No. Dok: 5011
Copy: 1

D
665.3
pra
D

LAPORAN TUGAS AKHIR PENELITIAN
DEOKSIGENASI *PURE CALOPHYLLUM OIL* (PCO) DENGAN KATALIS NiMo Al_2O_3 SEBAGAI TAHAPAN AWAL DARI PROSES PEMBUATAN *GREEN DIESEL*

Diajukan sebagai salah satu syarat penyelesaian akademik
Program Studi Teknik Kimia Polimer pada Politeknik STMI Jakarta

OLEH :

YULIA ELVI PRADA	1513039
SRI MULYANI RAHAYU F.D.H	1513059

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA POLIMER
POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN R.I

2017

DATA BUKU PERPUSTAKAAN
Tgl. terima 13/12/2018
No. induk Buku 16/TKP/SPK-08

POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN R.I

LEMBAR PENGESAHAN TIM PENGUJI SIDANG

JUDUL PENELITIAN

DEOKSIGENASI *PURE CALOPHYLLUM OIL* (PCO) DENGAN KATALIS $NiMo/Al_2O_3$ SEBAGAI TAHAPAN AWAL DARI PROSES PEMBUATAN *GREEN DIESEL*

NAMA : YULIA ELVI PRADA

NIM : 1513039

PROGRAM STUDI : TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diuji oleh Tim Penguji Sidang Tugas Akhir Program Studi Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI Jakarta pada hari Jumat, 10 November 2017.

Jakarta, November 2017

Penguji I	Penguji II
Fitria Ika Aryanti, ST, M.Eng	**Ir. Roosmariharso, MBA**
NIP. 198505112014022001	NIP. 195405231980031004

Penguji III	Penguji IV
Sakri Widhianto, S.Teks., MM	**Dr. Erfina Oktariani, S.T., M.T**
NIP. 195303171978031001	NIP. 198210012014022001

POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN R.I

LEMBAR PENGESAHAN TIM PENGUJI SIDANG

JUDUL PENELITIAN

DEOKSIGENASI *PURE CALOPHYLLUM OIL* (PCO) DENGAN KATALIS $NiMo/Al_2O_3$ SEBAGAI TAHAPAN AWAL DARI PROSES PEMBUATAN *GREEN DIESEL*

NAMA : SRI MULYANI RAHAYU F.D.H

NIM : 1513059

PROGRAM STUDI : TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diuji oleh Tim Penguji Sidang Tugas Akhir Program Studi Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI Jakarta pada hari Kamis, 9 November 2017.

Jakarta, November 2017

Penguji I	Penguji II
Ir. Parulian Leonard M, MM	**Ir. Roosmariharso, MBA**
NIP. 195702141985031002	NIP. 195405231980031004

Penguji III	Pembimbing
Sakri Widhianto, S.Teks., MM	**Dr. Erfina Oktariani, S.T, M.T**
NIP. 195303171978031001	NIP. 198210012014022001

POLITEKNIK STMI JAKARTA KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN R.I

LEMBAR PENGESAHAN TIM PENGUJI SEMINAR

JUDUL PENELITIAN:

DEOKSIGENASI *PURE CALOPHYLLUM OIL* (PCO) DENGAN KATALIS $NiMo/Al_2O_3$ SEBAGAI TAHAPAN AWAL DARI PROSES PEMBUATAN *GREEN DIESEL*

DISUSUN OLEH	:	
NAMA	:	1.YULIA ELVI PRADA
		2. SRI MULYANI RAHAYU F.D.H
NIM	:	1. 1513039
		2. 1513059
PROGRAM STUDI	:	TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diuji oleh Tim Penguji Seminar Tugas Akhir Penelitian Program Studi Teknik Kimia Polimer pada Politeknik STMI Jakarta pada hari Rabu, 19 Juli 2017.

Jakarta, Juli 2017

Penguji,

Ir Parulian Leonard M, MM
NIP. 195702141985031002

Penguji,

Ir. Rochmi Widjajanti, M.Eng
090015198

Pembimbing,

Dr. Erfina Oktariani, S.T., M.T
NIP.198210012014022001

POLITEKNIK STMI JAKARTA KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN R.I

LEMBAR PENGESAHAN DOSEN PEMBIMBING

JUDUL PENELITIAN:

DEOKSIGENASI *PURE CALOPHYLLUM OIL* (PCO) DENGAN KATALIS $NiMo/Al_2O_3$ SEBAGAI TAHAPAN AWAL DARI PROSES PEMBUATAN *GREEN DIESEL*

DISUSUN OLEH	:	
NAMA	:	1. YULIA ELVI PRADA
		2. SRI MULYANI RAHAYU F.D.H
NIM	:	1. 1513039
		2. 1513059
PROGRAM STUDI	:	TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diperiksa dan disetujui sebagai salah satu syarat penyelesaian akademik Program Studi Teknik Kimia Polimer pada Politeknik STMI Jakarta.

Jakarta, Juli 2017

Menyetujui

Ketua Program Studi Teknik Kimia Polimer	Dosen Pembimbing
Ir. Roosmariharso, MBA.	Dr. Erfina Oktariani, S.T., M.T.
NIP. 195405231980031004	NIP.198210012014022001

LEMBAR PENGESAHAN PEMBIMBING PENELITIAN

JUDUL PENELITIAN:

DEOKSIGENASI *PURE CALOPHYLLUM OIL* (PCO) DENGAN KATALIS $NiMo/Al_2O_3$ SEBAGAI TAHAPAN AWAL DARI PROSES PEMBUATAN *GREEN DIESEL*

DISUSUN OLEH	:	
NAMA	:	1. YULIA ELVI PRADA
		2. SRI MULYANI RAHAYU F.D.H
NIM	:	1. 1513039
		2. 1513059
PROGRAM STUDI	:	TEKNIK KIMIA POLIMER

Jakarta, Juli 2017

Telah diperiksa dan disetujui oleh:

Pembimbing

Dr. Joni Prasetyo

NIP. 196901081995031001

LEMBAR BIMBINGAN PENYUSUNAN LAPORAN PENELITIAN

Nama : Yulia Elvi P. / Sri Mulyani Rahayu F. D. H.

NIM : 1513039 / 1513059

Judul Penelitian : Deoksigenasi *Pure Callophyllum Oil* (PCO) dengan Katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai Tahapan Awal dari Proses Pembuatan *Green Diesel*

Pembimbing : Dr. Erfina Oktariani, S.T., M.T.

Tanggal	BAB	Keterangan	Paraf
19-12-2016		• Bimbingan Pertama • Rencana bertemu pembimbing BPPT	
22-12-2016	Jurnal Penelitian	• Bimbingan menyerahkan Jurnal terkait penelitian yang akan di lakukan.	
23-12-2016	Jurnal Penelitian	• Presentasi Jurnal terkait • Bimbingan revisi presentasi Jurnal	
6-01-2017		• Bimbingan menyerahkan print out Jurnal terkait dengan penelitian baru dari pembimbing BPPT.	
3-02-2017	presentasi Jurnal	• Bimbingan presentasi Jurnal Penelitian untuk BPPT	
10-02-2017	presentasi Jurnal	• Bimbingan presentasi Jurnal penelitian untuk BPPT.	
13-02-2017	presentasi Jurnal	• Bimbingan presentasi Jurnal penelitian untuk BPPT.	
16-02-2017	Presentasi Jurnal	• Bimbingan presentasi Jurnal penelitian untuk BPPT.	
17-02-2017	presentasi Jurnal	• Bimbingan presentasi Jurnal penelitian untuk BPPT.	
11-04-2017	Bab I s.d. II	• menyerahkan BAB I dan BAB II	
25-04-2017	BAB I s.d. III	• Perbaikan sistematika penulisan, rumusan masalah, isi, tujuan, manfaat Penelitian.	
27-04-2017	BAB I s.d. BAB III	• Perbaikan sistematika penulisan, tujuan Penelitian, rumusan masalah, perbaikan grafik dan tinjauan pustaka.	
05-05-2017	BAB I s.d. BAB III	• Perbaikan sistematika penulisan, perubahan maksud dan tujuan, tinjauan pustaka, metode penelitian.	
10-05-2017	BAB I s.d. BAB IV	• Perbaikan sistem penulisan, isi, tinjauan pustaka, grafik, pada pembahasan, rumusan masalah.	
12-05-2017	BAB I s.d. BAB IV	• perbaikan lembar judul, sistematika Penulisan, isi dan pembahasan.	

15-05-2017	BAB I s.d. BAB IV	• sistematika penulisan, isi pembahasan. Perbaikan lembar judul.	
02-06-2017		• Diskusi mengenai GC MS	
05-06-2017	BAB I s.d. BAB V	• menyerahkan BAB I s.d. BAB V abstrak dan lampiran.	
08-06-2017	BAB I s.d. BAB V	• pembahasan analisa produk	
11-06-2017	BAB I s.d. BAB V	• pembahasan analisa produk	
16-06-2017	BAB I s.d. BAB V	• menyerahkan data hasil penelitian	
19-06-2017	BAB I s.d. BAB V dan PPT Presentasi seminar	• Bimbingan perhitungan hasil dan PPT presentasi seminar.	

Mengetahui,

Ketua Program Studi Teknik Kimia Polimer	Dosen Pembimbing
Ir. Roosmariharso, MBA.	**Dr. Erfina Oktariani, S.T., M.T.**
NIP. 195405231980031004	NIP.198210012014022001

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN PENELITIAN

Kami Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian Republik Indonesia:

Nama : Yulia Elvi Prada

NIM : 1513039

Program Studi : Teknik Kimia Polimer

Dengan ini menyatakan bahwa hasil karya Tugas Akhir Penelitian yang kami buat dengan judul Deoksigenasi *Pure Callophyllum Oil* (PCO) dengan Katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai Tahapan Awal dari Proses Pembuatan *Green Diesel*:

- Dibuat dan diselesaikan sendiri dengan menggunakan literatur hasil kuliah, survei lapangan, bimbingan dengan dosen pembimbing dan pembimbing penelitian, melalui tanya jawab maupun asistensi serta buku-buku jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya tulis Tugas Akhir Penelitian 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 Penelitian kami.

Jika terbukti kami tidak memenuhi apa yang telah kami nyatakan seperti apa yang di atas, maka karya Tugas Akhir Penelitian kami ini dibatalkan.

METERAI TEMPEL F3748AEF577468169 6000 ENAM RIBU RUPIAH

Jakarta, Juli 2017

Yulia Elvi Prada

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN PENELITIAN

Kami Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian Republik Indonesia:

Nama : Sri Mulyani Rahayu F. D. H.

NIM : 1513059

Program Studi : Teknik Kimia Polimer

Dengan ini menyatakan bahwa hasil karya Tugas Akhir Penelitian yang kami buat dengan judul Deoksigenasi *Pure Callophyllum Oil* (PCO) dengan Katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai Tahapan Awal dari Proses Pembuatan *Green Diesel*:

- Dibuat dan diselesaikan sendiri dengan menggunakan literatur hasil kuliah, survei lapangan, bimbingan dengan dosen pembimbing dan pembimbing penelitian, melalui tanya jawab maupun asistensi serta buku-buku jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya tulis Tugas Akhir Penelitian 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 Penelitian kami.

Jika terbukti kami tidak memenuhi apa yang telah kami nyatakan seperti apa yang di atas, maka karya Tugas Akhir Penelitian kami ini dibatalkan.

Jakarta, Juli 2017

METERAI TEMPEL 43DBAAEF577468174 6000 ENAM RIBU RUPIAH

Sri Mulyani Rahayu F.D.H

Kementerian Perindustrian
REPUBLIK INDONESIA

POLITEKNIK STMI JAKARTA

d.h. SEKOLAH TINGGI MANAJEMEN INDUSTRI

Jl. Letjen Suprapto No. 26 Cempaka Putih, Jakarta 10510
Telp: (021) 42886064 Fax: (021) 42888206
www.stmi.ac.id

Nomor : 559 /SJ-IND.7.2/XII/2016
Lampiran :
Perihal : **Permohonan Penelitian**

Jakarta, 15 Desember 2016

Kepada
Yth. Bapak/Ibu Pimpinan
Dr.Ir. Adiarso,M.Sc Direktur Pusat Teknologi Sumber Daya Energi dan Industri Kimia
Gedung Energi Klaster 5 PTSEIK-BPPT,Puspitek,Serpong

Dalam rangka menambah wawasan dan mengaplikasikan teori yang didapat Mahasiswa/i di Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian RI, dengan ini memohon bantuan Bapak/Ibu agar bersedia menerima mereka yang namanya tersebut di bawah ini untuk melakukan Penelitian di Perusahaan/Instansi yang Bapak/Ibu pimpin selama kurang lebih 2(dua) bulan.

Adapun nama mahasiswa/i yang akan melakukan Penelitian adalah:

No.	Nama	NIM	Kompetensi yang diharapkan
1.	Yulia Elvi Prada	1513039	Proses Produksi

Dalam pelaksanaannya kami mengharapkan bantuan bimbingan Bapak/Ibu agar mahasiswa/i kami dapat melakukannya dengan baik. Untuk selanjutnya kompetensi yang diperoleh dari hasil bimbingan Bapak/Ibu akan dipresentasikan dan mudah-mudahan dapat bermanfaat bagi perusahaan

Demikian atas bantuan dan kerjasama Bapak/Ibu, kami ucapkan terima kasih.

Pembantu Direktur I Bidang Akademik,

Dr. Ridzki Kramanandita, S.Kom, MT
NIP. 19740302 200212 1 001

Tembusan:
1. Direktur STMI;
2. Ka Prodi TKP;
3. Mahasiswa yang bersangkutan;
4. Pertinggal

Kementerian Perindustrian
REPUBLIK INDONESIA

POLITEKNIK STMI JAKARTA

d.h. SEKOLAH TINGGI MANAJEMEN INDUSTRI

Jl. Letjen Suprapto No. 26 Cempaka Putih, Jakarta 10510
Telp: (021) 42886064 Fax: (021) 42888206
www.stmi.ac.id

Nomor : 560 /SJ-IND.7.2/XII/2016
Lampiran :
Perihal : **Permohonan Penelitian**

Jakarta, 15 Desember 2016

Kepada
Yth. Bapak/Ibu Pimpinan
Dr.Ir. Adiarso,M.Sc Direktur Pusat Teknologi Sumber Daya Energi dan Industri Kimia
Gedung Energi Klaster 5 PTSEIK-BPPT,Puspitek,Serpong

Dalam rangka menambah wawasan dan mengaplikasikan teori yang didapat Mahasiswa/i di Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian RI, dengan ini memohon bantuan Bapak/Ibu agar bersedia menerima mereka yang namanya tersebut di bawah ini untuk melakukan Penelitian di Perusahaan/Instansi yang Bapak/Ibu pimpin selama kurang lebih 2(dua) bulan.

Adapun nama mahasiswa/i yang akan melakukan Penelitian adalah:

No.	Nama	NIM	Kompetensi yang diharapkan
1.	Sri Mulyani Rahayu F.D.H	1513059	Proses Produksi

Dalam pelaksanaannya kami mengharapkan bantuan bimbingan Bapak/Ibu agar mahasiswa/i kami dapat melakukannya dengan baik. Untuk selanjutnya kompetensi yang diperoleh dari hasil bimbingan Bapak/Ibu akan dipresentasikan dan mudah-mudahan dapat bermanfaat bagi perusahaan

Demikian atas bantuan dan kerjasama Bapak/Ibu, kami ucapkan terima kasih.

Pembantu Direktur I Bidang Akademik,

Dr. Ridzky Kramanandita, S.Kom, MT
NIP. 19740302 200212 1 001

Tembusan:
1. Direktur STMI;
2. Ka Prodi TKP;
3. Mahasiswa yang bersangkutan;
4. Pertinggal

BADAN PENGKAJIAN DAN PENERAPAN TEKNOLOGI
(B P P T)

Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia
Gedung Energi 625, Klaster 5, Puspiptek Serpong Tangerang 15314
Telp. (021) 75791355 – (021) 75791354, Fax .(021) 75791355,
Website http://www.bppt.go.id

Nomor : B- 33 /BPPT/PTSEIK/SD/PR 01 /01/2017 Serpong, 25 Januari 2017
Perihal : Izin Penelitian
Lampiran :

Kepada Yth.,
Dr. Ridzky Kramanandita, S.Kom, MT
Pembantu Direktur I Bidang Akademik
Politeknik STMI Jakarta
d.h. Sekolah Tinggi Manajemen Industri
Jl. Letjen Suprapto No. 26, Cempaka Putih
Jakarta 10510

Dengan hormat,

Menjawab Surat Saudara nomor 559/SJ-IND.7.2/XII/2016 dan nomor 560/SJ-IND.7.2/XII/201, tanggal 15 Desember 2016 perihal Permohonan Penelitian mahasiswa di bawah ini :

No.	N a m a	N I M	PROGRAM STUDY
1.	Yulia Elvi Prada	1513039	Teknik Kimia Industri
2.	Sri Mulyani Rahayu F.D.H	1513059	Teknik Kimia Industri

bersama ini kiranya perlu kami beritahukan sebagai berikut :

1. Pada prinsipnya kami menerima Permohonan Kerja Praktek/Magang di Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia (PTSEIK) - BPPT untuk mahasiswa tersebut di atas dengan pembimbing **Dr. Joni Prasetyo** yang dimulai dari tanggal **15 Februari 2016 s.d 13 April 2017** dan membawa pasphoto ukuran 2 x 3 cm sebanyak 2 (dua) lembar.

2. Semua biaya yang timbul dalam waktu pelaksanaan kerja praktek, termasuk biaya atas kerusakan atau kehilangan alat-alat yang diperlukan adalah tanggung jawab yang bersangkutan, dan segala macam penggunaan peralatan harus diketahui oleh operator yang bertanggung jawab di laboratorium tersebut.

3. Setelah penelitian selesai mahasiswa tersebut harus mempresentasikan hasil kerja prakteknya di PTSEIK..

4. Setelah selesai melaksanakan penelitian Mahasiswa diwajibkan memberi 1 (satu) copy laporan kepada PTSEIK.

5. Selama penelitian berlangsung, Instansi kami tidak menanggung biaya Transport dan lain sebagainya.

Demikian kami sampaikan. Atas perhatian dan kerjasamanya diucapkan terima kasih.

PUSAT TEKNOLOGI SUMBERDAYA ENERGI DAN INDUSTRI KIMIA - DEPUTI TIEM
Direktur,

Dr. Ir. Adiarso, MSc
NIP. 196302231988121001

KATA PENGANTAR

Puji syukur Tuhan YME, karena atas rahmat dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir penelitian kami yang berjudul "Deoksigenasi *Pure Callophyllum Oil* (PCO) dengan Katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai Tahapan Awal dari Proses Pembuatan *Green Diesel*". Penyusunan laporan ini merupakan salah satu syarat yang harus dipenuhi agar dapat menyelesaikan studi pada Program Studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta Kementerian Perindustrian R.I. Pengambilan data dilakukan di laboratorium Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia (PTSEIK), Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT), PUSPIPTEK Serpong, Tangerang Selatan. Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Februari s.d. April 2017. Pada kesempatan ini penyusun juga ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah banyak membantu dan mendukung selama pelaksanaan dan penyusunan laporan tugas akhir penelitian ini terutama kepada:

1. Tuhan YME, atas berkat dan karunia-Nya.
2. Orang tua kami, yang selalu mendoakan dan mendukung.
3. Dr. Mustofa, S.T., M.T. selaku Direktur Politeknik STMI Jakarta.
4. Ir. Roosmariharso, MBA. selaku Ketua Program Studi Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI JAkarta.
5. Fitria Ika Aryanti, S.T., M.Eng. selaku Sekretaris Program Studi Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI Jakarta.
6. Dr. Erfina Oktariani, S.T., M.T. selaku dosen pembimbing penelitian di Politeknik STMI Jakarta.
7. Bapak Prasetyo selaku pembimbing penelitian di laboratorium PTSEIK, BPPT, Serpong.
8. Seluruh karyawan di laboratorium PTSEIK, BPPT, Serpong.
9. Teman-teman Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI Jakarta angkatan 2013 selaku kawan seperjuangan.
10. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penyusun menyadari keterbatasan dan kemampuan dalam penyusunan laporan ini, oleh karena itu penyusun mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun sehingga berguna bagi penyusun untuk menyempurnakan laporan tugas akhir penelitian ini dapat menjadi lebih baik. Semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.

Jakarta, Juli 2017

Penyusun

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....i
LEMBAR PENGESAHAN TIM PENGUJI SIDANG.....ii
LEMBAR PENGESAHAN TIM PENGUJI SEMINAR.....iv
LEMBAR PENGESAHAN DOSEN PEMBIMBING.....v
LEMBAR PENGESAHAN PEMBIMBING PENELITIAN.....vi
LEMBAR BIMBINGAN PENYUSUNAN LAPORAN TUGAS AKHIR.....vii
LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN PENELITIAN.....ix
HALAMAN SURAT PENGAJUAN TUGAS AKHIR PENELITIAN.....xi
HALAMAN SURAT KETERANGAN DITERIMA PENELITIAN.....xiii
KATA PENGANTAR xiv
DAFTAR ISI..... xvi
DAFTAR GAMBAR xix
DAFTAR TABEL..... xxi
DAFTAR LAMPIRAN..... xxii
DAFTAR SIMBOL..... xxiii
ABSTRAK xxiv
HALAMAN JUDUL *PAPER*.....xxvi
BAB I PENDAHULUAN 1
1.1 Latar Belakang Masalah 1
1.2 Rumusan Masalah..... 6
1.3 Batasan Masalah 6
1.4 Tujuan Penelitian..... 6
1.5 Manfaat Penelitian..... 7
1.6 Sistematika Penelitian..... 7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA..... 8
2.1 Tanaman Nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) 8
2.2 Minyak Nyamplung Kasar (*Crude Calophyllum Oil*) 12
2.3 Pemurnian Minyak Nyamplung..... 16

2.3.1 *Degumming* 16
2.3.2 Netralisasi 18
2.4 *Upgrading* Minyak Nabati 21
2.4.1 Pirolisis 22
2.4.2 Hidrodeoksigenasi (HDO) 23
2.4.3 Deoksigenasi 23
2.5 *Green Diesel* 25
2.6 Katalis 25
2.6.1 Katalis Homogen 26
2.6.2 Katalis Heterogen 27
2.6.3 Komponen Aktif 27
2.6.4 Komponen penyangga (*Support*) 29
2.6.5 Komponen Promotor 29
2.7 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Produksi *Upgrading* PCO 29
2.7.1 Jenis Reaktor 29
2.7.2 Temperatur 30
2.7.3 Rasio Air terhadap minyak 30
2.7.4 Jenis Katalis 30
2.8 Karakteristik Produk 31
2.8.1 Densitas 33
2.8.2 Viskositas 34
2.8.3 Kromatografi Gas atau *Gas Chromatography* (GC) 35
2.9 Sejarah Penelitian 36
BAB III METODE PENELITIAN 39
3.1 Waktu dan Tempat Penelitian 39
3.2 Alat dan Bahan 39
3.2.1 Alat 39
3.2.2 Bahan 40
3.3 Variabel 40
3.4 Prosedur Eksperimen 41
3.4.1 Analisis Bahan baku 46

3.4.2 Analisis Produk 46
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN 50
4.1 Produksi *Upgrading* PCO 50
4.2 Pengaruh Rasio Aquades dengan PCO serta Temperatur pada *Yield* Fraksi Solar 54
4.3 Pengaruh Temperatur dan Rasio Aquades dengan PCO Terhadap Densitas dan Viskositas pada Produk *Upgrading* PCO 56
BAB V PENUTUP 60
5.1 Kesimpulan 60
5.2 Saran 60
DAFTAR PUSTAKA 62

DAFTAR GAMBAR

Gambar 1.1 Konsumsi Energi per Jenis di Indonesia 2
Gambar 1.2 Proyeksi Penyediaan EBT dan Rasio Kontribusi EBT 3
Gambar 1.3 Konversi *Biofuel* menjadi *Diesel* 5
Gambar 2.1 Tanaman Nyamplung 8
Gambar 2.2 Biji Nyamplung telah Dikeringkan 10
Gambar 2.3 Struktur Trigliserida 11
Gambar 2.4 Minyak Nyamplung CCO dan PCO 14
Gambar 2.5 Struktur Asam Oleat 14
Gambar 2.6 Struktur Asam Linoleat 14
Gambar 2.7 Struktur Asam Palmitat 15
Gambar 2.8 Struktur Asam Stearat 15
Gambar 2.9 Struktur Asam Palmitoleat 15
Gambar 2.10 Struktur Asam Arachidat 16
Gambar 2.11 Struktur Asam Gadoleat 16
Gambar 2.12 Mekanisme Reaksi Asam Lemak dengan NaOH 20
Gambar 2.13 Jalur Proses Sintesis *Green Diesel* dari Trigliserida 22
Gambar 2.14 Mekanisme Hidroksigenasi dan Dekarboksilasi 22
Gambar 2.15 Mekanisme Proses Deoksigenasi dan Kemungkinan Reaksi yang Dapat Terjadi 24
Gambar 3.1 Tahapan Penelitian 42
Gambar 3.2 Skema Rangkaian Alat Deoksigenasi 45
Gambar 4.1 Hasil Produksi *Upgrading* PCO dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:451
Gambar 4.2 Hasil Produksi *Upgrading* PCO dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:252
Gambar 4.3 Konsentrasi Produk Gas yang Terbentuk dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4 53
Gambar 4.4 Konsentrasi Produk Gas yang Terbentuk dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:2 53

Gambar 4.5 Produk *Upgrading* PCO Praktis Solar dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4 dan 1:2 55
Gambar 4.6 Densitas Produk *Upgrading* PCO dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4 dan 1:2 57
Gambar 4.7 Viskositas Produk *Upgrading* PCO pada Temperatur 40°C dengan Rasio 1:4 dan 1:2 57

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Kandungan Biji Nyamplung 9
Tabel 2.2 Komposisi Kandungan Asam Lemak pada Minyak Nabati 12
Tabel 2.3 Karakteristik *Crude Calophyllum Oil* (CCO) 13
Tabel 2.4 Standar Bahan Bakar Minyak *Diesel* yang Dipasarkan di Dalam Negeri 31
Tabel 2.5 Standar Properties Minyak Solar (*Diesel*) untuk *Cetane Number* 51 dan 48 31
Tabel 2.6 *Theoritical Mapping* 38
Tabel 3.1 Matriks Penelitian 40
Tabel 3.2 Spesifikasi NiMo/Al_2O_3 Komersial 44
Tabel 3.3 Konstanta Viskositas 47
Tabel 4.1 Hasil Produksi *Upgrading* PCO 51
Tabel 4.2 Fraksi Solar Produk *Upgrading* PCO 55
Tabel 4.3 Hasil Densitas Produk *Upgrading* PCO dan Standar 56
Tabel 4.4 Hasil Viskositas Produk *Upgrading* PCO dan Standar 57

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A 69
LAMPIRAN B 74
LAMPIRAN C 76
LAMPIRAN D 77

DAFTAR SIMBOL

c	= konstanta viskometer yang digunakan (mm^2/s^2)
CN	= *Cetane Number*
D	= densitas produk minyak yang dihasilkan (g/mL)
m_A	= massa yang seharusnya terbentuk saat reaksi berjalan (g)
m_B	= massa C15-C18 yang dihasilkan (g)
n_A	= mol yang seharusnya terbentuk saat reaksi berjalan (mol)
n_B	= mol C15-C18 yang dihasilkan (mol)
t	= waktu aliran (s)
v	= viskositas produk minyak (cSt atau mm^2/s)
V	= volume piknometer (mL)

ABSTRAK

Semakin tingginya kebutuhan bahan bakar pada sektor transportasi dan industri maka dilakukan pengembangan Energi Baru Terbarukan (EBT). Minyak nyamplung murni atau *Pure Calophyllum Oil* (PCO) salah satu minyak nabati yang berpotensi untuk dijadikan alternatif EBT. Deoksigenasi PCO dengan katalis $NiMo/Al_2O_3$ menghasilkan produk *upgrading* PCO. Tujuan penelitian ini untuk mengetahui pengaruh rasio aquades dengan PCO serta temperatur pada proses deoksigenasi terhadap *yield* produk *upgrading* PCO untuk mendapatkan hidrokarbon fraksi solar. Deoksigenasi dengan katalis $NiMo/Al_2O_3$ dilakukan di reaktor *batch* berpengaduk pada temperatur 300-400°C selama 3 jam, dan rasio (aquades/PCO) 1:2 and 1:4. Hasil penelitian ini berupa minyak yang mengandung hidrokarbon fraksi solar (C_{15} hingga C_{18}) dan fraksi berat (C_{19} hingga C_{23}). Pengaruh rasio 1:2 terhadap *yield* fraksi solar lebih tinggi dibandingkan 1:4. Pengaruh temperatur 300°C hingga 350°C *yield* fraksi solar mengalami penurunan hasil sedangkan pada temperatur 375°C hingga 400°C terjadi peningkatan hasil. Densitas produk 300°C hingga 350°C dengan rasio 1:2 dan 300°C hingga 375°C dengan rasio 1:4 memenuhi standar solar industri sedangkan 375°C hingga 400°C dengan rasio 1:2 dan 400°C dengan rasio 1:4 mendekati standar solar *Cetane Number* (CN) 51. Semua variasi memiliki viskositas yang belum memenuhi standar. Hasil terbaik diperoleh pada rasio 1:2 dengan temperatur 400°C yang memiliki *yield* hidrokarbon fraksi solar sebesar 0,479% dan densitas 0,892 g/mL yang mendekati standar solar CN 51.

Kata kunci: deoksigenasi, Energi Baru Terbarukan (EBT), *green diesel*, $NiMo/Al_2O_3$, *Pure Calophyllum Oil* (PCO), *yield* fraksi solar

ABSTRACT

The increasing demand of fuel in the transportation and industrial sectors leads to the development of New Renewable Energy (NRE). Pure Calophyllum Oil (PCO) is one of the vegetable oils which potentially made of alternative NRE. Deoxygenation of PCO with $NiMo/Al_2O_3$ catalyst results in PCO upgrading product. The aim of this study was to know the influence of water/PCO ratio and temperature in deoxygenation process compared to yield of fraction diesel product. Deoxygenation with $NiMo/Al_2O_3$ catalyst was carried out in strirred batch reactor at temperature 300-400°C for 3 hours, and the water/PPO ratio was 1:2 and 1:4. The result showed that the oils which contained of hydrocarbon fraction of diesel (C_{16}-C_{18}) and fraction of heavy (C_{19}-C_{23}). In addition, the influence water/PCO ratio was 1:2 yield of diesel higher than 1:4, while influence of temperature showed that 300°C to 350°C decreasing and 375°C to 400°C increasing yield of diesel. Density of product at 300°C to 350°C with 1:4 ratio and 300°C to 375°C comformed diesel standard in industry while 375°C to 400°C with 1:2 ratio and 400°C with 1:2 ratio approached Cetane Number (CN) 51 of diesel standard. All variants weren't comformed viscosity standard. The best result showed that water/PCO ratio 1:2 with 400°C resulting yield fraction of diesel 0,479% and density 0,892 g/mL which approached Cetane Number (CN) 51 of diesel standard.

Key words: deoxygenation, green diesel, New Renewable Energy (NRE), $NiMo/Al_2O_3$, Pure Calophyllum Oil (PCO), yield fraction of diesel

A Preliminary Study of Deoxygenation of *Calophyllum inophyllum L.* Oil for Green Diesel Production

Joni Prasetyo[1], Adiarso[1], Sri Djangkung Sumbogo Murti[1], Semuel Pati Senda[1], Sri Mulyani RFDH[2], Yulia Elvi Prada[2], Erfina Oktariani[2]

[1]Center of Energy Resources Development Technology and Chemical Industry, BPPT
[2]Polytechnic STMI Jakarta

Contact: joni.prasetyo@bppt.go.id

Abstract. Biofuel is a solution to reduce the dependence of fossil fuels. Pure Plant Oil (PPO) of *Calophyllum inophyllum L.* is a potential raw material for green diesel through the processes of deoxygenation, hydrotreating, and isomerization. Deoxygenation of the PPO with NiMo / Al_2O_3 catalyst was carried out in a stirred autoclave reactor at a temperature of 300 - 400°C for 3 hours, and the water/PPO ratio was 1:2 and 1:4. The result showed that deoxygenation would work more effective at high temperature as indicated by higher CO and CO_2 resulting from carboxylation and carbonylation. In addition, raising the reaction temperature from 300 to 400°C succeeded in increasing the diesel fraction of C16 - C20 by 33.01% and decreased the fraction of C21-C25 by 2.41%. Increasing water/ppo ratio did not give any significant improvement on green diesel products.

1. Introduction

Energy crises especially fuel occurs in the world in last recent decades and has significant impact on the hiking fuel price, including in Indonesia. Indonesia which is not only in the list of crude fossil fuel exporting countries but also in the list of importing countries. Therefore, the price of the crude fuel currently affects further to domestic market.

Alternative fuel such as bio-fuel that treated from renewable resources is expected to reduce dependence on fossil fuel. Pure Plant Oil (PPO) that purified of crude plant oil is one of renewable bio-fuels [1]. PPO of *Calophyllum inophyllum L.*'s (PCO) derivative such as green diesel can replace fossil diesel. The green diesel can be achieved through a series processes of PCO through deoxygenating, hydrotreating and isomerization [2].
Indonesia as a tropical country is a heaven for plants for growing in. Almost all plants can grow in Indonesia. Biomass resources are scattered throughout the mainland of Indonesia but the utilization is not maximized yet. One potential plant that produces oil is *Calophyllum inophyllum L. Calophyllum inophyllum L.*oil is suitable as resource for green diesel because *Calophyllum inophyllum L.* oil is categorized as non-edible oil. Oil content in *Calophyllum inophyllum L.* seed is quite high at level 50%-73% [3]. In addition, *Calophyllum inophyllum L.* can grow in marginal areas. The extent of marginal area that can be utilized in Indonesia currently reaches 255,350 ha. The area is spread wide in West Sumatra, in Riau, in Jambi, in South Sumatra, in Lampung, in Java, in West Kalimantan, in Central Kalimantan, in Sulawesi, in Maluku and in Nusa Tenggara Timur [4].

In this study of deoxygenation of PCO as the first step of upgrading PCO process was done to produce green diesel. Green diesel is known as the second generation of bio-diesel that has very similar characteristic with diesel. Therefore, green diesel can replace fossil-diesel rather than partially blended like biodiesel (Fatty Acid Methyl Esther)[2]. Deoxygenation is an effective process in order to economization H_2 need to produce green diesel that usually through two processes HydroDeOxygenation (HDO) and isomerization of PCO. As is in HDO, deoxygenation is separation process of HDO with hydrotreating. Two reactions that expected to occur in deoxygenation as well as in HDO are decarboxylation and decarbonylation. This work studied the effect of temperatures and water-oil ratios in conversion of PCO to green diesel.

2. Materials and Methods

Materials

Crude of *Calophyllum inophyllum L.* oil was gotten from Cilacap regency. This crude oil was purified so that the FFA content was less than 1%, namely PCO. The characteristic of Crude of *Calophyllum inophyllum L.* oil is shown on Table 1.

Tabel 1. Characteristic of *Calophyllum inophyllum L*Oil[5]

Characterization	Annotation
Color	Dark green
Viscosity	High viscosity
Iodinenumber(mg iod/g minyak)	100 – 115
Density at 20°C (g/cm3)	0,920 - 0,940
Refraction Index	1,4750 - 1,4820
PeroxideNumber(meq/kg)	<20,0
Lipid fraction	98 – 99,5 %
Fatty Acid (%)	
• Palmitic Acid (C16 : 0)	15 – 17 %
• Palmitoleic Acid (C16 : 1)	0,5 – 1 %
• Stearic Acid (C18 : 0)	8 – 16 %
• Oleic Acid (C18 : 1)	30 – 50 %
• LinoleicAcid(C18 : 2)	25 – 40 %
• ArachidAcid(C20 : 0)	0,5 – 1 %
• GadoleicAcid(C20 : 1)	0,5 – 1 %

Unfortunately, the PCO still had high viscosity as its crude. Analyzing of PCO for total C, H, N, and S were 59.72, 8.65, 8.27% and 60 ppm, repectively. By this content, calorie content was 39,329 J/g.

A commercial catalyst, $NiMo/\gamma Al_2O_3$, was used in this deoxygenation. In general, this $NiMo/\gamma Al_2O_3$ catalyst has been analyzed and the composition is shown at tabel 2.

Tabel 2. Specification of commercial $NiMo/\gamma Al_2O_3$ catalyst

Compound	% weight
NiO	4,0 - 6,0
MoO_3	2,0 - 24,0
γAl_2O_3	*Balance*

Methods

Catalyst Preparation

Catalyst preparation was carried out by putting the catalyst on the stirrer that covered by wire mesh in order to keep the catalyst from scattered and eroded. However, the catalyst was still able to have interaction with solution water-PCO. Next is the catalyst reduction to activate the $NiMo/\gamma Al_2O_3$ catalyst with H_2 (T-01) in condition of 30 bar for 3 hours.

Deoxygenation

After catalyst reduction, reactor's cover is slightly opened to minimize contact with oxygen of air when the mixing of water-PCO was poured into reactor (R-01). The batch reactor was a stainless steel cylindrical shape with a volume of 500 ml. The stirrer was equipped to make the mixture homogeny. Figure 1. shows the batch reactor system. Water-oil ratio was adjusted according experimental design, at ratios 1:2 and 1:4. Deoxygenation was carried out by regulating temperatures at 300°C, 325°C, 350°C, 375°Cand 400°C. Water would be evaporated and reach superheated steam. Prior to each experiment, to minimize oxygen content in the reactor, the rest air inside the reactor was purged using H_2 for 3 times before deoxygenation. The deoxygenation as prescribed in experimental planning was conducted within a 3-hour.

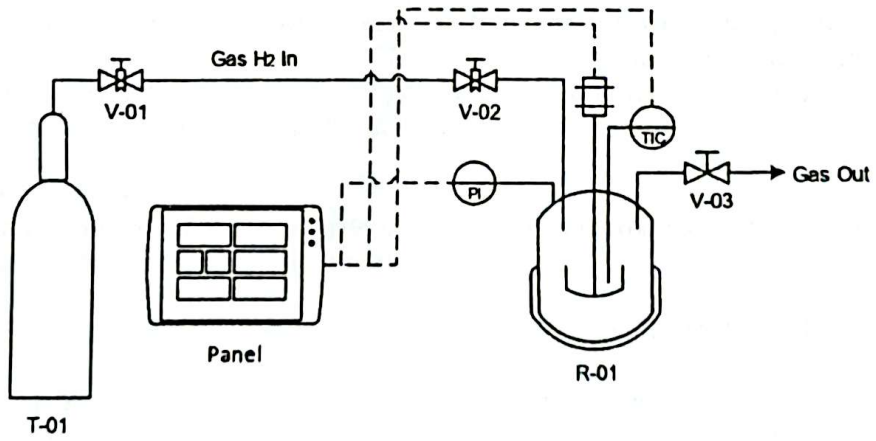


Figure 1. Schematic of Deoxygenation System.

Separation Process

During the deoxygenation process, agitation in the reactor would cause some of the catalyst to be crushed. Therefore, the catalyst particle in the water-PCO solution should be filtered gradually. The last filtering was using filter-vacuum system to remove the rest impurities.

Analysis
Viscosity was measured using the Lauda Viscotemp 18s Viscometer. 10 mL sample was inserted into the capillary tube using a pipette and suck the sample over the second limit (red ribbon mark). The time it took PCO dropped between the first marker and the second marker in the capillary was recorded. Each PCO was measured using different capillaries constants: 0.1199, 0.1198 or 0.1197 for various temperatures.

Gas chromatograph thermal conductivity detector (GC-TCD 8A) Shimadzu 2014 was used to analyze H_2, CO, CO_2 and CH_4. Injection temperature, cooling temperature and final temperature were set to 100°C, 50°C and 50°C, respectively. Gas in sample bag was inserted by pushing the sample bag smoothly for 30 seconds.

Gas Choromatograph Flame Ionization Detector (GC-FID)was used to analyze upgraded PCO with GC-FID SCION 456 appliance. The column was BR-1 with 100% dimethyl polysiloxane as stationary phase. The gases supply of He as mobile phase and H_2 and compressed air was used as make up to support the ignition. Vial that incorporated 0.05 gr sample wasmixed with 1 mL hexane.

Flash Point, the point of flame of the upgraded PCO was measured using flash point AMETEK, Gabrer instruments mini flash FLP touch. Anisole was the standard at flash point 42-44°C and the setting of standard D6450 ASTM 930 was applied.The flash point apparatus has specification range of characteristic from of 50°C to 200°C. Sample was analyzed by putting1 ml sample in a cup and inserting into the apparatus.

3. RESULT AND DISCUSSION

Deoxygenation PCO with superheated steam was be started with the hydrolysis of triglyceride. The hydrolysis would produce FFA [6]. Based on the product analyzing, the discussions will be explained by the gas analysis formed during the deoxygenation and the analysis of changes in structure or composition in PCO.

Observation at gas phase
Three moles superheated steam and one mole triglyceride would produce three moles of FFA and one mole of glycerol as described at equation 1[7]:

$$C_3H_5(COOR)_3 + 3H_2O \leftrightarrows C_3H_5(OH)_3 + 3RCOOH \quad (1)$$

The presence of $NiMo/\gamma Al_2O_3$ catalyst would cause further the reaction of decarboxylation and decarbonylation. Once FFA was formed from triglycerides, the FFA would then break down catalytically to straight-chain alkenes and gases CO and CO_2, decarboxylation and carbonylation. At the first pathway was decarboxylation. The product formed was paraffinic hydrocarbon induced by carboxymethyl clumps and releasing carbon dioxide [8]:

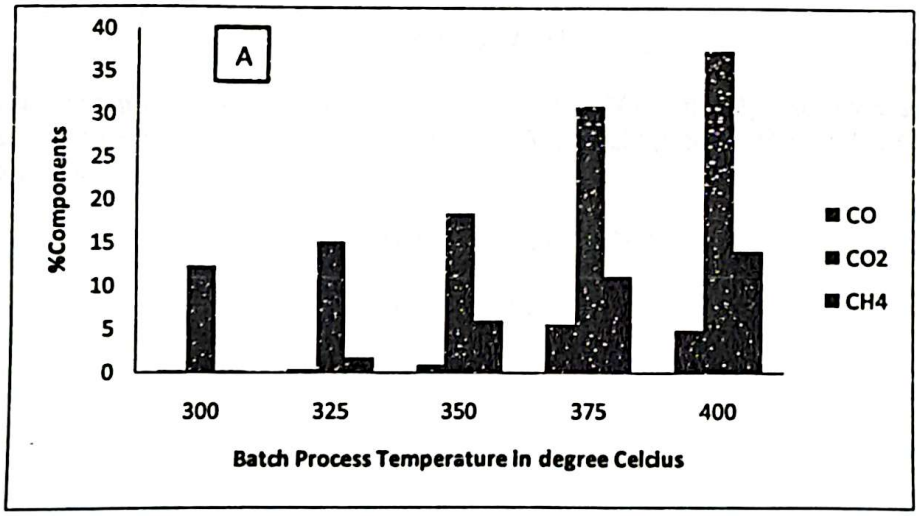
$$RCOOH \longrightarrow R + CO_2 \quad (2)$$

The second pathway was decarbonylation. The product formed was olefinic hydrocarbon induced also by the removal of the carboxyl group and releasing carbon monoxide and H_2O [8].

$$RCOOH \longrightarrow R + CO + H_2O \quad (3)$$

Therefore, this work observed the deoxygenation of PCO in batch process over $NiMo/\gamma Al_2O_3$ through gases formation. The presence of unsaturated FFA like oleic acid and linoleic acid, they would also experience the same process, converted also to saturated diesel range hydrocarbons through hydrolysis, decarboxylation and carbonylation.

In the raising water amount as described by water-PCO ratio, for example from ratio = 1:4 and 1:2, the gases formation would shift to tend CO rather than CO_2, especially at high temperature as shown at figure 2. However, the magnitude of this process shift was not so ssignificant. It can be seen in the amount of CO_2 that remains much higher than CO. Therefore, it should be more paraffinic hydrocarbon rather than olefinic hydrocarbon. The decrease of CO_2 caused by addition of water in decarboxylation was between 13.75% and 23.66%. The sharpest lowering was 7.36% at condition 375°C, from 31.09% to 23.73%. In addition, lowering CO_2 formed at 400°C was from 37.50% to 30.27% [9,10,11,12].



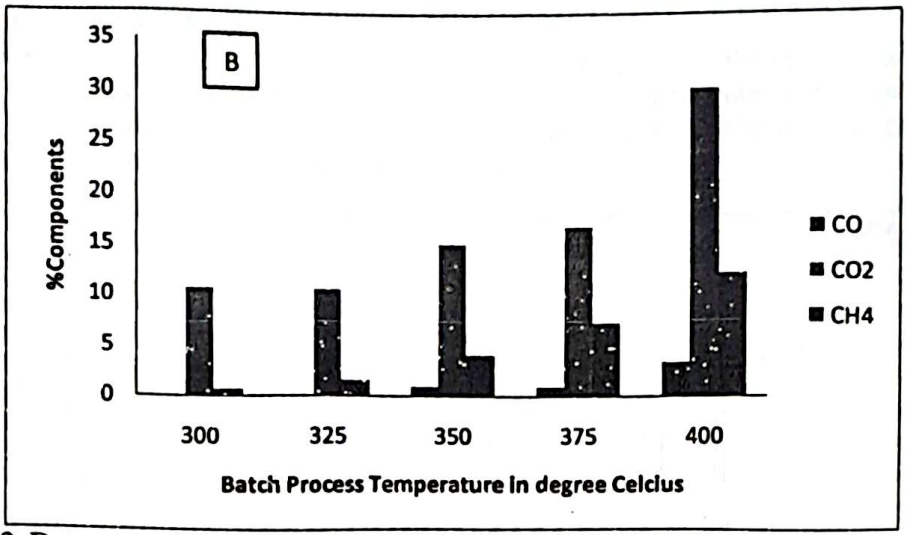


Figure 2. Deoxygenation of PCO with Superheated Steam (A) Water-PCO Ratio = 1:4, (B) Water-PCO Ratio = 1:2

The composition of effluent gas was not only carbon dioxide and carbon monoxide but also methane [11,12]. Methanation occurred because of the presence of CO and CO_2 that react with steam, shift water reaction. Shift water gas reaction is an equilibrium reaction where H_2 would be produced with the existence of those components as described by equation 4.

$$CO + H_2O \rightleftarrows CO_2 + H_2 \quad (4)$$

The subsequent process due to the formation of CO, CO_2, and H_2 was methanation as described at equation 5 and 6 [13,14,15]. CO and CO_2 would produce CH_4 and H_2O through hydrogenation.

$$CO + 3H_2 \rightleftarrows CH_4 + H_2O \quad (5)$$

$$CO_2 + 4H_2 \rightleftarrows CH_4 + 2H_2O \quad (6)$$

Observation at liquid phase

Discusion for the upgraded PCO is based on GC-FID analysis. As shown at figure 3, the column cannot detect triglyceride but only detect hydrocarbon. Therefore, there is no peak at original PCO analysis (black line). Upgraded PCO, red line, shows that paraffinic hydrocarbon and olefinic hydrocarbon was detected.

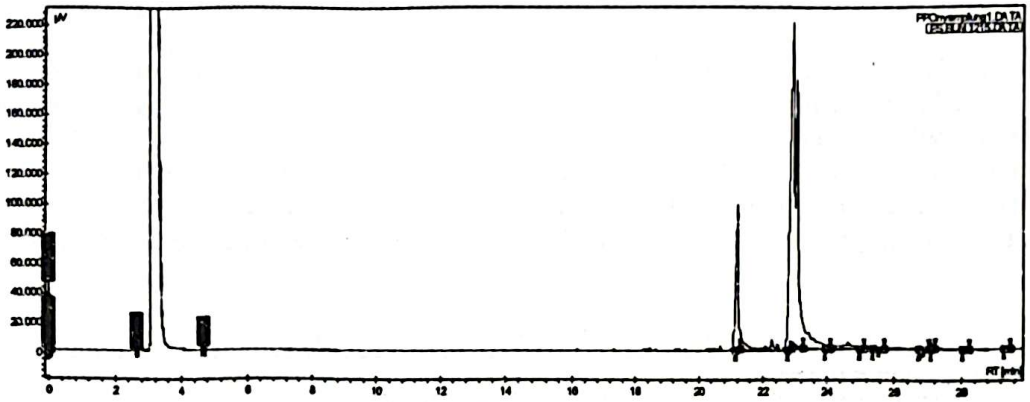


Figure 3. GC-FID analysis of PCO (A) Black Line for Untreated PCO (B) Red Line for Upgraded PCO by deoxygenation using superheated steam.

The presence of paraffinic hydrocarbon and olefinic hydrocarbonwere is the evidence of the carbonylation and carboxylation occurrence in this deoxygenation. Estimation of the paraffinic hydrocarbon and olefinic hydrocarbon formation were calculated based on the peak area of GC FID analysis.

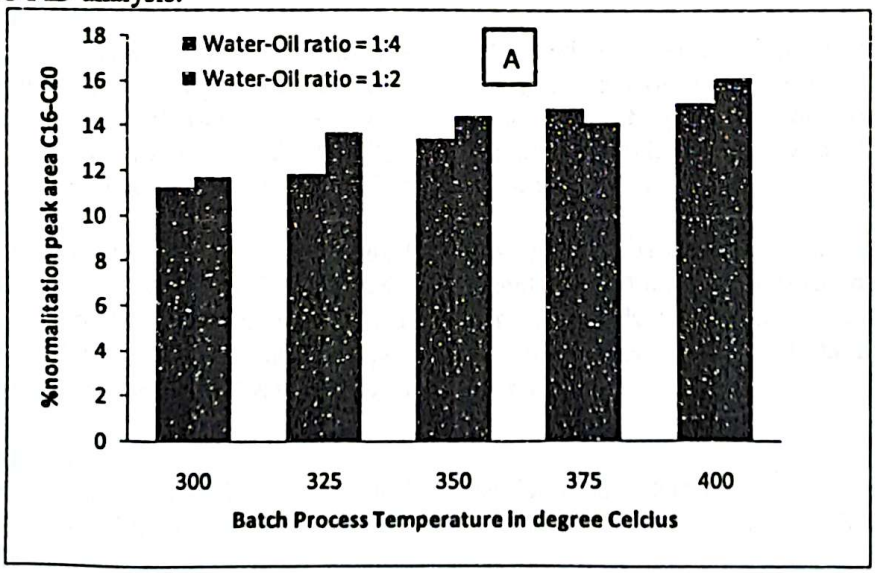


Figure 4. Estimation by Normalization of Conversi B Paraffinic Hydrocarbon and Olefinic Hydrocarbon in Upgraded PCO (A) C16-C20 (B) C21-C25

Observation at liquid phase

Discusion for the upgraded PCO is based on GC-FID analysis. As shown at figure 3, the column cannot detect triglyceride but only detect hydrocarbon. Therefore, there is no peak at original PCO analysis (black line). Upgraded PCO, red line, shows that paraffinic hydrocarbon and olefinic hydrocarbon was detected.

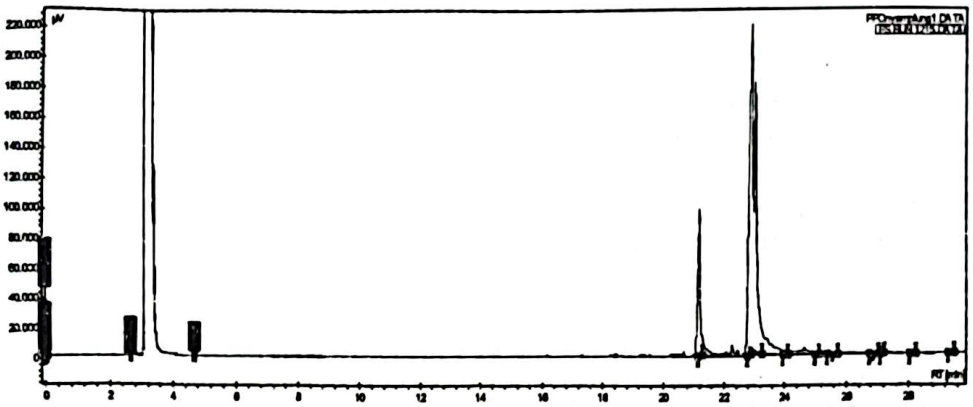


Figure 3. GC-FID analysis of PCO (A) Black Line for Untreated PCO (B) Red Line for Upgraded PCO by deoxygenation using superheated steam.

The presence of paraffinic hydrocarbon and olefinic hydrocarbonwere is the evidence of the carbonylation and carboxylation occurrence in this deoxygenation. Estimation of the paraffinic hydrocarbon and olefinic hydrocarbon formation were calculated based on the peak area of GC FID analysis.

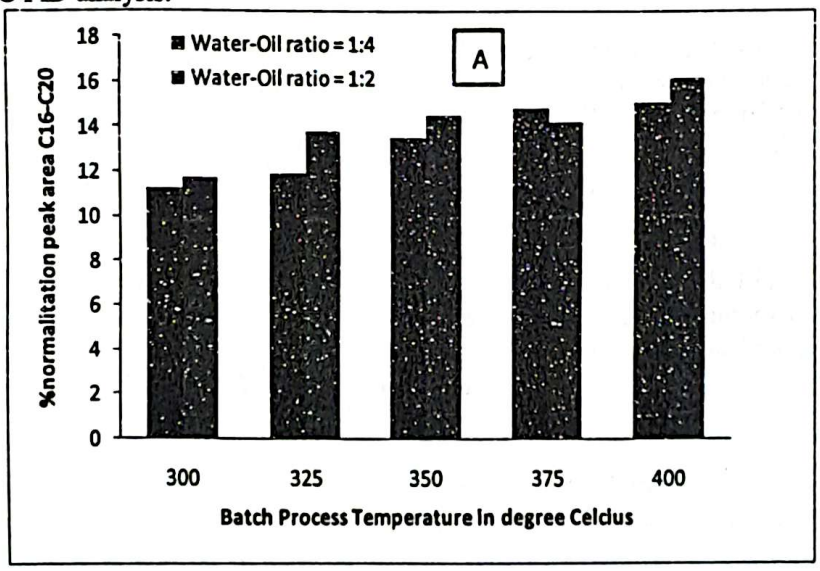


Figure 4. Estimation by Normalization of Conversi B Paraffinic Hydrocarbon and Olefinic Hydrocarbon in Upgraded PCO (A) C16-C20 (B) C21-C25

As shown at figure 4, raising temperature would improve the convertion to longer hydrocarbon chain. However, water quantity was not significantly influence the hydrocarbon conversion, both C16-C20 yield and C21-C25 yield. C16-C20 yield increased only 3.74%, from 11.33% to15.07% at operating conditions 300°C and 400°C, respectively. Meanwhile, C21-C25 yield decreased only 2.1%, from 87.08% to 84.98% at the same conditions.

However, deoxynated PCO analyzation was not improved significantly. The deoxynated PCO for total C, H, N, and S were 59.67, 8.71, 8.27, 7.91% and 50 ppm, repectively. Calorie content was 39,400 J/g. This calorie content was almost the same as untreated PCO. It might be some water trapped in upgraded PCO. Moreover, the properties of upgraded PCO have changed from its original PCO. Based on the regulation of fuel in Indonesia stated on Decree of Director General of Oil and Gas No. 978.K/10/DJM.S/2013: "Standard and Quality (specification) of fuel: Type Diesel 48 marketed in the country", table 3 shows the comparison of the product deoxygenation with reference standards issued by the government.

Table 3. Properties of Upgraded PCO

Characteritic	PCO	Upgraded PCO	Decree Oil and Gas No. 978.K/10/DJM.S/2013	
			Minimum	Maximum
Density, kg/m^3	912	892	815	860
Visosity, 40°C in mm^2/S	38.24	21.52	2	4.5
Sulphur content, ppm	<50	<50	-	50
Flash point, °C	>200	>200	52	-

4. Conclusion

Deoxygenation using superheated steam is complex and interconnected reactions. Starting from the hydrolysistri of glyceride to FFA formation, the catalytic reaction of carboxylation and carbonylation, shift water gas reaction and methanation. The properties of deoxygenation product and HDO product was similar. The effluent gases of both process was also almost the same. Therefore, deoxygenation offers efficiency process in H_2 usage.

Raising water-PCO ratio gave increasing C16-C20 yield 33.01% and decreasing C21-C25 yield 2.41% at temperature 400°C. The calorie content reached up to 39.400 Joule/gr because of Oxygen reduction in upgraded PCO. However, this work did not improve the calorie content in PCO yet. Further suggested process to achieve green diesel including improving calorie value is treated with hydrotreating and isomerization.

5. References

[1] R. Prihandana dan R. Hendroko 2008 *Penebar Swadaya*, Jakarta.
[2] E. Santillan-Jimenez and M. Crocker 2012 *Chemical Technology and Biotechnology* **87(8)** 1041-50.
[3] A.C. Dweek and T. Meadows 2002 *International J. Cos. Sci.* **24** 1-8.
[4] Balai penelitian dan pengembangan hutan 2008 *Forestry Department.*
[5] V.J. Debaut, Y.B. Jean and S.A. Greentech 2005 *Greentech* St. France.

MILIK PERPUSTAKAAN STMI
Membaca : Ibadah, Mengambil : Ilmu

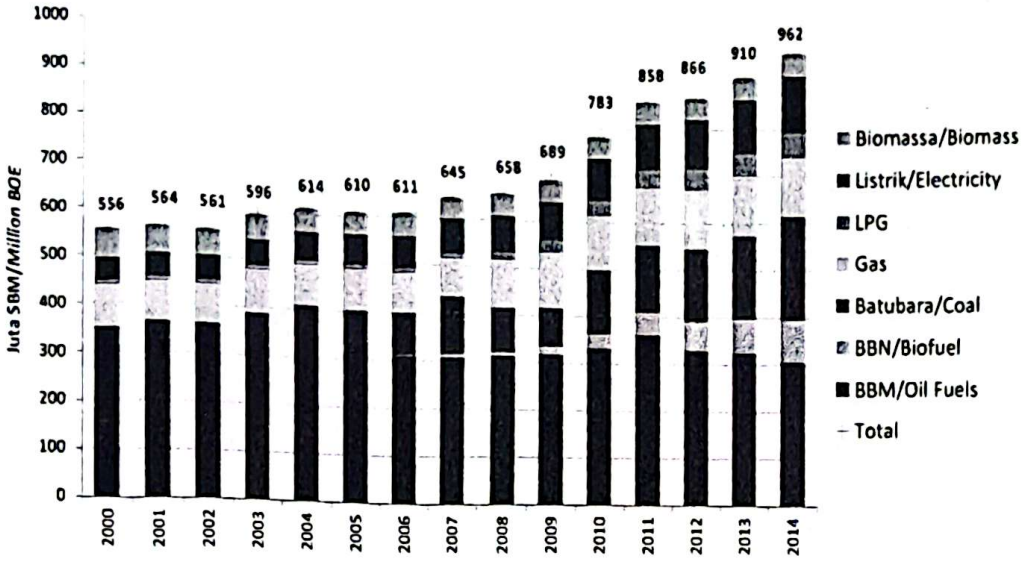
BAB I
PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang Masalah

Banyaknya kebutuhan bahan bakar yang diperuntukan untuk penggunaan transportasi, generator pembangkit listrik dan bahan bakar dalam dapur industri menjadi salah satu yang menyebabkan cadangan minyak mentah semakin menipis [1]. Semakin banyak penggunaan bahan bakar, salah satunya adalah minyak solar akan terus mendominasi sektor transportasi dan industri.

Konsumsi energi selama tahun 2000-2014 masih didominasi oleh BBM (bensin, minyak solar, minyak *diesel*, minyak tanah, minyak bakar dan avtur), dengan pertumbuhan terendah dibandingkan energi yang lain. Selama kurun waktu tersebut, total konsumsi BBM meningkat dari 315 juta Setara Barel Minyak (SBM) pada tahun 2000 menjadi 308 SBM pada tahun 2014 atau mengalami penuruan rata-rata 0,18% per tahun.

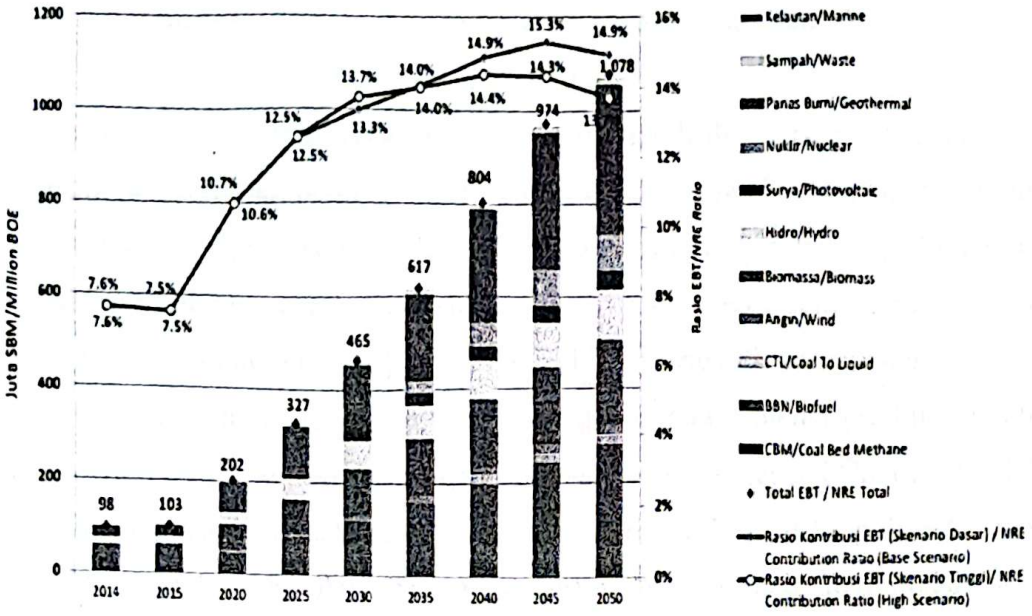
Di tahun 2000, konsumsi minyak solar mempunyai pangsa terbesar sekitar 38,7%; kemudian diikuti minyak tanah 23,4%; bensin 23,0%; minyak bakar 9,6%; minyak *diesel* 3% dan avtur 2,2%. Di tahun 2014 bensin menjadi 45,5%; minyak solar 45,2%; avtur 6,3% dan minyak tanah serta minyak bakar masing-masing sebesar 1,5% [2]. Pola perubahan ini disebabkan oleh tingginya konsumsi bahan bakar untuk kendaraan pribadi, industri dan pesawat terbang. Khususnya kendaraan pribadi yang meningkat tajam dari 19 juta kendaraan di tahun 2000 menjadi 114 juta kendaraan di tahun 2014 dengan rata-rata kenaikan per tahunnya sekitar 13,7% pernyataan ini berdasarkan data statistik tranportasi darat 2014. Hal tersebut dapat ditunjukan pada Gambar 1.1.



Gambar 1.1 Konsumsi Energi per Jenis di Indonesia
Sumber: *Outlook* Energi Indonesia BPPT, 2016

Sektor transportasi merupakan sektor yang mendukung aktivitas semua sektor pengguna energi. Teknologi peralatan di sektor transportasi masih didominasi oleh peralatan bahan bakar bensin, minyak solar dan diprediksi untuk kedepannya minyak solar yang akan mendominasi pada sektor transportasi. Dominasi di sektor ini adalah penggunaan minyak solar, terutama untuk kendaraan angkutan besar untuk mobilisasi barang-barang industri dengan pangsa sebesar 43,6% dan 44,2%. Kebutuhan minyak solar pada industri akan mengalami kenaikan yang tidak signifikan di setiap tahunnya dan di prediksikan minyak solar akan digunakan dalam jumlah besar untuk sektor industri. Beberapa industri memanfaatkan minyak solar menjadi *start up* sistem dan sebagai *backup* dalam mengakibatkan listrik, khususnya sebagai bahan bakar genset [2] [3]. Cadangan minyak ini semakin lama akan menipis, krisis energi dan kerusakan lingkungan memerlukan penanganan yang serius, hal ini juga disebabkan karena minyak bumi merupakan sumber daya alam yang tidak dapat diperbaharui [4]. Oleh sebab itu, dikembangkan suatu potensi Energi Baru Terbarukan (EBT). Di Indonesia, EBT belum dimanfaatkan secara maksimal. Salah satu peraturan yang mengatur pemanfaatan EBT adalah Perpres No. 5 Tahun 2006 tentang Kebijakan Energi Nasional. Oleh karena itu, dibutuhkan pemetaan potensi EBT yang ada di Indonesia untuk mendukung pengembangan EBT. Namun, pada dasarnya pengembangan

pengembangan EBT ini bukan pilihan, melainkan suatu keharusan dan amanah UU No. 30 Tahun 2007 tentang energi dan dipertegas dengan PP 79 Tahun 2014 tentang Kebijakan Energi Nasional (KEN) [2].



Gambar 1.2 Proyeksi Penyediaan EBT dan Rasio Kontribusi EBT
Sumber: *Outlook* Energi Indonesia BPPT, 2016

Salah satu EBT yang dikembangkan adalah *biofuel* cair. Produksi berkelanjutan *biofuel* merupakan tantangan ilmiah yang penting dengan potensi untuk mengatasi sebagian masalah lingkungan yang dihasilkan dari penggunaan bahan bakar fosil secara luas [5, 6, 7]. Krisis dan isu pemanasan global meyebabkan para ahli Ilmu Pengetahuan dan Teknologi (IPTEK) berusaha melakukan berbagai upaya untuk mencari sumber terbarukan untuk dijadikan bahan bakar alternatif [8]. Salah satu sumber alternatif yang dapat dimanfaatkan yaitu biomassa [9].

Biomassa merupakan energi keempat terbesar di dunia setelah batubara, minyak bumi dan gas yang berkontribusi sekitar 14% pada konsumsi energi primer dunia [10]. Terdapat beberapa jenis biomassa, salah satunya adalah minyak nabati (*vegetable oil*). Minyak nabati ini dapat diperoleh dari kelapa sawit, tanaman jarak, kedelai, biji matahari dan beberapa jenis tumbuhan lainnya yang merupakan minyak pangan (*edible oil*) [11]. Namun, dalam pembuatan *biofuel*

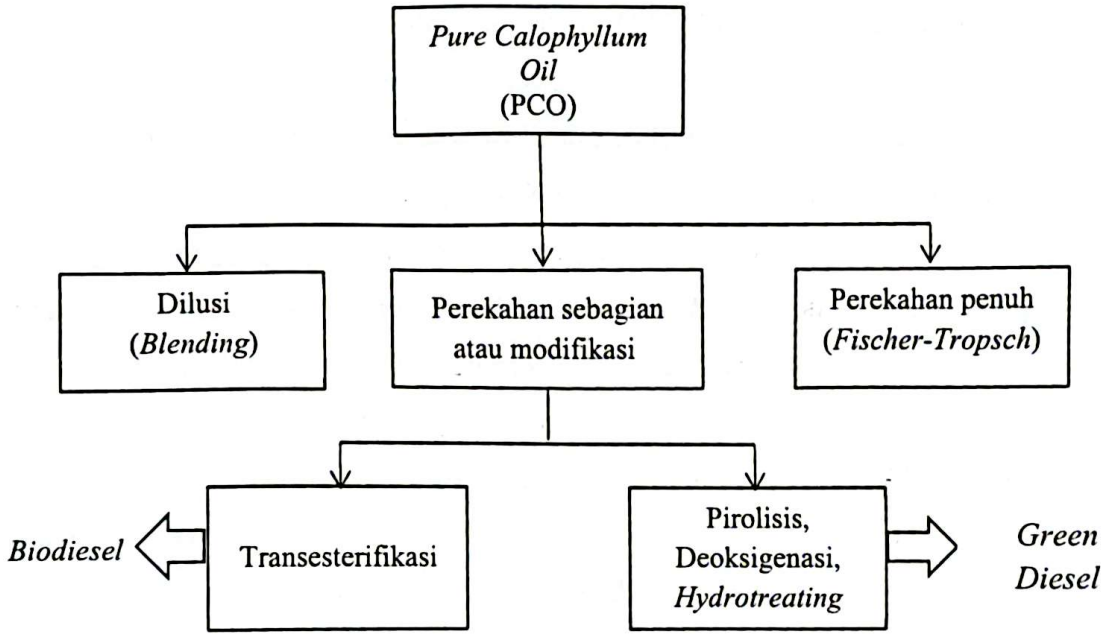
dengan bahan baku minyak ini mengakibatkan persaingan antara kebutuhan pangan dan energi. Oleh karena itu, para peneliti mencari alternatif lain dengan menggunakan minyak nabati nonpangan (*non-edible oil*). Salah satu *non-edible oil* yang sangat berpotensi di Indonesia adalah minyak nyamplung yang diperoleh dari tanaman nyamplung (*Calophyllum inophyllum*).

Tanaman nyamplung tersebar diberbagai daerah di tepian pantai, dataran rendah yang menjorok ke pantai. Nyamplung merupakan salah satu jenis tanaman kehutanan yang mulai dikembangkan penanamannya di Indonesia pada tahun 1950. Saat ini habitatnya tersebar dari hutan di pantai, tepi sungai, rawa-rawa hingga hutan di pegunungan [12]. Tanaman ini berpotensi dibudidayakan hampir di seluruh wilayah Indonesia dari Sumatra hingga Papua. Potensi produksi buah nyamplung dari berbagai daerah berbeda-beda sesuai lokasi seperti Ciamis 60-110 kg/pohon/th, Banyuwangi 220 kg/pohon/th, Purworejo 70-150 kg/pohon/th dan Papua 130 kg/pohon/th. Biji dari buah nyamplung sangat berpotensi bila digunakan sebagai bahan baku pembuatan *biofuel*. Hal dikarenakan kadar minyak yang tinggi pada biji 40-73% (wt) dibandingkan dengan minyak dari biji jarak 43-59% [11]. Selain itu, kandungan asam oleat pada minyak nyamplung yang lebih tinggi dibandingkan minyak biji jarak menjadi pertimbangan kedua.

Minyak biji nyamplung bisa berpotensi sebagai bahan baku untuk produksi *biofuel* [4]. Minyak nyamplung atau *Crude Calophyllum Oil* (CCO) merupakan minyak kental berwarna kehijauan beraroma menyengat seperti karamel dan beracun, minyak ini dapat dihasilkan sebesar 4.680 kg/ha serta merupakan *non-edible oil,* sehingga tidak bersaing dengan kebutuhan pangan [11]. Biasanya sebelum digunakan CCO harus dilakukan pemurnian minyak menjadi *Pure Calophyllum Oil* (PCO). Rata-rata kehilangan massa pada proses ini sekitar 33-68% [13].

PCO biasanya langsung digunakan sebagai Bahan Bakar Nabati (BBN) pengganti solar namun kekentalan dan asam lemak yang tinggi serta adanya pengotor menjadi kendala. Oleh sebab itu, perlu dilakukan *upgrading* agar tidak merusak mesin.

Proses *upgrading oil* ini merupakan tahapan awal pembuatan *biofuel* generasi kedua atau *green diesel*. Beberapa tahapan awal dari *biofuel* genarasi kedua ini yaitu pirolisis minyak, deoksigenasi dan hidrodeoksigenasi yang dapat dilihat pada Gambar 1.3. Tahapan berikutnya adalah hidroisomerisasi atau *hydrocracking* sehingga *upgrading oil* ini dapat digunakan sebagai bahan bakar [14]. Menurut Santillan-Jimenez (2012) menyatakan bahwa deoksigenasi merupakan proses yang efektif untuk memproduksi hidrokarbon berbasis *biofuel* melalui cara derkarboksilasi (penghilangan gugus karboksilat) dan dekarbonilasi (penghilangan gugus karbonil).



Gambar 1.3 Konversi *Biofuel* menjadi *Diesel*
Sumber: Olusula, Adediran, Oluseyi, & Ajao; 2010

Menurut Kubicka dan kaluza (2010) deoksigenasi dengan katalis Ni, Mo dan $NiMo/Al_2O_3$ tersulfidasi menghasilkan 50-90% selektivitas terhadap heksadekana (C16), heptadekana (C17) dan oktadekana (C18).

Pada sebuah penelitian mengenai penggunaan air sebagai *superheated steam* pada pembentukkan dari trigliserida menjadi gugus parafin yang dilakukan oleh Wang, Wei-Cheng, dkk. Penelitian ini dilakukan dengan sistem kontinyu untuk pembentukkan monogliserida dari trigliserida dan sistem *batch* untuk proses deoksigenasi. Variasi deoksigenasi yang dilakukan pada temperatur tetap

300 dan tekanan gas pembawa 19 bar dengan katalis Pd 5% (%wt). Pada penelitian ini menghasilkan 90% konversi.

Oleh karena itu, pada penelitian ini proses yang digunakan adalah deoksigenasi dengan bantuan katalis $NiMo/Al_2O_3$, variasi pada rasio aquades (*superheated steam*) dengan PCO dengan sistem *batch*.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang masalah yang telah dibahas sebelumnya, maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah:

1. bagaimana menghasilkan produk *upgrading* dari deoksigenasi *Pure Callophyllum Oil* (PCO) dengan katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai tahapan awal dari proses pembuatan *green diesel*?
2. bagaimana pengaruh rasio aquades dengan PCO serta temperatur pada proses deoksigenasi terhadap *yield upgrading* PCO untuk mendapatkan fraksi solar?
3. bagaimana pengaruh rasio aquades dengan PCO serta temperatur pada proses deoksigenasi terhadap densitas dan viskositas produk *upgrading* PCO yang akan dibandingkan dengan kualitas solar?

1.3 Batasan Masalah

Dalam penelitian ini, pembatasan masalah yang akan dibahas adalah sebagai berikut:

1. bahan baku yang digunakan berupa *Crude Calophyllum Oil* (CCO) minyak nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) yang diperoleh dari PTSEIK.
2. proses menggunakan metode deoksigenasi.
3. variasi rasio aquades dengan minyak yaitu 1:4 dan 1:2.
4. variasi temperatur yaitu 300, 325, 350, 375 dan 400°C.
5. karakterisasi produk menggunakan GC-TCD dan GC-FID.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah:

1 menghasilkan produk *upgrading* dari deoksigenasi *Pure Callophyllum Oil* (PCO) dengan katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai tahapan awal dari proses pembuatan *green diesel*.

2 mengetahui pengaruh rasio aquades dengan PCO serta temperatur pada proses deoksigenasi terhadap *yield* produk *upgrading* PCO untuk mendapatkan fraksi solar.

3 mengetahui pengaruh rasio aquades dengan PCO serta temperatur pada proses deoksigenasi terhadap viskositas dan densitas produk *upgrading* PCO yang akan dibandingkan dengan kualitas solar.

1.5 Manfaat Penelitian

Dengan adanya penelitian ini, maka diharapkan dapat mengembangkan dan memberi informasi untuk memperoleh fraksi solar dengan metode proses deoksigenasi.

1.6 Sistematika Penelitian

Sistematika penulisan dilakukan dengan membagi tulisan menjadi 5 bab, yaitu:

BAB I: PENDAHULUAN

Menguraikan tentang latar belakang, rumusan masalah rumusan masalah, batasan masalah, tujuan dan manfaat dari dilakukannya penelitian ini, serta penjelasan mengenai sistematika penulisan laporan penelitian.

BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Menjelaskan tentang studi literatur secara umum yang berkaitan dengan penelitian ini, seperti informasi tentang *biofuel,* minyak nyamplung sebagai bahan baku, katalis, metode deoksigenasi.

BAB III: METODOLOGI PENELITIAN

Menjelaskan diagram alir penelitian, peralatan, bahan, prosedur penelitian dan metode yang digunakan untuk menghasilkan produk dengan selektivitas dan *yield* yang baik.

BAB IV: HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Menjelaskan hasil analisis dari hasil eksperimen yang dilakukan.

BAB V: KESIMPULAN

Menjelaskan kesimpulan-kesimpulan dan saran dan hasil maupun analisis penelitian yang dilakukan

BAB II
TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Tanaman Nyamplung (*Calophyllum inophyllum*)

Tanaman nyamplung (*Calophyllum inophyllum*) pertama kali ditemukan di Madagaskar, Afrika Timur, Asia Selatan dan Tenggara, Kepulauan Pasifik, Hindia Barat dan Amerika Selatan. Tumbuhan ini memiliki nama yang berbeda di setiap daerah, seperti 'hitaulo' di Maluku, 'nyamplung' di Jawa, 'bintangur' di Sumatera, 'bintangor' di Malaysia '*poon*' di India dan di Inggris dikenal dengan nama '*Alexandrian lzaurel*', 'tamanu', '*pannay tree*' serta '*sweet scented calophyllum*' [15]. Taksonomi tanaman nyamplung menurut Heyne (1987) adalah sebagai berikut:

Divisi : Spermatophyta
Sub divisi : Angiospermae
Kelas : Dicotyledone
Bangsa : Guttiferales
Suku : Guttiferae
Marga : *Calophyllum*
Jenis : *Calophyllum inophyllum* L.
Nama umum : Nyamplung

Gambar 2.1 Tanaman Nyamplung
Sumber: Friday, dkk., 2006

Tanaman nyamplung biasanya tumbuh di sekitar sungai atau di pantai dan dapat hidup dengan baik sampai ketinggian 500 m [16, 17]. Di Indonesia, nyamplung dapat terdapat di seluruh daerah, terutama di daerah pesisir pantai, antara lain: Taman Nasional Alas Purwo, Taman Nasional Kepulauan Seribu, Taman Nasional Baluran, Taman Nasional Ujung kulon, Cagar Alam Pananjung Pangandaran, Kawasan Wisata Batu Karas, Pantai Carita Banten, Pulau Yapen Jayapura, Biak, Nabire, Manokwari, Sorong, Fakfak (wilayah Papua), Halmahera, Ternate (Maluku Utara) dan Taman Nasional Berbak (Pantai Barat Sumatera). Luas areal tegakan tanaman nyamplung mencapai 255,35 ribu ha yang tersebar dari Sumatera sampai Papua [12]. Daerah penyebaran nyamplung diantaranya adalah Sumatera Barat, Riau, Jambi, Sumatera Selatan, Lampung, Jawa, Kalimantan Barat, Kalimantan Tengah, Sulawesi, Maluku dan Nusa Tenggara Timur.

Tabel 2.1 Kandungan Biji Nyamplung

Kandungan	Nilai %
Minyak	50-70
Selulosa	19,4
Hemiselulosa	6,1
Air	10,8
Protein kasar	6,2
Abu	1,7
Pati	0,34

Sumber: Kilham, 2003

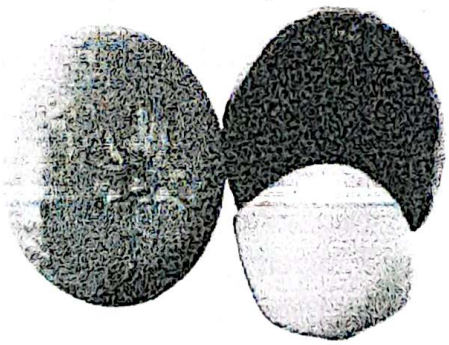
Biji nyamplung memiliki kandungan selulosa 19,4% dan hemiselulosa 6%. Selulosa merupakan senyawa organik penyusun utama dinding sel tumbuhan. Susunan dari polimer selulosa berupa monomer anhidroglukosa atau glukopiranosa yang saling berhubungan dengan posisi atom karbon 1 dan 4 oleh ikatan β-glukosida. Rumus empiris selulosa adalah $(C_6H_{10}O_5)_n$ dengan n adalah jumlah satuan glukosa yang berikatan dan berarti juga derajat polimerisasi selulosa. Selulosa murni memiliki derajat polimerisasi sekitar 14.000, namun dengan pemurnian biasanya akan berkurang menjadi sekitar 2.500 [18]. Molekul-molekul selulosa berikatan secara paralel dengan jembatan hidrogen membentuk mikrofibril. Beberapa mikrofibril saling berikatan membentuk komponen makrofibril [18]. Bagian mikrofibril yang banyak mengandung jembatan hidrogen antar molekul selulosa bersifat sangat kuat dan tidak dapat ditembus dengan air.

Bagian ini disebut sebagai bagian berkristal dari selulosa, sedangkan bagian lainnya yang sedikit atau sama sekali tidak mengandung jembatan hidrogen disebut bagian amorf. Perbandingan bagian kristal dan bagian amorf adalah 85% dan 15%. Struktur berkristal dari selulosa merupakan hambatan utama dalam proses hidrolisis.

Hemiselulosa merupakan polisakarida non selulosa yang pokok, biasanya terdapat dalam serat dengan berat molekul 4.000-15.000 [19]. Hemiselulosa merupakan polisakarida yang terdapat dalam serat dan tergolong senyawa organik. Hemiselulosa tersusun dari gabungan gula sederhana dengan lima atau enam atom karbon [20].

Manfaat tanaman nyamplung yaitu, kayu dapat digunakan untuk konstruksi, pertukangan dan bahan pembuatan kapal. Sedangkan daging buah dapat digunakan sebagai briket. Selain itu, tanaman nyamplung juga termasuk dalam tanaman obat dan pengering pupuk [16].

Buahnya berbentuk bulat seperti peluru dengan bagian ujung meruncing, berwarna hijau terusi, pada saat tua warnanya menjadi kekuningan. Kulit biji yang tipis lambat laun akan menjadi keriput dan mudah mengelupas. Biji yang tersisa berupa daging buah berbentuk bulat dengan ujung meruncing, mengandung minyak berwarna kuning.

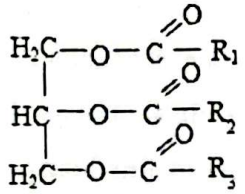


Gambar 2.2 Biji Nyamplung telah Dikeringkan
Sumber: Balitbang Kehutanan, 2008

Biji nyamplung mempunyai kandungan minyak yang tinggi yaitu 55% pada inti segar dan 70,5% pada inti biji kering [21], 75% menurut Dweek dan Meadows [15] serta menurut Soerawidjaja sekitar 40-73% [22]. Menurut Friday dan Okano satu pohon nyamplung dapat menghasilkan 100 kg buah/tahun dan rendemen

minyak sebanyak 5 kg. Jika jarak tanam 3×3,5 m^2 setiap pohon menghasilkan 30 kg biji atau 5,1 kg minyak, maka dalam 1 hektar diprediksi menghasilkan 26.973 kg biji atau 4.585 kg minyak biji nyamplung [23]. Biji yang dijemur kering mengandung air 3,3% dan minyak 71,3%, kemudian biji tersebut diekstraksi.

Ekstraksi merupakan salah satu cara untuk mendapatkan minyak atau lemak dari bahan yang diduga mengandung minyak atau lemak. Ekstraksi dapat dilakukan dengan berbagai cara yaitu rendering, pengepresan dan ekstraksi dengan pelarut. *Rendering* merupakan ekstraksi minyak dan lemak dari bahan mengandung minyak dengan kadar air yang tinggi. Sedangkan pengepresan dan ekstraksi dengan pelarut biasanya dilakukan untuk ekstrasi dari bahan baku biji-bijian [24]. Biji nyamplung biasanya menggunakan metode pengepresan atau ekstraksi dengan pelarut. Hal ini dikarenakan kadar air biji nyamplung yang relatif sedikit. Ekstrak ini berupa minyak yang dapat digunakan sebagai bahan *biodiesel* dengan rendemen 50% (1 liter = 2 kg biji) [12]. Kandungan minyaknya mencapai 50-70% (basis kering) dan mempunyai daya kerja dua kali lipat lebih lama dibandingkan minyak tanah. Kelebihan biji nyamplung sebagai bahan baku *biofuel* adalah biji mempunyai rendemen yang tinggi, antara 40-73% dan rendemen *biodiesel* 13-45%. Minyak dan lemak biji nyamplung sebagian besar merupakan trigliserida campuran, yang berarti juga tiga bagian asam lemak dari gliserida yang pada umumnya tidak sama dan mempunyai rumus struktur yang berbeda.



Gambar 2.3 Struktur Trigliserida
Sumber: Ketaren, 2008

Rantai karbon asam lemak digambarkan oleh R_1, R_2 dan R_3 yang berbeda menurut panjang rantai dan jumlah ikatan rangkap yang ada. Struktur minyak nabati terdiri dari campuran trigliserida dengan berbagai asam lemak, asam lemak bebas, karoten dan air.

Trigliserida merupakan triester dari gliserol dengan asam-asam lemak, yaitu asam karboksilat beratom karbon 6-30. Asam lemak jenuh bersifat stabil dari pada

asam lemak tak jenuh. Ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh mudah bereaksi dengan oksigen [25]. Contoh dari asam lemak jenuh adalah asam laurat, asam palmitat dan asam stearat. Sedangkan asam lemak tak jenuh adalah asamoleat, asam linoleat dan asam palmitoleat. Berikut komposisi asam lemak yang dimiliki minyak nabati pada berbagai tumbuhan ditunjukkan pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Komposisi Kandungan Asam Lemak pada Minyak Nabati

Minyak Nabati	Komposisi Asam Lemak (%)				
	Palmitat	Stearat	Oleat	Linoleat	Miristat
Kelapa Sawit	42	5	41	10	2
Jarak Pagar	14,5	5,5	50	29,6	0,25
Kedelai	14	4	24	52	-
Jagung	8,1	4,9	30,1	56,8	0,1
Nyamplung	17,1	4,66	50,8	20	-

Sumber: Soerawidjaja, 2002

Kandungan asam lemak tertinggi minyak kedelai dan jagung adalah asam linoleat serta minyak kelapa sawit adalah asam palmitat. Sedangkan minyak jarak pagar dan nyamplung adalah asam oleat. Asam oleat menjadi pertimbangan untuk mengkonversi minyak nabati tersebut menjadi *renewable biofuel*.

2.2 Minyak Nyamplung Kasar (*Crude Calophyllum Oil*)

Crude Calophyllum Oil (CCO) merupakan minyak kental, berwarna coklat kehijauan, beraroma menyengat seperti karamel dan beracun. Hasil ekstraksi minyak nyamplung dihasilkan dari buah yang telah matang [26]. Minyak nyamplung mempunyai kandungan asam lemak tidak jenuh yang cukup tinggi seperti asam oleat serta komponen-komponen tak tersabunkan diantaranya alkohol lemak, sterol, xanton, turunan koumarin, kalofilat, isokalofilat, isoptalat, kapelierat, asam pseudobrasilat dan penyusun triterpenoat sebanyak 0,5-2% yang dapat dimanfaatkan sebagai obat [27]. Kandungan minyak nyamplung tergolong tinggi dibandingkan tanaman lainnya, seperti jarak pagar (40-60%) dan sawit (46-54%). Minyak nyamplung digunakan sebagai obat oles dengan nama *ndilo-olie* [21], di beberapa daerah juga digunakan untuk penerangan [15].

Tabel 2.3 Karakteristik *Crude Calophyllum Oil* (CCO)

Karakterisasi	Komposisi
Warna	Hijau
Kondisi cairan	Kental
Bilangan iod (mg Iod/ gr minyak)	100 - 115
Berat jenis pada temperatur 20°C (g/cm^3)	1,4750 - 1,4820
Indeks Peroksida	<20,0
Fraksi Lipid	98 - 99,5%
Jenis Asam Lemak (%)	
Asam Palmitat (C16:0)	15 -17
Asam Palmitoleat (C16:1)	0,5 - 1
Asam Stearat (C18:0)	8-16
Asam Oleat (C18:1)	30-50
Asam Linoleat (C18:2)	25-40
Asam Arakhidat (C20:0)	0,5-1
Asam Gadoleat (C20:1)	0,5-1
Komponen tidak tersabunkan (*unsaponifiable*) : *Fatty* alkohol, sterol, xanton, turunan koumarin, kalofilat, isokalofilat, isoptalat dan kapelierat	0,5-2%

Sumber: Debaut *dkk.*, 2005

Minyak nyamplung memiliki fraksi lipid yang tinggi dan warna hijau, ini disebabkan terdapat kandungan zat warna klorofil yang dominan. Metode pengambilan minyak dengan menggunakan metode ekstraksi. Dengan metode pengambilan minyak (*press*-ekstraksi) sangat memungkinkan warna alamiah minyak tidak berubah karena pengaruh temperatur [28]. Zat warna dalam minyak terdiri dari dua golongan, yaitu zat warna alamiah dan zat warna hasil degradasi zat warna alamiah. Zat warna yang teramasuk dalam zat warna alamiah (*natural coloring matter*) terdapat secara alamiah di dalam bahan yang mengandung minyak dan ikut terekstrak bersama minyak pada proses ekstraksi. Zat warna tersebut antara lain terdiri dari α dan β karoten, xanthofil, klorofil, zat warna ini menyebabkan minyak berwarna kuning, kuning kecoklatan, kehijau-hijauan dan kemerah-merahan [24].

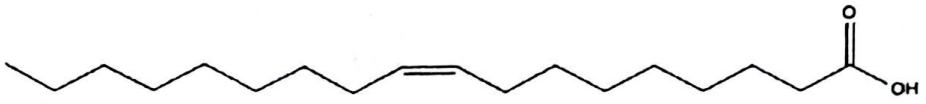
A. CCO B. PCO

Gambar 2.4 Minyak Nyamplung CCO dan PCO

Pada Gambar 2.4 dapat dilihat perbedaan warna yang cukup jauh dari CCO dengan PCO. Kandungan minyak nyamplung terdiri dari beberapa asam lemak yaitu:

1. Asam Oleat (C18:1)

   Asam oleat ($C_{18}H_{34}O_2$) merupakan asam lemak tidak jenuh yang mengandung omega-9 dan dapat diperoleh dari hewan ataupun tumbuhan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam cis-9-oktadekenoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 282.46 g/mol.



Gambar 2.5 Struktur Asam Oleat
Sumber: Mittelbatch, 2009

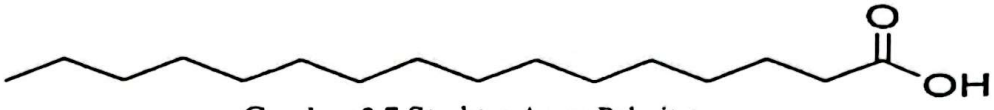
2. Asam Linoleat (C18:2)

   Asam linoleat ($C_{18}H_{32}O_2$) adalah asam lemak tidak jenuh yang mengandung omega-6 dan dapat diperoleh dari glikosida pada tumbuhan dan merupakan asam lemak esensial bagi mamalia. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam cis-9,12-oktadekadienoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 280,45 g/mol.

Gambar 2.6 Struktur Asam Linoleat
Sumber: Mittelbatch, 2009

3. Asam Palmitat (16:0)

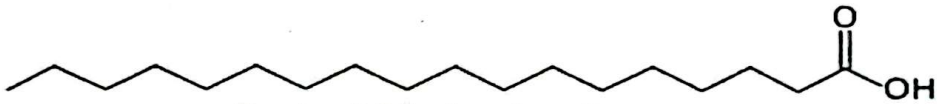
Asam palmitat ($C_{16}H_{32}O_2$) merupakan asam lemak jenuh yang memiliki titik leleh 63,1°C dan biasanya diperoleh dari tanaman palem. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam heksadekanoat. Asam palmitat memiliki berat molekul 256,42 g/mol. Asam palmitat juga sering disebut sebagai *hexadecylic acid* dan *cetylic acid.* [29].



Gambar 2.7 Struktur Asam Palmitat
Sumber: Mittelbatch, 2009

4. Asam Stearat (C18:0)

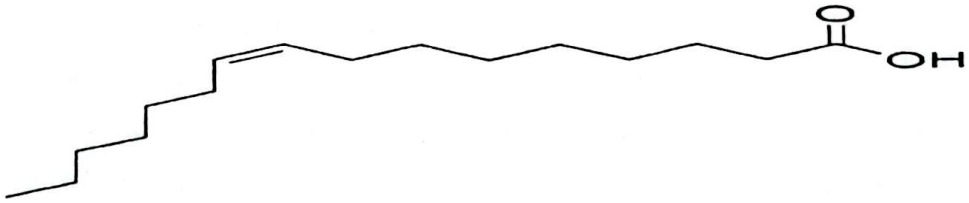
Asam stearat ($C_{18}H_{36}O_2$) merupakan asam lemak jenuh yang dapat diperoleh dari hewan ataupun tumbuhan. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam oktadekanoat. Asam stearat memiliki berat molekul 284,48 g/mol.



Gambar 2.8 Struktur Asam Stearat
Sumber: Mittelbatch, 2009

5. Asam Palmitoleat (C16:1)

Asam Palmitoleat ($C_{16}H_{30}O_2$) adalah asam lemak tidak jenuh yang merupakan unsur dari trigliserida yang terdapat pada jaringan tisu adiposa manusia. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam (Z)-9-heksadekenoat. Asam palmitoleat memiliki berat molekul 254,4 g/mol.

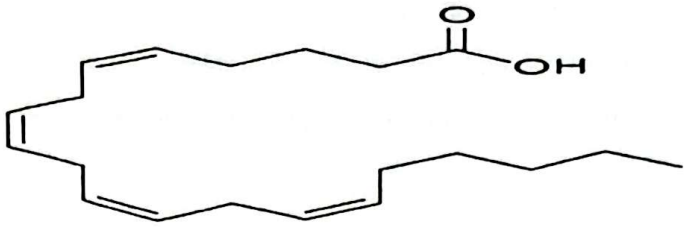


Gambar 2.9 Struktur Asam Palmitoleat
Sumber: Mittelbatch, 2009

6. Asam arachidat

Asam arachidat ($C_{20}H_{32}O_2$) juga dikenal sebagai asam eikosanoat, adalah asam lemak jenuh dengan rantai 20-karbon. Ini dapat diperoleh pada *butter* (7%), minyak perilla (0-1%) [30], minyak kacang (1,1-1,7%), minyak jagung

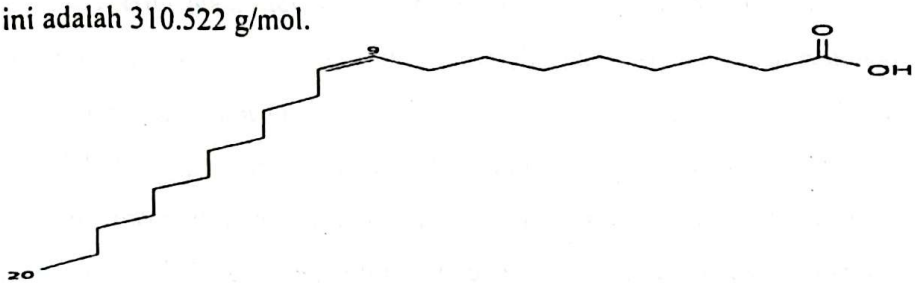
(3%) dan *cocoa butter* (1%). Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam eikosanoat. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 312,54 g/mol.



Gambar 2.10 Struktur Asam Arachidat
Sumber: Mittelbatch, 2009

7. Asam Gadoleat

Asam Gadoleat ($C_{21}H_{38}O_2$) adalah asam lemak rantai tunggal panjang tak jenuh dengan ikatan 20 karbon dan ikatan rangkap tunggal yang berasal dari posisi ke-11 dari metil akhir, dengan ikatan konfigurasi cis. Nama IUPAC dari asam lemak ini adalah asam (Z)-*icos*-9-*enoic*. Berat molekul dari asam lemak ini adalah 310.522 g/mol.



Gambar 2.11 Struktur Asam Gadoleat
Sumber: Mittelbatch, 2009

2.3 Pemurnian Minyak Nyamplung

Tujuan dari pemurnian minyak nyamplung adalah untuk menghilangkan bau yang tidak enak dan warna yang tidak menarik, sehingga memperpanjang masa simpan sebelum dikonsumsi atau digunakan sebagai bahan baku industri.

Minyak nabati yang telah melalui rangkaian proses pemurnian disebut *Pure Calophyllum Oil* (PCO). Proses pemurnian minyak nyamplung antara lain, *degumming* (penghilang *gum*) dan netralisasi. Pada proses pembuatan PCO tidak diperlukan proses pemucatan (*bleaching*) dan deodorisasi (penghilang bau) [31].

2.3.1 *Degumming*

Tahapan proses pertama terhadap minyak yang akan dimurnikan dikenal dengan proses pemisahan getah (*gum*) atau disebut *degumming*. *Degumming*

merupakan proses yang berfungsi untuk memisahkan minyak dari getah atau lendir yang terdiri dari fosfatida, protein, karbohidrat, residu, air dan resin. Kotoran-kotoran yang tersuspensi tersebut sukar dipisahkan bila berada dalam kondisi *anhydrous*, sehingga dapat diendapkan dengan cara hidrasi. Cara ini dapat menggunakan uap, penambahan air atau dengan penambahan larutan asam lemah [32].

Proses *degumming* dilakukan dengan menambahkan asam fosfat atau aquades untuk mengikat senyawa fosfatida yang mudah terpisah dari minyak. Kemudian senyawa tersebut dipisahkan berdasarkan pemisahan berat jenis yaitu senyawa fosfatida berada di bagian bawah dari minyak tersebut. Hasil dari *degumming* akan memperlihatkan perbedaan yang sangat jelas dari minyak asalnya, yaitu berwarna jernih. Proses *degumming* juga bertujuan untuk mengurangi pemakaian tanah pemucat (*clay)* atau campuran tanah pemucat dengan arang aktif pada proses pemucatan. Melalui tahapan ini upaya mengurangi senyawa fosfolipida dan sejumlah zat-zat pewarna lain akan dapat dicapai [24]. Perlakuan pendahuluan pemurnian minyak diawali dengan *degumming* dengan asam fosfat [33]. Hidrasi perlu dilakukan untuk membuat fosfatida yang larut dalam minyak (tidak larut dalam air) menjadi tidak larut dalam minyak (larut air) dengan penambahan senyawa asam [33]. Asam yang biasa digunakan adalah asam fosfat. Asam fosfat merupakan cairan yang tidak berwarna dan tidak berbau.

Proses *degumming* dilakukan dengan memanaskan minyak pada temperatur 70-80°C setelah ditambahkan asam fosfat (H_3PO_4) 0,3-0,4% (b/b) dengan konsentrasi 20-60% (b/b) ataupun dengan penambahan air suling dengan kuantitas (0,5±4,0%) ditambahkan ke minyak, setelah mengatur waktu (10±180 menit) untuk memisahkan getah (*gum*), sedangkan kecepatan agitasi bervariasi dari 30 sampai 400 rpm. Konsentrasi asam fosfat yang digunakan adalah 80-85% dengan jumlah 0,05-0,2%, dipanaskan sampai 90-110°C dalam waktu 15-30 menit. Tujuan penambahan asam fosfat adalah untuk mengendapkan fosfatida yang bersifat *nonhydratable* menjadi *hydratable* sehingga dapat dipisahkan dari minyak melalui proses pencucian. Sebelum netralisasi minyak diberi perlakuan dengan 0,02-0,5% asam fosfat pada temperatur 60-90°C selama 15-30 menit, membuat fosfatida yang

kurang larut dalam minyak menjadi lebih mudah dihilangkan [34]. Asam yang biasanya digunakan adalah asam fosfat 85%, didispersikan dalam minyak pada temperatur 80-100°C sebanyak 0,0-1,2 %berat minyak. Proses pemisahan getah (*gum*) atau *degumming* perlu dilakukan sebelum proses netralisasi, dengan alasan:

1. Sabun yang terbentuk dari hasil reaksi antara asam lemak bebas dengan kaustik soda pada proses netralisasi akan menyerap lendir dan getah (*gum*) sehingga menghambat proses pemisahan sabun (*soap stock*) dari minyak.
2. Netralisasi minyak yang masih mengandung *gum* akan menambah partikel emulsi dalam minyak, sehingga mengurangi rendemen trigliserida.

2.3.2 Netralisasi

Netralisasi dengan mereaksikan asam lemak bebas dengan basa akan terbentuknya sabun (*soap stock*). Proses ini dikenal dengan istilah '*caustic deacidification*' [35]. Metode netralisasi dapat menggunakan NaOH, Na_2CO_3, dalam bentuk '*miscella*', dengan etanol amin dan amonia [24]. Namun netralisasi paling sering digunakan menggunakan alkali, biasanya menggunakan Natrium Hidroksida (NaOH). Hal ini dikarenakan penggunakaan natrium hidroksida menjadikan netralisasi lebih efisien dan lebih murah dibandingkan netralisasi lainnya.

a. Netralisasi dengan Kaustik Soda (NaOH)

Netralisasi melalui proses kimia dengan alkali, saat ini yang paling umum digunakan adalah dengan kaustik soda. Sabun yang terbentuk dapat membantu pemisahan kotoran seperti fosfatida dan protein dengan cara membentuk emulsi yang dapat dipisahkan dari minyak dengan cara sentrifugasi [36].

Metode yang digunakan yaitu hidrasi dan dibantu dengan proses pemisahan sabun secara mekanis, maka netralisasi dengan menggunakan kaustik soda dapat menghilangkan fosfatida, protein, resin dan suspensi dalam minyak yang tidak dapat dihilangkan dengan proses pemisahan *gum*. Komponen minor dalam minyak yang berupa sterol, klorofil, vitamin E dan karotenoid hanya sebagian kecil dapat dikurangi dengan proses netralisasi ini [24]. Efisiensi netralisasi dinyatakan dalam *Refining Factor* (RF), yaitu:

$$Refining\ Factor\ (\text{RF}) = \frac{\text{Kehilangan total (\%)}}{\text{Kadar asam lemak bebas dalam minyak (\%)}}$$

Makin kecil nilai RF, maka efisiensi netralisasi makin tinggi. Pemakaian kaustik soda dengan konsentrasi yang terlalu tinggi akan bereaksi sebagian dengan trigliserida sehingga mengurangi rendemen minyak dan menambah jumlah sabun yang terbentuk. Oleh karena itu, pentingnya menentukan konsentrasi dan jumlah kaustik soda yang tepat untuk menyabunkan asam lemak bebas dalam minyak. Dengan demikian, penyabunan trigliserida dan terbentuknya emulsi dalam minyak dapat dikurangi, sehingga dihasilkan minyak netral dengan rendemen yang lebih besar dan mutu minyak yang lebih baik. Beberapa hal yang perlu dipertimbangkan dalam memilih konsentrasi larutan alkali yang digunakan dalam netralisasi, antara lain kadar asam lemak bebas dari minyak kasar.

Makin besar jumlah asam lemak bebas, maka makin besar pula konsentrasi alkali yang digunakan. Selain itu jumlah minyak netral (trigliserida) yang tersabunkan diusahakan serendah mungkin dengan menggunakan larutan alkali secara tepat, karena makin besar konsentrasi larutan alkali yang digunakan, maka kemungkinan sebagian trigliserida yang tersabunkan semakin besar pula sehingga angka RF bartambah besar. Namun, semakin encer larutan kaustik soda, semakin besar tendensi larutan sabun untuk membentuk emulsi dengan trigliserida yang menyebabkan kehilangan minyak juga semakin tinggi. Begitupun temperatur netralisasi yang dipilih sedemikian rupa, sehingga sabun yang terbentuk dalam minyak dapat mengendap dengan kompak dan cepat. Karena pengendapan yang lambat akan memperbesar kehilangan minyak (sebagian minyak diserap oleh sabun) [24].

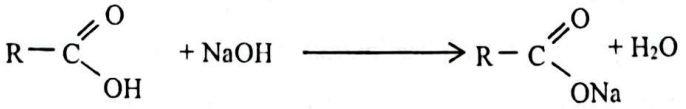
b. Tahap Netralisasi

Minyak dimasukkan ke dalam tangki kemudian dipanaskan hingga mencapai temperatur 70°C. Kemudian dicampur dengan kaustik soda (konsentrasinya tergantung kadar asam lemak bebas dalam minyak mentah) pada temperatur 70-80°C selama 10-15 menit. Selanjutnya campuran disentrifugasi untuk memisahkan sabun kemudian dicuci dengan air untuk

menghilangkan sisa-sisa sabun [37]. Penambahan alkali dengan jumlah berlebih (*excess*) bertujuan untuk mengurangi kesalahan perhitungan kebutuhan alkali, sehingga penambahan alkali (kaustik soda) pada netralisasi lebih tepat dan sesuai. Untuk minyak dengan kandungan asam lemak bebas yang rendah dengan kadar asam lemak bebas <5%, lebih baik dinetralkan dengan alkali encer (konsentrasi lebih kecil dari 0,15 N atau 5°Be), sedangkan asam lemak bebas dengan kadar asam lemak bebas tinggi, lebih baik dinetralkan dengan larutan alkali 10-24°Be [33].

Temperatur dan waktu yang digunakan dalam proses netralisasi minyak harus dipertimbangkan dengan baik dan dipilih sedemikian rupa, sehingga sabun yang terbentuk dalam minyak mengendap dengan kompak dan cepat. Proses pengendapan yang lambat akan memperbesar kehilangan minyak. Hal ini dikarenakan, sebagian minyak akan diserap oleh sabun.

Temperatur proses yang tinggi serta waktu proses yang lama dapat merusak pigmen alami minyak [24]. Pengadukan dilakukan dengan menggunakan agitator, yang dilengkapi *Refining Factor* (RF) = 13 dengan lengan penyapu yang masing-masing terdiri dari *paddle*. Alat ini berfungsi untuk mendorong cairan ke arah atas selama pengadukan. Kecepatan pengadukan yang digunakan pada agitator sebesar 8-10 rpm sampai dengan 30-34 rpm. Pemecahan emulsi dapat terjadi pada temperatur sekitar 60°C dan sabun terpisah dari minyak jernih dengan membentuk flokulan kecil. Reaksi antara asam lemak bebas dengan NaOH dapat dilihat pada Gambar 2.12.



Gambar 2.12 Mekanisme Reaksi Asam Lemak dengan NaOH
Sumber: Ketaren, 2008

Reaksi netralisasi asam lemak bebas akan memisahkan kotoran. Kotorannya berupa asam lemak bebas, fosfatida, zat warna, karbohidrat, protein, ion logam, zat padat dan hasil samping oksidasi [38].

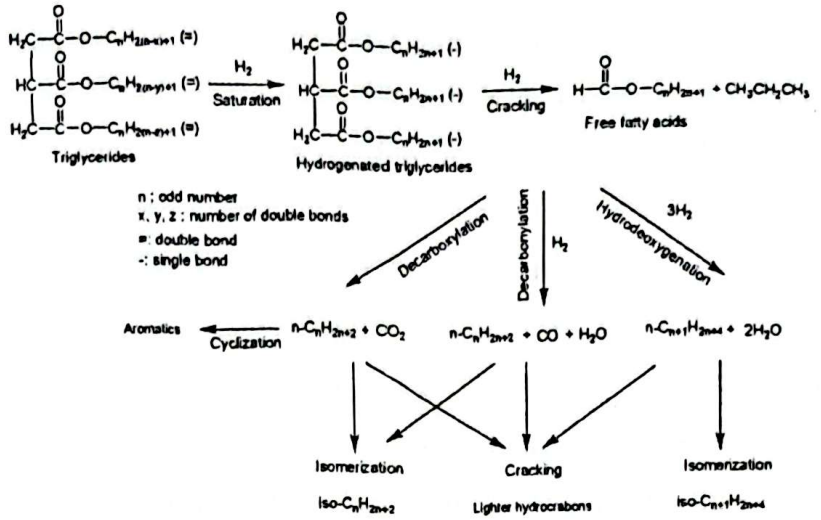
Netralisasi dapat dilakukan dengan dua cara yaitu cara kering dan cara basah. Cara kering dilakukan dengan mereaksikan basa tanpa pencucian.

Sedangkan cara basah dilakukan pada temperatur 60-65°C, dengan larutan basa encer dan dilanjutkan dengan pencucian. Jumlah NaOH yang digunakan merupakan jumlah stoikhiometri ditambah ekses sebanyak 0,1-0,5% tergantung pada minyak yang akan dinetralkan [39]. Satuan konsentrasi NaOH dalam larutan adalah derajat Baume (°Be) [40].

2.4 *Upgrading* Minyak Nabati

Upgrading minyak nabati merupakan tahapan awal pada proses pembuatan *green diesel*. Salah satu kendala PCO tidak dapat langsung diaplikasikan menjadi *biofuel* dikarenakan PCO memiliki viskositas yang tinggi, kandungan oksigen tinggi dan korosi [41]. Diharapkan viskositas pada PCO rendah karena dapat menyebabkan peningkatan nilai pembakaran. Berbagai metode proses umum yang digunakan untuk menghasilkan viskositas PCO yang lebih rendah.

Ada beberapa metode proses yang dapat digunakan untuk *upgrading* minyak nabati, diantaranya adalah metode proses pirolisis, hidrodeoksigenasi dan deoksigenasi. Umumnya sintesis *upgrading* minyak nabati ini diawali dengan penjenuhan trigliserida dengan gas hidrogen yang kemudian menghasilkan asam lemak bebas yang mengalami perekahan (*cracking*) secara dekarboksilasi, dekarbonilasi dan hidrodeoksigenisasi. Pada metode proses hidrodeoksigenasi, hasil dari metode proses ini dinamakan *green diesel* atau *renewable diesel.* Namun, teknologi ini memiliki kelemahan, diantaranya katalis harus disulfidasi dan hidrogen yang dibutuhkan untuk saat beroperasi harus dengan tekanan tinggi, sehingga pengaplikasian secara komersial (pabrik) harus dekat dengan sumber gas H_2 melalui *steam reforming* [14]. Oleh karena itu, alternatif lain dikembangkan dengan jalur dekarboksilasi dan dekarbonilasi. Metode ini dikenal deoksigenasi, pada metode ini kebutuhan hidrogen yang sedikit membuat metode ini lebih menarik dari sudut pandang ekonomi. Skema jalur proses *green diesel* dapat dilihat pada Gambar 2.14.



Gambar 2.13 Jalur Proses Sintesis *Green Diesel* dari Trigliserida
Sumber: Veriansyah, 2010

2.4.1 Pirolisis

Pirolisis dilakukan dalam ketiadaan oksigen. Proses ini mengubah bahan organik dalam bahan baku menjadi campuran kompleks dari senyawa oksigen. Tiga produk yang dihasilkan selama pirolisis yaitu, cairan terkondensasi (minyak pirolisis), sebuah *co-product* arang dan campuran gas tak terkondensasi (*syngas*) [42]. Biasanya metode proses ini membutuhkan temperatur pemanasan yang cukup tinggi untuk menurunkan viskositas minyak sehingga mendekati spesifikasi yang diinginkan. Oksigen dalam reaksi ini dihilangkan dengan CO_2, CO dan H_2O. Metode ini menghasilkan selektivitas produk yang rendah karena terjadinya perekahan yang terus-menerus atau polimerisasi pada hidrokarbon minyak. Namun, dengan adanya katalis asam dapat menurunkan temperatur pemanasan dan dapat meningkatkan selektivitas produk [43].

Walaupun katalis yang digunakan dipercaya dapat meningkatkan *yield* produk yang dihasilkan dengan perekahan katalitik sebagai teknik utama. Namun, diperlukan usaha yang tinggi untuk menghasilkan katalis dengan kinerja yang baik dengan konversi yang tinggi dan sedikit kecenderungan *coking* [44].

$$C_nCOOH \xrightarrow{\text{Katalis / } 3H_2} C_{n+1} + H_2O$$

$$C_nCOOH \xrightarrow{\text{Katalis / } H_2} C_n + CO_2$$

Gambar 2.14 Mekanisme Hidroksigenasi dan Dekarboksilasi
Sumber: Jones, S. B dkk., 2009

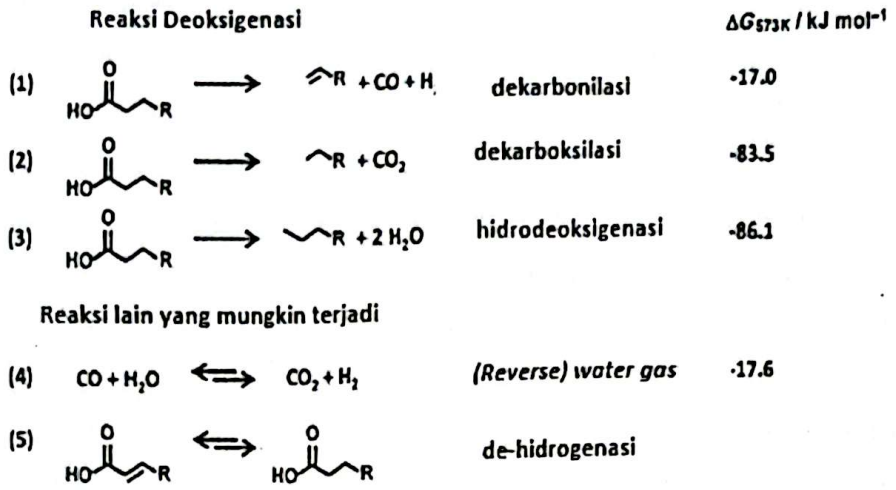
Kurang dari 2% oksigen tetap, minyak yang diperlakukan stabil. Air dan *off-gas* yang dihasilkan sebagai produk sampingan. Fasa air berisi beberapa organik terlarut, sedangkan *off-gas* mengandung hidrokarbon ringan, kelebihan hidrogen dan karbon dioksida. Setelah minyak stabil dihasilkan dapat diproses lebih lanjut menjadi bahan bakar konvensional atau dikirim ke kilang [45].

2.4.2 Hidrodeoksigenasi (HDO)

Hidrodeoksigenasi adalah proses dimana oksigen dihapus dari molekul asam lemak dengan menggunakan molekul hidrogen. Pada proses ini asam lemak terjadi reaksi oksidasi dari atom karbon dari gugus karboksilat dengan menggunakan H_2 untuk membentuk hidrokarbon dan H_2O, hal ini hanya terjadi di kehadiran H_2. Hidrogenasi digunakan untuk reaksi di mana terdapat hidrogen [5].

2.4.3 Deoksigenasi

Deoksigenasi merupakan salah satu metode proses yang digunakan untuk memproduksi hidrokarbon berbasis *biofuel* melalui cara dekarboksilasi (penghilangan gugus karboksilat) dan dekarbonilasi (penghilangan gugus karbonil). Proses deoksigenasi menyebabkan kandungan atom oksigen yang ada pada *upgrading* PCO lebih rendah sehingga mesin tidak mudah terkorosi. Selain itu, kandungan sulfur yang dimilki *upgrading* PCO ini juga semakin sedikit daripada *petroleum diesel* sehingga membuat mesin *diesel* lebih ramah lingkungan. Proses deoksigenasi ini membutuhakan katalis untuk membantu memaksimalkan selektivitas produk yang diinginkan. Deoksigenasi (DO) mencakup semua reaksi yang melibatkan penghapusan oksigen dari molekul asam lemak.



Gambar 2.15 Mekanisme Proses Deoksigenasi dan Kemungkinan Reaksi yang Dapat Terjadi.

Sumber: Gosselink, R. W., dkk., 2013

Pada umumnya proses deoksigenasi akan terbentuk uap air (H_2O), karbondioksida (CO_2) atau karbon monoksida (CO). Dekarbonilasi/dekarboksilasi (DCO) meliputi reaksi deoksigenasi yang mana terjadi penghapusan CO_2 (dekarboksilasi) atau CO (dekarbonilasi). Asam lemak akan menghasilkan parafin dan CO_2 pada reaksi dekarboksilasi, olefin, CO dan H_2O ketika dekarbonilasi terjadi. Hal ini dikarena tidak adanya H_2 yang dikonsumsi selama proses ini, DCO juga dapat berlangsung selama reaksi deoksigenasi tanpa H_2. Selain terjadi tanpa pembelahan obligasi, misalnya, ketika asam oleat jenuh dengan asam stearat, reaksi pergeseran gas air (*water gas shift*) adalah reaksi di mana CO bereaksi dengan H_2O untuk membentuk CO_2 dan H_2.

Pembentukkan *water gas shift* dapat dilakukan dengan pemafaatan air sebagai *superheated steam*. Reaksi ini menguntungkan agar kosentrasi hidrogen dapat meningkat dan dapat digunakan untuk pengganti reaksi hidrogenasi. Hidrogenasi merupakan penjenuhan trigliserida menjadi asam lemak bebas (monogliserida) yang dapat terganti dengan reaksi hidrolisis. Hal ini dapat dilakukan untuk megurangi kebutuhan hidrogen pada proses hidrogenasi sebelum terjadinya reaksi deoksigenasi [46]. Oleh karena itu, pada penelitian ini deoksigansi digunakan dengan pemanfaatan air sebagai *superheated steam*.

2.5 *Green Diesel*

Beberapa proses tahapan selanjutnya telah dikembangkan selama bertahun-tahun agar hasil tahapan awal berupa *upgrading* minyak nabati dapat diaplikasikan sebagai *green diesel* sehingga sesuai dengan infrastruktur modern.

- *Hydrocracking* adalah proses perengkahan berkatalis dengan mereaksikan minyak nabati dengan sejumlah gas hidrogen pada keadaan suhu dan tekanan tertentu. Produk dari metode *hydrocracking* akan dihasilkan *biofuel* berupa alkana cair rantai lurus dari C_{15} sampai C_{18}. Proses *hydrocracking* ini mempunyai kelebihan dan kekurangan. Dari segi kelebihan, proses ini dapat memberikan konversi yang tinggi, *yield* ke arah *middle* distilat juga tinggi, kualitas alkana yang dihasilkan mepunyai bilangan setana yang tinggi. Dari segi kelemahan, proses ini memerlukan energi yang cukup besar karena *hydrocracking* beroperasi pada suhu dan tekanan yang tinggi, sehingga memerlukan peralatan khusus, penentuan kondisi reaksi yang tepat (jenis katalis, preparasi katalis, suhu, tekanan dan waktu reaksi).
- *Hydroisomerization* yaitu proses perubahan dari fraksi berat menjadi isomer-isomer parafin yang lebih ringan.

Biasanya kedua proses ini dilakukan secara bersamaan untuk menghasilkan campuran bahan bakar isoalkana, n-alkana, aromatik dan sikloalkana yang sesuai dengan kandungan solar. Proses ini dapat dicapai dengan reaktor berpengaduk dengan sistem kontinyu [47].

2.6 Katalis

Katalis merupakan senyawa yang dapat meningkatkan laju tanpa ikut terpakai. Suatu katalis berperan dalam reaksi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis tersebut akan kembali terbentuk menjadi seperti awal tanpa terjadi perubahan kimia. Katalis memiliki peran penting yaitu menurunkan energi aktivasi sehingga reaksi berlangsung lebih cepat. Hal ini membuat tidak diperlukan energi yang tinggi agar reaksi dapat terjadi. Selain itu, katalis juga berperan untuk meningkatkan selektivitas suatu reaktan agar menghasilkan produk yang diinginkan. Katalis biasanya memiliki sisi aktif yang berperan dalam proses reaksi. Sisi aktif ini dapat berasal dari logam-logam yang terdeposit pada pengemban atau

dari pengemban itu sendiri. Logam-logam tersebut umumnya adalah logam-logam transisi yang memiliki orbital kosong atau elektron tunggal yang akan disumbangkan pada molekul reaktan sehingga terbentuk ikatan baru dengan kekuatan ikatan tertentu [48].

Katalis merupakan suatu senyawa yang dapat meningkatkan laju reaksi tetapi tidak terkonsumsi oleh reaksi. Katalis digunakan secara luas baik di alam, laboratorium dan industri [49]. Biasanya katalis yang baik memiliki sifat-sifat sebagai berikut:

1. Aktivasi yang tinggi, yaitu dalam jumlah yang sedikit dapat mengubah bahan baku menjadi macam-macam produk yang diinginkan.
2. Selektivitas yang baik, yaitu mempunyai daya yang dapat menghasilkan produk yang diinginkan (dalam jumlah yang tinggi) dari sekian banyak produk yang diinginkan.
3. Stabil, yaitu aktivitasnya tidak akan turun dengan cepat karena pengaruh kondisi fisik dan mekanis [50].

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 [51]:

1. Katalis logam dengan *support* sulfida.
2. Katalis logam mulia ber-*support.*
3. Katalis asam-basa untuk proses deoksignasi tipe perekahan (*cracking*).

Sedangkan berdasarkan fasanya, katalis dapat dibagi menjadi dua tipe, yaitu katalis homogen dan heterogen [29]. Katalis memiliki fasa yang sama dengan rekatannya saat reaksi homogen. Sedangkan dalam reaksi heterogen, katalis memiliki fasa yang berbeda dengan reaktannya [52].

2.6.1 Katalis Homogen

Katalis homogen merupakan katalis yang memiliki fasa yang sama dengan reaktannya atau bahan pereaksi dan produk reaksinya. Namun, pemisahan yang dilakukan untuk memperoleh kembali katalis pada akhir reaksi cukup rumit karena fasa katalisnya sama. Dengan demikian, penggunaan katalis homogen kurang menguntungkan apabila diaplikasikan di industri karena diperlukan biaya yang

yang cukup tinggi untuk pemisahan katalis, reaktan dan produk. Biasanya penggunaan katalis hanya dijumpai pada industri tertentu misalnya, industri bahan kima, farmasi dan makanan. Namun, beberapa industri petrokimia pun juga menggunakan katalis homogen diantaranya produksi asam asetat, alkilasi olefin dan hidroformilasi [53].

2.6.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fase berbeda dengan bahan pereaksi dan produk reaksinya. Pada umumnya katalis heterogen terdiri atas komponen bahan aktif dan bahan penyangga (*support*). Mekanisme yang terjadi pada katalis heterogen, melibatkan proses adsorpsi dan desorpsi. Katalis biasanya diaktivasi terlebih dahulu sebelum digunakan. Proses adsorpsi akan membawa molekul reaktan pada sisi aktif dari katalis yang akan merubah sifat dari reaktan dan membentuk intermediet tertentu, kemudian produk dilepaskan dari permukaan melalui desorpsi [29].

Katalis heterogen ini berbentuk pelet dan mudah dibuat, sehingga konstruksinya sederhana. Katalis heterogen biasanya banyak diaplikasikan pada industri. Peletakkan katalis dalam tabung reaktor juga mudah sehingga katalis dapat beradaptasi dengan reaktan yang mengalir ke reaktor. Kuntungan lainnya dari penggunaan katalis ini, yaitu memiliki aktivitas yang tinggi, kondisi reaksi yang ringan, masa hidup katalis yang panjang, serta dapat dipisahkan dari larutan produk sehingga dapat diregenerasi kembali [53]. Pada penelitian ini katalis yang dipakai untuk pembuatan *upgrading* PCO yang dapat membentuk *renewable diesel* menggunakan katalis heterogen. Komponen katalis pada umumnya terdiri atas bahan aktif, bahan penyangga (*support*) dan promotor.

2.6.3 Komponen Aktif

Komponen aktif berfungsi mempercepat reaksi dan merupakan tahap awal desain katalis. Komponen aktif dari katalis bisa tidak aktif (terdeaktivasi) saat digunakan. Hal ini terjadi karena kehadiran kokas dan senyawa beracun seperti karbon monoksida (CO), karbon dioksida (CO_2) dan senyawa sulfur serta rusaknya struktur akibat temperatur operasi yang terlalu tinggi [54]. Komponen aktif katalis dapat berupa logam, oksida atau logam sulfida. Dapat juga berupa

pembuatan sumber energi terutama dalam pengolahan minyak bumi menggunakan hidrogen (*hydroprocessing*). Berikut adalah logam yang digunakan untuk komponen aktif antara lain, palladium, nikel dan molibdenum.

a. Palladium (Pd)

Palladium merupakan senyawa organologam yang hanya sedikit digunakan dalam industri. Palladium memiliki sifat aktivitas katalitik yang kuat pada reaksi hidrogenasi, oksidasi dan hidrogenolisis. Katalis palladium ada yang berbentuk bubuk halus dan biasanya di-*support* oleh karbon, γ-alumina atau alumina silika. Sifat katalis Pd lebih stabil dan tahan lama untuk pemakaian jangka panjang [55]. Katalis Pd dapat meningkatkan selektivitas asam karboksilat dalam mekanisme deoksigenasi asam stearat untuk sintesis bahan bakar terbarukan [56].

b. Nikel

Nikel merupakan logam putih perak yang keras. Logam nikel bersifat tanah liat, dapat ditempa dan sangat kukuh. Nikel (Ni) merupakan logam yang sering digunakan sebagai komponen katalis dalam berbagai macam reaksi *hydrotreating* dan dehidrogenasi [57]. Logam ini dipilih karena memiliki titik leleh yang tinggi sehingga dapat digunakan dalam kondisi operasi yang sangat eksotermis. Nikel juga memiliki sifat fleksibel sehingga jika terkena udara, ketahanannya terhadap oksidasi dan kemampuannya untuk mempertahankan sifat-sifat aslinya dibawah temperatur ekstrim. Nikel umumnya digunakan pada berbagai aplikasi komersial dan industri. Nikel juga telah banyak digunakan pada reaksi hidrogenasi, alkilasi, hidroalkilasi dan perekahan (*cracking*). Katalis nikel paling banyak digunakan karena reaktivitasnya yang besar setelah palladium (Pd>Ni>Co>Fe>Cu) [58]. Logam nikel ini jika dibuat dengan matriks alumina aktif Al_2O_3 cenderung meningkatkan reaksi dehidrogenasi [57].

c. Molibdenum (Mo)

Molibdenum bersifat keras, seperti logam perak dengan titik leleh sangat tinggi. Molibdenum biasanya digunakan untuk menjadi campuran dengan logam lain. Di alam, molibdenum tidak berada sebagai unsur bebas melainkan

berada dalam keadaan berbagai macam oksida dalam mineral. Pada katalis lebih selektif terhadap proses deoksigenasi. Molibdenum memiliki aktivitas yang rendah dalam proses hidrogenasi tetapi memiliki aktivitas yang lebih tinggi dalam proses hidrodeoksigenasi [58]. 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. Oleh karena itu, pada penelitian ini menggunakan katalis Nikel yang dikombinasikan oleh Molibdenum yang dapat dikombinasikan sehingga memperoleh hasil maksimal.

2.6.4 Komponen penyangga (*Support*)

Komponen penyangga berfungsi sebagai komponen yang memperluas permukaan komponen aktif. Disamping itu, bahan penyangga juga berfungsi sebagai media perpindahan panas, saringan molekular dan peningkat sifat mekanik. Bahan penyangga sebagian besar berupa oksida, mineral atau campuran keduanya [59].

2.6.5 Komponen Promotor

Penambahan promotor pada komponen aktif dan penyangga berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis baik aktivitas, selektivitas dan stabilitas katalis. Biasanya penambahan promotor ini sangat sedikit. Seringkali penambahan promotor ini diharapkan dapat menghambat aktifitas yang tidak diinginkan, seperti pembentukan *coke*.

2.7 Faktor-faktor yang Mempengaruhi Produksi *Upgrading* PCO

Faktor dan kondisi dapat mempengaruhi prodksi upgrading PCO. Faktor-faktor yang mempengaruhi produksi *upgrading* PCO diantaranya, jenis reaktor, temperatur, rasio air terhadap minyak, jenis katalis.

2.7.1 Jenis Reaktor

Terdapat beberapa jenis reaktor yang dapat digunakan dalam proses *upgrading* PCO yaitu reaktor *batch*, semi-*batch* dan kontinyu. Reaktor kontinyu sangat disukai namun susah dalam perancangan. Penelitian Wang, dkk. (2012)

menggunakan reaktor kontinyu-*batch* pada minyak konola dan air sebagai *superheated* menghasilkan konversi 90%. Sebuah perbandingan awal antara reaktor semi-*batch* dan kontinyu dengan reaksi terus menerus menggunakan katalis yang sama (5% berat Pd/C). Perbandingan ini menunjukkan produktivitas tertinggi untuk operasi semi-*batch*, yang telah dikaitkan dengan keterbatasan transfer massa pada *fixed bed* reaktor [14].

2.7.2 Temperatur

Temperatur yang tinggi menyebabkan berkurangnya kemungkinan molekul bertumbukkan menangkap satu sama lain dan menyebabkan penurunan dalam energi aktivasi, perbaiki konversi FFA dan selektivitas dari-heptadekana [46]. Temperatur minimal untuk menurunkan energi aktivasi pada proses ini sekitar 340°C dan reaksi stabil pada temperatur 530°C [60].

2.7.3 Rasio Air terhadap minyak

Air sebagai *superheated steam* tidak hanya menambah reaksi dengan memberikan kelarutan air yang lebih baik tetapi juga memberikan masukan energi untuk proses hidrolisis. Rasio air yang lebih tinggi terhadap minyak mengubah keseimbangan produk dan mempengaruhi tingkat hidrolisis. Untuk mendapatkan hidrolisis tingkat tinggi, konsentrasi gliserol dalam campuran gliserol dan air (*sweet water*) harus dijaga tetap rendah. Rasio air terhadap minyak yang lebih rendah membuat reaksi hidrolisis yang tidak sempurna. Dengan demikian, rasio laju aliran air ke minyak mempengaruhi laju reaksi dan hasil FFA [46]. Pada penelitian yang dilakukan oleh Minami (2006) dengan menggunakan rasio air dan minyak 1:1 (v/v) akan terjadi hidrolisis pada temperatur 270°C hingga 320°C yang diperoleh dengan *%yield* gliserida 90% [61]. Namun kehadiran campuran gliserol dengan air pada proses deoksigenasi meghambat reaksi sehingga harus dijaga tetap rendah [46].

2.7.4 Jenis Katalis

Reaksi pembentukkan *upgrading* PCO dengan jalur deoksigenasi ini melibatkan aktivitas katalis. Jenis katalis yang telah terbukti memiliki aktivitas tinggi untuk reaksi ini adalah $NiMo/Al_2O_3$. *Renewable diesel* dapat disintesis menggunakan katalis $NiMo/Al_2O_3$ untuk menghasilkan produk utama n-

tinggi untuk reaksi ini adalah $NiMo/Al_2O_3$. *Renewable diesel* dapat disintesis menggunakan katalis $NiMo/Al_2O_3$ untuk menghasilkan produk utama n-heptadekana dan n-oktadekana dengan konversi *renewable diesel* sebesar 80%wt [62]. Penelitian serupa dengan menggunakan katalis $NiMo/Al_2O_3$ dengan bahan baku minyak jarak telah berhasil menghasilkan *renewable diesel* dengan konversi sebesar 88%. Hal ini membuktikan bahwa keaktifan inti katalis $NiMo/Al_2O_3$ untuk sintesis *renewable diesel*. Logam Ni digunakan sebagai katalis karena logam ini mempunyai aktivitas dan selektivitas yang baik dalam suatu reaksi, sedangkan logam Mo digunakan sebagai promotor yang dapat meningkatkan kerja katalis [63]. Selain dari memiliki aktivitas yang baik, katalis $NiMo/Al_2O_3$ komersial memiliki harga yang murah [64]. Aktivasi katalis dengan sulfida dapat membuat penambahan senyawa sulfur yang kurang baik. Oleh karena itu, digunakan bantuan hidrogen untuk melakukan aktivasi [60].

2.8 Karakteristik Produk

Di Indonesia standar karakteristik *diesel* salah satunya ditentukan oleh Dirjen Migas. Standar bahan bakar minyak *diesel* dan standar *properties* minyak *diesel* dapat dilihat pada Tabel 2.4 dan 2.5.

Tabel 2.4 Standar Bahan Bakar Minyak *Diesel* yang Dipasarkan di Dalam Negeri (Berdasarkan Keputusan Direktorat Jendral Migas Bumi No. 14499K/14/DJM/2008)

No.	Karakteristik	Batasan			
		Satuan	*Diesel*		Metode Uji
			Min	Max	ASTM
1	Densitas pada 15°C	kg/m^3	-	920	D1298/D4052
2	Viskositas kinematik pada 40°C	mm^2/dt	2,5	24	D 445
3	Titik nyala PMcc	°C	60		D 93
4	Titik Tuang	°C	-	21	D 97
5	*Micro Carbon Residue*	%m/m	-	3	D 4530
6	Kandungan Abu	%m/m	-	0,05	D 482
7	Sedimen dengan Ekstraksi	%m/m	-	0,02	D 473
8	Kandungan Air	%v/v	-	0,3	D 95
9	Angka Setana	-	35		D 613
10	Kandungan Sulfur	%m/m	-	1,5	D1552/ D2622
11	Vanadium	mg/kg	-	100	AAS
12	Aluminium + Silikon	mg/kg	-	25	D 5184/ D AAS
13	Wama	No.ASTM	6		D 1500

Tabel 2.5 Standar *Properties* Minyak Solar (*Diesel*) untuk *Cetane Number* 51dan 48
(Berdasarkan Keputusan Dirjen Migas No. 3675 K/24/DJM/2006)

No.	Karakteristik	Satuan	Solar 51	Solar 48
1.	Berat jenis pada temperatur 15°C	kg/m^3	820-860	815-870
2.	Viskositas kinematik pada temperatur 40°C	mm^3/s	2.0-4.5	2.0-5.0
3.	*Cetane number*/index	-	≥51/48	≥48/45
4.	Titik nyala	°C	≥55	≥60
5.	Titik tuang	°C	≤18	≤18
6.	Korosi lempeng tembaga (3 jam pada 50°C)	-	≤kelas 1	≤kelas 1
7.	Residu karbon	%-massa	≤0.30	≤0.10
8.	Kandungan air	mg/kg	≤500	≤500
9.	$T_{90/95}$	°C	≤340/360	≤-/370
10.	Stabilitas oksidasi	g/m^3	≤25	
11.	Sulfur	%m/m	≤0.05	≤0.35
12.	Bilangan asam total	Mg-KOH/g	≤0.3	≤0.6
13.	Kandungan abu	%m/m	≤0.01	≤0.01
14.	Kandungan sedimen	%m/m	≤0.01	≤0.01
15.	Kandungan FAME	%m/m	≤10	≤10
16	Kandungan metanol dan etanol	%v/v	Tak terdeteksi	Tak terdeteksi
17.	Partikulat	mg/l	≤10	-

Sumber: Dirjen Migas, 2006

Pada Tabel 2.4 merupakan standar *diesel* yang untuk bahan bakar mesin *diesel* dengan putaran sedang atau lambat (300-1.000 RPM) atau dapat dipergunakan sebagai bahan bakar pembakaran langsung dalam dapur-dapur industri. Minyak *diesel* ini biasanya disebut juga *Industrial Diesel Oil* (IDO) atau *Marine Diesel Fuel* (MDF). Sedangkan Tabel 2.5 merupakan standar *diesel* untuk putaran tinggi (>1.000 rpm) yang biasanya diaplikasikan pada transportasi.

Beberapa karakteristik yang penting pada syarat mutu solar yaitu:

- *Cetane Number* (CN)

  Cetane Number merupakan ukuran kualitas pengapian bahan bakar *diesel* Selama pembakaran pengapian. Ini berhubungan dengan keterlambatan pengapian atau Ignition Delay (ID) saat bahan bakar diesel pada injeksi ke dalam ruang bakar. Tinggi CN menandakan penundaan singkat pengapian kecilnya jumlah pembakaran *premixed*. Hal ini dikarenakan, sedikitnya waktu yang tersedia untuk mempersiapkan bahan bakar. Bahan bakar dengan CN

rendah cenderung menyebabkan mengetuk dan menunjukkan peningkatan gas [11] dan emisi partikulat knalpot karena pembakaran tidak sempurna [65]. CN didasarkan pada dua senyawa yang adalah heksadekana dengan CN 100 dan heptametilnonana dengan CN 15. *Inpractical Cetane Number* memiliki pengaruh yang kuat pada interval waktu antara injeksi bahan bakar dan pembakaran dalam *engine* [65].

- Titik Nyala (*Flash Point*)

  Titik nyala adalah temperatur terendah saat uap diatas cairan akan menyala bila terkena api (atau sumber pengapian lainnya dengan energi yang cukup). Titik nyala ini merupakan ukuran dari kedua volatilitas dan titik *flammability*. Titik nyala penting terutama sebagai acuan pertama dari penanganan yang aman dan penyimpanan bahan bakar [11, 65].

- Residu Karbon

  Residu karbon merpakan ukuran dari kecenderungan *diesel* untuk membentuk lapisan karbon dalam mesin, yang dapat mengakibatkan panas pada tempat yang memiliki lapisan kabon mepengaruhi tekanan, korosi atau retak pada komponen [65].

Untuk mengetahui apakah produk *upgrading* PCO yang dihasilkan telah memenuhi kriteria yang diinginkan atau belum, maka produk yang dihasilkan perlu diuji. Karakterisasi yang ditentukan diantaranya densitas dan viskositas. Produk gas dan minyak dianalisis dengan gas kromatografi.

2.8.1 Densitas

Densitas adalah ukuran dari massa bahan bakar per unit volume. Biasanya tergantung pada temperatur dan biasanya minimal pada 15°C. *Diesel* terdiri dari berbagai campuran senyawa hidrokarbon dari berbagai densitas dan berat molekul, densitas keseluruhan tergantung pada komposisi bahan bakar. Densitas biasanya sangat berkorelasi dengan parameter bahan bakar lainnya, misalnya *cetane number*, jenis aromatik, viskositas dan distilasi (rentang didih atau volatilitas) mesin *diesel*. Suatu kandungan energi dari bahan bakar adalah sekitar sebanding dengan massa bahan bakar disuntikkan. Dengan demikian, untuk sistem injeksi volume konstan

variasi dalam *density* bahan bakar dapat menghasilkan variasi dalam kandungan energi dari bahan bakar injeksi. Maka dari itu, konsumsi tenaga mesin, emisi dan bahan bakar mungkin dipengaruhi oleh urutan densitas. Densitas pada bahan bakar berfungsi untuk mengoptimalkan kinerja mesin dan emisi *exhaust*, densitas bahan bakar harus dikendalikan dengan kisaran yang cukup sempit [65].

2.8.2 Viskositas

Viskositas adalah ukuran perlawanan bahan bakar untuk mengalir. Hal ini mempengaruhi kinerja pompa bahan bakar *diesel* dan sistem injeksi. Viskositas tergantung pada komposisi bahan bakar, biasanya terlihat pada parameter distilasi, kepadatan dan aliran *properties*. Metode dingin dengan metode ASTM D445, mengukur viskositas kinematik pada 40°C dengan satuan *centistokes* atau mm^2/s [65]. Viskositas rendah akan meningkatkan kebocoran dari pemompaan elemen-elemen yang ada dalam pompa, yang akan mengakibatkan pengiriman bahan bakar cukup dan kesulitan awal panas. Viskometer merupakan alat untuk menghitung nilai viskositas atau kekentalan suatu fluida. Dalam pembuatan alat viskometer ditujukan untuk memperoleh waktu agar diperoleh nilai viskositas dari suatu fluida dan material benda yang diujikan. Viskositas adalah suatu sifat yang menentukan besarnya daya tahan terhadap gaya geser atau dapat didefinisikan sebagai ketahanan terhadap aliran. Viskositas dari suatu fluida dihubungkan dengan tahanan terhadap gaya yang menggeserkan fluida pada lapisan yang satu dengan yang lain [66].

Viskositas suatu zat cairan murni atau larutan merupakan indeks hambatan aliran cairan. Viskositas dapat diukur dengan mengukur lajur aliran cairan, yang melalui tabung berbentuk silinder. Cara ini merupakan salah satu cara yang paling mudah dan dapat digunakan baik untuk cairan maupun gas. Bila viskositas gas meningkat dengan naiknya temperatur, maka viskositas cairan akan menurun jika temperatur dinaikkan. Fluiditas dari suatu cairan yang merupakan kelebihan dari viskositas akan meningkat dengan makin tingginya temperatur.

2.8.3 Kromatografi Gas atau *Gas Chromatography* (GC)

Gas chromatography merupakan metode yang digunakan untuk pemisahan senyawa-senyawa organik yang mudah menguap dan senyawa-senyawa gas

anorganik dalam suatu campuran. Sampel yang mudah menguap dan stabil terhadap panas akan berpindah melalui kolom yang mengandug fase diam dengan suatu kecepatan yang tergantung pada rasio distribusinya. Pada kolom ini disertai *oven* yang digunakanan untuk pemanas sampel. Umumnya *solute* akan teresolusi berdasarkan pada peningkatan titik didihnya dan afinitasnya terhadap fasa diam. Fasa gerak yang berupa gas akan mengelusi *solute* dari ujung kolom dan menghantarkannya ke detektor [67, 68]. Kemudian hasilnya ditampilkan oleh rekorder dalam bentuk grafik melalui komputer [67].

Detektor yang paling umum digunakan dalam GC adalah detektor ionisasi nyala (FID) dan detektor kondutivitas termal (TCD). Keduanya peka terhadap berbagai komponen dan dapat berfungsi pada berbagai konsentrasi. Sementara TCD pada dasarnya universal dan dapat digunakan untuk mendeteksi setiap komponen selain gas pembawa (selama konduktivitas mereka berbeda dari gas pembawa, temperatur detektor), dalam jumlah besar sensitif terutama untuk hidrokarbon. Sedangkan FID tidak dapat mendeteksi air. TCD adalah detektor non-destruktif, sedangkan FID adalah detektor destruktif. Berikut adalah penjelasan tentang GC berdasarkan detektornya:

1. *Gas Cromatograph Thermal Conductivity Detector* (GC-TCD)

   GC-TCD merupakan *instrument* yang digunakan untuk menganalisis kandungan gas hidrogen dari hasil fermentasi [69]. TCD terdiri dari *thermal-heated wire* atau *thermistor*, elemen sensor yang bekerja bergantung pada *thermal conductivity* dari gas yang mengalir disekitarnya, perubahan konduksi seperti saat ada molekul organik di dalam sampel yang dibawah gas pembawa, menyebabkan kenaikan temperatur pada elemen sensor yang diukur sebagai perubahan resistensi [70].

2. *Gas Cromatograph Flame Ionization Detector* (GC-FID)

   GC-FID merupakan *instrument* yang digunakan untuk menganalisis kandungan udara dan hidrogen yang dialirkan lalu akan timbul pembakaran dan menimbulkan energi. Energi akan mengionisasi komponen-komponen yang nantinya akan keluar dari kolom. Molekul-molekul kolom tersebut berubah menjadi ion. Ion-ion positif akan tertarik ke elektroda negatif sehingga arus

bertambah. Arus mengalir melalui tahanan dan menimbulkan selisih tegangan. Penurunan tegangan yang terjadi disalurkan melalui amplifier dan masuk ke dalam suatu rekorder (integrator). Kromatografi gas jenis ini sebaiknya menggunakan N_2 sebagai gas pembawa [70]. FID ini sempurna dan mungkin merupakan detektor yang paling banyak digunakan. Biasanya sensitif dan digunakan secara ekstensif dengan kolom kapiler.

2.9 Sejarah Penelitian

Telah banyak dilakukan penelitian *upgrading* PCO untuk menghasilkan *renewable diesel* setara *petroleum diesel* dengan metode deoksigenasi. Reaksi utama metode ini dengan mengkonversi asam lemak menjadi hidrokarbon yang setara dengan *petroleum diesel*. Peneliti sebelumnya telah melakukan metode deoksigenasi dengan berbagai katalis. Beberapa penelitian yang telah dilakukan oleh peneliti-peneliti sebelumnya dapat dilihat pada Tabel 2.7.

Terdapat efek menguntungkan dari katalis logam dalam reaksi deoksigenasi dengan urutan terbaik, yaitu: Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru dan Os pada asam stearat telah diungkapkan oleh Snåre, dkk., (2007). Selain dari reaksi deoksigenasi, reaksi lainnya, seperti hidrogenasi, dehidrogenasi, siklisasi, ketonisasi, dimerisasi dan *cracking*, yang diamati pada berbagai luas permukaan pada katalis. Terjadinya reaksi tergantung dari pemilihan katalis logam sebagai *support* maupun komponen aktif. Logam Pd merupakan *support* katalis terbaik yang mengkoversi asam stearat dengan selektivitas >98% produk C17 [71].

Penelitian Kubicka dan Kaluza (2010) memfokuskan pada pengujian aktivitas dan selektivitas katalis Ni/Al_2O_3, Mo/Al_2O_3 dan $NiMo/Al_2O_3$ dalam menggambarkan fungsi dan perbedaan masing-masing katalis dengan bahan baku minyak biji sesawi (*rapeseed oil*). Hasil penelitian ini mengungkapkan bahwa penurunan aktivitas katalis tertinggi sesuai urutannya adalah $NiMo/Al_2O_3$> Mo/Al_2O_3>Ni/Al_2O_3. Dalam reaksi deoksigenasi, katalis Ni/Al_2O_3 merupakan katalis yang aktivitasnya paling tinggi dalam penghilangan oksigen. Hal ini dikarenakan Ni/Al_2O_3 hanya selektivitas terhadap campuran dekarboksilasi produk hidrokarbon, sedangkan $NiMo/Al_2O_3$ selektivitas terhadap campuran

dekarboksilasi dan dekarbonilasi serta Mo/Al_2O_3 hampir seluruhnya selektivitas terhadap hidrodeoksigenasi produk hidrokarbon [72].

Sedangkan aktivitas dan selektivitas katalis Pd dan Pt dengan berbagai penyangga seperti C, Al_2O_3 dan SiO_2 menggunakan asam stearat telah diteliti oleh Immer J. G. (2010). Dari hasil penelitian diungkapkan bahwa Pd/C dan Pt/C memberikan pengaruh aktivitas deoksigenasi keseluruhan yang hampir sama, tetapi untuk selektivitas dekarboksilasi, katalis Pd/C lebih disukai daripada Pt/C [56].

Pada penelitian yang dilakukan oleh Wang, Wei-Cheng dkk (2012) berhasil mengukapkan penggunaan air sebagai *superheated steam*. Minyak konola sebagai bahan baku yang mengandung asam oleat yang tinggi. Penelitian ini dilakukan dengan sistem kontinyu untuk pembentukkan monogliserida dari trigliserida dan sistem *batch* untuk proses deoksigenasi. Variasi deoksigenasi yang dilakukan pada temperatur tetap 300°C, waktu tinggal selama 5 jam, katalis Pd/C 5% (%berat) dan Laju umpan 7 mL/menit pada hidrogen dan helium dalam keadaan atm. Pada penelitian ini menghasilkan konversi sebanyak 90%.

Pada penelitian ini diharapkan terjadinya aktivitas reaksi dekarboksilasi dan dekarbonilasi. bahan baku yang digunakan PCO, aquades, $NiMo/Al_2O_3$ dan gas H_2.

Tabel 2.6 *Theoritical Mapping*

No	Judul	Proses	Hasil	Rekomendasi	Analisis	
					Kelebihan	Kekurangan
1.	*Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel*	Deoksigenasi	• Urutan katalis terbaik, yaitu: Pd, Pt, Ni, Rh, Ir, Ru dan Os. • Terjadi reaksi deoksigenasi, hidrogenasi, dehidrogenasi, siklisasi, ketonisasi, dimerisasi dan *cracking*	Reaksi yang terjadi tergantung dari katalis sehingga diperlukan pemilihan katalis yang baik	Menjelaskan reaksi yang mungkin terjadi pada setiap katalis	Memerlukan waktu yang lama karena menguji beberapa katalis
2.	*Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts*	Deoksigenasi	• Penurunan aktivitas sesuai urutannya, yaitu: $NiMo/Al_2O_3$>Mo/Al_2O> Ni/Al_2O_3	$NiMo/Al_2O_3$ selektivitas terhadap campuran dekarboksilasi dan dekarbonilasi	Konversi trigliserida berkisar 30-100%	Tingkat hilangnya trigliserida hampir 40% dari laju hilangnya oksigen
3.	*Catalytic reaction pathways in liquid-phase deoxygenation of C18 free fatty acids*	Deoksigenasi	• Kinetika deoksigenasi dan perolehan produk untuk *stearic acid* dan *oleic acid* dengan kondisi 10% H_2 (gas pembawa) hasilnya tidak jauh beda	Katalis Pd/C menunjukkan selektivitas terhadap dekarboksilasi, dan Pt/C menunjukkan selektivitas terhadap dekarbonilasi	Menghasilkan heptadekana dan n-heptadekana	Lebih menjelaskan mekanisme reaksi katalitik
4.	*Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation*	Hidrolisis dan Deoksigenasi	• Menghasilkan konversi sebanyak 90%	Hidrolisis digunakan untuk pembentukkan monogliserida dari trigliserida dengan bantuan *superheated steam*	Penggunaan air sebagai *superheated steam.*	Variasi temperatur dan rasio aquades dengan minyak tidak dijelaskan pengaruhnya.

BAB III
METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian ini dilaksanakan di Pusat Teknologi Sumberdaya Energi dan Industri Kimia (PTSEIK), Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi (BPPT), PUSPITEK Serpong, Tangerang Selatan dari bulan Februari s.d. April 2017.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Oven
2. Kawat baja
3. *Blower*
4. Corong pemisah
5. *Sample bag*
6. Termokopel
7. Spatula
8. Kertas saring
9. GC-FID
10. *Bulb*
11. Erlenmeyer
12. Kertas saringan
13. Termometer
14. Pipet
15. *Hot plate*
16. *Magnetic stirrer*
17. Neraca digital
18. *Autoclave* 500 mL
19. Sentrifugal
20. Viskometer
21. Pipa kapiler
22. *Hot gun*
23. Gelas kimia 50 mL, 500 mL dan 1000 mL
24. Vakum
25. *Stirrer*
26. GC-TCD

3.2.2 Bahan

Bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Minyak Nyamplung
2. Aquades
3. Aseton
4. Heksana
5. Anisol
6. Argon *ultra high purity*
7. Helium *ultra high purity*
8. Nitrogen *ultra purity*
9. Katalis $NiMo/Al_2O_3$

3.3 Variabel

Terdapat beberapa kondisi yang mempengaruhi pembentukkan *upgrading* PCO melalui proses deoksigenasi yaitu jenis reaktor [14], temperatur [60, 46, 14], rasio aquades terhadap minyak [46, 61] dan jenis katalis [72]. Namun, dikarenakan keterbatasan waktu sehingga kondisi yang dapat diamati pada penelitian ini meliputi, temperatur dan rasio aquades : PCO yang divariasikan dapat dilihat pada Tabel 3.1.

Tabel 3.1 Matriks Penelitian

Rasio aquades : PCO	Temperatur Rancangan (°C)
1:4	300
	325
	350
	375
	400
1:2	300
	325
	350
	375
	400

Untuk mengetahui pengaruh temperatur dan rasio aquades : PCO pada proses deoksigenasi terhadap *yield* produk *upgrading* PCO dan selektivitas. Adapun kondisi yang divariasikan adalah rasio aquades: PCO, yaitu 1:4 dan 1:2 dengan temperatur 300, 325, 350, 375 dan 400°C. Variabel-variabel yang diusahakan terkontrol adalah tekanan gas hidrogen (H_2), waktu selama aktivasi dan proses reaksi deoksigenasi, temperatur reaksi dan kecepatan pengaduk.

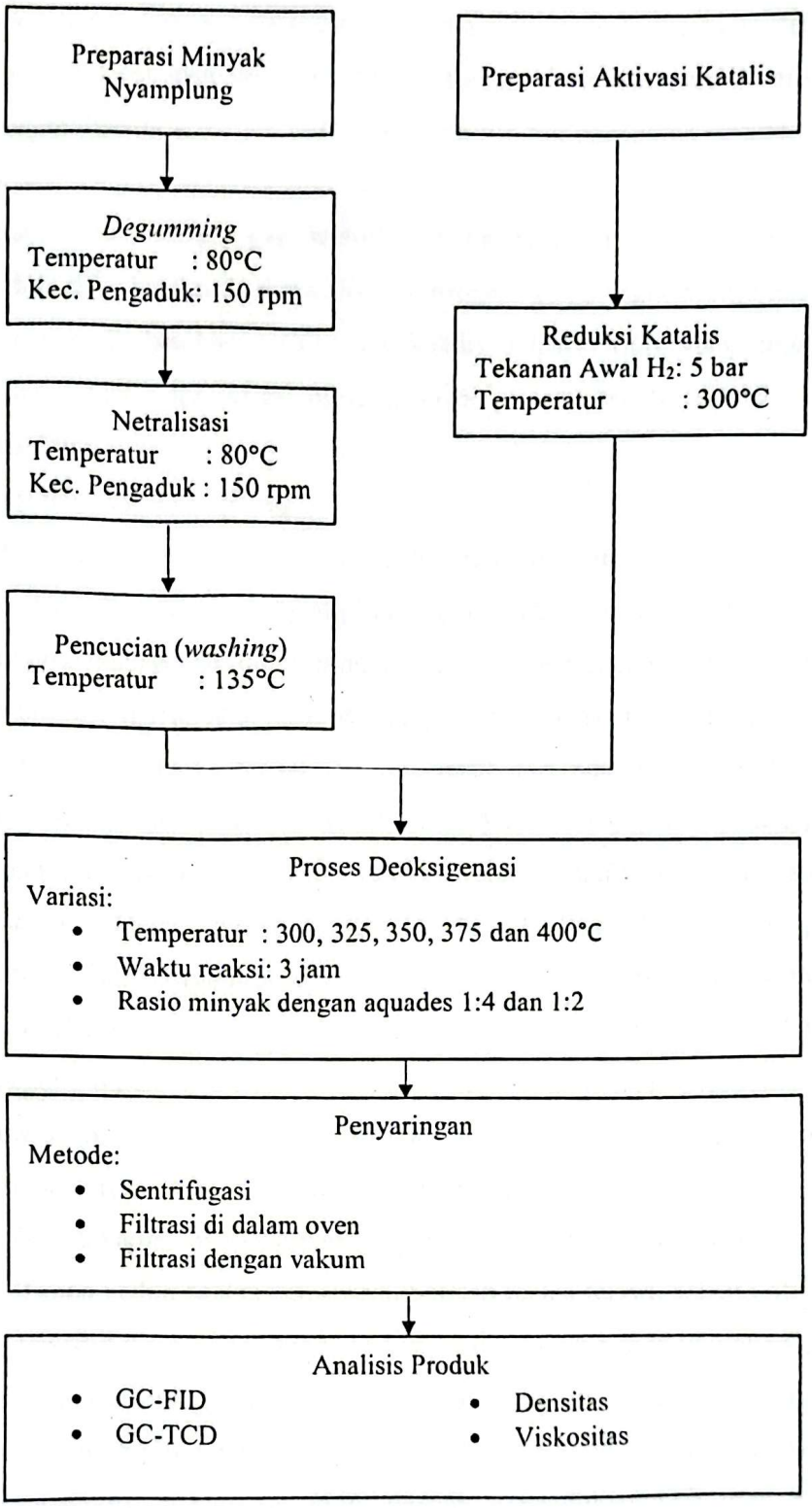
3.4 Prosedur Eksperimen

Prosedur ekperimen digunakan untuk menyelesaikan pengambilan data, sehingga mendapatkan hasil, maka dilakukan beberapa tahapan proses. Tahapan proses yang dilakukan yaitu preparasi minyak nyamplung yang terdiri dari *degumming* dan netralisasi; preparasi aktivasi katalis; proses deoksigenasi dan analisis produk.

Tahap preparasi minyak nyamplung dilakukan dengan memurnikan CCO sehingga menjadi PCO. Tahapan ini memerlukan waktu sekitar 48 jam untuk membuat ±110 g PCO. Hasil dari tahapan ini dilakukan analisis sesuai syarat mutu minyak nabati. Jika hasil analisis telah sesuai dengan standar mutu, tahapan ini dilakukan secukupnya sesuai dengan banyaknya minyak yang diperlukan dalam ekperimen ini.

Tahapan awal saat preparasi aktivasi katalis yaitu dengan pemembuatan wadah untuk katalis dengan menggunakan kawat baja. Kawat baja ini kemudian dikaitkan pada tangkai agitator reaktor sehingga katalis tidak terjatuh atau terlepas di dalam reaktor. Tahapan ini harus dilakukan secara hati-hati dan harus memastikan bahwa kawat baja maupun katalis pada kawat baja tidak mudah rusak dan terlepas. Tahapan ini memerlukan waktu sekitar 30 menit. Tahapan kedua dilakukannya reaksi reduksi untuk mengaktivasi katalis NiMo/Al_2O_3. Tahapan reduksi katalis ini membutuhkan waktu 3 jam.

Tahapan proses deoksigenasi merupakan tahapan yang paling penting karena pada tahap ini yang menentukkan hasil produksi *upgrading* PCO. Tahapan ini membutuhkan waktu sekitar 3 jam. Tahapan proses dapat dilihat pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Tahapan Penelitian

Tahapan penyaringan dilakukan dengan tiga metode, yaitu sentrifugasi, filtrasi di dalam oven dan dengan vakum. Tahapan analisis produk dilakukan dengan menganalisis produk gas, cair dan padat. Produk cair dapat berupa minyak dan cairan.

Bahan baku berupa gas hidrogen pada tahapan proses deoksigenasi diperoleh dari CV Krakatau Raya. Gas hidrogen yang digunakan merupakan hidrogen teknis. Sedangkan CCO dan katalis $NiMo/Al_2O_3$ yang digunakan diperoleh dari BPPT. Berikut ini merupakan penjelasan secara jelas dari setiap tahapan penelitian.

1. Preparasi Minyak Nyamplung

   Bahan utama yang digunakan dalam penelitian ini adalah CCO. CCO berasal dari ekstraksi biji nyamplung yang telah kering. Kemudian CCO tersebut dilakukan proses pemurnian minyak hingga mendapatkan PCO. Proses pemurnian ini merupakan tahapan preparasi minyak nyamplung sebelum dilakukan proses deoksigenasi. Namun, hasil dari pemurnian ini dilakukan analisis kadar *Free Fatty Acid* (FFA). Jika kadar FFA $\leq$ 1%, maka proses pemurnian ini dilakukan sebanyak dari kebutuhan bahan yang digunakan pada penelitian ini. Dalam proses pembuatan PCO terdapat tiga tahapan proses pembuatan. Tahap pertama adalah *degumming*, *crude* minyak nyamplung sebanyak 200 g dipanaskan hingga temperatur mencapai 80°C. Saat proses pencapaian temperatur operasi dilakukan pengadukan dengan pengadukan 150 rpm hingga temperatur 80°C, ditambahkan *aquades* panas (80°C) sebanyak 150 mL dengan cara disemprotkan menggunakan pipet tetes, didiamkan selama 60 menit. Pada tahapan ini dipastikan temperatur tetap stabil pada kondisi operasi ±80°C. Tahap kedua adalah netralisasi. Setelah reaksi terjadi selama 60 menit, larutan tersebut dipisahkan hingga terbentuk dua lapisan menggunakan corong pemisah, lapisan bawah yaitu air dan lapisan atas yaitu *crude*. Lapisan bawah berupa cairan tersebut dibuang, *crude* hasil *degumming* dipanaskan kembali hingga mencapai temperatur 80°C dengan pengadukan 150 rpm. Setelah mencapai 80°C, ditambahkan NaOH 14°Be sebanyak 55 mL dengan menyemprotkan per empat detik sekali per semprot. Didekantasi hingga

terbentuk dua lapisan, waktu dekantasi ± 26 jam, lapisan bawah berupa sabun dan lapisan atas adalah PCO. Tahap terakhir adalah pencucian (*washing*). Hasil netralisasi disaring, minyak yang didapat dicuci dengan menggunakan air panas sebanyak tiga kali. Setelah itu minyak dipanaskan hingga minyak terbebas dari air.

2. Preparasi Katalis $NiMo/Al_2O_3$

Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah Nikel Molibdenum (NiMo)/alumina (Al_2O_3) komersial yang disuplai dari Pertamina. Katalis ini berbentuk granula. Pada penelitian ini katalis $NiMo/Al_2O_3$ yang digunakan sebanyak 3% dari berat minyak. Katalis tersebut diletakkan pada kawat berbahan baja dan dikaitkan pada tangkai agitator reaktor *batch* hingga katalis tersebut tidak mudah terlepas. Selanjutnya dapat melakukan proses aktivasi (reduksi katalis) dan deoksigenasi. Spesifikasi $NiMo/Al_2O_3$ komersial dapat dilihat pada Tabel 3.2.

Tabel 3.2 Spesifikasi $NiMo/Al_2O_3$ Komersial

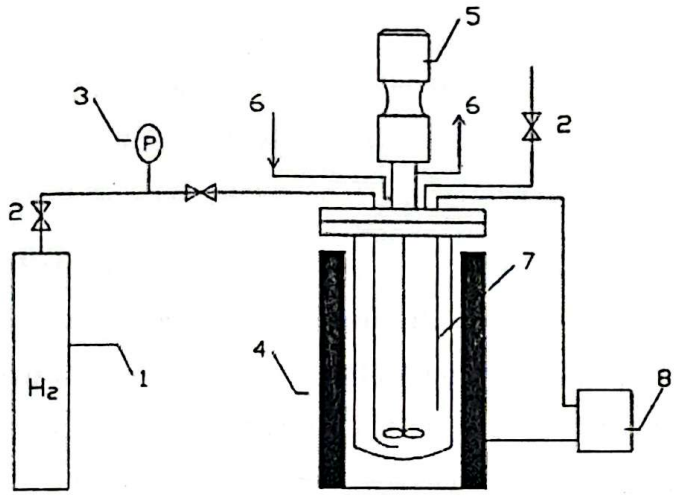
Komposisi	Kadar (%berat)
NiO	4,0 - 6,0
MoO_3	2,0 - 24,0
Alumina	*Balance*

Sumber: Data Penelitian PTSEIK, 2017

Setelah kawat baja dikaitkan pada tangkai agitator reaktor *batch*, reaktor ditutup dan dipastikan aliran gas masuk dan keluar terpasang sempurna, dinyalakan gas hidrogen untuk dilakukan *flashing* sebanyak tiga kali dengan tekanan 5 bar. Setelah itu dilakukan tes kebocoran dengan tekanan 15 bar selama 1 jam. Hal ini dilakukan untuk mencegah kebocoran. Tekanan diturunkan hingga 5 bar dan menyalakan detektor temperatur dan *setting* temperatur secara bertahap tingkat laju pemanasan ±10 °C/menit hingga 300°C. Saat temperatur mencapai 300°C, reaksi reduksi dilakukan selama 3 jam dan perubahan temperatur dicatat per 15 menit. Setelah proses reduksi selesai, dilakukan pendinginan reaktor selama satu jam atau sudah mencapai temperatur ruangan.

3. Deoksigenasi

Tahapan ini bertujuan untuk melakukan proses perekahan (*cracking*) minyak dan aquades menjadi produk yang diinginkan. Tahap ini diawali dengan menyiapkan bahan baku aquades dengan PCO yang sesuai dengan rasio yang ditentukan 1:4 dan 1:2.



1-steel bottle; 2-valve; 3-pressure gauge; 4-reaktor;5-electrical machine; 6-coole water; 7-thermocouple; 8-controller

Gambar 3.2 Skema Rangkaian Alat Deoksigenasi
Sumber: Xu, Ying dkk., 2009

Reaktor yang telah didinginkan hingga temperatur ruang ±25°C selanjutnya dimasukan PCO dan aquades sesuai rasio yang telah ditentukan. Dengan memasang agitator dan termokopel pada reaktor. Kemudian dilakukan *flashing* dengan tekanan 15 bar sebanyak 3 kali. Sebelum masuk dalam proses deoksigenasi, dilakukan tes kebocoran dengan tekanan sesuai dengan yang dibutuhkan untuk reaksi deoksigenasi. Tekanan dibuang hingga tersisa 5 bar, kemudian penyettingan kecepatan agitator 200 rpm dan temperatur secara bertahap sesuai dengan variabel yang telah ditentukan dengan tingkat laju reaksi ±10°C/menit. Setelah mencapai temperatur yang diinginkan, dilakukan proses deoksigenasi selama tiga jam. Setelah proses selesai, dilakukan pendinginan reaktor hingga mencapai temperatur sebesar 110°C. Pengambilan gas dengan menggunakan *sample bag* yang dilakukannya untuk analisis gas dan mencatat tekanan pada saat pengambilan gas tersebut. Setelah itu melajutkan kembali

pendinginan hingga mencapai temperatur ruangan. Ambil hasil cairan dengan menampungnya di *beaker glass*, kemudian analisis gas dan cairan yang telah didapatkan dari hasil reaksi.

Deoksigenasi pada umumnya digunakan untuk memproduksi hidrokarbon berbasis *biofuel* dengan menggunakan cara dekarboksilasi dan dekarbonilasi. Penelitian dengan menggunakan metode proses deoksigenasi yang menyebabkan kandungan atom oksigen yang ada pada *ugrading* PCO akan lebih rendah dan kandungan sulfur yang dimiliki oleh *upgrading* PCO juga semakin sedikit dibandingkan dengan *diesel* sehingga membuat mesin *diesel* menjadi lebih ramah lingkungan.

3.4.1 Analisis Bahan baku

CCO yang telah dimurnikan menjadi PCO sebelum digunakan pada penelitian ini dilakukan analisis dahulu. Analisis ini terdiri dari penentuan kadar FFA, viskositas dan densitas. Analisis kadar FFA bahan baku dengan menggunakan metode titrasi NaOH. Tahapan pertama menyiapkan larutan 5 g PCO pada 100 mL etanol teknis 0,1 N, dengan menambahkan 3 tetes PP (pheolftalein) lakukan titrasi dengan larutan NaOH 0,1 N. Titrasi terhenti ketika larutan berubah warna menjadi merah muda seulas. Sedangkan analisis viskositas dan densitas PCO memiliki tahapan prosedur yang sama dengan analisis produk.

3.4.2 Analisis Produk

Sifat yang diuji pada penelitian ini adalah komponen gas, komponen cairan dan laju alir. Persiapan karakterisasi disesuaikan dengan kebutuhan alat dan prosedur pengujian. Berikut adalah analisis karakterisasi *upgrading* PCO dengan menggunakan viskometer, densitas, GC-TCD dan GC-FID.

a) Viskositas

Laju alir *upgrading* PCO diuji dengan menggunakan alat Viskometer Lauda Viskotemp 18s. Dalam analisis produk, viskometer dan pipa kapiler dipastikan sudah dalam kondisi bersih. Viskometer dinyalakan dengan menekan tombol ON dan *setting* temperatur yang sesuai dengan kebutuhan. Untuk analisis lebih dari dua variabel temperatur, dipastikan melakukan analisis dari temperatur

terkecil lebih dahulu, kemudian dilanjuti dengan temperatur yang lebih tinggi dari temperatur sebelumnya. Tahap pertama yaitu mempipetkan cairan ke dalam pipa kapiler dengan menggunakan pipet dan *pushball* digunakan untuk memompa cairan sampai melewati batas kedua (tanda pita berwarna merah) pada pipa kapiler, kendurkan *pushball*, hingga terlepas pada pipa kapiler, hingga cairan sampai batas pertama dan mencatat lama waktunya. Dilakukan perhitungan dan mencatat hasil, dengan menggunakan rumus.

$$v = c \times t$$

Keterangan:

v = viskositas (cSt)

c = konstanta (mm^2/s^2)

t = waktu (s)

Tabel 3.3 Konstanta Viskositas

Temperatur (°C)	Konstanta	
	No. Kapiler 864-0117	No. Kapiler 866-12-1865
30	0,041156	0,207227
40	0,041129	0,20709
50	0,041102	0,206953
60	0,041075	0,206817
70	0,041048	0,20668
80	-	0,206543
100	0,040967	0,20627

Sumber: Data Penelitian Pusat Teknologi Sumberdaya dan Industri Kimia, 2017

b) Densitas

Densitas diuji dengan menggunakan alat piknometer. Pada pengujian ini harus memperhatikan adalah massa piknometer kosong dan berat piknometer yang berisi sampel. Pengukuran massa dilakukan dengan timbangan yang memiliki koreksi hingga tiga digit di belakang koma. Kemudian setiap nilai massa yang tertera pada timbangan dilakukan pencatatan serta perhitungan densitas dengan rumus:

$$D = \frac{massa\ piknometer\ isi - massa\ piknometer\ kosong}{V\ piknometer}$$

c) *Gas chromatograph thermal conductivity detector* (GC-TCD)

Analisis komposisi gas pada eksperimen ini dengan menggunakan GC-TCD 8A. Menyalakan GC dengan membuka tabung gas argon dengan memutarkan *valve* pada regulator tabung gas hingga tekanan naik. *Valve* argon yang tersambung pada GAS-TCD dibuka, kemudian nyalakan alat GC-TCD. Pengaturan temperatur *ijection* sebesar 100°C, *cooling* 50°C dan *final* 50°C.

Penyambungan pipa *sampling bag* dengan selang pada panel *sample in*. *Valve* diputar menjadi *charge* dan *open* dan *inject sample bag* selama 30 detik. Setelah itu, *valve* diputar menjadi *discharge* dan *close* dan menekan tombol *start*, menunggu hingga hasil keluar. Setelah analisis selesai, mematikan alat dengan *setting* temperatur *injection, cooling, final* sebesar 30°C, matikan *recorder*, *off* pada alat, menutup *valve* yang tersambungkan pada GC-TCD dan tutup *valve* regulator pada tabung gas argon.

d) *Gas Choromatograph Flame Ionization Detector* (GC-FID)

Analisis untuk mengindikasi teradapat komponen cair yang diinginkan pada produk dilakukan dengan menggunakan alat GC-FID SCION 456. Sebelum menyalakan alat, harus memastikan *valve* pada regulator suplai gas CH_4 (metana), N_2 (Nitrogen), H_2 (hidrogen) dan He (Helium) dalam posisi terbuka. Kemudian menekan tombol 'power' pada GC maupun komputer. *Warming up* GC tergantung pada *method* seperti temperatur pada oven dan *injector*. Pada wadah sampel *liquid* (vial), dimasukan sampel produk sebanyak 0,05 g dan ditambahkan heksana sebanyak 1 mL. Prosedur persiapan *running* yaitu dengan memilih atau membuka *file* > *new* > *new sequence* > *system* 1> *number of line* = jumlah baris > nama *sequence* pada program GC. Setelah *running* selesai alat dimatikan dengan klik kolom *system*. Pendinginan dilakukan dengan menurunkan temperatur mencapai 50°C. Kemudian *close* program dan mematikan komputer dengan menekan tombol *off* pada GC. Selanjutnya *valve* gas metana (CH_4), nitrogen (N_2), hidrogen (H_2) dan helium (He) ditutup pada aliran gas maupun regulator tabung gas.

Dengan menggunkan hasil analisis GC-FID dapat diperoleh hasil *yield* dengan menggunakan rumus:

$$yield = \frac{n_B}{n_A} \times 100\%$$

Atau dapat juga menggunakan persamaan,

$$yield = \frac{m_B}{m_A} \times 100\%$$

Keterangan:

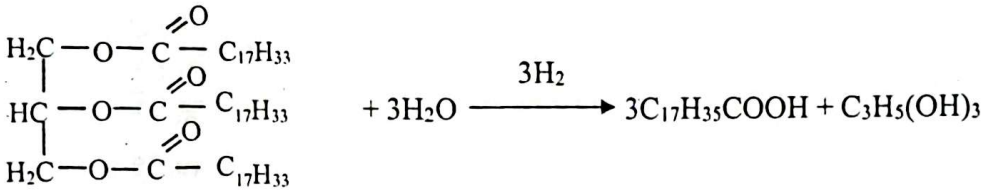
n_B = mol C15-C18 yang dihasilkan (mol)
n_A = mol yang seharusnya terbentuk saat reaksi berjalan (mol)
m_B = massa C15-C18 yang dihasilkan (g)
m_A = massa yang seharusnya terbentuk saat reaksi berjalan (g)

BAB IV
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Produksi *Upgrading* PCO

Penelitian ini dilakukan untuk menghasilkan produk *upgrading* hasil dari deoksigenasi PCO sebagai tahapan awal dari proses pembuatan *green diesel.* Sebelum PCO digunakan sebagai bahan baku terlebih dahulu dilakukan analisis kadar FFA dan densitas. Hasil dari analisis kadar FFA ±0,5% dan densitas ±0,917 g/mL. Selanjutnya PCO, aquades sebagai *superheated steam*, katalis $NiMo/Al_2O_3$ dan hidrogen dengan tekanan awal 5 bar dilakukan beberapa tahapan proses.

Tahapan proses reaksi yang terjadi pada *upgrading* PCO yaitu pertama, terjadi reaksi hidrolisis yang menyebabkan putusnya ikatan pada trigliserida menjadi asam lemak jenuh dan gliserol.



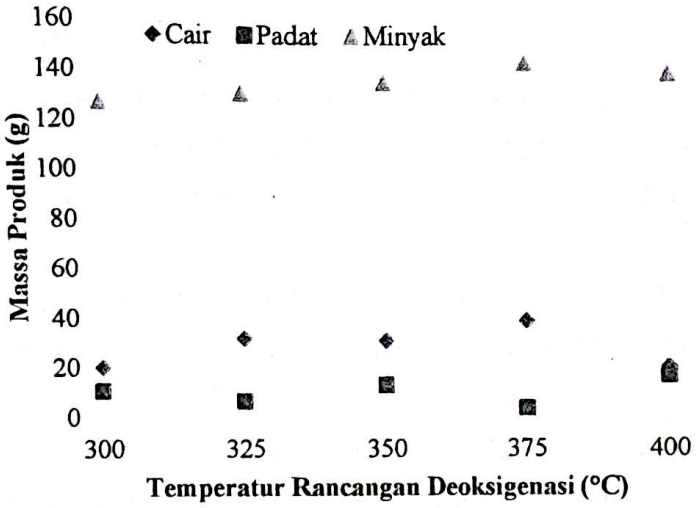
Setelah itu, diikuti reaksi deoksigenasi [46, 47]. Reaksi deoksigenasi pada *upgrading* PCO mengakibatkan putusnya gugus karboksil dan gugus karbonil pada asam lemak jenuh. Reaksi deoksigenasi dapat dilihat pada persamaan reaksi berikut.

Dekarbonilasi : $C_{17}H_{35}COOH + H_2 \longrightarrow C_{17}H_{36} + CO + H_2O$
Dekarboksilasi: $C_{17}H_{35}COOH \longrightarrow C_{17}H_{36} + CO_2$

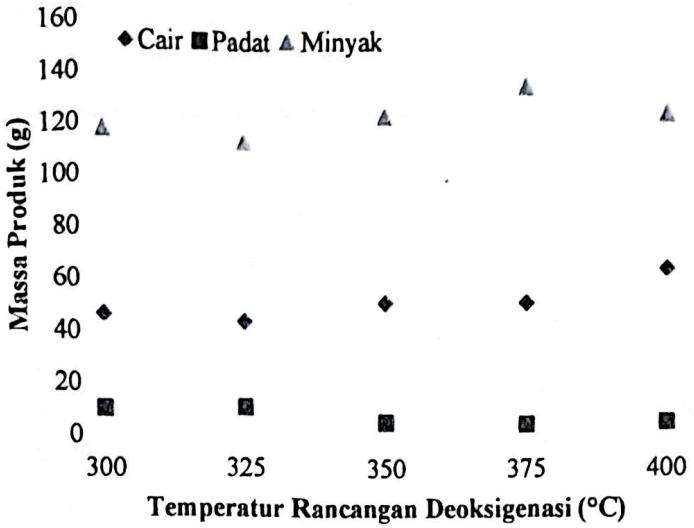
Berdasarkan mekanisme reaksi pada tahapan proses, diperoleh hasil berupa produk utama dan produk samping. Produk utama berupa minyak dengan hidrokarbon fraksi ringan (C_{15} hingga C_{18}) dan fraksi berat (C_{19} hingga C_{23}) sedangkan produk samping berupa cair, padat dan gas. Hasil produksi ini diuraikan pada Tabel 1.1 dan disajikan dengan grafik yang dapat dilihat pada Gambar 4.1 dan Gambar 4.2 dan produk gas pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4.

Tabel 4.1 Hasil Produksi *Upgrading* PCO

Rasio Aquades : PCO	Temperatur Rancangan (°C)	Massa Produk (g)		
		Produk Samping		Produk Utama
		Cair	Padat	Minyak
1:4	300	20	10,53	127
	325	32	6,55	130,78
	350	31	13,1	133,45
	375	39	3,68	143,04
	400	20,16	16,4	138,41
1:2	300	47	10,2	117,62
	325	44,15	10,67	113,16
	350	51,58	5,29	122,81
	375	51,65	4,52	133,9
	400	63,98	5	122,96



Gambar 4.1 Hasil Produksi *Upgrading* PCO dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4



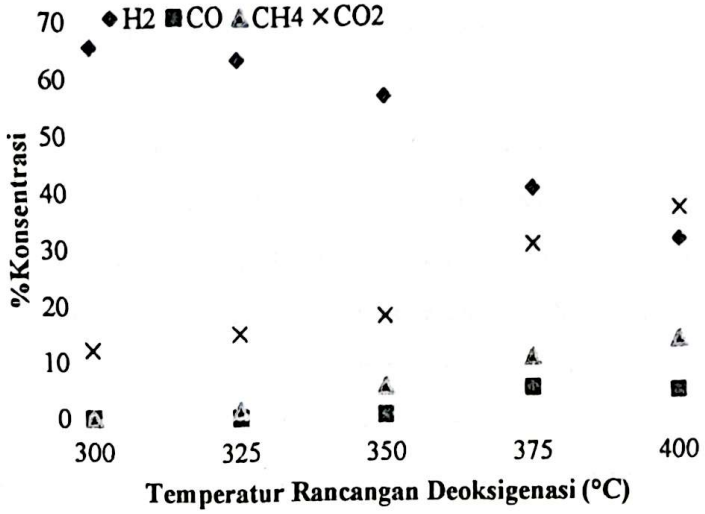
Gambar 4.2 Hasil Produksi *Upgrading* PCO dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:2

Berdasarkan hasil Tabel 4.1, Gambar 4.1 dan Gambar 4.2 dapat terlihat bahwa terdapat perbedaan hasil rata-rata massa padatan pada rasio aquades dengan PCO yang dihasilkan. Pada rasio 1:4 rata-rata padatan terbentuk 10,052 g sedangkan pada rasio 1:2 rata-rata padatan terbentuk 7,136 g. Peningkatan dan penurunan hasil produk padat dikarenakan banyaknya katalis yang larut pada proses deoksigenasi yang akan mempersulit proses penyaringan. Larutnya katalis disebabkan peletakkan katalis pada kawat baja yang dikaitkan di tangkai agitator kurang baik.

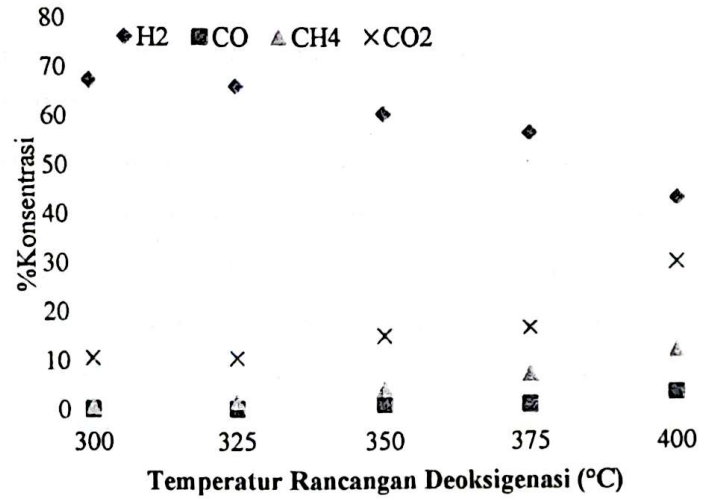
Sedangkan hasil minyak pada rasio 1:4 memiliki rata-rata 133,936 g dari 200 g yang diumpankan dan rasio 1:2 memiliki rata-rata 122,09 g dari 150 g yang diumpankan. Terjadi peningkatan dan penurunan perolehan massa yang tidak stabil pada rasio 1:2 dan 1:4 dengan temperatur 300, 325, 350, 375 dan 400°C. Hal ini dikarenakan terdapat kehilangan massa akibat reaksi deoksigenasi yang berjalan baik dan menyebabkan pembentukkan gas-gas. Kehilangan massa ini juga akibat dari pemisahan komponen minyak dengan produk cair yang sedikit terlarut pada produk minyak serta kehilangan massa saat proses penyaringan produk (sentrifugasi, filtrasi dalam oven dan vakum) setelah keluar dari reaktor.

Berdasarkan hasil analisis menggunakan GC-TCD rata-rata hampir 35% lebih banyak terjadi reaksi dekarboksilasi (dekomposisi gugus karboksil). Hal ini

mengakibatkan konsentrasi gas CO_2 (karbon dioksida) semakin meningkat dengan bertambahnya temperatur dibandingkan gas CO (karbon monoksida). Gambar 4.3 dan Gambar 4.4 menujukkan grafik hasil analisis dengan GC-TCD.



Gambar 4.3 Konsentrasi Produk Gas yang Terbentuk dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4



Gambar 4.4 Konsentrasi Produk Gas yang Terbentuk dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:2

Gambar 4.3 dan 4.4 dapat juga menujukkan pengaruh hasil gas karbon monoksida (CO), karbondioksida (CO_2), metana (CH_4) dan hidrogen (H_2). Pada hasil ini terbukti bahwa reaksi deoksigenasi sedikit membutuhkan gas hidrogen dan

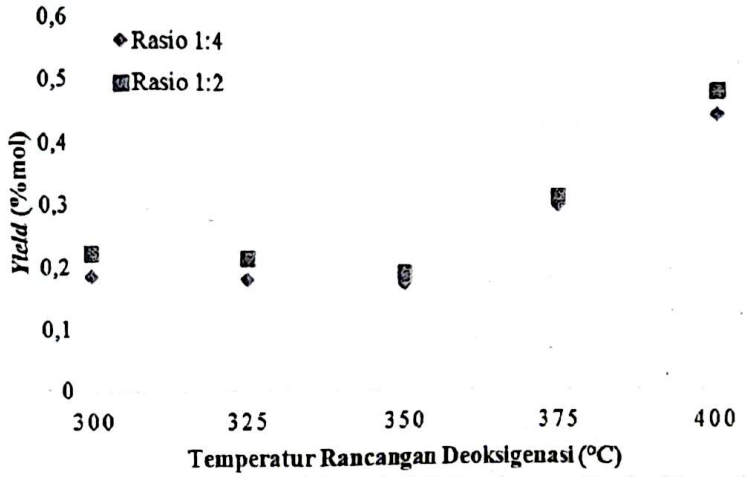
menghasilkan gas hidrogen yang lebih banyak pada temperatur reaksi yang rendah. Seiring kenaikan temperatur deoksigenasi, kehadiran hidrogen akan semakin menurun akibat dari terkonsumsinya hidrogen untuk pembentukkan metana dan molekul hidrokarbon lainnya [72]. Hal ini juga mengindikasi bahwa terjadinya reaksi hidrogenasi dan hidrolisis dari ikatan asam lemak tak jenuh menjadi asam lemak jenuh dan gliserol [46]. Pengaruh temperatur reaksi pada produk *upgrading* PCO berdasarkan hasil gas karbon monoksida (CO) dan karbon dioksida (CO_2) dapat dilihat dari semakin meningkatnya garis kurva CO dan CO_2 pada Gambar 4.3 dan Gambar 4.4. Namun pada rasio 1:4 pada temperatur 400°C terjadi penurunan. Hal ini disebabkan oleh terjadinya pembentukkan secara bertahap dengan pembentukkan utama karbon dioksida (CO_2). Kemudian setelah pembentukkan CO_2 berkurang, diikuti pembentukkan karbon monoksida (CO) dan selajutnya terjadi pembentukkan metana (CH_4) setelah pembentukkan CO berkurang [72].

4.2 Pengaruh Rasio Aquades dengan PCO serta Temperatur pada *Yield* Fraksi Solar

Produk utama minyak terdapat beberapa fraksi hidrokarbon. Fraksi tersebut dapat dikatagorikan sebagai fraksi ringan dan fraksi berat. Fraksi solar merupakan fraksi yang pada umumnya terdiri dari gugus C_{15} hingga C_{18} [73, 74]. Berdasarkan hasil analisis dengan GC-FID, diperoleh luas area pada C_{15} hingga C_{18} dan luas area total. Perolehan ini selanjutnya dilakukan perhitungan dengan membandingkan luas area antara C_{15}-C_{18} dengan total yang dikalikan dengan massa minyak yang diinjeksikan. Kemudian dilakukan kalkulasi untuk memperoleh mol yang C_{15}-C_{18} terbentuk dan dibandingkan dengan mol yang seharusnya terbentuk. Perhitungan ini dapat dilihat pada lampiran A dan hasilnya disajikan pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.5.

Tabel 4.2 Fraksi Solar Produk *Upgrading* PCO

Rasio Aquades : PCO	Temperatur Rancangan (°C)	*yield* (%mol)
1:4	300	0,1837
	325	0,1781
	350	0,1745
	375	0,2987
	400	0,4411
1:2	300	0,2231
	325	0,2111
	350	0,1925
	375	0,3144
	400	0,4797



Gambar 4.5 Produk *Upgrading* PCO Fraksi Solar dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4 dan 1:2

Pada Tabel 4.2 dan Gambar 4.5 dapat dilihat bahwa perolehan fraksi solar rata-rata dengan rasio 1:2 sebesar 0,284% dan rasio 1:4 sebesar 0,255%. Rasio aquades terhadap PCO berpengaruh pada kinetika reaksi hidrolisis dan deoksigenasi [46, 60]. Rasio 1:2 lebih tinggi *yield* fraksi solar dibandingkan rasio 1:4. Hal ini dikarenakan konsentrasi rasio 1:2 lebih tinggi daripada 1:4 sehingga mempercepat laju reaksi hidrolisis dan proses deoksigenasi. Rasio aquades yang lebih rendah menyebabkan reaksi hidrolisis tidak berjalan sempurna [46].

Pada temperatur 300°C hingga 350°C hasil *yield* semakin menurun. Hal ini disebabkan oleh energi yang diserap belum dapat menurunkan energi aktivasi pada

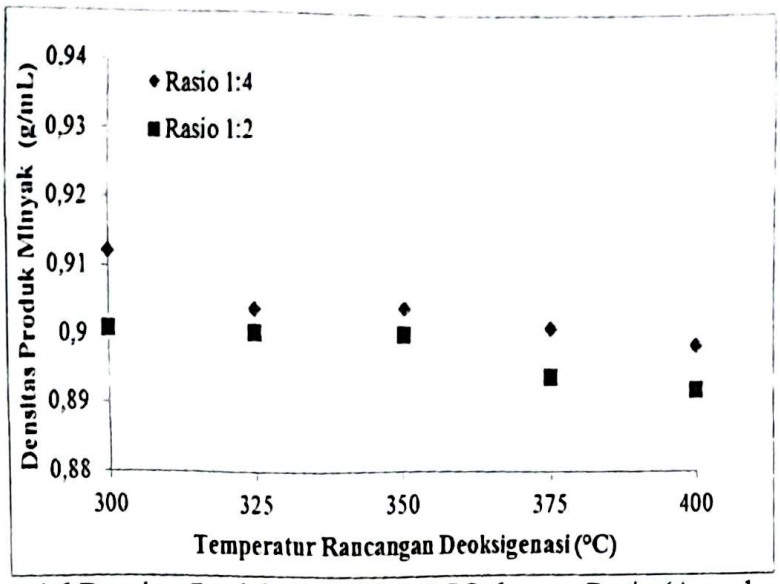
proses deoksigenasi [46]. Pada temperatur ini terjadi reaksi perekahan (*cracking*) lainnya seperti hidrolisis dan hidrogenasi [47]. Reaksi ini menghasilkan produk samping berupa gliserol dan komponen hidrokarbon lainnya seperti propana, metana dll. Namun pada temperatur 375 hingga 400°C hasil *yield* meningkat. Hal ini dikarenakan pada temperatur 350°C energi minimal yang diserap cukup untuk menurunkan energi aktivasi. Sehingga terjadinya reaksi *hydrotreating* yang menyebabkan parafin terbentuk [60].

4.3 Pengaruh Temperatur dan Rasio Aquades dengan PCO Terhadap Densitas dan Viskositas pada Produk *Upgrading* PCO

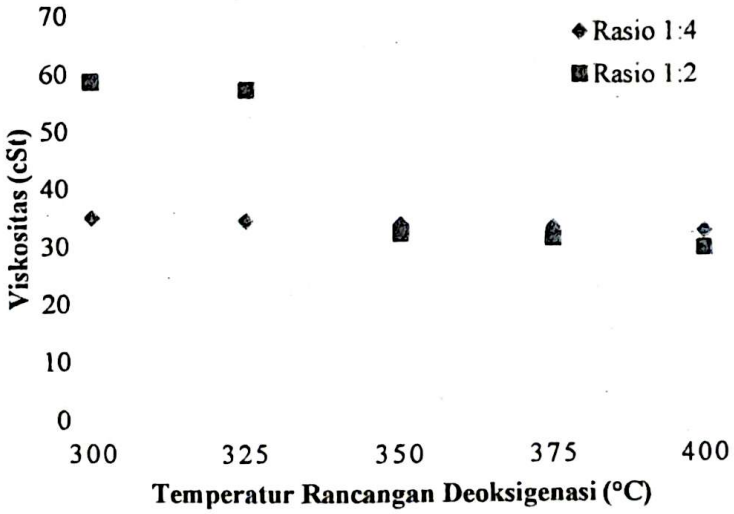
Berdasarkan pengujian kualitas densitas dan viskositas produk *upgrading* PCO dengan perbandingan standar solar CN 48, CN 51 dan solar industri serta wujud produk yang mengental s.d. padat. Hasil produk *upgrading* PCO masih belum dapat diaplikasikan karena masih banyak terdapat fraksi C_{19}-C_{23}. Hasil data densitas dan viskositas dapat disajikan pada Tabel 4.3, Gambar 4.6, Gambar 4.7 dan Tabel 4.4.

Tabel 4.3 Hasil Densitas Produk *Upgrading* PCO dan Standar

Rasio aquades: minyak	Temperatur Rancangan Deoksigenasi (°C)	Densitas (g/mL)
1:4	300	0,9122
	325	0,904
	350	0,9039
	375	0,9012
	400	0,8986
1:2	300	0,9008
	325	0,9004
	350	0,9001
	375	0,894
	400	0,892
Nama	**Standar**	**Densitas (g/mL)**
Solar CN 48	Keputusan Dirjen Migas No. 3675 K/24/DJM/2006	0,820-0,860
Solar CN 51	Keputusan Dirjen Migas No. 3675 K/24/DJM/2006	0,815-0,870
Solar Industri	Keputusan Direktorat Jendral Migas Bumi No. 14499K/14/DJM/2008	0,900-0,920



Gambar 4.6 Densitas Produk *Upgrading* PCO dengan Rasio (Aquades : PCO) 1:4 dan 1:2



Gambar 4.7 Viskositas Produk *Upgrading* PCO pada Temperatur 40°C dengan Rasio 1:4 dan 1:2

Tabel 4.4 Hasil Viskositas Produk *Upgrading* PCO dan Standar

Rasio aquades: minyak	Temperatur Rancangan (°C)	Viskositas pada Temperatur 40°C (cSt)
1:4	300	34,99821
	325	34,58403
	350	34,16985
	375	33,54858
	400	32,72022
1:2	300	58,60647
	325	57,36393
	350	32,51313
	375	31,68477
	400	29,82096
Nama	**Standar**	**Viskositas pada Temperatur 40°C (cSt)**
Solar CN 48	Keputusan Dirjen Migas No. 3675 K/24/DJM/2006	2,0 - 5,0
Solar CN 51	Keputusan Dirjen Migas No. 3675 K/24/DJM/2006	2,0 - 4,5
Solar Industri	Keputusan Direktorat Jendral Migas Bumi No. 14499K/14/DJM/2008	2,5-24

Gambar 4.6 dan Gambar 4.7 menujukkan data densitas dan viskositas produk *upgrading* PCO. Peningkatan temperatur mengakibatkan hasil densitas dan viskositas semakin menurun. Nilai densitas pada rasio 1:2 lebih kecil dibandingkan dengan rasio 1:4. Viskositas pada rasio 1:2 dengan temperatur 300°C hingga 325°C lebih tinggi dibandingkan 1:4 namun pada temperatur 350°C hingga 400°C lebih kecil. Hal ini mengindikasi bahwa terjadi perekahan (*cracking*) lebih baik dengan meningkatnya temperatur maupun rasio aquades dengan PCO.

Tabel 4.4 dan Tabel 4.5 menujukkan data densitas dan viskositas dari produk *upgrading* PCO dan standar dari Dirjen MIGAS. Berdasarkan perbandingan ini, pengaruh temperatur dan rasio yang tinggi membuat densitas produk telah memenuhi standar solar industri dan mendekati solar CN 48 dan CN 51. Sedangkan viskositas tidak mendekati solar CN 48, CN 51 maupun industri. Hal ini mengindikasi bahwa masih banyak terdapat fraksi berat hidrokarbon yang terdiri dari C_{19} hingga C_{23} pada produk *upgrading* PCO. Fraksi C_{19} hingga C_{23} masih

banyak terbentuk dibandingkan C_{15}-C_{18} karena kehadiran produk samping yaitu gliserol yang dapat memperhambat reaksi deoksigenasi [46]. Viskositas yang tinggi terjadi karena beberapa kandungan trigliserida yang tidak ikut bereaksi dan komposisi asam lemak penyusunnya. Minyak ini mengandung konsentrasi tinggi asam lemak hidroksi akibat gas hidrogen yang bereaksi pada asam lemak bebas yang mampu membentuk ikatan hidrogen [75]. Oleh Karena itu, diperlukan proses selanjutnya yaitu *hydrocracking* atau *hydroisomerization* agar minyak ini memenuhi standar mutu solar komersial atau industri dan dapat digunakan untuk bahan bakar [47].

BAB V
PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang kami lakukan maka kami memperoleh kesimpulan sebagai berikut:

1. Hasil produk utama *upgrading* PCO dari deoksigenasi dengan katalis $NiMo/Al_2O_3$ sebagai tahapan awal dari proses pembuatan *green diesel* berupa hidrokarbon fraksi solar (C_{15} hingga C_{18}) dan fraksi berat (C_{19} hingga C_{23}).
2. Pengaruh temperatur dan rasio aquades dengan PCO terhadap *yield* hidrokarbon fraksi solar adalah:

- pada temperatur reaksi 300°C hingga 350°C terjadi penurunan, sedangkan pada temperatur 375°C hingga 400°C terjadi peningkatan.
- pada rasio 1:2 *yield* fraksi solar lebih tinggi dibandingkan dengan rasio 1:4.

3. Pengaruh temperatur dan rasio aquades dengan PCO terhadap densitas dan viskositas produk *upgrading* PCO yang dibandingkan dengan kualitas solar yaitu:

- Pada temperatur 300°C hingga 350°C dengan rasio 1:2 dan temperatur 300°C hingga 375°C dengan rasio 1:4 memiliki densitas yang memenuhi standar solar industri. Sedangkan temperatur 375°C hingga 400°C dengan rasio 1:2 dan temperatur 400°C dengan rasio 1:4 memiliki densitas yang mendekati standar solar CN 51.
- Pada semua variasi temperatur dan rasio, semua produk belum memiliki viskositas yang memenuhi atau mendekati standar solar CN 48, CN 51 maupun industri.

5.2 Saran

1. Variasi temperatur dan rasio aquades dengan PCO perlu ditingkatkan, hal ini dikarenakan proses *hydrotreating* atau deoksigenasi belum maksimal.

DAFTAR PUSTAKA

1. B. Venkanna, "Biodiesel production and optimization from Calophyllum inophyllum," *Bioresource Technology,* vol. 100, p. 5122–5125, March 2009.

2. A. Sugiyono, Anindhita, L. M. Wahid dan Adiarso, Outlook Energi Indonesia, Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi, 2016.

3. A. W. Kencono dan R. Adam, Handbook of Energy Economic Statistic Indonesia, Jakarta: PUSDATIN ESDM, 2014.

4. F. R. Muhammad, S. Jatranti, L. Qadariyah dan Mahfud, "Pembuatan Biodiesel dari Minyak Nyamplung Menggunakan Pemanasan Gelombang Mikro," *Jurnal Teknik Pomits,* vol. III, no. 2, 2014.

5. G. W. Huber, S. Iborra dan A. Corma, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," *American Chemical Society,* vol. 106, no. 9, pp. 4044-4098, Juni 2006.

6. G. W. Huber dan R. C. Brown, "Prospects and Challenges of Pyrolysis Technologies for Biomass Conversion," *Energy Technol,* vol. 5, no. 1, pp. 1-3, Oktober 2016.

7. D. Kubica, "Future Refining Catalyst – Introduction of Biomass Feedstocks," *Future Refining Catalysis,* vol. 73, no. 8-9, pp. 1015-1044, Oktober 2008.

8. A. Srivastava dan R. Prasad, "Triglycerides-based Diesel Fuels," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 4, no. 2, pp. 111-113, Juni 2000.

9. A. S. Teodorita, R. Dominik, P. Heinz, K. Michael, F. Tobias, V. Silke dan J. Rainer, Biogas handbook, Denmark.: University of Southern Denmark, 2008.

10. R. C. Saxena, D. K. Adhikari dan H. B. Goyal, "Biomass-based Energy Fuel Through Biochemical Routes: A Review," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 19, pp. 167-178, Juli 2009.

11. A. E. Atabani, A. S. Silitonga, H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, I. A. Badruddin dan H. Fayaz, "Non-edible Vegetable Oils: A Critical Evaluation of Oil Extraction, Fatty Acid Compositions, Biodiesel Production, Characteristics, Engine Performance and Emissions Production," *Renewable and Sustainable Energy Reviews 18,* vol. 18, pp. 211-245, February 2013.

12. M. Syakir dan E. Karmawati, "Nyamplung (Calophyllum inophyllum L.)," Jakarta, 2008..

13. I. Kartika, S. Fathiyah, Desrial dan Y. Purwanto, "Pemeurnian Minyak Nyamplung dan Aplikasinya sebagai Bahan Bakar Nabati," 2010.

14. E. Santillan-Jimenez dan M. Crocker, "Catalytic Deoxygenation of Fatty Acids and Their Derivatives to Hydrocarbon Fuels via Decarboxylation/Decarbonylation," *Chemical Technology and Biotechnology,* vol. 87, no. 8, pp. 1041-1050, February 2012.

15. A. C. Dweek dan T. Meadows, "Tamanu (Calophyllum inophyllum L.) the Africa, Asia Polynesia and Pasific Panacea," *International J. Cos. Sci.,,* vol. 24, pp. 1-8 , 2002.

16. W. A. Hadi, "Pemanfaatan Minyak Biji Nyamplung (Calophyllum Inophyllum L.) Sebagai Bahan Bakar Minyak Pengganti Solar," *Jurnal Riset Daerah,* vol. VIII, no. 2, 2009.

17. A. Nontji, Laut Nusantara, Jakarta: Djambatan, 1987.

18. T. P. Nevell dan S. H. Zeronian, Cellulose Chemistry and its Aplications, Chichester York: Ellis Horwood, 1985.

19. Soenardi, Sifat-Sifat Kimia Kayu, Jogjakarta: Fakultas Kehutanan Universitas Gajah Mada, 1976.

20. T. Hartoyo, Susu kedelai dan aplikasi olahannya, Surabaya: Trubus Agrisarana, 2005.

21. K. Heyne, Tumbuhan Berguna Indonesia. Jilid I dan II. Terj. Badan Libang Kehutanan. Cetakan I, Koperasi karyawan Departemen Kehutanan Jakarta Pusat, 1987.

22. T. H. Soerawidjaja, "Peran Bioenergi dan Arah-arah Utama LitBangRap-nya di Indonesia.," in *Lokakarya Gasifikasi Biomassa*, Bandung, 2010.

23. J. B. Friday dan D. Okano, "Calophyllum inophyllum (Kamani)," *Species Profiles for Pacific Island Agroforestry*, vol. 2, no. 1, pp. 1-17, 2006.

24. S. Ketaren, Minyak dan Lemak Pangan, Jakarta: Universitas Indonesia (UI-Press), 1996, 2008.

25. M. Destianna, Z. Agustinus dan P. Soraya, "Intensifikasi Proses Produksi Biodiesel," *Lomba Karya Ilmiah Mahasiswa ITB Bidang Energi Institut Teknologi Bandung*, pp. 14-17, 2007.

26. C. Kilham, "Tamanu Oil: A Tropical Topical Remedy," *American Botanical Council*, vol. 63, pp. 26-31, 2004.

27. D. Guilet, D. Se'raphin, D. Rondeau, P. Richomme dan J. Bruneton, "Cytotoxic Coumarins from Calophyllum Dispar," *Phytochemistry*, vol. 58, no. 4, p. 571–575., October 2001.

28. W. S. A. Candra dan M. S. Sugiharto, "Pengaruh Jumlah Tray dan Perbandingan Solvent Terhadap Yield Ekstrak Minyak Nyamplung," Fakultas Teknik Universitas Diponogoro, Semarang, 2009.

29. M. Mittelbach dan C. Remscmidt, Biodiesel The Comprehensive Handbook, 2nd ed., Graz. Austria: Martin Remscmidt, 2004.

30. H.-S. Shin, "Lipid Composition and Nutritional and Physiological Roles of Perilla Seed and its Oil," in *Perilla: The Genus Perilla*, Seoul, CRC Press, 1997.

31. R. Prihandana, R. Hendroko dan M. Nuramin, Menghasilkan Biodiesel Murah, Mengatasi Polusi, dan Kelangkaan BBM, Jakarta: Agromedia Pestaka, 2006.

32. A. J. Dijkstra dan M. Van Opstal, The Total Degumming Process, Belgium: N.V. Vandermoortele Co., 1990.

33. Y. Basiron, Palm oil In: Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 6th ed., F. Shahidi, Ed., John Wiley & Sons, Inc., 2005.

45. S. B. Jones, C. Valkenburg, C. Walton, D. C. Elliott, J. E. Holladay, D. J. Stevens, C. Kinchin dan S. Czernik, "Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case," New York, 2009.

46. W.-C. Wang, N. Thapaliya, A. Campos, L. F. Stikeleather dan W. L. Roberts, "Hydrocarbon fuels from vegetable oils via hydrolysis and thermo-catalytic decarboxylation," *Fuels*, pp. 622-629, 2012.

47. W. L. Roberts, IV, N. Raleigh, . L. H. H. Apex, NC, L. F. S. Raleigh, NC dan T. L. T. Chapel Hill,, "Process For Conversion of Biomass to Fuel". United States of America Patent 7,816,570 B2, Oktober 2010.

48. M. I. Campbell , Catalysis at Surface, New York: Chapnam and Hall London, 1998.

49. D. Shriver dan P. Atkins, Inorganic Chemistry, 3rd ed., New York: Oxford University Press, 1999 .

50. H. Hearudin, "Katalis dan Bahan Penyusunnya dalam Penyedian Sumber Energi," *Pusat Penelitian Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia PUSPITEK*, pp. 1-3, 2005.

51. A. T. Madsen, "Catalytic Production Of Biodiesel," Denmark, 2011.

52. Z. Helwani, "Solid Heterogenous Catalysts for Transesterification of Triglicerides With Methanol," *A Review. Application Catalist A*, vol. 363, pp. 1-10, 2009.

53. Istady, "Fundamental dan Aplikasi: Teknologi Katalis untuk Konversi Energi," in *Uneversitas Diponogoro*, Semarang, 2011.

54. Triyono, "Menuju Indonesia sebagai Negara Mandiri Katalis," in *Pengukuhan Jabatan Guru Besar Universitas Gajah Mada*, Jogjakarta, 2011.

55. N. Mizuno, Modern Heterogeneous Oxidation Catalysis: Design, Reactions and Characterization, Tokyo: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009.

56. J. G. Immer, "Liquid-Phase Deoxygenation of free fatty acid to Hydrocarbon using supported Catalysts," *Degree of Doctor of Philosophy North Carolina State University*, pp. 17-37, 2010.

57. R. Sadeghbeigi, Fluid Catalytic Cracking Handbook: Design, Operation, and Troubleshooting FCC Facilities, 2nd ed., USA: Gulf Publishing Company Houston TX, 2000.

58. M. Snåre, P. Mäki-Arvela, I. L. Simakova, J. Myllyoja dan D. Y. Murzin, "Overview of Catalytic Methods for Production of Next Generation Biodiesel From Natural Oils and Fats," *Russian Journal of Physical Chemistry B,* vol. 3, no. 7, p. 1035–1043, December 2009.

59. H. Haerudin, "Katalis dan Bahan Penyusunnya dalam Penyediaan Sumber Energi," Pusat Penelitian Kimia Lembaga Ilmu Pengetahuan Indonesia PUSPITEK, 2005.

60. J. R. Strege dan G. Forks, "Process of The Conversion Of Renewable Oils To Liquid Transportation Fuels". United States of America Patent 7989671 B2, Agustus 2011.

61. E. Minami dan S. Saka, "Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process," *Fuels,* vol. 85, p. 2479–2483, 2006.

62. R. Sotelo-Boy, Y. Liu dan T. Minowa, "Renewable Diesel Production from the Hydrotreating of Rapeseed Oil with Pt/Zeolite and NiMo/Al2O3Catalysts," *Industrial and Chemistry Research,* vol. 50, no. 5, p. 2791–2799, September 2010.

63. K. Rifqi, "Preperasi, Karakterisasi, dan Uji Aktivitas Katalis NiMo/Zeolit Alam Dalam Proses Catalytic Cracking Jelantah menjadi Biogasoline," *Indonesian Journal Of Chemical Science,* vol. 1, no. 1, pp. 1-7, 2012.

64. A. Faisal dan B. H. Susanto, "Preperasi dan Karakteristik Katalis NiMo/Zeolit dengan Metode Microwave Polyol untuk Sintesis Renewable Diesel Menggunakan Minyak Jarak," *Indonesian Journal Of Chemical Science,* p. 3, 2014.

65. S. Bezergianni dan A. Dimitriadis, "Comparison Between Different Types Of Renewable Diesel," *Renewable and Sustainable Energy Reviews,* vol. 21, pp. 110-116, December 2013.

66. Ridwan, E. Wiseno dan P. G. Suwargo , "Pembuatan dan Pengujian Viskometer Tabung," 2012.

67. I. G. Gandjar dan A. Rohman, Kimia Farmasi Analisis, Yogyakarta: Pustaka Pelajar, 2007.

68. H. McNair dan J. M. Miller, Basic Gas Chromatography, J. Willey, Ed., New York, 1997.

69. S. O-Thong, C. Mamimin dan P. Prasertsan, "Effect of Temperature and Initial pH on Biohydrogen Production from POME: Long-Term Evaluation and Microbial Community Analysis," *Electronic Journal of Biotechnology,* vol. 14, pp. 60-70, 2011.

70. Y. Asadi dan J. Miyake, "Photobiologycal Hydrogen Production," *Journal of Bioscience and Bioengineering,* vol. 88, pp. 1-6, 1999.

71. M. Snåre, I. Kubicˇkova´, P. Malki-Arvel, K. Eralnen dan D. Y. Murzin, "Heterogeneous Catalytic Deoxygenation of Stearic Acid for Production of Biodiesel," *Ind. Chemical Engineer Research,* vol. 45, pp. 5708-5715, 2006.

72. D. Kubicka dan L. Kaluza, "Deoxygeantion of Vegetable Oils Over sulfided Ni, Mo, NiMo Catalyst," *Applied Catalysis: A General,* vol. 272, no. 2, pp. 199-208, 2010.

73. J. Liu, C. Liu, G. Zhou, S. Shen dan L. Rong, "Hydrotreatment of Jatropha oil over NiMoLa/Al2O3 catalyst," *Green Chemistry,* no. 9, 2012.

74. W. Kiatkittipong, S. Phimsen, K. Kiatkittipong, S. Wongsakulphasatch, N. Laosiripojana dan S. Assabumrungrat, "Diesel-like hydrocarbon production from hydroprocessing of relevant refining palm oil," *Fuel Processing Technology,* pp. 16-26, 2013.

75. S. D. Sanford, J. M. White, P. S. Shah, C. Wee dan G. R. Meier, "Feedstock and Biodiesel Characteristics Report," 2009.