



**AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA
TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT
MENJADI SENYAWA HIDROKARBON
FRAKSI PENDEK**

SKRIPSI

Oleh

**RATNO BUDIYANTO
NIM 061810301005**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2012**



**AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA
TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT
MENJADI SENYAWA HIDROKARBON
FRAKSI PENDEK**

SKRIPSI

diajukan guna melengkapi tugas akhir dan memenuhi salah satu syarat
untuk menyelesaikan Program Studi Kimia (S1)
dan mencapai gelar Sarjana Sains

Oleh

**RATNO BUDIYANTO
NIM 061810301005**

**JURUSAN KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS JEMBER
2012**

PERSEMBAHAN

Kupersembahkan Karya Ilmiah ini kepada ;

1. Allah SWT sebagai pencipta alam semesta dan tempat sembah aku berlindung dan Nabi Muhammad sebagai insan Nur ilahi. Ibundaku Salimah dan Bapak Asmuni yang selalu saya hormati, terima kasih telah memberikan nafkah dan do'a yang tiada hentinya. Tiada apapun di dunia ini yang mampu menggantikan semua yang kalian berikan kepada saya,
2. Ibu Siyamah, BA., terima kasih atas segala dukungan dan bantuannya, Saudaraku Bang Uri dan Mba' Aviel, Mas Rosi, serta sepupuku semua terutama Bang Uci (alm) yang selalu memberikan dukungan serta semangat tuk menggapai cita-cita,
3. Seseorang yang telah banyak menemaniku (Ns. Rahayu Dyah Lestarini, S.Kep) dalam suka dan duka selama saya di Jember,
4. Seluruh Bapak-Ibu guru TK NU Gurem, SDN Parteker I, SMPN 1 Pamekasan, SMAN 4 Pamekasan, Bapak-Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember,
5. Almamaterku yang menjadi kebanggaan selama ini, Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

MOTTO

Sesungguhnya sesudah kesulitan itu ada kemudahan. Maka apabila kamu Telah selesai (dari sesuatu urusan), kerjakanlah dengan sungguh-sungguh (urusan) yang lain. Dan hanya kepada Tuhanmulah hendaknya kamu berharap.
(terjemahan Surat Alam Nasyrah ayat 6-8)¹

“ Life is not only for bread ” - Matsushita²

Sukses tidak diukur dari posisi yang berhasil dicapai seseorang dalam hidupnya, akan tetapi dari hambatan – hambatan yang diatasinya” (Booker T.washington)³

¹Departemen agama Republik Indonesia. 2006. Al-Qur'an dan Terjemahannya. Surabaya : Pustaka Agung Harapan

²Ari Gianjar Agustin. 2003. ESQ Power sebuah Inner Journey Melalui Al-Ihsan. Jakarta : Penerbit Arga

³Booker T.washington. 2000. Kumpulan Inspirasi Penyemanagt Hidup. Surabaya : Penerbit Zoru

PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Ratno Budiyanto

NIM : 061810301005

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa karya ilmiah yang berjudul “Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek” adalah benar-benar hasil karya sendiri, kecuali jika dalam pengutipan substansi disebutkan sumbernya, dan belum pernah diajukan pada institusi manapun, serta bukan karya jiplakan. Saya bertanggung jawab atas keabsahan dan kebenaran isinya sesuai dengan sikap ilmiah yang harus dijunjung tinggi.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya, tanpa adanya tekanan dan paksaan dari pihak mana pun serta bersedia mendapat sanksi akademik jika ternyata di kemudian hari pernyataan ini tidak benar.

Jember, Februari 2012

Yang menyatakan,

Ratno Budiyanto
NIM 061810301005

LEMBAR PEMBIMBINGAN

SKRIPSI

**AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA
TERHADAP HIDRORENGKAH METIL OLEAT
MENJADI SENYAWA HIDROKARBON
FRAKSI PENDEK**

Oleh

**Ratno Budiyanto
NIM 061810301005**

Pembimbing

Dosen Pembimbing Utama (DPU) : Novita Andarini, S.Si, M.Si
Dosen Pembimbing Anggota (DPA) : Drs. Mukh. Mintadi

PENGESAHAN

Karya ilmiah skripsi berjudul “Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek” telah diuji dan disahkan oleh Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam - Universitas Jember pada :

Hari :

Tanggal :

Tempat : Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam - Universitas Jember

Tim Penguji,

Ketua,

Sekretaris,

Novita Andarini, S.Si., M.Si.
NIP 19721112 200003 2001

Drs. Mukh. Mintadi
NIP 19641026 199103 1001

Anggota I,

Anggota II,

Dwi Indarti, S.Si., M.Si.
NIP 19740901 200003 2004

Tri Mulyono, S.Si, M.Si.
NIP 19681020 199802 1002

Mengesahkan,
Dekan Fakultas Matematika dan Ilmu pengetahuan Alam
Universitas Jember,

Prof. Drs. Kusno, DEA, Ph.D.
NIP. 19610108 198602 1001

RINGKASAN

Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek. Ratno Budiyanto, 061810301005; 2012; 63 halaman, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Seiring dengan perkembangan teknologi dan pesatnya pertumbuhan jumlah penduduk menuntut semakin meningkatnya kebutuhan energi dalam bidang transportasi, sementara sumber energi yang kita pakai selama ini merupakan sumber energi fosil yang tidak dapat diperbaharui, sehingga mendorong pencarian energi alternatif sebagai pengganti sumber energi terbarukan. Metil oleat merupakan salah satu komponen asam lemak jenuh yang tersusun dari 18 atom karbon (C₁₈H₃₄O₂) dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Adanya ikatan rangkap ini memudahkan untuk bisa mengkonversi dari rantai hidrokarbon yang tinggi menjadi lebih pendek dengan cara menghidrorengkah (*hydrocracking*) menggunakan gas hidrogen sebagai gas pembawa sehingga hasil produknya bisa digunakan sebagai bahan bakar alternatif (*biofuel*).

Penelitian ini dilakukan karakterisasi katalis dan proses hidrorengkah terhadap metil oleat, yang bertujuan untuk mempelajari pengaruh penggunaan berbagai macam variasi konsentrasi katalis Ni/H₅NZA (1%, 2%, 3%, (b/b)), dan uji aktivitas dan selektivitas katalis terhadap hidrorengkah metil oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek (C₅-C₁₁). Karakterisasi katalis meliputi analisis keasaman dengan menggunakan metode gravimetri, rasio Si/Al dan Ni terimpregnasi dengan metode AAS.

Penelitian ini dilakukan beberapa tahap, yaitu ; katalis preparasi melalui teknik modifikasi zeolit alam yang berasal dari PT. Wonosari Yogyakarta dihaluskan dengan saringan lolos 100 mesh, dikalsinasi dengan dialiri gas nitrogen (500°C, 4 jam) dan dioksidasi dengan oksigen (400°C, 2 jam) sehingga diperoleh katalis NZ.

Katalis NZ direndam dalam larutan HF 1% (volume 1:2), kemudian disaring dan dicuci berulang-ulang dengan akuades (pH=6). Katalis NZ direfluks dengan HCl 3M (90°C, 30 menit). Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan pencucian dengan akuades (pH=6) sehingga diperoleh katalis NZA.

Katalis NZA direfluks dalam larutan NH₄Cl 1M (volume 1:2, 90°C, 3 jam) selama satu minggu dan diaduk setiap satu jam selama pemanasan. Disaring dan dicuci dengan akuades (pH=6), dikeringkan dalam oven (120°C). Dikalsinasi (4 jam, 500°C) dalam *Muffle Furnace* (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Sampel didinginkan dan dilanjutkan dengan proses hidrotermal (500°C, 5 jam), dikalsinasi dengan gas nitrogen (500°C, 3 jam), dioksidasi dengan gas oksigen (400°C, 2 jam) sehingga diperoleh katalis H₅NZA.

Pembuatan katalis Ni-Zeolit melalui impregnasi logam nikel yaitu merendam katalis H₅NZA ke dalam larutan Ni(NO₃)₂.6H₂O (90°C, 3 jam) dengan variasi konsentrasi 1%, 2% dan 3% (% b/b). Dikalsinasi dengan gas nitrogen kedalam reaktor (500°C, 3 jam) dengan kecepatan ±5 mL/detik, dilanjutkan dengan proses oksidasi dengan mengalirkan gas oksigen dengan kecepatan ±5 mL/detik (500°C, 2 jam) dan direduksi dengan mengalirkan gas H₂ sehingga didapatkan katalis Ni/H₅-NZA.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa dengan diimpregnasikannya logam Ni sebagai katalis bifungsional mampu meningkatkan keasaman katalis, akan tetapi menurunkan rasio Si/Al. Uji aktivitas katalis dilakukan dengan cara 10 mL metil oleat dimasukkan ke dalam reaktor *flow fixed bed* dialiri dengan gas hidrogen sebagai gas pembawa (450°C, ± 30 menit) hingga didapatkan produknya dalam bentuk cairan, kemudian produk tersebut dianalisis dengan menggunakan alat GC dan GC-MS untuk mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas katalis Ni-2%/H₅-NZA lebih baik dalam menghidrorengkah senyawa hidrokarbon lebih pendek yang mencapai 91.3041%. Sedangkan selektivitasnya, katalis Ni-2%/H₅-NZA lebih selektif terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon rantai C₅ - C₁₁ yang lebih dominan pada golongan olefin.

PRAKATA

Segala puji dan syukur kehadirat Allah SWT atas rahmat dan karunianya, skripsi dengan judul “Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA Terhadap Hidrorengkah Metil Oleat Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek” dapat diselesaikan. Skripsi ini melengkapi persyaratan untuk meraih gelar Sarjana (S-1) di Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Jurusan Kimia Universitas Jember.

Proses pelaksanaan penelitian sampai terselesainya skripsi ini tidak lepas dari bantuan berbagai pihak, oleh karena itu penyusun mengucapkan terimakasih kepada :

1. Ibu Novita Andarini., S.Si, M.Si selaku Dosen Pembimbing Utama dan Pembimbing Anggota, Bapak Drs. Mukh. Mintadi telah meluangkan waktunya untuk memberikan bimbingan, arahan, dan saran yang sangat berharga dalam penyelesaian skripsi ini,
2. Ibu Dwi Indarti., S.Si, M.Si, selaku Dosen Penguji I dan Bapak Tri Mulyono., S.Si, M.Si, selaku Dosen Penguji II yang telah meluangkan waktu untuk menguji serta memberikan kritik dan saran demi kesempurnaan skripsi ini, D. Setyawan., S.Si., M.Si., atas kepercayaannya yang telah diberikan, Drs. Ach. Sjaifullah., M.Sc, PhD selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah meluangkan waktu untuk memberikan bimbingan demi keberhasilan saya selama masih kuliah,
3. Teman-teman perkuliahan di kimia angkatan 2006 yang telah begitu banyak memberikan kesan, saat penelitian untuk kawasan “*zone zeolit*” (Haliq, Ike dan Yusro) hingga saat akhir proses penyelesaian skripsi ini. Terima kasih atas kerja samanya yang begitu baik dan berkesan.

Harapan penyusun semoga skripsi ini dapat memberikan manfaat bagi pembaca sekalian. Kritik dan saran yang konstruktif sangat diharapkan demi kesempurnaan penelitian dalam skripsi ini.

Jember, Februari 2012

Ratno Budiyanto

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN SAMPUL	i
HALAMAN JUDUL	ii
HALAMAN PERSEMBAHAN	iii
HALAMAN MOTTO	iv
HALAMAN PERNYATAAN	v
HALAMAN PEMBIMBINGAN	vi
HALAMAN PENGESAHAN	vii
RINGKASAN	viii
PRAKATA	x
DAFTAR ISI	xi
DAFTAR TABEL	xiv
DAFTAR GAMBAR	xv
DAFTAR LAMPIRAN	xvii
BAB 1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	4
1.5 Manfaat Penelitian	5
BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA	6
2.1 Asam Oleat	6
2.2 Esterifikasi	7
2.3 Katalis	8
2.3.1 Karakterisasi Katalis	10
2.3.2 Kinerja Katalis	11
2.4 Logam Transisi Sebagai Katalis	13
2.5 Zeolit	14

2.5.1 Struktur Zeolit	14
2.5.2 Zeolit Sebagai Katalis	16
2.5.3 Modifikasi Zeolit	17
2.6 Reaksi Katalitik Heterogen	19
2.7 Reaksi Cracking	20
2.7.1 Cracking.....	20
2.7.2 Hydrocracking	22
2.8 Kromatografi Gas dan Spektrometri Massa	23
2.9 Spektroskopi Serapan Atom	23
BAB 3. METODE PENELITIAN	25
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	25
3.2 Alat dan Bahan	25
3.2.1 Alat	25
3.2.2 Bahan	25
3.3 Diagram Alir Penelitian	26
3.3.1 Pembuatan Katalis NZ	27
3.3.2 Pembuatan Katalis NZA	27
3.3.3 Pembuatan Katalis H ₅ NZA	27
3.3.4 Pembuatan Katalis Ni/H ₅ NZA	28
3.3.5 Perengkahan Termal	28
3.3.6 Uji Aktivitas Katalitik.....	29
3.4 Prosedur Penelitian	29
3.4.1 Preparasi Katalis Ni/Zeolit	29
3.4.1.1 Preparasi katalis NZ (Zeolit Alam).....	29
3.4.1.2 Preparasi katalis NZA	29
3.4.1.3 Preparasi katalis H ₅ NZA.....	30
3.4.1.4 Pembuatan katalis Ni/Zeolit (Ni/H ₅ NZA)	30
3.4.2 Karakterisasi Katalis.....	31
3.4.2.1 Penentuan keasaman sampel (katalis)	32
3.4.2.2 Penentuan rasio Si/Al dan logam Ni	32
3.5 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis	33

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	35
4.1 Karakterisasi Katalis	35
4.1.1 Keasaman Katalis.....	35
4.1.2 Rasio Si/Al Katalis.....	37
4.1.3 Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H ₅ NZA	41
4.2 Hasil Analisis Metil Oleat	43
4.3 Hasil Hidrorengkah MEFA	45
4.3.1 Hidrorengkah MEFA secara Termal	45
4.3.2 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis H ₅ NZA	47
4.3.3 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-1%/ H ₅ NZA	49
4.3.4 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-2%/ H ₅ NZA	50
4.3.5 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-3%/ H ₅ NZA	51
4.4 Aktivitas dan Selektivitas Katalis	53
BAB 5. PENUTUP	59
5.1 Kesimpulan	59
5.2 Saran	59
DAFTAR PUSTAKA	60
LAMPIRAN	63

DAFTAR TABEL

	Halaman
2.1 Sifat-sifat fisik asam oleat.....	7
3.1 Perbandingan berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan zeolit	31
4.1 Komponen hasil esterifikasi asam oleat.....	44
4.2 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara termal.....	47
4.3 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis H_5NZA	48
4.4 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis Ni-1%/ H_5NZA	49
4.5 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis Ni-2%/ H_5NZA	51
4.6 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis Ni-3%/ H_5NZA	52
4.7 Aktivitas katalis.....	54
4.8 Persentase selektivitas produk dari masing-masing katalis terhadap pembentukan senyawa-senyawa dengan rantai hidrokarbon $\text{C}_5\text{-C}_{11}$ dan $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$	56

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Struktur umum dari asam oleat	6
2.2 Diagram energi jalur reaksi katalitik.....	8
2.3 Kerangka utama zeolit.....	15
2.4 Unit pembangun zeolit	16
2.5 Struktur penyusun zeolit	16
2.6 Perlakuan termal terhadap amonium-zeolit sehingga diperoleh bentuk H-zeolit	17
2.7 Dehidrasi terhadap kation multivalen pada zeolit sehingga dihasilkan situs asam Bronstead.....	17
2.8 Dehidroksilasi dua gugus yang berdekatan pada temperatur lebih besar dari 477 °C dihasilkan situs asam Lewis	17
2.9 Perengkahan termal metil ester melalui mekanisme radikal bebas	20
2.10 Mekanisme perengkahan alkana pada zeolit asam.....	21
3.1 Skema diagram alir penelitian.....	26
3.2 Reaktor flow fixed bed.....	33
4.1 Keasaman pada katalis	35
4.2 Perlakuan termal terhadap NH ₄ Cl hingga diperoleh H-zeolit.	36
4.3 Reaksi penambahan larutan HF	38
4.4 Pemutusan ikatan Al-O akibat perlakuan asam	38
4.5 Perlakuan asam (a) proses pelepasan Al, (b) proses pelepasan Si.	39
4.6 Reaksi perubahan ikatan zeolit dalam proses hidrotermal.....	40
4.7 Rasio Si/Al katalis.....	40
4.8 Persentase kadar logam Ni terembankan	41
4.9 Impregnasi kation Ni ²⁺ dalam H ₅ -NZA	43
4.10 Reaksi esterifikasi asam oleat dengan metanol menggunakan katalis H ₂ SO ₄ ..	43
4.11 Kromatogram metil oleta hasil esterifikasi asam oleat	44
4.12 Perkiraan skema mekanisme hidrocracking metil oleat	58

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
A. Gambar Susunan Alat Penelitian	64
B. Gambar Susunan Reaktor untuk Hidrorengkah	67
C. Kromatogram GCMS dan GC Katalis Ni-1%/H₅NZA	68
D. Kromatogram GC dari Katalis Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA, Ni-3%/H₅NZA , H₅NZA dan Termal	69
E. Data Tabel Puncak-puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik	70
F. Hasil Konsentrasi Kandungan MEFA yang Dihidrorengkah dengan Perlakuan Secara Termal dan Katalis yang Dianalisis dengan GC yang Telah Disejajarkan dengan Puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA	78
G. Struktur dan Nama Senyawa hasil Hidrorengkah MEFA yang Telah Dianalisis dengan GCMS yang Diambil dari Similar Indeks (SI) Tertinggi ..	79
H. Jumlah Konversi Sebaran Senyawa Hasil Hidrorengkah MEFA Secara Termal dan Katalis yang Dianalisis dengan Alat GC	85
I. Perhitungan Rasio Si/Al, Keasaman Katalis, Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H₅NZA, Perbandingan Berat Ni(NO₃)₂.6H₂O dengan Zeolit dan Aktivitas Katalis.....	87
J. Data Hasil Selektivitas Produk Tiap Puncak Dalam Kromatogram Hidrorengkah Golongan C₅-C₁₁ dan C₁₂-C₁₈.....	92

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Berbagai sumber energi bahan bakar baru yang dapat diperbaharui (*renewable resources*) dan dapat diandalkan adalah berasal dari berbagai jenis minyak nabati (minyak sawit, minyak jarak pagar, minyak kedelai). Pemilihan minyak sawit sebagai sumber energi alternatif sangat tepat dilakukan di Indonesia karena saat ini Indonesia merupakan negara penghasil minyak kelapa sawit terbesar nomor dua di dunia setelah Malaysia. Ketersediaan minyak sawit yang cukup banyak, maka minyak sawit merupakan salah satu bahan baku alternatif yang sangat potensial untuk membuat sumber energi terbaru pengganti *gasoline*, *kerosene* dan solar, selain itu pembuatan bahan energi terbaru tersebut yang dihasilkan dari minyak sawit telah diteliti lebih ramah lingkungan.

Minyak sawit memiliki rantai hidrokarbon panjang yang memungkinkan dapat dimanfaatkan sebagai bahan sumber energi nabati (biofuel). Komposisi asam lemak dalam minyak sawit yang paling tinggi adalah asam oleat, yaitu 55 %. Kandungan asam oleat yang tinggi ini yang menjadi dasar pertimbangan untuk digunakan sebagai bahan baku dalam penelitian hidrerenkahan asam oleat menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek. Proses ini merupakan suatu cara untuk memecahkan rantai karbon yang cukup panjang menjadi molekul dengan rantai karbon yang lebih pendek dengan bantuan katalis. Beberapa penelitian proses perengkahan minyak nabati dengan berbagai macam katalis menghasilkan berbagai jenis biofuel yang komposisinya dipengaruhi oleh beberapa faktor, diantaranya adalah waktu reaksi, suhu reaksi, laju alir umpan, dan jenis katalis.

Penelitian yang telah dilakukan oleh Astutik D.R., (2005) menjelaskan bahwa metil ester dari minyak jelantah dapat direngkah dengan menggunakan katalis H₅NZA dengan umpan alkohol (etanol dan propanol) pada temperatur 450 °C selama \pm 30 menit dalam kolom reaktor sistem *flow fixed bed*. Jumlah katalis yang digunakan adalah sebanyak 4 gram, sedangkan jumlah metil ester yang digunakan sama dengan jumlah alkohol yaitu 7,5 mL. Hasil dari perengkahan ini berupa fraksi *gasoline* sebesar 27.4504 %. Katalis H₅-NZA ini merupakan salah satu katalis yang digunakan dalam hidorengkah fraksi pendek. Katalis ini memiliki keasaman yang cukup tinggi karena memiliki inti asam Bronsted yang sangat tinggi dan sedikit inti Lewis. Selain itu, katalis ini juga memiliki selektifitas yang sangat tinggi dan ukuran pori yang kecil sehingga molekul seperti sikloheksana dan senyawa aromatis dapat berdifusi dengan mudah ke pori H₅-NZA (Setyawan, 2001).

Pengembangan logam transisi pada zeolit mempunyai tujuan untuk memperbanyak jumlah situs aktif (*active site*). Keadaan seperti ini diharapkan pada saat proses konversi, kontak antara reaktan dengan katalis diharapkan akan semakin besar, sehingga reaksi akan berjalan dengan cepat dan produk cepat terbentuk. Adapun tujuan lain digunakannya pengembangan logam adalah untuk mengatur jumlah logam yang dibutuhkan dan meningkatkan aktifitas katalis agar dapat bekerja dengan baik (Anderson and Boudart, 1981). Pemilihan logam nikel sebagai pengembangan dikarenakan logam nikel sangat baik dalam proses hidrogenasi maupun dehidrogenasi, sedangkan golongan platinum banyak digunakan untuk katalis oksidasi maupun reduksi. Selain itu pula nikel sangat stabil pada temperatur tinggi (stabilitas termal) dan cukup kuat terhadap terbentuknya kokas atau peracunan dibandingkan unsur-unsur transisi lainnya dalam golongan yang sama. Secara komersial Ni mudah didapat di laboratorium, harganya cukup ekonomis dan lebih efisien dibandingkan dengan Pt, Pd (S. Ketaren, 1986).

Penelitian yang telah dilakukan oleh Hasyim W., (2007) menjelaskan bahwa logam Ni dapat diimbankan pada zeolit melalui impregnasi basah. Keberhasilan Ni^{2+} yang terimpregnasi dari hasil pengukuran dengan metode AAS adalah sebesar 36.2676 % dari konsentrasi awal nikel yang diimpregnasikan yaitu 2% (b/b). Jumlah logam Ni yang diimbankan memungkinkan terjadinya penumpukan logam Ni pada permukaan pori pengemban sehingga menyebabkan terhalangnya ion sejenis untuk dapat masuk kedalam pori pengemban. Sehingga dalam penelitian ini konsentrasi [Ni] yang diimbankan 1%, 2% dan 3% (b/b).

Sebagaimana yang telah diteliti oleh Nurjannah (2009), hasil yang diperoleh dari perengkahan katalitik asam oleat untuk menghasilkan biofuel menggunakan HZSM-5 sintesis yang dianalisis menggunakan kromatografi gas dihasilkan fraksi gasoline (senyawa hidrokarbon antara $\text{C}_5\text{-C}_{11}$) tertinggi pada temperatur $450\text{ }^\circ\text{C}$ dengan laju alir gas $\text{N}_2 \pm 150$ ml/menit yaitu sebesar 39.53 %.

Asam oleat sebelum diproses dengan katalis melalui perengkahan katalitik, terlebih dahulu direaksikan dengan metanol dan asam sulfat untuk membentuk metil esternya (MEFA, *Methyl Ester Fatty Acid*). Sebagaimana yang telah diteliti oleh Abiney L. Cardoso, dkk (2008), esterifikasi asam oleat dengan menggunakan katalis H_2SO_4 menghasilkan konversi metil ester sebesar 92% dalam jangka waktu 2 jam. Selanjutnya senyawa MEFA di proses dengan katalis Ni/ $\text{H}_5\text{-NZA}$ dalam kolom reaktor sistem *flow fixed bed* pada temperatur $450\text{ }^\circ\text{C}$ dengan dialiri gas hidrogen sebagai *carrier gas*.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan, rumusan masalah yang bisa diambil dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- a. bagaimana karakter katalis Ni/ $\text{H}_5\text{-NZA}$ pada variasi konsentrasi 1%, 2% dan 3% (b/b)?
- b. bagaimana aktivitas dan selektivitas katalis Ni/ $\text{H}_5\text{-NZA}$ pada proses hidrorengkah metil oleat?

1.3 Tujuan Penelitian

Penelitian ini dilakukan dengan tujuan sebagai berikut:

- a. mendapatkan karakter katalis Ni/H₅-NZA pada variasi konsentrasi 1%, 2% dan 3% (b/b),
- b. mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis Ni/H₅-NZA pada proses hidrorengkah metil oleat.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. zeolit yang digunakan berasal dari PT. Prima Zeolita Wonosari Yogyakarta,
2. proses perengkahan katalitik dengan menggunakan reaktor *flow fixed bed* pada temperatur 450 °C,
3. konsentrasi katalis Ni yang diimpregnasikan dalam H₅-NZA adalah 1%, 2% dan 3% (b/b),
4. katalis yang digunakan dalam reaksi perengkahan reaksi metil oleat adalah katalis Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA, Ni-3%/H₅NZA,
5. karakterisasi katalis meliputi:
 - a. penentuan rasio Si/Al dan penentuan kandungan logam (nikel) yang diimpregnasi pada katalis Ni/H₅-NZA dianalisis dengan menggunakan alat spektroskopi serapan atom (AAS),
 - b. penentuan keasaman total katalis dilakukan secara gravimetri atas dasar adsorpsi kimia gas amonia oleh situs asam pada permukaan zeolit,
6. reaksi hidrorengkah dilakukan dengan perlakuan penambahan gas H₂ sebagai gas pembawa,
7. analisa produk hidrorengkah katalitik dilakukan analisis dengan menggunakan GC-MS.
8. hasil analisis hidrorengkah katalitik metil oleat diharapkan menghasilkan senyawa hidrokarbon C₅-C₁₁ yang mengarah pada golongan olefin.

1.5 Manfaat Penelitian

Berdasarkan uraian diatas, penelitian ini diharapkan dapat memberikan sumbangan informatif bagi pengembangan kajian katalis Ni/H₅-NZA sebagai alternatif hidorengkah terhadap metil oleat lebih jauh dalam rangka untuk mendapatkan senyawa fraksi pendek sebagai sumber bahan bakar alternatif yang bersifat *renewable resources* dan ramah lingkungan.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Asam oleat

Minyak tersusun atas lemak dan minyak alam yang terdiri atas trigliserida, digliserida dan monogliserida, asam lemak bebas, pengotor dan komponen-komponen minor bukan minyak/lemak yang secara umum disebut dengan senyawa yang tidak dapat tersabunkan.

Komponen utama dalam minyak sawit adalah asam palmitat dan asam oleat yang tersusun dengan asam lemak yang lain dan membentuk ikatan trigliserida. Asam palmitat merupakan asam lemak jenuh dengan panjang rantai karbon hingga 16 (C₁₆), sedangkan asam oleat merupakan asam lemak rantai tidak jenuh dengan panjang rantai karbon 18 (C₁₈) dengan satu ikatan rangkap di antara atom C ke-9 dan ke-10. Asam oleat merupakan asam lemak yang dominan dalam minyak sawit yang diproses secara cracking katalitik untuk menghasilkan *biofuel* yang terbarukan dan ramah lingkungan bahan bakar. Berikut adalah rumus kimia asam oleat :



Sumber : Nurjannah dkk, 2009

Gambar 2.1. Struktur umum dari asam oleat

Asam lemak tak jenuh bersifat labil (mudah bereaksi) daripada asam lemak jenuh yang bersifat lebih stabil (tidak mudah bereaksi). Ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh mudah bereaksi dengan oksigen (mudah teroksidasi). Karena itu, dikenal istilah bilangan oksidasi bagi asam lemak. Keberadaan ikatan ganda pada asam lemak tak jenuh menjadikannya memiliki dua bentuk cis dan trans. Asam lemak tak jenuh ini

juga mempunyai titik lebur rendah dan mempunyai panas pembakaran yang tinggi. Secara komersial minyaknya berwarna kuning sampai merah dan dalam kondisi murni berwarna putih seperti air. Sifat fisik asam oleat dapat dilihat pada tabel 2.1.

Tabel 2.1. Sifat-sifat fisik asam oleat

Rumus Molekul	$C_{18}H_{34}O_2$
Nama lain	Cis-9-octadecenoid acid 18:1 cis-9
Berat molekul	282.4614 g/mol
Kelarutan	Tidak larut dalam air, larut dalam alcohol, eter dan beberapa pelarut organik.
Titik lebur	13 – 14 C ⁰
Titik didih	360 C ⁰ (633 K) (760 mmHg)
Densitas	0.895 g/ml
Vicositas mPa·s (°C)	27.64 (25), 4.85 (90)
Specific Heat J/g (°C)	2.046 (50)

Sumber : Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesi (2008)

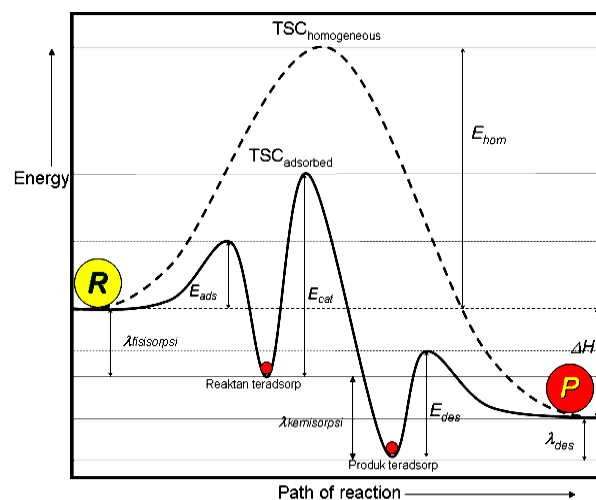
2.2 Esterifikasi

Esterifikasi merupakan mekanisme pembentukan ester dari asam karboksilat dan alkohol yang dikatalis oleh asam. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi substitusi nukleofilik dan bukan reaksi asam basa. Gugus OH dari asam karboksilat disubstitusi oleh gugus OR dari alkohol. Reaksi esterifikasi merupakan reaksi dapat balik, karena gugus OH sebagai gugus pergi juga merupakan suatu nukleofil. Reaksi esterifikasi dipengaruhi oleh beberapa faktor diantaranya adalah jumlah pereaksi metanol dan asam lemak bebas, waktu reaksi, suhu, konsentrasi katalis, dan kandungan air pada minyak. Semakin tinggi jumlah metanol yang digunakan dan kandungan asam lemak bebas pada minyak maka semakin tinggi rendemen metil ester serta semakin kecil kandungan asam lemak bebas di akhir reaksi. Menurut Goff et al. (2004) (dalam

Widyawati, 2007) minyak dengan kadar air kurang dari 0,1 % dapat menghasilkan metil ester lebih dari 90 %. Ozgul dan Turkey, (2002) (dalam Widyawati, 2007) juga menyatakan bahwa semakin lama waktu reaksi maka rendemen metil ester yang didapat besar. Suhu 65⁰C sudah memberi rendemen metil ester yang memadai. Tetapi jumlah katalis berlebihan tidak meningkatkan dengan nyata rendemen metil ester.

2.3 Katalis

Katalis ditemukan oleh J.J. Berzelius pada tahun 1836 sebagai komponen yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia, namun tidak ikut bereaksi. Definisi katalisator adalah suatu substansi yang dapat meningkatkan kecepatan, sehingga reaksi kimia dapat mencapai kesetimbangan, tanpa terlibat di dalam reaksi secara permanen (Satterfield, 1980). Dengan demikian pada akhir reaksi katalis tidak bergabung dengan senyawa produk reaksi. Adanya katalis dapat mempengaruhi faktor-faktor kinetika suatu reaksi seperti laju reaksi, energi aktivasi, sifat dasar keadaan transisi dan lain-lain (Satterfield, 1980). Karakteristik katalis adalah berinteraksi dengan reaktan tetapi tidak berubah pada akhir reaksi. Mempercepat kinetika reaksi dengan memberikan jalur molekul yang lebih rumit (Richardson, 1989).



Gambar 2.2. Diagram energi jalur reaksi katalitis (Satterfield, 1980)

Satterfield (1980) menggambarkan kurva perbandingan antara reaksi tanpa katalis dengan reaksi menggunakan katalis. Kurva diatas menunjukkan bahwa energi tersebut terjadi secara estafet, artinya dari proses fisorpsi menuju kemisorpsi akan melepaskan energi, dan ketika menuju proses desorpsi tidak perlu melepaskan energi lagi melainkan membutuhkan energi dari proses kemisorpsi. Jadi, sisa energi dari proses kemisorpsi bisa digunakan pada saat proses desorpsi berlangsung sehingga pada saat proses penggunaan dengan katalis, energi aktivasi yang digunakan lebih rendah. Reaksi perengkahan katalitik (*catalytic cracking reaction*) umumnya terjadi reaksi katalitik secara heterogen, karena katalis dan reaktan yang direaksikan berbeda fase. Katalis akan bekerja melalui proses fisorpsi dan juga proses kemisorpsi. Interaksi antara katalis dengan reaktan dapat menghasilkan senyawa intermediet yang lebih aktif serta dapat meningkatkan kecepatan, ketepatan dan konsentrasi tumbukan akibat dari adanya lokalisasi reaktan. Sehingga akan menurunkan energi pengaktifan reaksi sampai titik minimum dan akan dapat menurunkan biaya produksi, karena produk akan lebih cepat terbentuk. Secara kinetika kimia energi pengaktifan dipengaruhi oleh adanya katalis.

Keuntungan lain dari katalisis heterogen adalah tidak korosif, ramah terhadap lingkungan, memiliki waktu hidup yang panjang dan dapat memberikan aktifitas dan selektifitas yang tinggi. Adapun mekanisme reaksi katalisis heterogen secara umum adalah sebagai berikut :

1. difusi molekul reaktan ke permukaan katalis,
2. adsorpsi reaktan pada permukaan katalis,
3. reaksi difusi reaktan pada permukaan katalis,
4. reaksi dalam lapisan adsorpsi,
5. desorpsi produk reaksi dari permukaan katalis,
6. abfusi pada produk keluar dari permukaan katalis.

2.3.1 Karakterisasi Katalis

Secara garis besar, teknik karakterisasi katalis dapat dibagi menjadi beberapa macam berdasarkan sifat-sifat yang akan diteliti, antara lain sifat – sifat partikelnya, meliputi : luas permukaan (*surface area*), porositas atau distribusi ukuran pori, penentuan keasaman, serta penentuan rasio Si/Al.

a. Luas permukaan (*surface area*)

Kemampuan suatu padatan sebagai katalis merupakan sifat yang penting dalam pori dan luas permukaan yang merujuk pada struktur pori partikel. Secara umum meliputi luas permukaan, distribusi ukuran pori, dan bentuk pori. Dari beberapa sifat zeolit sebagai katalis dalam bentuk padat, luas permukaan yang dimiliki merupakan parameter yang paling penting kaitannya dengan permukaan katalis di dalam katalis heterogen. Luas permukaan total merupakan kriteria krusial untuk katalis padat karena sangat menentukan jumlah situs aktif di dalam katalis kaitannya dengan aktifitas katalis.

b. Distribusi ukuran pori (*pore size distribution*)

Merupakan parameter penting di dalam karakterisasi katalis. Sifat-sifat pori dalam katalis pada kenyataannya sangat mengendalikan fenomena perpindahan dan berhubungan sekali dengan selektifitas di dalam reaksi katalitik. Sifat-sifat pori seperti volume pori dan distribusi ukuran pori selanjutnya menjadi parameter penting terutama untuk katalis yang bersifat selektif terhadap bentuk dan ukuran pori (*shape selective catalysis*). Metode penjerapan gas biasanya digunakan untuk mengkarakterisasi material berpori yang berukuran mesopori (diameter 2-50 nm) dan mikropori (diameter < 2 nm).

c. Keasaman sampel (katalis)

Keasaman merupakan salah satu karakter penting dalam suatu padatan yang digunakan sebagai katalis heterogen. Pada teori asam-basa Bronstead, asam adalah zat yang memiliki kecenderungan untuk melepaskan proton (H^+), sehingga keasaman suatu padatan didefinisikan sebagai kemampuan suatu padatan untuk memberikan proton. Teori Lewis menyatakan bahwa asam suatu zat padatan

didefinisikan sebagai kemampuan suatu padatan untuk menerima pasangan elektron. Perhitungan pusat asam pada permukaan padatan berkenaan dengan teori asam Bronstead dan Lewis diatas, yaitu jumlah gugusan asam Bronstead (proton) dan asam Lewis (orbital kosong yang mampu menerima pasangan elektron) yang terdapat pada permukaan padatan. Penentuan keasaman total suatu padatan dapat dilakukan dengan cara gravimetri, yaitu penimbangan berdasarkan selisih berat antara berat padatan yang telah mengadsorpsi basa dengan berat padatan sebelum mengadsorpsi basa, sehingga dapat dihitung jumlah asamnya (Setyawan, 2001).

d. Rasio Si/Al

Rasio Si/Al zeolit merupakan salah satu penentu sifat dan struktur zeolit, keasaman, stabilitas termal, maupun aktivitas dalam reaksi katalitik. Dengan kenaikan rasio Si/Al memberikan beberapa pengaruh diantaranya :

1. meningkatkan stabilitas zeolit pada temperatur tinggi dan suasana asam,
2. menimbulkan perubahan medan elektrostatis pada zeolit yang mengakibatkan perubahan interaksi dengan molekul lain,
3. meningkatkan kekuatan asam dari situs asam Bronstead,
4. menurunkan konsentrasi kation karena konsentrasi kation merupakan fungsi kandungan Al dalam zeolit.

Rasio Si/Al dapat diukur dengan menggunakan metode SSA (Spektroskopi Serapan Atom).

2.3.2 Kinerja Katalis

Kinerja dari suatu katalis memiliki daerah temperatur operasi antara 20 °C hingga 500 °C. Jika diberikan temperatur kurang dari temperatur batas bawah (20°C) maka reaksi katalitik akan berjalan sangat lambat dan lebih mahal (tidak ekonomis) karena membutuhkan energi untuk meningkatkan probabilitas terjadinya tumbukan. Sebaliknya jika temperatur di atas 500°C maka selektivitas produk reaksi relatif sangat sulit dicapai, kecuali jika produk yang dihasilkan sangat stabil (Satterfield, 1980). Beberapa faktor yang perlu diperhatikan dalam pemanfaatan suatu katalis

adalah aktivitas, selektivitas, waktu pakai katalis, kemampuan untuk dapat diregenerasi.

a. Aktivitas

Aktivitas katalis adalah kemampuan suatu katalis atau senyawa kimia untuk mengkatalisis reaksi kimia untuk mencapai keadaan setimbang. Aktivitas katalis biasanya dinyatakan dalam persentase konversi atau jumlah produk yang dihasilkan dari (jumlah) reaktan yang digunakan dalam waktu reaksi tertentu. Aktivitas katalis sangat bergantung pada sifat kimia katalis, di samping luas permukaan dan distribusi pori katalis. Unjuk kerja reaktor dalam industri seringkali dikuantitaskan dalam '*space-time yield*' (STY), artinya kuantitas produk yang terbentuk per unit waktu dan volume reaktor.

b. Selektivitas katalis

Kemampuan suatu katalis untuk menyokong satu atau beberapa macam produk yang dikehendaki dari keseluruhan macam produk yang mungkin dapat terjadi. Kualitas katalis menentukan selektivitasnya terhadap produk yang diinginkan. Selektivitas katalis sangat bergantung pada tekanan, temperatur reaksi, komposisi reaktan, luas permukaan dan distribusi ukuran pori serta macam reaksi.

Penggunaan katalis mungkin hanya diperlukan aktivitasnya saja atau mungkin selektivitasnya saja atau keduanya. Aktivitas katalis biasanya akan menurun dengan meningkatnya temperatur, dan peningkatan temperatur juga akan berakibat memperpendek waktu pakai (*life time*) katalis. Jika secara termodinamika produk sangat bervariasi maka peningkatan temperatur sistem dapat menyebabkan meningkat atau menurunnya selektivitas katalis, bergantung pada keseluruhan kinetik dan produk yang diinginkan. Dengan demikian selektivitas dapat dikontrol melalui kondisi temperatur sistem.

c. Waktu pakai

Aktivitas suatu katalis sangat berkaitan erat dengan kondisi waktu pakai katalis yang meliputi temperatur, tekanan, macam reaktan (*feed*) yang digunakan dan

frekuensi penggunaan katalis. Waktu pakai katalis dapat dijelaskan sebagai kemampuan katalis untuk dapat digunakan dalam waktu proses yang sama dalam satu *batch*. Beberapa penyebab penurunan kemampuan waktu pakai katalis adalah sebagai berikut :

1. Terjadinya peracunan katalis (poisoning)

Peracunan katalis terjadi karena terdapat beberapa unsur tertentu dalam senyawa yang diumpankan ke dalam reaktor teradsorpsi dengan mudah secara kimia ke permukaan katalis sehingga menutupi situs aktif katalis dalam melakukan fungsinya,

2. Terjadinya pengotoran (fouling) pada permukaan katalis

Pengotoran pada permukaan katalis terjadi karena adanya sejumlah besar material (pengotor) yang mengendap dan teradsorpsi secara fisik maupun kimia pada permukaan katalis sehingga akan mengurangi luas permukaan katalis. Keadaan ini terjadi karena adanya reaksi-reaksi samping yang menghasilkan pengotor (*foulant*), seperti terjadinya pengendapan senyawa-senyawa karbon yang terbentuk selama proses perengkahan (*cracking*),

3. Terjadinya penggumpalan (sintering)

Penggumpalan pada sistem katalis logam pengemban diakibatkan karena terjadinya kerusakan struktur pengemban yang disebabkan temperatur operasi yang terlalu tinggi. Penggumpalan tersebut akan mengurangi luas permukaan kontak, dengan demikian aktivitas katalis menurun.

2.4 Logam Transisi Sebagai Katalis.

Ciri – ciri dari unsur transisi adalah ketidaklengkapan isi dari orbital $-d$ yang menentukan sifat-sifat kimianya (kemudahan membentuk kompleks dsb). Orbital $3-d$ unsur-unsur periode IV (Fe, Co, Ni), Orbital $4-d$ unsur-unsur periode V (Ru, Rh, Pd), Orbital $5-d$ unsur-unsur periode VI (W, Ir, Pt) belum terisi penuh dan mengakibatkan adanya sifat katalitik aktif.

Nickel merupakan golongan transisi dengan konfigurasi elektron $[Ar] 4s^2 3d^8$ dengan jari-jari kation Ni^{2+} 69 pm. Dari konfigurasi elektron menunjukkan bahwa orbital d belum penuh terisi elektron. Sehingga orbital d reaktif dalam pembentukan senyawa intermediet antar reaktan dengan menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi. Keunggulan Ni adalah ikatan yang dibentuk antar Ni dengan reaktan relatif lemah sehingga produk reaksi mudah terlepas dari permukaan katalis. Dengan demikian, proses reaksi dapat berlangsung lebih cepat, meskipun produk reaksi memiliki range panjang rantai karbon yang cukup lebar (Satterfield, 1980).

2.5 Zeolit

Kata “zeolit” berasal dari kata Yunani *zein* yang berarti membuih dan *lithos* yang berarti batu. Zeolit merupakan mineral hasil tambang yang bersifat lunak dan mudah kering. Warna dari zeolit adalah putih keabu-abuan, putih kehijau-hijauan, atau putih kekuning-kuningan. Ukuran kristal zeolit kebanyakan tidak lebih dari 10–15 mikron (Mursi Sutarti, 1994 dalam Srihapsari, 2006). Zeolit mempunyai struktur berongga biasanya rongga ini diisi oleh air serta kation yang bisa dipertukarkan dan memiliki ukuran pori tertentu. Oleh karena itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, senyawa penukar ion, sebagai filter dan katalis.

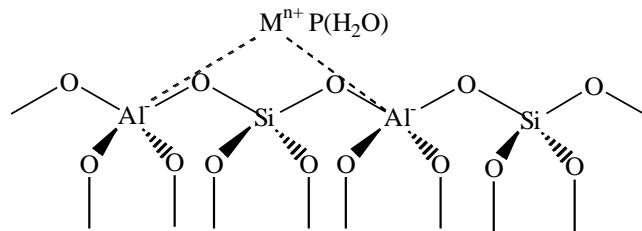
Pada umumnya zeolit mengandung silikon, aluminium, oksigen pada rangkanya, kation, air, serta molekul lain pada porinya. Zeolit merupakan kristalin alumino silikat terhidrat yang mempunyai diameter minimum dari 0,3 sampai 1 nm. Ukuran ini tergantung tipe zeolit dan kation yang terdapat serta perlakuan seperti kalsinasi, *leaching* dan perlakuan kimia tertentu (Richardson, 1989).

2.5.1 Struktur zeolit

Zeolit memiliki kedua asam *lewis* dan *bronsted* yang dapat mempromosikan terbentuknya ion karbonium. Struktur penting dari zeolit adalah memiliki lubang dalam setiap susunan kristalnya, yang dibentuk oleh silika alumina tetrahedron. Tiap tetrahedron terdiri dari empat anion oksigen dan kation alumina atau silika

ditengahnya. Zeolit memiliki selektivitas yang lebih tinggi dibanding dengan silika alumina, karena zeolit memiliki sisi asam yang lebih besar dan kemampuan mengadsorpsi reaktan pada permukaan katalis yang lebih kuat. karenanya zeolit memberikan hasil produk yang lebih baik (Richardson,1989).

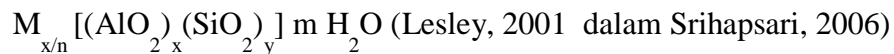
Struktur pembangun utama dari unit zeolit adalah kation yang berkoordinasi dengan oksigen membentuk struktur tetrahedral. Tetrahedral – tetrahedral ini saling berhubungan pada sudut tetrahedral yaitu pada oksigennya. Susunan-susunan tetrahedral inilah yang menentukan struktur kristal dan spesifikasi zeolit. Seperti silika pada umumnya, kerangka dasar struktur zeolit terdiri dari unit-unit tetrahedral $[AlO_4]$ dan $[SiO_4]$ yang saling berhubungan melalui atom O (Barrer, 1987).



Sumber : Oudejans, 1984

Gambar 2.3. Kerangka utama Zeolit

Dalam struktur tersebut Si^{4+} dapat diganti Al^{3+} (gambar 2.4), sehingga rumus umum komposisi zeolit dapat dinyatakan sebagai berikut:

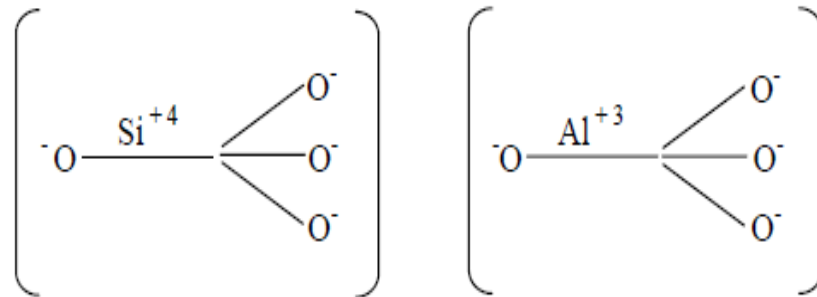


Dimana : n = Valensi kation M (alkali / alkali tanah)

x,y = Jumlah tetrahedron per unit sel

M = Jumlah molekul air per unit sel

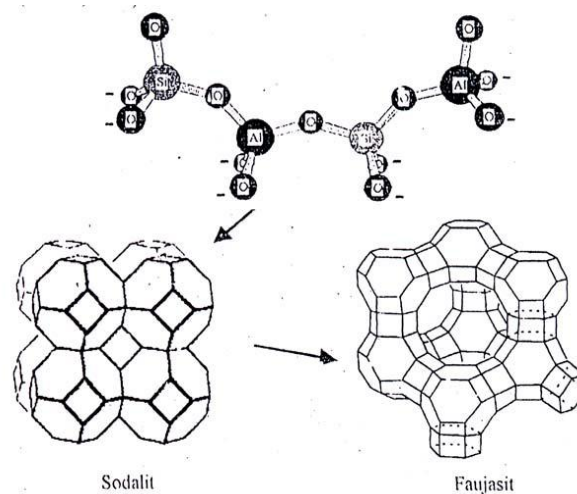
K = Kation alkali / alkali tanah



Sumber : (Srihapsari, 2006)

Gambar 2.4. Unit pembangun zeolit

Sedangkan struktur penyusun zeolit dapat dilihat dari gambar 2.5.

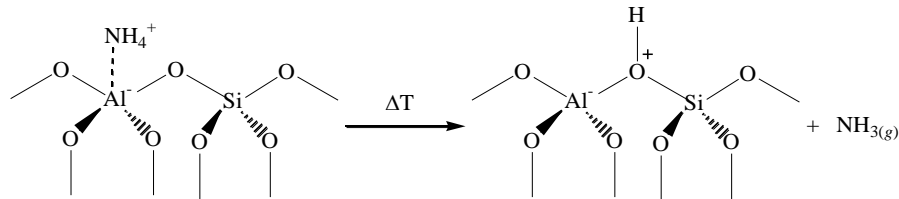


Sumber : Weller, 1994 dalam Srihapsari, 2006

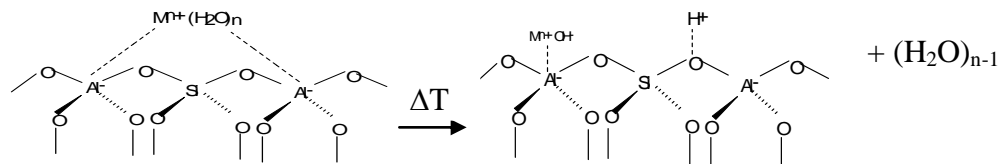
Gambar 2.5. Struktur penyusun zeolit

2.5.2 Zeolit sebagai katalis

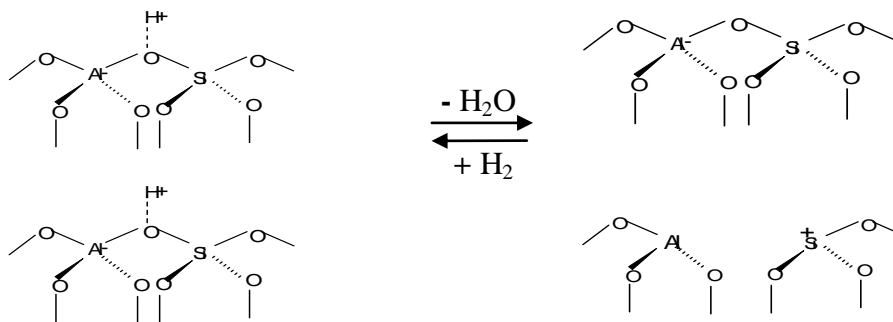
Struktur tetrahedral yang dimiliki zeolit sangat memungkinkan untuk digunakan sebagai pengemban dan sebagai katalis. Menurut Smith (1992), zeolit digunakan secara luas sebagai katalis dalam proses perengkahan (*cracking*) didasarkan pada produksi situs asam Bronstead dan situs asam Lewis yang terdapat dalam pori zeolit. Situs asam tersebut disajikan dalam gambar 2.6, 2.7, dan 2.8:



Gambar 2.6. Perlakuan termal terhadap amonium-zeolit sehingga diperoleh bentuk H-zeolit (Smith, 1992).



Gambar 2.7. Dehidrasi terhadap kation multivalen pada zeolit sehingga dihasilkan situs asam Bronstead (Smith, 1992).



Gambar 2.8. Dehidroksilasi dua gugus yang berdekatan pada temperatur lebih besar dari 477 °C menghasilkan situs asam Lewis. (Smith, 1992).

2.5.3 Modifikasi zeolit

Perlakuan modifikasi zeolit bertujuan untuk memperbaiki karakter zeolit sebagai katalis ataupun sebagai zat pengemban. Modifikasi zeolit dapat dilakukan dengan berbagai cara antara lain dengan mengubah spesies kation, mengubah ukuran pori, mengubah perbandingan Si/Al, dan mengubah derajat dehidrasinya. Modifikasi ini bertujuan untuk memperbaiki karakter katalis zeolit sebagai katalis ataupun sebagai pengemban. Modifikasi zeolit meliputi proses kalsinasi, dealuminasi, pertukaran ion dan pengembanan (*impregnasi*) logam (Hamdan, 1992).

1. Kalsinasi

Kalsinasi merupakan suatu proses perlakuan termal yang berfungsi menghilangkan senyawa organik dan uap air yang terperangkap dalam pori-pori zeolit dengan mengalirkan gas nitrogen. Kalsinasi dilakukan untuk menghilangkan kotoran pada struktur padatan dalam zeolit, pengaruhnya adalah perubahan luas permukaan dan peningkatan jumlah pori diikuti penurunan ukuran pori. Kalsinasi dilakukan pada temperatur 500-550 °C (Trisunaryanti, 1991).

2. Dealuminasi

Dealuminasi merupakan suatu peristiwa penurunan Al dalam zeolit. Mengingat bahwa pusat inti asam katalis pada zeolit terletak pada kerangka atom permukaan Al, maka semakin besar jumlah atom Al (semakin kecil rasio Si/Al) semakin besar tingkat keasamannya. Oleh karena itu, perlu dilakukan dealuminasi untuk mengoptimalkan kandungan Al dalam zeolit sehingga keasaman zeolit dapat dikontrol (Mallarangan, 1988).

3. Pertukaran ion

Pertukaran ion dalam zeolit berfungsi untuk mengaktifkan pori zeolit. Besarnya pori zeolit dapat diaktifkan dengan menurunkan sejumlah kation logam alkali dengan penukaran kation logam yang memiliki valensi lebih tinggi (Rachmawati dan Sutarti, 1994). Tujuan dilakukannya pertukaran ion adalah untuk meningkatkan kestabilan zeolit, memodifikasi pori zeolit, dan mereduksi kation membentuk partikel kation yang lebih kecil.

4. Pengembanan logam (*impregnasi*)

Pengembanan logam adalah memberikan komponen logam aktif ke dalam suatu bahan pengembanan yang berpori. Perlakuan ini dilakukan untuk memperluas permukaan aktif zeolit dan diharapkan situs aktif logam tersebar merata diseluruh permukaan katalis. Pengembanan logam dapat dilakukan dengan cara impregnasi kering dan impregnasi basah (Augustine, 1996). Impregnasi kering adalah bahan pengembanan dibasahi dengan larutan yang sesuai dengan volume pori kemudian dikeringkan. Sedangkan impregnasi basah adalah merendam bahan pengembanan

dengan larutan garam dimana volume larutan garam melebihi volume pori dari pengemban.

2.6 Reaksi Katalitik Heterogen

Secara umum faktor–faktor yang berpengaruh dalam reaksi katalitik heterogen adalah keasaman zeolit, luas permukaan zeolit, selektivitas zeolit, dan penyaringan molekuler.

Reaksi katalitik heterogen merupakan proses adsorpsi yang terjadi karena adanya interaksi gaya pada permukaan padatan dengan molekul-molekul adsorbat. Energi adsorpsi yang dihasilkan bergantung pada tipe adsorpsi yang terjadi. Tipe adsorpsi merupakan fungsi logam dan fungsi pereaksi. Adsorpsi dibedakan menjadi dua, yaitu :

a. Fisisorpsi,

merupakan peristiwa interaksi gaya molekuler, yaitu interaksi molekul-molekul gas dengan permukaan padatan bersifat reversibel, artinya semua molekul gas yang teradsorpsi secara fisik dapat dilepaskan kembali dengan cara menaikkan suhu atau menurunkan tekanan.

b. Kemisorpsi,

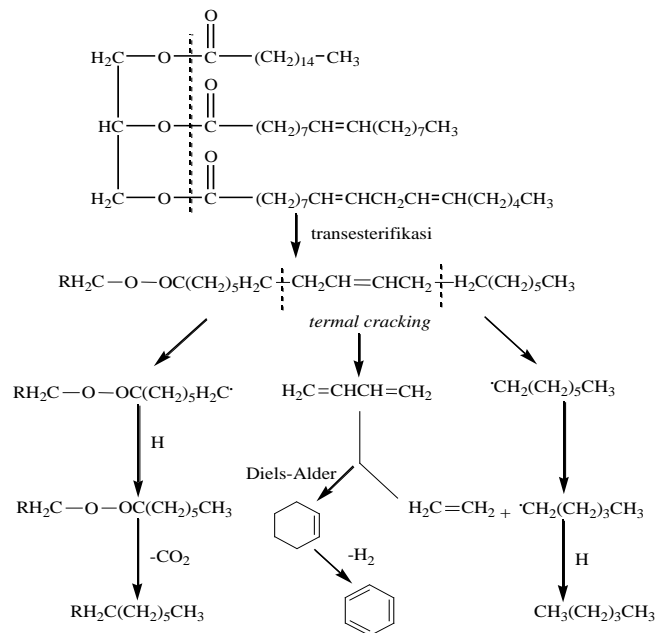
merupakan peristiwa adsorpsi yang disebabkan karena adanya interaksi orbital molekul pada permukaan padatan dengan molekul adsorbat (reaktan) dan bersifat irreversibel. Dengan demikian untuk proses desorpsi atau pelepasan pada kemisorpsi diperlukan energi yang besar dibandingkan dengan desorpsi pada fisisorpsi.

2.7 Reaksi Cracking

2.7.1 Cracking

Cracking adalah proses pemutusan senyawa hidrokarbon dengan berat molekul tinggi menjadi senyawa dengan berat molekul lebih rendah melalui pemutusan ikatan rantai karbon (C–C). *Cracking* dalam proses pengolahan minyak bumi merupakan proses yang penting dalam produksi *gasoline*. Reaksi *cracking* dibedakan menjadi 2 yaitu: *thermal cracking* dan *catalytic cracking*.

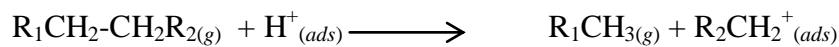
Thermal cracking atau pirolisis adalah reaksi pemutusan ikatan senyawa hidrokarbon karena pengaruh termal (suhu tinggi). Mekanisme reaksi *thermal cracking* melalui pembentukan radikal bebas dalam membentuk produk akhir. Secara kimiawi pirolisis sangat sulit dikarakterisasi karena jenis reaksi yang terjadi dan jenis produk reaksi yang mungkin diperoleh dari reaksi yang terjadi. Pada perengkahan termal metil ester melalui mekanisme radikal bebas terjadi pemutusan ikatan rantai hidrokarbon yang menghasilkan molekul-molekul hidrokarbon lebih rendah.



Sumber: Schwab et. al, 1988 dalam Ma, 1999.

Gambar 2.9 Perengkahan termal metil ester melalui mekanisme radikal bebas.

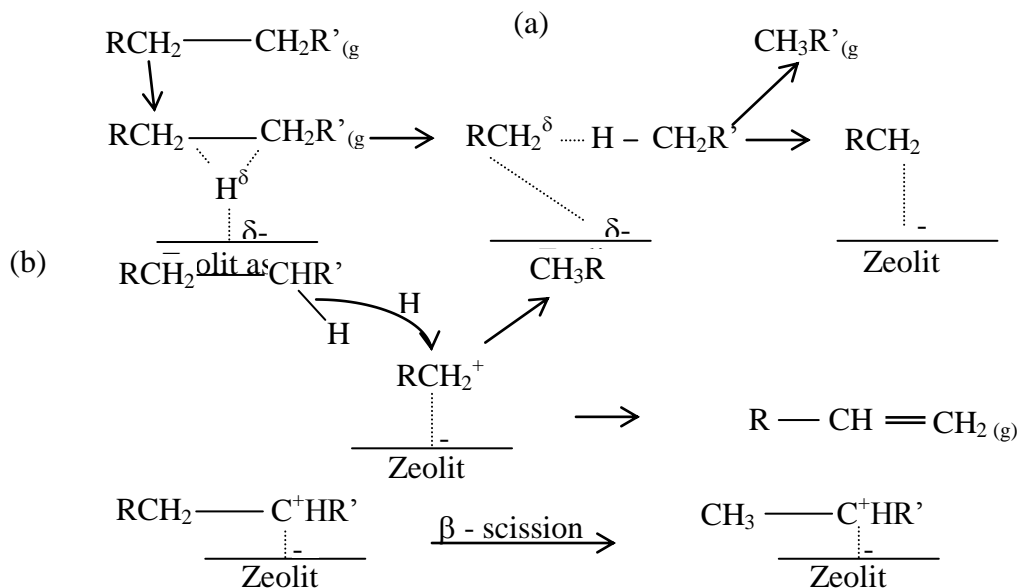
Reaksi *catalytic cracking* adalah reaksi perengkahan (*cracking*) menggunakan material katalis (katalis heterogen) sebagai material yang mampu mempercepat laju reaksi untuk mencapai kesetimbangan dan dalam menghasilkan produk akhir reaksi melalui mekanisme pembentukan ion karbonium. Pada prinsipnya perengkahan katalitik merupakan perengkahan termal yang dihadirkan suatu katalis ke dalam reaksinya. Karbokation akan sangat mudah terbentuk apabila reaksi berlangsung pada suhu tinggi.



Terbentuknya karbokation akan menyesuaikan dalam keadaan stabilnya. Jika gugus R_2 cukup panjang, kestabilan karbokation akan mengikuti aturan:

C tersier > C sekunder > C primer > metil.

Mekanisme reaksinya diperkirakan mengikuti tahap-tahap sebagai berikut:



Gambar 2.10 Mekanisme perengkahan alkana pada zeolit asam. (Campbell, Chapman and Hall, 1988).

2.7.2 Hydrocracking

Hydrocracking merupakan proses reaksi pemutusan ikatan rantai karbon fraksi tinggi menjadi ikatan rantai karbon fraksi rendah dengan menggunakan hidrogen sebagai umpan (*feed*) tambahan. Pada prakteknya reaksi *hydrocracking* dapat menggunakan katalis maupun tanpa katalis dalam reaksinya. Penggunaan hidrogen dapat diperuntukkan untuk proses deoksigenasi dalam prosesnya. Katalis yang banyak digunakan dalam *hydrocracking* adalah zeolit dengan pori besar (meso pori) yang diimpregnasikan logam aktif seperti Pt, Pd, Ni, Co-Mo, Ni-Mo. Biasanya proses dilangsungkan pada temperatur 270-450⁰C. Katalis logam-pengembangan memberikan keuntungan seperti luas permukaan yang besar dan stabil terhadap pemanasan serta bernilai ekonomi tinggi. Salah satu pengembangan yang banyak digunakan adalah zeolit. Zeolit sebagai katalis hidrogenasi mempunyai keasaman tinggi yang dapat ditingkatkan dengan modifikasi dan pengembangan logam-logam transisi yang memiliki orbital d terisi sebagian, seperti nikel.

Hidrorengkah dengan sistem Flow sering digunakan untuk proses termal dan katalitik. Umpan dan katalis ditempatkan secara terpisah pada reaktor kemudian bersama-sama dipanaskan serta gas dialirkan dengan kecepatan tertentu dimana gas sebagai pembawa umpan dan uap yang dihasilkan diembunkan dengan alat pendingin. Gas yang sering digunakan dalam proses perengkahan ini antara lain: Hidrogen dan Nitrogen. Perengkahan dengan adanya gas H₂ disebut hidrorengkah (*hydrocracking*). Fungsi utama yang lain dari hidrogen dalam reaksi *hydrocracking* adalah untuk mencegah deaktivasi katalis melalui hidrogenasi prekursor pembentukan kokas

2.8 Kromatografi Gas – Spektrometri Massa

Kromatografi gas dan spektrometri massa (GC-MS) merupakan suatu metode yang mengkombinasikan kelebihan dari kromatografi gas dan spektrometri massa untuk mengidentifikasi zat yang berbeda dalam sampel uji. Metode ini biasa digunakan untuk analisis senyawa-senyawa yang mudah menguap. Keuntungan spektroskopi massa adalah ketepatannya dalam menentukan fragmentasi dan molekul-molekul serta dapat mengidentifikasi komponen-komponen yang terdapat dalam jumlah kecil. GC merupakan alat kromatografi Gas yang berfungsi untuk memisahkan suatu senyawa dengan bantuan gas nitrogen, hidrogen, dll. Sedangkan GC-MS kerjanya sama dengan GC, tetapi alat tersebut dilengkapi dengan pencacah fragmen sehingga dapat mengetahui pemecahan ion fragmen senyawa dan dapat mengetahui Berat Molekul senyawa yang di analisis. MS menganalisa masing-masing puncak GC tersebut. jadi biasanya GC-MS dibuat untuk identifikasi masing-masing puncak saja (qualitative), selebihnya ketika cuma membutuhkan analisa kuantitatif, cukup pakai GC.

Instrumen GC-MS terdapat dua blok utama yaitu kromatografi gas dan spektrometri massa. Kromatografi gas menggunakan kolom kapiler yang bergantung pada dimensi kolom dan juga sifat interaksi fasa. Perbedaan sifat senyawa kimia yang terdapat dalam sampel akan memisahkan molekul saat sampel melewati kolom, yang ditunjukkan dengan beda waktu retensi elusi. Kemudian molekul akan masuk spektrometri massa untuk ditangkap, diionisasikan, dan difragmentasikan sehingga terpecah menjadi fragmen-fragmen yang dapat dideteksi sebagai rasio massa dan muatan.

2.9 Spektroskopi Serapan Atom

Metode AAS berprinsip pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom-atom menyerap cahaya tersebut pada panjang gelombang tertentu, tergantung pada sifat unsurnya. Dengan absorpsi energi, berarti memperoleh lebih banyak energi, suatu atom pada keadaan dasar dinaikan tingkat energinya ketingkat eksitasi. Keberhasilan

analisis ini tergantung pada proses eksitasi dan memperoleh garis resonansi yang tepat.

Proses analisa menggunakan metode spektroskopi serapan atom (AAS, *Atomic Absorption Spectroscopy*), terjadi tahapan atomisasi dalam pembentukan atom netral dalam wujud gas (Skoog, 1993). Tahap atomisasi melalui proses penyemprotan larutan membentuk kabut pada nyala api. Selanjutnya terjadi *desolvasi* pelarut menghasilkan partikel yang halus pada nyala. Partikel tersebut kemudian berubah menjadi gas, selanjutnya sebagian atau seluruh partikel mengalami dissosiasi menjadi atom-atom (Christian, 1994). Proses ini diakibatkan oleh pengaruh langsung dari panas oleh substansi – substansi dalam nyala (Zainuddin, 1998).

BAB 3. METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Fisik, Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember, dan Kimia Analitik Laboratorium FMIPA Universitas Gajahmada. Waktu penelitian dilaksanakan pada bulan Februari 2011 sampai September 2011.

3.2 Alat dan Bahan

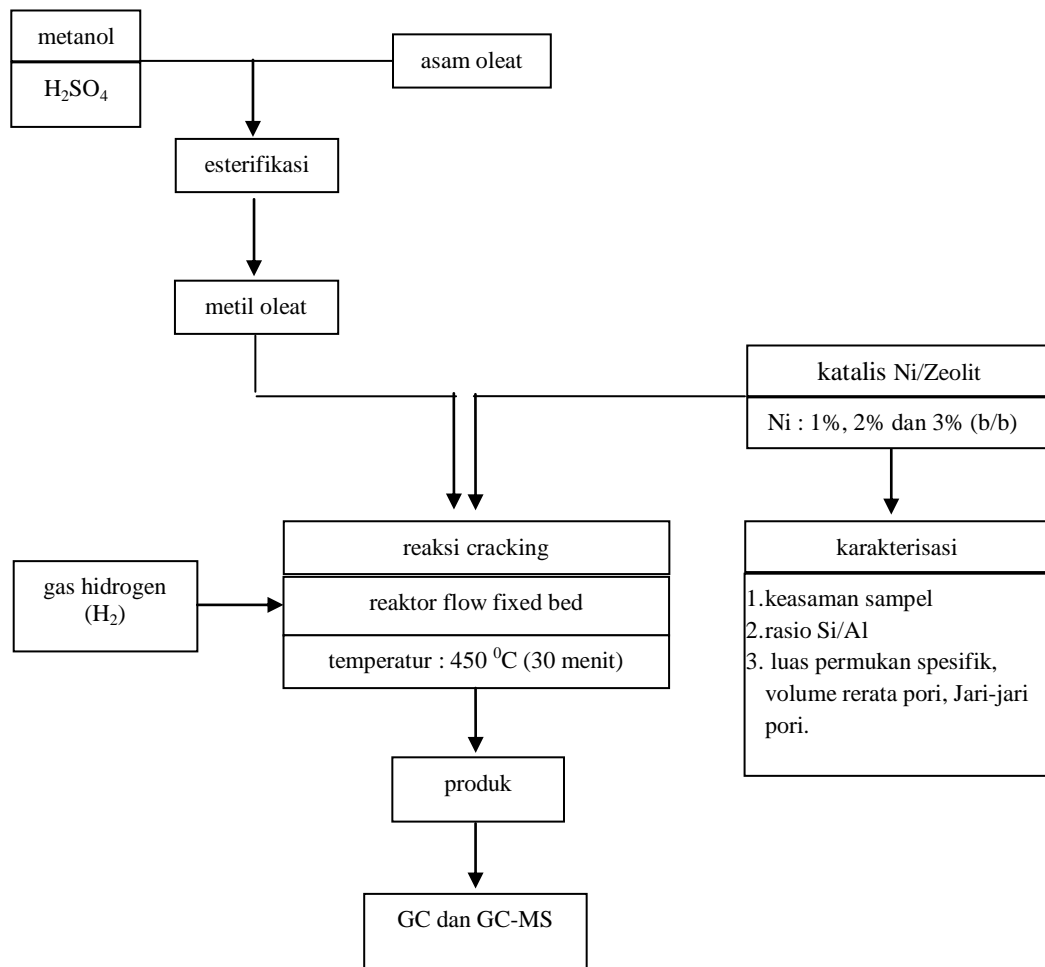
3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah peralatan gelas, neraca analitik, termometer, reaktor aktivasi, reaktor katalitik jenis “*Flow Fixed Bed*”, oven, GC dan GC-MS, desikator vakum, SSA (Spektroskopi Serapan Atom), pengaduk, saringan 100 mesh, wadah plastik, satu set refluks, stirer magnetik, cawan porselen, krus teflon, corong pemisah, dan kertas pH.

3.2.2 Bahan

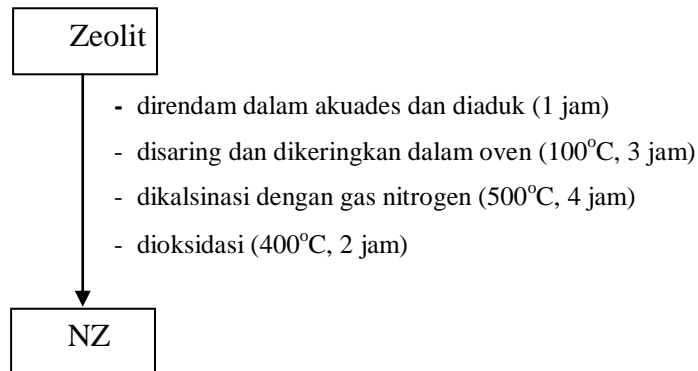
Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam dari PT. Prima Zeolit Wonosari Yogyakarta, metil oleat MERCK 65%-88%, kristal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 99%, gas nitrogen (N_2), gas oksigen (O_2), gas hidrogen (H_2), larutan HF 1%, larutan HCl 3M, larutan NH_4Cl 1M, larutan NH_3 25% pa (gas NH_3), glass wool dan aquades.

3.3 Diagram Alir Penelitian

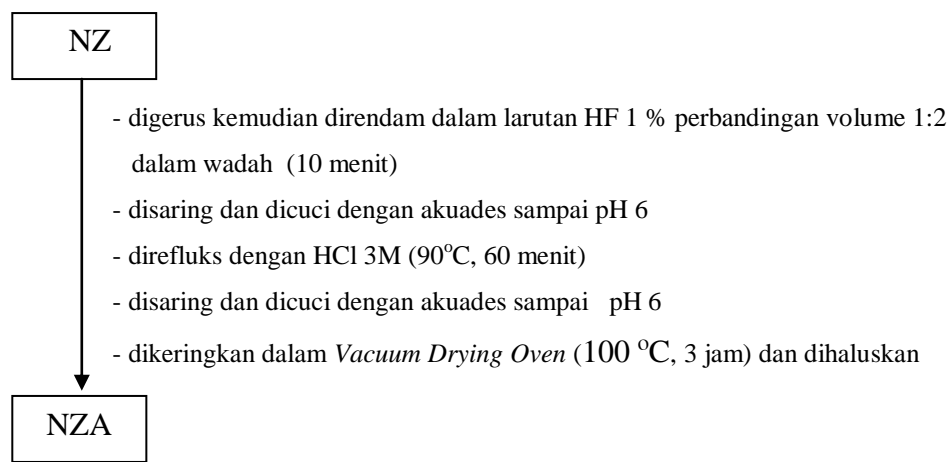


Gambar 3.1 Skema diagram alir

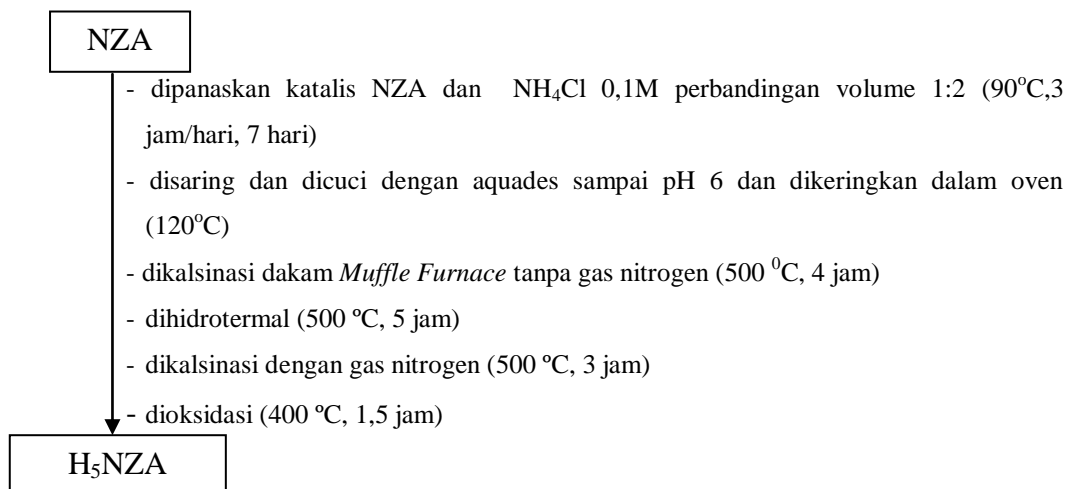
3.3.1 Pembuatan katalis NZ



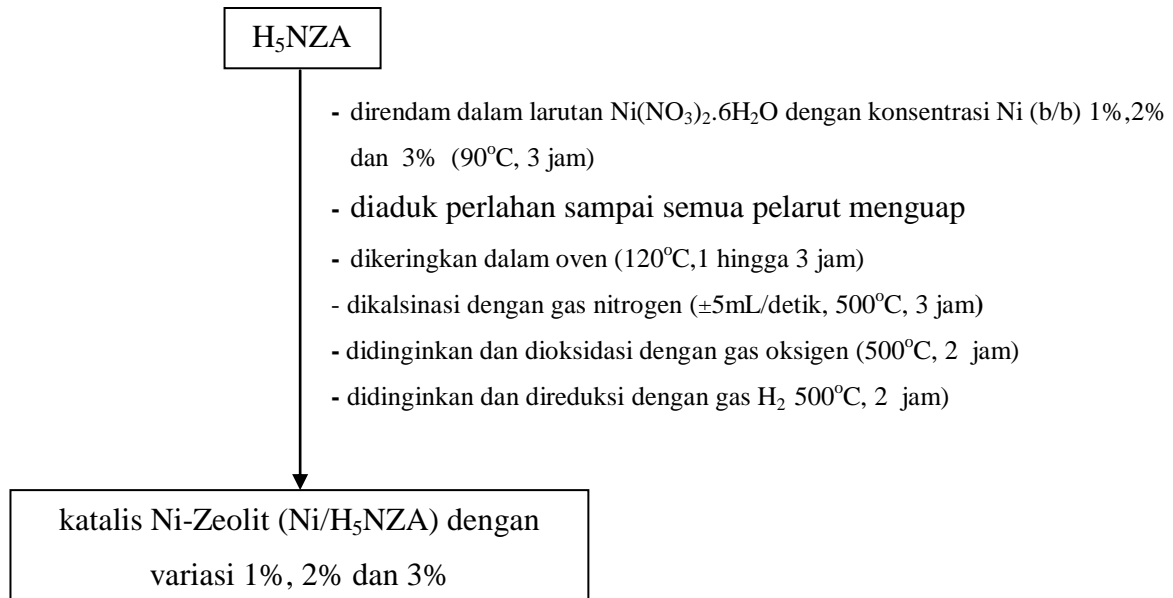
3.3.2. Pembuatan katalis NZA



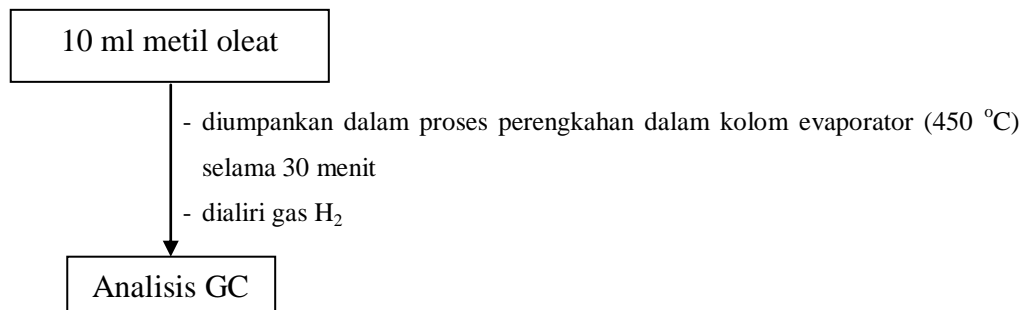
3.3.3. Pembuatan katalis H₅NZA



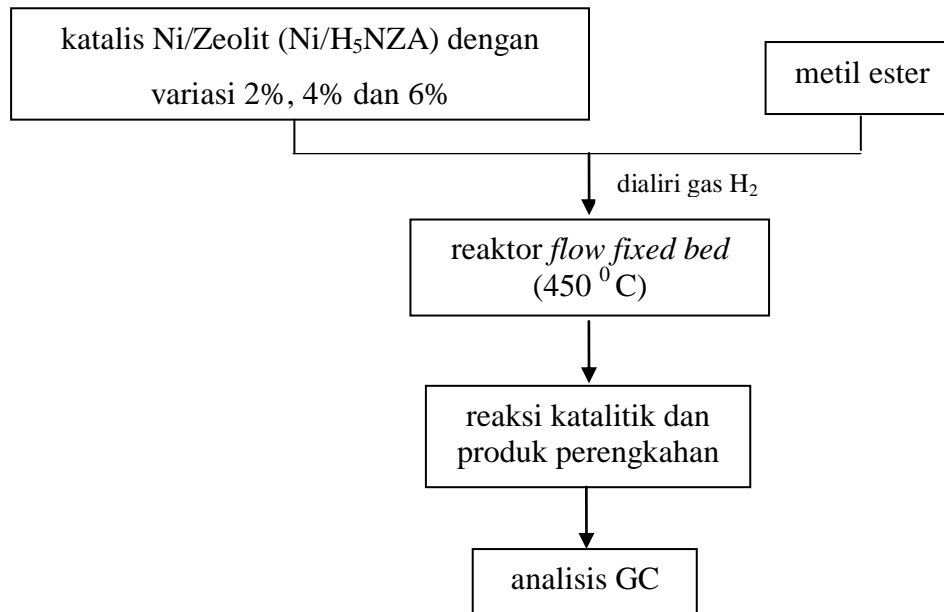
3.3.4. Pembuatan katalis Ni/Zeolit (Ni/H₅NZA)



3.3.5. Perengkahan Termal



3.3.6. Uji aktivitas katalitik



3.4. Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Katalis Ni/zeolit

3.4.1.1 Preparasi katalis NZ (Zeolit Alam)

Zeolit alam dari Wonosari, Yogyakarta dalam bentuk butiran direndam dalam akuades sambil diaduk dengan pengaduk besi selama satu jam pada temperatur kamar. Disaring dan endapan yang bersih dikeringkan dalam oven pada temperatur 100 °C selama 3 jam, kemudian dihaluskan dengan cara digerus lalu disaring dengan saringan lolos 100 mesh, selanjutnya dikalsinasi dengan cara dialiri gas nitrogen pada temperatur 500°C selama 4 jam dan dioksidasi dengan oksigen pada temperatur 400°C selama 2 jam, sehingga diperoleh katalis NZ.

3.4.1.2 Pembuatan katalis NZA (Zeolit Alam yang diasamkan)

Katalis NZ direndam dalam larutan HF 1% dengan perbandingan volume 1:2 dalam wadah plastik selama 10 menit pada temperatur kamar, kemudian disaring dan dicuci berulang-ulang dengan akuades sampai pH = 6

Katalis NZ kemudian direfluks dengan menggunakan HCl 3M selama 30 menit pada temperatur 90°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet. Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan pencucian dengan akuades hingga pH=6. Kemudian dikeringkan dan dihaluskan sehingga diperoleh katalis NZA.

3.4.1.3 Pembuatan katalis H₅-NZA

Katalis NZA dikeringkan dengan oven selama 24 jam temperatur 130°C. Proses selanjutnya adalah perlakuan NH₄Cl 1M, yaitu katalis NZA dan NH₄Cl 1M dengan perbandingan 1 : 2 dipanaskan pada temperatur 90°C selama 3 jam dilakukan dengan diulang-ulang setiap hari selama satu minggu dan diaduk setiap satu jam selama pemanasan. Setelah selesai, zeolit disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH = 6, dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C hingga 130°C. Setelah dingin katalis NZA tersebut dihaluskan dan diletakkan dalam cawan porselin dan dikalsinasi selama 4 jam pada temperatur 500°C dalam *Muffle Furnace* (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Sampel didinginkan dan dilanjutkan dengan proses hidrotermal selama 5 jam pada temperatur 500°C (seperti tampak pada gambar A.2 lampiran). Hasil yang diperoleh didinginkan dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi dengan gas nitrogen selama 3 jam pada temperatur 500°C, didinginkan dan dilanjutkan dengan oksidasi dengan gas oksigen selama 2 jam pada temperatur 400°C (seperti tampak pada gambar A.1 lampiran). Selanjutnya didinginkan dan diperoleh katalis H₅-NZA.

3.4.1.4 Pembuatan katalis Ni/Zeolit (Ni/H₅-NZA)

Pembuatan katalis Ni-Zeolit dengan cara pengembanan logam Ni pada katalis H₅-NZA melalui proses pertukaran ion (impregnasi), yaitu dengan cara merendam katalis H₅-NZA ke dalam larutan Ni(NO₃)₂.6H₂O pada temperatur 90°C selama 3 jam.

Perbandingan berat zeolit dan berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang diimbangkan dapat ditunjukkan pada tabel 3.1 yang didapatkan pada lampiran I.4.

Tabel 3.1. Perbandingan berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan zeolit

Konsentrasi Ni (% w/w)	Berat total (Zeolit + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Berat Ni (g)	Berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)
1	50.000	0.500	2.476
2	50.000	1.000	4.953
3	50.000	1.500	7.429

Catatan : Mr $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = 290.81 g/mol
 Ar Ni = 58.71 g/mol

Setelah selesai, sampel katalis yang diperoleh disaring. Setelah itu, katalis dikeringkan pada temperatur 130°C selama 1 hingga 3 jam. Selanjutnya dilakukan proses kalsinasi dengan gas nitrogen pada temperatur 500°C selama 3 jam.

Ketika proses kalsinasi sampel katalis ditempatkan dalam reaktor, kemudian dipanaskan pelan-pelan hingga temperatur 500°C sambil dialiri gas nitrogen dengan kecepatan ± 5 mL/detik. Setelah temperatur mencapai 500°C , dipertahankan selama 3 jam, kemudian didinginkan dan dilanjutkan dengan proses oksidasi dengan cara mengalirkan gas oksigen dengan kecepatan ± 5 mL/detik pada temperatur 500°C selama 2 jam, kemudian didinginkan dan dialirkan (direduksi) gas H_2 untuk proses reduksi dan diperoleh katalis $\text{Ni}/\text{H}_5\text{-NZA}$.

3.4.2 Karakterisasi katalis

Karakterisasi katalis meliputi penentuan keasaman sampel (katalis), penentuan rasio Si/Al serta penentuan Ni terimpregnasi.

3.4.2.1 Penentuan keasaman sampel (katalis)

Penentuan keasaman total katalis menurut Setyawan (2001), dilakukan secara gravimetri atas dasar adsorpsi kimia gas amonia oleh situs asam pada permukaan zeolit (seperti tampak pada gambar A.3 lampiran). Sebanyak 3 gram sampel dipanaskan sampai temperatur 120 °C selama 2 jam. Didinginkan dalam desikator dan ditimbang hingga berat tetap (W) dalam mg sampel. Sampel kemudian ditempatkan dalam desikator kembali dan desikator divakumkan lalu sampel didesikator dialiri gas NH_3 yang berasal dari NH_4OH yang dipanaskan pada temperatur ± 60 °C hingga kelihatan uap di dalam desikator (kondisi jenuh). Selanjutnya didinginkan selama 24 jam. Setelah itu ditimbang hingga diperoleh berat tetap (W^1) dalam mg berat katalis. Setelah itu sampel diangin-anginkan selama 15 menit dan ditimbang berulang-ulang setiap 15 menit hingga diperoleh berat tetap. Maka berat NH_3 yang teradsorpsi dalam sampel adalah sebagai berikut :

$$\Delta W = (W^1 - W) \text{ (mg)}$$

Keasaman disini didefinisikan sebagai jumlah (mmol) NH_3 yang teradsorpsi untuk setiap gram berat katalis. Sehingga jumlah asam sampel katalis untuk setiap gram katalis dihitung sebagai berikut :

$$\text{Jumlah asam} = \Delta W / BM(NH_3) \text{ mmol}$$

3.4.2.2 Penentuan rasio Si/Al dan logam Ni

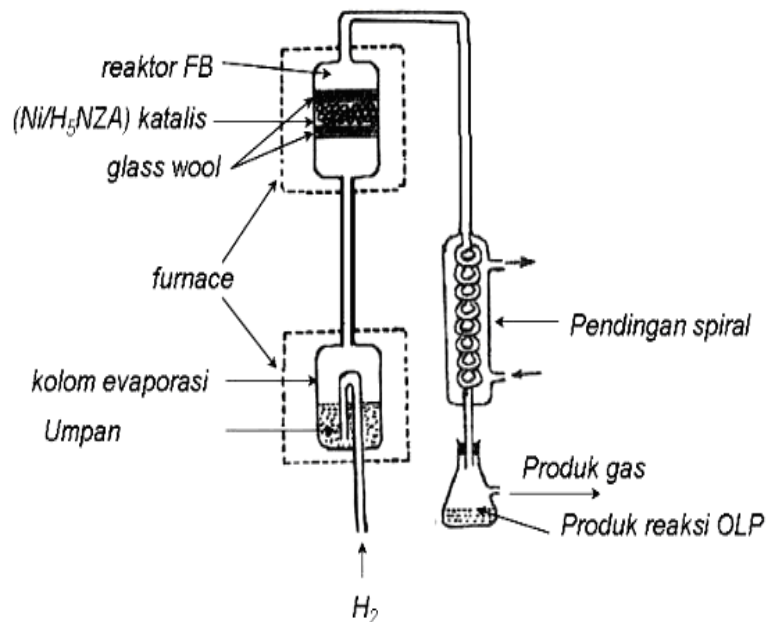
Penentuan rasio Si/Al total pada penelitian ini dilakukan dengan alat AAS di Laboratorium Kimia Balai Penyelidikan dan Pengembangan Teknologi Kegunungpian, Yogyakarta. Kation Si ditentukan sebagai SiO_2 dan Al ditentukan sebagai Al_2O_3 . Sedangkan penentuan kandungan logam yang terimpregnasi dalam katalis H_5NZA juga menggunakan spektroskopi serapan atom.

Perhitungan rasio Si/Al total :

$$\% \text{ Rasio Si/Al} = \frac{\% \text{ Si dalam katalis}}{\% \text{ Al dalam katalis}} \times 100\%$$

3.5 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis

Sebanyak 5 gram katalis ditempatkan dalam kolom reaktor kemudian dipanaskan hingga temperatur 450°C . Selanjutnya gas hidrogen sebagai “gas pembawa” dialirkan melalui evaporator yang telah diisi umpan metil oleat sebanyak 10 mL. Kolom evaporator dipanaskan sehingga uap metil oleat bersama gas hidrogen mengalir melalui reaktor yang telah ditempatkan katalis pada suhu 450°C (gambar 3.2). Diharapkan dalam kolom reaktor terjadi reaksi katalitik dan produk yang dihasilkan kemudian ditampung dan dilakukan analisis dengan GC dan GC-MS.



Gambar 3.2 Reaktor flow fixed bed

Kromatogram dapat digunakan untuk menentukan aktivitas dan selektivitas produk yang dihasilkan dari katalis yang digunakan. Aktivitas diukur sebagai persentase hasil bagi konsentrasi jumlah produk metil oleat yang terkonversi (kecuali jumlah konsentrasi reaktan) dengan jumlah konsentrasi awal MEFA (metil oleat + asam oleat) dikalikan 100%.

$$\text{Aktivitas} = \frac{\text{Konsentrasi senyawa baru}_{\text{(produk perengkahan katalitik)}}}{\text{Konsentrasi awal MEFA}(\text{metil ester oleat} + \text{asam oleat})} \times 100\%$$

Sedangkan selektivitas diukur sebagai persentase hasil bagi konsentrasi jumlah produk yang di inginkan dengan jumlah konsentrasi awal MEFA (metil oleat + asam oleat) dikalikan 100%.

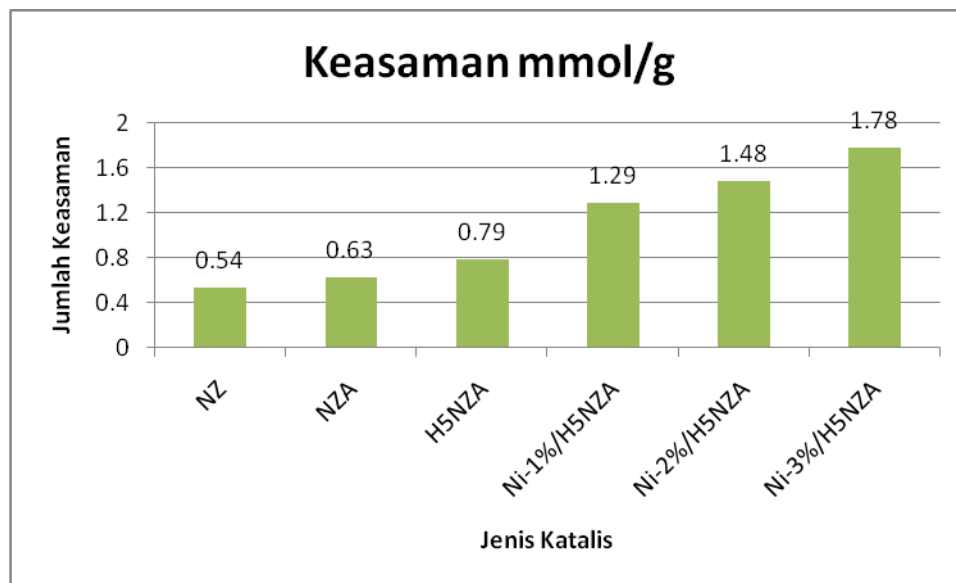
$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{Konsentrasi tiap senyawa produk}}{\text{Konsentrasi awal MEFA}(\text{metil ester oleat} + \text{asam oleat})} \times 100\%$$

BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakterisasi Katalis

4.1.1 Keasaman Katalis

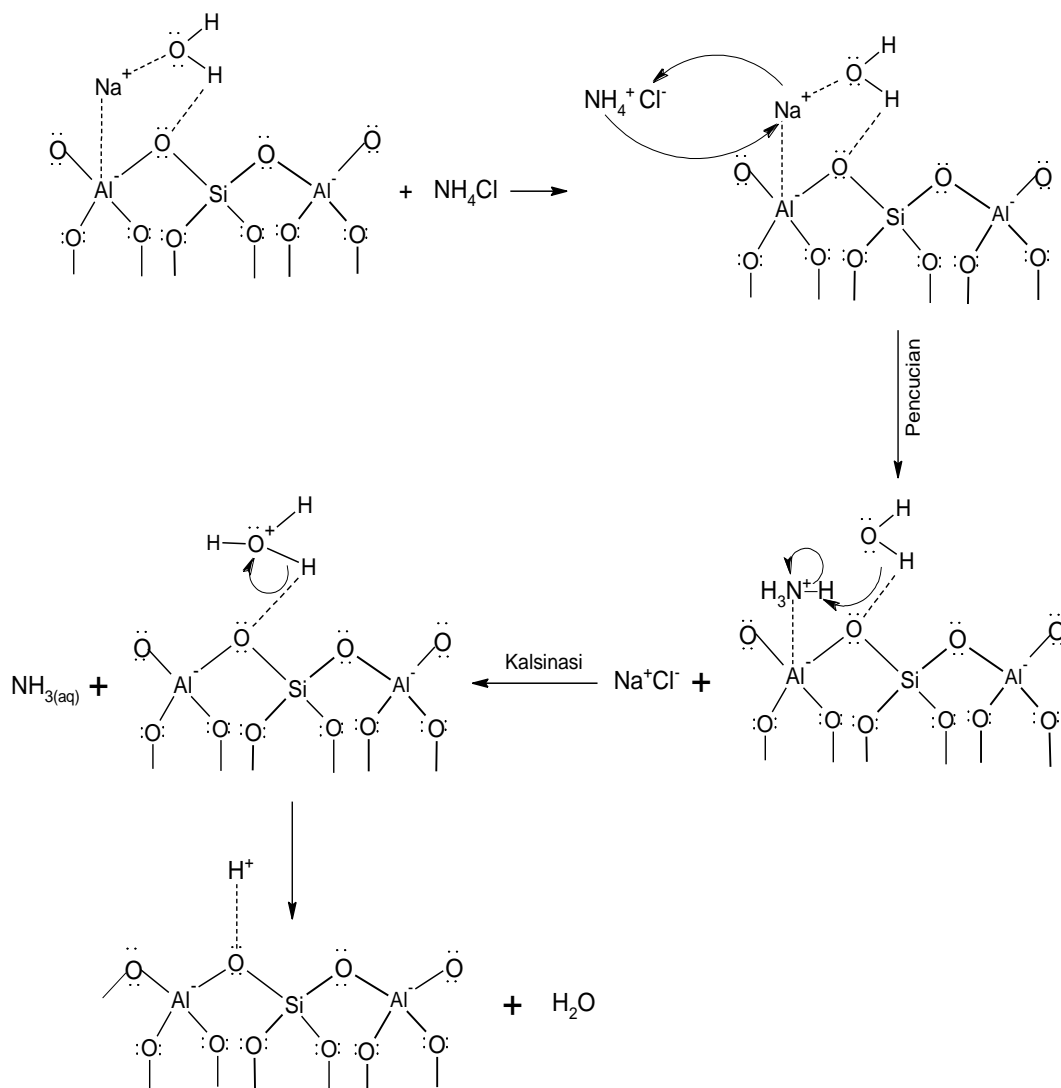
Keasaman pada katalis ditentukan dengan menggunakan metode Gravimetri. Metode ini dilakukan berdasarkan banyaknya gas $\text{NH}_3(\text{g})$ yang teradsorb oleh situs asam pada permukaan katalis. Banyaknya $\text{NH}_3(\text{g})$ yang teradsorb diukur menggunakan selisih berat zeolit sebelum dan sesudah mengadsorb gas tersebut. Tingkat keasaman katalis dapat dihubungkan dengan kemampuan katalitiknya dalam menghasilkan produk. Data analisis keasaman dari masing-masing modifikasi katalis ditunjukkan pada gambar 4.1.



Gambar 4.1 Keasaman pada katalis

Berdasarkan gambar 4.1, modifikasi katalis NZ memiliki keasaman yang relatif rendah jika dibandingkan dengan modifikasi katalis lainnya. Hal ini

dikarenakan katalis NZ masih banyak pengotor organik maupun anorganik sehingga menutupi pori-pori katalis. Akibatnya daya adsorpsi terhadap gas amonia kurang maksimal. Sedangkan katalis NZA yang melalui pengasaman menunjukkan adanya peningkatan, demikian juga dengan katalis H₃NZA yang telah terjadi reaksi kimia dengan larutan garam NH₄Cl, yakni pertukaran ion NH₄⁺ dengan logam yang ada di zeolit yang kemudian akan terbentuk H-zeolit. Adanya atom H membuat gas NH₃ mudah berinteraksi dengan zeolit. Berikut mekanisme reaksinya dapat ditunjukkan pada gambar 4.2.



Gambar 4.2 Perlakuan termal terhadap NH₄Cl hingga diperoleh H-zeolit.

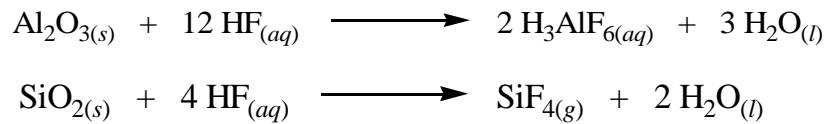
Keasaman modifikasi katalis dari Ni-1%/H₅-NZA, Ni-2%/H₅-NZA dan Ni-3%/H₅-NZA mengalami kenaikan secara signifikan dibandingkan dengan katalis sebelum dimodifikasi. Hal ini dapat disebabkan karena diimpregnasikannya logam nikel pada katalis H₅-NZA. Setyawan (2002) menjelaskan bahwa logam-logam transisi seperti Ni yang terdispersi pada zeolit tersebut memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital d-nya sehingga dapat menjadi akseptor pasangan elektron dari NH₃ yang memiliki dua pasang elektron bebas. Ni yang teremban pada zeolit akan membentuk asam lewis, sehingga akan berkontribusi pada kenaikan keasaman total katalis. Semakin tinggi konsentrasi yang diimbangkan pada katalis semakin tinggi pula yang terimpregnasi, sehingga untuk mengadsorpsi NH₃ semakin besar. Akan tetapi, tidak selamanya dengan konsentrasi yang tinggi bisa meningkatkan keasaman, bisa jadi logam nikel yang terimpregnasi terlalu banyak tidak terdistribusi merata pada pori katalis yang dapat menyebabkan terakumulasinya pada mulut pori dari katalis sehingga untuk mengadsorpsi NH₃ sangat kecil.

4.1.2 Rasio Si/Al Katalis

Mengingat bahwa pusat inti asam katalis terletak pada kerangka atom permukaan Al, maka semakin besar jumlah atom Al (semakin kecil rasio Si/Al) semakin rendah tingkat keasamannya. Menurut Suyartono (1991) zeolit alam dengan kandungan Al tinggi kurang stabil pada suhu tinggi dalam proses perengkahan katalitik. Oleh karena itu, perlu dilakukan aktivasi dan modifikasi zeolit alam melalui perlakuan asam dan hidrotermal yang dapat meningkatkan rasio Si/Al.

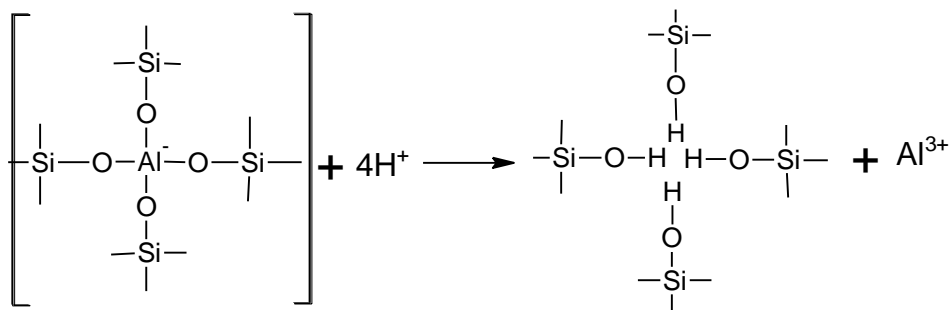
Sebelum dealuminasi dari dalam kerangka, zeolit direndam dengan HF 1% yang bertujuan untuk melarutkan oksida-oksida pengotor yang berada di luar kerangka termasuk SiO₂ dan Al₂O₃ bebas. Proses ini diharapkan pengotor oksida Si dan Al dapat dihilangkan dari pori-pori zeolit yang dapat menjadi penghambat selama dealuminasi.

Reaksi pelepasan Al dan Si dalam kerangka menjadi di luar kerangka ditunjukkan pada gambar 4.3.



Gambar 4.3 Reaksi penambahan larutan HF

Naiknya rasio Si/Al katalis disebabkan karena adanya proses dealuminasi dan perlakuan hidrotermal. Proses dealuminasi meliputi perlakuan asam (HCl) yang dapat melarutkan logam Al oleh HCl sebagai ion-ion trivalen. Adanya ion H^+ dari HCl yang elektrophil menyebabkan pasangan elektron bebas pada jembatan atom oksigen ($-\text{O}-$) cenderung menyerang H^+ dari HCl dan membentuk ikatan koordinasi. Atom oksigen yang memberikan sepasang elektron bebasnya akan mengalami kekurangan elektron, sehingga ikatan Al–O yang bersifat lebih polar dibandingkan ikatan Si–O menjadi kurang stabil dan ikatannya mudah putus (Trisunaryanti, 2005). Proses ini mengakibatkan kedudukan Al dalam kerangka disubstitusikan oleh gugus –OH. Proses ini mengakibatkan terbentuknya gugus SiOH yang merupakan asam lemah dalam kerangka zeolit. Berikut adalah gambaran proses dealuminasi, yaitu pelepasan Al dalam kerangka menjadi Al di luar kerangka pada saat refluks dengan HCl 3M ditunjukkan pada gambar 4.4.

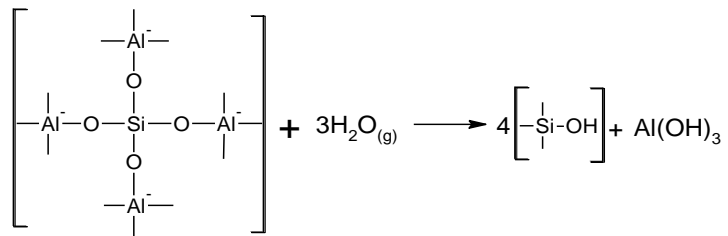


Gambar 4.4 Pemutusan ikatan Al-O akibat perlakuan asam

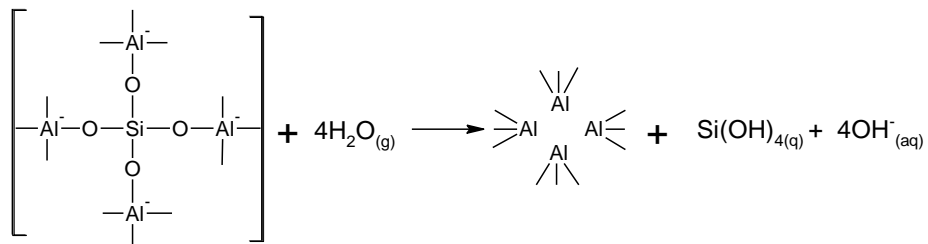
Proses hidrotermal yang dilakukan untuk menjaga agar katalis yang diperoleh relatif stabil pada suhu tinggi. Proses ini dilakukan dengan mengalirkan uap air dan

gas nitrogen ke dalam zeolit pada suhu 500°C. Adanya uap air tersebut katalis zeolit NZA akan terhidrolisis, sehingga mengalami perubahan struktur pada kerangkanya. Proses ini dimungkinkan akan terjadinya pergeseran pengisian posisi atom Al yang lepas dari kerangka dan digantikan oleh atom Si yang berdampak pada meningkatnya rasio Si/Al karena ukuran unit selnya telah mengalami penyusutan, membentuk $[\text{Al}(\text{OH})_3]^-$ dan $\text{Si}(\text{OH})_4$ yang berada di luar kerangka. Berikut mekanisme pemutusan ikatan Al dan Si dalam kerangka zeolit ditunjukkan pada gambar 4.5.

a. Pemutusan ikatan Al dalam kerangka zeolit



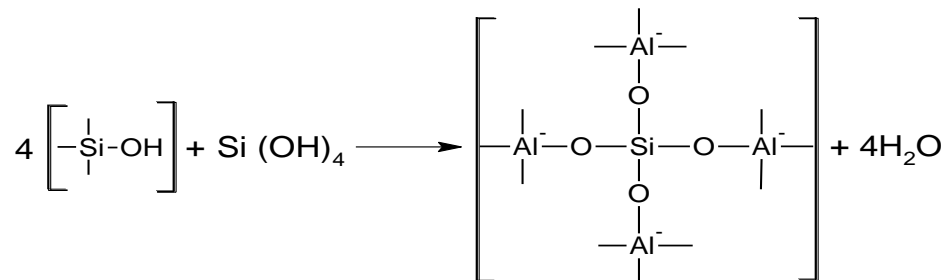
b. Proses pelepasan Si dalam kerangka zeolit



Gambar 4.5 Perlakuan asam (a) Proses Pelepasan Al, (b) Proses Pelepasan Si.

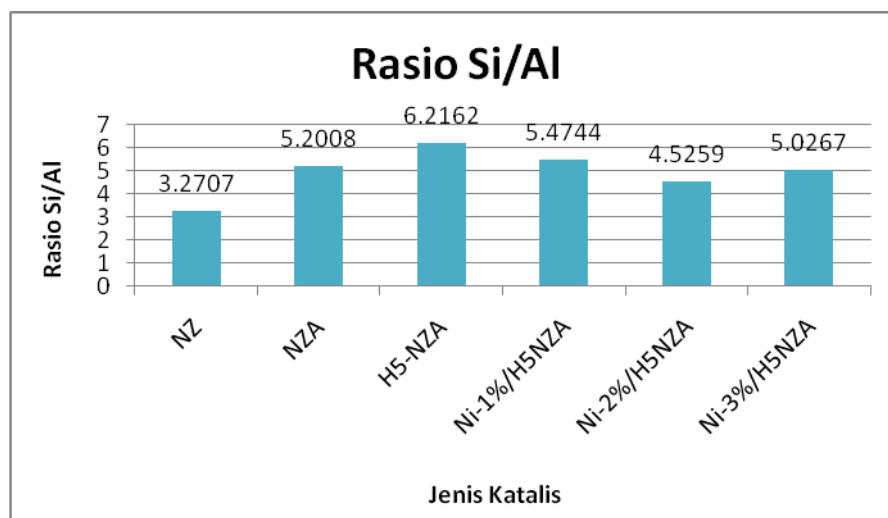
Proses hidrotermal ini juga dapat menyebabkan terbentuknya kembali ikatan kerangka zeolit antara $\text{Si}(\text{OH})_4$ yang terbentuk dari pemutusan ikatan Al-O dalam kerangka zeolit yang bersifat labil hasil dari perlakuan hidrotermal bereaksi dengan 4 gugus silanol ($\text{Si}-\text{OH}$) dalam kerangka zeolit yang telah terputus ikatan aluminiumnya karena perlakuan pengasaman.

Berikut merupakan mekanisme terjadinya pembentukan kembali struktur kerangka zeolit yang dapat ditunjukkan pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Reaksi perubahan ikatan zeolit dalam proses hidrotermal

Besarnya rasio Si/Al modifikasi katalis hasil analisis dengan metode Spektroskopi Serapan Atom dapat dilihat gambar 4.7.



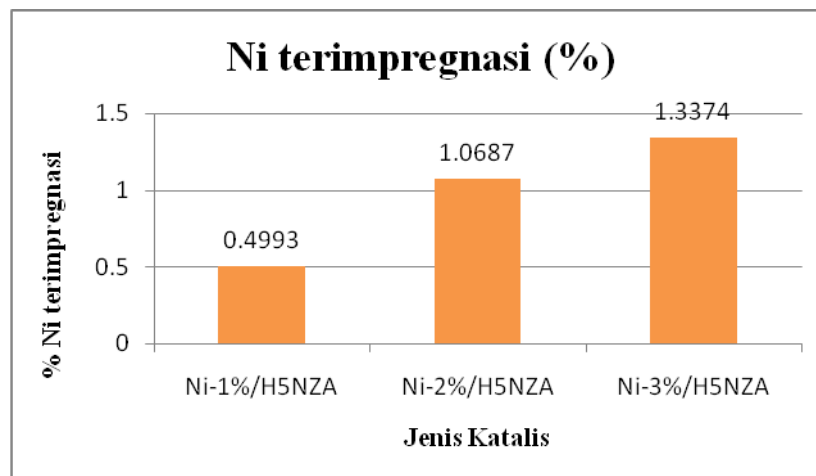
Gambar 4.7 Rasio Si/Al katalis

Berdasarkan gambar 4.7, dapat dijelaskan bahwa katalis NZ memiliki rasio Si/Al paling rendah jika dibandingkan dengan modifikasi katalis lainnya. Kenaikan rasio Si/Al dari katalis NZ sampai katalis H₅NZA terjadi karena adanya proses dealuminasi melalui refluks dengan HCl 3M dan proses hidrotermal. Kaitannya dengan rasio Si/Al tidak terlepas dari perlakuan hidrotermal sebelum perlakuan impregnasi dengan logam Ni, tujuannya adalah agar katalis tersebut stabil pada temperatur tinggi yang ditandai dengan adanya pergantian posisi Al pada katalis

(zeolit) oleh Si yang menyebabkan jarak antara Al dan Si lebih dekat karena tidak banyak lagi kandungan Al yang ada dalam katalis sehingga katalis tersebut lebih kuat dan rigid. Penurunan rasio Si/Al terjadi setelah diimpregnasi dengan logam Ni, fenomena ini bisa jadi pada saat perlakuan impregnasi dengan Ni situs aktifnya tertutupi oleh Al_2O_3 atau bisa dikatakan bahwa posisi Si sudah mengalami *desilikonisasi* yang begitu rendah. Meskipun rasio Si/Al mengalami penurunan, bukan berarti katalis tersebut tidak bisa bekerja secara maksimal, terbukti produk yang dihasilkan dengan adanya Ni lebih banyak jika dibandingkan sebelum di modifikasi dengan logam Ni.

4.1.3 Kandungan Ni Terimpregnasi dalam H₅NZA

Penempatan komponen aktif logam Ni ke dalam sistem pori pengemban bertujuan untuk memperbanyak jumlah situs aktif (*active site*). Harapannya adalah pada saat proses konversi, kontak antara reaktan dengan katalis semakin besar, sehingga reaksi akan berjalan dengan cepat dan produk cepat terbentuk. Penentuan kandungan logam Ni yang terembankan dilakukan dengan menggunakan alat AAS sehingga menghasilkan hubungan antara logam Ni yang terembankan dengan campuran garam nitrat awalnya $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang dapat ditunjukkan gambar 4.8 yang didapatkan pada lampiran I.3.



Gambar 4.8 Persentase kadar logam Ni terembankan

Berdasarkan gambar 4.8, kadar logam Ni yang teremban pada zeolit mengalami peningkatan seiring dengan bertambahnya konsentrasi yang diimbangkan dalam bentuk garam nitratnya $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Bertambahnya konsentrasi ion Ni^{2+} dalam larutan menyebabkan konsentrasi nikel dalam pengemban semakin besar. Terdapat 2 hal yang menjadi alasan terjadinya pergeseran reaksi sebelum tercapai kesetimbangan. Pertama, potensial kimia larutan lebih besar dibandingkan dengan potensial kimia pengemban, yang mengakibatkan terjadinya gerakan ion Ni^{2+} teradsorpsi ke dalam padatan pengemban. Semakin besar beda potensial kimia antara larutan dengan pengemban, semakin mudah ion Ni^{2+} teradsorpsi pada pengemban. Potensial kimia larutan berbanding lurus dengan konsentrasi ion Ni^{2+} . Makin tinggi konsentrasi larutan, potensial kimia juga makin besar sehingga makin banyak Ni^{2+} yang teradsorpsi. Alasan kedua, adalah dengan peningkatan konsentrasi Ni^{2+} dalam larutan, maka frekuensi tumbukan antara partikel semakin besar sehingga efisiensi adsorpsi semakin besar. Pada proses pertukaran ion, jumlah partikel logam dalam pengemban ditentukan oleh sisi aktif pengemban yang terdapat dalam jumlah yang terbatas. Tidak semua sisi aktif itu dapat ditempati oleh kation logam sebab terdapat faktor sterik sebagai penghalang (Catherina M., 2002). Hal ini menjelaskan fenomena yang terjadi pada pemakaian konsentrasi larutan impregnasi 3M, dimana jumlah kadar logam yang teremban semakin meningkat seiring dengan besarnya jumlah konsentrasi logam Ni yang teremban.

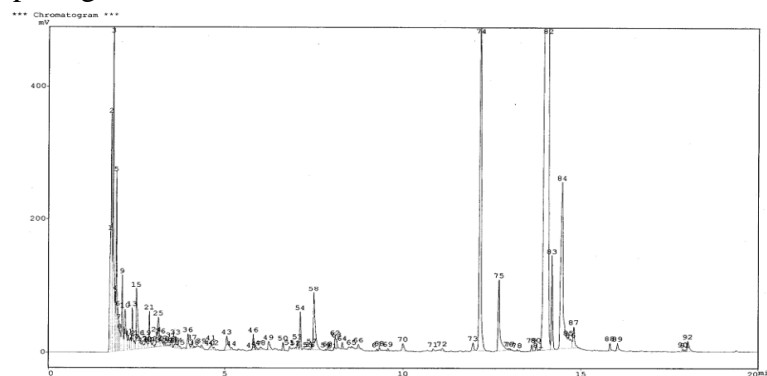
Proses impregnasi terjadi pertukaran kation antara kation dalam H_5NZA (H^+ dan sisa logam) dengan kation Ni^{2+} yang diimpregnasikan (gambar 4.9). Banyaknya Ni^{2+} yang terimpregnasi sangat dipengaruhi oleh sifat alami kation Ni^{2+} yang diimpregnasikan. Namun, selain dipengaruhi oleh sifat alami kation yang diimpregnasikan, faktor lain yang dapat mempengaruhi proses impregnasi berasal dari jenis kerangka kerja dan ketidak murnian H_5NZA sebagai matriks pengemban.

pada saat proses hidrorengkah berlangsung. Komponen metil oleat hasil GC diperlihatkan pada tabel 4.1.

Tabel 4.1 Komponen hasil esterifikasi asam oleat

No	Komponen	Persentase (%)
1	Metil ester palmitat	6.9864
2	Metil ester oleat	72.8728
3	Asam oleat	14.3577

Berdasarkan tabel 4.1 dapat dijelaskan bahwa produk metil oleat yang digunakan dalam penelitian ini memiliki tingkat kemurnian yang tergolong masih rendah yaitu berkisar 66%-80%, jika dibandingkan dengan hasil esterifikasi yang dilakukan oleh Abiney L. Cardoso (2008) yang mencapai 92% dengan menggunakan katalis H_2SO_4 , hal ini juga diperkuat dengan munculnya kromatogram puncak lainnya, yang menandakan bahwa hasil esterifikasi yang dihasilkan kurang murni. Fenomena ini kemungkinan besar dikarenakan reaktan metanol yang ditambahkan untuk mengubah asam karboksilat menjadi ester kurang berlebih. Soerawidjaja (2006) menyebutkan bahwa untuk mendorong agar reaksi bisa berlangsung ke konversi yang sempurna pada temperatur rendah, reaktan metanol harus ditambahkan dalam jumlah yang sangat berlebih. Adapun hasil analisis kromatogram metil oleat ditunjukkan pada gambar 4.11.



Gambar 4.11 Kromatogram produk metil oleat hasil esterifikasi asam oleat

Berdasarkan kromatogram GC metil ester oleat diatas memperlihatkan hasil analisis yang didapatkan 21 puncak dengan rentan retensi waktu yang terbaca 1.746 menit sampai 19.313 menit. Waktu retensi dari puncak-puncak tersebut cukup besar, ini berarti bahwa metil ester dari asam oleat kurang volatil sehingga senyawa-senyawa yang termasuk fraksi pendek mungkin tertahan lebih lama dalam kromatografi gas. Dari 21 puncak yang dihasilkan, diambil 2 puncak dominan pada kromatogram yang dihasilkan yaitu senyawa metil ester oleat pada waktu retensi 14.095 menit dengan konsentrasi 72.8728% dan asam oleat pada waktu retensi 14.514 menit dengan konsentrasi 14.3577%. Kedua senyawa ini dijadikan sebagai reaktan untuk proses hidrorengkah selanjutnya melihat jumlah kedua senyawa tersebut yang dihasilkan begitu dominan yaitu sebesar 87.2305%.

4.3 Hasil Hidrorengkah MEFA

4.3.1 Hidrorengkah MEFA secara Termal

Hidrorengkah termal metil ester oleat dilakukan pada temperatur 450°C terhadap 10 mL reaktan menggunakan set alat *flow fixe bed*. Pemanasan reaktor diatur agar reaktor mencapai temperatur 450°C. Kemudian hasil produk dihentikan setelah 30 menit dari pertama kali menetesnya produk. Dari 10 mL metil ester yang dihidrorengkah secara termal ternyata dihasilkan produk sebanyak ± 5 mL berwarna kuning kecoklatan dalam bentuk cair. Hasil dari kromatogram hidrorengkah secara termal dijadikan sebagai pembanding untuk mengetahui pengaruh katalis H₅NZA, Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA dan Ni-3%/H₅NZA dalam proses hidrorengkah katalitik.

Berdasarkan hasil analisis GC, proses secara termal mempunyai rentang waktu retensi 1.752 menit sampai 18.010 menit dengan puncak-puncak yang terbaca sejumlah 92 puncak. Jika dibandingkan dengan kromatogram metil ester oleat terdapat perbedaan kromatogram pada saat proses hidrorengkah termal muncul puncak-puncak yang baru dengan retensi waktu yang begitu pendek dengan jumlah produk yang dihasilkan sebesar 47.111% (lampiran E.2). Dengan munculnya puncak-puncak baru dengan retensi waktu yang begitu pendek menandakan bahwa terjadinya

suatu pemutusan ikatan dari rantai atom karbon panjang (metil ester oleat) menjadi rantai atom karbon yang lebih pendek akibat perlakuan termal serta lebih bersifat volatil. Puncak-puncak tertinggi pada kromatogram GC yang diproses secara termal kemudian dibandingkan dengan kromatogram GC yang diproses secara katalis Ni-1%/H₅NZA (lampiran D) yang sebelumnya telah disejajarkan dengan puncak-puncak dari kromatogram GCMS Ni-1%/H₅NZA (lampiran C). Tujuannya adalah untuk mendapatkan informasi senyawa yang terbentuk pada proses hidrorengkah pada tiap-tiap katalis, kemudian hasil kromatogram GC dari modifikasi katalis yang lain disejajarkan dengan kromatogram GC dari katalis Ni-1%/H₅NZA yang sebelumnya sudah disamakan dengan profil puncak pada kromatogram GC-MS Ni-1%/H₅NZA, sehingga akan didapatkan senyawa baru dengan konsentrasi yang beragam (lampiran E). Kemudian konsentrasi dari senyawa-senyawa baru tersebut dikelompokkan pada lampiran F serta dijumlahkan dan dikelompokkan berdasarkan senyawa hidrokarbon fraksi pendeknya (lampiran H), yaitu senyawa dengan golongan fraksi sedang (gasolin) dan fraksi berat (kerosin).

Jadi semua penggunaan kromatogram GC katalis dibandingkan dengan kromatogram GC katalis Ni-1%/H₅NZA yang sebelumnya telah disamakan puncak-puncaknya dengan cara mensejajarkan puncak yang memiliki kemiripan dengan puncak GC-MS dari katalis Ni-1%/H₅NZA. Kemudian masing-masing konsentrasi yang didapat pada lampiran E dijumlahkan berdasarkan hidrokarbon fraksi pendeknya sehingga didapatkan persentase konversi setiap senyawa yang terkandung dalam MEFA yang terdapat pada lampiran H. Persentase senyawa yang didapatkan hasil konversi dalam MEFA menunjukkan tingkat keberhasilan penggunaan katalis tersebut dalam menghidrorengkah hidrokarbon fraksi pendeknya yang ditandai dengan banyaknya jumlah senyawa yang paling dominan. Adapun persentase konsentrasi konversi dari setiap senyawa MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara termal dapat ditunjukkan pada tabel 4.2.

Tabel 4.2 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara termal.

Golongan Senyawa	% Fraksi Bensin dan Fraksi Berat dalam Reaktan		
	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄
parafin	3.7141	0.8175	-
olefin	6.0130	1.9146	-
naftalen	-	-	-
aromatik	-	0.2456	0.3248
asam karboksilat	-	0.2456	2.1373
metil ester	1.9684	1.9188	0.7629
aldehid	2.3032	0.5828	-
keton	-	0.1884	-
siklo	5.0647	-	-

Berdasarkan tabel 4.2, proses hidrorengkah secara termal mampu merengkah reaktan menjadi senyawa-senyawa yang lebih pendek dengan rantai hidrokarbon C₅-C₁₁. Hasil konversi parafin secara termal masih tergolong cukup rendah dalam menghidrorengkah reaktan menjadi senyawa yang lebih pendek, terbukti dengan fraksi parafin atau alkana dengan hidrokarbon C₅-C₁₁ yang dihasilkan hanya sebesar 3.7141%. Fenomena ini dikarenakan dalam menghidrorengkah secara pirolisis dapat berlangsung melalui pembentukan radikal bebas yaitu perengkahan yang terjadi pemutusan homolisis ikatan C-C yang menghasilkan banyak senyawa dalam bentuk gas (Gates et al., 1979).

4.3.2 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis H₅NZA

Katalis H₅-NZA memiliki arti bahwa katalis tersebut telah mengalami proses pengasaman, hidrotermal selama 5 jam, kalsinasi dan oksidasi. Produk yang dihasilkan dari proses hidrorengkah MEFA menggunakan katalis H₅-NZA berupa cairan. Secara fisisk, terjadi perubahan warna dari kuning kecoklatan menjadi hitam kecoklatan sebanyak ± 2 mL. Hal ini diakibatkan kemungkinan adanya pembentukan deposit karbon setelah proses hidrokracking berakhir.

Hasil analisis GC terlihat bahwa metil oleat dengan proses hidrorengkah H₅NZA sebagai katalis mampu menghidrorengkah senyawa yang lebih pendek

dengan rentang waktu retensi yang dicapai 1.738 menit hingga 14.812 menit dengan puncak-puncak yang terbaca sejumlah 81 puncak. Jika dibandingkan dengan kromatogram termal, retensi waktu yang dicapai ternyata lebih pendek serta intensitas puncaknya juga lebih rendah daripada intensitas puncak yang dihasilkan, ini jelas terbukti bahwa proses pemutusan metil ester bisa dipecah menjadi senyawa yang lebih pendek dengan jumlah produk yang dihasilkan juga lebih besar, yaitu sebesar 60.1362% (lampiran E.3). Adapun persentase konversi konsentrasi dari setiap senyawa MEFA yang dihasilkan dengan menggunakan katalis H₅NZA dapat ditunjukkan pada tabel 4.3.

Tabel 4.3 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis H₅NZA.

Golongan Senyawa	% Fraksi Bensin dan Fraksi Berat dalam Reaktan		
	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄
parafin	0.0343	4.0893	-
olefin	5.4953	3.3046	-
naftalen	-	-	-
aromatik	-	1.1797	2.7905
asam karboksilat	-	0.2372	1.1797
metil ester	5.2805	1.5173	3.2253
aldehid	0.6793	2.4592	-
keton	-	0.6170	-
siklo	0.8859	-	-

Pemakaian katalis H₅NZA mampu menghidrorengkah senyawa-senyawa yang lebih pendek dengan rantai hidrokarbon berkisar antara C₅ - C₁₁ dengan persentase jumlah produk yang begitu besar. Hasil konversi dari katalis ini masih tergolong cukup rendah dalam menghidrorengkah senyawa hidrokarbon fraksi pendek. Hal ini bisa dilihat berdasarkan tabel 4.3 bahwa persentase konsentrasi yang didapat dari fraksi parafin hanya sebesar 0.0343%. Jika dibandingkan dengan proses hidrorengkah secara termal dan katalis H₅NZA mengalami penurunan persentase konsentrasi. Hal ini dikarenakan modifikasi pada katalis belum maksimal sehingga aktivitas katalis masih rendah.

4.3.3 Hidrorengkah Katalitik MEFA secara Katalis Ni-1%/H₅NZA

Katalis Ni-1%/H₅NZA artinya katalis tersebut sudah melalui perlakuan dengan impregnasi dengan logam Ni 1%. Harapannya adalah dengan adanya impregnasi logam Ni sebagai katalis bifungsional dapat meningkatkan situs aktif yang baru yang akan berdampak pada aktivitas katalis yang ditandai dengan naiknya keasaman. Dari proses hidrorengkah MEFA menggunakan katalis Ni-1%/H₅-NZA menghasilkan produk berupa cairan hitam kecoklatan sebanyak ± 2 mL.

Hasil analisis GC terlihat bahwa metil oleat dengan proses hidrorengkah Ni-1%/H₅NZA sebagai katalis mampu menghidrorengkah senyawa yang lebih pendek dengan rentang waktu retensi yang dicapai 1.751 menit sampai 18.003 menit dengan puncak-puncak yang terbaca sejumlah 93 puncak. Jika dibandingkan dengan kromatogram termal, retensi waktu yang dicapai ternyata lebih pendek serta intensitas puncak yang dihasilkan juga lebih rendah daripada intensitas puncak yang dihasilkan dari termal, ini jelas terbukti bahwa proses konversi yang dilakukan berhasil memutuskan rantai metil ester dan menghasilkan senyawa yang lebih pendek dengan waktu retensi yang lebih kecil dengan jumlah produk yang dihasilkan juga lebih banyak, yaitu sebesar 65.8490% (lampiran E.4). Adapun persentase konversi konsentrasi dari setiap senyawa MEFA yang dihasilkan dengan menggunakan katalis Ni-1%/H₅NZA dapat ditunjukkan pada tabel 4.4.

Tabel 4.4 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis Ni-1%/H₅NZA.

Golongan Senyawa	% Fraksi Bensin dan Fraksi Berat dalam Reaktan		
	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄
Paraffin	4.9403	3.0407	-
Olefin	9.3431	1.2858	-
Naftalen	-	-	-
aromatik	-	0.1005	0.7474
asam karboksilat	-	0.2057	2.0993
metil ester	1.8401	1.6891	0.5275
Aldehid	2.3934	0.1247	-
Keton	-	0.4599	-
Siklo	5.4642	-	-

Berdasarkan tabel 4.4, pemakaian katalis Ni-1%/H₅NZA dalam menghidrorengkah senyawa hidrokarbon berkisar antara C₅-C₁₁ memberikan kontribusi begitu besar jika dibandingkan dengan hidorengkah secara termal maupun secara katalis H₅NZA, terbukti dengan adanya logam Ni sebagai katalis bifungsional telah mampu menghidrorengkah MEFA menghasilkan fraksi parafin dengan konsentrasi sebesar yaitu 4.9403%.

4.3.4 Hidrorengkah Katalitik MEFA dengan Katalis Ni-2%/H₅NZA

Katalis Ni-2%/H₅-NZA memiliki arti bahwa katalis tersebut mengalami perlakuan impregnasi dengan logam Ni sebanyak 2% kepermukaan katalis H₅-NZA. Dari proses hidorengkah MEFA menggunakan katalis Ni-2%/H₅-NZA menghasilkan produk berupa cairan yang berwarna keruh kecoklatan sebanyak ± 4 mL.

Hasil analisis GC terlihat bahwa metil oleat dengan proses hidorengkah Ni-2%/H₅NZA sebagai katalis mampu menghidrorengkah senyawa yang lebih pendek dengan rentang waktu retensi yang dicapai 1.751 menit hingga 18.003 menit dengan puncak-puncak yang terbaca sejumlah 92 puncak dan menghasilkan puncak baru. Puncak-puncak tersebut mengalami pergeseran waktu retensi ke daerah yang lebih kecil. Jika dibandingkan dengan kromatogram termal retensi waktu yang dicapai ternyata lebih pendek serta intensitas puncaknya juga lebih rendah daripada intensitas puncak yang dihasilkan secara termal, ini jelas terbukti bahwa proses konversi yang dilakukan berhasil memutuskan rantai karbon dan menghasilkan senyawa yang memiliki waktu retensi yang lebih kecil dengan jumlah produk yang dihasilkan sebesar 79.6451% (lampiran E.5). Jika dibandingkan dengan katalis H₅NZA dan Ni-1%/H₅NZA, ternyata katalis Ni-2%/H₅NZA cukup lebih besar. Hal ini menunjukkan bahwa katalis Ni-2%/H₅-NZA telah meningkatkan terbentuknya senyawa-senyawa hidrokarbon fraksi pendek lebih baik dibandingkan dengan proses termal maupun hidorengkah menggunakan katalis Ni-1%/H₅-NZA. Adapun persentase konversi konsentrasi dari setiap senyawa MEFA yang dihasilkan dengan menggunakan katalis Ni-2%/H₅NZA dapat ditunjukkan pada tabel 4.5.

Tabel 4.5 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorengkah yang dihasilkan secara katalis Ni-2%/H₅NZA.

Golongan Senyawa	% Fraksi Bensin dan Fraksi Berat dalam Reaktan		
	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄
paraffin	5.9132	3.8296	-
olefin	15.9504	2.9383	-
naftalen	-	-	-
aromatik	-	0.1498	0.2915
asam karboksilat	-	0.1123	0.4255
metil ester	6.7205	6.6687	1.3361
aldehid	0.0437	1.1439	-
keton	-	0.2786	-
siklo	10.7060	-	-

Berdasarkan tabel 4.5, pemakaian katalis Ni-2%/H₅NZA cukup efektif dalam menghidrorengkah MEFA menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek jika dibandingkan dengan proses secara termal maupun katalis H₅NZA dan Ni-1%/H₅NZA, terbukti persentase konversi konsentrasi senyawa parafin dengan rantai hidrokarbon berkisar antara C₅-C₁₁ yang diperoleh cukup tinggi yaitu 5.9132%. Dalam kondisi seperti ini, katalis Ni-2%/H₅NZA bisa digunakan sebagai hidorengkah, akan tetapi penggunaan MEFA masih tergolong cukup rendah dalam fraksi gasoline meskipun telah mampu menghidrorengkah menjadi senyawa hidrokarbon yang lebih pendek, karena rantai hidrokarbon yang didapat lebih dominan senyawa alkena. Secara teori menyebutkan bahwa campuran yang ada dalam gasoline lebih dominan pada senyawa parafin, olefin, cicloalkana dan sedikit aromatik.

4.3.5 Hidrorengkah Katalitik MEFA dengan Katalis Ni-3%/H₅NZA

Katalis Ni-3/H₅-NZA memiliki arti bahwa katalis tersebut mengalami perlakuan impregnasi dengan logam Ni sebanyak 3% ke permukaan katalis H₅-NZA. Dari proses hidorengkah MEFA menggunakan katalis Ni-3%/H₅-NZA menghasilkan produk berupa cairan yang berwarna keruh kecoklatan sebanyak ± 4 mL.

Hasil analisis GC terlihat bahwa metil oleat dengan proses hidrorenkang Ni-3%/H₅NZA sebagai katalis mampu menghidrorenkang senyawa yang lebih pendek dengan rentang waktu retensi yang dicapai 1.7581 menit sampai 17.998 menit dengan puncak-puncak yang terbaca sejumlah 84 puncak. Puncak-puncak tersebut mengalami pergeseran waktu retensi ke daerah yang lebih kecil. Jika dibandingkan dengan kromatogram secara termal retensi waktu yang dicapai ternyata lebih pendek serta intensitas puncaknya juga lebih rendah daripada intensitas puncak yang dihasilkan termal, ini jelas terbukti bahwa proses konversi yang dilakukan berhasil memutuskan rantai metil ester dan menghasilkan senyawa yang memiliki waktu retensi yang lebih kecil dengan jumlah produk yang dihasilkan sebesar 44.9582% (lampiran E.6). Jika dibandingkan dengan jumlah produk hidrorenkang menggunakan katalis H₅NZA (60.1362%), Ni-1%/H₅NZA (65.8490%) maupun Ni-2%/H₅NZA (79.6451%) pada produk hidrorenkang dengan katalis Ni-3%/H₅NZA, ternyata jumlah produk yang dihasilkan lebih sedikit. Ini menandakan bahwa dengan penggunaan Ni-3%/H₅NZA sebagai katalis kurang maksimal dalam pembentukan senyawa-senyawa hidrokarbon fraksi pendek. Persentase senyawa yang didapatkan hasil konversi dalam MEFA menunjukkan tingkat keberhasilan penggunaan katalis tersebut dalam menghidrorenkang hidrokarbon fraksi pendeknya yang ditandai dengan banyaknya jumlah senyawa yang lebih dominan.

Persentase konversi konsentrasi dari setiap senyawa MEFA yang dihasilkan dengan menggunakan katalis Ni-3%/H₅NZA dapat ditunjukkan pada tabel 4.6.

Tabel 4.6 Persentase konversi MEFA dengan proses hidrorenkang yang dihasilkan secara katalis Ni-3%/H₅NZA.

Golongan Senyawa	% Fraksi Bensin dan Fraksi Berat dalam Reaktan		
	C ₅ -C ₁₁	C ₁₂ -C ₁₈	C ₁₉ -C ₂₄
paraffin	0.8944	0.6794	-
olefin	2.223	1.0884	-
naftalen	-	-	-
aromatik	-	0.1786	0.4671
asam kaboksilat	-	0.1457	2.1936
metil ester	0.6105	10.9902	4.6344
aldehid	0.6295	6.0355	-
keton	-	0.1081	-
Siklo	1.3921	-	-

Berdasarkan tabel 4.6, dapat dijelaskan bahwa dengan pemakaian katalis Ni-3%/H₅NZA dalam menghidrorengkah rantai hidrokarbon berkisar antara C₅-C₁₁ bisa tergolong kurang baik jika dibandingkan dengan proses hidrorengkah secara termal (pirolisis) maupun penggunaan katalis H₅NZA (0.0343%), Ni-1%/H₅NZA (4.9403%) dan Ni-2%/H₅NZA (5.9132%), terbukti persentase konsentrasi senyawa parafin yang dihasilkan cukup rendah yaitu 0.8944%. Fenomena ini dikarenakan konsentrasi logam Ni yang diimpregnasikan pada permukaan katalis H₅NZA terlalu pekat. Hal ini diduga karena terakumulasinya Ni di satu tempat sehingga mengurangi luas permukaan Ni yang dapat mengalami kontak dengan sampel. Semakin banyak logam yang diimpregnasikan maka semakin banyak pula yang tidak tertampung ke dalam zeolit karena melebihi kapasitas zeolit yang terbatas. Hal ini akan memberikan dispersi yang kurang baik (mengurangi aktivitas zeolit) terhadap proses hidrorengkah, sehingga produk yang dihasilkan tidak maksimal karena aktifitas katalis yang menurun.

4.4 Aktivitas dan Selektivitas Katalis

Pengujian aktivitas katalis ditentukan dari terbentuknya puncak - puncak baru pada kromatogram produk yang dibandingkan dengan jumlah dari metil ester oleat dan asam oleat dari kromatogram MEFA yang merupakan reaktan. Dengan adanya puncak-puncak baru yang terbentuk maka dapat diketahui pengaruh penggunaan katalis dalam proses hidrorengkah. Katalis yang digunakan dalam proses hidrorengkah adalah H₅NZA, Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA, dan Ni-3%/H₅NZA. Sedangkan selektivitas katalis hidrorengkah katalitik MEFA diamati dengan cara membandingkan masing-masing senyawa yang terbentuk dari hasil hidrorengkah dengan reaktan awal. Senyawa-senyawa ini dikelompokkan kedalam 2 kelompok, yaitu hidrokarbon rantai C₅-C₁₁ dan hidrokarbon rantai C₁₂-C₁₈, sehingga akan diketahui katalis lebih selektif terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon pada range C₅-C₁₁ atau C₁₂-C₁₈.

Aktivitas katalis dalam menghasilkan produk senyawa fraksi pendek didefinisikan sebagai konsentrasi MEFA setelah diproses dengan katalis (Ni/Zeolit) dibandingkan dengan konsentrasi senyawa awal MEFA (metil ester oleat dan asam oleat) sebelum diproses dengan katalis (Ni/Zeolit).

Penentuan aktivitas katalis dilakukan untuk mengetahui kemampuan masing-masing katalis dalam hidrorengkah reaktan menjadi senyawa fraksi pendek. Besarnya persentase aktivitas dari masing-masing katalis pada proses hidrorengkah metil ester oleat ditunjukkan dalam tabel 4.7 yang didapatkan di lampiran I.5.

Tabel 4.7 Aktivitas katalis.

No	Jenis hidrorengkah	% Aktivitas hasil hidrorengkah
1.	Termal	54.0074
2.	H ₅ NZA	68.9394
3.	Ni-1%/H ₅ NZA	75.4885
4.	Ni-2%/H ₅ NZA	91.3041
5.	Ni-3%/H ₅ NZA	51.5395

Berdasarkan tabel 4.7, aktivitas tertinggi hasil hidrorengkah dalam pemutusan ikatan antar molekul dalam reaktan dari senyawa yang mempunyai rantai karbon yang panjang menjadi senyawa yang mempunyai rantai karbon yang pendek dimiliki oleh katalis Ni-2%/H₅NZA jika dibandingkan dengan aktivitas jenis hidrorengkah yang lain. Penentuan aktivitas katalis terhadap pembentukan hidrokarbon fraksi pendek tidak terlepas dari sifat karakterisasi yang dimiliki katalis. Berdasarkan dari sifat keasamannya, katalis Ni-2%/H₅NZA memiliki keasaman diantara katalis Ni-1%/H₅NZA dan katalis Ni-3%/H₅NZA. Katalis Ni-2%/H₅NZA memiliki keasaman yang cukup tinggi (1.5215 mmol/g) jika dibandingkan dengan modifikasi katalis Ni-1%/H₅NZA, sehingga ikatan intermediet reaktan dan katalis relatif kuat, maka energi yang dibutuhkan lebih besar untuk meningkatkan aktivitas katalis. Pada temperatur 450°C energi yang diberikan cukup untuk mensuplai terjadinya reaksi, sehingga aktivitas katalis Ni-2%/H₅NZA meningkat. Tingginya keasaman akan berdampak pada banyaknya ion karbonium yang terbentuk, yang menyebabkan semakin

banyaknya tumbukan yang terjadi dengan reaktan yang dapat mempengaruhi jumlah produk yang dihasilkan pada saat proses hidrorengkah. Meskipun energi dan tumbukan katalis Ni-2%/H₅NZA tidak sebanyak tumbukan yang terjadi pada katalis Ni-3%/H₅NZA, kekurangan ini bisa ditutupi dengan banyaknya jumlah produk yang dihasilkan karena pada katalis Ni-2%/H₅NZA terdistribusi secara merata pada permukaan katalis H₅NZA yang pada akhirnya akan meningkatkan aktivitas katalis tersebut. Semakin besar kadar logam Ni yang diimbangkan mengakibatkan distribusi yang kurang merata dan hanya terakumulasi pada titik tertentu. Setyawan (2009) juga menjelaskan bahwa peningkatan keasaman katalis menunjukkan kekuatan asam pada permukaan katalis meskipun kekuatan asam tidak selalu sinergis dengan peningkatan jumlah situs asam Bronsted dan Lewis secara kuantitatif. Justru pada peningkatan jumlah keasaman lebih lanjut, cenderung akan menurunkan aktivitas katalis.

Selektivitas katalis didefinisikan sebagai kemampuan katalis untuk mengarah pada jenis produk tertentu. Dari beberapa penggunaan katalis yang digunakan, ternyata menghasilkan beberapa senyawa dengan konsentrasi yang beraneka ragam. Pada penelitian ini, selektivitas katalis dikelompokkan menjadi dua kelompok senyawa fraksi pendek (gasolin) dengan rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ dan senyawa-senyawa fraksi sedang (kerosin) dengan rantai hidrokarbon C₁₂-C₁₈. Dengan melihat konsentrasi terbesar dari dua fraksi hasil hidrorengkah yang diperoleh, sehingga dapat diketahui katalis-katalis yang dihasilkan tersebut selektif terhadap produk pada rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ atau C₁₂-C₁₈.

Distribusi senyawa-senyawa yang dihasilkan dari hidrorengkah MEFA menggunakan katalis Ni/Zeolit menggambarkan sebagai senyawa apa saja yang terkandung dalam menghasilkan senyawa-senyawa fraksi pendek (gasolin) dengan rantai hidrokarbon C₅-C₁₁ dan senyawa-senyawa fraksi sedang (kerosin) dengan rantai hidrokarbon C₁₂-C₁₈. Penentuan persentase selektivitas produk samahalnya dengan penentuan persentase konversi hasil hidrorengkah terhadap MEFA, bedanya hanya saja pada penentuan selektivitas katalis masih dibagi dengan reaktan awal atau MEFA sebelum dihidrorengkah dengan katalis Ni/Zeolit sehingga didapatkan

selektivitas yang terdapat pada lampiran J, kemudian dikelompokkan dan dijumlahkan kedalam senyawa hidrokarbon fraksi pendeknya, yaitu senyawa dengan golongan fraksi sedang (gasolin) dan fraksi berat (kerosin). Adapun tabel persentase selektivitas katalis yang menunjukkan pembentukan senyawa-senyawa dengan rantai hidrokarbon C_5-C_{11} dan $C_{12}-C_{18}$ yang dihasilkan dari hidrorengkah MEFA menggunakan katalis Ni/Zeolit dengan Alat GC-MS bisa dilihat pada tabel 4.8 yang didapatkan di lampiran J.

Tabel 4.8 Persentase selektivitas produk dari masing-masing katalis terhadap pembentukan senyawa – senyawa dengan rantai hidrokarbon C_5-C_{11} dan $C_{12}-C_{18}$.

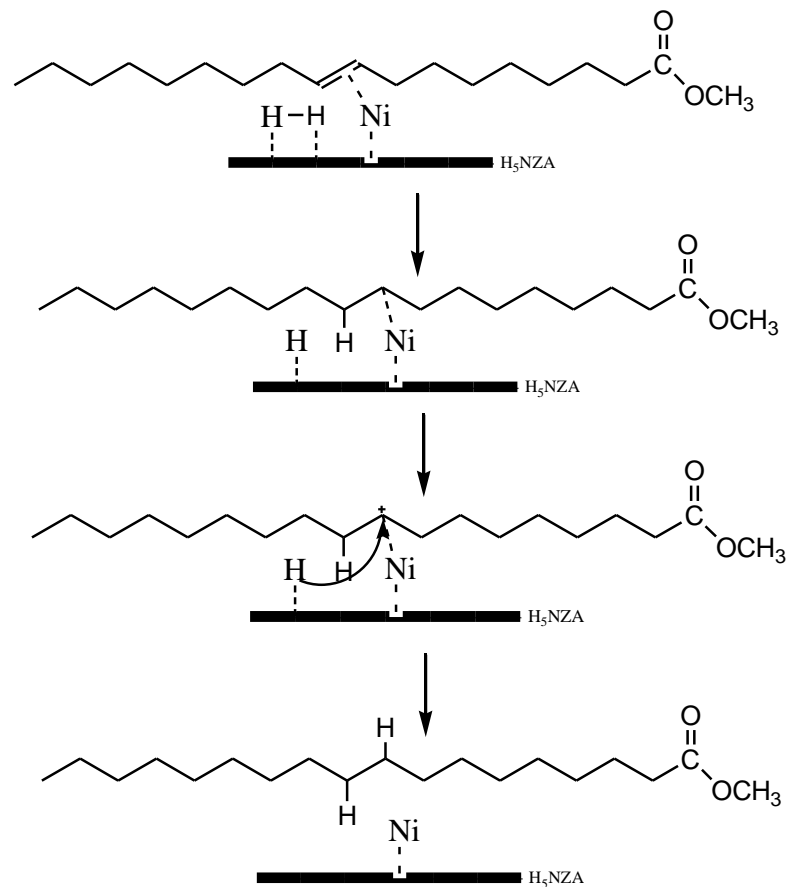
Selektivitas katalis terhadap pembentukan senyawa-senyawa hidrokarbon	Termal	Katalis			
		H ₅ NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni-3%/H ₅ NZA
$C_5 - C_{11}$	16.9560%	7.3540%	19.4236%	37.3350%	5.2722%
$C_{12} - C_{18}$	3.8798%	8.5203%	8.1532%	11.5439%	2.6027%

Berdasarkan tabel 4.8, proses hidrorengkah dengan menggunakan katalis Ni-2%/H₅NZA memiliki selektivitas paling tinggi terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon rantai C₅-C₁₁ jika dibandingkan dengan proses secara termal maupun dengan katalis Ni/Zeolit lainnya. Katalis Ni-2%/H₅NZA lebih selektif terhadap konversi MEFA menjadi senyawa fraksi hidrokarbon dengan rantai atom C₅-C₁₁ dibandingkan dengan katalis Ni-1%/H₅NZA dan Ni-3%/H₅NZA, sehingga dapat disimpulkan bahwa dengan adanya katalis Ni-2%/H₅NZA sebagai katalis bifungsional telah mampu meningkatkan terbentuknya senyawa hidrokarbon C₅-C₁₁.

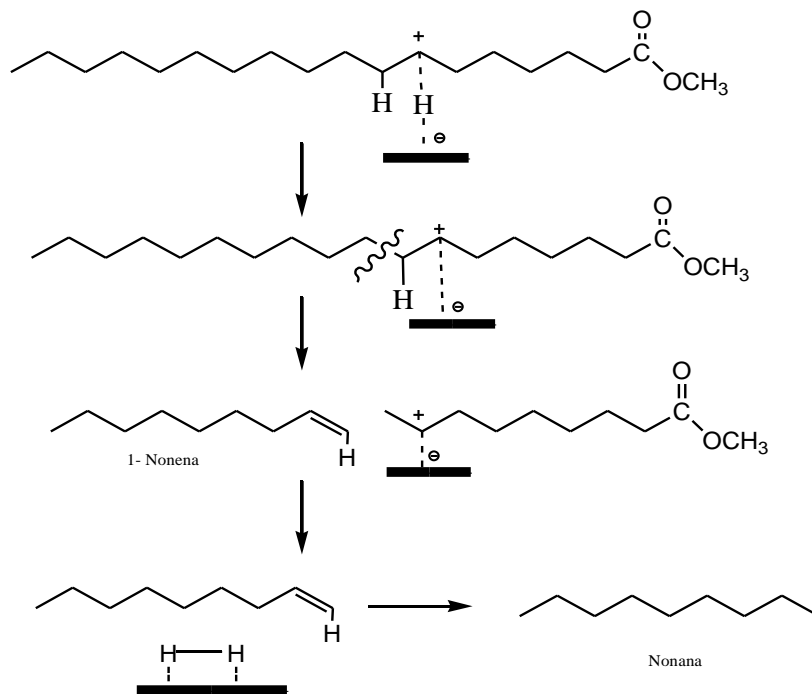
Hasil konversi senyawa dari proses hidrorengkah seperti yang tercantum pada lampiran F menunjukkan beberapa senyawa yang dominan melalui proses hidrorengkah yang dihasilkan. Senyawa-senyawa yang dominan dan memiliki konsentrasi cukup besar hasil dari proses hidrorengkah adalah nonana, bisiklo/siklo

dan 1-decene. Tiong Sie.,S (1992) menyatakan bahwa dalam proses perengkahan hidrokarbon dengan katalis asam dapat berlangsung melalui mekanisme β -scission yaitu perengkahan yang terjadi melalui proses pemutusan ikatan C-C pada posisi β dari ion karbonium sehingga akan menghasilkan produk parafins dan olefins. Berikut adalah perkiraan skema mekanisme hidrocracking metil oleat untuk menghasilkan produk olefins dan parafins dapat ditunjukkan pada gambar 4.12.

a. Proses hidrogenasi katalitik



b. Proses hidrorengkah melalui proses mekanisme β -scission



Gambar 4.12. Perkiraan skema mekanisme hidrocracking metil oleat

BAB 5. PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Dari uraian hasil dan pembahasan, maka dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

- a. Karakterisasi katalis Ni/H₅-NZA dengan variasi konsentrasi 1%, 2% dan 3% dapat meningkatkan keasaman, tetapi menurunkan rasio Si/Al,
- b. Katalis Ni-2%/H₅NZA memiliki aktivitas dan selektivitas yang lebih baik daripada modifikasi katalis yang lain dalam menghidrorengkah metil ester oleat menjadi senyawa yang lebih pendek dengan hidrokarbon C₅ - C₁₁ pada golongan olefin.

5.2 Saran

Perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk meningkatkan rasio Si/Al yang berkaitan dengan dealuminasi dalam proses pengasaman dengan menggunakan konsentrasi HCl yang lebih tinggi dan penggunaan kadar metil oleat yang lebih murni serta penambahan analisa GC-MC yang tidak hanya satu reaktan saja yang dianalisa sehingga aktivitas dan selektivitas katalis Ni/Zeolit bisa diketahui tingkat keberhasilannya dalam proses hidrorengkah katalitik metil esternya.

DAFTAR PUSTAKA

- Anonim. Tanpa Tahun. [http://: Kromatografi _ Chem-Is-Try.Org _ Situs Kimia Indonesia _ .htm](http://Kromatografi_Chem-Is-Try.Org_Situs_Kimia_Indonesia_.htm) [09 November 2010].
- Anonim. Tanpa Tahun. [http://: Spektroskopi-serapan-atom-spekroskopi.html _ Chem-Is-Try.Org _ Situs Kimia Indonesia](http://Spektroskopi-serapan-atom-spekroskopi.html_Chem-Is-Try.Org_Situs_Kimia_Indonesia) [09 November 2010].
- Anonim. Tanpa Tahun. [http://:Artikel-Ilmiah-D-Setyawan-PH-2009- kirim-Ke-LEMIGAS-Edit-1.htm](http://Artikel-Ilmiah-D-Setyawan-PH-2009-kirim-Ke-LEMIGAS-Edit-1.htm) [17 Mei 2011].
- Abiney L. Cardoso. 2008. *Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation*. Brazil: Departament of Chemistry, Federal University of Vicosa, Minas Gerais.
- Augustine, R.L. 1996. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. New York: Marcell Dekker Inc.
- Anderson, J.R. and Boudart, M., 1981. *Catalysis Science and technology*. First Edition. Berlin: Springier Verlag.
- Astutik, D.R. 2005. "Aktivitas Katalis NZA dan H5NZA dalam Reaksi Konversi Jelantah menjadi Senyawa Fraksi Bahan Bakar pada Variasi Jenis Alkohol sebagai Umpan Pancingan". Tidak Diterbitkan. Skripsi. Jember: FMIPA Universitas Jember.
- Barrer, R.M. 1987. *Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. London: Academic Press.
- Campbell, I.M. 1988. *Catalysis at Surface*. New York: Chapman and Hall Ltd.
- Catherine M. 2002. "Pengaruh Kadar Logam Nikel Terhadap Aktivitas Katalis Ni/Zeolit-Y dalam Reaksi Hidrorengkah Minyak Bumi". Tidak Diterbitkan. Tesis. Yogyakarta: Program Pasca Sarjana UGM.

- Christian, D. and Gary. 1994. *Analytical Chemistry*. New York: John Wiley and Sons Inc.
- Dedy. 2008. Proses Hydrocracking Minyak Kelapa Sawit dengan Katalis Ni/Zeolit. Tidak Diterbitkan. Tesis Teknik Kimia. Surabaya: Program Pascasarjana ITS.
- Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral Republik Indonesia siaran pers No. 24/HUMAS DESDM/2008.
- Gates, B.C. *et al.* 1979. *Chemistry of Catalytic Processes*. New York: Mc. Graw-Hill Book Co.
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*. Malaysia: University Teknologi Malaysia.
- Hasyim, W. 2007. “Studi Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni(II)/H₅NZA dan Zn(II)/ H₅NZA dalam Konversi Plastik menjadi Senyawa Fraksi Bahan Bakar Cair”. Tidak Diterbitkan. Skripsi. Jember: FMIPA Universitas Jember.
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI-Press.
- Khairinal, Trisunaryanti, W. 2000. *Dealuminasi Zeolit Alam Wonosari dengan Perlakuan asam dan Proses Hidrotermal*. Yogyakarta: Prosiding Seminar Nasional Kimia VIII.
- Nurjannah. 2009. *Perengkahan Katalitik Asam Oleat Untuk Menghasilkan Biofuel Menggunakan HZSM-5 Sintesis*. Bandung: *Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI 2009*.
- Oudejans, J.C. 1984. *Zeolite Catalyst in Some Organic Reaction*. Holland: The Netherland Foundations for Chemical Research.
- Richardson James T. 1989. *Principles of Catalyst Development*. New York: Plenum Press.
- Satterfield, C.N. 1980. *Heterogeneous Catalysis in Practices*. New York: Mc. Graw-Hill Book Co

- Setyawan, P.H.D. 2001. "Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirai". Tidak Diterbitkan. Tesis. Yogyakarta: Pasca Sarjana UGM.
- Sie, Tiong. 1992. "Acid-Catalyzed Cracking of Paraffins Hydrocarbons. Discussion of Existing Mechanisms and Proposal of a New Mechanism". Amsterdam: *Journal Industrial and Engineering Chemical Research*, Vol. 31 (1):1881-1889.
- Skoog, D.A. 1993. *Analytical Chemistry An Introduction International Edition*. 6th Ed. Saunders College Publishing.
- Smith, K. 1992. *Solid Support and Catalyst in Organic Synthesis*. London: Ellis Horwood PTR.
- Srihapsari, D. 2006. "Penggunaan zeolit alam yang telah diaktivasi dengan larutan HCl untuk menjerap logam-logam penyebab kesadahan air" Tidak Diterbitkan. Skripsi. Semarang: Universitas Negeri Semarang.
- Suyartono dan Husaini. 1991. *Tinjauan Terhadap Kegiatan Lit-Bang Pemanfaatan Zeolit Indonesia Yang Dilakukan Oleh PPTM periode 1980 – 1990*. Buletin PPTM 13(4):1-13.
- Susanto H.B. 2008. "Sintesis Pelumas Dasar Bio Melalui Esterifikasi Asam Oleat Menggunakan Katalis Asam Heteropoli/Zeorlit". Tidak Diterbitkan. Skripsi. Jakarta: Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.
- Sutarti, M. dan M. Rachmawati. 1994. *Zeolit: Tinjauan Literatur*. Jakarta: Pusat Dokumentasi dan Informasi LIPI.
- Soerawidjaja, Tatang H. 2006. *Minyak-Lemak dan Produk-Produk Kimia lain dari Kelapa, Handout Kuliah Proses Industri Kimia*. Program Studi Teknik Kimia. Bandung: Institut Teknologi Bandung.
- Syah, A. 2006. *Biodiesel Jarak Pagar. Bahan Bakar Alternatif Yang Ramah Lingkungan*. Jakarta: Agromedia Pustaka.
- Trisunaryanti, et. al. 1996. "Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of Paraffin". Japan: *Journal of The Japan Petroleum Institute*. Vol. 39: 20-25.

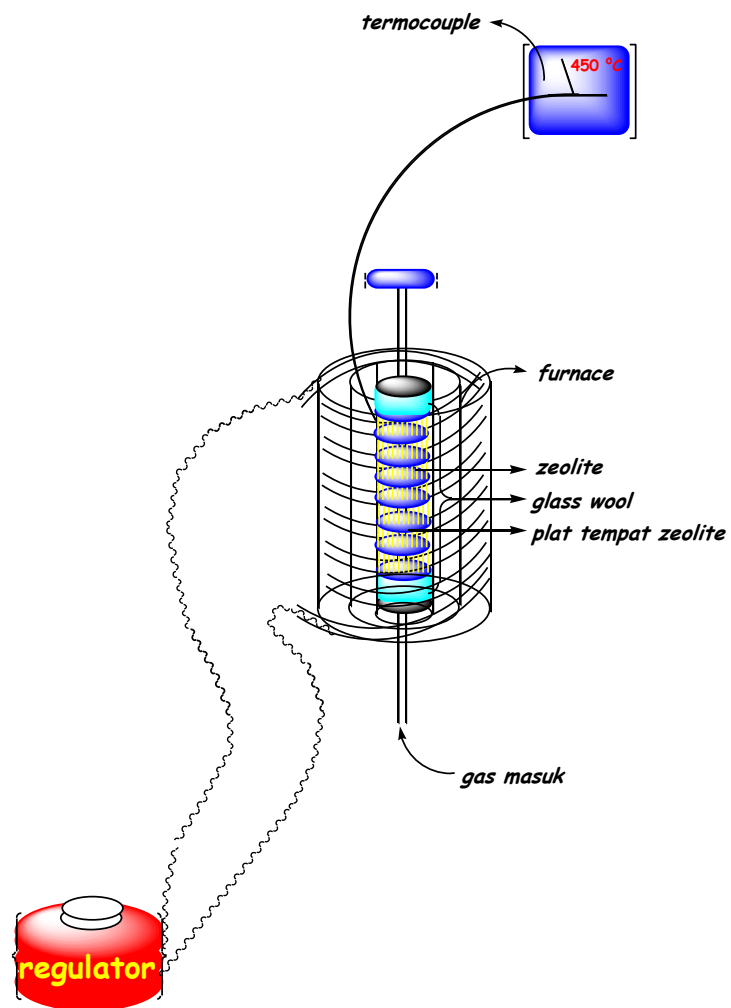
Widyawati, Yeti. 2007. *Disain Proses Dua Tahap Esterifikasi-Tranesterifikasi (estrans) pada Pembuatan Metil Ester (biodiesel) dari Minyak Jarak Pagar (jatropha curcas.l)*. Bogor: Sekolah Pascasarjana Institut Pertanian.

Zainuddin, 1988. *Kursus Instrumental Atomic Absorption Spectrofotometer (paket A)*. Surabaya: Universitas Airlangga.

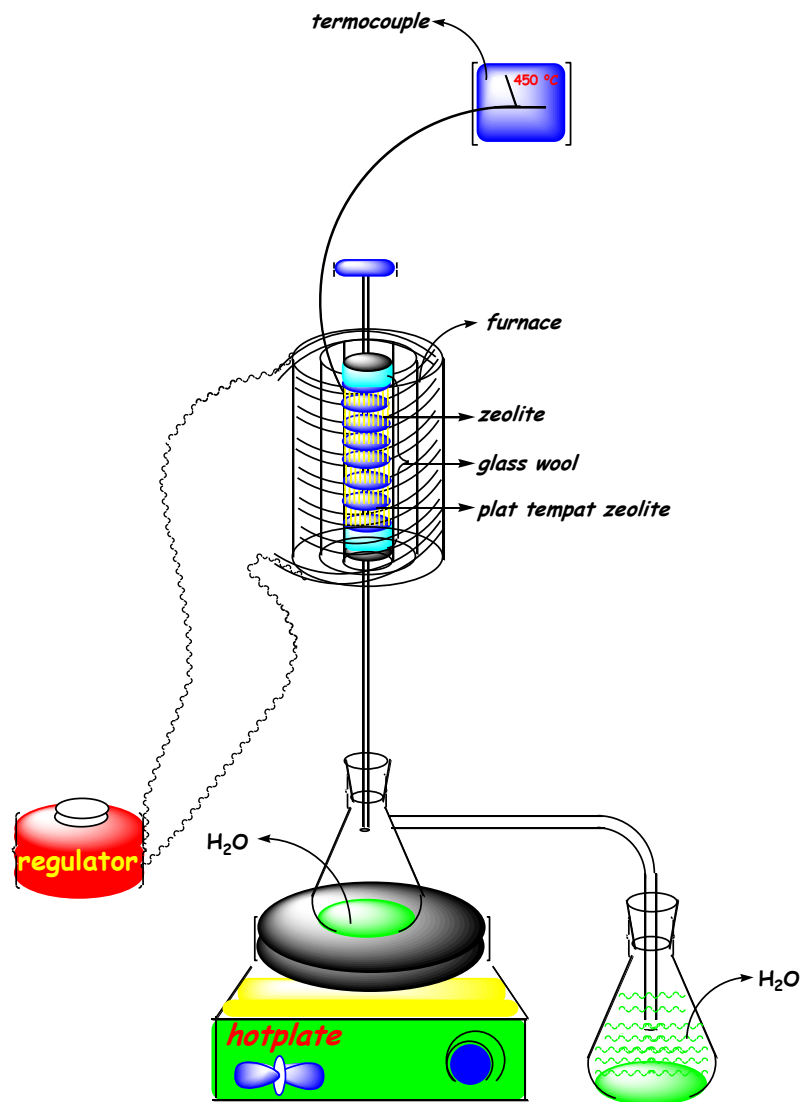
LAMPIRAN

Lampiran A. Gambar Susunan Alat Penelitian

A.1 Gambar Susunan Alat Kalsinasi dan Oksidasi.



A.2 Gamabar Susunan Alat Hidrotermal.

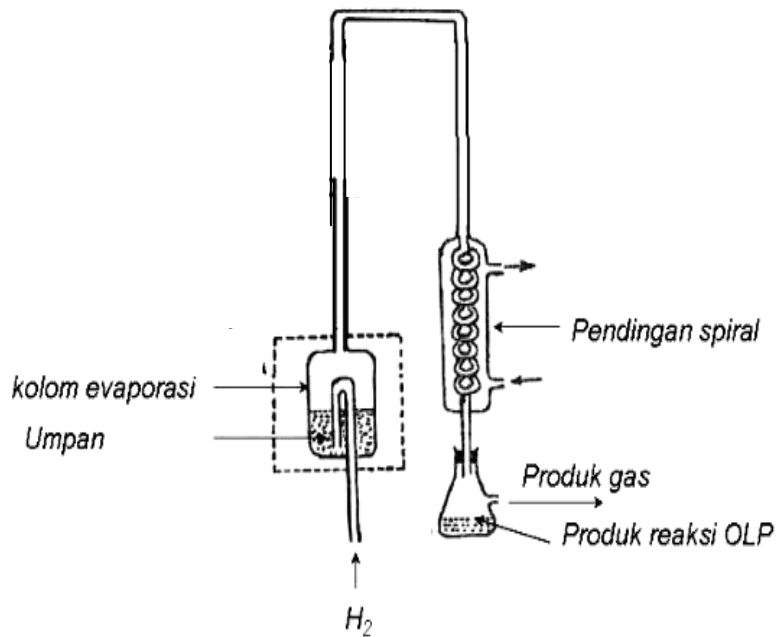


A.3 Gambar Susunan Alat Analisis Keasaman

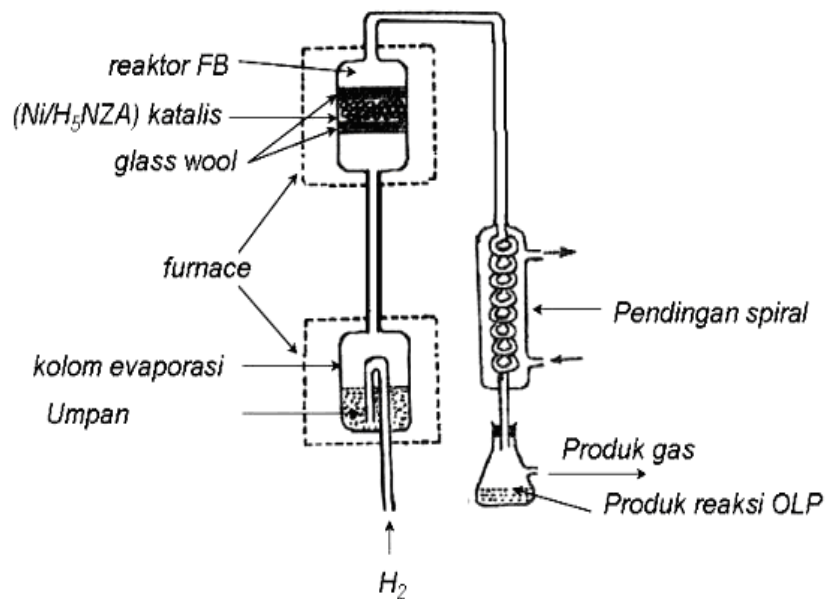


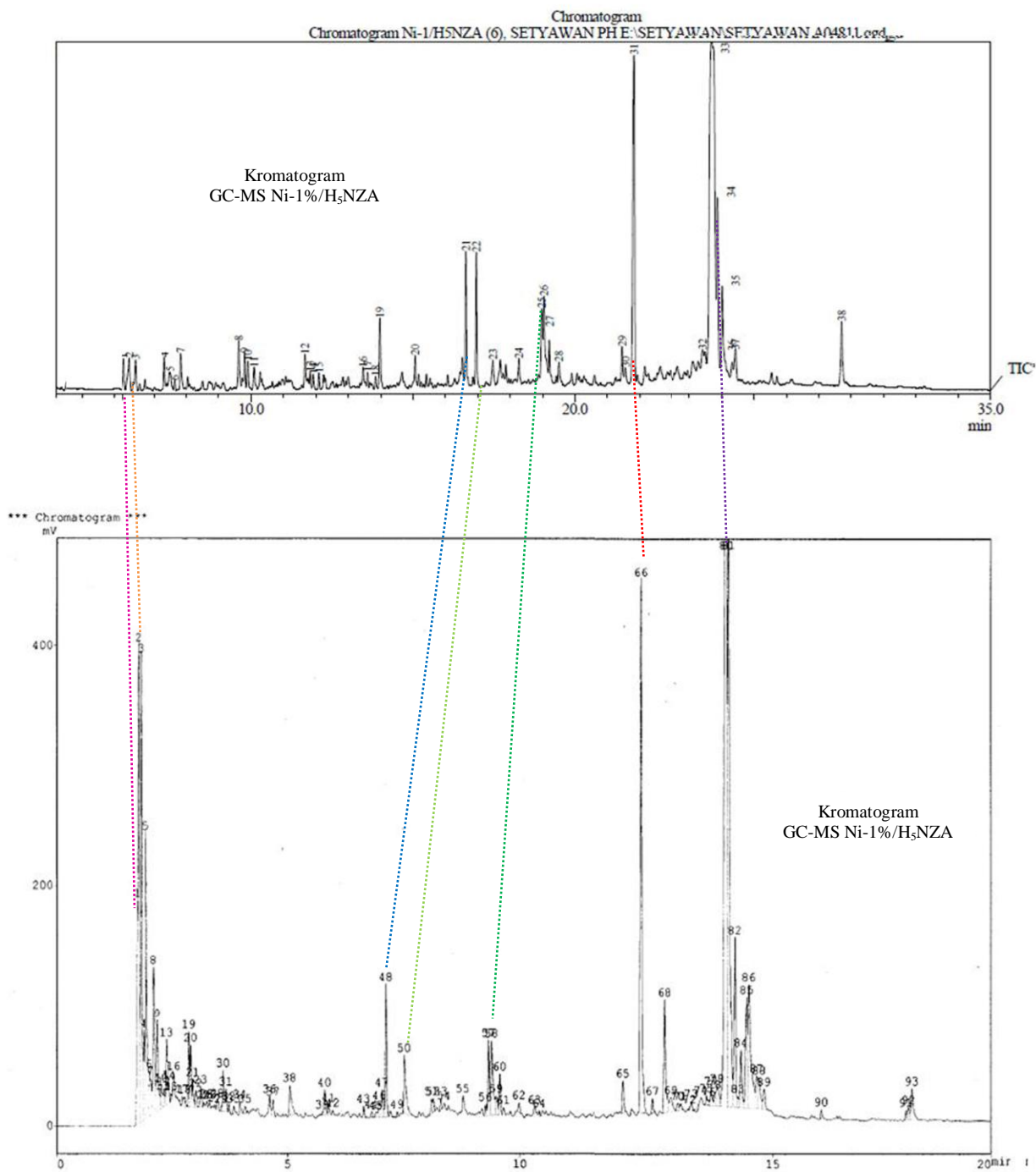
Lampiran B. Gambar Susunan Reaktor untuk Hidrorengkah

B.1 Hidrorengkah Termal

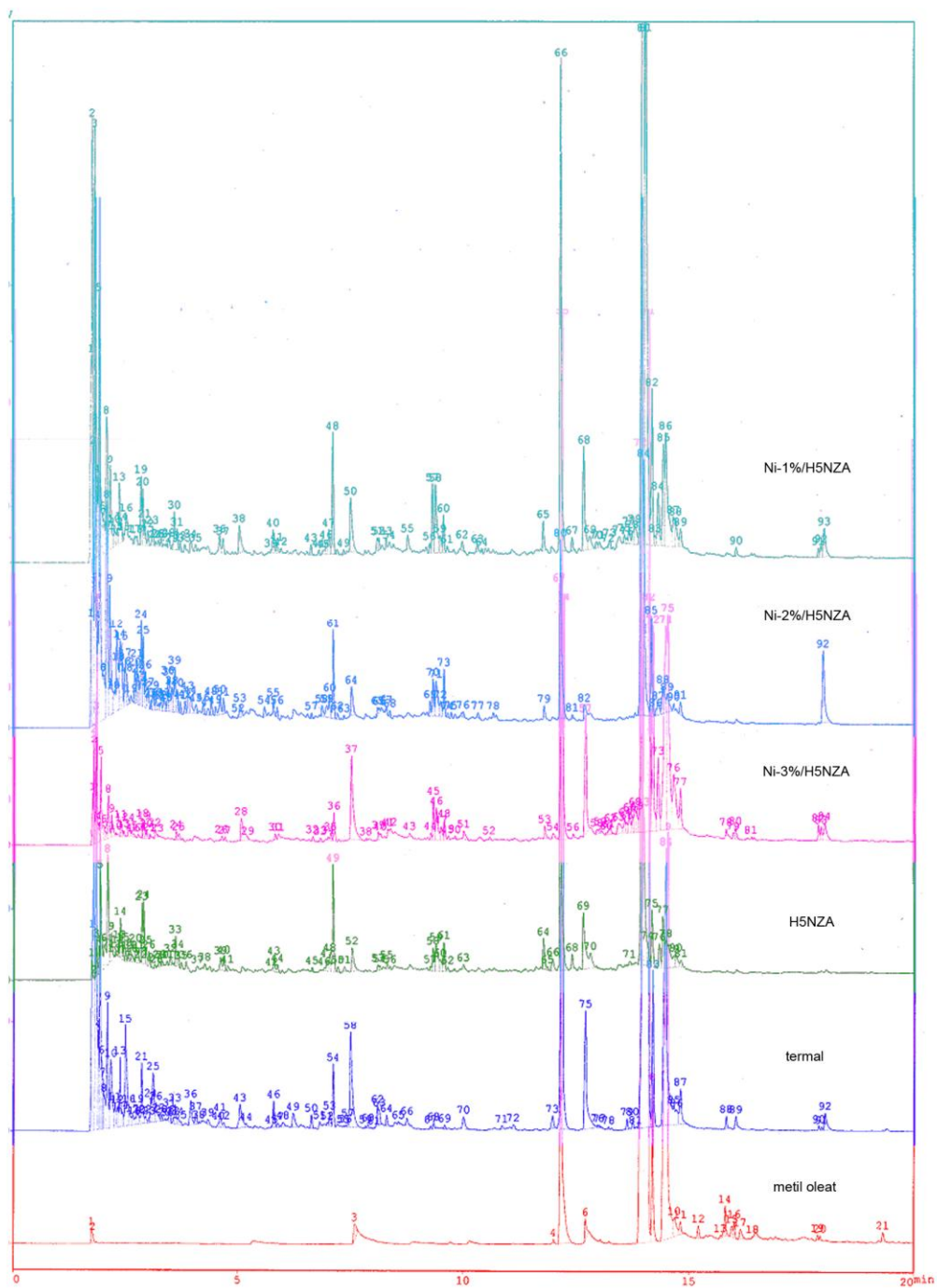


B.2 Hidrorengkah Katalitik



Lampiran C: Kromatogram GCMS dan GC Katalis Ni-1%/H₅NZA.

Lampiran D : Kromatogram GC dari Katalis Ni-1%/H₅NZA, Ni-2%/H₅NZA, Ni-3%/H₅NZA , H₅NZA, Termal dan Metil Oleat.



Lampiran E. Data Tabel Puncak-puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik.

E.1 Kromatogram Produk Katalitik Metil Oleat (MERCK).

No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi
1	1.746	0.1477
2	1.772	0.0975
3	7.581	0.3873
4	12.003	0.0456
5	12.161	6.9864
6	12.706	0.3989
7	14.095	72.8728
8	14.194	2.1693
9	14.514	14.3577
10	14.679	0.6196
11	14.812	0.2158
12	15.207	0.1956
13	15.700	0.0441
14	15.804	0.4903
15	15.951	0.2059
16	16.007	0.2244
17	16.140	0.2398
18	16.413	0.0136
19	17.857	0.0664
20	17.915	0.0587
21	19.313	0.1625
Jumlah		99.9999

Keterangan : ■ Dijadikan Sebagai Reaktan Awal (Metil oleat + Asam oleat)

$$\text{Reaktan awal} = 72.8728\% + 14.3577\%$$

$$= 87.2305\%$$

E.2 Puncak - puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik Termal Metil Oleat.

No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi	No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi
1	1.752	1.9371	47	5.876	0.0574
2	1.779	3.7141	48	5.995	0.0821
3	1.832	5.0647	49	6.217	0.2611
4	1.892	0.6766	50	6.619	0.1390
5	1.926	2.3032	51	6.802	0.0755
6	1.963	0.6506	52	6.963	0.0327
7	1.996	0.3614	53	7.024	0.1341
8	2.027	0.4146	54	7.104	0.5851
9	2.092	1.3351	55	7.328	0.0099
10	2.178	1.2581	56	7.372	0.0135
11	2.267	0.2870	57	7.433	0.0696
12	2.329	0.2700	58	7.482	1.7079
13	2.381	0.6528	59	7.820	0.0187
14	2.438	0.1601	60	7.872	0.0387
15	2.499	1.4906	61	8.008	0.0058
16	2.580	0.2436	62	8.084	0.2456
17	2.668	0.1268	63	8.122	0.1698
18	2.714	0.0681	64	8.286	0.1097
19	2.775	0.2337	65	8.547	0.0204
20	2.810	0.0458	66	8.734	0.1002
21	2.866	0.6179	67	9.261	0.0295
22	2.952	0.0839	68	9.329	0.0595
23	3.033	0.0449	69	9.570	0.0411
24	3.073	0.2097	70	9.993	0.2309
25	3.122	0.7079	71	10.844	0.0495
26	3.185	0.2336	72	11.099	0.0676
27	3.248	0.0607	73	11.972	0.1884
28	3.310	0.0583	74	12.182	11.4825
29	3.392	0.0135	75	12.698	2.1373
30	3.450	0.0177	76	12.973	0.0163
31	3.484	0.1366	77	13.022	0.0180
32	3.573	0.0603	78	13.217	0.0186
33	3.612	0.2252	79	13.622	0.1050
34	3.675	0.0821	80	13.747	0.1011
35	3.737	0.0430	81	13.812	0.0231
36	3.956	0.3373	82	14.067	45.7573
37	4.073	0.1452	83	14.186	1.7519
38	4.140	0.0164	84	14.473	7.1316
39	4.338	0.0787	85	14.654	0.0309
40	4.575	0.0474	86	14.709	0.0272

41	4.614	0.1621	87	14.802	0.5828
42	4.688	0.0645	88	15.814	0.1332
43	5.048	0.5105	89	16.027	0.1452
44	5.187	0.0363	90	17.872	0.0440
45	5.743	0.0118	91	17.934	0.0302
46	5.787	0.2960	92	18.010	0.3248
Jumlah					100.000

Keterangan : ■ (Metil Oleat + Asam Oleat)

Reaktan = (45.7573 + 7.1316)%

= 58.8889%

Produk = Semua hasil hidorengkah – Reaktan

= (100 – 58.889)%

= 47.111%

■ = Konsentrasi yang diambil dari puncak GC yang telah disamakan dengan puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA, kemudian dikelompokkan kedalam lampiran “f”.

E.3 Puncak - puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik H₅NZA Hidorengkah Metil Oleat.

No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi	No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi
1	1.738	0.3790	42	5.738	0.0757
2	1.792	0.0343	43	5.787	0.4970
3	1.847	0.8859	44	5.869	0.2627
4	1.903	0.6505	45	6.627	0.1213
5	1.939	3.2639	46	6.895	0.1298
6	2.014	0.6793	47	6.961	0.4301
7	2.055	0.5870	48	7.021	0.6816
8	2.109	3.8317	49	7.103	3.3119
9	2.182	1.1833	50	7.199	0.1998
10	2.245	0.0388	51	7.345	0.1434
11	2.273	0.0821	52	7.516	1.2421
12	2.334	0.1675	53	8.087	0.1853
13	2.365	0.2839	54	8.127	0.1292
14	2.388	1.4308	55	8.283	0.2372
15	2.441	0.3345	56	8.357	0.1045
16	2.499	0.3186	57	9.252	0.1456
17	2.559	0.2866	58	9.313	0.8748
18	2.637	0.3248	59	9.380	1.6873
19	2.685	0.0777	60	9.471	0.6070
20	2.728	0.5986	61	9.554	0.9700

21	2.777	0.3030	62	9.635	0.1619
22	2.837	0.0287	63	9.988	0.1707
23	2.870	1.4488	64	11.769	1.1797
24	2.909	1.5853	65	11.853	0.1351
25	2.956	0.5697	66	11.974	0.6170
26	3.022	0.5256	67	12.155	15.3552
27	3.147	0.1128	68	12.404	0.4560
28	3.198	0.0457	69	12.652	3.4252
29	3.258	0.2072	70	12.813	1.0953
30	3.320	0.1254	71	13.677	0.1674
31	3.429	0.1323	72	13.966	24.5086
32	3.496	0.3451	73	14.002	5.3808
33	3.612	0.9990	74	14.075	0.8462
34	3.670	0.4824	75	14.176	1.9874
35	3.741	0.2054	76	14.332	1.0586
36	3.843	0.2142	77	14.414	2.4592
37	4.100	0.1831	78	14.486	2.7905
38	4.262	0.2347	79	14.643	0.6790
39	4.615	0.5815	80	14.702	0.6861
40	4.769	0.4762	81	14.812	0.3431
41	4.769	0.2137			
Jumlah					100.000

Keterangan : ■ (Metil Oleat + Asam Oleat)

Reaktan = (15.3552 + 24.5086)%

= 39.8638%

Produk = Semua hasil hidorengkah – Reaktan

= (100 – 39.8638)%

= 60.1362%

■ = Konsentrasi yang diambil dari puncak GC yang telah disamakan dengan puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA, kemudian dikelompokkan kedalam lampiran “F”.

E.4 Puncak - puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik Ni-1%/H₅NZA Hidorengkah Metil Oleat.

No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi	No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi
1	1.751	2.8032	48	7.105	1.6858
2	1.778	4.9403	49	7.345	0.0616
3	1.833	5.4642	50	7.497	1.3016
4	1.893	0.8210	51	8.087	0.2057

5	1.926	3.9143	52	8.124	0.1799
6	1.998	0.4527	53	8.283	0.1279
7	2.028	0.5645	54	8.358	0.0637
8	2.093	2.3934	55	8.762	0.2288
9	2.176	1.5526	56	9.248	0.1359
10	2.266	0.2404	57	9.312	1.0722
11	2.295	0.1311	58	9.379	1.5651
12	2.327	0.2095	59	9.479	0.3871
13	2.381	0.9658	60	9.556	0.5222
14	2.435	0.1849	61	9.636	0.1071
15	2.480	0.0823	62	9.975	0.1587
16	2.539	0.4755	63	10.316	0.1005
17	2.725	0.1012	64	10.413	0.0557
18	2.773	0.1683	65	11.773	0.4599
19	2.865	0.7563	66	12.167	8.3867
20	2.905	0.6546	67	12.411	0.2016
21	2.949	0.3168	68	12.679	2.0993
22	3.019	0.1911	69	12.811	0.4542
23	3.122	0.3218	70	12.961	0.1350
24	3.189	0.0494	71	13.017	0.1090
25	3.255	0.0857	72	13.213	0.0383
26	3.311	0.0755	73	13.251	0.1360
27	3.423	0.0405	74	13.457	0.2905
28	3.485	0.1632	75	13.574	0.1250
29	3.562	0.0647	76	13.627	0.0753
30	3.609	0.5627	77	13.678	0.3131
31	3.669	0.3043	78	13.755	0.2514
32	3.735	0.1024	79	13.805	0.5125
33	3.839	0.0864	80	14.003	21.8538
34	3.972	0.2334	81	14.051	12.2972
35	4.080	0.1289	82	14.186	2.4806
36	4.613	0.2700	83	14.246	0.1513
37	4.687	0.2451	84	14.317	1.0862
38	5.044	0.6409	85	14.439	2.1397
39	5.738	0.0375	86	14.488	3.2371
40	5.786	0.3468	87	14.653	0.6446
41	5.872	0.1407	88	14.705	0.6778
42	5.962	0.0577	89	14.810	0.3711
43	6.621	0.1401	90	16.043	0.1270
44	6.794	0.0662	91	17.873	0.1247
45	6.892	0.1144	92	17.929	0.2057
46	6.964	0.2103	93	18.003	0.7474
47	7.024	0.4357			
Jumlah					100.000

Keterangan :  (Metil Oleat + Asam Oleat)


Reaktan = $(21.8538 + 12.2972)\%$

= 34.1510%

Produk = Semua hasil hidrorengkah – Reaktan

= $(100 - 34.1510)\%$

= 65.8490%

 = Konsentrasi yang diambil dari puncak GC yang telah disamakan dengan puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA, kemudian dikelompokkan kedalam lampiran “F”.

E.5 Puncak - puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik Ni-2%/H₅NZA Hidrorengkah Metil Oleat.

No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi	No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi
1	1.732	1.0723	47	4.337	0.1802
2	1.779	5.9132	48	4.412	0.3404
3	1.828	10.7060	49	4.506	0.1878
4	1.890	1.3542	50	4.606	0.4232
5	1.922	10.4511	51	4.684	0.2690
6	1.999	0.0437	52	5.008	0.0424
7	2.022	0.1086	53	5.049	0.3175
8	2.089	5.2864	54	5.584	0.1927
9	2.152	2.9512	55	5.781	0.2677
10	2.235	0.2974	56	5.864	0.1725
11	2.261	0.3649	57	6.618	0.0857
12	2.312	1.5829	58	6.849	0.2590
13	2.346	0.5794	59	6.959	0.3350
14	2.377	1.3672	60	7.021	0.5107
15	2.421	1.0503	61	7.104	1.5232
16	2.480	0.3996	62	7.194	0.1271
17	2.499	0.6612	63	7.338	0.0627
18	2.528	0.5523	64	7.505	0.7720
19	2.625	0.1249	65	8.081	0.1362
20	2.711	0.5536	66	8.120	0.0643
21	2.764	0.6333	67	8.276	0.1123
22	2.793	0.4729	68	8.356	0.0998
23	2.832	0.2266	69	9.245	0.2484
24	2.861	1.3444	70	9.312	0.7473
25	2.901	1.0861	71	9.378	1.2348
26	2.945	0.6124	72	9.480	0.4055
27	3.012	0.4286	73	9.555	0.8026
28	3.077	0.1252	74	9.637	0.0715
29	3.111	0.3828	75	9.714	0.1076

30	3.183	0.2161	76	9.983	0.1498
31	3.246	0.1633	77	10.313	0.0941
32	3.295	0.2156	78	10.655	0.0899
33	3.359	0.1995	79	11.782	0.2786
34	3.385	0.1182	80	12.145	4.7157
35	3.412	0.0806	81	12.407	0.0724
36	3.446	0.4515	82	12.677	0.4255
37	3.473	0.8148	83	13.953	15.2181
38	3.543	0.5294	84	13.993	5.1368
39	3.602	1.0055	85	14.157	1.9999
40	3.663	0.4182	86	14.253	0.1265
41	3.726	0.1760	87	14.314	0.3914
42	3.829	0.2296	88	14.417	1.1439
43	3.895	0.5703	89	14.508	0.6818
44	3.952	0.4329	90	14.648	0.1208
45	4.075	0.2550	91	14.796	0.2915
46	4.237	0.1904	92	17.963	2.1648
Jumlah					100.000

Keterangan : ■ (Metil Oleat + Asam Oleat)

$$\begin{aligned} \text{Reaktan} &= (15.2181 + 5.1368)\% \\ &= 20.3549\% \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Produk} &= \text{Semua hasil hidorengkah} - \text{Reaktan} \\ &= (100 - 20.3549)\% \\ &= 79.6451\% \end{aligned}$$

■ = Konsentrasi yang diambil dari puncak GC yang telah disamakan dengan puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA, kemudian dikelompokkan kedalam lampiran "f".

E.6 Puncak - puncak Baru yang Muncul pada Kromatogram Produk Katalitik Ni-3%/H₅NZA Hidorengkah Metil Oleat.

No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi	No	Waktu retensi (menit)	Konsentrasi
1	1.758	0.5709	43	8.782	0.0483
2	1.786	0.8944	44	9.250	0.0830
3	1.841	1.3921	45	9.313	0.5685
4	1.900	0.1664	46	9.380	0.6547
5	1.937	1.1038	47	9.483	0.2312
6	2.010	0.1826	48	9.555	0.2624
7	2.058	0.1042	49	9.636	0.0574
8	2.110	0.6295	50	9.787	0.0278
9	2.186	0.3262	51	9.992	0.1768

10	2.279	0.0188	52	10.559	0.0374
11	2.394	0.1143	53	11.789	0.1786
12	2.414	0.0954	54	11.974	0.1081
13	2.454	0.0551	55	12.167	8.6149
14	2.564	0.1847	56	12.415	0.0519
15	2.630	0.0609	57	12.695	2.1936
16	2.685	0.0325	58	12.947	0.0786
17	2.767	0.0349	59	13.023	0.0764
18	2.878	0.1755	60	13.163	0.0389
19	2.917	0.1718	61	13.200	0.0439
20	2.966	0.0995	62	13.243	0.1351
21	3.036	0.0378	63	13.428	0.3654
22	3.154	0.1366	64	13.562	0.2699
23	3.207	0.0231	65	13.609	0.1395
24	3.627	0.1069	66	13.665	0.3865
25	3.682	0.0920	67	13.747	0.2443
26	4.629	0.0425	68	13.788	0.3971
27	4.702	0.0428	69	13.828	0.3078
28	5.063	0.6105	70	14.043	44.7222
29	5.208	0.0299	71	14.070	10.3196
30	5.804	0.0667	72	14.184	2.8588
31	5.883	0.0817	73	14.290	1.2715
32	6.630	0.0560	74	14.471	6.0355
33	6.803	0.0395	75	14.514	4.6113
34	6.973	0.0406	76	14.634	1.7666
35	7.030	0.0894	77	14.789	0.6924
36	7.110	0.3562	78	15.805	0.1011
37	7.490	2.0048	79	15.960	0.0964
38	7.818	0.0227	80	16.013	0.1626
39	8.093	0.1014	81	16.360	0.0212
40	8.135	0.0683	82	17.856	0.1930
41	8.303	0.1457	83	17.917	0.2054
42	8.363	0.0890	84	17.998	0.4671
Jumlah					100.000

Keterangan : ■ (Metil Oleat + Asam Oleat)

Reaktan = (44.7222 + 10.3196)%

= 55.0418%

Produk = Semua hasil hidrerenkahan – Reaktan

= (100 – 55.0418)%

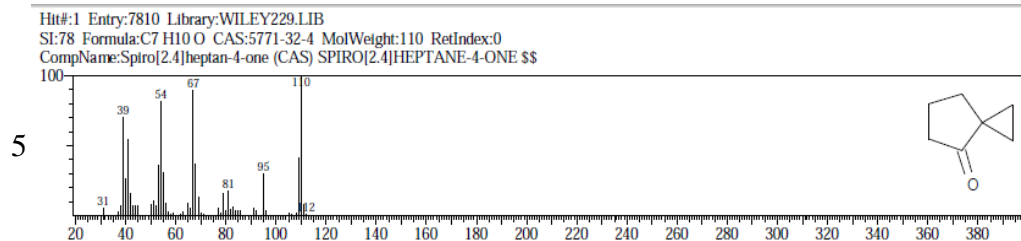
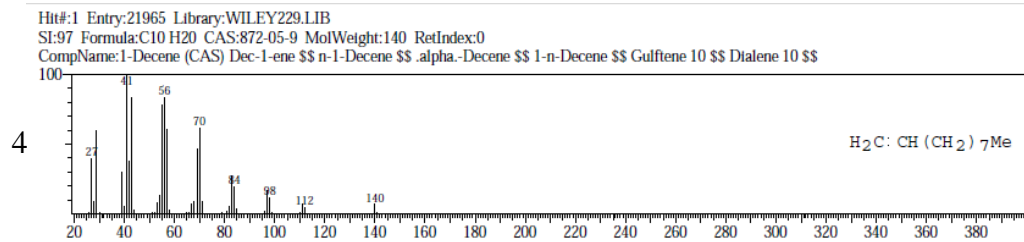
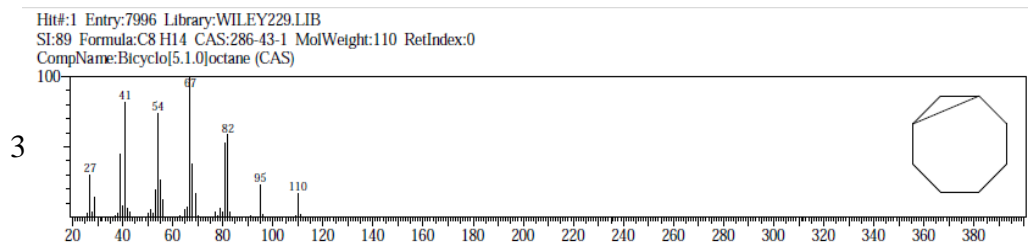
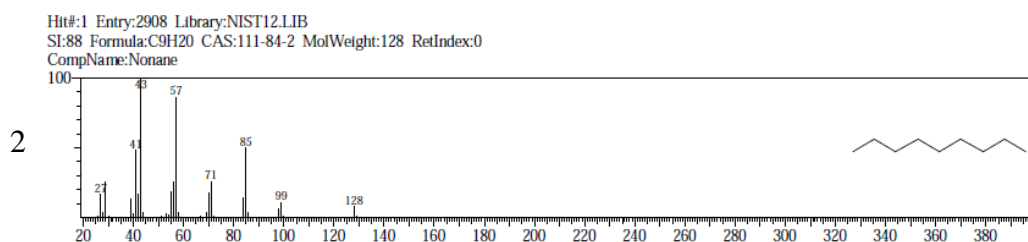
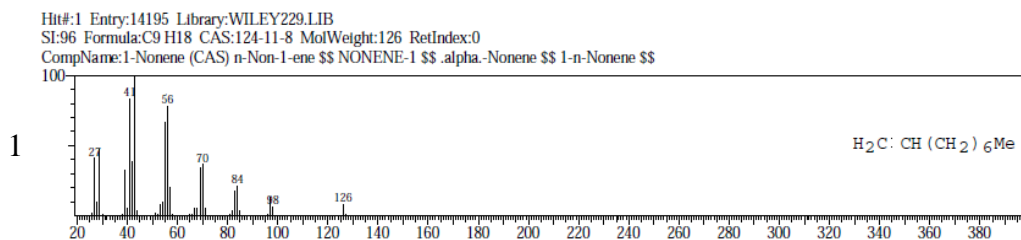
= 44.9582%

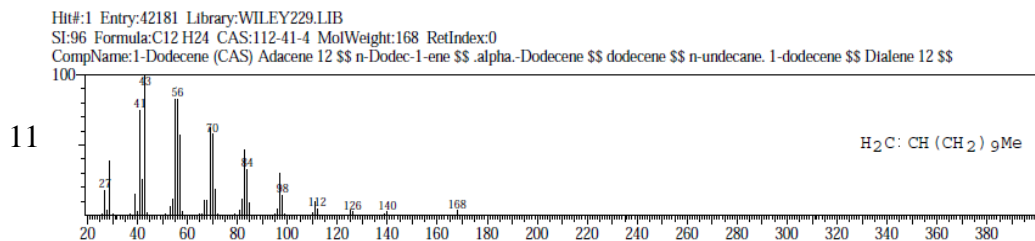
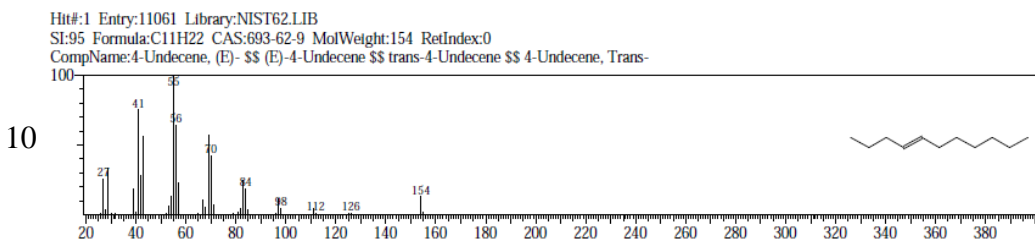
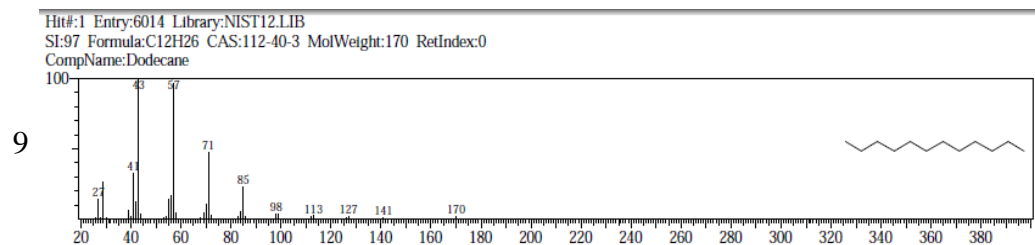
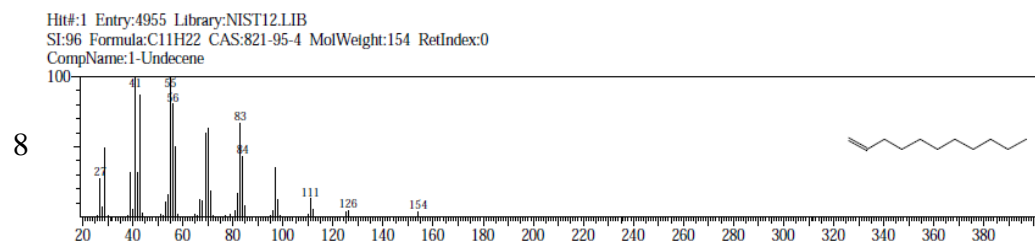
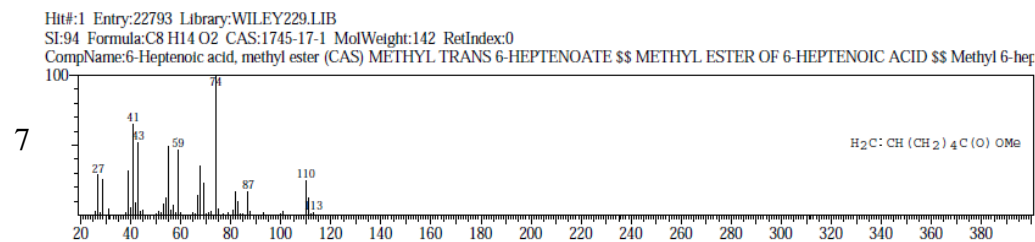
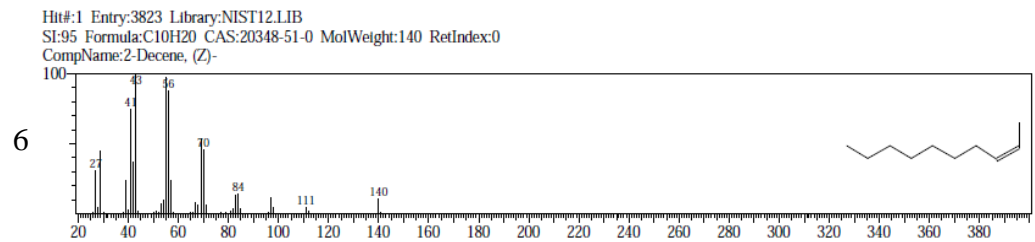
■ = Konsentrasi yang diambil dari puncak GC yang telah disamakan dengan puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA, kemudian dikelompokkan kedalam lampiran “f”.

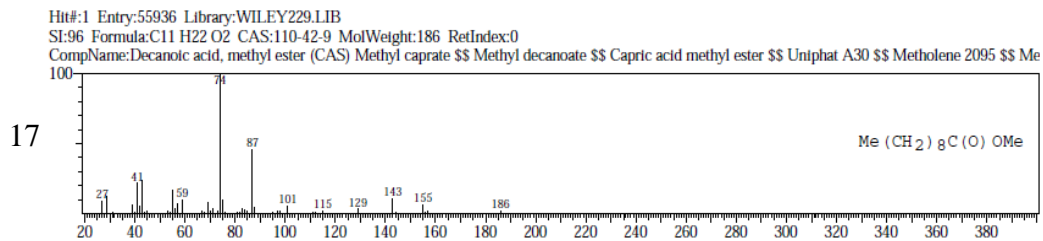
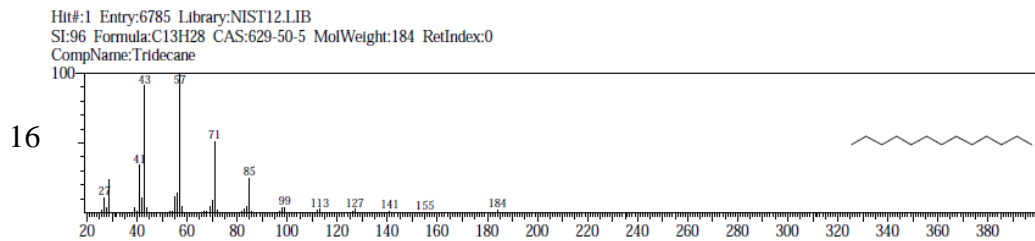
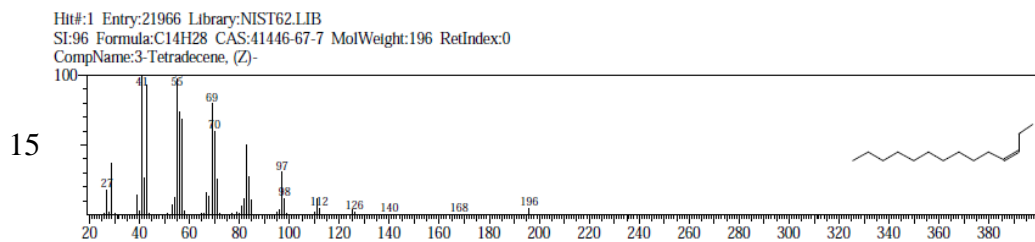
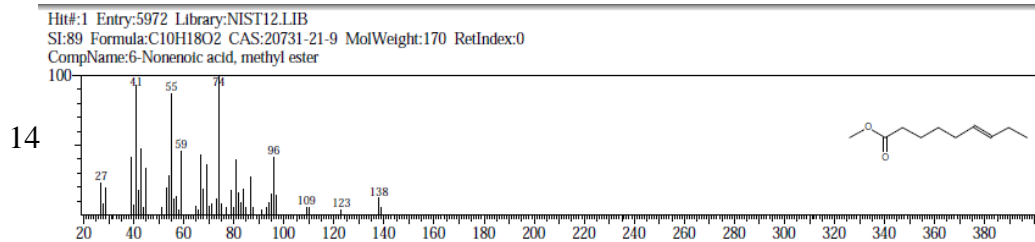
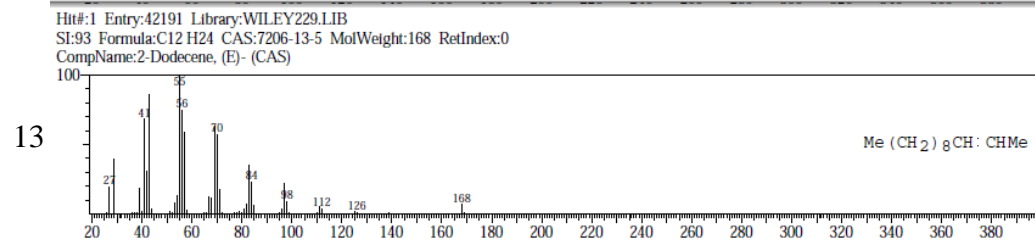
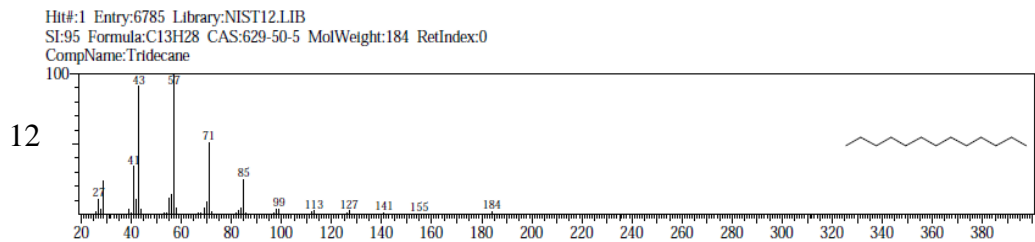
Lampiran F: Konsentrasi Kandungan MEFA Hasil Hidrorengkah dengan Perlakuan Secara Termal dan Katalis yang Dianalisis dengan GC yang Telah Disamakan dengan Puncak GCMS Katalis Ni-1%/H₅NZA.

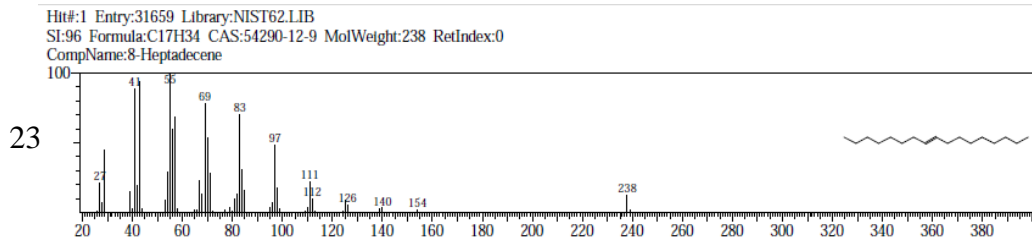
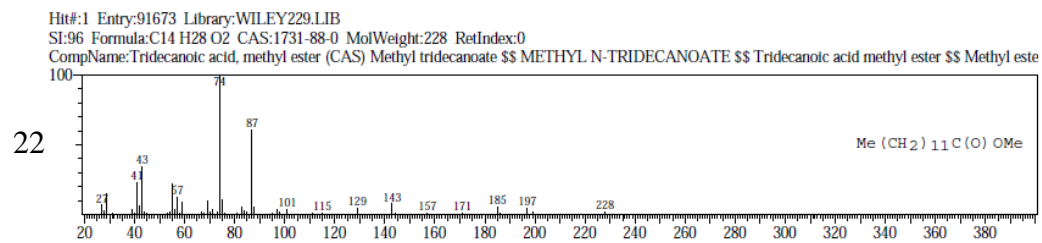
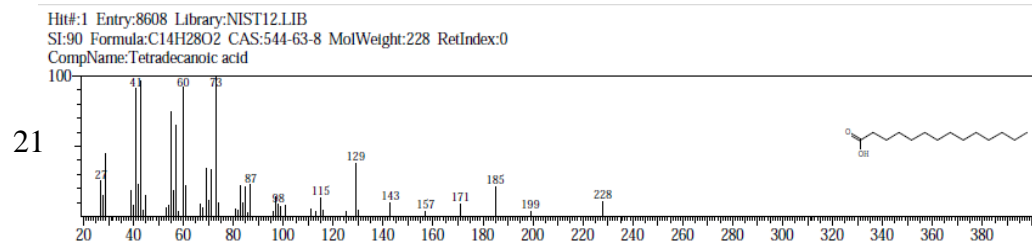
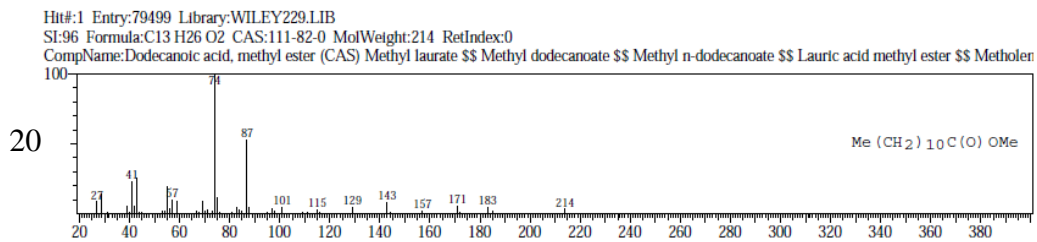
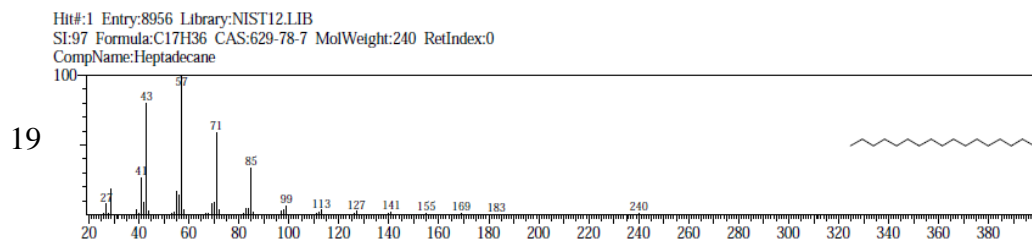
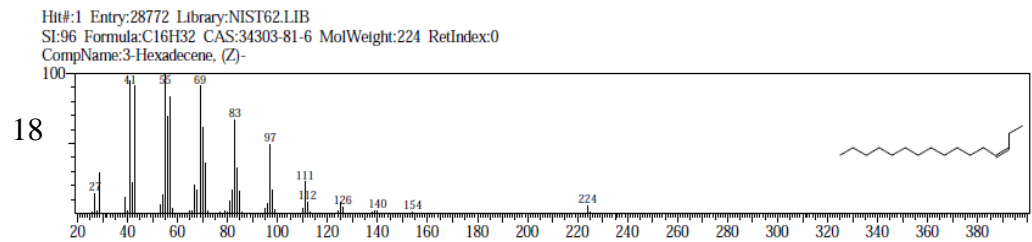
No	Nama senyawa	% Konsentrasi Tiap Jenis Katalis				
		Termal	H ₅ NZA	Ni-1%/ H ₅ NZA	Ni-2%/ H ₅ NZA	N-3%/ H ₅ NZA
1	1-Nonene C ₉ H ₁₈	1.9371	0.3790	2.8032	1.0723	0.5709
2	Nonana C ₉ H ₂₀	3.7141	0.0343	4.9403	5.9132	0.8944
3	Bicyclo C ₈ H ₁₄	5.0647	0.8859	5.4642	10.7060	1.3921
4	1-Decene C ₁₀ H ₂₀	0.6766	3.2639	3.9143	10.4511	1.1038
5	Spiro[2.4]heptan-4-one C ₇ H ₁₀ O	2.3032	0.6793	2.3934	0.0437	0.6295
6	2-Decene C ₁₀ H ₂₀	0.6506	0.5870	1.5526	0.1086	0.3262
7	Metyl trans 6-heptenoat C ₈ H ₁₄ O ₂	1.3351	3.8317	0.9658	5.2864	-
8	1-Undecene C ₁₁ H ₂₂	1.2581	1.1833	0.7563	2.9512	0.1755
9	Dodecane C ₁₂ H ₂₆	0.6528	0.0388	0.6546	1.5829	0.1718
10	4-Undecene C ₁₁ H ₂₂	1.4906	0.0821	0.3168	1.3672	0.1366
11	1-Dodecene C ₁₂ H ₂₄	0.7079	1.4308	-	1.3444	0.1069
12	Tridecana C ₁₃ H ₂₈	0.1366	-	0.5627	1.0861	0.0920
13	2-Dodecene C ₁₂ H ₂₄	0.2252	-	0.3043	0.6124	-
14	Methyl ester C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.3373	-	0.2334	0.4286	-
15	3-Tetradecene C ₁₄ H ₂₈	0.5105	-	0.1289	0.4515	-
16	Tridecana C ₁₃ H ₂₈	0.0363	-	0.2700	0.8148	-
17	Methyl ester C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.2960	1.4488	0.6409	1.0055	0.6105
18	3-Hexadecene C ₁₆ H ₃₂	0.2611	0.9990	0.34680	0.2677	0.0894
19	Heptadecana C ₁₇ H ₃₆	0.5851	3.1193	1.6858	1.5232	0.3562
20	Methyl ester C ₁₃ H ₂₆ O ₂	1.7079	1.2421	1.3016	0.7720	2.0048
21	Tetradecaniid acid C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.2456	0.2372	0.2057	0.1123	0.1457
22	Methyl ester C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.1698	0.1045	0.2288	0.0998	-
23	8-Heptadecene C ₁₇ H ₃₄	0.1097	0.8748	1.0722	0.7473	0.5685
24	8-Heptadecene C ₁₇ H ₃₄	0.1002	-	1.5651	1.2348	0.6547
25	Octadecane C ₁₈ H ₃₈	0.0595	0.9700	0.5222	0.4055	0.2312
26	Methyl ester C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.0411	0.1707	0.1587	0.8026	0.2624
27	2-Pentadecanone C ₁₈ H ₃₆ O	0.1884	0.6170	0.4599	0.2786	0.1081
28	9,17-Octadecadienal C ₁₈ H ₃₂ O	0.5828	2.4592	0.1247	1.1439	6.0355
Σ konsentrasi produk hidrorengkah		25.3839	24.6387	33.5732	52.6136	16.6667
	Metil Oleat	45.7573	15.3552	21.8538	15.2182	44.7222
	Asam Oleat	7.1316	24.5086	12.2972	5.1368	10.3196
Σ Reaksi Sisa		58.8889	39.8638	34.1510	20.3549	55.0418
	unknown	15.7272	35.4975	32.2758	27.0315	28.2915
Total		100.000	100.000	100.000	100.000	100.000

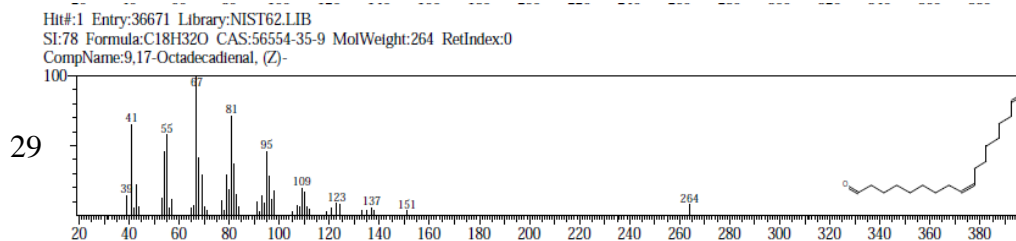
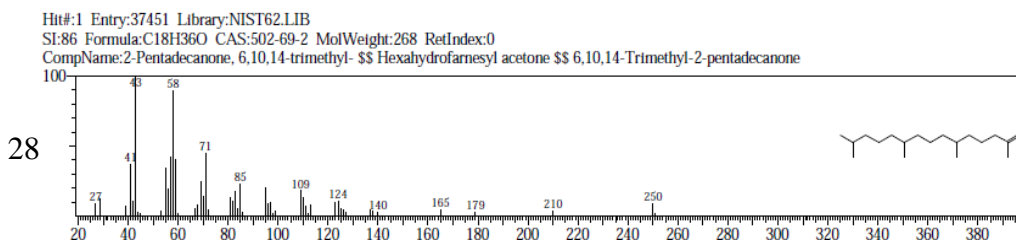
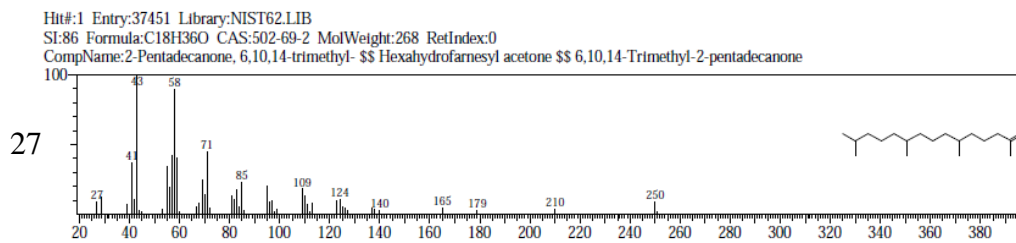
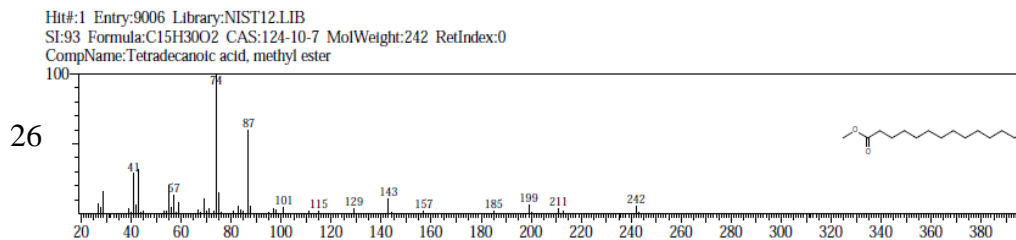
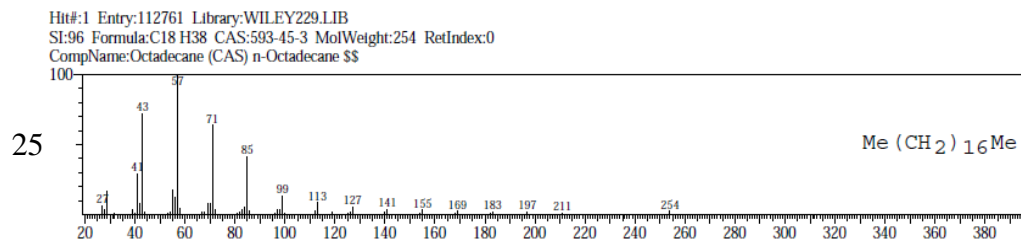
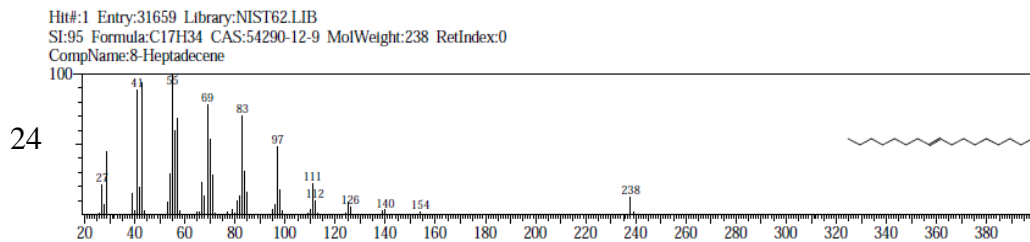
Lampiran G : Struktur dan Nama Senyawa Hasil Hidrorengkah MEFA yang Telah Dianalisis dengan GCMS yang Diambil dari Similar Index (SI) tertinggi.











Lampiran H : Jumlah Konversi Sebaran Senyawa Hasil Hidrorengkah MEFA Secara Termal dan Katalis yang Dianalisis dengan GC.

a. Senyawa dengan golongan C₅-C₁₁

Nama Senyawa	% Konsentrasi Data dari GC Berdasarkan Jenis Hidrorengkah					
	Termal	H ₅ NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni-3%/H ₅ NZA	
Golongan Parafin (C ₅ -C ₁₁)	Nonana C ₉ H ₂₀	3.7141	0.0343	4.9403	5.9132	0.8944
	Jumlah	3.7141	0.0343	4.9403	5.9132	0.8944
Golongan olefin (C ₅ -C ₁₁)	1-Nonene C ₉ H ₁₈	1.9371	0.3790	2.8032	1.0723	0.5709
	1-Decene C ₁₀ H ₂₀	0.6766	3.2639	3.9143	10.4511	1.1038
	2-Decene C ₁₀ H ₂₀	0.6506	0.5870	1.5526	0.1086	0.3262
	1-Undecene C ₁₁ H ₂₂	1.2581	1.1833	0.7563	2.9512	0.1755
	4-Undecene C ₁₁ H ₂₂	1.4906	0.0821	0.3168	1.3672	0.1366
Jumlah	6.0130	5.4953	9.3432	15.9504	2.3130	
Golongan metil ester (C ₅ -C ₁₁)	Metyl trans 6-heptenoat C ₈ H ₁₄ O ₂	1.3351	3.8317	0.9658	5.2864	-
	Methyl ester C ₁₀ H ₁₈ O ₂	0.3373	-	0.2334	0.4286	-
	Methyl ester C ₁₁ H ₂₂ O ₂	0.2960	1.4488	0.6409	1.0055	0.6105
	Jumlah	1.9684	5.2805	1.8401	6.7205	0.6105
Golongan aldehid (C ₅ -C ₁₁)	Spiro[2.4]heptan-4-one C ₇ H ₁₀ O	2.3032	0.6793	2.3934	0.0437	0.6295
	Jumlah	2.3032	0.6793	2.3934	0.0437	0.6295
Golongan siklo (C ₅ -C ₁₁)	Bicyclo C ₈ H ₁₄	5.0647	0.8859	5.4642	10.706	1.3921
	Jumlah	5.0647	0.8859	5.4642	10.706	1.3921

b. Senyawa dengan golongan C₁₂-C₁₈

Nama Senyawa		% Konsentrasi Data dari GC Berdasarkan Jenis Hidrorengkah				
		Termal	H ₅ NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni-3%/H ₅ NZA
Golongan parafin (C ₁₂ -C ₁₈)	Tridecana C ₁₃ H ₂₈	0.1366	-	0.5627	1.0861	0.0920
	Tridecana C ₁₃ H ₂₈	0.0363	-	0.2700	0.8148	-
	Heptadecana C ₁₇ H ₃₆	0.5851	3.1193	1.6858	1.5232	0.3562
	Octadecane C ₁₈ H ₃₈	0.0595	0.9700	0.5222	0.4055	0.2312
	Jumlah	0.8175	4.0893	3.0407	3.8296	0.6794
Golongan olefin (C ₁₂ -C ₁₈)	1-Dodecene C ₁₂ H ₂₄	0.7079	1.4308	-	1.3444	0.1069
	2-Dodecene C ₁₂ H ₂₄	0.2252	-	0.3043	0.6124	-
	3-Tetradecene C ₁₄ H ₂₈	0.5105	-	0.5105	0.5105	0.5105
	3-Hexadecene C ₁₆ H ₃₂	0.2611	0.9990	0.2611	0.2611	0.2611
	8-Heptadecene C ₁₇ H ₃₄	0.1097	0.8748	0.1097	0.1097	0.1097
	8-Heptadecene C ₁₇ H ₃₄	0.1002	-	0.1002	0.1002	0.1002
	Jumlah	1.9146	3.3046	1.2858	2.9383	1.0884
Golongan aromatik (C ₁₂ -C ₁₈)	Benzene	0.2456	1.1797	0.1005	0.1498	0.1786
	Jumlah	0.2456	1.1797	0.1005	0.1498	0.1786
Golongan asam karboksilat (C ₁₂ -C ₁₈)	Tetradecanoid acid C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.2456	0.2372	0.2057	0.1123	0.1457
	Jumlah	0.2456	0.2372	0.2057	0.1123	0.1457
Golongan metil ester (C ₁₂ -C ₁₈)	Methyl ester C ₁₃ H ₂₆ O ₂	1.7079	1.2421	1.3016	0.7720	2.0048
	Methyl ester C ₁₄ H ₂₈ O ₂	0.1698	0.1045	0.2288	0.0998	-
	Methyl ester C ₁₅ H ₃₀ O ₂	0.0411	0.1707	0.1587	0.8026	0.2624
	Jumlah	1.9188	1.5173	1.6891	1.6744	2.2672
Golongan aldehid (C ₁₂ -C ₁₈)	9,17-Octadecadienal C ₁₈ H ₃₂ O	0.5828	2.4592	0.1247	1.1439	6.0355
	Jumlah	0.5828	2.4592	0.1247	1.1439	6.0355
Golongan keton (C ₁₂ -C ₁₈)	2-Pentadecanone C ₁₈ H ₃₆ O	0.1884	0.6170	0.4599	0.2786	0.1081
	Jumlah	0.1884	0.6170	0.4599	0.2786	0.1081

c. Senyawa dengan golongan C₁₉-C₂₄

Nama Senyawa		% Konsentrasi Data dari GC Berdasarkan Jenis Hidrorengkah				
		Termal	H ₅ NZA	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni-3%/H ₅ NZA
Golongan aromatik (C ₁₉ -C ₂₄)	1,2-Benzenedicarboxylic acid, C ₂₄ H ₃₈ O ₄	0.3248	2.7905	0.7474	0.2915	0.4671
	Jumlah	0.3248	2.7905	0.7474	0.2915	0.4671
Golongan asam karboksilat (C ₁₉ -C ₂₄)	9-Octadecenoic acid, C ₂₁ H ₄₀ O ₄	2.1373	1.1797	2.0993	0.4255	2.1936
	Jumlah	2.1373	1.1797	2.0993	0.4255	2.1936
Golongan metil ester (C ₁₉ -C ₂₄)	methyl ester, C ₁₉ H ₃₈ O ₂	0.7629	3.2253	0.5275	1.3361	4.6344
	Jumlah	0.7629	3.2253	0.5275	1.3361	4.6344

Lampiran I. Perhitungan Rasio Si/Al, Keasaman Katalis, Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H₅NZA, Perbandingan Berat Ni(NO₃)₂.6H₂O dengan Zeolit dan Aktivitas Katalis.

I.1 Rasio Si/Al

No	Kode Sampel	Parameter	Hasil Pengukuran (% b/b)			Rata-rata	% Rasio Si/Al
			1	2	3		
1	NZ	Si	25.1699	23.6810	24.7977	24.5495	3.2708
		Al	7.4290	7.5823	7.5057	7.5056	
2	NZA	Si	25.9273	26.2997	27.0445	26.4238	5.2009
		Al	4.8250	5.2852	5.1318	5.0806	
3	H ₅ NZA	Si	33.7225	34.0789	33.3661	33.7225	6.2162
		Al	5.6451	5.3515	5.2781	5.4249	
4	Ni-1%/H ₅ NZA	Si	30.2003	31.3103	30.5703	30.6936	5.4744
		Al	5.7083	5.6321	5.4797	5.6067	
5	Ni-2%/H ₅ NZA	Si	25.7715	26.4912	26.1313	26.1313	4.5259
		Al	5.8478	5.7737	5.6996	5.7737	
6	Ni-3%/H ₅ NZA	Si	28.5521	29.2784	28.9152	28.9152	5.0267
		Al	5.7523	5.9019	5.6027	5.7523	

Rasio Si/Al katalis dihitung dengan persamaan :

$$\text{Rasio } \frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{\% \text{ Si dalam katalis}}{\% \text{ Al dalam katalis}}$$

Contoh perhitungan rasio Si/Al masing-masing katalis adalah :

I.1.1 Rasio Si/Al katalis ZA

$$\begin{aligned} \text{Rasio Si/Al} &= \frac{24.5495 \%}{7.5056 \%} \\ &= 3.2708\% \end{aligned}$$

I.2 Keasaman Katalis.

Jenis katalis	Berat katalis (W) g			Berat katalis + NH ₃ (W ¹) g			Berat NH ₃ (ΔW) g			Keasaman (mmol/g)			Keasaman rata-rata (mmol/g)
	I	II	III	I	II	III	I	II	III	I	II	III	
NZ	1.2230	1.2011	1.2143	1.2344	1.3201	1.2261	0.0114	0.0119	0.0118	0.54	0.58	0.57	0.54
NZA	1.3101	1.0160	1.0753	1.3217	1.028	1.0874	0.0116	0.0120	0.0121	0.52	0.69	0.70	0.63
H ₃ NZA	1.2581	1.3014	1.1515	1.2760	1.3184	1.1688	0.0179	0.0170	0.0173	0.83	0.76	0.78	0.79
Ni-1%/H ₃ NZA	1.1535	1.0973	1.2412	1.1770	1.1228	1.2657	0.0235	0.0255	0.0245	1.19	1.36	1.31	1.29
Ni-2%/H ₃ NZA	1.0088	1.1143	1.0317	1.0371	1.1413	1.0580	0.0283	0.0270	0.0263	1.65	1.42	1.38	1.48
Ni-3%/H ₃ NZA	1.0973	1.0566	1.1857	1.1313	1.0886	1.2172	0.0340	0.0320	0.0315	1.82	1.78	1.75	1.78

Keasaman katalis dihitung dengan persamaan :

$$\text{Keasaman (mmol/g)} = \frac{\text{Berat NH}_3 (\Delta W)}{\text{BM NH}_3 \times \text{Berat Katalis (W)}}$$

Contoh perhitungan keasaman katalis adalah :

$$\text{I.2.1 Keasaman (mmol/g)} = \frac{0.0114 \text{ g}}{17.02 \text{ g/mol} \times 1.2230 \text{ g}}$$

I. 3 Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H₅NZA

No	Jenis katalis	Parameter	Hasil pengukuran (%b/b)			Rata-rata (% b/b)
			I	II	III	
1	Ni-1%/H ₅ NZA	Ni	0.4950	0.4823	0.5205	0.4993
2	Ni-2%/H ₅ NZA	Ni	1.0769	1.0397	1.0894	1.0687
3	Ni-3%/H ₅ NZA	Ni	1.3749	1.2873	1.3499	1.3374

I.4 Perhitungan Perbandingan berat Ni(NO₃)₂.6H₂O dengan Zeolit.

Konsentrasi Ni (% w/w)	Berat total {Zeolit + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O} (g)	Berat Ni (g)	Berat Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	Berat Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O saat nimbang (g)
1	50.000	0.500	2.476	2.474*
2	50.000	1.000	4.953	4.951*
3	50.000	1.500	7.429	7.427*

I.4.1 Perhitungan pengambilan zeolit dapat dihitung dengan persamaan :

$$\frac{\text{massa Ni g}}{\text{massa total \{zeolit + Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g}\}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan pengambilan zeolit adalah :

$$\frac{0.5 \text{ g}}{\text{massa total \{zeolit + Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g}\}} \times 100\%$$

massa total {zeolit + Ni(NO₃)₂.6H₂O g = 50 g (berat katalis total dalam larutan)

I.4.2 Perhitungan sebelum proses impregnasi dapat dihitung dengan persamaan :

$$\% \text{ Konsentrasi Ni} = \frac{\text{massa Ni g}}{\text{massa total \{zeolit + Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g}\}} \times 100\%$$

Contoh perhitungan Ni sebelum proses impregnasi adalah :

$$\% \text{ Konsentrasi Ni} = \frac{0.5 \text{ g}}{50 \text{ g}} \times 100\%$$

I.4.3 Perhitungan berat Ni dapat dihitung dengan persamaan :

$$\frac{\text{Ar Ni g/mol}}{\text{Mr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{massa Ni g}}{\text{massa Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g}}$$

Contoh perhitungan pengambilan Ni :

$$\frac{\text{Ar Ni g/mol}}{\text{Mr Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g/mol}} = \frac{\text{massa Ni g}}{\text{massa Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g}}$$

$$\frac{58.71 \text{ g/mol}}{290.81 \text{ g/mol}} = \frac{0.5 \text{ g}}{\text{massa Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g}}$$

$$\text{massa Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g} = \frac{290.81 \text{ g/mol} \times 0.5 \text{ g}}{58.71 \text{ g/mol}}$$

$$\text{massa Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O g} = 2.476665 \text{ g (untuk katalis Ni 1%)}$$

Keterangan :

* = Berat Ni pada saat ditimbang mengalami penurunan sekitar 0.002 (3 angka dibelakang koma menyesuaikan timbangan yang dipakai), hal ini dikarenakan masih ada udara yang berada disekitarnya, sehingga pada saat jumlah Ni sudah sesuai dengan jumlah Ni yang mau diambil sebanyak 2.476 maka nilai yang konstan akan berubah, begitu juga yang terjadi pada penimbangan Ni 2% dan 3%.

I.5 Aktivitas Katalis.

Jenis katalis	Konsentrasi produk perengkahan (%)	Konsentrasi Sisa produk (%) (Metil oleat + Asam oleat)	Aktivitas katalis (%)
Termal	47.1110	52.8889	54.0074
H ₅ NZA	60.1362	39.8638	68.9394
Ni-1%/H ₅ NZA	65.8490	34.1510	75.4885
Ni-2%/H ₅ NZA	79.6451	20.3549	91.3041
Ni-3%/H ₅ NZA	44.9582	55.0418	51.5395

Aktivitas katalis dapat dihitung dengan persamaan :

$$\text{Aktivitas} = \frac{\text{Konsentrasi senyawa baru (produk perengkahan katalitik)}}{\text{Konsentrasi awal MEFA (metil ester oleat + asam oleat)}} \times 100\%$$

Dengan konsentrasi reaktan awal = 87.2305 % (lampiran E.1)

Contoh perhitungan keberhasilan aktivitas katalis adalah :

I.5.1 Aktivitas Termal

$$\text{Aktivitas} = \frac{47.1110\%}{87.2305\%} \times 100\%$$

Lampiran J : Data Hasil Selektivitas Produk Tiap Puncak Dalam Kromatogram Hidrorengkah Golongan C₅-C₁₁ dan C₁₂-C₁₈.

Rumus perhitungan % selektivitas :

$$\text{Selektivitas} = \frac{\text{Konsentrasi tiap senyawa produk}}{\text{Konsentrasi awal MEFA}(\text{metil ester oleat} + \text{asam oleat})} \times 100\%$$

Dengan konsentrasi reaktan awal = 87.2305 % (lampiran E.1)

Golongan fraksi hidrokarbon	Nama Senyawa	% Konsentrasi tiap jenis katalis					% Selektivitas tiap jenis katalis				
		Termal	H ₂ NZA	Ni-1%/ H ₂ NZA	Ni-2%/ H ₂ NZA	N-3%/ H ₂ NZA	Termal	H ₂ NZA	Ni-1%/ H ₂ NZA	Ni-2%/ H ₂ NZA	N-3%/ H ₂ NZA
Golongan C5-C11	1-Nonene C ₉ H ₁₈	1.9371	0.379	2.8032	1.0723	0.5709	2.2205	0.4344	3.2133	1.2292	0.6544
	Nonana C ₉ H ₂₀	3.7141	0.0343	4.9403	5.9132	0.8944	4.2575	0.0393	5.6632	6.7784	1.0252
	Bicyclo C ₈ H ₁₄	5.0647	0.8859	5.4642	10.706	1.3921	5.8058	1.0155	6.2637	12.2725	1.5958
	1-Decene C ₁₀ H ₂₀	0.6766	3.2639	3.9143	10.4511	1.1038	0.7756	3.7415	4.487	11.9803	1.2653
	2-Decene C ₁₀ H ₂₀	0.6506	0.587	1.5526	0.1086	0.3262	0.7458	0.6728	1.7797	0.1244	0.3739
	1-Undecene C ₁₁ H ₂₂	1.2581	1.1833	0.7563	2.9512	0.1755	1.4421	1.3564	0.8669	3.383	0.2011
	4-Undecene C ₁₁ H ₂₂	1.4906	0.0821	0.3168	1.3672	0.1366	1.7087	0.0941	0.3631	1.5672	0.1565
Jumlah						16.9560%	7.3540%	19.4236%	37.3350%	5.2722%	
Golongan C12-C18	Dodecane C ₁₂ H ₂₆	0.6528	0.0388	0.6546	1.5829	0.1718	0.7483	0.0444	0.7503	1.8145	0.1969
	1-Dodecene C ₁₂ H ₂₄	0.7079	1.4308	-	1.3444	0.1069	0.8114	1.6401	0	1.5411	0.1225
	Tridecane C ₁₃ H ₂₈	0.1366	-	0.5627	1.0861	0.092	0.1565	-	0.645	1.245	0.1054
	2-Dodecene C ₁₂ H ₂₄	0.2252	-	0.3043	0.6124	-	0.2581	-	0.3488	0.702	-
	3-Tetradecene C ₁₄ H ₂₈	0.5105	-	0.1289	0.4515	-	0.5852	-	0.1477	0.5175	-
	Tridecane C ₁₃ H ₂₈	0.0363	-	0.27	0.8148	-	0.0416	-	0.3095	0.934	-
	3-Hexadecene C ₁₆ H ₃₂	0.2611	0.999	0.3468	0.2677	0.0894	0.2993	1.1452	0.3975	0.3068	0.1024
	Heptadecane C ₁₇ H ₃₆	0.5851	3.1193	1.6858	1.5232	0.3562	0.6707	3.5759	1.9325	1.7461	0.4083
	8-Heptadecene C ₁₇ H ₃₄	0.1097	0.8748	1.0722	0.7473	0.5685	0.1257	1.0028	1.2291	0.8566	0.6517
	8-Heptadecene C ₁₇ H ₃₄	0.1002	-	1.5651	1.2348	0.6547	0.1148	-	1.7942	1.4155	0.7505
Octadecane C ₁₈ H ₃₈	0.0595	0.97	0.5222	0.4055	0.2312	0.0682	1.1119	0.5986	0.4648	0.265	
Jumlah						3.8798%	8.5203%	8.1532%	11.5439%	2.6027%	