

**LAPORAN PENELITIAN**

**KAJIAN HIDRODEOKSIGENASI**  
**MINYAK BIJI KAPOK (*CEIBA PENTANDRA*)**  
**DENGAN KATALIS Ni-Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**  
**UNTUK SINTESA BIOHIDROKARBON**



**Disusun Oleh:**

**Dr. Tedi Hudaya, ST, MEngSc**  
**I Gede Pandega Wiratama, ST, MT**

**Lembaga Penelitian dan Pengabdian kepada Masyarakat**  
**Universitas Katolik Parahyangan**  
**November 2014**

# DAFTAR ISI

|   |    |
|---|----|
| DAFTAR ISI.....   | 1  |
| INTISARI.....   | 3  |
| BAB I PENDAHULUAN.....  | 4  |
| 1.1 Latar Belakang.....   | 4  |
| 1.2 Rumusan Masalah.....  | 5  |
| 1.3 Tujuan Penelitian.....  | 5  |
| 1.4 Ruang Lingkup Penelitian.....   | 6  |
| BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....  | 7  |
| 2.1 Hubungan antara Asam Lemak dan Hidrokarbon.....                                 | 7  |
| 2.2 Kapok ( <i>Ceiba Pentandra</i> ).....   | 8  |
| 2.2.1 Kandungan Lemak Minyak Biji Kapok.....  | 9  |
| 2.2.2 Karakteristik Minyak Biji Kapok.....  | 13 |
| 2.3 Hidrogenasi.....  | 14 |
| 2.4 Hidrodeoksigenasi.....  | 14 |
| 2.5 Katalis pada Proses Hidrodeoksigenasi.....                                      | 19 |
| BAB III RENCANA PENELITIAN.....   | 25 |
| 3.1 Metodologi Penelitian.....  | 25 |
| 3.2 Rancangan Percobaan.....  | 25 |
| 3.3 Peralatan dan Bahan.....  | 26 |
| 3.3.1 Peralatan Proses Hidrodeoksigenasi.....                                       | 26 |
| 3.3.2 Peralatan Metode Titrasi dengan Reagen Durbetaki.....                         | 27 |
| 3.3.3 Bahan.....  | 28 |
| 3.4 Prosedur Kerja.....   | 29 |
| 3.4.1 Proses Preparasi dan Pembuatan Katalis.....                                   | 29 |
| 3.4.2 Proses Sulfidasi Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 30 |
| 3.4.3 Proses Hidrodeoksigenasi dengan Minyak Biji Kapok.....                        | 30 |
| 3.5 Analisis Kualitatif.....  | 31 |
| 3.5.1 Analisis <i>Gas Chromatography</i> .....                                      | 31 |
| 3.5.2 Analisis FTIR.....  | 32 |
| 3.5.3 Uji Besson.....   | 32 |

|   |    |
|---|----|
| 3.6 Analisis Kuantitatif .....  | 32 |
| 3.6.1 Perhitungan Konversi .....  | 32 |
| 3.6.2 Pengukuran Densitas .....   | 33 |
| 3.6.3 Metode Titrasi dengan Reagen Durbetaki .....                                  | 33 |
| 3.6.4 Penentuan Bilangan Iodium .....   | 34 |
| 3.6.5 Analisis <i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> (XPS) .....                  | 34 |
| 3.7 Lokasi dan Rencana Kerja Penelitian .....                                       | 34 |
| BAB IV PEMBAHASAN .....   | 35 |
| 4.1 Tahap Perancangan Alat .....  | 35 |
| 4.1.1 Reaktor Hidrodeoksigenasi .....   | 35 |
| 4.1.2 Reaktor Sulfidasi .....   | 37 |
| 4.1.3 Proses Operasi Reaktor Sulfidasi .....  | 38 |
| 4.1.4 Proses Operasi Reaktor Hidrodeoksigenasi .....                                | 39 |
| 4.2 Tahap Pembuatan Katalis .....   | 40 |
| 4.2.1 Proses Impregnasi dan Kalsinasi Katalis .....                                 | 40 |
| 4.2.2 Proses Sulfidasi Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..... | 42 |
| 4.3 Tahap Penelitian .....  | 43 |
| 4.4 Analisa Produk Hasil Hidrodeoksigenasi .....                                    | 45 |
| 4.5 Uji Densitas Produk Hidrodeoksigenasi .....                                     | 46 |
| 4.6 Uji Bilangan Iodium .....   | 47 |
| 4.7 Uji Angka Peyabunan .....   | 47 |
| 4.8 Titrasi Reagen Durbetaki .....  | 48 |
| BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....  | 50 |
| 5.1 Kesimpulan .....  | 50 |
| 5.2 Saran .....   | 50 |
| DAFTAR PUSTAKA .....  | 51 |
| LAMPIRAN A – METODE ANALISIS ANALISIS .....   | 55 |
| LAMPIRAN B – MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS) .....                                | 61 |
| LAMPIRAN C – TABEL DATA HASIL ANTARA .....  | 70 |
| LAMPIRAN D – CONTOH PERHITUNGAN .....   | 72 |

## INTISARI

Energi merupakan salah satu kebutuhan vital bagi masyarakat terutama di sektor transportasi, yaitu bahan bakar minyak. Dalam proses produksi bahan bakar minyak, masih digunakan minyak bumi sebagai bahan baku, tetapi minyak bumi merupakan bahan bakar yang tak terbarui, serta jumlahnya dalam lapisan kulit bumi pun terbatas sehingga menyebabkan harga bahan bakar minyak semakin melonjak. Meninjau dari permasalahan ini, banyak dilakukan penelitian untuk memproduksi hidrokarbon dari bahan substitusi yang dapat diolah lebih lanjut menjadi bahan bakar hayati (*biofuel*).

Minyak biji kapok merupakan salah satu jenis minyak nabati yang berpotensi sebagai bahan substitusi produksi hidrokarbon yang terbarukan di Indonesia. Minyak non pangan ini mengandung asam lemak jenuh, asam lemak tidak jenuh, dan asam lemak bergugus siklopropenoid yang dapat diolah menjadi biohidrokarbon. Ikatan rangkap dalam asam lemak minyak biji kapok ini dijenuhkan dan kandungan oksigen di dalamnya dihilangkan hingga membentuk hidrokarbon jenuh rantai panjang dengan produk samping berupa air, propana, CO, dan CO<sub>2</sub> melalui proses *hydrotreating* dengan reaksi hidrogenasi dan hidrideoksigenasi, dengan reaksi samping dekarboksilasi secara simultan.

Percobaan dalam penelitian akan diawali dengan proses persiapan dan pembuatan katalis untuk reaksi hidrideoksigenasi serta proses sulfidasi katalis. Katalis yang disintesa adalah katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan variasi massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, serta rasio Ni/Mo dalam katalis percobaan. Tahap selanjutnya adalah proses hidrideoksigenasi minyak biji kapok menjadi hidrokarbon rantai panjang. Proses hidrideoksigenasi ini akan dilangsungkan dalam reaktor *batch* pada tekanan 6 MPa dan temperatur 360°C dengan waktu operasi 6 jam untuk mengetahui performa katalis untuk *hydrotreating* minyak biji kapok. Beberapa analisa terhadap produk pengolahan yang dilakukan adalah analisa FTIR, GC, XPS, uji *besson*, titrasi dengan reagen Durbetaki, pengukuran densitas, penentuan bilangan iodium, dan perhitungan konversi.

# BAB I

## PENDAHULUAN

### 1.1 Latar Belakang

Beberapa dekade terakhir, konsumsi energi melalui penggunaan bahan bakar semakin meningkat terutama di sektor transportasi sehingga perlu dilakukan pengembangan untuk substitusi bahan bakar minyak atau fosil pada sektor ini. Bahan bakar minyak berasal dari minyak bumi (*crude oil*) yang tidak dapat terbaharui, sedangkan konsumsi bahan bakar setiap tahunnya semakin meningkat sehingga cadangan minyak di lapisan kulit bumi semakin berkurang. Sebagai dampaknya, harga bahan bakar fosil cenderung mengalami kenaikan.

Hidrokarbon, terutama bahan bakar minyak, merupakan kebutuhan vital dalam industri transportasi. Biasanya hidrokarbon ini bersumber dari bahan bakar fosil. Tetapi, penggunaan bahan bakar fosil secara terus-menerus untuk memperoleh hidrokarbon dan sumber energi menyebabkan permasalahan pemanasan global dengan meningkatnya konsentrasi CO<sub>2</sub> di dalam udara (Jacobson *et al*, 2013)

Untuk menangani permasalahan ini, dilakukan konversi biomassa untuk memperoleh hidrokarbon sebagai alternatif. Minyak nabati merupakan sumber alternatif yang menjanjikan dalam produksi bahan bakar nabati, yaitu biohidrokarbon. Salah satu jenis minyak nabati yang dapat dimanfaatkan untuk sintesis biohidrokarbon adalah minyak biji kapok (*Ceiba pentandra*). Kapok merupakan tanaman tropik yang mudah diperoleh dan dibudidayakan di Indonesia. Selain itu, minyak biji kapok bukan merupakan minyak non pangan (*non-edible oil*) sehingga tidak menimbulkan persaingan dengan kebutuhan pangan masyarakat.

Rantai asam lemak mirip dengan rantai hidrokarbon n-parafin, sehingga dengan melakukan proses modifikasi untuk menghilangkan ikatan rangkap dan gugus karboksil pada asam lemak, dapat diperoleh senyawa n-parafin untuk sintesis bahan bakar hayati (Cooper & Bray, 1963). Metode yang dapat dilakukan untuk sintesis biohidrokarbon yang baik adalah proses *hydrotreating*, yaitu proses deoksigenasi dengan perlakuan hidrogen yang melibatkan reaksi utama, yaitu hidrodoksigenasi dan reaksi samping berupa dekarboksilasi (Mohammad *et al*, 2012). Jika minyak nabati mengandung asam-asam lemak tak jenuh, maka sebelum reaksi *hydrotreating* terjadi, akan berlangsung penjenuhan gugus-gugus rangkap. Selain menghasilkan hidrokarbon n-alkana rantai panjang yang

bebas oksigen dengan nilai energi yang tinggi, proses hidrodeoksigenasi pada minyak biji kapok juga berpotensi menghasilkan hidrokarbon bercabang karena adanya gugus siklopropenoid pada kandungan asam lemaknya, yaitu asam sterkulat dan malvalat (Hudaya, Liana & Soerawidjaja, 2012).

Pengolahan minyak biji kapok melalui proses hidrodeoksigenasi ini melibatkan katalis untuk mempercepat laju reaksi dan meningkatkan selektivitas. Katalis yang sering digunakan dalam proses hidrodeoksigenasi baik dalam riset dan industri adalah katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi. Yang perlu diteliti lebih jauh adalah perbandingan hasil hidrodeoksigenasi menggunakan katalis dari percobaan dengan berbagai variasi komposisi dan katalis komersil untuk mengetahui performa katalis dari hasil percobaan tersebut dalam menghasilkan hidrokarbon terbaharukan.

## 1.2 Rumusan Masalah

Hidrodeoksigenasi merupakan salah satu upaya untuk mengkonversi minyak nabati (dalam penelitian digunakan minyak biji kapok) menjadi hidrokarbon terbaharukan. Hidrodeoksigenasi memiliki potensial dalam proses sintesa hidrokarbon terbaharukan karena selain dapat mereduksi oksigen dari molekul asam lemak, produk samping yang dihasilkan, yaitu air, mudah dipisahkan dan tidak berbahaya. Rasio hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi dapat menentukan perolehan yield hidrokarbon yang besar dengan konsumsi gas H<sub>2</sub> lebih sedikit.

## 1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan umum penelitian ini adalah memahami proses *hydrotreating*, terutama proses hidrodeoksigenasi pada minyak biji kapok dan memahami reaksi samping dari proses *hydrotreating*, terutama reaksi dekarboksilasi dalam menghemat konsumsi gas hidrogen. Tujuan khusus penelitian ini adalah sebagai berikut:

- 1.3.1 Menentukan rasio massa promotor yang tepat untuk meningkatkan aktivitas katalis dan pencegahan *coke formation*.
- 1.3.2 Menentukan rasio komposisi yang tepat dalam katalis percobaan untuk mengetahui performa katalis dalam proses hidrodeoksigenasi minyak biji kapok.
- 1.3.3 Menentukan rasio reaksi hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi yang tepat untuk memperoleh yield yang besar dengan konsumsi gas hidrogen yang lebih sedikit.

#### 1.4 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian yang diusulkan terbatas dan hanya menyelidiki:

- 1.4.1 Jenis minyak yang digunakan dalam penelitian adalah minyak biji kapok (*ceiba pentandra*).
- 1.4.2 Temperatur operasi yang digunakan adalah 360°C dan tekanan sebesar 6 MPa.
- 1.4.3 Waktu operasi yang digunakan adalah selama 6 jam.
- 1.4.4 Katalis yang digunakan adalah NiMo/  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percobaan dengan variasi rasio massa promotor (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) dan variasi rasio komposisi (Ni dan Mo) katalis, serta katalis komersil.
- 1.4.5 Variabel faktor (atau variabel bebas) yang divariasikan adalah katalis dan promotor
- 1.4.6 Variabel respon yang diperiksa dari proses hidredeoksigenasi adalah komposisi minyak hasil hidredeoksigenasi dengan analisis kualitatif dengan analisis FTIR dan *Gas Chromatography*, dan analisis kualitatif dengan uji *besson*, serta analisis kuantitatif performa reaksi yang ditunjukkan dengan perhitungan konversi, pengukuran densitas, penentuan bilangan iodium, penentuan bilangan sabun, dan titrasi dengan reagen Durbetaki.
- 1.4.7 Variabel respon yang diperiksa dari aktivitas katalis adalah %C dari deposit karbon dengan menggunakan analisis XPS secara kuantitatif.

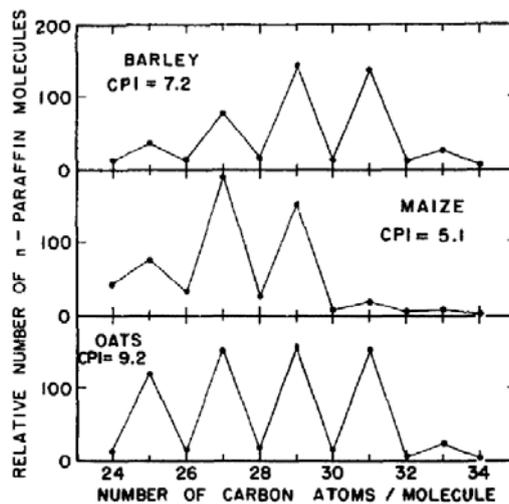
## BAB II

### TINJAUAN PUSTAKA

#### 2.1 Hubungan antara Asam Lemak dan Hidrokarbon

Sebelum ditemukan teknologi untuk mengkonversi minyak nabati menjadi biohidrokarbon, bahan bakar minyak (BBM) dibuat dengan menggunakan bahan baku minyak mentah atau minyak bumi. Pada awal abad ke-20, para ahli geologi menemukan bahwa kandungan senyawa hidrokarbon pada sedimen laut dan bahan biologis mirip dengan kandungan hidrokarbon pada minyak mentah. Dalam sistem biologi, senyawa n-parafin memiliki jumlah atom C yang lebih banyak dan massa molekular yang lebih besar dari minyak mentah (Cooper & Bray, 1963).

Para ahli geologi tersebut melakukan pengecekan nilai *carbon preference index* (CPI), pada kacang jali (*barley*), biji jagung (*maize*), dan gandum (*oat*). Kemudian diperoleh hasil bahwa nilai CPI yang diperoleh pada ketiga sampel cukup tinggi sehingga memungkinkan untuk memanfaatkan minyak dari tumbuhan sebagai bahan baku petroleum, seperti pada gambar berikut ini.



**Gambar 2.1** Distribusi n-parafin pada *Barley*, *Maize*, dan *Oats* (Cooper & Bray, 1963)

Kemudian asam lemak dari berbagai minyak nabati mulai banyak diteliti untuk dimodifikasi melalui berbagai macam proses *hydrotreating* agar dapat menghasilkan bahan baku petroleum yang terbaharukan. Asam lemak adalah asam karboksilat dengan rantai

hidrokarbon yang panjang. Jumlah atom C pada hidrokarbon asam lemak dapat bervariasi mulai dari 10 sampai 30 atom C. Sifat molekul dari asam lemak adalah non-polar.

Ada 2 macam asam lemak, yaitu asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh. Asam lemak jenuh merupakan asam lemak yang tidak memiliki ikatan rangkap pada rantai alkilnya. Asam lemak tidak jenuh merupakan asam lemak yang memiliki setidaknya satu ikatan rangkap pada rantai alkilnya. Pada temperatur kamar, umumnya asam lemak jenuh berwujud padat sedangkan asam lemak tidak jenuh berwujud cair. Lemak hewan lebih banyak mengandung asam lemak jenuh, sedangkan minyak nabati lebih banyak mengandung asam lemak tidak jenuh.

## 2.2 Kapok (*Ceiba Pentandra*)

Kapok (*Ceiba Pentandra*) merupakan tanaman tropis yang tergolong ordo Malvales dan family Malvaceae yang berasal dari Amerika dan Afrika Barat. Tanaman ini dibawa dari Afrika untuk dibudidayakan di Asia (Salimon & Kadir, 2005). Tanaman ini dibudidayakan di seluruh daerah tropik, terutama di Asia Tenggara, terutama di India, Malaysia, Vietnam, Indonesia, dan Filipina. Tanaman ini dapat tumbuh sampai ketinggian 60-70 cm dan dapat memiliki ukuran batang pohon yang cukup besar, yaitu mencapai diameter 3 cm.



**Gambar 2.2** Pohon, Buah, dan Biji Kapok

Biji kapok berwarna hitam kecokelatan dan terdapat serat di sekeliling buahnya. Serat selulosa dari tanaman kapok sering digunakan sebagai bahan pengisi produk interior (bantal dan kursi) dan serat campuran dalam industri tekstil. Kulit buah kapok digunakan

sebagai pengganti bahan baku kertas. Sedangkan, biji kapok merupakan limbah dari proses pengolahan buah kapok .

Tanaman kapok merupakan tanaman yang berpotensi menghasilkan minyak terutama dari bijinya. Biji kapok berwarna hitam kecokelatan dan dikelilingi oleh serat, biji kapok memiliki kandungan minyak sekitar 25-28% dengan karakteristik yang hampir sama dengan minyak biji kapas (Norazahar *et al*, 2012).

### 2.2.1 Kandungan Lemak Minyak Biji Kapok (*Anonymous*, Pub Chem Compound)

Kandungan minyak dalam biji kapok dapat diolah dan dimanfaatkan menjadi produk yang dapat bernilai tinggi atau komersial. Kandungan minyak dalam biji kapok adalah sekitar 25-28% (Norazahar *et al*, 2012). Biji kapok kaya akan asam lemak tidak jenuh, serta asam lemak jenuh dan asam lemak dengan gugus siklopropenoid. Asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh pada minyak biji kapok adalah sebagai berikut:

#### 1. Asam Miristat (C<sub>14</sub>:0)

Asam miristat (C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O<sub>2</sub>) merupakan asam lemak jenuh dengan 14 karbon dan yang dapat diperoleh dari lemak hewan ataupun lemak nabati, seperti kelapa dan kacang-kacangan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam tetradekanoat. Asam miristat memiliki berat molekul 228.37 g/mol.

#### 2. Asam Palmitat (16:0)

Asam palmitat (C<sub>16</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) merupakan asam lemak jenuh yang memiliki titik leleh 63,1<sup>0</sup>C dan biasanya diperoleh dari tanaman palem. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam heksadekanoat. Asam palmitat memiliki berat molekul 256,42 g/mol. Asam palmitat juga sering disebut sebagai *hexadecylic acid* dan *cetylic acid*.

#### 3. Asam Palmitoleat (C<sub>16</sub>:1)

Asam Palmitoleat (C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) adalah asam lemak tidak jenuh yang merupakan unsur dari trigliserida yang terdapat pada jaringan tisu adiposa manusia. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam (Z)-9-heksadekenoat. Asam palmitoleat memiliki berat molekul 254,4 g/mol.

#### 4. Asam Stearat (C<sub>18</sub>:0)

Asam stearat (C<sub>18</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub>) merupakan asam lemak jenuh yang dapat diperoleh dari hewan ataupun tumbuhan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam oktadekanoat. Asam stearat memiliki berat molekul 284,48 g/mol.

#### 5. Asam Oleat (C18:1)

Asam oleat (C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) merupakan asam lemak tidak jenuh yang mengandung omega-9 dan dapat diperoleh dari hewan ataupun tumbuhan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam cis-9-oktadekenoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 282,46 g/mol.

#### 6. Asam Linoleat (C18:2)

Asam linoleat (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) adalah asam lemak tidak jenuh yang mengandung omega-6 dan dapat diperoleh dari glikosida pada tumbuhan dan merupakan asam lemak esensial bagi mamalia. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam cis-9,12-oktadekadienoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 280,45 g/mol.

#### 7. Asam Linolenat

Asam linolenat (C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub>) adalah asam lemak tidak jenuh yang dapat diperoleh dari tumbuhan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam cis-9,12,15-oktadekatrienoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 278,43 g/mol.

#### 8. Asam Malvalat (C18:3)

Asam malvalat (C<sub>18</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>) adalah asam lemak yang memiliki gugus siklopropenoid yang biasanya terdapat pada tumbuhan dengan ordo Malvaceae. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam cis-9,12,15-oktadekatrienoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 280,45 g/mol.

#### 9. Asam Behenat (C22:0)

Asam behenat (C<sub>22</sub>H<sub>44</sub>O<sub>2</sub>) adalah asam lemak jenuh yang dapat diperoleh dari biji tumbuhan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam dokosanoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 340,58 g/mol.

#### 10. Asam Sterkulat

Asam sterkulat (C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub>) adalah asam lemak yang juga mengandung gugus siklopropenoid seperti asam malvalat. Asam lemak ini dapat diperoleh dari biji tumbuhan kapas. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah 8-(2-oktil-1-siklopropenil) oktanoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 294,47 g/mol.

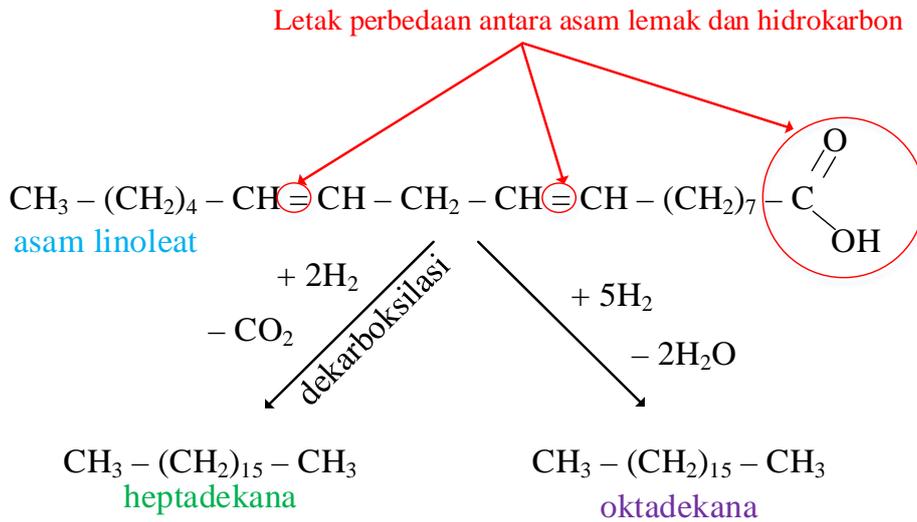
**Tabel 2.1** Kadar Asam Lemak Minyak Biji Kapok (Berry, 1979)

| Jenis Asam Lemak                 | Kadar (%) |
|----------------------------------|-----------|
| Asam Miristat                    | 0,25      |
| Asam Palmitat                    | 24,31     |
| Asam Palmitoleat                 | 0,4       |
| Asam Stearat                     | 2,65      |
| Asam Oleat                       | 21,88     |
| Asam Linoleat                    | 38,92     |
| Asam Linolenat dan Asam Arakidat | 1         |
| Asam Malvalat                    | 7,18      |
| Asam Behenat                     | 0,44      |
| Asam Sterkulat                   | 2,96      |

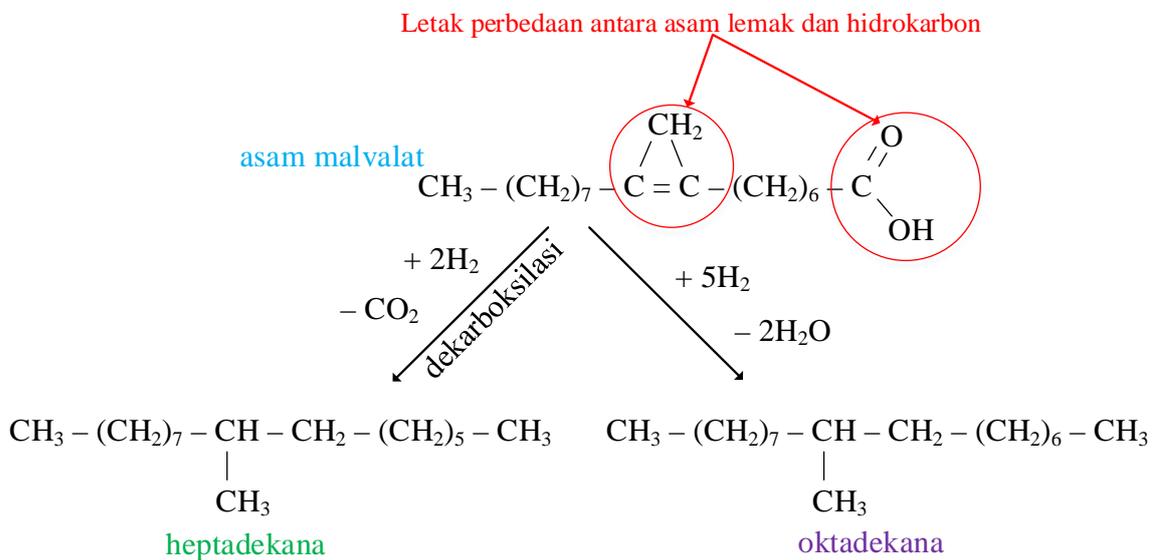
**Tabel 2.2** Struktur Asam Lemak pada Minyak Biji Kapok (Anonymous, Wikipedia.org)

| Jenis Asam Lemak | Struktur Asam Lemak |
|------------------|---------------------|
| Asam Miristat    |                     |
| Asam Palmitat    |                     |
| Asam Palmitoleat |                     |
| Asam Stearat     |                     |
| Asam Oleat       |                     |
| Asam Linoleat    |                     |
| Asam Linolenat   |                     |
| Asam Malvalat    |                     |
| Asam Behenat     |                     |
| Asam Sterkulat   |                     |

Jika dilakukan proses *hydrotreating* pada asam lemak minyak biji kapok, akan diperoleh produk n-parafin. Perbedaan antara asam lemak dengan rantai hidrokarbon hanya terletak pada ikatan rangkap dan gugus karboksil (Cooper & Bray, 1963). Berikut adalah proses *hydrotreating* pada asam linoleat dan asam malvalat.



**Gambar 2.3** Skema Reaksi *Hydrotreating* Asam Linoleat



**Gambar 2.4** Skema Reaksi *Hydrotreating* Asam Malvalat

Gugus siklopropenoid pada asam lemak biji kapok dapat membentuk rantai hidrokarbon dengan cabang isomer yang dapat dimanfaatkan untuk *winter biodiesel* karena

rantai hidrokarbon bercabang memiliki titik beku lebih rendah (Hudaya, Liana & Soerawidjaja, 2012).

### 2.2.2 Karakteristik Minyak Biji Kapok

Dalam pengolahan minyak nabati menjadi biodiesel, ada standar sifat fisika-kimia yang harus memenuhi kualifikasi. Untuk mengolah minyak biji kapok menjadi produk jadi, karakteristik atau sifat dasar baik fisika maupun kimia dari minyak ini harus menjadi bahan pertimbangan.

**Tabel 2.3** Sifat Fisika-Kimia Minyak Biji Kapok (Berry,1979)

| No. | Sifat Fisika-Kimia | Hasil                                |
|-----|--------------------|--------------------------------------|
| 1.  | Densitas (25°C)    | 0,917 kg/L                           |
| 2.  | Angka Asam         | 1,7 g-KOH/g minyak                   |
| 3.  | Bilangan iodine    | 94,98 g-I <sub>2</sub> /100 g minyak |
| 4.  | Angka penyabunan   | 183 mg-KOH/g minyak                  |

Kualitas minyak biji kapok dapat diukur dengan nilai angka asam yang terkandung. Angka asam yang terlalu tinggi menunjukkan kandungan asam lemak bebas yang tinggi, yang menyebabkan minyak mengalami pengasaman dan juga mengalami perubahan warna.

Kandungan asam lemak tidak jenuh dalam minyak biji kapok cukup banyak sehingga mudah teroksidasi dan relatif cepat menurun mutunya dalam penyimpanan. Minyak biji kapok yang mengalami kerusakan ditandai dengan munculnya bau tengik. Beberapa hal yang dapat menyebabkan minyak biji kapok cepat berbau tengik adalah cahaya, oksigen (udara luar), dan kelembaban. Temperatur yang ideal untuk menyimpan minyak biji kapok adalah 15,6°C dan paling lama disimpan selama 6 bulan (Anonymous, Transport Information Service, 2002).

Minyak biji kapok termasuk dalam golongan minyak yang tidak mudah mengering (*nondrying oil*). Yang dimaksud dengan minyak yang tidak mudah mengering adalah minyak yang tetap dalam keadaan wujud cair dalam temperatur kamar dan tidak terbentuk lapisan film pada permukaannya (Orwa, 2009). Minyak golongan ini dapat dimanfaatkan sebagai minyak goreng, bahan pelumas, dan bahan baku produksi sabun.

Dalam pemanfaatan minyak biji kapok sebagai sumber hidrokarbon yang terbarukan, terdapat beberapa kelebihan, yaitu (Handoyo *et al*, 2007):

1. Harga bahan bakunya murah dan mudah diperoleh di berbagai lokasi.

2. Biaya produksi dan penyimpanan biji kapok relatif ekonomis.
3. Tidak menimbulkan persaingan dengan sumber bahan pangan.

### 2.3 Hidrogenasi

Hidrogenasi merupakan proses paling tua dan paling sering digunakan dalam proses industri sejak tahun 1990 untuk berbagai macam proses modifikasi. Hidrogenasi dapat didefinisikan sebagai proses adisi molekul hidrogen pada ikatan rangkap trigliserida (Yemişçioğlu *et al*, 2009). Biodiesel dapat dibuat menggunakan minyak nabati melalui proses hidrogenasi dengan kondisi reaksi tertentu. Prinsip dari proses ini adalah penjumlahan ikatan rangkap rangkap menjadi ikatan tunggal. Proses hidrogenasi dapat membuat minyak menjadi stabil dan mencegah pembusukan.

Biodiesel yang tidak mengalami proses *hydrotreating* cenderung memiliki kualitas yang buruk dan menghasilkan gas emisi yang menurunkan performa dari kendaraan. Untuk mengimprovisasi kualitas dari minyak nabati untuk biodiesel dapat digunakan proses hidrogenasi parsial dan hidrogenasi total. Proses hidrogenasi parsial biasanya dilangsungkan pada kondisi tekanan dan temperatur yang rendah (*mild* HDO) dengan menggunakan katalis dan lebih selektif ke jalur DCO daripada HDO. Proses hidrogenasi total lebih selektif ke jalur HDO dari pada DCO dan merupakan suatu proses yang menjanjikan dan telah dikembangkan oleh perusahaan minyak di Finlandia. Produk utama proses hidrogenasi total pada trigliserida biasanya adalah n-alkana dan produk sampingnya adalah propana dan air (Mohammad *et al*, 2012).

Dalam penelitian, jalur proses yang dilangsungkan adalah hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi. Selain dapat meningkatkan mutu dari biohidrokarbon, HDO hanya menghasilkan air sebagai produk samping, tetapi melibatkan konsumsi gas H<sub>2</sub> dalam jumlah cukup besar sehingga terkadang dinilai kurang ekonomis untuk kondisi tertentu. Reaksi DCO tidak membutuhkan konsumsi H<sub>2</sub>, tetapi perolehan yield hidrokarbon dari reaksi ini cenderung lebih sedikit karena atom C dari asam-asam lemak lebih banyak tereduksi menjadi produk samping, yaitu CO<sub>2</sub> (Abhari *et al*, 2009) Sesuai dengan fokus penelitian, maka akan dikaji lebih dalam mengenai hidrodeoksigenasi.

### 2.4 Hidrodeoksigenasi

Dalam proses sintesis minyak biji kapok menjadi bahan bakar terbarukan, dapat dilakukan *hydrotreating* atau *hydroprocessing*, yaitu reaksi katalitik yang menggunakan

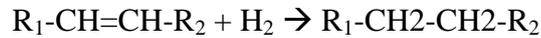
hidrogen untuk mengeliminasi atom-atom heterogen (*heteroatoms*) seperti belerang, nitrogen, oksigen, dan logam, serta untuk menjenuhkan senyawa olefin dan senyawa aromatik. Reaksi-reaksi *hydrotreating* yang utama adalah hidrodeoksigenasi (HDO), dekarboksilasi, hidroisomerisasi (HI), dan *hydrocracking* (HC). Reaksi yang paling tepat dalam pencapaian tujuan penelitian ini adalah reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) karena reaksi pada proses HI dan HC lebih sering digunakan untuk meningkatkan kualitas distilat dari *crude oil*.

Hidrodeoksigenasi (HDO) adalah suatu proses hidrogenolisis yang bertujuan menghilangkan oksigen dari suatu bahan dengan cara memotong ikatan karbon-oksigen dengan menggunakan gas hidrogen. Proses hidrodeoksigenasi biasa diikuti dengan reaksi hidrogenasi, dekarboksilasi (DCO), dan dekarbonilasi (DCN), ataupun gabungan ketiganya. Dalam hidrodeoksigenasi terjadi peningkatan nilai energi pada minyak dengan melepaskan gugus oksi dalam bentuk H<sub>2</sub>O atau dalam bentuk CO<sub>2</sub> melalui proses dekarboksilasi. Tujuan utama dari proses ini adalah untuk mereduksi rasio O/C dan secara simultan meningkatkan rasio H/C (Mohammad *et al*, 2012).

Jenis katalis dan kondisi operasi (tekanan dan temperatur) dapat mempengaruhi jalur dari proses ini. Hidrodeoksigenasi dilangsungkan pada tekanan tinggi (sekitar 75-300 bar) karena pada tekanan tinggi, kelarutan gas H<sub>2</sub> dalam minyak nabati akan meningkat. Konsentrasi hidrogen dapat mempengaruhi selektivitas katalis terhadap reaksi HDO dan juga akan meningkatkan laju reaksi. Kelebihan HDO adalah menghasilkan produk samping berupa air yang ramah lingkungan. Kekurangannya adalah membutuhkan gas H<sub>2</sub> bertekanan tinggi dalam jumlah besar, sekitar 600-1000 L/kg minyak nabati (Dickerson & Soria, 2012).

Ada 2 macam HDO, dibedakan berdasarkan tekanan dan temperatur operasinya, yaitu *mild* HDO dan *deep* HDO. *Mild* HDO adalah proses hidrodeoksigenasi dengan menggunakan temperatur dan tekanan yang rendah dari kondisi yang umumnya digunakan pada reaksi hidrodeoksigenasi (Wildschut *et al*, 2009). Pada *mild* HDO, kondisi operasi (temperatur dan tekanan) relatif rendah, dimana temperatur yang digunakan tidak lebih dari 400<sup>0</sup>C (Venderbosch *et al*, 2009). *Deep* HDO adalah proses hidrodeoksigenasi yang dilangsungkan pada kondisi temperatur dan tekanan operasi yang relatif tinggi. *Mild* HDO merupakan kondisi operasi pada hidrogenasi parsial, sedangkan *deep* HDO merupakan kondisi operasi pada hidrogenasi total.

Proses hidrodoksigenasi diawali dengan penjumlahan senyawa olefin. Penjumlahan ikatan rangkat pada minyak nabati terjadi pada saat proses hidrogenasi. Dalam proses HDO, proses hidrogenasi sering disebut sebagai *pre-hydrogenation* (prehidrogenasi). Reaksi hidrogenasi secara umum adalah sebagai berikut:



Reaksi hidrogenasi yang terjadi pada trigliserida dari minyak nabati secara keseluruhan adalah sebagai berikut:



keterangan

- n : angka ganjil
- x, y, z : jumlah ikatan rangkap
- = : ikatan rangkap
- : ikatan tunggal

**Gambar 2.5** Skema Reaksi Hidrogenasi (Mohammad *et al*, 2012)

Gas H<sub>2</sub> akan larut ke dalam minyak nabati pada tekanan yang tinggi kemudian akan teradsorpsi ke pori-pori katalis bersama dengan asam lemak tidak jenuh. Kemudian terjadi reaksi permukaan dimana terjadi pemutusan ikatan σ pada H–H kemudian atom hidrogen ini akan menyerang ikatan π asam lemak tidak jenuh terjadi penjumlahan (Solomons & Fryhle, 2011). Produk yang berupa asam lemak jenuh ini kemudian mengalami desorpsi dari pori-pori katalis menuju fasa curah. Proses ini menyebabkan perubahan sifat fisik dan kimia dari asam lemak tersebut dan juga dapat menghasilkan asam lemak trans.

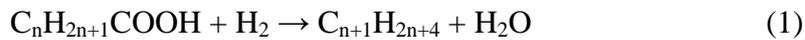
Proses hidrogenasi dapat berlangsung pada kondisi *mild*, yaitu pada tekanan atmosferik dan rentang temperatur 66 °C sampai 157 °C, sedangkan tekanan gas H<sub>2</sub> dijaga konstan pada tekanan 10 psig (Hutchins *et al*, 1967). Pada kondisi ini, dapat terjadi reduksi gugus siklopropenoid, dan hanya terbentuk sedikit asam lemak trans saat dilakukan kondisi operasi pada temperatur yang lebih tinggi.

Penambahan gas H<sub>2</sub> harus dilakukan secara berlebih untuk menghindari terjadinya reaksi polimerisasi, reaksi ketonisasi, reaksi siklisasi, dan reaksi aromatisasi. Kurangnya gas H<sub>2</sub>, dapat memicu teradanya pembentukan *coke* pada permukaan katalis dan deaktivasi

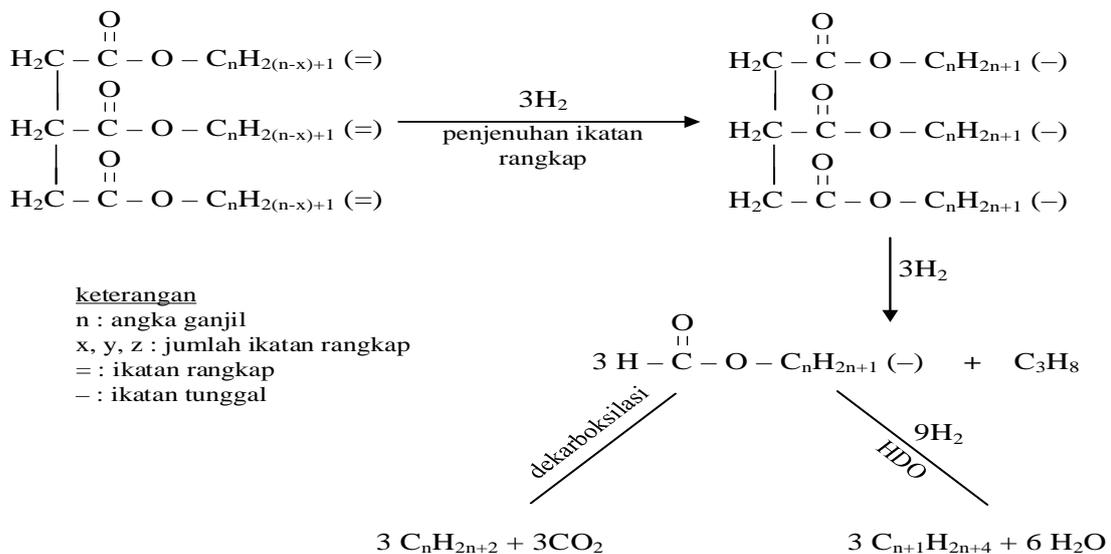
katalis (Sari, 2013). Dalam jalur HDO, reaksi ini sering diberi istilah *pre-hydrogenation* karena merupakan reaksi awal yang mengikuti jalur HDO.

Setelah penjenuhan senyawa olefin, dilanjutkan proses hidrogenasi terkatalitik (*hydrotreating*) untuk menghilangkan oksigen dimana terdapat 2 jalur reaksi, yaitu reaksi hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi. Dalam dunia industri, reaksi HDO lebih disukai dan dianggap lebih efisien daripada reaksi DCO karena dapat menghasilkan *yield* yang lebih banyak daripada dekarboksilasi. Hal ini dikarenakan reaksi dekarboksilasi lebih banyak menghasilkan produk samping ( $\text{CO}_2$ ) dibandingkan produk utama. Selain itu, dekarboksilasi dapat membentuk *coke* pada permukaan katalis yang dapat menyebabkan katalis terdeaktivasi. Meskipun memiliki kelemahan pada reaksi samping yang kurang disukai, reaksi DCO cenderung lebih hemat energi dibandingkan dengan reaksi HDO. Pada temperatur dan tekanan yang lebih rendah, reaksi DCO sudah mampu menghilangkan oksigen dari bahan (Madsen, 2011).

Perbedaan reaksi HDO dan DCO dapat dilihat dari jenis produk yang diperoleh. Reaksi HDO cenderung menghasilkan produk dengan jumlah atom C genap dan produk samping berupa air, sedangkan reaksi DCO cenderung menghasilkan produk dengan jumlah atom C ganjil dengan produk samping berupa *coke*. Reaksi HDO (1) dan reaksi DCO (2) secara keseluruhan adalah sebagai berikut:

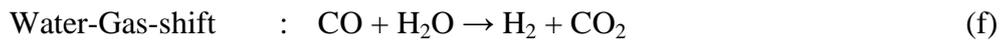
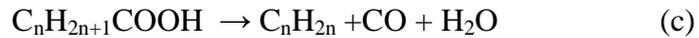


Secara keseluruhan, reaksi HDO dan DCO pada trigliserida jenuh adalah sebagai berikut:



**Gambar 2.6** Skema Reaksi Hidrodeoksigenasi (Mohammad *et al*, 2012)

Dalam proses hidrodeoksigenasi, terdapat reaksi-reaksi lain yang terlibat. Secara keseluruhan, skema reaksi-reaksi dalam proses *hydrotreating* ini adalah sebagai berikut:



(Myllyoja *et al*, 2010)

Air yang terbentuk selama proses *hydrotreating* terjadi akibat dari proses deoksigenasi oksigen pada trigliserida melalui hidrodeoksigenasi. Deoksigenasi yang menggunakan kondisi hidrodeoksigenasi yang berkelanjutan ini akan terjadi reaksi dekarboksilasi secara bersamaan, seperti pada reaksi (a) di atas ini, dan juga terjadi secara bersamaan dengan reaksi dekarbonilasi, yaitu reaksi (b) dan (c). Deoksigenasi turunan asam lemak oleh dekarboksilasi dan/atau dekarbonilasi membentuk karbon dioksida (CO<sub>2</sub> dan CO) dan rantai hidrokarbon alifatik dengan satu atom karbon tereduksi dari molekul asam lemak aslinya. Kemudian reaksi *water-gas-shift* berfungsi menyeimbangkan konsentrasi CO dan CO<sub>2</sub> pada reaksi (f). Reaksi metanasi menggunakan hidrogen untuk menghasilkan air dan senyawa metana (CH<sub>4</sub>) bila reaksi ini terjadi atau teraktivasi pada proses *hydrotreating*. Hidrogenasi terkatalitik pada asam lemak menghasilkan senyawa hidrokarbon alifatik dan air, seperti pada reaksi (d).

Selain reaksi-reaksi tersebut, terdapat reaksi samping yang tidak diinginkan. Reaksi samping ini adalah reaksi pembentuk *coke* yang dapat mendeaktivasi katalis (Madsen, 2011). Reaksi pembentukan deposit karbon ini dapat Mekanisme reaksi pembentukan deposit karbon pada proses *hydrotreating* ini adalah sebagai berikut:



Kondisi operasi pada saat melakukan proses hidrodeoksigenasi serta katalis yang digunakan dalam proses sangat berpengaruh terhadap reaksi hidrodeoksigenasi itu sendiri. Karakteristik dari produk hasil proses hidrodeoksigenasi ini adalah dengan tercapainya data fisik yang diinginkan sesuai standard biohidrokarbon seperti nilai viskositas, tingkat

kandungan oksigen (mengandung oksigen dalam jumlah sedikit atau tidak mengandung oksigen), dan meningkatnya kestabilan dalam penyimpanannya.

Faktor-faktor atau kondisi yang mempengaruhi proses *hydrotreating* dan produk yang dihasilkan dalam mengkonversi minyak nabati adalah sebagai berikut:

a. Temperatur

Reaksi hidrodeoksigenasi biasanya menggunakan temperatur yang relatif tinggi. Semakin tinggi temperatur yang digunakan dalam reaksi, maka derajat deoksigenasi akan semakin besar dan menunjukkan bahwa oksigen dalam hasil reaksi mengalami reduksi. Hal ini ditandai dengan terbentuknya banyak gas (Annisa, 2012).

b. Katalis

Jenis katalis yang digunakan dalam reaksi HDO dapat mempengaruhi konversi/*yield* dan selektivitas produk yang dihasilkan. Keberadaan sisi asam Bronsted yang ada pada logam yang digunakan sebagai katalis merupakan bagian katalis yang sangat berpengaruh dalam reaksi HDO. Sisi asam Bronsted akan mengikat hidrogen dan melepaskan hidrogen tersebut untuk berikatan pada minyak nabati yang dihidrodeoksigenasi dengan mudah. Sisi asam Bronsted juga berfungsi mengaktifkan gugus oksida pada minyak tersebut (Dickerson & Soria, 2012).

c. Tekanan gas hidrogen

Sebenarnya pada reaksi HDO, tekanan tidak terlalu berpengaruh terhadap perolehan *yield* yang dihasilkan pada akhir reaksi HDO (Choudhary *et al*, 2011). Dalam reaksi HDO, tekanan gas H<sub>2</sub> yang tinggi bertujuan untuk meningkatkan kelarutan gas H<sub>2</sub> dalam minyak nabati, serta mencegah pembentukan deposit karbon pada permukaan katalis.

## 2.5 Katalis pada Proses Hidrodeoksigenasi

Katalis merupakan suatu zat selain reaktan yang ditambahkan pada suatu sistem reaksi untuk meningkatkan laju reaksi kimia mencapai keadaan kesetimbangan kimianya, tanpa ikut bereaksi (Hill, 1977). Katalis bekerja dengan cara menurunkan energi aktivasi dalam reaksi. Energi aktivasi adalah energi minimum yang dibutuhkan untuk menghasilkan suatu produk. Dengan bantuan katalis, waktu yang dibutuhkan dalam menghasilkan produk lebih singkat atau reaksi semakin cepat.

Dalam suatu reaksi, sifat katalis yang ideal atau yang diharapkan adalah selektif, stabil, dan ekonomis. Aktif berarti dapat mempercepat reaksi pembentukan intermediet akibat adanya interaksi antara reaktan. Selektif berarti dapat memperbanyak hasil atau

produk utama dan memperkecil produk samping dari reaksi katalisis tersebut. Stabil berarti katalis tidak merubah sifat dan kimianya setelah reaksi selesai (Hill, 1977). Ekonomis berarti pertimbangan biaya jika reaksi dilangsungkan dengan menggunakan katalis dalam jumlah sedikit dapat menghasilkan produk yang lebih baik dibandingkan reaksi tanpa katalis sehingga dapat menghemat biaya dan meningkatkan nilai komersial dari produk.

Dalam penelitian ini, akan dilakukan reaksi katalitik dalam proses hidrodeoksigenasi untuk mensintesa biohidrokarbon dari bahan baku minyak biji kapok. Reaksi hidrodeoksigenasi ini merupakan reaksi hidrogenasi ataupun hidrogenolisis terkatalitik yang melibatkan gas hidrogen pada kondisi hidrogenasi total ataupun parsial. Katalis dapat dibagi menjadi tiga kategori berdasarkan fungsinya dalam mengkonversi asam lemak menjadi produk yang memiliki nilai jual yang lebih tinggi. Ketiga kategori tersebut adalah sebagai berikut (Madsen, 2011):

1. Katalis logam dengan support sulfida.
2. Katalis logam mulia bersupport.
3. Katalis asam-basa untuk proses deoksigenasi tipe *cracking*.

Support sulfida dapat meningkatkan aktivitas katalis pada proses hidrodeoksigenasi, tetapi sering kali produk terkontaminasi sulfur dalam penggunaan support ini. Jika bahan atau reaktan mengandung sulfur dengan kadar yang rendah, katalis dapat terkontaminasi pada saat proses reaksi. Katalis dapat diberikan support sulfida melalui proses sulfidasi dengan menggunakan agen sulfidasi berupa  $H_2S$  ataupun  $CS_2$  (Madsen, 2011). Konsentrasi agen sulfidasi yang ditambahkan ke dalam proses HDO harus dikontrol karena jumlah agen sulfidasi dapat mempengaruhi keseluruhan HDO, konsumsi gas  $H_2$ , pembentukan gas yang tidak diinginkan, efisiensi karbon, dan derajat kejenuhan hidrokarbon (Senol *et al*, 2007).

Katalis logam mulia bersupport (*supported noble metal catalyst*) dapat memberikan hasil yang baik juga dalam proses deoksigenasi, tetapi lebih selektif terhadap dekarboksilasi dan dekarbonisasi daripada jalur hidrodeoksigenasi. Selain itu, harga katalis ini cenderung lebih mahal sehingga kurang disukai (Madsen, 2011).

Menurut proses perusahaan Syntroleum (Abhari *et al*, 2011), proses penghilangan oksigen untuk meningkatkan kualitas hidrokarbon dilakukan dengan hidrogenasi terkatalitik, yaitu jalur hidrodeoksigenasi. Perusahaan Syntroleum melangsungkan proses hidrodeoksigenasi dengan menggunakan katalis bimetal, yaitu  $NiMO/\gamma-Al_2O_3$  tersulfidasi, karena katalis ini memiliki aktivitas yang tinggi dalam proses hidrogenolisis. Support  $\gamma$ -

$\text{Al}_2\text{O}_3$  digunakan dalam proses karena memiliki porositas yang besar. Perusahaan Syntroleum lebih mengimprovisasi proses deoksigenasi dengan jalur HDO daripada DCO, karena selain untuk perlu ada pemisahan kandungan CO dan  $\text{CO}_2$  akibat proses DCO di dalam gas  $\text{H}_2$  berlebih untuk kebutuhan *recycle* gas  $\text{H}_2$  yang dapat menyebabkan pembengkakan biaya, proses HDO menghasilkan lebih banyak yield daripada DCO yang lebih banyak memproduksi CO dan  $\text{CO}_2$ .

Sedangkan berdasarkan proses perusahaan United Oil Products atau UOP (Marker *et al*, 2009), reaksi HDO menyebabkan pembengkakan biaya karena membutuhkan konsumsi gas hidrogen yang cukup besar, sehingga reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi lebih disukai karena tidak mengonsumsi gas  $\text{H}_2$ . Perusahaan ini menyeimbangkan rasio reaksi HDO dengan reaksi DCO dan DCN dengan melakukan penambahan komponen sulfur ( $\text{H}_2\text{S}$ ) dengan konsentrasi 1000 ppm. Penyeimbangan ini dilakukan untuk mengurangi konsumsi  $\text{H}_2$  selama proses deoksigenasi. Emisi CO dan  $\text{CO}_2$  diatasi dengan proses *water shift gas* dan sisa gas emisi ini dihilangkan dengan proses absorpsi yang juga bertujuan untuk memurnikan gas  $\text{H}_2$  untuk proses *recycle* dengan tujuan penghematan biaya. Kelarutan gas  $\text{H}_2$  dalam tekanan rendah ditingkatkan melalui proses *recycle* hidrokarbon karena kelarutan gas  $\text{H}_2$  dalam hidrokarbon cukup tinggi.

Perusahaan minyak Filandia, yaitu Neste oil (Myllyoja *et al*, 2007), melangsungkan proses *hydrotreating* untuk memperoleh senyawa n-paraffin dan air (hidrodeoksigenasi) dari minyak nabati dengan menggunakan katalis  $\text{NiMo}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tersulfidasi. Perusahaan Neste Oil melangsungkan proses hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi/dekarbonilasi secara bersamaan. Proses deoksigenasi menggunakan jalur reaksi dekarboksilasi dapat menurunkan konsumsi gas  $\text{H}_2$  sebesar 60%, tetapi akan menghasilkan rantai karbon yang lebih pendek karena setiap atom C pada trigliserida akan tereduksi menjadi  $\text{CO}_x$ . Jika ingin melakukan penghematan konsumsi gas  $\text{H}_2$ , selektivitas reaksi terhadap dekarboksilasi dapat dinaikkan dengan penambahan komponen sulfur sebesar 2000-5000 w-ppm.

Dengan mempertimbangkan jalur reaksi yang ingin dicapai, proses yang akan digunakan dalam penelitian, dan ketersediaan bahan, serta pertimbangan berdasarkan proses yang telah dilakukan oleh perusahaan Syntroleum, UOP, dan Neste Oil, katalis yang dirasa tepat untuk digunakan pada proses *hydrotreating* ini adalah katalis  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  tersulfidasi. Katalis ini dapat memberikan selektivitas untuk kedua jalur, hidrodeoksigenasi dan dekarboksilasi, bergantung dari komposisi katalis, serta temperatur dan tekanan operasi. Ni pada katalis cenderung menuju ke reaksi DCO, sedangkan Mo lebih

memberikan selektivitas terhadap reaksi HDO, dan gabungan keduanya dapat memberikan aktivitas hidrogenolisis yang tinggi.

Reaksi HDO merupakan reaksi yang sangat eksotermis, sehingga dilakukan penaikan temperatur dan tekanan dari kondisi yang rendah untuk memacu selektivitas katalis terhadap reaksi HDO. Dalam menentukan rasio HDO dan DCO, dapat dilakukan penambahan sulfur untuk meningkatkan selektivitas terhadap reaksi dekarboksilasi atau dapat dilakukan perubahan rasio komposisi Ni dan Mo dalam katalis (Senol *et al*, 2007). Rasio HDO dan DCO ditentukan bergantung dari keuntungan yang diinginkan dan kondisi yang mendukung proses produksi hidrokarbon (Myllyoja *et al*, 2007). Reaksi HDO dapat memberikan perolehan yield rantai hidrokarbon rantai panjang yang lebih besar dibandingkan reaksi DCO.

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

- a. Alumina ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dengan luas area spesifik 160-300 m<sup>2</sup>/g memiliki peran sebagai support atau penyangga katalis (Hagen, 2006). Support adalah suatu komponen dalam katalis yang berfungsi untuk memperbesar luas permukaan katalis dengan menyediakan permukaan pori atau sebagai cetakan bentuk katalis. Umumnya support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sering digunakan karena harganya cukup ekonomis, memiliki struktur yang stabil, dan ukuran porinya dapat divariasikan. Support ini relatif stabil pada temperatur tinggi, mudah dibentuk, dan memiliki titik leleh yang cukup tinggi, serta cocok untuk reaksi yang melibatkan hidrogen karena membutuhkan luas permukaan yang besar (Zhong He, 2012).
- b. Nikel (Ni) merupakan logam yang sering digunakan sebagai komponen katalis dalam berbagai macam proses *hydrotreating*. Logam ini dipilih karena memiliki titik leleh yang tinggi sehingga dapat digunakan dalam kondisi operasi yang sangat eksotermis. Penggunaan katalis dari logam non-mulia seperti Ni, Co, dan Mo, atau kombinasi dari ketiganya pada proses *hydrotreating* dapat menghasilkan yield terhadap produk yang diinginkan dalam jumlah yang sama atau lebih besar dibandingkan menggunakan katalis logam mulia (Dindi *et al*, 2008). Logam Ni lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur dekarboksilasi.
- c. Molybdenum (Mo) pada katalis lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur hidredeoksigenasi (A. Vonortas *et al*, 2013). Molybdenum memiliki aktivitas

yang rendah dalam proses hidrogenasi tetapi memiliki aktivitas yang lebih tinggi dalam proses hidredeoksigenasi.

- d. Promotor adalah substansi yang tidak aktif dalam katalisis tetapi mampu meningkatkan aktivitas dari katalis. Promotor yang digunakan dalam variasi penelitian ini adalah K yang diperoleh dari  $K_2CO_3$  atau  $K_2O$  dan P yang diperoleh dari  $H_2PO_3$ .  $K_2CO_3$  merupakan promotor yang paling efektif dalam menghilangkan mengurangi deposit karbon (*coke removal*) yang mungkin dihasilkan oleh  $\gamma-Al_2O_3$  (Hagen, 2006), sedangkan  $H_2PO_3$  berfungsi untuk meningkatkan pusat aktif dari katalis. Promotor K dan P cocok untuk proses dengan temperatur tinggi, serta berfungsi untuk menetralisasi pusat asam, mereduksi *coke*, dan meningkatkan dispersi molybdenum di dalam katalis.

Proses sintesis katalis dilakukan dengan metode impregnasi, yang merupakan suatu metode yang digunakan untuk mendekomposisi komponen aktif ke dalam material support berpori (Hagen, 2006). Komponen aktif dalam penelitian ini adalah nikel dan molybdenum, sedangkan support berpori yang digunakan adalah  $\gamma-Al_2O_3$ . Metode ini bertujuan untuk memenuhi pori dengan garam logam yang akan menjadi pusat aktif pada katalis. Larutan perkursor yang digunakan dalam sintesis katalis ini adalah ammonium heptamolibdat tetrahidrat dan nikel heksahidrat. Setelah proses impregnasi selesai, dilakukan proses pengeringan, kalsinasi, dan diakhiri dengan proses sulfidasi.

Minyak biji kapok merupakan bahan baku potensial dalam sintesis hidrokarbon terbarukan karena selain mengandung banyak asam lemak, minyak ini juga merupakan golongan *non edible oil* sehingga dalam pemanfaatannya tidak menimbulkan persaingan dengan kebutuhan bahan pangan. Pengolahan minyak biji kapok melalui proses hidredeoksigenasi dengan katalis  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  diharapkan dapat menghasilkan hidrokarbon rantai panjang bebas oksigen yang berpotensi sebagai substitusi sumber energi yang terbarukan.

Dalam proses ini, juga diharapkan gugus siklopropenoid pada asam sterkulat dan asam malvalat dapat terjenuhkan dan menghasilkan rantai karbon bercabang pada tahap penjenuhan olefin. Hidrokarbon bercabang memiliki karakteristik dengan titik beku yang rendah sehingga memiliki potensi untuk pengolahan lebih lanjut menjadi biodiesel di negara-negara beriklim subtropik seperti negara-negara di benua Eropa (Hudaya, Liana & Soerawidjaja, 2012).

Pengaruh rasio nikel dan molybdenum dalam katalis percobaan perlu diteliti lebih lanjut untuk memperoleh rasio reaksi hidroleoksidasi dan dekarboksilasi yang paling optimum dalam perolehan yield dan penghematan gas H<sub>2</sub>. Rasio promotor H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> juga perlu diteliti lebih lanjut untuk mengetahui komposisi promotor terbaik dalam pencegahan pembentukan deposit karbon dan untuk meningkatkan aktivitas katalis. Perbandingan antara penggunaan katalis percobaan dan katalis komersil perlu diteliti lebih lanjut agar dapat diketahui kondisi optimum dan komposisi terbaik dari katalis yang disintesis.

## BAB III

### RENCANA PENELITIAN

#### 3.1 Metodologi Penelitian

Penelitian dilakukan dengan metode hidroleoksidasi (HDO) yang dilakukan pada reaktor *batch* bertekanan tinggi. Proses penelitian diawali dengan percobaan pendahuluan, yaitu proses sintesis katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi. Bahan yang digunakan sebagai umpan dalam metode ini adalah minyak biji kapok.

Proses hidroleoksidasi minyak biji kapok akan dilaksanakan pada kondisi operasi dengan tekanan 6 MPa dan temperatur 360°C selama 6 jam. Pada akhir reaksi, dilakukan analisis kandungan minyak hasil hidroleoksidasi (HDO) melalui uji kualitatif dengan uji beson, *gas chromatography*, dan FTIR. Analisis uji kuantitatif dilakukan dengan perhitungan konversi pada produk, titrasi reagen Durbetaki untuk mengukur kadar gugus siklopropenoid dalam minyak sampel, pengukuran densitas pada produk, dan analisa XPS terhadap katalis.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dari hasil percobaan dan katalis komersil dengan komposisi masing-masing sebesar 3%-w massa minyak yang digunakan. Variasi pada penelitian ini adalah variasi rasio komposisi promotor dan rasio komposisi katalis, setelah perbandingan antara katalis percobaan dan katalis komersil.

Variasi katalis direpresentasikan dengan pemakaian katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> percobaan dan katalis komersil dalam proses. Variasi rasio promotor direpresentasikan dengan rasio massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, yaitu: 2; 3; 4; 0,5; 0,3; dan 0,25. Variasi rasio komposisi katalis direpresntasikan dengan rasio massa Ni/Mo, yaitu: 3/4; 2/5; 1/6; 4/3; 5/2; dan 6/1.

#### 3.2 Rancangan Percobaan

Hidroleoksidasi pada minyak biji kapok akan dilakukan dan menggunakan reaktor *batch* bertekanan tinggi pada temperatur konstan 360°C selama 6 jam dengan bantuan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Variasi yang dilakukan dalam percobaan adalah sebagai berikut:

- a. Variasi katalis : katalis percobaan dan komersil
- b. Variasi massa promotor K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 25% dan 50%-massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

- c. Variasi rasio komposisi katalis (Ni/Mo) : 3/4; 2/5; 1/6; 4/3; 5/2; dan 6/1

**Tabel 3.1** Matriks Percobaan 1

| Massa Promotor                           |   | Katalis   |
|--|---|---|
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (konstan) | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (variatif) |   |
| 0,35 gram                                | 0,0875 gram                               | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 25%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| 0,35 gram                                | 0,175 gram                                | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 50%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |

Dari matriks percobaan 1, katalis dengan konversi terbaik akan dimodifikasi lebih lanjut dengan variasi rasio massa Ni/Mo dalam katalis, seperti yang disajikan pada matriks percobaan 2.

**Tabel 3.2** Matriks Percobaan 2

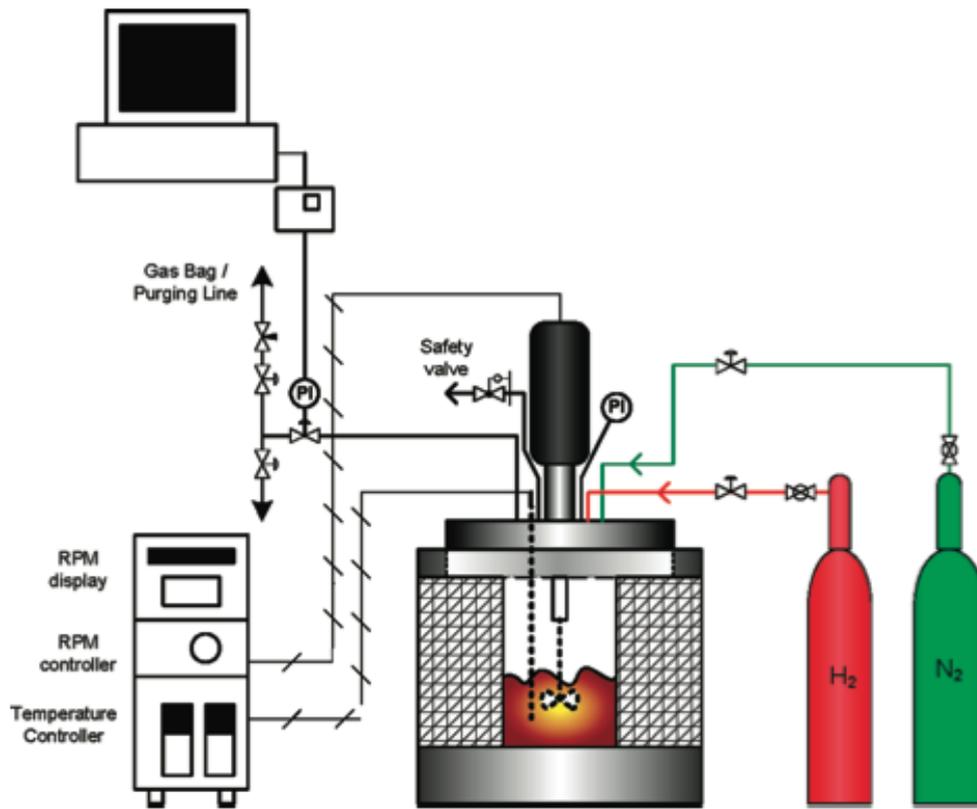
| Katalis Percobaan | Rasio Perbandingan Komposisi Katalis |    |
|-------------------|--------------------------------------|----|
|                   | Ni                                   | Mo |
|                   | 3                                    | 4  |
|                   | 2                                    | 5  |
|                   | 1                                    | 6  |
|                   | 4                                    | 3  |
|                   | 5                                    | 2  |
|                   | 6                                    | 1  |

Pada matriks percobaan pertama, akan dilakukan variasi rasio massa promotor dengan menetapkan asam fosfat sebagai variabel konstan dan komposisi kalium karbonat diubah-diubah pada katalis dengan rasio Ni/Mo sebesar 3/4. Setelah diperoleh besar komposisi kalium karbonat yang optimum, kalium karbonat ditetapkan sebagai variabel konstan dan komposisi kalium karbonat diubah-ubah pada rasio katalis yang sama. Ketika diperoleh rasio massa promotor yang paling optimum, dilakukan variasi rasio Ni/Mo pada katalis percobaan. Variasi ini dilakukan berdasarkan hasil percobaan Vardini (2014) yang telah memperoleh hasil konversi mendekati 100%.

### 3.3 Peralatan dan Bahan

#### 3.3.1 Peralatan Proses Hidrodeoksigenasi

Sketsa peralatan yang akan digunakan pada percobaan hidrodeoksigenasi minyak biji kapok, yaitu reaktor *batch* bertekanan tinggi, disajikan pada Gambar 3.1. Reaktor dilengkapi dengan jaket pemanas dan dihubungkan dengan pengukur tekanan. Reaktor ini juga dilengkapi dengan pengaduk berupa *magnetic stirrer* serta dihubungkan dengan tangki gas hidrogen dan nitrogen. Sketsa peralatan yang akan digunakan dalam penelitian ini merujuk dari penelitian Wildschut yaitu reaktor hidrodeoksigenasi *bio-oil*.



**Gambar 3.1** Skema Rangkaian Alat Hidrodeoksigenasi (Wildschut, 2009)

Pada reaktor ini, akan dilakukan modifikasi pada saluran *purging* gas. Modifikasi ini dilakukan dengan menambahkan peralatan gelas untuk menangkap CO<sub>2</sub> dalam larutan NaOH untuk analisis derajat dekarboksilasi.

Setelah proses hidrodeoksigenasi dilakukan, hasil dari reaksi akan diukur dengan menggunakan analisis *gas chromatography* untuk mengetahui komposisi dari minyak. Pengukuran terjadinya *coke formation* akan dilakukan dengan analisis XPS. Analisis performa reaksi dengan perhitungan konversi dan pengukuran densitas pada produk hasil reaksi. Adapun peralatan yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu: labu takar 250 mL, corong pisah, gelas ukur 100 mL, pipet volum 2-5 mL, neraca analitik (dengan ketelitian  $\pm 0,0001$  gram), kertas saring Whitman 41, gelas kimia 50 mL, *heating mantle*, dan *stopwatch* digital.

### 3.3.2 Peralatan Metode Titrasi dengan Reagen Durbetaki

Untuk analisis gugus siklopropenoid secara kuantitatif dilakukan metode titrasi dengan reagen Durbetaki. Alat yang digunakan dalam titrasi menggunakan reagen Durbetaki adalah:

1. Labu Erlenmeyer 25 mL
2. Gelas kimia 100 mL
3. *Magnetic stirrer*
4. *Hot plate*
5. Buret
6. Statif
7. Klem
8. Stopwatch

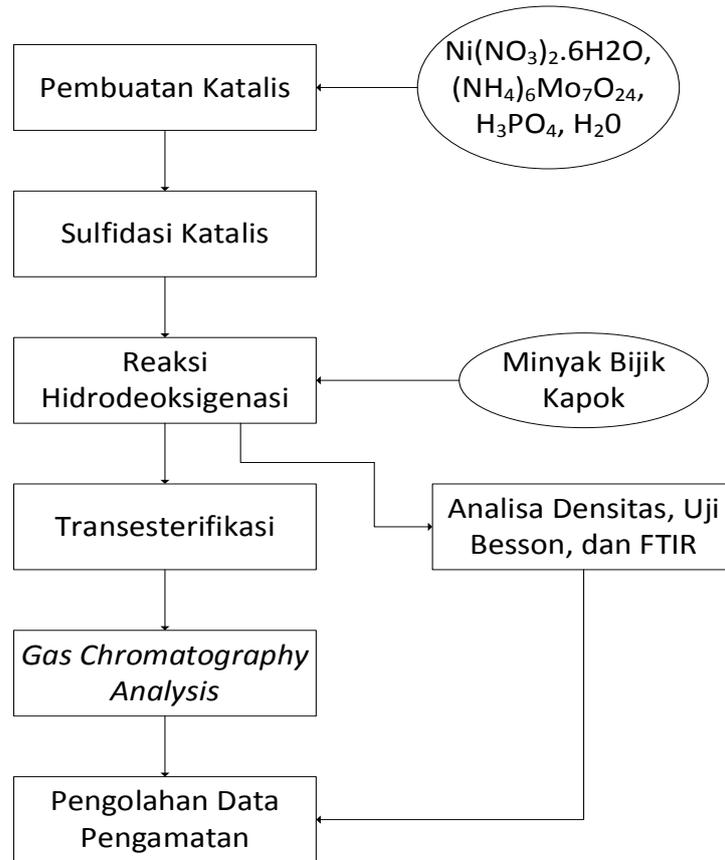
### 3.3.3 Bahan

Bahan yang akan digunakan untuk melakukan percobaan seperti yang telah disajikan pada Tabel 3.1 dengan lembar data keselamatan bahan yang terlampir pada Lampiran B.

**Tabel 3.4** Bahan yang diperlukan dalam Percobaan

| <b>Bahan</b>                             | <b>Kegunaan</b>   |
|--|---|
| Minyak biji kapok                        | Digunakan sebagai umpan dari reaksi utama (hidrodeoksigenasi)                             |
| <i>Distilled water</i>                   | Sebagai pelarut   |
| H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)     | Sebagai promotor dalam sintesis katalis dan juga sebagai pelarut dalam proses degumming   |
| $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Sebagai support dalam sintesis katalis  |
| Nikel nitrat heksahidrat                 | Sebagai bahan pembuat larutan prekursor bagi katalis                                      |
| Ammonium molibdat tetrahidrat            | Sebagai bahan pembuat larutan prekursor bagi katalis                                      |
| Gas hidrogen                             | Sebagai reaktan dalam proses hidrodeoksigenasi  |
| Gas nitrogen                             | Untuk <i>purging</i> udara di dalam reaktor agar tidak ikut bereaksi pada percobaan utama |
| K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>           | Sebagai promotor dalam sintesis katalis   |
| n-heksana                                | Untuk proses transesterifikasi produk hasil hidrodeoksigenasi                             |
| BF <sub>3</sub>                          | Untuk proses transesterifikasi produk hasil hidrodeoksigenasi                             |
| NaOH methanolik                          | Untuk proses transesterifikasi produk hasil hidrodeoksigenasi                             |
| CS <sub>2</sub>                          | Untuk proses sulfidasi  |
| AgNO <sub>3</sub>                        | Untuk pembuatan reagen uji beson  |
| Kloroform                                | Untuk proses analisis uji beson   |
| NaOH                                     | Untuk proses titrasi <i>bicarbonate alkalinity</i>  |
| HCl                                      | Untuk proses titrasi <i>bicarbonate alkalinity</i>  |

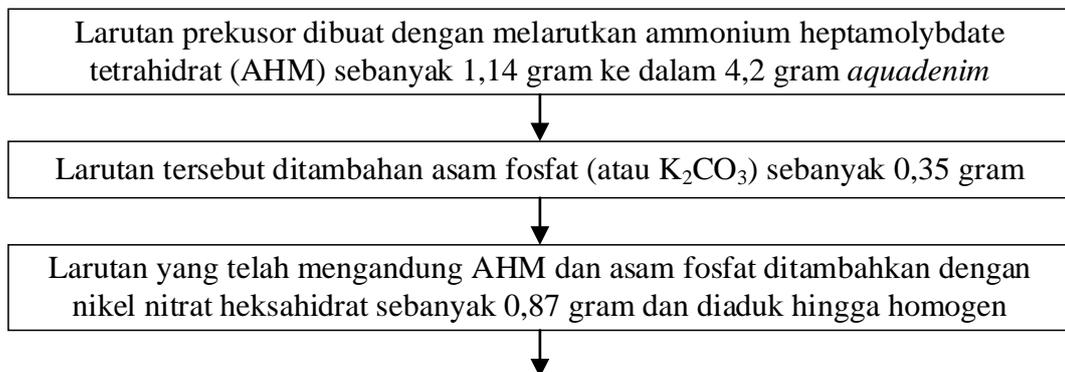
### 3.4 Prosedur Kerja

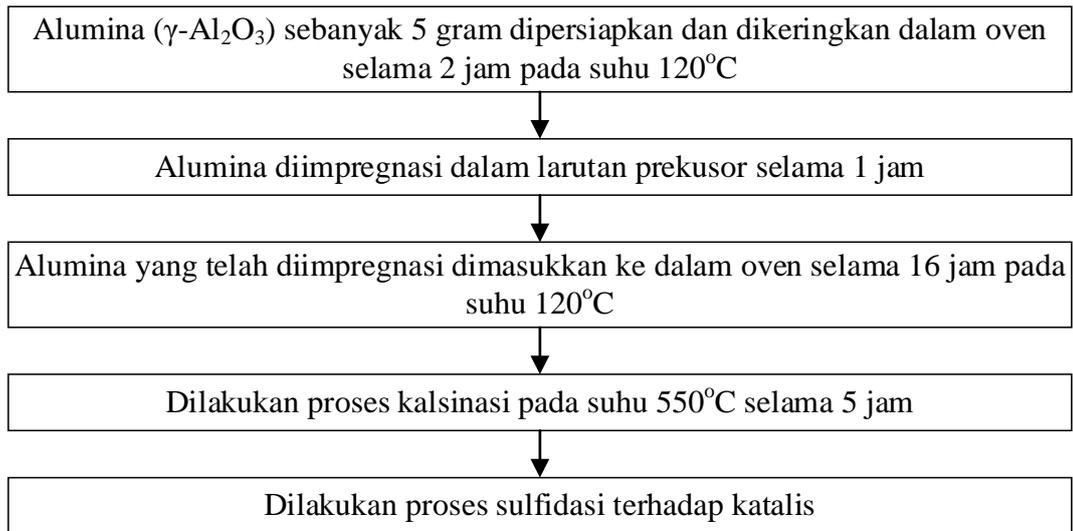


**Gambar 3.2** Diagram Alir Proses Hidrodeoksigenasi

#### 3.4.1 Proses Preparasi dan Pembuatan Katalis

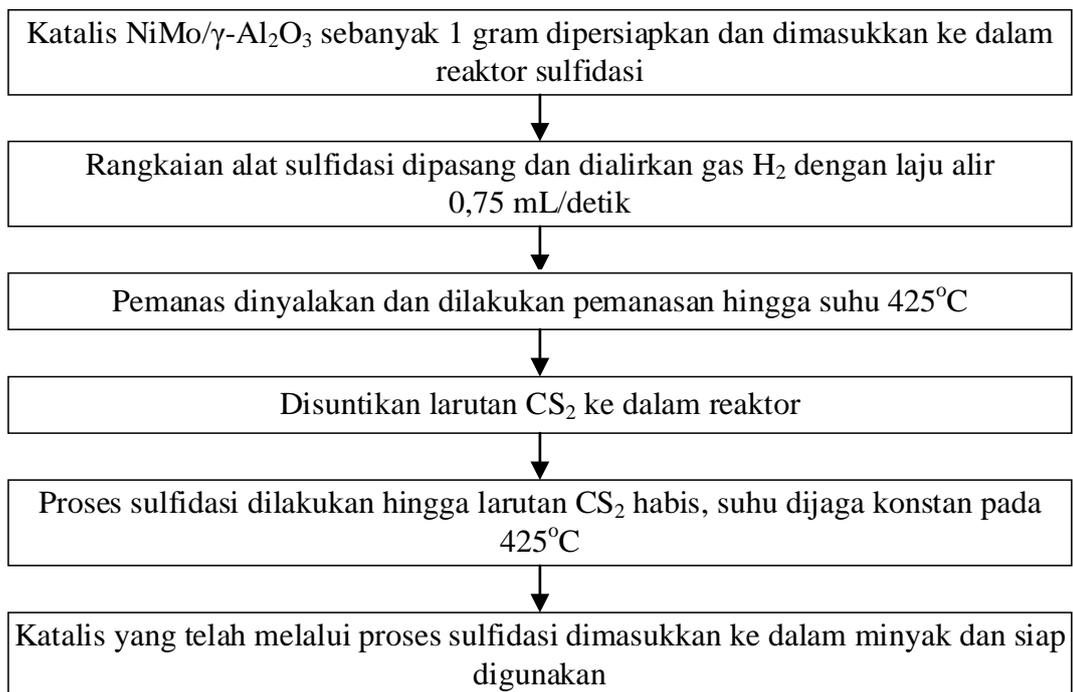
Pada proses hidrodeoksigenasi dibutuhkan katalis untuk mempercepat reaksi. Katalis yang digunakan adalah katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Berikut adalah langkah-langkah untuk pembuatan katalis bagi reaksi hidrodeoksigenasi.





### 3.4.2 Proses Sulfidasi Katalis NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Katalis NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  yang telah dibuat perlu disulfidasi terlebih dahulu sebelum digunakan dalam reaksi HDO. Berikut adalah langkah-langkah untuk proses sulfidasi katalis.



### 3.4.3 Proses Hidrodeoksigenasi Minyak Biji Kapok

Prosedur reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) minyak biji kapok mengikuti langkah-langkah sebagai berikut.



### 3.5 Analisis Kualitatif

Minyak biji kapok awal dan setelah proses hidredeoksigenasi dianalisis secara kualitatif untuk mengetahui komposisi senyawa-senyawa menggunakan *gas chromatography* dan FTIR. Analisis keberadaan gugus siklopropenoid dalam minyak dilakukan menggunakan uji besson.

#### 3.5.1 Analisis *Gas Chromatography*

Teknik analisis dengan menggunakan *gas chromatography* dapat memberikan hasil komposisi asam lemak pada minyak dalam waktu yang singkat (Christie, 1993). Untuk analisis ini, komponen asam lemak pada minyak harus dikonversi terlebih dahulu menjadi

senyawa turunan sederhana yang bersifat volatil, seperti metil ester. Sehingga dilakukan transesterifikasi pada minyak sampel terlebih dahulu sebelum dilakukan analisis GC.

### 3.5.2 Analisis FTIR

FTIR memiliki prinsip spektroskopi, yaitu memanfaatkan sinar cahaya untuk analisis. Prinsip analisis FTIR adalah menggunakan sinar radiasi inframerah. Signal yang ditangkap oleh detektor dikonversi menggunakan converter *analog-to-digital*, kemudian signal digital ditransfer menuju computer untuk *Fourier-transformation* (Stuart, 2004).

### 3.5.3 Uji Besson

Analisis kualitatif dengan uji Besson dilakukan untuk mengetahui keberadaan gugus siklopropenoid dalam minyak. Reagen yang digunakan adalah campuran alkohol dan perak nitrat yang harus dibuat 1-2 hari sebelum dilakukan percobaan karena perak membutuhkan waktu yang lama untuk larut dalam campuran. Reagen alkohol-AgNO<sub>3</sub> ketika ditambahkan pada minyak sampel akan memberikan hasil positif dengan muncul warna hitam kecokelatan (Katagi & Hosamani, 2013).

## 3.6 Analisis Kuantitatif

Analisis kuantitatif dilakukan dengan perhitungan konversi dan pengukuran densitas minyak sampel. Produk samping berupa CO<sub>2</sub> dengan metode titrasi *bicarbonate alkalinity* untuk mengetahui derajat dekarboksilasi. Kadar gugus siklopropenoid dalam minyak sampel diukur menggunakan metode titrasi dengan reagen dubertaki. Bilangan iodium pada sampel minyak dianalisis dengan penentuan bilangan iodium. Kadar deposit karbon (%C) pada katalis dianalisis menggunakan analisis *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*.

### 3.6.1 Perhitungan Konversi

Perhitungan konversi dilakukan dengan menggunakan data luas area yang diperoleh dari analisis GC. Dari GC akan diperoleh data area komposisi dan area standard untuk memperoleh data %wt setiap komposisi. Perhitungan dari data GC adalah sebagai berikut:

1. Faktor Respons =  $\frac{\text{area komposisi sampel}}{\text{area standardisasi}}$

2.  $\% \text{ wt} = \frac{\text{area komposisi sampel}}{\text{total area}} \times \text{faktor respons}$
3.  $\text{Mol } C_nH_n = (\% \text{ wt} \times \text{massa sampel}) / \text{Mr } C_nH_n$
4.  $[C_nH_n] = \text{mol } C_nH_n / \text{volume sampel}$

Setelah diperoleh konsentrasi masing-masing komponen, dilakukan perhitungan konversi pada masing-masing komponen, kemudian diakumulasikan untuk masing-masing komponen. Perhitungan konversi adalah sebagai berikut:

1. Konversi komponen  $i = (C_{Ao} - C_A) / C_{Ao}$
2. Total konversi =  $\Sigma(\text{mol } i \text{ bereaksi} / \text{mol umpan total})$

### 3.6.2 Pengukuran densitas

Sebelum melakukan pengukuran densitas, perlu dilakukannya kalibrasi piknometer menggunakan air untuk memperoleh volume piknometer. Kemudian densitas minyak biji kapok dan minyak sampel diukur menggunakan piknometer dengan perhitungan berikut ini.

$$\rho_{\text{minyak}} = \frac{\text{massa minyak}}{\text{volume piknometer}} \times 100\%$$

### 3.6.3 Metode Titrasi dengan Reagen Durbetaki

Titration ini dilakukan menggunakan reagen Durbetaki. Pada titration ini, gugus siklopropenoid dapat terdeteksi pada suhu 55°C (Mehlenbacher, 1936). Sehingga titration harus dilakukan dengan pemanasan dan pengadukan menggunakan *hot plate* dan *magnetic stirrer* yang dirangkai dengan alat titration. Perhitungan hasil titration ini dilakukan menggunakan persamaan berikut ini.

$$\text{gugus siklopropenoid} = \frac{N(V - V_b)}{w} \times \frac{100}{85} \frac{\text{mmol gugus siklopropenoid}}{\text{gram minyak}}$$

$$\% \text{ asam malvalat} = 28,04 \times \text{gugus siklopropenoid}$$

$$\% \text{ asam sterkulat} = 29,45 \times \text{gugus siklopropenoid}$$

Dengan N adalah normalitas larutan HBr dalam asam asetat glasial, V adalah jumlah volume reagen Durbetaki yang diperlukan dalam satuan mL, V<sub>b</sub> adalah volume reagen Durbetaki yang diperlukan untuk titration blanko dalam satuan mL, dan w adalah massa sampel dalam satuan gram.

### 3.6.4 Penentuan Bilangan Iodium

Penentuan bilangan iodium dilakukan dengan menggunakan reagen Wijs (*iodine monochloride*). Bilangan Iodium biasanya digunakan untuk mengukur kadar ikatan rangkap dalam minyak nabati. Bilangan iodium cenderung menurun seiring terjadinya penjuhan olefin (Karabulut *et al*, 2002)

### 3.6.5 Analisis X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS)

Analisis XPS dalam penelitian ini bertujuan untuk menganalisis kada deposit karbon (%C) yang terbentuk pada lapisan permukaan katalis setelah selesai digunakan pada proses hidredeoksigenasi. Prinsip analisis kuantitatif alat ini adalah menentukan komposisi kimia pada lapisan permukaan paling luar padatan, terutama yang berukuran sangat kecil (nanometer). Prinsip utama dari cara kerja alat ini adalah proses *photoemission* dimana terjadi absorpsi energi quantum, sehingga terjadi atomisasi pada sampel (Winograd & Gaarenstroom, 1980).

### 3.7 Lokasi dan Rencana Kerja Penelitian

Penelitian ini akan dilakukan di Laboratorium Rekayasa Reaksi Kimia & Pemisahan, dan Laboratorium Konversi Biomassa Universitas Katolik Parahyangan, Ciumbuleuit no. 94, Bandung, Jawa barat. Rencana kerja penelitian yang akan dilakukan hingga pembuatan laporan penelitian akan dilakukan sesuai jadwal tentatif berikut.

**Tabel 3.4** Rencana Kerja Penelitian

| No | Kegiatan                   | I |   |   |   | II |   |   |   | III |   |   |   | IV |   |   |   | V |   |   |   | VI |   |   |   |
|----|----------------------------|---|---|---|---|----|---|---|---|-----|---|---|---|----|---|---|---|---|---|---|---|----|---|---|---|
|    |                            | 1 | 2 | 3 | 4 | 1  | 2 | 3 | 4 | 1   | 2 | 3 | 4 | 1  | 2 | 3 | 4 | 1 | 2 | 3 | 4 | 1  | 2 | 3 | 4 |
| 1  | Persiapan alat dan bahan   | ■ | ■ | ■ | ■ | ■  | ■ | ■ | ■ |     |   |   |   |    |   |   |   |   |   |   |   |    |   |   |   |
| 2  | Pembuatan katalis          |   |   | ■ | ■ | ■  | ■ | ■ | ■ | ■   | ■ | ■ | ■ | ■  | ■ | ■ | ■ | ■ |   |   |   |    |   |   |   |
| 3  | Percobaan utama            |   |   |   |   | ■  | ■ | ■ | ■ | ■   | ■ | ■ | ■ | ■  | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |    |   |   |   |
| 4  | Uji Analisis               |   |   |   |   | ■  | ■ | ■ | ■ | ■   | ■ | ■ | ■ | ■  | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ |    |   |   |   |
| 5  | Pembahasan Hasil Percobaan |   |   |   |   |    |   |   |   |     |   |   |   | ■  | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■  | ■ |   |   |
| 6. | Penyusunan Laporan         |   |   |   |   |    |   |   |   |     |   |   |   |    |   | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■ | ■  | ■ |   |   |

## BAB IV

### HASIL DAN PEMBAHASAN

Penelitian sintesa biohidrokarbon melalui proses *hydrotreating* minyak biji kapok dilakukan dalam tiga tahap utama, yaitu: tahap perancangan alat, tahap persiapan bahan, dan tahap penelitian. Setelah dilakukan tahap penelitian berupa proses hidrodeoksigenasi minyak biji kapok menggunakan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dilakukan analisis pada produk proses hidrodeoksigenasi minyak biji kapok sebagai parameter keberhasilan dari penelitian

#### 4.1 Tahap Perancangan Alat

Penelitian sintesa biohidrokarbon melalui proses *hydrotreating* minyak biji kapok ini merupakan penelitian kedua di Universitas Katolik Parahyangan. Dalam pelaksanaannya diperlukan modifikasi alat dan perancangan alat terlebih dahulu. Berikut adalah pembahasan selengkapnya.

##### 4.1.1 Reaktor Hidrodeoksigenasi

Hidrodeoksigenasi atau HDO merupakan suatu proses penjumlahan asam lemak sekaligus proses penghilangan oksigen dalam minyak dalam bentuk gugusoksi yang dilepaskan dalam bentuk produk samping, yaitu air dan karbondioksida, sehingga diperoleh produk utama berupa hidrokarbon rantai panjang atau n-alkana. Dalam penelitian ini, reaksi HDO bertujuan untuk mengkonversi asam lemak menjadi hidrokarbon dengan menghilangkan gugusoksi pada ikatan asam lemak.

Reaksi HDO ini melibatkan tiga fasa, yaitu fasa cair (minyak biji kapok), fasa gas (gas H<sub>2</sub>), dan fasa padat (katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Karena melibatkan tiga fasa tersebut, maka reaktor yang sesuai untuk digunakan adalah reaktor *batch*. Temperatur dan tekanan operasi pada proses HDO ini relatif tinggi, yaitu 360°C dan 60 bar. Tekanan tinggi berfungsi untuk meningkatkan kelarutan gas H<sub>2</sub> dalam minyak sehingga reaksi dapat berjalan secara optimum.

Reaktor HDO yang digunakan dalam penelitian terbuat dari bahan *stainless steel* dan dilengkapi dengan *heater*, *cooling fan*, *thermocouple*, *pressure indicator*, dan *safety valve*. Pada reaktor juga terdapat tiga buah *valve* yang berfungsi sebagai inlet gas H<sub>2</sub>, inlet gas N<sub>2</sub>, dan keluaran gas dari dalam reaktor.

*Heater* berfungsi untuk menaikkan temperatur operasi. *Cooling fan* akan menyala ketika temperatur operasi yang terbaca oleh *thermocouple* melebihi temperatur *set point*. *Pressure indicator* berfungsi untuk mengukur atau membaca tekanan dalam reaktor. Ketika tekanan melebihi batas tekanan aman, maka *safety valve* akan terbuka secara otomatis untuk mencegah bahaya.

Beberapa modifikasi dilakukan pada reaktor ini, karena reaktor yang digunakan pada penelitian sebelumnya memiliki beberapa kendala, yaitu sering kali terjadi kebocoran setelah reaktor selesai digunakan, sensor *thermocouple* pada reaktor kurang peka, suhu maksimum *heater* hanya mencapai 360°C sehingga sering kali suhu operasi menjadi tidak stabil, dan kontroler pada reaktor sudah rusak.

Modifikasi yang telah dilakukan pada reaktor HDO yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Penggantian tutup flens pada reaktor, sehingga inlet gas yang sebelumnya lewat atas diubah menjadi lewat samping tutup flens untuk menghindari resiko kebocoran.
2. Penggantian jenis *thermocouple* dengan tipe yang lebih peka pada suhu yang sangat tinggi.
3. Penggantian *heater* dengan *heater* baru yang dapat menjadi suhu di atas 500°C dengan tujuan agar pemanasan dalam dilangsungkan secara stabil pada suhu tinggi.
4. Kontroler yang telah rusak diganti dengan yang baru.



(a) (b)  
**Gambar 4.1** Reaktor HDO (a) Sebelum Modifikasi (b) Setelah Modifikasi

Ukuran reaktor yang relatif tebal berfungsi untuk menahan tekanan dan temperatur yang tinggi selama proses reaksi. Agar reaktor tertutup rapat secara benar selama reaksi berlangsung, tutup flens pada reaktor dilengkapi dengan mur dan baut yang masing-masing

berjumlah enam buah. Pada sambungan antara tutup flens dan badan reaktor, dilengkapi dengan ring pengaman berbahan karet sintetis yang tahan pada tekanan dan temperatur tinggi agar tidak terjadi kebocoran pada tutup flens dan badan reaktor. Agar proses reaksi HDO homogen dan optimal maka dilakukan pengadukan dalam reaktor HDO selama proses berlangsung. Pengadukan dalam reaktor HDO menggunakan *magnetic stirrer* berlapis kaca.



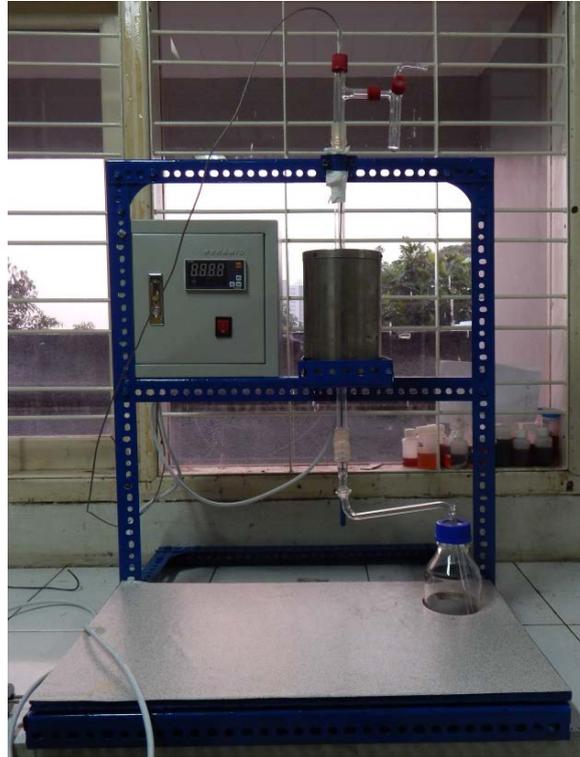
**Gambar 4.2** *Magnetic Stirrer*

#### **4.1.2 Reaktor Sulfidasi**

Dalam reaksi hidredeoksigenasi digunakan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang telah disulfidasi sebelumnya. Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disulfidasi pada temperatur 420°C dengan gas H<sub>2</sub>S dengan laju alir 75 ml/menit. Karena ketidaktersediaan reaktor sulfidasi di Laboratorium Rekayasa Reaksi dan Pemisahan Kimia Universitas Katolik Parahyangan, maka diperlukannya perancangan reaktor sulfidasi untuk mendukung keberhasilan penelitian ini. Reaktor sulfidasi terdiri dari beberapa komponen, yaitu kolom dan sambungan yang terbuat dari pasir kuarsa, *thermocouple*, kontroler, *furnace*, penyangga *glass wool*, *screw cap* dan cawan gelas, *flowmeter*, dan panel.

Kolom dan sambungan terbuat dari bahan pasir kuarsa agar tahan pada temperatur operasi yang tinggi, yaitu 420°C. *Thermocouple* berfungsi untuk membaca temperatur dalam reaktor serta menjaga agar temperatur operasi tidak mengalami *overshoot* karena dapat merusak kolom pada reaktor sulfidasi. Kontroler berfungsi untuk mengatur temperatur *set point* pada reaktor agar tetap stabil. *Furnace* digunakan untuk memanaskann katalis dalam kolom, karena katalis tersulfidasi pada temperatur tinggi. Penyangga *glass wool* terletak di tengah-tengah kolom, berfungsi untuk menyangga katalis agar bereaksi dengan gas H<sub>2</sub>S di dalam reaktor, tetapi tetap dapat mengalirkan gas sisa menuju *outlet* gas agar tidak tersumbat. *Screw cap* berfungsi untuk memasukkan cairan CS<sub>2</sub> sebanyak 3 ml menggunakan *syringe* ke dalam cawan gelas untuk bereaksi dengan gas

H<sub>2</sub> menjadi gas H<sub>2</sub>S. *Flowmeter* digunakan untuk mengatur laju alir gas dalam reaktor agar stabil pada 75 ml/menit. Panel berfungsi untuk menyangga reaktor sulfidasi.

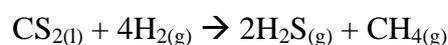


**Gambar 4.3** Reaktor Sulfidasi

#### 4.1.3 Proses Operasi Reaktor Sulfidasi

Untuk mengoperasikan reaktor sulfidasi, katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebanyak 1 gram dimasukkan ke dalam kolom dan ditempatkan pada penyangga katalis. Setelah itu, semua sambungan dan *ball joint* diolesi *vaseline* kemudian semua klem dan penjepit dipasang agar alat gelas tetap pada posisi selama proses sulfidasi. *Thermocouple* dimasukkan ke dalam kolom untuk menjaga temperatur dalam kolom. Gas H<sub>2</sub> pada tekanan 2 bar dialirkan menuju *flowmeter* kemudian laju alir diatur sebesar 75 ml/menit. *Furnace* dinyalakan dan temperature *set point* diatur sampai stabil pada suhu 420° C.

Setelah temperatur *set point* tercapai, cairan CS<sub>2</sub> sebanyak 3 ml disuntikan dengan menggunakan *syringe* ke dalam cawan gelas melalui *screw cap*. Dalam reaktor sulfidasi akan terjadi pembentukan gas H<sub>2</sub>S dengan reaksi sebagai berikut:



Reaksi sulfidasi akan terus berlangsung sampai cairan CS<sub>2</sub> dalam cawan gelas habis bereaksi. Gas H<sub>2</sub>S merupakan gas yang berbau, sehingga gas sisa reaksi perlu dinetralkan

menggunakan larutan NaOH 10% sebelum masuk ke *outlet* gas. Setelah reaksi selesai, *furnace* dimatikan dan tabung gas H<sub>2</sub> ditutup, kemudian reaktor didinginkan pada temperatur ruang. Jika reaktor telah mencapai temperatur ruang, kolom dikeluarkan dari reaktor kemudian katalis yang telah tersulfidasi segera dimasukkan ke dalam minyak biji kapok agar tidak teroksidasi.

Untuk merawat sambungan pada reaktor, setiap kali reaktor sulfidasi selesai digunakan, sisa olesan *vaseline* pada setiap sambungan harus dibersihkan dan semua penjepit dan klem dilepas. Larutan NaOH 10% yang telah digunakan dinetralkan dengan air kemudian dibuang, kemudian diganti dengan larutan NaOH 10% yang baru setiap kali reaktor sulfidasi akan digunakan.



**Gambar 4.4** Katalis Tersulfidasi

#### **4.1.4 Proses Operasi Reaktor Hidrodeoksigenasi**

Untuk mengoperasikan reaktor HDO, *feed* berupa minyak biji kapok dimasukkan ke dalam reaktor bersama dengan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi dan *magnetic stirrer*. Sebelum reaksi dimulai, dilakukan *purging* udara dalam reaktor dengan menggunakan gas nitrogen. *Purging* udara bertujuan untuk mengeluarkan udara yang ada dalam reaktor dan menggantinya dengan gas nitrogen. Gas N<sub>2</sub> merupakan gas *inert* sehingga jika terjadi kontak dengan gas H<sub>2</sub> pada temperatur tinggi akan mengurangi resiko yang mungkin ditimbulkan, sedangkan udara yang mengandung oksigen, jika kontak dengan gas H<sub>2</sub> terutama pada temperatur reaksi yang tinggi dapat memicu terjadinya ledakan. Proses *purging* dilakukan beberapa kali untuk memastikan tidak ada udara luar yang tertinggal di

dalam reaktor. Setelah proses tersebut selesai, dilakukan *purging* gas N<sub>2</sub> dengan gas H<sub>2</sub> agar reaktor dipenuhi dengan gas H<sub>2</sub>.

Sebelum dilakukan reaksi hidrodeoksigenasi, perlu dilakukan proses *leakage test* atau tes kebocoran untuk memastikan reaktor HDO tidak mengalami kebocoran. Proses ini dilakukan dengan mengisi reaktor dengan gas nitrogen dan mengecek semua sambungan dengan *leak detector* (snoop). Kebocoran pada sambungan dapat dideteksi dengan munculnya gelembung-gelembung pada sambungan yang diberi *leak detector*. Dengan tes kebocoran ini, diharapkan permasalahan kebocoran selama reaksi berlangsung dapat diminimalisir.

Pada penelitian ini, reaksi HDO dilakukan pada suhu 360°C dan tekanan 60 bar. Tahap awal dilakukan dengan mengatur temperatur *set point* pada kontroler dan tekanan dalam reaktor diatur pada tekanan yang lebih rendah dari tekanan operasi. Hal ini dikarenakan tekanan merupakan fungsi temperature, sehingga ketika temperatur naik maka tekanan juga akan naik. Diharapkan pada suhu 360°C, tekanan tidak melewati 60 bar.

Pengoperasian reaktor dilakukan selama waktu operasi yang telah ditentukan. Selama proses berlangsung, setiap sambungan tetap harus dipantau untuk memastikan tidak ada kebocoran yang terjadi. Setelah waktu operasi tercapai, dilakukan proses pendinginan dengan mengatur temperatur pada *set point* pada temperatur ruang dengan bantuan *cooling fan*. Setelah reaktor mencapai temperatur ruang, *purging valve* dibuka perlahan untuk mengeluarkan sisa gas yang masih ada dalam reaktor. Pembukaan *purging valve* harus dilakukan secara hati-hati karena apabila keran dibuka terlalu besar, produk dari reaksi dapat ikut terbang bersama dengan gas sisa. Hasil dari reaksi hidrodeoksigenasi berupa fasa cair yang kemudian akan dilakukan analisis.

## **4.2 Tahap Pembuatan Katalis**

Persiapan bahan diawali dengan pembuatan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan proses sulfidasi katalis yang akan digunakan dalam penelitian utama. Pembuatan katalis meliputi proses impregnasi alumina dalam larutan precursor, pengeringan, dan kalsinasi. Proses secara menyeluruh dijelaskan pada subbab berikut ini.

### **4.2.1 Proses Impregnasi dan Kalsinasi Katalis**

Impregnasi merupakan proses pengisian permukaan pori penyangga dengan logam-logam yang akan menjadi pusat aktif katalis. Dalam membuat katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, perlu

dilakukannya persiapan larutan prekursor. Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dibuat dengan metode *dry impregnation*.

Larutan prekursor ditambahkan larutan asam fosfat 85% sebanyak 0,35 gram sebagai penyedia promotor P dan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebagai penyedia promotor K dengan massa sekian persen dari massa larutan asam fosfat dengan variasi tertentu. Promotor P berfungsi untuk meningkatkan aktivitas katalis pada reaksi hidrodeoksigenasi. Promotor K berfungsi meningkatkan kelarutan dan dispersi Mo dalam larutan prekursor. Penambahan K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> dalam larutan prekursor melewati 50%-massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dapat menyebabkan larutan prekursor lewat jenuh sehingga tidak dapat digunakan dalam proses impregnasi. Pelarut dalam pembuatan larutan prekursor ini adalah aquademin. Larutan prekursor siap digunakan untuk tahap impregnasi bila seluruh bahan dalam larutan telah homogen, kemudian dilanjutkan ke prosedur selanjutnya (prosedur disajikan pada Bab III subbab 3.4.1).



**Gambar 4.4** Larutan Prekursor

Larutan prekursor A mengandung K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebanyak 25% massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, larutan prekursor B mengandung K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebanyak 50% massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, larutan prekursor C mengandung K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebanyak 75% massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, dan larutan prekursor D mengandung K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebanyak 25% massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Larutan prekursor C dan D mengandung K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> lebih dari 50% massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> dan mengalami penjenuhan sehingga tidak dapat digunakan dalam proses impregnasi selanjutnya. Komposisi larutan prekursor A dan B yang menghasilkan konversi terbaik akan dimodifikasi lebih lanjut untuk membandingkan variasi rasio komposisi Ni/Mo dalam katalis.



**Gambar 4.5** Katalis Hasil Impregnasi Sebelum Pengeringan



**Gambar 4.6** Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 25%-w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 50%-w H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>

#### 4.2.2 Proses Sulfidasi Katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

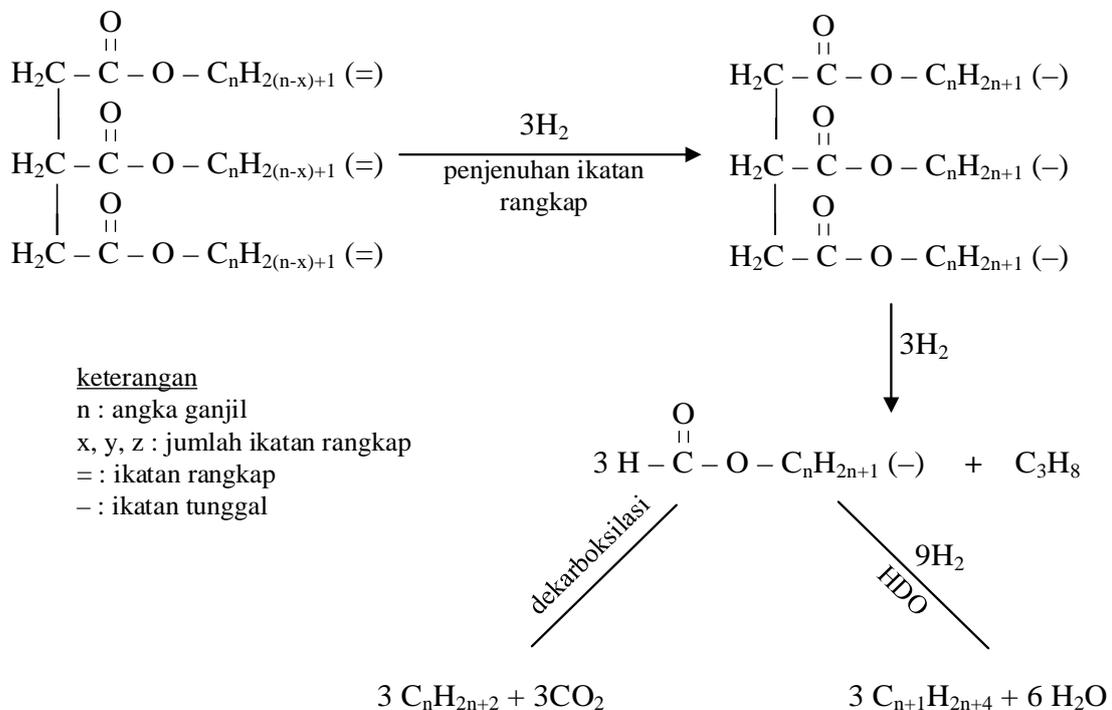
Proses sulfidasi katalis dilakukan sebelum katalis digunakan dalam penelitian utama. Katalis yang telah dibuat dimasukkan ke dalam reaktor sulfidasi. Gambar rangkaian alat sulfidasi disajikan pada gambar 4.1. Tujuan proses sulfidasi pada katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adalah sebagai berikut:

1. Meningkatkan aktivitas hidrodeoksigenasi serta menambah stabilitas dari katalis.
2. Mencegah deaktivasi katalis oleh sulfur yang dalam minyak.
3. Meningkatkan reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi sehingga penggunaan gas H<sub>2</sub> dapat diminimalisir.

Penggunaan gas hidrogen yang diminimalisir dapat mengurangi biaya sehingga proses reaksi menjadi lebih ekonomis. Prosedur proses sulfidasi telah dibahas secara lengkap pada subbab 4.1.3.

### 4.3 Tahap Penelitian

Pada tahap penelitian, dilakukan reaksi hidrodeoksigenasi menggunakan reaktor HDO. Pada tahap ini diharapkan terjadi reaksi penjumlahan olefin yang dilanjutkan dengan eliminasi gugus oksi dari rantai hidrokarbon asam lemak menjadi rantai n-alkana dengan konversi yang tinggi. Reaksi hidrodeoksigenasi yang terjadi diharapkan seperti persamaan reaksi sebagai berikut:



keterangan  
n : angka ganjil  
x, y, z : jumlah ikatan rangkap  
= : ikatan rangkap  
- : ikatan tunggal

**Gambar 4.7** Skema Reaksi Hidrodeoksigenasi (Mohammad *et al*, 2012)

Penelitian dilakukan pada tekanan dan temperatur konstan, yaitu 60 bar dan 360°C, selama 6 jam. Minyak yang digunakan dalam reaksi hidrodeoksigenasi adalah minyak biji kapok. Minyak ini mudah teroksidasi dengan udara sehingga perlu disimpan di dalam jerigen berlapis plastik pada temperatur udara sejuk agar tidak mudah tengik.

Perbandingan massa katalis terhadap massa umpan minyak biji kapok ditetapkan konstan sebesar 3% dari massa minyak. Perbandingan ini ditetapkan berdasarkan

percobaan yang telah dilakukan oleh penelitian pendahulu. Jika katalis yang digunakan sangat sedikit (kurang dari 1% massa minyak) maka dapat terjadi polimerisasi. Oleh karena itu digunakan massa katalis sebesar 3% dari massa minyak sebagai perbandingan yang paling optimum karena hasil HDO pada perbandingan tersebut sudah menghasilkan produk yang sangat baik pada penelitian pendahulu.

Selama reaksi HDO berlangsung, indikasi terjadinya proses HDO adalah dengan menurunnya tekanan, sedangkan indikasi terjadinya reaksi dekarboksilasi dan adalah dengan naiknya tekanan yang ditunjukkan oleh *pressure indicator*. Turunnya tekanan menunjukkan bahwa terjadi reaksi antara hidrogen dengan asam lemak dalam minyak dalam proses HDO, selain itu reaksi HDO juga membutuhkan konsumsi  $H_2$  yang lebih tinggi dibandingkan dekarboksilasi dan dekarbonilasi.

Setelah proses reaksi selesai, diperoleh produk cair yang masih bercampur dengan padatan katalis, sehingga perlu disentrifugasi terlebih dahulu pada kecepatan 6000 rpm selama 15 menit untuk memisahkan produk utama dengan katalis. Pada reaksi ini dilakukan variasi jenis promotor dalam katalis untuk menentukan kondisi operasi optimum dalam reaksi hidredeoksigenasi yang kemudian akan digunakan untuk membandingkan variasi komposisi Ni dan Mo dalam katalis. Produk yang diperoleh akan dilakukan dianalisa dengan uji bilangan iodium, uji bilangan sabun, uji densitas, uji besson, analisa titrasi reagen durbetaki, analisa GC, dan FTIR, serta dilakukan perhitungan konversi.



**Gambar 4.8** Produk Hidrodeoksigenasi

**Tabel 4.1** Keterangan Kondisi Proses

| RUN | P (bar) | T (°C) | Komposisi Katalis  | Komposisi Promotor   |
|-----|---------|--------|--|--|
| 1   | 60      | 360    | 1,14 gram Ammonium Heptamolibdat<br>0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat | 0,0875 gram K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,35 gram H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| 2   | 60      | 360    | 1,14 gram Ammonium Heptamolibdat<br>0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat | 0,0875 gram K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,35 gram H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| 3   | 60      | 300    | 1,14 gram Ammonium Heptamolibdat<br>0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat | 0,175 gram K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,35 gram H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>  |

#### 4.4 Analisa Produk Hasil Hidrodeoksigenasi

Dari proses hidrodeoksigenasi yang telah dilakukan, diperoleh produk dalam fasa cair sebanyak tiga produk. Produk tersebut melalui proses analisis dan hasil analisa yang diperoleh disajikan dalam tabel 4.2.

**Tabel 4.2** Hasil Analisa Produk Hidrodeoksigenasi

| Variabel  | RUN  |  |   |
|---|--|--|---|
|   | 1  | 2  | 3   |
| T (°C)  | 360  | 360  | 300   |
| P (bar)   | 60   | 60   | 60  |
| Konsumsi Gas H <sub>2</sub> (bar)                       | 5  | 10   | 20  |
| Waktu Operasi   | 3  | 6  | 3   |
| Katalis   | NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                   | NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>                                  |
| Promotor  | 0,0875 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,35 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 0,0875 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,35 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> | 0,175 g K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub><br>0,35 g H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> |
| Warna   | hitam  | hitam  | cokelat gelap   |
| Densitas (g/ml)   | 852,8552   | 825,4178   | 872,6835  |
| Gugus Siklopropenoid (gugus siklopreponoid/gram minyak) | 0,1247   | 0,0447   | 0,0447  |
| % Asam Malvalat   | 3,4968   | 1,2536   | 1,2536  |
| % Asam Sterkulat  | 3,6751   | 1,3175   | 1,3175  |
| Bilangan Iodium (g-I <sub>2</sub> /100 g minyak)        | 62,5676  | 53,8002  | 64,5602   |
| Bilangan Sabun (g-KOH/100 g minyak)                     | 30,8605  | 25,2495  | 42,8052   |
| Konversi (%)  | 85,8974  | 88,4615  | 80,7692   |

Minyak biji kapok dianalisa untuk mengetahui karakteristik dan data fisik dari minyak biji kapok yang digunakan dalam percobaan sebagai parameter pembandingan dengan produk yang diperoleh.

**Tabel 4.2** Karakteristik Minyak Biji Kapok

|                      |  |
|----------------------|--|
| Warna                | Kuning Terang                            |
| Bilangan Iodium      | 98,833 g-I <sub>2</sub> /100 g minyak    |
| Bilangan Sabun       | 218,892 g-KOH/100 g minyak               |
| Densitas             | 914,8288 g/cm <sup>3</sup>               |
| Uji Besson           | Positif                                  |
| Gugus Siklopropenoid | 0,4918 mmol gugus sikloropenoid/g minyak |
| % Asam Malvalat      | 13,7890 %                                |
| % Asam Sterkulat     | 14,4923 %                                |

Pada setiap produk hasil reaksi terjadi perubahan warna yang cukup signifikan. Pada run 1 dan 2 diperoleh produk berwarna hitam, hal ini disebabkan banyaknya senyawa hidrokarbon rantai panjang dalam produk akibat terjadinya polimerisasi dan terjadinya proses karbonisasi akibat suhu yang terlalu tinggi. Pada run 3 diperoleh produk berwarna cokelat gelap yang lebih terang dibandingkan run 1 dan 2, tetapi dalam produk ini masih terkandung hidrokarbon rantai panjang akibat terjadinya reaksi polimerisasi tetapi tidak terjadi reaksi karbonisasi karena temperatur operasi telah diturunkan dari percobaan sebelumnya.

Waktu operasi hidroleoksidasi mempengaruhi densitas pada produk yang diperoleh. Semakin lama waktu operasi, maka densitas produk akan semakin turun.

#### 4.6 Uji Densitas Produk Hidroleoksidasi

Peningkatan ataupun penurunan konsentrasi senyawa dalam produk akan mempengaruhi sifat fisik dari produk HDO, salah satunya adalah densitas. Dari berbagai variasi yang dilakukan terjadi perubahan densitas pada produk hasil hidroleoksidasi.

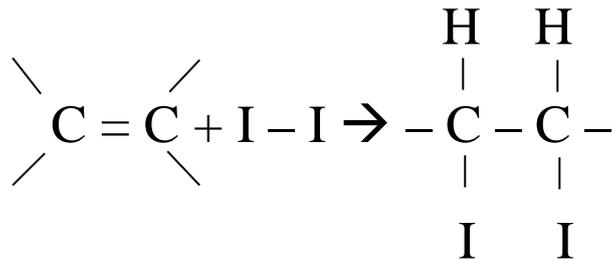
Densitas merupakan salah satu sifat fisik yang dianalisa untuk mengetahui karakteristik produk sebagai parameter pembandingan. Profil perubahan densitas disajikan dalam tabel 4.3.

Waktu operasi hidredeoksigenasi mempengaruhi densitas pada produk yang diperoleh. Hal ini disebabkan waktu operasi berpengaruh terhadap senyawa yang diproduksi. Reaksi hidredeoksigenasi memutuskan ikatan oksigen-karbon pada asam lemak sehingga menghasilkan produk berupa n-alkana atau hidrokarbon rantai panjang.

Semakin lama waktu operasi, maka densitas produk akan semakin turun, karena semakin banyak senyawa ringan atau hidrokarbon rantai pendek yang terbentuk karena ada kemungkinan terjadinya reaksi peretakan atau *hydrocracking*.

#### 4.7 Uji Bilangan Iodium

Untuk mengetahui produk yang dihasilkan telah mengalami penjumlahan ikatan rangkap secara sempurna, dilakukan uji bilangan iodium. Bilangan iodium menunjukkan jumlah kadar ikatan rangkap dalam produk, dengan menggunakan prinsip reaksi iodometri berikut ini.



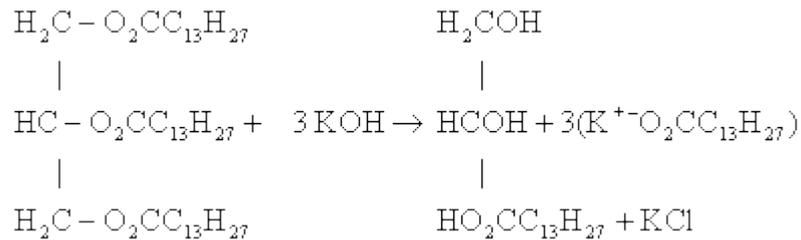
**Gambar 4.9** Reaksi Iodometri

Ikatan rangkap pada produk akan bereaksi dengan  $\text{I}_2$  dalam titrasi menggunakan reagen Wijs dengan prinsip iodometri. Proses *hydrotreating* melibatkan reaksi hidrogenasi sehingga ikatan rangkap dalam minyak biji kapok mengalami penjumlahan yang ditandai dengan terjadinya penurunan bilangan iodium. Waktu operasi mempengaruhi penjumlahan pada proses *hydrotreating*, semakin lama waktu operasi maka bilangan iodium semakin turun seperti disajikan pada tabel 4.2.

#### 4.8 Uji Angka Penyabunan

Produk yang dihasilkan dari proses *hydrotreating* diharapkan bebas dari kandungan asam lemak atau terkonversi sempurna. Untuk mengetahui kadar asam lemak yang masih terkandung dalam produk, dilakukan uji angka penyabunan. Uji angka penyabunan menggunakan prinsip reaksi penyabunan. Sampel direaksikan dengan KOH alkoholis

dimana hanya asam lemak dalam sampel yang tersabunkan kemudian dititrasi dengan HCl dan indikator PP. Angka penyabunan bergantung pada kandungan asam lemak dalam sampel, semakin besar angka penyabunan maka kandungan asam lemak dalam sampel semakin besar, demikian sebaliknya.

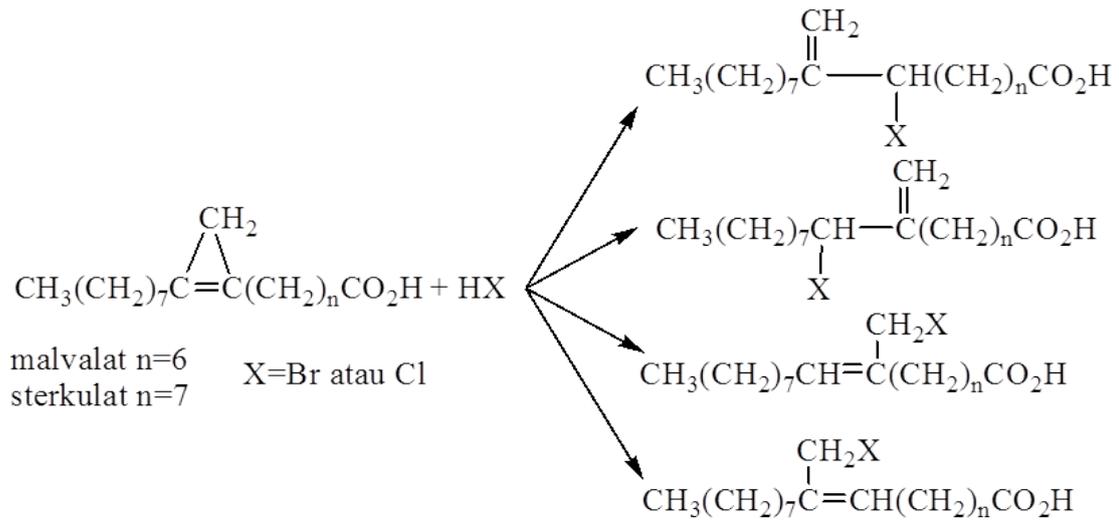


**Gambar 4.10** Reaksi Penyabunan

Waktu operasi berpengaruh terhadap angka penyabunan dimana semakin lama waktu operasi maka angka penyabunan akan semakin turun. Hal ini menunjukkan bahwa asam lemak dalam minyak biji kapok terkonversi selama proses *hydrotreating* terjadi dan semakin lama proses berlangsung maka konversi akan semakin besar seperti yang disajikan pada tabel 4.2. Angka penyabunan dapat digunakan untuk perhitungan konversi karena angka penyabunan dapat menunjukkan banyaknya asam lemak yang telah terkonversi.

#### 4.9 Titrasi Reagen Durbetaki

Dalam proses *hydrotreating* diharapkan terjadi pemutusan ikatan dalam gugus siklopropenoid dalam minyak biji kapok. Untuk mengetahui kandungan gugus siklopropenoid dalam produk, dilakukan analisa titrasi reagen durbetaki. Reagen durbetaki dalam analisa ini menggunakan HBr dalam asam asetat dengan konsentrasi 0,02 N. Senyawa halogen akan bereaksi dengan gugus siklopropenoid dalam sampel. Untuk minyak biji kapok, gugus siklopropenoid dapat teraktivasi dengan senyawa halogen pada rentang suhu 50°C – 60°C. Analisa ini memanfaatkan prinsip reaksi halogenasi.



**Gambar 4.11** Reaksi Halogenasi pada Gugus Siklopropenoid

Dari analisa titrasi reagen durbetaki, dapat diperoleh presentase asam malvalat dan asam sterkulat dalam produk sebagai parameter kadar gugus siklopropenoid dalam produk. Waktu operasi mempengaruhi reaksi penjumlahan atau pemutusan gugus siklopropenoid dalam proses *hydrotreating*. Semakin lama waktu operasi maka kadar gugus siklopropenoid dalam produk akan semakin turun seperti yang disajikan dalam tabel 4.2.

## **BAB V**

### **KESIMPULAN DAN SARAN**

#### **5.1 Kesimpulan**

Pembahasan hasil-hasil penelitian yang disajikan dalam Bab IV menghasilkan beberapa kesimpulan berikut ini.

1. Temperatur operasi yang terlalu tinggi dapat menyebabkan minyak mengalami reaksi polimerisasi dan karbonisasi.
2. Penambahan promotor  $K_2CO_3$  dalam jumlah yang lebih sedikit memberikan hasil yang lebih optimum.
3. Semakin lama waktu operasi memberikan konversi yang lebih tinggi.

#### **5.2 Saran**

Dari proses penelitian yang telah dilakukan pada topik ini, saran yang dapat diberikan untuk penelitian selanjutnya adalah berikut ini.

1. Kontroler suhu pada reaktor perlu diganti dengan kontroler PID agar temperatur operasi lebih stabil dan tidak terjadi *overshoot*.
2. Promotor K dapat diganti dengan menggunakan padatan  $K_2SO_4$  untuk mengetahui sumber promotor yang dapat memberikan hasil yang lebih optimum.

## DAFTAR PUSTAKA

- Abhari, R., Havlik, P. (2011). *Patent No. 8026401*. United States of America.
- Annisa, G. (2012). *Hidrodoksigenasi Bio-Oil Menggunakan Katalis CoMo/C untuk Optimasi Produksi Alkana dan Alkohol*. Depok: Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
- Anonymous*. (2009). *Material Science and Engineering, Inc*. Diakses 20 Mei 2014 dari Handbook of Analytical Methods for Materials Web Site: <http://mee-inc.com/xray-photo.html>
- Anonymous*. (2002). *Transport Information Service*. Diakses 13 Maret 2014 dari Kapok Seed Oil: [http://www.tis-gdv.de/tis\\_e/ware/oele/kapok/kapok.htm](http://www.tis-gdv.de/tis_e/ware/oele/kapok/kapok.htm)
- Anonymous*. (no date). *Pub Chem Compound*. Diakses 11 Februari 2014 dari Oleic Acid: [pubchem.ncbi.nlm.nih.gov](http://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov)
- Atkins, P., Paula, J. (2006). *Atkin's Physical Chemistry*. Great Britain: Oxford University Press.
- Berry, S. (1979). The Characteristics of the Kapok (*Ceiba pentadra*, Gaertn.) Seed Oil. *Pertanika* 2(1).
- Betran, Enriqueta; *et al.* (1999). Determination of Olive Oil Free Fatty Acid by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *AOCS vol. 76*.
- Chen, S. (2012). Green Oil Production by Hydroprocessing. *International Journal of Clean Coal and Energy*.
- Choudhary, T., Phillips, C. (2010). Renewable Fuels via Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General*.
- Christie, W. (1963). Preparation of Ester Derivatives of Fatty Acids for Chromatographic Analysis. *Advances in Lipid Methodology – Two*.
- Cooper, J., Bray, E. (1963). A Postulated Role of Fatty Acids in Petroleum Formation. *Geochimica et Cosmochimica*.
- Daudin, A., Bournay, L., Chapus, T. (2010). *Patent No. 2010024092*. United States of America.
- Dickerson, T., Soria, J. (2012). Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies ISSN 1996-1073*.
- Dindi, H., Sengupta, S., Gonzon, A., Corbin, D. (2011). *Patent No. 8084655*. United States of America.

- Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis: A Practical Approach, 2<sup>nd</sup> edition*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Handoyo, R.; *et al.* (2007). Biodiesel dari Minyak Biji Kapok. *Jurnal Enjiniring Pertanian*.
- Harris, J., Magne, F. C., Skau, E. (1963). A Stepwise Hydrogen Bromide Titration Method for Cyclopropenoid and Epoxy Derrivatives. *Methods of Determination of Clyclopopenoid Fatty Acids II*.
- Hudaya, Tedi; , Liana; Soerawidjaja, Tatang Hernas;. (2012). A Study on Low Temperature and Pressure Hydrogenation of Cyclopropenoid-Group Containing Non-Edible Oil for Biodiesel Feedstock. *International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application [ICSEEA 2012]*. Energy Procedia.
- Hutchins, J.P.; *et al.* (1967). A New Process for the Selective Hydrogenation Cyclopropenoids in Cottonseed Oil. *The Journal of the American Oil Chemists' Society*.
- Jacobson, Kathlene; Maheria, Kalpana C.; Kumar, Ajay. (2012). Bio-oil Valorization: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Jr, C. (1977). *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Karabulut, I., Kayahan, M., Yaprak, S. (2002). Determination of Changes in Some Physical and Chemical Properties of Soybean during Hydrogenation. *Food Chemistry 81*.
- Katagi, K. S., Hosamani, K. M. (2013). Occurrence of Cyclopropenoid Fatty Acids in Acacia Farnesiana Seed Oil and its Possible Industrial Utilization. *Indian Journal of Applied Research Vol. 3*.
- Keener, K., LaCrosse, J., Babson, J. (2001). Chemical Method for Determination of Carbon Dioxide Content in Egg Yolk and Egg Albumen. *Poultry Science 80*.
- Madsen, A. T. (2011). Catalytic Production of Biodiesel. *Centre for Catalysis and Sustainable Chemistry*.
- Marker, T., Kokayeff, P., Abdo, S., Baldiraghi, F., Sabatino, L. (2009). *Patent No. 20090193709*. United States of America.
- Mehlenbacher, V. (1936). *Color Test for Kapok Oil*. California: Laboratories of Swift & Company.
- Mohammad, *et al.* (2012). Overview on the Production of Paraffin Based-Biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.

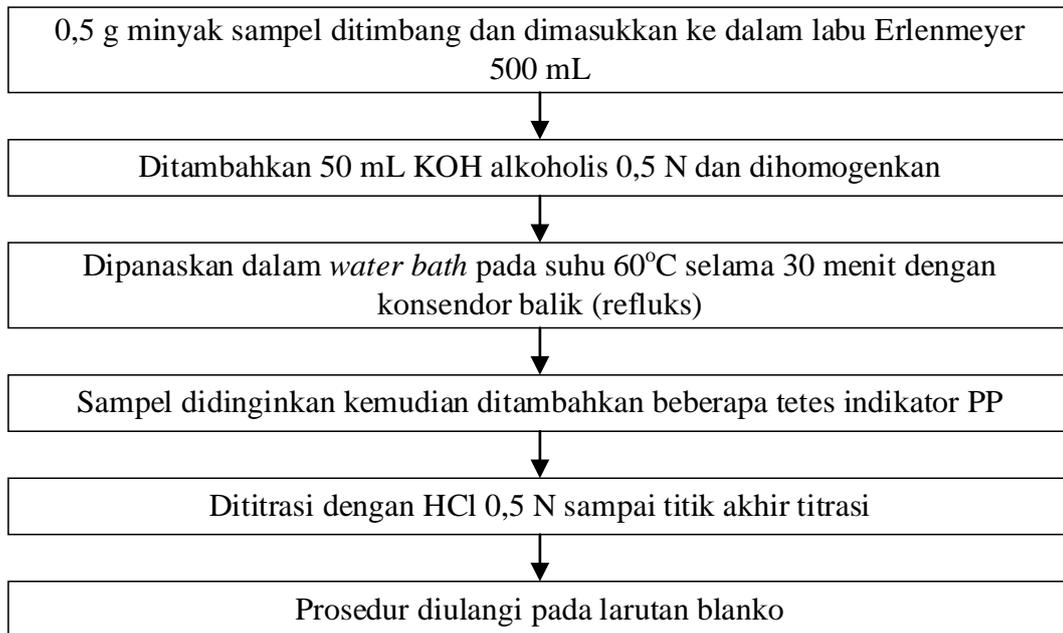
- Mylluyoja, J., Aalto, P., Harlin, E. (2010). *Patent No. 20100287821*. United States of America.
- Mylluyoja, J., Aalto, P., Savolainen, P., Purola, V.-M., Alopaeus, V., J. G. (2007). *Patent No. 20070010682*. United States of America.
- Norazahar, *et al.* (2012). Parametric Optimization of Kapok (Ceiba Pentandra) Oil Methyl Ester Production Using Taguchi Approach. *International Journal of Energy and Environment*.
- Orwa; *et al.* (2009). *Agroforestry Database 4.0*. World Agroforestry Centre.
- Senol, O., Viljava, T., Krause, A. (2007). Effect of Sulphiding Agents on the Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters on Sulphided Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 326.
- Salimon, J., Kadir, K. (2005). Fatty Acid Composition and Physicochemical Properties in Kekabu Seed Oil. *Sains Malaysiana* 34.
- Santikunaporn and Danphitak. (2010). Hydrodeoxygenation of Linoleic Acid on Ni-Mo Catalyst. *Thammasat Int. J. Sc. Tech*.
- Sari, E. (2013). *Green Diesel Production Via Catalytic Hydrogenation/Decarboxylation of Triglycerides and Fatty Acids of Vegetable Oil and Brown Grease*. Detroit: Wayne State University.
- Silitonga, A.S.; *et al.* (2012). Characterization and Production of Ceiba Pentandra Biodiesel and Its Blends. *Fuel* 108.
- Solomons, T., Fryhle, C. (2011). *Organic Chemistry, 10<sup>th</sup> edition*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Stuart, B. (2004). *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons, Ltd.
- Tougaard, S. (1995). Surface Nanostructure Determination by X-Ray Photoemission Spectroscopy Peak Shape Analysis. *J. Vac. Sci. Technol. A* 14(3).
- Vanderbosch, R.H.; *et al.* (2009). *Stabilization of Biomass-Derived Pyrolysis*. Wiley Interscience.
- Viljava, T.R., Komulainen, R.S., Krause, A.O.I. (2000). Effect of H<sub>2</sub>S on the Stability of CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts During Hydrodeoxygenation. *Catalyst Today* 60.
- Vonortas, A., Kubicka, D., Papayannakos, N. (2012). Catalytic Co-hydroprocessing of Gasoil–Palm Oil/AVO Mixtures Over a NiMo/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. *Fuel* 116.

- Wildschut, *et al.* (2009). Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Winograd, N., Gaarenstroom, S. (1980). *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*. Academic Press, Inc.
- Yemişçiöğlü, F., Bayaz, M., and Gümüşk, A.S. (2008). Effect of Process Conditions on Physical and Chemical Properties on Hydrogenated Fats: Monitoring of Cottonseed Oil Hydrogenation Process. *Research/Araştırma GD08057*.
- Zhong and Xiangqin. (2012). Hydrodeoxygenation of Model Compounds and Catalytic Systems for Pyrolysis Bio-Oils Upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*.

## LAMPIRAN A METODE ANALISIS

### A.1. Uji Angka Penyabunan

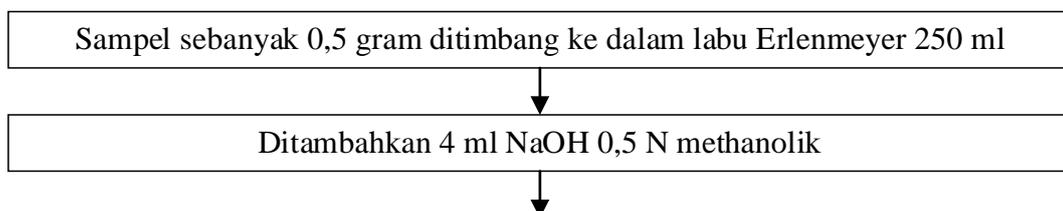
Penentuan bilangan sabun dilakukan dengan menggunakan prinsip reaksi penyabunan menggunakan KOH alkoholis dan titrasi asam basa dengan langkah berikut ini.

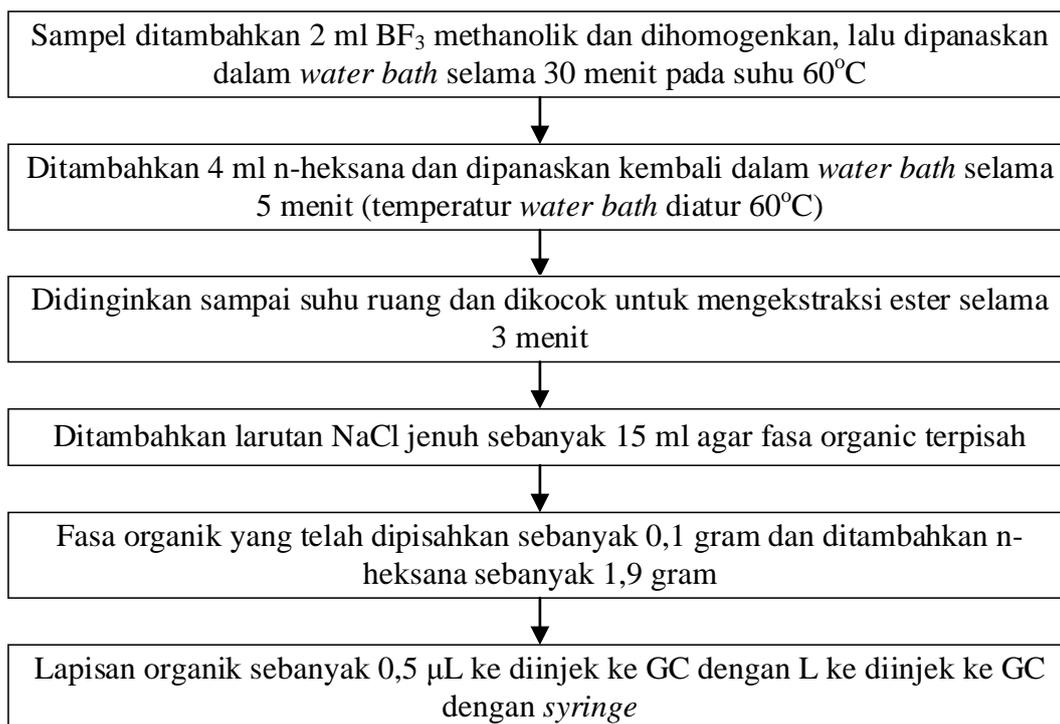


$$\text{Angka Penyabunan} = \frac{(\text{Vol blanko} - \text{Vol sampel}) \times N \text{ titran} \times \text{MR KOH}}{\text{massa minyak (gram)}}$$

### A.2. Proses Transesterifikasi Hasil Hidrodeoksigenasi

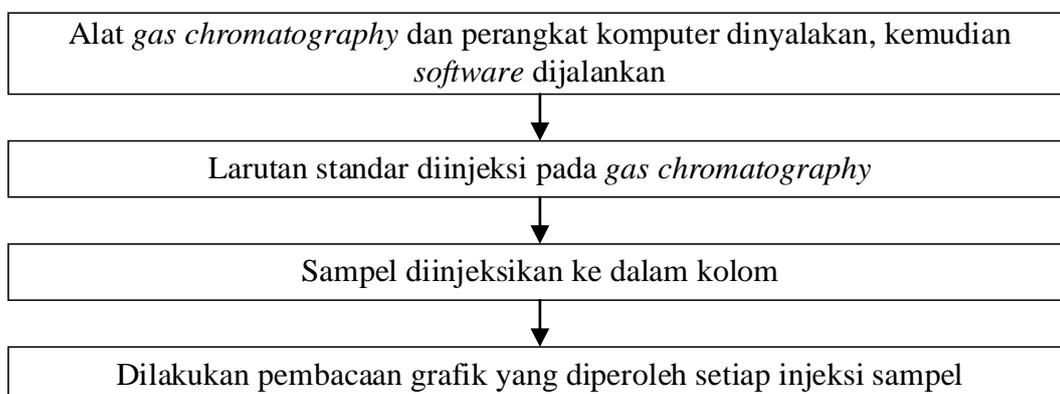
Sebelum dilakukan analisis dengan *gas chromatography*, hasil HDO harus melewati proses transesterifikasi terlebih dahulu. Prosedur transesterifikasi mengikuti langkah-langkah berikut ini.





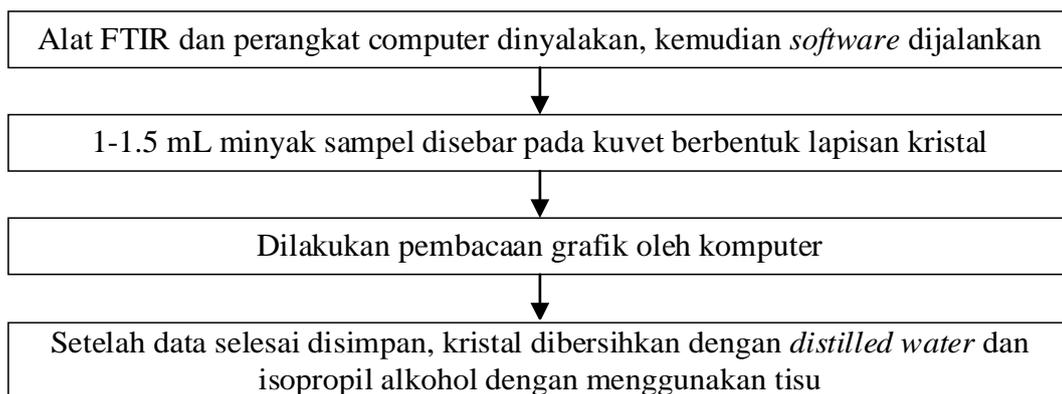
### A.3. Analisis Komposisi Hasil Hidrodeoksigenasi dengan *Gas Chromatography*

Prosedur analisis dengan uji *gas chromatography* dengan menggunakan sampel yang telah ditransesterifikasi mengikuti langkah-langkah berikut ini.



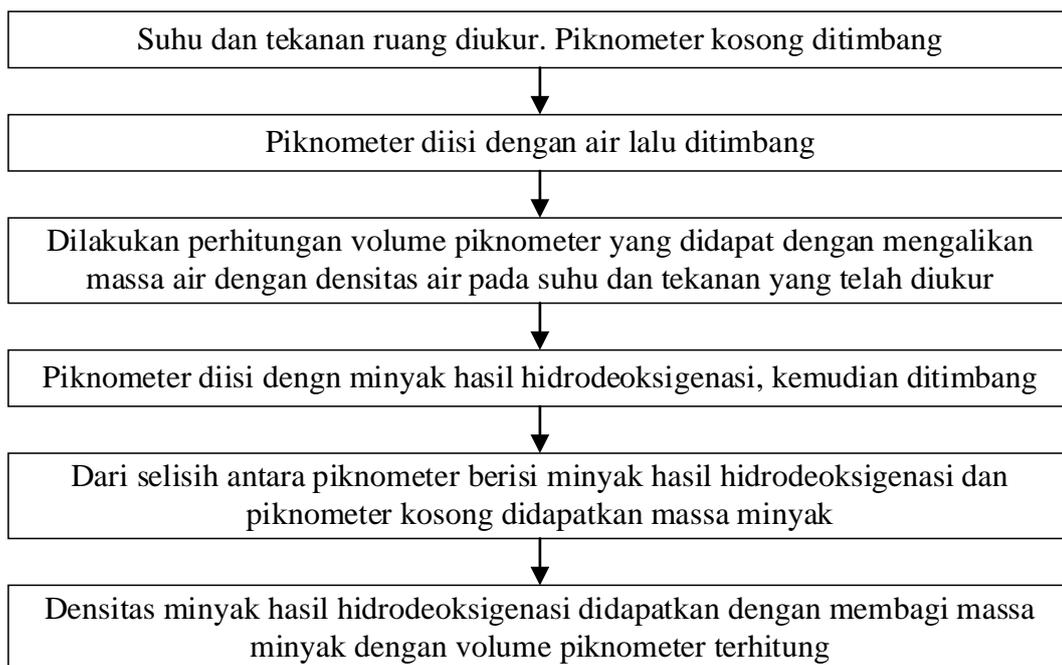
### A.4 Analisis Komposisi Hasil Hidrodeoksigenasi dengan FTIR

Proses analisis dengan FTIR dilakukan pada sampel untuk mengetahui gugus-gugus senyawa dalam sampel. Berikut ini adalah langkah-langkah prosedur analisis FTIR menurut Betran, 1999.



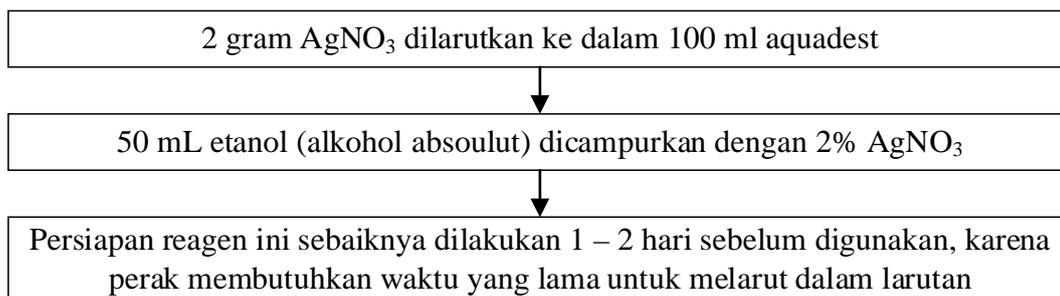
### A.5. Analisis Densitas Hasil Hidrodeoksigenasi

Seangkaian proses hidrodeoksigenasi bertujuan untuk mengkonversi minyak biji kapok menjadi biohidrokarbon bebas oksigen. Analisis ini dilakukan untuk mengetahui perbedaan densitas minyak biji kapok sebelum dan sesudah reaksi. Analisis densitas mengikuti langkah-langkah berikut ini.

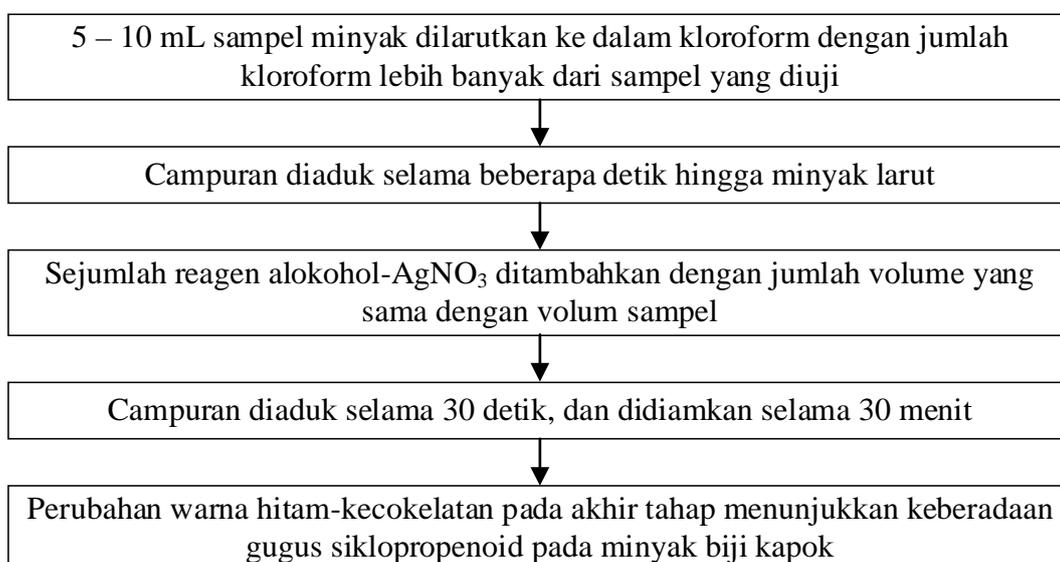


### A.6. Analisis Kuantitatif dengan Uji Besson

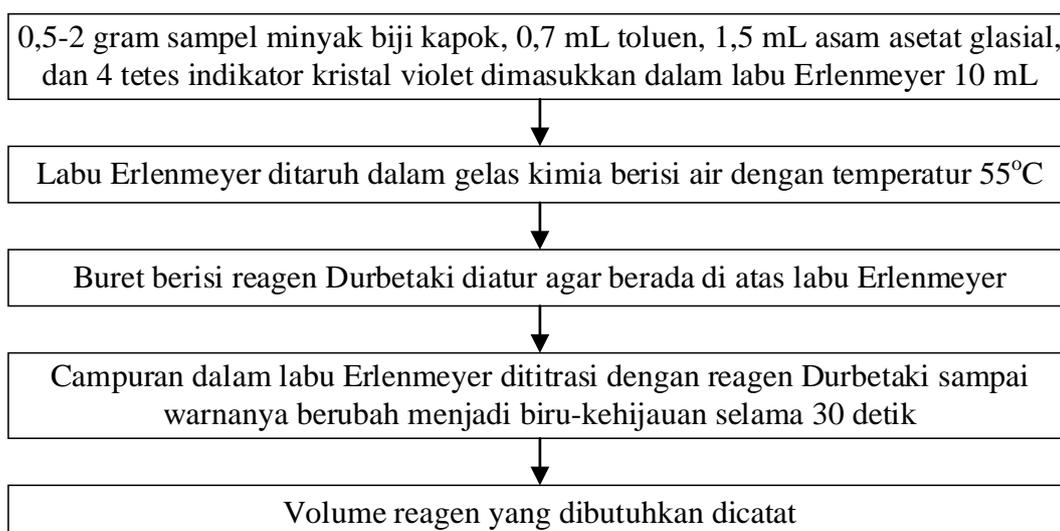
Uji Besson merupakan analisis untuk mengetahui keberadaan gugus siklopropenoid dalam sampel. Sebelum dilakukan uji Besson, terlebih dahulu dilakukan pembuatan reagen dengan langkah-langkah berikut ini.



Prosedur percobaan uji Besson (Mehlenbacher, 1936) dilakukan dengan langkah-langkah sebagai berikut:



#### A.7. Metode Titrasi Menggunakan Reagen Durbetaki



Mol gugus siklopropenoid dalam sampel ditentukan dengan rumus:

$$\text{gugus siklopropenoid} = \frac{N(V - V_b)}{w} \times \frac{100}{85} \frac{\text{mmol gugus siklopropenoid}}{\text{gram minyak}}$$

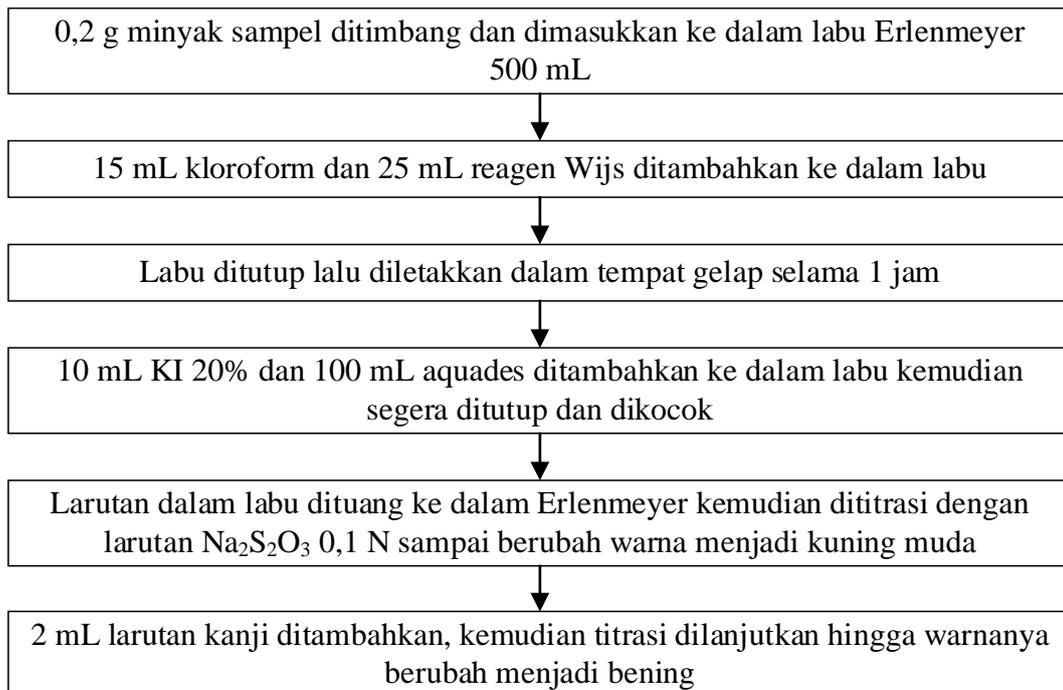
% asam malvalat = 28,04 x gugus siklopropenoid

% asam sterkulat = 29,47 x gugus siklopropenoid

Dengan N adalah normalitas larutan HBr dalam asam asetat glasial, V adalah jumlah volume reagen Durbetaki yang diperlukan dalam satuan mL, V<sub>b</sub> adalah volume reagen Durbetaki yang diperlukan untuk titrasi blanko dalam satuan mL, dan w adalah massa sampel dalam satuan gram.

### A.8. Penentuan Bilangan Iodium

Penentuan bilangan iodium dilakukan dengan menggunakan reagen Wijs, dengan langkah berikut ini.



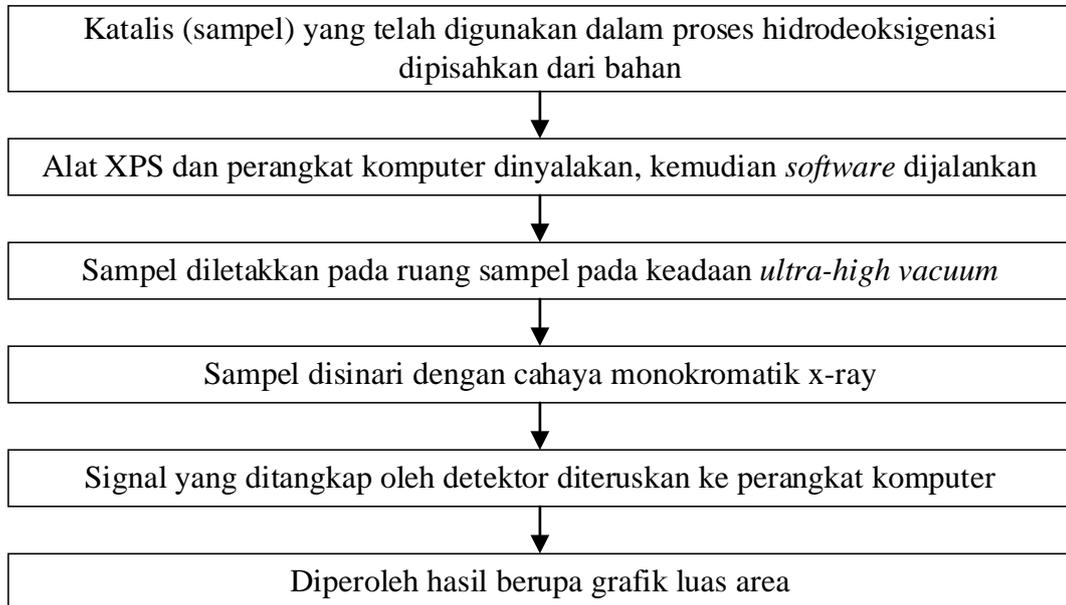
$$\text{Bilangan Iodium} = \frac{12,69 \times T \times (V_b - V_s)}{m}$$

Dengan T adalah normalitas larutan Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, V<sub>b</sub> adalah volume Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untuk titrasi blanko (mL), V<sub>s</sub> adalah volume Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> untuk titrasi sample (mL), dan m adalah massa sample (gram)

### A.9. Analisis X-Ray Photoelectron Spectroscopy

Analisis ini dilakukan untuk mengukur kadar deposit karbon (%C) pada permukaan katalis setelah digunakan dalam proses hidrideoksigenasi. Dalam analisis ini, ukuran

sampel tidak boleh melebihi ukuran 25 mm x 12 mm. Sampel yang dianalisis harus tahan pada keadaan *ultra-high vacuum* (>10 Torr). Langkah-langkah yang digunakan dalam analisis ini adalah sebagai berikut:



**LAMPIRAN B**  
**MATERIAL SAFETY DATA SHEET (MSDS)**

1. *Phosphoric Acid*

|                            |   |
|----------------------------|---|
| Rumus molekul              | : $H_3PO_4$   |
| Berat molekul              | : 98 g/mol  |
| Bentuk fisik               | : Cairan  |
| Titik didih                | : 158°C   |
| Specific gravity           | : 1,685 pada 25°C   |
| Kelarutan                  | : Larut dalam air   |
| Identifikasi bahaya        | : a. Iritasi mata dan kulit<br>b. Iritasi saluran pernapasan<br>c. Bersifat korosif<br>d. Eksplosif dengan logam  |
| Penanganan dan penyimpanan | : a. Jangan tertelan dan terhirup<br>b. Jangan menambahkan air ke dalam produk<br>c. Disimpan dalam wadah yang tertutup rapat, di tempat yang sejuk dan berventilasi baik |

2.  $\gamma$ -Alumina

|                     |  |
|---------------------|--|
| Rumus molekul       | : $\gamma-Al_2O_3$   |
| Berat molekul       | : 101,96 g/mol   |
| Bentuk fisik        | : Padatan  |
| Titik leleh         | : 2072°C   |
| Specific gravity    | : 4  |
| Kelarutan           | : Sedikit larut dalam air dingin asam, dan basa. Tidak larut pada air panas dan pelarut organik non polar. Perlahan larut dalam <i>aqueous solution-forming hydroxides</i> . |
| Identifikasi bahaya | : a. Iritasi mata<br>b. Iritasi kulit<br>c. Iritasi pencernaan   |

- Penanganan dan penyimpanan : d. Iritasi saluranpernapasan  
a. Jangan menghirup debu alumina  
b. Hindari kontak dengan mata dan kulit  
c. Jauhkan dari agen pengoksidasi dan asam  
d. Simpan dalam wadah tertutup dan berventilasi baik  
e. Tidak boleh disimpan pada suhu diatas 24°C
3. Nikel Nitrat Heksahidrat
- Berat molekul : 290,7949 g/mol
- Rumus molekul :  $N_2NiO_6 \cdot 6H_2O$
- Bentuk fisik : Padatan
- Titik didih : 137°C
- Kelarutan : Larut dalam air
- Identifikasi bahaya : a. Iritasi mata  
b. Iritasi kulit  
c. Iritasi pencernaan dan saluran pernapasan  
d. Dapat menyebabkan kerusakan hati dan paru-paru  
e. Bersifat oksidator
- Penanganan dan penyimpanan : a. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, disimpan pada area yang sejuk, dan berventilasi baik  
b. Hindari dari material yang mudah terbakar  
c. Dijauhkan dari agen pereduksi  
d. Hindari kontak dengan kulit dan mata
4. Gas Hidrogen
- Rumus molekul :  $H_2$
- Berat molekul : 2,016 g/mol
- Bentuk fisik : gas
- Titik didih : -259,2°C
- Specific gravity : 0,0696

Identifikasi bahaya : Sangat mudah terbakar

Penanganan dan penyimpanan : a. Silinder penyimpanan harus tertutup rapat, terlindungi, dan dijauhkan dari material yang mudah terbakar

b. Disimpan pada suhu tidak lebih dari 52°C

c. Jangan membuka *valve* sebelum keran tersambung

5. *Ammonium molybdate tetrahydrate*

Rumus molekul :  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Berat molekul : 1235,86 g/mol

Bentuk fisik : Kristal padatan

Titik didih : 190°C

Specific gravity : 2,276

Kelarutan : Larut dalam air

Identifikasi bahaya : a. Iritasi mata

b. Iritasi kulit

c. Iritasi pencernaan

d. Iritasi saluran pernapasan

Penanganan dan penyimpanan : a. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, pada tempat yang sejuk, dan berventilasi baik

b. Jangan terhirup dan tertelan

6. Gas Nitrogen

Rumus molekul :  $\text{N}_2$

Berat molekul : 28,01 g/mol

Bentuk fisik : gas

Titik didih : -195,8°C

Specific gravity : 0.0967

Identifikasi bahaya : Tidak mudah terbakar

Penanganan dan penyimpanan : a. Silinder penyimpanan harus tertutup rapat, terlindungi, disimpan pada tempat yang

kering, dan dijauhkan dari material yang mudah terbakar

b. Disimpan pada suhu tidak lebih dari 52°C

7. Kalium Karbonat

|                            |   |   |
|----------------------------|---|---|
| Rumus molekul              | : | $K_2CO_3$   |
| Berat molekul              | : | 138,205 g/mol   |
| Bentuk fisik               | : | Kristal padatan   |
| Titik leleh                | : | 891°C   |
| Specific gravity           | : | 2,29  |
| Kelarutan                  | : | Larut dalam air   |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Iritasi mata<br>b. Iritasi kulit<br>c. Iritasi pencernaan<br>d. Iritasi saluran pernapasan   |
| Penanganan dan penyimpanan | : | a. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, pada tempat yang sejuk, dan berventilasi baik<br>b. Jauhkan dari senyawa-senyawa lain<br>c. Jangan terhirup dan tertelan |

8. N-Heksana

|                            |   |   |
|----------------------------|---|---|
| Rumus molekul              | : | $C_6H_{14}$   |
| Berat molekul              | : | 86,18 g/mol   |
| Bentuk fisik               | : | Cairan  |
| Titik didih                | : | 68°C  |
| Specific gravity           | : | 0.66  |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Mudah terbakar<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan |
| Penanganan dan penyimpanan | : | Silinder penyimpanan harus tertutup rapat, terlindungi, disimpan di tempat yang kering,   |

dan dijauhkan dari sumber api.

9. Boron Fosfat

|                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| Rumus molekul              | : | $\text{BF}_3$  |
| Berat molekul              | : | 141,93 g/mol   |
| Bentuk fisik               | : | cairan   |
| Titik didih                | : | 125,7°C  |
| Specific gravity           | : | 1,13   |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Mudah terbakar<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan<br>e. Iritasi saluran pencernaan<br>f. Bersifat korosif  |
| Penanganan dan penyimpanan | : | a. Silinder penyimpanan harus tertutup rapat, terlindungi, disimpan di tempat yang kering, dan dijauhkan dari air<br>b. Disimpan dalam udara inert |

10. Natrium Hidroksida Methanolik

|                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| Rumus molekul              | : | $\text{NaOH}/\text{CH}_3\text{OH}$   |
| Berat molekul              | : | 39,9971 g/mol  |
| Bentuk fisik               | : | cairan   |
| Titik didih                | : | 64,5°C   |
| Specific gravity           | : | 0,8  |
| Kelarutan                  | : | Larut dalam air  |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Sangat beracun<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan<br>e. Mudah terbakar |
| Penanganan dan penyimpanan | : | Silinder penyimpanan harus tertutup rapat, terlindungi, disimpan di tempat yang kering,                        |

dan dijauhka dari material yang mudah terbakar

11. Karbon Disulfida

|                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| Rumus molekul              | : | $CS_2$   |
| Berat molekul              | : | 76,14 g/mol  |
| Bentuk fisik               | : | Cairan   |
| Titik didih                | : | 46,3°C   |
| Specific gravity           | : | 1,2632   |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Mudah terbakar<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan<br>e. Iritasi saluran pencernaan   |
| Penanganan dan penyimpanan | : | a. Silinder penyimpanan harus tertutup rapat, terlindungi, disimpan di tempat yang kering, dan dijauhkan dari material yang mudah terbakar<br>b. Material harus disimpan pada kabinet yang terpisah dengan material lain |

12. Perak Nitrat

|                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| Rumus molekul              | : | $AgNO_3$   |
| Berat molekul              | : | 169,87 g/mol   |
| Bentuk fisik               | : | Padatan kristal  |
| Titik leleh                | : | 212°C  |
| Specific gravity           | : | 4,35   |
| Kelarutan                  | : | Larut dalam air  |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Mudah terbakar<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan<br>e. Iritasi saluran pencernaan |
| Penanganan dan penyimpanan | : | a. Wadah penyimpanan harus diletakkan di   |

tempat yang kering dan dijauhkan dari panas atau api

- b. Jangan terhirup dan hindari kontak fisik
- c. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, pada tempat yang sejuk, dan berventilasi baik

### 13. Kloroform

|                            |   |  |
|----------------------------|---|--|
| Rumus molekul              | : | CH <sub>3</sub> Cl   |
| Berat molekul              | : | 119,38 g/mol   |
| Bentuk fisik               | : | Cairan   |
| Titik didih                | : | 61,2°C   |
| Specific gravity           | : | 1,484  |
| Kelarutan                  | : | Sedikit larut dalam air  |
| Identifikasi bahaya        | : | a. Mudah terbakar<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan<br>e. Iritasi saluran pencernaan   |
| Penanganan dan penyimpanan | : | a. Jangan dihirup dan hindari kontak fisik<br>b. Jauhkan wadah penyimpanan dari senyawa-senyawa logam dan alkali<br>c. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, pada tempat yang sejuk, dan berventilasi baik |

### 14. Natrium Hidroksida

|                  |   |              |
|------------------|---|--------------|
| Rumus molekul    | : | NaOH         |
| Berat molekul    | : | 39,997 g/mol |
| Bentuk fisik     | : | Padatan      |
| Titik leleh      | : | 604,4°C      |
| Specific gravity | : | 2,13         |

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Kelarutan                  | : Larut dalam air, metanol, dan etanol   |
| Identifikasi bahaya        | : a. Iritasi mata dan jika parah dapat menyebabkan kerusakan kornea<br>b. Iritasi kulit, dalam konsentrasi yang pekat bersifat korosif<br>c. Jika terhirup dapat menyebabkan iritasi saluran pernapasan sampai ke saluran pencernaan   |
| Penanganan dan penyimpanan | : a. Jangan dihirup dan hindari kontak fisik<br>b. Jauhkan wadah penyimpanan dari senyawa-senyawa oksidator, reduktor, logam, asam, alkali, dan air<br>c. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, pada tempat yang sejuk, dan berventilasi baik<br>d. Bersifat higroskopis, jangan tambahkan air dalam penyimpanan |

### 13. Asam Klorida

|                            |  |
|----------------------------|--|
| Rumus molekul              | : HCl  |
| Berat molekul              | : 36,4 g/mol   |
| Bentuk fisik               | : Cairan   |
| Titik didih                | : 105,58°C   |
| Specific gravity           | : 1,1  |
| Kelarutan                  | : Larut dalam air dan dietil eter  |
| Identifikasi bahaya        | : a. Bersifat korosif terhadap kulit dan mata<br>b. Iritasi mata<br>c. Iritasi kulit<br>d. Iritasi saluran pernapasan<br>e. Iritasi saluran pencernaan |
| Penanganan dan penyimpanan | : a. Jangan dihirup<br>b. Jauhkan wadah penyimpanan dari senyawa-senyawa oksidator, reduktor, logam, asam,   |

alkali, dan air

- c. Wadah penyimpanan harus tertutup rapat, pada tempat yang kering, sejuk, dan berventilasi baik
- d. Jangan tambahkan air dalam penyimpanan

**LAMPIRAN C**  
**TABEL DATA HASIL ANTARA**

**C.1 Densitas Minyak**

|                   |                            |
|-------------------|----------------------------|
| Massa piknometer  | 5.9146 gram                |
| Massa air         | 1.1806 gram                |
| Volume piknometer | 0,001184 cm <sup>3</sup>   |
| $\rho$ air        | 996,813 g/cm <sup>3</sup>  |
| Massa minyak      | 1.0835 gram                |
| $\rho$ minyak     | 914.8288 g/cm <sup>3</sup> |

**C.2 Kandungan Gugus Siklopropenoid**

Konsentrasi Reagen Durbetaki = 0,02 N

Massa sampel = 1 gram

| <b>Run percobaan</b>   | <b>Awal</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> |
|--|-------------|----------|----------|----------|
| Temperatur (°C)  | -           | 360      | 360      | 300      |
| Waktu (jam)  | -           | 3        | 6        | 3        |
| Kandungan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | -           | 25       | 25       | 50       |
| Massa minyak (gram)  | 1           | 0.5      | 0.5      | 0.5      |
| Volume reagen Durbetaki (1) (mL)   | 21.7        | 3.3      | 4.1      | 2.4      |
| Volume reagen Durbetaki (2) (mL)   | 21.5        | 3.4      | 4.2      | 2.3      |
| Volume reagen Durbetaki (mL)   | 21.6        | 3.35     | 4.15     | 2.35     |
| Volume blanko (mL)   | 0.7         | 0.7      | 3.2      | 0.7      |
| Gugus siklopropenoid (mmol gugus siklopropenoid/gram minyak)                   | 0.4918      | 0.1247   | 0.0447   | 0.0447   |
| Asam Malvalat (%)  | 13.7891     | 3.4968   | 1.2536   | 1.2536   |
| Asam Sterkulat (%)   | 14.4923     | 3.6751   | 1.3175   | 1.3175   |

**C.3 Penentuan Bilangan Iodium**

Konentrasi Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 0,123 N

| <b>Run percobaan</b>   | <b>Awal</b> | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> |
|--|-------------|----------|----------|----------|
| Temperatur (°C)  | -           | 360      | 360      | 300      |
| Waktu (jam)  | -           | 3        | 6        | 3        |
| Kandungan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | -           | 25       | 25       | 50       |
| Massa Minyak (gram)  | 0,5         | 0,5      | 0,5      | 0,5      |
| Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1) (ml)                  | 25.6        | 30.4     | 31.5     | 30.4     |

|   |         |         |         |         |
|---|---------|---------|---------|---------|
| Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2) (ml) | 26.4    | 30.7    | 31.8    | 30.2    |
| Volume Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ml)     | 26      | 30.55   | 31.65   | 30.3    |
| Bilangan Iodium (g-I <sub>2</sub> /100 g minyak)              | 98.8330 | 62.5676 | 53.8002 | 64.5602 |

#### C.4 Penentuan Angka Penyabunan

Konsentrasi KOH alkoholis = 0,5 N

Konsentrasi HCl = 0,5 N

| Run percobaan  | Awal     | 1       | 2       | 3       |
|--|----------|---------|---------|---------|
| Temperatur (°C)  | -        | 360     | 360     | 300     |
| Waktu (jam)  | -        | 3       | 6       | 3       |
| Kandungan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | -        | 25      | 25      | 50      |
| Volume HCl (1) (ml)  | 21.7     | 42      | 42      | 41.7    |
| Volume HCl (2) (ml)  | 21.5     | 42      | 42.9    | 41.6    |
| Volume HCl (ml)  | 21.6     | 42      | 42.45   | 41.65   |
| Volume Blanko (ml)   | 42.55    | 42.55   | 42.4    | 42.4    |
| Bilangan Sabun (g-KOH/100 g minyak)  | 218.8290 | 30.8605 | 25.2495 | 42.0825 |

#### C.5 Penentuan %Konversi

Perhitungan konversi berdasarkan angka penyabunan produk dibandingkan dengan umpan

| Run percobaan  | Awal     | 1       | 2       | 3       |
|--|----------|---------|---------|---------|
| Temperatur (°C)  | -        | 360     | 360     | 300     |
| Waktu (jam)  | -        | 3       | 6       | 3       |
| Kandungan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | -        | 25      | 25      | 50      |
| Bilangan Sabun (g-KOH/100 g minyak)  | 218.8290 | 30.8605 | 25.2495 | 42.0825 |
| Konversi (%)   | -        | 85.8974 | 88.4615 | 80.7692 |

## LAMPIRAN D

### CONTOH PERHITUNGAN

#### D.1 Densitas Minyak

$$\text{Massa piknometer} = 5,9146 \text{ gram}$$

$$\text{Massa piknometer + air (25,9}^\circ\text{C)} = 7,0952 \text{ gram}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa air (25,9}^\circ\text{C)} &= (\text{Massa piknometer + air}) - (\text{Massa piknometer}) \\ &= (7,0952 - 5,9146) \text{ gram} \\ &= 1,1806 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\text{Densitas air (25,9}^\circ\text{C)} = 996,813 \text{ g/cm}^3$$

$$\begin{aligned}\text{Volume piknometer} &= \text{Massa air (25,9}^\circ\text{C)} / \text{Densitas air (25,9}^\circ\text{C)} \\ &= 1,1806 \text{ gram} / 996,813 \text{ kg/m}^3 \\ &= 0,001184 \text{ m}^3\end{aligned}$$

$$\text{Massa piknometer + minyak (25,9}^\circ\text{C)} = 6,9981 \text{ gram}$$

$$\begin{aligned}\text{Massa minyak (25,9}^\circ\text{C)} &= (\text{Massa piknometer + minyak}) - (\text{Massa piknometer}) \\ &= (6,9981 - 5,9146) \text{ gram} \\ &= 1,0835 \text{ gram}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Densitas minyak (25,9}^\circ\text{C)} &= \text{Massa minyak (25,9}^\circ\text{C)} / \text{Volume piknometer} \\ &= 1,0835 \text{ g} / 0,001184 \text{ cm}^3 \\ &= 914,8288 \text{ kg/m}^3\end{aligned}$$

#### D.2 Massa Katalis 3% - NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

$$\text{Massa minyak} = 33 \text{ gram}$$

$$\text{Massa katalis} = 3\% \times 33 \text{ gram} = 0,99 \text{ gram} \sim 1 \text{ gram}$$

#### D.3 Kandungan Gugus Siklopropenoid

Analisis Minyak Biji Kapok (Bahan Awal)

$$\text{Konsentrasi reagen Durbetaki (N)} = 0,02 \text{ N}$$

$$\text{Massa minyak (w)} = 1 \text{ gram}$$

$$\text{Volume titrasi blanko (Vb)} = 0,7 \text{ mL}$$

$$\text{Volume reagen Durbetaki (1)} = 21,7 \text{ mL}$$

$$\text{Volume reagen Durbetaki (2)} = 21,5 \text{ mL}$$

$$\text{Volume reagen Durbetaki (V)} = (21,7 + 21,5) / 2 = 21,6 \text{ mL}$$

$$\text{gugus siklopropenoid} = \frac{N(V - Vb)}{w} \times \frac{100}{85} \frac{\text{mmol gugus siklopropenoid}}{\text{gram minyak}}$$

$$\text{Gugus siklopropenoid} = [ 0,02 \text{ N} \times (21,6 - 0,7) \text{ mL} / 1 \text{ gram} ] \times 100 / 85$$

$$= 0,4918 \text{ mmol gugus siklopropenoid/gram minyak}$$

$$\% \text{ asam malvalat} = 28,04 \times \text{gugus siklopropenoid}$$

$$\% \text{ asam malvalat} = 28,04 \times 0,4918 \text{ mmol gugus/gram minyak}$$

$$= 13,7891 \%$$

$$\% \text{ asam sterkulat} = 29,45 \times \text{gugus siklopropenoid}$$

$$\% \text{ asam sterkulat} = 29,45 \times 0,4918 \text{ mmol gugus/gram minyak}$$

$$= 14,4923 \%$$

#### **D.4 Penentuan Bilangan Iodium**

Bilangan Iodium Minyak Biji Kapok (Bahan Awal)

$$\text{Normalitas Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (T)} = 0,123 \text{ N} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ yang telah distandardisasi}$$

$$\text{Massa minyak (m)} = 0,2 \text{ gram}$$

$$\text{Volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ blanko (Vb)} = 38,4 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (1)} = 25,6 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (2)} = 26,4 \text{ mL}$$

$$\text{Volume Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \text{ (Vs)} = (25,6 + 26,4) / 2 = 26 \text{ mL}$$

$$\text{Bilangan Iodium} = \frac{12,69 \times T \times (Vb - Vs)}{m}$$

$$\text{Bilangan Iodium} = [ 12,69 \times 0,1 \text{ N} \times (38,4 - 26) \text{ mL} ] / 0,2 \text{ gram}$$

$$= 98,8330 \text{ g-I}_2\text{/100 g minyak}$$

#### **D.5 Penentuan Angka Penyabunan**

Angka Penyabunan Minyak Biji Kapok (Bahan Awal)

$$\text{Normalitas KOH alkoholis} = 0,5 \text{ N}$$

$$\text{Normalitas HCl} = 0,5 \text{ N}$$

Massa minyak (m) = 0,5 gram

Volume HCl blanko = 42,55

Volume HCl (1) = 21,7 mL

Volume HCl (2) = 21,5 mL

Volume HCl untuk sampel = 21,6 mL

$$\text{Angka Penyabunan} = \frac{(\text{Vol blanko} - \text{Vol sampel}) \times N \text{ titran} \times \text{MR KOH}}{\text{massa minyak (gram)}}$$

$$= \frac{(42,5 \text{ mL} - 21,6 \text{ mL}) \times 0,5 \text{ N} \times 56,11 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ gram}}$$

$$= 218,829 \text{ g-KOH/100 g minyak}$$

#### D.6 %Konversi

Perhitungan %konversi berdasarkan angka penyabunan produk dibandingkan dengan umpan

Angka Penyabunan Umpan = 218,829 g-KOH/100 gram minyak

Angka Penyabunan Produk Run 1 = 30,8605 g-KOH/100 gram minyak

$$\% \text{Konversi} = \frac{\text{angka penyabunan umpan} - \text{angka penyabunan produk}}{\text{angka penyabunan umpan}} \times 100 \%$$

$$= [(218,829 - 30,8605) / 218,829] \times 100\%$$

#### D.7 Pembuatan Reagen Durebetaki (HBr-HOAc) 0,02 N

Spesifikasi bahan:

m HBr = 1,38 kg/L

konsentrasi HBr = 32% w/w

Mr HBr = 81 kg/kmol

$$m \text{ HBr} = \frac{32}{100} \times 1,38 = 0,4416 \text{ kg/L}$$

$$M \text{ HBr} = \frac{0,4416}{81} = 5,452 \text{ M} = 5,452 \text{ N}$$

Pembuatan HBr-HOAc 0,02 N:

$$V1 \times M1 = V2 \times M2$$

$$250 \text{ mL} \times 0,02 \text{ N} = V_2 \times 5,452 \text{ N}$$

$$V_2 = 0,917 \text{ mL}$$

Untuk mendapatkan reagen Durbetaki 0,02 N dibutuhkan pengenceran 0,917 mL HBr menggunakan asam asetat glasial (HOAc) hingga 250 mL.