

# LAPORAN PENELITIAN

**Kajian Kinerja Katalis Ni-Mo-S/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Proses *Hidrotreating*  
Minyak Biji Kapok (*Ceiba pentandra*)  
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 2015**

# 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 PERALATAN DAN METODOLOGI 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.....	27
3.4 Prosedur Kerja.....	28
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.....	31

3.5 Analisis Kualitatif .....	31
3.5.1 Analisis <i>Gas Chromatography</i> .....	32
3.5.2 Analisis FTIR .....	32
3.5.3 Uji Besson .....	32
3.6 Analisis Kuantitatif .....	32
3.6.1 Perhitungan Konversi.....	33
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 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) .....	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 .....	47
4.5 Uji Densitas Produk Hidrodeoksigenasi .....	49
4.6 Uji Bilangan Iodium.....	49
4.7 Uji Angka Peyabunan .....	51
4.8 Titrasi Reagen Durbetaki .....	52
4.9 Analisa FTIR.....	53
4.10 Analisa Gas Chromatography (GC).....	57
4.11 Analisa EDS .....	62
4.12 Penurunan Tekanan dalam Percobaan .....	63
 BAB V KESIMPULAN DAN SARAN .....	 68

5.1 Kesimpulan .....	68
5.2 Saran.....	68
DAFTAR PUSTAKA .....	69
LAMPIRAN A – METODE ANALISIS.....	73
LAMPIRAN B – DATA PERCOBAAN DAN HASIL ANTARA .....	79
LAMPIRAN C – CONTOH PERHITUNGAN.....	82

## INTISARI

Dewasa kini, bahan bakar cair merupakan salah satu kebutuhan vital dalam kehidupan manusia, yang digunakan secara intensif baik dalam transportasi dan industri. Namun, sampai saat ini bahan bakar cair, yang terdiri dari campuran hidrokarbon, masih diproduksi hampir seluruhnya dari minyak bumi. Padahal **minyak bumi merupakan sumber daya yang tak terbarui dan cadangannya kian menipis**. Oleh karena itu, upaya-upaya untuk **mencari bahan bakar cair alternatif** termasuk dalam produksi hidrokarbon **dari sumber terbarukan seperti minyak nabati (*vegetable oil*) sangat penting perannya untuk ketahanan energi di masa yang akan datang.**

Di Indonesia, minyak nabati merupakan bahan baku bahan bakar cair terbarukan (*biofuel*) yang sangat menjanjikan, mengingat produktivitas tanaman penghasil minyak (seperti sawit, jarak pagar, kapok, nyamplung, dan lain-lain) dan letak Indonesia di daerah katulistiwa dengan curah hujan dan sinar matahari yang melimpah.

**Minyak biji kapok**, merupakan salah satu dari banyak minyak non-pangan di Indonesia, sangat berpotensi untuk diolah menjadi **hidrokarbon terbarukan (bio-hidrokarbon)**. Melalui proses *hidrotreating*, yaitu hidrogenasi dan dehidrodeoksigenasi, ikatan rangkap dalam asam lemak (termasuk gugus siklopropenoid) dari minyak dapat dijenuhkan dan gugus oksigen dapat dihilangkan hingga dihasilkan **propana (hidrokarbon utama dalam LPG)** dan campuran hidrokarbon jenuh rantai panjang yang dapat **digunakan langsung sebagai biosolar** maupun **diolah lebih lanjut menjadi aneka bahan bakar cair** seperti bensin, kerosene, maupun avtur.

Penelitian ini bertujuan untuk **mengkaji proses *hidrotreating* minyak biji kapok** sehingga diperoleh **campuran biohidrokarbon**, dengan **fokus pembuatan, pengujian kinerja, dan pengembangan formula dasar katalis *hidrotreating***. Penggunaan katalis sangat penting tidak hanya untuk mempercepat laju reaksi, melainkan juga untuk menurunkan temperatur maupun tekanan reaksi sehingga produksi dalam industri dapat jauh lebih ekonomis.

Percobaan dalam penelitian akan diawali dengan proses persiapan dan pembuatan katalis untuk reaksi hidrodeoksigenasi serta proses sulfidasi katalis. Katalis yang disintesa adalah katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan **variasi rasio massa promotor K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>** dalam katalis. Tahap **selanjutnya adalah proses *hidrotreating* minyak biji kapok** menjadi hidrokarbon rantai panjang. Proses ini akan dilangsungkan dalam reaktor *batch* pada tekanan 6 MPa dan variasi temperatur (300°C dan 360°C) dengan variasi waktu operasi (3 dan 6 jam) **untuk mengetahui performa katalis** untuk *hidrotreating* minyak biji kapok. Beberapa analisa terhadap produk pengolahan yang dilakukan adalah analisa FTIR, *Gas Chromatography*, uji besson, titrasi dengan reagen Durbetaki, pengukuran densitas, penentuan bilangan iodium, titrasi, perhitungan konversi (berdasarkan bilangan sabun) dan analisa EDS.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa katalis yang memberikan konversi tertinggi, kadar gugus siklopropenoid terendah, bilangan iodium terendah, dan bilangan sabun terendah adalah katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan kandungan promotor K sebesar 2,32%. Proses *hidrotreating* diawali dengan hidrogenasi untuk penjenuhan ikatan-ikatan rangkap selama 2 jam, dilanjutkan dengan dehidrodeoksigenasi pada temperature 360°C selama 6 jam. Katalis ini juga menunjukkan performa terbaik dalam mengeleminasi gugus siklopropenoid yang diamati melalui analisa FTIR, uji besson, dan titrasi dengan reagen Durbetaki. Selain itu, berdasarkan hasil analisa EDS, katalis ini juga memiliki kadar deposit karbon terkecil dibandingkan katalis percobaan lain.

# 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.



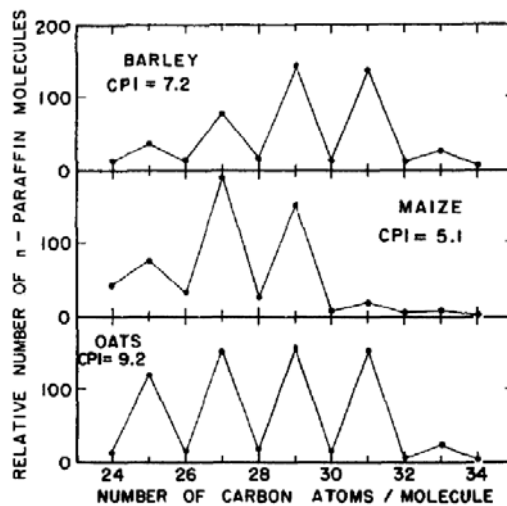
## BAB II

### 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 ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) 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 ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) 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 ( $C_{18}H_{30}O_2$ ) 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 ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) 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 ( $C_{22}H_{44}O_2$ ) 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.

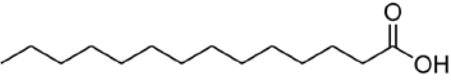
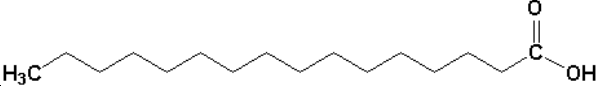
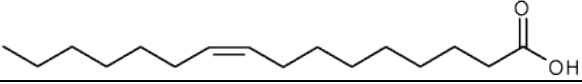
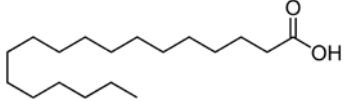
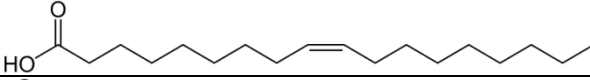
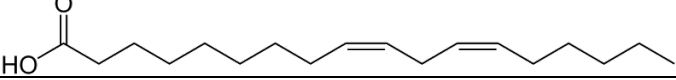
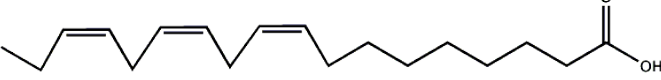
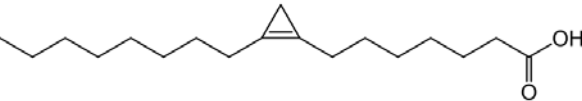


#### 10. Asam Sterkulat

Asam sterkulat ( $C_{19}H_{34}O_2$ ) 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.

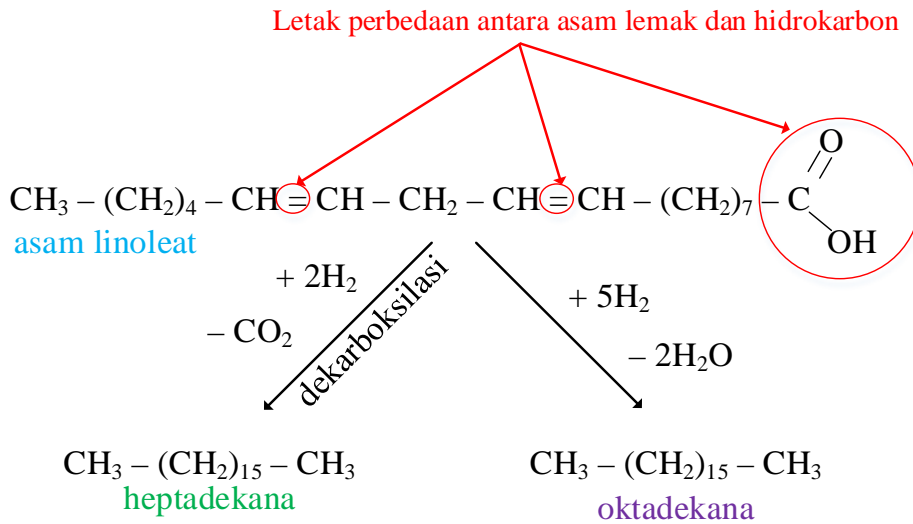
**Tabel 2.1** Kadar Asam Lemak Minyak Biji Kapok (Berry, 1979)

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

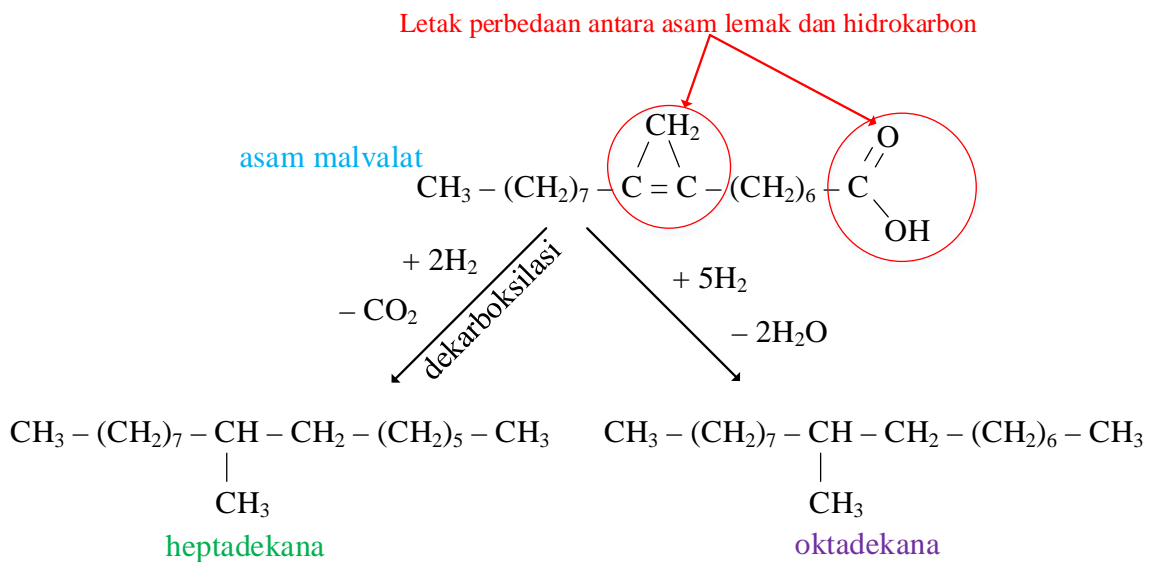
**Tabel 2.2** Struktur Asam Lemak pada Minyak Biji Kapok (Anonymous, Wikipedia.org)

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



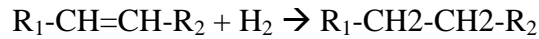
hidrogen untuk mengeliminasi atom-atom heterogen (*heteroatoms*) seperti belerang, nitrogen, oksigen, dan logam, serta untuk menjenuhkan senyawa olefin dan senyawa aromatik. Reaksi-reaksi *hydrotreating* yang utama adalah hidrodeoksigenasi (HDO), dekarboksilasi, hidroisomerisasi (HI), dan *hydrocracking* (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).

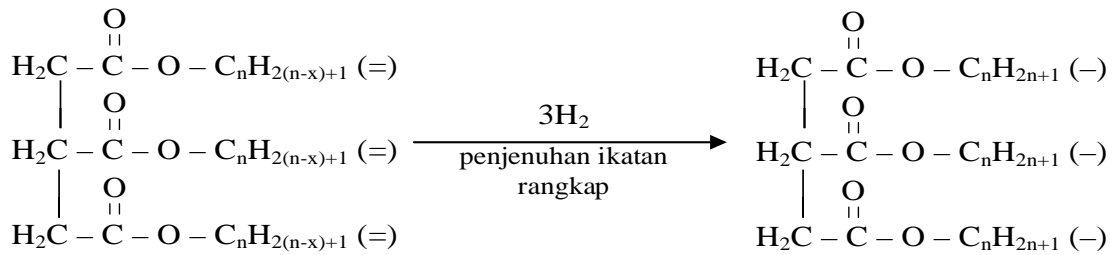
Jenis katalis dan kondisi operasi (tekanan dan temperatur) dapat mempengaruhi jalur dari proses ini. Hidrodeoksigenasi dilangsungkan pada tekanan tinggi (sekitar 75-300 bar) karena pada tekanan tinggi, kelarutan gas H<sub>2</sub> dalam minyak nabati akan meningkat. Konsentrasi hidrogen dapat mempengaruhi 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 hidredeoksigenasi 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)

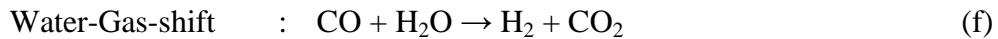
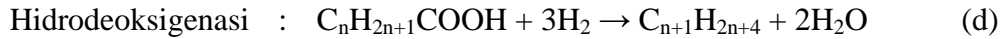
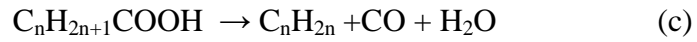
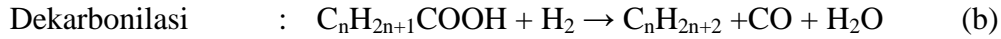
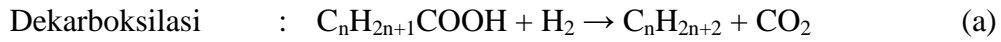
Gas H<sub>2</sub> akan larut ke dalam minyak nabati pada tekanan yang tinggi kemudian akan teradsorpsi ke pori-pori katalis bersama dengan asam lemak tidak jenuh. Kemudian terjadi reaksi permukaan dimana terjadi pemutusan ikatan σ pada H–H kemudian atom hidrogen ini akan menyerang ikatan π asam lemak 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



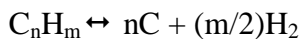
Dalam proses hidredeoksigenasi, terdapat reaksi-reaksi lain yang terlibat. Secara keseluruhan, skema reaksi-reaksi dalam proses *hydrotreating* ini adalah sebagai berikut:



(Myllyoja *et al*, 2010)

Air yang terbentuk selama proses *hydrotreating* terjadi akibat dari proses deoksigenasi oksigen pada trigliserida melalui hidredeoksigenasi. Deoksigenasi yang menggunakan kondisi hidredeoksigenasi 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 hidredeoksigenasi serta katalis yang digunakan dalam proses sangat berpengaruh terhadap reaksi hidredeoksigenasi itu sendiri. Karakteristik dari produk hasil proses hidredeoksigenasi 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 hidrodeoksigenasi 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 hidrodeoksigenasi (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  $H_2$ . Rasio promotor  $H_2PO_4$  dan  $K_2CO_3$  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

### PERALATAN DAN METODOLOGI PENELITIAN

#### 3.1 Metodologi Penelitian

Penelitian dilakukan dengan metode *hydrotreating* 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 hidrodeoksigenasi minyak biji kapok akan dilaksanakan pada kondisi operasi dengan tekanan 6 MPa dan variasi temperatur (300°C dan 360°C) selama variasi waktu operasi 3 dan 6 jam. Pada akhir reaksi, dilakukan analisis kandungan minyak hasil hidrodeoksigenasi (HDO) melalui uji kualitatif dengan uji beson, *gas chromatography*, dan FTIR. Analisis uji kuantitatif dilakukan dengan perhitungan konversi pada produk berdasarkan uji bilangan sabun, titrasi reagen Durbetaki untuk mengukur kadar gugus siklopropenoid dalam minyak sampel, uji bilangan iodium, pengukuran densitas pada produk, dan analisa EDS terhadap katalis.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dari hasil percobaan dengan sebanyak 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> dengan konsentrasi promotor yang berbeda. 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 massa K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sebesar 25% dan 50%-massa H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>.

#### 3.2 Rancangan Percobaan

*Hydrotreating* pada minyak biji kapok akan dilakukan dan menggunakan reaktor *batch* bertekanan tinggi pada variasi temperature dan variasi waktu operasi dengan bantuan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Variasi yang dilakukan dalam percobaan adalah sebagai berikut:

- a. Variasi temperatur : 300°C, 360°C
- b. Variasi waktu operasi : 3 jam, 6 jam
- c. Variasi komposisi promotor K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> : 1,17 %-w dan 2,32%-w
- d. Variasi perlakuan hidrogenasi awal : dengan dan tanpa hidrogenasi awal

**Tabel 3.1** Matriks Percobaan Variasi Massa Promotor

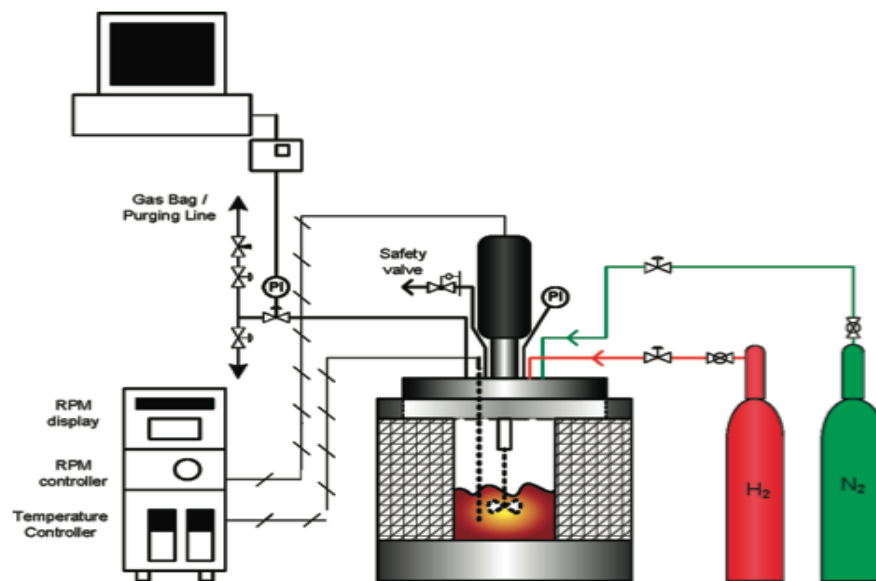
Massa Promotor		Katalis
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (konstan)	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (variatif)	
0,35 gram	0,0875 gram	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 1,17 %-w
0,35 gram	0,175 gram	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 2,32 %-w

Pada matriks percobaan pertama, dilakukan variasi rasio massa promotor dengan menetapkan asam fosfat sebagai variabel konstan dan komposisi kalium karbonat diubah-ubah. Variasi temperatur, waktu operasi, dan perlakuan hidrogenasi awal dilakukan untuk mengetahui kondisi optimum dari katalis. 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 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 digunakan dalam penelitian ini merujuk dari penelitian Wildschut yaitu reaktor hidrodeoksigenasi *bio-oil*.



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

Setelah proses *hydrotreating* dilakukan, produk hasil dari reaksi diukur dengan menggunakan analisa *gas chromatography* untuk mengetahui komposisi dari minyak dan analisa FTIR untuk mengetahui gugus-gugus dalam produk. Pengukuran terjadinya *coke formation* dilakukan dengan analisis EDS. Analisis performa reaksi dengan perhitungan konversi, uji bilangan iodium, uji kadar gugus siklopreponeoid, uji bilangan sabun, 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 Titration dengan Reagen Durbetaki**

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

1. Labu Erlenmeyer 250 mL
2. Gelas kimia 100 mL
3. *Magnetic stirrer*
4. *Hot plate*
5. Buret
6. Statif
7. Klem
8. Indikator kristal violet
9. Sarung tangan anti asam
10. Masker wajah

### **3.3.3 Bahan**

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

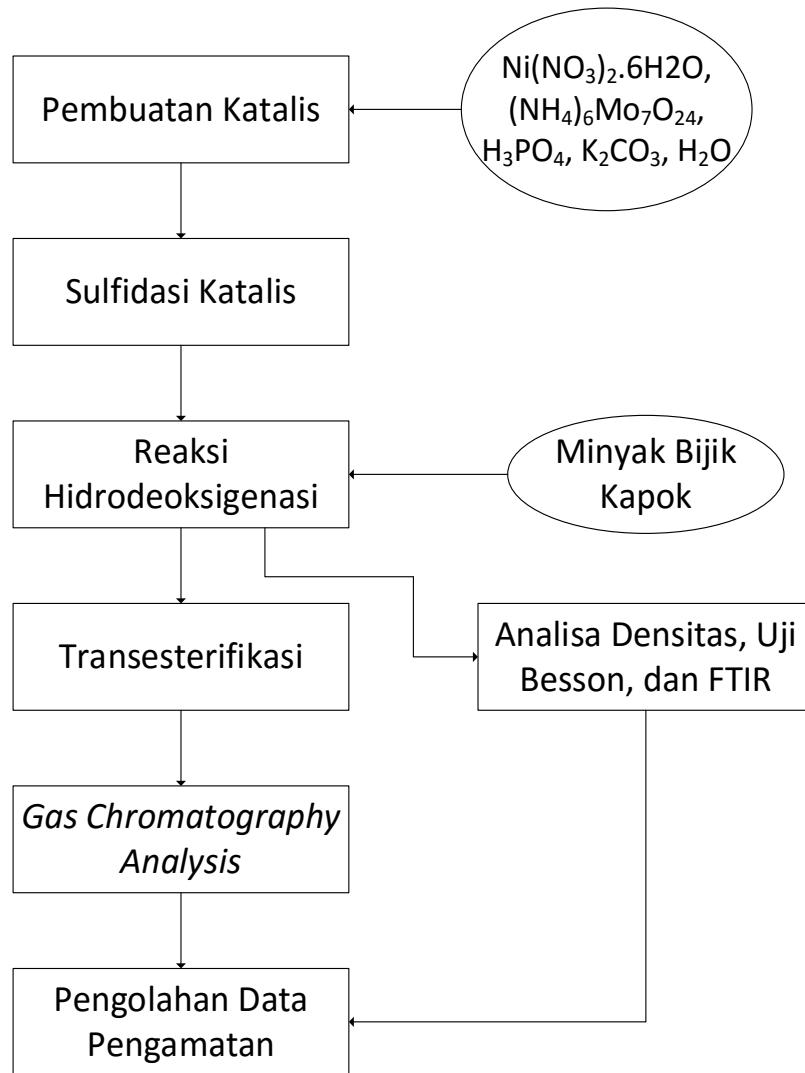
**Tabel 3.2** Bahan yang diperlukan dalam Percobaan

Bahan	Kegunaan
Minyak biji kapok	Digunakan sebagai umpan dari reaksi utama (hidrodeoksigenasi)
<i>Aquadenim</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 besson
Kloroform	Untuk proses analisis uji besson
Reagen Wijs	Untuk uji bilangan iodium
HBr	Untuk pembuatan reagen Durbetaki
KOH alkoholis	Untuk uji bilangan sabun
Phenolphthalein	Sebagai indikator dalam uji bilangan sabun
Amilum	Sebagai indikator dalam uji bilangan iodium
Kristal violet	Sebagai indikator dalam titrasi Reagen Durbetaki

### 3.4 Prosedur Kerja

Prosedur kerja dalam penelitian dimulai dengan pembuatan katalis menggunakan bahan utama *Ammonium Heptamolybdate Tetrahydrate* (AHM), Nikel Nitrat Heksahidrat, asam fosfat, dan kalium karbonat. Katalis yang telah dibuat disulfidasi dengan gas H<sub>2</sub>S dalam sebuah reaktor sulfidasi sebelum digunakan untuk reaksi *hydrotreating*.

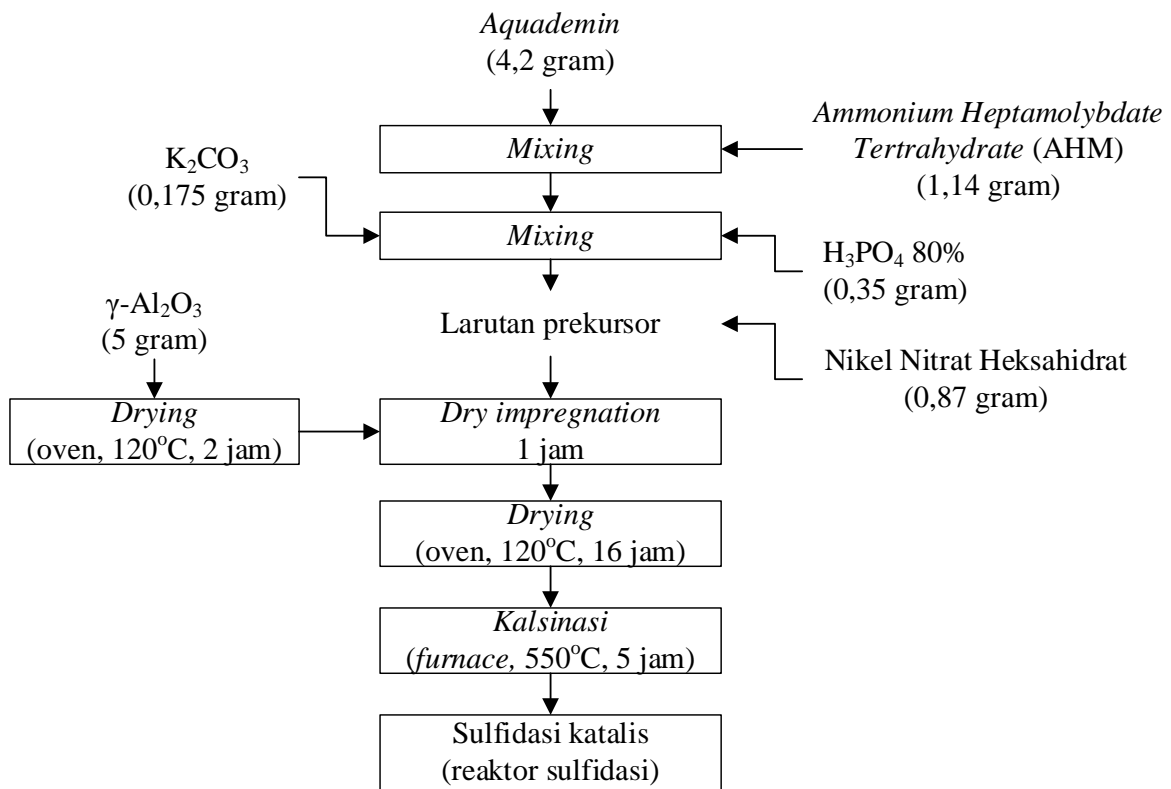
Produk dari hasil reaksi *hydrotreating* kemudian dianalisa secara kualitatif dan kuantitatif. Untuk analisa *gas chromatography*, sampel produk harus ditransesterifikasi terlebih dahulu karena analisa GC tidak dapat dilakukan pada sampel yang memiliki kandungan asam lemak.



**Gambar 3.2** Diagram Alir Proses Hidrodeoksigenasi

### 3.4.1 Proses Preparasi dan Pembuatan Katalis

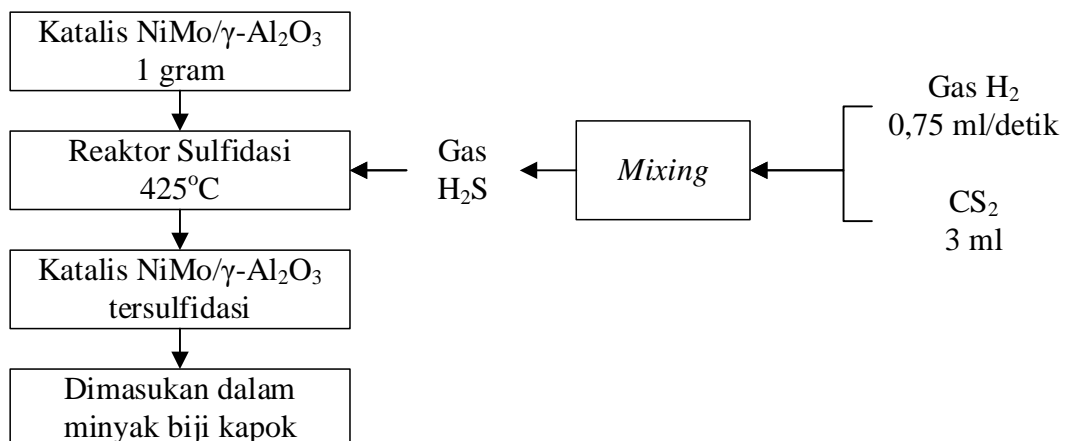
Pada proses *hydrotreating* dibutuhkan katalis untuk mempercepat reaksi. Katalis yang digunakan adalah katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Bahan utama yang digunakan dalam pembuatan katalis ini adalah *Ammonium Molybdate Tetrahydrate* (AHM) dan Nikel Nitrat Heksahidrat, serta asam fosfat dan kalium karbonat sebagai promotor dalam katalis. *Aquademin* digunakan sebagai pelarut murni dalam pembuatan prekursor dalam preparasi katalis. Langkah-langkah untuk pembuatan katalis untuk reaksi *hydrotreating* disajikan dalam Gambar 3.3.



**Gambar 3.3** Proses Preparasi dan Pembuatan Katalis

### 3.4.2 Proses Sulfidasi Katalis NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Katalis NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yang telah dibuat perlu disulfidasi terlebih dahulu sebelum digunakan dalam reaksi HDO. Langkah-langkah untuk proses sulfidasi katalis disajikan dalam Gambar 3.4.

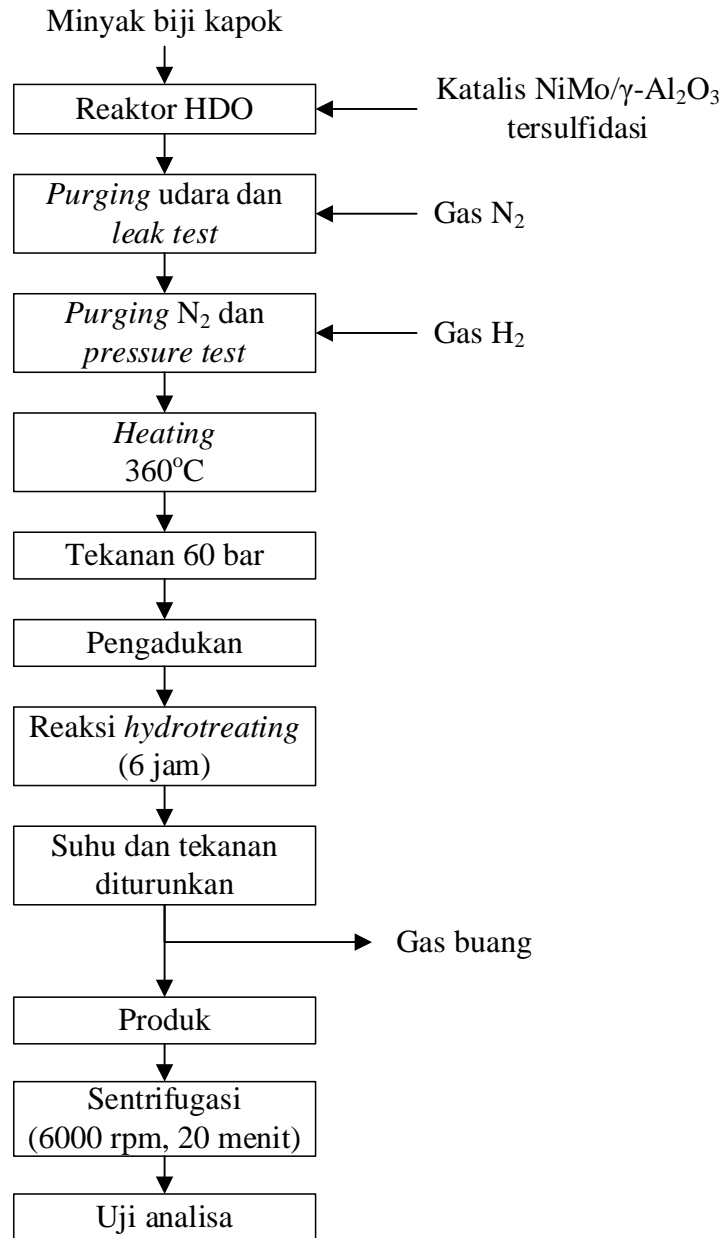


**Gambar 3.4** Proses Sulfidasi Katalis NiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



### 3.4.3 Proses Hidrodeoksigenasi Minyak Biji Kapok

Prosedur reaksi hidrodeoksigenasi (HDO) minyak biji kapok mengikuti langkah-langkah pada Gambar 3.5.



**Gambar 3.5** Proses Hidrodeoksigenasi Minyak Biji Kapok

### 3.5 Analisis Kualitatif

Minyak biji kapok awal dan setelah proses hidrodeoksigenasi 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. 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 (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*).

### 3.6.1 Perhitungan Konversi

Perhitungan konversi dilakukan dengan menggunakan data bilangan sabun. Persamaan perhitungan konversi berdasarkan bilangan sabun adalah sebagai berikut:

$$\text{Konversi} = \frac{\text{bilangan sabun umpan} - \text{bilangan sabun produk}}{\text{bilangan sabun umpan}} \times 100\%$$

### 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 siklopropanoid 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.

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

% asam malvalat = 28,04 x gugus siklopropanoid

% asam sterkulat = 29,45 x gugus siklopropanoid

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 penjumlahan olefin (Karabulut *et al*, 2002)

#### **3.6.5 Analisis EDS (*Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*)**

Analisa EDS juga sering dikenal dengan sebutan EDX. Analisa ini tidak dapat terlepas dari SEM sehingga sering juga disebut sebagai analisa SEM-EDS. Analisa ini memanfaatkan spectrum *x-ray* untuk elemen dalam suatu sampel padatan. EDS dapat dimanfaatkan untuk mengukur kandungan karbon dalam suatu sampel yang dimanfaatkan untuk mengukur %C sebagai parameter *coke formation* pada permukaan katalis (Sjahvalla *et al*, 2004).

## 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  $360^{\circ}\text{C}$  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  $500^{\circ}\text{C}$  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.

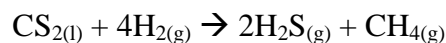


**Gambar 4.3** Reaktor Sulfidasi

#### 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 precursor dibuat dengan menambahkan 1,14 gram ammonium heptamolybdate tetrahidrat ke dalam 4,2 gram *aquademin*. 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 hidredeoksigenasi. Promotor K berfungsi meningkatkan kelarutan dan dispersi Mo dalam larutan prekursor dan mencegah terbentuknya deposit karbon. 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). Larutan precursor yang telah dibuat disajikan pada Gambar 4.5.



**Gambar 4.5** 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> dengan jumlah yang sama banyak dengan 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 digunakan lebih lanjut dalam tahap *dry impregnation*. Katalis hasil impregnasi disajikan pada Gambar 4.6.

Tahap selanjutnya adalah kalsinasi katalis pada 550°C selama 5 jam menggunakan *furnace*. Katalis yang telah dikalsinasi dapat disimpan sebelum proses sulfidasi dan proses *hydrotreating*. Katalis hasil kalsinasi disajikan pada Gambar 4.7



**Gambar 4.6** Katalis Hasil Impregnasi Sebelum Pengeringan



(a)

(b)

**Gambar 4.7** 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

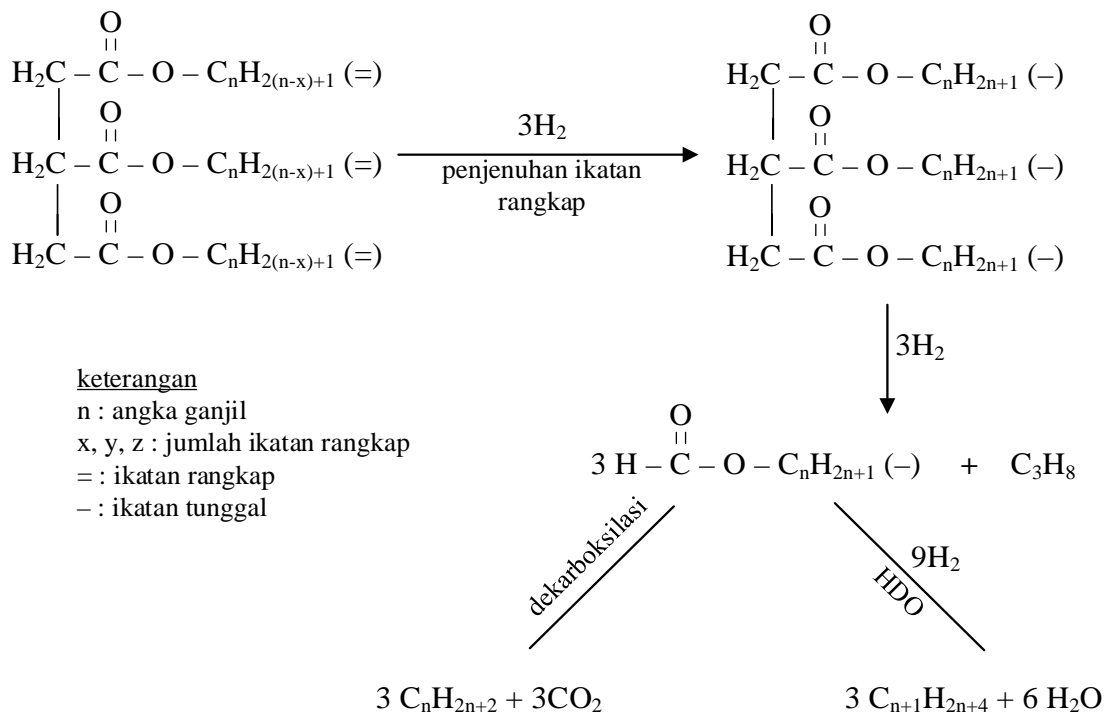
alat sulfidasi disajikan pada gambar 4.1. Tujuan proses sulfidasi pada katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adalah sebagai berikut:

1. Meningkatkan aktivitas hidredeoksigenasi 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 (Senol *et al*, 2007).

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 hidredeoksigenasi 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 hidredeoksigenasi yang terjadi diharapkan seperti persamaan reaksi sebagai berikut:



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

Penelitian dilakukan pada tekanan konstan, yaitu 60 bar, variasi temperatur 300<sup>0</sup>C dan 360<sup>0</sup>C, variasi waktu selama 3 dan 6 jam, dan variasi perlakuan awal, yaitu tanpa hidrogenasi awal dan dengan disertai hidrogenasi awal pada tekanan 50 bar dan temperatur 250<sup>0</sup>C selama 2 jam. Minyak yang digunakan dalam reaksi hidredeoksigenasi 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.

Sebelum dilakukan proses hidredeoksigenasi, dilakukan proses hidrogenasi awal untuk variasi perlakuan awal. Variasi ini diterapkan pada produk Run 6 dan 7. Proses hidrogenasi ini bertujuan untuk pemutusan ikatan rangkap pada minyak biji kapok untuk mencegah polimerisasi pada proses *hydrotreating* selanjutnya. Hal ini dikarenakan pada suhu 360<sup>0</sup>C, reaksi pemutusan ikatan rangkap tidak terjadi dan hanya terjadi pada temperatur yang lebih rendah, yaitu 250<sup>0</sup>C. Setelah proses hidrogenasi selesai, suhu diturunkan kembali sampai mencapai temperature ruang, kemudian ditambahkan gas H<sub>2</sub> untuk proses *hydrotreating* selanjutnya.

Selama reaksi *hydrotreating* berlangsung, indikasi terjadinya proses HDO adalah dengan penurunan tekanan karena proses HDO melibatkan konsumsi gas H<sub>2</sub>, sedangkan indikasi terjadinya reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi adalah dengan tidak terjadinya perubahan pada tekanan atau tekanan relatif konstan karena tidak melibatkan konsumsi gas H<sub>2</sub> yang ditunjukkan oleh *pressure indicator*. Penurunan tekanan menunjukkan bahwa terjadi reaksi hidredeoksigenasi antara hidrogen dengan asam lemak dalam minyak.

Setelah proses reaksi selesai, diperoleh produk cair yang masih bercampur dengan padatan katalis atau *slurry*, sehingga perlu disentrifugasi terlebih dahulu pada kecepatan 6000 rpm selama 20 menit untuk memisahkan produk utama dengan katalis. Pada reaksi ini dilakukan variasi waktu, temperatur, dan jenis promotor dalam katalis untuk menentukan kondisi operasi optimum dalam reaksi hidredeoksigenasi.



Produk utama yang diperoleh akan dilakukan dianalisa dengan uji bilangan iodium, uji bilangan sabun, analisa titrasi reagen durbetaki, analisa GC dan uji densitas secara kualitatif, serta dilakukan perhitungan konversi melalui angka penyabunan. Analisa secara kualitatif dilakukan dengan uji besson dan analisa keberadaan gugus fungsi menggunakan FTIR. Sisa katalis yang digunakan dianalisa dengan menggunakan EDS untuk mengetahui persentase karbon yang terdeposit pada permukaan katalis (*coke formation*).



**Gambar 4.10** Campuran Produk dan Katalis Sebelum dan Sesudah Sentrifugasi



**Gambar 4.11** Produk *Hydrotreating*



**Gambar 4.12** Katalis Sisa Reaksi

**Tabel 4.1** Keterangan Kondisi Proses

<b>RUN</b>	<b>P (bar)</b>	<b>T (°C)</b>	<b>Waktu</b>	<b>Komposisi Katalis</b>	<b>Komposisi Promotor</b>	<b>Hidrogenasi Awal</b>
1	60	360	3	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,0875 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	tidak
2	60	360	6	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,0875 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	tidak
3	60	300	3	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,175 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	tidak
4	60	300	6	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,175 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	tidak
5	60	300	6	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,0875 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	tidak
6	60	360	6	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,175 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	ya
7	60	360	6	1,14 gram Ammonium Heptamolibdat 0,87 gram Nikel Nitrat Heksahidrat	0,0875 gram $K_2CO_3$ 0,35 gram $H_3PO_4$	ya



#### 4.4 Analisa Produk Hasil *Hydrotreating*

Sebelum dilakukan analisa pada produk *hydrotreating*, minyak biji kapok dianalisa terlebih dahulu untuk mengetahui karakteristik dan data fisik dari minyak biji kapok yang digunakan dalam percobaan sebagai parameter pembandingan dengan produk yang diperoleh. Karakteristik minyak biji kapok disajikan pada Table 4.2. Minyak umpan dibandingkan dengan produk untuk mengetahui pengaruh reaksi-reaksi dalam proses *hydrotreating*.

**Tabel 4.2** Karakteristik Minyak Biji Kapok

<b>Karakteristik</b>	<b>Spesifikasi</b>
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 siklopropenoid/g minyak
% Asam Malvalat	13,7890 %
% Asam Sterkulat	14,4923 %

Dari proses *hydrotreating* yang telah dilakukan, diperoleh produk dalam fasa cair. Produk tersebut dianalisa dan hasil analisa yang diperoleh disajikan dalam Tabel 4.3. Pada setiap produk hasil reaksi terjadi perubahan warna yang cukup signifikan. Pada run 1 dan 2 diperoleh produk berwarna hitam, hal ini disebabkan adanya *seal* reaktor yang mengotori produk pasca perbaikan reaktor. Pada run 3 diperoleh produk berwarna cokelat gelap yang lebih terang dibandingkan run 1 dan 2, tetapi dalam produk ini masih tercemar oleh *seal* reaktor yang masih tersisa meskipun reaktor telah dibersihkan. Karena produk run 1 dan 2 berwarna sangat gelap, uji Besson tidak dapat dilakukan pada produk ini karena hasil positif pada uji Besson ditunjukkan dengan tibulnya warna cokelat gelap pada sampel, sedangkan produk sudah berwarna sangat gelap sebelum diuji. Hasil uji Besson masih dapat terlihat pada sampel run 3 dan memberikan hasil yang negatif. Hal ini menunjukkan proses katalisis pada run 3 mampu meniadakan gugus siklopropenoid jika diuji secara kualitatif.

**Tabel 4.3** Hasil Analisa Produk *Hydrotreating*

Variabel	RUN						
	1	2	3	4	5	6	7
T (°C)	360	360	300	300	300	360	360
P (bar)	60	60	60	60	60	60	60
Konsumsi Gas H <sub>2</sub> (bar)	5	10	20	30	30	25	26
Waktu Operasi	3	6	3	6	6	6	6
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>	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>	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Promotor K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w)	1,17 %	1,17 %	2.32 %	2.32 %	1,17 %	2.32 %	1,17 %
Warna	hitam	hitam	cokelat gelap	kuning bening	kuning bening	kuning bening	kuning bening
Densitas (g/L)	852,8552	825,4178	872,6835	818,4279	825,551	784,9425	786,2739
Gugus Siklopropenoid (gugus siklopreponoid/gram minyak)	0,1247	0,0541	0,0447	0,0776	0,0471	0,0518	0,0329
% Asam Malvalat	3,4968	1,5175	2,1772	1,3195	1,4515	0,9237	1,1876
% Asam Sterkulat	3,6751	1,5948	2,2883	1,3868	1,5255	0,9708	1,2481
Bilangan Iodium (g-I <sub>2</sub> /100 g minyak)	62,5676	53,8002	64,5602	30,6860	35,8668	23,5127	27,8964
Bilangan Sabun (g-KOH/100 g minyak)	39,2770	28,0550	42,0825	33,6660	36,4715	5,6110	16,8330
Konversi (%)	82,0513	87,1795	80,7692	84,6154	83,3333	97,4359	92,3077
Uji Besson	-	-	negatif	negatif	negatif	negatif	negatif

Pada run 4 dan 5 diperoleh produk kuning bening, tetapi akibat temperatur operasi yang kurang optimum dan tidak disertai perlakuan hidrogenasi awal, produk yang sebelumnya cair secara perlahan terpolimerisasi dan katalis sisa hasil reaksi dipenuhi oleh hasil polimer. Dari hasil uji Besson, run 4 dan 5 memberikan hasil yang negatif. Hal ini menunjukkan bahwa produk run 4 dan 5 tidak mengandung gugus siklopropenoid atau kandungan gugus siklopropenoid dalam sampel terlalu sedikit sehingga tidak terdeteksi secara kualitatif. Meskipun terpolimerisasi, proses katalisis dalam run 4 dan 5 mampu meniadakan gugus siklopropenoid dalam minyak biji kapok.

Pada run 6 dan 7 diperoleh produk kuning bening dan tidak terpolimerisasi serta menghasilkan konversi paling tinggi. Perlakuan hidrogenasi awal pada kedua run ini membantu mencegah terjadinya reaksi polimerisasi. Dari hasil uji Besson, run 6 dan 7 memberikan hasil yang negatif jika dilihat secara kualitatif.

#### 4.5 Uji Densitas Produk *Hydrotreating*

Kandungan fraksi ringan dan berat dalam produk akan mempengaruhi sifat fisik dari produk *hydrotreating*, salah satunya adalah densitas. Dari berbagai variasi yang dilakukan terjadi perubahan densitas pada produk hasil *hydrotreating*. Densitas merupakan salah satu sifat fisik yang dianalisa untuk mengetahui karakteristik produk dan variabel proses yang berpengaruh sebagai parameter pembanding.

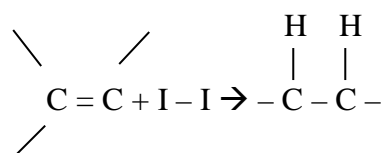
Waktu dan temperatur operasi mempengaruhi densitas pada produk yang diperoleh. Profil perubahan densitas disajikan dalam Tabel 4.2. Hal ini disebabkan waktu operasi berpengaruh terhadap lamanya waktu reaksi yang terjadi dalam reaktor, semakin lama reaksi terjadi, maka akan semakin banyak reaktan yang dapat bereaksi menjadi produk. Reaksi *hydrotreating* memutuskan ikatan oksigen-karbon pada asam lemak sehingga menghasilkan produk berupa n-alkana atau senyawa parafin. Reaksi *hydrotreating* akan optimum juga dilakukan pada kondisi temperatur optimum. Reaksi ini bersifat eksotermis sehingga temperatur tinggi akan mendorong kesetimbangan ke arah produk sekaligus meningkatkan energi aktivasi di awal reaksi.

Semakin lama waktu operasi, maka densitas produk akan semakin turun, karena semakin banyak hidrokarbon rantai pendek atau fraksi-fraksi ringan yang terbentuk karena terjadi reaksi pemutusan ikatan C–O dalam *hydrotreating* dan ada kemungkinan terjadinya reaksi peretakan atau *hydrocracking*. Perlakuan hidrogenasi awal mampu memberikan produk dengan densitas yang lebih rendah karena mencegah produk terpolimerisasi dimana produk yang terpolimerisasi memiliki densitas yang lebih berat dengan rantai yang lebih panjang.

Katalis dengan kandungan promotor K yang lebih banyak menghasilkan produk dengan densitas yang sedikit lebih rendah. Hal ini menunjukkan promotor K meningkatkan produk fraksi ringan pada reaksi *hydrotreating*.

#### 4.6 Uji Angka 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 4.13** Reaksi Iodometri

Ikatan rangkap pada produk akan bereaksi dengan  $I_2$  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, temperatur operasi, perlakuan hidrogenasi awal, dan kandungan promotor K merupakan variabel yang berpengaruh terhadap penjumlahan pada proses *hydrotreating*.

Semakin lama waktu operasi dan semakin banyak kandungan promotor K, maka bilangan iodium semakin turun seperti disajikan pada Tabel 4.2. Tetapi dalam waktu operasi yang lama, jika tidak dilakukan pada temperatur yang optimum, maka produk yang dihasilkan akan mengalami reaksi polimerisasi meskipun terjadi penurunan angka iodium (dibandingkan dengan umpan).

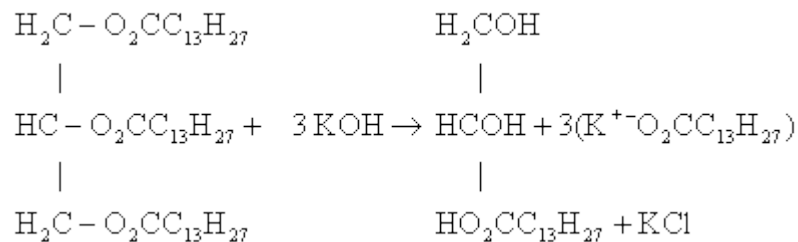
Reaksi penjumlahan terjadi pada suhu yang lebih rendah (kondisi *mild*), yaitu sekitar  $250^\circ\text{C}$ . Sehingga untuk mengoptimalkan hasil penjumlahan ikatan rangkap dalam reaktan, perlakuan hidrogenasi awal pada suhu  $250^\circ\text{C}$  perlu dilakukan. Variabel waktu operasi akan memberikan hasil yang optimum jika dilakukan pada temperatur operasi yang optimum. Demikian sebaliknya, variabel temperatur operasi yang optimum akan menghasilkan produk yang lebih baik jika dilakukan pada waktu operasi yang lebih lama. Hal ini menunjukkan bahwa variabel waktu operasi dan temperatur operasi saling bertalian dan keduanya harus dilangsungkan pada kondisi optimum agar memberikan produk yang lebih baik.

Kadar promotor K dalam katalis mempengaruhi perolehan bilangan iodium dalam produk *hydrotreating*. Hal ini disebabkan promotor K dapat meningkatkan aktivitas hidrogenasi pada proses katalisis (Hagen, 2006). Semakin banyak kandungan  $K_2CO_3$  dalam katalis maka bilangan iodium yang diperoleh akan semakin kecil.

Kondisi optimum pada perolehan bilangan iodium terkecil terdapat pada run 6 dan 7, dimana pada kedua run ini diberi perlakuan hidrogenasi awal yang mendukung penjumlahan olefin dengan lebih baik. Run 6 memberikan menghasilkan produk dengan bilangan iodium yang hanya sedikit lebih kecil dari run 7.

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



**Gambar 4.14** Reaksi Penyabunan

Waktu operasi, temperatur operasi, perlakuan hidrogenasi awal, dan kandungan promotor K berpengaruh terhadap angka penyabunan. Pengaruh variabel proses terhadap angka penyabunan disajikan pada Tabel 4.2. Sama seperti dalam uji bilangan iodium, waktu dan temperatur operasi merupakan variabel yang saling bertalian dalam proses *hydrotreating*.

Semakin lama waktu operasi dan kondisi temperatur yang optimum (360°C), maka angka penyabunan akan semakin kecil. 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 molekul asam lemak yang telah terkonversi menjadi hidrokarbon.

Perlakuan hidrogenasi awal juga mendukung perolehan produk dengan angka penyabunan lebih rendah. Hal ini disebabkan perlakuan hidrogenasi awal membantu reaksi hidredeoksigenasi dan dekarboksilasi dapat berlangsung lebih mudah pada kondisi operasi yang lebih tinggi karena selain mencegah katalis terdeaktivasi akibat polimerisasi, kerja

katalis menjadi lebih ringan karena dapat lebih fokus pada reaksi hidroleksigenasi dan dekarboksilasi pada temperature 360°C.

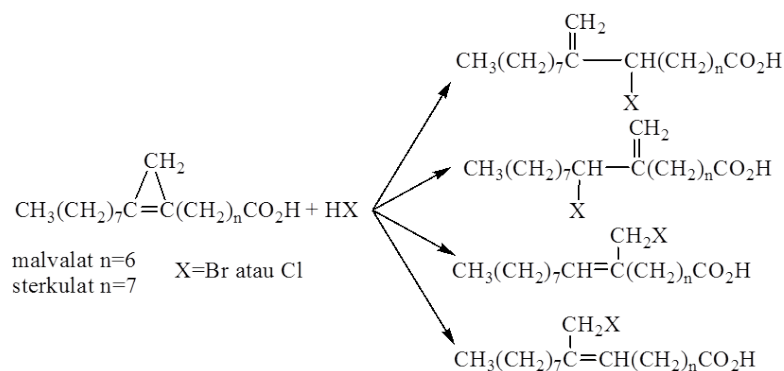
Kandungan promotor K dalam katalis dapat meningkatkan proses hidrogenolisis (pemutusan ikatan C–C menggunakan hidrogen) pada reaktan (Hagen, 2006). Sehingga kandungan promotor K dapat mendukung proses katalisis dalam memperoleh produk dengan angka penyabunan yang lebih kecil sekaligus konversi yang lebih besar. Kondisi optimum diperoleh pada run 6 dengan perolehan angka penyabunan terkecil dan perolehan konversi terbesar.

#### 4.8 Titrasi Reagen Durbetaki

Dalam proses *hydrotreating* diharapkan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mampu mengaktivasi reaksi pemutusan ikatan dalam gugus siklopropenoid dalam minyak biji kapok. Untuk mengetahui kandungan gugus siklopropenoid dalam produk secara kuantitatif, 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 (Mehlenbacher, 1936). Analisa ini memanfaatkan prinsip reaksi halogenasi.

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 penjenuhan 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.

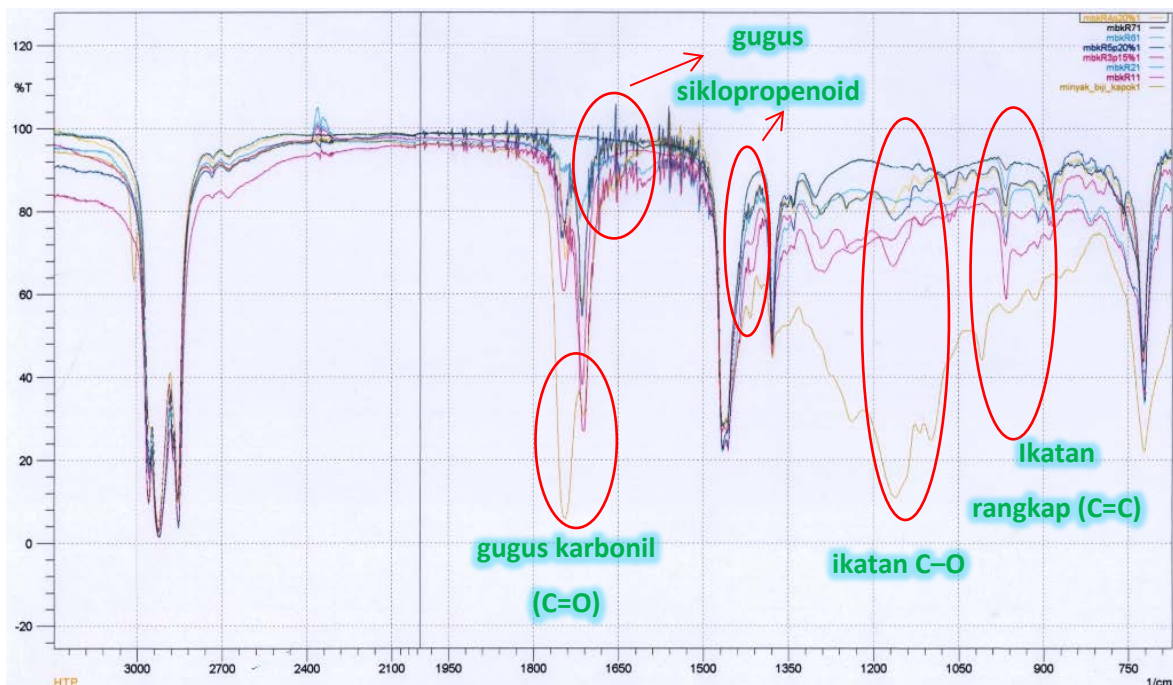


**Gambar 4.15** Reaksi Halogenasi pada Gugus Siklopropenoid (Hudaya *et al*, 2012)

Waktu operasi yang lama dengan kondisi temperatur optimum ( $360^{\circ}\text{C}$ ) dan disertai perlakuan hidrogenasi awal pada proses *hydrotreating* dengan katalis  $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dengan kandungan promotr K lebih banyak menghasilkan produk *hydrotreating* terbaik dengan kandungan persentase asam malvalat dan asam sterkulat terkecil (di bawah 1%). Hal ini menunjukkan kondisi terbaik untuk proses pemutusan ikatan gugus siklopropenoid adalah kondisi run 6.

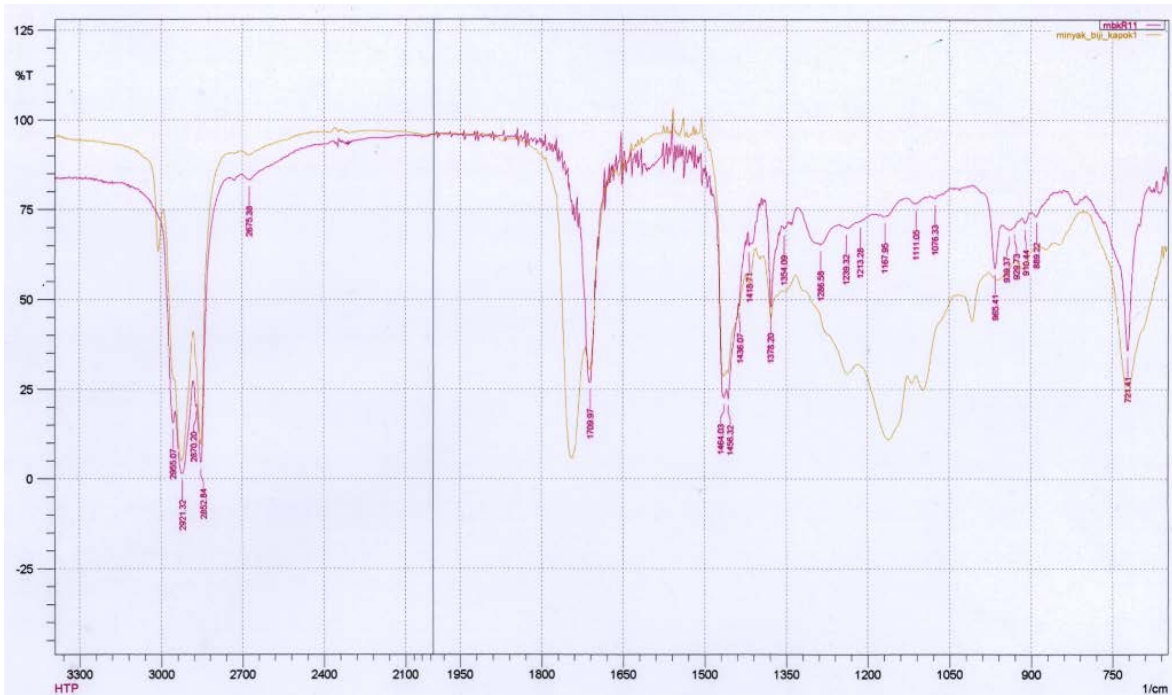
#### 4.9 Analisa FTIR

Analisa FTIR dilakukan untuk mengetahui kandungan gugus dalam umpan minyak biji kapok dan produk *hydrotreating* secara kualitatif, terutama gugus siklopropenoid. Keberadaan gugus siklopropenoid merupakan salah satu ciri khas dari minyak biji kapok dan berpotensi dalam menghasilkan hidrokarbon bercabang yang bertitik beku rendah. Proses *hydrotreating* ini diharapkan mampu memutus ikatan gugus siklopropenoid dalam minyak biji kapok, terutama pada asam malvalat dan asam sterkulat. Analisa FTIR dilakukan di Laboratorium Instrumentasi Teknik Kimia UNPAR. Hasil FTIR disajikan berikut ini pada Gambar 4.16 sampai 4.23.

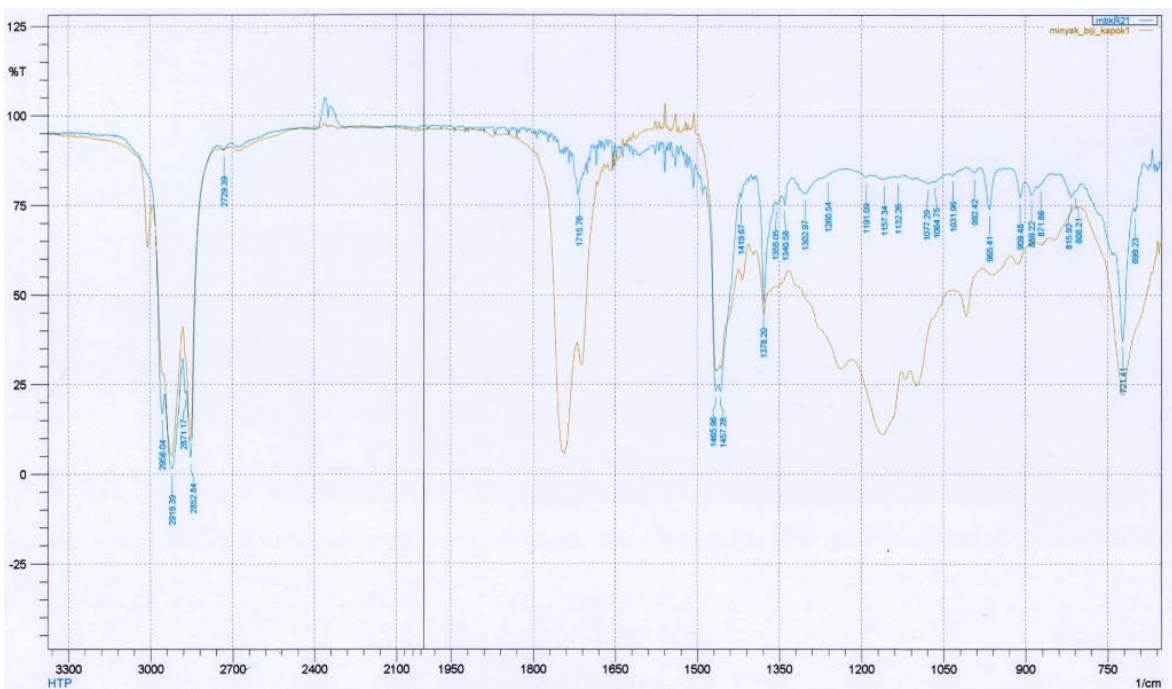


**Gambar 4.16** Hasil FTIR Produk *Hydrotreating*

Gugus siklopropenoid dapat terbaca pada panjang gelombang 1370-1470  $\text{cm}^{-1}$  dan 1600-1650  $\text{cm}^{-1}$ . Ikatan C=O yang menyatakan gugus karbonil dapat terbaca pada gelombang 1700-1750  $\text{cm}^{-1}$ . Ikatan rangkap (C=C) dapat terbaca pada panjang gelombang 910-1020  $\text{cm}^{-1}$ . Ikatan C–O dapat terbaca pada panjang gelombang 1160-1200  $\text{cm}^{-1}$ .

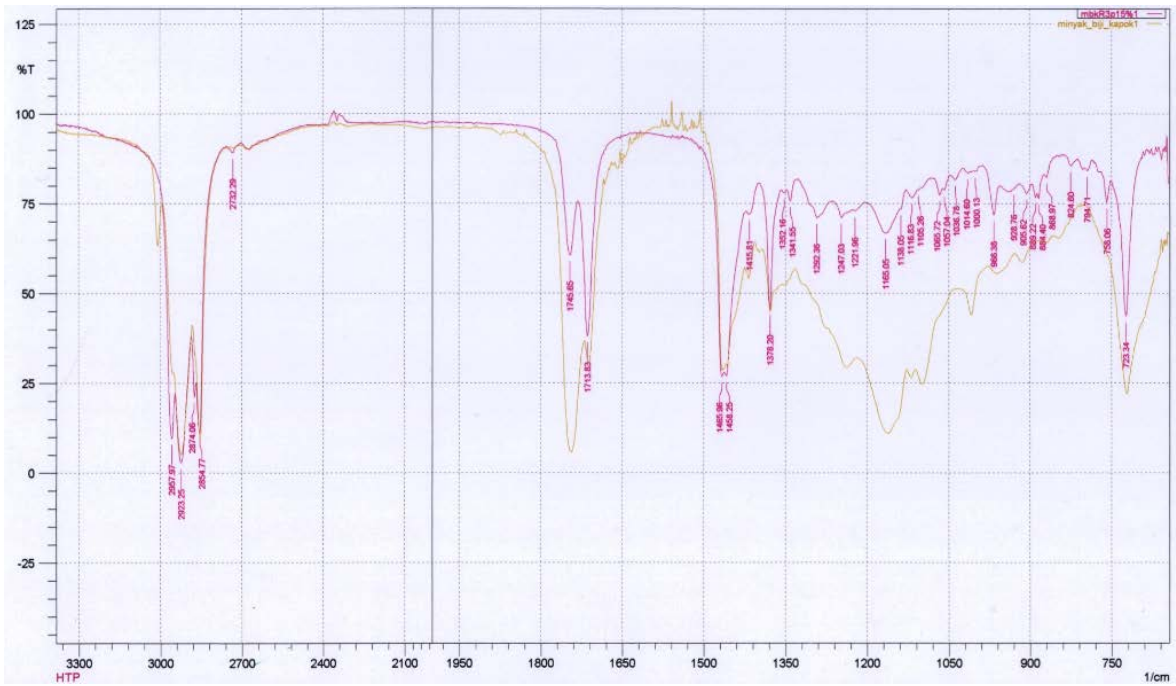


**Gambar 4.17** Hasil FTIR Produk Run 1 VS Umpan

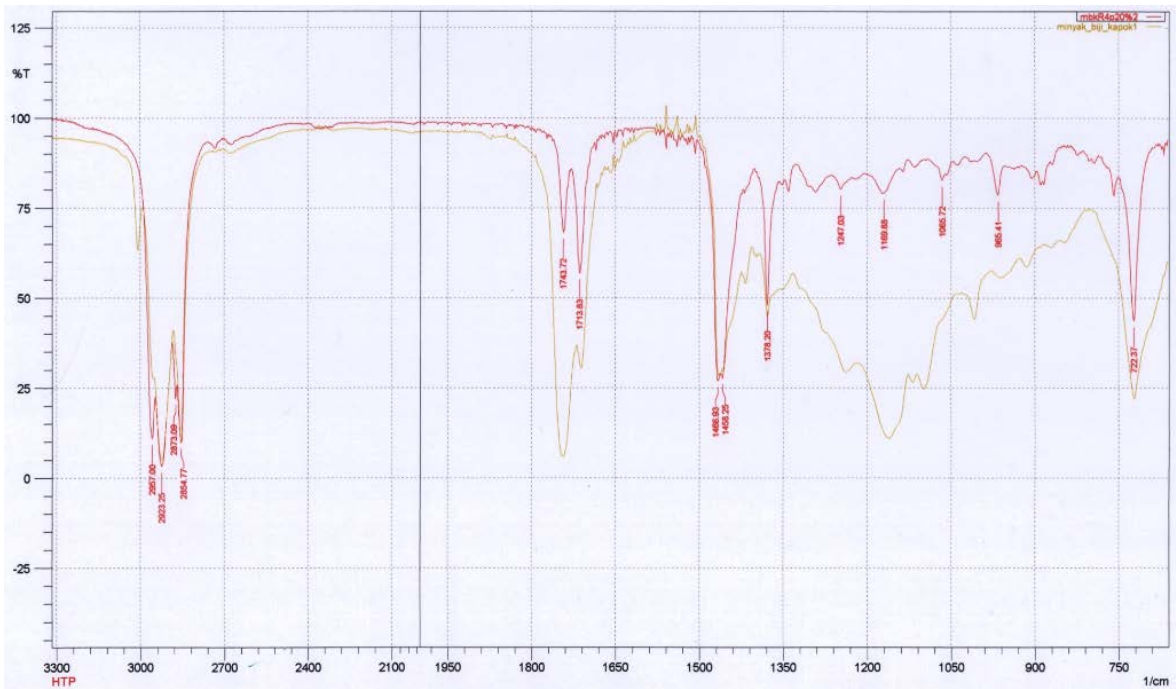


**Gambar 4.18** Hasil FTIR Produk Run 2 VS Umpan

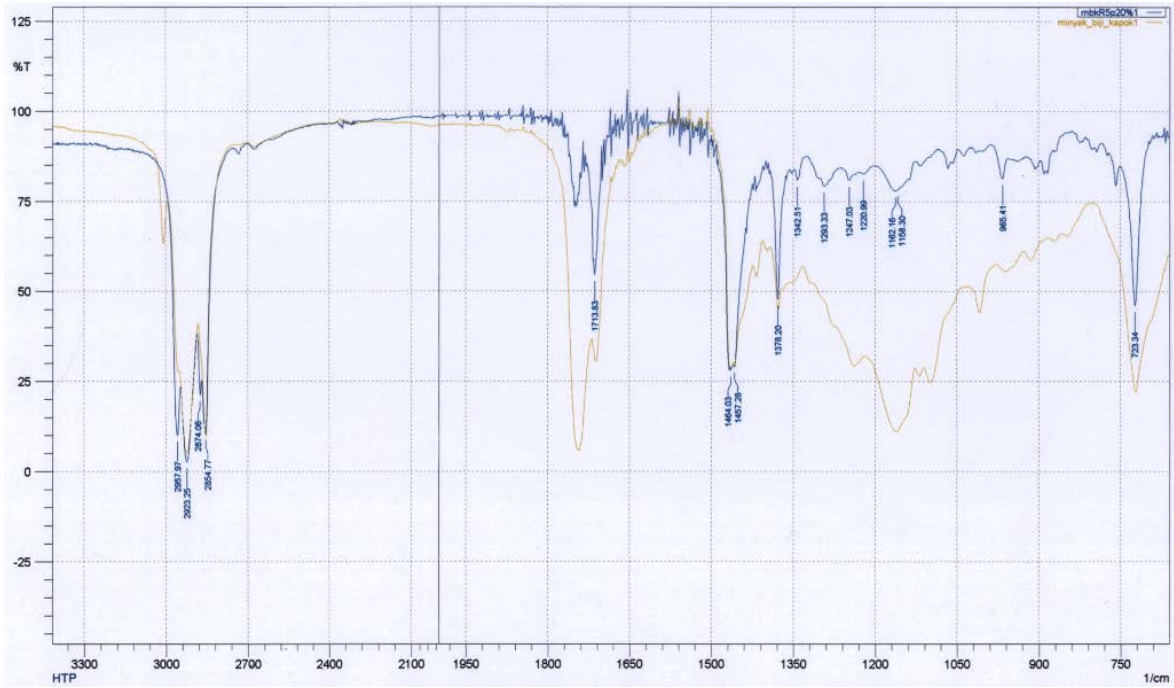




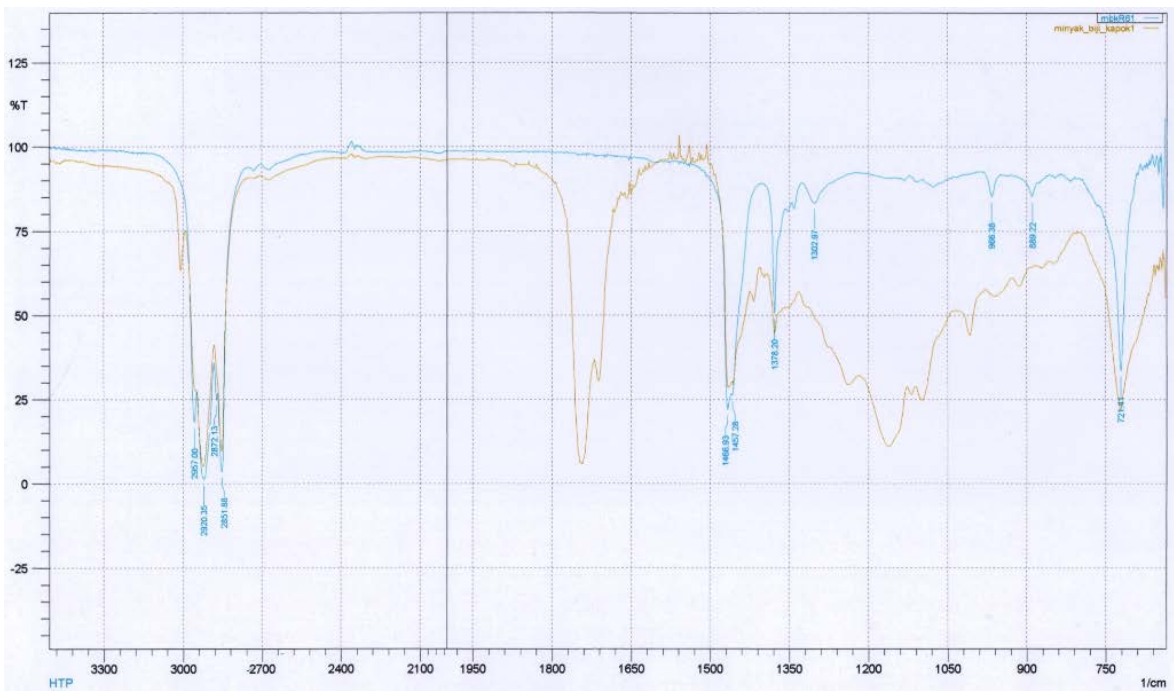
Gambar 4.19 Hasil FTIR Produk Run 3 VS Umpan



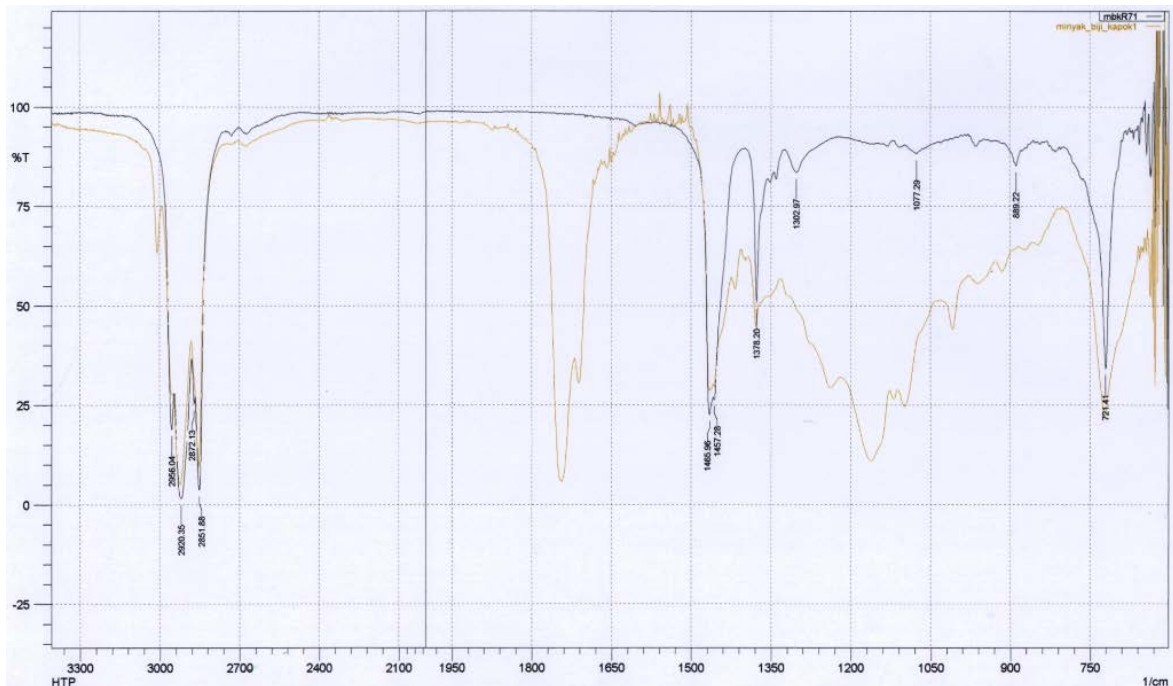
Gambar 4.20 Hasil FTIR Produk Run 4 VS Umpan



**Gambar 4.21** Hasil FTIR Produk Run 5 VS Umpan



**Gambar 4.22** Hasil FTIR Produk Run 6 VS Umpan

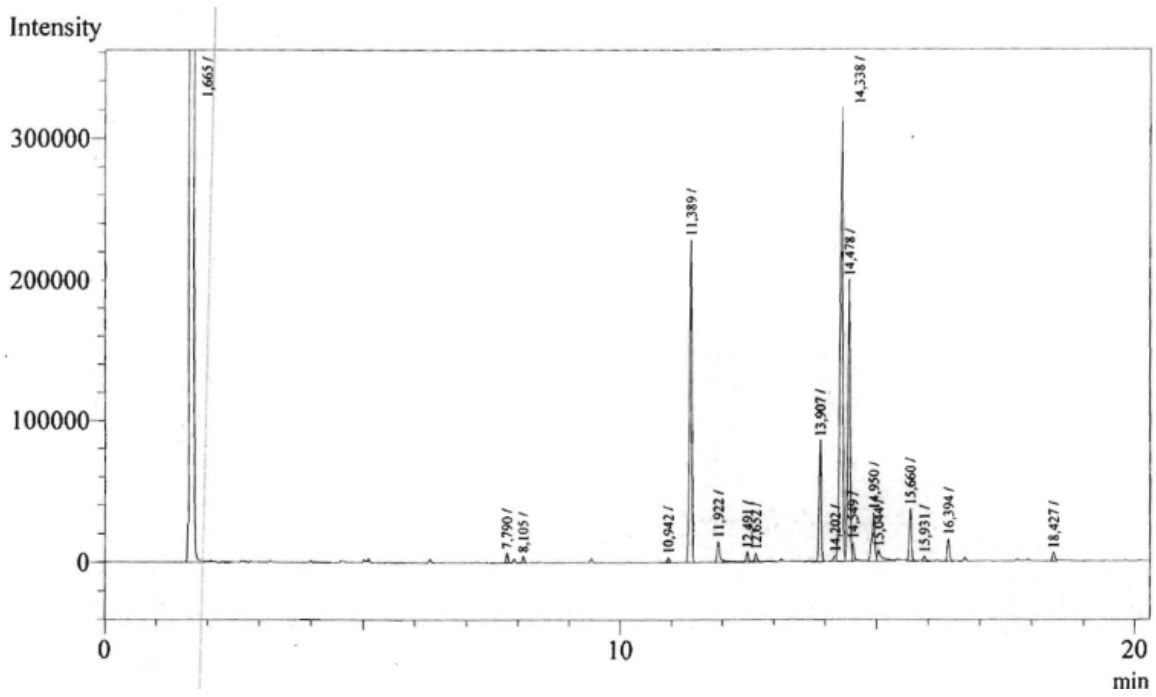


**Gambar 4.23** Hasil FTIR Produk Run 7 VS Umpan

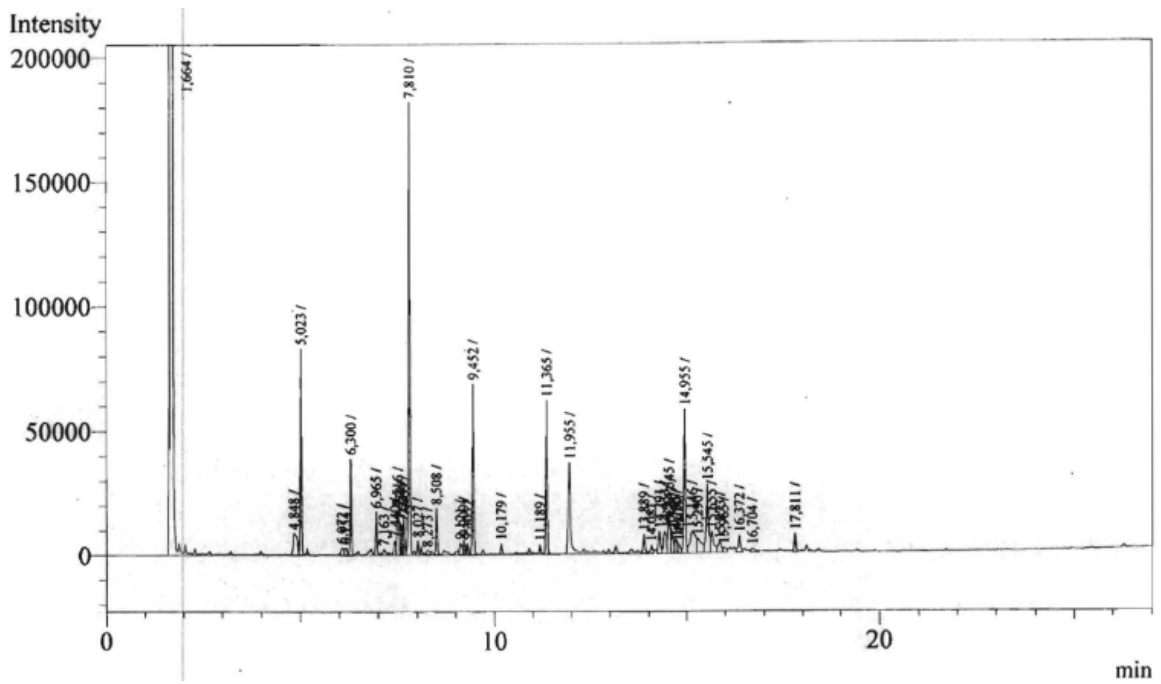
Seluruh grafik hasil FTIR menunjukkan bahwa reaksi *hydrotreating* mampu menurunkan kadar gugus siklopropenoid dan gugus karbonil, serta memutus ikatan C–O dan ikatan C=C dalam minyak biji kapok. Hasil terbaik diberikan oleh produk run 6 dan 7 dimana hasil FTIR kedua produk ini menunjukkan grafik yang sama dan saling berhimpit jika digabungkan. Pada produk run 6 dan 7, puncak gelombang untuk gugus karboksil dan gugus siklopropenoid dapat ditiadakan, kemudian puncak gelombang untuk ikatan C–O dan ikatan C=C dapat turun dengan signifikan dan hampir ditiadakan.

#### 4.10 Analisa Gas Chromatography (GC)

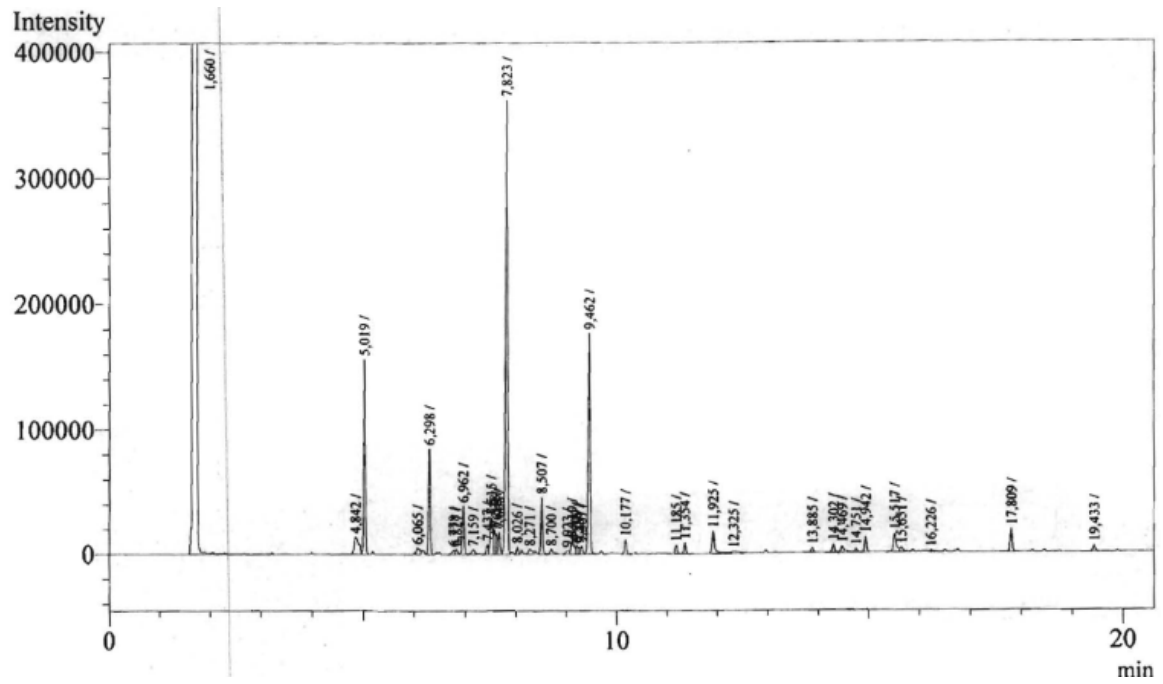
Analisa GC dilakukan di Laboratorium Teknik Reaksi dan Katalisis Institut Teknologi Bandung. Analisa GC ini dilakukan untuk mengetahui selektivitas hasil reaksi serta fraksi-fraksi yang terkandung dalam sampel. Analisa GC tidak dilakukan pada sampel run 1 dan 2 karena telah terkontaminasi oleh *seal* reaktor sehingga dikhawatirkan dapat merusak kolom GC. Hal ini disebabkan *fatty acid methyl ester* (FAME) hasil transesterifikasi run 1 dan 2 yang telah dilarutkan dalam n-heksana menghasilkan warna yang sangat keruh. Hasil analisa GC disajikan pada Gambar 4.24 sampai 4.29.



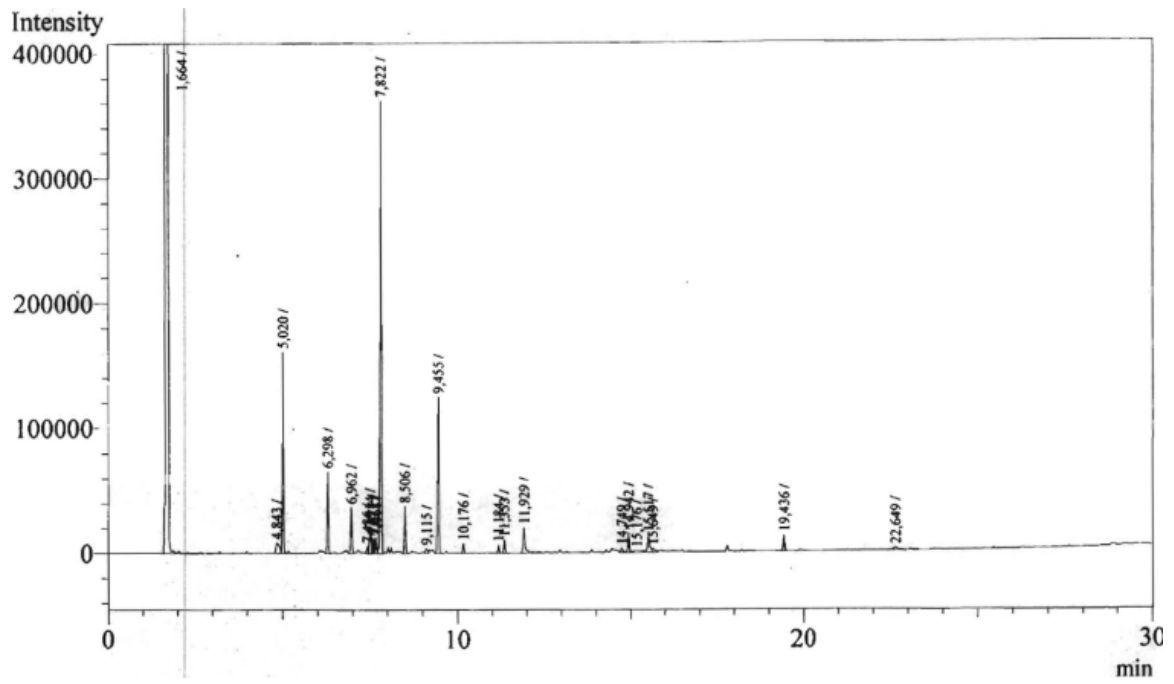
Gambar 4.24 Hasil GC Minyak Biji Kapok



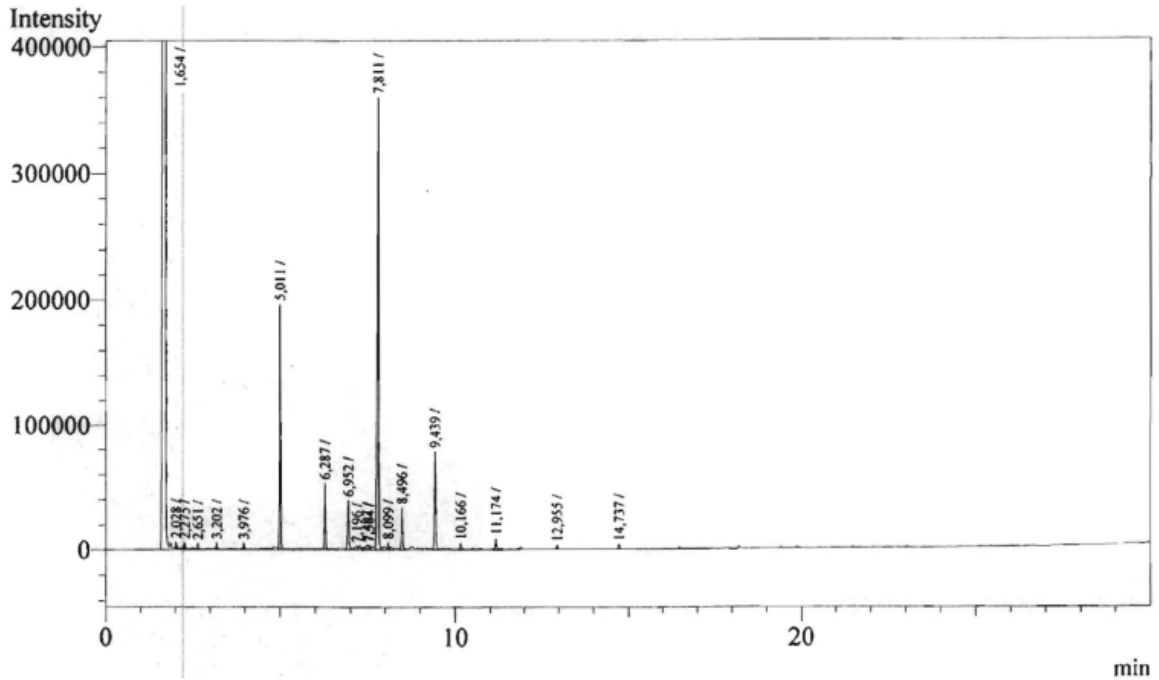
Gambar 4.25 Hasil GC Produk Run 3



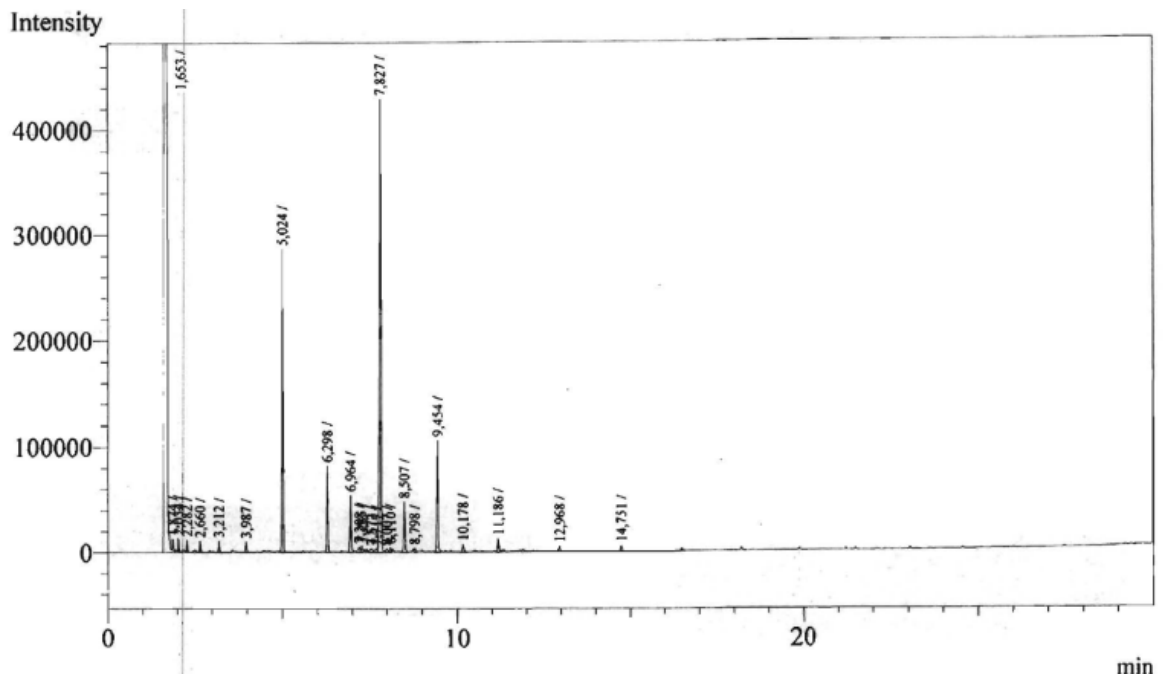
Gambar 4.26 Hasil GC Produk Run 4



Gambar 4.27 Hasil GC Produk Run 5



Gambar 4.28 Hasil GC Produk Run 6



Gambar 4.29 Hasil GC Produk Run 7

Dari hasil analisa GC, dapat diperoleh selektivitas dalam produk hasil *hydrotreating*. Hasil perhitungan analisa GC disajikan dalam Tabel 4.4 berikut ini. Dari Tabel 4.4, dapat ditinjau bahwa katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan penambahan promotor K memberikan hasil yang selektif terhadap fraksi-fraksi ringan terutama C<sub>9</sub> – C<sub>10</sub>. Hal ini

menunjukkan bahwa terjadi reaksi *hydrocracking* dalam percobaan. Produk hasil *hydrotreating* seluruh percobaan memberikan fraksi pada rentang *heavy naphtha* ( $C_6 - C_{12}$ ) sehingga hidrokarbon yang diperoleh dapat dimanfaatkan dalam pembuatan *biogasoline*. Namun dalam analisa GC hanya tidak dapat dideteksi kandungan gugus alkil pada rantai hidrokarbon.

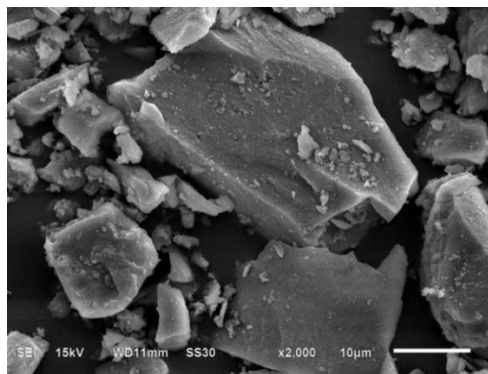
**Tabel 4.4** Hasil GC Produk *Hydrotreating*

Produk	Waktu Reaksi (jam)	Massa $K_2CO_3$ dalam Katalis	Selektivitas (%)	Rentang Hidrokarbon
Run 3	3 jam	0,175 gram	15,92	$C_8 - C_9$
			26,96	$C_9 - C_{10}$
			17,35	$C_{10} - C_{11}$
			27,43	$C_{11} - C_{12}$
			12,35	$C_{12} - C_{13}$
Run 4	6 jam	0,175 gram	20,18	$C_8 - C_9$
			51,53	$C_9 - C_{10}$
			19,55	$C_{10} - C_{11}$
			5,53	$C_{11} - C_{12}$
			2,72	$C_{12} - C_{13}$
Run 5	6 jam	0,0875 gram	0,49	$C_{13} - C_{14}$
			21,26	$C_8 - C_9$
			53,34	$C_9 - C_{10}$
			18,25	$C_{10} - C_{11}$
			3,36	$C_{11} - C_{12}$
			3,22	$C_{12} - C_{13}$
Run 6	6 jam	0,175 gram	0,50	$C_{13} - C_{14}$
			0,08	$C_{14} - C_{15}$
			0,53	$C_7 - C_8$
			25,91	$C_8 - C_9$
			70,55	$C_9 - C_{10}$
Run 7	6 jam	0,0875 gram	1,90	$C_{10} - C_{11}$
			1,11	$C_{11} - C_{12}$
			0,81	$C_7 - C_8$
			28,45	$C_8 - C_9$
			57,66	$C_9 - C_{10}$
			11,84	$C_{10} - C_{11}$
			1,24	$C_{11} - C_{12}$
			51,53	$C_9 - C_{10}$
			19,55	$C_{10} - C_{11}$
5,53	$C_{11} - C_{12}$			
2,72	$C_{12} - C_{13}$			
0,49	$C_{13} - C_{14}$			



#### 4.11 Analisa EDS

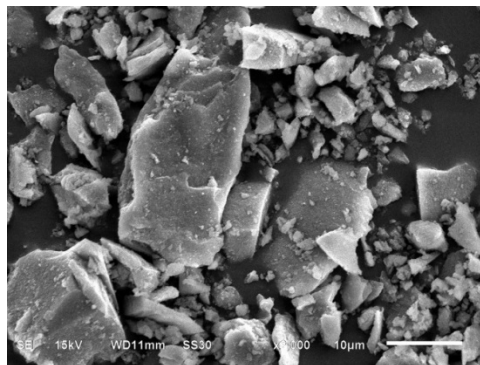
Analisa EDS dilakukan untuk mengetahui %C pada permukaan katalis sebagai parameter besarnya *coke formation* pada katalis. Analisa EDS tidak terlepas dari analisa SEM, sehingga diperoleh foto perbesaran permukaan katalis sampai ke ukuran mikron. Katalis yang digunakan dalam analisa ini adalah katalis yang telah direaksikan dalam proses percobaan *hydrotreating*. Hasil perbesaran SEM disajikan pada Gambar 4.30 dan 4.31 sedangkan hasil persentase komposisi pada permukaan katalis disajikan pada Tabel 4.5 dan 4.6.



**Gambar 4.30** Hasil Perbesaran Foto SEM-EDS Katalis Run 6

**Tabel 4.5** Persentase Hasil Analisa EDS Komponen Katalis Run 6

Komponen	%-mol	%-berat
C	70,25	22,82
O	-	37,72
Al	21,80	31,82
S	6,92	6
Ni	1,04	1,65
TOTAL	100	100



**Gambar 4.31** Hasil Perbesaran Foto SEM-EDS Katalis Run 7



**Tabel 4.6** Persentase Hasil Analisa EDS Komponen Katalis Run 7

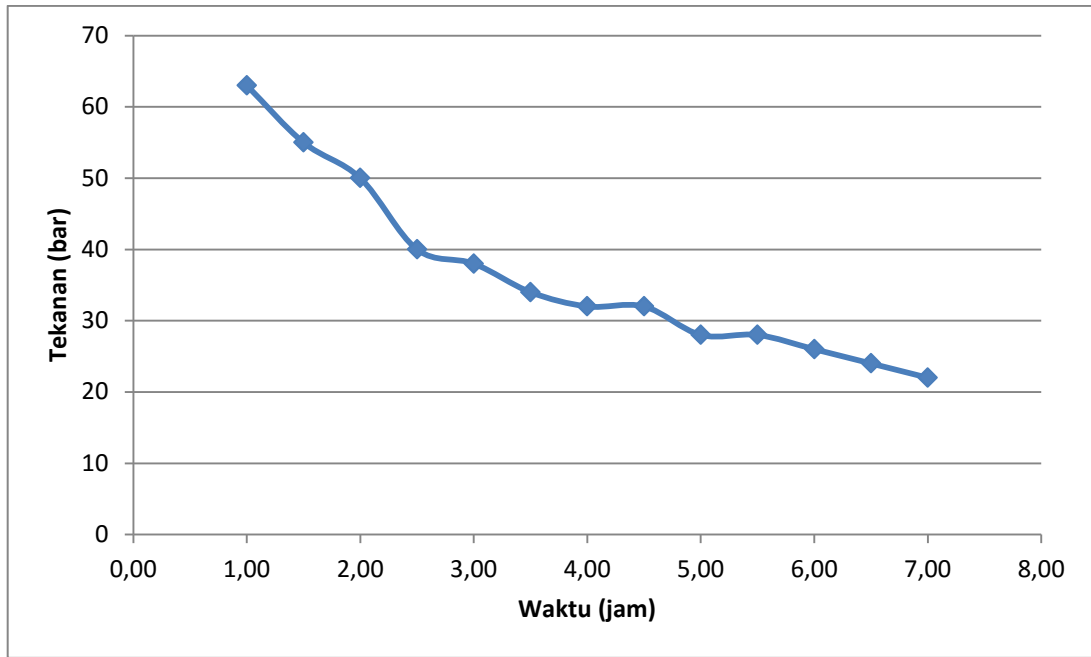
<b>Komponen</b>	<b>%-mol</b>	<b>%-berat</b>
C	76,96	29,32
O	-	34,58
Al	17,66	30,23
S	4,89	4,97
Ni	0,48	0,90
TOTAL	100	100

Dari hasil analisa EDS, diperoleh persentase mol dan massa dari C, O, Al, S, dan Ni. Persentase mol O tidak ditampilkan dari hasil analisa EDS karena terikat sebagai ikatan oksida dalam Al, S, dan Ni. Persentase Mo tidak dapat terukur dalam analisa EDS. Dari hasil analisa EDS pada Tabel 4.5 dan Tabel 4.6, dapat ditinjau bahwa %C pada katalis run 6 lebih sedikit dibandingkan dengan katalis run 7. Hal ini menunjukkan performa katalis run 6 lebih baik dibandingkan dengan katalis run 7. Perbedaan katalis run 6 dan 7 terdapat pada kandungan  $K_2CO_3$  sebagai promotor K dimana kandungan  $K_2CO_3$  dalam katalis run 6 lebih banyak dibandingkan katalis run 7.

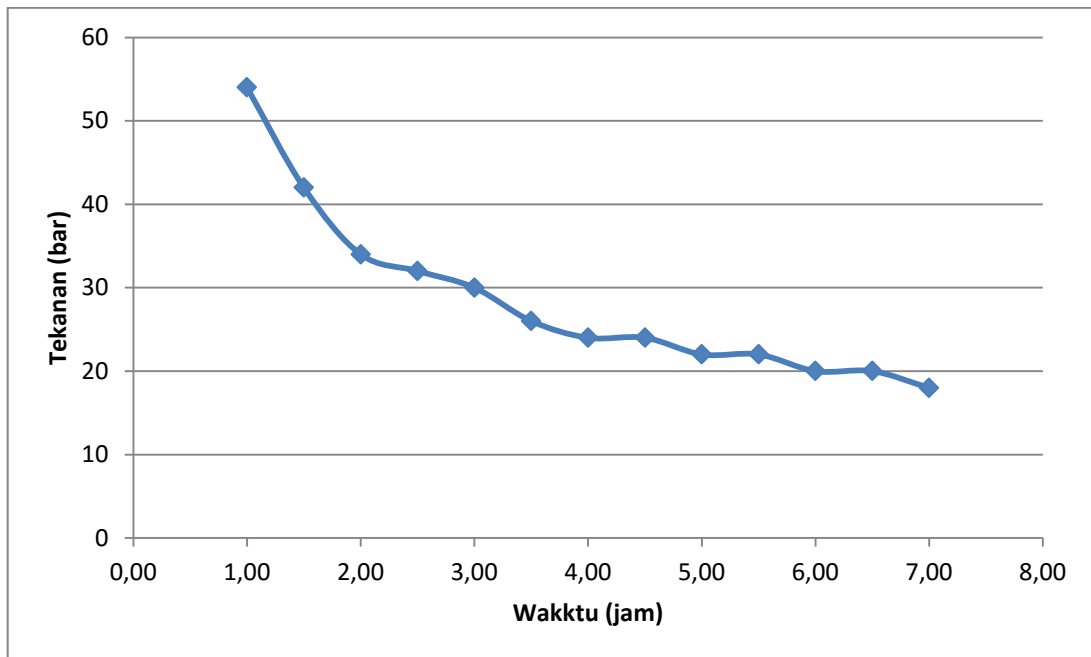
#### **4.12 Penurunan Tekanan dalam Percobaan**

Penurunan tekanan dalam reaksi *hydrotreating* dapat dijadikan parameter terjadinya reaksi hidredeoksigenasi dan dekarboksilasi. Hal ini disebabkan dalam reaksi hidredeoksigenasi melibatkan konsumsi gas  $H_2$ , sedangkan reaksi dekarboksilasi tidak memerlukan gas  $H_2$  untuk melakukan deoksigenasi. Reaksi hidrogenasi juga memerlukan gas  $H_2$  dalam bereaksi untuk memutuskan ikatan rangkap dan mensubstitusikannya dengan atom H.

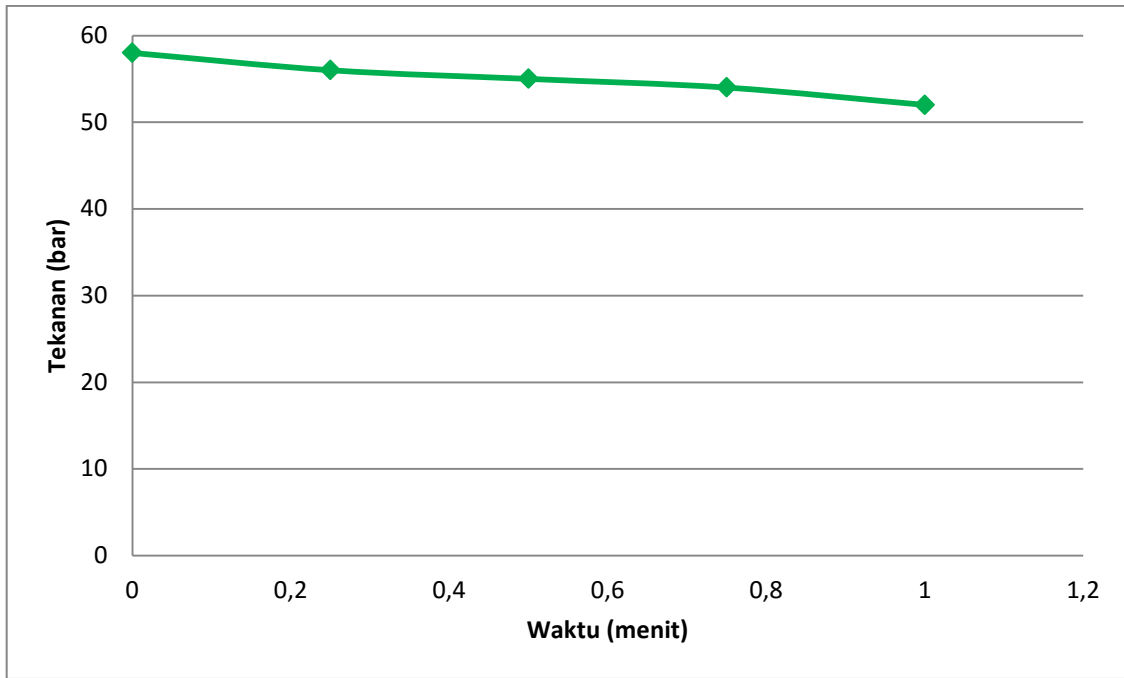
Dari profil penurunan tekanan selama waktu operasi, dapat terlihat kecenderungan reaksi dalam proses *hydrotreating*. Pada reaksi hidredeoksigenasi dan hidrogenasi terjadi penurunan tekanan karena melibatkan konsumsi gas  $H_2$ , sedangkan pada reaksi dekarboksilasi tekanan cenderung tidak turun karena tidak mengkonsumsi gas  $H_2$ . Profil penurunan tekanan reaksi terhadap waktu operasi reaksi hidredeoksigenasi dan hidrogenasi disajikan dalam Gambar 4.32 sampai 4.35.



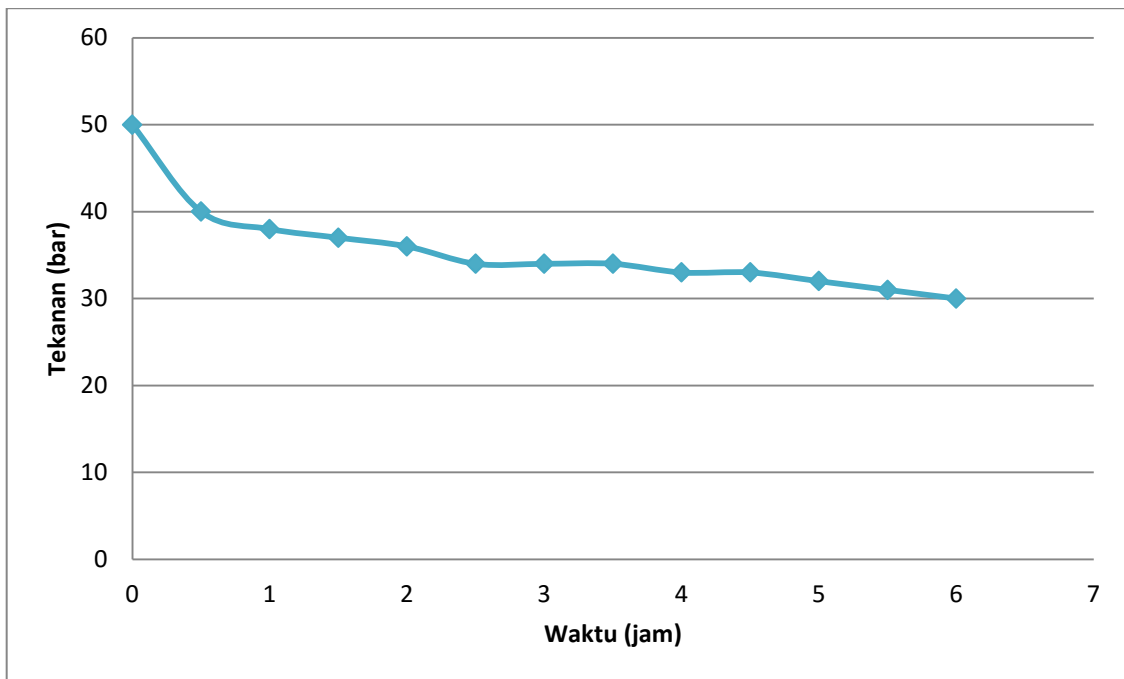
**Gambar 4.32** Profil Tekanan Run 4 (Katalis NiMo/ $\gamma$ /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan promotor K sebesar 2,32% pada temperatur 300°C selama 6 jam)



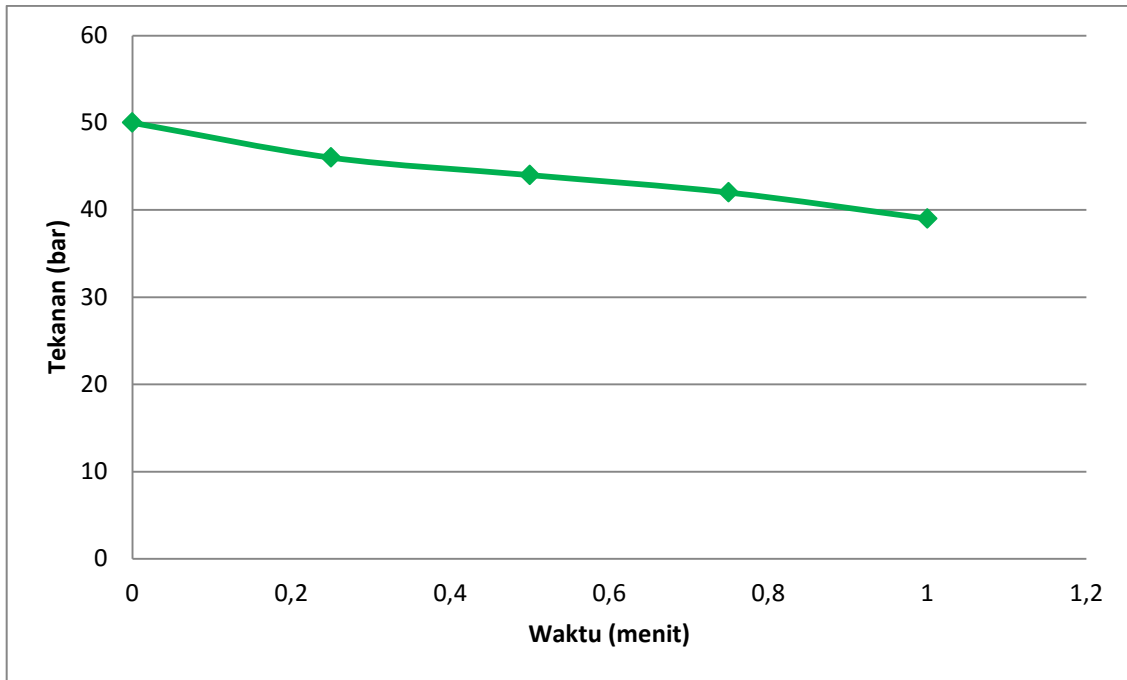
**Gambar 4.33** Profil Tekanan Run 5 (Katalis NiMo/ $\gamma$ /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan promotor K sebesar 1,17% pada temperatur 300°C selama 6 jam)



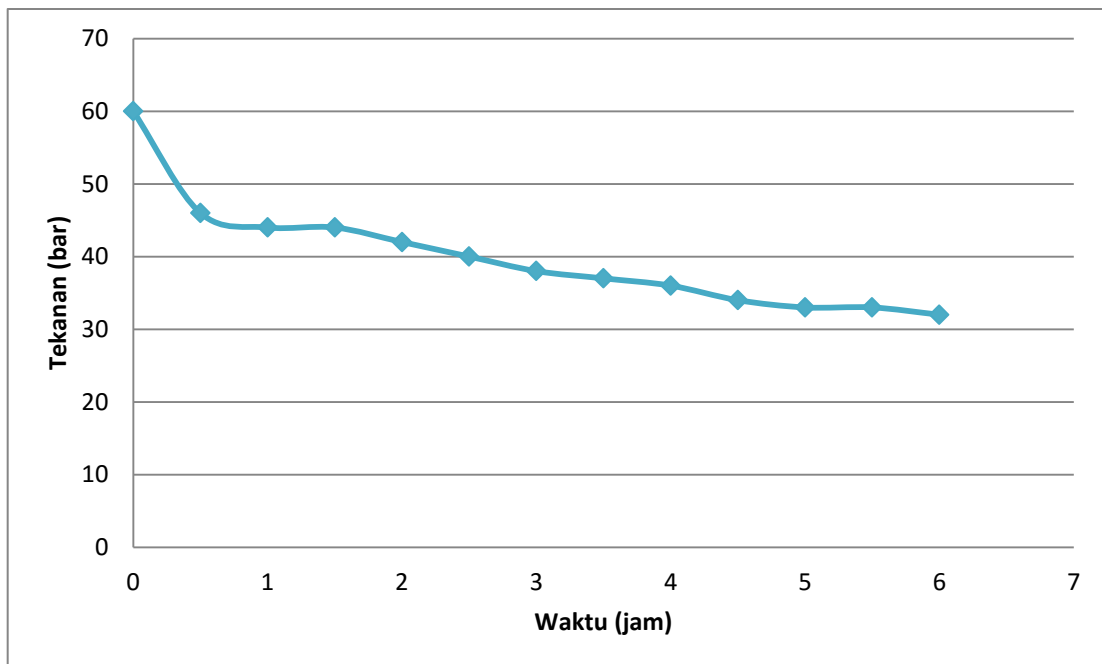
**Gambar 4.34** Profil Tekanan Hidrogenasi Run 6 (temperature 250°C selama 2 jam)



**Gambar 4.35** Profil Tekanan HDO Run 6 (Katalis NiMo/ $\gamma$ /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan promotor K sebesar 2,32% pada temperatur 360°C selama 6 jam)



**Gambar 4.36** Profil Tekanan Hidrogenasi Run 7 (temperature 250°C selama 2 jam)



**Gambar 4.36** Profil Tekanan HDO Run 7 (Katalis NiMo/ $\gamma$ /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan promotor K sebesar 1,17% pada temperatur 360°C selama 6 jam)

Dari profil tekanan yang disajikan, dapat ditinjau bahwa pada reaksi hidrogenasi awal dengan temperatur operasi 250°C, reaksi hidredeoksigenasi dan dekarboksilasi tidak terjadi. Reaksi hidredeoksigenasi dan dekarboksilasi terjadi pada suhu yang relatif lebih

tinggi. Meskipun reaksi HDO juga melibatkan penurunan tekanan akibat konsumsi  $H_2$ , dalam reaksi hidrogenasi awal tidak terjadi penurunan tekanan yang terlalu banyak. Hal ini dikarenakan reaksi hidrogenasi melibatkan lebih sedikit atom H dibandingkan reaksi hidredeoksigenasi. Sehingga dapat diperkirakan bahwa reaksi HDO tidak terjadi dalam hidrogenasi awal. Reaksi dekarboksilasi tidak melibatkan konsumsi  $H_2$ , sehingga dengan profil tekanan yang cenderung menurun menunjukkan bahwa reaksi dekarboksilasi tidak terjadi selama melangsungkan hidrogenasi awal dan hanya reaksi penjumlahan olefin yang terjadi.

Pada profil penurunan reaksi utama, yaitu proses *hydrotreating*, dapat ditinjau bahwa pada awal reaksi terjadi penurunan tekanan yang cukup banyak. Hal ini disebabkan karena gas  $H_2$  larut dalam minyak pada awal reaksi dan banyak terjadi reaksi HDO. Seiring berjalannya waktu, penurunan tekanan terjadi lebih sedikit yang diindikasikan lebih terjadinya reaksi dekarboksilasi. Selain itu, reaksi hidrogenasi cenderung terjadi pada suhu lebih rendah sehingga dalam hal ini dapat disimpulkan bahwa reaksi HDO lebih dominan dibandingkan reaksi dekarboksilasi karena adanya penurunan gas  $H_2$  yang cukup banyak.

## BAB V

### KESIMPULAN DAN SARAN

#### 5.1 Kesimpulan

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

1. Promotor  $K_2CO_3$  sebesar 2,32% pada temperatur  $360^\circ C$  selama 6 jam dengan perlakuan hidrogenasi awal memberikan hasil optimum dengan konversi sebesar 97,4359% dalam reaksi *hydrotreating*.
2. Penjenuhan olefin dalam proses *hydrotreating* berhasil menurunkan bilangan iodium sampai 23,5127  $I_2/100$  gram minyak.
3. Promotor  $K_2CO_3$  sebesar 2,32% dan perlakuan hidrogenasi memberikan reaksi hidrogenolisis dan peniadaan gugus siklopropenoid yang optimum ditinjau dari analisis FTIR dan uji Besson, serta memberikan kadar gugus siklopropenoid di bawah 2%.
4. Hasil *hydrotreating* katalis  $NiMo/\gamma-Al_2O_3$  dengan promotor K memberikan selektivitas terhadap fraksi-fraksi ringan terutama pada rentang  $C_9 - C_{10}$ .

#### 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 *offset*.
2. Promotor K dapat diganti dengan menggunakan padatan  $K_2SO_4$  atau KOH untuk mengetahui sumber promotor yang dapat memberikan hasil yang lebih optimum.
3. Komposisi Ni dan Mo dalam katalis dapat dimodifikasi untuk memperoleh rasio hidroleksigenasi dan dekarboksilasi yang optimum dan lebih sedikit mengkonsumsi gas hidrogen.
4. Untuk mengetahui komponen dengan rantai alkil bercabang, dapat dilakukan analisa NMR (*Nuclear Magnetic Resonance*) *Spectroscopy*.
5. Untuk mengetahui derajat hidroleksigenasi dan dekarboksilasi secara lebih teliti, dapat dilakukan pengukuran konsentrasi  $CO_2$  dalam produk dengan absorpsi  $CO_2$  dan pengukuran pH.

## 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*.
- He, Z., and Wang, X. (2012). Hydrodeoxygenation of Model Compounds and Catalytic Systems for Pyrolysis Bio-Oils Upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*.
- 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*.
- Jelle, W., Melián-Cabrera, I., and Heeres, H. (2009). Hydrotreatment of Fast Pyrolysis Oil Using Heterogeneous Noble-Metal Catalysts. *Ind. Eng. Chem. Res.*
- Junior, C. (1977). *An Introduction to Chemical Engineering Kinetics and Reactor Design*. New York: John Wiley and 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.
- Sahajwalla, V., Hilding, T., von Oelreich, A., Gupta, S. K., Björkman, B., Wikström, J. (2014). Structure and Alkali Content of Coke in an Experimental Blast Furnace and Their Gasification Reaction. *AISTech Proceedings Volume I*.
- 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).

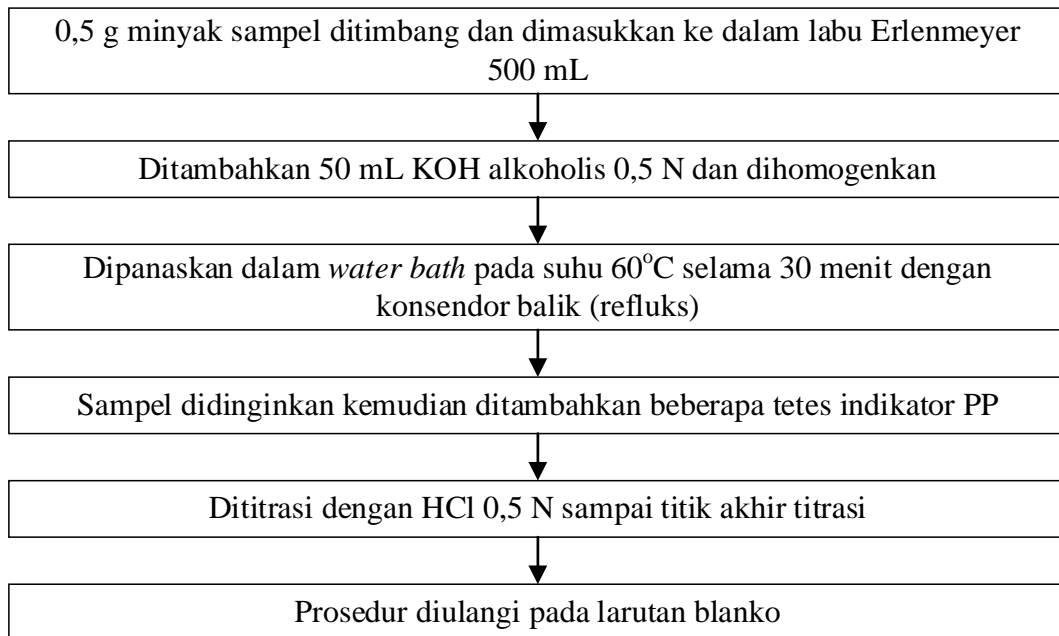
- Urbaniak-Domagala, W. (2012). The Use of the Spectrometric Technique FTIR-ATR to Examine the Polymers Surface Chapter 3. *InTech*.
- Vanderbosch, R.H.; *et al.* (2009). *Stabilization of Biomass-Derived Pyrolysis*. Wiley Interscience.
- Viljava, T.R., Komulainen, R.S., Krause, A.O.I. (2000). Effect 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

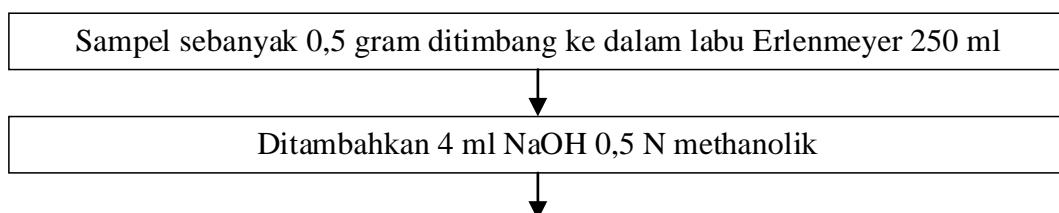
Penentuan bilangan sabun dilakukan dengan menggunakan prinsip reaksi penyabunan menggunakan KOH alkoholis dan titrasi asam basa dengan langkah berikut ini.

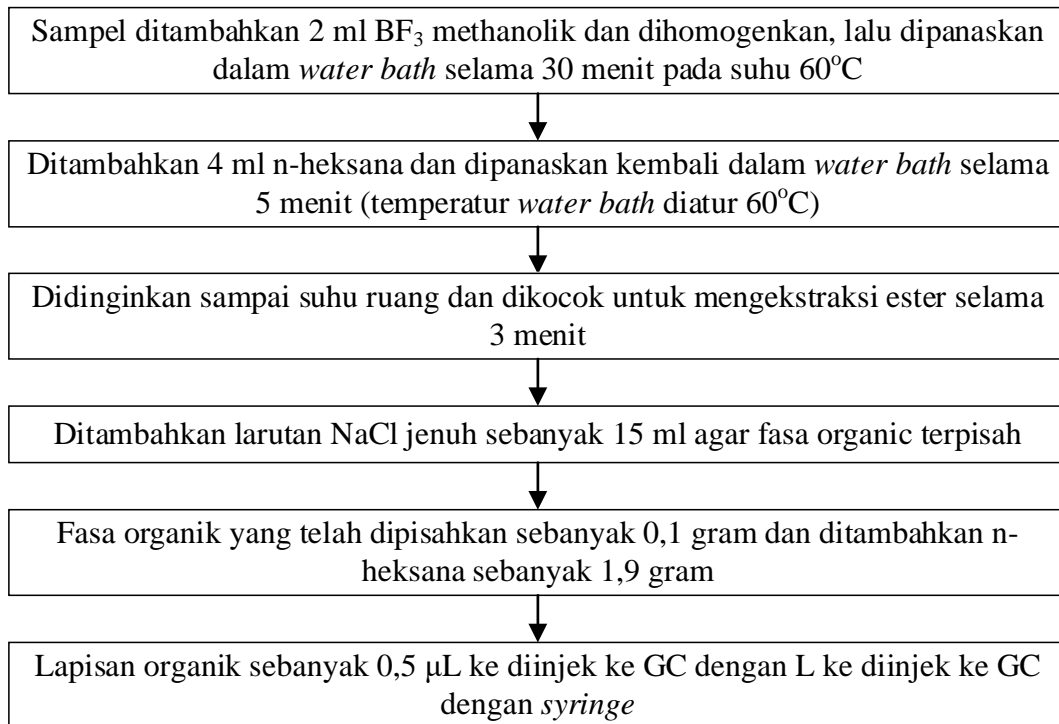


$$\text{Angka Penyabunan} = \frac{(\text{Vol blanko} - \text{Vol sampel}) \times N \text{ titran} \times \text{MR KOH}}{\text{massa minyak (gram)}}$$

#### A.2. Proses Transesterifikasi Hasil Hidrodeoksigenasi

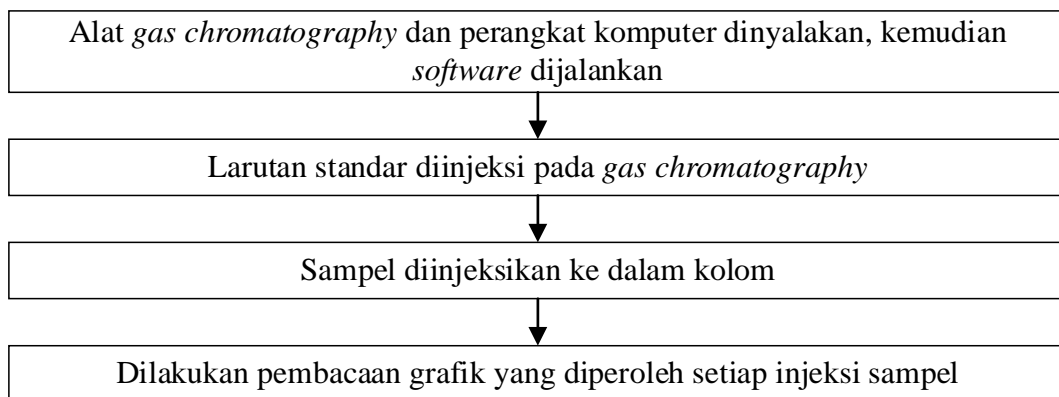
Sebelum dilakukan analisis dengan *gas chromatography*, hasil HDO harus melewati proses transesterifikasi terlebih dahulu. Prosedur transesterifikasi ,mengikuti langkah-langkah berikut ini.





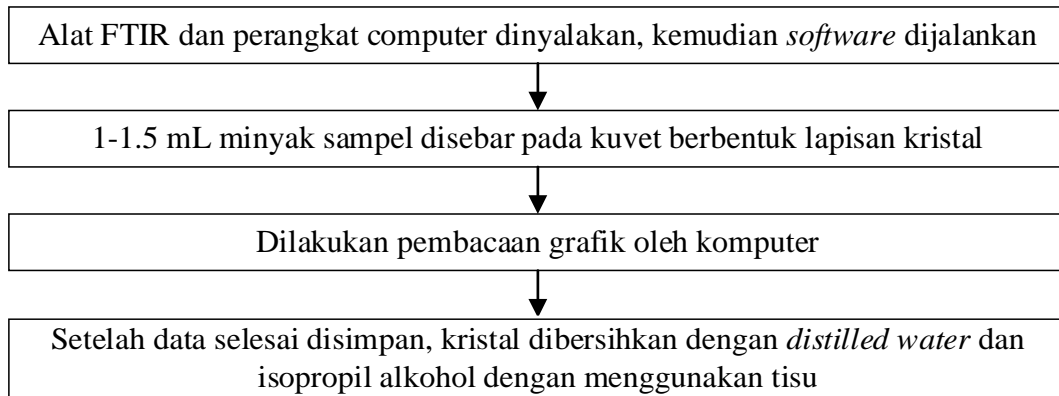
### A.3. Analisis Komposisi Hasil Hidrodeoksigenasi dengan *Gas Chromatography*

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



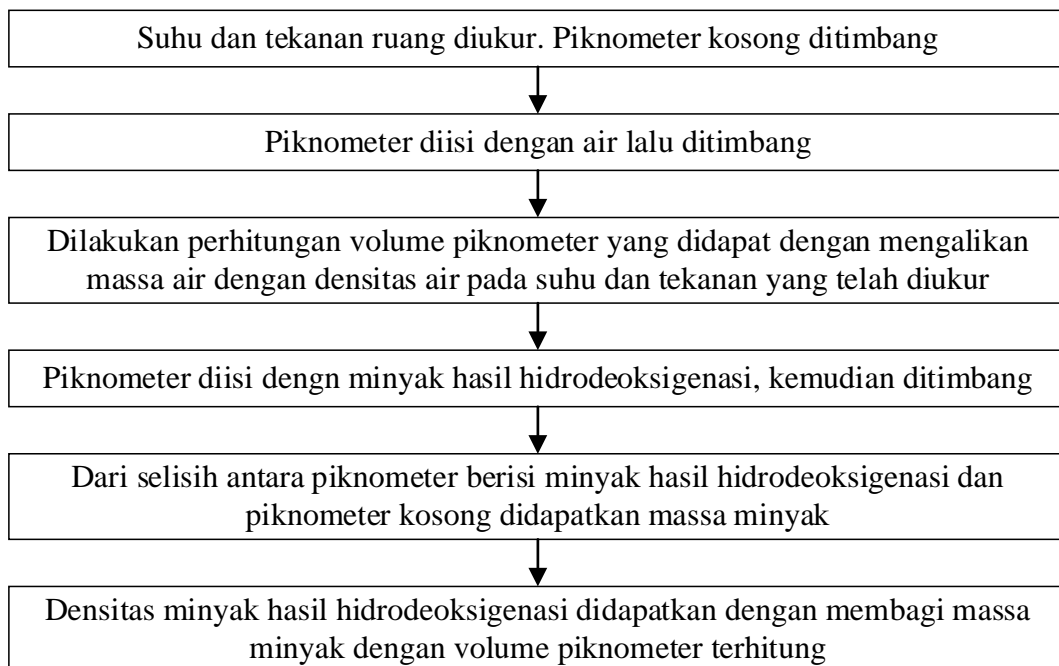
### A.4 Analisis Komposisi Hasil Hidrodeoksigenasi dengan FTIR

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.



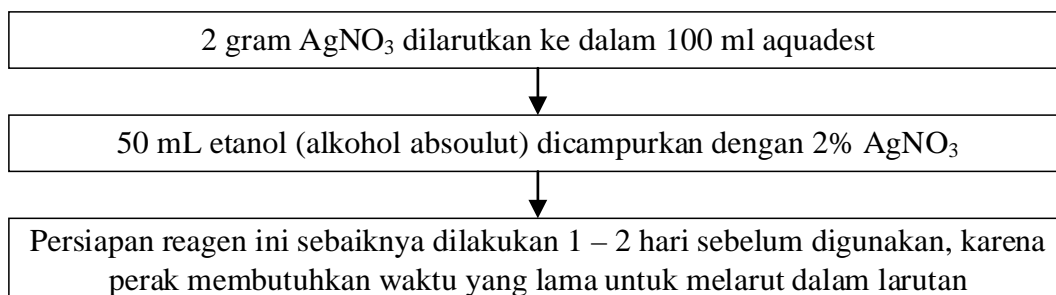
### A.5. Analisis Densitas Hasil Hidrodeoksigenasi

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.

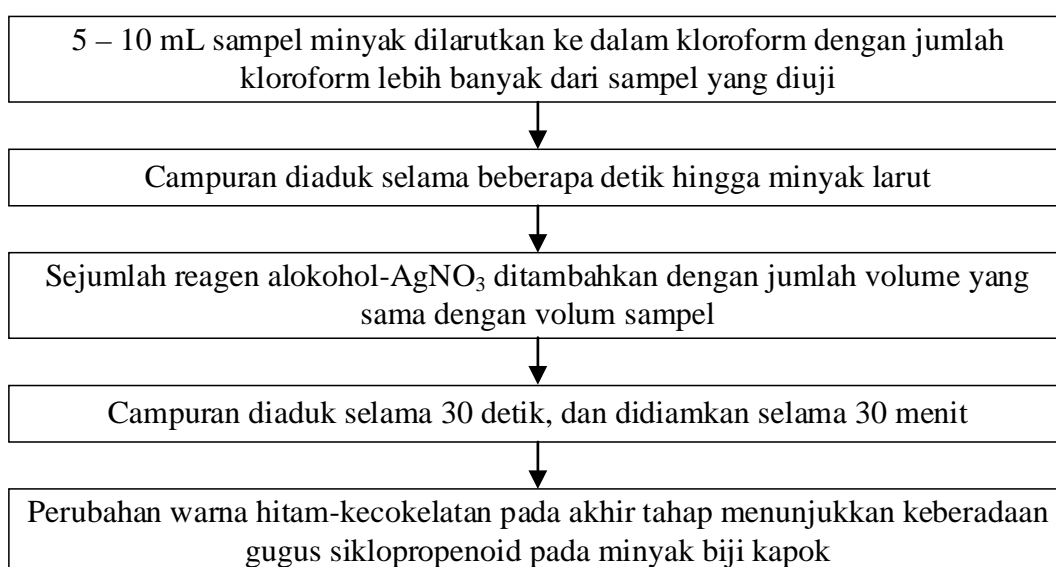


### A.6. Analisis Kuantitatif dengan Uji Besson

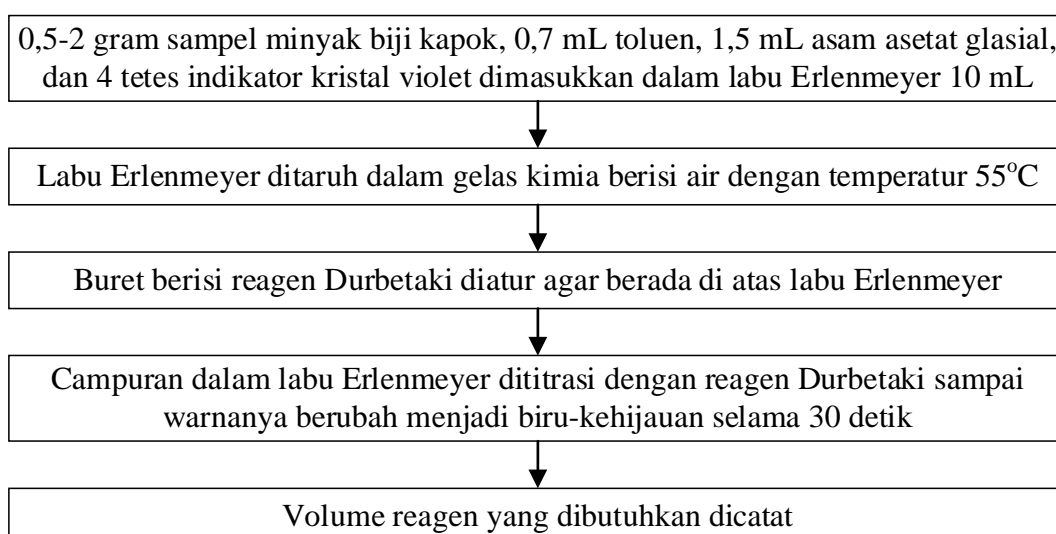
Uji Besson merupakan analisis untuk mengetahui keberadaan gugus siklopropenoid dalam sampel. Sebelum dilakukan uji Besson, terlebih dahulu dilakukan pembuatan reagen dengan langkah-langkah berikut ini.



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:

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

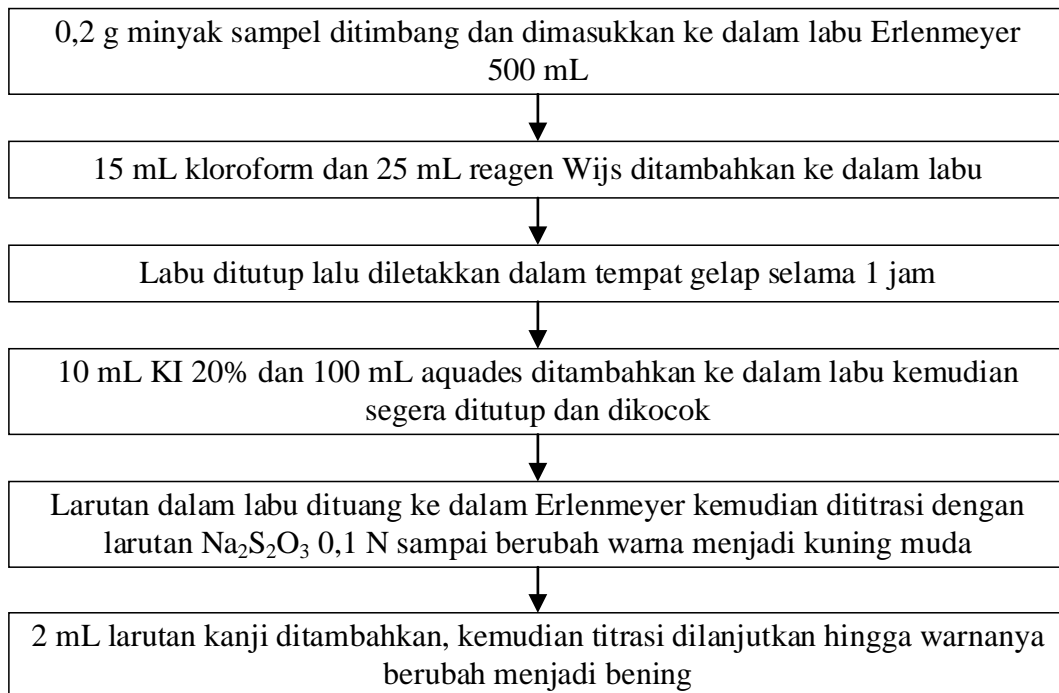
% asam malvalat = 28,04 x gugus siklopropenoid

% 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.



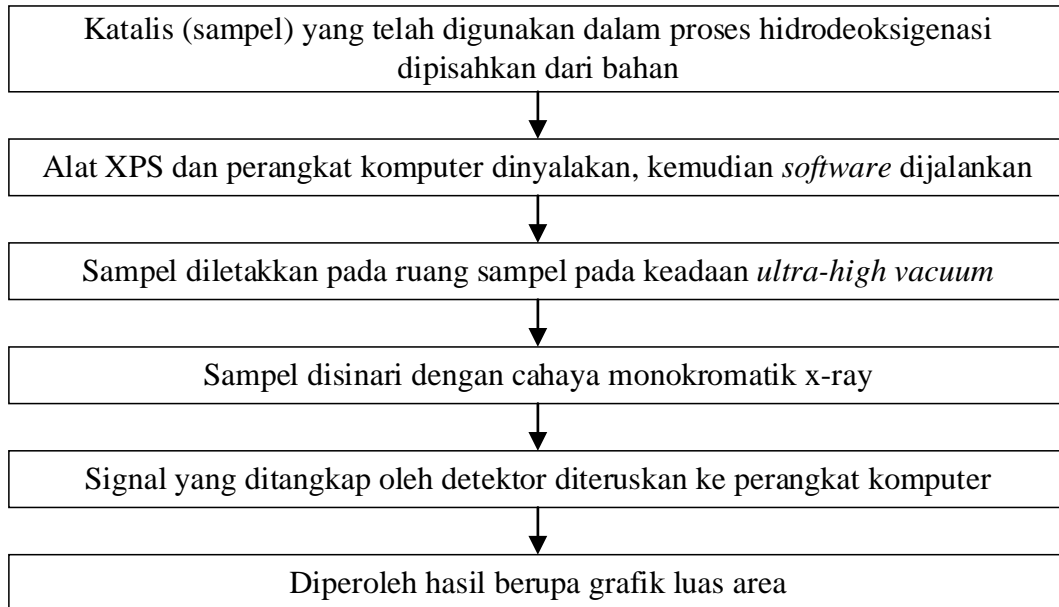
$$\text{Bilangan Iodium} = \frac{12,69 \times T \times (V_b - V_s)}{m}$$

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 hidroleoksidasi. 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**  
**DATA PERCOBAAN DAN 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>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>7</b>
Temperatur (°C)	-	360	360	300	300	300	360	360
Waktu (jam)	-	3	6	3	6	6	6	6
Kandungan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	-	25	25	50	50	25	50	25
Massa minyak (gram)	1	0.5	0.5	0.5	0,5	0,5	0,5	0,5
Volume reagen Durbetaki (1) (mL)	21.7	3.3	4.1	2.3	2	2.1	1.7	1.9
Volume reagen Durbetaki (2) (mL)	21.5	3.4	4.2	2.4	2	2.1	1.7	1.9
Volume reagen Durbetaki (mL)	21.6	3.35	4.15	2.35	2	2.1	1.7	1.9
Volume blanko (mL)	0.7	0.7	3.2	0.7	1	1	1	1
Gugus siklopropenoid (mmol gugus siklopropenoid/gram minyak)	0.4918	0.1247	0.0541	0.0776	0.0471	0.0518	0.0329	0.0424
Asam Malvalat (%)	13.7890	3.4968	1.5175	2.1772	1.3195	1.4515	0.9237	1.1876
Asam Sterkulat (%)	14.4923	3.6751	1.5948	2.2883	1.3868	1.5255	0.9708	1.2481

### C.3 Penentuan Bilangan Iodium

Konestrasi  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = 0,123 \text{ N}$

Run percobaan	Awal	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	360	360	300	300	300	360	360
Waktu (jam)	-	3	6	3	6	6	6	6
Kandungan $\text{K}_2\text{CO}_3$ (%-w $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	-	25	25	50	50	25	50	25
Massa Minyak (gram)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (1) (ml)	25.6	30.4	31.5	30.4	34.7	33.9	35.5	34.9
Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (2) (ml)	26.4	30.7	31.8	30.2	34.4	33.9	35.4	34.9
Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (ml)	26	30.55	31.65	30.3	34.55	33.9	35.45	38.4
Bilangan Iodium (g- $\text{I}_2$ /100 g minyak)	98.8330	62.5676	53.8002	64.5602	30.6860	35.8668	23.5127	27.8964

### C.4 Penentuan Angka Penyabunan

Konsentrasi KOH alkoholis = 0,5 N

Konsentrasi HCl = 0,5 N

Run percobaan	Awal	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ )	-	360	360	300	300	300	360	360
Waktu (jam)	-	3	6	3	6	6	6	6
Kandungan $\text{K}_2\text{CO}_3$ (%-w $\text{H}_3\text{PO}_4$ )	-	25	25	50	50	25	50	25
Volume HCl (1) (ml)	21.7	41.9	42	41.7	42.4	41.8	42.2	41.5
Volume HCl (2) (ml)	21.5	41.9	42.9	41.6	42.4	41.9	42.2	41.5
Volume HCl (ml)	21.6	41.9	42.45	41.65	42.4	41.85	42.2	41.5
Volume Blanko (ml)	42.55	42.55	42.4	42.4	42.55	42.5	42.3	41.8
Bilangan Sabun (g- KOH/100 g minyak)	218.8290	39.2770	28.0550	42.0825	33.6660	36.4715	5.6110	16.8330

### C.5 Penentuan %Konversi

Perhitungan konversi berdasarkan angka penyabunan produk dibandingkan dengan umpan

Run percobaan	Awal	1	2	3	4	5	6	7
Temperatur (°C)	-	360	360	300	300	300	360	360
Waktu (jam)	-	3	6	3	6	6	6	6
Kandungan K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (%-w H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	-	25	25	50	50	25	50	25
Bilangan Sabun (g-KOH/100 g minyak)	218.8290	39.2770	28.0550	42.0825	33.6660	36.4715	5.6110	16.8330
Konversi (%)	-	82.0513	87.1795	80.7692	84.6154	83.3333	97.4359	92.3077

## LAMPIRAN C

### 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)

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Gugus siklopropenoid} &= [ 0,02 \text{ N} \times (21,6-0,7) \text{ mL} / 1 \text{ gram} ] \times 100 / 85 \\ &= 0,4918 \text{ mmol gugus siklopropenoid/gram minyak} \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \% \text{ asam malvalat} &= 28,04 \times 0,4918 \text{ mmol gugus/gram minyak} \\ &= 13,7891 \% \end{aligned}$$

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

$$\begin{aligned} \% \text{ asam sterkulat} &= 29,45 \times 0,4918 \text{ mmol gugus/gram minyak} \\ &= 14,4923 \% \end{aligned}$$

#### D.4 Penentuan Bilangan Iodium

Bilangan Iodium Minyak Biji Kapok (Bahan Awal)

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

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

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

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

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

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

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

$$\begin{aligned} \text{Bilangan Iodium} &= [ 12,69 \times 0,1 \text{ N} \times (38,4 - 26) \text{ mL} ] / 0,2 \text{ gram} \\ &= 98,8330 \text{ g-I}_2/100 \text{ g minyak} \end{aligned}$$

#### D.5 Penentuan Angka Penyabunan

Angka Penyabunan Minyak Biji Kapok (Bahan Awal)

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

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

$$\text{Massa minyak (m)} = 0,5 \text{ gram}$$

$$\text{Volume HCl blanko} = 42,55$$

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

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

$$\text{Volume HCl untuk sampel} = 21,6 \text{ mL}$$

$$\begin{aligned} \text{Angka Penyabunan} &= \frac{(\text{Vol blanko} - \text{Vol sampel}) \times N \text{ titran} \times \text{MR KOH}}{\text{massa minyak (gram)}} \\ &= \frac{(42,5 \text{ mL} - 21,6 \text{ mL}) \times 0,5 \text{ N} \times 56,11 \text{ g/mol}}{0,5 \text{ gram}} \\ &= 218,829 \text{ g-KOH/100 g minyak} \end{aligned}$$

#### D.6 %Konversi

Perhitungan %konversi berdasarkan angka penyabunan produk dibandingkan dengan umpan

$$\text{Angka Penyabunan Umpan} = 218,829 \text{ g-KOH/100 gram minyak}$$

$$\text{Angka Penyabunan Produk Run 1} = 30,8605 \text{ g-KOH/100 gram minyak}$$

$$\begin{aligned} \% \text{Konversi} &= \frac{\text{angka penyabunan umpan} - \text{angka penyabunan produk}}{\text{angka penyabunan umpan}} \times 100 \% \\ &= [ (218,829 - 30,8605) / 218,829 ] \times 100\% \end{aligned}$$

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

Spesifikasi bahan:

$$m \text{ HBr} = 1,38 \text{ kg/L}$$

$$\text{konsentrasi HBr} = 32\% \text{ w/w}$$

$$Mr \text{ HBr} = 81 \text{ kg/kmol}$$

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

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

Pembuatan HBr-HOAc 0,02 N:

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

$$250 \text{ mL} \times 0,02 \text{ N} = V2 \times 5,452 \text{ N}$$

$$V2 = 0,917 \text{ mL}$$

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