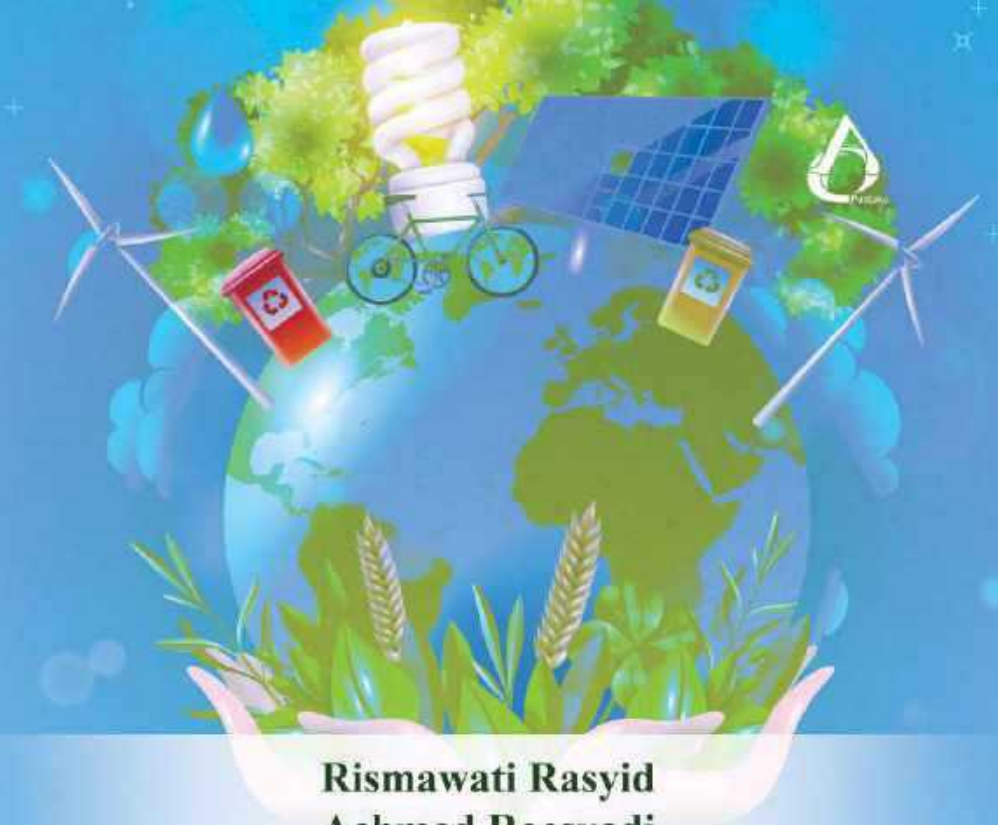


**Proses *Hydrocracking*  
Minyak Nyamplung  
menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis  
 $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$**

Buku ini membahas tentang proses *hydrocracking* minyak nyamplung menggunakan katalis  $\text{CoMo}$  berpenyanggah gamma alumina. Penjelasan awal pada buku ini mengenai kebutuhan bahan bakar fosil di Indonesia. Meningkatnya kebutuhan bakar fosil mengakibatkan tingginya konsumsi bahan bakar minyak sementara bahan baku semakin berkurang. Salah satu cara untuk mengatasinya dengan memanfaatkan bahan baku yang dapat diperbarui (*renewable*). Minyak nabati sangat potensial untuk dikonversi menjadi bahan bakar yaitu minyak nyamplung jenis non edible oil.

Rismawati, Achmad, Mahfud

*Hydrocracking*



**Rismawati Rasyid  
Achmad Roesyadi  
Mahfud**

**Proses *Hydrocracking*  
Minyak Nyamplung  
menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis  
 $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$**

**nasmedia**  
PENERBIT ANGGOTA IKAPI

Batua Raya No. 3 Makassar 90233  
Tajem Baru No. 11 Yogyakarta 55281  
+62812 1313 3800  
redaksi@nasmedia.id  
www.nasmediapustaka.co.id  
www.nasmedia.id



**Proses *Hydrocracking*  
Minyak Nyamplung  
menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis  
CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

*Sanksi Pelanggaran Hak Cipta*  
**UNDANG-UNDANG REPUBLIK INDONESIA**  
**NOMOR 28 TAHUN 2014 TENTANG HAK CIPTA**

Ketentuan Pidana

Pasal 113

- 1) Setiap Orang yang dengan tanpa hak melakukan pelanggaran hak ekonomi sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf i untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 1 (satu) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp100.000.000 (seratus juta rupiah).
- 2) Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf c, huruf d, huruf f, dan/atau huruf h untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 3 (tiga) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp500.000.000,00 (lima ratus juta rupiah).
- 3) Setiap Orang yang dengan tanpa hak dan/atau tanpa izin Pencipta atau pemegang Hak Cipta melakukan pelanggaran hak ekonomi Pencipta sebagaimana dimaksud dalam Pasal 9 ayat (1) huruf a, huruf b, huruf e, dan/atau huruf g untuk Penggunaan Secara Komersial dipidana dengan pidana penjara paling lama 4 (empat) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp1.000.000.000,00 (satu miliar rupiah).
- 4) Setiap Orang yang memenuhi unsur sebagaimana dimaksud pada ayat (3) yang dilakukan dalam bentuk pembajakan, dipidana dengan pidana penjara paling lama 10 (sepuluh) tahun dan/atau pidana denda paling banyak Rp4.000.000.000,00 (empat miliar rupiah).

**Rismawati Rasyid  
Achmad Roesyadi  
Mahfud**

**Proses *Hydrocracking*  
Minyak Nyamplung  
menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis  
CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Diterbitkan oleh  
Nas Media Pustaka  
Tahun 2021

**Proses *Hydrocracking* Minyak Nyamplung  
menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Rismawati Rasyid  
Achmad Roesyadi  
Mahfud**

Copyright © R. Rasyid, A. Roesyadi, Mahfud 2021  
All rights reserved

Layout : Rizaldi Salam  
Desain Cover : Muhammad Alim

Image Cover  
**Freepik.com**

Cetakan Pertama, September 2021  
**viii + 69 hlm; 14.5 x 20.5 cm**  
**ISBN 978-623-351-162-9**

Diterbitkan oleh Penerbit Nas Media Pustaka  
**PT. Nas Media Indonesia**  
**Anggota IKAPI**  
**No. 018/SSL/2018**

Jl. Batua Raya No. 3, Makassar 90233  
Jl. Tajem Baru No. 11, Yogyakarta 55281  
Telp. 0812-1313-3800  
redaksi@nasmedia.id

**www.nasmediapustaka.co.id**  
**www.nasmedia.id**

Instagram : @nasmedia.id  
Fanspage : nasmedia.id

Dicetak oleh Percetakan CV. Nas Media Pustaka  
Isi di luar tanggung jawab percetakan

# KATA PENGANTAR

Alhamdulillah Robbil 'alamin atas segala rahmat yang telah diberikan kepada penulis sehingga buku ini dapat terbit. Semoga buku ini dapat memberikan informasi yang berguna bagi masyarakat.

Buku ini membahas tentang proses *hydrocracking* minyak nyamplung menggunakan katalis CoMo berpenyanggah gamma alumina. Penjelasan awal pada buku ini mengenai kebutuhan bahan bakar fosil di Indonesia. Meningkatnya kebutuhan bakar fosil mengakibatkan tingginya konsumsi bahan bakar minyak sementara bahan baku semakin berkurang. Salah satu cara untuk mengatasinya dengan memanfaatkan bahan baku yang dapat diperbarui (*renewble*). Minyak nabati sangat potensial untuk dikonversi menjadi bahan bakar yaitu minyak nyamplung jenis *non edible oil*.

Penulis ucapkan terima kasih kepada semua pihak yang telah membantu atas terbitnya buku ini.

**Rismawati Rasyid**  
**Ahmad Roesyadi**  
**Mahfud**

# DAFTAR ISI

<b>KATA PENGANTAR.....</b>	<b>v</b>
<b>DAFTAR ISI.....</b>	<b>vi</b>
<b>BAB 1 PENDAHULUAN .....</b>	<b>1</b>
1.1. Kebutuhan BBM di Indonesia .....	1
1.2. Biofuel sebagai sumber energi.....	2
<b>BAB 2 BAHAN BAKAR FOSSIL .....</b>	<b>7</b>
2.1. Senyawa kimia pada bahan bakar minyak.....	7
2.2. Jenis Bahan Bakar Minyak .....	8
<b>BAB 3 MINYAK NYAMPLUNG .....</b>	<b>13</b>
3.1. Pohon Nyamplung .....	13
3.2. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Nyamplung.....	14
<b>BAB 4 KATALIS HETEROGEN .....</b>	<b>17</b>
4.2. Katalis Logam Transisi.....	18
4.3. Pembuatan dan aplikasi katalis Heterogen .....	20
<b>BAB 5 PROSES <i>HYDROCRACKING</i> MINYAK     NYAMPLUNG .....</b>	<b>24</b>
5.1. Klasifikasi Reaksi <i>hydroprocessing</i> .....	24
5.2. Mekanisme Reaksi <i>Hydrocracking</i> .....	25
<b>BAB 6 PREPARASI KATALIS <math>\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3</math> .....</b>	<b>29</b>
6.1. Persiapan Bahan baku.....	29
6.2. Tahapan preparasi .....	29

<b>BAB 7 KARAKTERISASI KATALIS CoMo/<math>\gamma</math>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> .....</b>	<b>32</b>
7.1. Metode BET, Adsorpsi Nitrogen .....	32
7.2. Metode analisa dengan Difraksi Sinar X (XRD).....	34
7.2.1. Hasil karakterisasi katalis CoMo dengan analisa XRD.....	34
7.2.2. Hasil analisa XRD katalis CoMo (5,10,15) % / $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	36
7.3. Metode analisa <i>Scanning Electron Microscopy</i> (SEM) .....	37
 <b>BAB 8 UJI AKTIVITAS KATALIS CoMo (5,10,15)%/<math>\gamma</math>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>     PADA PROSES <i>HYDROCRACKING</i> MINYAK     NYAMPLUNG .....</b>	 <b>39</b>
8.1. Proses hydrocracking pada Reaktor .....	39
8.2. Bahan Bakar Minyak Komersial sebagai Standar .....	41
8.3. Hydrocracking minyak nyamplung dengan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	44
 <b>DAFTAR PUSTAKA.....</b>	<b>58</b>
<b>BIODATA PENULIS .....</b>	<b>67</b>





# Bab 1

## PENDAHULUAN

### 1.1. Kebutuhan BBM di Indonesia

Bahan bakar minyak (BBM) merupakan jenis energi yang terbesar digunakan pada sektor transportasi. Kebutuhan BBM pada sektor ini sekitar 87% dari total konsumsi energi dunia. Pada tahun 2004 dibutuhkan 82 juta barel minyak perhari dan diprediksi pada tahun 2025 kebutuhan akan mencapai 111 juta barel perhari. Jenis bahan bakar tertinggi yang dikonsumsi di dalam negeri adalah solar dan premium (Tabel 1.1).

**Tabel 1.1.**  
Konsumsi BBM dalam negeri (Ditjen Migas, 2011)

<b>Jenis Bahan Bakar</b>	<b>Jumlah (kilo Liter)</b>
Premium	25.783.240,55
Kerosene	1.984.939,30
Solar	25.792.336,60
Industrial Diesel Oils (IDO)	237.310,51
Industrial Fuel Oils (IDO)	3.584.091,45
Biosolar	7.176.445,12
Biosolar Industri	4.361,01
Pertamax	660.968,90
Pertamax Plus	128.444,00
Minyak Bakar	109,29

Pemakaian BBM cenderung meningkat setiap tahunnya sehingga mengakibatkan cadangan BBM mulai berkurang. Oleh karena itu, Pemerintah mengeluarkan Peraturan Menteri Energi dan Sumber

Daya Mineral Republik Indonesia Nomor 12 tahun 2012, tentang pembatasan penggunaan jenis bahan bakar jenis bensin (Gasoline) RON 88 dan Minyak solar (Gas Oil) untuk sektor transportasi.

Dampak negatif penggunaan BBM terhadap lingkungan adalah polusi udara karena gas hasil pembakaran seperti CO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> dan lain-lain. Senyawa-senyawa tersebut merupakan sumber polutan di udara, sehingga diperlukan ambang batas gas hasil pembakaran. Peraturan tersebut dimulai pada tahun 2010, dimana Negara Eropa dan USA memberikan batasan level maksimum 10 ppm untuk gas sulfur pada hasil pembakaran. Hal ini dilakukan untuk mengurangi *global warming effect*.

Efek pemanasan global terjadi karena terbentuknya rumah kaca di atmosfer bumi. Melalui Perjanjian Kyoto tahun 1997 disepakati untuk menurunkan efek tersebut, dengan mengurangi gas buang CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CH<sub>4</sub>, dan SO<sub>x</sub>. Salah satu solusinya adalah pemakaian bahan bakar yang ramah lingkungan seperti bahan bakar nabati (BBN). Bahan bakar nabati memiliki komponen hidrokarbon yang tidak mengandung nitrogen dan sulfur, sehingga bahan bakar yang dihasilkan memenuhi standar bagi lingkungan.

## **1.2. Biofuel sebagai sumber energi**

Indonesia memiliki sumber minyak nabati yang tersebar di berbagai wilayah dan memerlukan suatu tata kelola secara menyeluruh dan terintegrasi. Hal ini telah direspon oleh Pemerintah dengan mengeluarkan Peraturan Presiden No. 5 Tahun 2006. Peraturan ini menegaskan bahwa bahan bakar nabati (biofuel) merupakan sumber energi alamiah yang tidak akan habis (renewable) dan berkelanjutan dengan catatan harus dikelola dengan baik. Selanjutnya diperkuat dengan Peraturan Menteri Energi dan Sumber Daya Mineral RI No.01 tahun 2013 yang menyatakan bahwa, bahan bakar dari minyak nabati atau BBN merupakan bahan bakar yang sangat potensial untuk

dikembangkan untuk menambah pasokan bahan bakar minyak bumi. Dukungan Pemerintah terhadap pemakaian bahan bakar dari minyak nabati telah diwujudkan pula pada paket kebijakan ekonomi tahun 2013 yakni mengoptimalkan penggunaan biodiesel dan mengurangi impor BBM.

Sementara penyediaan, pemanfaatan dan tata niaga bahan bakar nabati (biofuel) telah diatur melalui PERMEN ESDM RI No. 20 Tahun 2014, yang menyatakan bahwa pentahapan kewajiban minimal pemanfaatan Biodiesel (B100) sebagai campuran bahan bakar minyak (BBM) untuk usaha Mikro, Usaha Perikanan, Pertanian, Transportasi dan Pelayanan umum, Industri dan Komersial, serta Pembangkit Listrik. Bulan Januari 2015 sebanyak 10% campuran biodiesel dengan BBM. Kemudian di bulan Januari 2020 diharapkan dapat mencapai 20% pemanfaatan minyak nabati murni (O100) sebagai campuran BBM.

Indonesia memiliki sumber bahan baku minyak nabati seperti minyak pangan (*edible oil*) dan non pangan (*non edible oil*). Minyak *nonedible oil* memiliki potensi untuk dikembangkan menjadi sumber bahan bakar nabati karena tidak bersaing dengan penggunaan pangan manusia. Minyak nonpangan seperti nyamplung, kemiri sunan, biji karet, dan jarak pagar umumnya mengandung asam palmitat, asam stearat, asam oleat, asam linoleat, asam linolenat. Asam lemak ini yang dapat dikonversi menjadi biofuel.

Kementerian Lingkungan Hidup dan Kehutanan Indonesia telah mengembangkan minyak nyamplung dan minyak jarak untuk pengembangan Desa mandiri berbasis bahan bakar nabati non kayu (Siaran Pers Nomor : S.386/PIK-1/2009). Latar belakang dari pengembangan nyamplung karena memiliki prospek yang cukup baik. Keunggulan pohon nyamplung mempunyai tegakannya cukup luas, mudah dibudidayakan, rendemen minyak dari bijinya cukup tinggi, dan biodisel yang dihasilkannya sesuai dengan SNI. Departemen

Kehutanan telah menyiapkan lahan seluas 30 ribu hektar sebagai lahan untuk kayu bakar sebagai sumber energi alternatif di 9 propinsi, yaitu Banten, Jawa Barat, Jawa Tengah, DIY, Jawa Timur, Bali, NTB, NTT, dan Sulawesi Selatan. Selain itu nyamplung memiliki keunggulan ditinjau dari prospek pengembangan ke depan dan pemanfaatan lainnya, yaitu :

- 1). Tanaman nyamplung tumbuh dan tersebar merata secara alami di Indonesia, regenerasi mudah dan berbuah sepanjang tahun menunjukkan kemampuan daya survival yang tinggi terhadap lingkungan.
- 2). Tanaman ini relatif mudah dibudidayakan baik melalui hutan tanaman sejenis (monoculture) atau hutan campuran (mixed-forest).
- 3). Cocok tumbuh didaerah beriklim kering, permudaan alami banyak, dan berbuah sepanjang tahun.
- 4). Hampir seluruh bagian tanaman nyamplung berdayaguna dan menghasilkan bermacam produk yang memiliki nilai ekonomi.
- 5). Tegakan hutan nyamplung berfungsi sebagai pemecah angin untuk perlindungan Tanaman pertanian dan konservasi sempadan pantai.
- 6). Pemanfaatan biofuel nyamplung dapat menekan laju penebangan pohon hutan sebagai kayu bakar.

Melalui rencana aksi pengembangan energi alternatif berbasis tanaman nyamplung (2010-2014), Departemen Kehutanan mencanangkan sosialisasi penggunaan biofuel nyamplung kepada masyarakat. Usaha untuk meningkatkan produksi dan kualitas biji nyamplung dapat dilakukan melalui program pemuliaan tanaman dan penambahan luas areal tanaman nyamplung melalui pembangunan hutan tanaman nyamplung. Untuk memproduksi biofuel sebanyak 10.000.000 kiloliter, diperkirakan memerlukan tanaman nyamplung sekitar 500.000 ha.

Minyak nyamplung diperoleh dari biji buah nyamplung yang bentuknya bulat dan berukuran sedang. Biji nyamplung ini, dapat diproduksi mencapai 20 ton/hektar tiap tahunnya dan memiliki rendemen minyak lebih sekitar 37 – 58 %. Satu liter minyak nyamplung dapat dihasilkan dari 2 – 2,5 kg biji.

Komponen asam lemak yang terdapat dalam minyak nyamplung terdiri atas : palmitat, stearat, oleat, dan linoleat. Kandungan asam lemak ini dapat dikonversi menjadi biofuel . Minyak nyamplung memiliki warna coklat kehijauan dan kental beraroma menyengat dan beracun sehingga tidak layak untuk dikonsumsi manusia. Sifat fisika dan kimia minyak nyaplung (crude oil) dapat diklasifikasikan sebagai berikut : kadar air (0,25) %; densitas (0,94)g/ml; viskositas (56,70) cP, bilangan asam (59,94) mg KOH/g; kadar asam lemak bebas (29,53) %; bilangan penyabunan (198,1) mg KOH/g; bilangan iod (86,42) mg/g.

Penggunaan katalis dalam perengkahan dikenal dengan *catalytic cracking* suatu metode yang biasa dilakukan pada proses konversi bahan bakar, namun proses ini masih menghasilkan produk yang rendah kualitas karena komponen hidrokarbon tak jenuh tidak dapat dikonversi secara sempurna. Produk dengan kualitas tinggi (*hight quality*) dapat diperoleh melalui proses *hydrocracking*, sebab gas hidrogen yang digunakan dapat merubah ikatan rangkap hidrokarbon menjadi ikatan jenuh.

Katalis sebagai variabel penting pada proses reaksi sangat dibutuhkan untuk mempercepat reaksi. Pada proses *hydrocracking*, katalis yang digunakan terdiri atas dua fungsi (bifungsional). Jenis ini terdiri atas dua fungsi yaitu asam dan logam, dimana kedua fungsi tersebut terwakili oleh dua kelompok katalis asam dan logam. Katalis asam berfungsi pada proses cracking dan isomerisasi, dan katalis logam membantu proses dehidrogenasi dan hidrogenasi .

Katalis dari logam transisi seperti cobalt (Co) dan molybdenum (Mo) memiliki selektivitas tinggi pada proses hydrocracking. Katalis CoMo dapat pula digunakan pada hydrodesulfurization (HDS) dan hydrodenitrogenation (HDN). Proses HDN dan HDS merupakan metode untuk mereduksi kandungan nitrogen dan sulfur yang terdapat dalam komponen penyusun minyak bumi.

Pada umumnya katalis logam seperti cobalt (Co) dan molybdenum (Mo) atau NiMo sebelum digunakan dilakukan sulfidasi dengan menggunakan campuran gas H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>. Salah satu efek negatif penggunaan katalis dengan proses sulfidasi adalah tidak ramah lingkungan serta mengalami kontaminasi sulfur terhadap bahan bakar sehingga diperlukan pengembangan katalis logam tanpa adanya proses sulfidasi. Sumber racun pada katalis adalah sulfur yang terdapat pada katalis berasal dari gas H<sub>2</sub>S.

# Bab 2

## BAHAN BAKAR FOSSIL

### 2.1. Senyawa kimia pada bahan bakar minyak

Bahan bakar fosil atau yang dikenal dengan minyak bumi menghasilkan bahan bakar minyak (BBM) melalui beberapa proses reaksi. Kandungan senyawa kimia yang terdapat di dalam bahan bakar tersebut terdiri atas rantai hidrokarbon panjang dengan berbagai tipe seperti normal paraffin, isoparaffin, *nafthene*, aromatic, multi ring *naphthene* dan multi ring aromatic. Paraffin memiliki rumus umum C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> terdiri rantai lurus (normal) dan cabang (iso), kedua tipe ini memiliki perbedaan sifat fisika. Senyawa aromatik dengan jumlah atom C (5-6) : C<sub>n</sub>H<sub>2n-6</sub> dan nafta C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>. Produk bahan bakar dapat didefinisikan berdasarkan rantai hidrokarbon (HC) atau jumlah atom karbon (C), seperti : *Lights* (C1-C4), *Naphtha* (C5-C9), Kerosin (C10-C14), Gasoil (C15-C23), heavy residu (> C24).

Selain komponen utama, terdapat pula senyawa hetero atom hidrokarbon yang mengandung sulfur. Senyawa hetero atom hidrokarbon pada komponen minyak bumi mengakibatkan polusi udara. Kandungan sulfur tersebut adalah : metil propil sulfide dan 3-metil tiasiklo heksana, merkaptan, sulfida, disulfida, siklo-pentana-tial, siklo-heksana-tial, tiasiklo-heksana, tiofena, benzo-tiofena, benzo-tiofena dan di-benzo-tiofena.

Selain atom karbon dan hidrogen, komponen nonhidrokarbon juga terdapat dalam minyak bumi seperti : sulfur, nitrogen, oksigen dan lainnya (Tabel 2.1).



**Tabel 2.1.**  
Analisis elementer minyak bumi

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

Sumber : Nasution dkk, 2010

Jenis bahan bakar dapat ditentukan berdasarkan jumlah atom karbon pada rantai hidrokarbon. Jumlah atom karbon 1 - 4 digolongkan fase gas, dan jumlah diatas 5 – 9 adalah gasolin atau bensin. Kerosin dan solar memiliki jumlah atom karbon berturut-turut 10 - 14 dan 15 - 23.

## **2.2. Jenis Bahan Bakar Minyak Premium atau gasoline**

Premium adalah jenis BBM yang diperuntukkan untuk mesin dengan pembakaran melalui pengapian. Indonesia memiliki beberapa jenis bahan bakar jenis premium yang memiliki nilai mutu pembakaran berbeda. Nilai mutu premium ini dihitung berdasarkan nilai RON (Randon Otcane Number). Menurut data BPH MIGAS jenis premium berdasarkan RON dibedakan menjadi 3 jenis:

- Premium (RON 88) :

Premium ini adalah bahan bakar minyak jenis distilat berwarna kekuningan yang jernih. Warna kuning tersebut karena mengandung zat pewarna tambahan (dye). Penggunaan premium umumnya untuk bahan bakar kendaraan bermotor bermesin

bensin, seperti : mobil, sepeda motor, motor tempel dan lain-lain. Bahan bakar ini sering juga disebut motor gasoline atau petrol.

- Pertamax (RON 92) :

Pertamax untuk kendaraan yang mensyaratkan penggunaan bahan bakar beroktan tinggi dan tanpa timbal (unleaded). Pertamax juga direkomendasikan untuk kendaraan yang diproduksi diatas tahun 1990 terutama yang telah menggunakan teknologi setara dengan electronic fuel injection dan catalytic converters.

- Pertamax Plus (RON 95) :

Jenis BBM ini telah memenuhi standar *performance International World Wide Fuel Charter* (WWFC), ditujukan untuk kendaraan yang berteknologi mutakhir yang mensyaratkan penggunaan bahan bakar beroktan tinggi dan ramah lingkungan. Pertamax Plus sangat direkomendasikan untuk kendaraan yang memiliki kompresi ratio > 10,5 dan juga menggunakan teknologi *Electronic Fuel Injection* (EFI), *Variable Valve Timing Intelligent* (VVTI), (VTI), *Turbochargers* dan *catalytic converters*.

Minyak bumi ringan dapat menghasilkan fraksi ringan yang digunakan sebagai komponen bahan bakar ringan dan menengah seperti : bensin, kerosin dan solar. Bensin merupakan campuran kompleks dari senyawa hidrokarbon dengan kisaran titik didih 40 – 180 °C (Hardjono, 2000). Spesifikasi premium yang beredar di Indonesia berdasarkan SK Dirjen Migas No. 3674K/24/DJM/2006 (Tabel 2.2).

**Tabel 2.2.**  
Spesifikasi Jenis Premium di Indonesia

Sifat	Satuan	Premium	Pertamax	Pertamax Plus	Metode Uji
Angka Oktana Riset	RON	88	92	95	D-2699
Densitas	Kg/m <sup>3</sup>		715-780		D-1298
Kandungan PB (max)	g/ft	0,30	0,013	0,013	D-2547
Tekanan uap Reid pd 37,8 °C	K,Pa	62	45-60	45-60	D-323
Getah Purwa (Gum)	mg/100ml	4	4	4	D-381
Kandungan Belerang (max)	%-massa	0,20	0,10	0,10	D-1266
Kandungan Aromatik	%-vol	-	50	50	D-1319

Sumber : Nasution dkk , 2010

Bilangan oktan pada premium, adalah perbandingan antara nilai ketukan bensin terhadap nilai ketukan dari campuran hidrokarbon standar (yaitu : n-heptana dan isooktan atau 2,2,4-trimetilpentana. Nilai ini akan berpengaruh terhadap kinerja mesin bensin, dimana semakin besar angka oktan maka kinerja mesin akan tinggi.

Proses isomerisasi nafta ringan menggunakan katalis bifungsional akan menghasilkan angka *Research Octane Number* (RON) dan *MON (Motor Octane Number)* yang tinggi. Distribusi angka okтана yang dihasilkan baik dan sensitivitas, serta tidak mengandung olefin dan hidrokarbon aromatic tak jenuh. Katalis yang telah dikembangkan diantaranya adalah zeolite.

### **Minyak Tanah (Kerosin)**

Kerosin merupakan jenis minyak tanah dengan titik didih 150 – 300 °C. Kegunaannya sebagai bahan bakar lampu penerangan atau bahan bakar kompor bagi rumah tangga. Fraksi minyak ini mempunyai titik asap yang mewakili kualitasnya. Semakin tinggi titik asapnya maka kualitas fraksi ini semakin baik.

## Bahan Bakar Diesel

Bahan bakar mesin diesel adalah fraksi minyak bumi dengan titik didih sekitar 175-370 °C . Kualitas bahan bakar diesel dinyatakan dengan angka setana (cetane number) sebagai perbandingan antara kelambatan menyala bahan bakar diesel dengan kelambatan menyala bahan bakar pembanding (reference fuels). Bahan bakar pembanding menggunakan senyawa setana atau n-heksadekan ( $C_{16}H_{34}$ ). Bahan bakar jenis ini terdiri atas dua jenis minyak yaitu minyak solar (HSD) dan minyak diesel (MDF).

### 1. Minyak Solar

High Speed Diesel (HSD) merupakan BBM jenis solar yang memiliki angka performa cetane number 45. Jenis BBM ini umumnya digunakan untuk mesin transportasi mesin diesel yang umum dipakai dengan sistem injeksi pompa mekanik (*injection pump*) dan *electronic injection*, jenis BBM ini diperuntukkan untuk jenis kendaraan bermotor transportasi dan mesin industri.

### 2. Minyak Diesel

Minyak Diesel adalah hasil penyulingan minyak yang berwarna hitam berbentuk cair pada temperatur rendah. Biasanya memiliki kandungan sulfur yang rendah dan dapat diterima oleh Medium Speed Diesel Engine di sektor industri. Bahan bakar jenis diesel oil disebut juga Industrial Diesel Oil (IDO) atau Marine Diesel Fuel (MDF).

Minyak Diesel di Indonesia dikenal dengan nama solar. Bahan bakar ini terdiri atas : minyak solar -48 dan minyak solar -51, dimana spesifikasinya ditetapkan dengan SK Dirjen Migas No.3674 K/24/DJM/2006 (Tabel 2.3).

**Tabel 2.3.**  
Karakteristik Solar Indonesia tahun 2006

<b>Karakteristik</b>	<b>Unit</b>	<b>Solar 48</b>	<b>Solar 51</b>	<b>ASTM</b>
Angka setana	-	48	51	D 613
Viskositas pada 40 ° C	mm <sup>2</sup> /s	2.0	0.2	D 445
Titik nyala	° C	60	55	D 93
Titik tuang	° C	-	18	D 97
Residu karbon	% m/m	18	0,3	D 4530
Kandungan air	mg/kg	500	500	D 1744
Warna	No. ASTM	3.0	3.0	1500

Sumber : Nasution dkk, 2010

# Bab 3

## MINYAK NYAMPLUNG

### 3.1. Pohon Nyamplung

Minyak nyamplung berasal dari pohon nyamplung yang tumbuh di beberapa negara seperti : Indonesia, Malaysia, Australia, Afrika, India dan lain-lain. Nama untuk tanaman ini tiap negara memiliki nama khusus seperti : Indonesia (Nyamplung; Bintagor), Malaysia (Penaga Laut; Bintagor), India (Polanga; Sulthan Campa), Papua New Guinea (Beach Calophyllum), English (Alexandrian laurel, Borneo mahogany, Tamanu).

Pohon nyamplung (*Calophyllum inophyllum* Linn) termasuk dalam kerajaan Plantae, Difisi : *Magnoliophyta*, Kelas : *Magnoliopsida*, ordo : *Malpighiales*, Famili *Clusiaceae*, Genus : *Calophyllum* dan Species : *Calophyllum inophyllum*. Tanaman ini tersebar diberbagai daerah di Indonesia yakni Sumatera Barat, Riau, Jambi, Sumatera Selatan, Lampung, Jawa, Kalimantan, Sulawesi, Maluku, NTT dan Papua.

Pohon nyamplung memiliki toleransi yang tinggi terhadap berbagai jenis tanah, pasir, lumpur. Tanaman ini dapat tumbuh di hutan tropis, tanah berawa, dekat pantai hingga tanah kering berbukit di ketinggian 200 m dari permukaan laut. Tanaman nyamplung adalah tanaman alami dan bukan hasil budi daya. Perum Perhutani Unit I KPH Kedua Selatan Jawa tengah telah mengelola hutan nyamplung secara profesional. Tempat tumbuh nyamplung dapat dilakukan disekitar pantai di Indonesia sesuai dengan kriteria tegakan nyamplung, potensi areal tersebut sekitar 480.000 hektar. Luas lahan

potensial secara keseluruhan untuk pengembangan pohon nyamplung adalah 50.974.194 Hektar. Tanaman ini mulai menghasilkan buah setelah umur 3-4 tahun sejak masa tanam serta tetap produktif hingga berumur 50 tahun.

### **3.2. Sifat Fisika dan Kimia Minyak Nyamplung**

Sifat fisika dan kimia minyak nyamplung dapat digolongkan kedalam dua jenis (Tabel 3.1), yakni *crude oil* (sebelum pemurnian) dan *refined oil* (setelah pemurnian).

**Tabel 3.1.**  
Sifat fisika dan kimia minyak nyamplung

<b>Karakteristik</b>	<b>Crude oil</b>	<b>Refined oil</b>
Kadar air	0,25 %	0,41 %
Densitas (20 °C)	0,944 g/ml	0,940 g/ml
Bilangan asam	59,94 mg KOH/g	54,18 mg KOH/g
FFA	29,53 %	27,21 %
Bil. Penyabunan	198,1 mg KOH/g	194,7 mg KOH/g
Bil. Iod	86,64 mg/g	85,04 mg/g
Indeks refraksi	1,477	1,478
Warna	Hijau gelap	Kuning kemerahan

Sumber : Balitbang Kehutanan , 2008.

Minyak nyamplung diperoleh dari biji buah nyamplung kering yang dipress menggunakan mesin press hidrolis manual maupun dengan cara ekstraksi dengan pelarut kimia. Minyak biji nyamplung memiliki daya bakar dua kali lebih lama dibandingkan minyak tanah. Kelebihan biji nyamplung sebagai bahan baku biofuel adalah rendemen minyak nyamplung tergolong tinggi berkisar 50-73% dan mempunyai keunggulan kompetitif di masa depan.

Kandungan asam lemak jenuh dan tidak jenuh pada minyak nyamplung terdiri atas enam jenis asam lemak (Tabel 3.2).

**Tabel 3.2.**  
Kandungan asam lemak minyak nyamplung

No	Jenis Asam Lemak	Presentase(%)
1.	Asam lemak jenuh	29,415
	- Asam Palmitat(C16:0)	14,316
	- Asam Stearat(C18:0)	15,097
2.	Asam lemak tidak jenuh	70,325
	- Asam Palmitoleat(C16:1)	0,406
	- Asam Oleat(C18:1)	35,489
	- Asam Linoleat (C18:2)	33,873
	- Asam Linolenat(C18:3)	0,557

Sumber : Istadi, 2010

Pembuatan biodiesel dapat diproduksi dari bahan baku minyak nabati seperti minyak sawit (*palm oil*), minyak jarak (*Jatropha oil*) serta minyak nyamplung (*Callophyllum inophyllum*). Hasil uji ASTM biodiesel dari minyak nyamplung (*Callophyllum inophyllum*) menunjukkan bahwa sifat fisika tidak jauh berbeda dengan minyak sawit (*Palm oil*) dan minyak jarak (*Jatropha oil*) (Tabel 3.3). Ketiga minyak nabati tersebut menghasilkan biodiesel sesuai standar ASTM.



**Tabel 3.3.**

Sifat fisik biodiesel dari beberapa minyak nabati dengan standar ASTM (Sumber : Ong dkk, 2011)

<b>Properties</b>	<b>Satuan</b>	<b>Palm oil</b>	<b>Jatropha oil</b>	<b>Callophyllum inophyllum</b>	<b>ASTM D6751-06</b>
Density	kg/m <sup>3</sup>	879.3	862	869	860-900
Cetane number	-	52	57	57	47 min
Viscosity at 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4.9	4.8	4.0	1.9-6.0
Flash Point	°C	181	135	140	130 min
Cloud point	°C	15	6	13.2	-3 to 12
Pour point	°C	14	2	4.3	-15 to 10
Calorific value	kJ/kg	-	39.230	41.397	-
Distillation 90%	°C	335	-	356	360 max
Water content	wt%	0.03	0.025	0.005	0.030 max
Ash content	wt%	0.0066	0.012	-	0.020 max
Carbon residue	wt%	0.07	0.2	-	-
Acid value	mg KOH/g	0.33	0.4	1.62	0.8 max

# Bab 4

## KATALIS HETEROGEN

### 4.1. Fungsi Katalis Heterogen

Katalis berfungsi untuk mempercepat laju reaksi dengan menurunkan energi minimum yang dibutuhkan reaktan untuk bereaksi. Meskipun katalis tidak akan mempengaruhi kesetimbangan kimia suatu reaksi namun penggunaan katalis dapat meningkatkan konversi reaksi atau *yield* produk.

Pemilihan katalis dapat berdasarkan pada 5 faktor yaitu: tahan terhadap suhu dan tekanan tinggi (*initial activity*), memiliki selektivitas terhadap produk yang diinginkan (*selectivity*), laju deaktivasi rendah atau cenderung stabil (*stability*), menghasilkan produk yang berkualitas (*product quality*), mudah di regenerasi jika terkontaminasi dengan racun katalis (*regenerability*).

Katalis heterogen atau katalis berfase padat, umumnya digunakan pada reaksi gas – cair, cair-padat atau gas-cair-padat . Reaktan pada suatu reaksi melalui proses reaksi pada permukaan katalis padat. Proses reaksi reaktan di permukaan katalis melalui proses difusi dan desorpsi maupun transfer massa. Mekanisme reaksi pada katalis padat (heterogen) dapat diuraikan kedalam 7 langkah yaitu (Fogler,1999) :

1. Difusi reaktan dari bulk fluida ke permukaan eksternal pellet katalis
2. Difusi reaktan dari pore katalis ke permukaan internal katalis
3. Adsorpsi reaktan ke permukaan katalis
4. Reaksi pada permukaan katalis

5. Desorpsi produk dari permukaan
6. Difusi produk dari interior pellet ke pore permukaan eksternal katalis
7. Transfer massa produk dari permukaan eksternal pellet ke bulk fluida

Katalis yang digunakan pada reaksi *hydrocracking* adalah reaksi padat atau heterogen, dengan melalui proses difusi dan transfer massa. Katalis yang biasa digunakan adalah katalis bifungsional yang mengandung dua jenis inti aktif (logam dan asam) pada reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dan perengkahan (*cracking*).

#### **4.2. Katalis Logam Transisi**

Katalis heterogen pada reaksi *hydrocracking* terdiri dari 3 komponen utama, yaitu : fasa aktif (*active site*), penyangga (*support*), dan promotor (*promote*). Fasa aktif berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi, support berfungsi untuk memberikan luas permukaan yang lebih besar bagi fasa aktif, dan promotor berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis.

Fasa aktif yang biasa digunakan berasal dari logam-logam transisi pada sistem periodik. Inti aktif logam adalah gabungan dua jenis logam grup VIII (Co dan Ni ) dan grup VIA (Mo dan W) atau kombinasi kedua atom adalah Ni-W, Ni-Mo, Co-Mo dan Co-W. Kadar logam grup VIII berkisar 1–5% berat dan kadar logam grup VIA berkisar 5–20% berat dari katalis. Inti aktif logam ini membantu mempercepat reaksi hidrogenasi/dehidrogenasi, hidrodesulfurisasi, dan hidrogenitrogenisasi dengan aktivitas yang berbeda tergantung pasangan logamnya.

Urutan aktivitas inti aktif logam katalis adalah sebagai berikut:

1. Reaksi hidrogenasi (aromatik dan olefin) : Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > Co-W.
2. Reaksi hidrodeshidrogenasi : Co-Mo > Ni-Mo > Ni-W > Co-W.
3. Reaksi hidrogenasi: Ni-Mo = Ni-W > Co-Mo > Co-W.

Fasa aktif dari katalis bisa menjadi tidak aktif (terdeaktivasi) karena beberapa sebab seperti kehadiran CO, CO<sub>2</sub>, senyawa-senyawa sulfur dan nitrogen. Oleh karena itu, proses reaksi membutuhkan suatu kondisi yang dapat mengurangi kehadiran senyawa-senyawa yang tidak menguntungkan bagi katalis.

Inti aktif asam katalis hydrocracking adalah gabungan grup II dan grup III, yaitu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> -SiO<sub>2</sub> baik bentuk amorf maupun zeolit, yang berfungsi untuk membantu reaksi perengkahan dan isomerisasi melalui pembentukan senyawa antara ion karbonium. Ion karbonium terbentuk dari hasil interaksi antara inti asam katalis (proton -H<sup>+</sup>) dan molekul olefin hasil reaksi dehidrogenasi parafin umpan. Pada beberapa penelitian inti aktif asam Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan SiO<sub>2</sub> tidak digabung, karena kedua katalis ini bersifat asam sedang. Sementara tingkat keasaman dibutuhkan dalam proses *hydrocracking*.

Katalis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki sifat asam lewis 0,017 mmol Py/gr . Pada suhu 200° C setelah impregnasi katalis CoMo menjadi CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berubah menjadi asam lewis 0,017 mmol Py/gr katalis dan asam bronsted 0,04 mmol Py/gr katalis. Asam Bronsted memiliki fungsi untuk melepaskan kation Hidrogen (proton H<sup>+</sup>) sementara asam lewis kebalikannya yakni sebagai penerima (akseptor) proton. Perubahan sifat asam tersebut dipengaruhi oleh katalis CoMo sehingga proses penyerapan hidrogen kedalam reaksi dapat lebih stabil. Katalis CoMo dapat menghidrogenasi komponen hidrokarbon tidak jenuh menjadi hidrokarbon jenuh dengan aktivitas hidrogenasi yang tidak besar.

Minyak nyamplung memiliki asam lemak tidak jenuh sampai 73%, sehingga pada proses *hydrocracking* membutuhkan gas hidrogen lebih banyak untuk merubah ikatan tidak jenuh menjadi jenuh. Penggunaan gas Hidrogen secara berlebih dalam reaksi dapat diminimalisir oleh katalis CoMo. Logam transisi seperti Cobalt (Co) dan Molybdenum (Mo) dalam bentuk larutan garam nitrat sehingga saat dilakukan proses kalsinasi garam tersebut akan terhidrasi menjadi komponen air.

Pada umumnya proses pengaktifan katalis logam biasa dilakukan dengan proses sulfidasi menggunakan gas H<sub>2</sub>S/ H<sub>2</sub>. Pada dasarnya kinerja antara katalis tersulfidasi dan nonsulfidasi tidak terlalu signifikan perbedaannya terhadap hasil yang diperoleh (Tabel 4.1).

**Tabel 4.1.**  
Perbandingan katalis tersulfidasi dan tanpa sulfidasi

<b>Eksperimen</b>	<b>Katalis Ni/ Siralox 40 Tanpa sulfidasi</b>	<b>Katalis NiMo/SiO<sub>2</sub>- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Tersulfidasi</b>
Suhu reaksi (°C)	360	380
Konversi (%)	51,6	52,6
C <sub>1</sub> – C <sub>2</sub>	2,8	0,06
C <sub>3</sub> – C <sub>4</sub>	2,1	4,4
C <sub>5</sub> – C <sub>9</sub>	20,2	22,4
C <sub>10</sub> – C <sub>22</sub>	74,9	73,1

Sumber : de Haan dkk, 2007

### **4.3. Pembuatan dan aplikasi katalis Heterogen**

Pembuatan katalis heterogen sangat dipengaruhi oleh proses preparasi sehingga perlu menentukan metode yang tepat. Preparasi katalis dikenal dua metode yakni metode tradisional dan

moderen. Metode tradisional contohnya: *grafting*, *precipitation* dan *impregnation*, sementara metode modern seperti : *chemical and physical vapor deposition*, *Atomic layer deposition*).

Secara umum proses preparasi katalis dibagi dalam tiga bagian yaitu :

1. Preparasi prekursor padat dengan cara impregnasi atau presipitasi atau kristalisasi.
2. Proses untuk menambahkan prekursor pada katalis, misalnya dengan pemanasan.
3. Aktivasi prekursor untuk mengaktifkan katalis misal ; reduksi logam (proses hidrogenasi katalis), *hydrodesulfurisasi*, *acidic zeolite*. Aktivasi dapat memberikan kemampuan katalis terhadap reaksi atau selektifitas oksidasi katalis.

Preparasi katalis tradisional seperti impregnasi merupakan pembuatan katalis heterogen yang lebih mudah dan efisien sehingga metode ini lebih banyak digunakan. Impregnasi adalah sebuah teknik preparasi dimana larutan prekursor sebagai sisi aktif yang dikontakkan kedalam support katalis. Metode impregnasi berhubungan dengan proses pertukaran ion yang terjadi pada katalis dan terdiri dari dua macam yaitu : impregnasi kering dan impregnasi basah. Impregnasi kering atau *pore volume impregnation* menggunakan *liquid* untuk melarutkan prekursor yang akan mengisi volume pori dari *support* katalis. Apabila diinginkan loading yang tinggi maka dapat dilakukan pemanasan.

Sementara impregnasi basah adalah *support* katalis dilarutkan kedalam larutan prekursor sebagai fase aktif. Impregnasi kering memiliki keunggulan dibanding impregnasi basah. Oleh karena metode tersebut dapat mendeposisi atau mengendapkan ion yang berinteraksi lemah pada permukaan katalis dimana deposisi ion lebih dari jumlah pori permukaan katalis. Proses kalsinasi katalis dilakukan pada kisaran suhu 300–500 °C.

Beberapa penelitian yang terkait dengan penggunaan katalis berbasis CoMo maupun Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada beberapa reaksi telah banyak dilakukan diantaranya :

- Penelitian menggunakan katalis berbasis CoMo dan CoMoP dengan support MgO, suhu kalsinasi 500° C selama 5 jam dan proses sulfidasi H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> at 400° C (Yang dkk,2009).
- Katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki kemampuan dalam proses hidrodesulfurisasi dan deoksigenasi. Katalis ini efektif mereduksi komponen sulfur dalam gasoil yang dihasilkan. Pengurangan sulfur dari produk hingga mencapai 10 mg S/ Kg pada konversi sunflower menjadi bahan bakar mesin diesel (Krár dkk, 2010).
- Reaksi hidrogenasi merupakan proses yang dominan terjadi saat pemakaian katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada hidrodesulfurisasi thiopene (Kogan dkk, 2003).
- Proses *hydrocracking* penggunaan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> lebih efektif karena katalis CoMo dapat mengurangi tekanan hidrogen dalam reaksi (Solis dkk,2007).
- Penggunaan katalis CoMo dengan support ASA dan alumina dengan penambahan sodium pada suhu kalsinasi 773 K dengan proses HDS (*Hidrodesulfurization*) menggunakan bahan baku tiophen, menghasilkan katalis yang terbaik pada penambahan support alumina (66%) pada reaktor *flow continous*, tekanan atmosfer dengan *temperature* 673K (La Parola dkk, 2004).
- Katalis terbaik CoMo dihasilkan dengan *support* katalis *Hexagonal Mesoporous Silika* (HMS) dengan penambahan Phosphate (2% wt) dengan proses HDS pada *Fixed-bed flow reactor* (598 K, 5 MP) ,(Nava dkk, 2011)
- Penelitian dengan menggunakan katalis CoMo dengan support gamma alumina (Co/Mo pada komposisi 0,4 w%) menghasilkan katalis yang terbaik dengan suhu pengeringan 323 K dan kalsinasi 873 K , proses HDS pada suhu 550 – 683 K , P = 10 atm (Al-zeglayer dkk, 2005) .

- Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mengalami peningkatan yield dan aktivitas katalis saat ditambahkan tungsten (W) menjadi katalis CoMoW/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan konversi reaksi 93 % dan 61,6 % selektivitas pada suhu 350 °C tekanan 40 bar selama 2 jam (Jantharak dkk, 2012).
- Proses *hydrocracking* menggunakan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan suhu reaksi 620 K menghasilkan fraksi medium (C<sub>5</sub>-C<sub>23</sub>) sekitar 75%, dan suhu 470 K produk yang lebih dominan adalah fraksi berat (> C<sub>24</sub>), sementara fraksi ringan (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) diperoleh 15% pada suhu 720 K dan 8% pada suhu 620 K (Baron dkk, 2011).



# Bab 5

## PROSES HYDROCRACKING MINYAK NYAMPLUNG

### 5.1. Klasifikasi Reaksi *hydroprocessing*

Reaksi *hydrocracking* adalah proses pemutusan rantai karbon panjang menjadi rantai karbon lebih pendek (reaksi dealkilasi). Proses ini biasa digunakan dalam proses produksi bahan bakar seperti LPG, gasoline, kerosin, diesel dan pelumas pada industri minyak bumi (petroleum). Reaksi ini dapat pula diterapkan dalam pembuatan gasoline, kerosin, dan gasoil/biodiesel dengan bahan baku minyak nabati. *Hydrocracking* termasuk dalam proses *Hydroprocessing* yang menggunakan gas hidrogen untuk mengkonversi komponen hidrokarbon (HC) dengan rantai panjang menjadi HC yang lebih pendek seperti komponen diesel dan gasoline. Selama *hydroprocessing*, katalis yang digunakan memiliki peran penting dalam pembentukan produk seperti : C5 – C10, C11- C13, and C14 - C20, and *liquid petroleum gas* (LPG).

Proses *hydrocracking* berlangsung pada suhu 260 – 495 °C dengan tekanan 35 – 200 bar. Pada suhu tinggi, katalis asam kuat akan menghasilkan *naphtha* lebih dominan, sebaliknya untuk produk *middle distillate* membutuhkan suhu dan tingkat keasaman katalis yang sedang (C13-C19). Produk *Green Diesel* adalah C17 dan C18 n-paraffins yang memiliki *Cetane Number* lebih tinggi dibanding isomernya dengan rantai bercabang.

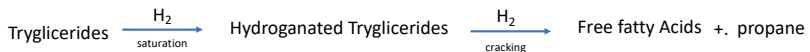
*Hydrocracking* terdiri dari kombinasi dua proses *catalytic cracking* dan hidrogenasi dengan tekanan dan suhu tinggi serta menggunakan katalis bifungsional. Bagian dari proses hidrogenasi

lainnya dapat dibagi dalam proses reduksi kandungan sulfur, nitrogen, oksigen dan logam-logam dari komponen bahan bakar fosil. Proses tersebut dikenal dengan proses hydrodesulfurisasi (HDS), Hydrodenitrogenisasi (HDN), hydrodeoxygenasi (HDO), dan hydrodemetalisasi (HDM). Semua proses tersebut merupakan bagian dari proses *hydrotreating* yang menggunakan hydrogen sebagai reaktan dan katalis transisi logam, sehingga hasil yang diperoleh memiliki kualitas tinggi serta bahan bakar yang rendah bahan polutan.

## 5.2. Mekanisme Reaksi Hydrocracking

Proses konversi trigliserida atau ikatan hidrokarbon panjang menjadi rantai karbon yang lebih pendek memiliki mekanisme tahapan reaksi menurut berbagai sumber dari beberapa peneliti.

Asumsi pertama : Komponen trigliserida rantai rangkap yang terdapat pada minyak nabati terlebih dahulu dijenuhkan dengan proses hidrogenasi, kemudian proses dilanjutkan dengan proses cracking sehingga terbentuk free fatty acids atau triolein dan propana (Gambar 4.1).

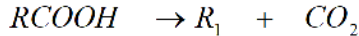


**Gambar 5.1.** Proses pembentukan FFA dari asam lemak tak jenuh Trigliserida (sumber : Mohammad dkk, 2013).

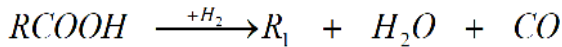
Setelah terbentuk *Free Fatty Acid* (FFA) dan propana atau dalam bentuk tiga molekul asam karboksilat dan satu molekul propana maka dilanjutkan dengan proses dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrodeoksigenasi secara paralel. Kemudian dilanjutkan dengan salah satu proses yakni *cracking* dan menghasilkan produk *lighter hydrocarbons*. Trigliserida yang terdapat pada minyak nabati dikonversi menjadi paraffin atau hidrokarbon alkana, kemudian mengalami proses berturut-turut yaitu hidrogenasi, dekarbosilasi, dan

dekarbonilasi. Asumsi kedua bahwa mekanisme konversi trigliserida (triolein) menjadi senyawa hidrokarbon berlangsung pada suhu 300 – 450° C dengan tekanan Hidrogen diatas 3 MPa (Sotelo-Boyás dkk, 2012).

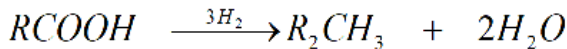
Reaksi Dekarboksilasi :



Reaksi Dekarbonilasi :



Reaksi Hidrodeoksigenasi :



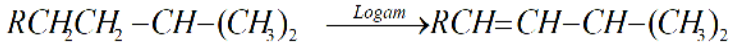
$R_1 = C_{15}H_{32}$  atau  $C_{17}H_{36}$  ;  $R_2 = C_{16}H_{34}$  atau  $C_{18}H_{38}$

Reaksi dekarboksilasi adalah reaksi pelepasan gas karbondioksida dari gugus asam karboksilat pada asam lemak nabati. Pada reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi, hidrokarbon yang terbentuk beratom C ganjil seperti C15 dan C17, sedangkan pada reaksi hidrodeoksigenasi terjadi adisi gas Hidrogen sehingga menjadi C16 atau C18. Proses hidrodeoksigenasi memerlukan jumlah Hidrogen yang lebih banyak.

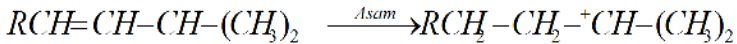
Menurut Hsu dkk (2006), reaksi *hydrocracking* terdiri atas dua mekanisme (bifunctional) fungsi katalis. Katalis asam berfungsi dalam cracking dan isomerisasi, fungsi logam memberikan pembentukan olefin dan hidrogenasi. Tahap reaksi diawali dengan proses pembentukan senyawa hidrokarbon seperti olefin atau siklo olefin pada metal sisi katalis. Langkah berikutnya, sisi asam memberikan proton (H) sehingga menghasilkan ion *carbenium*. Selanjutnya akan terjadi pemutusan rantai karbon dengan rantai rangkap dan terbentuk ion *carbenium*. Rantai rangkap tersebut kemudian dihidrogenasi menjadi

rantai karbon jenuh atau proses hidrogenasi olefin, keseluruhan proses tersebut dapat dilihat pada persamaan berikut.

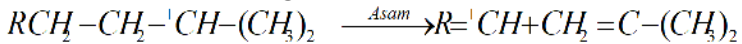
- Pembentukan olefin



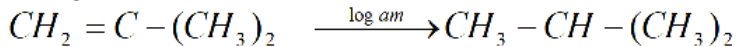
- Pembentukan ion *carbenium* tersier



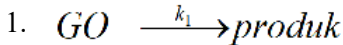
- Isomerisasi dan *cracking*



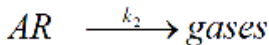
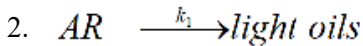
- Hidrogenasi Olefin



Model kinetika reaksi pada proses *hydrocracking* terdiri dari beberapa asumsi berdasarkan kondisi reaksi, model yang dapat diberikan sebagai berikut (Ancheyta dkk, 2005) :

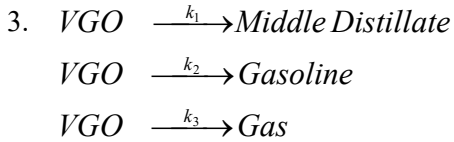


Pada reaksi tersebut menggunakan bahan baku gas oil menghasilkan produk cair seperti gasoline, *middle distillate*, dan diesel, dengan energi aktivasi 21,1 kcal/mol, *temperature* reaksi 400-500 °C dan tekanan operasi 10,34 MPa. Rasio H<sub>2</sub>/oil 500 std m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> dengan space velocity 0,5 – 3,0 h<sup>-1</sup>.

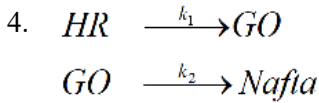


Reaksi yang dihasilkan merupakan reaksi paralel dengan bahan baku residu Maya dengan katalis NiMo/  $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada reaksi *hydrocracking*, dan suhu reaksi 375, 400 dan 415 °C dengan tekanan 12,5 MPa.

*Proses Hydrocracking Minyak Nyamplung menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



Pada reaksi tersebut bahan baku yang digunakan Vacuum gas oil (VGO) dengan proses hydrocracking dengan suhu reaksi 400, 425 dan 450 °C, pada tekanan 12 MPa.



Reaksi seri yang diperoleh dari konversi *hard residue* (HR) menggunakan katalis NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> orde satu terkonversi menjadi gasoil (GO) kemudian nafta (N).

Reaksi hydrocracking asam oleat menggunakan katalis NiMo/SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> suhu reaksi 400 °C dan tekanan 5 MPa. Reaksi dikontrol oleh regim reaksi kimia dan tipe rreaksi seri orde satu. Pada tahap pertama asam oleat terkonversi menjadi minyak diesel kemudian menjadi komponen dengan jumlah C yang lebih kecil seperti gasoline dan hidrokarbon C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> (Rosadi, 2012).

# Bab 6

## PREPARASI KATALIS CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 6.1. Persiapan Bahan baku

Katalis yang digunakan pada suatu reaksi memerlukan preparasi yang tepat untuk menghasilkan katalis yang berkualitas. Persiapan katalis merupakan rangkaian preparasi dan karakterisasi katalis yang terdiri atas : penyiapan bahan baku, pembuatan dan analisis karakteristik katalis.

#### Bahan Baku katalis

Bahan promotor katalis terdiri atas Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dan (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O kedua bahan p.a 99% (Merck), untuk bahan support katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (p.a ,Merck). Katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi buatan industri sebagai perbandingan dengan katalis yang tidak tersulfidasi.

Katalis yang digunakan pada proses *hydrocracking* dibuat dengan menggunakan metode wet impregnation atau incipient wetness impregnation, dimana promotor katalis adalah CoMo sebagai katalis logam diimpregnasi kedalam support katalis  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Haber et al 1995; Anderson and García, 2005).

### 6.2. Tahapan preparasi

#### Tahap pertama

Langkah pertama preparasi katalis CoMo sebagai promotor dan berpenyangga  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Selanjutnya menentukan persentase berat CoMo pada support katalis . Pada tahap ini dilakukan hingga proses karakterisasi katalis dengan metode *Brunauer Emmett Teller* (BET),

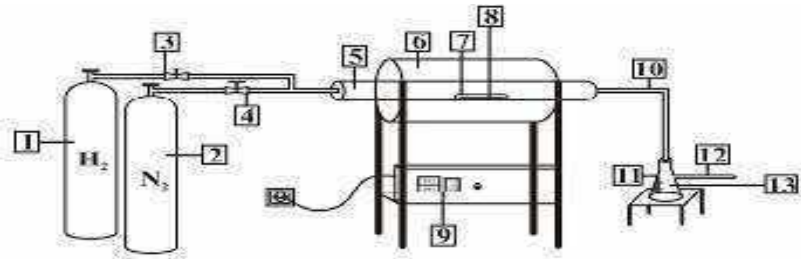
kristalinitas katalis dengan Difraksi Sinar X (XRD) dan *Scanning Electron Microscopy* (SEM).

### **Tahap kedua**

Katalis CoMo dibuat dari cobalt (II) nitrate hexahydrate Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O dan ammonium molybdenum(VI) tetrahydrate (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O. Larutan Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O ditambahkan ke dalam (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, dicampur dengan menggunakan stirer hingga terbentuk padatan, selanjutnya dikeringkan selama 8 jam pada suhu 110°C, dan dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam.

### **Tahap ketiga**

Prosedur pembuatan katalis CoMo/  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, pertama katalis CoMo yang telah dibuat diimpregnasi ditambahkan kedalam  $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dicampur menggunakan stirer dengan suhu sekitar 40° C sampai terbentuk padatan. Kemudian campuran tersebut dikeringkan pada suhu 110°C selama 8 jam, dan terakhir katalis tersebut dikalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam menggunakan N<sub>2</sub> dan H<sub>2</sub> .



Keterangan Gambar :

- |                            |                          |         |
|----------------------------|--------------------------|---------|
| 1. Tabung gas $\text{H}_2$ | 7. Crucible boat         | 13. Air |
| 2. Tabung gas $\text{N}_2$ | 8. Katalis               |         |
| 3. Valve gas $\text{H}_2$  | 9. Panel control furnace |         |
| 4. Valve gas $\text{N}_2$  | 10. Tube gas outlet      |         |
| 5. Reaktor kalsinasi       | 11. Erlenmeyer           |         |
| 6. Furnace                 | 12. Gas outlet           |         |

**Gambar 6.1.** Peralatan kalsinasi katalis  $\text{CoMo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$

Kalsinasi dilakukan dalam furnace sampai terbentuk katalis (Gambar 6.1). Mula – mula sampel katalis diletakkan pada wadah crucible kemudian dimasukkan ke dalam furnace dan tutup pipa bukaan furnace hingga rapat dan kuat. Selanjutnya alirkan gas atau udara kedalam furnace lalu setting suhu yang diinginkan. Cek pipa buangan udara sebelum proses dilanjutkan. Setelah semua dalam kondisi yang telah sesuai keinginan maka katalis akan dikalsinasi sesuai waktu yang telah ditetapkan.



# Bab 7

## KARAKTERISASI KATALIS CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Karakteristik suatu katalis dapat diketahui dengan menguji katalis melalui beberapa analisis diantaranya yakni : metode *Brunauer Emmett Teller* (BET) untuk mendapatkan nilai luas permukaan dan volume pori katalis, *X-Ray Diffraction* untuk mengetahui bentuk kristalinitas katalis dan unsur-unsur yang terdapat pada katalis. Analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM) untuk melihat morfologi katalis.

Katalis yang akan dikarakterisasi adalah katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan persen CoMo terhadap support katalis terdiri atas : 5%CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10% CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan 15% CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 7.1. Metode BET, Adsorpsi Nitrogen

Adsorpsi Nitrogen pada titik didihnya (77 K) adalah teknik karakterisasi yang biasa digunakan untuk menentukan luas permukaan, serta ukuran, distribusi dan/atau bentuk pori. Gas yang diadsorpsi disebut adsorbat dan padatan dimana adsorpsi terjadi disebut adsorben. Saat padatan dikenai Nitrogen, gaya *Van der Waals* akan bekerja di antara permukaan padatan dengan molekul gas. *Physisorption* gas ini adalah fenomena yang reversibel karena lemahnya ikatan antara molekul gas dan permukaan padatan. Sampel katalis ditempatkan dalam sel dan di-outgas pada kondisi vakum suhu 120°C. Analisa dilakukan pada suhu kriogenik N<sub>2</sub> cair pada titik didihnya (77.35 K pada tekanan atmosferis).

## Hasil karakterisasi katalis dengan metode BET

Karakterisasi katalis dengan metode BET adalah untuk mengetahui luas spesifik pori katalis . Luas permukaan katalis dapat dijadikan sebagai salah satu kriteria pemilihan katalis untuk proses hydrocracking. Uji BET pada katalis yng digunakan pada penelitian ini menghasilkan luas permukaan yang bervariasi. Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki luas permukaan diatas 100 m<sup>2</sup>/g dimana telah memenuhi syarat sebagai katalis yang cocok untuk proses *hydrocracking* menurut Bekkum dkk (1991).

**Tabel 7. 1.**

Hasil uji surface area dengan metode BET katalis CoMo (5,10,15)% dengan  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Jenis katalis	Surface Area (m <sup>2</sup> /gr)
5% CoMo/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	117,88
10% CoMo/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	116,46
15% CoMo/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114,41

Berdasarkan karakterisasi dan uji aktivitas katalis yang digunakan, dimana luas permukaan katalis diperoleh dikisaran 114-118 m<sup>2</sup>/gr (Tabel 7.1). Luas permukaan katalis  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> adalah 120.410 m<sup>2</sup>/g dan setelah impregnasi CoMo mengalami penurunan. Luas permukaan katalis yang berkurang diakibatkan oleh pori *support* tertutup katalis CoMo. Fenomena ini telah sesuai dengan penelitian yang dilaksanakan oleh Liu dkk (2012), yakni pada 15% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam katalis NiMoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan luas permukaan 263.2 (m<sup>2</sup>/g), 18% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> diperoleh 256.8 (m<sup>2</sup>/g), dan 46% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luasnya menjadi 167.4 (m<sup>2</sup>/g). Demikian pula dengan penelitian yang dilaksanakan oleh Jin dkk (2010) menghasilkan pengurangan luas permukaan katalis setelah penambahan persen *loading* H<sub>4</sub>SiW pada SiO<sub>2</sub>.

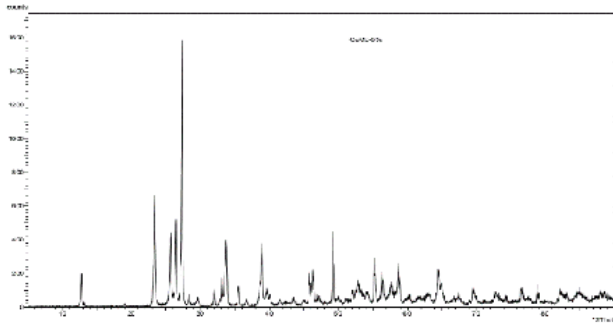
## **7.2. Metode analisa dengan Difraksi Sinar X (XRD)**

Struktur kristal suatu senyawa akan menghasilkan pola difraksi tertentu. Dengan XRD digunakan untuk mengetahui struktur dan komposisi bahan kristal. Sampel katalis dianalisa dengan Diffractometer dengan radiasi Cu- $\alpha$  ( $\lambda=1.54056 \text{ \AA}$ ). Daerah anguler  $2\theta$  untuk katalis adalah  $0-60^\circ$ . Bubuk digiling dan dibuat pellet sebelum diletakkan pada wadah sampel XRD.

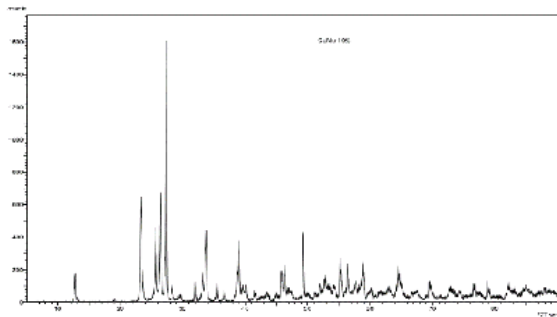
### **7.2.1. Hasil karakterisasi katalis CoMo dengan analisa XRD**

Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Proses preparasi dengan metode impregnasi basah (Anderson and García, 2005). Mula-mula katalis CoMo dibuat sesuai dengan persen CoMo yang akan diimpregnasi (metode basah) kedalam support katalis. Selanjutnya dianalisa XRD Untuk mengetahui pola difraksi  $2\theta$  dan intensitas komponen yang terdapat di permukaan katalis . Komponen yang terdeposisi ini sebagai sisi aktif (logam dan asam) pada katalis yang berfungsi dalam reaksi *hydrocracking*.

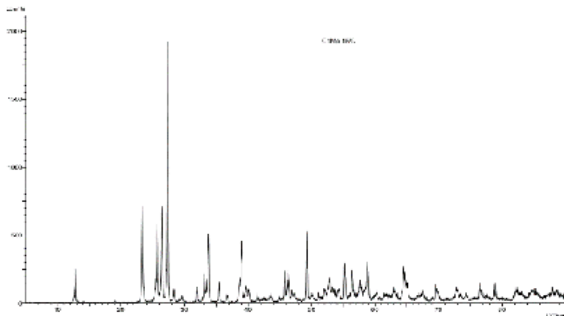
Sebelum diimpregnasi kedalam support , terlebih dahulu katalis CoMo (5, 10 dan 15)% dianalisa XRD. Hasil XRD katalis CoMo memiliki pola difraksi yang tidak berbeda setelah penambahan persentase CoMo. Berdasarkan ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) 01-077-7524 Cobalt Molybdenum (CoMo) memiliki sistem kristal dengan pola difraksi Hexagonal dan indeks hkl nya 101 pada posisi puncak  $2\theta = 36,30^\circ$ . Katalis ini memiliki puncak-puncak di  $2\theta$  untuk katalis CoMo (5%) =  $36,31^\circ$  (Gambar 7.1a), puncak  $2\theta$  katalis CoMo (10%) =  $36,31^\circ$ , (Gambar 7.1b) dan puncak  $2\theta$  katalis CoMo (15%) =  $36,32^\circ$  (Gambar 7.1c).



a. CoMo 5%



b. CoMo 10%



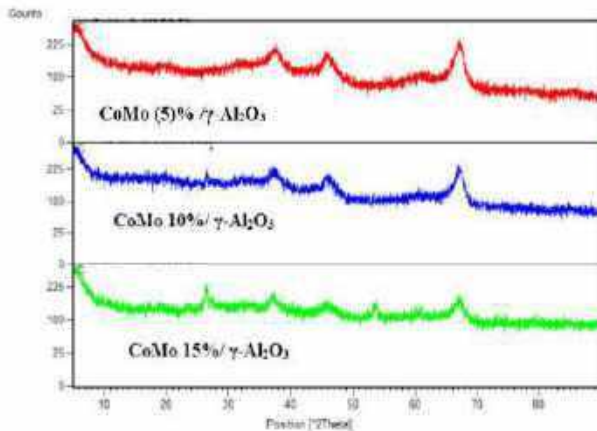
c. CoMo 15%

**Gambar 7.1.** Kromatogram hasil XRD katalis CoMo (5,10 - 15%) dengan suhu kalsinasi 500 C selama 5 jam.

Katalis dibuat dari  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  dan  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  saat preparasi katalis dikalsinasi untuk mendapatkan logam CoMo. Katalis CoMo selanjutnya diimpregnasi kedalam support katalis. Katalis CoMo berfungsi sebagai sisi logam pada katalis dwifungsional. Fungsi katalis ini untuk menyerap hidrogen pada reaksi *hydrocracking*. Katalis CoMo memiliki keunggulan untuk mengurangi penggunaan hidrogen dalam reaksi *hydrocracking* sehingga tekanan operasi tidak terlalu tinggi.

### 7.2.2. Hasil analisa XRD katalis CoMo (5,10,15) % / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Hasil karakterisasi katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan variasi persentase CoMo, pola difraksi berbentuk amorf (Gambar 7.2). Katalis 5% CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memiliki puncak  $2\theta = 37,12; 39,62; 67,28^\circ$ , dan katalis 10% CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan  $2\theta = 5,51; 8,88; 11,72; 25,67; 45,58; 46,34; 64,40; 87,09^\circ$ , serta katalis 15% CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan  $2\theta = 26,51; 39,51; 45,98$  dan  $67,01^\circ$ . Perubahan puncak  $2\theta$  terdapat pada loading 10 %, dimana intensitasnya tersebar mulai dari 5 – 90 °.



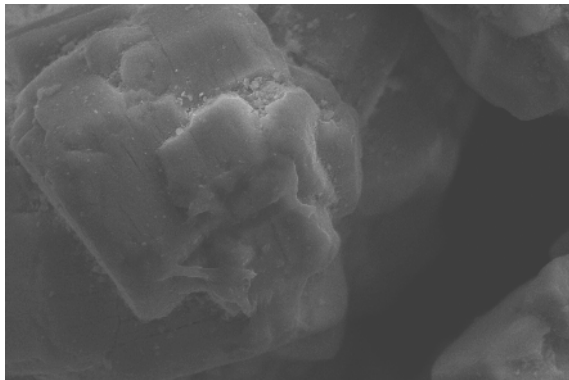
**Gambar 7.2.** XRD katalis CoMo (5,10,15)% / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan suhu kalsinasi 500 ° C selama 5 jam.

Setelah diimpregnasi kedalam *support* katalis direduksi dengan gas hidrogen sehingga puncak-puncak logam oksida menjadi katalis CoMo dengan melepaskan molekul air. Deposisi logam CoMo dipermukaan katalis dapat terjadi karena adanya proses reduksi saat kalsinasi.

### **7.3. Metode analisa *Scanning Electron Microscopy* (SEM)**

Elektron mikroskop adalah jenis mikroskop yang berfungsi untuk benda-benda yang kecil, resolusi minimum elektron dapat mencapai 1,5 nm dan resolusi minimum mikroskop optik sekitar 100 nm. Untuk mengetahui bentuk morfologi katalis menggunakan alat menggunakan Evo Ma 10 instrument. Sampel sebelum dianalisa dilakukan coating selama 1 jam, setelah itu sampel dinalisa menggunakan instrumen SEM.

Mikroskop Pemindai Elektron atau SEM membuat gambar berdasarkan deteksi elektron pantul yang berasal dari permukaan sampel ketika permukaan katalis di scanning dengan sinar elektron. Hal ini dapat menggambarkan fenomena morfologi pada permukaan katalis. Karakteristik katalis yang telah dibuat secara morfologi dapat dilihat pada hasil analisa SEM.



**Gambar 7.3.** Hasil analisa SEM katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

***Proses Hydrocracking Minyak Nyamplung menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***

Hasil analisa SEM katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada ukuran 2  $\mu$ m menunjukkan deposisi katalis CoMo pada permukaan pori *support* dalam bentuk butiran yang lebih halus (Gambar 7.3).

# Bab 8

## UJI AKTIVITAS KATALIS CoMo (5,10,15)%/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PADA PROSES HYDROCRACKING MINYAK NYAMPLUNG

### 8.1. Proses hydrocracking pada Reaktor

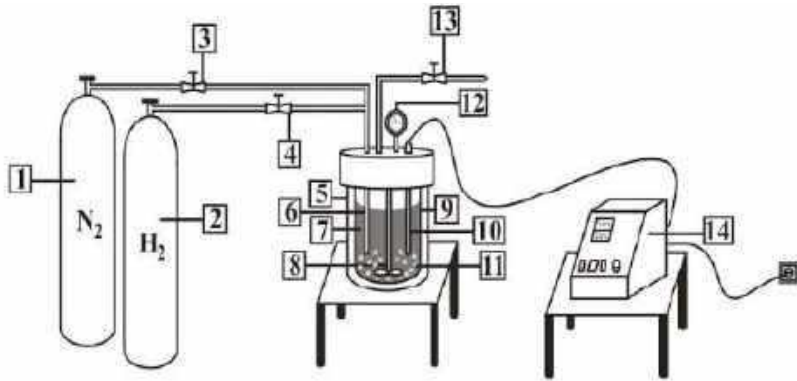
Setelah data karakteristik diperoleh maka selanjutnya dilakukan reaksi *hydrocracking* minyak nyamplung dengan menggunakan katalis yang dibuat pada tahap sebelumnya di dalam reaktor (*autoclave*). Produk yang dihasilkan selanjutnya dianalisa dengan menghitung volume produk yang selanjutnya dianalisa menggunakan GC-MS.

Pertama siapkan reaktor autoclave, masukan 5% katalis dari volume minyak, kemudian tutup reaktor serta nyalakan heater dan stirrer. Masukkan gas N<sub>2</sub> untuk mengusir gas oksigen kemudian tambahkan gas H<sub>2</sub> sampai tekanan tertentu dan mencapai suhu yang telah ditentukan. Setelah suhu tercapai reaktor didinginkan sampai tercapai suhu kamar dengan cara mengalirkan gas N<sub>2</sub>. Setelah dingin barulah reaktor dapat digunakan lagi untuk proses hydrocracking dengan variasi yang di inginkan. Selanjutnya dianalisa menggunakan GC-MS (*Gas Chromatography Mass Spectrometry*).

Reaktor yang digunakan adalah reaktor bertekanan dilengkapi dengan pengaduk dan alat pengukur tekanan. Reaktor dipanaskan menggunakan heater sebagai pembungkus reaktor yang disambungkan ke panel kontrol heater. Pada panel tersebut suhu reaktor ditentukan melalui tombol digital. Pada aliran input reaktor terdapat pipa outlet produk dan pipa untuk inlet gas serta *termocouple* sebagai indikator suhu (Gambar 8.1).



Spesifikasi alat *hydrocracking* : reaktor model *series 4563 pressure reactor system specifications*, volume 600 ml, *vessel style : moveable, magnetic stirrer model No. A1120HC6*, heater style : *mantle*, Width : 12 in, depth : 18 in , height : 36 in.



Keterangan gambar:

1. Tabung gas N<sub>2</sub>
2. Tabung gas H<sub>2</sub>
3. Valve tube gas N<sub>2</sub>
4. Valve tube gas H<sub>2</sub>
5. Heater
6. Tube reaktor gas N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>
7. Minyak nyamplung
8. Pengaduk
9. Reaktor autoclave
10. Thermocouple
11. Katalis
12. Indikator tekanan reaktor
13. Gas outlet valve
14. Panel kontrol heater-reaktor

**Gambar 8.1.** Peralatan *hydrocracking* minyak nyamplung

Minyak nyamplung yang digunakan mengandung asam lemak jenuh 29,60% (palmitat dan stearat) dan asam lemak tidak jenuh 70,39% (oleat dan linoleat). Peneliti lainnya menyatakan bahwa komposisi minyak nyamplung terdiri atas asam lemak jenuh 29,41% dan asam lemak tidak jenuh 70,32. Trigliserida dari minyak nyamplung terlebih dahulu terkonversi menjadi triolein, sehingga terbentuk asam lemak oleat, palmitat, linoleat dan stearat (Tabel 8.1). Kondisi ini terjadi pada suhu 300 – 450° C dengan tekanan Hidrogen diatas 3 MPa (Sotelo-Boyás dkk, 2012).

**Tabel 8.1.**

Komposisi Asam Lemak Minyak nyamplung

Komponen asam lemak	Nama kimia	Rumus Kimia	% berat
Asam Oleat	Cis-9- Octadecenoic	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	58,13
Asam Palmitat	Hexadecanoic	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	18,46
Asam Linoleat	Cis-9,cis-12- Octadecadienoic	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	12,26
Asam Stearat	Octadecanoic	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	11,14

## 8.2. Bahan Bakar Minyak Komersial sebagai Standar

*Hydrocracking* minyak nyamplung pada reaktor *Parr* USA dengan suhu reaksi 350°C dan tekanan 30 bar selama 2 jam menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan produk bahan bakar cair, seperti bensin (gasoline), minyak tanah (kerosin) dan solar (gasoil). Komponen yang terkandung didalam produk berdasarkan informasi analisa GCMS yang disesuaikan dengan hasil analisa bahan contoh BBM komersial. Bahan bakar komersial yang dijadikan pembanding berasal dari SPBU (Satuan Pengisian Bahan bakar Umum) digunakan sebagai bahan bakar pembanding (Gambar 8.2).

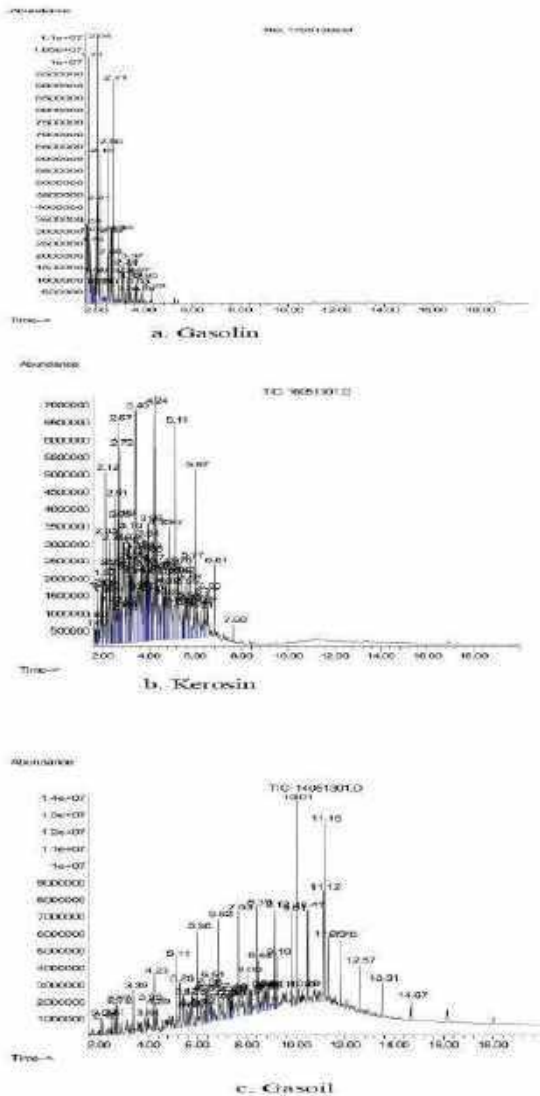
Komponen utama yang terdapat pada gasoline (Gambar 8.2.a) diantaranya adalah methylcyclohexane, toluene, cyclooctane, 3-octane, ethylbenzene; 1,3-dimethyl-benzene, 1-ethyl-2-methylbenzene. Sementara Retention Time (RT) yang ditunjukkan pada kromatogram berkisar pada RT 1,6 – 4,28. Bahan bakar kerosin mengandung komponen utama adalah : 1,2-dimethyl benzene; 1,2,4-trimethyl benzene, 4-ethyl-1,2-dimethyl benzene, naphthalene, kerosin memiliki RT 1,61-7,6 (Gambar 8.2.b). Kromatogram produk gasoil memberikan RT 2,05 - 14,67 (Gambar 8.2.c) memiliki komponen nonana, decana, pentadecana, octadecana.

Pengelompokan senyawa-senyawa penyusun dari ketiga jenis bahan bakar tersebut, berdasarkan jumlah atom C dan RT. Gasolin memiliki jumlah atom C (5-10) dengan titik didih (70 – 140) ° C, kerosin memiliki atom C = 11-13 memiliki titik didih (180- 250) °C, dan gasoil jumlah Carbon pada kisaran 14-20 serta titik didih (270-350) °C.

Penentuan jenis bahan bakar dapat pula ditentukan berdasarkan RT (*retention time*) yang ditampilkan oleh peak-peak pada hasil analisa GC maupun GCMS. Kisaran RT untuk produk gasolin, kerosin dan gasoil dapat di klasifikasikan sebagai berikut :

<i>Gasoline</i>	: Residence Time 0 – 4
<i>Kerosene</i>	: Residence Time 2 – 8
<i>Diesel</i>	: Residence Time 2 – 14

*Proses Hydrocracking Minyak Nyamplung menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*

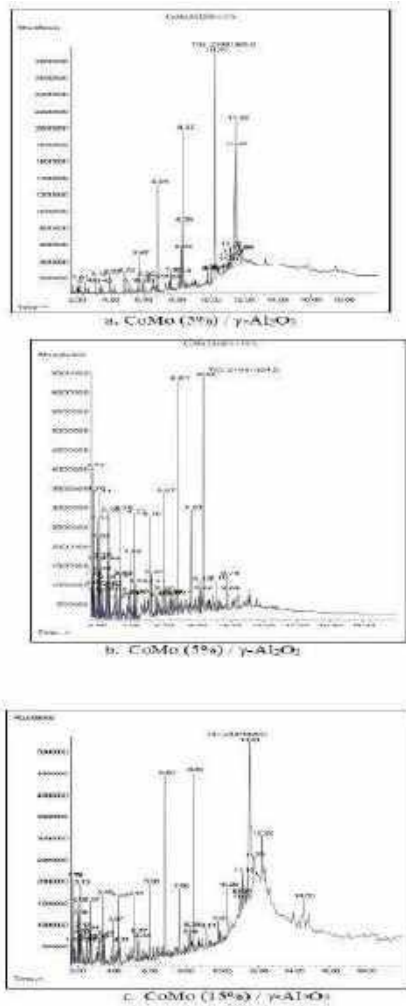


**Gambar 8.2.** Kromatogram GCMS bahan bakar komersial pada SPBU: gasoline (a), kerosin (b) dan gasoil (c).

### **8.3. Hydrocracking minyak nyamplung dengan katalis**

#### **CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Reaksi *hydrocracking* menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menunjukkan diffraktogram yang tajam terutama untuk *loading* 10 % CoMo. Ketajaman peak-peak tersebut menunjukkan bahwa asam lemak dalam minyak nyamplung telah terkonversi hampir 100 % (Gambar 8.3).



**Gambar 8.3.** Diffraktogram GCMS produk hydrocracking minyak nyamplung menggunakan katalis CoMo (5%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a), CoMo (10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b), CoMo (15%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (c).

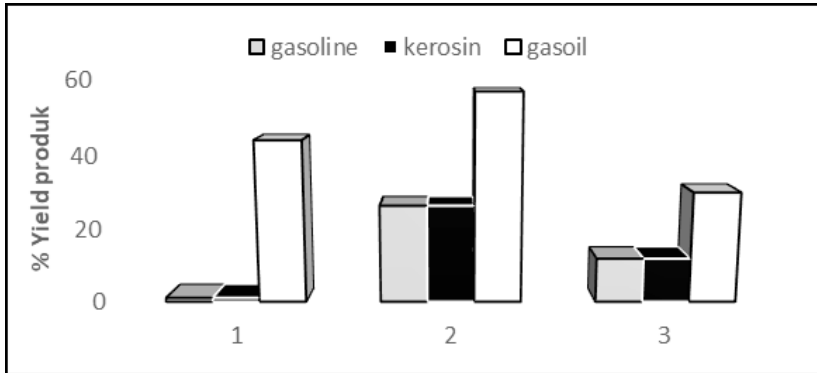
Diffraktogram hasil *hydrocracking* menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan intensitas puncak yang relevan dengan kromatogram bahan bakar standar. Produk yang diperoleh berada di *Retention Time* (RT) yang tersebar pada range gasoline, kerosin dan diesel oil (Gambar 8.3.a). Puncak dengan intensitas besar mulai tersebar di RT gasolin sampai gasoil, hal ini menunjukkan kinerja katalis CoMo loading 10 % sangat tinggi (Gambar 8.3.b). Penambahan loading CoMo menunjukkan peak yang menurun di RT gasolin sampai gasoil. Fenomena ini menunjukkan performa katalis sudah mulai menurun saat loading 15% CoMo (Gambar 8.3.c).

Komponen penyusun gasoline terdiri senyawa 2-oktana, metil sikloheksana, etil sikloheksana, etil benzena, toluena, xylen. Kerosin memiliki senyawa penyusun yakni : nonana; 1,4-dimetilbensana; 1-metil-2-metilbenzena, oktilbenzena, naftalena, 1-metil-naphtalena, 2-etil-naftalena; 1,7-dimeil-naftalena; 1,2,4-trimetil benzena. Senyawa penyusun gasoil terdiri atas : dekana, undekana, dodekana, tridekana, tetradekana, pentadekana, heksadekana, oktadekana, nonadekana.

Bahan bakar cair seperti gasolin, kerosin dan gasoil mengandung polutan seperti sulfur . Jenis sulfur ini terdiri dari : metil propil sulfide dan 3-metil tialsiklo heksana, merkaptan, sulfida, disulfida, siklo-pentana-tial, siklo-heksana-tial, tiasiklo-heksana, tiofena, benzo-tiofena, benzo-tiofena dan di-benzo-tiofena. Produk *hydrocracking* menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan produk ramah lingkungan karena tidak mengandung senyawa sulfur di dalam produk.

Senyawa kimia yang terdapat pada produk gasoline terdiri atas senyawa aromatik. Komponen ini sangat diharapkan terdapat pada produk gasoline karena menghasilkan angka oktan yang lebih tinggi. Menurut Knothe dkk (2010), komponen hexadecana mampu mereduksi emisi gas NO<sub>x</sub> sebesar 15,7% dan emisi partikulat 45%.

Sementara dodecana mengurangi emisi gas NO<sub>x</sub> sebanyak 15,5% serta emisi partikular berkurang 49,5% untuk produk gasoil.

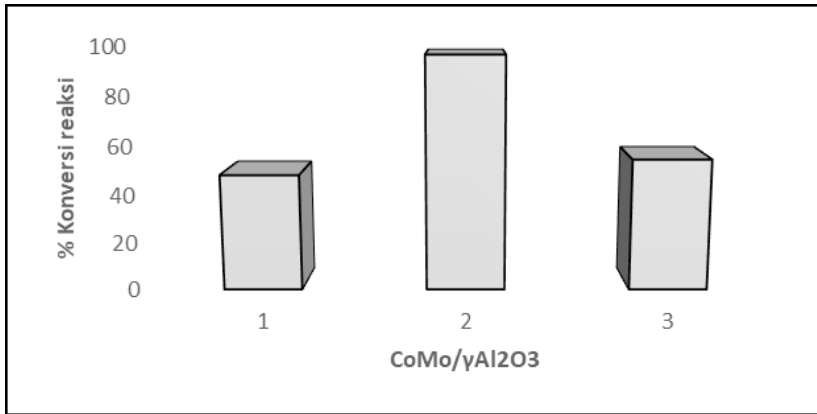


**Gambar 8.4.** Grafik hubungan antara persentase yield produk *hydrocracking* minyak nyamplung dengan jenis katalis : (1)5%CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,(2)10%CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3)15%CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan persentase 10% CoMo memberikan *yield* tertinggi dibanding loading 5% dan 15% (Gambar 8.4). Penambahan persentase CoMo pada support ini menunjukkan batas maksimal pada *loading* 10% dan pada 15% *yield* produk tidak lagi mengalami peningkatan *yield*. *Yield* gasoline dan kerosin mengalami peningkatan secara signifikan dari *loading* 5 % menjadi 10% katalis CoMo. Hal ini menunjukkan kemampuan katalis ini memiliki efektifitas dalam memproduksi ion karbonium untuk memotong ikatan rantai karbon yang panjang (gasoil) menjadi lebih pendek (kerosin dan gasoline). Meskipun demikian produk gasoil memiliki persen *yield* tertinggi.

Kondisi ini relevan dengan hasil konversi reaksi *hydrocracking* dimana katalis 10% CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan konversi tertinggi dibanding loading 5 % dan 15 % CoMo (Gambar 8.5).





**Gambar 8.5.** Grafik hubungan antara konversi reaksi (%) hydrocracking minyak nyamplung dengan jenis katalis : (1)5%CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,(2)10%CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (3)15%CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Kemampuan katalis dengan support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> menghasilkan konversi tertinggi karena adanya komposisi logam CoMo yang tersebar di permukaan katalis. Sisi aktif logam tersebut mampu menyerap hidrogen untuk proses hidrogenasi. Selain itu, sisi aktif asam yang terdeposisi dipermukaan katalis cukup besar sehingga proses cracking lebih optimal. Konversi tertinggi yang diperoleh 98,97% dalam proses *hydrocracking* menggunakan katalis 10% CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sehingga 10% CoMo adalah loading yang paling optimum pada katalis ini.

Sementara penelitian sebelumnya menghasilkan konversi sebesar 14,6% dengan katalis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> loading Mo 12 (% wt) dan Co (4%) melalui reaksi HDS Thiophene, (Yu dkk, 2008). Penelitian lainnya yakni konversi methyl heptanoate dan methyl hexanoate menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan proses sulfidasi menghasilkan konversi reaksi 46,6% (suhu 250°C), 78,4% (suhu 275°C) serta 100% (suhu 300°C), (Senol dkk,2005), sementara untuk katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

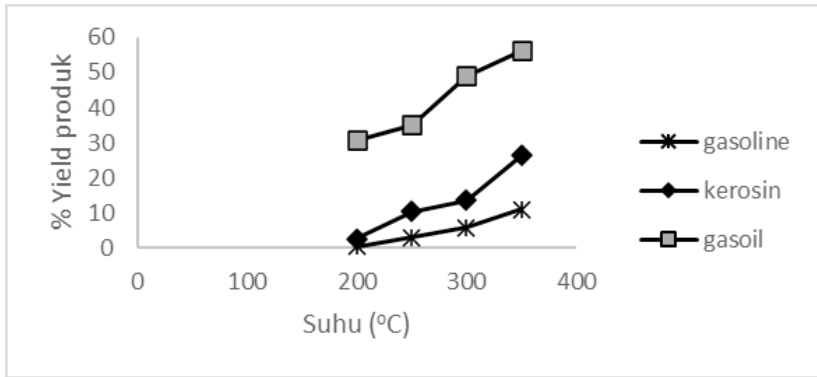
dalam bentuk oksida menghasilkan konversi 13,0% pada suhu reaksi 300°C.

Peneliti yang lain menggunakan TEOS dan 2-propanol dengan proses kalsinasi pada suhu 500°C selama 3 jam. Reaksi catalytic cracking n-dodecana dilaksanakan pada suhu 500°C, konversi reaksi yang diperoleh berkisar 68 – 89 % dengan jenis produk gas (C1 – C4) 47 – 58 % serta gasoline (C5 – C11) dengan persentase 42 – 53 % (Ishihara dkk,2012).

Reaksi cracking palm oil pada suhu 450°C dengan katalis HZSM-5 menghasilkan yield gasoline 44,6%, kerosin 19,6% dan diesel 6,7%, untuk katalis MCM-41 diperoleh yield gasoline 20,9%, kerosin 3,4% dan diesel 30,6%, katalis gabungan 10% MCM-41+ HZSM-5 yield yang dihasilkan adalah 47% gasoline, 14,4% kerosin, 6,6% diesel (Lavrenov,2011).

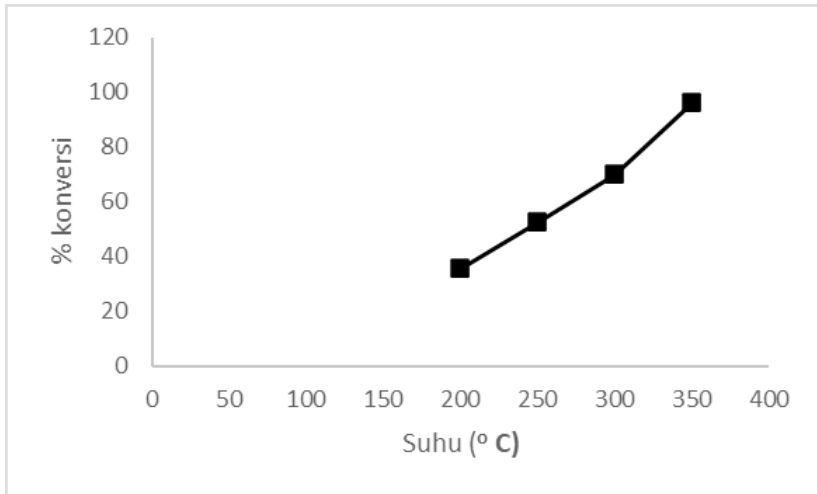
Katalis terbaik yang dihasilkan adalah CoMo (10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Kriteria katalis terbaik berdasarkan uji aktivitas katalis yang menghasilkan konversi dan yield tertinggi. Katalis tersebut diambil sebagai wakil dari semua jenis katalis yang digunakan pada *hydrocracking* minyak nyamplung. Fenomena reaksi *hydrocracking* dapat diketahui dengan variasi suhu dan waktu reaksi, sehingga tipe reaksi dan kinetika reaksi dapat ditentukan.

Uji aktivitas katalis CoMo (10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> berdasarkan suhu reaksi 200, 250, 300, dan 350 (°C) menghasilkan selektifitas tertinggi adalah gasoil (Gambar 8.6).



**Gambar 8.6.** Grafik hubungan Yield produk dengan suhu reaksi menggunakan katalis CoMo (10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Variabel suhu bertujuan untuk mengetahui suhu optimum pada penelitian ini. Profil suhu terhadap produk menunjukkan penambahan persen yield setiap kenaikan suhu. Suhu tinggi pada reaksi hydrocracking menghasilkan ion karbonium yang lebih lama terbentuk, sehingga hidrokarbon rantai panjang lebih banyak yang terpotong menjadi rantai hidrokarbon rantai pendek. Oleh sebab itu, konversi reaksi yang diperoleh semakin meningkat setiap kenaikan suhu reaksi (Gambar 8.7).



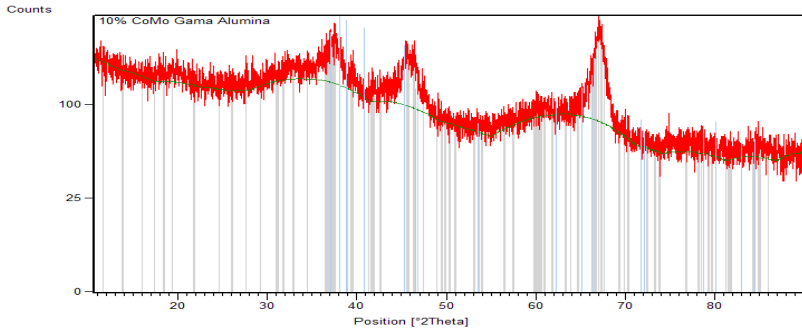
**Gambar 8.7.** Grafik hubungan konversi reaksi dengan suhu reaksi menggunakan katalis CoMo (10%)/  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Pembentukan produk hydrocracking dipengaruhi oleh suhu reaksi. Penambahan suhu menyebabkan proses dekarboksilasi, dekarbonilasi dan deoksigenasi lebih maksimal serta ion karbonium yang terbentuk lebih lama sehingga proses cracking bisa optimum. Berdasarkan konversi tertinggi bahwa suhu optimum adalah 350 °C.

#### **8.4. Perbandingan katalis CoMo (10%)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nonsulfidasi dengan CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi.**

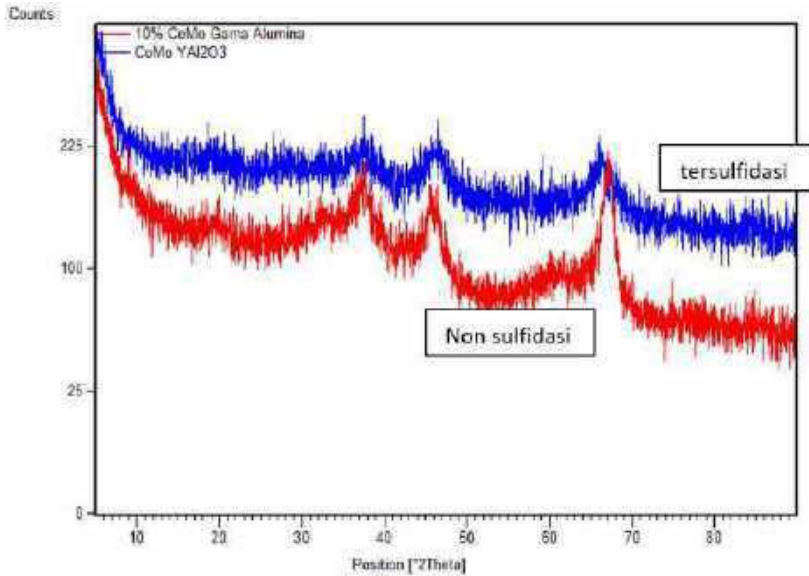
Katalis 10% CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> non sulfidasi memiliki fasa aktif di permukaan katalis adalah alumina oksida dengan tiga jenis kode berbeda (kode reference :00-013-0373; 00-016-0394; 00-001-1303; 00-001-1307). Komponen terdeposisi lainnya adalah logam CoMo 01-077-7524 (Gambar 8.8).

*Proses Hydrocracking Minyak Nyamplung menjadi Bahan Bakar Cair  
Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



**Gambar 8.8.** Kromatogram analisa XRD katalis 10% CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nonsulfidasi.

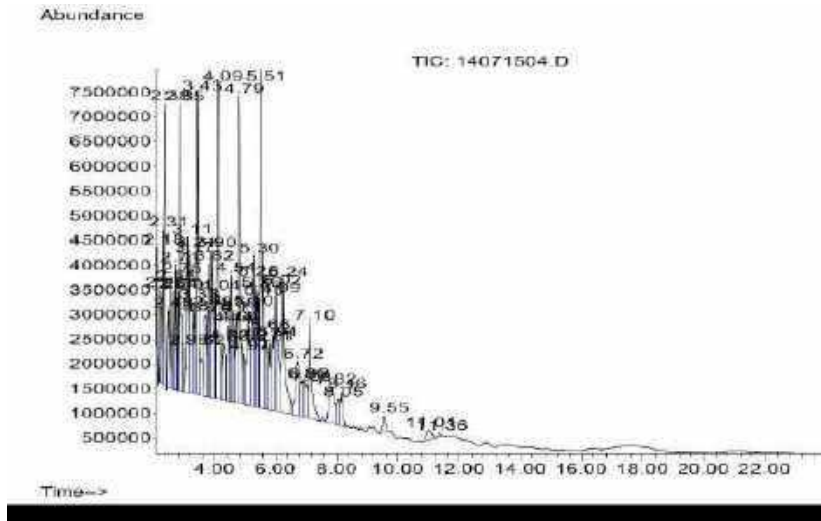
Logam CoMo yang terdapat pada permukaan katalis berfungsi untuk mengikat hidrogen sehingga terjadi proses hidrogenasi senyawa olefin menjadi ikatan jenuh. Keutamaan dari proses *hydrocracking* dibanding *cracking* karena adanya proses hidrogenasi yang akan menghasilkan produk yang lebih berkualitas dibanding produk yang dihasilkan melalui proses *cracking*. Sementara fungsi support akan membentuk ion karbonium untuk memutuskan ikatan rantai karbon panjang.



**Gambar 8.9.** Kromatogram analisa XRD katalis 10% CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (non sulfidasi) dan CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi.

Perbedaan kromatogram yang ditunjukkan oleh katalis nonsulfidasi dan tersulfidasi di puncak alumina oksida yang terlihat lebih tajam (Gambar 8.9). Hal ini sesuai dengan hasil analisa *X'Pert HighScore Plus* diperoleh score untuk alumina oksida pada katalis tersebut cukup kuat dengan berbagai jenis kode referensi.

*Proses Hydrocracking Minyak Nyamplung menjadi Bahan Bakar Cair Menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



**Gambar 8.10.** Kromatogram analisa GCMS katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi pada suhu 300° C.

Aktivitas katalis tersulfidasi dan nonsulfidasi diuji pada kondisi operasi yang sama dengan tujuan untuk mengetahui kemampuan kedua katalis dalam mengkonversi minyak nyamplung. Uji aktivitas kedua katalis dilakukan pada suhu 300°C dan 350° C, tekanan 30 bar, waktu reaksi selama 2 jam. Produk hydrocracking dengan katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi pada suhu 300°C dianalisa dengan GCMS, menghasilkan difraktogram dengan intensity puncak yang tajam masih sedikit (Gambar 8.10). Konversi reaksi minyak nyamplung menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tersulfidasi pada suhu 300° C yakni 65,52 %. Produk gasoline 9,97 %; kerosin 18,17 % dan gasoil 35,38 % (Tabel 8.2).





menghasilkan gasoline lebih tinggi dibanding katalis tanpa sulfidasi pada suhu tinggi. Salah satu yang menyebabkan gasolin dan kerosin lebih banyak diproduksi adalah umur karbonium lebih lama.

**Tabel 8.2.**

Kinerja katalis tersulfidasi dan nonsulfidasi dalam *hydrocracking* minyak nyamplung.

Hasil analisa	Katalis CoMo/ $\gamma$ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
	Tersulfidasi		Tanpa Sulfidasi	
	300° C	350 °C	300° C	350° C
gasoline (%)	9,97	16,29	5,64	10,95
kerosin (%)	18,17	24,63	13,42	26,24
gasoil (%)	35,38	54,95	49,02	56,27
Konversi (%)	65,52	98,89	70,10	96,16
Luas permukaan katalis (m <sup>2</sup> /gr)	197.35		116,46	

Produk gasoil adalah jenis terbanyak yang dihasilkan pada *hydrocracking* minyak nyamplung menggunakan katalis yang berbasis CoMo. Secara umum dapat disimpulkan bahwa katalis CoMo selektif terhadap gasoil. Perbedaan komponen yang terdeposisi pada kedua katalis tersebut karena adanya perbedaan saat preparasi katalis yaitu proses sulfidasi. Katalis tersulfiasi umumnya logam oksida mengikat atom sulfur pada sisi aktif logamnya. Sementara katalis nonsulfidasi dengan proses hidrasi saat preparasi terdapat komponen logam CoMo.

Penelitian yang dilakukan Senol dkk (2005) melalui konversi methyl heptanoate dan methyl hexanoate menggunakan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan proses sulfidasi menghasilkan konversi reaksi 46,6 % (suhu 250°C), 78,4 % (suhu 275°C) serta 100% (suhu 300°C).

Berdasarkan perbandingan antara katalis tersulfidasi dan tanpa sulfidasi jenis CoMo/  $\gamma$ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yield dan konversi yang tidak jauh berbeda. Demikian pula dengan penelitian sebelumnya yang dilakukan oleh beberapa peneliti, sehingga dapat disimpulkan katalis CoMo tanpa sulfidasi dapat dijadikan katalis alternatif untuk proses *hydrocracking*.

## DAFTAR PUSTAKA

- Ancheyta.J., Sanchez.S., Rodriguez.M., 2005, Kinetic modeling of hydrocracking of heavy oil fractions : A review, *Catalysis Today*, 109, 76-92.
- Anderson.A.J., García.F.M., 2005, *Supported Metals in Catalysis*, Imperial Collage Press, Singapore.
- Al-Zeglayer.Y.S., Sunderland.P., Al-Mary.W., Al-Mubaddel..F., Ibrahim .A. A., Bhartiya.K. B., Jibril .B .Y., 2005, Activity of CoMo/ $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Catalyst in Hydrodesulfurization : effect of CoMo ratio and drying condition. *Applied catalysis*, 282 : 163 – 171.
- Bekkum, H.V., Flainigen, E.M., Jansen, J.C.(1991). *Introduction to Zeolite Science and Practice*. Vol. 58, New York.
- Bartholomew.H. C., 2001, Mechanisms of catalyst deactivation. *Applied Catalysis A: general*, 212 : 17-60.
- Bhatia.S., Ooi Y.S., 2007, Aluminium-containing SBA-15 as cracking catalyst for The production of biofuel from waste used palm oil, *Microporous and Mesoporous Material*, 102: 310-317.
- Babenko.SV, Pakhomov.A.N, and Buyanov.A.R,2009, Investigation of the Thermal Stability of the Chromia–Alumina Catalysts for the Process of the One-Stage Dehydrogenation of n-Butane, *Catalysis in Industry*, Vol. 1, No. 1: 43–49.
- Bezergianni.S, Kalogianni.A, 2009, Hydrocracking of used cooking oil for biofuels production, *Bioresource Technology*, 100, 3927 – 3932.

- Burnens.G.,Buochy.C.,Guillon.E.,Martens.J.A.(2011).Hydrocracking reaction pathways of 2,6,10,14-tetramethylpentadecane model molecule on bifunctional silica–alumina and ultrastable Y zeolite catalysts. *Journal of Catalysis*,282,145-154.
- Blue print Ditjen Migas, 2011, Cadangan minyak Bumi di Indonesia.
- Chew Leng.T, and Bhatia.S., 2009, Effect of catalyst additives on the production of biofuels from palm oil cracking in a transport riser reactor, *Bioresource*, 100: 2540 – 2545.
- Barrón.C.E.A., Melo-Banda.AJ., E.Dominguez.M.J., M. Hernández. E., R.Silva.R., T.Reyes.T., M.Meraz.A.M., 2011, Catalytic hydrocracking of vegetable oil for agrofuels production using Ni-Mo, Ni-W, Pt and TFA catalysts supported on SBA-15, *Catalysis Today*, 166: 102-110.
- de Haan.R., Joorst. G., Mokoena. E., Nicolaides. C.P.,2007, Non-sulfided nickel supported on silicated alumina as catalyst for the hydrocracking of n-hexadecane and of iron-based Fischer-Tropsch wax, *Applied Catalysis A: General*, 327: 247–254.
- Echard.M., Leglise.J., 2000, Sulphidation of an oxidic CoMo/ $\gamma$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst under practical conditions : different kinds of sulphur species. *catalysis letters*, 72 : 83-89.
- Elbert,L.,Little, Jr. & Roger, G., 2003, Kamani (Calophyllum inophyllum), *Agriculture Handbook, Tropical Agriculture and Human Resources*.University of Hawai, Manoa.
- Fogler S.H., 1999, *Elements of Chemical Reaction Engineering*, Fourth Edition, Prentice Hall, USA.
- Fernandez, M.B., Tonetto, G.M., Crapiste, G., Damiani, D.E., 2007, Kinetics of the hydrogenation of sunflower oil over alumina supported palladium catalyst, *Int.J.Chem.React.Eng.* 5, A 10.

- Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost.R., Santamaria. J., Fierro, J.L.G., 2007, Biodiesel from sunflower oil by using activatedcalcium oxide, Applied catalysis B : Enviromental, 71, 317 – 326.
- Garcia.B, Gonzalez.G, Ocanto.F, Linares.F.C.,2012, CoMo/Zn-Hydroxyapatites as catalysts for the hydrodezulfurization reaction of thiophene, India.J. of Chem.Tech., 19 ; 403-408.
- Haber J, Block.H.J, and Delmon.B, 1995, Manual of Methods and Procedures for Catalyst characterization, Pure & Appl. Chem., Vol. 67, Nos 8/9: 1257-1306.
- Hardjono, A., Teknologi Minyak Bumi, 2000, Gadjah Mada University Press, Yogyakarta.
- Hsu.C.S., and Robinson.P.R., 2006, Practical Advance in Petroleum Processing, Springer science Business Media, Inc, USA.
- Hensen. E.J.M., Van Veen. J.A.R, de Schepper.I.M, 2008, High Pressure Sulfidation of hydrotreating catalyst, A.I. Dugulan and IOS Press, Amsterdam.
- Huraiche-Ancuña.R, Pawelec.B, Rivera-Muñoz.E, Nava.R, Espino.J, Fierro.G.L.J, (2009). Comparison of the morphology and HDS activity of ternary Co-Mo-W catalysts supported on P-modified SBA-15 and SBA-16 substrates, Applied Catalysis B, 92: 168-184.
- Hathurusingha. S., Ashwath.N., Subedi. P., 2011, Variation in oil content and fatty acid profile of callophyllum inophyllum L. With fruit maturity and its implications on resultant biodiesel quality. Industrial Crops and Product, 33: 629-632.
- Hambali Erliza, Thahar A, Nisyaw F.N., Biladi.D.B.C., Haryanto.D.H., 2015, Peta jalan litbang bahan bakar nabati : Menuju Mandiri Energi, Bab II, PT.Penerbit IPB Press, Bogor.

- Irina.V, Deliy.V.I, Vlasova.N.E, Nuzhdin.L.A, Bukhtiyarova.A.G, 2011, The comparison of sulfide CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in methyl palmitate and methyl heptanoate hydrodeoxygenation, Recent Researches in Engineering and Automatic Control, ISBN: 978-1-61804-057-2, Russia.
- Istadi, 2011, Teknologi Katalis untuk Konversi Energi Fundamental dan Aplikasi, Graha Ilmu, Yogyakarta.
- Ishihara.A., Nakajima.K., Hirado.M., Hashimoto.T, Nasu.H., 2012, Pore size control of a Novel Amorphous Silica-Alumina with large Mesopore by the gel skeletal reinforcement and its catalytic cracking properties, ACS Symposium series, American Chemical society, Washington
- Ishihara.A., Fukui.N., Nasu.H., Hashimoto.T., 2014, Hydrocracking of soybean oil using zeolite-alumina composite supported NiMo catalysts, Fuel, 134, 611 – 617.
- Jin Hao, Yi Xiaodong, Sun Xiaodan, Qiu Bo, Fang Weiping, Weng Weizheng, Wan Huilin, “Influence of H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> loading on hydrocracking activity of non-sulfide Ni–H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>/SiO<sub>2</sub> catalysts”, Fuel 89 (2010), pp. 1953–1960.
- Jantharak Pongsatorn , Kiatkittipong Worapon, Wongsakulphasatch Suwimol, Laosiripojana Navadol, Assabumrungrat Suttichai, 2012, Green diesel production from hydrotreating of oleic acid over CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMoW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, PROCEEDING 19<sup>th</sup> Regional Symposium on Chemical Engineering , ISBN: 978-602-9494-30-3.
- Knothe, G., 2010, Biodiesel and renewable Diesel: A comparison, Progress in Energy and Combustion Science 36: 364-373.

- Krár.M., Kovács.S., Kalló.D., Hancsók .J., 2010, Fuel purpose hydrotreating of sunflower oil on CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Bioresource Technology*, 101, 9287–9293.
- KPH Kendal, 2011, Monitoring dan Evaluasi Jenis Tanaman Rimba Eksotik, PERHUTANI
- Leliveld.G.R, van Dillen.J.A, Geus.W.J, and Koningsberger.C.D, 1998, Structure and Nature of the Active sites in CoMo Hydrotreating Catalysts conversion of Thiophene.
- Levenspiel Octave, 1999, *Chemical Reaction Engineering*, Third edition, John Wiley & Sons, Newyork.
- La Parola.V., Deganello.G., Venezia.M .A., 2004, CoMo catalysts supported Onaluminosilicates : synergy between support and sodium effects. *Applied catalysis*, 260 : 237-247.
- Lukic, I. Kristic, J., Jovanovic, D., Skala,D., 2009, Alumina silica supported K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> as a catalyst for biodiesel synthesis from sunflower oil, *Bioresource Tehnology*, 100, 4690-4696.
- Lavrenov.V.A, Bogdanets.N.E, Chumachenko. A. Yu, and Likholobov. A.V, 2011, *Catalytic Processes for the Production of Hydrocarbon Biofuels from Oil and Fatty Raw Materials: Contemporary Approaches*, *Catalysis in Industry*, Vol. 3, No. 3 : 250–259.
- Liu Jing, Fan Kai, Tian Weiqian, Liu Can, Rong Long, 2012, Hydroprocessing of Jatropha oil over NiMoCe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, xxx : 1-7.
- Muralidhar.G, Massoth.E.F, Shabtai.J., 1984, Catalytic Functionalities of Supported sulfides, *Jour. Of cat*, 85; 44-52.
- Mohammad.M, Hari.K.T, Yakob.Z, Sharima,Y.C, Sopian,K., 2013, Overview on the production of paraffin based biofuels via

catalytic hydrodeoxygenation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 22 : 121-132.

- Nasution.S.A., Sidjabat Oberlin.,Morina., 2010, Proses Pembuatan Bahan Bakar Bensin dan Solar Ramah Lingkungan, LEMIGAS, Kementerian Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia, Jakarta.
- Nava.R., Infantes, Molina.A., Castano.P., Gull-lopez.R., Pawelec., 2011, Inhibition of CoMo/HMS Catalyst deactivation in the HDS of 4,6-DMDBT by support modification with Phosphat, *Fuel*, 90, 276-2737.
- Nam Hoai, T.L, Vinh, Q.T., 2011, Preparation of Biofuels by Catalytic Cracking Reaction of Vegetable Oil Sludge, *Fuel* 90: 1069-1075.
- Ong. C. H., Mahlia. I. M. T., Masjuki. H. H, Norhasyima S. R., 2011, Comparison of palm oil, *Jatropha curcas* and *Calophyllum inophyllum* for biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15: 3501–3515.
- Poling Bruce.E., Prausnitz John.M., O'Connell, 2001, *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill, New York.
- Peraturan Menteri ESDM RI No.12, tahun 2012, Menteri Energi dan Sumber Daya Energi Republik Indonesia.
- Peraturan Menteri ESDM RI No.20, tahun 2014, Menteri Energi dan Sumber Daya Energi Republik Indonesia.
- Puron H., Arcelus-Arrillaga.P., J.L.Chin., Pinilla. K.K., Fidalgo. B., Millan. M., 2014, Kinetic analysis of vacuum residue hydrocracking in early reaction stages, *Fuel*, 117 : 408–414.
- Rene Bernard.J, 2012, *Industrial Catalyst & Process*, Total Professor Associates (TPA) Integrated week.



- Rosyadi Erlan, 2012, Konversi Minyak nabati menjadi green Diesel dan green gasoline dengan proses hydrocracking dan hydrotreating pada katalis NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, NiMo/SiO<sub>2</sub>, dan NiMo/Zeolit, Disertasi Doktor, Institut Teknologi Sepuluh November, Surabaya.
- Rasyid.R., Aditya Ricco, Lusita Devita Dian, Mahfud.M, Roesyadi Achmad, 2015, Efektifitas Katalis Co/Mo Pada Hydrocracking Minyak Nyamplung', Reaktor, 15(4), pp. 268–273.
- Rasyid.R., Prihartantyo,A., Mahfud.M, Roesyadi Achmad (2015) , Hydrocracking of Calophyllum inophyllum Oil with Non-Sulfide CoMo Catalysts, Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 10(1), pp. 61–69. doi: 10.9767/brec.10.1.6597.61-69.
- Rasyid, R., Malik Rahmaniah, Kusuma H.S., Roesyadi Achmad, Mahfud.M, (2018) , Triglycerides Hydrocracking Reaction of Nyamplung Oil with Non-sulfided CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts, Bulletin of Chemical Reaction Engineering and Catalysis, 13 (2), pp. 196-203
- Stark.J.W., 2005, Catalyst Preparation, Institute of Chemical and Bioengineering ETH Honggerberg, HCI 107, 8093, Zurich.
- Senol.I.O, Viljava.R.T, Krause.I.O.A., 2005, Hydrodeoxygenation of methyl esters on sulphided NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts, Cat.Today, 331-335.
- Sathra. S. V, Selvaraj. K. D, Kalimuthu. J, Periyaman.M.P, Subramanian. S., 2001, Two-step biodiesel production from calophyllum inophyllum oil: optimization of modified  $\beta$ -zeolite catalyzed pre- treatment, Bioresource Technology, 102: 1066-1072.

- Solis.D., Ramírez.J., Cuevas.R., Contreras.R., Cartéz.T., Aguilar.M., 2007, Synthesis and Characterization of CoMo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MgO-(X) catalysts doped with alkaline oxides (K, Li), *Superficies y vacío*, 20: 19-26.
- Sildir.H., Arkun.Y., Cakal.B., Gokce.D., Kuzu.E., 2012, A dynamic non-isothermal model for a hydrocracking reactor: Model development by the method of continuous lumping and application to an industrial unit, *Journal of Process Control* 22 ,1956 – 1965.
- Sotelo-Boyás.R., Trejo-Zárraga.F., and Hernández-Loyobook Felipe de Jesús edited by Iyad Karamé, 2012, ISBN 978-953-51-0785-9, Chapter:8, <http://dx.doi.org/10.5772/48710>.
- Turaga.T.U., Song.C., 2002, MCM-41-Supported Co-Mo Catalysts for Deep Hydrodesulfurization of Light cycle oil-based real feedstock. *Fuel Chemistry Division*, 47,2 : 457-459.
- Twaig.A.F., Mohamed.R.A., Bhatia.S., 2003, Liquid hydrocarbon fuels from palm oil by catalytic cracking over aluminosilicate mesoporous catalysts with various Si/Al ratios, *Microporous and Mesoporous Material*, 64: 95 – 107.
- Tamunaidu.P, Bhatia Subhash, 2006, Catalytic cracking of palm oil for the production of biofuels: Optimization studies, *Bioresource Technology*, 98, 3593 – 3601.
- Taufiqurrahman, N., Mohamed.R.A., and Bhatia.S., 2010, Deactivation and coke combustion studies of nanocrystalline zeolite beta in catalytic cracking of used palm oil, *Chemical Engineering*, 164: 413 – 421.
- Tayeb, K. B., Lamonier, C., Lancelot, C., Fournier, M., Payen, E., Bonduelle, A., & Bertoncini, F., 2010, Study of the active phase of NiW hydrocracking sulfided catalysts obtained from

an innovative heteropolyanion based preparation. *Catalysis Today*, 150, 207-212.

Ward. W. J., 1993, Hydrocracking processes and catalysts, *Fuel Processing Technology*, 35: 55-85.

Yang Hong., Fairbridge. C., Hill.J., Ring.Z., 2004 Comparison of hydrogenation and mild hydrocracking activities of Pt-supported catalysts, *Catalysis Today*, 93-95 : 457 – 465.

Yang, Y., & Gilbert, A., & Xu, C., 2009, Hydrodeoxygenation of biocrude in supercritical hexane with sulfided CoMo and CoMoP catalysts supported on MgO: A model compound study using phenol, *Applied Catalysis A: General*, 360, 242-249.

Yu Ying., Zhao.Y., 2011, Kinetics of asphaltene thermal cracking and catalytic hydrocracking, *Fuel Processing Technology*, 92 : 977-982.

<http://www.dephut.go.id/index.php/news/details/5829/> di akses 7-7-2015.

<http://www.intechopen.com/books/hydrogenation/hydroconversion-of-triglycerides-into-green-liquid-fuels> di akses 6-7-2015.

<http://www.bphmigas.go.id/komoditas-bbm> di akses 1-12-2015.

## BIOGRAFI PENULIS



Rismawati Rasyid lahir di Palopo, Sulawesi selatan tanggal 5 Oktober 1971. Sejak SD sampai SMA mengikuti pendidikan di kota Palopo, SDN 253 Sabbang Paru, SMPN1 dan SMAN 1. Kuliah S1 dilangsungkan di Jurusan Teknik Kimia FTI UMI di kota Makassar dan selesai di tahun 1998. Sejak tahun 2000 diangkat menjadi Dosen Yayasan Wakaf Universitas Muslim Indonesi (YW-UMI). Pendidikan S2 dilanjutkan pada Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada (UGM) di kota Yogyakarta dari tahun 2003-2005 dengan beasiswa BPPS dari Pemerintah. Jenjang pendidikan S3 dilaksanakan di Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) di Surabaya dengan beasiswa BPPS dari Pemerintah sejak tahun 2012-2016. Aktif sebagai dosen di S1 dan S2 Jurusan Teknik Kimia serta Program Profesi Insinyur FTI UMI. Matakuliah yang diajarkan seperti Teknik Reaksi Kimia (TRK), Teknologi Katalis dan Teknologi Biofuel. Selama menjadi Dosen, pernah menjadi Sekretaris Jurusan Manajemen Industri, Sekretaris Jurusan Teknik Kimia, Kepala Laboratorium Kimia dasar, Kepala Laboratorium Fisika dan menjabat sebagai Kepala Laboratorium Pengantar Teknik Kimia (PTK) sampai saat ini. Konsentrasi penelitian dibidang energi terbarukan pembuatan Biofuel dan katalis, mendapatkan dana Hibah dari DIKTI pada tahun 2013-2016 dengan skim Hibah Bersaing, tahun 2017-2019 mendapatkan bantuan penelitian Hibah dari DRPM DIKTI dengan skim Penelitian Unggulan Perguruan Tinggi (PUPT), selanjutnya penelitian dengan skim Penelitian Terapan Unggulan Perguruan Tinggi (PTUPT) dengan jangka waktu 3 tahun mulai 2021-2023. Penulis telah mempublikasikan artikel pada jurnal nasional terakreditasi maupun jurnal dan prosiding terindeks scopus. Saat ini aktif sebagai riviewer jurnal terakreditasi SINTA di JCPE dan jurnal Valensi. Terdaftar sebagai anggota Persatuan

## Insinyur Indonesia (PII) dan Perkumpulan Dosen Indonesia Semesta.



Penulis adalah dosen di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS sejak 1978, mengampu beberapa matakuliah diantaranya Operasi Teknik Kimia, bernama lengkap Prof. Dr. Ir. Achmad Roesyadi, DEA. Lahir di Sampang tanggal 28 April 1950. Setelah menyelesaikan S-1 di Jurusan Teknik Kimia Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) pada tahun 1978, kemudian melanjutkan pendidikan program S3 di Universite Technologie de Compiegne (UTC) Perancis selesai pada tahun 1987. Beberapa pengalaman di bidang industri antara lain team konsultan PT. Inhutani pada pendirian pabrik tepung sagu; team penanggulangan limbah padat PT Badak Bontang; team konsultan pendirian pabrik Garam Rakyat PT Garam; team konsultan pendirian Pabrik Gondorukem PT Perhutani; Ketua Himpunan Polymer Cabang Jawa Timur 1996-2000; Ketua Konsultan MK Pendirian Pabrik Soda Waru; Team Studi Dampak Pembangunan PLTN-Desalinasi di Madura; Team Survey dan Penyuluhan Industri Kerajinan Batik Sendang Lamogan, Lamogan-Jawa Timur; Anggota Dewan Komisaris PT Garam 2007-2012. Sekertaris Jendral Forum Intelektual Indonesia 2008-sekarang. Sekretaris Jenderal Dewan Pembangunan Madura 2005-sekarang, sebagai Kepala Laboratorium Teknik Reaksi Kimia di Jurusan Teknik Kimia FTI-ITS, penulis secara konsisten mengembangkan beberapa penelitian berbasis pengembangan reaktor dan katalis yang difokuskan pada pemanfaatan energi alternatif dan sumber daya alam sampai sekarang.



Mahfud lahir di Bangkalan 2 Agustus 1961, memulai pendidikan formalnya diusia sekitar enam tahun dari SD sampai Perguruan tinggi di Surabaya (SDN Gatotan II, SMP Negeri 2, SMAN 5, ITS). Setelah lulus kuliah di ITS pada 1985, Mahfud bekerja menjadi staff pengajar di Jurusan Teknik Kimia ITS. Pada tahun 1989 mendapatkan beasiswa dari pemerintah perancis BGF (Boursier du Gouvernement Francais) untuk melanjutkan studinya di ENSIC (Ecole Nationale Superieure Industrie Chimique) program DEA (Master Engineering) dan Program Doktor di INPL (Institute Nationale Polytechnique de Lorraine) sampai tahun 1994. Selama menjadi dosen di jurusan teknik kimia ITS, pernah menjadi ketua program studi pasacasarjana teknik kimia ITS dan sebagai perintis pembukaan Program S3 teknik Kimia ITS tahun 2001. Pada tahun 2003 – 2007 menjadi Ketua Jurusan Teknik Kimia ITS dan selanjutnya menjadi Pembantu Dekan I Fakultas Teknologi Industri sampai akhir tahun 2011. Menjadi Kepala Laboratorium Proses Kimia 2004-2020. Selain itu aktif melakukan penelitian dan menulis makalah di seminar nasional maupun Internasional. Jabatan Guru Besar diperolehnya pada tahun 2007. Saat ini sebagai Kepala Laboratorium Proses Reaksi Kimia & Konversi Biomassa dan aktif membimbing mahasiswa S1, S2 dan S3 dibidang Teknologi Proses dengan tema penelitian pengembangan proses-proses dengan menggunakan bahan baku alam dan agro-industri (minyak nabati dan turunannya), termasuk mengembangkan potensi minyak atsiri di Indonesia (minyak nilam, minyak kenanga, minyak cengkeh, minyak jeruk, minyak sereh wangi, dll). SCOPUS satatus : Hindex 11, 93 documents, 491 citation. Aktif juga di organisasi kemasyarakatan dan profesi antara lain APTEKINDO (Asosiasi Pendidikan Teknik Kimia Indonesia), METI (Masyarakat Energi Terbarukan Indonesia), MASKIBBU (Masyarakat Klaster Berbasis Tebu).