

PENGGUNAAN KATALIS Ni-Mo/ γ Al₂O₃ PADA PROSES HIDROTREATING MINYAK KEMIRI SUNAN UNTUK PEMBUATAN BAHAN BAKAR DIESEL TERBARUKAN

(Laboratory Scale of MEOR Study and Its Application in Oil Field)

Herizal dan Ali Rimbasa Siregar

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi “LEMIGAS”
Jl. Ciledug Raya Kav.109, Cipulir, Kebayoran Lama, Jakarta Selatan
Telepon: +62-21-7394422, Fax.: +62-21-7246150

email: herizal03@lemigas.esdm.go.id

Teregistrasi I tanggal 15 Maret 2016; Diterima setelah perbaikan tanggal 21 April 2016;
Disetujui terbit tanggal: 29 April 2016.

ABSTRAK

Katalis Ni-Mo/ γ Al₂O₃ telah dikembangkan untuk pembuatan bahan bakar diesel terbarukan dari hidrotreating minyak kemiri sunan. Preparasi katalis Ni-Mo/ γ Al₂O₃ dilakukan dengan metoda ko-impregnasi basah dan dikarakterisasi dengan teknik N₂-BET, XRD dan SEM. Hidrotreating minyak kemiri sunan dilakukan dengan menggunakan reaktor *autoclave* berpengaduk semi batch pada kondisi operasi suhu reaksi 350 – 400°C, tekanan hidrogen 30 – 60 bar dan konsentrasi katalis terhadap minyak 1 – 3% berat. Diantara hasil pengujian proses hidrotreating minyak kemiri sunan pada kondisi operasi suhu reaksi 400°C, tekanan hidrogen 60 Bar dan konsentrasi katalis terhadap minyak 2% berat memberikan hasil maksimum untuk hidrokarbon rentang minyak diesel sebesar 31,16% berat. Spektrum IR dari produk bahan bakar diesel terbarukan memiliki kemiripan dengan minyak solar.

Kata Kunci : hidrotreating, katalis, reaktor *autoclave*, minyak kemiri sunan, bahan bakar diesel terbarukan, minyak solar.

ABSTRACT

The catalyst Ni-Mo/ γ Al₂O₃ has been developed for the manufacture of renewable diesel fuel from oil hydrotreating of Reutealis Trisperma (Blanco) Airy Shaw. Preparation of the catalyst Ni-Mo/ γ Al₂O₃ performed with co-wet impregnation method and characterized by techniques N₂-BET, XRD and SEM. Hydrotreating of Reutealis Trisperma (Blanco) Airy Shaw carried out using semi-batch stirred autoclave reactor at operating conditions of the reaction temperature 350-400 °C, hydrogen pressure 30-60 bar and the concentration of catalyst to oil 1-3% by weight. Among the results of testing hydrotreating process Reutealis Trisperma (Blanco) Airy Shaw at operating conditions 400 °C reaction temperature, hydrogen pressure of 60 bar and the concentration of catalyst to oil 2% wt provides maximum for hydrocarbons range of diesel oil amounted to 31.16% wt. IR spectrum of products renewable diesel fuel has similarities with diesel oil.

Keywords : *hydrotreating, catalysts, autoclave reactor, reutealis trisperma (blanco) airy shaw, renewable diesel, diesel oil.*

I. PENDAHULUAN

Pengembangan bahan bakar terbarukan dari sumber daya hayati telah menjadi kunci utama untuk energy masa depan, hal ini dikarenakan semakin menipisnya ketersediaan minyak bumi, dan belum ditemukan cadangan baru yang signifikan untuk dapat meningkatkan produksi minyak bumi. Saat ini, terdapat dua proses konversi katalitik utama dari trigliserida dan/atau asam lemak bebas menjadi bahan bakar nabati untuk mesin diesel: (1) transesterifikasi/esterifikasi untuk memproduksi biodiesel dan (2) proses hidrotreating untuk menghasilkan bahan bakar diesel terbarukan, yang disebut *bio-hydrogenated diesel* (BHD), green diesel atau bahan bakar diesel terbarukan. *Bio-hydrogenated diesel* (BHD) memiliki kemiripan struktur molekul dengan minyak diesel dan memiliki karakteristik yang baik. Secara tipikal, produksi biodiesel melalui proses transesterifikasi dan esterifikasi trigliserida dari asam lemak dengan methanol berlangsung pada kisaran temperature 65-100°C (Atthapon Srifa dkk, 2014).

Produksi Biodiesel yang dihasilkan melalui proses esterifikasi maupun transesterifikasi sekarang ini merupakan rute utama untuk memproduksi bahan bakar nabati. Biodiesel merupakan bahan bakar oksigenat yang merupakan bahan bakar terbarukan, dapat terurai dan tidak beracun, dan memiliki titik nyala lebih tinggi daripada bahan bakar diesel yang dihasilkan dari minyak bumi. Lebih lanjut, biodiesel memiliki kandungan aromatic dan sulfur yang rendah, efisiensi pembakaran tinggi, serta lubrisitas yang lebih tinggi daripada minyak diesel. Namun biodiesel juga memiliki berbagai kekurangan seperti viskositas, titik kabut, titik tuang, emisi nitrogen oksida (NO_x) yang tinggi, kepadatan energi yang rendah, stabilitas oksidasi yang rendah karena kandungan oksigen, serta pemakaian mesin/injector yang tinggi (Bambang Heru Susanto dkk. 2014).

Sehubungan dengan beberapa kekurangan yang masih terdapat dalam produk biodiesel, para peneliti didunia beberapa tahun belakangan ini menggunakan teknologi Hidrotreating yang digunakan dalam kilang minyak bumi untuk menghasilkan bahan bakar diesel kualitas tinggi dari minyak nabati. Hidrotreating trigliserida untuk menghasilkan bahan bakar diesel terbarukan berlangsung melalui 3 reaksi utama yang meliputi *hydrodeoxygenation*, *decarboxylation* dan *decarbonylation* yang menghasilkan alkana rantai lurus kisaran C_{15} - C_{18} pada temperature reaksi 350-450°C dalam kehadiran H_2 pada tekanan 50-150 bar. Pertama, proses reaksi melalui hydrogenation dari trigliserida asam lemak tak jenuh yang memiliki

ikatan rangkap C=C untuk membentuk trigliserida asam lemak jenuh, diikuti oleh hydrogenolisis dari trigliserida asam lemak jenuh menghasilkan asam lemak dan propan. Akhirnya, asam lemak melalui reaksi berikut: (1) *hydrodeoxygenation* (HDO) yang merupakan reaksi eksotermis, menghilangkan oksigen dalam bentuk air dan n-alkana dengan jumlah karbon yang sama dengan asam lemak, (2) *decarboxylation* (DCO) dan (3) *decarbonylation* (DCO_2) merupakan reaksi endotermis yang mengarahkan penghilangan oksigen dalam bentuk CO, air dan CO_2 secara berturut-turut. Konsekuensi dari reaksi tersebut mengakibatkan terjadinya kehilangan satu jumlah karbon dibandingkan jumlah karbon yang terdapat pada asam lemak (Atthapon Srifa dkk, 2014 dan Rogelio Sotelo-Boyas dkk. 2012).

Terdapat dua tipe katalis yang banyak digunakan dalam proses hidrotreating trigliserida: (1) katalis logam seperti Ni, Pd, Pt, Rh, Ru dan (2) katalis bimetal misalnya CoMo, NiMo dan NiW pada penyanggah Al_2O_3 . Katalis logam lebih disukai untuk DCO dan DCO_2 , sedangkan katalis bimetal lebih disukai untuk HDO, kecuali NiW. Beberapa logam katalis seperti Ni, Pd dan Pt sangat kuat untuk mempromosikan reaksi metanasi dimana konsumsi hidrogennya sangat besar. Penggunaan katalis NiMo dan CoMo pada HDO lebih disukai karena selektivitasnya baik dan dapat bereaksi pada temperature rendah karena reaksinya eksotermis. Pembentukan CO dan CO_2 dapat mempengaruhi yield produk, deaktivasi katalis, dan proses *downstream* untuk *recycle* gas. Karena itu, penggunaan katalis bimetal NiMo akan menghasilkan aktivitas yang tinggi, selektif terhadap HDO dan sangat aktif untuk proses hidrotreating (Atthapon Srifa dkk, 2014).

M. Krar dkk. mempelajari penerapan komersial katalis NiMo- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ menggunakan *tubular reactor* untuk mengkonversikan *Sunflower Oil* untuk menghasilkan komponen bahan bakar motor. Perubahan dalam aktivitas hidrotreating dari katalis yang digunakan, jalur reaksi hidrodeoksigenasi dan pengaruh parameter proses ($T=400\text{-}360^\circ\text{C}$, $P=20\text{-}60$ Bar, $\text{LHSV}=0,5\text{-}2,0$ h^{-1} , rasio volume H_2 /minyak bunga matahari: 400 Nm^3/m^3) pada *yield* dan komposisi produk juga telah dipelajari. Dapat disimpulkan bahwa produk paraffin yang dihasilkan relative tinggi ($>50\%$) pada kondisi ($T=360\text{-}380^\circ\text{C}$, $P=60$ Bar, $\text{LHSV}=0,5\text{-}1,0$ h^{-1}) (M. Krar dkk. 2009).

Subagjo mengembangkan katalis NiMo- $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ berpromoter yang diberi nama PDO 120-1,3T bersama Pertamina. Katalis ini digunakan untuk mengkonversikan Minyak Sawit (RBDPO, *Rifined Bleaching Deodorized Palm Oil*) menjadi green diesel. Pengembangan formula dan *catalyst screening*

dilakukan di ITB menggunakan *batch reactor* dan *continues micro reactor* pada rentang kondisi suhu 300-380°C, H₂/RBDPO 250-800 Nm³/m³, tekanan 30 – 60 kg/cm² dan LHSV 1 h⁻¹. Produk yang dihasilkan C₁₅-C₁₆ 43,7 %-w, C₁₇-C₁₈ 51,1 %-w (Subagjo, 2014).

Indonesia kaya akan sumber-sumber minyak nabati yang dapat dijadikan *bio-hydrogenated diesel* (BHD) melalui proses hidrotreating. Sumber-sumber minyak nabati antara lain minyak kelapa sawit, kelapa, jarak pagar dan kemiri sunan yang saat ini sedang dikembangkan produksinya dan lain-lain, dapat digunakan sebagai bahan baku dalam memproduksi bahan bakar diesel terbarukan.

Minyak nabati yang digunakan oleh peneliti sebelumnya adalah Sunflower Oil dan RBDPO (Refined Bleaching Deodorized Palm Oil). Sedangkan dalam penelitian ini digunakan minyak kemiri sunan yang merupakan bahan baku yang relatif baru yang dapat dijadikan sumber bahan baku untuk pembuatan bahan bakar diesel terbarukan menggunakan proses hidrotreating. Kemiri sunan (*Reutealis trisperma* (Blanco) Airy Shaw) adalah salah satu tanaman penghasil minyak nabati yang berpotensi sebagai bahan baku non pangan untuk pembuatan bio-hydrogenated diesel (BHD) atau green diesel.

Tujuan penelitian ini adalah untuk mendapatkan informasi tentang kinerja katalis Ni-Mo/ γ Al₂O₃ terhadap hidrotreating minyak kemiri sunan. Kegiatan yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi preparasi dan karakterisasi katalis, uji proses hidrotreating dan analisa produk. Dalam makalah ini akan dilaporkan tentang penggunaan katalis Ni 3% Mo 12% / γ Al₂O₃, dimana hidrotreating dilakukan dengan menggunakan reaktor autoclave berpengaduk semi batch pada kondisi operasi, suhu reaksi 350 – 400°C, tekanan 40 – 60 Bar, konsentrasi katalis terhadap minyak kemiri sunan 1 – 3 % berat dan reaksi berlangsung selama 2 jam.

II. BAHAN DAN METODE

a. Bahan

Bahan kimia yang digunakan untuk pembuatan katalis yaitu γ Al₂O₃ (Merck) Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Merck), dan (NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O (Merck) diperoleh dari pasaran. Gas Nitrogen (N₂) dan gas Hidrogen (H₂) yang digunakan untuk kalsinasi dan proses hidrotreating minyak kemiri sunan diperoleh dari PT. Aneka Gas.

b. Preparasi Katalis

Metoda preparasi katalis yang digunakan adalah metoda ko-impregnasi basah. Logam Ni 3% dan Mo

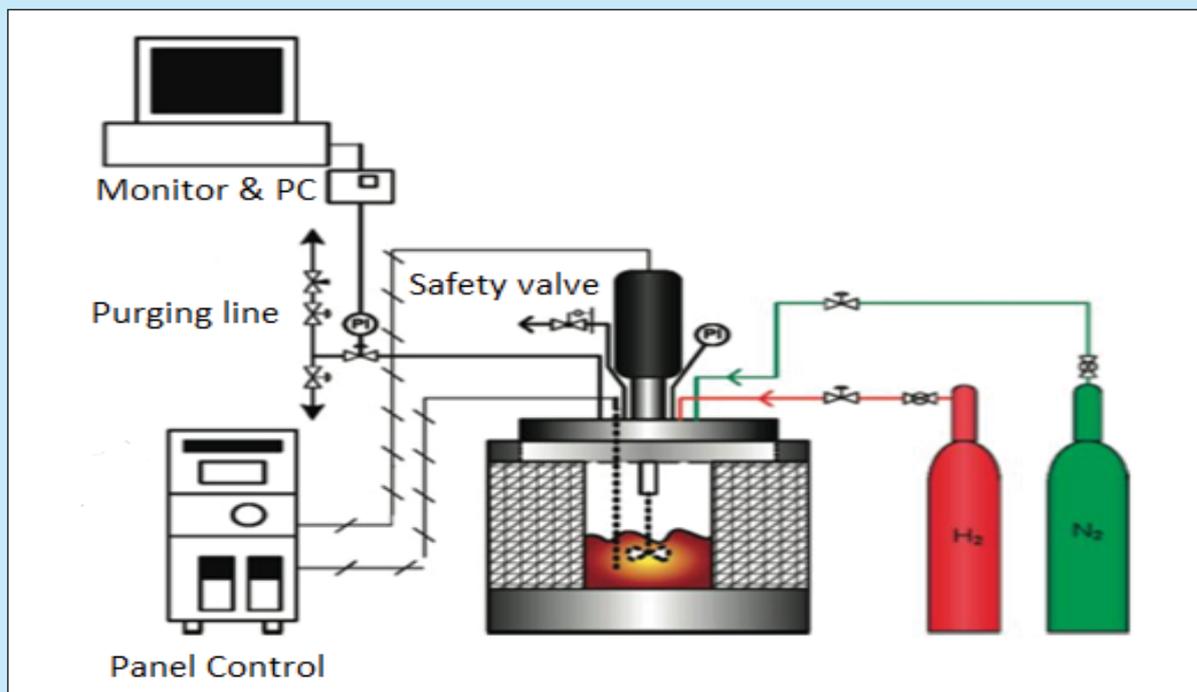
12% berasal dari garam Ni(NO₃)₂ · 6H₂O dan (NH₄)₆ Mo₇O₂₄ · 4H₂O dilarutkan dengan aquabides hingga homogen, kemudian diimpregnasikan setetes demi setetes ke dalam penyanggah γ Al₂O₃ yang sebelumnya telah dipanaskan terlebih dahulu pada suhu 105°C selama 1 jam dalam oven untuk menghilangkan uap airnya. Setelah impregnasi selesai tempatkan penyanggah γ Al₂O₃ yang sudah diimpregnasi dengan logam Ni dan Mo tersebut ke dalam labu leher tiga untuk dipanaskan dengan hotplate pada suhu 70°C sambil dilakukan pengadukan perlahan hingga semua cairannya menguap. Kemudian tempatkan katalis tersebut dalam oven untuk dikeringkan selama 12 jam pada suhu 120°C, dan selanjutnya dikalsinasi dalam kalsinator dengan aliran gas Nitrogen pada suhu 400°C selama 4 jam.

c. Karakterisasi Katalis

Analisa XRD dari penyangga dan katalis yang dihasilkan dilakukan menggunakan alat (*Pananalitical Expert Pro, Type PW 3040/60*). Luas permukaan spesifik penyangga dan katalis ditentukan menggunakan metode Brunauer-Emmett-Teller (BET) dengan adsorpsi nitrogen cair setelah perlakuan awal terhadap sampel uji dengan degassing pada 300°C dengan aliran gas N₂ selama 3 jam untuk menghilangkan uap air. Penentuan luas permukaan spesifik dilakukan menggunakan *alat Surface Area and Pore Volume Analyzer NOVA 1200e*. Untuk menentukan morfologi dan komposisi kandungan logam pada katalis menggunakan SEM (JED-2300 Analisis Station JEOL).

d. Hidrotreating Minyak Kemiri Sunan

Hidrotreating minyak kemiri sunan dilakukan dalam reaktor *autoclave* berpengaduk semi *batch* dengan spesifikasi volume reaktor 1 Lt. Reaktor dilengkapi dengan pengaduk, termokopel dan *back pressure regulator*. Untuk mengontrol kecepatan pengadukan, suhu reaksi dan tekanan, reaktor autoclave ini dikendalikan oleh komputer yang diagram alirnya dapat dilihat pada Monitor. Minyak kemiri sunan yang digunakan sebagai bahan baku untuk pembuatan bahan bakar diesel terbarukan didapatkan secara komersial dari daerah Jawa Barat. Berdasarkan referensi, komposisi asam lemak dari minyak kemiri sunan sebagai berikut: asam palmitat (C16:0) 10% ; asam stearat (C18:0) 9% ; asam oleat (C18:1) 12% ; asam linoleat (C18:2) 19% ; asam α eleostearat (C18:3) 50% (Vossen dan Umali, 2002). Sejumlah katalis ditempatkan di dalam reaktor untuk dilakukan aktivasi dengan cara reduksi pada tekanan 60 Bar dengan hydrogen pada suhu 350°C selama 2



Gambar 1
Skema rangkaian alat reaktor *autoclave*.

jam. Proses hidrotreating dilakukan terhadap minyak kemiri sunan dengan perbandingan 1 - 3 % berat katalis terhadap minyak, pada kondisi operasi suhu 350-400°C dan tekanan hidrogen 40-60 Bar dalam reaktor *autoclave* selama 2 jam. Adapun rangkaian skema reaktor *autoclave* yang digunakan untuk proses hidrotreating minyak kemiri sunan disajikan dalam Gambar 1.

e. Analisa Produk

Produk hidrotreating yang dihasilkan setelah dipisahkan dari fasa air dianalisa menggunakan gas chromatography GC Agilent-7890 A yang dilengkapi detector FID dengan menggunakan kolom DB-5HT, panjang kolom 15,00 m, diameter kolom 0,32 mm. temperatur 400°C, volume injeksi 0,2 μ L, fasa gerak nitrogen dan pelarut diklorometana. Sedangkan untuk mengidentifikasi gugus fungsional dilakukan menggunakan FTIR.

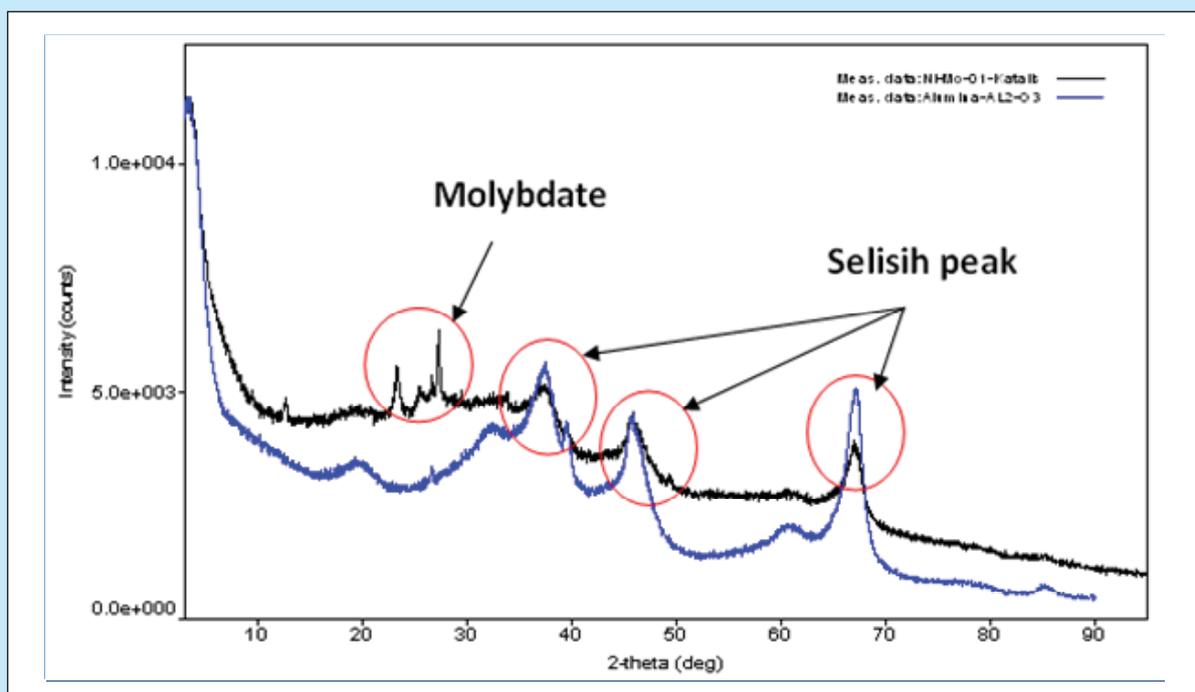
III.HASIL DAN DISKUSI

a. Hasil Karakterisasi Katalis

Pola difraksi sinar X hasil analisa *X-ray diffraction* (XRD) adalah suatu metode analisis yang digunakan untuk mengidentifikasi fasa kristalin dalam material dengan cara melihat bentuk dan intensitas puncak difraktogram. Profil XRD yang memiliki bentuk puncak yang sempit dan tinggi mengindikasikan

terbentuknya struktur kristal dari padatan. Profil XRD dari katalis NiMo-01 diperbandingkan dengan penyanggah γ Al₂O₃ dapat terlihat pada Gambar 2. Puncak dari katalis NiMo-01 terlihat memiliki kristalinitas yang lebih rendah dibanding penyanggahnya yang diindikasikan oleh penurunan yang signifikan dari puncak intensitas difraksi pada nilai 2 θ (sumbu x) 19.35°, 32.5°, 37.75°, 39.5°, 46.0°, 60.75°, 67.0°, dan 85.0°. Kristalinitas yang rendah menunjukkan penyebaran logam aktif yang tidak menumpuk atau merata. Sementara dari profil XRD katalis NiMo-01 secara detail dapat diidentifikasi adanya puncak-puncak dari logam Mo hasil proses impregnasi terutama di area nilai 2 θ antara 20 s/d 30. Sedangkan untuk area yang mengindikasikan adanya logam Ni berada pada area nilai 2 θ antara 60 s/d 65°. Hasil XRD support γ Al₂O₃ dan katalis NiMo-01 memiliki kemiripan dengan yang dikerjakan oleh Athapon Srifa dan Jing Liu (Athapon Srifa dkk. 2015 dan Jing Liu dkk. 2012).

Aktivitas katalitik suatu katalis umumnya dipengaruhi karakteristik permukaan dari suatu katalis. Secara umum katalis yang diaktivasi dengan dengan sulfidasi dan reduksi membutuhkan penyanggah dengan luas permukaan yang tinggi. Dari Tabel 1 terlihat bahwa luas permukaan, diameter pori dan volume pori penyanggah γ Al₂O₃ menjadi berkurang setelah menjalani beberapa perlakuan seperti impregnasi logam Ni dan Mo, pemanasan,



Gambar 2
Difraktogram alumina dan katalis NiMo-01.

pengeringan hingga kalsinasi. Pengurangan luas permukaan katalis mencapai 18,95%, diikuti pengurangan diameter pori dan volume pori sebesar 11,79% dan 28,54%. Hal ini menunjukkan bahwa penyanggah telah terisi dengan logam Ni dan Mo. Pengurangan luas permukaan, diameter dan volume pori terjadi akibat terdispersikannya logam-logam Ni dan Mo pada permukaan penyanggah dan terhalangnya pori-pori oleh spesies logam (Athapon Srifa dkk. 2015 dan Haerudin dkk. 2003). Dari Tabel 1 juga terlihat bahwa ukuran pori penyanggah dan katalis berada pada rentang 20-500 Å, dimana hal ini menunjukkan bahwa penyanggah dan katalis memiliki struktur mesopori (Ulfah dan Subagjo, 2012).

Karakterisasi katalis dengan SEM bertujuan untuk memperoleh gambaran tekstur atau persebaran logam aktif pada pori-pori katalis serta komposisi katalis secara mikro. Pada Gambar 4 dalam perbesaran 1700x terlihat tekstur penyanggah alumina dalam

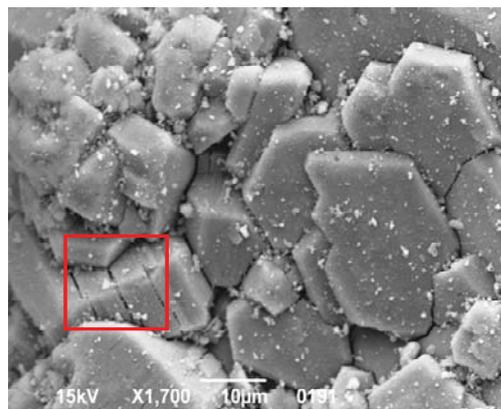
bentuk dan dimensi logam-logam yang seragam (homogen). Tekstur alumina ini menjadi berbeda setelah impregnasi logam NiMo dimana terlihat pori-pori dan sebagian permukaan tertutup oleh logam NiMo. Tekstur permukaan alumina ini juga tampak merapat dan terlihat butiran logam-logam NiMo menyelimuti sebagian permukaan alumina dan terdapat sedikit penumpukan akibat persebaran logam Ni dan Mo yang kurang merata. Demikian pula bila diamati dari difraktogram hasil SEM pada Gambar 3 maka akan terlihat lebih jelas keberadaan logam-logam yang diimpregnasi ke dalam penyanggah alumina.

b. Hasil Uji Hidrotreating

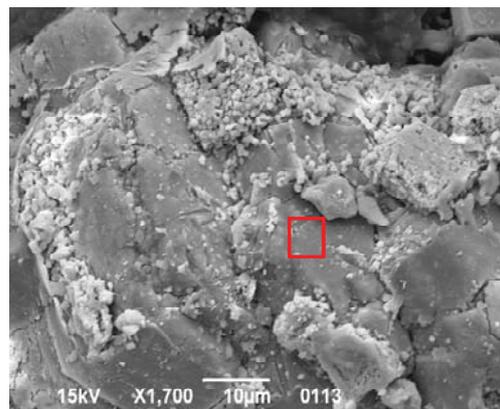
Konversi trigliserida melalui katalis hidrotreating dalam kehadiran hidrogen memiliki jalur reaksi yang kompleks yang terdiri dari tahapan reaksi paralel dan/atau berurutan yang meliputi penjenuhan,

Tabel 1
Hasil analisa luas permukaan, diameter pori dan volume pori

Katalis	Luas Permukaan (m ² /g)	Diameter pori (Å ⁰)	Volume Pori (cc/g)
γ -Al ₂ O ₃	130,18	39,6	0,2578
NiMo-01	105,5	34,93	0,1842



Alumina



Alumina + NiMo

Gambar 3

Bentuk morfologi katalis hasil uji SEM terhadap Alumina dan katalis NiMo-1 dengan perbesaran 1700x.

perengkahan, *decarboxylation*, *decarbonylation* dan/atau *hydrodeoxygenation*, dimana keberhasilan dari reaksi tersebut sangat dipengaruhi oleh kondisi operasi temperatur dan tekanan.

Pengaruh temperatur dan tekanan hidrogen pada hidrotreating minyak kemiri sunan terhadap komposisi produk cair hasil analisa gas chromatography disajikan dalam Tabel 2. Minyak kemiri sunan yang digunakan dalam penelitian ini memiliki komposisi asam lemak C_{16} dan C_{18} sebesar 100% berat, sehingga jika reaksi berjalan sempurna diharapkan komposisi utama dari produk reaksi hidrotreating adalah hidrokarbon rantai lurus C_{16} dan C_{18} .

Tekanan gas hidrogen merupakan salah satu parameter yang berpengaruh dalam reaksi hidrotreating. Pada penelitian ini hidrotreating minyak kemiri sunan menggunakan katalis NiMo-01 dalam reactor autoclave, dilakukan pada tekanan 40 – 60 Bar dengan temperatur 375 °C, konsentrasi katalis terhadap minyak kemiri sunan 2% berat dan waktu reaksi selama 2 jam. Dari Tabel 2 hasil pengamatan menunjukkan bahwa, dengan meningkatnya tekanan reaksi hidrotreating produk hidrokarbon fraksi kerosine $C_{11} - C_{13}$ dan fraksi diesel $C_{14} - C_{18}$ menjadi meningkat. Hal ini disebabkan oleh semakin meningkatnya hidrogen yang terserap pada permukaan situs aktif katalis dan meningkatkan kelarutan hidrogen dalam minyak kemiri sunan yang melintasi katalis tersebut. Akibat fenomena tersebut meningkatkan terjadinya reaksi *hydrodeoxygenation* ke arah pembentukan hidrokarbon fraksi kerosine $C_{11} - C_{13}$ dari 7,61% menjadi 10,11% berat dan fraksi

diesel $C_{14} - C_{18}$ dari 11,92% menjadi 24,14% berat. Fenomena tersebut juga menyebabkan terjadinya penurunan pembentukan hidrokarbon fraksi gasoline $C_5 - C_{10}$ dari 11,10% menjadi 3,21% berat dan fraksi berat $>C_{18}$ dari 69,38% menjadi 62,55% berat. Fraksi berat yang terbentuk akibat terjadinya oligomerisasi atau aromatisasi dari reaksi antara struktur molekul yang mengandung ikatan rangkap (Atthapon Srifa dkk. 2014, Bambang Veriansyah dkk. 2012).

Temperatur reaksi hidrotreating merupakan salah satu parameter dominan terhadap kinerja dan deaktivasi katalis. Pada penelitian ini hidrotreating minyak kemiri sunan menggunakan katalis NiMo-01 dalam reactor autoclave, dilakukan pada temperature 350 – 400°C dengan tekanan 60 Bar, konsentrasi katalis terhadap minyak kemiri sunan 2% berat dan waktu reaksi selama 2 jam. Sebagaimana disajikan dalam Tabel 2 hasil pengamatan menunjukkan bahwa, dengan meningkatnya temperatur reaksi hidrotreating produk hidrokarbon ringan fraksi gasoline $C_5 - C_{10}$ menjadi meningkat dari 0,98% menjadi 4,91%, hal ini disebabkan terjadinya reaksi perengkahan akibat meningkatnya temperatur reaksi. Dari hasil pengamatan terlihat bahwa katalis NiMo-01 telah menunjukkan kinerja yang cukup baik, dengan semakin meningkatnya temperatur reaksi meningkatkan produk fraksi kerosine $C_{11} - C_{13}$ dari 6,34% menjadi 17,03% berat dan fraksi diesel $C_{14} - C_{18}$ dari 7,81% menjadi 31,16% berat, dan sejalan dengan peningkatan temperatur reaksi terjadi penurunan produk hidrokarbon fraksi berat $>C_{18}$ dari 84,87% menjadi 46,91% berat. Fenomena ini terjadi karena telah berlangsungnya konversi

Tabel 2
Pengaruh kondisi operasi terhadap komposisi produk

No	Komponen	Komposisi Produk, % berat					
		40 Bar	50 Bar	60 Bar	350°C	375°C	400°C
1	C6 – C10	11,10	4,25	3,21	0,98	3,21	4,91
2	C11 – C13	7,61	9,92	10,11	6,34	10,11	17,03
3	C14 – C18	11,92	19,35	24,14	7,81	24,14	31,16
4	>C18	69,38	63,49	62,55	84,87	62,55	46,91

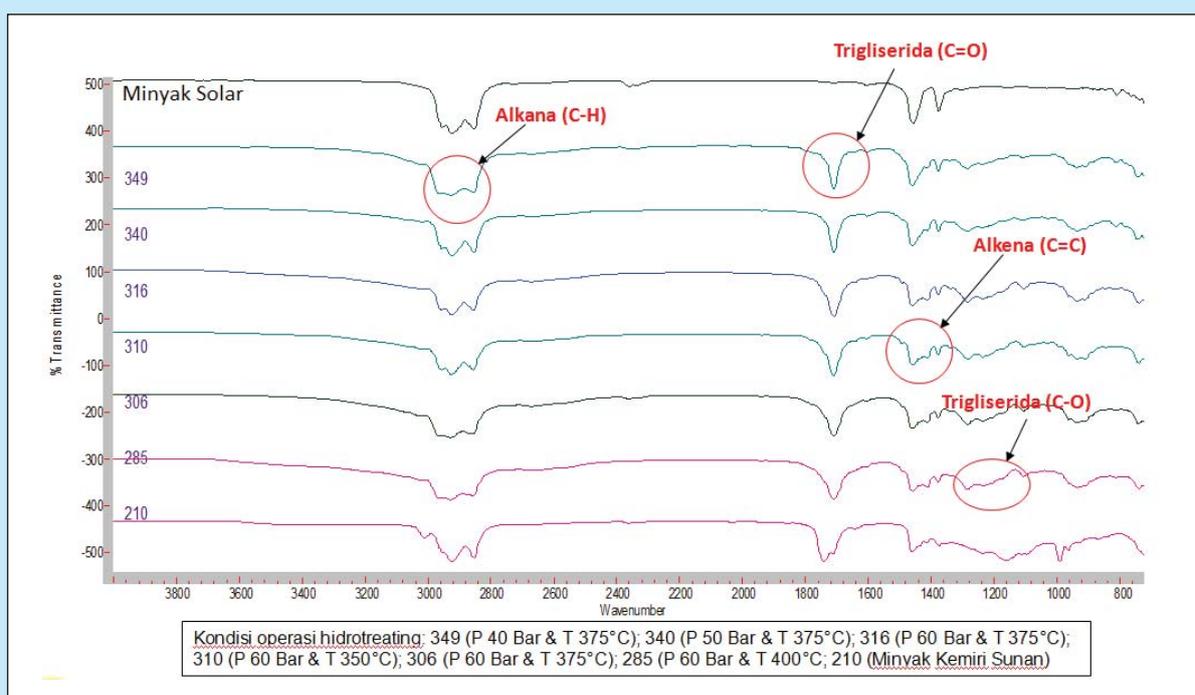
trigliserida yang terdapat dalam minyak kemiri sunan menjadi senyawa alkana rantai lurus sebagai komponen bahan bakar diesel terbarukan, yang berlangsung melalui 3 tahapan reaksi utama yang meliputi *hydrodeoxygenation*, *decarboxylation* dan *decarbonylation* (Atthapon Srifa dkk. 2014, Bambang Veriansyah dkk. 2012).

c. Identifikasi Gugus Fungsional Menggunakan FTIR

Hasil uji proses hidrotreating terhadap katalis NiMo-01 menggunakan minyak kemiri sunan yang berupa produk bahan bakar diesel terbarukan dengan komposisi hidrokarbon tertentu sebagaimana telah dianalisis dengan GC perlu diperkuat dengan identifikasi gugus fungsional menggunakan FTIR,

untuk mengetahui jenis gugus fungsional yang terdapat dalam produk tersebut. Dalam Gambar 4 dapat diamati spektrum minyak solar sebagai standar atau gugus fungsional dan spektrum produk-produk bahan bakar diesel terbarukan pada berbagai kondisi operasi serta spektrum minyak kemiri sunan. Ketiga kelompok spektrum tersebut diposisikan (*overlay*) dalam satu diagram atau grafik dengan tujuan agar memudahkan menganalisis perbedaan masing-masing spektrum dari ketiga bahan tersebut.

Dari Gambar 4 hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa, minyak solar, produk bahan bakar diesel terbarukan dan minyak kemiri sunan memiliki serapan yang sama pada daerah panjang gelombang 2924 cm⁻¹ dan 2854 cm⁻¹. Serapan pada daerah panjang gelombang 2854 cm⁻¹ menunjukkan



Gambar 2
Pola spektrum hasil uji FTIR minyak solar, bahan bakar diesel terbarukan dan minyak kemiri sunan.

kehadiran gugus C-H dimana pada serapan daerah panjang gelombang tersebut menunjukkan pita serapan tipikal dari hidrokarbon aliphatic yang merupakan stretching asimetris dan simetris dari gugus C-H. Berdasarkan spektrum IR tersebut dapat dikatakan bahwa ke tiga bahan tersebut memiliki senyawa hidrokarbon rantai lurus yang mengandung atom C dan H (Bambang Heru Susanto dkk. 2014). Spektrum minyak kemiri sunan menunjukkan karakteristik pita serapan trigliserida pada panjang gelombang 1150 cm^{-1} - 1350 cm^{-1} dan 1750 cm^{-1} yang dikaitkan dengan vibrasi stretching gugus C-O dan C=O. Perbedaan utama antara minyak kemiri sunan dan minyak solar adalah pada puncak-puncak yang disebutkan di atas. Analisa spektrum dari bahan bakar diesel terbarukan terlihat bahwa karakteristik pita serapannya pada panjang gelombang 1700 cm^{-1} menunjukkan intensitas yang lebih rendah dari trigliserida, hal ini disebabkan telah terjadinya aktivitas deoksigenasi selama reaksi hidrotreating berlangsung. Fenomena tersebut memberikan informasi bahwa telah terjadi konversi dari minyak kemiri sunan menjadi alkana sebagai komponen bahan bakar diesel terbarukan (Jing Liu dkk. 2012). Dalam perbandingan spektrum terhadap keseluruhan produk bahan bakar diesel terbarukan dengan minyak solar, terlihat bahwa gugus fungsi yang dikandung dalam produk tersebut telah memiliki kemiripan dengan gugus fungsi yang terdapat dalam minyak solar. Sehingga dapat dikatakan bahwa produk bahan bakar diesel terbarukan memiliki gugus fungsi yang sama dengan minyak solar.

IV. KESIMPULAN DAN SARAN

Sintesis katalis NiMo-01 untuk pembuatan bahan bakar diesel terbarukan melalui hydrotreating minyak kemiri sunan memiliki karakteristik yang baik dengan luas area $105.5\text{ m}^2/\text{g}$ dan volume dan diameter pori masing-masing $0.1842\text{ cc}/\text{gr}$ dan 34.93 \AA . Keberadaan logam aktif Mo terdeteksi pada nilai 2θ antara 20° dan 30° . Sedangkan untuk area yang mengindikasikan adanya logam Ni berada pada area nilai 2θ antara 60° s/d 65° . Persebaran logam aktif cukup merata terlihat dari XRD dan SEM. Hasil uji proses hidrotreating pada variasi kondisi operasi menunjukkan adanya produk senyawa hidrokarbon parafinik rantai lurus meskipun dalam perolehan masih belum optimal. Kenaikan tekanan operasi mampu meningkatkan produk fraksi diesel yakni sebesar 24.24% berat. Demikian pula dengan variasi suhu operasi yang memberikan hasil cukup baik, dimana hampir semua fraksi hidrokarbon dari

produk meningkat seiring kenaikan suhu operasi, namun perolehan tertinggi terdapat pada fraksi diesel sebesar 31.16% berat. Hasil analisa FTIR menunjukkan bahwa minyak kemiri sunan telah dapat dikonversikan menjadi bahan bakar diesel terbarukan, dan spektrum IR bahan bakar diesel terbarukan memiliki kemiripan dengan spektrum IR minyak solar yang digunakan sebagai standard dalam penelitian ini. Namun demikian penelitian ini masih perlu dilakukan untuk meningkatkan perolehan bahan bakar diesel terbarukan.

KEPUSTAKAAN

- Anonymous, 2013**, "Potensi Kemiri Sunan Sebagai Alternatif Bahan Bakar Biodiesel," Samro Technology Indonesia.
- Atthapon Srifa., Kajornsak Faungnawakij., Vorrnutch Itthibenchapong., Suttichai Assabumrungrat, 2015**, "Role of Monometallic Catalyst in Hydrodeoxygenation of Palm Oil", Chemical Engineering Journal, 278 (2015) 249-258
- Atthapon Srifa., Kajornsak Faungnawakij., Vorrnutch Itthibenchapong., Nawin Viriya-Empikul., Tawatchai Charinpanitkul., Suttichai Assabumrungrat, 2014**, "Production of bio-hydrotreated diesel by catalytic hydrotreating of palm oil over $\text{NiMoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst", Bioresource Technology 158 (2014) 81-90.
- Bambang Veriansyah., Jae Young Han., Seok ki Kim., Seung-Ah Hong., Young Jun Kim., Jong Sung Lim., Young-Wong Shu., Seong-Geun Oh., Jaehoon Kim, 2012**, "Production of renewable diesel by hydroprocessing of soybean oil: Effect of Catalysts", Fuel 94 (2012) 578-585
- Bambang Heru Susanto., Mohammad Nasikin., Sukirno., Adri Wijo, 2014**, "Synthesis of Renewable Diesel Through Hydrodeoxygenation Using Pd/zeolite Catalysts", Procedia Chemistry, 9 (2014) 139-150.
- Diby Pranowo, 2014**, "Pembuatan Biodiesel dari Kemiri Sunan (Reutealis Trisperma (Blanco) Airy Shaw) dan Pemanfaatan Hasil Samping", IAARD Press.
- Haerudin, H., Tursiloadi, S., Widiyarti, G., & Wuryaningsih, W. S, 2003**, "Pengaruh Metode Preparasi Pada Katalis Nikel Dengan Penyangga Bentonit", Indonesian Journal of Chemistry, 3 (2), hal. 118-125.

- Jing Liu., Kai Fan., Weiqian Tian., Can Liu., Long Rong, 2012**, “Hydroprocessing of Jatropha Oil over NiMoCe/Al₂O₃ Catalyst”, International journal of Hydrogen Energy, XXX (2012) 1-7.
- Lars Peter Linfors, 2010**, “High Quality Transportations Fuels From Renewable Feedstock”, XXI World Energy Congress, September 12-16, 2010, Montreal Canada.
- Lalita Attanatho, 2012**, “Perfomance and Kinetic Studies of Hydrotreating of Bio-Oils in Microreactor”, Oregon States University, Agustus 2012
- M. Krar, et all, 2009**, “Fuel Purpose Hydrotreating of vegetable Oil on NiMo- γ Al₂O₃ Catalyst”, Hungarian Journal of Industrial Chemistry”, vol 37(2) pp. 107-111, 2009
- Patrick Miller, 2012**, “Techno-Economic Analysis of Renewable Diesel Production from Canola and Camelina”, University of Alberta, Canada, 2012
- Rogelio Sotelo-Boyas., Fernando Trejo-Zarrage and Felipe de Jesus Hernandez-Loyo, 2012**, “Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels”, INTECH.
- Rasmus Egeberg., Niels Michaelsem., Lars Skyyum., and Per Zeuthen, 2010**, “Hydrotreating in the Production of Green Diesel”, Haldor Topsoe.
- Shaofeng Gong., Akira Shinozaki., Mingliang Shi., dan Eika W. Qian, 2012**, “Hydrotreating of Jatropha oil over Alumina Based Catalysts”, Energy Fuels 2012, 26, 2394-2399.
- Subagjo, 2014**, “Pengembangan Proses Produksi BBN di Lab. Teknik Reaksi Kimia & Katalisa”, Kolokium Hasil Litbang P3TKEBTKE, 18 November 2014, Jakarta
- Ulfah, M., dan Subagjo, 2012**, “Pengaruh Perbedaan Sifat Penyanggah Alumina Terhadap Sifat Katalis Hydrotreating Berbasis Nikel-Molibdenum”, Reaktor, 14, 151-157
- Vossen, HAM dan B.E. Umali, 2002**, “Plant Resources of South East Asia” No 14. Prosea Foundation. Bogor, Indonesia.