



**UJI AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA
DALAM PROSES HIDRORENGKAH METIL ESTER MINYAK
KELAPA SAWIT (MEPO) MENJADI SENYAWA
HIDROKARBON FRAKSI PENDEK**

SKRIPSI

Oleh

**HALIQ FERDIAN JUNAIDI
NIM 061810301044**

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



**UJI AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA
DALAM PROSES HIDRORENGKAH METIL ESTER MINYAK
KELAPA SAWIT (MEPO) 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

**HALIQ FERDIAN JUNAIDI
NIM 061810301044**

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

PERSEMBAHAN

Skripsi ini saya persembahkan untuk:

1. Ibunda Lilis Wahyuni, S.Sos dan Ayahanda Bapak La Junaidi, S.Sos tercinta yang tiada henti – hentinya mendoakan, memberi kasih sayang, dukungan dan semangat serta pengorbanan selama ini;
2. Adikku tersayang Reynaldi Ode Junaidi;
3. Winda Wisesa Wardani, S.E yang selalu mendoakan dan menyemangatiku selama ini;
4. Seluruh Bapak – Ibu guru TK Dian Aksari Wamena, SDN I Wamena, SMPN 11 Jember, SMAN 3 Jember, Bapak-Ibu Dosen Jurusan Kimia FMIPA Universitas Jember;
5. Almamater yang saya banggakan Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Jember.

MOTTO

“.....Sesungguhnya setelah 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”.
(QS. Alam Nasyrh 6 – 8)*

“Tiga hal yang paling diperlukan untuk meraih keberhasilan adalah bekerja keras
dan cerdas, ketekunan, dan akal sehat”
(Thomas Alva Edison)**

-
- * CV. ASY-SYIFA'. 1998. *Al Quran dan Terjemahannya*. Semarang: ASY-SYIFA'.
- ** Rudiyant Syndicate. 2010. *2500 Kalimat Motivasi Pelecut Semangat Sukses*. Jakarta: Cyan Publisher

PERNYATAAN

Saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Haliq Ferdian Junaidi

NIM : 061810301044

menyatakan dengan sesungguhnya bahwa skripsi yang berjudul: “Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA dalam Proses Hidrorengkah Metil Ester Minyak Kelapa Sawit (MEPO) 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,

Haliq Ferdian Junaidi
NIM 061810301044

LEMBAR PEMBIMBINGAN

SKRIPSI

**UJI AKTIVITAS DAN SELEKTIVITAS KATALIS Ni/H₅NZA
DALAM PROSES HIDRORENGKAH METIL ESTER MINYAK
KELAPA SAWIT (MEPO) MENJADI SENYAWA HIDROKARBON
FRAKSI PENDEK**

Oleh

Haliq Ferdian Junaidi

NIM 061810301044

Pembimbing

Dosen Pembimbing Utama (DPU) : Novita Andarini, S.Si, M.Si

Dosen Pembimbing Anggota (DPA) : Drs. Mukh. Mintadi

PENGESAHAN

Skripsi berjudul “Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA dalam Proses Hidrorengkah Metil Ester Minyak Kelapa Sawit (MEPO) 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

Tanti Haryati, S.Si., M.Si.
NIP 19801029 200501 2002

Mengesahkan,
Dekan FMIPA UNEJ,

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

RINGKASAN

Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA dalam Proses Hidrorengkah Metil Ester Minyak Kelapa Sawit (MEPO) Menjadi Senyawa Hidrokarbon Fraksi Pendek. Haliq Ferdian Junaidi, 061810301044; 2012; 72 halaman, Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember.

Seiring dengan meningkatnya pertumbuhan populasi dan aktivitasnya menuntut semakin meningkatnya kebutuhan energi di semua sektor pengguna energi. Terkait dengan permasalahan tersebut maka pengembangan bahan bakar nabati menjadi salah satu alternatif solusi untuk mengatasi krisis energi di masa yang akan datang. Diantara minyak nabati yang berpotensi digunakan sebagai bahan alternatif adalah minyak kelapa sawit atau *Crude Palm Oil* (CPO). Konversi minyak kelapa sawit menjadi fraksi bahan bakar cair merupakan salah satu upaya pencarian energi alternatif sebagai pengganti suplai energi berbasis minyak bumi. Konversi minyak kelapa sawit menjadi hidrokarbon fraksi pendek dapat dilakukan dengan cara hidrorengkah. Sebelum proses hidrorengkah, minyak kelapa sawit diubah terlebih dahulu dalam bentuk Metil Ester Palm Oil (MEPO) melalui proses transesterifikasi menggunakan metanol dan katalis KOH kemudian direngkah menjadi hidrokarbon fraksi pendek dengan cara hidrorengkah (*hydrocracking*) menggunakan katalis Ni/H₅NZA.

Katalis yang digunakan dalam proses hidrorengkah MEPO dipelajari karakternya meliputi analisis keasamam dengan menggunakan metode gravimetri, rasio Si/Al dan Ni terimpregnasi dengan metode AAS. Selain itu katalis diuji aktivitas dan selektivitasnya terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon fraksi pendek. Hasil penelitian Siregar B. T. (2008) juga melaporkan bahwa reaksi perengkahan katalitik H-ZMS-5 minyak kelapa sawit yang dialirkan gas H₂ dalam prosesnya pada suhu 450°C didapatkan fraksi gasoline (senyawa hidrokarbon antara C₅-C₁₁) 22,9% berat dari 91,6% berat minyak sawit terkonversi.

Katalis dipreparasi melalui modifikasi zeolit alam dengan perlakuan asam (perendaman dengan HF 1%, HCl 3M, dan NH₄Cl 1M) yang dilanjutkan dengan perlakuan kalsinasi tanpa gas nitrogen (500°C), hidrotermal (500°C), kemudian dilakukan kalsinasi dengan gas nitrogen (500°C) dan oksidasi (400°C). Proses dilanjutkan dengan impregnasi logam Ni dari garam hidrat Ni(NO₃)₂·6H₂O dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3%. Kemudian dilanjutkan dengan proses kalsinasi, oksidasi, dan reduksi masing – masing pada temperatur 500°C. Selanjutnya katalis dikarakterisasi dan digunakan dalam proses hidrorengkah MEPO (450°C) dengan reaktor *flow fixed bed*. Produk cair yang dihasilkan kemudian dianalisa dengan alat GC dan GC – MS untuk mengetahui aktivitas dan selektivitasnya.

Hasil karakterisasi katalis Ni/H₅NZA dengan variasi konsentrasi 1%, 2% dan 3% menunjukkan terjadi peningkatan keasaman katalis, tetapi menurunkan rasio Si/Al. Konsentrasi Ni yang teremban pada H₅NZA meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi Ni yang diimpregnasikan. Hasil hidrorengkah menunjukkan katalis Ni-2/H₅-NZA memiliki aktivitas tertinggi yaitu 72,6716% dan katalis H₅-NZA memiliki aktivitas terendah yaitu 42,8370%. Selain itu diketahui bahwa katalis Ni/H₅NZA menghasilkan produk hidrokarbon yang dominan pada rantai C₁₂-C₁₈ dan lebih mengarah pada pembentukan produk alkana dan alkena.

PRAKATA

Segala puji dan syukur kehadiran Allah SWT atas rahmat dan karunianya, skripsi dengan judul “Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis Ni/H₅NZA dalam Proses Hidrorengkah Metil Ester Minyak Kelapa Sawit (MEPO) 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 pada 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, Drs. Bapak 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 Tanti Haryati., 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, P.hd selaku Dosen Pembimbing Akademik yang telah meluangkan waktu untuk memberikan bimbingan dan saran demi keberhasilan saya selama masih kuliah,
3. Teman-teman perkuliahan di kimia angkatan 2006 yang telah begitu banyak memberikan bantuan dan kerja sama selama perkuliahan, dan rekan kerjaku (Ratno, Yusro dan Ike) hingga 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

Haliq Ferdian Junaidi

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 Minyak Kelapa Sawit	6
2.2 Katalis	8
2.2.1 Sifat Fisik Katalis.....	10
2.2.2 Kinerja Katalis	11
2.3 Zeolit	13
2.3.1 Karakteristik Katalis Zeolit Alam	14
2.3.2 Sifat Zeolit.....	15

2.3.3 Zeolit Sebagai Katalis.....	16
2.3.4 Aktivasi dan Modifikasi Zeolit.....	16
2.4 Logam Transisi Sebagai Katalis	19
2.5 Nikel Sebagai Katalis	20
2.6 Karakterisasi Katalis	22
2.6.1 Rasio Si/Al.....	22
2.6.2 Keasaman.....	23
2.7 Reaksi Katalitik Heterogen	24
2.8 Transesterifikasi	25
2.9 Reaksi Hidrorengkah	28
2.10 Spektrometri Serapan Atom	29
2.11 Kromatografi Gas	30
2.12 Spektrometri Massa	31
BAB 3. METODE PENELITIAN	32
3.1 Tempat dan Waktu Penelitian	32
3.2 Diagram Alir	32
3.2.1 Pembuatan Katalis NZA	33
3.2.2 Pembuatan Katalis H ₅ NZA	33
3.2.3 Pembuatan Katalis Ni/H ₅ NZA	34
3.2.4 Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit.....	35
3.2.5 Karakterisasi Katalis.....	35
3.2.6 Perengkahan Termal	36
3.2.7 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis.....	36
3.3 Alat dan Bahan	36
3.2.1 Alat	36
3.2.2 Bahan	37
3.4 Prosedur Penelitian	37
3.2.1 Pembuatan Katalis NZA	37
3.2.2 Pembuatan Katalis H ₅ NZA	37
3.2.3 Pembuatan Katalis Ni-Zeolit (Ni/H ₅ NZA)	38

3.2.4 Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit	39
3.2.5 Karakterisasi Katalis	39
3.2.6 Perengkahan Termal	40
3.2.7 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis	41
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN	42
4.1 Karakterisasi Katalis	42
4.1.1 Rasio Si/Al Katalis.....	42
4.1.2 Keasaman Katalis.....	46
4.1.3 Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis H ₅ NZA	47
4.2 Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit	50
4.3 Hasil Hidrorengkah MEPO	52
4.3.1 Hidrorengkah Termal MEPO	52
4.3.2 Hidrorengkah Katalitik MEPO	53
4.4 Aktivitas dan Selektivitas Katalis	61
4.4.1 Aktivitas Katalis	61
4.4.2 Selektivitas Katalis.....	63
BAB 5. PENUTUP	67
5.1 Kesimpulan	67
5.2 Saran	67
DAFTAR PUSTAKA	68
LAMPIRAN	73

DAFTAR TABEL

	Halaman
2.1 Komposisi asam lemak dalam minyak sawit	6
2.2 Kandungan minor minyak sawit	7
3.1 Perbandingan berat $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dengan zeolit	38
4.1 Energi ikatan pada 25°C	44
4.2 Kadar Ni terimpregnasi	48
4.3 Persentase sebaran produk hasil hidrorengkah MEPO dengan berbagai katalis.	60
4.4 Aktivitas katalis dalam proses hidrorengkah MEPO	62
4.5 Persentase selektivitas produk hidrorengkah yang telah dikelompokkan dalam 3 kelompok yaitu produk hidrokarbon rantai $\text{C}_6\text{-C}_{11}$, $\text{C}_{12}\text{-C}_{18}$, $\text{C}_{19}\text{-C}_{24}$	64

DAFTAR GAMBAR

	Halaman
2.1 Struktur kerangka zeolit	14
2.2 Dehidrasi terhadap kation multivalen	17
2.3 Dehidroksilasi dua gugus yang berdekatan pada suhu lebih besar dari 477°C dihasilkan situs asam lewis	17
2.4 Perlakuan termal terhadap amonium-zeolit sehingga diperoleh bentuk H-zeolit.....	18
2.5 Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan metanol.....	26
3.1 Diagram alir penelitian.....	32
3.2 Skema pembuatan katalis NZA	33
3.3 Skema pembuatan katalis H ₅ NZA	33
3.4 Skema pembuatan katalis Ni/H ₅ NZA	34
3.5 Skema pembuatan metil ester kelapa sawit (MEPO).....	35
3.6 Skema karakterisasi katalis	35
3.7 Skema perengkahan termal	36
3.8 Skema uji aktivitas dan selektivitas katalis	36
4.1 Peningkatan rasio Si/Al zeolit hasil modifikasi.	43
4.2 Pelepasan Al saat refluks dengan HCl	44
4.3 Proses hidrotermal (a) proses pelepasan Al, (b) proses pelepasan Si	45
4.4 Penataan ulang struktur kerangka dalam proses hidrotermal.....	45
4.5 Keasaman katalis.....	46
4.6 Impregnasi kation Ni ²⁺ dalam H ₅ NZA.....	49
4.7 Reaksi pembentukan metoksi.....	50
4.8 Reaksi transesterifikasi minyak kelapa sawit.	51
4.9 Kromatogram produk transesterifikasi dengan GC	51
4.10 Kromatogram GC-MS dan GC produk Ni 1%	58

4.11 Kromatogram GC Produk Hidrorengkah Secara Termal (THC) dan Dengan Katalis H ₅ -NZA, Ni-1/H ₅ -NZA, Ni-2/H ₅ -NZA, dan Ni-3/H ₅ -NZA.....	59
---	----

DAFTAR LAMPIRAN

	Halaman
A. Gambar Susunan Alat Aktivasi, Hidrotermal, Hidrorengkah, dan Uji Keasaman	73
A.1 Gambar Susunan Alat Aktivasi (Kalsinasi, Oksidasi dan Reduksi)	73
A.2 Gambar Susunan Reaktor Proses Hidrotermal	74
A.3 Gambar Susunan Alat Proses Hidrorengkah Termal	75
A.4 Gambar Susunan Alat Proses Hidrorengkah Katalitik	75
A.5 Gambar Susunan Alat Uji Keasaman	76
B. Perhitungan Keasaman Katalis	77
C. Perhitungan Rasio Si/Al	78
D. Perhitungan Konsentrasi Ni Sebelum dan Sesudah Proses Impregnasi	79
D.1 Perhitungan Konsentrasi Ni Sebelum Proses Impregnasi	79
D.2 Perhitungan konsentrasi Ni sesudah proses impregnasi berdasarkan dari data analisa dengan AAS	79
E. Perhitungan Aktivitas Katalis	80

F. Identifikasi Puncak – Puncak Hasil Hidrorengkah MEPO	81
G. Selektivitas Katalis Terhadap Senyawa – Senyawa Baru Yang Terbentuk	
Dari Proses Hidrorengkah MEPO	85
H. Sebaran Senyawa Hasil Hidrorengkah	86
H.1 Golongan Senyawa C ₆ hingga C ₁₁	86
H.2 Golongan Senyawa C ₁₂ hingga C ₁₈	87
H.1 Golongan Senyawa C ₁₉ hingga C ₂₄	89
I. Data Selektivitas Produk Tiap Puncak dalam Kromatogram Hasil	
Hidrorengkah.....	90
J. Data Hasil Analisis Kandungan Logam Dalam Sampel Zeolit Menggunakan	
Alat AAS (<i>Atomic Absorption Spectroscopy</i>).....	94
K. Gambar Kromatogram MEPO Hasil Transesterifikasi dan OLP Hasil	
Perengkahan MEPO.....	95
K.1 Gambar Kromatogram MEPO Hasil Transesterifikasi	95
K.2 Gambar Kromatogram Hasil Hidrorengkah Termal MEPO	96
K.3 Gambar Kromatogram Hasil Hidrorengkah MEPO dengan Katalis	
H ₅ -NZA	98
K.4 Gambar Kromatogram Hasil Hidrorengkah MEPO dengan Katalis	
Ni-1/H ₅ -NZA.....	100
K.5 Gambar Kromatogram Hasil Hidrorengkah MEPO dengan Katalis	
Ni-2/H ₅ -NZA.....	102

K.6 Gambar Kromatogram Hasil Hidrorengkah MEPO dengan Katalis Ni-3/H ₅ -NZA.....	104
L. Struktur dan Nama Senyawa Hasil Hidrorengkah MEPO yang Telah Dianalisis dengan GC-MS yang Diambil dari SI Tertinggi.....	106

BAB 1. PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Peningkatan pertumbuhan ekonomi serta populasi dengan segala aktivitasnya akan meningkatkan kebutuhan energi di semua sektor pengguna energi. Peningkatan kebutuhan energi tersebut harus didukung adanya pasokan energi jangka panjang secara berkesinambungan, terintegrasi, dan ramah lingkungan. Terkait dengan permasalahan tersebut maka untuk mengurangi ketergantungan terhadap pemakaian bahan bakar fosil, pengembangan bahan bakar nabati menjadi salah satu alternatif solusi untuk mengatasi krisis energi di masa yang akan datang.

Diantara minyak nabati yang berpotensi digunakan sebagai bahan alternatif adalah minyak kelapa sawit atau *Crude Palm Oil* (CPO). Tanaman kelapa sawit merupakan tanaman penghasil minyak nabati yang paling efisien dibanding tanaman penghasil minyak nabati lainnya di dunia. Konversi minyak kelapa sawit menjadi fraksi bahan bakar cair merupakan salah satu upaya pencarian energi alternatif sebagai pengganti suplai energi berbasis minyak bumi. Hasil penelitian terdahulu (Setiadi, 2006) menunjukkan minyak kelapa sawit dapat direngkahkan menjadi hidrokarbon melalui reaksi perengkahan katalik dengan katalis zeolit. Hasil penelitian Siregar B. T. (2008) juga melaporkan bahwa reaksi perengkahan katalitik H-ZMS-5 minyak kelapa sawit yang dialirkan gas H₂ dalam prosesnya pada suhu 450°C didapatkan fraksi gasoline (senyawa hidrokarbon antara C₅-C₁₁) 22,9 % berat dari 91,6 % berat minyak sawit terkonversi.

Zeolit adalah kristal alumina-silika yang mempunyai struktur berongga atau pori yang mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Zeolit memiliki dua jenis situs asam di dalam kerangka, yaitu situs asam Bronstead berupa proton yang melekat pada kerangka oksigen berikatan dengan atom silikon berada di sekitar atom aluminium dan asam Lewis yang terbentuk dari

dehidroksilasi dua gugus asam Bronstead yang berdekatan (Oudejans, 1984), situs asam inilah yang berperan dalam perengkahan katalitik.

Menurut penelitian sebelumnya (Astutik, 2005) dilaporkan bahwa metil ester dari minyak jelantah dapat direngkah dengan menggunakan katalis H_5NZA dengan umpan alkohol (etanol dan propanol) pada temperatur $450^{\circ}C$ selama ± 30 menit dalam kolom reator sistem *flow fixed bed*. Jumlah katalis yang digunakan adalah sebanyak 4 g, sedangkan jumlah metil ester yang digunakan sama dengan jumlah alkohol yaitu 7,5 mL. Hasil dari perengkahan ini berupa fraksi *gasoline* sebesar 27,45045 %.

Aktivasi dan modifikasi zeolit alam akan menambah aktivitas katalitik yang baik dalam proses perengkahan (Trisunaryanti *et. al*, 1996). Impregnasi *monometal* dan *bimetal* ke dalam pori zeolit akan mempengaruhi keasaman dan ukuran pori katalis, sehingga katalis akan memiliki aktivitas yang lebih baik. Karakter katalis sangat ditentukan oleh pori internalnya (Nurcahyo, 2005). Keuntungan zeolit sebagai pengemban dikarenakan zeolit memiliki struktur berpori dan luas permukaan spesifik yang tinggi (Handoko, 2001).

Proses impregnasi biasanya digunakan logam-logam dari golongan transisi dimana logam diimbangkan pada padatan melalui impregnasi atau pertukaran kation. Pengembanan logam transisi pada zeolit bertujuan untuk memperbanyak jumlah sisi aktif (*active site*) sehingga pada saat konversi, kontak antara reaktan dengan katalis akan semakin besar. Semakin besarnya kontak, maka akan mempercepat reaksi pembentukan produk. Selain itu pengembanan logam bertujuan untuk mengatur jumlah logam yang dibutuhkan dan meningkatkan aktivitas katalis agar dapat bekerja dengan baik (Anderson dan Boudart, 1981).

Pemilihan logam nikel dan zeolit dalam penelitian ini berdasarkan pertimbangan bahwa logam nikel sangat umum digunakan dalam proses hidrogenasi maupun dehidrogenasi walaupun aktivitasnya lebih lemah dibandingkan dengan aktivitas logam mulia, seperti Pd dan Pt, tetapi stabilitas termalnya cukup tinggi dan daya tahan yang besar terhadap racun katalis. Logam nikel sendiri merupakan katalis yang paling sering digunakan dalam proses hidrogenasi dibandingkan unsur-unsur transisi lainnya dalam golongan yang sama karena nikel lebih ekonomis dan lebih efisien (Ketaren, S., 1986).

Pengembangan logam Ni pada permukaan zeolit asam sebagai katalis diharapkan dapat saling memperbaiki sifat katalisnya.

Proses hidrorengkah minyak kelapa sawit menggunakan katalis zeolit tipe HZSM-5 yang diimpregnasi dengan logam nikel menjadi hidrokarbon fraksi pendek telah dilakukan oleh Dedy (2009). Hasil yang didapatkan berupa fraksi hidrokarbon yang mengarah pada pembentukan $C_5 - C_{12}$ pada suhu 500°C dengan kandungan Ni dalam katalis 7,5 %.

Kinerja katalis Ni/H₅NZA akan dipelajari dalam hidrorengkah minyak kelapa sawit. Minyak kelapa sawit diubah terlebih dahulu menjadi senyawa MEPO (Metil Ester Palm Oil) melalui proses transesterifikasi dengan menggunakan KOH dan metanol. Aktivitas dan selektivitas katalis akan dipelajari pada proses hidrorengkah senyawa MEPO dengan menggunakan katalis Ni/zeolit dengan variasi konsentrasi 1%, 2%, dan 3% (b/b) dalam kolom reaktor sistem *flow fixed bed* pada temperatur 450°C selama 30 menit dengan dialiri gas hidrogen sebagai *carrier gas* dengan menggunakan GC-MS. Aktivitas katalis dari masing-masing katalis akan dibandingkan berdasarkan kemampuannya dalam merengkah minyak kelapa sawit menjadi beberapa produk (senyawa baru) sehingga dapat diketahui aktivitas terbaik dari variasi konsentrasi yang digunakan. Sedangkan selektivitas katalis akan ditentukan dari presentase produk yang dihasilkan dari proses perengkahan.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah diuraikan di atas maka perumusan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. bagaimana karakteristik katalis Ni/H₅NZA dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3% (b/b) pada hasil preparasi?,
2. bagaimana aktivitas dan selektivitas katalis Ni/H₅NZA dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3% (b/b) pada proses hidrorengkah minyak kelapa sawit menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek?.

1.3 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. mengetahui karakter katalis Ni/H₅NZA dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3% (b/b) yang meliputi rasio Si/Al dan keasaman.
2. mengetahui aktivitas dan selektivitas katalis Ni/H₅NZA dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3% (b/b) dalam proses hidrorengkah minyak kelapa sawit menjadi senyawa hidrokarbon fraksi pendek.

1.4 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. zeolit yang digunakan berasal dari Wonosari, Yogyakarta,
2. logam pengemban yang digunakan adalah Ni yang diimpregnasikan dalam H₅NZA dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3% (b/b),
3. minyak kelapa sawit yang digunakan pada proses hidrorengkah dalam bentuk metil ester minyak kelapa sawit,
4. senyawa dominan dalam metil ester minyak kelapa sawit akan ditetapkan sebagai reaktan untuk diumpankan pada proses hidrorengkah,
5. proses perengkahan katalitik dilakukan pada temperatur 450°C selama 30 menit menggunakan reaktor "*flow fixed bed*",
6. karakter katalis meliputi:
 - a. penentuan rasio Si/Al dan Ni terimpregnasi menggunakan AAS,
 - b. penentuan keasaman katalis dengan metode gravimetri,
7. analisa produk perengkahan menggunakan alat GC dan GC-MS,
8. katalis yang digunakan dalam reaksi hidrorengkah minyak kelapa sawit adalah katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA, dan Ni-3/H₅-NZA,
9. selektivitas katalis ditentukan dengan melihat kecenderungan terbentuknya produk hidrokarbon rantai C₆-C₁₁, C₁₂-C₁₈, atau C₁₉-C₂₄.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil penelitian ini diharapkan nantinya dapat digunakan sebagai sumber informasi mengenai :

1. pemanfaatan minyak kelapa sawit sebagai salah satu sumber daya alternatif penghasil fraksi bahan bakar cair,
2. pemanfaatan zeolit alam sebagai material alternatif khususnya dalam bentuk katalis untuk reaksi hidrorengkah.

BAB 2. TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Minyak Kelapa Sawit

Minyak yang dihasilkan dari bagian kulit atau sabut kelapa sawit dikenal dengan nama *Crude Palm Oil* (CPO). Minyak kelapa sawit digunakan sebagai bahan mentah minyak dan lemak pangan untuk menghasilkan minyak goreng, shortening, margarin, dan minyak makan lainnya. Minyak sawit mengandung asam lemak jenuh dan asam lemak tidak jenuh yang ikatannya mudah dipisahkan dengan alkali (Pasaribu, 2004).

Minyak kelapa sawit yang diperoleh dari pengolahan buah kelapa sawit (*laeis guinensis jacq*) terdiri dari gliserida campuran yang merupakan ester dari gliserol dan asam lemak rantai panjang. Umumnya, komposisi asam lemak minyak sawit seperti terlihat pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Komposisi Asam Lemak dalam Minyak Sawit

Nama Asam Lemak	Rumus Asam Lemak	Komposisi
Laurat	C12:0	0,2 %
Myristat	C14:0	1,1 %
Palmitat	C16:0	44,0 %
Stearat	C18:0	4,5 %
Oleat	C18:1	39,2 %
Linoleat	C18:2	10,1 %
Lainnya	-	0,9 %

(Sumber : Pahan, I. 2008)

Selain dari asam lemak, minyak sawit masih memiliki komponen minor. Kandungan minor minyak kelapa sawit dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Tabel 2.2 Kandungan Minor Minyak Sawit

No	Komponen	Konsentrasi (ppm)
1	Karoten	500 – 700
2	Tokofenol	400 – 600
3	Sterol	Mendekati 300
4	Phospatida	500
5	Besi (Fe)	10
6	Tembaga (Cu)	0,5
7	Air	0,07 – 0,18
8	Kotoran-kotoran	0,01

(Sumber : Ketaren, S. 2005)

Minyak sawit banyak digunakan sebagai minyak goreng dan berfungsi sebagai penghantar panas, penambah rasa gurih, dan penambah nilai kalori bahan pangan yang dapat berasal dari hewan maupun tumbuhan (Winarno, 1992). Perubahan minyak goreng sawit saat dipanaskan ditunjukkan oleh kandungan asam lemak dari titik asap minyak. Kualitas minyak goreng ditentukan titik asapnya, yakni temperatur saat triasilgliserol mulai terurai dengan adanya pemanasan pada udara terbuka. Asap merupakan tanda telah terjadi penguraian. Secara normal titik asap terjadi pada temperatur 200-221°C dan akan berkurang dengan adanya penguraian produk. Semakin tinggi titik asap, semakin baik mutu minyak goreng tersebut. Titik asap suatu minyak goreng tergantung dari kadar gliserol dan asam lemak bebas (Belitz dan Grosch, 1999). Molekul-molekul lemak yang mengandung radikal asam lemak tidak jenuh mengalami oksidasi dan menjadi tengik. Bau tengik disebabkan pembentukan senyawa-senyawa hasil penguraian hidroperoksida menjadi aldehid dan keton (Winarno, 1992).

2.2 Katalis

Salah satu cara lain untuk mempercepat laju reaksi adalah dengan jalan menurunkan energi pengaktifan suatu reaksi. Hal ini dapat dilakukan dengan menggunakan katalis.

Suatu katalis berperan dalam reaksi tapi bukan sebagai pereaksi ataupun sebagai produk. Katalis memungkinkan reaksi berlangsung lebih cepat atau memungkinkan reaksi pada suhu lebih rendah akibat perubahan yang dipicunya terhadap pereaksi. Katalis menyediakan suatu jalur pilihan dengan energi aktivasi yang lebih rendah. Katalis mengurangi energi yang dibutuhkan agar suatu reaksi dapat berlangsung.

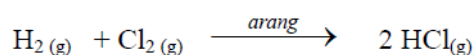
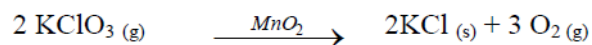
Akhir-akhir ini, katalis banyak digunakan untuk menghasilkan produk yang lebih banyak dan dengan kualitas yang lebih baik. Banyak reaksi hanya dapat berlangsung dengan adanya katalis. Beberapa produk kimia yang hanya dapat dihasilkan dengan proses katalisis adalah asam sulfat, amoniak, dan karet sintesis. Dalam penggunaannya, katalis dapat dibedakan ke dalam dua golongan utama: yaitu katalis homogen dan katalis heterogen.

Katalis homogen adalah katalis yang mempunyai fasa sama dengan zat yang dikatalisis. Biasanya katalis homogen adalah berupa kompleks logam yang larut dalam medium reaksi. Katalis homogen dapat digunakan pada suhu dan tekanan rendah dan biasanya spesifik untuk reaksi tertentu.

Katalis heterogen adalah katalis yang ada dalam fase berbeda dengan pereaksi dalam reaksi yang dikatalisisnya. Penggunaan katalis heterogen biasanya pada suhu dan tekanan tinggi. Umumnya katalis heterogen berupa zat padat yang terdiri dari logam atau oksida logam. Keuntungan penggunaan katalis heterogen adalah katalisnya dapat dipisahkan dengan penyaringan dari produk bila reaksi telah selesai. Banyak proses industri yang menggunakan katalis heterogen, sehingga proses dapat berlangsung lebih cepat dan biaya produksi dapat dikurangi.

Beberapa logam ada yang dapat mengikat cukup banyak molekul-molekul gas pada permukannya, misalnya Ni, Pt, Pd dan V. Gaya tarik menarik antara atom logam

dengan molekul gas dapat memperlemah ikatan kovalen pada molekul gas, dan bahkan dapat memutuskan ikatan itu. Satu contoh sederhana untuk katalisis heterogen yaitu bahwa katalis menyediakan suatu permukaan di mana pereaksi-pereaksi (atau substrat) untuk sementara terjerap. Ikatan dalam substrat-substrat menjadi sedemikian lemah sehingga memadai terbentuknya produk baru. Ikatan antara produk dan katalis lebih lemah, sehingga akhirnya terlepas. Katalis dapat bekerja dengan membentuk senyawa antara atau mengabsorpsi zat yang direaksikan. Sehingga katalis dapat meningkatkan laju reaksi, sementara katalis itu sendiri tidak mengalami perubahan kimia secara permanen (Anonim, 2011). Cara kerjanya yaitu dengan menempel pada bagian substrat tertentu dan pada akhirnya dapat menurunkan energi pengaktifan dari reaksi, sehingga reaksi berlangsung dengan cepat. Suatu reaksi yang menggunakan katalis disebut reaksi katalis dan prosesnya disebut katalisme. misalnya :



Secara umum proses suatu reaksi kimia dengan penambahan katalis dapat dijelaskan sebagai berikut. Zat A dan zat B yang direaksikan membentuk zat AB dimana zat C sebagai katalis.



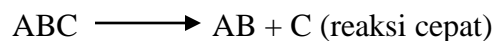
Bila tanpa katalis diperlukan energi pengaktifan yang tinggi dan terbentuknya zat AB lambat. Namun, dengan adanya katalis C, maka terjadilah reaksi:



Energi pengaktifan diturunkan, maka AC terbentuk cepat dan seketika itu juga AC bereaksi dengan B membentuk senyawa ABC.



Energi pengaktifan reaksi ini rendah sehingga dengan cepat terbentuk ABC yang kemudian mengurai menjadi AB dan C.



(Anonim, 2011)

Ada dua macam katalis, yaitu katalis positif (katalisator) yang berfungsi mempercepat reaksi, dan katalis negatif (inhibitor) yang berfungsi memperlambat laju reaksi. Katalis positif berperan menurunkan energi pengaktifan, dan membuat orientasi molekul sesuai untuk terjadinya tumbukan. Akibatnya molekul gas yang teradsorpsi pada permukaan logam ini menjadi lebih reaktif daripada molekul gas yang tidak teradsorpsi. Prinsip ini adalah kerja dari katalis heterogen, yang banyak dimanfaatkan untuk mengkatalisis reaksi-reaksi gas.

2.2.1 Sifat Fisik Katalis

1. Luas Permukaan.

Luas permukaan diartikan sebagai jumlah permukaan luar dengan permukaan dalam yang terbentuk dari dinding pori, retakan dan celah dalam material pori (Smith, 1970). Suatu molekul gas tertentu akan teradsorpsi pada permukaan padatan yang aktif. Padatan yang berukuran kecil-kecil akan menyerap lebih banyak molekul gas dibandingkan dengan padatan yang berukuran besar dalam jumlah yang sama. Semakin kecil ukuran padatan, maka jumlah total luas permukaan semakin besar. Luas permukaan akan mempengaruhi aktivitas katalis dan berperan dalam kecepatan adsorpsi gas.

2. Ukuran Pori.

Smith (1970) menjelaskan bahwa proses difusi dalam pori-pori akan selalu lebih besar dari laju difusi dipermukaan. Pori katalis akan ekuivalen sama banyaknya dengan permukaan yang tersebar pada lapisan datar. Artinya, jika laju difusi dipermukaan cepat dikarenakan katalis aktif dan memiliki diameter pori kecil maka belum tentu proses difusi dalam pori-pori sebanding laju difusi dipermukaan. Ukuran pori katalis sangat menentukan besarnya difusi gas dalam pori. Idealnya semakin besar laju difusi gas oleh pori, semakin besar laju reaksinya. Berdasarkan ukuran diameternya, pori-pori suatu material katalis padat dapat digolongkan sebagai berikut (Chambell, 1988).

a. Mikropori, pori-pori yang berukuran paling kecil dengan diameter < 2 nm.

- b. Mesopori, pori-pori yang memiliki ukuran diameter antara 2–50 nm.
- c. Makropori, pori-pori dengan diameter >50 nm.

2.2.2 Kinerja Katalis

Kinerja katalis ditentukan oleh tiga hal yaitu aktivitas, selektivitas, dan stabilitas operasi yang dapat mempengaruhi waktu pakai katalis. Waktu pakai inilah yang menentukan efektifitas penggunaan katalis.

a. Aktivitas.

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.

Selektivitas dapat diartikan sebagai 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 (Satterfield, 1980).

c. Waktu Pakai Katalis.

Aktivitas suatu katalis berkaitan erat dengan kondisi waktu pakai katalis yang meliputi suhu, tekanan, macam reaktan yang digunakan dan frekuensi penggunaan katalis.

Beberapa penyebab penurunan kemampuan waktu pakai katalis adalah:

- 1) terjadinya keracunan katalis (*poisoning*),
hal ini disebabkan adanya unsur tertentu dalam senyawa yang diumpankan ke dalam reaktor dan teradsorpsi dengan mudah ke permukaan katalis sehingga situs aktif katalis tertutup,
- 2) terjadinya pengotoran (*fouling*) pada permukaan katalis,
pengotoran terjadi karena adanya pengotor yang mengendap dan teradsorpsi secara fisik maupun kimia pada permukaan katalis sehingga akan mengurangi luas permukaan katalis,
- 3) terjadinya penggumpalan (*sintering*), penggumpalan pada sistem katalis logam pengemban diakibatkan karena terjadi kerusakan struktur pengemban yang disebabkan suhu operasi yang terlalu tinggi. Penggumpalan tersebut akan mengurangi luas permukaan kontak sehingga aktivitas katalis menurun.

d. Kemudahan untuk di regenerasi.

Penurunan aktivitas katalis banyak disebabkan oleh terbentuknya endapan kokas yang menyumbat katalis. Pemakaian katalis yang berulang-ulang akan menyebabkan endapan kokas yang semakin banyak sehingga aktivitas katalis menurun. Kokas yang terbentuk akan menghalangi proses adsorpsi terhadap reaktan, sehingga untuk meningkatkan aktivitas katalis, maka katalis harus diregenerasi.

2.3 Zeolit

Zeolit merupakan mineral yang terdiri dari kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung kation alkali atau alkali tanah dalam kerangka tiga dimensinya. Zeolit berasal dari bahasa Yunani yaitu “*zein*” yang berarti membuih dan “*lithos*” berarti batu. Nama ini sesuai dengan sifat zeolit yang akan membuih bila dipanaskan pada suhu 100 °C. Zeolit pertama kali ditemukan pada tahun 1756 oleh Cronstedt, ahli mineral dari Swedia.

Zeolit memiliki struktur berongga yang didalamnya ditempati ion-ion dan molekul air yang dapat bergerak bebas. Karena dapat bergerak bebas, ion-ion yang ada dalam zeolit dapat dipertukarkan, sedang molekul-molekul airnya dapat didehidrasi. Rongga atau ruang dalam mineral zeolit saling berhubungan membentuk kanal-kanal intrakristal berukuran molekuler. Tetrahedral dalam struktur tersebut ditempati oleh kation Al^{3+} ataupun Si^{4+} dengan ion-ion O^{2-} berada pada sudut-sudutnya (Smith, 1992).

Zeolit mempunyai sisi aktif yang bermuatan negatif yang mengikat secara lemah kation penyeimbang muatan. Zeolit terdiri atas gugusan alumina dan gugusan silika-oksida yang masing-masing berbentuk tetrahedral dan saling dihubungkan oleh atom oksigen sedemikian rupa sehingga membentuk kerangka tiga dimensi. Karakteristik umum dari sebuah zeolit adalah memiliki struktur tiga dimensi dengan kerangka penghubung dari TO_4 tetrahedral (unit bangunan dasar), dimana T adalah kation yang terkoordinasi secara tetrahedral (T=Si atau Al). Zeolit digunakan sebagai pengemban karena struktur kristalnya berpori dan memiliki luas permukaan yang besar, selain itu zeolit alam memiliki stabilitas termal yang tinggi, harganya murah serta keberadaannya cukup melimpah.

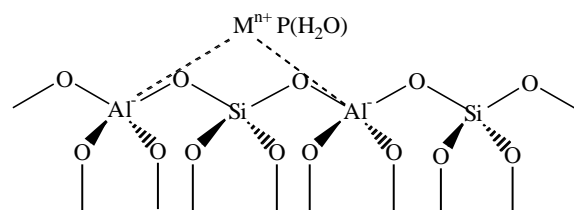
Penggunaan zeolit alam sebagai katalis sudah dikembangkan dalam berbagai percobaan. Salah satu aplikasinya adalah pada penggunaan katalis yang digunakan dalam proses hidrasi dan dehidrasi diantaranya pada senyawa alumina dan MgO serta silika alumina dan WO_3 . Karakteristik katalis silika alumina sebagai katalis proses perengkahan mempunyai luas permukaan antara 200 – 600 m^2 /gram, volume pori 0,2

– 0,7 cm³/gram dan diameter rata-rata 33 – 150 Å (Smith, 1981). Dalam perkembangannya banyak peneliti yang mengembangkan zeolit sebagai katalis dalam proses dehidrasi. Komposisi dari zeolit alam adalah silika oksida, aluminium oksida, dan magnesium. Komponen ini dapat dikembangkan sebagai katalis dalam proses *hydrocracking* minyak kelapa sawit.

2.3.1 Karakteristik Katalis Zeolit Alam

Zeolit alam mempunyai bentuk struktur kristal tetrahedral, mengandung kation yang dapat dipertukarkan secara “*ion exchange*”. Secara umum formula zeolit dituliskan: $M_{x/n}\{Al_xSi_yO_{2(x+y)}\}H_2O$, dimana M merupakan kation-kation yang dipertukarkan, n adalah valensi logam, x dan y merupakan bilangan tertentu (1-6), dan { } adalah kerangka alumino silika (Hamdan, 1992).

Umumnya zeolit mempunyai suhu dan tekanan yang rendah, mempunyai warna-warna khusus (hijau, coklat, merah muda, dan jingga), kekerasannya sedang dan gaya gravitasinya rendah, karena zeolit mempunyai rangka struktur terbuka dan biasanya mudah berubah tergantung susunan atomnya. Struktur kerangka zeolit dapat digambarkan sebagai berikut (Oudejans, 1984):



Gambar 2.1 Struktur Kerangka Zeolit.

(Sumber: Oudejans, 1984)

Menurut Dyer (1988), zeolit digunakan secara luas karena manfaatnya sebagai “*molecular sieves*”. Zeolit dehidrat dapat berfungsi sebagai penyerap air dan beberapa cairan, seperti amonia, alkohol, dan hidrogen sulfida.

2.2.2 Sifat Zeolit

Zeolit memiliki struktur yang menarik yaitu stuktur berongga yang biasanya rongga ini diisi oleh air dan kation yang bisa dipertukarkan, memiliki ukuran pori yang tertentu dan sifat-sifat fisika kimia yang sangat penting. Sifat-sifat yang penting tersebut diantaranya adalah zeolit merupakan penyerap dan penukar ion yang sangat selektif dan zeolit mempunyai aktivitas katalis yang spesifik dan selektif. Oleh sebab itu zeolit dapat dimanfaatkan sebagai penyaring molekuler, penukar ion, penyerap bahan dan katalisator (Rachmawati dan Sutarti, 1994). Sifat-sifat zeolit di atas dapat digolongkan sebagai berikut :

a. Adsorpsi dan Difusi.

Sifat-sifat penyerapan dan difusi zeolit karena adanya perbedaan kanal-kanal dan rongga-rongga yang ada pada struktur zeolit. Alumina-silika tidak hanya berguna sebagai penyaring molekuler, tetapi juga dapat menunjukkan selektivitas permukaan.

b. Penukar Ion.

Sifat serapan zeolit dipengaruhi oleh muatan kation yang terkoordinasi pada atom oksigen kerangka. Pada zeolit terhidrasi penuh, kation-kation yang bebas bergerak dapat diganti dengan kation-kation lain.

c. Aktivitas Katalis.

Zeolit merupakan katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang maksimum (Rachmawati dan Sutarti, 1994). Aplikasi zeolit lainnya yang tidak kalah pentingnya adalah sebagai katalis heterogen. Katalis zeolit berbeda dengan jenis padatan lainnya karena situs aktif katalitik terdistribusi secara seragam pada sebagian besar padatannya dan pada strukturnya terdapat ruang-ruang kosong dan kanal-kanal yang mudah dicapai oleh molekul-molekul reaktan tertentu (Hamdan, 1992).

d. Dehidrasi.

Sifat dehidrasi dari zeolit akan berpengaruh terhadap sifat adsorpsinya (Rachmawati dan Sutarti, 1994). Zeolit dapat melepaskan molekul air dari dalam rongga permukaan yang menyebabkan medan listrik meluas ke dalam rongga utama

dan akan efektif terinteraksi dengan molekul yang akan diadsorpsi. Jumlah molekul air sesuai dengan jumlah pori-pori atau volume ruang hampa yang terbentuk bila unit sel kristal zeolit tersebut dipanaskan (Rachmawati dan Sutarti, 1994).

2.2.3 Zeolit Sebagai Katalis

Menurut Smith (1992), zeolit digunakan secara luas sebagai katalis dalam proses perengkahan berdasarkan pada produksi situs asam Bronstead dan situs asam Lewis yang terdapat dalam pori zeolit. Struktur tetrahedral yang dimiliki zeolit sangat memungkinkan untuk digunakan sebagai pengemban dan sebagai katalis.

Rasio Si/Al di dalam kerangka zeolit tersebut sangat menentukan keasaman zeolit. Keasaman zeolit terdiri dari asam Bronstead dan asam Lewis dimana jumlah total asam Bronstead dan asam Lewis adalah konstan. Keasaman zeolit meningkat dengan bertambahnya rasio Si/Al.

2.2.4 Aktivasi dan Modifikasi Zeolit

a. Aktivasi Zeolit.

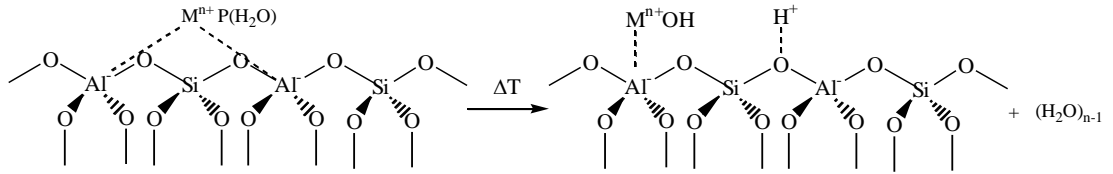
Aktivasi pada zeolit berfungsi untuk menaikkan daya serap dan daya tukar ionnya. Aktivasi ini dibagi menjadi dua macam yaitu:

1) Aktivasi secara kimia.

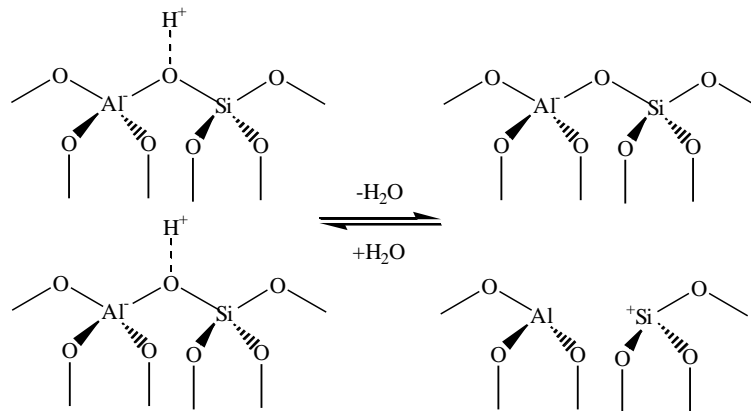
Aktivasi ini dilakukan dengan larutan asam (H_2SO_4) atau basa (NaOH) dengan tujuan untuk membersihkan permukaan pori, membuang senyawa pengotor, dan mengatur kembali letak atom yang dapat dipertukarkan.

2) Aktivasi secara fisika.

Aktivasi ini dilakukan dengan pemanasan pada suhu 300-500°C, baik secara langsung (dengan udara panas) maupun secara tak langsung (dengan vakum), yang bertujuan untuk menguapkan air dan pengotor-pengotor organik yang terperangkap dalam pori-pori kristal zeolit, sehingga ukuran pori dan luas permukaan spesifik zeolit bertambah (Suyartono, 1991).



Gambar 2.2 Dehidrasi terhadap kation multivalen pada zeolit sehingga dihasilkan situs asam bronstead.



Gambar 2.3 Dehidroksilasi Dua Gugus yang Berdekatan pada Suhu Lebih Besar dari 477 °C dihasilkan Situs Asam Lewis.

b. Modifikasi Zeolit

Modifikasi dilakukan untuk mengatasi kekurangan-kekurangan yang terdapat dalam zeolit alam. Pada umumnya zeolit masih mengandung pengotor-pengotor baik berupa zat organik, anorganik, maupun air yang dapat menghalangi kemampuan zeolit sebagai katalis maupun adsorben. Sehingga modifikasi ini bertujuan untuk memperbaiki karakter katalis zeolit sebagai katalis ataupun sebagai pengemban logam. Modifikasi zeolit dapat dilakukan dengan cara:

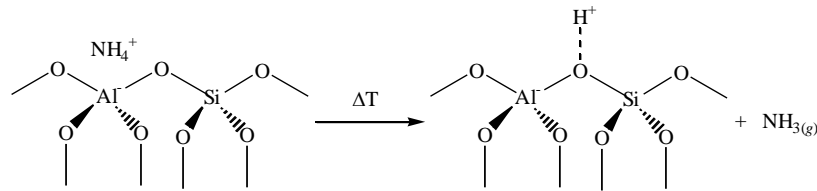
1) Kalsinasi dan oksidasi.

Kalsinasi merupakan suatu proses perlakuan termal yang berfungsi mengalirkan senyawa organik dan menghilangkan uap air yang terperangkap dalam pori-pori zeolit dengan mengalirkan gas nitrogen pada suhu 500-550 °C

(Trisunaryanti, 1991). Kalsinasi juga dilakukan untuk mendapatkan H-zeolit dari NH_4^+ -zeolit. Sedangkan proses oksidasi pada zeolit dimaksudkan untuk menghilangkan deposit karbon yang terbentuk karena adanya penyerapan senyawa-senyawa organik selama proses pembentukan zeolit di alam.

2) Dealuminasi.

Menurut Suyartono (1991), dealuminasi dapat dilakukan dengan perendaman zeolit dalam larutan asam yang bertujuan untuk meningkatkan rasio Si/Al. Karena zeolit dengan kandungan aluminium yang tinggi kurang stabil pada suhu tinggi. Untuk mendapatkan zeolit dengan kandungan aluminium yang optimum, dapat dilakukan melalui reaksi antara zeolit dengan larutan EDTA, SiCl_4 , uap F_2 dan NH_4SiF_6 .



Gambar 2.4 Perlakuan Termal terhadap Amonium-Zeolit sehingga diperoleh Bentuk H-Zeolit.

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.

Pengembanan logam adalah memberikan komponen logam aktif ke dalam suatu bahan pengemban yang berpori. Perlakuan ini dilakukan untuk memperluas permukaan aktif zeolit dan diharapkan situs aktif logam tersebar merata diseluruh

permukaan katalis. Menurut Augustine (1996), pengembanan logam dapat dilakukan dengan cara impregnasi kering, yaitu bahan pengembanan dibasahi dengan larutan yang sesuai dengan volume pori kemudian dikeringkan. Atau impregnasi basah, yaitu merendam bahan pengembanan dengan larutan garam yang volume larutan garamnya melebihi volume pori dari pengembanan.

2.4 Logam Transisi Sebagai Katalis

Logam transisi merupakan material padat yang memiliki sifat karakteristik secara kimiawi. Keadaan yang menentukan sifat-sifat kimia dan sifat-sifat fisika unsur golongan transisi yaitu belum terisi penuhnya orbital d oleh elektron. Logam Ni termasuk dalam logam transisi yang memiliki sifat karakteristik secara kimiawi. Belum terisi penuhnya orbital d oleh elektron dari Ni mengakibatkan terjadinya interaksi antara orbital d dengan orbital s dan p sehingga menyebabkan keadaan elektronik terdegenerasi. Pada keadaan ini mempunyai energi yang rendah dan aktifitasnya tinggi dalam pembentukan dan pemutusan ikatan.

Unsur-unsur transisi mempunyai sifat-sifat tertentu yaitu :

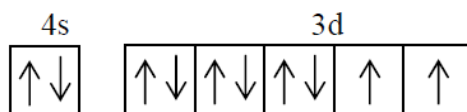
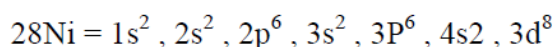
1. semua unsur transisi adalah logam.
2. hampir semua unsur transisi bersifat keras, kuat, titik lelehnya tinggi, titik didih tinggi serta penghantar panas dan listrik yang baik.
3. unsur tansisi dapat membentuk campuran satu dengan yang lain dan dengan unsur yang mirip logam
4. banyak diantaranya cukup elektropositif sehingga dapat larut dalam asam mineral, walau beberapa diantaranya bersifat mulia sehingga tidak terpengaruh oleh asam.
5. senyawa unsur transisi umumnya berwarna dengan valensi yang beragam dan memiliki beberapa macam valensi.
6. karena kulit yang terisi elektron sebagian, maka unsur ini kebanyakan bersifat paramagnetik.

Logam transisi golongan VIII B yang diimpregnasikan pada pengemban yang memiliki luas permukaan spesifik dan stabilitas termal akan memberikan aktivitas katalitik tinggi dengan menyediakan situs aktif. Logam transisi golongan V, VI dan VII dalam bentuk oksidanya memberikan kemampuan untuk membuat penambahan nukleofilik pada kisi atom oksigennya (Campbell, 1988).

Beberapa kasus pada logam transisi yang memiliki berbagai valensi dapat membentuk suatu senyawa intermediet yang tidak stabil, pada kasus lain, logam transisi memberikan reaksi permukaannya yang sesuai. sehingga banyak logam-logam unsur transisi dan senyawanya bersifat katalitik.

2.5 Nikel sebagai katalis

Nikel (Ni) adalah unsur logam transisi yang terdapat pada orbital d pada sistim periodik unsur-unsur. Nikel merupakan golongan transisi dengan konfigurasi elektron $[Ar] 4s^2 3d^8$ dengan jari-jari kation Ni^{2+} 69 pm. Distribusi elektron pada orbital – orbital atom Ni mengikuti aturan Hund, maka terdapat elektron – elektron yang belum berpasangan dalam orbital d dengan konfigurasi sebagai berikut :



Unsur Logam Ni mempunyai orbital atom 3d yang belum penuh, maka sesuai aturan Hund terdapat elektron-elektron yang belum berpasangan pada orbital d. Keadaan ini mengakibatkan orbital d reaktif dalam pembentukan senyawa intermediet antar reaktan dengan menurunkan energi aktivasi reaksi dan meningkatkan laju reaksi. Keadaan dengan orbital d yang belum terisi penuh ini akan menentukan sifat – sifat nikel, misalnya sifat – sifat magnetik, struktur padatan dan kemampuannya membentuk senyawa kompleks (Hasanah, 1995). Fenomena ini menjadikan logam Ni sangat berperan dalam berbagai reaksi katalitik. Logam nikel mudah membentuk

ikatan kovalen kordinat, maka pembentukan intermediet pada permukaan katalisis menjadi lebih mudah. Dari konfigurasi elektron diatas diketahui bahwa Ni adalah bervalensi dua. Nikel bervalensi dua membentuk dua macam bentuk kompleks utama. Pertama adalah kompleks spin bebas (ion atom orbital terluar) yang didalamnya adalah logam H_2O dan NH_3 , dan lain-lain seperti $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ dan $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$.

Logam nikel dipergunakan secara luas sebagai katalis untuk hidrogenasi atau pembekuan minyak yang merupakan bahan dasar yang digunakan dalam pembuatan sabun dan produk-produk makanan, untuk pembuatan hidrogen dari gas alam atau gas buangan yang dihasilkan dari pemurnian dan pemecahan minyak bumi. Proses yang menggunakan nikel dalam jumlah besar sebagai katalis adalah hidrogenasi dari minyak, seperti : biji kapas, biji rami, kacang kedelai, biji tumbuhan, ikan paus, ikan gembung. Hal ini ditetapkan sebagai salah satu cara yang efektif untuk menghilangkan bau amis ikan dari minyak ikan, dan kemudian minyak ini dijernihkan sehingga dapat digunakan untuk dikonsumsi.

Nikel Raney adalah sejenis katalis padat yang terdiri dari butiran halus aloi nikel-aluminium yang digunakan dalam berbagai proses industri. Ia dikembangkan pada tahun 1926 oleh insinyur Amerika Murray Raney sebagai katalis alternatif untuk hidrogenasi minyak nabati pada berbagai proses industri. Baru-baru ini, ia digunakan sebagai katalis heterogen pada berbagai macam sintesis organik, umumnya untuk reaksi hidrogenasi.

Nikel Raney dihasilkan ketika aloi nikel-aluminium diberikan natrium hidroksida pekat. Perlakuan yang disebut "aktivasi" ini melarutkan keluar kebanyakan aluminium dalam aloi tersebut. Struktur berpori-pori yang ditinggalkan mempunyai luas permukaan yang besar, menyebabkan tingginya aktivitas katalitik katalis ini. Katalis ini pada umumnya mengandung 85% nikel berdasarkan massa, berkorespondensi dengan dua atom nikel untuk setiap atom aluminium. Aluminium membantu menjaga stuktur pori katalis ini secara keseluruhan.

Keunggulan Ni sebagai katalis 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).

2.6 Karakterisasi Katalis

2.6.1 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.

Zeolit telah dikembangkan dalam berbagai aplikasi antara lain penukar ion, adsorben, katalis (Trisunaryanti, 2005). Rasio Si/Al dapat diukur dengan menggunakan metode SSA (Spektroskopi Serapan Atom). Dalam struktur zeolit, ukuran pori dipengaruhi oleh rasio Si/Al dan kation penyeimbang. Beberapa jenis Ratio Si/Al yang mempengaruhi zeolit adalah :

- a. Zeolit dengan ratio Si/Al yang rendah ($\text{Si/Al} \leq 5$)

Pada umumnya, zeolit ini hampir jenuh oleh aluminium pada kerangkanya dengan perbandingan Si/Al mendekati satu. Bentuk kerangka molekul merupakan tetrahedral aluminosilikat. Banyak mengandung panukar kation. Kedua sifat ini menimbulkan permukaan yang heterogen. Permukaan sangat efektif untuk air, senyawa polar, dan berguna untuk pengeringan dan pemurnian. Volume pori-pori dapat mencapai $0,5 \text{ cm}^3/\text{vol zeolit (cm}^3\text{)}$.

b. Zeolit dengan ratio Si/Al sedang ($\text{Si/Al} = 5$)

Zeolit jenis ini lebih stabil terhadap panas dan asam daripada zeolit dengan silika rendah dan mempunyai perbandingan $\text{Si/Al} = 5$. permukaannya masih heterogen dan sangat efektif untuk air dan molekul polar lainnya.

c. Zeolit dengan ratio Si/Al tinggi ($\text{Si/Al} > 5$)

Zeolit ini mempunyai perbandingan kadar Si/Al antara 10 – 100, bahkan lebih. Permukaannya mempunyai karakteristik lebih homogen dan selektif dalam organofilik dan hidrofobik. Zeolit ini sangat kuat untuk menyerap molekul-molekul organik yang kepolarannya rendah dan hanya sedikit bereaksi dengan air dan molekul yang kepolarannya tinggi.

2.6.2 Keasaman

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 di atas, yaitu jumlah gugusan asam Bronstead (proton) dan asam Lewis (orbital kosong yang mampu menerima pasangan elektron) yang terdapat pada permukaan padatan.

Jumlah gugus asam Brönsted dan asam Lewis yang terdapat pada permukaan merupakan jumlah asam total yang terkandung dalam padatan yang dinyatakan sebagai jumlah molekul basa yang dapat teradsorpsi per satuan berat sampel atau luas permukaan. Jumlah basa yang teradsorpsi secara kimia pada permukaan padatan merupakan jumlah gugus aktif pada permukaan padatan tersebut.

Jumlah basa yang teradsorpsi secara kimia pada permukaan padatan menunjukkan banyaknya gugus asam aktif pada permukaan padatan. Metode yang paling sederhana untuk menentukan keasaman padatan atau katalis adalah dengan cara *gravimetri* yaitu dengan menimbang padatan sebelum dan sesudah mengadsorpsi basa. Salah satu basa yang dapat digunakan sebagai zat teradsorpsi adalah amonia (Trisunaryanti, 1996).

2.7 Reaksi Katalitik Heterogen

Katalis dalam suatu reaksi berfungsi untuk mempercepat laju reaksi sehingga tercapainya keadaan setimbang. Hal ini dikarenakan kemampuannya dalam berinteraksi paling sedikit dengan satu reaktan. Dalam reaksi katalisis heterogen, pusat aktif katalis berada pada permukaan pori-pori. Supaya dapat berinteraksi dengan pusat aktif, reaktan harus berpindah dari fasa fluida ke permukaan katalis. Perjalanan reaktan dari fasa fluida ke permukaan katalis meliputi proses fisisorpsi dan kemisorpsi. Transfer massa yang terjadi pada permukaan katalis dan efek-efek perubahan yang terjadi dalam reaksi katalisis berlangsung secara serentak.

Proses reaksi katalisis heterogen mencakup lima tahap penting yang harus ditempuh selama proses reaksi berlangsung (Campbell, 1988), yaitu:

- a. difusi reaktan dari fasa alir ke situs aktif katalis melalui saluran dan pori katalis (proses fisisorpsi),
- b. proses kemisorpsi pada permukaan katalis,
- c. reaksi kimia pada permukaan katalis,
- d. desorpsi produk dari permukaan katalis,
- e. difusi produk melalui saluran pori katalis ke fasa alir.

Fungsi katalis pada permukaan padatan dalam reaksi katalisis heterogen adalah menyediakan situs aktif yang akan digunakan reaktan untuk saling bertemu dan bereaksi. Adsorpsi reaktan pada situs aktif akan melepaskan energi dalam bentuk panas, dengan demikian kontribusi panas tersebut akan memudahkan molekul reaktan untuk melewati energi pengaktifan. Kekuatan adsorpsi reaktan pada permukaan

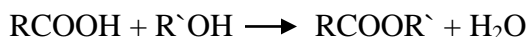
katalis berkaitan dengan panas yang dilepaskan pada proses adsorpsi. Aktivitas katalis ditentukan oleh kekuatan adsorpsi reaktan pada permukaan katalis. Adsorpsi yang terlalu lemah, energi yang dilepaskan juga akan semakin kecil, akibatnya sedikit fraksi permukaan yang ditempati oleh reaktan, dan reaksi berjalan lambat (Gasser, 1987).

2.8 Transesterifikasi

Ester merupakan suatu senyawa turunan asam karboksilat dimana gugus hidroksi dari asam karboksilat digantikan oleh gugus alkoksi. Esterifikasi merupakan reaksi pembentukan ester antara asam karboksilat dan alkohol, esterifikasi adalah reaksi ionik yang merupakan kombinasi dari reaksi adisi dan penyusunan ulang (*rearrangement*).

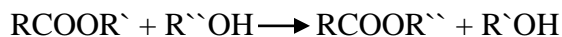
Reaksi esterifikasi dapat dibagi atas dua jenis, diantaranya adalah sebagai berikut.

1. Esterifikasi langsung, yang merupakan reaksi antara alkohol dengan asam lemak.

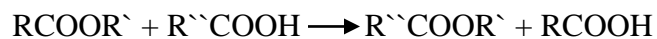


Reaksinya merupakan reaksi substitusi nukleofilik gugus asil. Reaksinya tidak langsung secara substitusi, tetapi melalui 2 tahap. Tahap pertama adalah adisi nukleofilik dan diikuti tahap kedua yaitu eliminasi.

2. Transesterifikasi, yang meliputi reaksi:
 - a. Alkoholisis, merupakan reaksi antara ester dengan alkohol membentuk ester yang baru.

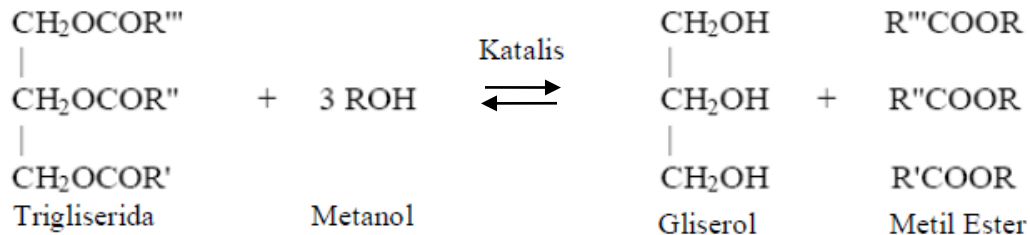


- b. Asidolisis, merupakan reaksi antara ester dengan asam karboksilat membentuk ester yang baru.



- c. Interesterifikasi merupakan suatu reaksi ester dengan ester lainnya atau disebut *ester interchange* (Sreenivasan, 1978).

Transesterifikasi atau alkoholisis adalah reaksi pertukaran gugus alkohol dari suatu ester dengan ester lain. Kehadiran katalis (asam kuat atau basa kuat) akan mempercepat pembentukan ester. Secara umum reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan alkohol (metanol) dapat dilihat dalam gambar 2.7.



Gambar 2.5 Reaksi transesterifikasi antara trigliserida dan metanol

Reaksi antara minyak atau lemak dengan alkohol merupakan reaksi yang bersifat bolak-balik. Oleh sebab itu alkohol harus ditambahkan berlebih untuk membuat reaksi berjalan kearah kanan (Syah, 2006). Menurut azas Le Chatelier bahwa: “Setiap perubahan pada salah satu variabel sistem keseimbangan akan menggeser posisi keseimbangan kearah tertentu yang akan menetralkan/ meniadakan pengaruh variabel yang berubah tadi” (Bird, 1993).

Hasil transesterifikasi dapat berupa metil ester atau etil ester tergantung jenis alkohol yang digunakan. Tetapi yang paling sering diproduksi adalah metil ester karena metanol mudah didapat dan tidak mahal (Haryanto, 2000). Metanol lebih reaktif dibandingkan dengan etanol, sehingga penggunaan metanol menghasilkan mono dan diasilgliserol yang relatif lebih rendah dibandingkan dengan penggunaan etanol pada kondisi reaksi yang sama (Freedman, 1984). Biodiesel adalah senyawa mono alkil ester yang diproduksi melalui reaksi transesterifikasi antara trigliserida (minyak nabati seperti minyak kelapa sawit) dengan metanol menjadi metil ester dan gliserol dengan bantuan katalis. Katalis yang digunakan dapat berupa asam (H_2SO_4 , HCl , BF_3) atau berupa basa (alkoksi logam, alkali hidroksida), penggunaan katalis basa akan lebih mempercepat reaksi. Reaksi transesterifikasi merupakan reaksi kesetimbangan sehingga digunakan metanol berlebih untuk menggeser arah reaksi

kekakuan (Yuenmay, 2004). Transesterifikasi dilakukan pada suhu 50°C – 70°C dan pada kondisi tekanan atmosfer. Suhu reaksi pada transesterifikasi minyak kelapa sawit yang sesuai adalah pada 60°C , hal ini disebabkan karena suhu ini mendekati titik didih metanol (65°C) dan titik leleh CPO (55°C), pada suhu ini reaktan akan tercampur secara homogen (Foon, 2004).

Parameter-parameter proses transesterifikasi diantaranya adalah kandungan asam lemak bebas dan zat menguap, perbandingan mol alkohol dengan CPO, jenis alkohol, jenis dan jumlah katalis, suhu, waktu reaksi dan pengadukan. (Meher, 2004).

Minyak dan lemak dengan kandungan asam lemak bebas dalam jumlah banyak tidak dapat dikonversi secara langsung menjadi metil ester dengan menggunakan katalis basa (Meher, 2004). Pengaruh negatif transesterifikasi katalis basa terhadap minyak dengan kandungan asam lemak bebas yang tinggi akan mengakibatkan asam lemak bebas bereaksi dengan katalis yang ditambahkan dan selanjutnya bereaksi menghasilkan sabun, disamping itu sebagian katalis akan dinetralisasi (Truck, 2002).

Air dapat mempengaruhi reaksi transesterifikasi dengan membentuk sabun. Sabun akan terbentuk dengan terlebih dahulu membentuk emulsi dengan metanol dan minyak, sehingga reaksi metanolisis tidak dapat terjadi (Haryanto, 2000). Adanya sabun akan menyebabkan naiknya koefisien viskositas dan pembentukan gel yang akan mengganggu jalannya reaksi serta berpengaruh terhadap proses pemisahan gliserol (Freedman, 1984). Bila bahan baku yang digunakan adalah minyak mentah yang mengandung kadar asam lemak bebas tinggi (lebih dari 2%), maka perlu dilakukan proses praesterifikasi untuk menurunkan kadar asam lemak bebas hingga sekitar 2% (Ramadhas, 2005). CPO yang ada dipasaran biasanya mengandung sekitar 5% asam lemak bebas yang akan mengganggu reaksi utama pembentukan biodiesel. Oleh karena itu, asam lemak bebas harus dihilangkan atau dikonversi dengan menggunakan katalis asam melalui reaksi esterifikasi (Prakoso, 2006). Oleh sebab itu, proses esterifikasi dilakukan secara dua tahap. Secara sederhana asam lemak bebas dikonversi menjadi metil ester asam lemak dengan perlakuan katalis asam pada

tahap awal, dan pada tahap selanjutnya transesterifikasi sempurna dilakukan dengan menggunakan katalis basa (Meher, 2004).

Esterifikasi asam merupakan proses pendahuluan menggunakan katalis asam untuk menurunkan kadar asam lemak bebas hingga 2%, katalis asam umumnya adalah asam sulfat dengan konsentrasi 0.5% (b/b CPO) (Ramadhas, 2005). Esterifikasi dilakukan dalam wadah berpengaduk magnetik dengan kecepatan konstan, hal ini penting untuk memastikan terjadinya reaksi diseluruh bagian reaktor, kecepatan pengaduk sebesar 350 rpm. (Foon, 2004).

Perbandingan mol yang sesuai antara metanol dan CPO pada proses transesterifikasi basa adalah 9:1 (Meher, 2004). Transesterifikasi dengan menggunakan katalis basa dilakukan didalam reaktor curah (*batch reactor*) pada suhu 60°C. Waktu reaksi yang dibutuhkan untuk mengkonversi trigliserida, digliserida dan monogliserida menjadi metil ester adalah selama 60 menit. Konsentrasi katalis maksimum adalah 1% KOH (b/b CPO) (Cheryan, 2000). Katalis yang umum digunakan dalam transesterifikasi basa adalah NaOH, KOH dan NaOMe. Penggunaan KOH sebagai katalis lebih baik dibanding NaOH. Penggunaan NaOH dan NaOMe dapat menyebabkan pembentukan beberapa produk samping seperti garam natrium (sabun) yang mengendap dan perlu pemisahan lebih lanjut.

2.9 Reaksi Hidrorengkah

Hidrorengkah merupakan proses reaksi pemutusan ikatan rantai karbon fraksi tinggi menjadi ikatan rantai karbon fraksi rendah (perengkahan) dengan menggunakan hidrogen sebagai umpan (*feed*) tambahan. Pada prakteknya reaksi hidrorengkah dapat menggunakan katalis maupun tanpa katalis dalam reaksinya. Penggunaan hidrogen dapat diperuntukkan untuk proses deoksigenasi (dalam prosesnya). Katalis yang banyak digunakan dalam hidrorengkah adalah zeolit dengan pori besar (mesopori) yang diimpregnasikan logam aktif seperti Pt, Pd, Ni, Co-Mo, Ni-Mo. Penambahan logam pada zeolit meningkatkan aktivitas dan selektivitas

katalis kearah isomerisasi dan perengkahan. Sebuah katalis bifungsional yang ideal, logam meghidrogenasi dan dehidrogenasi molekul hidrokarbon dengan cepat.

Reaksi selektivitas hidroisomerisasi atau hidorengkah ditentukan oleh waktu pakai dari ion karbonium, yang bergantung pada temperatur reaksi, kekuatan asam dan aktifitas hidrogenasi dari komponen logam (Lungstein *et. al.*, 1997). Biasanya proses dilangsungkan pada temperatur 270-450⁰C. Pada hidorengkah tidak dihasilkan komponen olefinik (rantai hidrokarbon yang memiliki satu atau lebih ikatan rangkap) karena hidrogen yang ditambahkan akan membuka ikatan rangkap sebagai spesies intermediet kemudian dilanjutkan dengan pemutusan ikatan rantai ikatan karbon (C-C) untuk menghasilkan produk jenuh. Fungsi utama yang lain dari hidrogen dalam reaksi hidorengkah adalah untuk mencegah deaktivasi katalis melalui hidrogenasi prekursor pembentukan kokas (Barrer, 1982). Proses hidorengkah modern telah dikembangkan terutama untuk umpan proses yang mempunyai komposisi tinggi dari senyawa polisiklik aromatik dan tekanan hidrogen biasa divariasikan dari 1 hingga 10Mpa (Satterfield, 1991).

2.10 Spektrometri Serapan Atom

Spektrometri merupakan suatu metode analisis kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan banyaknya radiasi yang dihasilkan atau yang diserap oleh spesi atom atau molekul analit. Salah satu bagian dari spektrometri ialah Spektrometri Serapan Atom (SSA), merupakan metode analisis unsur secara kuantitatif yang pengukurannya berdasarkan penyerapan cahaya dengan panjang gelombang tertentu oleh atom logam dalam keadaan bebas (Skoog, 2000).

Proses analisa menggunakan metode spektoskopi serapan atom (AAS, *Atomic Absorption Spectroscopy*), terjadi tahapan atomisasi dalam pembentukan atom netral dalam wujud gas. 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 disosiasi menjadi atom–atom. Proses ini diakibatkan oleh pengaruh langsung dari panas oleh substansi–substansi dalam nyala.

2.11 Kromatografi Gas

Analisis produk perengkahan dalam penelitian ini dilakukan dengan menggunakan metode kromatografi gas. Kromatografi gas merupakan metode pemisahan campuran senyawa menjadi komponen-komponennya diantara fasa gerak dan fasa diam. Fasa gerak berupa gas yang stabil, sedangkan fasa diam bisa zat padat (GSC=*Gas Solid Chromatography*) atau zat cair (GLC=*Gas Liquid Chromatography*) yang sukar menguap. Cuplikan yang dapat dipisahkan dengan metode ini harus mudah menguap (Hendayana, 1994).

Penentuan suatu senyawa dengan kromatografi gas didasarkan pada waktu retensi yang dimiliki oleh senyawa tersebut. Waktu retensi adalah waktu yang menunjukkan berapa lama suatu senyawa tertahan dalam kolom. Waktu retensi merupakan ciri khas cuplikan yang tidak dipengaruhi komponen lain, sehingga waktu retensi ini dapat digunakan untuk mengidentifikasi cuplikan. Setiap puncak yang dihasilkan akan memiliki luas tertentu yang sebanding dengan konsentrasi. Luas puncak digunakan untuk menentukan konsentrasi setiap komponen dari cuplikan (McNair dan Bonelli, 1988).

Menurut Eaton (1989), hal yang mempengaruhi waktu retensi yaitu:

1. Sifat senyawa, semakin sama kepolaran dengan kolom dan makin kurang keatsiriannya maka akan tertahan lebih lama di kolom dan sebaliknya.
2. Sifat adsorben, semakin sama kepolaran maka senyawa akan semakin lama tertahan dan sebaliknya.
3. Konsentrasi adsorben, semakin banyak adsorben maka senyawa semakin lama tertahan dan sebaliknya.
4. Temperatur kolom, semakin rendah temperatur maka senyawa semakin lama tertahan dan sebaliknya.

5. Aliran gas pembawa, semakin kecil aliran gas maka senyawa semakin lama tertahan dan sebaliknya.
6. Panjang kolom, semakin panjang kolom akan menahan senyawa lebih lama dan sebaliknya.

2.12 Spektrometri Massa

Spektrometri massa adalah suatu teknik analisis yang didasarkan pada pemisahan berkas-berkas ion yang sesuai dengan perbandingan massa dengan muatan dan pengukuran intensitas dari berkas-berkas ion tersebut. Molekul senyawa organik pada spectrometer massa ditembak dengan berkas elektron dan menghasilkan ion bermuatan positif yang mempunyai energi yang tinggi karena lepasnya elektron dari molekul yang dapat pecah menjadi ion yang lebih kecil. Spectrum massa merupakan gambar antara limpahan relatif lawan perbandingan massa/muatan (Sastrohamidjojo, 1985).

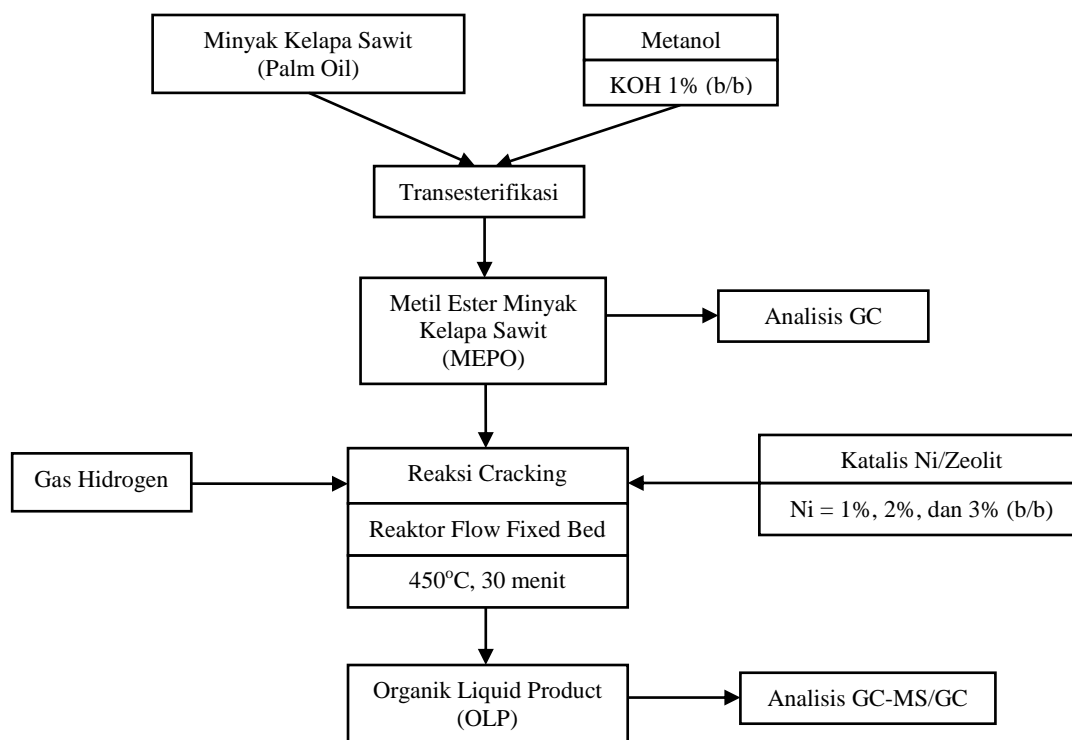
Spektrometer massa terdiri dari sistem pemasukan cuplikan, ruang pengion dan percepatan, tabung analisis, pengumpul ion dan penguat, dan pencatat. Keuntungan utama spektrometri massa sebagai metode analisis yaitu metode ini lebih sensitif dan spesifik untuk identifikasi senyawa yang tidak diketahui atau untuk menetapkan keberadaan senyawa tertentu. Hal ini disebabkan adanya pola fragmentasi yang khas sehingga dapat memberikan informasi mengenai bobot molekul dan rumus molekul. Puncak ion molekul penting dikenali karena memberikan bobot molekul senyawa yang diperiksa. Puncak paling kuat pada spektrum, disebut puncak dasar (*base peak*), dinyatakan dengan nilai 100% dan kekuatan puncak lain, termasuk puncak ion molekulnya dinyatakan sebagai persentase puncak dasar tersebut (Silverstein, 1984).

BAB 3. METODE PENELITIAN

3.1 Tempat dan Waktu Penelitian

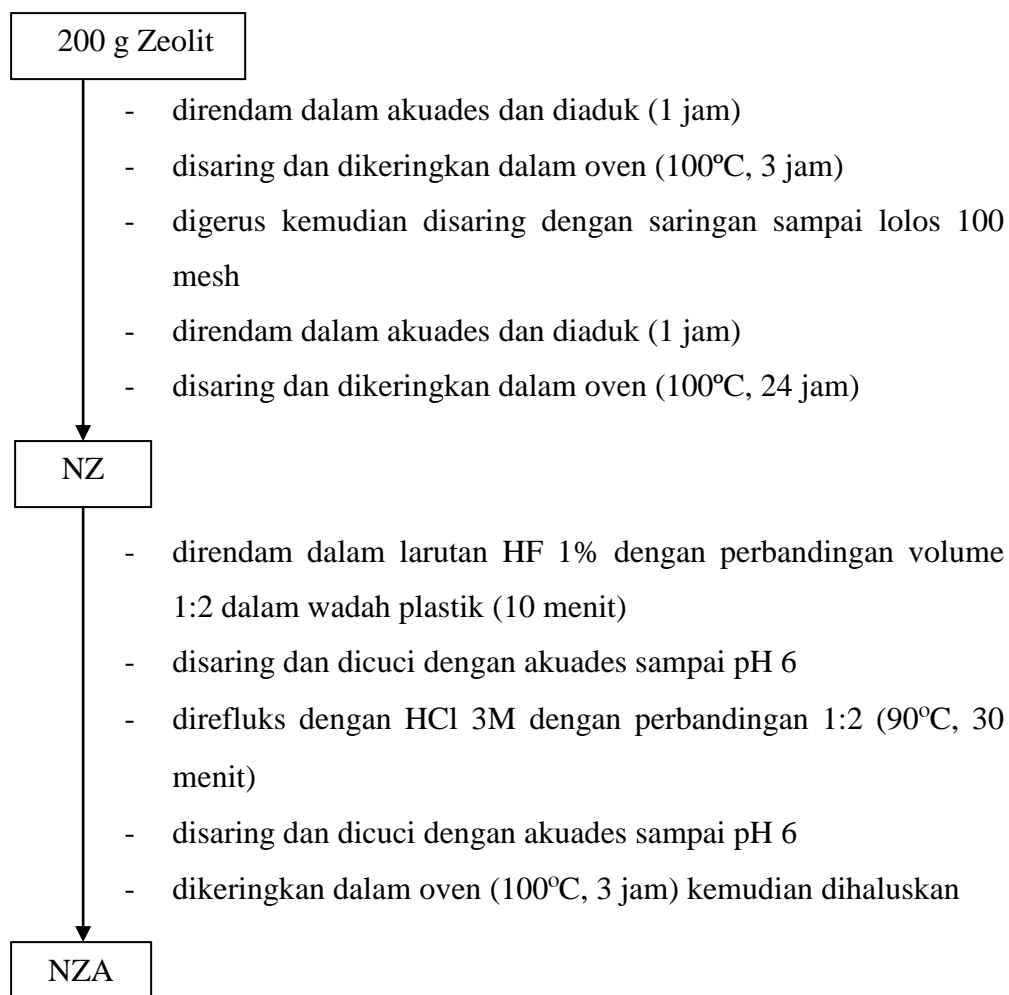
Penelitian dilaksanakan di Laboratorium Kimia Fisik dan Laboratorium Kimia Organik Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Jember serta Laboratorium Kimia Analitik dan Laboratorium Kimia Organik Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam UGM Yogyakarta. Penelitian dilakukan mulai bulan Maret 2011 sampai Oktober 2011.

3.2 Diagram Alir Penelitian



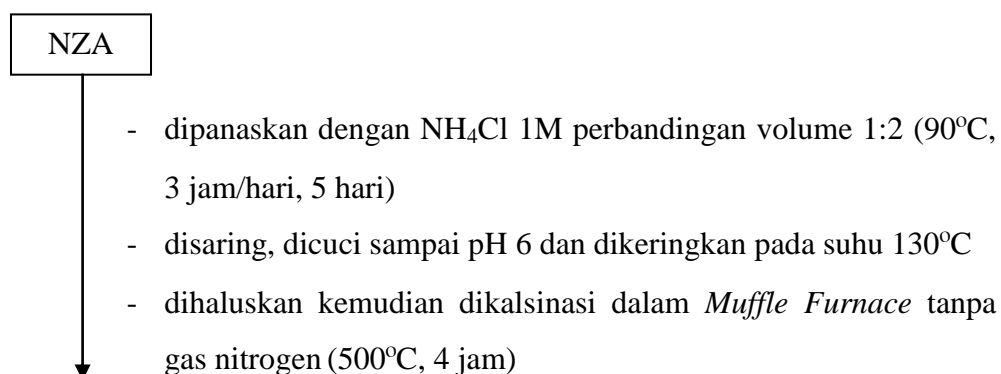
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian.

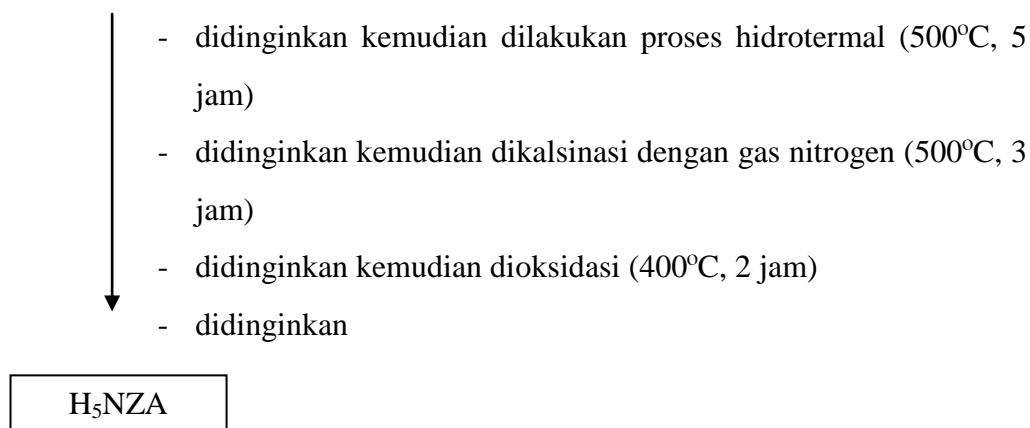
3.2.1 Pembuatan Katalis NZA



Gambar 3.2 Skema Pembuatan Katalis NZA.

3.2.2 Penbuatan Katalis H₅NZA

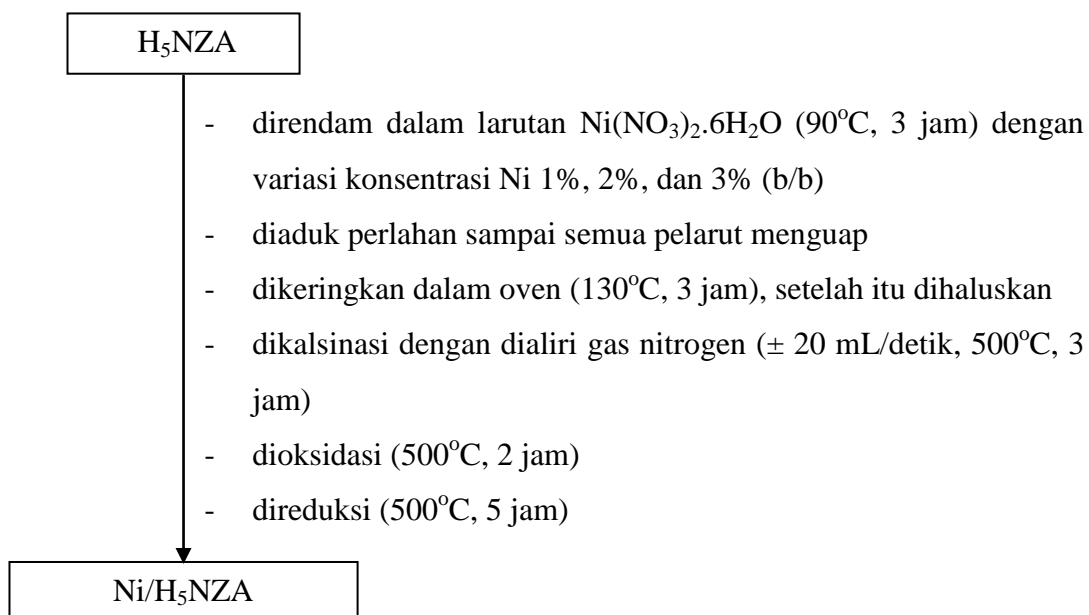




Gambar 3.3 Skema Pembuatan Katalis H₅NZA.

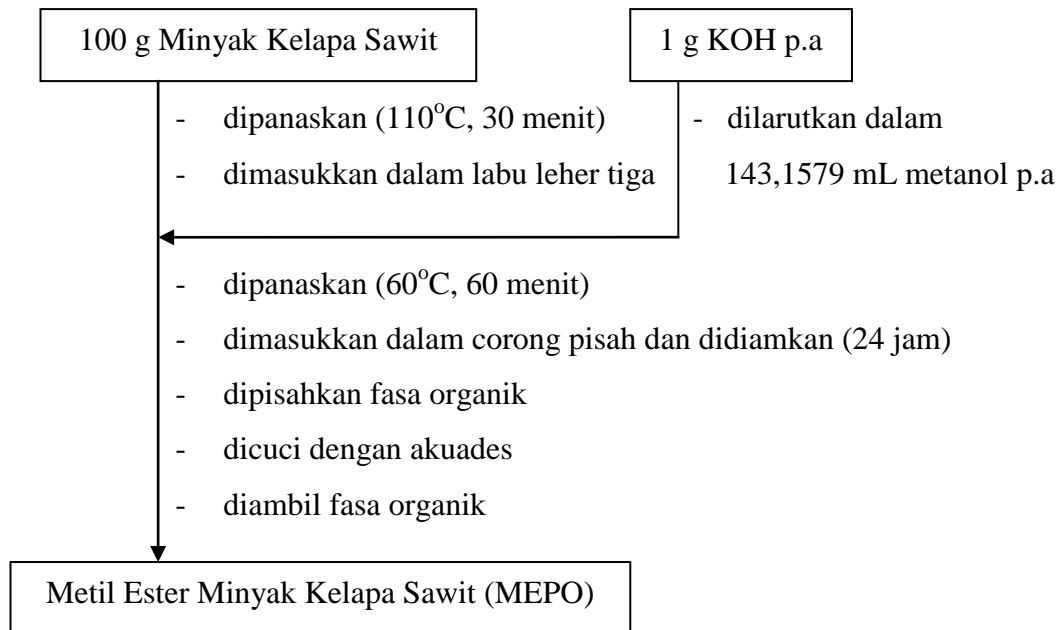
3.2.3 Pembuatan Katalis Ni/H₅NZA

a. Pembuatan Katalis Ni/H₅NZA



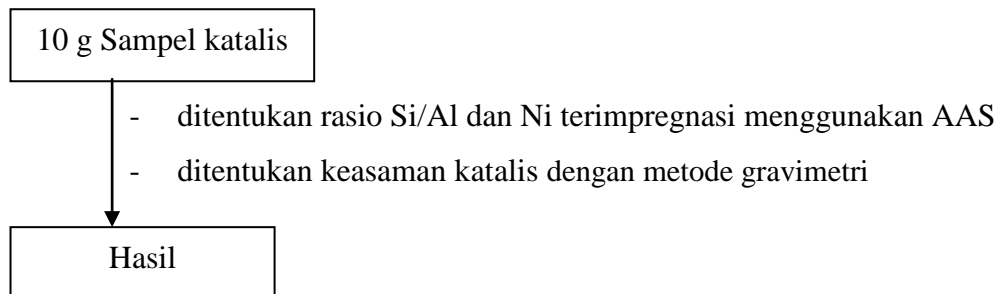
Gambar 3.4 Skema Pembuatan Katalis Ni/H₅NZA.

3.2.4 Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit



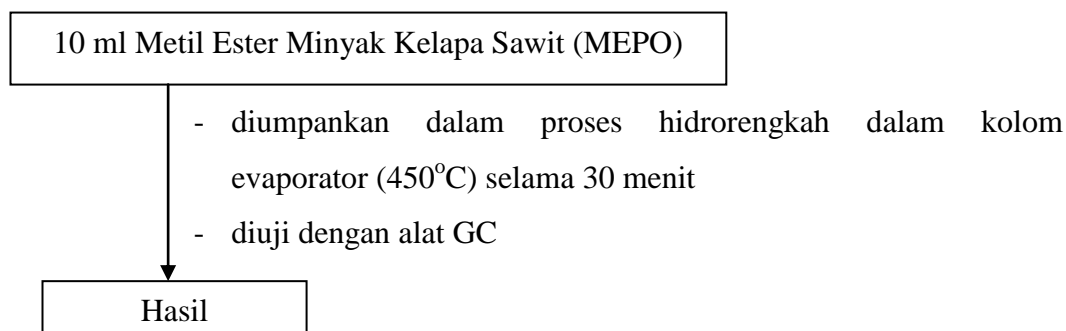
Gambar 3.5 Skema Pembuatan Metil Ester Kelapa Sawit (MEPO).

3.2.5 Karakterisasi Katalis



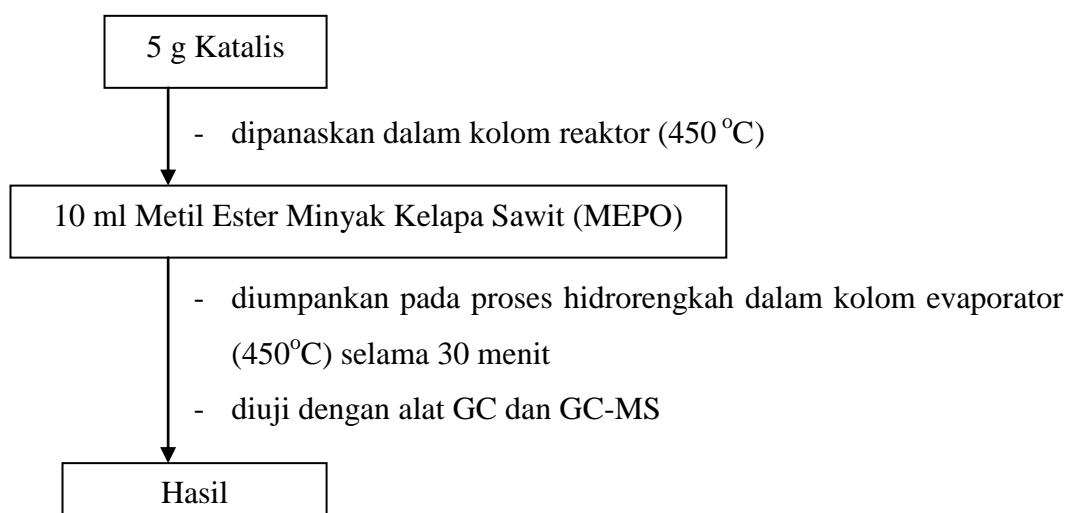
Gambar 3.6 Skema Karakterisasi Katalis.

3.2.6 Perengkahan Termal



Gambar 3.7 Skema Perengkahan Termal.

3.2.7 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis



Gambar 3.8 Skema Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis.

3.3 Alat dan Bahan

3.3.1 Alat

Peralatan yang digunakan dalam penelitian adalah peralatan gelas, neraca analitik, termometer, reaktor aktivasi, reaktor katalitik jenis “*Flow Fixed Bed*”, oven, GC (gas kromatografi), GC-MS (gas kromatografi – spektrometri massa), SSA (Spektroskopi Serapan Atom), *Muffle Furnace*, pengaduk, pengayak ukuran 100 *mesh*, wadah plastik, set alat refluks, cawan porselin, krus teflon, corong pemisah, kertas pH, desikator vakum, dan kertas saring.

3.3.2 Bahan

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah zeolit alam dari PT. Prima Zeolit Wonosari Yogyakarta, minyak kelapa sawit Fortune dari PT Multimas Nabati Asahan, kristal $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 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 p.a 25%, glass wool, aquades, KOH p.a dan methanol p.a.

3.4 Prosedur penelitian

3.4.1 Pembuatan Katalis NZA

Zeolit alam dari Wonosari, Yogyakarta, sebanyak 200 g dalam bentuk kerikil direndam dalam akuades sambil diaduk dengan pengaduk besi selama satu jam pada temperatur kamar. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C selama 3 jam. Kemudian digerus sampai halus dan disaring dengan ukuran lolos 100 *mesh*. Serbuk zeolit yang telah disaring kemudian direndam dalam akuades sambil diaduk dengan pengaduk besi selama satu jam pada temperatur kamar. Kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 100°C selama 24 jam. Selanjutnya didinginkan dan diperoleh zeolit alam (NZ).

Zeolit alam 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 hingga pH 6. Endapan Zeolit alam kemudian direfluks dengan menggunakan HCl 3M dengan perbandingan volume 1:2 selama 30 menit pada temperatur 90°C sambil diaduk dengan pengaduk magnetik. Setelah itu dilanjutkan dengan penyaringan dan pencucian dengan akuades sampai pH 6. Kemudian dikeringkan pada suhu 100°C selama 3 jam dan dihaluskan sehingga diperoleh katalis NZA.

3.4.2 Pembuatan Katalis H_5NZA

Proses selanjutnya adalah penambahan NH_4Cl 1M dengan perbandingan 1:2 ke dalam zeolit kemudian dipanaskan pada temperatur 90°C selama 3 jam selama 5 hari dan diaduk setiap satu jam selama pemanasan. Kemudian zeolit

disaring dan dicuci dengan akuades hingga pH 6, kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur 130°C selama 3 jam. Setelah dingin katalis NZA tersebut dihaluskan kemudian dikalsinasi selama 4 jam pada temperatur 500°C dalam *Muffle Furnace* (kalsinasi tanpa gas nitrogen). Setelah itu didinginkan dan dilanjutkan dengan proses hidrotermal selama 5 jam pada temperatur 500°C. Kemudian didinginkan dan dilanjutkan dengan proses kalsinasi dengan gas nitrogen (± 20 mL/detik) selama 3 jam pada temperatur 500°C. Setelah dingin dilanjutkan dengan oksidasi dengan gas oksigen, selama 2 jam pada temperatur 400°C. Selanjutnya dinginkan dan diperoleh katalis H₅-NZA. Susunan alat kalsinasi, oksidasi dan hidrotermal dapat dilihat pada lampiran A.

3.4.3 Pembuatan Katalis Ni-Zeolit (Ni/H₅-NZA)

Pembuatan katalis Ni-Zeolit (Ni/H₅-NZA) dilakukan dengan cara pengembunan logam Ni pada katalis H₅NZA melalui proses impregnasi. Katalis Ni/H₅-NZA dengan konsentrasi Ni 1% (b/b) dibuat dengan cara sebanyak 2,476 g Ni(NO₃)₂.6H₂O dilarutkan dalam 50 mL akuades. Setelah itu katalis H₅-NZA sebanyak 47,522 g direndam dalam larutan Ni(NO₃)₂.6H₂O selama 3 jam pada temperatur 90°C. Pembuatan katalis Ni/H₅-NZA dengan konsentrasi Ni 2% dan 3% (b/b) dapat dilakukan seperti pada pembuatan katalis Ni/H₅-NZA dengan konsentrasi Ni 1% (b/b) diatas. Perbandingan berat zeolit dan berat Ni(NO₃)₂.6H₂O yang diembankan dapat dilihat pada tabel 3.1.

Tabel 3.1 Perbandingan berat Ni(NO₃)₂.6H₂O dengan zeolit

Kons. Ni (% b/b)	Berat Total (Zeolit + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O) (gram)	Berat Ni (gram)	Berat Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O secara perhitungan (gram)	Berat Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O dari penimbangan (gram)*	Berat Zeolit dari penimbangan (gram)*
1	50	0,5	2,476	2,474	47,522
2	50	1,0	4,953	4,951	45,045
3	50	1,5	7,429	7,427	42,571

Catatan : BM Ni(NO₃)₂.6H₂O = 290,81 g/mol
BA Ni = 58,71 g/mol

*Berat dari timbangan rata-rata konstan ketika mengalami penurunan 0,002 gram dari perhitungan awal yang telah ditetapkan.

Setelah selesai, sampel katalis yang diperoleh dikeringkan pada temperatur 130 °C selama 3 jam, setelah itu dihaluskan. Selanjutnya sampel katalis dikalsinasi dengan gas nitrogen dengan kecepatan ± 20 mL/detik pada temperatur 500°C selama 3 jam. Kemudian sampel katalis dioksidasi dengan cara mengalirkan gas oksigen dengan kecepatan ± 20 mL/detik, temperatur 500°C selama 2 jam. Kemudian direduksi dengan gas hidrogen dengan kecepatan ± 20 mL/detik pada temperatur 500°C selama 5 jam. Setelah itu didinginkan sehingga diperoleh katalis Ni/H₅-NZA. Susunan alat reduksi dapat dilihat pada lampiran A.

3.4.4 Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit

Sebanyak 100 g minyak sawit dipanaskan pada temperatur 110°C selama 30 menit kemudian dimasukkan ke dalam labu leher tiga. Setelah itu ditimbang 1 g KOH p.a (1% (b/b) KOH terhadap berat minyak) dan dilarutkan dalam 143,1579 mL metanol p.a (BM = 32,04 g. mol⁻¹, densitas pada 15°C = 0,7907 kg. L⁻¹) sehingga didapatkan rasio mol metanol/minyak = 9:1. Larutan yang diperoleh dituang ke dalam labu leher tiga yang didalamnya sudah berisi minyak sawit dan dipanaskan pada temperatur 60°C selama 60 menit. Waktu reaksi dicatat sejak pencampuran tersebut. Setelah itu campuran dimasukkan ke dalam corong pisah dan didiamkan selama 24 jam. Setelah timbul dua fasa, fase organik diambil kemudian dicuci dengan akuades. Kemudian dipisahkan fasa organik dan fasa air. Diambil fasa organik yang merupakan metil ester. Kondisi reaksi transesterifikasi dalam hal ini adalah rasio mol metanol/minyak = 9:1, berat katalis basa (KOH) terhadap minyak = 1% (b/b), kecepatan pengadukan yang dijaga konstan dan perlakuan pada temperatur kamar.

3.4.5 Karakterisasi Katalis

Karakterisasi katalis meliputi penentuan rasio Si/Al katalis, logam Ni terimpregnasi, dan keasaman katalis.

a. Penentuan Rasio Si/Al dan logam Ni terimpregnasi

Penentuan rasio Si/Al total dan Ni terimpregnasi pada penelitian ini dilakukan di Laboratorium Kimia Analitik Fakultas Matematika dan Ilmu

Pengetahuan Alam UGM, Yogyakarta. Kation Si ditentukan sebagai SiO_2 dan Al ditentukan sebagai Al_2O_3 . Perhitungan rasio Si/Al :

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

b. Penentuan Keasaman Katalis

Penentuan keasaman total katalis dilakukan secara gravimetri atas dasar adsorpsi kimia gas amonia oleh situs asam pada permukaan zeolit. Sebanyak 1 gram sampel dalam cawan porselen dipanaskan sampai temperatur 120°C selama 2 jam. Kemudian didinginkan dalam desikator, dan ditimbang hingga berat tetap (W) dalam g. Setelah itu, sampel ditempatkan dalam desikator kembali dan desikator divakumkan, lalu sampel dalam desikator dialiri gas NH_3 p.a 25%, kemudian didiamkan selama 24 jam. Setelah itu sampel diangin-anginkan selama 15 menit dan ditimbang hingga diperoleh berat tetap (W^1). Susunan alat uji keasaman dapat dilihat pada lampiran A. Berat NH_3 yang teradsorpsi dalam sampel adalah sebagai berikut:

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

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

$$\text{Keasaman} = \frac{\text{Berat } \text{NH}_3 (\Delta W)}{\text{BM } \text{NH}_3 \times \text{Berat zeolit } (W)}$$

3.4.6 Perengkahan Termal

Sebanyak 10 ml metil ester minyak kelapa sawit (MEPO) dimasukkan ke dalam kolom evaporator. Kemudian dilakukan penyusunan alat hidorengkah (tanpa menggunakan katalis). Setelah itu kolom evaporator dipanaskan pada temperatur 450°C selama 30 menit. Kemudian produk yang dihasilkan ditampung dan ditempatkan dalam botol yang bersih kemudian dianalisis dengan GCMS. Desain alat untuk proses perengkahan termal ditunjukkan pada lampiran A.

3.4.7 Uji Aktivitas dan Selektivitas Katalis.

Uji aktivitas katalis dilakukan dengan cara hidrorengkah dengan katalis Ni/H₅NZA sebanyak 5 g dengan variasi konsentrasi Ni 1%, 2%, dan 3% terhadap MEPO sebanyak 10 ml pada temperatur 450°C selama 30 menit dengan menggunakan reaktor *flow fixed bed*. Diharapkan dalam kolom reaktor terjadi reaksi katalitik dan produk yang dihasilkan kemudian ditampung dan ditempatkan dalam botol yang bersih kemudian dianalisis dengan GC-MS dan GC.

$$\% \text{ Aktivitas} = \frac{\text{Jumlah produk hasil perengkahan}}{\text{Jumlah MEPO sebelum perengkahan}} \times 100\%$$

$$\% \text{ Selektivitas} = \frac{\text{Konsentrasi senyawa produk}}{\text{Jumlah produk hasil perengkahan}} \times 100\%$$

Desain alat untuk proses hidrorengkah dengan katalis Ni/H₅NZA ditunjukkan pada lampiran A.

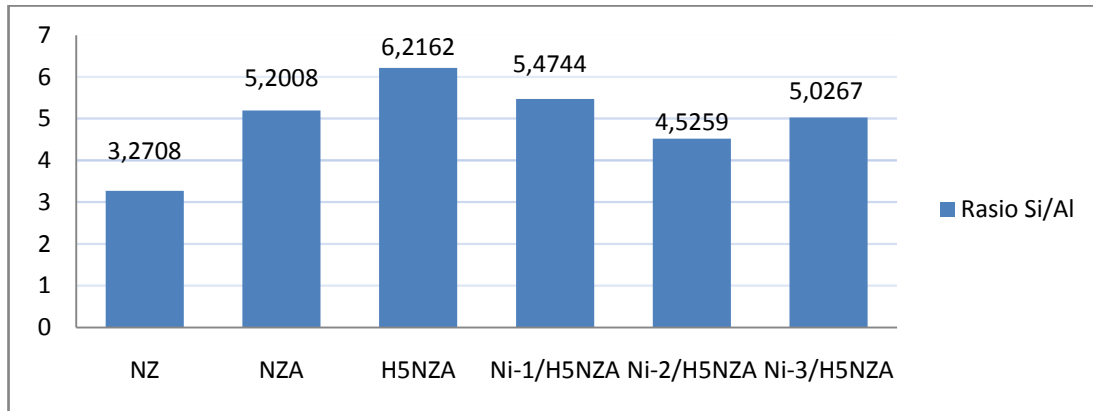
BAB 4. HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik Katalis

4.1.1 Rasio Si/Al Katalis

Zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini berasal dari Wonosari yang menurut Trisunaryanti (2005) memiliki kandungan utama kristal penyusunnya adalah mordenit dengan rasio Si/Al 4,06. Ternyata zeolit alam (NZ) yang digunakan dalam penelitian ini memiliki rasio Si/Al yang lebih rendah dari 4,06. Berdasarkan hasil analisa menggunakan spektroskopi serapan atom (gambar 4.1) diketahui bahwa katalis NZ (*natural zeolit*) yang belum mengalami aktivasi memiliki rasio Si/Al 3,2708. Hal ini menunjukkan bahwa kandungan Al dalam kerangka zeolit alam yang digunakan pada penelitian ini masih tinggi. Tingginya kandungan Al dalam katalis NZ dikarenakan pada katalis NZ belum terjadi dealuminasi akibat proses pengasaman dengan larutan HCl dan hidrotermal. Hal ini yang mengakibatkan katalis NZ memiliki rasio Si/Al yang paling rendah dibandingkan dengan katalis – katalis lainnya yang telah mengalami proses pengasaman dengan HCl (katalis NZA) dan hidrotermal (H₅NZA).

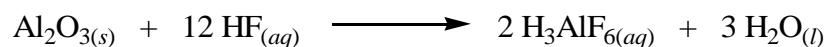
Menurut Suyartono dan Husaini (1991) zeolit alam dengan kandungan Al tinggi kurang stabil pada suhu tinggi dalam proses perengkahan katalitik. Oleh karena itu perlu dilakukan aktivasi dan modifikasi zeolit alam melalui perlakuan asam dan hidrotermal yang dapat meningkatkan rasio Si/Al. Aktivasi dan modifikasi zeolit alam melalui perlakuan asam dan hidrotermal menyebabkan terjadinya proses dealuminasi, yaitu pelepasan Al dalam kerangka menjadi Al di luar kerangka. Hasil analisa menggunakan spektroskopi serapan atom dan setelah dilakukan perhitungan (lampiran C) maka dapat dilihat grafik peningkatan rasio Si/Al pada gambar 4.1.

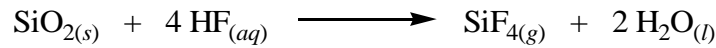


Gambar 4.1 Peningkatan Rasio Si/Al Zeolit hasil modifikasi.

Sebagaimana yang ditunjukkan dalam gambar 4.1, rasio Si/Al mengalami kenaikan dari katalis NZ sampai katalis H₅NZA. Rasio Si/Al katalis H₅NZA yang dihasilkan pada penelitian ini ternyata masih tergolong rendah jika dibandingkan dengan rasio Si/Al katalis H₅NZA yang dihasilkan pada penelitian sebelumnya oleh Astutik (2005) yang dapat menghasilkan rasio Si/Al katalis H₅NZA sebesar 14,148. Rendahnya rasio Si/Al yang dihasilkan pada penelitian ini membuat stabilitas termal dari katalis H₅NZA belum optimal, sehingga setelah logam Ni diimpregnasikan pada katalis H₅NZA dan dilakukan proses kalsinasi, oksidasi, dan reduksi dengan menggunakan suhu 500°C dengan waktu 2 sampai 5 jam menyebabkan terjadinya desilikonisasi (Lampiran J), sehingga rasio Si/Al menurun.

Kenaikan rasio Si/Al dari katalis NZ sampai katalis H₅NZA terjadi karena adanya proses dealuminasi melalui refluks dengan HCl 3 M dan proses hidrotermal. Sebelum terjadinya proses dealuminasi, zeolit direndam dengan HF 1% yang bertujuan untuk melarutkan oksida-oksida pengotor yang berada di luar kerangka termasuk SiO₂ dan Al₂O₃ bebas. Pada proses ini diharapkan pengotor oksida Si dan Al dapat dihilangkan dari pori-pori zeolit yang dapat menjadi penghambat selama dealuminasi. Reaksi HF dalam membersihkan pengotor – pengotor oksida adalah sebagai berikut:



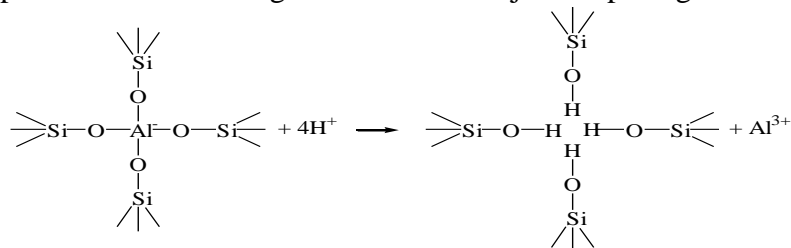


Peningkatan rasio Si/Al selama proses dealuminasi terutama terjadi pada proses refluks dengan HCl 3 M selama 30 menit. Pada proses ini spesies Al baik di dalam dan di luar kerangka atau juga yang bersifat *amorf* terlepas dan terlarut sebagai Al_2O_3 . Kehadiran ion H^+ yang elektrofil menyebabkan pasangan elektron bebas pada atom O yang mengikat Si dan Al cenderung menyerang H^+ . Adanya ion H^+ yang berikatan dengan atom O membuat atom O memiliki tiga ikatan yang membuatnya bermuatan positif sehingga tidak stabil. Untuk mencapai kestabilannya, atom O harus memutuskan satu ikatannya yaitu ikatan dengan energi ikatan yang lemah (tabel 4.1). Ikatan kovalen yang terpolarisasi antara atom O dengan Al memiliki energi ikatan yang lebih lemah daripada ikatan atom O dengan Si, sehingga ikatan antara atom O dengan Al yang akan terputus. Akibatnya kedudukan Al dalam kerangka disubstitusi oleh gugus $-\text{OH}$ (Trisunaryanti, 2005) dengan terbentuknya gugus SiOH dalam kerangka zeolit. Berdasarkan harga energi disosiasi Al - O (116 kkal/mol) jauh lebih rendah dibandingkan energi disosiasi ikatan Si - O (190 kkal/mol), maka ikatan Al - O akan lebih mudah terurai daripada Si - O (Glasstone, 1946).

Tabel 4.1 Energi Ikatan pada 25°C.

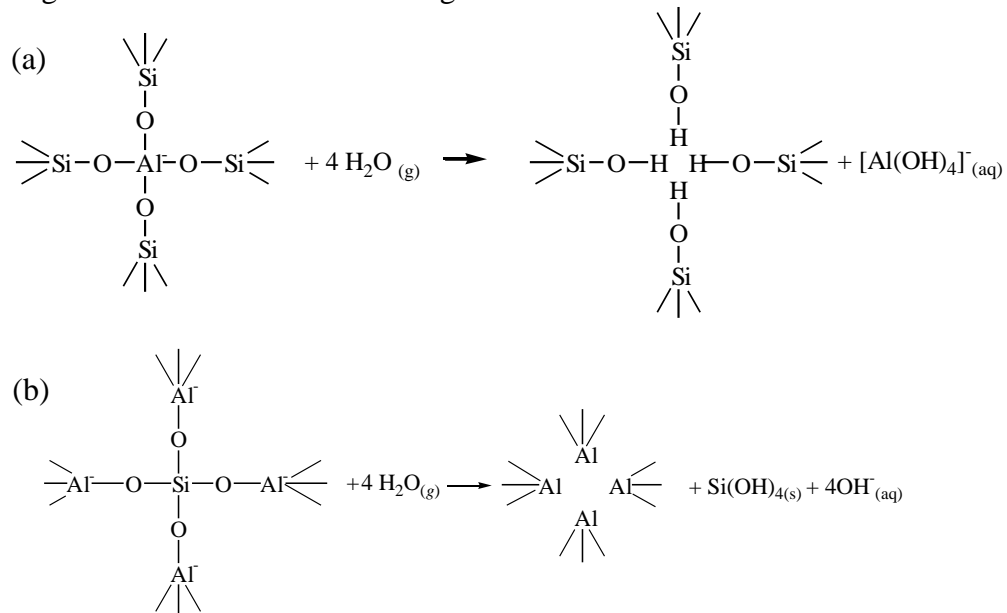
Jenis Ikatan	Energi ikatan (kJ/mol)
Al-O	512
Si-O	798

Proses dealuminasi, yaitu pelepasan Al dalam kerangka menjadi Al di luar kerangka pada saat refluks dengan HCl 3 M ditunjukkan pada gambar 4.2.



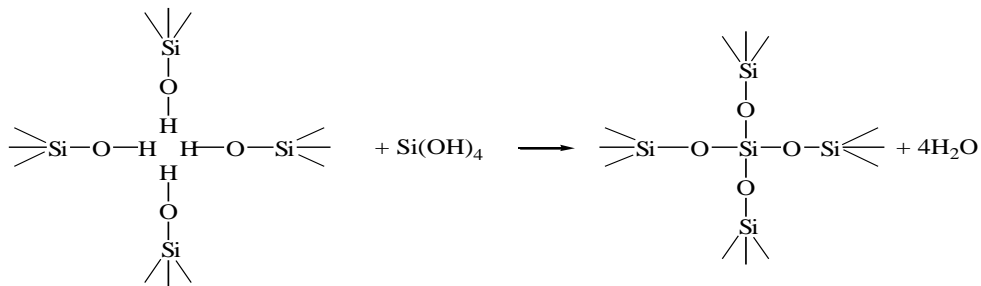
Gambar 4.2 Pelepasan Al saat Refluks dengan HCl.

Fenomena yang terjadi pada proses hidrotermal adalah uap air dapat menghidrolisis Al dari dalam kerangka kerja zeolit, membentuk $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ dan $\text{Si}(\text{OH})_4$ yang berada di luar kerangka. Gambar 4.3 menunjukkan proses hidrotermal yang menghidrolisis Al dari dalam kerangka.



Gambar 4.3 Proses Hidrotermal (a) Proses Pelepasan Al, (b) Proses Pelepasan Si.

Proses hidrotermal juga menyebabkan kerangka oksigen dalam $\text{Si}(\text{OH})_4$ menjadi labil, akibatnya $\text{Si}(\text{OH})_4$ bereaksi dengan Si-OH dengan melepaskan gugus OH yang berinteraksi dengan atom H dari Si-OH dengan membentuk air. Hal ini mengakibatkan terjadinya penataan ulang kerangka zeolit dimana atom Si dari $\text{Si}(\text{OH})_4$ menempati posisi yang sebelumnya ditempati oleh Al (gambar 4.4).

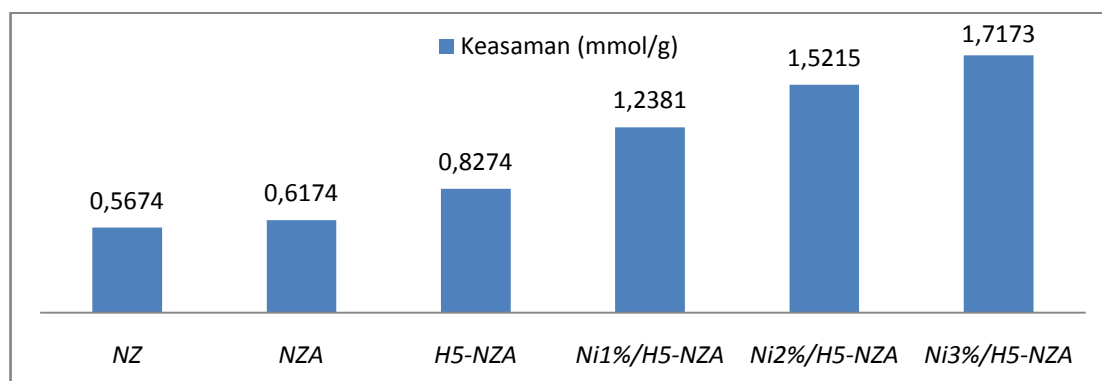


Gambar 4.4 Penataan Ulang Struktur Kerangka selama Proses Hidrotermal.

Penataan ulang ini meningkatkan rasio Si/Al dan penggantian atom Al oleh atom Si mengakibatkan terjadinya penyusutan ukuran unit kerangka dengan mengecilnya ukuran pori sehingga meningkatkan kestabilan struktur kerangka. Kestabilan struktur kerangka katalis H₅NZA menjadi salah satu faktor untuk digunakan sebagai katalis sekaligus pengemban logam yang dapat meningkatkan kinerja dalam perengkahan katalitik.

4.1.2 Keasaman Katalis

Keasaman katalis ditentukan dengan menggunakan metode gravimetri, yaitu pengukuran yang didasarkan pada selisih berat katalis sebelum dan sesudah mengadsorpsi basa. Pada penelitian ini digunakan NH_{3(g)} sebagai adsorbat. Kemampuan katalis mengadsorpsi NH_{3(g)} menyatakan besarnya nilai keasaman total yang merupakan salah satu karakter katalis padat. Semakin tinggi keasaman katalis akan meningkatkan kemampuan katalitiknya dalam menghasilkan produk. Berdasarkan perhitungan pada lampiran B, maka data keasaman total katalis disajikan pada gambar 4.5.



Gambar 4.5 Keasaman Katalis.

Peningkatan keasaman katalis sebanding dengan jumlah gas NH₃ yang terikat pada katalis tersebut. Permukaan dan pori-pori katalis NZ masih ditutupi oleh pengotor-pengotor organik maupun anorganik sehingga kemampuannya menyerap gas NH₃ sangat kecil. Katalis NZA telah mengalami aktivasi secara kimia yakni

pembersihan permukaan dan pori-pori katalis dari pengotor-pengotor organik dan anorganik menggunakan HF 1% sehingga permukaan zeolit dapat lebih mudah menyerap gas NH_3 . Pada katalis H_5NZA terjadi reaksi kimia dengan NH_4Cl , yakni pertukaran ion NH_4^+ dengan logam yang ada di zeolit yang kemudian akan terbentuk H-zeolit. Dengan adanya atom H akan membuat gas NH_3 mudah berinteraksi dengan zeolit.

Setyawan (2001) menjelaskan bahwa logam-logam transisi seperti Ni yang terdispersi pada zeolit memiliki elektron yang tidak berpasangan pada orbital d-nya sehingga dapat menjadi akseptor pasangan elektron dari NH_3 yang memiliki dua pasang elektron bebas. Ni yang teremban pada zeolit akan berperan sebagai asam lewis, sehingga akan berkontribusi pada kenaikan keasaman total katalis. Semakin banyak Ni yang teremban berarti akan semakin banyak asam lewisnya sehingga akan semakin banyak interaksi yang terjadi dengan gas NH_3 seperti yang terjadi pada peningkatan keasaman pada katalis Ni 1%, 2%, dan 3 %.

4.1.3 Kandungan Ni Terimpregnasi dalam Katalis $\text{H}_5\text{-NZA}$

Pengembangan logam transisi pada zeolit bertujuan untuk memperbanyak jumlah sisi aktif (*active site*) pada katalis, sehingga pada saat perengkahan nanti, kontak antara reaktan dengan katalis akan semakin besar. Dengan begitu katalis akan semakin cepat dalam proses pembentukan produk. Augustine (1996) menjelaskan bahwa adsorpsi kation oleh pengembangan sangat dipengaruhi oleh konsentrasi prekursor, pelarut, temperatur, sifat pengembangan, waktu kontak dengan pengembangan. Logam Ni yang diembankan ini menggunakan metode impregnasi basah, yaitu katalis $\text{H}_5\text{-NZA}$ diimpregnasi dengan logam Ni dalam bentuk garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sambil diaduk dan dipanaskan. Pengadukan selama proses pengembangan ini ditujukan agar logam Ni dapat teremban secara merata di permukaan katalis $\text{H}_5\text{-NZA}$ dan dipanaskan untuk menguapkan pelarut. Katalis yang diembankan dengan logam Ni diberi label Ni 1%, 2%, dan 3% berdasarkan kadar logam Ni dalam katalis (zeolit dan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Penentuan kandungan logam Ni setelah proses impregnasi

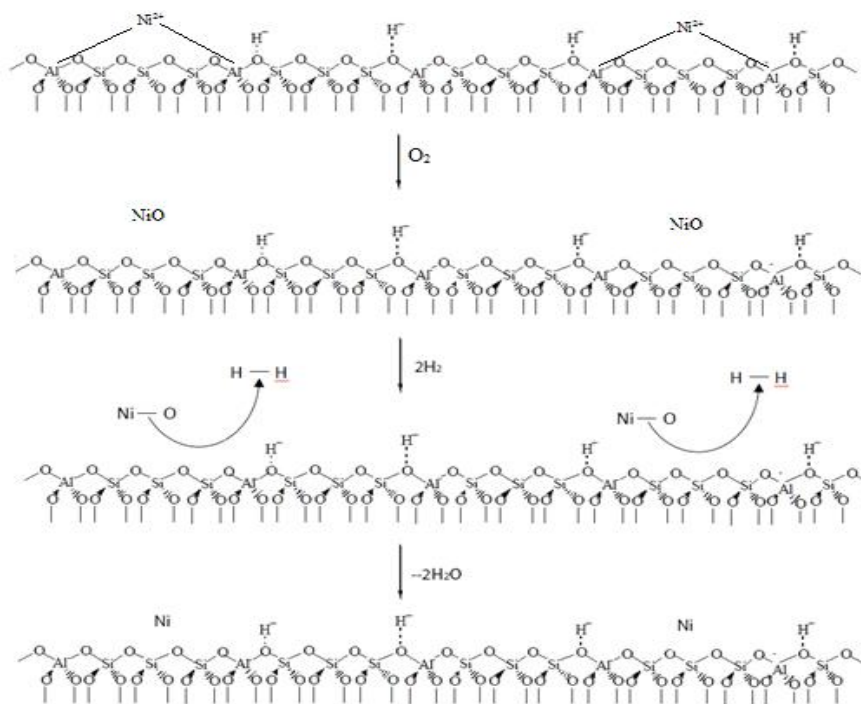
dilakukan dengan menggunakan alat SSA. Berdasarkan lampiran D, konsentrasi Ni yang teremban hasil impregnasi basah (Ni/Zeolit) dan konsentrasi logam Ni dalam katalis pada awal pencampuran (Ni/Zeolit + Ni(NO₃)₂.6H₂O) ditunjukkan pada tabel 4.2.

Tabel 4.2 Kadar Logam Ni Terimpregnasi.

Kadar Ni (% w/w) dalam katalis (Ni/Zeolit + Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O)	Kadar Ni (% w/w) dalam katalis (Ni/Zeolit + Ni)
1%	0,4993%
2%	1,0687%
3%	1,3374%

Tabel 4.2 menunjukkan bahwa kadar logam Ni yang teremban pada katalis H₅-NZA mengalami peningkatan sesuai dengan peningkatan kadar Ni yang diembankan. Pengembangan Ni 3% pada katalis H₅-NZA memiliki kadar logam Ni yang teremban paling tinggi yaitu sebesar 1,3374%. Tabel 4.2 juga menunjukkan bahwa setelah impregnasi kadar Ni 1%, 2%, dan 3% pada katalis zeolit pada kenyataannya mengalami penurunan, hal ini dikarenakan komponen-komponen lain dari larutan garam telah menguap sehingga persentase Ni yang teremban pada katalis H₅-NZA menurun.

Jumlah logam Ni yang teremban dipengaruhi oleh jumlah logam Al dalam zeolit setelah mengalami proses dealuminasi pada saat modifikasi dengan perlakuan asam dan hidrotermal. Logam Ni yang diembankan akan mengalami pertukaran ion dengan kation (sisa logam) dan kemudian berikatan dengan Al menggantikan posisi kation yang dipertukarkan. Proses pengembangan sangat dipengaruhi oleh sifat alami kation Ni²⁺ yang diembankan. Namun, selain dipengaruhi oleh sifat alami kation yang diembankan, faktor lain yang dapat mempengaruhi proses pengembangan berasal dari jenis kerangka kerja dan ketidak murnian H₅NZA sebagai matriks pengemban. Mekanisme reaksi logam Ni yang diembankan pada katalis H₅NZA dapat dilihat pada gambar 4.6.



Gambar 4.6 Impregnasi Kation Ni²⁺ dalam H₅NZA.

Kadar logam Ni yang dapat teremban pada katalis H₅NZA didukung oleh ion Ni yang memiliki jari – jari yang kecil. Jika dibandingkan dengan logam – logam transisi lain yang dapat diembankan pada permukaan zeolit seperti Co, Fe, dan Cr, logam Ni memiliki ukuran yang lebih kecil sehingga memudahkannya masuk dan berdifusi ke dalam pori pengemban. Hal ini dijelaskan pada penelitian sebelumnya (Hayat, 2007) yang menunjukkan bahwa distribusi logam Ni²⁺ lebih baik daripada logam Co²⁺ yang didasari jari – jari logam Ni yang lebih kecil sehingga meningkatkan distribusinya di dalam maupun di luar rongga pori. Distribusi logam Ni yang diembankan pada permukaan zeolit juga dipengaruhi oleh konsentrasi dari logam Ni yang diembankan. Jika logam Ni yang diembankan sedikit diharapkan akan terdistribusi secara merata pada permukaan zeolit. Semakin banyak konsentrasi Ni yang diembankan akan semakin meningkatkan luas permukaan katalis sehingga akan meningkatkan kinerjanya dalam proses katalitiknya. Namun jika logam Ni yang diembankan terlalu banyak akan mengakibatkan aglomerasi pada permukaan pori

pengembangan yang menyebabkan terhalangnya ion sejenis untuk dapat masuk kedalam pori pengembangan, sehingga jumlah logam yang dapat terimpregnasi pada pengembangan akan menurun.

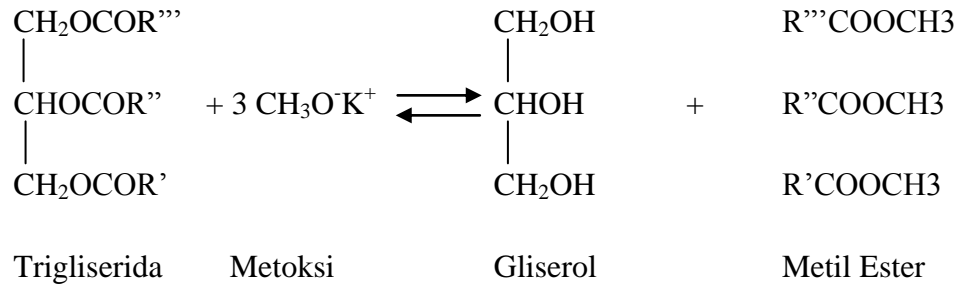
4.2 Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit

Minyak kelapa sawit yang akan direngkah sebaiknya diberi perlakuan transesterifikasi. Tujuannya adalah untuk membentuk metil ester dari trigliserida yang merupakan ester dari gliserol dan tiga molekul asam lemak. Hal ini dikarenakan bentuk metil ester akan lebih mudah direduksi dalam proses hidrorengkah pada tahap selanjutnya.

Transesterifikasi dilakukan dengan menggunakan alkohol dan katalis basa. Alkohol yang digunakan dalam penelitian ini adalah metanol. Metanol sering digunakan dalam proses konversi minyak nabati menjadi ester. Hal ini dikarenakan metanol memiliki sifat yang lebih reaktif dibandingkan dengan alkohol yang lain seperti etanol, sehingga pembentukan metil ester lebih sempurna dengan menghindari adanya produk samping monogliserida dan digliserida. Katalis basa yang digunakan pada penelitian ini adalah KOH. Reaksi antara metanol dengan KOH adalah reaksi reversibel sehingga metanol dibuat berlebih agar reaksi dapat bergeser ke kanan pada pembentukan produk metoksi (gambar 4.7). Reaksi transesterifikasi yang dilakukan untuk mengubah trigliserida menjadi metil ester dilakukan pada suhu 60°C selama 60 menit. Reaksi pada proses transesterifikasi antara trigliserida dengan metoksi ditunjukkan pada gambar 4.8:

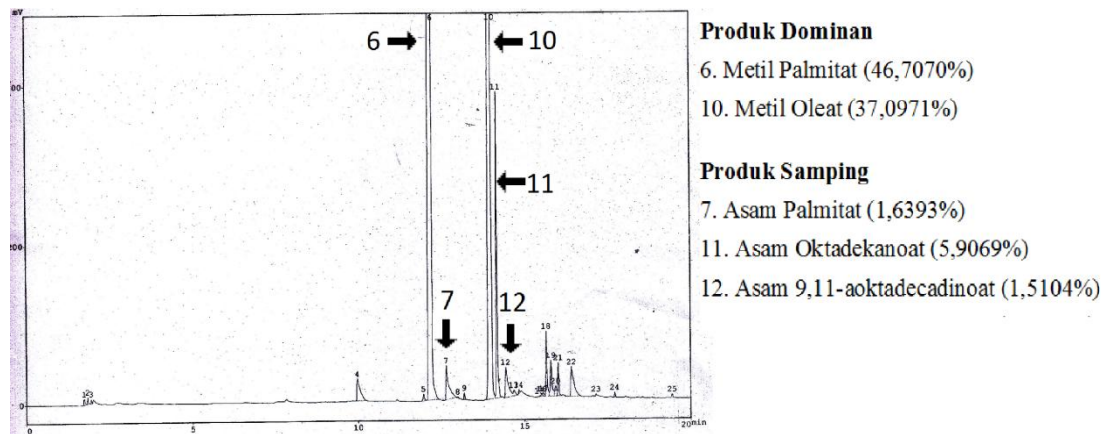


Gambar 4.7 Reaksi Pembentukan Metoksi.



Gambar 4.8 Reaksi Transesterifikasi Minyak Kelapa Sawit.

Hasil transesterifikasi kemudian dianalisis dengan alat GC sehingga diketahui komponen – komponen yang dominan yang nantinya akan ditetapkan sebagai reaktan pada proses hidrorengkah. Kromatogram hasil analisa terhadap produk transesterifikasi ditunjukkan pada Gambar 4.9.



Gambar 4.9 Kromatogram Produk Transesterifikasi dengan GC.

Gambar 4.9 menunjukkan adanya 2 puncak yang dominan. Kedua puncak ini dapat diidentifikasi dengan melihat pola puncak antara kromatogram GC hasil transesterifikasi ini dengan kromatogram GC produk hidrorengkah dengan katalis Ni-1/H₅-NZA yang telah diidentifikasi puncak – puncaknya menggunakan MS (Spektroskopi massa) (lampiran F). Setelah melihat pola puncak dari kromatogram GC produk hidrorengkah dengan katalis Ni-1/H₅-NZA, maka kedua puncak dalam

kromatogram hasil transesterifikasi (gambar 4.9) adalah senyawa metil palmitat yang muncul pada waktu retensi 12,229 menit dengan konsentrasi 46,7070% dan metil oleat pada waktu retensi 14,0150 menit dengan konsentrasi 37,0971%.

Kromatogram produk transesterifikasi juga menunjukkan adanya puncak - puncak lain yang cukup luas. Puncak – puncak tersebut terbaca pada waktu retensi 12,652 menit yang merupakan asam palmitat (1,6393%), waktu retensi 14,175 menit merupakan asam oktadekanoat (5,9069%) dan pada waktu retensi 14,429 menit adalah asam 9,11-oktadecadinoat (1,5104%). Asam palmitat dan asam oleat (asam oktadekanoat dan asam 9,11-oktadecadinoat) merupakan produk samping dari proses transesterifikasi. Berdasarkan konsentrasi yang dominan dari metil palmitat dan metil oleat dalam MEPO, maka metil palmitat dan metil oleat ditetapkan sebagai reaktan yang akan diumpangkan pada proses hidrorengkah. Sedangkan asam palmitat dan asam oleat tidak dikategorikan dalam reaktan sebab gugus asam karboksilat memiliki sifat lamban terhadap kebanyakan zat pereduksi termasuk gas hidrogen dengan katalis dalam proses hidrorengkah (Fessenden, 1986).

Transesterifikasi minyak kelapa sawit yang dilakukan oleh Tilani dan Rachman (2002) pada temperatur 60°C selama 1 jam, digunakan metanol dengan perbandingan volume 5 : 1 dan sebagai katalis digunakan NaOH dengan variasi 3,5 g, 4,5 g, 5 g dan 5,5 g menghasilkan produk metil ester sebesar 80,46 – 90,18% . Jumlah konsentrasi metil palmitat dan metil oleat yang dihasilkan pada penelitian ini adalah sebesar 83,8041% dan hasil ini sudah cukup baik sebagai reaktan dalam proses hidrorengkah pada tahap selanjutnya.

4.3 Hasil Hidrorengkah MEPO

4.3.1 Hidrorengkah Termal MEPO

Hidrorengkah termal (THC/ *Thermal Hydrocracing*) terhadap MEPO dilakukan pada temperatur 450°C terhadap 10 mL sampel MEPO dengan menggunakan set alat seperti pada lampiran A. Pemanasan dilakukan selama 30 menit terhitung setelah suhu kolom evaporator mencapai 450°C. Hasil dari proses

hidrorengkah termal akan dijadikan sebagai pembanding untuk mengetahui pengaruh katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA, Ni-3/H₅-NZA dalam perengkahan katalitik. Kromatogram pada proses hidrorengkah termal (lampiran K) menunjukkan puncak yang terbaca berada pada rentang waktu retensi yang panjang. Puncak-puncak tersebut berjumlah 75 dengan rentang waktu retensi dari 1,750 menit hingga 18,044 menit. Proses hidrorengkah termal masih menyisakan reaktan (metil palmitat dan metil oleat) yang cukup banyak yaitu sejumlah 64,0273% yang berasal dari metil palmitat sebesar 38,4248% dan metil oleat sebesar 25,6025%. Hal ini menandakan bahwa proses hidrorengkah secara termal masih belum cukup baik dalam menghasilkan produk hidrorengkah dilihat dari jumlah reaktan yang tersisa masih cukup besar.

Proses hidrorengkah termal terhadap MEPO menghasilkan produk cair sebanyak 2 mL. Produk cair yang dihasilkan cukup sedikit, hal ini dikarenakan pada proses hidrorengkah termal terjadi melalui mekanisme radikal bebas. Radikal bebas yang terbentuk pada proses hidrorengkah termal berasal dari pemutusan ikatan C-C secara homolisis. Pemutusan ikatan C-C ini terjadi secara acak dengan presentase yang sangat besar. Sehingga dalam proses ini terbentuk banyak senyawa – senyawa dengan rantai yang pendek dan lebih banyak keluar sebagai produk gas. Hal inilah yang mengakibatkan produk cair yang didapatkan hanya sedikit karena produk lebih banyak dihasilkan dalam bentuk gas.

4.3.2 Hidrorengkah Katalitik MEPO

Hidrorengkah MEPO menggunakan katalis dilakukan pada temperatur 450°C terhadap 10 mL sampel MEPO menggunakan set alat pada lampiran A. Proses hidrorengkah dilakukan dengan cara reaktor yang berisi katalis sebanyak 5 g dipanaskan pada suhu 450°C kemudian kolom evaporator yang berisi sampel MEPO sebanyak 10 mL mulai dipanaskan pada suhu 450°C. Waktu perengkahan dihitung 30 menit setelah kolom evaporator mencapai suhu 450°C.

a. Hidrorengkah Katalitik MEPO Menggunakan Katalis H₅-NZA

Katalis H₅-NZA merupakan katalis yang telah diberi perlakuan pengasaman, hidrotermal, kalsinasi dan oksidasi. Hal ini mengakibatkan katalis H₅-NZA cukup bersih dari pengotor – pengotor organik maupun anorganik serta telah mengalami peningkatan keasaman dengan terbentuknya H-zeolit karena proses pertukaran ion yang terjadi pada refluks menggunakan NH₄Cl 1 M. Peningkatan keasaman tersebut mengakibatkan permukaan zeolit akan semakin mudah membentuk ion karbonium sebagai *intermediate* dalam proses katalisasi.

Data yang terbaca dari kromatogram produk hidrorengkah menggunakan katalis H₅-NZA (lampiran K) memperlihatkan puncak – puncak sejumlah 62 puncak dengan rentang waktu retensi dari 1,790 menit hingga 16,013 menit. Jika dibandingkan dengan kromatogram dari produk hasil hidrorengkah termal, pada kromatogram produk hasil hidrorengkah yang menggunakan katalis H₅-NZA menunjukkan rentang waktu retensi yang lebih pendek. Hal ini berarti dengan adanya katalis H₅-NZA telah mampu memotong senyawa-senyawa dengan rantai panjang. Metil palmitat dan metil oleat yang masih tersisa dari proses ini masing – masing sebesar 41,9248% dan 22,1762% yang jika dijumlahkan adalah sebesar 64,1008%. Jika dibandingkan dengan hasil hidrorengkah secara termal, katalis H₅-NZA masih menyisakan reaktan yang sedikit lebih banyak. Hal ini dikarenakan aktivasi dan modifikasi pada katalis belum maksimal sehingga aktivitas katalis masih rendah. Walaupun demikian katalis H₅-NZA telah mampu merengkah senyawa – senyawa dengan rantai panjang dan menghasilkan produk cair lebih banyak daripada proses hidrorengkah termal. Produk cair yang dihasilkan dari proses hidrorengkah MEPO menggunakan katalis H₅-NZA sebanyak 3 mL.

b. Hidrorengkah MEPO Menggunakan Katalis Ni-1/H₅-NZA

Katalis Ni-1/H₅-NZA adalah katalis H₅-NZA yang telah diimpregnasi dengan logam Ni sebanyak 1% melalui proses impregnasi basah sehingga akan terbentuk katalis bifungsional. Augustine (1996) mengungkapkan bahwa impregnasi logam

aktif pada permukaan padatan dapat meningkatkan aktifitas padatan tersebut sebagai katalis, meskipun aktifitas katalis dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor. Jika logam yang terimpregnasi terakumulasi dalam satu tempat maka tidak berdampak pada peningkatan aktifitas katalis. Logam yang terimpregnasi pada permukaan padatan dan menutupi pori juga tidak mengalami peningkatan aktifitas katalis.

Kromatogram yang dihasilkan dari produk hidorengkah MEPO menggunakan katalis Ni-1/H₅-NZA (lampiran K) memperlihatkan puncak – puncak yang terbaca sejumlah 88 puncak dengan rentang waktu retensi dari 1,759 menit hingga 17,969 menit. Jika dibandingkan dengan kromatogram dari produk hasil hidorengkah termal, pada kromatogram produk hasil hidorengkah yang menggunakan katalis Ni-1/H₅-NZA menunjukkan rentang waktu retensi yang lebih pendek dan jumlah puncak yang dihasilkan lebih banyak. Hal ini menunjukkan bahwa pada proses ini telah terbentuk senyawa – senyawa baru yang lebih banyak dibandingkan dengan proses hidorengkah secara termal. Metil palmitat dan metil oleat yang masih tersisa dari proses ini masing – masing sebesar 33,6415% dan 9,6116% yang jika dijumlahkan adalah sebesar 43,2531%. Proses hidorengkah MEPO menggunakan katalis Ni-1/H₅-NZA menghasilkan produk cair sebanyak 5 mL. Jika dibandingkan dengan jumlah produk yang dihasilkan dari hidorengkah secara termal dan dengan katalis H₅-NZA, katalis Ni-1/H₅-NZA telah mampu merengkah reaktan dan menghasilkan produk cair lebih banyak.

c. Hidorengkah MEPO Menggunakan Katalis Ni-2/H₅-NZA

Katalis Ni-2/H₅-NZA dipreparasi dengan mengimpregnasi logam Ni sebanyak 2% pada permukaan katalis H₅-NZA melalui proses impregnasi basah. Kromatogram produk hidorengkah MEPO menggunakan katalis Ni-2/H₅-NZA (lampiran K) memperlihatkan puncak – puncak yang terbaca sejumlah 98 puncak dengan rentang waktu retensi dari 1,755 menit hingga 17,984 menit. Jika dibandingkan dengan kromatogram dari produk hidorengkah termal, pada kromatogram produk hasil hidorengkah yang menggunakan katalis Ni-2/H₅-NZA

menunjukkan rentang waktu retensi yang lebih pendek. Selain itu pada produk hasil hidrorengkah yang menggunakan katalis Ni-2/H₅-NZA menghasilkan lebih banyak puncak yang terbaca pada kromatogram. Metil palmitat dan metil oleat yang masih tersisa dari proses ini masing – masing sebesar 27,7155% dan 11,3827% yang jika dijumlahkan adalah sebesar 39,0982%. Jumlah reaktan yang tersisa dari proses ini lebih sedikit dari jumlah reaktan yang tersisa dari proses hidrorengkah secara termal. Katalis Ni-2/H₅-NZA menghasilkan produk cair sebanyak 4,5 mL.

Jika dibandingkan dengan proses hidrorengkah menggunakan katalis H₅-NZA dan katalis Ni-1/H₅-NZA, pada katalis Ni-2/H₅-NZA menghasilkan jumlah puncak yang lebih banyak dan mengurangi jumlah reaktan yang tersisa. Hal ini menunjukkan bahwa dengan adanya logam Ni dan kenaikan jumlahnya yang teremban pada katalis H₅-NZA memberikan hasil hidrorengkah yang lebih baik.

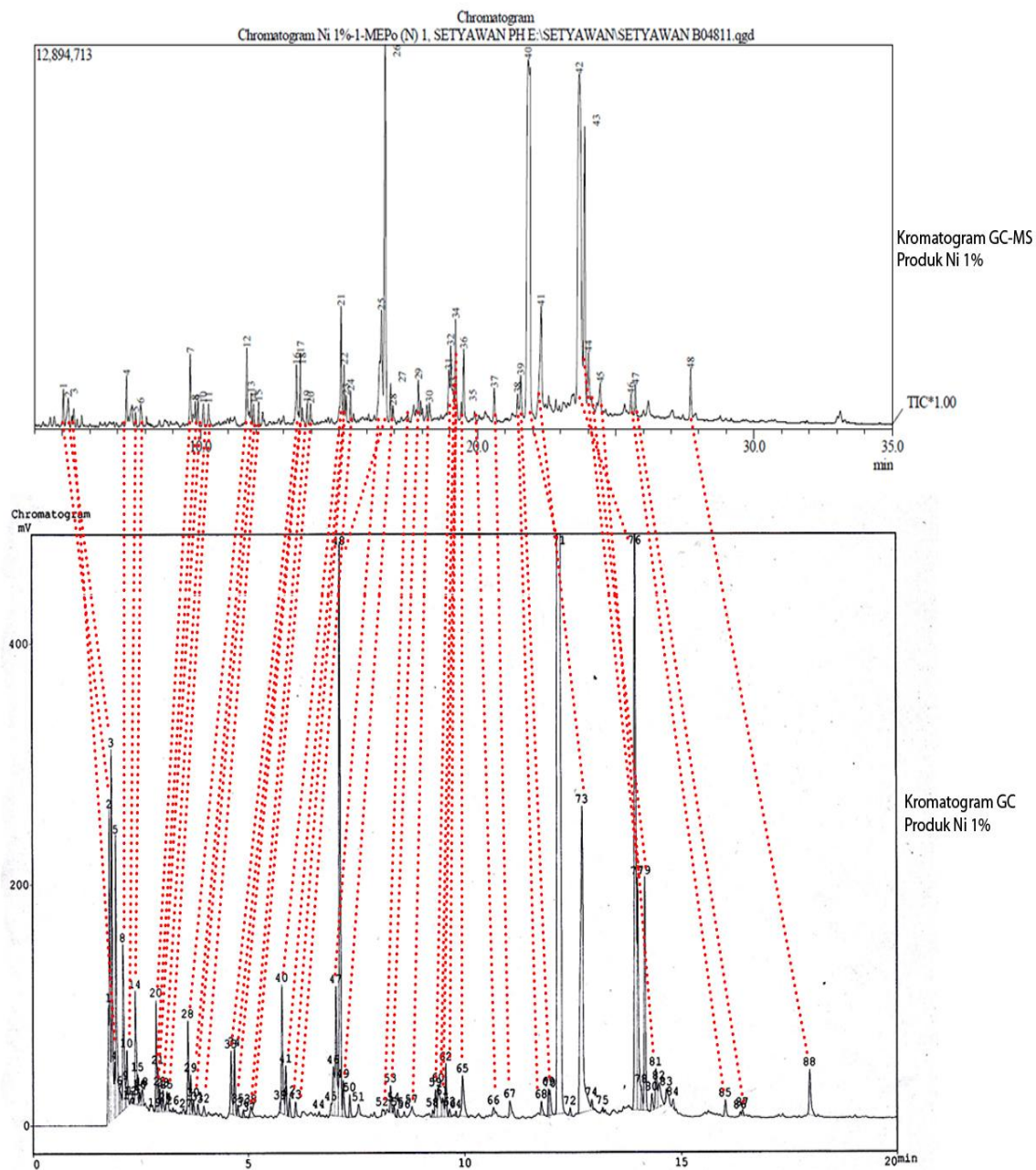
d. Hidrorengkah MEPO Menggunakan Katalis Ni-3/H₅-NZA

Katalis Ni-3/H₅-NZA merupakan katalis hasil impregnasi logam Ni sebanyak 3% ke permukaan katalis H₅-NZA melalui proses impregnasi basah. Kromatogram dari hasil hidrorengkah MEPO menggunakan katalis Ni-3/H₅-NZA (lampiran K) memperlihatkan puncak – puncak yang terbaca sejumlah 72 puncak dengan rentang waktu retensi dari 1,731 menit hingga 18,027 menit. Produk cair yang dihasilkan dari proses ini sebanyak 5,5 mL. Jika dibandingkan dengan kromatogram dari produk hasil hidrorengkah termal, pada kromatogram produk hasil hidrorengkah yang menggunakan katalis Ni-3/H₅-NZA menunjukkan penurunan rentang waktu retensi yang menunjukkan bahwa semakin banyak senyawa – senyawa hidrokarbon dengan rantai pendek yang terbentuk.

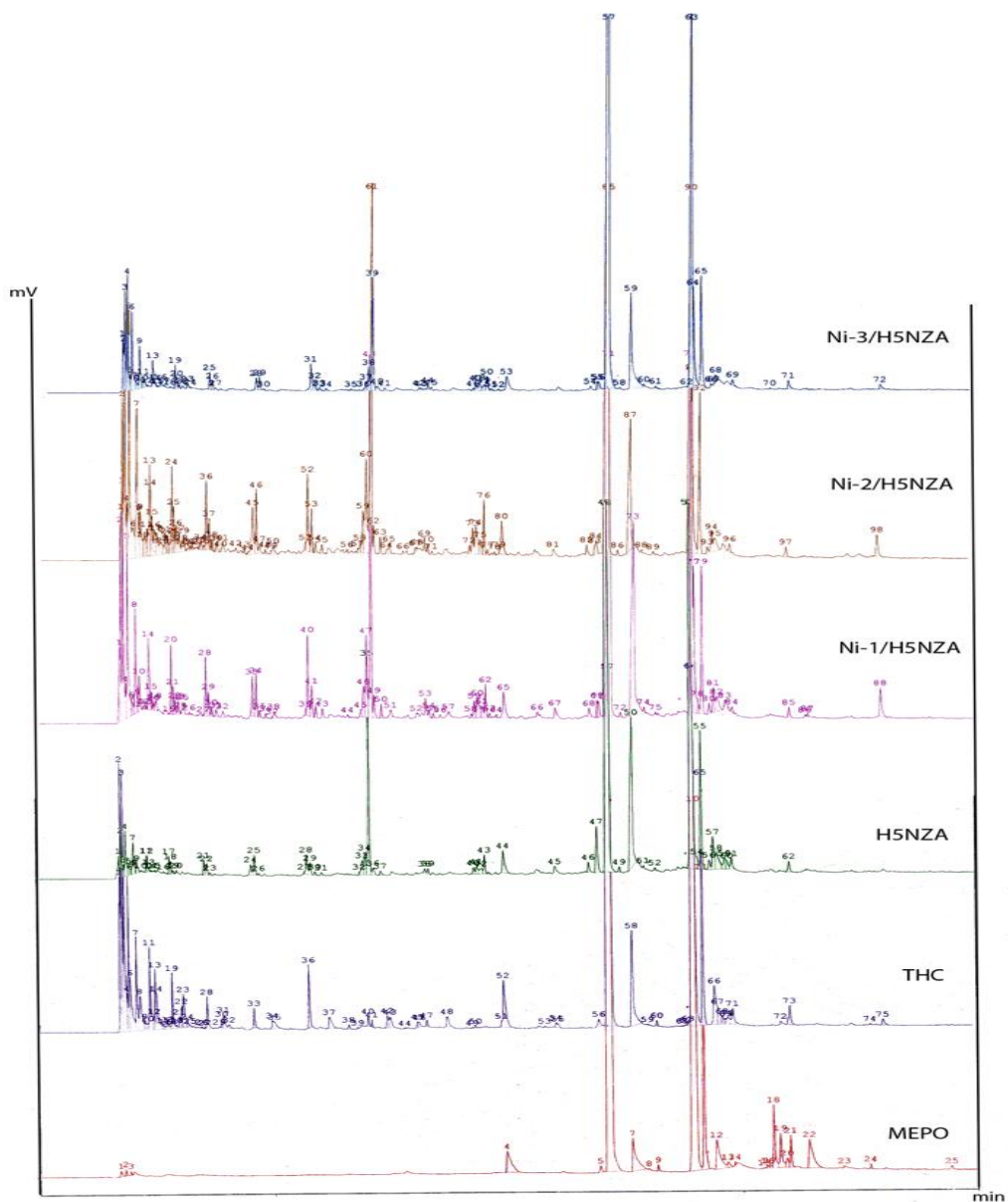
Berdasarkan lampiran K, dapat diketahui konsentrasi metil palmitat dan metil oleat yang masih tersisa dari proses ini masing – masing sebesar 40,5192% dan 18,4210% yang jika dijumlahkan adalah sebesar 58,9402%. Jika dibandingkan dengan jumlah produk dari proses hidrorengkah secara termal dan proses hidrorengkah yang menggunakan katalis H₅-NZA, telah terjadi penurunan jumlah

reaktan yang tersisa dengan menggunakan katalis Ni-3/H₅-NZA. Hal ini berarti dengan adanya katalis Ni/zeolit telah meningkatkan konsentrasi produk hidrorengkah. Tetapi jika dibandingkan dengan hasil hidrorengkah yang menggunakan katalis Ni-1/H₅-NZA dan Ni-2/H₅-NZA, jumlah reaktan yang tersisa dari katalis Ni-3/H₅-NZA lebih banyak. Hal ini menunjukkan bahwa pada penelitian ini katalis Ni-3/H₅-NZA kurang maksimal dalam merengkah reaktan jika dibandingkan dengan katalis Ni-1/H₅-NZA dan Ni-2/H₅-NZA.

Produk hidrorengkah MEPO menggunakan katalis Ni-1/H₅-NZA selain di analisa dengan GC juga di analisa dengan GC-MS. Tujuannya adalah untuk dapat mengidentifikasi senyawa – senyawa yang terdapat pada kromatogram GC berdasarkan senyawa – senyawa yang teridentifikasi pada hasil analisa GC-MSnya (lampiran L). Kromatogram produk hidrorengkah MEPO dengan katalis Ni-1/H₅-NZA yang dihasilkan dari GC-MS dibandingkan puncak – puncaknya dengan puncak – puncak dominan dari kromatogram GC seperti yang ditunjukkan pada gambar 4.10. Setelah dibandingkan, puncak – puncak dominan dari kromatogram GC dapat diketahui jenis senyawa – senyawanya. Setelah itu, untuk mengetahui jenis senyawa – senyawa yang dihasilkan dari hidrorengkah secara termal dan dengan katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA, dan Ni-3/H₅-NZA, puncak – puncak dari kromatogram GC dari produk hidrorengkah dengan katalis Ni-1/H₅-NZA yang telah diketahui jenis senyawa – senyawanya dibandingkan kromatogram GC dari produk hidrorengkah secara termal dan dengan katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA, dan Ni-3/H₅-NZA (Gambar 4.11). Setelah seluruh puncak dominan dari kromatogram GC diidentifikasi sehingga diketahui jenis senyawa – senyawanya, kemudian aktivitas dan selektivitas dari masing – masing katalis yang digunakan dalam proses hidrorengkah dapat dipelajari berdasarkan senyawa – senyawa baru yang terbentuk (lampiran F).



Gambar 4.10 Kromatogram GC-MS dan GC produk Ni 1%.



Gambar 4.11 Kromatogram GC Produk Hidrorengkah MEPO dengan Berbagai Katalis.

Setelah diketahui senyawa – senyawa dari setiap kromatogram produk hidrorengkah dengan berbagai katalis maka senyawa – senyawa tersebut dikelompokkan sesuai jumlah atom karbonnya, yaitu senyawa – senyawa C_6 - C_{11} , C_{12} - C_{18} , dan C_{19} - C_{24} . Setelah itu senyawa – senyawa ini digolongkan lagi berdasarkan

jenisnya, yaitu parafin, olefin, naften, asam karboksilat, aromatik, metil ester, aldehid dan keton. Persentase senyawa – senyawa yang telah dikelompokkan berdasarkan jumlah atom karbon dan jenisnya (lampiran H) ditunjukkan pada tabel 4.3.

Tabel 4.3 Persentase sebaran produk hasil hidrorengkah MEPO dengan berbagai katalis.

% Konsentrasi Kelompok Senyawa	Jenis Perengkahan					
	Termal	H ₅ -NZA	Ni-1/ H ₅ NZA	Ni-2/ H ₅ NZA	Ni-3/ H ₅ NZA	
Senyawa C ₆ -C ₁₁	Parafin	3,1608	0,9261	3,4382	3,7630	2,9128
	Olefin	6,2811	2,2715	6,5209	7,3158	4,7486
	Naften	0,3710	0,3078	0,5477	0,8755	0,3791
	Asam karboksilat	-	-	-	-	-
	Aromatic	-	-	-	-	-
	metil ester	1,4395	0,0541	2,0332	2,2777	0,8530
	Aldehid	1,1677	3,5369	2,7201	2,6611	3,9749
	Keton	-	-	-	-	-
Senyawa C ₁₂ -C ₁₈	Paraffin	-	2,3721	9,3607	11,1749	5,4838
	Olefin	1,9782	3,2364	7,5709	7,8620	2,8106
	Naften	-	-	-	-	-
	Asam karboksilat	2,3736	6,9010	8,1940	3,5135	5,5781
	Aromatic	-	0,3042	0,1857	0,2160	0,1326
	metil ester	-	0,9992	0,4545	0,8458	-
	Aldehid	-	0,1938	0,2003	-	-
	Keton	0,1921	1,6336	0,3439	-	0,2900
Senyawa C ₁₉ -C ₂₄	Paraffin	-	-	-	-	-
	Olefin	-	-	-	-	-
	Naften	-	-	-	-	-
	Asam karboksilat	3,8688	1,2668	3,5096	3,0898	3,0562
	Aromatic	-	-	0,7610	0,4775	-
	metil ester	-	-	0,0711	-	-
	aldehid	-	-	-	-	-
	Keton	-	-	-	-	-
<i>Unknown</i>	15,1399 %	11,8957 %	10,8351 %	16,8292 %	10,8401 %	

Berdasarkan tabel 4.3 dapat diketahui bahwa produk alkana dan alkena memiliki konsentrasi yang cukup besar dibandingkan dengan produk lain yang dihasilkan. Dengan adanya pengembunan logam Ni tampak bahwa terjadi peningkatan jumlah produk terutama dalam bentuk paraffin dan olefin.

4.4 Aktivitas dan Selektivitas Katalis

Pengujian aktivitas dari masing-masing katalis dilakukan dengan merengkahkan 10 mL sampel MEPO pada suhu 450°C. Aktivitas katalis ditentukan dari terbentuknya puncak - puncak baru pada kromatogram produk yang dibandingkan dengan jumlah dari metil palmitat dan metil oleat dari kromatogram MEPO yang merupakan reaktan. Dalam MEPO terdapat banyak komponen, tetapi karena komponen yang paling dominan dari MEPO adalah metil palmitat dan metil oleat maka pada penelitian ini hanya metil palmitat dan metil oleat yang ditetapkan sebagai reaktan. Adanya puncak-puncak baru yang terbentuk maka dapat diketahui pengaruh penggunaan katalis dalam proses hidorengkah. Dalam hal ini katalis yang digunakan dalam proses hidorengkah adalah H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA, Ni-3/H₅-NZA dan juga dilakukan hidorengkah secara termal yang hasilnya dibandingkan dengan katalis-katalis Ni-zeolit. Sedangkan selektivitas katalis hidorengkah MEPO diamati dengan cara membandingkan senyawa baru yang terbentuk dari hasil hidorengkah dengan seluruh produk yang dihasilkan. Produk yang dihasilkan dikelompokkan dalam 3 kelompok yaitu hidrokarbon rantai C₆-C₁₁, C₁₂-C₁₈, dan C₁₉-C₂₄ sehingga dapat diketahui katalis lebih selektif terhadap pembentukan senyawa hidrokarbon pada rantai C₆-C₁₁, C₁₂-C₁₈ atau C₁₉-C₂₄.

4.4.1 Aktivitas Katalis

Aktivitas katalis merupakan persentase konversi atau jumlah produk yang dihasilkan dari (jumlah) reaktan yang digunakan dalam waktu reaksi tertentu. Penggunaan katalis dalam perengkahkan MEPO menghasilkan produk dengan puncak – puncak yang memiliki waktu retensi lebih rendah daripada reaktan. Hal ini berarti

hidrorengkah yang dilakukan terhadap MEPO menggunakan katalis telah mampu menghasilkan senyawa – senyawa hidrokarbon dengan rantai yang lebih pendek. Dengan melihat konsentrasi dari senyawa – senyawa baru yang terbentuk dapat diketahui aktivitas dari katalis yang dalam penelitian ini digunakan katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA, dan Ni-3/H₅-NZA dalam proses hidrorengkah MEPO. Berdasarkan perhitungan aktivitas untuk setiap katalis pada proses hidrorengkah MEPO pada lampiran E, maka aktivitas katalis dapat dilihat pada tabel 4.4.

Tabel 4.4 Aktivitas Katalis Dalam Proses Hidrorengkah MEPO.

Jenis Hidrorengkah	Termal	H ₅ -NZA	Ni-1/H ₅ -NZA	Ni-2/H ₅ -NZA	Ni-3/H ₅ -NZA
% Aktivitas Katalis	42,9247	42,8370	67,7137	72,6716	48,9950

Tabel 4.4 menunjukkan bahwa katalis H₅-NZA memiliki aktivitas terendah dalam proses hidrorengkah MEPO, yaitu hanya sebesar 42,9247%. Hal ini dikarenakan pada katalis H₅-NZA aktivitas katalitiknya hanya bergantung pada aktivitas katalitik dari zeolit saja, sedangkan pada katalis yang diemban dengan logam Ni aktivitas katalitiknya bertambah karena ada kontribusi katalitik dari logam Ni. Katalis Ni-1/H₅-NZA memiliki aktivitas sebesar 67,7137% sedangkan katalis Ni-2/H₅-NZA memiliki aktivitas katalitik yang lebih besar dari katalis Ni-1/H₅-NZA yaitu sebesar 72,6716%. Hal ini sesuai dengan meningkatnya jumlah logam Ni yang teremban pada katalis Ni-2/H₅-NZA akan meningkatkan aktivitas katalitiknya. Kenaikan aktivitas katalis tidak terjadi pada katalis Ni-3/H₅-NZA walaupun jumlah logam Ni yang teremban pada katalis Ni-3/H₅-NZA lebih banyak dari katalis Ni-1/H₅-NZA dan Ni-2/H₅-NZA. Aktivitas katalis Ni-3/H₅-NZA dalam proses hidrorengkah MEPO adalah sebesar 48,9950%.

Berdasarkan data jumlah produk hidrorengkah pada lampiran F, diketahui bahwa katalis Ni-2/H₅-NZA menghasilkan produk senyawa baru paling banyak dibandingkan dengan katalis lainnya. Hal ini berarti katalis Ni-2/H₅-NZA memiliki aktivitas tertinggi dalam pembentukan produk hidrorengkah terhadap MEPO. Jika dilihat dari keasaman katalis, katalis yang memiliki keasaman paling baik adalah

katalis Ni-3/H₅-NZA. Katalis Ni-3/H₅-NZA memiliki keasaman dan jumlah Ni yang teremban paling besar dibandingkan dengan katalis – katalis yang lainnya tetapi dari hasil hidrorengkah tampak bahwa katalis Ni-3/H₅-NZA memiliki aktivitas pembentukan produk yang tidak lebih baik daripada katalis Ni-zeolit lainnya. Hal ini dikarenakan logam Ni yang teremban pada katalis Ni-3/H₅-NZA diduga terdistribusi kurang merata dan menumpuk pada permukaan pori katalis H₅-NZA sehingga akan mengurangi sisi aktif katalis, akibatnya aktivitas katalis menurun. Semakin besar kadar logam Ni yang diembankan dapat mengakibatkan distribusi yang kurang merata dan hanya terakumulasi pada titik tertentu yang dapat menutupi permukaan katalis sehingga berakibat aktivitas dari katalis tidak semakin baik. Keadaan inilah yang terjadi pada katalis Ni-3/H₅-NZA sebab dilihat dari semakin meningkatnya kadar logam Ni yang teremban pada katalis Ni-1/H₅-NZA, dan Ni-2/H₅-NZA menunjukkan kenaikan aktivitas katalis, tetapi pada katalis Ni-3/H₅-NZA aktivitas katalis menurun.

4.4.2 Selektivitas Katalis

Selektivitas katalis merupakan kemampuan katalis untuk mengarahkan terbentuknya suatu produk tertentu. Berdasarkan data yang dihasilkan dari analisa dengan alat GC yang kemudian disusun dalam lampiran I, menunjukkan bahwa proses hidrorengkah MEPO yang menggunakan katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA dan Ni-3/H₅-NZA menghasilkan senyawa – senyawa yang beragam dengan konsentrasi dan selektivitas yang beragam pula. Keseluruhan produk hidrorengkah yang dihasilkan kemudian dikelompokkan menjadi 3 kelompok, yaitu senyawa – senyawa dengan rantai hidrokarbon C₆-C₁₁, C₁₂-C₁₈, dan C₁₉-C₂₄. Dengan melihat selektivitas terbesar dari 3 kelompok ini dapat diketahui bahwa dari masing – masing katalis lebih selektif menghasilkan produk pada rantai hidrokarbon C₆-C₁₁, C₁₂-C₁₈, atau C₁₉-C₂₄. Selektivitas produk hidrorengkah MEPO secara termal dan yang menggunakan katalis H₅-NZA, Ni-1/H₅-NZA, Ni-2/H₅-NZA dan Ni-3/H₅-NZA ditunjukkan dalam tabel 4.5.

Tabel 4.5 Persentase Selektivitas Produk Hidrorengkah yang telah dikelompokkan dalam 3 kelompok yaitu produk hidrokarbon rantai C₆-C₁₁, C₁₂-C₁₈, dan C₁₉-C₂₄.

Produk	Termal	Katalis			
		H ₅ -NZA	Ni-1/H ₅ -NZA	Ni-2/H ₅ -NZA	Ni-3/H ₅ -NZA
C ₆ -C ₁₁	33,1168 %	9,7644 %	18,5151 %	19,6286 %	19,5824 %
C ₁₂ -C ₁₈	13,0765 %	57,6457 %	47,4579 %	39,5133 %	34,8249 %
C ₁₉ -C ₂₄	10,7548 %	3,5288 %	7,6509 %	5,8574 %	7,4433 %

Tabel 4.5 menunjukkan bahwa proses hidrorengkah terhadap MEPO menggunakan katalis Ni/H₅-NZA lebih mengarah pada terbentuknya produk hidrokarbon rantai C₁₂-C₁₈, sedangkan hidrorengkah secara termal lebih cenderung membentuk produk hidrokarbon rantai C₆-C₁₁. Selektivitas hidrorengkah secara termal cenderung menghasilkan produk hidrokarbon rantai C₆-C₁₁ dikarenakan pada temperatur tinggi mekanisme reaksi hidrorengkah terjadi dengan terbentuknya radikal bebas yang menyebabkan persentase reaksi pemutusan rantai hidrokarbon secara acak sangat besar dengan menghasilkan produk hidrokarbon rantai pendek yang tidak beraturan dan sebagian besar produk yang dihasilkan dalam bentuk gas.

Berdasarkan Tabel 4.5 dapat diketahui bahwa dari keseluruhan katalis Ni/ H₅-NZA jumlah produk fraksi pendek (C₆-C₁₁) lebih banyak dihasilkan pada katalis Ni-2/H₅-NZA. Hal ini sesuai dengan karakter katalis Ni-2/H₅-NZA hasil dari modifikasi. Sedangkan untuk produk C₁₂-C₁₈ lebih banyak dihasilkan pada katalis Ni-1/H₅-NZA. Katalis Ni-3/H₅-NZA memiliki kinerja yang kurang baik dalam proses hidrorengkah pada penelitian ini, hal ini diduga karena logam Ni yang terakumulasi pada satu bagian yang sangat mempengaruhi hasil hidrorengkah. Selain itu jumlah produk pada rantai C₁₉-C₂₄ lebih banyak dihasilkan pada katalis Ni-1/H₅-NZA. Produk yang dihasilkan pada rantai C₁₉-C₂₄ memiliki jumlah yang sangat kecil, bahkan selain katalis Ni-1/H₅-NZA dan Ni-2/H₅-NZA untuk katalis yang lain tidak menghasilkan sama sekali produk pada rantai C₁₉-C₂₄. Hal ini dikarenakan senyawa yang dominan dalam MEPO adalah metil

palmitat (C_{16}) dan metil oleat (C_{18}) yang saat dilakukan hidorengkah akan menghasilkan produk dengan rantai yang lebih rendah sehingga kecil kemungkinannya untuk menghasilkan produk dengan jumlah atom C lebih banyak.

Berdasarkan perhitungan selektivitas tiap produk dari hasil hidorengkah MEPO yang ditunjukkan dalam lampiran I, senyawa – senyawa baru yang dihasilkan sangat banyak dengan selektivitas yang bervariasi. Senyawa – senyawa baru yang dihasilkan dari proses hidorengkah adalah dari C_9 (1-nonene) sampai C_{24} (di-n-octylphthlate). Data selektivitas pada lampiran G menunjukkan bahwa senyawa nonana, 1-nonena, 1-decena dan heptadecana adalah senyawa – senyawa yang memiliki selektivitas paling tinggi jika dibandingkan dengan senyawa – senyawa lainnya dalam setiap katalis. Senyawa 1-nonene dan nonane merupakan senyawa hidrokarbon dengan rantai paling rendah yang didapat sebagai fraksi cair dari hasil hidorengkah. Besarnya konsentrasi 1-nonene dan nonane yang dihasilkan tampak dipengaruhi oleh adanya pengembunan logam Ni yang divariasi. Semakin banyak logam Ni yang teremban, konsentrasi yang dihasilkan juga semakin meningkat. Prediksi dari peristiwa hidorengkah ini adalah terjadinya hidrogenolisis ester pada metil ester (reaktan) terlebih dahulu dengan membentuk alkohol primer dan metanol. Setelah itu alkohol primer mengalami hidrogenasi lebih lanjut sehingga terbentuk alkana. Alkana yang terbentuk ini kemudian mengalami reaksi *cracking* pada proses hidorengkah dengan adanya katalis Ni/H₅-NZA.

Terbentuknya senyawa 1-nonene dan nonane diprediksi dengan terjadinya proses *cracking* pada reaktan melalui terbentuknya alkana terlebih dahulu kemudian alkana yang dihasilkan membentuk ion karbonium sebagai intermediet dengan bantuan dari katalis Ni/H₅-NZA. Setelah terbentuk intermediet kemudian terjadi pemotongan β -*scission* yang menghasilkan fraksi olefin dan ion karbonium dengan rantai hidrokarbon yang lebih pendek. Selanjutnya terjadi peristiwa transfer hidrogen (*hydride transfer*) pada ion karbonium sehingga terbentuk senyawa parafin. Sedangkan dari keseluruhan hidorengkah dengan katalis yang berbeda menghasilkan terbentuknya senyawa heptadecane dengan konsentrasi yang tinggi. Hal ini

menunjukkan bahwa proses hidrorengkah MEPO yang telah dilakukan dengan katalis Ni/H₅-NZA masih belum menghasilkan produk hidrokarbon fraksi pendek (C₆-C₁₁) dengan maksimal. Hal ini dikarenakan masih adanya produk fraksi panjang yang terbentuk dengan konsentrasi yang lebih tinggi dibandingkan dengan produk fraksi rendah.

BAB 5. PENUTUP

5.1 Kesimpulan

Kesimpulan yang didapat dari penelitian ini antara lain sebagai berikut:

1. Zeolit yang telah diimpregnasikan dengan logam Ni mengalami penurunan rasio Si/Al. Konsentrasi Ni yang teremban pada zeolit meningkat seiring meningkatnya konsentrasi Ni yang diembankan. Keasaman katalis Ni/H₅-NZA meningkat seiring dengan meningkatnya konsentrasi Ni yang teremban pada zeolit.
2. Ni-2/H₅-NZA memiliki aktivitas tertinggi dan H₅-NZA memiliki aktivitas terendah. Katalis Ni-2/H₅NZA lebih selektif terhadap pembentukan produk hidrokarbon fraksi pendek (C₆-C₁₁) dibandingkan dengan katalis Ni/H₅-NZA lainnya dan lebih mengarah pada pembentukan produk alkana dan alkena.

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 mempertahankan nilai rasio/Al setelah diimpregnasikan logam Ni. Selain itu perlu dipelajari pengaruh logam Ni dengan variasi konsentrasi yang lebih tinggi yang diembankan pada zeolit untuk meningkatkan aktivitas dan selektivitas katalis Ni-zeolit dalam proses hidrorengkah katalitik MEPO (Metil Ester Palm Oil).

DAFTAR PUSTAKA

Buku

- Anderson, J. R. & Boudart, M. 1981. *Catalysis Science and Technology*. First Edition. Berlin: Springer 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 Dipublikasikan. Skripsi. Jember: Universitas Jember.
- Augustine, R. L. 1996. *Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist*. New York: Marcell Dekker Inc.
- Barrer, R. M. 1978. *Zeolite and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves*. London: Academic Press Inc.
- Belitz, Werner, & Peter. 2009. *Food Chemistry*. London: Springer.
- Bird, T. 1993. *Kimia Fisika untuk Universitas*. Cetakan ke-2. Jakarta: Penerbit PT. Gramedia Pustaka Utama.
- Campbell, I. M. 1988. *Catalysis at Surface*. New York: Chapman and Hall Ltd.
- Cheryan, M & Darnoko, D. 2000. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. *Journal of American Chemical Society*. Vol. 77. No. 12: 1263 - 1266.
- Dedy, I. 2009. “Proses Hydrocracking Minyak Kelapa Sawit Dengan Katalis Ni/Zeolit”. Tidak Dipublikasikan. Skripsi. Surabaya: Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Dyer, A. 1988. *Introduction to Zeolite Molecular Sieves*. Great Britain: Jhon Wiley & Sons Inc.
- Eaton, D. C. 1989. *Laboratory Investigations In Organic Chemistry*. New York: McGraw- Hill, Inc. P.
- Fessenden, R. J. & Fessenden, J. S. 1986. *Kimia Organik*. Edisi Ketiga. Jilid 2. Jakarta: Erlangga.

- Foon, S. C. 2004. Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil. *Journal of Oil Palm Research*. Vol. 16 (2): 19-29.
- Freedman, Pryde & Mounts. 1984. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils. *Journal of the American Oil Chemists' Society*. Vol. 61 (10): 1638-1643.
- Gasser, R. P. H. 1987. *An Introduction to Chemisorption and Catalysis by Metal*. Oxford: Oxford Science Publication, Clarendon Press.
- Glasstone, S. 1946. *Book of Physical Chemistry*. 2nd edition. New York: John Wiley & Sons.
- Hamdan, H. 1992. *Introduction to Zeolites: Synthesis, Characterization, and Modification*. Malaysia: Universiti Teknologi Malaysia.
- Hamid T. S. & Yusuf R. 2002. *Preparasi Karakteristik Biodiesel Dari Minyak Kelapa Sawit*. Depok: Universitas Indonesia.
- Handoko, D. S. P. 2001. "Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirai". Tidak Dipublikasikan. Tesis. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.
- Hendayana, S. 1994. *Kimia Analitik Instrumen*. Edisi kesatu. Semarang: IKIP Semarang Press.
- Haryanto, B. 2002. *Bahan Bakar Alternatif Biodiesel (Bagian I. Pengenalan)*. Sumatera Utara: Universitas Sumatera Utara.
- Hasanah, Hendra & Firdausil. 1995. Pengaruh Pemberian Dan Lama Perendaman Kayu Manis dan Sirih Terhadap Pengendalian *Pseudomonas solancearum* Pada jahe. *Risalah Kongres Nasional XIII Dan Seminar Ilmiah*. Mataram: Perhimpunan Fitopatologi Indonesia.
- Hayat, R. 2007. "Studi Aktivitas Katalis H₅-NZA, Co(II)/H₅-NZA, dan Ni(II)/H₅-NZA Dalam Perengkahan Katalitik Metil Ester Minyak Jarak (*Jatropha curcas* L.)". Tidak Dipublikasikan. Skripsi. Jember: Universitas Jember.
- Ketaren, S. 1986. *Pengantar Teknologi Minyak dan Lemak Pangan*. Cetakan Perntama. Jakarta: UI Press.
- Ketaren, S. 2005. *Minyak dan Lemak Pangan*. Jakarta: UI Press.

- Lowell, Klinowski & Shields, 1984. *Powder Surface Area and Porosity*. Edisi II. New York: Chapman and Hall.
- Lugstein, Jentys, & Vinek. 1997. Hydroconversion of n-Heptane over Co/Ni containing HZSM-5. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 152 (1): 93-105.
- Mc Nair, H. & Bonelli, E. J. 1988. *Dasar Kromatografi Gas*. Bandung: Penerbit ITB.
- Meher, L. C. & Sagar, S. N. 2004. *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a review*. New Delhi: Indian Institute of Technology Delhi.
- Nurchayo, I. F. 2005. Karakterisasi Katalis *Monometal* dan *Bimetal* yang Teremban dalam Zeolit Alam Aktif menggunakan Metode Adsorpsi Amonia dan Nitrogen. *Prosiding Seminar Nasional Kimia II*. Hal: 122-131.
- Oudejans, J. C. 1984. *Zeolite Catalyst in Some Organic Reaction*. Holland: The Netherland Foundations for Chemical Research.
- Pahan, I. 2008. *Panduan Lengkap Kelapa Sawit*. Jakarta: Penebar Swadaya.
- Pasaribu, N. 2004. *Berbagai Ragam Pemanfaatan Polimer*. Medan: Perpustakaan Universitas Sumatra Utara (USU).
- Prakoso, T. 2006. *Potensi Biodiesel Indonesia*. Bandung: Komunitas Migas Indonesia (KMI).
- Rachmawati, M. & Sutarti, M. 1994. *Zeolit: Tinjauan Literatur*. Jakarta: Pusat Dokumentasi dan Informasi LIPI.
- Ramadhas, A. S. 2005. *Performance and Emission Evaluation of Diesel Engine Fueled with Methyl Esters of Rubber Seed Oil*. Elsevier Renewable Energy.
- Sastrohamidjojo, H. 1985. *Kromatografi*. Bandung: Pusat Pengembangan Tehnologi Mineral.
- Satterfield, C. N. 1991. *Heterogeneous Catalysis in Practices*. New York: Mc. Graw-Hill Book Co.
- Setiadi. 2006. *Konsep dan Proses Keperawatan Keluarga*. Edisi Pertama. Yogyakarta: Graha Ilmu.

- Setyawan P. H. D. 2001, *Modifikasi Zeolit Alam dan Karakterisasinya Sebagai Katalis Perengkahan Asap Cair Kayu Bengkirah*. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada, Program Pasca Sarjana Kimia.
- Silverstein, R. M. *Penyidikan Spektrometrik Senyawa Organik*. Terjemahan oleh A. J. Hatomo dan Anny Viktor Purba. Edisi keempat. 1984. Jakarta: Penerbit Erlangga.
- Siregar, B. T. 2005. "Catalytic Cracking Of Palm Oil To Gasoline Using Zeolite Catalysts". Tidak Dipublikasikan. Thesis. Malaysia: Universiti Teknologi Malaysia.
- Skoog, D. A. 2000. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Publisher: Brooks Cole.
- Smith, H. & Draper, N. 1981. *Applied Regression Analysis*. Second Edition. New York: Wiley-Interscience.
- Smith, J. M. 1970. *Chemical Engineering Kinetics*. Edisi 2. New York: Mc. Graw-Hill Book Co.
- Smith, K. 1992. *Solid Support and Catalyst in Organic Synthesis*. London: Ellis Horwood PTR.
- Sreenivasan, B. 1978. Interesterification of Fats. *Journal Of Oil Palm Research*. Vol. 55 (11): 15 – 19.
- Suyartono & Husaini. 1991. Tinjauan Terhadap Kegiatan Lit-Bang Pemanfaatan Zeolit Indonesia Yang Dilakukan Oleh PPTM periode 1980 – 1990. *Buletin PPTM*. Vol. 13(4): 1 – 13.
- Syah & Andi, N. A. 2006. *Biodiesel Jarak Pagar, Bahan Bakar Alternatif yang Ramah Lingkungan*. Depok: PT. Agro Media Pustaka.
- Trisunaryanti, W. 1991. "Modifikasi, Karakterisasi dan Pemanfaatan Zeolit Alam". Tidak Dipublikasikan. Tesis. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada.
- Trisunaryanti, W. 1996. Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of Paraffin. *Journal of The Japan Petroleum Institute*. Vol. 39: 20 – 25.
- Trisunaryanti, Triwahyuni & Sudono. 2005. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni-MO/Zeolit Alam dan MO-Ni/Zeolit Alam. *Journal of The Japan Petroleum Institute*. Vol. 10: 1 – 15.

Truck, R. 2002. *Method for Producing Fatty Acid Esters of Monovalent Alkyl Alcohols*. Anoka: McNeff Research Consultants, Inc.

Winarno, F. G. 1992. *Kimia Pangan dan Gizi*. Jakarta: PT. Gramedia Pustaka Utama.

Yuenmay, C. 2004. Transesterification of Palm Oil: Effect of Reaction Parameters. *Journal of Oil Palm Research*. Vol. 16 (2): 4-5.

Internet

Anonim. 2011. Katalis. <http://forum.um.ac.id/index.php?topic=23776.0>. Jember, 21 Juni 2011.

Anonim. 2011. Bab II Tinjauan Pustaka. <http://repository.usu.id/bitstream/123456789/20091/4/Chapter%20II.pdf>. Jember, 14 Juli 2011.