 nm (Lihierlinah, 2009).

2.5.2 Karakterisasi Nanopartikel

Karakterisasi katalis dilakukan untuk memastikan bahwa ukuran katalis yang sudah disintesis sudah memenuhi standar nanopartikel yang salah

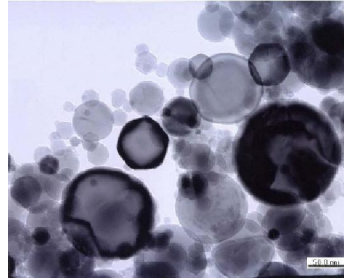
satunya dari segi ukuran (dalam hal ini harus berukuran nanometer). Ukuran nanometer ini pun memiliki patokan tersendiri untuk nanopartikel yaitu ukurannya kurang dari 100 nm. Karakterisasi juga memberikan informasi tentang sifat fisis maupun kimiawi nanomaterial tersebut di mana ukuran mendekati 10 nm akan mengubah sifat fisis dan kimiawi material yang tidak dijumpai pada material berukuran besar (*bulk*).

2.5.2.1 SEM (Scanning Electron Microscopy)

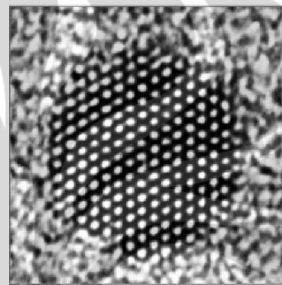
SEM adalah alat yang paling teliti yang digunakan untuk menentukan ukuran partikel karena resolusinya yang sangat tinggi. Partikel dengan ukuran beberapa nanometer dapat diamati dengan jelas menggunakan SEM. Bahkan dengan high resolution SEM seperti FE-SEM kita dapat mengamati posisi atom-atom dalam partikel.

Pada SEM, sampel yang sangat tipis ditembak dengan berkas elektron yang berenergi sangat tinggi (dipercepat pada tegangan ratusan kV). Berkas elektron dapat menembus bagian yang “lunak” sampel tetapi ditahan oleh bagian keras sampel (seperti partikel). Detektor yang berada di belakang sampel menangkap berkas elektron yang lolos dari bagian lunak sampel. Akibatnya detektor menangkap bayangan yang bentuknya sama dengan bentuk bagian keras sampel (bentuk partikel).

Dalam pengoperasian SEM yang paling sulit dilakukan adalah mempersiapkan sampel. Sampel harus setipis mungkin sehingga dapat ditembus elektron. Sampel ditempatkan di atas grid SEM yang terbuat dari tembaga atau karbon. Jika sampel berbentuk partikel, biasanya partikel didispersi di dalam zat cair yang mudah menguap seperti etanol lalu ditetaskan ke atas grid SEM. Jika sampel berupa komposit partikel di dalam material lunak seperti polimer, komposit tersebut harus diiris tipis (beberapa nanometer). Alat pengiris yang digunakan adalah microtome. Gambar 2.13 adalah contoh foto SEM sampel partikel. Dengan menggunakan high resolution SEM kita dapat menentukan lokasi atom-atom dalam sampel seperti tampak pada Gambar 2.14.



Gambar 2.13 Contoh Foto SEM Partikel



Gambar 2.14 Contoh Foto Sebuah Nanopartikel Menggunakan SEM

Titik-titik pada Gambar 2.14 tersebut adalah atom-atom penyusun partikel. Dari citra tersebut maka susunan kristal partikel dapat ditentukan. Jika sampel yang diamati dengan SEM berbentuk partikel.

2.5.2.2 XRD (X-Ray Diffraction)

X-rays (sinar-X) adalah radiasi elektromagnetik dengan panjang gelombang yang sebanding dengan ukuran atom, sehingga dapat digunakan untuk menyelidiki susunan struktur dari atom dan molekul pada berbagai jenis material (www.mrl.ucsb.edu).

XRD biasanya digunakan untuk analisis struktur keseluruhan, walaupun belum ada keistimewaan untuk membuatnya agar dapat menentukan ukuran, jika konsentrasi komponen aktif cukup besar. Metode ini sebenarnya memprediksi ukuran kristal dalam material, bukan ukuran partikel. Jika satu partikel mengandung sejumlah kristal yang kecil-kecil maka informasi yang diberikan metode Scherrer adalah ukuran kristal tersebut, bukan ukuran partikel. Untuk ukuran partikel berukuran nanometer, biasanya satu partikel hanya mengandung satu kristal, maka ukuran kristal yang didapat juga merupakan ukuran

partikel. Hubungan antara panjang gelombang, orde difraksi (n), jarak antar bidang kisi (d), dan sudut difraksi (θ) diungkapkan dalam persamaan Brag (Lihertlinah, 2009) :

$$n\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(2.2)$$

2.5.2.3 BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Metode yang paling sering digunakan untuk mengukur luas permukaan, dan yang biasa digunakan untuk studi katalis dikembangkan oleh Brunauer, Emmett, dan Teller. Teori ini menjelaskan fenomena adsorpsi molekul gas di permukaan zat padat. Kuantitas molekul gas yang diadsorpsi bergantung pada luas permukaan zat padat tersebut. Sehingga, teori ini dapat digunakan untuk menentukan luas permukaan zat padat (Abdullah, 2008). Cara yang dikembangkan dalam BET terbagi menjadi dua, yaitu :

- *Single Point*

Pengukuran *single point* dilakukan bila profil isotherm telah diketahui dan dilaksanakan pada suatu nilai tekanan parsial adsorbat yang profil isothermnya linier.

- *Multi point*

Pengukuran dilakukan jika profil isothermnya belum diketahui dilakukan dengan memvariasikan nilai tekanan parsial adsorbat pada rentang $0,05 < (P/P_0) < 0,35$.

Bila adsorbat yang digunakan adalah gas nitrogen, maka nitrogen cair digunakan sebagai media pendinginnya. Selain itu, melalui karakterisasi BET kita juga dapat mengetahui volume pori-pori total dan diameter pori rata-rata. Landasan utama teori BET adalah (Abdullah, 2008) :

- 1) Molekul dapat teradsorpsi pada permukaan zat padat hingga beberapa lapis. Teori ini lebih umum dari teori adsorpsi satu lapis molekul Langmuir.
- 2) Juga dianggap bahwa tidak ada interaksi antara molekul gas yang teradsorpsi pada permukaan zat padat.
- 3) Teori Langmuir dapat diterapkan untuk masing-masing lapis gas.

Jumlah lapisan yang diadsorp ditunjukkan dengan persamaan (Satterfield, 1991):

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \dots\dots\dots (2.3)$$

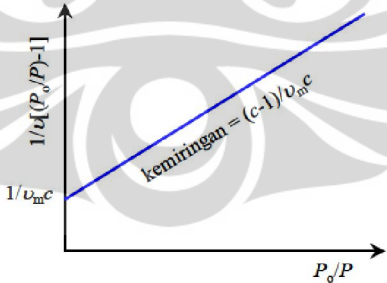
- Dengan : V = volume gas yang diadsorp pada tekanan P
- V_m = volume gas yang diadsorp lapisan tunggal
- P₀ = tekanan saturasi gas yang diadsorp pada suhu percobaan
- C = konstanta yang dihubungkan secara eksponensial dengan panas adsorpsi dan pencairan gas, yaitu :

$$C = \exp\left[\frac{E_1 - E_L}{RT}\right] \dots\dots\dots (2.4)$$

Dengan E₁ adalah kalor adsorpsi lapisan pertama dan E_L adalah kalor lebur.

P = Tekanan keseimbangan

Persamaan di atas dapat dibuat satu grafik yang linear dengan memplot antara $P/V(P_0-P)$ vs P/P_0 sehingga didapat *slope* = $(C-1)/V_m C$ dan *intercept* = $1/V_m C$. Dari hubungan di atas kita dapat menghitung harga V_m dan dengan diketahuinya V_m maka luas permukaan total katalis dapat dihitung (Maron dan Lando, 1974). Tipikal kurva BET dapat dilihat dari gambar 2.15.



Gambar 2.15 Tipikal Kurva BET (Abdullah, 2008)

2.6 Metode Analisis Produk Renewable diesel Reaksi Deoksigenasi

Analisis produk *renewable diesel* reaksi deoksigenasi dilakukan untuk mengetahui komposisi diesel yang dihasilkan dari proses reaksi deoksigenasi.

Analisis produk *renewable diesel* dilakukan dengan menggunakan 3 jenis analisis, yakni *gas chromatography*, FT-IR, dan GC-MS.

2.6.1 FT-IR (Fourier-Transform Infra Red)

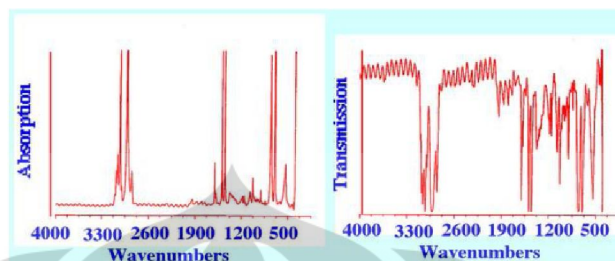
FT-IR merupakan metode analisis yang didasarkan pada fakta bahwa setiap gas memiliki spektrum absorpsi inframerah unik yang dikenal dengan nama spektrum sidik jari (rentang 2,5-1,5 μm). Analisis kualitatif FT-IR dapat berupa analisis gugus fungsi ataupun analisis pola melalui perbandingan dengan spektrum standar. Puncak-puncak pada FT-IR menunjukkan gugus fungsi pada panjang gelombang tertentu.

Pada spektroskopi inframerah, radiasi IR dilewatkan melalui sampel. Beberapa radiasi inframerah diserap oleh sampel dan sebagian dilewatkan (ditransmisikan). Spektrum yang dihasilkan merupakan penyerapan dan transmisi molekul, menciptakan bekas molekul dari sampel. Seperti sidik jari tidak ada dua struktur molekul khas yang menghasilkan spektrum inframerah sama. Spektrum inframerah merekam akan panjang gelombang atau frekuensi versus %T. Suatu senyawa pada suatu panjang gelombang tertentu tidak mungkin direkam sebagai 100%T (dalam keadaan ideal). Bila suatu senyawa menyerap radiasi pada panjang gelombang tertentu, intensitas radiasi yang diteruskan oleh contoh akan berkurang. Hal ini mengakibatkan penurunan dalam %T dan nampak di dalam spektrum itu sebagai *dip*, yaitu puncak absorpsi atau pita absorpsi (*peak* atau *band*). Bagian spektrum saat %T menunjukkan angka 100 (atau hampir 100) disebut garis dasar (*base line*), yang di dalam spektrum inframerah direkam pada bagian atas.

Kelebihan penggunaan FT-IR adalah mampu mengidentifikasi suatu senyawa yang belum diketahui melalui ikatan molekulnya, mampu menentukan kualitas dari sampel, dan dapat menentukan jumlah komponen yang di dalam campuran. Setiap gugus fungsi memiliki serapan yang khas sehingga setiap jenis serapan yang dihasilkan akan mempermudah identifikasi gugus fungsi yang terbaca. Jenis-jenis serapan dari setiap gugus fungsi diberikan pada Tabel 2.6.

Dengan menggunakan analisator FT-IR, diharapkan peneliti dapat mengidentifikasi produk *renewable diesel* atau produk bawak reaktor

deoksigenasi. Peneliti juga dapat mengetahui apakah reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi dari trigliserida berlangsung di dalam reaktor atau tidak.



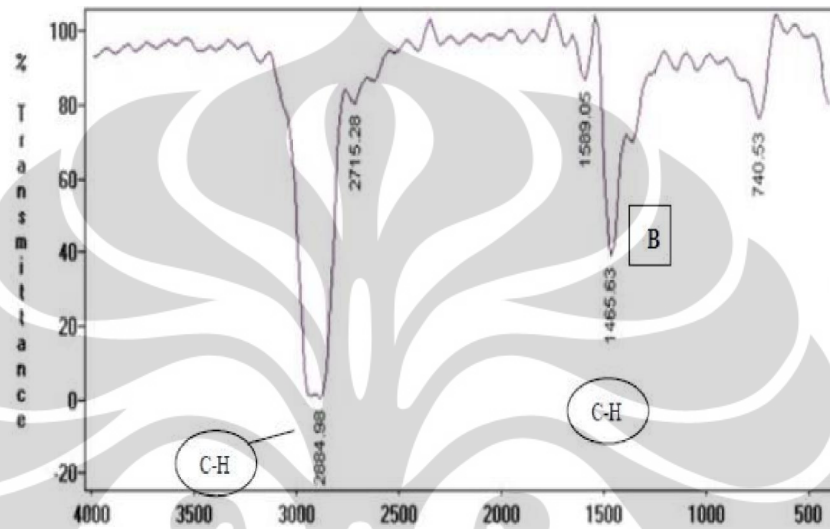
Gambar 2.16 Spektra FT-IR dalam persen transmisi dan persen absorbsansi

Tabel 2.6 Serapan Gugus Fungsi yang Terbaca FT-IR

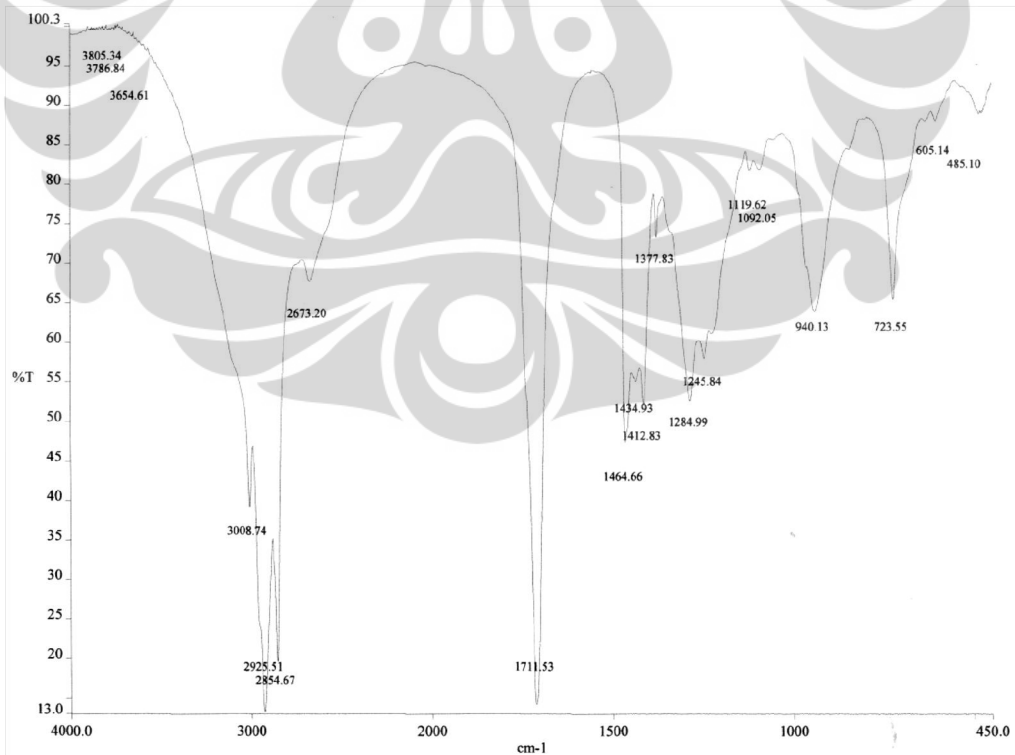
Ikatan	Tipe Senyawa	Daerah Frekuensi (cm ⁻¹)	Intensitas
C – H	Alkana	2850 – 2970	Kuat
		1340 – 1470	Kuat
C – H	Alkena	3010 – 3095	Sedang
		675 – 995	Kuat
C – H	Alkuna	3300	Kuat
C – H	Cincin Aromatik	3010 – 3100	Sedang
		690 – 900	Kuat
O – H	Fenol, monomer alkohol, alkohol ikatan hidrogen, fenol	3590 – 3650	Berubah- ubah Berubah-ubah terkadang melebar
		3200 – 3600	
	Monomer Asam karboksilat, ikatan hidrogen asam karboksilat	3500 – 3650	Sedang Melebar
		2500 – 2700	
N – H	Amina, Amida	3300 – 3500	Sedang
C = C	Alkena	1610 – 1680	Berubah- ubah
C = C	Cincin Aromatik	1500 – 1600	Berubah- ubah
C ≡ C	Alkuna	2100 – 2260	Berubah- ubah
C – N	Amina, Amida	1180 – 1360	Kuat
C ≡ N	Nitril	2210 – 2280	Kuat
C – O	Alkohol, Eter, Asam Karboksilat, Ester	1050 – 1300	Kuat
C = O	Aldehyd, , Asam Karboksilat, Ester Keton	1690 – 1700	Kuat
		1700-1760	
NO ₂	Senyawa Nitro	1500 – 1570 1300 – 1370	Kuat

Sumber : (Skoog *et al.*, 1998)

Pada penelitian ini, analisis FT-IR dilakukan terhadap produk minyak deoksigenasi. Namun, analisis FT-IR untuk minyak solar tidak dilakukan karena hasil analisis minyak tersebut diperoleh penelitian Setiadi (2009). Berikut merupakan hasil penampakan FT-IR untuk minyak solar yang disajikan pada Gambar 2.17 dan FT-IR untuk asam oleat pada Gambar 2.18.



Gambar 2.17 Spektrum FT-IR Minyak Solar (Setiadi *et al.*, 2009)

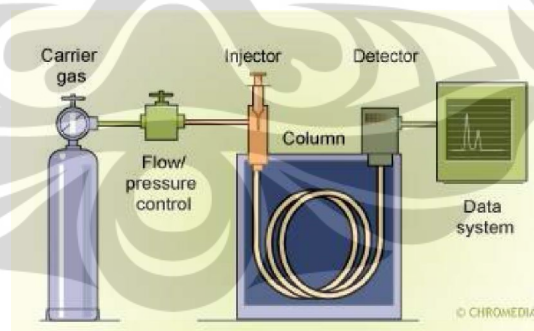


Gambar 2.18 Spektrum FT-IR Asam Oleat

2.6.2 GC (Gas Chromatography)

Kromatografi adalah teknik pemisahan campuran didasarkan atas perbedaan distribusi dari komponen-komponen campuran tersebut diantara dua fase, yaitu fase diam (padat atau cair) dan fase gerak (cair atau gas). Pemisahan tercapai dengan partisi sampel antara fasa gas bergerak dan fasa diam berupa cairan dengan titik didih tinggi (tidak menguap) yang terikat pada zat padat penunjangnya. Komponen campuran dapat diidentifikasi dengan menggunakan waktu retensi yang khas pada kondisi yang tepat. Waktu retensi merupakan waktu yang diperlukan untuk masing-masing komponen untuk tinggal di dalam suatu kolom. Posisi relatif berbagai komponen dalam cuplikan pada kromatogram dipengaruhi oleh jenis interaksi zat terlarut pelarut dengan substrat kolom.

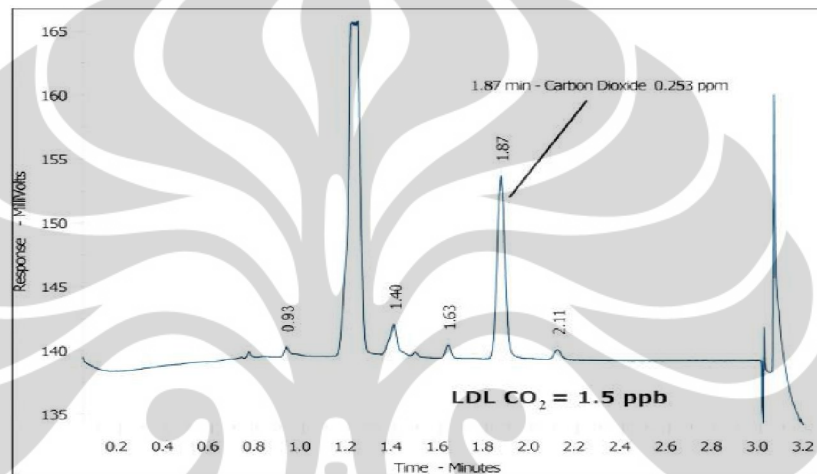
Efisiensi pelarut yang disebut waktu retensi relatif, dinyatakan sebagai perbandingan waktu retensi suatu solute (zat terlarut) dengan waktu retensi untuk suatu senyawa (misalnya udara) yang tidak berinteraksi dengan fasa cair. Waktu retensi relatif akan berubah-ubah sesuai dengan koefisien distribusi setiap solute dalam pelarut, laju alir gas pembawa, suhu kolom, dan dapat digunakan untuk membandingkan efisiensi pelarut satu dengan lainnya. Skema proses kromatografi gas dapat dilihat pada Gambar 2.19.



Gambar 2.19 Skema Proses Kromatografi Gas

Gas Chromatography yang digunakan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (RPKA) DTK UI memiliki dua jenis kolom yang masing-masing kolom tersebut memiliki sensitivitas terhadap masing-masing senyawa. Kolom yang digunakan adalah jenis karbon aktif. Kolom karbon aktif sensitive terhadap senyawa seperti CO, CO₂, CH₄, H₂,

dan lain-lain. Untuk uji reaksi deoksigenasi, kolom digunakan untuk menganalisis komponen gas yang keluar sebagai produk atas dari reaktor. Sesuai dengan studi literatur dari berbagai jurnal, jenis gas yang akan keluar sebagai produk atas kemungkinan besar terdiri dari CO, CO₂, C₁-C₄, dan gas pemberi tekanan pada reaktor, misalnya gas hidrogen atau gas inert. Gambar 2.20 merupakan contoh hasil kromatografi senyawa yang mengandung CO₂ di dalamnya.



Gambar 2.20 Contoh Hasil Kromatogram

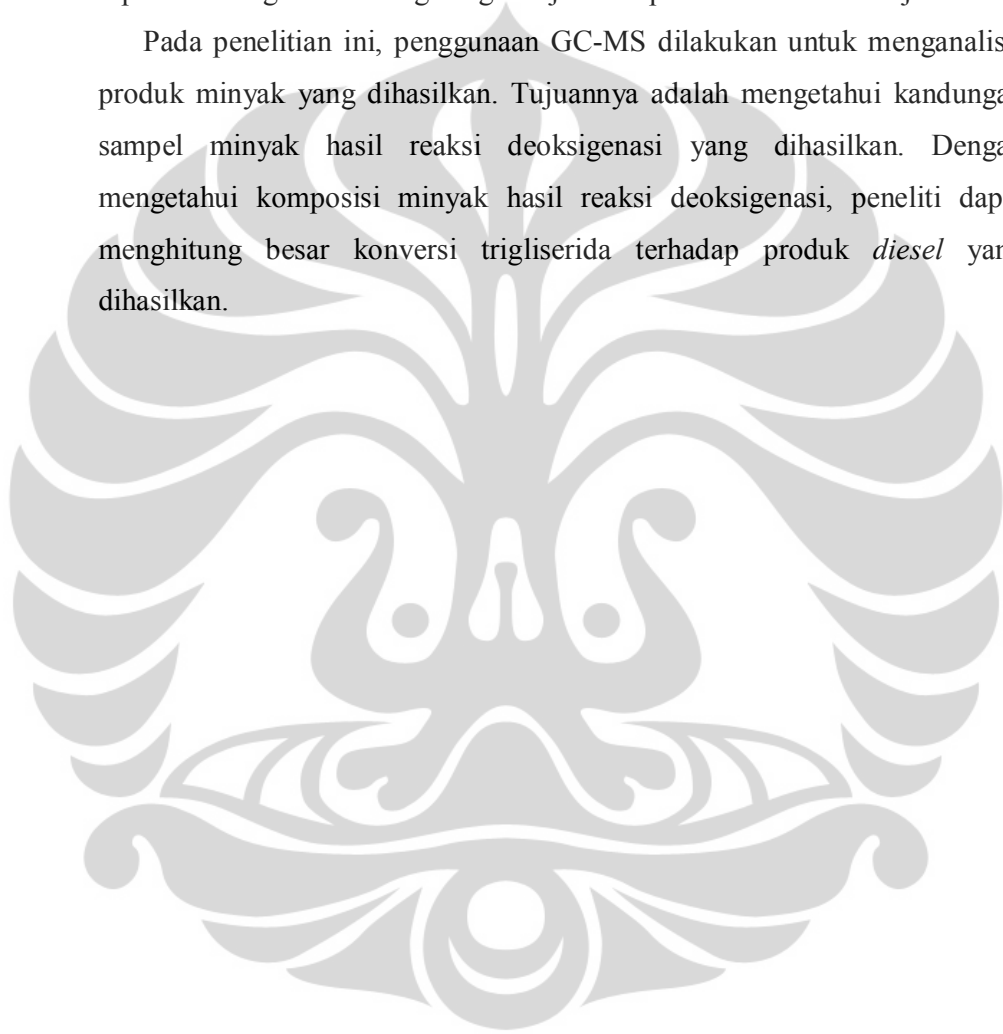
2.6.3 GC-FID (Gas Chromatography Flame Ionisasi Detector)

Kromatografi gas-spektrometer massa (GC-FID) adalah metode yang mengkombinasikan kromatografi gas dan spektrometri massa untuk mengidentifikasi senyawa yang berbeda dalam analisis sampel. Kromatografi gas menggunakan kolom kapiler yang tergantung pada dimensi kolom itu (panjang, diameter, ketebalan film) serta sifat fase (misalnya 5% fenil polisiloksan). Perbedaan sifat kimia antara molekul-molekul yang berbeda dalam suatu campuran dipisahkan dari molekul dengan melewati sampel sepanjang kolom. Molekul-molekul memerlukan jumlah waktu yang berbeda (waktu retensi) untuk keluar dari kromatografi gas, dan ini memungkinkan spektrometer massa untuk menangkap, mempercepat, membelokkan, dan mendeteksi molekul terionisasi secara terpisah. Spektrometer massa melakukan hal ini dengan

memecah masing-masing molekul menjadi terionisasi mendeteksi fragmen menggunakan massa untuk mengisi rasio.

Kedua komponen, yang digunakan bersama-sama, memungkinkan tingkat lebih baik untuk identifikasi substansi dari unit yang digunakan secara terpisah. Identifikasi secara akurat dari molekul tertentu tidak dapat diperoleh dengan kromatografi gas saja atau spektrometri massa saja.

Pada penelitian ini, penggunaan GC-MS dilakukan untuk menganalisis produk minyak yang dihasilkan. Tujuannya adalah mengetahui kandungan sampel minyak hasil reaksi deoksigenasi yang dihasilkan. Dengan mengetahui komposisi minyak hasil reaksi deoksigenasi, peneliti dapat menghitung besar konversi trigliserida terhadap produk *diesel* yang dihasilkan.

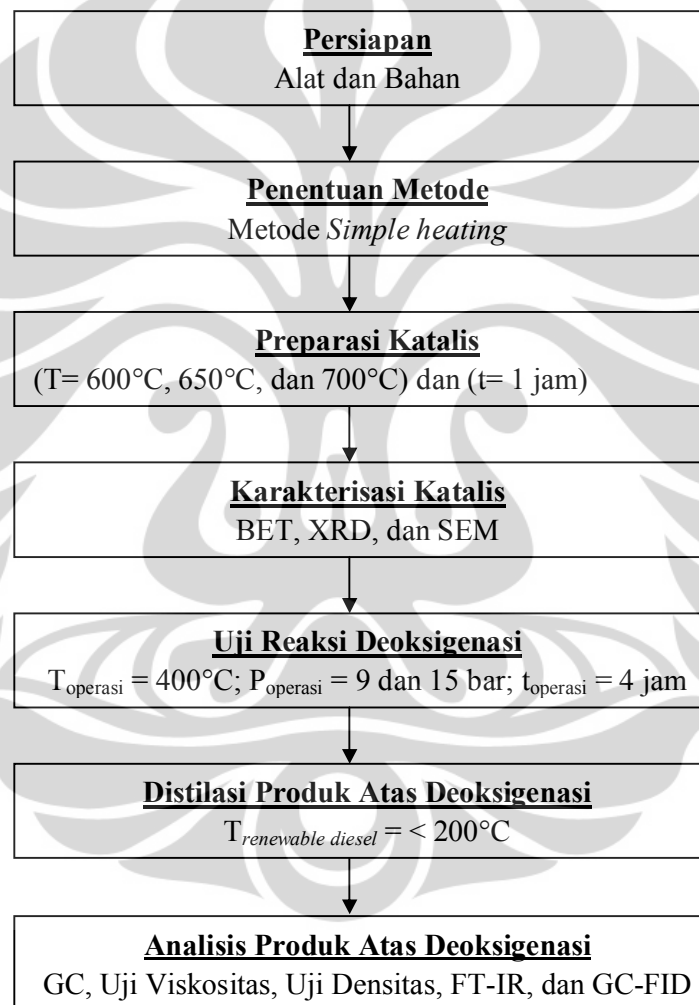


BAB 3

METODELOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Rancangan digram alir penelitian merupakan tahap penelitian yang akan dilakukan mulai dari persiapan, pembuatan produk nanopartikel, sampai uji analisis produk. Diagram alir penelitian yang dilakukan adalah :



Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian

3.2 Variabel Penelitian

Pada penelitian ini, ada dua jenis variabel yang akan diteliti yaitu variabel terikat dan variabel bebas. Data yang akan diambil pada masing-masing variabel tersebut adalah :

3.2.1 Variabel Terikat

Variabel terikat adalah jenis variabel yang ingin diketahui perubahannya terhadap variabel bebas. Data variabel terikat pada penelitian ini adalah :

- 1) Ukuran katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃
- 2) Luas permukaan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃
- 3) Konversi dan selektivitas *renewable diesel*

3.2.2 Variabel Bebas

Variabel bebas adalah jenis variabel yang diubah sesuai dengan pengambilan datanya. Data variabel bebas pada penelitian ini adalah :

- 1) Suhu pemanasan (kalsinasi)

Variasi suhu dilakukan pada suhu 600 °C, 650 °C, dan 700 °C. Variasi suhu dilakukan pada rentang suhu di atas titik didih PEG (*poly ethylene glycol*).

- 2) Suhu reaksi deoksigenasi

Variasi suhu pada reaksi deoksigenasi dengan menggunakan nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dilakukan pada rentang 300°C - 400°C (Boyas *et al.*, 2008). Pada penelitian ini, variasi suhu dilakukan pada suhu 350°C dan 400°C. Variasi suhu operasi akan mempengaruhi produk yang dihasilkan, terutama berpengaruh terhadap reaksi deoksigenasi (Simakova *et al.*, 2010) dan sifat fisik minyak (Boyas *et al.*, 2011).

- 3) Tekanan reaksi deoksigenasi

Pada penelitian ini, variasi tekanan dilakukan pada 9 bar dan 15 bar. Variasi tekanan terhadap produk hasil deoksigenasi berpengaruh terhadap panjang rantai karbon yang dihasilkan (Lestari *et al.*, 2010) dan laju reaksi deoksigenasi yang dihasilkan.

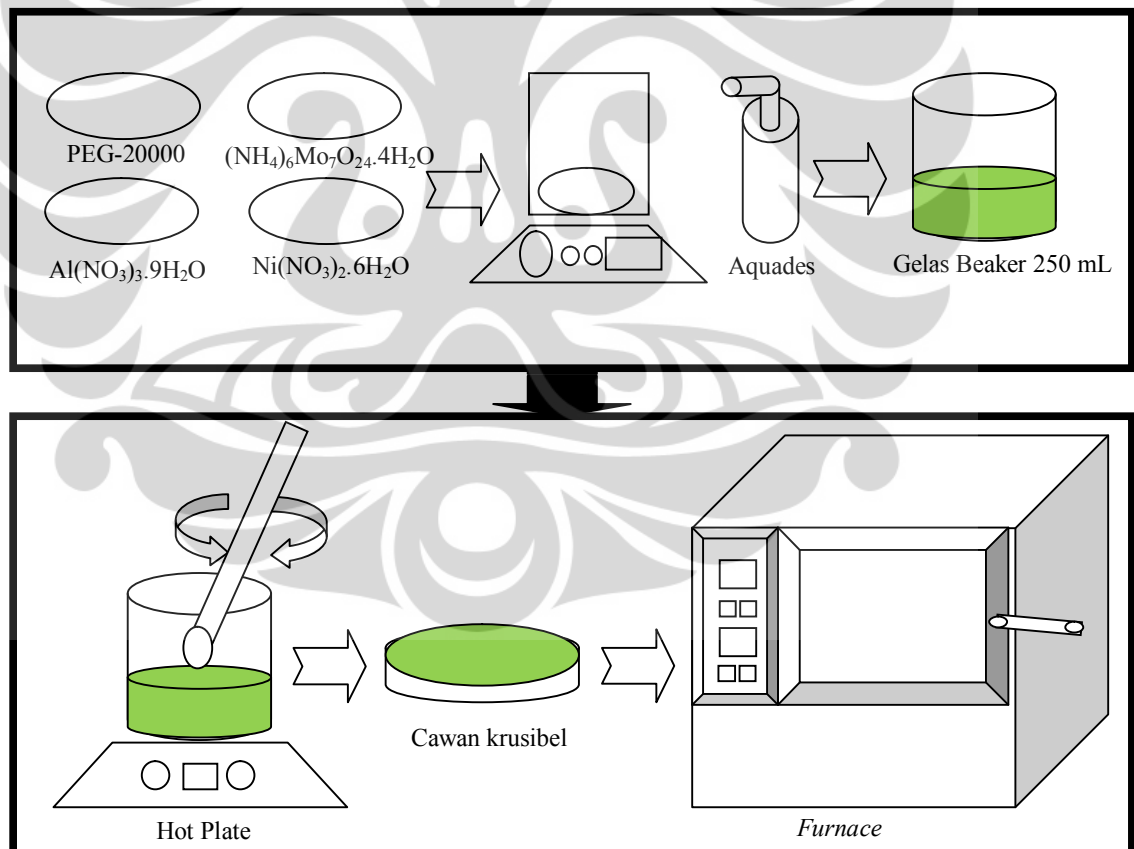
3.3 Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini dibagi dalam dua kategori, yakni peralatan untuk pembuatan nanopartikel dan alat uji reaksi deoksigenasi.

Untuk pembuatan nanopartikel (kategori 1), peralatan yang dibutuhkan adalah :

- 1) Gelas kimia 100 ml
- 2) Tabung reaksi
- 3) Batang pengaduk
- 4) Neraca digital
- 5) *Magnetic stirrer*
- 6) Pipet
- 7) Cawan krusibel
- 8) *Programmable electric furnace*

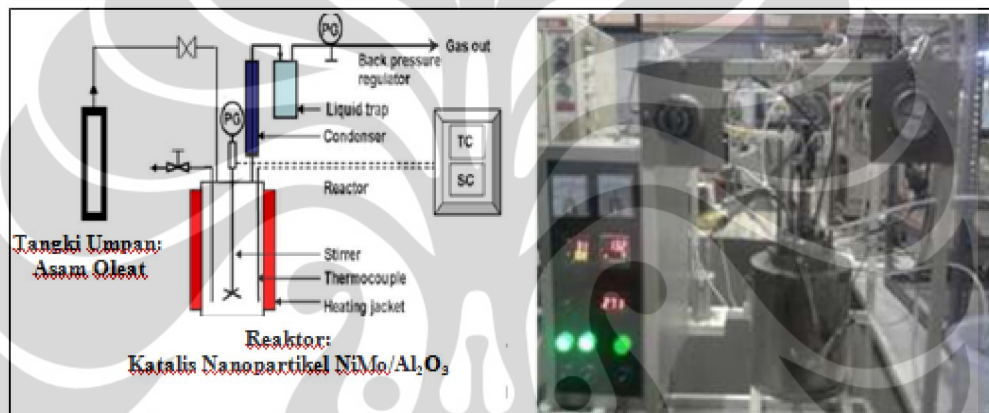
Skema peralatan untuk kategori 1 dapat dilihat pada Gambar 3.2 di bawah ini:



Gambar 3.2 Skema Peralatan Untuk Preparasi Nanopartikel $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Untuk uji reaksi deoksigenasi (kategori 2), peralatan yang digunakan merupakan rangkaian alat seperti gambar 3.3 :

- 1) Autoklaf
- 2) Kondensor
- 3) *Liquid trap*
- 4) *Heating jacket*
- 5) *Stirrer*
- 6) Valve
- 7) *Controller (mass flow controller, pressure gauge, temperature controller, stirrer controller)*



Gambar 3.3 Perancangan Reaktor Deoksigenasi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

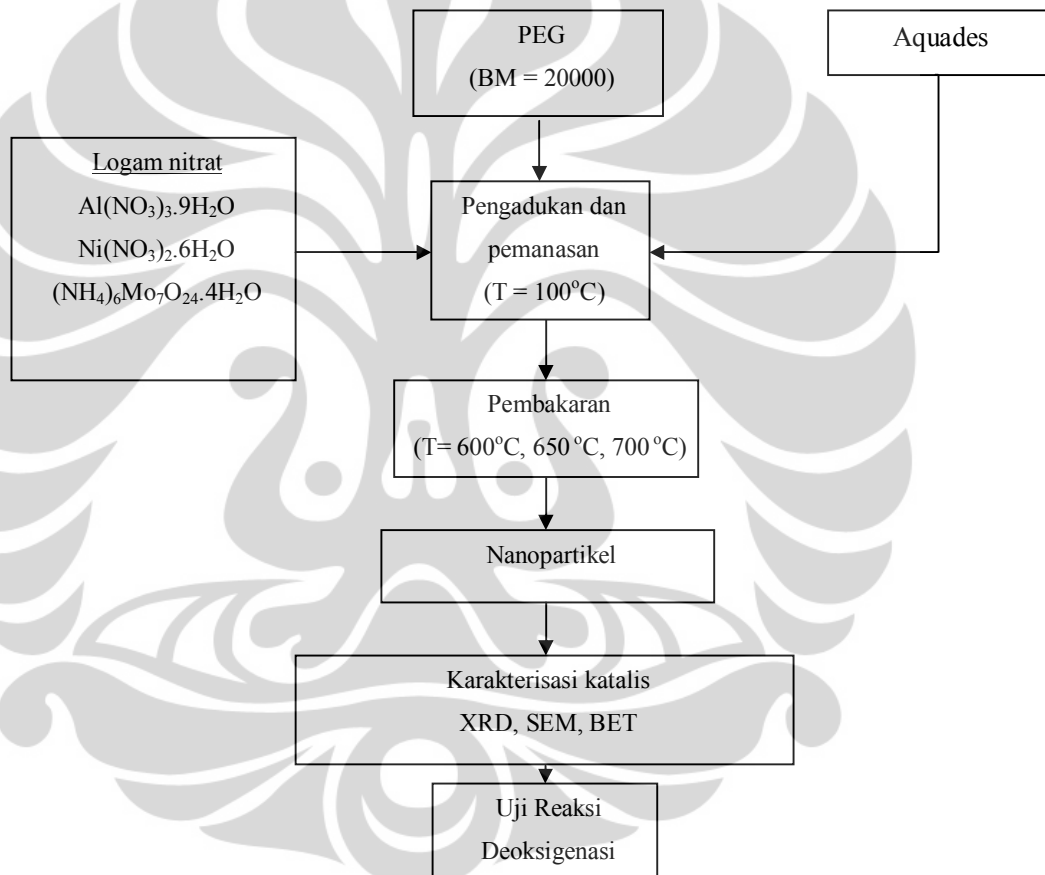
- 1) Penelitian ini menggunakan tiga logam nitrat yakni $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, dan $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ untuk pembuatan inti aktif dan support dari katalis. Ketiga logam ini diperoleh dari Bratachem Indonesia.
- 2) Penelitian ini menggunakan asam oleat ($\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$) sebagai material reaksi deoksigenasi.
- 3) Penelitian ini menggunakan aquades yang merupakan air hasil penyulingan untuk melarutkan prekursor-prekursor katalis. Aquades diperoleh dari CV. Dwinika Depok.
- 4) Penelitian ini menggunakan Polietilen glikol (PEG, MW = 20000) sebagai inhibitor sintering katalis. PEG diperoleh dari PT. Bratachem Indonesia.

3.4 Prosedur Penelitian

Penelitian yang dilakukan terdiri dari dua tahap, yakni tahap pembuatan katalis dan uji reaksi deoksigenasi. Tahap pembuatan katalis merupakan tahap awal dari uji reaksi deoksigenasi. Hasil preparasi katalis yang digunakan pada reaksi akan mempengaruhi produk reaksi deoksigenasi yang dihasilkan.

3.4.1 Prosedur Preparasi Katalis

Skema prosedur preparasi nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan menggunakan metode *simple heating* ditunjukkan pada Gambar 3.4.



Gambar 3.4 Diagram Alir Pembuatan Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃

Berikut diagram alir pembuatan nanopartikel :

- 1) Mancampurkan ketiga bahan (aquades, Ni(NO₃)₂.6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O dan Al(NO₃)₃.9H₂O) dengan berat masing-masing :

Tabel 3.1 Perbandingan Berat Untuk Preparasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃

Jenis	Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (gram)	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O (gram)	Al(NO ₃) ₃ .9H ₂ O (gram)	PEG (gram)
A	3,96	7.36	19	30

Perbandingan berat katalis tersebut menggunakan penetapan *loading* 5% wt katalis. Masing-masing campuran di atas dipanaskan sambil diaduk sampai mencapai $\pm 100^{\circ}\text{C}$. Untuk memudahkan pengadukan, aquades ditambahkan secukupnya. Pengadukan dilakukan hingga PEG terlarut dan menghasilkan sedikit uap air.

- 2) Menuangkan larutan A ke dalam cawan penguap.
- 3) Memanaskan larutan A hingga suhu yang diinginkan (600, 650, dan 700°C). Suhu pemanasan diatur diatas suhu penguapan PEG, yaitu sekitar 500 °C selama 60 menit.

3.4.2 Prosedur Uji Reaksi Deoksigenasi

Berikut merupakan prosedur uji aktivasi katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ untuk reaksi deoksigenasi yang dilakukan pada reaktor deoksigenasi secara *batch*.

- 1) Melakukan penimbangan jumlah asam oleat dan katalis yang digunakan pada reaksi deoksigenasi.

Tabel 3.2 Perbandingan Massa Asam Oleat dan Massa Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃

Massa Asam Oleat (gram)	Massa Katalis (gram)
120	1

- 2) Memasukan asam oleat yang telah ditimbang ke dalam tangki umpan yang terhubung dengan autoklaf dan katalis yang telah ditimbang ke dalam autoklaf.
- 3) Merangkai alat sesuai dengan Gambar 3.3, yakni memasang kembali autoklaf di dalam *heating jacket*, penyambungan tangki umpan dengan autoklaf dan pemasangan bagian alat lainnya sesuai dengan gambar tersebut.

- 4) Membersihkan tangki umpan (*purging*) dengan mengalirkan gas N₂ selama 30 menit untuk menghilangkan oksigen yang mungkin terlarut dalam senyawa model, di mana dalam hal ini adalah asam oleat.
- 5) Membersihkan katalis yang sudah ada di dalam reaktor (*purging*) dengan cara mengalirkan gas N₂ selama 30 menit.
- 6) Membersihkan reaktor berisi katalis tersebut (*purging*) dengan mengalirkan gas H₂ selama 10 menit kemudian diberi tekanan pada H₂ sebesar 1 MPa (10 atm). Setelah itu, suhu dari reaktor dinaikkan dan dijaga tetap pada 400°C selama 1 jam untuk mengurangi (*reduce*) katalis.
- 7) Menurunkan suhu reaktor menjadi ± 250°C dan tekanan menjadi tekanan atmosfer.
- 8) Mengalirkan senyawa model, di mana dalam hal ini adalah asam oleat, yang berada di dalam tangki umpan ke dalam reaktor. Waktu pengaliran dilakukan selama ±30 menit.
- 9) Membersihkan reaktor kembali dengan mengalirkan gas N₂ selama 20 kemudian diikuti dengan pembersihan menggunakan aliran gas H₂ selama 10 menit.
- 10) Memberi tekanan pada reaktor dengan aliran gas H₂ sebesar 9 bar dan 15 bar.
- 11) Mengatur putaran pengadukan untuk membatasi perpindahan massa eksternal. Pengaturan pengadukan ini dilakukan pada kecepatan 800 rpm.
- 12) Mengatur suhu reaksi yang digunakan. Suhu reaksi divariasikan sebesar 350°C dan 400°C.
- 13) Proses reaksi dilakukan pada suhu dan tekanan tertentu yang divariasikan. Setelah reaksi mencapai suhu yang di-*set*, dilakukan pengambilan sampel fasa gas secara berkala setiap 30 menit sekali sampai waktu reaksi selesai untuk dianalisis dengan menggunakan GC (*Gas Chromatography*). Diperkirakan produk gas mengandung CO, CO₂, hidrokarbon ringan C₁-C₄.

14) Produk gas yang terkondensasi dan terkumpul pada *liquid trap* diambil dan dianalisis di akhir waktu reaksi. Produk akhir di dalam reaktor pun akan diambil dan dianalisis. Analisis kedua produk tersebut dilakukan dengan menggunakan FTIR dan GC-FID.

Secara ringkas, tabel variasi suhu dan tekanan bisa dilihat pada Tabel 3.3

Tabel 3.3 Matriks Variabel Tetap dan Variasi Variabel Bebas Untuk Preparasi Katalis dan Reaksi Deoksigenasi

Sampel	Preparasi Katalis			Reaksi Deoksigenasi								
	Variabel Tetap		Variabel Bebas	Variabel Tetap			Variabel Bebas					
	Waktu (menit)	Berat (g)	Suhu Kalsinasi (°C)	Kecepatan Pengadukan (rpm)	Berat Asam Oleat dan Katalis (g)	Waktu reaksi (menit)	Tekanan (bar)	Suhu (°C)				
Sampel 1	60	Ni : 3,76	600	800	Asam Oleat : 120 Katalis : 1	240	9	350				
								9	400			
								15	350			
Sampel 2		Mo: 7,36	650							9	350	
									9	400		
									15	350		
Sampel 3		Al: 19	PEG: 30				700				9	350
										9	400	
										15	350	
						15	400					

3.4.3 Prosedur Pengambilan Sampel dan Karakterisasi Nanopartikel

Tahap analisis produk katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ adalah karakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui ukuran partikel yang terbentuk, XRD untuk mengidentifikasi senyawa kristalin, sedangkan BET untuk mendapatkan keterangan luas area permukaan produk.

3.4.3.1 Metode BET

Analisis BET (Adsorpsi N₂) dilakukan untuk mengetahui luas permukaan katalis dan distribusi pori katalis. Prinsip kerja BET adalah degassing pada sampel dan melakukan tes hingga tidak terjadi penambahan tekanan. Adapun langkah-langkah dalam karakterisasi ini adalah sebagai berikut :

- 1) Mengambil 0,1 gram sampel katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang telah berbentuk serbuk kemudian meletakkannya pada tabung sampel yang telah disediakan.
- 2) Mendegasifikasi sampel pada kondisi vakum, UHP Helium 5 psi \approx 34,475 kPa, dan 120°C selama 6 jam. Di sini, berat sampel yang sebenarnya merupakan berat sampel setelah degasifikasi yang akan ditunjukkan pada komputer.
- 3) Memindahkan sampel yang telah didegasifikasi ke dalam instrumen Autosorb 6.
- 4) Memasang gas Helium dan Nitrogen masing-masing pada 60 kPa.
- 5) Mengisi Nitrogen (N₂) cair yang berada pada titik didihnya (77,35 K pada tekanan 1 atm) ke dalam *dewar flask*.
- 6) Menyalakan komputer dan mengaktifkan program Autosorb 6.
- 7) Menginjeksikan gas nitrogen pada tekanan atmosferik ke dalam tabung sampel hingga kesetimbangan tercapai. Jumlah nitrogen yang teradsorpsi kemudian akan dihitung oleh sistem untuk menentukan luas permukaan spesifik dan diameter pori katalis NiMo/Al₂O₃.

3.4.3.2 Metode XRD

Untuk mengetahui struktur dan ukuran kristal yang terbentuk pada katalis nano partikel NiMo/Al₂O₃, prosedur karakterisasi dengan XRD yang dilakukan adalah sebagai berikut:

- 1) Menimbang 0,5 gr sampel (katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃) yang telah berbentuk serbuk kemudian meletakkannya pada wadah sampel yang telah disediakan.
- 2) Menempatkan sampel pada *sample holder*, mengusahakan agar distribusi sampel pada *glass slide* merata sehingga permukaan sampel rata.
- 3) Memasukkan ke dalam *sample container*.
- 4) Intensitas dari sinar X yang terdifraksi akan terekam dalam bentuk puncak-puncak. Hasil ini biasanya digambarkan dalam bentuk grafik intensitas vs. posisi puncak pada 2θ .

- 5) Jarak d pada setiap puncak kemudian dibandingkan dengan data jarak d masing-masing logam. Informasi ini terintegrasi pada *software* instrumentasi.

3.4.3.3 Metode SEM

Karakterisasi dengan SEM bertujuan untuk mengukur ukuran partikel yang berukuran nano. Jika sampel yang diamati dengan SEM berbentuk partikel maka distribusi ukuran partikel dapat ditentukan dengan cara yang sama dengan menentukan distribusi ukuran partikel hasil foto SEM (Abdullah, 2008). Berikut cara untuk mendapatkan data ukuran partikel dari hasil karakterisasi SEM :

- 1) Menimbang 0,5 g sampel (katalis NiMo/Al₂O₃) yang telah berbentuk sebuk kemudian meletakkannya pada *specimen holder*.
- 2) Memasukkan sampel pada *specimen holder* ke dalam *specimen chamber* di dalam *electron optic colomb* dengan tingkat kevakuman yang tinggi yaitu sekitar 2×10^{-6} Torr.
- 3) Sinar electron yang dihasilkan dari electron gun akan dialirkan mengenai sampel. Aliran sinar electron ini akan melewati optic columb yang berfungsi untuk memfokuskan sinar electron hingga mengenai sampel tersebut.
- 4) Electron berinteraksi dengan atom-atom yang membuat sampel menghasilkan sinyal berupa interaksi-interaksi yang menginformasikan permukaan topografi sampel, komposisi dan sifat-sifat lainnya seperti konduktivitas listrik.
- 5) Interaksi-interaksi yang terjadi dideteksi dan diubah ke dalam sebuah scan gambar oleh analisis SEM.
- 6) Mendapatkan scan gambar dari nanopartikel yang dikarakterisasi.
- 7) **Spesifikasi Mesin SEM :**

📄 Mesin SEM - EDX merek JED-2300 Analysis Station JEOL.

📄 *System resolution* : 61 eV

📄 *Geometry (degrees)* : Tilt = 0,00

📄 *ED geometry* : *Elevation* =18,00

📄 *Azimuth* : 0,00

■ <i>Entry angle</i>	:	0,00
■ <i>Accelerating voltage</i>	:	20,00 kV
■ <i>Quantitative method</i>	:	ZAF

3.4.4 Prosedur Uji Produk Hasil Deoksigenasi

Pada penelitian ini, prosedur uji produk hasil deoksigenasi dilakukan untuk mengetahui sifat dan karakterisasi dari renewable diesel yang dihasilkan. Prosedur uji yang dilakukan meliputi penentuan densitas, penentuan viskositas, uji FT-IR, uji GC-FID, dan uji GC.

3.4.4.1 Penentuan Densitas (ASTM 928)

Pengukuran densitas bertujuan untuk menganalisis perubahan densitas produk minyak hasil deoksigenasi terhadap variasi suhu, tekanan, dan kecepatan pengadukan yang diberikan pada reaksi, serta membandingkan densitas dari masing-masing hasil deoksigenasi antara minyak solar dengan asam oleat. Berikut merupakan prosedur pengukuran densitas :

- 1) Melakukan kalibrasi volume piknometer dengan cara :
 - Menimbang piknometer kosong dan mencatat beratnya.
 - Memasukkan air ke dalam piknometer sampai batas sampel.
 - Menutup piknometer dan pastikan tidak ada gelembung udara.
 - Menimbang piknometer + air dan mencatat beratnya.
- 2) Membersihkan piknometer dan pastikan piknometer kering.
- 3) Memasukkan sampel ke dalam piknometer sampai batas sampel.
- 4) Menutup piknometer dan pastikan tidak ada gelembung udara.
- 5) Menimbang piknometer + sampel dan mencatat beratnya.

3.4.4.2 Penentuan Viskositas (ASTM D 445)

Penentuan viskositas dilakukan dengan menggunakan viskometer Ostwald dan mencatat waktu yang diperlukan suatu fluida untuk mencapai batasan tertentu. Prosedur yang dilakukan dalam penentuan viskositas adalah sebagai berikut :

- 1) Memasukkan sampel hingga tiga perempat bagian reservoir besar terisi.

- 2) Menghisap sampel ke dalam reservoir kecil hingga melewati tanda batas atas.
- 3) Mengukur waktu yang dibutuhkan oleh sampel untuk mengalir dalam reservoir kecil dari batas atas hingga batas bawah, dengan cara melonggarkan penghisap karet secara pelan – pelan agar permukaan sampel turun. Pengukuran waktu dimulai ketika permukaan sampel mulai menyentuh batas atas dan dihentikan ketika permukaan sampel menyentuh batas bawah.

3.4.4.3 FT-IR (Fourier Transport Infra Red)

Analisis FT-IR bertujuan untuk mengetahui jenis ikatan kimia dari senyawa-senyawa yang terkandung di dalam sampel. Analisis ini digunakan untuk membandingkan ikatan kimia yang terdapat pada minyak hasil deoksigenasi, dengan solar komersial. Hasil uji FT-IR yang diberikan berupa puncak-puncak dengan sumbu-x adalah panjang gelombang dan sumbu-y adalah transmitansi. Pengujian FT-IR dilakukan dengan alat Mattson Genesis Series FT-IR Spectrometer Owner's Manual dengan resolusi 1 cm^{-1} dengan detector LiTaO_3 .

Setiap puncak-puncak yang dihasilkan oleh analisator FT-IR merupakan perwakilan dari jenis ikatan atau gugus fungsi yang terkandung di dalam suatu senyawa. Besarnya panjang gelombang yang terukur oleh analisator FT-IR akan dianalisis dengan mencocokkan panjang gelombang standar dari suatu gugus fungsi yang spesifik. Besarnya panjang gelombang untuk beberapa gugus fungsi dijabarkan pada Tabel 2.5. Dengan menggunakan hasil analisis FT-IR, peneliti dapat mengetahui apakah ikatan karboksilat dan karbonil yang terdapat pada asam oleat sudah terengkah melalui reaksi deoksigenasi atau tidak. Selain itu, melalui analisis FT-IR, peneliti dapat mengetahui apakah struktur minyak hasil deoksigenasi sudah menyerupai struktur solar komersial atau belum. Analisis FTIR dilakukan di Laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (RPKA), Departemen Teknik Kimia, FT UI.

3.4.4.4 GC-FID

Penggunaan GC-FID (*Gas Chromatography Flame Ionization Detector*) bertujuan untuk mengetahui jenis dan komposisi rantai karbon yang terkandung di dalam sampel minyak deoksigenasi. GC yang digunakan pada pengukuran sampel terdapat dua jenis, yakni GC-MS (*Gas Chromatography-Mass Spectroscopy*) dan GC-FID yang merupakan GC yang paling umum.

Pemilihan akan analisis GC-MS dan GC-FID berdasarkan kemampuannya untuk mendeteksi komponen dalam rentang yang luas dan sensitif terhadap hidrokarbon yang terkandung dalam sampel senyawa. Pengaturan spesifikasi alat GC-FID :

Tabel 3.4 Pengaturan Spesifikasi Alat GC-FID

Detektor	<i>Flame Ionisation</i>
Kolom	<i>Capillary column</i> VF-1ms 30m x 0,53mm i.d. DF = 1,5
Suhu kolom program	Suhu awal 35°C untuk 2 menit. Program rate 15°C per menit. Suhu akhir 300°C untuk 41,33 menit.
Suhu kolom injector	Suhu awal 35°C untuk 0,5 menit. Program rate 180°C per menit. Suhu akhir 300°C untuk 58,48 menit.
Carrier gas	Helium 14,7 mm.
Parameter detector	325°C rentang 12 elektronik on
Flame gasses	Hidrogen 30 ml/menit Udara 300 ml/menit

3.4.4.5 GC

Penggunaan GC (*Gas Chromatography*) bertujuan untuk mengetahui jenis dan komposisi produk atas dari hasil deoksigenasi, yakni berupa produk gas. Komposisi produk gas yang dihasilkan juga menandakan komposisi kondensat atau produk tengah reaktor yang berbentuk *liquid*.

Berdasarkan literatur, reaksi deoksigenasi pada asam oleat akan menghasilkan produk atas reaktor berupa gas CO, CO₂, dan C₁-C₄. Dengan menggunakan analisator GC, peneliti dapat menghitung banyaknya komponen-komponen tersebut di dalam sampel gas yang dikeluarkan, yang menandakan seberapa besar deoksigenasi, baik reaksi dekarboksilasi maupun dekarbonilasi, yang terjadi selama waktu reaksi. Analisis GC dilakukan di Laboratorium RPKA, Departemen Teknik Kimia, FT UI.

3.4.5 Prosedur Perhitungan

Prosedur perhitungan untuk setiap uji reaksi deoksigenasi akan menjadi data kuantitatif dan kualitatif dari renewable diesel yang dihasilkan.

3.4.5.1 Metode BET

- 1) Penentuan luas area katalis digunakan persamaan umum yang menerangkan keadaan molekul yang teradsorpsi pada permukaan zat padat dengan persamaan:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \dots\dots\dots(3.1)$$

Untuk masing-masing simbol dapat dilihat pada subbab 2.5.2.3.

- 2) Menghitung nilai V_m dengan cara memplot data P/[V(P₀-P)] vs P/P₀ dengan persamaan garis yang dapat dibuat dari persamaan (3.1) sebagai berikut :

$$\begin{array}{ccccccc} \frac{P}{V(P_0 - P)} & = & \frac{1}{V_m C} & + & \frac{(C-1) P}{V_m C P_0} \\ \downarrow & & \downarrow & & \downarrow & & \downarrow \\ y = & & c & + & m & & x \end{array}$$

Dengan hubungan diatas didapati bahwa m (slope) sebesar (C-1)/V_mC sehingga harga V_m dapat dihitung.

- 3) Menghitung luas permukaan total sampel yang diukur dari nilai V_m yang didapat dengan persamaan (3.2) :

$$S_{tot} = \frac{V_m N_s}{V} \dots\dots\dots(3.2)$$

Dengan

V_m : Volume N_2 yang membentuk lapisan tunggal

N : bilangan Avogadro sebesar $6,02 \times 10^{23}$ partikel/mol

V : volume gas STP sebesar 22400 mL/mol

S : luas permukaan 1 molekul N_2 sebesar $16,2 \times 10^{-20} \text{ m}^2$

3.4.5.2 Metode XRD

Untuk menentukan ukuran partikel dari pengukuran yang dilakukan, digunakan persamaan Scherrer, yaitu :

$$D = K \frac{\lambda}{B \cos \theta_B} \dots \dots \dots (3.3)$$

Dengan:

D : diameter (ukuran kristal)

λ : panjang gelombang sinar-X yang digunakan

θ_B : sudut Bragg

B : FWHM satu puncak yang dipilih

K : konstanta material, umumnya sebesar 0,9

Hubungan antara panjang gelombang, orde difraksi (n), jarak antar bidang kisi (d), dan sudut difraksi (θ) diungkapkan dalam persamaan Brag (Liherlinah, 2009) yang dapat dilihat dalam persamaan (3.3).

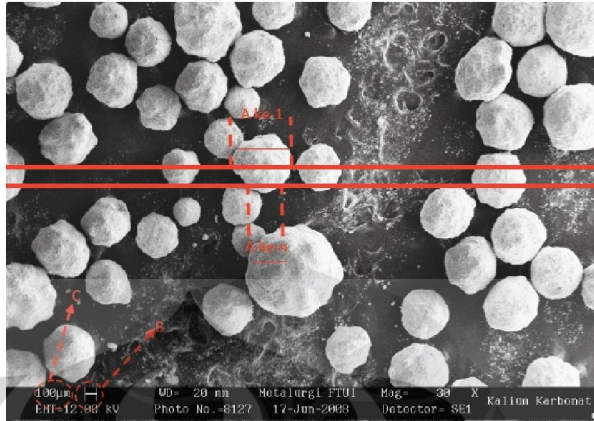
Untuk meyakinkan bahwa penghitungan ukuran kristal sudah benar, maka hasil dari penghitungan ukuran kristal dibandingkan dengan penghitungan ukuran partikel hasil SEM. Karena kristal terdapat di dalam partikel, maka syarat dari data yang didapat :

$$\text{ukuran kristal} < \text{ukuran partikel}$$

3.4.5.3 Metode SEM

Metode SEM dilakukan untuk menganalisis ukuran partikel dari nanopartikel berdasarkan *scan* gambar nanopartikel yang terbentuk. Berikut contoh *scan* nanopartikel oleh SEM dan perhitungannya.

- 1) Mendapatkan gambar scan / gambar potret dari nanopartikel yang dikarakterisasi. Berikut contoh gambar pengukuran hasil SEM :



Gambar 3.5 Skema Pengukuran Hasil SEM (Ikha, 2008)

- 2) Garis yang memotong bagian dalam dari partikel serbuk (garis A) diukur menggunakan penggaris.
- 3) Garis B dihitung dengan menggunakan penggaris.
- 4) Ukuran garis A yang sebenarnya (X) dihitung dengan :

$$(X) = \frac{A}{B} \times C \dots\dots\dots(3.4)$$

- 5) Ukuran rata-rata partikel serbuk dapat dihitung dengan menggunakan persamaan (3.4) :

$$\text{Ukuran rata-rata} = \frac{A}{B} \times C \dots\dots\dots (3.5)$$

Keterangan:

A: Ukuran diameter partikel sebenarnya dalam foto

B: Ukuran garis skala sebenarnya dalam foto

C: Ukuran skala foto yang digunakan

3.4.5.4 Analisis Hasil Distilasi

Pengukuran distilasi menggunakan alat Koehler Model K-45090 dengan metode ASTM D86. Berikut langkah kerja distilasi adalah sebagai berikut :

- 1) Memasukkan sampel ke dalam labu berukuran 250 ml.
- 2) Memasang suhu pada labu 250 ml yang telah berisi sampel.
- 3) Memasukkan labu 250 ml yang berisi sampel ke dalam alat distilasi
- 4) Menyalakan tombol *power* dan mengatur suhu yang diinginkan.
- 5) Meletakkan labu ukur untuk menampung hasil distilasi.

3.4.5.4 Analisis GC

Metode perhitungan analisis GC yang dilakukan adalah sebagai berikut :

- 1) Memastikan peak yang dihasilkan pada kertas kromatogram merupakan peak komponen senyawa tertentu dengan membandingkan hasil kalibrasi senyawa dengan hasil peak pada kromatogram.
- 2) Menghitung komposisi gas berdasarkan luas area peak komponen gas.
- 3) Menentukan volume gas yang mengalir dengan persamaan (3.6) :

$$V_{gas/waktu_n} = komposisi\ gas \times V_{gas\ total/waktu} \dots\dots\dots(3.6)$$

- 4) Menentukan laji alir molar gas (mol/h) dengan cara :

$$C_m = \frac{P \times V_{komponen}}{R \times T} \dots\dots\dots(3.7)$$

- 5) Menentukan akumulasi konsentrasi gas pada waktu tertentu dengan persamaan (3.8) :

$$C_{gas/waktu_n} = \left(\frac{(C_{(n)} - C_{(n-1)})}{2} \times (t_n - t_{n-1}) \right) + C_{gas/waktu_{n-1}} \dots\dots\dots(3.8)$$

Keterangan :

- C_m = laju molar gas (mol/h)
 $C_{(n)}$ = laju molar gas pada waktu ke-n
 $C_{gas/waktu_n}$ = akumulasi laju molar gas tiap komponen pada waktu ke-n
P = tekanan (atm)
 $V_{gas/waktu_n}$ = volume gas komponen/waktu (ml/h)
R = 0,082057 (ml atm mol⁻¹ °K⁻¹)
T = suhu reaksi (°K)
t = waktu lamanya reaksi

3.4.5.5 Analisis GC-FID

Untuk menentukan luas permukaan partikel, ukuran partikel, volume partikel nanopartikel, berikut merupakan prosedur perhitungannya :

- 1) Mencatat massa asam oleat awal (g).

- 2) Mencatat massa minyak yang tersisa di reaktor (minyak deoksigenasi).
- 3) Mendata persen massa dari masing-masing komponen.
- 4) Menentukan massa hidrokarbon solar (g) di dalam minyak deoksigenasi dengan persamaan (3.9)

$$m_{HCsolar} = akumulasi\%m_{HCsolar} \times m_{min yakdeoksigenasi} \dots\dots\dots(3.9)$$

- 5) Menentukan konversi asam oleat menjadi komponen solar dengan persamaan (3.10) :

$$Konversi asam oleat (\%) = \frac{m_{asam oleat awal}}{m_{HC solar}} \times 100\% \dots\dots\dots(3.10)$$

3.4.5.6 Analisis Densitas Sampel

Perhitungan densitas produk hasil deoksigenasi asam oleat menggunakan persamaan (3.11)

$$\rho_{sampel} = \frac{m_{sampel}}{V_{sampel}} \dots\dots\dots(3.11)$$

Keterangan :

ρ_{sampel} = densitas sampel produk hasil deoksigenasi (g/ml)

m_{sampel} = massa sampel produk hasil deoksigenasi (g)

V_{sampel} = volume sampel produk hasil deoksigenasi (ml)

3.4.5.7 Analisis Viskositas Sampel

Perhitungan viskositas sampel minyak menggunakan persamaan (3.12)

$$\mu = F \times t \dots\dots\dots(3.12)$$

Keterangan :

μ = viskositas sampel produk hasil deoksigenasi (cp)

F = konstanta pengali untuk jenis tabung Ostwald yang digunakan dan pada suhu 25°C (0,001632)

t = waktu yang dibutuhkan oleh sampel untuk mengalir dalam reservoir kecil dari batas atas hingga batas bawah pada tabung Ostwald

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab empat ini akan memuat hasil preparasi katalis, karakterisasi katalis, dan hasil uji produk minyak yang dihasilkan dari proses deoksigenasi asam oleat. Hasil-hasil ini akan dianalisis dengan melihat hubungan antar parameter yang digunakan dalam reaksi deoksigenasi.

4.1 Hasil Preparasi Sample Katalis

Metode yang digunakan untuk preparasi katalis adalah metode *simple heating*. Metode ini merupakan salah satu teknik preparasi katalis berukuran nano. Katalis yang dihasilkan adalah NiMo/Al₂O₃ dengan cara melarutkan masing-masing prekursor berupa hidrat Ni(NO₃)₂·6H₂O, (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O dan Al(NO₃)₃·H₂O ke dalam sejumlah aquades. Penambahan aquades ke dalam logam nitrat bertujuan untuk melarutkan logam nitrat, kemudian setelah itu ditambahkan PEG (polietilen glikol) sebagai *growth inhibitor*. PEG-20000 berfungsi sebagai *template* dan juga pembungkus partikel nikel sehingga tidak terbentuk agregat. Hal ini dikarenakan PEG-20000 memiliki jumlah rantai yang cukup banyak sehingga makin banyak PEG-20000 yang terjebak pada permukaan partikel nikel dan molibdenum akan menutupi ion positif besi sehingga pada akhirnya akan diperoleh hasil partikel NiMo/Al₂O₃ dengan bentuk bulatan yang lebih seragam. Selain itu hal ini akan menghambat pertumbuhan partikel sehingga ukuran kristalnya semakin kecil karena pertumbuhannya dibatasi atau dihalangi oleh banyaknya rantai PEG-20000. Komposisi yang digunakan untuk berat bahan katalis adalah 5 wt% NiMo/Al₂O₃. Hal ini dikarenakan pada hasil penelitian Fransisca (2012) komposisi berat ini memiliki luas permukaan katalis yang lebih besar dibandingkan dengan katalis dengan komposisi yang lain, seperti Sinaga (2011).

Larutan tersebut kemudian diaduk di atas *hot plate*. Pengadukan ini berguna untuk menghomogenkan larutan. Larutan ini terus diaduk pada suhu 100°C untuk menguapkan pelarut cair yaitu aquades. Pada *furnace* ini

dilakukan variasi suhu yaitu 600°C, 650°C, dan 700°C kemudian ditahan 60 menit. Penentuan suhu kalsinasi ini berpatokan dengan suhu di mana PEG sudah habis menguap yaitu pada suhu 500°C. Sehingga suhu di-set pada nilai di atas 500°C. Variasi suhu ini akan dapat menghasilkan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan ukuran nanometer.

Setelah dilakukan kalsinasi selama 60 menit, dilakukan penurunan suhu secara drastis untuk menghindari terjadinya sintering atau aglomerasi karena pada saat suhu kalsinasi dicapai dan ditahan dalam waktu tertentu, PEG yang digunakan sebagai *growth inhibitor* sudah habis dan tidak dapat mengontrol ukuran partikel kembali. Penurunan suhu dengan cepat akan mengurangi risiko sintering. Waktu penurunan suhu pada penelitian ini adalah sekitar 60 menit di mana setelah itu sampel dapat dikeluarkan dari dalam *furnace*. Setelah dikeluarkan, warna dan bentuk serbuk nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dihasilkan terlihat hampir sama satu sama lain. Hasil katalis NiMo/Al₂O₃ bisa dilihat pada Gambar 4.1.



Gambar 4.1 Hasil Preparasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃

4.2 Hasil Karakterisasi Katalis

Hasil karakterisasi katalis ini dilihat dari hasil uji BET, XRD, dan SEM. Pada masing-masing uji ini mengidentifikasi karakter nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang sudah dibuat yang meliputi identifikasi luas permukaan katalis dari uji BET, identifikasi fasa kristal katalis dari uji XRD, dan identifikasi morfologi katalis dari uji SEM.

4.2.1 Identifikasi Luas Permukaan Katalis

Identifikasi luas permukaan katalis pada penelitian ini menggunakan metode BET (*Brunauer-Eemmett-Teller*) yang menggunakan gas sebagai instrumennya. Gas yang digunakan sebagai instrument adalah nitrogen yang

bersifat inert sehingga tidak mengganggu kondisi katalis. Hasil pengujian karakterisasi katalis untuk mengidentifikasi luas permukaan katalis dapat dilihat pada Tabel 4.1.

Tabel 4.1 Luas Permukaan dan Ukuran Pori Masing-Masing Sampel Katalis

Nama	Luas Permukaan (m ² /g)	Ukuran pori (Å)
Sampel 2	9,49	109,6
Sampel 3	15,77	108,9

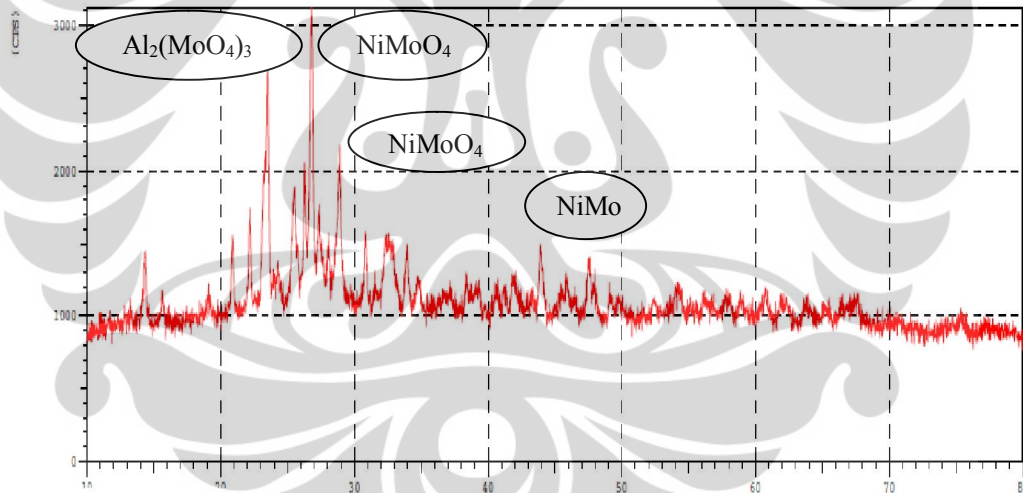
Berdasarkan Tabel 4.1 dapat dilihat bahwa katalis NiMo/Al₂O₃ yang diuji hanya untuk sampel 2 dan sampel 3. Hal ini dikarenakan sampel 1 tidak bisa mencapai posisi vakum saat sedang di BET. Untuk hasil BET dapat dilihat ukuran pori dan luas permukaan untuk sampel 2 dan sampel 3 berbeda. Hal ini dikarenakan suhu sintering yang berbeda. Melalui proses sintering ini terjadi perubahan struktur mikro seperti pengurangan jumlah pori dan ukuran pori, pertumbuhan bulir, peningkatan densitas, dan penyusutan. Selain itu, ikatan antar partikel nikel dengan molibdenum serta alumina akan semakin kuat, di mana akan terjadi penyusutan dimensi yang disertai pengurangan pori yang ada di antara butiran. Dengan demikian penyusunan nanopartikel tersebut akan menjadi semakin padat dan kuat. Penyusutan ukuran pori disebabkan oleh adanya difusi volum dan difusi batas butir. Laju penyusutan dalam pembuatan nanopartikel NiMo/Al₂O₃ selama proses sintering ini dipengaruhi oleh waktu dan suhu sintering.

Pengaruh suhu sintering terhadap perubahan ukuran porositas ini saling berlawanan. Apabila suhu sintering makin tinggi, maka kekuatan mekanik dan ukuran partikel makin besar sedangkan porositas dan sifat listriknya menurun. Selain itu pada saat sintering berlangsung terjadi pepadatan yang menyebabkan ikatan partikel yang satu dengan yang lainnya menjadi kuat. Pada sampel 3 katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ terlihat bahwa ukurannya luas permukaannya lebih besar dari sampel 2. Hal ini dikarenakan semakin tinggi suhu sintering maka jarak antar partikel semakin mengecil dan ruang kosong antar partikel-partikel semakin kecil, sehingga densitas bahan

menjadi lebih besar. Pembesaran titik kontak antar partikel juga membuat luas permukaan partikel-partikel semakin besar. Sedangkan untuk sampel 2 katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ terlihat bahwa luas permukaannya lebih kecil. Hal ini dikarenakan suhu sintering lebih rendah yaitu 650°C di mana tegangan sisa antar partikel masih lebih besar dari gaya ikat antar partikel. Tegangan sisa ini menimbulkan hambatan sehingga antara partikel tidak bisa berikatan sempurna.

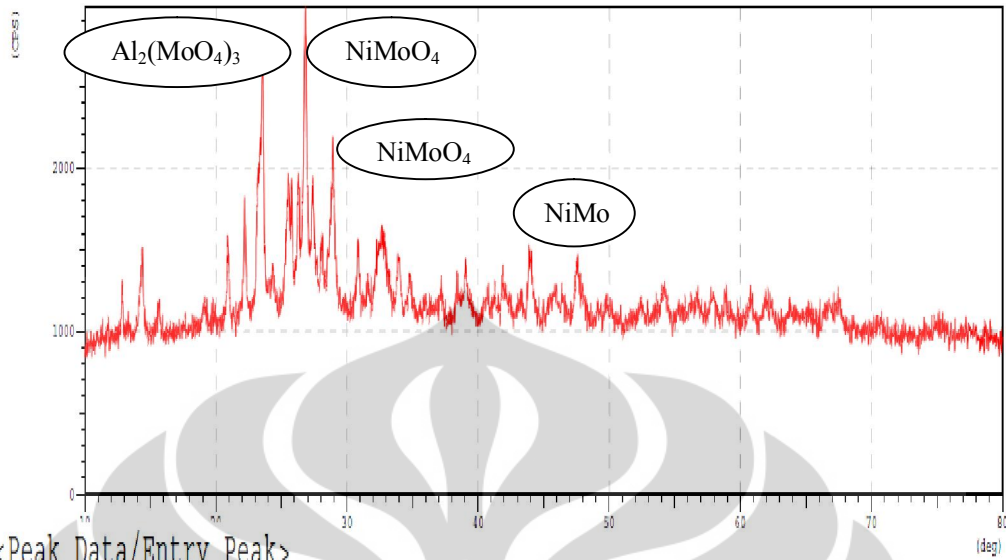
4.2.2 Identifikasi Fasa Kristal Katalis

Identifikasi fasa kristal katalis pada penelitian ini menggunakan metode XRD (*X-Ray Diffraction*). Metode XRD ini menggunakan tembakan sinar X-Ray sebagai instrumennya. Hasil karakterisasi katalis NiMo/Al₂O₃ memberikan data ukuran diameter katalis yang terbentuk. Berdasarkan hasil uji XRD, diperoleh difraktogram yang disajikan pada Gambar 4.1 dan ukuran kristal pada Tabel 4.2.



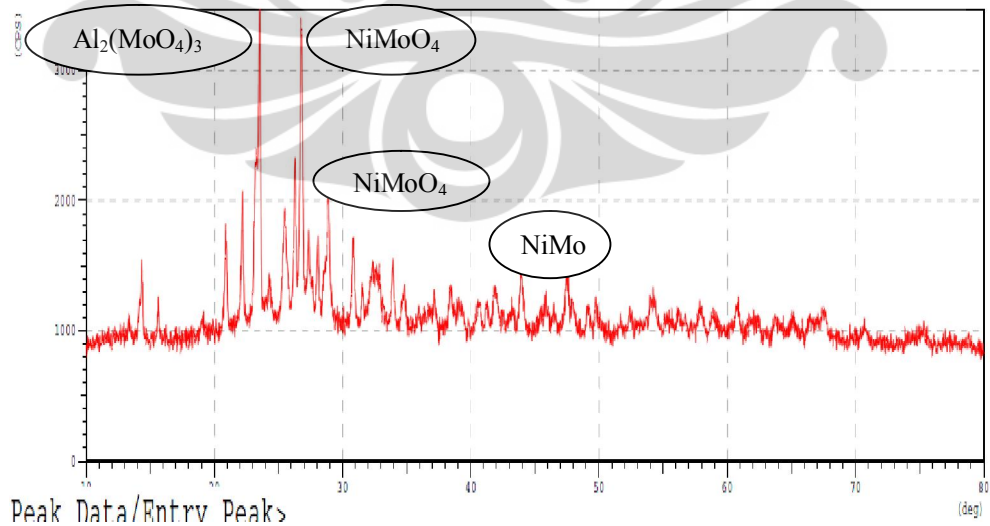
Gambar 4.2 Difraktogram XRD Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 600°C

Pada Gambar 4.2 menunjukkan hasil difraktogram XRD untuk sampel katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 600°C. Dari Gambar 4.2 diketahui bahwa senyawa NiMoO₄ (Nikel Molibdenum Oksida) paling banyak dibentuk pada saat proses preparasi. Hal ini ditunjukkan dari tingginya puncak yang dibentuk. Selain itu terbentuk pula Al₂(MoO₄)₃ dan NiMo. Lebar puncak pada tiga puncak tertinggi berturut-turut adalah 3,328; 3,782; dan 3,824.



Gambar 4.3 Difraktogram XRD Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 650°C

Pada Gambar 4.3 menunjukkan hasil difraktogram XRD untuk sampel katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 650°C. Hasil ini hampir menyerupai Gambar 4.2. Dari Gambar 4.3 diketahui bahwa senyawa NiMoO₄ (Nikel Molibdenum Oksida) masih paling banyak dibentuk pada saat proses preparasi. Hal ini ditunjukkan dari tingginya puncak yang dibentuk. Selain itu terbentuk pula Al₂(MoO₄)₃ dan NiMo dengan intensitas yang lebih banyak daripada Gambar 4.2. Lebar puncak pada tiga puncak tertinggi berturut-turut adalah 3,325; 3,779; dan 3,090.



Gambar 4.4 Difraktogram XRD Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 700°C

Gambar 4.4 menunjukkan difraktogram XRD untuk sampel katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 700°C. Hasil ini juga hampir menyerupai kedua gambar sebelumnya. Perbedaan paling jelas terlihat dari puncak untuk Al₂(MoO₄)₃ dan NiMo. Puncak Al₂(MoO₄)₃ menjadi lebih tinggi dibandingkan NiMoO₄. Lebar puncak pada tiga puncak tertinggi berturut-turut adalah 3,320; 3,801; dan 3,391.

Untuk puncak-puncak dengan intensitas sangat kecil tidak diambil karena dianggap sebagai *background* atau *noise*. Dari ketiga gambar di atas juga terlihat bahwa senyawa yang dibentuk sama untuk setiap peak tertinggi yakni menghasilkan NiMoO₄ kecuali untuk difraktogram pada Gambar 4.4. Hal ini menjelaskan bahwa telah terbentuknya NiMo namun masih berikatan dengan oksigen. Adanya oksigen ini seharusnya bisa dihilangkan sehingga tidak mengganggu kinerja katalis nantinya. Dari Gambar 4.2 sampai Gambar 4.4 dapat dijelaskan bahwa puncak-puncak NiMo/Al₂O₃ yang terbentuk lebar dan puncak-puncak yang berdekatan saling berhimpit dan hampir tak bisa dibedakan. Lebarinya puncak yang terbentuk disebabkan karena fasa amorf pada katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ tersebut masih cukup banyak sehingga membuat pola XRD kristal dan pola XRD amorf bergabung menyebabkan puncak kristal melebar.

Tabel 4.2 Ukuran Kristal Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃

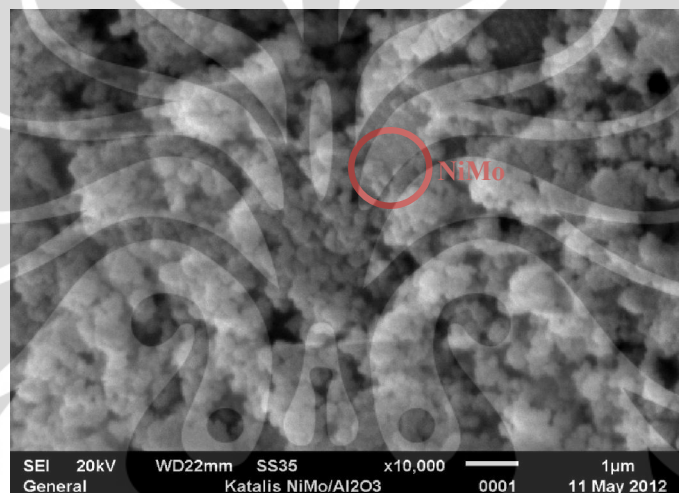
Nama	Ukuran Kristal (nm)
Sampel 1 (T= 600°C)	28,51
Sampel 2 (T= 650°C)	27,33
Sampel 3 (T= 700°C)	23,06

Hasil perbandingan menunjukkan bahwa sampel yang memakai suhu sintering rendah yaitu 600°C memiliki puncak yang lebih lebar, sedangkan sampel disinterring dengan suhu 700°C memiliki puncak yang lebih ramping. Terlihat pada pola XRD tersebut bahwa semakin tinggi suhu sintering dari 600 °C hingga 700 °C lebar puncak semakin mengecil, artinya fasa amorf semakin berkurang dan fasa Kristal semakin banyak dengan

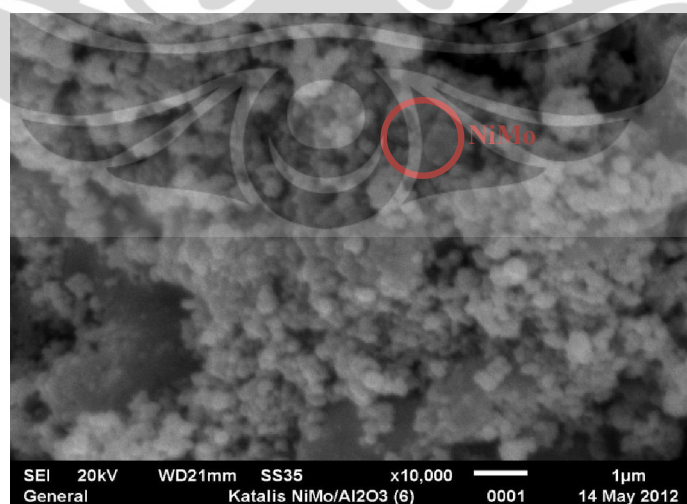
meningkatnya suhu sintering. Dengan kata lain semakin tinggi suhu sintering semakin besar pula derajat kristalinitas bahan.

Ketiga gambar di atas memperlihatkan difraktogram NiMo/Al₂O₃. Dengan semakin meningkatnya suhu kalsinasi yang diberikan, maka kristalinitas NiMo/Al₂O₃ yang dihasilkan akan semakin meningkat. Hal ini ditunjukkan dengan semakin tinggi dan tajamnya puncak-puncak difraksi karakteristik NiMo/Al₂O₃ seiring dengan semakin meningkatnya suhu kalsinasi.

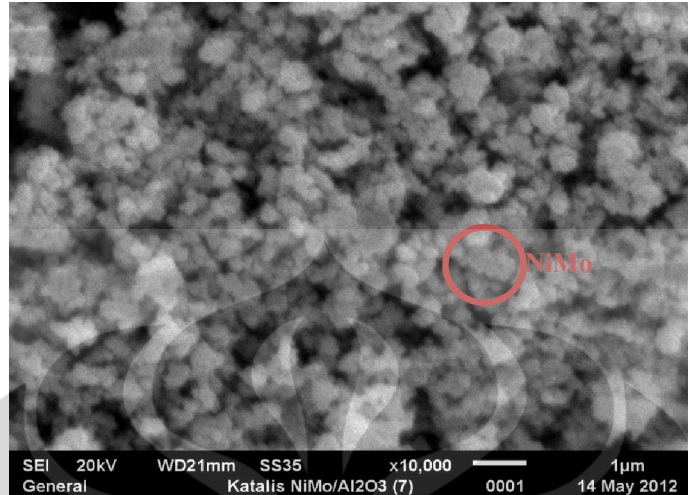
4.2.3 Identifikasi Morfologi Katalis



Gambar 4.5 Morfologi Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 600°C

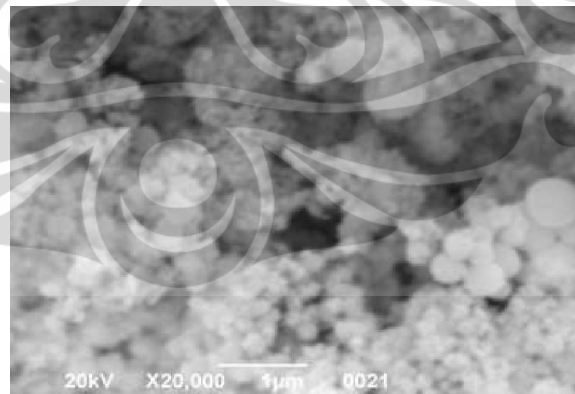


Gambar 4.6 Morfologi Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 650°C



Gambar 4.7 Morfologi Sampel Katalis NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 700°C

Pada tiga gambar morfologi sampel katalis NiMo/Al₂O₃ dari uji SEM dapat dilihat bahwa morfologi yang dihasilkan adalah amorf. Berdasarkan ketiga gambar morfologi di atas juga terlihat bahwa besarnya diameter partikel katalis yang dihasilkan belum seragam. Namun, bila dibandingkan dengan hasil SEM penelitian Fransisca (2012), terlihat bahwa morfologi ketiga sampel di atas lebih seragam. Hasil morfologi katalis Fransisca (2012) dapat dilihat pada Gambar 4.8.



Gambar 4.8 Morfologi Katalis NiO/Al₂O₃ (Fransisca, 2012)

Tidak seragamnya ukuran partikel katalis NiMo/Al₂O₃ yang dihasilkan bisa dikarenakan adanya sintering selama proses kalsinasi. Diduga bahwa pengembangan logam yang terdispersi dalam permukaan Al₂O₃ serta proses

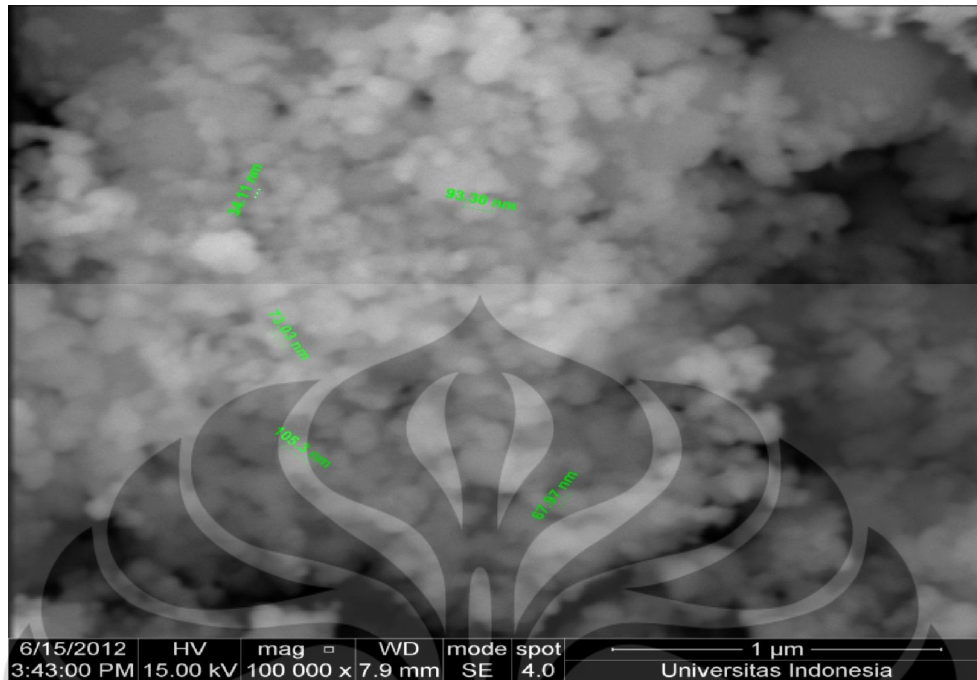
kalsinasi dan reduksi telah menyebabkan terbentuknya pori baru. Berdasarkan hasil penelitian ini, dapat diinformasikan bahwa katalis NiMo/Al₂O₃ memiliki karakter yang baik untuk dijadikan katalis. Selain itu, diadakan uji FE-SEM untuk mengetahui ukuran partikel katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃. Hasil tersebut bisa dilihat pada Gambar 4.9, Gambar 4.10 dan Gambar 4.11.



Gambar 4.9 Uji FE-SEM Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Suhu 600°C

Pada Gambar 4.9 terlihat bahwa ukuran partikel katalis belum seragam. Pengukuran melalui uji FE-SEM ini memperlihatkan ukuran partikel katalis yang diukur berkisar 130,31 nm.

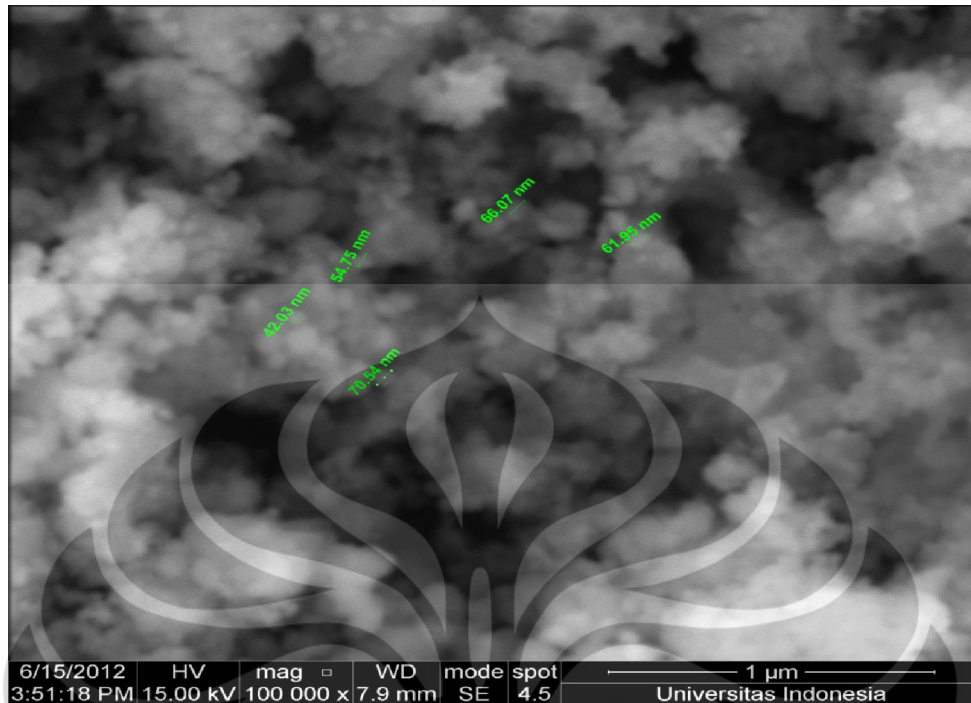
Pada Gambar 4.10 juga dilakukan uji FE-SEM untuk katalis NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 650°C. Pada hasilnya terlihat bahwa ukuran partikel katalis belum seragam. Namun pengukuran melalui uji FE-SEM ini memperlihatkan ukuran partikel katalis yang diukur lebih kecil yaitu berkisar 93,43 nm.



Gambar 4.10 Uji FE-SEM Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Suhu 650°C

Kemudian dilakukan juga uji FE-SEM untuk katalis NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 700°C. Hasilnya bisa dilihat pada Gambar 4.11 di bawah ini. Dari Gambar 4.11 juga masih sama seperti Gambar 4.9 dan Gambar 4.10 di mana ukuran partikel katalis masih belum seragam. Namun untuk ukuran partikel didapat bahwa rata-rata berukuran 59,07 nm. Dibandingkan dengan ukuran katalis NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 600°C dan 650°C, maka ukuran katalis ini lebih nanometer. Pengujian FE-SEM ini dilakukan di laboratorium Metalurgi Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

Seiring dengan semakin meningkatnya suhu kalsinasi, diperoleh bahwa ukuran partikel NiMo/Al₂O₃ yang dihasilkan juga semakin berukuran nanometer. Hal ini dikarenakan fenomena penolakan Oswald, yang mengakibatkan terjadinya peningkatan agglomerasi dengan semakin meningkatnya suhu kalsinasi.



Gambar 4.11 Uji FE-SEM Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Suhu 700°C

Dapat dilihat dari Gambar 4.6 dan Gambar 4.7, bahwa adanya gumpalan putih yang berkelompok menunjukkan terjadinya penumpukan logam terembankan pada permukaan alumina. Artinya tingkat dispersi logam Ni dan Mo pada permukaan alumina masih kurang baik. Namun bila dibandingkan dengan Gambar 4.8 dapat dilihat bahwa dispersi logam yang diembankan lebih baik dibandingkan monometal. Hal ini dapat ditunjukkan oleh adanya gumpalan yang berwarna putih lebih menyebar diseluruh permukaan alumina pada Gambar 4.5. Gumpalan putih tersebut masih besar, sehingga penumpukan logam pada daerah tertentu masih terjadi.

4.3 Hasil Uji Reaksi Deoksigenasi Asam Oleat

Uji reaksi deoksigenasi asam oleat bertujuan untuk mengetahui aktivitas katalis yang telah dipreparasi melalui metode *simple heating*. Aktivitas katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dilihat dari beberapa parameter perubahan asam oleat menjadi *renewable diesel* yang memiliki karakteristik seperti bahan bakar komersial yaitu, solar, dengan variabel tetap waktu reaksi dan kecepatan

pengadukan. Parameter yang menjadi tolak ukur uji reaksi deoksigenasi adalah hasil sifat fisik dan analisis kandungan kimia *renewable diesel* yang dihasilkan.

Uji reaksi deoksigenasi ini dilakukan dengan menggunakan 2 hasil katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ terbaik, yaitu ukuran kristal terkecil, yaitu :

Tabel 4.3 Hasil Preparasi Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Untuk Uji Reaksi Deoksigenasi

Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)	Ukuran Kristal (nm)	Ukuran Partikel (nm)
Sampel 2	9,49	27,33	93,43
Sampel 3	15,77	23,06	59,07

Pemilihan hasil katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan ukuran kristal dan partikel paling kecil ini karena dengan ukuran partikel yang semakin nano maka hasil *renewable diesel* akan semakin spesifik dengan hasil solar pada umumnya. Minyak hasil uji deoksigenasi bisa dilihat pada Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Minyak Hasil Deoksigenasi Yang Akan Diuji

4.3.1 Hasil Sifat Fisik Produk Minyak Deoksigenasi

Hasil dari penggunaan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ pada reaksi deoksigenasi asam oleat menghasilkan sampel dengan berbagai kriteria warna dan wujud. Hasil ini bisa dilihat pada Tabel 4.4:

Tabel 4.4 Hasil Reaksi Deoksigenasi Asam Oleat

Sampel Katalis	Sampel Minyak Deoksigenasi	Tekanan (bar)	Suhu (°C)	Warna	Wujud
Sampel 2	Sampel 2a	9	400	Hitam pekat	Cair
	Sampel 2b	9	350	Hitam pekat	Agak kental
	Sampel 2c	15	400	Hitam pekat	Cair

	Sampel 2d	15	350	Hitam pekat	Agak kental
Sampel 3	Sampel 3a	9	400	Hitam pekat	Cair
	Sampel 3b	9	350	Hitam pekat	Agak kental
	Sampel 3c	15	400	Hitam pekat	Cair
	Sampel 3d	15	350	Hitam pekat	Agak kental

(lanjutan Tabel 4.4)

Hasil pengamatan fisik dari produk minyak deoksigenasi ini memperlihatkan adanya perbedaan dalam bentuk kekentalan. Seluruh sampel minyak deoksigenasi yang direaksikan pada suhu 350°C berwujud lebih kental dari pada yang direaksikan pada suhu 400°C. Hal ini dikarenakan rantai karbonnya yang panjang. Panjangnya rantai karbon ini akan mengakibatkan gaya London makin kuat. Gaya ini merupakan gaya interaksi nonpolar yang akan semakin kuat bila jumlah atom semakin banyak atau dalam hal ini semakin panjang.

Selain itu kentalnya minyak hasil deoksigenasi pada suhu 350°C dikarenakan oleh suhu reaksi yang digunakan terlalu rendah, yakni 350°C, di mana tidak sampai pada *boiling point* dari asam oleat sebesar 363°C sehingga pemutusan ikatan karboksil dan karbonil tidak terjadi secara efektif. Hasil pada suhu reaksi 350°C yang kental ini menjadikannya tidak efektif untuk diuji lebih lanjut sehingga sampel minyak deoksigenasi yang dipakai selanjutnya adalah sampel minyak deoksigenasi pada suhu 400°C (sampel 2a, sampel 2c, sampel 3a, dan sampel 3c).

Untuk hasil minyak deoksigenasi pada suhu 400°C sendiri sudah berbentuk cair. Hal ini disebabkan reaksi dekarboksilasi, dekarbonilasi, dan hidrogenasi berjalan dengan efektif. Efektifnya reaksi ini menyebabkan makin kompaknya molekul dalam minyak deoksigenasi tersebut. Kompaknya molekul ini akan menyebabkan gaya londonnya menjadi lebih lemah karena ruang untuk membentuk gaya London semakin sedikit.

Hasil pada proses deoksigenasi berwarna hitam, dikarenakan adanya deposit karbon pada reaksi deoksigenasi yang susah dipisahkan. Deposit karbon terlihat jelas pada produk reaksi deoksigenasi sehingga warna produk coklat kehitaman. Hanya beberapa saja karbon yang bisa mengendap, namun kebanyakan karbon dalam posisi melayang akibat kekentalan dari minyak.

Deposit karbon yang lebih dikenal sebagai *coke*, merupakan produk antara kation intermediet yang lebih stabil dan terakumulasi saat reaksi.

Selain pengamatan dari hal fisik, penentuan sifat fisik produk *renewable diesel* dilakukan dengan cara pengukuran densitas dan pengukuran viskositas. Hasil ini kemudian dibandingkan dengan sifat fisik solar komersial untuk mengetahui aktivitas katalis terhadap reaksi deoksigenasi menggunakan asam oleat. Reaksi deoksigenasi yang terjadi pada asam oleat bisa dilihat pada gambar di bawah ini.

4.3.1.1 Densitas Minyak Deoksigenasi

Densitas minyak adalah massa minyak per satuan volum pada suhu tertentu. Berat jenis (*specific gravity*) minyak adalah perbandingan antara rapat minyak pada suhu tertentu rapat air pada suhu tertentu. Pengukuran densitas minyak deoksigenasi menggunakan alat piknometer. Tabel 4.5 merupakan hasil pengukuran densitas minyak deoksigenasi :

Tabel 4.5 Hasil Densitas Minyak Deoksigenasi

Sampel Minyak Deoksigenasi	ρ (g/ml) pada 25°C		
	Minyak Deoksigenasi	Solar	Asam Oleat
Sampel 2a	0,85	0,83-0,85	0,89
Sampel 2c	0,83		
Sampel 3a	0,85		
Sampel 3c	0,84		

Dari hasil tersebut dapat dilihat bahwa pembagian hasil densitas pada minyak deoksigenasi berdasar pada jenis katalis yang dipakai. Pada sampel 2a dan sampel 2c menggunakan jenis katalis yang sama yaitu katalis sampel 2 ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$: $T= 650^\circ\text{C}$). Pada hasil minyak deoksigenasi ini terlihat bahwa sampel dengan tekanan lebih besar (sampel 2c : 15 bar) menghasilkan densitas yang lebih kecil (0,8302). Sedangkan sampel dengan tekanan lebih kecil (sampel 2a : 9 bar) menghasilkan densitas yang lebih besar (0,8494). Hal yang sama juga berlaku pada sampel 3 yang dikalsinasi pada suhu 700°C . Bila hasil

minyak deoksigenasi ini dibandingkan dengan densitas solar maka nilai yang didapat sudah menyamai yaitu berada dalam rentang 0,83 – 0,85.

Perbedaan densitas dari kelima sampel dipengaruhi oleh berat molekul minyak tersebut. Semakin tinggi berat molekul sampel, semakin tinggi pula densitas sampel tersebut di mana hal ini terjadi pada sampel 2a dan sampel 3a. Sedangkan rendahnya nilai densitas minyak deoksigenasi sampel 2c dan sampel 3c menunjukkan semakin rendahnya berat molekul minyaknya. Hal ini menandai bahwa reaksi deoksigenasi terjadi secara efektif pada kondisi operasi tersebut, yakni pada tekanan yang lebih tinggi (15 bar) untuk kondisi temperatur yang sama (400°C), karena sebagian asam lemak bebas yang terkandung pada asam oleat terdeoksigenasi sehingga berat molekul minyak semakin rendah. Salah satu hal yang menyebabkan reaksi deoksigenasi berjalan efektif adalah kecepatan pengadukan yang tinggi, yakni 800 rpm, sehingga memudahkan reaktan berdifusi ke permukaan katalis.

Selain itu, akibat masih adanya deposit karbon dalam semua sampel, maka densitas semakin tinggi, karena karbon sulit disaring atau dipisahkan dari larutannya.

4.3.1.2 Viskositas Minyak Deoksigenasi

Penentuan viskositas sampel dilakukan dengan menggunakan viscometer dan diperoleh data berupa waktu lamanya aliran sampel turun dari bagian batas atas *reservoir* kecil menuju bagian batas bawah *resevoir* kecil tersebut. Tabel 4.6 merupakan besar viskositas masing-masing sampel minyak deoksigenasi, asam oleat dan minyak solar.

Tabel 4.6 Hasil Viskositas Minyak Deoksigenasi

Sampel Minyak Deoksigenasi	Viskositas (cp) pada 40°C		
	Minyak Deoksigenasi	Solar	Asam Oleat
Sampel 2a	3,69	3,5	27
Sampel 2c	3,08		
Sampel 3a	3,61		
Sampel 3c	3,36		

Hasil viskositas minyak deoksigenasi menunjukkan adanya perubahan pada struktur asam oleat akibat terjadinya reaksi deoksigenasi. Selain reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi, reaksi yang terjadi lainnya adalah reaksi dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrogenasi. Reaksi-reaksi ini menunjukkan pemutusan beberapa ikatan dan mengubah struktur awal asam oleat menjadi senyawa-senyawa dengan rantai tunggal. Terbentuknya senyawa-senyawa dengan rantai tunggal menurunkan viskositas dari minyak tersebut. Viskositas sampel minyak yang mendekati viskositas solar adalah Sampel (3a), yakni asam oleat yang dideoksigenasi pada suhu 400°C, tekanan 15 atm, dan direaksikan dengan kecepatan pengadukan 800 rpm. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi deoksigenasi terjadi secara efektif sehingga struktur asam oleat terdekarboksilasi, terdekarbonilasi, dan terhidrogenisasi. Keadaan ini menyebabkan struktur minyak menjadi rantai tunggal dan wujud fisik minyak tidak terlalu kental. Selain itu, massa molekul relatif minyak menjadi lebih rendah karena asam karboksilat yang terkandung di dalam asam oleat telah terdeoksigenasi sehingga menyebabkan viskositas Sampel (3a) lebih rendah. Sedangkan untuk hasil deoksigenasi sampel minyak yang lain tidak jauh berbeda. Sampel 2c merupakan sampel bernilai viskositas paling jauh berbeda dengan solar yakni 3,08 atau berbeda 0,42 poin dari solar.

4.3.2 Hasil Distilasi Produk Minyak Deoksigenasi

Proses distilasi dilakukan dengan maksud memisahkan komponen solar (C_5-C_{12}) dari komponen beratnya dan dari senyawa trigliserida yang tidak bereaksi. Pada proses destilasi akan terjadi tetesan awal destilasi dan selama proses destilasi. Uap keluar pada kondensor leibig yang akan menuju ke penampungan destilat, selanjutnya uap menuju ke atas, sedangkan cairan menuju ke penampungan destilat. Uap tersebut adalah senyawa dengan jumlah atom C yang lebih rendah dan biasanya antara C_1-C_4 . Produk destilasi kemudian diuji dengan GC-FID. Hal ini digunakan untuk mengetahui pengaruh kondisi operasi yang optimum dalam pembuatan *renewable diesel*.

4.3.2.1 Konversi Produk Minyak Deoksigenasi

■ Tekanan 9 bar

Untuk produk minyak deoksigenasi dengan tekanan 9 bar, terdapat dua sampel yang dapat dihitung konversinya yakni sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 650°C (sampel 2a) dan sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 700°C (sampel 3a). Berdasarkan perhitungan, sampel 2a dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan konversi asam oleat menjadi komponen hidrokarbon sebesar 64,60 %. Sedangkan untuk sampel 3a dengan kecepatan pengadukan 800rpm menghasilkan konversi 63,68 %.

■ Tekanan 15 bar

Untuk produk minyak deoksigenasi dengan tekanan 15 bar, terdapat dua sampel yang dapat dihitung konversinya yakni sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 650°C (sampel 2c) dan sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 700°C (sampel 3c). Berdasarkan perhitungan, sampel 2c dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan konversi asam oleat menjadi komponen hidrokarbon sebesar 69,13 %. Sedangkan untuk sampel 3a dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan konversi 68,51 %.

Bila dirangkum maka didapat hasil perhitungan konversi minyak deoksigenasi seperti yang terlihat pada Tabel 4.7:

Tabel 4.7 Hasil Konversi Sampel Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 9 bar dan 15 bar

Tekanan	Konversi Sampel Minyak Deoksigenasi			
	Sampel 2a	Sampel 3a	Sampel 2c	Sampel 3c
9 bar	64,60 %	63,68 %	-	-
15 bar	-	-	69,13 %	68,51 %

Dari hasil konversi bisa dilihat bahwa semakin meningkatnya tekanan maka konversi juga makin meningkat. Hal ini dikarenakan kenaikan tekanan reaksi yang diberikan akan mempuat reaksi cenderung mengarah ke reaksi dekarbonisasi yang menghasilkan produk utama alkana.

4.3.2.2 Selektivitas Produk Minyak Deoksigenasi

■ Tekanan 9 bar

Untuk produk minyak deoksigenasi dengan tekanan 9 bar, terdapat dua sampel yang dapat dihitung selektivitas minyak deoksigenasi yakni sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 600°C (sampel 2a) dan sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 650°C (sampel 3a). Berdasarkan perhitungan, sampel 2a dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan selektivitas asam oleat menjadi komponen hidrokarbon minyak deoksigenasi sebesar 53,38 %. Sedangkan untuk sampel 3a dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan selektivitas sebesar 52,89 %.

■ Tekanan 15 bar

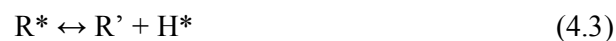
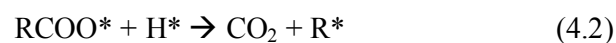
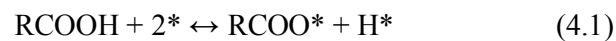
Untuk produk minyak deoksigenasi dengan tekanan 15 bar, terdapat dua sampel yang dapat dihitung selektivitas minyak deoksigenasi yakni sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 650°C (sampel 2c) dan sampel yang menggunakan katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan suhu kalsinasi 700°C (sampel 3c). Berdasarkan perhitungan, sampel 2c dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan selektivitas asam oleat menjadi komponen hidrokarbon minyak deoksigenasi sebesar 57,56 %. Sedangkan untuk sampel 3c dengan kecepatan pengadukan 800 rpm menghasilkan selektivitas sebesar 54,02 %.

Bila dirangkum maka didapat hasil perhitungan selektivitas minyak deoksigenasi seperti yang terlihat pada Tabel 4.8:

Tabel 4.8 Hasil Selektivitas Sampel Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 9 bar dan 15

Tekanan	Selektivitas Sampel Minyak Deoksigenasi			
	Sampel 2a	Sampel 3a	Sampel 2c	Sampel 3c
9 bar	53,38 %	52,89 %	-	-
15 bar	-	-	57,56 %	54,02 %

Berdasarkan hasil percobaan reaksi deoksigenasi asam oleat yang dilakukan, diketahui bahwa peningkatan tekanan awal gas H₂ yang digunakan telah mengurangi selektivitas reaksi dekarboksilasi. Laju dekarboksilasi FFA (*free fatty acid*), di mana dalam hal ini adalah asam oleat, yang lebih rendah di bawah tekanan H₂ terjadi karena adanya kompetisi reaksi adsorpsi kimia disosiatif (*reversible*) antara asam oleat dan H₂ pada permukaan katalis NiMo/Al₂O₃. Pada permukaan katalis, ada dua paralel jalan nya reaksi, yakni hidrogenasi terhadap molekul asam dan dekarboksilasi. Keberadaan hidrogen teradsorp mengarahkan reaksi ke arah hidrogenasi, yakni menghilangkan spesi karboksilat dari permukaan katalis sebelum mengalami reaksi dekarboksilasi. Untuk lebih jelasnya, berikut merupakan tahapan reaksi dekarboksilasi FFA :



Keterangan :

RCOOH = FFA (*free fatty acid*)

RCOO* = karboksilat

R* = Alkil

R' = Hidrokarbon olefinik

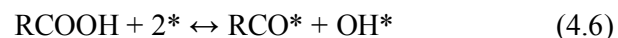
* = *catalytic site*

H* = hidrogen teradsorpsi

Berdasarkan skema pada persamaan (4.1) asam oleat mengalami adsorpsi kimia disosiatif pada permukaan katalis NiMo/Al₂O₃ sehingga membentuk permukaan karboksilat dan H teradsorpsi. Pada tekanan H₂ yang tinggi, langkah adsorpsi ini terhambat oleh tinggi konsentrasi atom H pada permukaan katalis sehingga mengarahkan reaksi ke arah hidrogenasi karboksilat. Reaksi hidrogenasi dekarboksilat digambarkan pada persamaan (4.1) dengan reaksi kesetimbangan bergeser ke arah kiri atau ke arah reaktan (asam oleat). Hal inilah yang terjadi pada penelitian ini. Peningkatan tekanan H₂ awal reaksi dari 9 bar menjadi 15 bar mengakibatkan laju reaksi dekarboksilasi FFA menurun karena tingginya konsentrasi atom H pada permukaan katalis sehingga reaksi yang terjadi justru mengarah ke reaksi hidrogenasi karboksilat bukan ke arah dekarbonilasi FFA. Hal inilah yang menyebabkan konsentrasi FFA yang lebih tinggi dan reaksi dekarbonilasi lebih selektif terhadap reaksi deoksigenasi FFA.

Namun, pada tekanan H₂ yang lebih rendah, permukaan karboksilat akan mengalami reaksi pemutusan ikatan C-COOH sehingga akan meninggalkan grup alkil yang berikatan dengan permukaan katalis. Spesi alkil dapat mengalami eliminasi β -*hydride* untuk menghasilkan olefin dan *excess* H pada permukaan (persamaan 4.3), atau terhidrogenasi oleh permukaan H untuk menghasilkan n-alkana (persamaan 4.4). Selain itu, permukaan spesi H dapat bereaksi menghasilkan gas H₂ (persamaan 4.5).

Sebaliknya, peningkatan tekanan awal gas H₂ justru meningkatkan reaksi dekarbonilasi, hal ini disebabkan oleh terhambatnya jalan reaksi dekarboksilasi akibat peningkatan gas H₂ sebagai inhibitor sehingga reaksi deoksigenasi menjadi lebih selektif ke arah dekarbonilasi. Hal ini dapat dilihat dari tahapan reaksi dekarbonilasi berikut ini :



Keterangan:

RCOOH = FFA (*free fatty acid*)

RCOO* = karboksilat

R* = Alkil

R' = Hidrokarbon olefinik

* = *catalytic site*

H* = hidrogen teradsorpsi

OH* = hidroksil teradsorpsi

Berdasarkan skema reaksi dekarbonilasi di atas pada persamaan (4.6) dan (4.7), dapat diketahui bahwa peningkatan tekanan awal H₂ tidak berpengaruh terhadap inhibisi reaksi dekarbonilasi di permukaan katalis, namun pengaruh peningkatan tekanan awal H₂ berpengaruh terhadap pembentukan olefin di permukaan katalis (persamaan 4.8), reaksi hidrogenasi alkil membentuk n alkana (persamaan 4.9), dan pembentukan air (persamaan 4.10).

Peningkatan tekanan awal H₂ untuk reaksi dekarbonilasi menyebabkan reaksi kesetimbangan pembentukan olefin bergeser ke arah kiri atau ke arah reaktan (persamaan 4.8), namun meningkatkan reaksi pembentukan alkana dan air pada persamaan (4.9) dan (4.10). Hal ini sesuai dengan prinsip kesetimbangan Le Chatelier, yakni pada reaksi kesetimbangan, peningkatan tekanan reaksi menyebabkan reaksi akan bergerak ke arah zat yang memiliki jumlah koefisien yang lebih kecil. Walaupun peningkatan tekanan awal H₂ tidak berpengaruh terhadap peningkatan laju reaksi dekarbonilasi secara langsung, reaksi dekarboksilasi FFA yang terinhibisi oleh tekanan H₂ yang lebih tinggi dapat meningkatkan konsentrasi FFA yang mengalami reaksi dekarbonilasi.

Berdasarkan persamaan (4.6), peningkatan konsentrasi FFA mengakibatkan laju reaksi dekarbonilasi meningkat seiring bertambahnya konsentrasi FFA yang diberikan. Hal ini sesuai dengan prinsip Le Chatelier yang menyatakan bahwa pada reaksi

kesetimbangan, peningkatan konsentrasi pereaktan akan menggeser kesetimbangan ke arah produk.

Pada penelitian ini, peningkatan laju dekarbonilasi akibat peningkatan tekanan awal H₂ dari 9 bar menjadi 15 bar menghasilkan senyawa olefin sebagai produk utama dibandingkan n-alkana. Hal ini disebabkan oleh kurangnya konsumsi H₂ untuk melakukan hidrogenasi alkena sehingga reaksi pada persamaan (4.8) cenderung bergerak ke arah kanan kesetimbangan untuk membentuk senyawa olefin. Pada dasarnya, peningkatan selektivitas reaksi dekarbonilasi yang ditandai dengan meningkatkan selektivitas reaksi untuk menghasilkan CO akan mengarahkan peningkatan konsumsi H₂ pada reaksi untuk melakukan reaksi hidrogenasi alkena. Namun, jika H₂ yang diberikan reaksi kurang dari batas minimal H₂ yang dibutuhkan untuk reaksi hidrogenasi senyawa alkena, reaksi hidrogenasi tersebut tidak akan terjadi sehingga produk utama reaksi dekarbonilasi FFA adalah senyawa alkena (olefin).

4.3.2.3 Yield Produk Minyak Deoksigenasi

Hasil yield untuk produk minyak deoksigenasi ada pada Tabel 4.9.

Tabel 4.9 Hasil Yield Produk Minyak Deoksigenasi

Kesetaraan Produk Minyak Deoksigenasi	Sampel 2a	Sampel 2c	Sampel 3a	Sampel 3c
Gas	0,18	0,30	0,13	0,16
Biogasolin	3,82	4,42	3,69	3,98
Kerosin	2,58	2,89	2,32	3,60
Solar	20,01	27,64	19,14	25,95
Pelumas	16,51	17,14	16,99	15,79
Fuel Oil	13,97	12,79	14,15	12,92

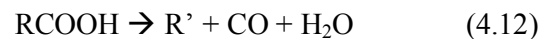
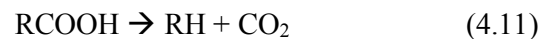
4.3.3 Analisis GC

Gas Chromatography digunakan untuk menganalisis produk atas dari reaktor deoksigenasi. Produk atas reaktor deoksigenasi, yakni berupa gas-

gas yang keluar sebagai hasil reaksi dan juga gas hidrogen yang memberikan tekanan ke dalam reaktor. Berdasarkan tinjauan pustaka pada Bab 2, reaksi deoksigenasi yang terjadi melalui jalur reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi akan menghasilkan produk samping dalam berupa gas CO dan CO₂. Produk samping hasil perengkahan trigliserida sebelum terjadi reaksi deoksigenasi oleh hidrogen menghasilkan produk samping berupa gas propana. Dengan melakukan pengolahan data terhadap hasil analisis GC yang dihasilkan, peneliti dapat mengetahui konsentrasi gas per waktu dari gas-gas yang dihasilkan tersebut.

Pembahasan mengenai gas-gas produk atas reaktor deoksigenasi lebih ditekankan pada gas CO dan CO₂ karena kedua gas ini adalah indikator apakah reaksi di dalam reaktor cenderung mengarah ke reaksi dekarboksilasi atau dekarbonilasi, atau apakah pengaruh variasi tekanan, suhu, dan pengadukan terhadap reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi dengan melihat konsentrasi gas CO dan CO₂ per menitnya.

4.3.3.1 Pengaruh Tekanan Terhadap Produk Gas Samping Reaksi Deoksigenasi Secara Teoritis



Secara termodinamika, reaksi (4.11) dan (4.12) merupakan reaksi endotermik, yakni reaksi yang membutuhkan panas untuk menghasilkan produk. Sedangkan untuk reaksi (4.13) termasuk reaksi eksotermik yang menghasilkan panas untuk reaksi menghasilkan produk. Hal ini dibuktikan dengan perhitungan nilai perubahan entalpi reaksi standar. Perubahan entalpi pembentukan standar dari suatu senyawa digunakan dalam termokimia untuk menentukan perubahan entalpi reaksi standar. Perubahan entalpi pembentukan standar merupakan jumlah kalor yang diperlukan untuk pembentukan 1 mol senyawa dari unsur-unsurnya yang stabil pada keadaan standar, yakni 298°K dan 1 atm. Perubahan entalpi reaksi standar dihitung menselisihkan jumlah entalpi pembentukan standar dari produk-produk yang terbentuk terhadap jumlah entalpi

pembentukan standar dari reaktan-reaktan. Berikut merupakan persamaan yang menggambarkan perubahan entalpi reaksi standar.

$$\Delta H_{reaction} = \sum_p \Delta H_f - \sum_r \Delta H_f \quad (4.14)$$

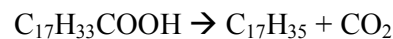
Di mana $\Delta H_{reaction}$, $\sum_p \Delta H_f$, dan $\sum_r \Delta H_f$, masing-masing adalah perubahan entalpi reaksi standar, perubahan entalpi produk standar, dan perubahan entalpi reaktan standar. Berikut merupakan perubahan entalpi pembentukan standar dari masing-masing senyawa.

Tabel 4.10 Perubahan Entalpi Pembentukan Standar dan Energi Gibbs Masing-Masing Senyawa

Senyawa	$\Delta H^\circ_{298}(\text{kJ/mol})$
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$	-1588.18
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}$	-947.2
$\text{C}_{17}\text{H}_{34}$	-349,83
$\text{C}_{17}\text{H}_{36}$	-479,5
CO_2	-393,5
CO	-110,5
H_2O	-242

Dengan menggunakan Tabel 4.9, nilai perubahan entalpi reaksi standar untuk masing-masing reaksi ($H_{reaction}$), persamaan (4.11), (4.12), (4.13), dan (4.14) adalah :

Reaksi Dekarboksilasi

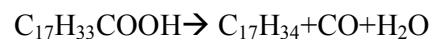


$$\Delta H_{reaksi} = (\Delta H^\circ_f \text{C}_{17}\text{H}_{35} + (\Delta H^\circ_f \text{CO}_2) - \Delta H^\circ_f \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$$

$$\Delta H_{reaksi} = (-947,2 + (-393,5))\text{kJ/mol} - (-1588.18) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{reaksi} = 247,48 \text{ kJ/mol}$$

Reaksi Dekarbonilasi

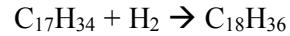


$$\Delta H_{reaksi} = (\Delta H^\circ_f \text{C}_{17}\text{H}_{34} + \Delta H^\circ_f \text{H}_2\text{O} + \Delta H^\circ_f \text{CO}_2) - \Delta H^\circ_f \text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{COOH}$$

$$\Delta H_{reaksi} = (-349,83 + (-110,5) + (-242))\text{kJ/mol} - (-1588.18) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{reaksi} = 885.85 \text{ kJ/mol}$$

Reaksi Hidrogenasi



$$\Delta H_{\text{reaksi}} = (\Delta H^{\circ}_f C_{17}H_{36}) - \Delta H^{\circ}_f C_{17}H_{34}$$

$$\Delta H_{\text{reaksi}} = (-479,5) \text{ kJ/mol} - (-349,83) \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta H_{\text{reaksi}} = -129,67 \text{ kJ/mol}$$

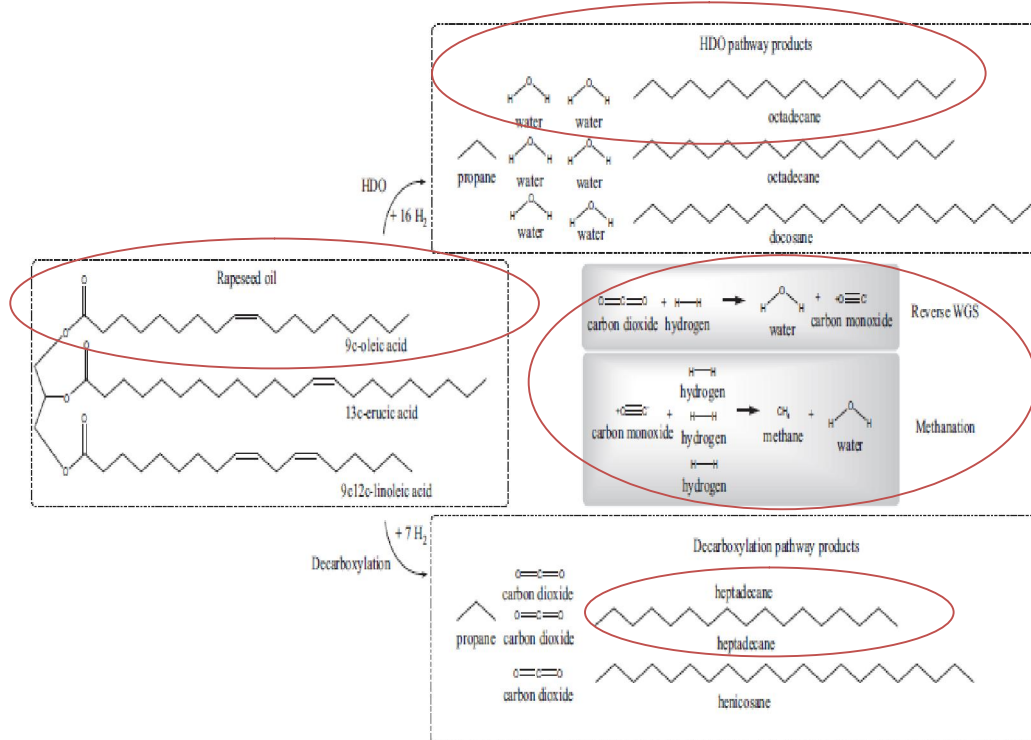
Berdasarkan perhitungan nilai perubahan entalpi reaksi standar (ΔH_{reaksi}), dapat diketahui bahwa reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi bersifat endoterm, sedangkan reaksi hidrogenasi bersifat eksoterm. Selain itu, berdasarkan perhitungan ΔH_{reaksi} untuk reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi, diketahui bahwa reaksi dekarbonilasi membutuhkan kalor yang lebih tinggi untuk terjadinya reaksi dibandingkan dengan reaksi dekarboksilasi. Kebutuhan kalor yang tinggi ditandai dengan besarnya suhu reaksi yang digunakan agar suatu reaksi dapat terjadi. Hal inilah yang membuktikan bahwa pada suatu kondisi operasi reaksi deoksigenasi dengan menggunakan katalis tertentu, reaksi dekarboksilasi lebih mudah terjadi dibandingkan dengan reaksi dekarbonilasi karena panas reaksi yang dibutuhkan untuk reaksi dekarboksilasi lebih rendah. Jika ditinjau berdasarkan kinetika reaksinya, pengaruh tekanan terhadap laju reaksi dapat menggunakan persamaan :

$$r = -\frac{1}{a} [A] = -\frac{1}{b} [B] = -\frac{1}{c} [C] \quad (4.15)$$

Persamaan (4.15) menunjukkan hubungan antara laju reaksi dengan konsentrasi. Namun untuk fasa gas, nilai konsentrasi (dalam hal ini [A], [B], dan [C]) bisa diganti dengan nilai tekanan. Nilai tekanan ini bila dihubungkan dengan prinsip Le Chatelier di mana bila tekanan dinaikkan maka reaksi kesetimbangan akan bergeser ke arah koefisien terkecil.

Pada saat diberi aksi yaitu tekanan dinaikkan maka akan ada reaksi untuk mengembalikan kondisi menjadi stabil. Hal ini terjadi untuk meminimumkan pengaruh kenaikan tekanan yang diberikan. Reaksi yang terjadi adalah molekul gas akan bergeser ke arah yang jumlah molekulnya lebih sedikit dalam hal ini bisa juga pada koefisien yang lebih sedikit. Hal ini dikarenakan bila molekul gas semakin sedikit

berarti tumbukan ke dinding bejana berkurang yang artinya tekanan sistem akan berkurang.



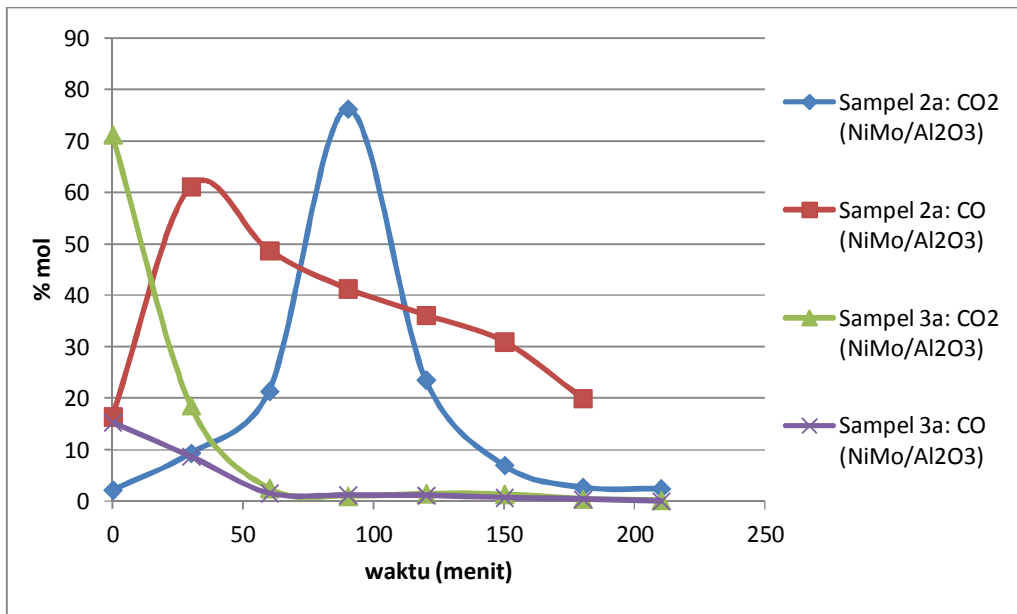
Gambar 4. 13 Reaksi Deoksigenasi Pada Asam Oleat

Konversi asam oleat menjadi minyak deoksigenasi memerlukan beberapa langkah. Pertama adalah pemecahan ikatan rangkap melalui hidrogenasi akan menjenuhkan asam oleat. Langkah pendukung lainnya adalah dekarboksilasi, di mana CO₂ di pisahkan. Penggunaan katalis NiMo/Al₂O₃ akan menghasilkan H₂O ($\text{CO}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$) dan metana ($\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$) di mana dalam hal ini adalah racun katalis. Pada kenyataannya, produksi H₂O akan membuat kesulitan dalam mengobservasi produksi CO dan CO₂ secara tepat saat reaksi dekarboksilasi berlangsung.

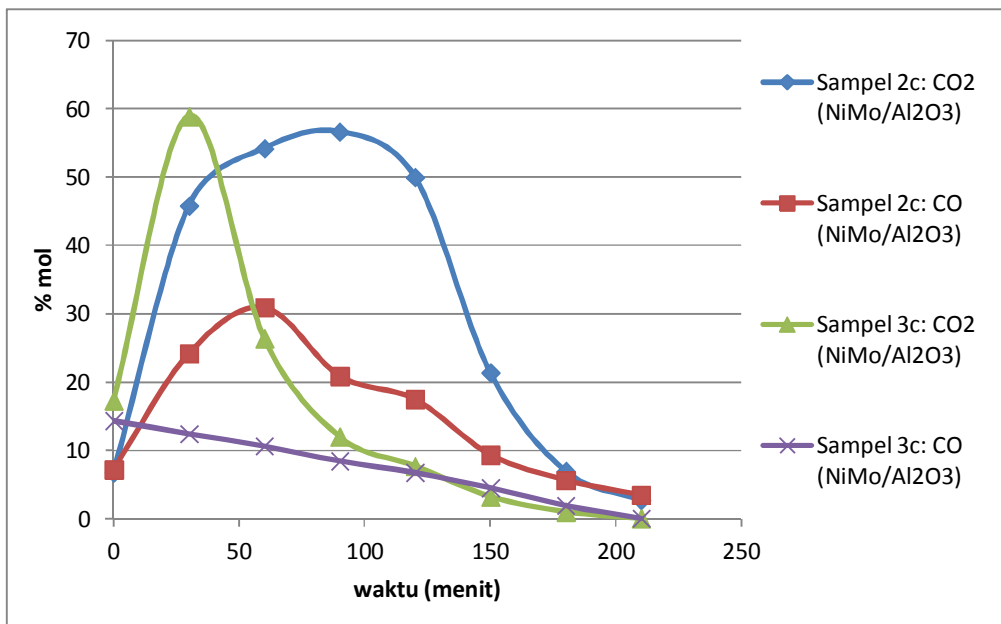
4.3.3.2 Pengaruh Tekanan Terhadap Produk Gas Sampung Reaksi Deoksigenasi

Dari dua jenis tekanan yang berbeda, 9 bar dan 15 bar, dianalisis komposisi CO dan CO₂ pada saat sebelum terdeoksigenasi (t = 0) dan saat reaksi deoksigenasi berakhir (t = 4 jam) agar perubahan komposisi

yang terlihat dapat diamati dengan jelas. Untuk setiap pengambilan data dilakukan setiap 30 menit sekali.



Gambar 4.14 Pengaruh waktu reaksi deoksigenasi terhadap produksi CO dan CO₂ pada sampel minyak deoksigenasi untuk tekanan 15 bar



Gambar 4.15 Pengaruh waktu reaksi deoksigenasi terhadap produksi CO dan CO₂ pada sampel minyak deoksigenasi untuk tekanan 9 bar

Dengan mengamati Gambar 4.13, dapat diketahui bahwa kenaikan tekanan dari tekanan 9 bar menjadi 15 bar menyebabkan penurunan

konsentrasi CO₂ namun meningkatkan konsentrasi CO. Penurunan konsentrasi CO₂ sangat signifikan pada tekanan 15 bar. Penurunan konsentrasi CO₂ disebabkan oleh kenaikan tekanan menyebabkan reaksi di dalam reaktor didominasi oleh reaksi dekarbonilasi. Dominasi reaksi dekarbonilasi di reaktor menyebabkan kenaikan konsentrasi CO pada produk atas reaktor. Hal ini ditunjukkan dengan peningkatan konsentrasi CO pada reaksi dengan tekanan 15 bar. Peningkatan tekanan H₂ yang di dalam reaktor meningkatkan reaksi hidrogenasi berupa pemutusan ikatan rangkap pada struktur alkena yang dihasilkan oleh reaksi dekarbonilasi dan reaksi perengkahan trigliserida.

Pada Gambar 4.13, reaksi pada tekanan 15 bar terlihat bahwa konsentrasi CO jauh lebih besar dibandingkan konsentrasi CO₂, hal ini membuktikan selektivitas reaksi lebih ke arah dekarbonilasi dibandingkan dekarboksilasi. Berbeda dengan reaksi pada tekanan 9 bar, grafik antara konsentrasi menunjukkan kesenjangan di mana reaksi lebih selektif terhadap produksi CO₂ karena pengaruh selektivitas katalis.

4.3.4 Analisis FT-IR

Analisis FT-IR dilakukan untuk melihat jenis-jenis ikatan yang terdapat dalam senyawa sampelnya. Dalam eksperimen ini, analisis FT-IR digunakan untuk melihat memastikan terjadinya perubahan ikatan antara asam oleat dan *renewable diesel*. Hasil-hasil FT-IR ini digunakan untuk membandingkan polanya dengan pola FT-IR solar komersial. Gambar 2.17 dan Gambar 2.18 adalah perbandingan hasil uji FT-IR minyak solar dan asam oleat. Sedangkan untuk hasil FT-IR minyak deoksigenasi ada pada Lampiran (Lampiran 1 sampai Lampiran 4). Dari gambar tersebut terlihat perbedaan puncak-puncak yang jelas. Keberadaan puncak dengan bilangan gelombang tertentu ini menunjukkan jenis ikatan yang terkandung dalam senyawa. Dalam Tabel 2.6 terdapat identifikasi keberadaan gugus fungsional yang terdapat dalam minyak deoksigenasi.

4.3.4.1 Pengaruh Kondisi Katalis Terhadap Produk Minyak Deoksigenasi

Pengaruh kondisi katalis yang dibandingkan pada percobaan ini adalah kondisi katalis pada sampel 2 dan kondisi katalis pada sampel 3 seperti terlihat pada Tabel 4.9 dan Tabel 4.10. Pada sampel 2, katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang digunakan memiliki ukuran partikel sebesar 93,43 nm dengan kondisi operasi reaksi deoksigenasi divariasikan dalam hal tekanan. Sedangkan untuk sampel 3, katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang digunakan memiliki ukuran partikel sebesar 59,07 nm dengan kondisi operasi reaksi deoksigenasi divariasikan dalam hal tekanan juga.

Berdasarkan hasil interpretasi FT-IR dari minyak deoksigenasi untuk kedua jenis katalis yang digunakan, penentuan gugus fungsi yang terdapat pada hasil interpretasi tersebut dilakukan dengan cara mencocokkan interpretasi FT-IR untuk kedua jenis minyak deoksigenasi pada Lampiran (Lampiran 1-Lampiran 4) dengan Tabel 2.6 yang menjelaskan jenis serapan-serapan khas gugus fungsi. Berikut merupakan gugus fungsi yang terdapat pada kedua minyak tersebut yang disajikan pada Tabel 4.11 di bawah ini :

Tabel 4.11 Identifikasi Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Untuk Sampel Katalis 2

Ikatan	Gugus Fungsi	Sampel Katalis 2			
		Sampel Minyak 2a		Sampel Minyak 2c	
		Keberadaan	%T	Keberadaan	%T
C-H	Alkana	√	49,22	√	59,13
C-H	Alkena	-	-	-	-
C-H	Aromatik	√	83,92	√	83,92
C=O	Keton	√	14,40	√	14,55
C-O	Ester	-	-	-	-

Pada Tabel 4.11, katalis yang digunakan adalah katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 650°C. Sampel minyak 2a adalah sampel minyak yang dioperasikan pada tekanan 9 bar sedangkan sampel minyak 2c adalah sampel minyak yang diperasikan pada tekanan

15 bar. Hasil uji FT-IR menunjukkan bahwa senyawa aromatik memiliki persentasi paling besar pada kedua sampel minyak deoksigenasi yaitu 83,92 % untuk sampel minyak 2a dan 83,92 % untuk sampel minyak 2c. Hasil ini kemudia diikuti dengan senyawa alkana dengan komposisi 49,22 % untuk sampel minyak 2a dan 59,13 untuk sampel minyak 2c. Kemudian diikuti dengan persentase terkecil, yaitu keton, dengan hasil 14,40 % untuk sampel minyak 2a dan 14,55 % untuk sampel 2c. Hasil persentase gugus fungsi kedua minyak ini hampir sama karena digunakan jenis katalis sama pula.

Pada Tabel 4.12, jenis katalis yang digunakan adalah katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi pada suhu 700°C. Sama seperti Tabel 4.11, sampel 3a dan sampel 3c juga dilakukan pada tekanan yang berbeda, yaitu 9 bar dan 15 bar. Hasil pemakaian katalis ini memperlihatkan perubahan persentase gugus fungsi cukup signifikan. Pada gugus alkana terjadi kenaikan sebesar 20,62 % untuk sampel 3a dan 7,75 % untuk sampel 3c. Pada gugus aromatik kenaikan terjadi sebesar 8,7 % untuk sampel 3a dan 12,98 % untuk sampel 3c. Sedangkan pada gugus keton terjadi kenaikan persentase sebesar 23,87 % untuk sampel 3a dan 11,92 % untuk sampel 3c.

Tabel 4.12 Identifikasi Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Untuk Sampel Katalis 3

Ikatan	Gugus Fungsi	Sampel Katalis 3			
		Sampel Minyak 3a		Sampel Minyak 3c	
		Keberadaan	%T	Keberadaan	%T
C-H	Alkana	√	69,84	√	66,88
C-H	Alkena	-	-	-	-
C-H	Aromatik	√	92,62	√	96,90
C=O	Keton	√	38,47	√	26,47
C-O	Ester	-	-	-	-

Pada hasil FT-IR, rantai karbon yang lebih panjang akan menyerap gelombang sinar lebih banyak sehingga nilai transmitansinya (gelombang yang diteruskan) lebih kecil, rantai karbon yang lebih

pendek akan menyerap gelombang sinar lebih sedikit sehingga nilai transmitansnya akan lebih besar. Perbedaan dari minyak hasil deoksigenasi dengan jenis katalis yang digunakan adalah terlihat dari persen transmitansi hasil interpretasi FT-IR. Untuk minyak hasil deoksigenasi dengan dua buah kondisi katalis memiliki kesamaan dari jenis gugus fungsi yang dimiliki. Baik untuk katalis 2 dan katalis 3, menghasilkan minyak deoksigenasi dengan gugus fungsi alkana, aromatik, dan keton. Kandungan alkana yang cukup dominan, di mana secara keseluruhan rata-rata sudah di atas 50%, menandakan reaksi deoksigenasi telah terjadi dengan efisien. Bila dibandingkan dengan penelitian Fransisca (2012) yang masih menghasilkan asam karboksilat, maka pada penelitian ini tidak terdapat lagi asam karboksilat yang cukup dominan.

Pada hasil uji FT-IR ini menggunakan dua jenis katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ dengan luas permukaan yang berbeda (lihat Tabel 4.11 dan Tabel 4.12). Luas permukaan katalis yang besar akan meningkatkan reaksi deoksigenasi trigliserida. Meningkatnya reaksi deoksigenasi trigliserida disebabkan semakin luasnya areal terjadinya reaksi deoksigenasi tersebut. Semakin luas permukaan penyangga dari suatu katalis mengindikasikan semakin kecilnya partikel katalis dan kemampuan distribusi katalis yang dapat berlangsung baik di sepanjang reaksi. Hal ini akan meningkatkan aktivitas katalis NiMo/Al₂O₃ untuk melangsungkan reaksi deoksigenasi asam oleat melalui reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi. Oleh karena itu, hasil deoksigenasi asam oleat yang menggunakan katalis sampel 3 mengandung lebih banyak alkana dibandingkan hasil deoksigenasi asam oleat yang menggunakan katalis sampel 2 yang artinya pemutusan ikatan rangkap lebih efisien terjadi pada komposisi minyak deoksigenasi dengan katalis sampel 3.

4.3.4.2 Pengaruh Tekanan Awal Raksi Terhadap Produk Minyak Deoksigenasi

Tekanan awal reaksi untuk reaksi deoksigenasi asam oleat divariasikan, yakni sebesar 9 bar dan 15 bar. Variasi tekanan ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh tekanan terhadap minyak deoksigenasi yang dihasilkan. Kondisi operasi dari reaksi ini adalah suhu sebesar 400°C dan kecepatan pengadukan sebesar 800 rpm. Katalis yang digunakan adalah tipe sampel 2 dan sampel 3. Untuk masing-masing variasi tekanan, terdapat dua sampel minyak deoksigenasi.

Berdasarkan hasil interpretasi FT-IR dari minyak deoksigenasi dengan variasi tekanan yang digunakan, penentuan gugus fungsi yang terdapat pada hasil interpretasi tersebut dilakukan dengan cara mencocokkan interpretasi FT-IR untuk kedua jenis minyak deoksigenasi pada Lampiran (Lampiran 1 sampai Lampiran 4) dengan Tabel 2.7 yang menjelaskan jenis serapan-serapan khas gugus fungsi. Berikut merupakan gugus fungsi yang terdapat pada kedua minyak tersebut yang disajikan pada Tabel 4.13 di bawah ini :

Tabel 4.13 Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 9 bar

Ikatan	Gugus Fungsi	Tekanan 9 bar			
		Sampel Minyak 2a		Sampel Minyak 3a	
		Keberadaan	%T	Keberadaan	%T
C-H	Alkana	√	49,22	√	69,84
C-H	Alkena	-	-	-	-
C-H	Aromatik	√	83,92	√	92,62
C=O	Keton	√	14,40	√	38,47
C-O	Ester	-	-	-	-

Tabel 4.14 Gugus Fungsi Minyak Deoksigenasi Pada Tekanan 15 bar

Ikatan	Gugus Fungsi	Tekanan 15 bar			
		Sampel Minyak 2c		Sampel Minyak 3c	
		Keberadaan	%T	Keberadaan	%T
C-H	Alkana	√	59,13	√	66,88
C-H	Alkena	-	-	-	-
C-H	Aromatik	√	83,92	√	96,90
C=O	Keton	√	14,55	√	26,47
C-O	Ester	-	-	-	-

Pada analisis FT-IR ini terlihat bahwa peningkatan tekanan akan memberikan dampak kenaikan gugus fungsi alkana yang dihasilkan. Pada tekanan 9 bar untuk sampel minyak 2a terjadi peningkatan gugus alkana sebesar 9,91 %. Kenaikan tekanan gas H₂ yang diberikan ke dalam reaktor akan menurunkan laju dekarboksilasi trigliserida sehingga selektivitas terhadap CO₂ semakin rendah. Meningkatnya tekanan H₂ yang diberikan ke dalam reaktor menyebabkan selektivitas produk secara mendadak akan beralih dari CO₂ menjadi CO dan selektivitas terhadap kenaikan gugus fungsi alkana.

4.3.5 Analisis GC-FID

Fokus dari hasil penelitian ini adalah pengamatan terhadap penurunan jumlah asam lemak tidak jenuh (FFA) karena reaksi deoksigenasi. Seperti yang telah disebutkan pada tinjauan pustaka, penurunan komposisi FFA yang memiliki ikatan rangkap menjadi faktor utama dalam peningkatan stabilitas oksidasi *renewable diesel* karena senyawa ini sangat mudah teroksidasi. Sebagai konsekuensi dari deoksigenasi, maka rasio senyawa asam lemak jenuh (*saturated acid*) terhadap FFA akan meningkat. Batasan yang diinginkan adalah *renewable diesel* yang terbebas dari senyawa *polyunsaturated acid* agar stabilitas oksidasinya relatif lebih tinggi namun tidak sampai membuat *renewable diesel* menjadi padat. Oleh karena itu, sampel yang akan digunakan adalah sampel yang beroperasi pada kondisi suhu 400°C dan pengadukan 800 rpm. Sampel tersebut adalah sampel 2a,

sampel 2c, sampel 3a, dan sampel 3c di mana sampel-sampel ini divariasikan dalam hal tekanan dan kondisi katalis nanopartikel NiMo/Al₂O₃ yang digunakan.

4.3.5.1 Pengaruh Tekanan Reaksi Terhadap Produk Minyak Deoksigenasi

Fokus dari hasil penelitian ini adalah pengamatan terhadap penurunan jumlah asam lemak tidak jenuh (FFA) karena reaksi deoksigenasi. Seperti yang telah disebutkan pada tinjauan pustaka, penurunan komposisi FFA yang memiliki ikatan rangkap menjadi faktor utama dalam peningkatan stabilitas oksidasi *renewable diesel* karena senyawa ini sangat mudah teroksidasi. Sebagai konsekuensi dari deoksigenasi, maka rasio senyawa asam lemak jenuh (*saturated acid*) terhadap FFA akan meningkat. Batasan yang diinginkan adalah *renewable diesel* yang terbebas dari senyawa *polyunsaturated acid* agar stabilitas oksidasinya relatif lebih tinggi namun tidak sampai membuat *renewable diesel* menjadi padat.

Identifikasi senyawa asam lemak menggunakan GC-FID dengan metode yang diatur agar pembacaan senyawa asam lemak dapat optimal. Pada kenyataannya, hasil analisis GC-FID merupakan puncak-puncak yang tajam dan memiliki waktu retensi yang khas untuk setiap senyawa asam lemak. Data *library* yang dimiliki oleh alat tersebut menyediakan informasi seperti waktu retensi, *similarity index* (SI), nama molekul, dan berat molekul relatif. Puncak-puncak yang diamati untuk setiap run bersifat selektif.

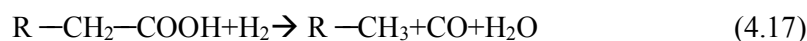
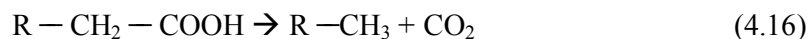
Pada hasil minyak deoksigenasi ini, hasilnya dibagi berdasarkan besar tekanan yaitu 9 bar dan 15 bar. Hasil dari GC-FID bisa dilihat pada tabel 4.15. Hasil dari GC-FID untuk kedua variasi tekanan, dapat diketahui bahwa peningkatan tekanan mengakibatkan selektivitas reaksi terhadap CO₂ (dekarboksilasi) menurun sehingga reaksi utama yang terjadi adalah dekarbonisasi yang menghasilkan solar dan CO sebagai produk samping. Peningkatan produksi solar ini meningkat seiring penambahan tekanan. Peningkatan solar tertinggi dapat dilihat pada

sampel minyak 2c. Sedangkan penurunan reaksi dekarboksilasi menjadi penyebab utama menurunnya konversi asam oleat menjadi solar yakni penurunan sebesar 8,14% untuk penurunan tekanan reaksi sebesar 6 bar.

Tabel 4.15 Hasil GC-FID Untuk Tekanan 9 bar dan 15 bar

Rantai Karbon	% Wt				Kesetaraan
	Tekanan 9 bar		Tekanan 15 bar		
	Sampel Minyak 2a	Sampel Minyak 3a	Sampel Minyak 2c	Sampel Minyak 3c	
C ₁ -C ₅	0,20	0,10	0,35	0,16	Gas
C ₆ -C ₁₁	8,08	8,16	7,93	7,67	Biogasolin
C ₁₁ -C ₁₂	5,47	5,09	5,31	6,90	Kerosin
C ₁₂ -C ₁₈	42,35	41,86	50,85	49,88	Solar
C ₁₉ -C ₂₅	34,94	37,16	31,54	30,35	Pelumas
C ₂₁ -C ₂₇	27,36	29,34	22,40	23,37	Fuel Oil

Untuk dapat memahami hasil tersebut dipengaruhi oleh jalur reaksi ini di mana senyawa trigliserida dihidrogenasi dan pecah dalam bentuk senyawa intermediat yang dalam hal ini di asumsikan sebagai monogliserida, digliserida, dan asam karboksilat. Senyawa intermediat ini kemudian dikonversi menjadi alkana melalui tiga jalur yang berbeda yaitu dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrogenasi. Jalur tersebut bila dituliskan, seperti yang terlihat di bawah ini :

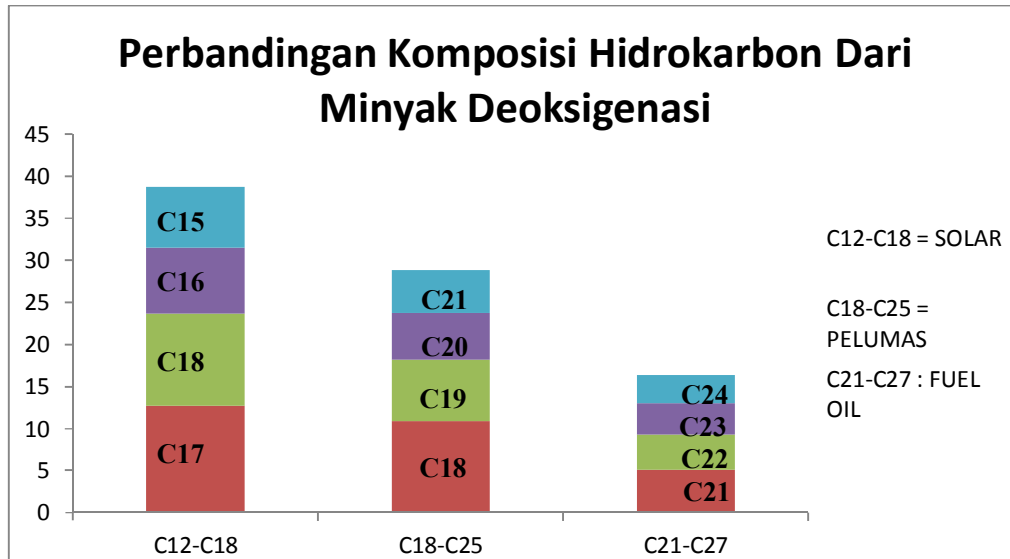


Pada ketiga persamaan di atas menjelaskan perbedaan jalur untuk produksi alkana dengan asam karboksilat sebagai reaktan. Jalur dekarboksilasi menggunakan konversi asam karboksilat menjadi gugus metil dan CO₂ sebagaimana terlihat pada persamaan (4.16). Pada jalur ini, asam oleat terlebih dahulu dipecah ikatan rangkapnya menjadi asam stearat yang merupakan asam lemak jenuh yang tidak lagi memiliki

ikatan rangkap. Tidak ada hidrogen yang dibutuhkan untuk mengonversi asam karboksilat menjadi alkana pada jalur dekarboksilasi. Karbon monoksida diproduksi pada jalur dekarbonilasi di mana gugus karboksil direaksikan dengan hidrogen untuk memproduksi gugus metil, CO dan air sebagaimana digambar pada persamaan (4.17). Reaksi hidredeoksigenasi termasuk jalur untuk mengonversi asam karboksilat dengan hidrogen untuk memproduksi alkana dan air sebagaimana digambarkan pada persamaan (4.18). Pada jalur ini diperlukan *bifunctional* katalis yang berfungsi pada reaksi hidrogenasi (di mana dalam hal ini NiMo) dan untuk reaksi dehidrasi (katalis asam). Penggunaan hidrogen semakin meningkat sesuai dengan reaksi yang terjadi, yaitu : hidredeoksigenasi > dekarbonilasi > dekarboksilasi.

Hubungan antara dekarbonilasi dan dekarboksilasi vs hidredeoksigenasi bisa dibandingkan dengan melihat pada hasil n-C₁₇ (produk dari dekarbonilasi dan dekarboksilasi) dengan n-C₁₈ (produk dari hidredeoksigenasi) dikarenakan trigliserida tidak lagi mengandung asam lemak bebas.

Untuk melihat komposisi hidrokarbon pada minyak deoksigenasi dibuat suatu grafik batang. Sampel yang diambil adalah sampel dengan % wt kesetaraan solar paling besar yakni sampel 2c. Perbandingan komposisi hidrokarbon pada minyak deoksigenasi sampel 2c bisa dilihat pada grafik di bawah ini :



Gambar 4.16 Perbandingan Komposisi Hidrokarbon Minyak Deoksigenasi Sampel 2c

4.3.5.2 Pengaruh Kondisi Katalis Terhadap Produk Minyak Deoksigenasi

Pada hasil produk minyak deoksigenasi dari uji GC-FID terhadap kondisi katalis didapatkan bahwa produk terbesar adalah solar (Tabel 4.16).

Tabel 4.16 Hasil GC-FID Minyak Deoksigenasi Untuk Kondisi Sampel Katalis 2 dan 3

Rantai Karbon	% Wt				Kesetaraan
	Sampel Katalis 2		Sampel Katalis 3		
	Sampel Minyak 2a	Sampel Minyak 2c	Sampel Minyak 3a	Sampel Minyak 3c	
C ₁ -C ₅	0,20	0,35	0,10	0,16	Gas
C ₆ -C ₁₁	8,08	7,93	8,16	7,67	Biogasolin
C ₁₁ -C ₁₂	5,47	5,31	5,09	6,90	Kerosin
C ₁₂ -C ₁₈	42,35	50,85	41,86	49,88	Solar
C ₁₉ -C ₂₅	34,94	31,54	37,16	30,35	Pelumas
C ₂₁ -C ₂₇	27,36	22,40	29,34	23,37	Fuel Oil

Kesetaraan dengan solar ini mencapai 50.85% untuk sampel 2c. Untuk sampel minyak deoksigenasi yang lain juga sudah hampir mencapai 50 %. Namun kesetaraan untuk lubricant juga cukup besar yakni berada di rentang 30 %. Sebagai katalis, NiMo/Al₂O₃ memiliki aktivitas pemotongan ikatan C-O yang tinggi, namun NiMo/Al₂O₃ juga memiliki kekurangan, yakni aktivitas perengkahan ikatan C-C yang juga tinggi. Hal ini mengakibatkan munculnya produk sampingan hasil dekarboksilasi dengan katalis NiMo/Al₂O₃ cenderung hidrokarbon ringan (seperti < C₈) walaupun nilai tersebut cukup kecil yaitu berkisar antara 7 % – 8 %.

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

- 1) Katalis NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi dan digunakan untuk reaksi deoksigenasi asam oleat memiliki ukuran kristal sebesar 27,33 nm (sampel 2, suhu 650°C) dan 23,06 nm (sampel 3, suhu 700°C).
- 2) Katalis NiMo/Al₂O₃ yang dipreparasi dan digunakan untuk reaksi deoksigenasi asam oleat memiliki ukuran partikel sebesar 93,43 nm (sampel 2, suhu 650°C) dan 59,07 nm (sampel 3, suhu 700°C).
- 3) Konversi asam oleat menjadi komponen hidrokarbon solar tertinggi pada penelitian ini adalah pada sampel 3c yang direaksikan pada tekanan 15 bar, suhu 400°C dan kecepatan pengadukan 800 rpm. Konversi ini sebesar 68,51 %.
- 4) Kesetaraan terhadap solar berhasil dicapai sebesar 50,85% pada sampel minyak deoksigenasi (sampel 2c).

5.2 Saran

- 1) Untuk penelitian selanjutnya, sebaiknya dilakukan variasi waktu kalsinasi saat preparasi katalis nanopartikel. Hal ini dilakukan untuk mendapatkan ukuran kristal dan partikel katalis yang berukuran lebih baik dari yang sudah didapatkan pada penelitian ini.
- 2) Pada penelitian selanjutnya, untuk karakterisasi katalis nanopartikel, sebaiknya tidak lagi menggunakan uji SEM namun langsung menggunakan uji FE-SEM untuk mendapatkan hasil yang lebih akurat.
- 3) Pada penelitian selanjutnya, dalam melakukan reaksi deoksigenasi sebaiknya dilakukan variasi suhu dan lamanya waktu reaksi untuk mengetahui pengaruh lamanya reaksi deoksigenasi terhadap kualitas produk minyak deoksigenasi.
- 4) Pada penelitian selanjutnya, dalam melakukan reaksi deoksigenasi, sebaiknya katalis terlebih dahulu dihilangkan senyawa oksidanya dengan melakukan *purging*.

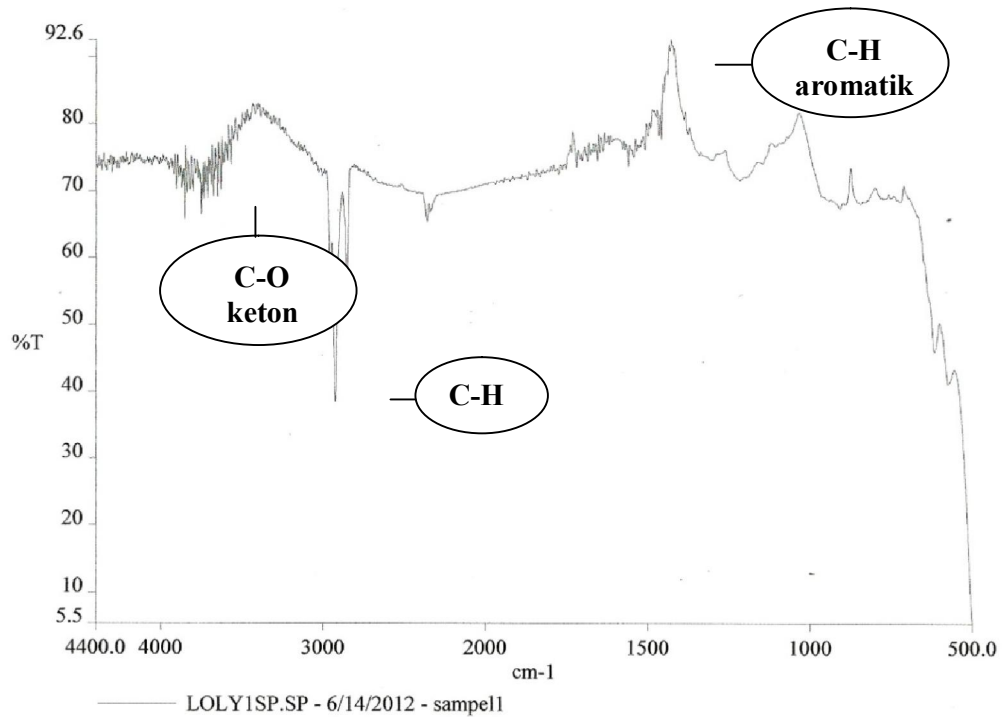
DAFTAR PUSATAKA

- Abdullah, A.K., Ahmad, R.M., Liherlinah. and Muhammad,S. (2008). Sintesis dan Pengujian Katalis Nanokristalin Cu/ZnO/Al₂O₃ dengan Metode Pemanasan Dalam Larutan Polimer untuk Aplikasi Konversi Metanol Menjadi Hidrogen. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, **01**. Pp. 1-10.
- Ade, N. (2009). *Sintesis Mentol dari Sitronelal dalam Proses Satu Tahap dengan Katalis Dwifungsi*. Tesis Sarjana. Institut Pertanian Bogor, Bogor.
- Boyas, R.S., Liu, Y., Minowa, T. (2011). Production of Green Diesel By Hydrocracking of Canola Oil On Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ And Pt-Zzeolitic Based Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **50**. Pp. 2791-2799.
- Coates, J. (2000). Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach. *Appl. Spectrosc. Rev*, **31**. Pp. 179-192.
- Febie, A.P., Malik, A.B., Manshuri., Triwikantoro., Darminto. (2010). Sintesis Nanopartikel Fe₃O₄ dengan Template PEG-1000 dan Karakterisasi Sifat Magnetiknya. *Jurnal Material dan Energi Indonesia*, **01**. Pp. 1-6.
- Fransisca. (2012). Sintesis *Green Diesel* Dari minyak Jarak Melalui Reaksi Deoksigenasi Menggunakan Katalis Nano NiO/Al₂O₃. Tesis Sarjana. Universitas Indonesia, Depok. Pp 18-47.
- Glen, J.I. (2008). *Liquid phase Deoxygenation of Free Fatty Acids to Hydrocarbon Using Supported Palladium Catalyst*. Doctoral Thesis. North Carolina State University, North Carolina.
- Hussein, M.M. and Nassar, N.N. (2008). Nanoparticle Preparation Using the Single Microemulsions Scheme. *Current Nanoscience*, **04**. Pp. 370-380.
- Jianfen ,L.R.Y., Bo, X., David, T.L. and Dong, H.L. (2008). Preparation of Nano-NiO Particles and Evaluation of Their Catalytic Activity in Pyrolyzing Biomass Components. *Energy & Fuels*, **22**. Pp. 16-23.
- Kalnes, T., Terry, M., and David, R. S. (2007). Green Diesel: A Second Generation Biofuel. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, **05**. Pp. 1-11.

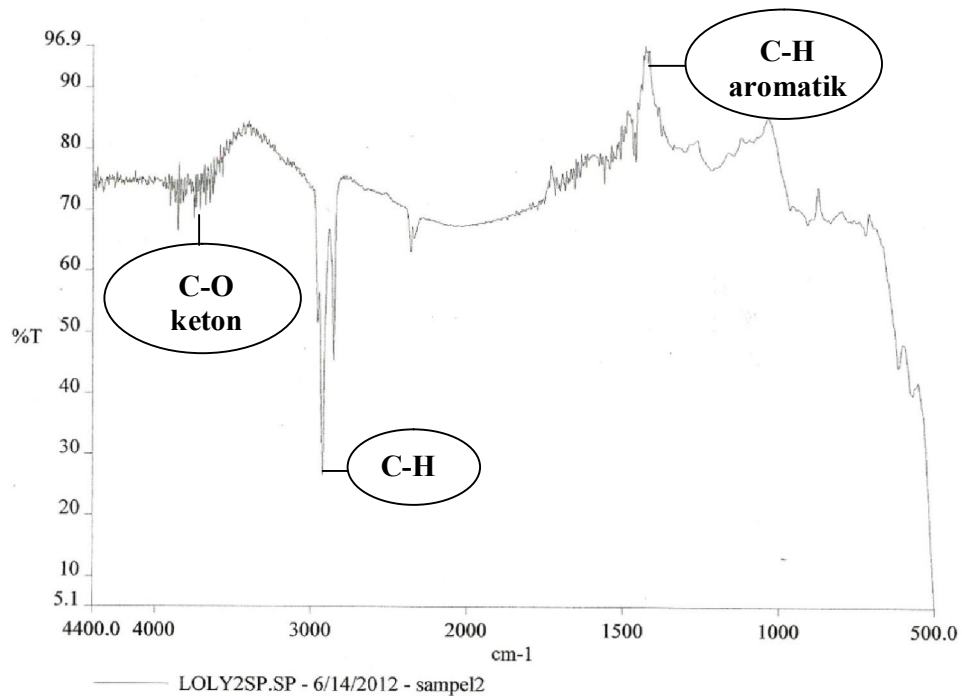
- Kumar, R., Rana, B. S., Tiwari, R., Verma, D., Kumar, R., Joshi, R.K., Garg, M. O., Sinha, A. K. (2010). Hydroprocessing of jatropha oil and its mixtures with gas oil. *Green Chem.*, **12**. Pp. 2232-2239.
- Lappas, A.A., Bezergianni, S., Vasalos, I.A. (2008). Production of Biofuels via Co-processing in Conventional Refining Processes. *Catalysis Today*, **145**. Pp. 55-62.
- Latununuwe, A., Setiawan, A., Lubis, P., Yulkifli, Winata, T., Sukirno. (2008). Penumbuhan Nanokatalis Co-Fe dengan Metode Sputtering [online]. Available from : <http://file.upi.edu/> [Accessed 03:04:12]
- Lestari, S., Mañki-Arvela, P., Erañen, K., Murzin, D.Y. (2010). Diesel-like Hydrocarbons from Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid over Supported Pd Nanoparticles on SBA-15 Catalysts. *Catalyst Letter*, **134**. Pp. 250-257.
- Li, J., Yan, Y., Xiao, B., Liang, D. T., Lee, D, H., (2008). *Preparation of Nano-NiO Particles and Evaluation of Their Catalytic Activity in Pyrolyzing Biomass Components*. *Energy & Fuels*, **22**, 16-23.
- Liherlinah. (2009). *Sintesis Nanokatalis Cu/ZnO/Al₂O₃ dengan untuk Mengubah Metanol Menjadi Hidrogen*. Tesis S1. Institut Teknologi Bandung, Bandung. Pp. 14-56.
- Liherlinah, Abdullah, M.A., Khairurrijal., (2009). Sintesis Nanokristalin CuO/ZnO/Al₂O₃ untuk Mengubah Metanol menjadi Hidrogen untuk Bahan Bakar Kendaraan Fuel Cell. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, **1**. Pp. 90-95.
- Lixiong, L., Coppola, E., Rine, J., Miller J.L., Walker, D. (2010). Catalytic Hydrothermal Conversion of Tryglycerides to Non-ester Biofuels. *Energy Fuels*, **24**. Pp. 1305-1315.
- Nasikin, M and Susanto, B. H. (2010). *Katalisis Heterogen*. Depok : Universitas Indonesia press. Pp. 42-64.
- Patricia, L., Altje, L., Toto, W. (2009). Penumbuhan Nanopartikel Nikel dengan DC- Unbalanced Magnetron Sputtering. *Jurnal Nanosains & Nanoteknologi*, **2**. Pp. 71-73.

- Setiadi, Suranto, A., (2009). *Reaksi Dekarboksilasi Minyak Jarak Pagar Untuk Pembuatan Hidrokarbon Setara Fraksi Diesel Dengan Penambahan Ca(OH)₂*. Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia. Pp. 1-8.
- Shazia, A. and Bernd, T. (2010). Characterization of Polyoxyethylenes According to The Number of Hydroxy End Groups by Hydrophilic Interaction Chromatography at Critical Conditions for Polyethylene Glycol. *Anal Bioanal Chem*, **10**. p. 17.
- Simacek, P. D., Kubička, G., Pospíšil, M. (2009). Hydroprocessed Rapeseed Oil as a Source of Hydrocarbon-Based Biodiesel. *Fuel*, **88(3)**. Pp. 456 – 460.
- Simakova, I. (2010). *Catalytic transformations of fatty acids derivatives for food, oleochemicals and fuels over carbon supported platinum group metals*. Doctoral Thesis. ABO Academy University, Finland. Pp. 28-78.
- Sinaga, A.C. (2011). *Preparasi, Karakterisasi, dan Uji Reaksi Katalis Nano NiO/Al₂O₃ untuk Sintesis Bahan Bakar Bio Non Ester Dari Minyak Jarak Melalui Pirolisis Berkatalis*. Tesis Sarjana. Universitas Indonesia, Depok. Pp 18-47.
- Skoog, D. A., Holler, F. J., Nieman, T. A. (1998). *Principle of Instrument Analysis*. Philadelphia : Brooks Cole. p. 102.
- Snare, M., Maki-Arvela, P., Simakova, I.L., Myllyoja, J., Murzin, D.Y. (2009). Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid and Palmitic Acid in Semibatch Mode. *Russian J. Phys.Chem. B*, **03**. p. 17.
- Snare, M., Kubickova, I., Maki-Arvela, P., Chichova, D., Erañen, K., Murzin, D.Y. (2008). Catalytic deoxygenation of unsaturated renewable feedstocks for production of diesel fuel hydrocarbons. *Fuels*, **87**. p. 933.
- Snare, M., Kubickova, I., Maki-Arvela, P., Erañen, K., Murzin, D.Y. (2006). Catalytic deoxygenation of stearic acid were investigated over palladium supported on acid modified mesoporous silica SBA15 and MCM-41. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**. p. 5708.
- Tonya, M., Grubb, D., Crocker, M. (2008). Upgrading of Algae Oil to Hydrocarbon Fuels. *Science*, **300**. Pp. 2075-2077.
- Vivek, P. and Rajender, S.V. (2010). Green Chemistry by Nano-Catalysis. *Green Chem*, **12**. Pp. 743-754.

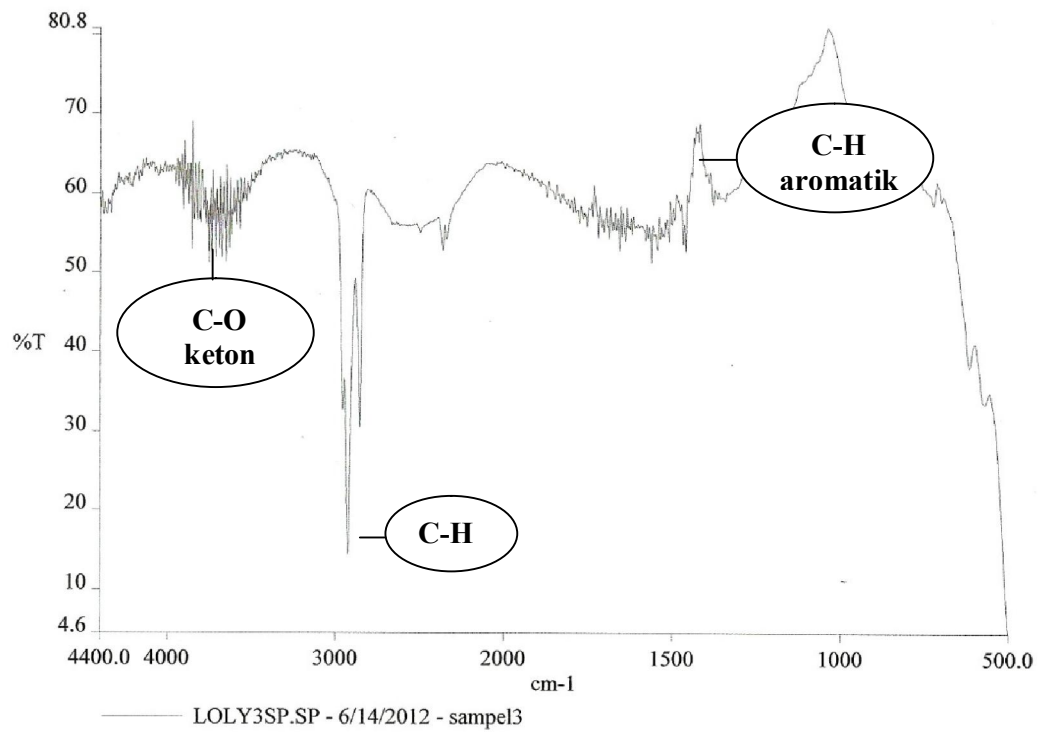
LAMPIRAN



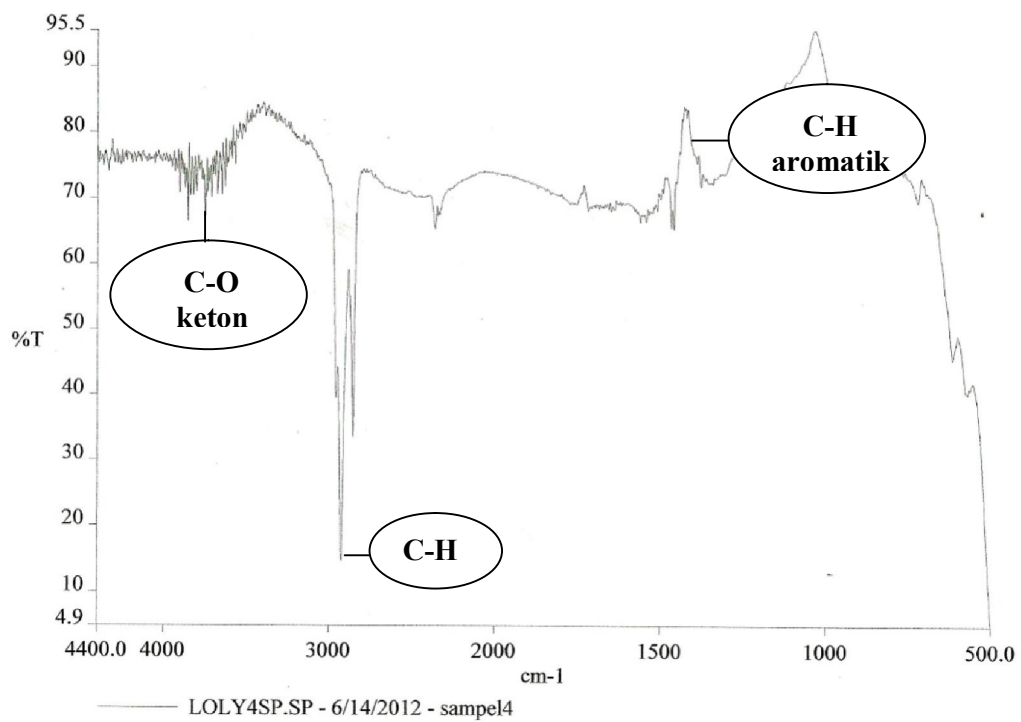
Lampiran 1 Hasil FT-IR Untuk Sampel 2a Pada Tekanan 9 bar



Lampiran 2 Hasil FT-IR Untuk Sampel 2c Pada Tekanan 15 bar



Lampiran 3 Hasil FT-IR Untuk Sampel 3a Pada Tekanan 9 bar



Lampiran 4 Hasil FT-IR Untuk Sampel 3c Pada Tekanan 15 bar

Perhitungan Konversi dan Selektivitas

(Lampiran 5 Perhitungan Konversi dan Selektivitas Untuk Masing-Masing Sampel)

SAMPEL 2A

Feed	= 87 g
Hasil Kondenser	= 22,7
Hasil Reaksi	= 63,5
Gas Reaksi	= 0,8
Distilat 140-200	= 2,7
Distilat 200-300	= 30
Residu	= 30,8
Konversi =	

$$Konversi = \frac{(Feed^{400} - Produk^{400})}{Feed^{400}} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = \frac{(87 - 30,8)}{87} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = 64,60\%$$

Selektivitas Biogasolin=

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{140-200} - Produk^{140-200})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{(2,7)}{(87 - 30,8)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 4,80\%$$

Selektivitas Biosolar =

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{200-300} - Produk^{200-300})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{30}{(87 - 30,8)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 53,38\%$$

SAMPEL 2C

Feed	= 98
Hasil Kondenser	= 21,57
Hasil Reaksi	= 71,75
Gas Reaksi	= 4,68
Distilat 140-200	= 2,5
Distilat 200-300	= 39
Residu	= 30,25

Konversi =

$$Konversi = \frac{(Feed^{400} - Produk^{400})}{Feed^{400}} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = \frac{(98 - 30,25)}{87} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = 69,13\%$$

Selektivitas Biogasolin=

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{140-200} - Produk^{140-200})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{2,5}{(98 - 30,25)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 3,69\%$$

Selektivitas Biosolar =

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{200-300} - Produk^{200-300})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{39}{(98 - 30,25)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 57,56\%$$

SAMPEL 3A

Feed	= 95
Hasil Kondenser	= 22,4
Hasil Reaksi	= 70
Gas Reaksi	= 2,6
Distilat 140-200	= 3,5
Distilat 200-300	= 32
Residu	= 34,5

Konversi =

$$Konversi = \frac{(Feed^{400} - Produk^{400})}{Feed^{400}} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = \frac{(95 - 34,5)}{95} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = 63,68\%$$

Selektivitas Biogasolin=

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{140-200} - Produk^{140-200})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{3,5}{(95 - 34,5)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 5,78\%$$

Selektivitas Biosolar =

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{200-300} - Produk^{200-300})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{32}{(95 - 34,5)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 52,89\%$$

SAMPEL 3C

Feed	= 98,5
Hasil Kondenser	= 27,39
Hasil Reaksi	= 70,07
Gas Reaksi	= 1,04
Distilat 140-200	= 2,6
Distilat 200-300	= 36,45
Residu	= 31,02

Konversi =

$$Konversi = \frac{(Feed^{400} - Produk^{400})}{Feed^{400}} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = \frac{(98,5 - 31,02)}{98,5} \times 100\%$$

$$Konversi Sampel 2a = 68,51\%$$

Selektivitas Biogasolin=

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{140-200} - Produk^{140-200})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{2,6}{(98,5 - 31,02)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 3,85\%$$

Selektivitas Biosolar =

$$Selektivitas = \frac{(Feed^{200-300} - Produk^{200-300})}{(Feed^{400} - Produk^{400})} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = \frac{36,45}{(98,5 - 31,02)} \times 100\%$$

$$Selektivitas Sampel 2a = 54,01\%$$

COMPANY :
COMPOSITIONAL ANALYSIS
 by Liquid Chromatography

STOCK TANK SAMPLE

Transfer File

Sample 1,

C36+ 3 Decimal		Stock Tank Liquid		Total Fluid		Component Properties	
Component		Wt	Mol	Wt	Mol	MW	Density
Liquid (Stk Tank)		%	%	%	%	gm/mol	gm/cm ³
N2	Nitrogen	0.000	0.000			28.01	0.8086
CO2	Carbon Dioxide	0.000	0.000			44.01	0.8172
H2S	Hydrogen Sulfide	0.000	0.000			34.08	0.8006
C1	Methane	0.000	0.001			16.04	0.2997
C2	Ethane	0.002	0.012			30.07	0.3558
C3	Propane	0.015	0.075			44.10	0.5065
iC4	iso-Butane	0.004	0.016			58.12	0.5623
nC4	n-Butane	0.079	0.311			58.12	0.5834
neoC5	Neo-pentane	0.002	0.008			72.15	0.5968
iC5	iso-Pentane	0.095	0.302			72.15	0.6238
nC5	n-Pentane	0.179	0.567			72.15	0.6305
C6	Hexanes	0.518	1.372			86.18	0.6631
MCP	Methyl Cyclo Pentane	0.024	0.064			84.16	0.7533
BZ	Benzene	0.109	0.319			78.11	0.8820
CH	Cyclohexane	0.042	0.115			84.16	0.7827
C7	Heptanes	0.908	2.069			100.20	0.6875
MCH	Methyl Cyclo Hexane	0.089	0.208			98.19	0.7740
TOL	Toluene	0.492	1.219			92.14	0.8734
C8	Octanes	1.490	2.981			114.23	0.7063
EBZ	Ethyl Benzene	0.144	0.310			106.17	0.8735
MPX	Methyl+Para Xylene	0.062	0.133			106.17	0.8671
O-X	Ortho Xylene	0.515	1.108			106.17	0.8840
C9	Nonanes	1.212	2.159			128.26	0.7212
IPBZ	Iso-Propyl benzene	0.101	0.192			120.19	0.8797
NPBZ	n-Propyl benzene	0.176	0.335			120.19	0.8797
124TB	1,2,4-Trimethylbenzene	0.462	0.878			120.19	0.8797
C10	Decanes	1.260	2.023			142.28	0.7335
C11	Undecanes	2.428	3.774			147.00	0.7890
C12	Dodecanes	3.042	4.317			161.00	0.8000
C13	Tridecanes	3.690	4.817			175.00	0.8110
C14	Tetradecanes	4.280	5.146			190.00	0.8220
C15	Pentadecanes	6.215	6.893			206.00	0.8320
C16	Hexadecanes	6.539	6.730			222.00	0.8390
C17	Heptadecanes	10.176	9.812			237.00	0.8470
C18	Octadecanes	8.405	7.651			251.00	0.8520
C19	Nonadecanes	7.006	6.087			263.00	0.8570
C20	Eicosanes	5.413	4.497			275.00	0.8620
C21	Heneicosanes	5.434	4.266			291.00	0.8670
C22	Docosanes	4.996	3.743			305.00	0.8720
C23	Tricosanes	5.053	3.631			318.00	0.8770
C24	Tetracosanes	3.147	2.172			331.00	0.8810
C25	Pentacosanes	3.890	2.576			345.00	0.8850
C26	Hexacosanes	2.561	1.630			359.00	0.8890
C27	Heptacosanes	2.281	1.393			374.00	0.8930
C28	Octacosanes	2.212	1.303			388.00	0.8960
C29	Nonacosanes	1.367	0.777			402.00	0.8990
C30	Triacosanes	1.027	0.564			416.00	0.9020
C31	Hentriacontanes	0.879	0.467			430.00	0.9060
C32	Dotriacontanes	0.671	0.345			444.00	0.9090
C33	Tritriacontanes	0.525	0.262			458.00	0.9120
C34	Tetraatriacontanes	0.299	0.145			472.00	0.9140
C35	Pentatriacontanes	0.290	0.136			486.00	0.9170
C36+	Hexatriacontanes plus	0.194	0.089			500.00	0.9190
	Total	100.000	100.000				

Lampiran 6 Hasil GC-FID Untuk Sampel 1

COMPANY :
COMPOSITIONAL ANALYSIS
 by Liquid Chromatography

STOCK TANK SAMPLE		Transfer File		Sample 2,			
C36+ 3 Decimal Component Liquid (Stk Tank)		Stock Tank Liquid		Total Fluid		Component Properties	
		Wt %	Mol %	Wt %	Mol %	MW gm/mol	Density gm/cm ³
N2	Nitrogen	0.000	0.000			28.01	0.8086
CO2	Carbon Dioxide	0.000	0.000			44.01	0.8172
H2S	Hydrogen Sulfide	0.000	0.000			34.08	0.8006
C1	Methane	0.000	0.001			16.04	0.2997
C2	Ethane	0.002	0.014			30.07	0.3558
C3	Propane	0.017	0.088			44.10	0.5065
iC4	iso-Butane	0.013	0.048			58.12	0.5623
nC4	n-Butane	0.099	0.375			58.12	0.5834
neoC5	Neo-pentane	0.004	0.012			72.15	0.5968
iC5	iso-Pentane	0.214	0.655			72.15	0.6238
nC5	n-Pentane	0.209	0.642			72.15	0.6305
C6	Hexanes	0.656	1.685			86.18	0.6631
MCP	Methyl Cyclo Pentane	0.025	0.066			84.16	0.7533
BZ	Benzene	0.106	0.302			78.11	0.8820
CH	Cyclohexane	0.055	0.145			84.16	0.7827
C7	Heptanes	1.000	2.209			100.20	0.6875
MCH	Methyl Cyclo Hexane	0.112	0.252			98.19	0.7740
TOL	Toluene	0.164	0.393			92.14	0.8734
C8	Octanes	1.483	2.873			114.23	0.7063
EBZ	Ethyl Benzene	0.144	0.301			106.17	0.8735
MPX	Methyl+Para Xylene	0.079	0.164			106.17	0.8671
O-X	Ortho Xylene	0.516	1.076			106.17	0.8840
C9	Nonanes	1.116	1.925			128.26	0.7212
IPBZ	Iso-Propyl benzene	0.086	0.158			120.19	0.8797
NPBZ	n-Propyl benzene	0.055	0.102			120.19	0.8797
124TB	1,2,4-Trimethylbenzene	0.466	0.858			120.19	0.8797
C10	Decanes	1.244	1.935			142.28	0.7335
C11	Undecanes	2.212	3.330			147.00	0.7890
C12	Dodecanes	3.101	4.261			161.00	0.8000
C13	Tridecanes	4.039	5.107			175.00	0.8110
C14	Tetradecanes	4.981	5.777			190.00	0.8220
C15	Pentadecanes	7.174	7.706			206.00	0.8320
C16	Hexadecanes	7.921	7.896			222.00	0.8390
C17	Heptadecanes	12.754	11.906			237.00	0.8470
C18	Octadecanes	10.896	9.606			251.00	0.8520
C19	Nonadecanes	7.279	6.125			263.00	0.8570
C20	Eicosanes	5.575	4.486			275.00	0.8620
C21	Heneicosanes	5.092	3.872			291.00	0.8670
C22	Docosanes	4.222	3.063			305.00	0.8720
C23	Tricosanes	3.682	2.562			318.00	0.8770
C24	Tetracosanes	3.362	2.248			331.00	0.8810
C25	Pentacosanes	2.328	1.493			345.00	0.8850
C26	Hexacosanes	2.215	1.365			359.00	0.8890
C27	Heptacosanes	1.494	0.884			374.00	0.8930
C28	Octacosanes	1.136	0.648			388.00	0.8960
C29	Nonacosanes	0.797	0.439			402.00	0.8990
C30	Triacosanes	0.478	0.254			416.00	0.9020
C31	Hentriacosanes	0.436	0.224			430.00	0.9060
C32	Dotriacosanes	0.329	0.164			444.00	0.9090
C33	Tritriacosanes	0.239	0.116			458.00	0.9120
C34	Tetratriacosanes	0.206	0.096			472.00	0.9140
C35	Pentatriacosanes	0.107	0.049			486.00	0.9170
C36+	Hexatriacosanes plus	0.100	0.044			500.00	0.9190
	Total	100.000	100.000				

Lampiran 7 Hasil GC-FID Untuk Sampel 2

COMPANY :
COMPOSITIONAL ANALYSIS
 by Liquid Chromatography

STOCK TANK SAMPLE		Transfer File		Sample 3,			
<input type="text" value="C36+"/> <input type="text" value="3 Decimal"/> Component <input type="text" value="Liquid (Stk Tank)"/>		Stock Tank Liquid		Total Fluid		Component Properties	
		Wt %	Mol %	Wt %	Mol %	MW gm/mol	Density gm/cm ³
N2	Nitrogen	0.000	0.000			28.01	0.8086
CO2	Carbon Dioxide	0.000	0.000			44.01	0.8172
H2S	Hydrogen Sulfide	0.000	0.000			34.08	0.8006
C1	Methane	0.000	0.001			16.04	0.2997
C2	Ethane	0.002	0.013			30.07	0.3558
C3	Propane	0.014	0.075			44.10	0.5065
iC4	iso-Butane	0.001	0.003			58.12	0.5623
nC4	n-Butane	0.074	0.293			58.12	0.5834
neoC5	Neo-pentane	0.002	0.007			72.15	0.5968
iC5	iso-Pentane	0.007	0.022			72.15	0.6238
nC5	n-Pentane	0.177	0.561			72.15	0.6305
C6	Hexanes	0.514	1.365			86.18	0.6631
MCP	Methyl Cyclo Pentane	0.023	0.062			84.16	0.7533
BZ	Benzene	0.054	0.157			78.11	0.8820
CH	Cyclohexane	0.060	0.162			84.16	0.7827
C7	Heptanes	1.088	2.486			100.20	0.6875
MCH	Methyl Cyclo Hexane	0.104	0.241			98.19	0.7740
TOL	Toluene	0.237	0.589			92.14	0.8734
C8	Octanes	1.510	3.027			114.23	0.7063
EBZ	Ethyl Benzene	0.169	0.365			106.17	0.8735
MPX	Methyl+Para Xylene	0.078	0.167			106.17	0.8671
O-X	Ortho Xylene	0.563	1.214			106.17	0.8840
C9	Nonanes	1.234	2.203			128.26	0.7212
IPBZ	Iso-Propyl benzene	0.101	0.192			120.19	0.8797
NPBZ	n-Propyl benzene	0.185	0.353			120.19	0.8797
124TB	1,2,4-Trimethylbenzene	0.487	0.927			120.19	0.8797
C10	Decanes	1.253	2.017			142.28	0.7335
C11	Undecanes	2.282	3.554			147.00	0.7890
C12	Dodecanes	2.805	3.989			161.00	0.8000
C13	Tridecanes	3.521	4.607			175.00	0.8110
C14	Tetradecanes	4.346	5.238			190.00	0.8220
C15	Pentadecanes	6.144	6.829			206.00	0.8320
C16	Hexadecanes	6.500	6.705			222.00	0.8390
C17	Heptadecanes	9.965	9.633			237.00	0.8470
C18	Octadecanes	8.578	7.825			251.00	0.8520
C19	Nonadecanes	6.506	5.664			263.00	0.8570
C20	Eicosanes	6.731	5.605			275.00	0.8620
C21	Heneicosanes	6.085	4.788			291.00	0.8670
C22	Docosanes	5.435	4.081			305.00	0.8720
C23	Tricosanes	4.955	3.568			318.00	0.8770
C24	Tetracosanes	3.842	2.658			331.00	0.8810
C25	Pentacosanes	3.608	2.394			345.00	0.8850
C26	Hexacosanes	3.228	2.059			359.00	0.8890
C27	Heptacosanes	2.183	1.336			374.00	0.8930
C28	Octacosanes	1.625	0.959			388.00	0.8960
C29	Nonacosanes	1.178	0.671			402.00	0.8990
C30	Triacontanes	0.770	0.424			416.00	0.9020
C31	Hentriacontanes	0.657	0.350			430.00	0.9060
C32	Dotriacontanes	0.500	0.258			444.00	0.9090
C33	Tritriacontanes	0.258	0.129			458.00	0.9120
C34	Tetraatriacontanes	0.253	0.123			472.00	0.9140
C35	Pentatriacontanes	0.108	0.051			486.00	0.9170
C36+	Hexatriacontanes plus	0.000	0.000			0.00	0.0000
Total		100.000	100.000				

Lampiran 8 Hasil GC-FID Untuk Sampel 3

COMPANY :
COMPOSITIONAL ANALYSIS
 by Liquid Chromatography

STOCK TANK SAMPLE

Transfer File

Sample 4 ,

Component C36+ 3 Decimal Liquid (Stk Tank)		Stock Tank Liquid		Total Fluid		Component Properties	
		Wt %	Mol %	Wt %	Mol %	MW gm/mol	Density gm/cm ³
N2	Nitrogen	0.000	0.000			28.01	0.8086
CO2	Carbon Dioxide	0.000	0.000			44.01	0.8172
H2S	Hydrogen Sulfide	0.000	0.000			34.08	0.8006
C1	Methane	0.000	0.000			16.04	0.2997
C2	Ethane	0.002	0.014			30.07	0.3558
C3	Propane	0.014	0.073			44.10	0.5065
iC4	iso-Butane	0.003	0.013			58.12	0.5623
nC4	n-Butane	0.072	0.278			58.12	0.5834
neoC5	Neo-pentane	0.003	0.010			72.15	0.5968
iC5	iso-Pentane	0.062	0.192			72.15	0.6238
nC5	n-Pentane	0.142	0.444			72.15	0.6305
C6	Hexanes	0.496	1.295			86.18	0.6631
MCP	Methyl Cyclo Pentane	0.022	0.059			84.16	0.7533
BZ	Benzene	0.096	0.277			78.11	0.8820
CH	Cyclohexane	0.048	0.127			84.16	0.7827
C7	Heptanes	0.745	1.672			100.20	0.6875
MCH	Methyl Cyclo Hexane	0.085	0.194			98.19	0.7740
TOL	Toluene	0.215	0.525			92.14	0.8734
C8	Octanes	1.119	2.204			114.23	0.7063
EBZ	Ethyl Benzene	0.116	0.245			106.17	0.8735
MPX	Methyl+Para Xylene	0.056	0.120			106.17	0.8671
O-X	Ortho Xylene	0.427	0.906			106.17	0.8840
C9	Nonanes	0.952	1.671			128.26	0.7212
IPBZ	Iso-Propyl benzene	0.078	0.146			120.19	0.8797
NPBZ	n-Propyl benzene	0.158	0.296			120.19	0.8797
124TB	1,2,4-Trimethylbenzene	0.431	0.807			120.19	0.8797
C10	Decanes	1.188	1.880			142.28	0.7335
C11	Undecanes	2.942	4.504			147.00	0.7890
C12	Dodecanes	3.960	5.536			161.00	0.8000
C13	Tridecanes	4.599	5.915			175.00	0.8110
C14	Tetradecanes	5.201	6.160			190.00	0.8220
C15	Pentadecanes	7.556	8.255			206.00	0.8320
C16	Hexadecanes	7.609	7.713			222.00	0.8390
C17	Heptadecanes	12.042	11.433			237.00	0.8470
C18	Octadecanes	8.909	7.988			251.00	0.8520
C19	Nonadecanes	5.948	5.090			263.00	0.8570
C20	Eicosanes	5.565	4.554			275.00	0.8620
C21	Heneicosanes	4.702	3.636			291.00	0.8670
C22	Docosanes	4.136	3.051			305.00	0.8720
C23	Tricosanes	3.730	2.640			318.00	0.8770
C24	Tetracosanes	3.314	2.253			331.00	0.8810
C25	Pentacosanes	2.955	1.928			345.00	0.8850
C26	Hexacosanes	2.577	1.616			359.00	0.8890
C27	Heptacosanes	1.956	1.177			374.00	0.8930
C28	Octacosanes	1.475	0.856			388.00	0.8960
C29	Nonacosanes	1.072	0.600			402.00	0.8990
C30	Triacontanes	0.906	0.490			416.00	0.9020
C31	Hentriacontanes	0.660	0.345			430.00	0.9060
C32	Dotriacontanes	0.659	0.334			444.00	0.9090
C33	Tritriacontanes	0.456	0.224			458.00	0.9120
C34	Tetraatriacontanes	0.286	0.136			472.00	0.9140
C35	Pentatriacontanes	0.255	0.118			486.00	0.9170
C36+	Hexatriacontanes plus	0.000	0.000			0.00	0.0000
	Total	100.000	100.000				

Lampiran 9 Hasil GC-FID Untuk Sampel 4

Date: 06/26/2012

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	NiMo/Al2O3 (700)				
Description	lolita				
Comments	Suhu 700 sampel 7				
Sample Weight	0.5000 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	jajat
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecul	Outgas Time	24.0 hrs	Analysis Time	39.9 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	05/22/2012 13:16
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	AS977867.RAW
Station #	6	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	1.23

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP
5.6185e-02	3.3962
8.3549e-02	3.6499
1.0952e-01	3.8516
1.5847e-01	4.1842
2.0878e-01	4.5030
2.5892e-01	4.8134
3.0888e-01	5.1253

Date: 06/26/2012

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	NiMo/Al2O3 (700)				
Description	lolita				
Comments	Suhu 700 sampel 7				
Sample Weight	0.5000 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	jajat
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecul	Outgas Time	24.0 hrs	Analysis Time	39.9 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	05/22/2012 13:16
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	AS977867.RAW
Station #	6	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	1.23

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	1.577E+01	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	2.517E+01	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	1.506E+01	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	7.119E-01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	2.156E+01	m ² /g

PORE VOLUME DATA

t-Method Micro Pore Volume.....	3.005E-04	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	7.661E-03	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	6.411E-03	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	6.557E-03	cc/g

PORE SIZE DATA

DR Method Micro Pore Width	1.089E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.780E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.438E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.704E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 768.39 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/mol

Lampiran 10 Hasil BET Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 700°C (Sampel 3)

Date: 06/26/2012

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	NiMo/Al2O3 (65)				
Description	lolita				
Comments	Suhu 650 sampel 3				
Sample Weight	0.5700 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	Jajat
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	24.0 hrs	Analysis Time	57.8 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	05/22/2012 12:19
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	AS977856.RAW
Station #	5	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	1.23

Isotherm

P/Po	Volume [cc/g] STP
5.7719e-02	2.0302
8.3640e-02	2.1647
1.0942e-01	2.2813
1.5895e-01	2.4820
2.0916e-01	2.6834
2.5933e-01	2.8864
3.0944e-01	3.0835

Date: 06/26/2012

Page 1

Quantachrome Corporation
Quantachrome Autosorb Automated Gas Sorption System Report
Autosorb for Windows® for AS-3 and AS-6 Version 1.23

Sample ID	NiMo/Al2O3 (65)				
Description	lolita				
Comments	Suhu 650 sampel 3				
Sample Weight	0.5700 g				
Adsorbate	NITROGEN	Outgas Temp	150.0 °C	Operator	Jajat
Cross-Sec Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time	24.0 hrs	Analysis Time	57.8 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler	3	End of Run	05/22/2012 12:19
Molecular Wt	28.0134 g/mol	Equil Time	2	File Name	AS977856.RAW
Station #	5	Bath Temp.	77.40	PC SW Version	1.23

AREA-VOLUME-PORE SIZE SUMMARY

SURFACE AREA DATA

Multipoint BET.....	9.490E+00	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1.524E+01	m ² /g
t-Method External Surface Area.....	9.274E+00	m ² /g
t-Method Micro Pore Surface Area.....	2.160E-01	m ² /g
DR Method Micro Pore Area.....	1.283E+01	m ² /g

PORE VOLUME DATA

t-Method Micro Pore Volume.....	5.455E-05	cc/g
DR Method Micro Pore Volume.....	4.560E-03	cc/g
HK Method Cumulative Pore Volume.....	3.799E-03	cc/g
SF Method Cumulative Pore Volume.....	3.889E-03	cc/g

PORE SIZE DATA

DR Method Micro Pore Width	1.096E+02	Å
DA Method Pore Diameter (Mode).....	1.800E+01	Å
HK Method Pore Width (Mode).....	1.452E+01	Å
SF Method Pore Diameter (Mode).....	2.731E+01	Å

DATA REDUCTION PARAMETERS

Thermal Transpiration : OFF
Last Po Acquired 768.81 mm Hg
Additional Initialization Information Not Recorded.

BJH/DH Moving Average Size : 1

Interaction Constant (K) 2.9600 nm³ x kJ/molLampiran 11 Hasil BET Untuk Katalis Nanopartikel NiMo/Al₂O₃ Pada Suhu 650°C (Sampel 2)