

LAPORAN TUGAS AKHIR PENELITIAN
PROSES UPGRADING DARI PIROLISIS OIL DENGAN KATALITIK HDO
DI PUSAT PENELITIAN KIMIA-LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN
INDONESIA (P2KIMIA-LIPI)
(22 Februari 2016 – 10 Juni 2016)



OLEH :

MENTARI ULFA NURHIKMATULFALAH (1512038)

NUR AZMI FAIZAH (1512039)

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA POLIMER
POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN
2016

LAPORAN TUGAS AKHIR PENELITIAN
PROSES UPGRADING DARI PIROLISIS OIL DENGAN KATALITIK HDO
DI PUSAT PENELITIAN KIMIA-LEMBAGA ILMU PENGETAHUAN
INDONESIA (P2KIMIA-LIPI)
(22 Februari 2016 – 10 Juni 2016)



OLEH :

MENTARI ULFA NURHIKMATULFALAH (1512038)
NUR AZMI FAIZAH (1512039)

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA POLIMER
POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN
2016

LEMBAR PERSETUJUAN DOSEN PEMBIMBING

**POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN RI**

JUDUL : PROSES UPGRADING DARI PIROLISIS OIL
DENGAN KATALITIK HDO

NAMA/NIM : MENTARI ULFA NURHIKMATULFALAH
(1512038)
NUR AZMI FAIZAH (1512039)

PROGRAM STUDI : TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diperiksa dan disetujui untuk
diajukan serta dipertahankan
dalam sidang tugas akhir
Politeknik STMI Jakarta
Kementerian Perindustrian RI

Ketua Program Studi
Teknik Kimia Polimer

Dosen Pembimbing

Ir. Roosmariharso, MBA
NIP : 195405231980031004

Sakri Widhianto, S.Teks, MM
NIP : 195303171978031001

**LEMBAR PERSETUJUAN DOSEN PEMBIMBING
POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN RI**

JUDUL : PRA RANCANGAN PABRIK ETIL ASETAT DARI
ETANOL DAN ASAM ASETAT DENGAN
KAPASITAS 100.000 TON/TAHUN

NAMA/NIM : MENTARI ULFA NURHIKMATULFALAH
(1512038)
NUR AZMI FAIZAH (1512039)

PROGRAM STUDI : TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diperiksa dan disetujui untuk
diajukan serta dipertahankan
dalam sidang tugas akhir
Politeknik STMI Jakarta
Kementerian Perindustrian RI

Ketua Program Studi
Teknik Kimia Polimer

Dosen Pembimbing

Ir. Roosmariharso, MBA
NIP : 195405231980031004

Sakri Widhianto, S.Teks, MM
NIP : 195303171978031001

LEMBAR PENGESAHAN
POLITEKNIK STMI JAKARTA
d.h SEKOLAH TINGGI MANAJEMEN INDUSTRI
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN REPUBLIK INDONESIA

JUDUL : PROSES UPGRADING DARI PIROLISIS OIL DENGAN
KATALITIK HDO

DISUSUN OLEH :

NAMA/NIM : MENTARI ULFA NURHIKMATULFALAH / 1512038
NUR AZMI FAIZAH / 1512039

PROGRAM STUDI : TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah Diuji oleh Tim Penguji Sidang Tugas Akhir
Program Studi Teknik Kimia Polimer
Politeknik STMI Jakarta pada hari Selasa, 19 Juli 2016

Jakarta, 04 Agustus 2016

Pembimbing,

Sakri Widhianto, S.Teks, MM

NIP. 195303171978031001

Penguji,

Penguji,

Dr. Ir. Agus Mundiyo

NIP. 19540328 198203 1 003

Ir. Parulian Leonard M, MM

NIP. 195702141985031002

KATA PENGANTAR

Assalamualaikum Wr. Wb.

Puji syukur penyusun ucapkan kehadiran Allah SWT atas segala rahmat dan karunia yang telah diberikan sehingga laporan penelitian ini dapat penyusun selesaikan dengan baik. Laporan penelitian ini dilakukan oleh dua orang yaitu Mentari Ulfa Nurhikmatulfalah dan Nur Azmi Faizah. Keberhasilan penyelesaian laporan ini tidak terlepas dari orang-orang disekitar penyusun yang telah memberikan bimbingan, bantuan dan dorongan semangat yang diberikan hingga terselesaikannya laporan penelitian ini. Rasa terimakasih penyusun ucapkan kepada :

1. Orang tua penyusun yang tidak henti-hentinya memberikan dukungan secara moral, materi dan doa sehingga laporan ini dapat terselesaikan dengan baik.
2. Bapak Dr. Mustofa, ST, MT selaku Direktur Politeknik STMI Jakarta.
3. Bapak Ir. Roosmariharso, MBA selaku Ketua Jurusan Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta.
4. Bapak Sakri Widhianto, S.Teks, MM selaku Dosen Pembimbing Kami. Terimakasih atas bimbingan dan masukan dalam penyelesaian laporan penelitian ini.
5. Bapak Dr. Nino Rinaldi selaku Pembimbing di Pusat Penelitian Kimia-LIPI. Terimakasih atas ilmu dan masukan yang bijaksana untuk dapat menambah pengetahuan penyusun.
6. Mas Arif selaku Pembimbing Lapangan dan Bapak Dadi. Terimakasih telah sangat membantu dalam pelaksanaan penelitian ini.
7. Sahabat seperjuangan Teknik Kimia Polimer Angkatan 2012 yang selalu memberikan motivasi dan dukungan yang luar biasa. Semoga kita semua lulus bersama tahun ini. Aamiin

8. Rekan-rekan dari UNES (Emas, Rizka, Afrin, Yeni) dan IPB (Asdani) yang setia menjadi teman sharing di laboratorium.
9. Semua pihak yang telah membantu penyusunan laporan ini yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penyusun menyadari bahwa laporan ini masih sangat jauh dari kata sempurna, oleh karena itu penyusun mengharapkan saran dan kritik yang membangun agar lebih baik lagi di masa yang akan datang. Akhir kata, penyusun mengharapkan agar semua tugas yang penyusun laksanakan selama ini mendapat pahala dari Allah SWT dan semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi kita semua *Aamiin Yaa Robbal Alaamiin*.

Serpong, Juni 2016

Penyusun

DAFTAR ISI

KATA PENGANTAR	iii
DAFTAR GAMBAR	vii
DAFTAR TABEL	viii
ABSTRAK	ix
BAB I PENDAHULUAN	1
I.1. Latar Belakang	1
I.2. Rumusan Masalah	2
I.3. Batasan Masalah	2
I.4. Tujuan Penelitian	2
I.5. Manfaat Penelitian	3
I.6. Ruang Lingkup Penelitian	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
II.1 Biomassa	4
II.2 Cangkang Kepala Sawit	5
II.3 Pirolisis Biomassa	7
II.4 <i>Bio-Oil</i>	10
II.5 <i>Upgrading bio-oil</i>	11
II.6 Hidrodeoksigenasi	12
II.7 Katalis	13
II.7.1 Preparasi Katalis	15
II.7.2 Komponen Penyangga (Support)	16
II.8 Karakterisasi Katalis	18
II.8.1 Brunauer Emmet and Teller (BET)	18
II.8.2 X-Ray Diffractometer (XRD)	18
II.8.3 Fourier Transform Infra Red (FTIR)	20

II.9 Analisa Produk	21
II.10 Bahan Bakar	21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	24
III.1 Metodologi	24
III.2 Percobaan	24
III.2.1 Bahan	24
III.2.2 Alat	25
III.2.3 Prosedur	26
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	33
IV.1 Karakterisasi Katalis	33
IV.1.1 Metode Brunauer Emmet and Teller (BET)	33
IV.1.2 Metode X-Ray Diffractometer (XRD)	37
IV.1.3 Metode Fourier Transform Infra Red (FTIR)	40
IV.2 Analisa Produk	44
BAB V PENUTUP	46
V.1 Kesimpulan	46
V.2 Saran	46
DAFTAR PUSTAKA	
LAMPIRAN	

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Cangkang Kelapa Sawit	6
Gambar IV.1	Hasil XRD γ -Al ₂ O ₃ , Mo komersial dan Mo/ γ -Al ₂ O ₃	37
Gambar IV.2	Hasil XRD ZSM-5, Mo/ZSM-5 dan Mo komersial	38
Gambar IV.3	Hasil XRD Cr-Pillared, Mo/Cr-Pillared dan Mo komersial	39
Gambar IV.4	Hasil FTIR γ -Al ₂ O ₃ dan Mo γ -Al ₂ O ₃	41
Gambar IV.5	Hasil FTIR ZSM-5 dan Mo/ZSM-5.....	42
Gambar IV.6	Hasil FTIR Cr-Pillared dan Mo/Cr-Pillared.....	43
Gambar IV.7	Hasil <i>Elemental Analysis</i> dan Nilai HHV	44
Gambar IV.8	Hasil Tingkat Deoksigenasi.....	45

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Potensi dan manfaat limbah kelapa sawit	6
Tabel II.2	Karakterisasi kandungan cangkang kelapa sawit	7
Tabel II.3	Presentase produk dari berbagai jenis pirolisis	8
Tabel II.4	Sifat fisik dan sifat kimia dari <i>bio-oil</i>	10
Tabel II.5	Penanda bilangan gelombang untuk piridin teradsorpsi pada posisi asam Bronsted dan Lewis, 1300 – 1700 cm ⁻¹	20
Tabel II.6	Bahan Bakar Padat	22
Tabel II.7	Bahan Bakar Cair	22
Tabel II.8	Bahan Bakar Gas	23
Tabel IV.1	Hasil BET Katalis Mo dengan Variasi Penyangga	33
Tabel IV.2	Hasil BET Penyangga	33
Tabel IV.3	Hasil Keseluruhan Karakterisasi	

ABSTRAK

Pengembangan *bio-oil* sebagai teknologi *bio-base product* sangat menjanjikan terutama untuk energi. Akan tetapi, *bio-oil* ini tidak bisa langsung diproses menjadi produk siap pakai seperti bahan bakar lainnya karena sifat kimianya yang sangat jauh dari sifat-sifat bahan bakar. Tujuan dari penelitian ini adalah mengetahui karakteristik dari katalis logam berpeyangga yaitu NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ZSM-5 dan NiMo/Cr-Pillared dan mengurangi kandungan O₂ pada *bio-oil*. Penelitian ini menggunakan *bio-oil* dengan metode pirolisis biomassa cangkang kelapa sawit serta *upgrading Treatment* dengan metode hidroleoksidasi (HDO). Dengan *batch reactor* sebagai reaktor yang digunakan pada proses HDO dengan suhu operasi 300°C dan tekanan operasi 60 bar dan waktu operasi yang sama untuk setiap suhu yaitu 4 jam. Hasil penelitian menyimpulkan bahwa karakteristik dari ketiga katalis logam berpeyangga yaitu NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ZSM-5 dan NiMo/Cr-Pillared memiliki luas permukaan luas permukaan pori yang bagus setelah diimpregnasi dengan logam Mo, memiliki fasa amorf dimana penyebaran logam Mo merata, dan memiliki sisi keasaman yang tinggi. Selanjutnya analisa produk yang ter-upgrade menggunakan *Elemental Analysis* memperlihatkan presentase kandungan O₂ pada *bio-oil* kurang berhasil diturunkan dan masih tergolong tinggi karena adanya proses *venting* yang dilakukan.

Kata kunci : Hidroleoksidasi, *Bio-oil*, Katalis, *Elemental Analysis*.

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN TUGAS AKHIR

Kami Mahasiswa program studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian Republik Indonesia.

Nama : Mentari Ulfa Nurhikmatulfallah
NIM : 1512038
Program Studi : Teknik Kimia Polimer

Dengan ini menyatakan bahwa hasil karya Tugas Akhir yang saya buat dengan judul :

PROSES UPGRADING DARI PIROLISIS OIL DENGAN KATALITIK HDO

- Dibuat dan diselesaikan sendiri, dengan menggunakan literatur hasil kuliah, survei lapangan, bimbingan dengan dosen pembimbing, melalui tanya jawab maupun asistensi serta buku-buku jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya tulis Tugas Akhir ini.
- Bukan merupakan duplikasi yang sudah dipublikasikan atau yang pernah dipakai untuk mendapatkan gelar sarjana di Universitas/Perguruan Tinggi lain, kecuali pada bagian-bagian tertentu digunakan referensi pendukung untuk melengkapi informasi dan sumber informasi dengan dicantumkan melalui referensi yang semestinya.
- Bukan merupakan karya tulis terjemahan dari kumpulan buku atau jurnal acuan yang tertera dalam referensi, pada karya Tugas Akhir saya.

Jika terbukti saya tidak memenuhi apa yang telah saya nyatakan seperti yang diatas, maka karya Tugas Akhir saya ini dibatalkan.

Jakarta, Juni 2016

Yang Membuat Pernyataan

Mentari Ulfa Nurhikmatulfalah

NIM : 1512038

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN TUGAS AKHIR

Kami Mahasiswa program studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian Republik Indonesia.

Nama : Nur Azmi Faizah

NIM : 1512039

Program Studi : Teknik Kimia Polimer

Dengan ini menyatakan bahwa hasil karya Tugas Akhir yang saya buat dengan judul :

PROSES UPGRADING DARI PIROLISIS OIL DENGAN KATALITIK HDO

- Dibuat dan diselesaikan sendiri, dengan menggunakan literatur hasil kuliah, survei lapangan, bimbingan dengan dosen pembimbing, melalui tanya jawab maupun asistensi serta buku-buku jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya tulis Tugas Akhir ini.
- Bukan merupakan duplikasi yang sudah dipublikasikan atau yang pernah dipakai untuk mendapatkan gelar sarjana di Universitas/Perguruan Tinggi lain, kecuali pada bagian-bagian tertentu digunakan referensi pendukung untuk melengkapi informasi dan sumber informasi dengan dicantumkan melalui referensi yang semestinya.
- Bukan merupakan karya tulis terjemahan dari kumpulan buku atau jurnal acuan yang tertera dalam referensi, pada karya Tugas Akhir saya.

Jika terbukti saya tidak memenuhi apa yang telah saya nyatakan seperti yang diatas, maka karya Tugas Akhir saya ini dibatalkan.

Jakarta, Juni 2016

Yang Membuat Pernyataan

Nur Azmi Faizah

NIM : 1512039

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

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

Hidrokarbon, terutama bahan bakar minyak, merupakan kebutuhan vital dalam industri transportasi. Biasanya hidrokarbon ini bersumber dari bahan bakar fosil. Tetapi, penggunaan bahan bakar fosil secara terus-menerus untuk memperoleh hidrokarbon dan sumber energi menyebabkan permasalahan pemanasan global dengan meningkatnya konsentrasi CO₂ di dalam udara (Jacobson *et al*, 2013).

Untuk menangani permasalahan ini, dilakukan konversi biomassa untuk memperoleh hidrokarbon sebagai alternatif. Minyak nabati merupakan sumber alternatif yang menjanjikan dalam produksi bahan bakar nabati, yaitu biohidrokarbon.

Rantai asam lemak mirip dengan rantai hidrokarbon n-parafin, sehingga dengan melakukan proses modifikasi untuk menghilangkan ikatan rangkap dan gugus karboksil pada asam lemak, dapat diperoleh senyawa n-parafin untuk sintesis bahan bakar hayati (Cooper & Bray, 1963). Metode yang dapat dilakukan untuk sintesis biohidrokarbon yang baik adalah proses *hydrotreating*, yaitu proses deoksigenasi dengan perlakuan hidrogen yang melibatkan reaksi utama, yaitu hidrideoksigenasi dan reaksi samping berupa dekarboksilasi (Mohammad *et al*, 2012). Jika minyak

nabati mengandung asam-asam lemak tak jenuh, maka sebelum reaksi *hydrotreating* terjadi, akan berlangsung penjenuhan gugus-gugus rangkap (Hudaya, Liana & Soerawidjaja, 2012).

Pengolahan *bio-oil* melalui proses hidroleoksidasi ini melibatkan katalis untuk mempercepat laju reaksi dan meningkatkan selektivitas. Yang perlu diteliti lebih jauh adalah perbandingan hasil hidroleoksidasi menggunakan katalis dari percobaan dengan berbagai variasi penyangga dan katalis komersial untuk mengetahui performa katalis dari hasil percobaan tersebut dalam menghasilkan hidrokarbon terbaharukan.

I.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan uraian di atas maka dapat dirumuskan permasalahan sebagai berikut :

1. *Bio-oil* ini tidak bisa langsung diproses menjadi produk siap pakai seperti bahan bakar lainnya karena sifat kimianya yang sangat jauh dari sifat-sifat bahan bakar dan masih banyaknya kandungan O₂.
2. Pengaruh sifat penyangga pada katalis NiMo terhadap reaksi hidroleoksidasi.

I.3 Batasan Masalah

Dalam penelitian ini permasalahan dibatasi oleh :

1. *Bio-oil* yang digunakan berasal dari biomassa cangkang kelapa sawit dengan metode pirolisis dengan kondisi operasi 600°C.
2. Reaksi hidroleoksidasi dengan kondisi operasi suhu 300°C dan tekanan 60 bar selama 4 jam.

I.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dari penelitian ini diantaranya yaitu :

1. Untuk mengetahui karakteristik dari katalis logam berpenyangga yaitu NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ZSM-5 dan NiMo/Cr-Pillared.
2. Untuk mengurangi kandungan O₂ pada *biooil* melalui reaksi hidredeoksigenasi.

I.5 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan dapat membantu mengembangkan *bio-base product* menggunakan biomassa yang berasal dari cangkang kelapa sawit dan membuatnya menjadi energi terbarukan.

I.6 Ruang Lingkup Penelitian

Penelitian ini dilakukan dalam skala laboratorium Katalis, Pusat Penelitian Kimia-Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia (P2KIMIA-LIPI) Serpong, dengan bahan-bahan yang digunakan antara lain katalis NiMo, *Bio-oil* dan variasi penyangga γ -Al₂O₃, ZSM-5 dan Cr-Pillared.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Biomassa

Biomassa adalah bahan organik yang dihasilkan melalui proses fotosintetik, baik berupa produk maupun buangan. Contoh biomassa antara lain adalah tanaman, pepohonan, rumput, limbah pertanian, limbah hutan, tinja dan kotoran ternak. Selain digunakan untuk tujuan primer serat, bahan pangan, pakan ternak, minyak nabati, bahan bangunan dan sebagainya, biomassa juga digunakan sebagai sumber energi (bahan bakar). Yang digunakan adalah bahan bakar biomassa yang nilai ekonomisnya rendah atau merupakan limbah setelah diambil produk primernya (Pari dan Hartoyo, 1983).

Energi biomassa dapat menjadi sumber energi alternatif pengganti bahan bakar fosil (minyak bumi) karena beberapa sifatnya yang menguntungkan yaitu, dapat dimanfaatkan secara lestari karena sifatnya yang dapat diperbaharui (*renewable resources*), relatif tidak mengandung unsur sulfur sehingga tidak menyebabkan polusi udara dan juga dapat meningkatkan efisiensi pemanfaatan sumber daya hutan dan pertanian (Widarto dan Suryanta, 1995).

Biomassa dapat digunakan secara langsung (misalnya, membakar kayu untuk pemanas atau memanaskan dan memasak) atau secara tidak langsung mengkonversikannya menjadi bahan bakar gas atau cair atau senyawa kimia dengan treatment tambahan. Metode ini sudah banyak digunakan terutama di daerah pedesaan. Teknologi konversi dapat dipakai langsung (melepaskan energi secara langsung), dalam bentuk panas atau listrik, atau mungkin mengubahnya ke bentuk lain, seperti biofuel cair atau biogas terbakar (Ningrum, 2011). Teknologi konversi tersebut antara lain :

1. Konversi termal

Proses dominan untuk mengkonversi biomassa menjadi bentuk lain kimia. Pembakaran, torrefaction, pirolisis dan gasifikasi termasuk ke dalam proses ini.

2. Konversi kimia

Berbagai proses kimia dapat digunakan untuk mengkonversi biomassa menjadi bentuk lain, seperti untuk menghasilkan bahan bakar yang lebih nyaman digunakan, diangkut atau disimpan atau untuk mengeksplorasi beberapa properti dari proses itu sendiri.

3. Konversi biokimia

Sebagai bahan alami, biomassa banyak proses biokimia yang sangat efisien telah dikembangkan di alam untuk memecah molekul-molekul yang terdiri dari biomassa, dan banyak dari proses-proses biokimia konversi dapat dimanfaatkan. Konversi biokimia memanfaatkan enzim dari bakteri dan mikroorganisme untuk memecah biomassa. Dalam kebanyakan kasus mikroorganisme yang digunakan untuk melakukan proses konversi : Pencernaan anaerob, fermentasi dan pengemposan (Anissa, 2012).

II.2 Cangkang Kelapa Sawit

Pohon kelapa sawit terdiri dari dua spesies *Arecaccae* atau family palma yang digunakan masuk untuk pertanian komersial dalam pengeluaran minyak kelapa sawit. Kelapa sawit termasuk tumbuhan pohon. Tingginya dapat mencapai 24 meter. Akar serabut tanaman kelapa sawit mengarah ke bawah dan samping. Selain itu juga terdapat akar napas yang tumbuh mengarah ke samping atas untuk mendapatkan tambahan aerasi (Fitagri, 2007).

Di Indonesia, kelapa sawit berkembang dengan pesat dan perkebunannya yang banyak tersebar diberbagai wilayah. Provinsi Riau merupakan daerah yang mempunyai luas kebun sawit terbesar di Indonesia dengan produksi sawit tahun 2010 sebesar 6.064.391 ton (Febijanto,2011). Dengan berkembangnya lahan perkebunan dan industri kelapa sawit, maka bertambah limbah dari kelapa sawit tersebut, salah satunya adalah cangkang kelapa sawit.



Gambar II.1 Cangkang Kelapa Sawit

Tabel II.1 Potensi dan manfaat limbah kelapa sawit (Ningrum, 2011)

Jenis limbah	Potensi per ton (TBS %)	Manfaat
Tandan kosong	23,0	Pupuk kompos, pulp, kertas, papan partikel, energy
<i>Wet decante solid</i>	4,0	Pupuk, kompos, makanan ternak
Cangkang	6,5	Arang, karbon aktif, papan partikel, energy
Serabut	13,0	Energi, pulp kertas, papan partikel
Limbah cair	50,0	Pupuk, air irigasi

Cangkang kelapa sawit merupakan salah satu jenis limbah padat hasil samping dari industri pengolahan kelapa sawit, yang saat ini masih menimbulkan permasalahan bagi lingkungan hidup. Hal ini disebabkan karena limbah ini di produksi dalam jumlah besar dan sukar terdegradasi atau terurai secara alami di lingkungan. Kandungan cangkang kelapa sawit terdapat pada Tabel II.2 di bawah ini :

Tabel II.2 Karakterisasi kandungan cangkang kelapa sawit (Pranata, 2007)

Komponen	Nilai (%)
Selulosa	26,6
Hemiselulosa	27,7
Lignin	29,4
Air	8,0
Komponen ekstraktif	4,2
Abu	0,6
Uronat anhidrat	3,5
Nitrogen	0,1

Oleh karena itu, limbah ini sangat berpotensi jika dikembangkan menjadi produk – produk yang bermanfaat dan memberi nilai tambah dari aspek ekonomi serta ramah lingkungan.

II.3 Pirolisis Biomassa

Pirolisis adalah dekomposisi termokimia dari biomassa menjadi berbagai produk yang berguna, baik dalam ketiadaan total oksidator atau dengan pasokan terbatas yang tidak mengizinkan gasifikasi ke tingkat yang cukup. Ini adalah salah satu tahap reaksi beberapa zona atau diamati dalam *gasifier* jika kita menggunakan aplikasi gasifikasi. Selama pirolisis, molekul hidrokarbon besar kompleks biomassa terurai menjadi yang relatif lebih kecil dan sederhana gas, cair, dan *char*. Pirolisis memiliki kesamaan dan beberapa tumpang tindih dengan proses seperti *cracking*, karbonisasi, *devolatilization*, distilasi kering, dan termolisis, tetapi tidak memiliki kesamaan dengan proses gasifikasi, yang melibatkan reaksi kimia dengan eksternal yang dikenal sebagai media gasifikasi. Pirolisis biomassa biasanya dilakukan pada rentang suhu yang relatif rendah 300 sampai 650°C dibandingkan dengan 800 sampai

1000°C untuk gasifikasi. Produk pirolisis tergantung pada desain *pyrolyzer*, karakterisasi fisik dan kimia dari biomassa, dan parameter operasi penting seperti tingkat pemanasan, suhu pirolisis, waktu tinggal saat reaksi. Selain itu, kandungan tar dan hasil produk lain tergantung pada tekanan, komposisi ambient gas, dan adanya katalis mineral (Ningrum,2011). Masing – masing produk pirolisis merupakan bahan bakar yang dapat dikonversi dengan berbagai cara. Pirolisis dapat dibagi menjadi beberapa jenis berdasarkan produk utama yang dihasilkan dan dibedakan berdasarkan presentase produk yang dihasilkan

Tabel II.3 Presentase produk dari berbagai jenis pirolisis (Czernick, 2002)

Jenis Pirolisis	Produk		
	Cairan (%)	Arang (%)	Gas (%)
Fast Pyrolysis	75	12	13
Karbonisasi	30	35	35
Gasifikasi	5	10	85

Berdasarkan tingkat pemanasan, pirolisis dapat secara luas diklasifikasikan sebagai lambat (*slow pyrolysis*) dan cepat (*fast Pyrolysis*). Hal ini dianggap lambat jika waktu, $t_{heating}$, diperlukan untuk memanaskan bahan bakar dengan suhu pirolisis jauh lebih lama dari karakteristik waktu reaksi pirolisis, t_r , dan sebaliknya.

Ada beberapa varian lainnya tergantung pada media dan tekanan di mana pirolisis yang dilakukan. Untuk pirolisis lambat dan pirolisis cepat pada umumnya dilakukan dengan tidak adanya medium perantara. Sedangkan proses yang memerlukan medium seperti air (*hyrouspyrolysis*) atau hydrogen (*hydropyrolysis*) digunakan untuk produksi bahan kimia tertentu (Annisa, 2012).

Prinsip dasar dari proses pirolisis adalah degradasi ikatan kimia pada umpan yang terjadi akibat pemanasan yang cepat tanpa kehadiran oksigen. Dari hasil perengkahan struktur umpan, dihasilkan senyawa tertentu pada *bio-oil*, seperti fenol,

air, levoglucosan, hidroksiasetaldehida; pada gas, seperti metana, hidrogen, karbonmonoksida; dan pada arang, seperti cincin aromatik (Ningrum,2011).

Untuk kondisi operasi proses pirolisis, pada temperature dibawah 300°C, maka reaksi yang dominan adalah dehidrasi yang menghasilkan gas CO₂, air, dan CO. Produk utama yang dihasilkan adalah arang. Pada temperatur diantara 400°C, terjadi depolimerisasi yang menghasilkan levoglucosan. Pemanasan yang tinggi mengakibatkan reaksi dehidrasi sangat kecil terjadi sehingga hasil utamanya adalah berupa *liquid*.

Proses pembuatan *bio-oil* biasanya menggunakan metode *fast Pyrolysis* dengan kondisi operasi antara 450-600°C. dalam proses pirolisis, akan terbentuk primary gas seiring dengan peningkatan suhu secara periodic. *Primary* gas ini akan mengalami kondensasi sehingga pada akhirnya menjadi cairan yang diharapkan. Namun, bila suhu terlalu tinggi, maka akan terbentuk *secondary* gas yang sukar untuk dikondensasi, sehingga produk utamanya akan berwujud gas (Muthia, 2011).

Bila suhu terlalu rendah, komponen *char* akan lebih banyak terbentuk daripada cair. Selain itu, dikhawatirkan reaksi tidak berjalan dengan optimal sehingga komposisi produk kurang sesuai dengan yang diinginkan. Oleh karena itu, untuk memproduksi *bio-oil* dengan jumlah maksimal, digunakan kondisi operasi optimal seperti yang terdapat dalam spesifikasi metode *fast pyrolysis* (Annisa, 2012).

Pirolisis biomassa umumnya berlangsung melalui serangkaian jalur reaksi kompleks. Pada tingkat pemanasan yang rendah (<100°C/ menit), bahan biomassa terurai melalui tahap evolui kelembaban, dekomposisi hemiselulosa, dan dekomposisi selulosa (Raveendran et al., 1996), sedangkan peningkatan jumlah *yield bio-oil* pada suhu 350°C sampai 550°C diikuti dengan peningkatan produksi lignin yang berasal dari oligomers tak larut dalam air namun larut dalam CH₂Cl₂. Pada tingkat pemanasan pirolisis cepat (10°C/min) saat suhu mencapai 300°C terjadi degradasi dari hemiselulosa. Hemiselulosa merupakan polimer dari beberapa monosakarida seperti pentosan (C₅H₈O₄) dan heksosan (C₆H₁₀O₅). Pirolisis pentosan menghasilkan furfural, furan dan derivatnya beserta satu seri panjang asam – asam karboksilat.

Pirolisis heksosan terutama menghasilkan asam asetat dan homolognya. Pada suhu antara 356°C dan 360°C berpengaruh dalam degradasi selulosa. Selulosa adalah makromolekul yang dihasilkan dari kondensasi linear struktur heterosiklik molekul glukosa. Pirolisis selulosa berlangsung dalam dua tahap. Tahap pertama adalah reaksi hidrolisis menghasilkan glukosa, dan tahap ke dua menghasilkan asam asetat dan homolognya, bersama – sama air dan sejumlah furan dan fenol. Sedangkan degradasi lignin terjadi pada rentang suhu degradasi selulosa dan hemiselulosa (gracia-Perez et al., 2001). Lignin merupakan sebuah polimer kompleks yang mempunyai berat molekul tinggi dan tersusun atas unit – unit fenil propane. Senyawa–senyawa yang diperoleh dari pirolisis struktur dasar lignin berperan penting dalam memberikan aroma asap produk asapan. Senyawa ini adalah fenol, eter fenol seperti guaiakol, siringol dan homolog serta derivatnya. Mekan kandungan jumlah karbon, selulosa dan hemiselulosa pada umpan biomassa akan mempengaruhi jumlah *bio-oil* yang dihasilkan (Ningrum, 2011).

II.4 Bio-oil

Bio-oil merupakan produk utama yang diinginkan pada proses pirolisis. *Bio-oil* tersusun atas campuran uap organik seperti asam, alkohol, aldehyd, eter, ester, keton, furan, fenol, butanedion, methanol, dan hidrokarbon.

Bio-oil sangat menjanjikan dan dapat digunakan untuk berbagai keperluan industri antara lain sebagai *combustion fuel* dan *power generation* untuk memproduksi bahan kimia serta dapat dicampur dengan minyak diesel sebagai bahan bakar mesin diesel.

Tabel II.4 Sifat fisik dan sifat kimia dari *bio-oil*

Sifat Fisik	Keterangan
Penampilan/rupa	Cairan coklat tua. Berdasarkan bahan baku dan tipe pirolisis yang dipakai, warna yang ditampilkan biasanya menjadi hitam samapi coklat kemerah – merahan atau hijau tua.

Bau	Berbau asap tajam yang dapat mengiritasi maka jika terbuka terhadap udara luar untuk waktu yang lama.
Kandungan air	Cairan mengandung kandungan air yang berbeda yang berbentuk campuran fasa tunggal yang stabil. Biasanya kandungannya sebesar 15-30% berat, tergantung dari cara memproduksi cairan.
Densitas	Densitas dari cairan sangat tinggi yaitu 1,2 kg/L dibandingkan dengan bahan bakar cair ringan yang sekitar 0,85 kg/L.
Viskositas	Viskositas dari <i>bio-oil</i> bervariasi dari yang terendah yaitu 40 cp hingga yang tertinggi 100 cp. Viskositas berguna pada beberapa aplikasi bahan bakar.
Pengaruh waktu	Berubahnya waktu menyebabkan viskositas dan menurunnya volatilitas.

Sumber : Aston University , 2009 dalam Annisa, 2012

II.5 *Upgrading Bio-oil*

Dalam proses pirolisis juga sudah diterangkan bahwa produk intermediet dominan yang dihasilkan adalah *bio-oil*. *Bio-oil* merupakan produk yang menjanjikan untuk teknologi *bio-base product*, namun *bio-oil* tidak bisa digunakan langsung karena mengandung banyak senyawa organik hasil pirolisis selulosa, hemiselulosa, dan lignin (Peby, 2010).

Terdapat juga beberapa teknologi konversi *bio-oil* menjadi produk yang diinginkan. Berikut ini adalah beberapa teknologi konversi *bio-oil* menjadi produk (Bulushev et al., 2011).

a) Gasifikasi

Produk dari proses gasifikasi *bio-oil* adalah produk intermediet berupa syngas dan dapat digunakan untuk tenaga listrik atau lebih lanjut dapat diubah menjadi bahan bakar berfasa cair melalui sintesis *Fischer-Tropsch* atau pembentukan methanol. Proses ini membutuhkan suhu yang tinggi (lebih dari 700°C).

b) *Hydrotreating*

Hydrotreating adalah proses hidrodeoksigenasi (HDO). Dalam proses ini, katalis dan hidrogen sangat diperlukan. Hidrodeoksigenasi merupakan proses konversi yang memberikan stokiometri *yield* maksimum hidrokarbon, yaitu sebanyak 56-58% berat dari *bio-oil* (Bridgewater,2004). Hidrodeoksigenasi terdiri dari banyak reaksi seperti hidrogenasi, *cracking* dan dekarbosisilasi.

c) *Cracking* dan Dekarbosisilasi

Cracking dan dekarbosisilasi adalah salah satu pendekatan untuk reaksi deoksigenasi selain dengan proses *hydrotreating*. Reaksi ini tidak memerlukan gas hidrogen. Jika dibandingkan dengan *hydrotreating*, reaksi ini akan memberikan produk yang lebih cenderung ke arah bahan bakar transportasi karena *yield* yang dihasilkan banyak mengandung aromatik (Bridgewater et al., 2004). Tetapi, *yield* yang dihasilkan cenderung rendah jumlah coke yang terbentuk relatif tinggi.

d) Esterifikasi

Reaksi utama pada proses ini adalah polimerisasi dan kondensasi. Penambahan alkohol dalam jumlah kecil dapat berfungsi sebagai penstabil *bio-oil*. Tetapi, proses ini membutuhkan distilasi untuk memisahkan air dan produk (Annisa, 2012).

II.6 Hidrodeoksigenasi

Hidrodeoksigenasi merupakan salah satu bagian dari reaksi hidrogenolisis dimana masih dalam satu lingkup dari reaksi hidrogenasi karena pada saat reaksi ini menggunakan hidrogen untuk menghilangkan oksigen dari senyawa yang ada di produk pirolisis. Karena reaksi hidrodeoksigenasi mengambil prinsip dari reaksi-reaksi *hydrotreating* pada pengolahan minyak bumi maka digunakan juga katalis untuk membantu proses reaksi (Annisa, 2012).

Proses HDO terbagi dua yaitu *mild* HDO dan *deep* HDO. *Mild* HDO adalah proses HDO dengan kondisi operasi (suhu dan tekanan) yang relatif rendah, dimana suhu yang digunakan tidak lebih dari 400°C (Venderbosch et al., 2009). Sedangkan *deep* HDO adalah proses reaksi HDO dengan kondisi operasi (suhu dan tekanan) yang relatif tinggi.

Pada reaksi HDO terdapat faktor-faktor atau variabel-variabel yang mempengaruhi hasil dari reaksi HDO *bio-oil*, diantaranya adalah :

A. Sifat fisik, sifat kimia dan komposisi dari *bio-oil*

Sifat fisik dan sifat kimia dari *bio-oil* seperti kandungan air atau analisis elemental (*proximate dan ultimate*) mempengaruhi reaksi HDO dari *bio-oil* itu sendiri jika *bio-oil* yang dipakai untuk reaksi HDO akan mengandung air, maka hasil *bio-oil* yang diperoleh setelah reaksi HDO akan mengandung air lebih banyak lagi. Kandungan atau komposisi senyawa dari *bio-oil* yang akan HDO juga sangat berpengaruh pada hasil akhir dari reaksi HDO *bio-oil* nantinya.

B. Suhu

Normalnya, reaksi HDO menggunakan suhu tinggi (di atas 100°C) dimana suhu mempengaruhi hasil kandungan senyawa yang terbentuk (selektivitas produk). Semakin tinggi suhu reaksi HDO *yield bio-oil* yang akan dihasilkan berkurang karena semakin banyak terbentuknya gas sedangkan derajat deoksigenasi akan semakin besar. Hal ini menandakan bahwa kandungan oksigen dalam *bio-oil* hasil HDO berkurang.

C. Katalis

Penggunaan jenis katalis yang digunakan untuk reaksi HDO tentunya berpengaruh baik terhadap konversi *yield* yang dihasilkan maupun selektivitas produk yang akan dihasilkan. Dalam reaksi HDO bagian dari katalis yang sangat berpengaruh adalah keberadaan sisi asam *Bronsted* yang ada pada logam yang digunakan sebagai katalis. Sisi asam *Bronsted* akan mengikat hidrogen dan akan mudah melepaskan hidrogen tersebut untuk berikatan pada senyawa yang

dihidrideoksigenasikan. Selain itu, sisi asam *Bronsted* pada katalis juga berfungsi gugus oksida pada senyawa yang akan dihidrideoksigenasi (Wang et al., 2011).

D. Tekanan gas hidrogen

Tekanan gas hidrogen digunakan untuk memastikan kelarutan hidrogen yang lebih tinggi pada bio-oil sehingga ketersediaan pada katalis juga tinggi.

Proses HDO dilakukan untuk mengurangi kereaktifan beberapa gugus fungsi dan menstabilkan minyak (Elliot, 2007). Penambahan hidrogen dapat menyebabkan *oxygen removal* dengan *internal dehydration* dan *decarboxylation* selama awal proses (Zhang, 2003). Sehingga menurunkan kandungan karbonil dan senyawa karboksil.

II.7 Katalis

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

Adapun katalis yang baik harus dapat mempunyai sifat-sifat sebagai berikut :

1. Aktivitas yang tinggi, yaitu dalam jumlah kecil dapat mengubah bahan baku menjadi aneka produk yang diinginkan.
2. Selektivitas yang baik, yaitu mempunyai daya menghasilkan produk diinginkan (dalam jumlah tinggi) dari sekian banyak produk yang dihasilkan.
3. Stabil, aktivitasnya tidak akan turun dengan cepat karena pengaruh kondisi fisik dan mekanis (Haerudin, 2005).

Katalis dapat dibagi menjadi tiga kategori berdasarkan fungsinya dalam mengkonversi asam lemak menjadi produk yang memiliki nilai jual yang lebih

tinggi. Ketiga kategori tersebut adalah sebagai berikut (Madsen, 2011) :

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

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

Katalis pada hidrodeoksigenasi :

A. Nikel (Ni)

Nikel merupakan logam yang sering digunakan sebagai komponen katalis dalam berbagai macam proses *hydrotreating*. Logam ini dipilih karena memiliki titik leleh yang tinggi sehingga dapat digunakan dalam kondisi operasi yang sangat eksotermis. Penggunaan katalis dari logam non-mulia seperti Ni, Co, dan Mo, atau kombinasi dari ketiganya pada proses *hydrotreating* dapat menghasilkan yield terhadap produk yang diinginkan dalam jumlah yang sama atau lebih besar dibandingkan menggunakan katalis logam mulia (Dindi *et al*, 2008).

B. Molybdenum (Mo)

Molibdenum pada katalis lebih selektif terhadap proses deoksigenasi melalui jalur hidrodeoksigenasi (A. Vonortas *et al*, 2013). Molybdenum memiliki aktivitas yang rendah dalam proses hidrogenasi tetapi memiliki aktivitas yang lebih tinggi dalam proses hidrodeoksigenasi.

II.7.1 Preparasi Katalis

Tujuan utama dari suatu metode preparasi adalah untuk mendistribusikan fasa aktif dengan cara yang paling efisien (misalnya dalam bentuk terdispersi, yaitu untuk memperoleh luas permukaan spesifik yang besar dan juga aktivitas maksimum persatuan berat dari senyawa aktif). Pada permukaan padatan penyangga (Figueras, 1988).

Secara garis besar, pembuatan katalis yang banyak digunakan adalah metode impregnasi dan metode presipitasi (Moulijin, 1993).

- **Impregnasi**

Menurut teknik pembuatannya, preparasi katalis dengan metode impregnasi dibagi menjadi dua, yaitu :

- a. Impregnasi basah

Pada metode ini penyangga dibasahi dengan sejumlah lautan yang mengandung senyawa logam yang sesuai dengan volume pori-pori penyangga, setelah itu dikeringkan. Keuntungan cara ini adalah proses pembuatannya sederhana, murah dan pemuatan logam dapat dilakukan berulang kali. Sedangkan kelemahannya adalah jumlah logam yang terimpregnasi sangat tergantung pada kelarutan senyawa logam tersebut.

- b. Impregnasi Rendam

Pada metode ini penyangga dicelupkan dalam suatu larutan senyawa logam. Larutan diaduk selama beberapa waktu tertentu, disaring dan hasilnya dikeringkan. Sedangkan cairan induknya dapat dimanfaatkan kembali. Cara ini sering digunakan pada jenis prekursor yang berinteraksi dengan penyangga. Secara industri, proses ini lebih mahal karena produktivitasnya rendah dan sistem daur ulang cairan induknya cukup rumit.

- **Presipitasi**

Secara umum prosedur presipitasi adalah mengontakkan larutan garam logam dengan larutan alkali, ammonium hidroksida atau natrium karbonat. Dasar

pemilihan senyawa yang akan digunakan dalam metode presipitasi berdasarkan pada kemudahan perolehannya dan sifat kelarutannya dalam air.

II.7.2 Komponen Penyangga (Support)

Komponen penyangga ini berfungsi sebagai komponen yang memperluas permukaan komponen aktif. Disamping itu, bahan penyangga juga dapat berfungsi juga sebagai media perpindahan panas, saringan molekular dan peningkat sifat mekanik. Bahan penyangga sebagai besar berupa oksida, mineral atau campuran keduanya (Haerudin, 2005).

Bahan penyangga yang dipilih selalu disesuaikan dengan kebutuhan reaksi katalitiknya agar reaksi dapat berlangsung optimal. Oleh karena itu, dalam memilih suatu penyangga harus memperlihatkan beberapa hal berikut :

1. Luas permukaan spesifik yang besar
2. Memiliki porositas yang baik
3. Inert terhadap reaksi yang tidak diinginkan
4. Tahan terhadap panas dan stabil

Variasi penyangga untuk katalis pada hidroleoksidasi :

A. γ -Al₂O₃

Alumina (γ -Al₂O₃) dengan luas area spesifik 160-300 m²/g memiliki peran sebagai support atau penyangga katalis (Hagen, 2006). Umumnya support γ -Al₂O₃ sering digunakan karena harganya cukup ekonomis, memiliki struktur yang stabil, dan ukuran porinya dapat divariasikan. Support ini relatif stabil pada temperatur tinggi, mudah dibentuk, dan memiliki titik leleh yang cukup tinggi, serta cocok untuk reaksi yang melibatkan hidrogen karena membutuhkan luas permukaan yang besar (Zhong He, 2012).

B. ZSM-5

ZSM-5 telah digunakan secara luas sebagai katalis di dalam penyulingan minyak dan dalam produksi bahan kimia melalui aromatisasi, alkilasi, dan perengkahan katalitik. Tetapi, saluran intrinsik mikropori di dalam ZSM-5 mengganggu

keterbatasan difusi. Molekul hidrokarbon yang besar tertahan dalam mikropori mendeaktivasi katalis ZSM-5 karena halangan pori atau kokas. Katalis hirarki ZSM-5 yang mengandung mesoporositas telah meningkatkan aktivitas katalisnya. Berkat akses yang lebih pendek pada sisi aktif, dan difusi yang lebih cepat dari produk yang besar melewati mesopori.

C. Cr-Pillared

Lempung bahan yang paling primitif untuk digunakan sebagai katalis dan adsorben untuk aplikasi industri. Luas permukaan yang tinggi dan polaritas dari struktur clay membantu dalam mempertahankan jenis ionik seperti K^+ dan Ca^{2+} yang mana sangat penting untuk pertumbuhan tanaman. Bahan lempung dimodifikasi dengan garam, asam dan ion exchanged digunakan sebagai katalis yang efisien bagi banyak transformasi organik.

Lempung kationik telah digunakan sebagai katalis asam padat untuk beberapa reaksi katalis asam. Keasaman yang diamati dalam lempung paling besar adalah bronsted. Keterbatasan ini dapat diatasi dengan proses pillarisasi. Pillarisasi dari lempung melibatkan penyisipan polikation anorganik nanodimensi menjadi clay interlayer dengan termal dan aktivasi. Dalam literatur lempung berpilar dengan berbagai polikation anorganik seperti Al, Zr, Cr, Ti, Fe dan lain – lain. Hasil pilarisasi dapat meningkatkan stabilitas termal, *microporosity*, luas permukaan dan sifat asam dari lempung.

II.8 Karakterisasi Katalis

II.8.1 Brunauer Emmet and Teller (BET)

Metode yang sering digunakan dalam pengukuran luas permukaan suatu padatan berpori adalah Brunauer Emmet and Teller (BET). BET juga dapat digunakan untuk menentukan ukuran dan volume pori suatu padatan berpori. Dasar

pengukuran BET adalah fisisorpsi gas N₂ pada permukaan padatan berpori. Penentuan luas permukaan. Penentuan luas permukaan padatan total dilakukan melalui penentuan banyaknya gas yang diperlukan untuk menutup seluruh permukaan padatan (Farida, 2008).

Pada prosedur BET, sampel yang akan dianalisis diletakkan dalam tabung bervolume tertentu dan dipanaskan pada tekanan di atas 1 atm. Tempat sampel didinginkan dalam nitrogen cair kemudian sejumlah gas N₂ yang diketahui jumlahnya dimasukkan ke tempat tersebut. Apabila kesetimbangan tercapai, maka tekanan diukur dan diketahui volume sistem, suhu serta nitrogen yang ditambahkan setiap saat (Farida, 2008). Luas permukaan katalis dapat dibagi menjadi beberapa kriteria, yaitu :

- Rendah (*low surface area*), apabila kurang dari 10 m²/g
- Sedang (*moderate surface area*), apabila antara 50-100 m²/g
- Tinggi (*high surface area*), apabila antara 200-500 m²/g
- Sangat tinggi (*very high surface area*), apabila lebih besar dari 800 m²/g

Kemudian distribusi kelompok pori dikelompokkan menjadi :

- Mikropori (berpori kecil), apabila kurang dari 0,5 nm
- Mesopori (berpori sedang), apabila kurang dari 1,0-3,0 nm
- Makropori (berpori besar), apabila lebih besar 5,0 nm

II.8.2 X-Ray Diffractometer (XRD)

Metode yang digunakan untuk menganalisis zat padat berupa kristal secara kualitatif dan kuantitatif adalah XRD atau difraksi sinar X. Analisis secara kualitatif bertujuan untuk mengidentifikasi senyawa utama dalam sampel, sedangkan analisis kuantitatif bertujuan untuk mengetahui persentase kandungan senyawa utama tersebut dalam sampel.

Dasar penggunaan sinar X adalah pemantulan sinar X oleh susunan sistematis atom-atom atau ion-ion dalam bidang Kristal yang menghasilkan pola-pola

difragtogram khas bila direndam. Pola ini digunakan sebagai sidik jari dalam identifikasi spesies mineral (Tan, 1982).

Pola difraksi dapat diperoleh apabila sinar X yang dipantulkan mengalami penguatan pada arah tertentu. Penguatan ini hanya terjadi apabila hukum Bragg dipenuhi. Hukum Bragg didefinisikan sebagai berikut :

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (1)$$

d = jarak antar bidang atom dalam kristal

n = tingkat difraksi

λ = panjang gelombang sinar X

θ = sudut difraksi

Hukum Bragg mengasumsikan bahwa semua bidang – bidang dalam suatu Kristal memantulkan sinar X bila Kristal dimiringkan dengan sudut kemiringan (θ) tertentu terhadap sinar datang. Sudut tergantung pada panjang gelombang sinar X dan harga d (Tan,1982)

Penggunaan pola difaktogram untuk identifikasi memperhatikan kesesuaian harga d dan kadang – kadang juga intensitasnya. Refensi harga d dan intensitas suatu senyawa dapat di peroleh dari data *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS) yang bersumber dari *International Centre For Diffraction Data* (West,1992).

Persentase kandungan senyawa dalam sampel diketahui dengan membandingkan intensitas puncak difraksi karena intensitas tersebut sebanding dengan fraksi senyawa dalam sampel (Willard et. al, 1988). Persentase kandungan senyawa dalam sampel dihitung dengan rumus :

$$\% \text{ kandungan} = \left[\frac{(I/I)_s}{(I/I)_t} \right] \times 100\%$$

$(I/I)_s$ = Jumlah intensitas relatif puncak senyawa dalam sampel

$(I/I)_t$ = Jumlah intensitas relatif total sampel

II.8.3 Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Fourier Transform Infra Red (FTIR) biasanya merupakan spektrofotometer berkas ganda yang terdiri dari bagian utama, yaitu sumber radiasi, daerah cuplikan, kisi difraksi (monokromator) dan detektor. Penggunaan spektrum infa merah untuk penentuan struktur senyawa organik biasanya antara $650\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Daerah di bawah frekuensi 650 cm^{-1} dinamakan infa merah jauh dan daerah di atas frekuensi 4000 cm^{-1} dinamakan infa merah dekat (Sudjadi, 1985).

- Analisa Posisi asam Bronsted dan Lewis pada katalis dengan Fourier Transform Infra Red (FTIR)

Penelitian ini menggunakan proses Hidrodeoksigenasi katalitik. Katalis asam padat sangat berperan dalam proses ini akan mengikat hidrogen dan akan mudah melepaskan hidrogen tersebut untuk berikatan pada senyawa yang dihidrodeoksigenasikan.

Keasaman total katalis merupakan gabungan dari asam bronsted dan asam lewis. Menurut Selli dan Forni (1999), sisi asam Lewis dapat diketahui jika muncul puncak pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} , hal ini menunjukkan adanya ion piridin yang berikatan dengan sisi asam lewis pada setiap jenis katalis. Puncak serapan hubungan antara piridin dengan sisi asam bronsted muncul pada daerah bilangan gelombang 1545 dan 1640 cm^{-1} . Pita serapan pada gelombang tersebut menunjukkan adanya ion piridinium ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}^+$) yang terbentuk pada sisi asam Bronsted. Bilangan gelombang antara $1440 - 1460\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan sisi asam Lewis. Penanda bilangan gelombang untuk piridin yang teradsorpsi pada asam Bronsted dan Lewis katalis dirangkum pada tabel berikut.

Tabel II.5 Penanda bilangan gelombang untuk piridin teradsorpsi pada posisi asam Bronsted dan Lewis, $1300 - 1700\text{ cm}^{-1}$ (Hamid, 1993)

Bilangan gelombang (cm^{-1})	Penanda
1440	Ikatan hidrogen piridin

1450	Molekul piridin teradsorpsi pada situs asam Lewis
1490	Ikatan hidrogen piridin dan molekul piridin teradsorpsi pada situs asam Bronsted dan Lewis
1545, 1620 – 1650	Molekul piridin teradsorpsi pada situs asam Bronsted
1620 – 1630	Molekul piridin teradsorpsi asam Lewis

- Analisa posisi Asam Bronsted dan Lewis Katalis dengan FTIR
 Penentuan posisi asam Bronsted dan Lewis katalis NiMo dengan variasi penyangga secara kualitatif dilakukan menggunakan spektroskopi infra merah (FTIR) pada daerah bilangan gelombang 4000 – 500 cm^{-1} .

II.9 Analisa Produk

Elemental analysis (analisa unsur) adalah sebuah proses dimana sampel dari beberapa bahan seperti tanah, mineral, dan senyawa kimia dianalisa unsurnya secara kualitatif dan kuantitatif. Secara kualitatif yaitu untuk menentukan apa saja unsur yang ada. Sedangkan kuantitatif yaitu untuk menentukan berapa jumlah unsur yang ada. Analisa unsur ini termasuk ke dalam kimia analitik. Singkatnya *elemental analysis* merupakan alat yang digunakan untuk menentukan secara tepat %C, %H, %N dari suatu senyawa.

II.10 Bahan Bakar

Adalah setiap bahan yang dapat digunakan untuk menghasilkan energy untuk menghasilkan kerja mekanik dengan cara yang terkendali. Proses yang digunakan untuk mengkonversi bahan bakar menjadi energi termasuk reaksi kimia, seperti pembakaran, dan reaksi nuklir, seperti fisi nuklir atau fusi nuklir. Hidrokarbon merupakan bahan bakar yang paling umum digunakan saat ini, namun banyak substansi lain yang dapat digunakan juga.

Bahan bakar umumnya mengandung unsur – unsur kimia carbon (C), Hidrogen (H), dan sulfur/belerang (S), yang akan menghasilkan energi panas, karena unsur - unsur tersebut diruang bakar akan teroksidasi dan membentuk gas/asap. Selain ketiga unsur tersebut diatas bahan bakar juga mengandung air (H₂O), nitrogen (N₂), abu (Ash) dan Oksigen (O₂).

Pada bahan bakar berat (minyak residu)/minyak bakar), masih ada unsur – unsur terkandung lainnya yaitu (V) Vanadium, Natrium/Sodium (Na) dan sediment .

- **Macam-macam bahan bakar.**

Padat : batu bara , arang , kayu , dll

Cair : minyak solar , minyak Diesel , minyak residu , dl

Gas : LPG , Gas alam , dll

- **Sifat Bahan Bakar**

Tabel II.6 Bahan Bakar Padat

JENIS	C%	H%	O%	MOISTURE	KJ / KG
Anthracite	94	3	2	1	32 . 900
Carbonaceous	91 – 93	4	4	1	33 . 500
Bitumious	82 – 90	6-4,5	1,2-3	2	32 . 400
Lignite	70	8	22	15	20 . 900

Tabel II.7 Bahan Bakar Cair

NO	SIFAT	SATUAN	BATASAN		
			HSD	IDO	MFO

1.	Specific Gravity at 60 / 60 °F	-	0,82-0,87	0,84-0,92	0,99
2.	Colour ASTM	-	3,0	-	-
3.	Viscosity Kinematic at 100 °F	Cs	1,6-5,8	-	-
4.	Or Viscosity SSU at 100 °F	Secs	35-45	-	-
5.	Calorific Value Gross	Btu / Ib	18000	18000	18000
6.	Pourpoint	oF	65	65	80
8.	Sulphur Content	% wt	0,5	1,5	3,5
	Flaspoint P.M.c.c.	oF	150	150	150
9.	Conradson Carbon Residue	% wt	0,1	1,0	10
10.	(no 10% vol.bottom)				
12.	Water Content	% vol	0.05	0,25	0,75
	Sediment	% wt	0,01	0,02	0,15
13.	Ash Content	% wt	0,01	0,02	-
	Nourtralization Value:				
14.	- Strong Acid Number	mg KOH/gr	Nil	Nil	Nil
	- Total Acid Number	mg KOH/gr	0,06	-	-
	Distillation :				
	Recovery at 300 °C	% vol	45	-	-
	Metal Content :				
15	- Sodium (Na)	ppm wt	0,8	-	-
	- Potasium (K)	ppm wt	0,2	-	-
	- Magnesium (Mg)	ppm wt	0,3	-	-
	- Calsium (Ca)	ppm wt	1,0	-	-
	- Lead (Pb)	ppm wt	0,2	-	-
	- Vanadium (V)	ppm wt	0,2	-	-
	Viscosity Redwood 1 / 100 °F	Secs	-	35-45	400-1250

Tabel II.8 Bahan Bakar Gas

COMPOUND	COMP MOLE FRACTION	IDEAL GROSS HEATING VALUE	IDEAL REL DENSITY FRACT	METODE
Methane	83,52	843,5520	0,4626	G . C
Ethane	4,43	78,3977	0,0459	G . C
Propane	4,11	103,4117	0,0626	G . C
i-Butane	0,76	24,7144	0,0153	G . C
n-Butane	0,66	21,5312	0,0132	G . C
i-Pentane	0,18	7,2016	0,0045	G . C
n-Pentane	0,07	2,8048	0,0017	G . C
Nitrogen	5,50	0,0000	0,0532	G . C
	0,76	0,0000	0,0084	G . C
Oxygen	0,01	0,0000	0,0002	G . C
Carbon Dioxide				
	100.000	1.081,6134	0,6676	

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Metodologi

Penelitian dilakukan dengan metode hidredeoksigenasi (HDO) yang dilakukan pada reaktor *batch* bertekanan tinggi. Proses penelitian diawali dengan percobaan pendahuluan, yaitu proses sintesis katalis NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ZSM-5 dan NiMo/Cr-Pillared. Bahan yang digunakan sebagai umpan dalam metode ini adalah *bio-oil*.

Proses hidredeoksigenasi *bio-oil* akan dilaksanakan pada kondisi operasi dengan tekanan 6 MPa dan temperatur 300°C selama 4 jam. Pada akhir reaksi, dilakukan analisis kandungan minyak hasil hidredeoksigenasi (HDO) melalui uji kualitatif dengan *elemental analysis*.

Penelitian dilakukan dengan menggunakan katalis NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ZSM-5 dan NiMo/Cr-Pillared dari hasil percobaan dan katalis komersial dengan komposisi masing-masing sebesar 1%-w massa minyak yang digunakan. Variasi pada penelitian ini adalah variasi penyangga, setelah perbandingan antara katalis percobaan dan katalis komersial.

III.2 Percobaan

III.2.1 Bahan

Peralatan yang digunakan terdiri dari tiga bagian yaitu bahan untuk membuat katalis, bahan untuk proses reaksi sulfidasi dan bahan untuk uji aktivitas katalis. Bahan pembuatan katalis digunakan Cr(Cl)₃.6H₂O, (NH₄)Mo₇O₂₄.8H₂O, Ni(NO₃)₂.6H₂O, Bentonite dan Metanol. Bahan untuk proses reaksi sulfidasi digunakan CS₂, NaOH, N₂ dan H₂. Sedangkan untuk uji aktivitas katalis digunakan *bio-oil*, akuades dan katalis komersial (Nikel Skeletal), katalis komersial NiMo/ γ -Al₂O₃, Gas Hidrogen (H₂) (Gambar bahan lihat di lampiran A).

III.2.2 Alat

Peralatan yang digunakan selama penelitian ini dibagi menjadi 4 jenis, yaitu peralatan yang digunakan untuk membuat katalis, peralatan untuk pengujian karakterisasi katalis, peralatan untuk proses reaksi sulfidasi dan peralatan untuk uji aktivitas katalis.

a. Peralatan yang digunakan untuk membuat katalis

Dalam membuat katalis, digunakan *beaker glass* (sebagai tempat pencampuran logam dan peyangga) dilengkapi dengan *vertical stirrer*, termometer, dan kondensor. Rangkaian alat tersebut menggunakan *hot plate stirrer* sebagai pemanas dan *magnetic stirrer*. Selain itu, digunakan gelas kimia, gelas ukur, spatula, oven, *furnace*, neraca analitik untuk menyiapkan reaktan (Gambar alat lihat di lampiran A).

b. Peralatan yang digunakan untuk pengujian karakterisasi katalis

Untuk karakterisasi katalis digunakan *Brunauer Emmet and Teller (BET) Micromeritics Tri Star II 32020*, *Fourier Transform Infrared (FT-IR) Prestige-21 Shimadzu* dan *X-Ray Diffractometer (XRD)*.

c. Peralatan yang digunakan untuk proses sulfidasi

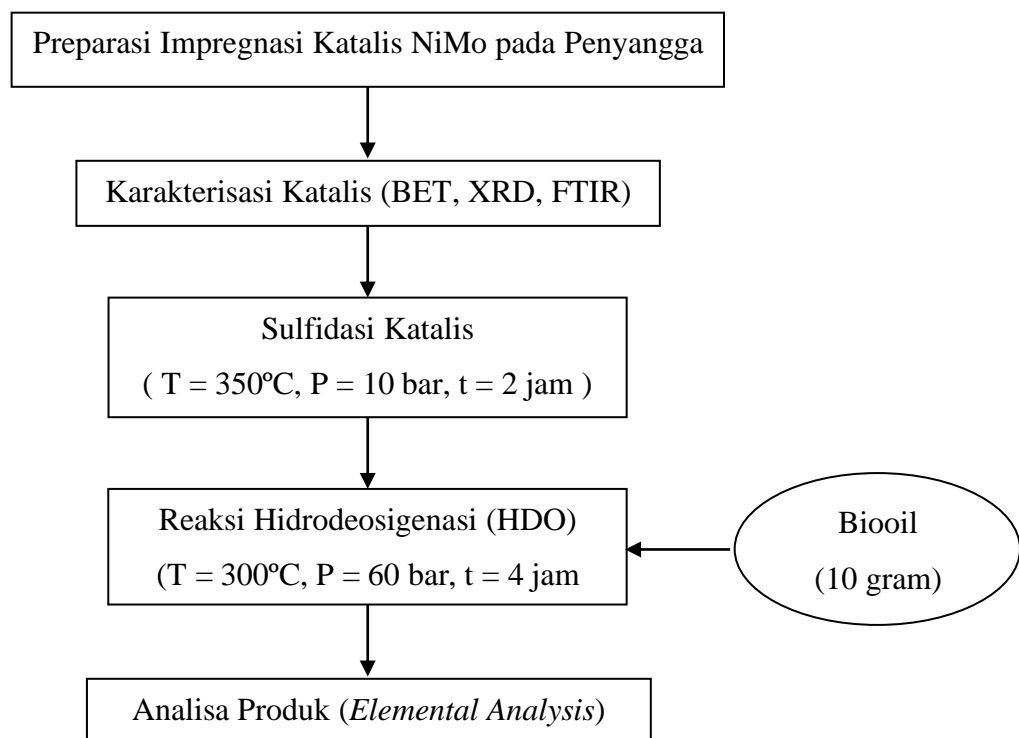
Dalam proses Sulfidasi digunakan reaktor sulfidasi, *thermocouple* dan *control box* (Gambar alat lihat di lampiran A).

d. Peralatan yang digunakan untuk uji aktivitas katalis

Untuk uji aktivitas katalis digunakan rangkaian alat yang terdiri dari *batch reactor*, *centrifuge*, *micro pipet* dan *control box* (Gambar alat lihat di lampiran A).

III.2.3 Prosedur

Prosedur Proses :



1. Pembuatan Katalis NiMo/Cr-Pillared

- Cr-Pillared

Pembuatan Polikation Cr^{3+} dibuat dengan cara menimbang $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 31,974 gram. Lalu buat larutan CH_3OH sebanyak 10,11 ml. Setelah itu, larutkan $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam larutan CH_3OH sambil dilakukan pengadukan/stirring selama ± 4 jam.

Pembuatan Larutan Suspensi Bentonit 1% dibuat dengan cara menimbang 3 gram bentonit. Larutkan bentonit ke dalam aquades 300 ml sambil dipanaskan dengan temperatur $\pm 60 - 70^{\circ}\text{C}$ dan dilakukan pengadukan/*stirring* selama 2 jam.

Sintesis Cr-Pillared dibuat dengan cara memasukkan larutan Polikation Cr^{3+} ke dalam Larutan Suspensi Bentonit 1% sambil dilakukan pengadukan/*stirring* selama 20 jam tanpa adanya pemanasan. Lalu, matikan pengaduk dan diamkan larutan selama ± 30 menit sampai terbentuk 2 lapisan. Sambil menunggu terbentuknya 2 lapisan tersebut, panaskan aquades 1 L hingga temperatur $60 - 70^{\circ}\text{C}$. Kemudian lapisan atas dibuang dengan memperhatikan lapisan bawahnya (Cr-Pillared) agar tidak ikut terbang. Masukkan aquades yang telah dipanaskan ke dalam Cr - Pillared sambil dilakukan pengadukan/*stirring* selama 30 menit lalu diamkan selama ± 30 menit. Bila terbentuk 2 lapisan maka lakukan langkah yang dimulai dengan memanaskan aquades dan seterusnya seperti langkah di atas. Dan selama proses berlangsung, larutan bagian atas dicek dengan AgNO_3 untuk mengetahui masih ada atau tidaknya kadar ion Cl^- . Apabila larutan keruh maka dilakukan pemisahan dengan sentrifuge dengan kecepatan 12000 rpm selama 12 menit. Setelah itu, dilakukan penyaringan dengan menggunakan vakum dan di oven pada temperatur 100°C selama ± 15 jam lalu angkat dan haluskan.

- NiMo/Cr-Pillared

NiMo/Cr-Pillared dibuat dengan cara menimbang Cr - Pillared sebanyak 3 gram dan $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7.8\text{H}_2\text{O}$ (AHM) 0,39 gram. Lalu larutkan Cr-Pillared ke dalam aquades sebanyak 40 ml sedangkan $(\text{NH}_4)\text{Mo}_7.8\text{H}_2\text{O}$ (AHM) sebanyak 20 ml dan kedua larutan tersebut dicampurkan. Setelah itu, dilakukan impregnasi dengan temperatur $60 - 70^{\circ}\text{C}$ sampai larutan menjadi pasta. Mo/Cr-Pillared yang telah diimpregnasi dimasukkan ke dalam oven selama 16 jam dengan suhu 100°C lalu angkat dan haluskan. Timbang sebanyak 2 gram untuk

dilakukan proses kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam. Kemudian Mo/Cr-Pillared yang telah dikalsinasi ditimbang sebanyak 1,5 gram dan timbang Ni(NO₃)₂.6H₂O sebanyak 0,045 gram. Lalu larutkan Mo/Cr-Pillared ke dalam aquades sebanyak 10 ml sedangkan Ni(NO₃)₂.6H₂O sebanyak 5 ml dan kedua larutan tersebut dicampurkan. Setelah itu, dilakukan impregnasi dengan temperatur 60 – 70°C sampai larutan menjadi pasta. NiMo/Cr-Pillared yang telah diimpregnasi dimasukkan ke dalam oven selama 16 jam dengan suhu 100°C lalu angkat dan haluskan. Terakhir dilakukan proses kalsinasi pada suhu 500°C selama 5 jam.

Sintesa Cr-Pillared

Pembuatan Polikation Cr^{3+}

Timbang $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
sebanyak 31,974 gram

larutkan $\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ke dalam
larutan CH_3OH sambil
dilakukan pengadukan/*stirring*
selama ± 4 jam

Pembuatan Larutan Suspensi Bentonit 1%

Timbang 3 gram
bentonit

Larutkan bentonit ke dalam aquades
300 ml sambil dipanaskan dengan
temperatur $\pm 60 - 70^\circ\text{C}$ dan dilakukan
pengadukan/*stirring* selama 2 jam

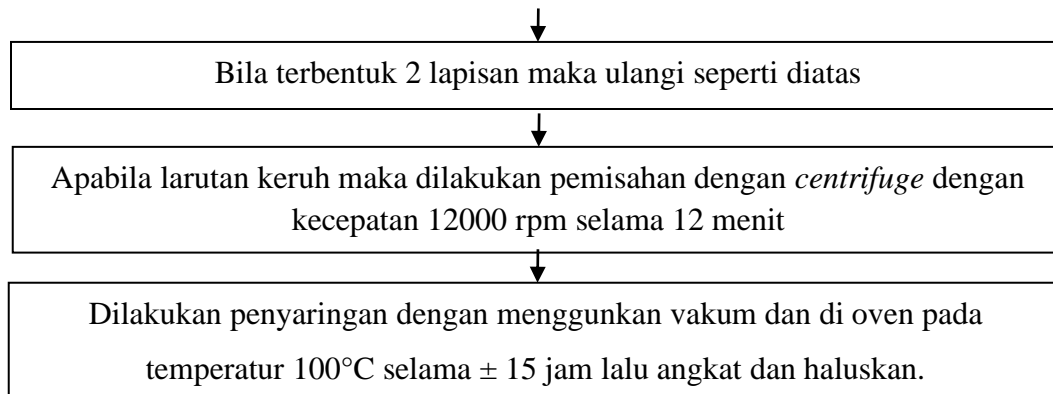
larutan Polikation Cr^{3+} ke dalam Larutan
Suspensi Bentonit 1% sambil dilakukan
pengadukan/*stirring* selama 20 jam tanpa
adanya pemanasan

Matikan pengaduk dan diamkan larutan selama ± 30 menit sampai terbentuk 2
lapisan.

Menunggu terbentuknya 2 lapisan tersebut, panaskan aquades 1 L hingga
temperatur $60 - 70^\circ\text{C}$

Lapisan atas dibuang dengan memperhatikan lapisan bawahnya (Cr-Pillared)

Masukkan aquades yang telah dipanaskan ke dalam Cr-Pillared sambil
dilakukan pengadukan/*stirring* selama 30 menit lalu diamkan selama ± 30



2. Karakterisasi Katalis

Dalam karakterisasi katalis digunakan tiga metode yaitu BET, XRD dan FTIR. Metode BET digunakan untuk melihat luas permukaan dari katalis NiMo dengan variasi penyangga. Dalam metode BET katalis yang sudah dipreparasi sebelumnya bisa langsung digunakan. Untuk metode XRD adalah suatu metode karakterisasi yang menggunakan sinar X dalam pengoperasiannya. Prinsip dari karakterisasi dengan sinar x adalah dengan adanya refleksi terhadap bidang kristal tertentu, baik ketika masih berupa bahan murni ataupun ketika sudah berada dalam suatu campuran.

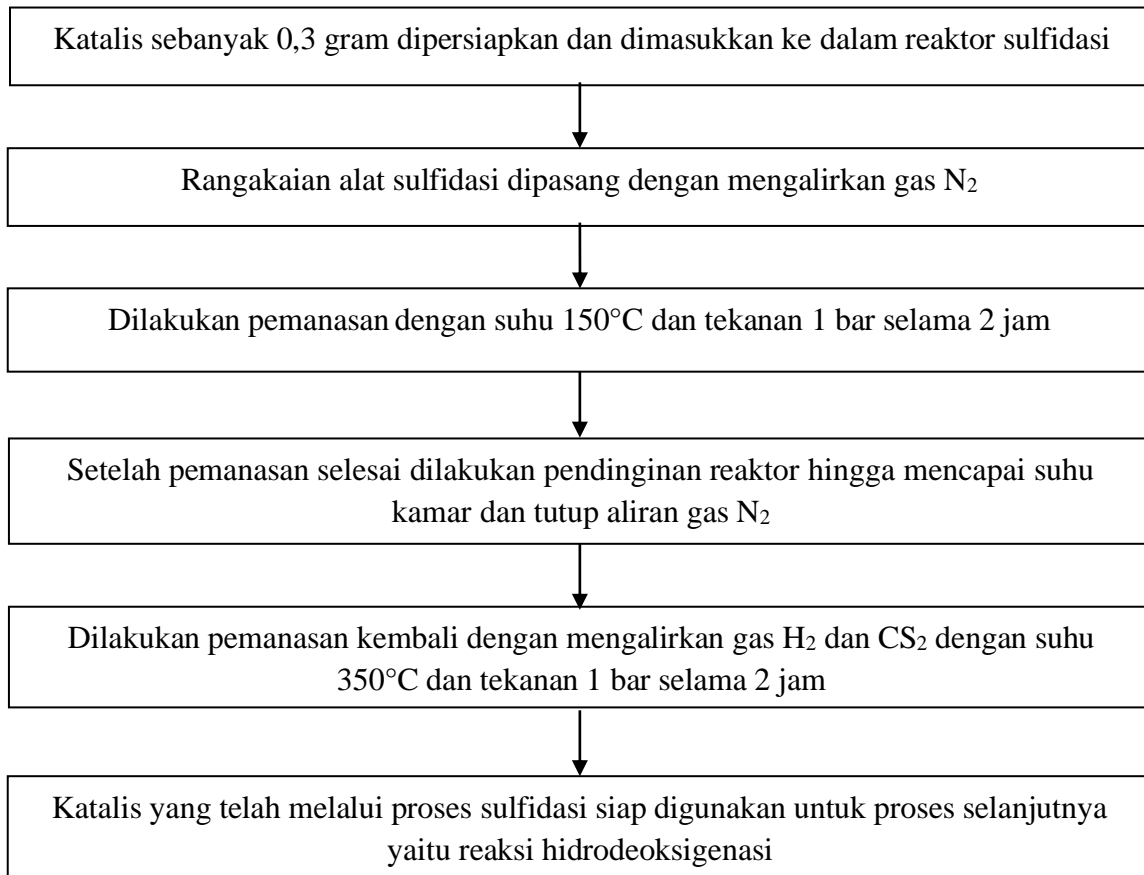
Sebelum sampel katalis dikarakterisasi dengan FTIR, katalis di absorpsi terlebih dahulu dengan memasukkan sampel ke dalam reaktor bersuhu 120°C dengan mengalirkan gas N₂, kemudian dilanjutkan dengan mengabsorpsi piridin selama 2 jam. Sampel hasil absorpsi dimasukkan ke dalam botol sampel kemudian siap untuk di uji FTIR.

3. Sulfidasi katalis

Katalis yang telah dibuat perlu disulfidasi terlebih dahulu sebelum digunakan dalam reaksi hidroleoksidasi. Proses sulfidasi katalis dilakukan dengan cara katalis sebanyak 0,3 gram dipersiapkan dan dimasukkan ke dalam

reaktor sulfidasi. Rangkaian alat sulfidasi dipasang dengan mengalirkan gas N_2 dan dilakukan pemanasan dengan suhu $150^\circ C$ dan tekanan 1 bar selama 2 jam. Setelah pemanasan selesai dilakukan pendinginan reaktor hingga mencapai suhu kamar dan tutup aliran gas N_2 . Selanjutnya dilakukan pemanasan kembali dengan mengalirkan gas H_2 dan CS_2 dengan suhu $350^\circ C$ dan tekanan 1 bar selama 2 jam. Katalis yang telah melalui proses sulfidasi siap digunakan untuk proses selanjutnya yaitu reaksi hidrodeoksigenasi.

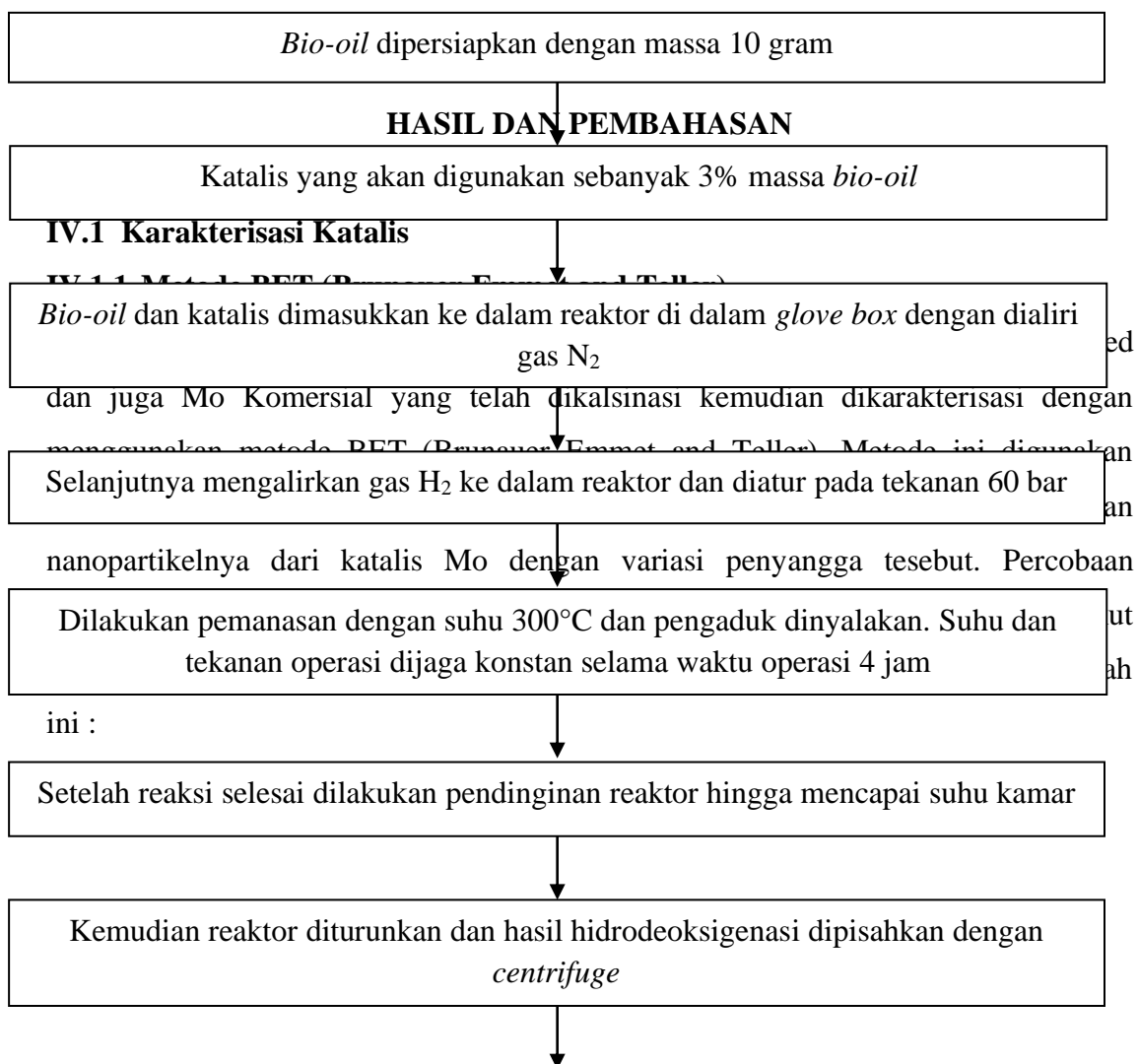
Reaksi Sulfidasi



4. Uji Aktivasi Katalis

Dalam uji aktivasi katalis menggunakan reaksi hidrodeoksigenasi. Bio-oil dipersiapkan dengan massa 10 gram. Katalis yang akan digunakan sebanyak 3% massa *bio-oil*. *Bio-oil* dan katalis dimasukkan ke dalam reaktor di dalam glove box dengan dialiri gas N₂. Selanjutnya mengalirkan gas H₂ ke dalam reaktor dan diatur pada tekanan 60 bar. Dilakukan pemanasan dengan suhu 300°C dan pengaduk dinyalakan. Suhu dan tekanan operasi dijaga konstan selama waktu operasi 4 jam. Setelah reaksi selesai dilakukan pendinginan reaktor hingga mencapai suhu kamar. Kemudian reaktor diturunkan dan hasil hidrodeoksigenasi dipisahkan dengan sentrifugasi. Lalu dilakukan analisa produk yaitu menggunakan *Elemental Analysis*.

Reaksi Hidrodeoksigenasi



No.	Penyangga	Luas Permukaan Pori (m ² /g)	Volume Pori (cm ³ /g)	Ukuran Pori (nm)	Ukuran Nanopartikel (nm)
1.	γ -Al ₂ O ₃	248.0446	0.573636	8.5557	24.1892
2.	ZSM-5	348.6704	0.031825	2.0307	17.2082
3.	Cr-Pillared	71.1944	0.006964	2.0802	84.2763

Tabel IV.2 Hasil BET Katalis Mo dengan Variasi Penyangga

No.	Variasi Penyangga	Luas Permukaan Pori (m ² /g)	Volume Pori (cm ³ /g)	Ukuran Pori (nm)	Ukuran Nanopartikel (nm)
1.	Mo Komersial	246.5666	0.067822	2.0922	24.3342
2.	Mo/ γ -Al ₂ O ₃	140.2248	0.046011	2.0984	23.3922
3.	Mo/ZSM-5	256.4957	0.024140	2.0691	42.7884
4.	Mo/Cr-Pillared	48.7960	0.010835	2.0879	122.9609

Percobaan pertama dilakukan untuk menganalisis Mo komersial yang belum divariasikan dengan penyangga, dengan berat 0.3177 g.

Hasil pengukuran luas permukaan dari Mo komersial tersebut adalah sebesar 246.5666 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.067822 cm³/g, ukuran pori sebesar 2.0922 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 24.3342 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan katalis Mo komersial tergolong tinggi (*high surface area*) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk mesopori (berpori sedang), yakni antara 1.0–3.0 nm.

Percobaan kedua dilakukan untuk menganalisis γ -Al₂O₃ yang belum diimpregnasi dengan Mo, dengan berat 0,6123 g.

Hasil pengukuran luas permukaan dari γ -Al₂O₃ adalah sebesar 248.0446 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.573636 cm³/g, ukuran pori sebesar 8.5557 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 24.1892 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan γ -Al₂O₃ tergolong tinggi (*high surface*

area) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk makropori (berpori besar), yakni lebih besar dari 5.0 nm.

Selanjutnya setelah dilakukan impregnasi Mo terhadap γ -Al₂O₃, dilakukan analisa Mo dengan variasi penyangga γ -Al₂O₃, dengan berat 0.3516 g.

Hasil pengukuran luas permukaan dari Mo dengan variasi penyangga γ -Al₂O₃ tersebut adalah sebesar 140.2248 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.046011 cm³/g, ukuran pori sebesar 2.0984 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 42.7884 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan katalis Mo dengan variasi penyangga γ -Al₂O₃ tergolong tinggi (*high surface area*) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk mesopori (berpori sedang), yakni antara 1.0–3.0 nm.

Disini dapat dilihat bahwa untuk luas permukaan pori, volume pori, ukuran pori dan ukuran nanopartikelnya mengalami penurunan.

Percobaan ketiga dilakukan untuk menganalisis ZSM-5 yang belum diimpregnasi dengan Mo, dengan berat 0,4985 g.

Hasil pengukuran luas permukaan dari ZSM-5 tersebut adalah sebesar 348.6704 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.031825 cm³/g, ukuran pori sebesar 2.0307 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 17.2082 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan ZSM-5 tergolong tinggi (*high surface area*) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk mesopori (berpori sedang), yakni antara 1.0–3.0 nm.

Selanjutnya setelah dilakukan impregnasi Mo terhadap ZSM-5, dilakukan analisa Mo dengan variasi penyangga ZSM-5, dengan berat 0.2889 g.

Hasil pengukuran luas permukaan dari Mo dengan variasi penyangga ZSM-5 tersebut adalah sebesar 256.4957 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.024140 cm³/g, ukuran pori sebesar 2.0691 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 23.3922 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan katalis NiMo

dengan variasi penyangga ZSM-5 tergolong tinggi (*high surface area*) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk mesopori (berpori sedang), yakni antara 1.0–3.0 nm.

Disini dapat dilihat bahwa untuk luas permukaan pori dan volume pori mengalami penurunan. Akan tetapi, untuk ukuran pori dan ukuran nanopartikelnya mengalami kenaikan.

Percobaan keempat dilakukan untuk menganalisis Cr-Pillared, dengan berat 0.3411 g.

Hasil pengukuran luas permukaan dari Cr-Pillared tersebut adalah sebesar 71.1944 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.006964 cm³/g, ukuran pori sebesar 2.0802 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 84.2763 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan Cr-Pillared tergolong tinggi (*high surface area*) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk mesopori (berpori sedang), yakni antara 1.0–3.0 nm.

Selanjutnya setelah dilakukan impregnasi Mo terhadap Cr-Pillared, dilakukan analisa Mo dengan variasi penyangga Cr-Pillared, dengan berat 0.3516 g.

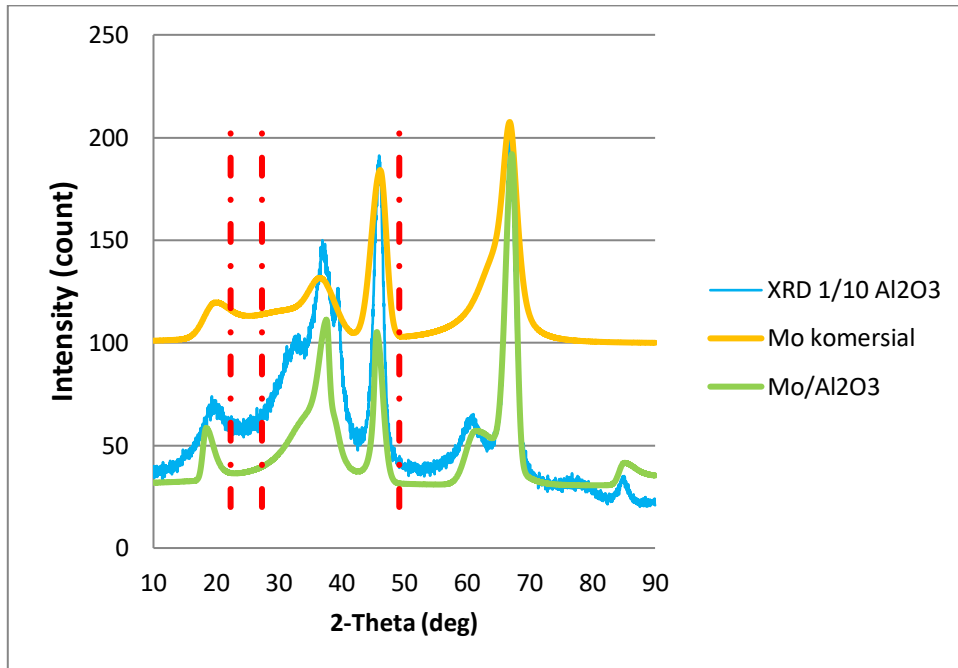
Hasil pengukuran luas permukaan dari Mo dengan variasi penyangga Cr-Pillared tersebut adalah sebesar 48.7960 m²/g, volume pori-pori yang didapat sebesar 0.010835 cm³/g, ukuran pori sebesar 2.0879 nm, dan ukuran nanopartikelnya sebesar 122.9609 nm. Dari data tersebut, memperlihatkan bahwa luas permukaan katalis NiMo dengan variasi penyangga Cr-Pillared tergolong tinggi (*high surface area*) karena berada di antara 200-500 m²/g, sedangkan distribusi porinya termasuk mesopori (berpori sedang), yakni antara 1.0–3.0 nm.

Disini dapat dilihat bahwa untuk luas permukaan pori dan volume pori mengalami penurunan. Akan tetapi, untuk ukuran pori dan ukuran nanopartikelnya mengalami kenaikan.

Dari keempat percobaan yang telah dilakukan dapat dilihat bahwa peyangga ZSM-5 yang memiliki luas permukaan paling besar dibanding dengan lainnya yaitu 348.6704 m²/g. Setelah ditambahkan Mo komersial yang memiliki luas permukaan 246.5666 m²/g, luas permukaan Mo/ZSM-5 semakin kecil yaitu 256.4957. Semakin kecil luas permukaan maka semakin banyak logam Mo masuk ke dalam pori-pori peyangga ZSM-5. Begitu pula dengan Mo/ γ -Al₂O₃ yang memiliki luas permukaan yang semakin kecil. Namun Mo/ZSM-5 memiliki luas permukaan paling besar dibandingkan Mo dengan variasi peyangga lainnya.

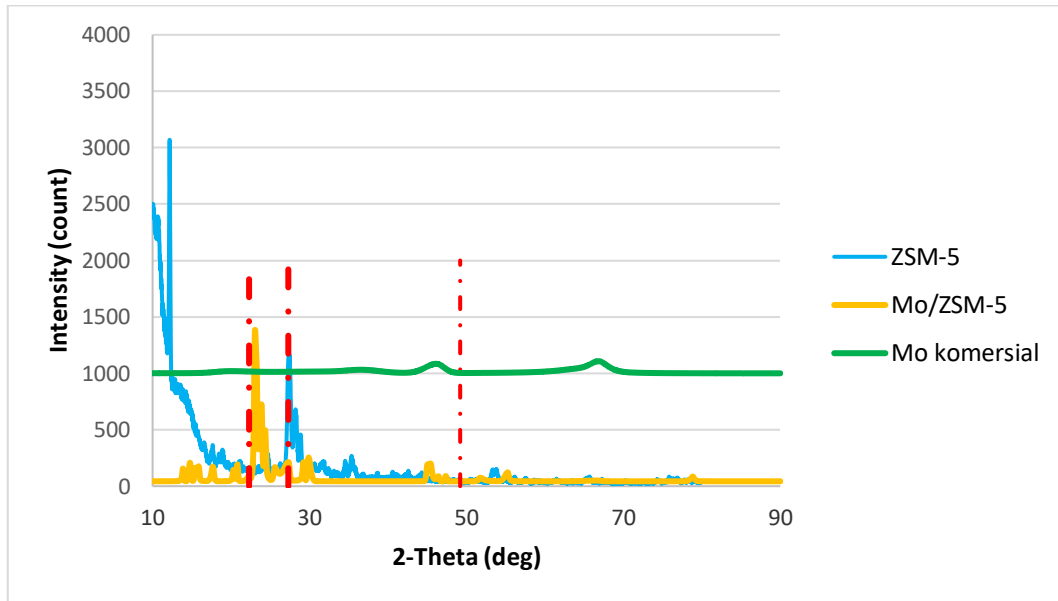
Selain itu dapat diperlihatkan pula bahwa semakin besar ukuran nanopartikelnya semakin bagus hal ini dikarenakan banyak logam yang masuk ke pori-pori tersebut. Seperti yang ditunjukkan pada Mo/Cr-Pillared yang memiliki ukuran nanopartikel sebesar 122.9609 nm paling besar dibandingkan dengan Mo yang telah divariasikan oleh peyangga lainnya. Sedangkan untuk ukuran nanopartikel Mo/ γ -Al₂O₃ semakin kecil hal ini dikarenakan logam yang masuk ke pori-pori tersebut sedikit.

IV.1.2 Metode XRD (X-Ray Diffraction)



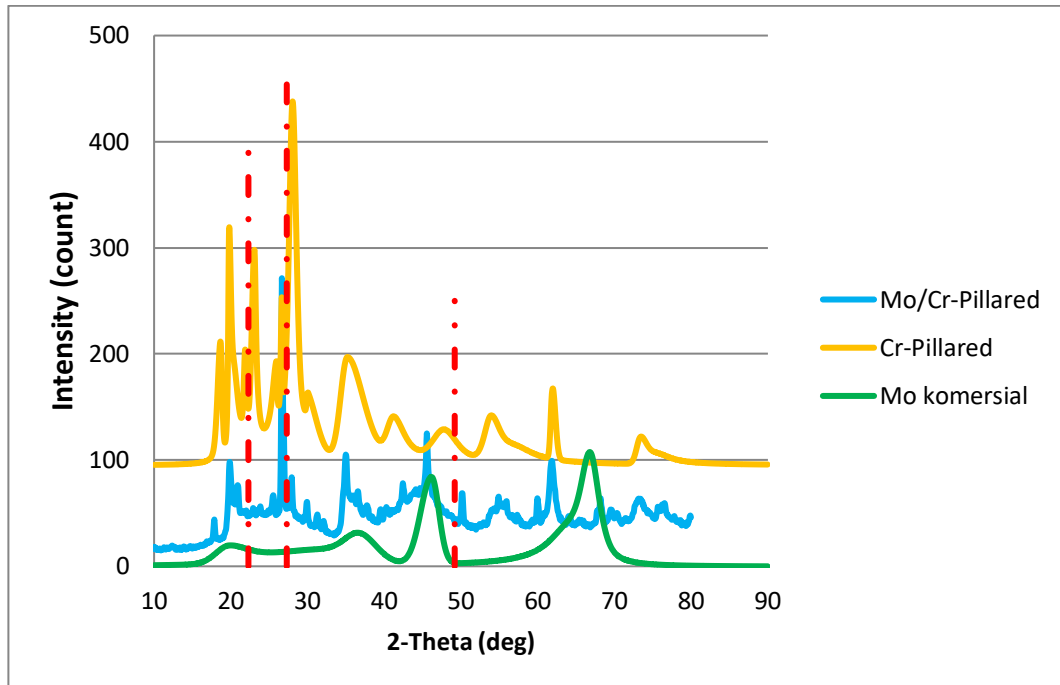
Gambar IV.1 Hasil XRD γ -Al₂O₃, Mo komersial dan Mo/ γ -Al₂O₃

Pola difraksi pada γ -Al₂O₃ mempunyai puncak yang melebar pada 22.3, 27.3° dan 49.2° yang menunjukkan fasa amorf. Setelah γ -Al₂O₃ diimpregnasi dengan Mo, pola difraksi Mo/ γ -Al₂O₃ hampir sama dengan pola difraksi γ -Al₂O₃, hal tersebut menunjukkan bahwa katalis memiliki fasa amorf. Dapat dikatakan bahwa penyebaran MoO₃ merata.



Gambar IV.2 Hasil XRD ZSM-5, Mo/ZSM-5 dan Mo komersial

Pola difraksi pada ZSM-5 mempunyai puncak yang melebar pada 22.3° dan 49.2° yang menunjukkan fasa amorf. Sedangkan pada 27.3° mempunyai puncak yang lancip dan rapat yang menunjukkan fasa kristal. Setelah ZSM-5 diimpregnasi dengan Mo, pola difraksi Mo/ZSM-5 mempunyai puncak yang melebar pada 22.3° , 27.3° dan 49.2° yang menunjukkan fasa amorf. Dapat dikatakan bahwa penyebaran MoO_3 belum merata atau menumpuk.



Gambar IV.3 Hasil XRD Cr-Pillared, Mo/Cr-Pillared dan Mo komersial

Pola difraksi pada Cr-Pillared mempunyai puncak yang melebar pada 22.3, 27.3° dan 49.2° yang menunjukkan fasa amorf. Setelah Cr-Pillared diimpregnasi dengan Mo, pola difraksi Mo/Cr-Pillared hampir sama dengan pola difraksi Cr-Pillared, hal tersebut menunjukkan bahwa katalis memiliki fasa amorf. Dapat dikatakan bahwa penyebaran MoO₃ merata.

Dari ketiga grafik xrd tersebut dapat disimpulkan bahwa preparasi katalis pada γ -Al₂O₃ dan Cr-Pillared berhasil karena mempunyai puncak yang melebar yang menunjukkan fasa amorf yang artinya penyebaran MoO₃ pada katalis merata. Sedangkan untuk preparasi katalis pada ZSM-5 belum sempurna karena masih terdapat fasa kristal yang artinya penyebaran MoO₃ pada katalis belum merata atau menumpuk.

IV.1.3 Metode Fourier Transform Infra Red (FTIR)

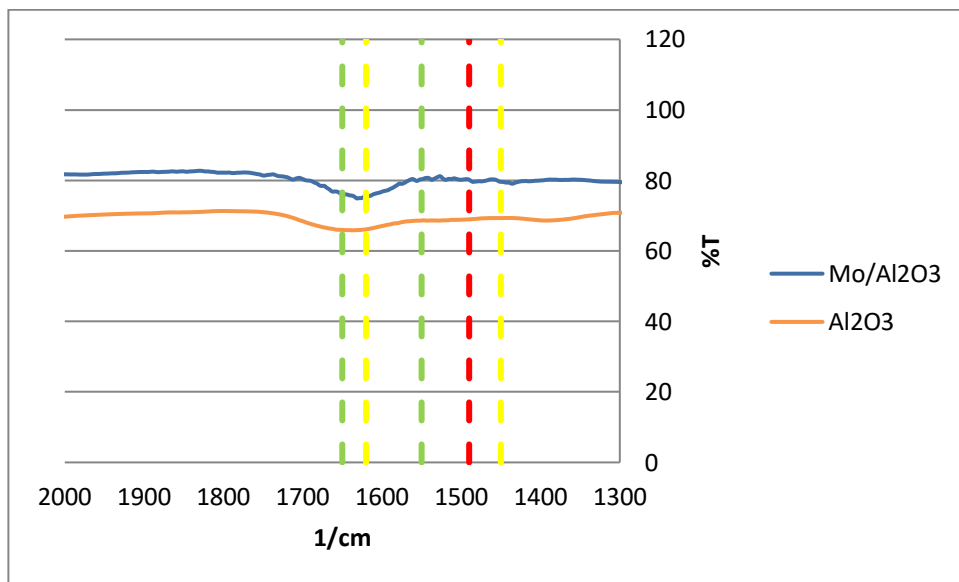
Katalis Mo dengan 3 variasi penyangga yakni : γ -Al₂O₃, ZSM-5, Cr-Pillared yang telah diabsorpsi kemudian dikarakterisasi dengan menggunakan metode Fourier Transform Infra Red (FTIR). Metode ini digunakan untuk mengetahui situs asam Bronsted dan Lewis dari katalis Mo dengan variasi penyangga tersebut. Berikut merupakan hasil uji karakterisasi dengan FTIR yang diperlihatkan pada tabel di bawah ini :

Ket :

— — — — = Lewis

— — — — = Bronsted dan Lewis

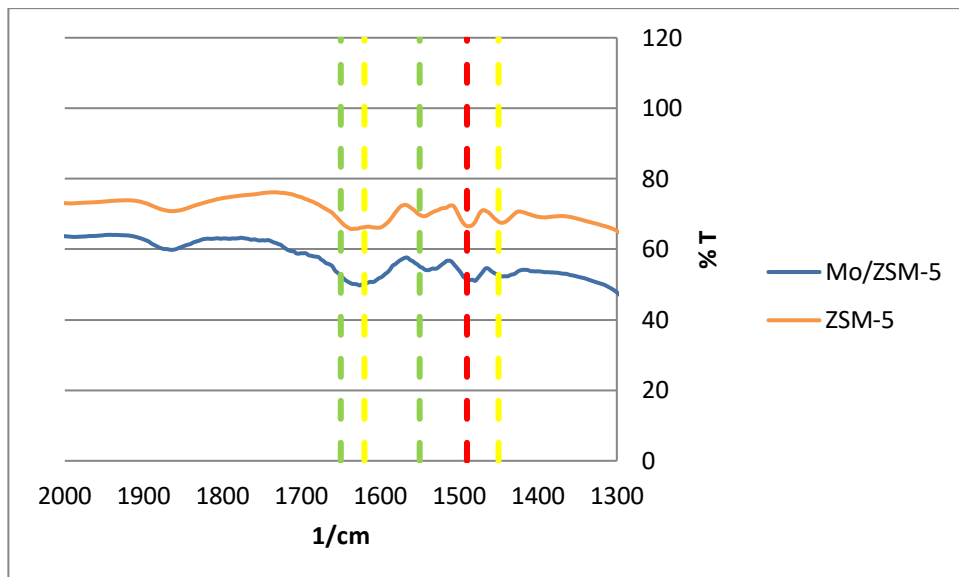
— — — — = Bronsted



Gambar IV.4 Hasil FTIR $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Berdasarkan gambar IV.4 (warna oranye) bisa dilihat bahwa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki situs asam Lewis (garis warna kuning) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1630 cm^{-1} dan memiliki situs asam Bronsted (garis warna hijau) pada bilangan gelombang 1650 cm^{-1} .

Berdasarkan gambar IV.4 (warna biru) bisa dilihat bahwa setelah diimpregnasi dengan Mo menjadi $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terlihat adanya situs asam Lewis (garis warna kuning) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1610 cm^{-1} . Situs asam Bronsted (garis warna hijau) pada bilangan gelombang 1650 cm^{-1} .

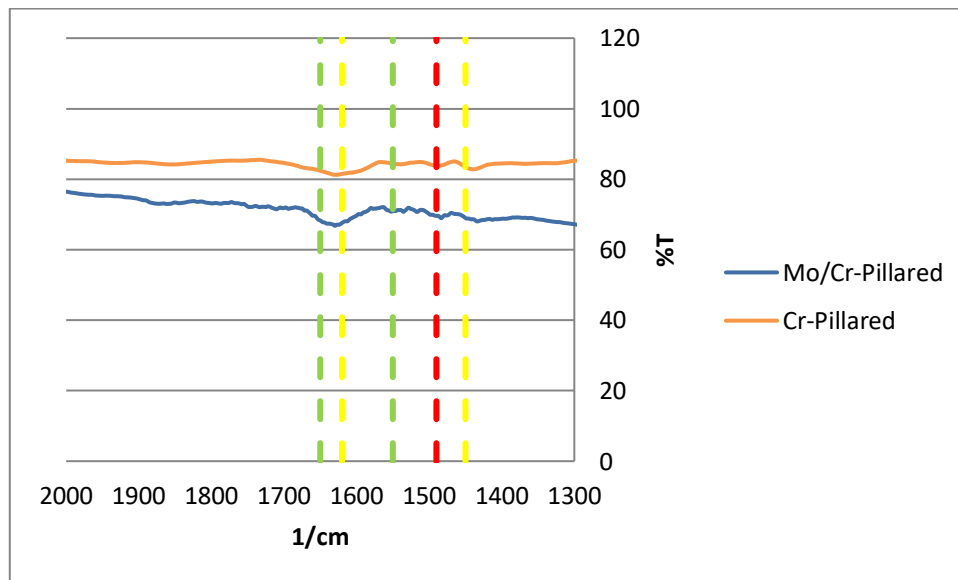


Gambar IV.5 Hasil FTIR ZSM-5 dan Mo/ZSM-5

Berdasarkan gambar IV.5 (warna oranye) bisa dilihat bahwa ZSM-5 memiliki situs asam Lewis (garis warna kuning) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} dan 1620 cm^{-1} . Situs asam Bronsted dan Lewis (garis warna merah) pada bilangan gelombang 1490 cm^{-1} . Situs asam Bronsted (garis warna hijau) ditunjukkan pada bilangan gelombang 1550 cm^{-1} .

Berdasarkan gambar IV.5 (warna biru) bisa dilihat bahwa setelah diimpregnasi dengan Mo menjadi Mo/ZSM-5 terlihat adanya situs asam Lewis (garis warna

kuning) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} dan 1630 cm^{-1} . Situs asam Bronsted dan Lewis (garis warna merah) pada bilangan gelombang 1490 cm^{-1} . Situs asam Bronsted (garis warna hijau) ditunjukkan pada bilangan gelombang 1550 cm^{-1} .



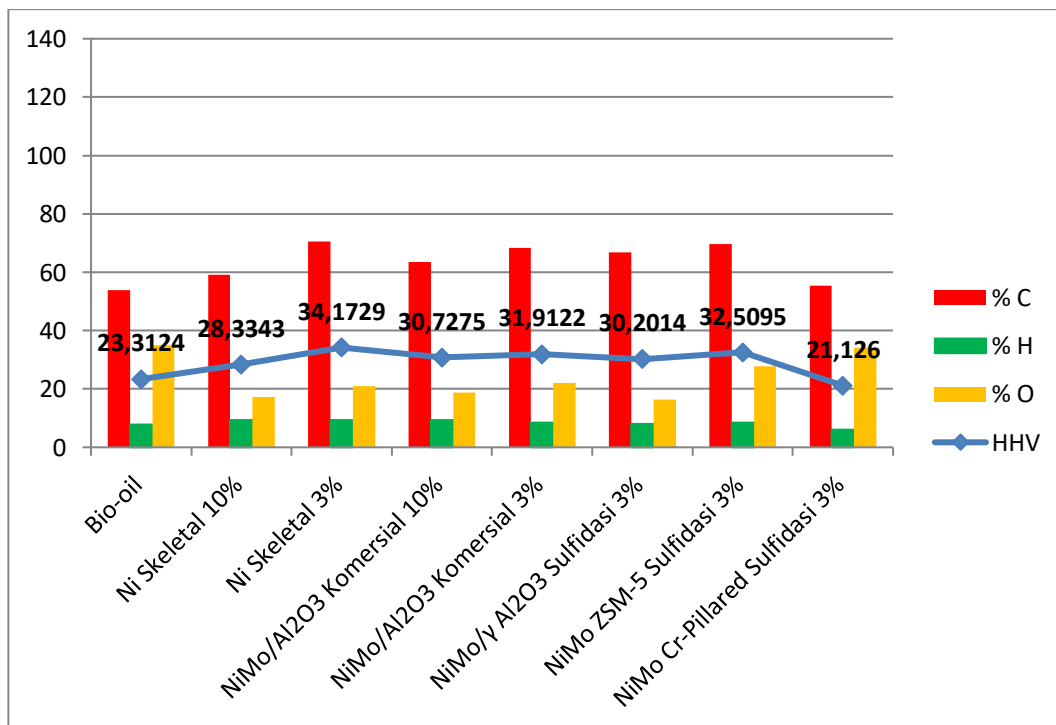
Gambar IV.6 Hasil FTIR Cr-Pillared dan Mo/Cr-Pillared

Berdasarkan gambar IV.6 (warna oranye) bisa dilihat bahwa Cr-Pillared memiliki situs asam Lewis (garis warna kuning) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1450 cm^{-1} dan 1620 cm^{-1} . Situs asam Bronsted (garis warna hijau) ditunjukkan pada bilangan gelombang 1550 cm^{-1} .

Berdasarkan gambar IV.6 (warna biru) bisa dilihat bahwa setelah diimpregnasi dengan Mo menjadi Mo/Cr-Pillared terlihat adanya situs asam Lewis (garis warna kuning) yang ditunjukkan pada bilangan gelombang 1620 cm^{-1} . Situs asam Bronsted (garis warna hijau) ditunjukkan pada bilangan gelombang 1545 cm^{-1} .

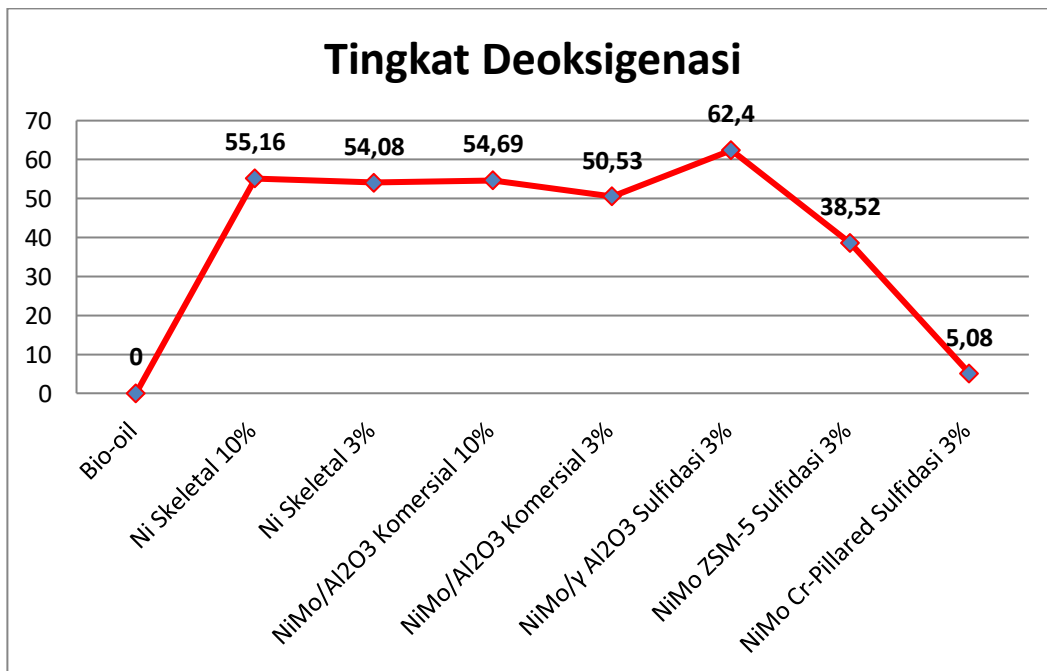
Dari bentuk puncak yang terlihat pada semua grafik tersebut dapat disimpulkan bahwa sisi kekuatan keasaman Lewis dan Bronsted pada ketiga katalis tinggi. Maka molekul piridin yang berikatan dengan ion H^+ pada katalis sama-sama kuat.

IV.2 Analisa Produk



Gambar IV.7 Hasil *Elemental Analysis* dan Nilai HHV

Berdasarkan grafik di atas dapat diketahui bahwa kandungan O_2 pada *bio-oil* yang telah melalui proses reaksi HDO (*upgrading*) dengan menggunakan katalis komersial dan katalis yang telah dipreparasi mengalami penurunan jika dibandingkan dengan *bio-oil* murni yang tidak di-*upgrading*. Akan tetapi, untuk hasil kandungan O_2 tersebut masih tergolong tinggi bila dibandingkan dengan standar bahan bakar yaitu kurang dari 0.1 %. Hal ini disebabkan proses *venting* yang dilakukan selama reaksi yang mengakibatkan gas H_2 banyak yang terbuang sehingga mengganggu jalannya proses reaksi. Selain itu, HHV merupakan salah satu sifat bahan bakar dimana semakin tinggi nilai HHV maka semakin baik kualitas bahan bakar.



Gambar IV.8 Hasil Tingkat Deoksigenasi

Berdasarkan grafik di atas dapat diketahui bahwa semakin kecil kandungan O_2 pada *bio-oil* maka semakin tinggi tingkat deoksigenasi (% DOD). Pada *bio-oil*

dengan katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ tersulfidasi memiliki % DOD paling tinggi yaitu sebesar 62.40%. Sedangkan NiMo/Cr-pillared tersulfidasi mendapatkan tingkat % DOD terendah yaitu 5.08%. Hal ini disebabkan pada proses reaksi dilakukan proses *venting* yang mengakibatkan banyak produk yang terbawa.

Tabel IV.3 Hasil Keseluruhan Karakterisasi

Jenis Karakterisasi	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo/ZSM5	NiMo/Cr-Pillared
BET	Luas permukaan semakin kecil (banyak logam Mo yang masuk)	Luas permukaan semakin kecil (banyak logam Mo yang masuk)	Luas permukaan semakin kecil (banyak logam Mo yang masuk)
XRD	Fase Amorf (peyebaran Mo merata)	Fase Amorf (peyebaran Mo merata)	Fase Amorf (peyebaran Mo merata)
FTIR	Sisi keasaman Tinggi (asam Lewis, asam Bronsted, asam Bronsted –Lewis)	Sisi keasaman Tinggi (asam Lewis, asam Bronsted, asam Bronsted –Lewis)	Sisi keasaman Tinggi (asam Lewis, asam Bronsted, asam Bronsted –Lewis)

BAB V

PENUTUP

V.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah :

1. Dari hasil karakterisasi dengan menggunakan 3 metode yaitu BET, XRD, dan FTIR dapat diketahui karakteristik dari ketiga katalis logam berpenyangga yaitu NiMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ZSM-5 dan NiMo/Cr-Pillared. Dimana dari hasil BET menunjukkan ketiga katalis memiliki luas permukaan pori yang bagus setelah diimpregnasi dengan logam Mo. Untuk hasil XRD menunjukkan ketiga katalis memiliki fasa amorf dimana penyebaran logam Mo merata. Dan hasil FTIR menunjukkan ketiga katalis memiliki sisi keasaman yang tinggi.
2. Kandungan O₂ pada *biooil* yang telah melalui proses reaksi HDO (*upgrading*) dengan menggunakan katalis komersial dan katalis yang telah dipreparasi kurang berhasil diturunkan dan masih tergolong tinggi karena adanya proses *venting* yang dilakukan.

V.2 Saran

Diharapkan untuk penelitian selanjutnya, sebaiknya saat proses HDO menggunakan reaktor yang memiliki ketahanan terhadap tekanan tinggi. Hal ini dilakukan agar tidak terjadi proses *venting* yang dapat menyebabkan terbuangnya gas H₂ dan mengganggu jalannya proses reaksi.

DAFTAR PUSTAKA

- Choudhary, TV., C, B., Phillips, (2011). Renewable Fuel via Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 397.
- Cooper, J., Bray, E. (1963). A Postulated Role of Fatty Acids in Petroleum Formation. *Geochimica et Cosmochimica*.
- Furimsky, Edward. (2000). Review Catalytic Hydrodeoxygenation. *Applied Catalysis A: General* 199.
- Gollakota, R.K Anjani., Madhurima Reddy., Malladi, D. Subramanyam., Nanda, Kishore. (2016). A Review on The Upgrading Techniques of Pyrolysis Oil. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 58.
- Hudaya, Tedi; , Liana; Soerawidjaja, Tatang Hernas;. (2012). A Study on Low Temperature and Pressure Hydrogenation of Cyclopropenoid-Group Containing Non-Edible Oil for Biodiesel Feedstock. *International Conference on Sustainable Energy Engineering and Application [ICSEEA 2012]*. Energy Procedia.
- Hudaya, Tedi., I, Gede Pandega, Wiratam., 2014. Kajian Hidrodeoksigenasi Minyak Biji Kapok (*Ceiba Pentandra*) Dengan Katalis Ni-Mo/ γ -Al₂O₃. Laporan Penelitian. Bandung: Universitas Katolik Parahyangan.
- Jacobson, Kathlene; Maheria, Kalpana C.; Kumar, Ajay. (2012). Bio-oil Valorization: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Mohammad, *et al.* (2012). Overview on the Production of Paraffin Based-Biofuels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*.
- Mortensen, P.M., J.D, Grunwaldt., P.A, Jensen., K.G, Kriudsen., A.D, Jensen. (2011). A Review of Catalytic Upgrading of Bio-oil to Engine Fuels. *Applied Catalysis A: General* 407.

- Nurvitasari, Familia., Hijratin, A Sarah. 2015. Preparasi Katalis Berbasis Hidrotalsit Dengan Variasi Logam Co, Ni, Cu, Zn dan Sn. Laporan Penelitian. Jakarta: Politeknik STMI Jakarta.
- Savitri. 2013. Pembuatan Cumene (Isopropil Benzena) Dari Minyak Gondorekum (Rosin Oil) Melalui Reaksi Perengkahan dan Dehidrogenasi Menggunakan Katalis HZSM-5 Termodifikasi. Tesis. Depok: Universitas Indonesia, Fakultas Teknik.
- Senol, O., Viljava, T., Krause, A. (2007). Effect of Sulphiding Agents on the Hydrodeoxygenation of Aliphatic Esters on Sulphided Catalysts. *Applied Catalysis A: General* 326.
- Vonortas, A., Kubicka, D., Papayannakos, N. (2012). Catalytic Co-hydroprocessing of Gasoil–Palm Oil/AVO Mixtures Over a NiMo/c-Al₂O₃ catalyst. *Fuel* 116.
- Wang, Weiyang., Lu, Li., Kui, Wu ., Kun, Zhang., Jia, Jie., Yunquan, Yang. (2015). Preparation of Ni-Mo Catalysts by Hydrothermal Method and Their Hydrodeoxygenation Properties. *Applied Catalysis A: General* 495.
- Zhang, Le., Ronghou, Liu., Renzhan, Yin., Yuanfei, Mei. (2013). Upgrading of Bio-oil Biomass Fast Pyrolysis in China : A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 24.
- Zhong and Xiangqin. (2012). Hydrodeoxygenation of Model Compounds and Catalytic Systems for Pyrolysis Bio-Oils Upgrading. *Catalysis for Sustainable Energy*.

LAMPIRAN A

- Bahan**



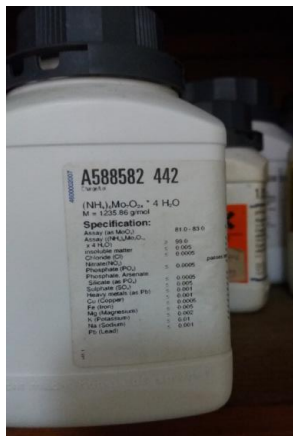
Bentonite



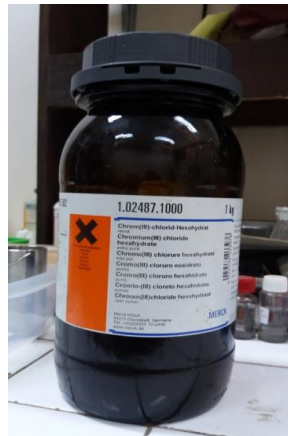
Metanol



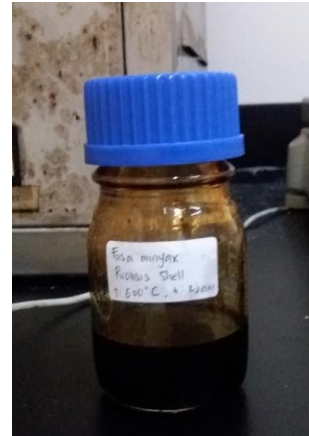
Ni



Mo



Cr



Bio-oil

- **Alat**



Alat Impregnasi



Hot Plate Strirrer



Neraca Analitik



Oven



Furnace

Alat Sulfidasi



Glove box



Alat Uji Aktivitas Katalis



Alat Uji Karakterisasi FTIR



Alat Uji Karakterisasi BET

Alat Analisa Produk (*Elemental Analysis*)

- Hasil Sampel



Sampel Katalis Variasi Penyangga



Hasil Uji Aktivitas Katalis

LAMPIRAN B

Perhitungan Basis Pilarisasi Bentonit dengan menggunakan Logam Crom

40 mmol Cr³⁺/gr clay, basis = 3 gram clay

$$\begin{aligned} \text{Mol Cr}^{3+} &= 40 \text{ mmol} \times 3 \text{ gram clay} &&= 120 \text{ mmol} \\ &&&= 0,12 \text{ mol} \end{aligned}$$

$$W_{\text{Cr}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 0,12 \text{ mol} \times 266,45 \text{ gr/mol} = 31,974 \text{ gram}$$

$$\text{Ratio } \frac{\text{OH}^-}{\text{Cr}^{3+}} = 2 \rightarrow \text{mol OH}^- = 2 \times 0,12 = 0,24$$

$$\begin{aligned} W_{\text{metanol}(96\%)} &= 0,24 \times 32,04 = 7,69 \text{ gram} \\ &= \frac{7,69}{0,96} \text{ gram} \\ &= 8,01 \text{ gr CH}_3\text{OH} \\ &= 10,11 \text{ ml CH}_3\text{OH} \end{aligned}$$

Impregnasi logam Mo

Basis support = 3 gram

MoO₃ = 13%

$$\begin{aligned}
 \text{Berat gram Mo} &= \left(\frac{BM \text{ gram Mo}}{7 \times BM \text{ MoO}_3} \right) \times \text{gr MoO}_3 \\
 &= \frac{1235,86}{7 \times 143,9382} \times 0,13 \\
 &= 0,1595 \text{ gr}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{W}(\text{NH}_4)\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O} &= 3 \text{ gr} \times 0,1595 \text{ gr} \\
 &= 0,4785 \text{ gr}
 \end{aligned}$$

Larutan aquades 10% dari jumlah support

$$\frac{10}{100} \rightarrow 30 \text{ ml}$$

- Untuk support (Cr-Pillared) = $\frac{2}{3} \times 30 \text{ ml} = 20 \text{ ml}$
- Untuk $(\text{NH}_4)\text{MO}_7\text{O}_{24} \cdot 8\text{H}_2\text{O} = \frac{1}{3} \times 30 \text{ ml} = 10 \text{ ml}$

Impregnasi logam Ni

Basis support = 1,5 gram

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3\%$

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 3\% \times 1,5 \text{ gram} = 0,045 \text{ gram}$

Perhitungan HHV (Heat Heating Value)

$$\text{HHV (mJ/kg)} = 0.3383 \text{ C} + 1.422 (\text{H} - \text{O}/8)$$

Ket :

C = Carbon

H= Hidrogen

O = Oksigen

HHV = High Heating Value

1. Bio-oil

$$\begin{aligned}
 \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 53.876 + 1.422 (7.8527 - 34.2071/8) \\
 &= 23.3124 \text{ mJ/kg}
 \end{aligned}$$

2. Ni Skeletal 10%

$$\begin{aligned}
 \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 59.029 + 1.422 (9.3540 - 27.7723/8) \\
 &= 28.3343 \text{ mJ/kg}
 \end{aligned}$$

3. Ni Skeletal 3%

$$\begin{aligned} \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 70.417 + 1.422 (9.3136 - 16.2757/8) \\ &= 34.1729 \text{ mJ/kg} \end{aligned}$$

4. NiMo Al₂O₃ Kom 10%

$$\begin{aligned} \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 63.409 + 1.422 (9.2676 - 21.9532/8) \\ &= 30.7275 \text{ mJ/kg} \end{aligned}$$

5. NiMo Al₂O₃ Kom 3%

$$\begin{aligned} \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 68.261 + 1.422 (8.5382 - 18.6871/8) \\ &= 31.9122 \text{ mJ/kg} \end{aligned}$$

6. NiMo Al₂O₃ sul 3%

$$\begin{aligned} \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 66.699 + 1.422 (8.0017 - 21.0374/8) \\ &= 30.2014 \text{ mJ/kg} \end{aligned}$$

7. NiMo HZSM-5 sul 3%

$$\begin{aligned} \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 69.591 + 1.422 (8.4533 - 17.1792/8) \\ &= 32.5095 \text{ mJ/kg} \end{aligned}$$

8. NiMo Cr-Pillared sul 3%

$$\begin{aligned} \text{HHV (mJ/kg)} &= 0.3383 \times 55.480 + 1.422 (6.0284 - 34.9656/8) \\ &= 21.126 \text{ mJ/kg} \end{aligned}$$

Perhitungan tingkat deoksigenasi

$$\text{DOD (\%)} = \frac{\frac{O}{C} \text{ bio-oil} - \frac{O}{C} \text{ heavy oil}}{\frac{O}{C} \text{ bio-oil}} \times 100$$

$$\text{H/C} = (\text{O/C} \times 1.4125) + 0.5004$$

1. Ni Skeletal 10%

$$\begin{aligned} \text{DOD (\%)} &= \frac{0.649 - 0.291}{0.649} \times 100 \\ &= 55.16 \end{aligned}$$

2. Ni Skeletal 3%

$$\text{DOD (\%)} = \frac{0.649 - 0.298}{0.649} \times 100$$

$$= 54.08$$

3. NiMo/Al₂O₃ Komersial 10%

$$\text{DOD (\%)} = \frac{0.649 - 0.294}{0.649} \times 100$$
$$= 54.69$$

4. NiMo/Al₂O₃ Komersial 3%

$$\text{DOD (\%)} = \frac{0.649 - 0.321}{0.649} \times 100$$
$$= 50.53$$

5. NiMo/ γ -Al₂O₃ Sulfidasi 3%

$$\text{DOD (\%)} = \frac{0.649 - 0.244}{0.649} \times 100$$
$$= 62.40$$

6. NiMo/ZSM-5 Sulfidasi 3%

$$\text{DOD (\%)} = \frac{0.649 - 0.399}{0.649} \times 100$$
$$= 38.52$$

7. NiMo/Cr-Pillared Sulfidasi 3%

$$\text{DOD (\%)} = \frac{0.649 - 0.616}{0.649} \times 100$$
$$= 5.08$$

1. *Bio-oil*

$$\text{H/C} = (0.649 \times 1.4125) + 0.5004$$
$$= 1.417$$

2. Ni Skeletal 10%

$$\text{H/C} = (0.291 \times 1.4125) + 0.5004$$
$$= 0.911$$

3. Ni Skeletal 3%

$$\text{H/C} = (0.298 \times 1.4125) + 0.5004$$
$$= 0.921$$

4. NiMo/Al₂O₃ Komersial 10%
H/C = (0.294 × 1.4125) + 0.5004
= 0.915

5. NiMo/Al₂O₃ Komersial 3%
H/C = (0.321 × 1.4125) + 0.5004
= 0.953

6. NiMo/γ-Al₂O₃ Sulfidasi 3%
H/C = (0.244 × 1.4125) + 0.5004
= 0.845

7. NiMo/ZSM-5 Sulfidasi 3%
H/C = (0.399 × 1.4125) + 0.5004
= 1.063

8. NiMo/Cr-Pillared Sulfidasi 3%
H/C = (0.616 × 1.4125) + 0.5004
= 1.370