

TK4093 PENELITIAN TEKNIK KIMIA II
Semester II - 2021/2022

Judul
STUDI KINETIK DAN SIMULASI KONSEPTUAL REAKTOR
PRODUKSI BIOAVTUR

Kelompok C2.2021.K.11

Hanif Muhammad Dhiya U (13018019)
Prama Pradipta Andrisi (13018032)

Pembimbing

Dr. I.G.B.N. Makertiharta
Dr. Haryo Pandu Winoto



PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI BANDUNG
Mei 2022

LEMBAR PENGESAHAN
TK4093 PENELITIAN TEKNIK KIMIA II
Semester II – 2021/2022

STUDI KINETIK DAN SIMULASI KONSEPTUAL REAKTOR
PRODUKSI BIOAVTUR

Kelompok C2.2021.K.11

Hanif Muhammad Dhiya Ulhaq
Prama Pradipta Andrisi

(13018019)
(13018032)

Catatan Pembimbing

Disetujui Pembimbing 1

Bandung, Mei 2022
Disetujui Pembimbing 2

Dr.Ir. I.G.B.N. Makertiharta

Dr. Haryo Pandu Winoto, S.T., M. Sc.

SURAT PERNYATAAN
TK4092 PENELITIAN TEKNIK KIMIA II
Semester II Tahun 2021/2022

Kami yang bertanda tangan di bawah ini :

Kelompok : C2.2021.K.11

Nama (NIM) : Hanif Muhammad Dhiya Ulhaq (13018019)

Nama (NIM) : Prama Pradipta Andrisi (13018032)

dengan ini menyatakan bahwa laporan dengan judul:

**STUDI KINETIK DAN SIMULASI KONSEPTUAL REAKTOR PRODUKSI
BIOAVTUR**

adalah hasil penelitian kami sendiri di mana seluruh pendapat dan materi dari sumber lain telah dikutip melalui penulisan referensi yang sesuai. Publikasi yang dibuat berdasarkan materi yang tercakup dalam dokumen penelitian ini **hanya dapat dilakukan dengan sepengetahuan dan seijin dosen pembimbing penelitian.**

Surat pernyataan ini dibuat dengan sebenar-benarnya dan jika pernyataan dalam lembar pernyataan ini di kemudian hari diketahui keliru, kami bersedia menerima sanksi sesuai peraturan yang berlaku.

Bandung, 24 Mei 2021



Hanif Muhammad Dhiya Ulhaq



Prama Pradipta Andrisi

TK4092 PENELITIAN TEKNIK KIMIA II

Studi Kinetik Dan Simulasi Konseptual Reaktor Produksi Bioavtur

Kelompok C2.2021.K.11

Hanif Muhammad Dhiya Ulhaq (13018019) dan Prama Pradipta Andrisi(13018032)

Pembimbing

Dr. Ir. I.G.B.N. Makertiharta

Dr. Haryo Pandu Winoto, S.T., M. Sc.

ABSTRAK

Bioavtur merupakan salah satu sumber bahan bakar terbarukan yang menggunakan minyak nabati sebagai umpan dalam proses produksinya. Pembuatan bioavtur biasanya dilakukan dengan proses konversi minyak nabati menjadi alkana melalui reaksi hidrodoksigenasi. Minyak inti kelapa sawit (PKO) berpotensi menjadi umpan pembuatan bioavtur karena kandungan utamanya adalah asam laurat yang memiliki rantai karbon pada rentang yang sesuai dengan avtur ($C_9 - C_{15}$). Kinerja proses HDO, seperti konversi dan selektivitas, dapat dipengaruhi beberapa faktor seperti temperatur, tekanan, katalis, dan waktu tinggal. Oleh karena itu, simulasi reaktor HDO dapat membantu dalam menentukan kondisi operasi untuk mendapatkan proses produksi bioavtur yang optimal.

Penelitian ini terdiri dari beberapa tahap, antara lain studi literatur dan pengumpulan data, pemodelan dan pengolahan data serta simulasi reaktor. Pemodelan dilakukan mengikuti data penelitian oleh (Brandão dkk., 2020) yang melakukan reaksi HDO asam laurat dalam reaktor partaian menggunakan katalis $NiMo/Al_2O_3$ yang disulfidasi pada tekanan 30 bar dan temperatur 280 – 340 °C. Data penelitian meliputi konversi asam laurat dan yield undekana dan dodekana pada beberapa kondisi temperatur dan waktu reaksi. Data ini kemudian digunakan untuk membangun model neraca massa dan energi reaktor pipa adiabatik. Permodelan reaktor dibangun sesuai dengan dimensi reaktor *hydrotreatment* di Pertamina RU II-Dumai ($L = 3$ m, $d = 1.6$ m, $V = 6$ m³). Hasil permodelan kemudian disimulasikan pada beberapa variasi fraksi massa asam laurat umpan, temperatur umpan, dan kecepatan ruang menggunakan perangkat lunak Python untuk menentukan kondisi operasi agar reaksi menghasilkan konversi asam laurat dan selektivitas HDO yang optimal sambil menjaga agar reaktor tidak *runaway*.

Kata kunci : Asam laurat, hidrodoksigenasi, model, $NiMo/Al_2O_3$

Kinetic Study and Conceptual Simulation of Reactor for Bioavtur Production

Group C2.2021.K.11

Hanif Muhammad Dhiya Ulhaq (13018019) and Prama Pradipta Andrisi(13018032)

Advisor

Dr. Ir. I.G.B.N. Makertiharta

Dr. Haryo Pandu Winoto, S.T., M. Sc.

ABSTRACT

Bioavtur is one of the renewable fuels which use vegetable oil as feedstock in its production. The production of bioavtur usually involves hydrodeoxygenation reaction to convert vegetable oil to paraffin. Palm kernel oil (PKO) has potential to be used as feedstock for bioavtur production due to its high lauric acid content which is already in the suitable carbon chain range for avtur (C9-C15). The performance of HDO process, such as conversion and selectivity, can be influenced by several factors, including temperature, pressure, catalyst, and residence time. Therefore, the simulation of HDO reactor can be utilized in determining the operating conditions that lead to optimal bioavtur production.

This study consists of several stages, including literature study, data collection, data processing, modelling and reactor simulation. The modelling is based of the research data by (Brandão et al., 2020) who carried out HDO reaction of lauric acid in a batch reactor using sulfided NiMo/Al₂O₃ catalyst at 30 bar of pressure and 280 – 340 °C of temperature. The data provided includes lauric acid conversion and undecane and dodecane yield at several temperature and reaction time. This data is then used to build the mass and energy balance of an adiabatic plug flow reactor. Reactor modelling is built in accordance with the hydrotreating reactor dimension from Pertamina RU II-Dumai (L = 3 m, d = 1.6 m, V = 6 m³). The reactor model will be simulated at several variation of feed lauric acid mass fraction, feed temperature, and space velocity using Python as the programming software to determine the operating conditions that will lead to optimal conversion and HDO selectivity while ensuring reactor runaway does not happen.

Keyword: Hydrodeoxygenation, lauric acid, modelling, NiMo/Al₂O₃

KATA PENGANTAR

Segala puji dan syukur penulis panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa atas berkat dan rahmat-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan proposal penelitian yang berjudul “Studi Kinetik Dan Simulasi Konseptual Reaktor Produksi Bioavtur ” tepat waktu. Proposal penelitian ini merupakan salah satu syarat kelulusan mata kuliah TK4092 Penelitian Teknik Kimia I, Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung.

Dalam menyusun laporan akhir penelitian ini, penulis mendapat banyak bantuan dari pihak-pihak lain. Oleh karena itu, penulis ingin menyampaikan rasa terima kasih kepada:

1. Dr. I.G.B.N. Makertiharta dan Dr. Haryo Pandu Winoto sebagai dosen pembimbing dalam penulisan proposal.
2. Orang tua dari kedua penulis yang telah memberikan dukungan moral dan material selama proses penulisan proposal, terutama pada masa pandemi.
3. Mahasiswa yang tergabung di dalam Laboratorium Teknik Reaksi Kimia dan Katalisis (TRKK) sebagai rekan seperjuangan dalam penulisan proposal penelitian.
4. Seluruh teman dan kerabat yang telah memberikan dukungan selama penulisan proposal penelitian ini.

Penulis menyadari bahwa proposal penelitian yang telah disusun masih memiliki kesalahan, kekurangan, dan belum sempurna. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik dan saran yang dapat meningkatkan kualitas penulisan proposal penelitian ini. Akhir kata, penulis berharap proposal penelitian ini dapat memberikan manfaat bagi para pembacanya.

DAFTAR ISI

LEMBAR PENGESAHAN	i
SURAT PERNYATAAN	iii
ABSTRAK.....	v
ABSTRACT.....	vi
KATA PENGANTAR	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xi
BAB I PENDAHULUAN.....	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	2
1.3 Tujuan dan Sasaran Penelitian	3
1.4 Ruang Lingkup.....	3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	4
2.1 Avtur.....	4
2.1.1 Karakteristik Avtur	4
2.2 Bioavtur.....	5
2.2.1 Perkembangan Bioavtur	5
2.2.2 Rute Produksi Bioavtur	7
2.3 Minyak Nabati.....	8
2.4 Hidrodeoksigenasi.....	9
2.5 Katalis.....	22
2.6 Efek Kondisi Operasi	24
2.6.1 Efek Temperatur	24
2.6.2 Efek Tekanan	26
2.6.3 Efek Waktu Tinggal.....	28
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	31
3.1 Tahapan Penelitian	31
3.2 Dasar Pemodelan.....	33
3.3 Prosedur Kerja.....	34
3.3.1 Studi Literatur dan Pengumpulan Data	34
3.3.2 Permodelan dan Pengolahan Data Kinetika Reaksi HDO.....	35

3.3.3 Simulasi Reaktor.....	36
3.4 Variasi Percobaan.....	38
3.4.1 Variabel Kontrol	38
3.4.2 Variabel Terikat.....	38
3.4.3 Variabel Bebas.....	39
3.5 Jadwal Kerja.....	39
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN	41
4.1 Model Simulasi Reaksi	41
4.1.1 Data Fisik dan Kimia.....	41
4.1.2 Model Reaksi dan Asumsi yang Digunakan.....	42
4.1.3 Penentuan Parameter Kinetika Reaksi HDO	42
4.1.4 Validasi Parameter Kinetika Reaksi	Error! Bookmark not defined.
4.1.5 Neraca Massa dan Energi Permodelan Reaktor	48
4.2 Evaluasi %-wt asam laurat pada umpan agar reaktor tidak <i>runaway</i>	49
4.3 Evaluasi temperatur umpan agar mencapai konversi dan selektivitas HDO yang optimal	Error! Bookmark not defined.
DAFTAR PUSTAKA	59
DAFTAR SIMBOL	63
LAMPIRAN A Penjelasan Algoritma Simulasi HDO pada Reaktor Pipa Adiabatik Ideal dengan Menggunakan Software Python	65
LAMPIRAN B Rumus-Rumus untuk Simulasi HDO Asam Laurat	68

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Spesifikasi Avtur.....	4
Tabel 2.2 Perkembangan bioavtur.....	5
Tabel 2.3 Keunggulan dan kelemahan dari bioavtur.....	6
Tabel 2.4 Kandungan asam lemak dalam berbagai minyak nabati	9
Tabel 2.5 Rangkuman reaksi HDO pada berbagai minyak nabati	12
Tabel 2.6 Rangkuman reaksi HDO pada berbagai asam lemak dan trigliserida.....	16
Tabel 3.1 Data indeks keasaman pada berbagai kondisi operasi	33
Tabel 3.2 Data yield undekana, dodekana dan produk <i>cracking</i> pada berbagai kondisi operasi	33
Tabel 3.3 Variabel kontrol pada simulasi reaksi HDO di PFR	38
Tabel 3.4 Rencana jadwal kerja penelitian.....	39
Tabel A.1 Penjelasan algoritma simulasi pada python	65

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Proses HEFA	8
Gambar 2.2 Skema umum reaksi deoksigenasi trigliserida	11
Gambar 2.3 Skema reaksi hidredeoksigenasi <i>refined rapeseed oil</i>	20
Gambar 2.4 Skema reaksi hidredeoksigenasi tripalmitin dan tristearin	21
Gambar 2.5 Skema reaksi deoksigenasi minyak inti kelapa sawit	21
Gambar 2.6 Konversi TG pada katalis NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,3 (biru), Mo (hitam), .. dan Ni (merah). T = 260 °C, P = 3,5 MPa.	23
Gambar 2.7 Selektivitas n-oktadekana (HDO) terhadap yield hidrokarbon pada katalis (a) NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,3 (biru), Mo (hitam), dan Ni (merah). T = 260 – 280 °C, P = 3,5 MPa, V/F = 0,25 – 4 h ; (b) NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,2 (hitam), 0,3 (biru), dan 0,4 (merah). T = 260 – 280 °C, P = 3,5 MPa, V/F = 0,25 – 1 h	23
Gambar 2.8 Efek temperatur terhadap deoksigenasi asam laurat pada tekanan hidrogen 20 bar dan waktu reaksi 2 jam.	25
Gambar 2.9 Efek temperatur terhadap deoksigenasi PKO pada tekanan hidrogen 50 bar dan LHSV 1 jam ⁻¹ pada produk cair.	25
Gambar 2.10 Efek atmosfer gas terhadap deoksigenasi asam laurat pada suhu 320 °C, waktu reaksi 2 jam, dan tekanan 20 bar.	27
Gambar 2.11 Efek tekanan hidrogen terhadap deoksigenasi PKO pada suhu 300 °C LHSV 1 jam ⁻¹ pada produk cair.	27
Gambar 2.12 Efek LHSV terhadap deoksigenasi PKO pada suhu 300 °C dan tekanan hidrogen 50 bar pada produk cair.	28
Gambar 3.1 Diagram alir penelitian	32
Gambar 3.2 Mekanisme reaksi HDO asam laurat	34
Gambar 3.3 Diagram alir prosedur simulasi reaktor pada python	37
Gambar B.1 Skema reaktor pipa daur ulang adiabatik ideal.. Error! Bookmark not defined.	

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Menurut Kementrian Energi dan Sumber Daya Mineral Indonesia, pada tahun 2018, konsumsi avtur mencapai 8,43% dari total konsumsi energi pada bidang transportasi di Indonesia atau terbesar ketiga setelah bensin dan *biogasoil*. Data konsumsi avtur tahunan di Indonesia pada tahun 2015 adalah 4.336,6 juta liter dan meningkat menjadi 5.717,7 juta liter pada tahun 2018 atau meningkat 31,8% dalam 3 tahun. Sementara itu, Indonesia masih mengimpor avtur sebesar 1.518 juta liter pada tahun 2018 atau sekitar 26,5% dari total konsumsi avtur (Adi dkk., 2020). Mulai dari tahun 2019, Indonesia menekan impor avtur menjadi 280 juta liter dan meningkatkan ekspor avtur menjadi 795 ribu barrel (Adi dkk., 2020). Sehingga produksi avtur di Indonesia diharapkan dapat terus meningkat baik untuk memenuhi pasar dalam negeri maupun diekspor ke negara lain.

Salah satu bahan bakar alternatif adalah bioavtur dari minyak nabati (*vegetable oil*). Salah satu contoh minyak nabati adalah minyak kelapa sawit. Indonesia merupakan negara penghasil kelapa sawit terbesar di dunia sejak tahun 2006 dengan produksi minyak sawit mencapai 31 juta ton (Sequiño dan Magallon-Avenido, 2015). Oleh karena itu, produksi bioavtur dari minyak inti kelapa sawit sangat mungkin dilakukan di Indonesia. Namun, saat ini, di Indonesia belum ada produksi bioavtur dari minyak inti kelapa sawit secara komersil dan diuji coba langsung kepada pesawat terbang.

Minyak inti kelapa sawit mengandung mayoritas trigliserida dengan jumlah karbon alkil (C_{12} & C_{14}) yang sesuai sebagai produk avtur pada rentang $C_9 - C_{15}$. Pembuatan avtur dari *vegetable oil* dilakukan dalam beberapa tahap: hidrogenasi trigliserida (TG), hidrideoksigenasi (HDO) dan hidroisomerisasi (HIS). Hidrogenasi TG dilakukan untuk mengubah TG tak jenuh menjadi TG jenuh. Hidrideoksigenasi dilakukan untuk memutuskan oksigen dari trigliserida membentuk asam lemak dan akan lanjut terkonversi membentuk alkana rantai lurus, dan hidroisomerisasi dilakukan untuk mengubah alkana rantai lurus menjadi bentuk rantai

bercabang untuk meningkatkan properti *cold flow* yang diperlukan dalam penggunaannya di bidang aviasi. Reaksi hidroisomerisasi biasanya terjadi bersamaan dengan reaksi *hydrocracking*.

Untuk mengetahui kondisi operasi yang tepat agar dapat menghasilkan bioavtur dari asam laurat, dibutuhkan simulasi reaktor proses HDO. Simulasi dilakukan untuk reaktor pipa adiabatik skala industri. Dengan adanya simulasi ini, diharapkan akan mendorong perkembangan penelitian dan industrialisasi proses produksi bioavtur dari minyak inti kelapa sawit, khususnya di Indonesia.

1.2 Rumusan Masalah

Proses hidrideoksigenasi dimulai dengan pemotongan ikatan C – O pada trigliserida yang akan membentuk asam lemak. Asam lemak akan mengalami konversi menjadi hidrokarbon alkana rantai lurus melalui tiga jalur reaksi, yaitu jalur hidrideoksigenasi (HDO), dekarbonilasi (DCO), dan dekarboksilasi (DCO₂). Proses HDO, DCO, atau DCO₂ akan bergantung dengan katalis yang digunakan. Selektivitas jalur reaksi akan bergantung pada keasaman penyangga katalis yang digunakan.

Penelitian sebelumnya (Brandão dkk., 2020) mengkaji proses HDO asam laurat menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ yang disulfidasi dalam reaktor *batch*. Kinetika reaksi penting dalam proses perancangan reaktor. Digunakan data konversi dan *yield* proses HDO asam laurat pada berbagai temperature dan waktu reaksi untuk mendapatkan nilai parameter kinetika reaksi. Parameter kinetika reaksi digunakan untuk mensimulasikan reaktor kontinu pipa ideal dengan aliran adiabatik (*Adiabatic PFR*). Kinerja dari proses HDO akan bergantung pada kondisi operasi seperti konsentrasi umpan, temperatur, dan waktu tinggal.

Sehingga, diperlukan simulasi reaktor proses HDO asam laurat menjadi n-dodekana menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ yang disulfidasi untuk mengetahui kondisi operasi yang akan menghasilkan hidrokarbon alifatik rentang avtur terbaik dan menjaga agar reaktor tidak *runaway*.

1.3 Tujuan dan Sasaran Penelitian

Tujuan penelitian ini adalah untuk membuat model proses dan menentukan konfigurasi parameter operasi pada reaksi HDO dari asam laurat menjadi bioavtur secara kontinu pada reaktor pipa adiabatik ideal.

Sasaran penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Membuat model matematika simulasi proses HDO asam laurat yang dilakukan dalam reaktor pipa adiabatik ideal dengan menggunakan *software* python.
2. Mengevaluasi %-wt asam laurat pada umpan agar temperatur reaktor tidak melebihi batas desain.
3. Mengevaluasi temperatur umpan untuk mencapai konversi dan selektivitas HDO yang optimal,
4. Mengevaluasi kecepatan ruang reaktor untuk mencapai konversi HDO yang optimal,

1.4 Ruang Lingkup

Batasan-batasan dalam penelitian ini adalah :

1. Umpan yang digunakan pada proses HDO adalah asam laurat
2. Katalis yang digunakan untuk reaksi HDO adalah NiMo/Al₂O₃.
3. Tekanan operasi adalah 30 bar
4. Rasio H₂/asam laurat = 300 v/v (Nm³ gas H₂/ m³ asam laurat cair)
5. Dimensi reaktor yang digunakan adalah reaktor pipa *hydrotreater* RU II-Dumai dengan panjang = 3 m, diameter = 1,6 m, dan volume = 6 m³ (Subagjo dan Ulfah, 2013).
6. Reaktor pipa beroperasi secara ideal

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Avtur

Aviation fuels atau bahan bakar penerbangan terbagi atas 4 bagian yaitu, *aviation gasolines* (avgas), *aviation wide-cut gasoline* (avtag), *aviation kerosene/aviation turbine* (avtur), dan *aviation high-flash kerosine* (avcat). Perbedaannya adalah pada komposisi dan aplikasinya, avgas merupakan aero piston engine fuels, avtag biasanya digunakan untuk militer di Eropa dan Amerika, avtur digunakan pada penerbangan sipil, dan avcat digunakan oleh angkatan laut. (Goodger dan Vere, 1985). Jenis jenis avtur diantaranya Jet A, Jet A-1, dan JP-8.

2.1.1 Karakteristik Avtur

Avtur merupakan senyawa kimia yang tidak berwarna, relatif tidak volatil dan komposisinya secara rata rata ekuivalen dengan $C_{12,5}H_{24,4}$ dengan massa molar 175 g/mol (Goodger dan Vere, 1985). Avtur merupakan senyawa hidrokarbon yang berada di rentang C9 – C15. Secara umum komposisi avtur terdiri atas 79% paraffin dan sikloalkana, 20% senyawa aromatic, dan 1 % senyawa olefin Rata rata titik didih avtur berada di rentang 144-252 °C, dan memiliki rapat masa 0,8 kg/L (Goodger dan Vere, 1985)

Ada 2 jenis avtur yang digunakan secara besar di dunia penerbangan, khususnya penerbangan sipil, yaitu Jet-A dan Jet-A1. Jet-A banyak digunakan di Amerika Serikat dan memiliki titik beku ≤ -40 °C. Sedangkan Jet-A1 banyak digunakan di luar Amerika Serikat dengan titik beku lebih rendah dari Jet-A yaitu ≤ -47 °C Sedangkan jenis avtur yang lain yaitu JP-8 digunakan oleh militer dengan penambahan berupa inhibitor korosi dan *anti-icing* (Nelson dan Reddy, 2017). Spesifikasi avtur disajikan pada Tabel 2.1.

Tabel 2.1 Spesifikasi Avtur (Nelson dan Reddy, 2017)

Properti	Jet-A1 ^a	Jet A ^b	JP-8 ^c
Densitas pada 15 °C, (kg/m ³)	775-840	775-840	775-840

Viskositas pada -20 °C (mm ² /s)	≤ 8	≤ 8,0	≤ 8,0
Flash Point (°C)	≥ 38	≥ 38	≥ 38
Titik Beku (°C)	≤ -47	≤ -40	≤ -47
Energi spesifik (MJ/kg)	≥ 42,8	≥ 42,8	≥ 42,8
Total asiditas (mg KOH/g)	≤ 0,015	≤ 0,010	≤ 0,015
Aromatik (% v/v)	≤ 25	≤ 25	≤ 25,0
Sulfur (% m/m)	≤ 0,30	≤ 0,30	≤ 0,30
Hidrogen (% m/m)	-	-	≤ 13,4

^a Spesifikasi dari DEF STAN 91-91

^b Spesifikasi dari ASTM D

^c Spesifikasi dari MIL-DTL-83133E

2.2 Bioavtur

Bioavtur merupakan bahan bakar penerbangan yang umpannya adalah biomassa ataupun minyak nabati.

2.2.1 Perkembangan Bioavtur

Sudah banyak uji coba bioavtur pada pesawat terbang, baik kandungan bioavtur dari 20% sampai dengan 100%. Berbagai jenis umpan dan Rangkuman perkembangan bioavtur tertera pada Tabel 2.2

Tabel 2.2 Perkembangan bioavtur (W. C. Wang dan Tao, 2016)

Tahun	Umpan	Maskapai Penerbangan	Kandungan Bioavtur	Rute konversi
2008	Kelapa & <i>Babassu</i>	Virgin Atlantic	20%	<i>Oil to jet</i>
2008	<i>Jatropha</i>	Air New Zealand	50%	<i>Oil to jet</i>
2009	<i>Camelina</i>	KLM	50%	<i>Oil to jet</i>
2011	<i>Waste cooking oil</i>	KLM	50%	<i>Oil to jet</i>

2011	<i>Waste cooking oil</i>	Air France	50%	<i>Oil to jet</i>
2011	Minyak jarak	AeroMexico	30%	<i>Oil to jet</i>
2011	Alga	Continental Airlines		<i>Alcohol to jet</i>
2013	<i>Palm oil & waste cooking oil</i>	China Eastern Airlines		<i>Oil to jet</i>

Bioavtur memiliki keunggulan yaitu bahan baku/ umpan yang mudah diperoleh dan melimpah, tidak perlu menggali sumur untuk mendapatkan bahan baku hidrokarbon. Namun, bioavtur juga memiliki kelemahan yaitu jika bahan bakunya merupakan minyak nabati, maka pada tumbuhan tertentu tidak selalu berbuah dan menghasilkan minyak nabati setiap tahun, sehingga akan berdampak pada fluktuasi harga bahan baku maupun proses produksi bioavtur. Beberapa keunggulan dan kelemahan dari bioavtur terangkum dalam Tabel 2.3.

Tabel 2.3 Keunggulan dan kelemahan dari bioavtur (Doliente dkk., 2020)

Keunggulan	Kelemahan
Ketersediaan sebagai bahan baku tak terbatas (secara teori)	Masalah terkait dengan monokultur, seperti kurangnya keanekaragaman hayati dan rentan terhadap hama
Lebih rendah risiko untuk kasus tumpahan minyak dalam jangka Panjang	Kompetisi dengan industri makanan jika bahan baku yang digunakan bisa dimakan
Mampu mengurangi emisi CO ₂ ketika dibakar bergantung pada metode produksinya	Kerugian akibat pembukaan lahan dan penggunaan tanah seperti adanya eutrofikasi akibat penggunaan pupuk, penggunaan air selama budidaya, dll.
Secara umum, mengandung sedikit kontaminan	Batasan spasial dan temporal, seperti bahan baku tidak tersedia setiap tahunnya.

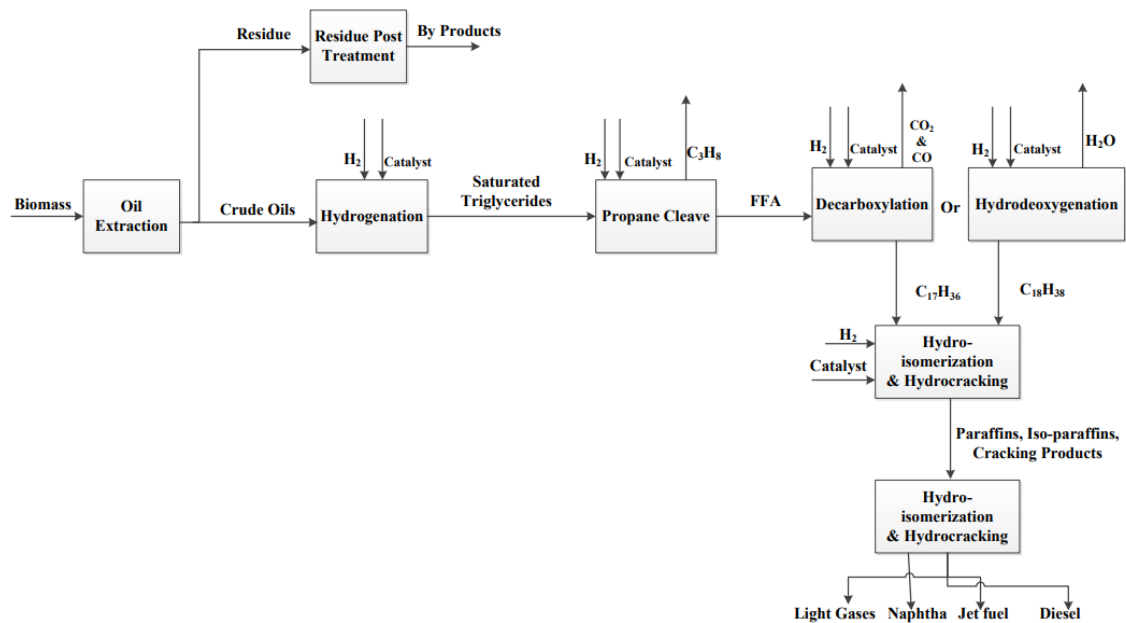
2.2.2 Rute Produksi Bioavtur

Umpan untuk sintesis bioavtur dari biomassa terbagi menjadi 4, yaitu umpan generasi pertama (*First-Generation Feedstocks*), umpan generasi kedua (*Second-Generation Feedstocks*), umpan generasi ketiga (*Third-Generation Feedstocks*), dan umpan generasi keempat (*Fourth-Generation Feedstocks*) . Pada umpan generasi pertama, umpan yang digunakan adalah bahan yang bisa dimakan seperti minyak kelapa sawit, minyak kelapa, jagung, gula, dll. Minyak atau lemak bisa dikonversi ke avtur melalui HEFA. Sampai tahun 2020, HEFA adalah satu satunya rute untuk memproduksi bioavtur yang telah diimplementasikan pada skala industri. Etanol bisa diproduksi dari jagung lalu dikonversi ke bioavtur melalui proses ATJ. Tantangan dari umpan generasi pertama adalah beban untuk sumber daya air akan meningkat, karena kebanyakan tanaman pangan memiliki kebutuhan air dan nutrisi yang tinggi. Selain itu, persaingan untuk mendapatkan lahan, air, dan energi dengan pertanian atau tanaman pangan lainnya. Keunggulannya adalah biayanya yang murah dan *sustainable* (Doliente dkk., 2020).

Pada umpan generasi kedua, umpan yang digunakan berasal dari bahan yang tidak bisa dimakan yang terdiri atas tanaman energi (*energy crop*) dan *waste biomass*. Contohnya adalah minyak jarak, minyak jelantah. Sudah ada produksi biofuel yang dilakukan namun jumlahnya masih dibawah generasi pertama. Tantangan penggunaan minyak jelantah sebagai umpan adalah komposisinya yang bervariasi dan biaya operasi logistik yang tinggi . Pada umpan generasi ketiga, umpannya berupa alga. Keunggulannya adalah tidak memerlukan lahan yang luas, dan biaya yang relatif rendah. Namun adanya masalah dalam budidaya, pemanenan dan ekstraksi minyak yang tidak efisien dan sampai saat ini tidak feasible secara ekonomi. Pada umpan generasi keempat, umpannya berasal dari organisme yang dimodifikasi secara genetik atau bukan makhluk hidup, seperti gas CO₂ dan cahaya matahari (Doliente dkk., 2020).

Salah satu rute produksi bioavtur adalah proses HEFA (*Hydroprocessed esters and fatty acids*) yang disajikan pada Gambar 2.1. Proses produksinya dimulai dengan hidrogenasi katalitik untuk mengonversi asam lemak tak jenuh menjadi asam lemak jenuh dengan penambahan hidrogen. Selanjutnya, dengan penambahan gas hidrogen trigliserida akan terkonversi menjadi 3 asam lemak bebas dan gas propana dengan bantuan katalis. Propana berfasa gas akan dipisahkan, dan asam lemak bebas yang berfasa cair akan di deoksigenasi dengan cara dekarbonilasi atau hidrideoksigenasi dengan penambahan gas hidrogen dan bantuan katalis. Prodak yang berfasa gas (CO, CO₂, dan H₂O) akan dipisahkan, selanjutnya produk fasa cair (n-

alkana) akan melalui proses hidroisomerisasi dan hidro-*cracking* untuk mencapai spesifikasi avtur, yaitu tidak hanya flash point yang tinggi, namun juga properti cold flow yang bagus (W.-C. Wang dkk., 2016).



Gambar 2.1 Proses HEFA (W.-C. Wang dkk., 2016)

2.3 Minyak Nabati

Kandungan utama minyak inti kelapa sawit (PKO) adalah asam laurat (C12) dan asam miristat (C14) yang Menyusun sekitar 64,1% massa dari PKO. Asam laurat merupakan komponen utama penyusun PKO dengan komposisi 47,8% massa. Asam laurat dan asam miristat merupakan senyawa C12 dan C14 yang berada pada rentang avtur yaitu C9 – C15. Oleh karena itu dengan rute HDO asam laurat akan menghasilkan n-dodekana dan dilanjutkan dengan HIS untuk meningkatkan properti *cold flow* dari avtur. Sehingga jika menggunakan asam laurat yang berasal dari minyak kelapa tidak membutuhkan reaksi *cracking* karena rentang senyawa karbon sudah sesuai dengan avtur. Sebagai contoh, jika digunakan minyak jarak dengan kandungan utama asam oleat dan asam linoleat maka setelah melalui HDO akan terbentuk alkana dengan rantai C18. Sehingga harus dicracking dan di isomerisasi agar sesuai dengan rentang karbon avtur. Hal yang sama juga diperlukan jika ingin membuat bioavtur dari minyak kelapa sawit, *rapeseed*, minyak biji bunga matahari, dan minyak kedelai yang kandungan

utamanya adalah asam oleat dan asam linoleat yang keduanya merupakan senyawa C18. Kandungan asam lemak pada berbagai minyak nabati disajikan dalam Tabel 2.4

Tabel 2.4 Kandungan asam lemak dalam berbagai minyak nabati (Khan dkk., 2019), (Noriega dkk., 2020), (Orsavova dkk., 2015), dan (Mancini dkk., 2015)

Asam Lemak	Struktur	% massa					
		<i>Palm</i>	<i>Rapeseed</i>	<i>Jatropha</i>	<i>Sunflower</i>	PKO	<i>Coconut</i>
Asam Kaprilat	C8:0	-	-	-	-	3,3	7,6
Asam Kuprat	C10:0	-	-	-	-	3,5	5,5
Asam Laurat	C12:0	0,1	-	0,0	0,0	47,8	47,7
Asam Miristat	C14:0	0,7	0,11	0,0	0,0	16,3	19,9
Asam Palmitat	C16:0	36,7	4,8	15,9	6,2	8,5	-
Asam Palmitoleat	C16:1	0,1	0,33	0,9	0,1	-	-
Asam Stearat	C18:0	6,6	1,89	6,9	3,7	2,4	2,7
Asam Oleat	C18:1	46,1	61,9	41,1	25,2	15,4	6,2
Asam Linoleat	C18:2	8,6	19,8	34,7	63,1	2,4	1,6
Asam Linolenat	C18:3	0,3	9,21	0,3	0,2	-	-
Asam Arakidat	C20:0	0,4	0,62	0,0	0,3	0,1	-
Asam Gadroleat	C20:1	0,2	1,41	0,2	0,2	-	-

Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya, bahwa proses HEFA sangat *feasible* karena biayanya yang relatif murah. Minyak nabati sangat berperan sebagai umpan untuk proses produksi bioavtur. Minyak kelapa sawit merupakan minyak nabati yang paling bagus digunakan sebagai umpan untuk bioavtur khususnya di Indonesia. Kelapa tidak membutuhkan nutrisi yang banyak dan cukup dengan curah hujan alami di negara tropis sudah mencukupi kebutuhan air dari kelapa sawit. Hal inilah yang membuat harga minyak kelapa sawit menjadi murah. Indonesia dan Malaysia memasok lebih dari 80% total permintaan kelapa sawit di dunia. Dan saat ini kelapa sawit banyak digunakan untuk produksi biodiesel karena energi yang dihasilkan per energi input lebih besar daripada minyak nabati lainnya (Doliente dkk., 2020).

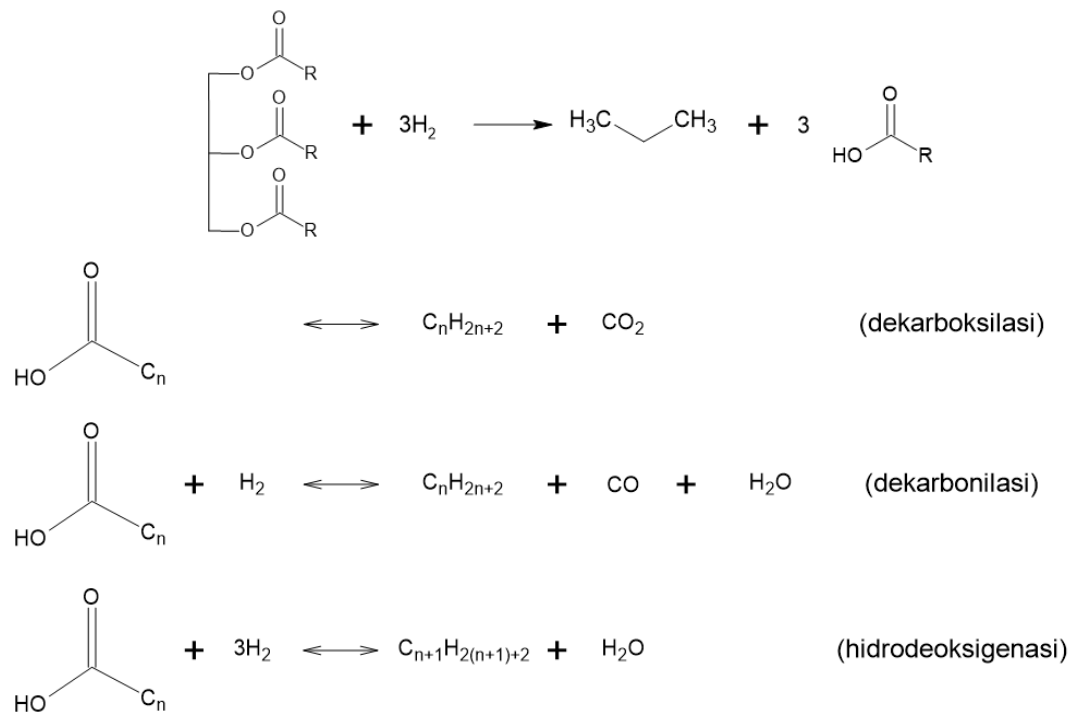
2.4 Hidrodeoksigenasi

Hydrotreatment adalah proses untuk meningkatkan kualitas minyak nabati dengan mengurangi kandungan senyawa sulfur, nitrogen, oksigen, maupun logam dalam minyak. Proses *hydrotreatment* meliputi *hydrodesulfurization* (HDS) untuk menghilangkan kandungan sulfur,

hydrodenitrogenation (HDN) untuk menghilangkan kandungan nitrogen, *hydrodeoxygenation* (HDO) untuk menghilangkan kandungan oksigen, dan *hydrodemetallization* (HDM) untuk menghilangkan kandungan logam dalam trigliserida.

Reaksi deoksigenasi (DO) merupakan proses reaksi yang digunakan dalam produksi hidrokarbon dari trigliserida (TG) menggunakan katalis yang tepat pada tekanan hidrogen tinggi. Reaksi deoksigenasi menghasilkan alkana rantai lurus sebagai produk utama dan air sebagai produk samping. Reaksi deoksigenasi tergolong sebagai reaksi eksotermik yang berarti reaksinya akan menghasilkan panas. Pada reaksi deoksigenasi, ikatan trigliserida tak jenuh dapat diubah menjadi ikatan jenuh pada tekanan hidrogen tinggi menggunakan katalis yang tepat. Melalui intermediate ‘mono’ dan ‘di’ gliserida, ikatan jenuh trigliserida dapat diubah membentuk propana dan asam lemak bebas (Galadima dan Muraza, 2015). Asam lemak jenuh kemudian dapat direduksi melalui tiga jalur reaksi: dekarboksilasi (DCO_2), dekarbonilasi (DCO), dan hidrideoksigenasi (HDO). Lalu, senyawa alkana yang didapat dari proses deoksigenasi dilakukan *hydrocracking* dan hidroisomerisasi yang menghasilkan fraksi iso-alkana pada rentang $\text{C}_5 - \text{C}_{15}$. Reaksi umum deoksigenasi trigliserida menjadi alkana disajikan dalam Gambar 2.2.

Dalam reaksi HDO, dapat terjadi reaksi samping seperti *water gas shift reaction* dan *CO methanation*. Produk utama fasa gas dari reaksi HDO trigliserida antara lain CO_2 , CO, H_2 , dan propana. Reaksi HDO memiliki tingkat konsumsi hidrogen lebih tinggi daripada DCO_2 dan DCO namun menghasilkan alkana dengan jumlah karbon yang sama dengan asam lemaknya dan air sebagai byproduct. Reaksi DCO_2 dan DCO memiliki konsumsi hidrogen lebih rendah namun menghasilkan alkana dengan jumlah karbon satu dibawah asam lemaknya. Selama reaksi DCO_2 , terbentuk CO_2 yang dapat bereaksi dengan empat mol H_2 membentuk metana dan air. CO dan tiga mol H_2 juga dapat bereaksi membentuk metana dan air (Jęczyńsk and Porzycka-Semczuk, 2014). Rangkuman reaksi HDO dengan serta rangkuman reaksi HDO dengan umpan berbagai minyak nabati disajikan dalam Tabel 2.5, umpan berbagai asam lemak dan trigliserida disajikan dalam Tabel 2.6,



Gambar 2.2 Skema umum reaksi deoksigenasi trigliserida (Sotelo-Boyas dkk., 2012)

Tabel 2.5 Rangkuman reaksi HDO pada berbagai minyak nabati

Umpan	Katalis	Kondisi	Produk	Penjelasan	Referensi
<i>Refined Rapeseed Oil</i>	MoO ₃ /CoO/MCM-41	Dilakukan dalam reaktor unggun tetap dengan diameter 17 mm. Jumlah katalis = 8 g. T = 300 – 320 °C. P = 2-11 MPa. WHSV = 1-4 h ⁻¹ . Perbandingan konsentrasi molar H ₂ : minyak = 50.	n-alkana (C15 – C18) sedikit isoalkana	Efek tekanan (H ₂) : Rasio C18/C17 meningkat seiring peningkatan tekanan hidrogen. Pada tekanan hidrogen yang rendah (2,3 MPa, akan menyebabkan rasio C18/C17 < 1. Sehingga reaksi didominasi oleh dekarboksilasi. Efek WHSV : rasio C18/C17 berkurang seiring peningkatan WHSV. Semakin besar WHSV semakin kecil selektivitas terhadap hidrokarbon.	(Bejblova dan Kubic, 2010)
<i>Rapeseed Oil</i>	Mo/Al ₂ O ₃ , Ni/ Al ₂ O ₃ , 0,3NiMo/ Al ₂ O ₃ ,	Dilakukan dalam reactor unggun tetap yang dipanaskan dengan listrik dengan diameter 17 mm. T = 260 – 280 °C. WHSV = 0,25 – 4 h ⁻¹ Perbandingan konsentrasi molar H ₂ : Rapeseed oil = 50. P = 3,5 MPa.	n-oktadekana n-heptadekana n-heksadekana n-pentadekana	Efek katalis: urutan katalis yang memberikan konversi tinggi ke rendah adalah NiMo>Mo>Ni. Mo memiliki waktu tinggal 2 kali lipat dan 4 kali lipat untuk Ni untuk memberikan konversi yang sama dengan NiMo. Ni lebih menyukai rute DCO ₂ sedangkan Mo lebih menyukai rute HDO. Katalis NiMo memberikan selektivitas cukup baik terhadap n-oktadekana sekitar 70% pada <i>yield</i> hidrokarbon 100% untuk rasio Ni/(Ni+Mo) 0,3. Pada rasio Ni/(Ni+Mo) lebih rendah, memberikan selektivitas n-oktadekana yang lebih tinggi.	(Kubic dan Kaluza, 2010)

Waste Vegetable Oil	NiMo/Al ₂ O ₃ , CoMo/ Al ₂ O ₃ , dan NiW/ Al ₂ O ₃	Dilakukan dalam reaktor kontinu berunggun tetap bertekanan tinggi. 2 g katalis dan 10 g waste cooking oil diumpankan. P = 5 MPa H ₂ . T = 350 °C. Waktu = 3 jam. WHSV = 2,8 h ⁻¹	n-alkana	Pada suhu 350 °C, reaksi HDO mencapai 99,4 % dan produk utama dari HDO adalah n-paraffin dengan komposisi 97,2 % pada katalis NiMo. Efek katalis : Katalis NiW dan NiMo lebih baik untuk reaksi HDO daripada CoMo karena pada CoMo membentuk olefin. NiW menempuh jalur DCO ₂ dan DCO dibanding HDO.	(Toba dkk., 2011)
Minyak jarak	CoMo/MTS CoMo/Al ₂ O ₃	Direaksikan dalam reaktor tubular berdiameter 0,8 cm dan panjang 35 cm. P = 80 bar. T = 300 – 425 °C. LHSV = 2 – 12 h ⁻¹ .	C15 – C18	Pada temperatur yang lebih rendah (320 °C) dan space-velocity yang lebih besar akan menyebabkan terjadinya oligomerisasi (produk utama lebih besar dari C18). Data kinetik berupa nilai k untuk masing masing reaksi.	(Sharma dkk., 2012)
Minyak kelapa	NiMo/ γ-Al ₂ O ₃	Menggunakan reaktor unggun tetap aliran kontinu dengan diameter dalam 8 mm. Katalis 1ml. P = 0,4 – 0,8 MPa, T = 350 C. LHSV = 1-20 h ⁻¹	n-alkana C8-C16	Efek tekanan : Karena tekanan hydrogen yang digunakan rendah, maka reaksi DCO ₂ lebih dominan dibanding HDO. Efek waktu reaksi : semakin lama waktu reaksi semakin besar konversi (konversi saat 1 jam = 96,9%). Yield C1-C3 meningkat seiring meningkatnya waktu reaksi karena hidrogenasi CO dan CO ₂ ke metana.	Kimura dkk. (2013)
Waste Cooking Oil	CoMoS	Dalam reaktor partaian. Temperatur = 375 °C. Perbandingan katalis dengan	n-oktadekana n-oktadekena n-heptadekana	Terdapat data kinetik berupa nilai k.	(Zhang dkk., 2014)

		minyak = 1:200. Jumlah katalis = 0,6 g. P = 1300 psi. WHSV = 2,8 h ⁻¹	n-heptadekena	Efek katalis: katalis yang tidak berpenyangga memberikan rasio C18/C17 yang lebih rendah dibanding katalis berpenyangga seperti Al ₂ O ₃ . Efek temperatur: semakin tinggi temperatur, rasio C18/C17 semakin rendah, selektivitas paraffin semakin tinggi, dan selektivitas hidrokarbon rantai panjang semakin rendah.	
Minyak inti kelapa sawit	NiMoS ₂ /γ-Al ₂ O ₃ Ni/NiMo = 0,33	P = 30-50 bar, T = 270 – 330 °C, LHSV = 1-5 h ⁻¹ , H ₂ /Minyak = 1000 (Ncm ³ /cm ³) pada trickle-bed reaktor	nC11 – nC18	Kondisi optimal adalah P = 50 bar, T = 330 °C, LHSV = 1h ⁻¹ , rasio H ₂ /minyak = 1000 N(cm ³ /cm ³) yang menghasilkan konversi 92%, selektivitas HDO = 60%. Efek LHSV: Semakin besar LHSV maka yield akan semakin berkurang dan selektivitas HDO akan semakin berkurang juga, namun distribusi produk dari reaksi DCO dan DCO ₂ sedikit meningkat.	(Itthibenchapong dkk., 2017)
Minyak sawit, kosambi, nyamplung, kemiri sunan, kedelai dan <i>sunflower</i> .	NiMo/Al ₂ O ₃	Direaksikan dalam reaktor kinetic. P = 1-5 MPa dengan interval 1 MPa. T = 250 – 350 °C. dengan interval 10 °C.	n-alkana	Minyak kedelai memberikan konversi tertinggi pada suhu 340 °C diikuti oleh minyak kelapa sawit dan minyak nyamplung pada tekanan 2 MPa. Konversi terendah ada pada minyak biji bunga matahari. % <i>yield</i> terbesar ada pada minyak kelapa sawit yaitu 17 – 22,5 % pada tekanan 2 MPa.	(Susanto dkk., 2020)

Minyak kelapa sawit	0,2 -NiMoS ₂ MoS ₂ -A (amorf) MoS ₂ -C (kristalin)	Palm oil, dekanan dan katalis diumpahkan ke 250 mL Parr reactor. P = 30 bar. T = 280 – 320 °C Kecepatan pengadukan = 150 rpm.	C14 – C18	<p>Kondisi paling ideal adalah 300 oC, 30 bar, dan waktu 2 jam dengan <i>yield</i> n-alkana (C14-C18) = 75,3% dengan menggunakan katalis 0,2 - NiMoS₂</p> <p>Efek katalis : Konversi, produk n-alkana dan <i>yield</i> C18 mencapai nilai maksimum pada rasio Ni/(Ni+Mo) = 0,2. Katalis dengan 0,2NiMoS₂ memberikan nilai <i>yield</i> n-alkana paling besar dibanding MoS₂-C dan MoS₂-A.</p> <p>Efek temperatur : pada rasio minyak : katalis = 13,3 :1, ketika temperatur meningkat dari 280 ke 300 C, <i>yield</i> n-alkana meningkat dari 65,5% menjadi 75,3%. Namun pada temperatur 320 C <i>yield</i> n-alkana berkurang menjadi 47,6 % karena terjadi <i>cracking</i>.</p>	(Burimsitthigul dkk., 2021)
---------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----------------------------

Tabel 2.6 Rangkuman reaksi HDO pada berbagai asam lemak dan trigliserida

Umpan	Katalis	Kondisi	Produk	Penjelasan	Referensi
Asam stearat	γ -Al ₂ O ₃ supported Ni (5-25 NiAl), SiO ₂ supported Ni (10 NiSi), HZSM-5 supported Ni (10NiZSM)	Dilakukan dalam reactor partaian bertekanan tinggi (12-14,5 bar) dengan volume 400 mL. T = 533 – 563 K. Waktu = 360 menit. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm	n-pentadekana n-heksadekana n-heptadekana n-oktadekana	n-heptadekana merupakan produk dominan. Reaksi dekarbonilasi lebih cepat daripada reaksi HDO. Data kinetik berupa konstanta laju reaksi, konstanta Arrhenius dan energi aktivasi Efek katalis : semakin besar <i>loading</i> nikel maka semakin besar juga selektivitas terhadap oktadekanoal dan oktadekana. Efek konsentrasi umpan: semakin besar konsentrasi asam stearate, maka semakin kecil konversinya, namun selektivitas heptadekana konstan	(Kumar dkk., 2014)
Asam oleat	FMoOX/Zeol	Dilakukan dalam reactor semi-partaian bertekanan tinggi (20 bar) volume 100 mL. T = 320 – 380 °C. Jumlah katalis = 10 – 30 mg. Waktu = 120 menit	n-oktadekana i-oktadekana	Temperatur terbaik adalah 360 °C, dengan waktu terbaik 60 menit. Data kinetik berupa konsatanta laju reaksi, konstanta Arrheniu dan energi aktivasi	(Ayodele dkk., 2015)
Trigliserida yang terdiri atas Tripalmitin	γ -Al ₂ O ₃ supported Ni (15NiAl)	Dilakukan dalam reactor partaian bertekanan tinggi (30 bar). T = 553 – 633 K. Katalis digunakan 5-20 w/w%. Waktu	n-pentadekana n-heksadekana n-heptadekana n-oktadekana	TG terkonversi ke FAs dalam waktu yang sangat cepat (~ 0 menit). Reaksi dekarbonilasi lebih dominan dari reaksi deokssigenasi. Data kinetik berupa konsatanta laju reaksi, konstanta Arrhenius dan energi aktivasi	(Yenumala dkk., 2016)

& tristearin (1:2)		reaksi = 360 menit. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm		<p>Efek katalis : konversi asam lemak akan meningkat seiring peningkatan <i>loading</i> katalis karena meningkatnya sisi aktif katalis.</p> <p>Efek tekanan : konversi asam lemak meningkat seiring peningkatan fraksi mol hydrogen pada fasa gas. Namun seiring peningkatan rasio hydrogen terhadap nitrogen, maka produk alkana akan semakin menurun.</p> <p>Efek temperatur : konversi asam lemak akan meningkat seiring peningkatan temperatur.</p>	
Asam stearat	5 wt% Ni- γ -Al ₂ O ₃ 5 wt% Ni/SiO ₂ 5 wt% Pd/C	Dilakukan dalam reactor semi partaian bertekanan tinggi (7,10,15,20,dan 30 bar) dengan volume = 300 mL. T = 300 °C. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm. Waktu reaksi = 6 jam.	n-heptadekana n-oktadekana	Tekanan 30 bar memberikan konversi dan <i>yield</i> C17 terbesar (pada katalis 5 wt% Ni- γ -Al ₂ O ₃) yaitu 99% dan 96%. Selektivitas C18OH dan C17 saat 50% konversi pada tekanan 30 bar juga yang terbesar yaitu 14% dan 88%. Deaktivasi parsial katalis selama reaksi HDO karena adanya penutupan pori oleh deposit karbon. Data kinetic berupa nilai k untuk masing masing reaksi dengan masing masing katalis.	(Jeništová dkk., 2017)
<i>Fatty Acids Methyl Esters</i> (FAME)	5wt% Ni/H-Y-80 & 5 wt% Pd/C	Dilakukan pada reactor semi-partaian. T= 300 °C, P = 30 bar dan V = 300 mL. .. Jumlah katalis 0,25 g.	Oktadekana Heksadekana	Data kinetik nilai k untuk masing masing reaksi	(Hachemi dan Murzin, 2017)

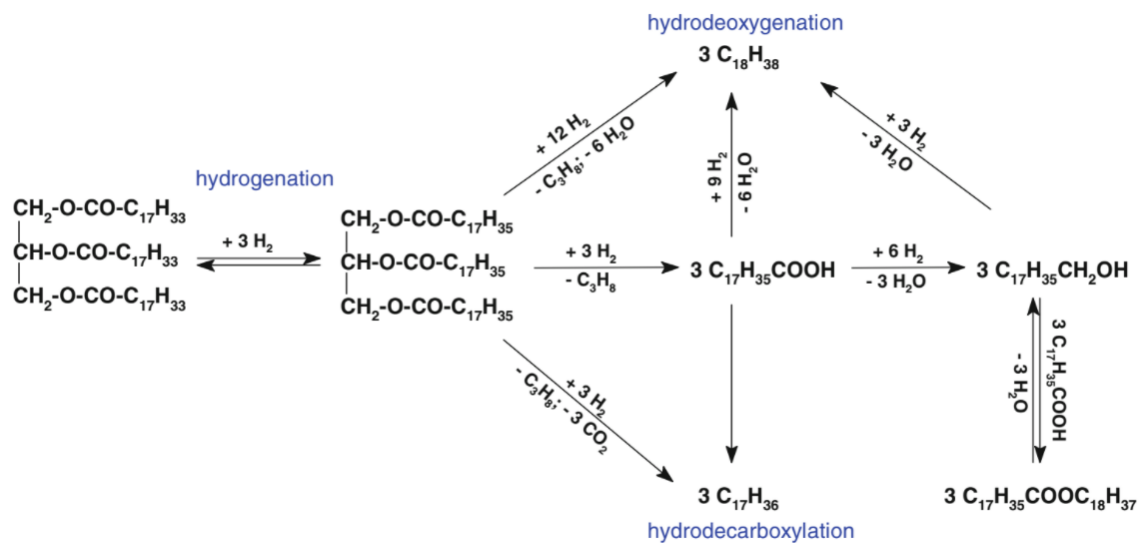
<i>Palm Fatty Acid Distillate</i> (PFAD)	NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	Dilakukan pada reaktor autoclave. T = 350 & 400 °C. Tekanan 32,5 = 40 bar. K. Waktu = 4 jam	n-alkana	Konversi terbesar yaitu 98,7% pada suhu 400 oC tekanan 40 bar rasio pelarut = 2:1 dan jumlah katalis = 3%. Efek katalis : semakin besar <i>loading</i> katalis semakin besar juga konversinya, Efek tekanan : tidak ada pengaruh yang signifikan pada konversi PFAD pada variasi tekanan 40 dan 32,5 bar. Tekanan merupakan parameter yang paling sedikit pengaruhnya terhadap konversi asam lemak.	(Sabarman dkk., 2019)
Asam Laurat	<i>Sulfided</i> NiMo/Al ₂ O ₃	Direaksikan dalam reaktor partaian silinder dengan V= 100 cm ³ . Jumlah katalis = 0,5 g. P = 30 bar. T = 400 °C.	C12 dan C11	Efek temperatur : semakin tinggi temperatur, semakin besar produk <i>cracking</i> dan semakin dominan jalur DCO dan DCO ₂	(Brandão dkk., 2020)

Bejblova dan Kubic (2010) melaksanakan reaksi HDO dengan umpan *refined rapeseed oil* dengan menggunakan katalis CoMo/MCM-41 diperoleh mekanisme seperti pada Gambar 2.3. Mekanisme reaksinya adalah umpan *refined rapeseed oil* dengan kandungan utama asam oleat dihidrogenasi membentuk TG jenuh. Lalu TG jenuh dapat mengalami 3 mekanisme reaksi paralel oleh gas hidrogen, yaitu HDO menjadi oktadekana, DCO₂ menjadi heptadekana, dan *fatty acid*. Lalu *fatty acid* akan bereaksi melalui 3 reaksi paralel yaitu HDO, DCO₂, dan terbentuknya *fatty alcohol*. *Fatty alcohol* akan bereaksi dengan *fatty acid* membentuk *fatty ester* atau bereaksi dengan hydrogen melalui rute HDO. *Fatty ester* sebagai senyawa intermediet yang akan melalui rute HDO. Semakin banyak *fatty ester* yang terbentuk, selektivitas alkana rantai genap akan semakin tinggi dibanding semakin banyak *fatty acid* yang terbentuk.

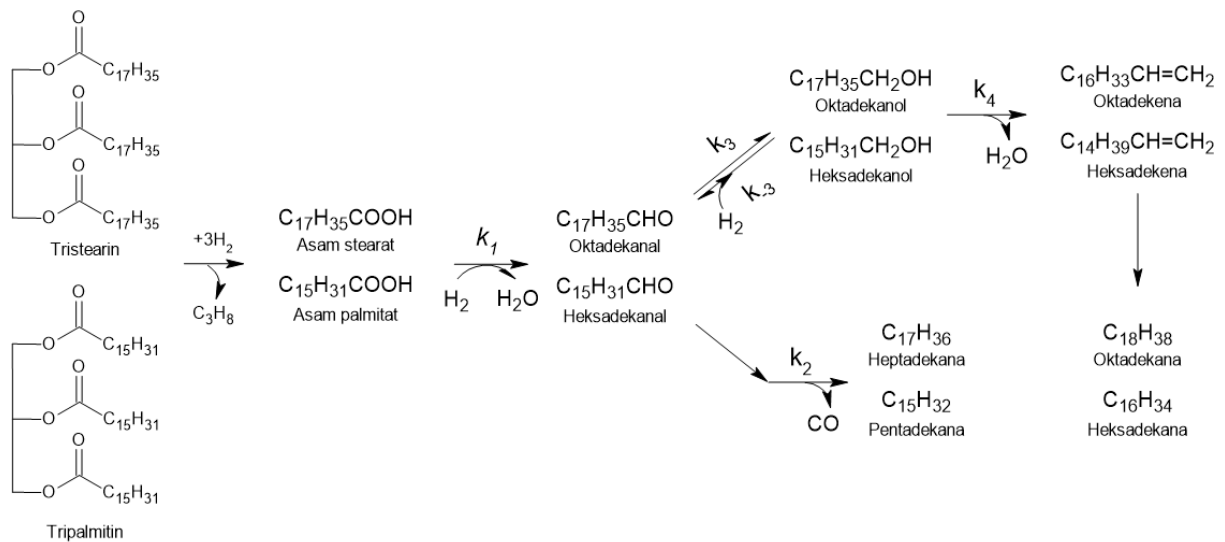
Yenumala dkk. (2016) melaksanakan proses HDO dengan umpan campuran tripalmitin dan tristearin dengan perbandingan mol 1:2 menggunakan katalis Ni/ γ -Al₂O₃. Ditemukan bahwa mayoritas produk dari proses HDO ini adalah hidrokarbon dalam bentuk heptadekana (C₁₇H₃₆) dan pentadekana (C₁₅H₃₂) dengan oktadekana (C₁₈H₃₈) dan heksadekana (C₁₆H₃₄) hadir dalam jumlah yang kecil. Dapat dilihat pada Gambar 2.4, terjadi konversi trigliserida membentuk asam lemaknya. Kemudian, asam lemak akan tereduksi oleh hidrogen menjadi aldehyd. Senyawa aldehyd ini akan mengalami konversi menjadi alkana melalui dua jalur reaksi, yaitu dekarbonilasi dan hidrideoksigenasi. Pada jalur dekarbonilasi, aldehyd terkonversi menjadi heptadekana dan pentadekana, serta CO sebagai *by-product*. Pada jalur hidrideoksigenasi, aldehyd tereduksi oleh hidrogen membentuk alkohol dilanjutkan dengan dehidrasi menjadi olefin dan berakhir dengan hidrogenasi membentuk senyawa oktadekana dan heksadekana. Jalur reaksi pertama, dekarbonilasi, menghasilkan alkana dengan jumlah karbon satu dibawah dari asam lemaknya sedangkan jalur reaksi kedua, hidrideoksigenasi, menghasilkan alkana dengan jumlah karbon yang sama dengan asam lemaknya. Jalur reaksi DCO yang terjadi pada situs logam katalis lebih dominan daripada jalur HDO yang terjadi pada situs asam disebabkan katalis Ni/ γ -Al₂O₃ bersifat asam lemah.

Itthibenchapong dkk (2017) melakukan deoksigenasi PKO dengan menggunakan katalis NiMoS₂/ γ -Al₂O₃ rasio Ni/NiMo = 0,33. Mekanisme reaksi deoksigenasi PKO disajikan pada Gambar 2.5. Trigliserida akan terhidrogenasi menjadi asam lemak bebas dan propana. Propana akan mengalami cracking menjadi etana dan metana dengan adanya gas hidrogen dan pada

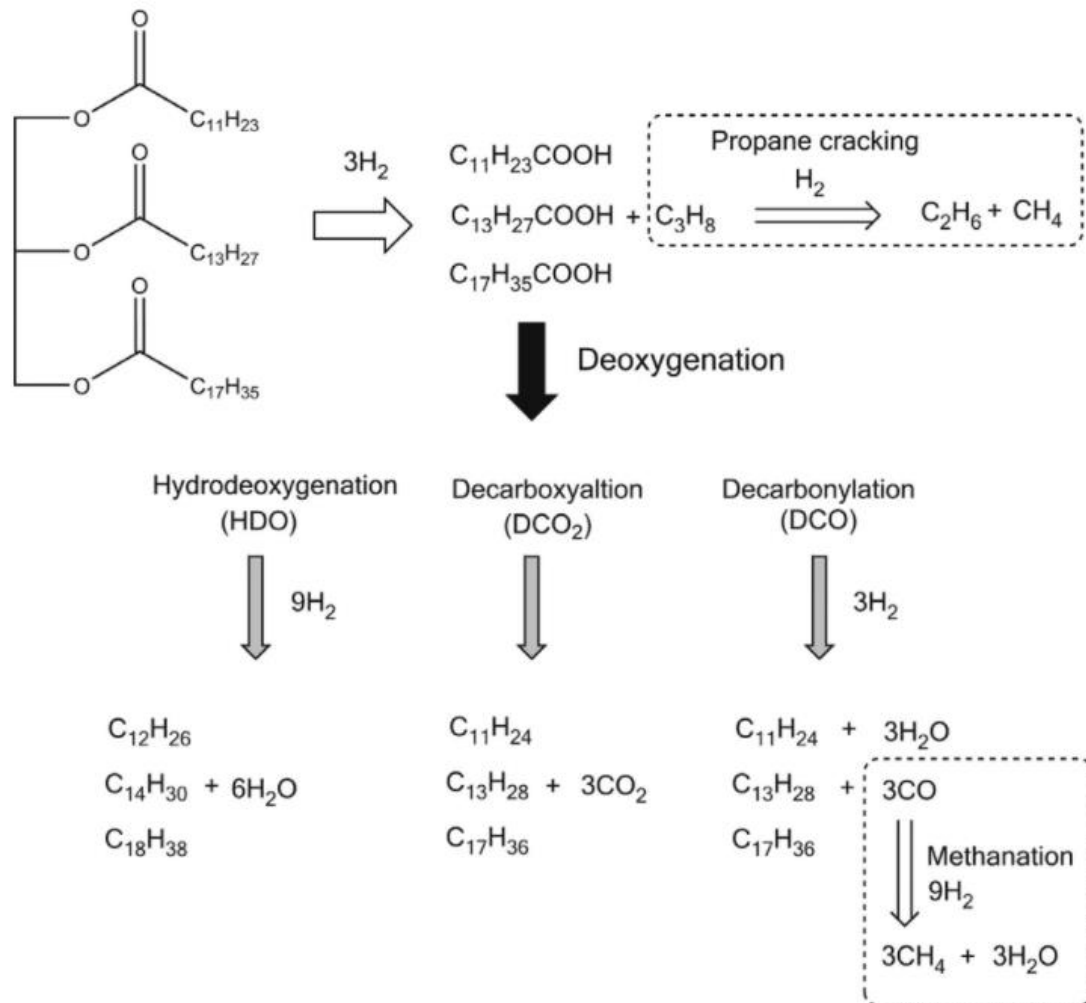
temperatur tinggi (> 330 C). Asam lemak bebas akan mengalami deoksigenasi melalui proses HDO, DCO ataupun DCO₂. Pada proses HDO akan dihasilkan hidrokarbon rantai genap dan uap air, pada DCO₂ akan dihasilkan hidrokarbon rantai ganjil dan gas CO₂ sedangkan pada DCO akan dihasilkan hidrokarbon rantai ganjil, uap air dan gas CO. Gas CO dapat mengalami reaksi metanasi dengan adanya gas hidrogen menjadi metana dan uap air terutama pada tekanan hidrogen tinggi (> 50 bar)



Gambar 2.3 Skema reaksi hidrodeoksigenasi *refined rapeseed oil* (Bejblova dan Kubic, 2010)



Gambar 2.4 Skema reaksi hidrodoksigenasi tripalmitin dan tristearin (Yenumala dkk., 2017)



Gambar 2.5 Skema reaksi deoksigenasi minyak inti kelapa sawit (Itthibenchapong dkk., 2017)

2.5 Katalis

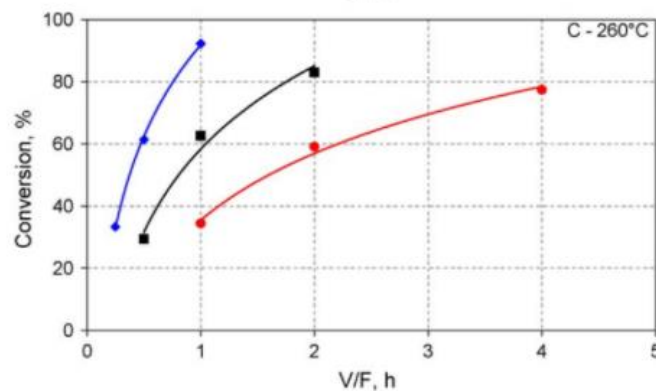
Dalam melaksanakan reaksi, katalis merupakan komponen penting untuk mengoptimisasi distribusi produk dan selektivitas produk (Anuar Sharuddin dkk., 2016). Dalam percobaan ini, diperlukan katalis untuk reaksi hidrideoksigenasi.

Aktivitas hidrogenasi dari logam pada golongan VIII B meningkat seiring peningkatan nomor atom. Sehingga aktivitas hidrogenasi pada logam golongan VIII B periode 3 $\text{Ni} > \text{Co}$. Sedangkan untuk aktivitas hidrogenasi pada periode yang lebih tinggi akan lebih tinggi ($\text{Pt} > \text{Pd} > \text{Ni}$). Oleh karena itu, logam platinum, palladium maupun Nikel sering digunakan sebagai katalis dalam proses HDO. Selain itu, logam golongan VIB seperti molibdenum (Mo) juga terbukti efektif dalam proses *hydrotreating*. Katalis berbasis logam platinum dan palladium lebih jarang digunakan karena harganya yang mahal karena termasuk logam mulia. Sementara logam nikel lebih melimpah dan murah dibanding Pt serta Pd.

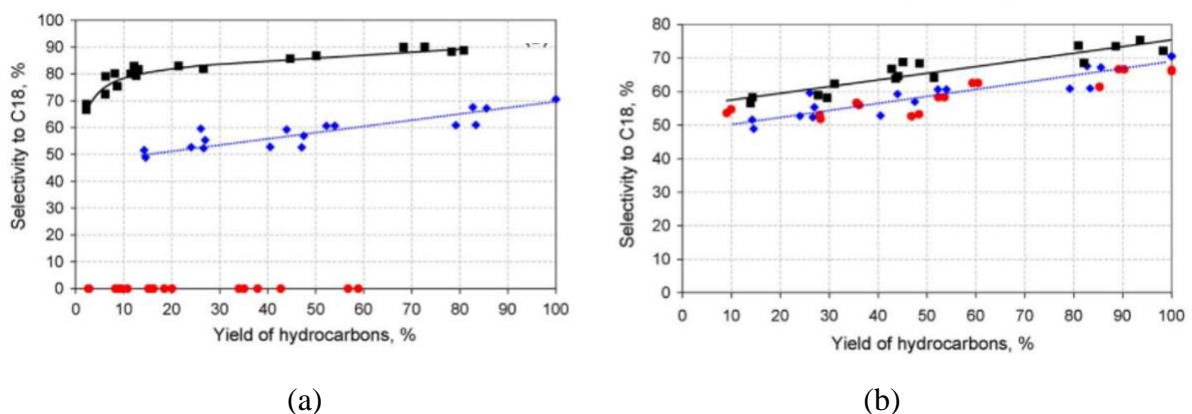
Katalis yang umum digunakan untuk reaksi HDO adalah katalis logam mulia, logam sulfida ataupun logam dengan support. $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ dan $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ disulfidasi adalah katalis yang banyak digunakan untuk HDO. Namun penggunaan katalis disulfidasi akan membentuk kontaminan sulfur dan reduksi katalis pada reaktan yang kandungan sulfurnya rendah (Mohammad dkk., 2013). Reaksi HDO untuk minyak nabati bersifat eksotermik sehingga akan ada peningkatan temperatur. Peningkatan temperatur dapat menyebabkan katalis terdeaktivasi (Ancheyta, 2016). Selain peningkatan temperatur, tekanan parsial uap air yang terbentuk dari hasil reaksi HDO asam lemak dalam reaktor dapat mengurangi aktivitas katalis hingga 1/3 dari aktivitas katalis baru (Laurent dan Delmon, 1994). Deaktivasi parsial katalis selama reaksi HDO dapat terjadi karena adanya penutupan pori oleh deposit karbon (Jeništová dkk., 2017).

Katalis Ni, Mo, dan NiMo berpenyangga alumina merupakan katalis yang banyak diteliti untuk reaksi deoksigenasi saat ini. Katalis yang tidak berpenyangga memberikan rasio hidrokarbon rantai genap/ganjil yang lebih rendah dibanding katalis berpenyangga seperti Al_2O_3 (Zhang dkk., 2014). Kubicka dan Kaluza (2010) telah menguji kinerja katalis Ni, Mo dan NiMo dengan umpan refined rapeseed oil, diperoleh urutan katalis yang memberikan konversi tinggi ke rendah adalah $\text{NiMo} > \text{Mo} > \text{Ni}$. Katalis Mo memiliki waktu tinggal 2 kali lipat dan 4 kali lipat untuk Ni untuk memberikan konversi yang sama dengan NiMo seperti yang ditunjukkan pada

Gambar 2.6. Katalis Ni memberikan selektivitas yang sangat tinggi pada n-heptadekana, sementara Katalis Mo memberikan selektivitas yang tinggi pada n-oktadekana. Hal ini menunjukkan bahwa katalis Ni lebih menyukai rute DCO₂ sedangkan katalis Mo lebih menyukai rute HDO, seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.7 (a). Sementara itu, katalis NiMo memberikan selektivitas cukup baik terhadap n-oktadekana. Rasio Ni pada katalis NiMo juga akan memengaruhi kinerja katalis. Pada rasio Ni/(Ni+Mo) lebih rendah (seperti 0,2), memberikan selektivitas n-oktadekana yang lebih tinggi seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.7 (b) (Kubic dan Kaluza, 2010). Menurut Burimsitthigul dkk (2021), konversi, produk n-alkana dan *yield* C18 mencapai nilai maksimum pada rasio Ni/(Ni+Mo) = 0,2, pada rasio yang lebih rendah atau lebih tinggi nilai *yield* C18 akan berkurang.



Gambar 2.6 Konversi TG pada katalis NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,3 (biru), Mo (hitam), dan Ni (merah). T = 260 °C, P = 3,5 MPa (Kubic dan Kaluza, 2010).



Gambar 2.7 Selektivitas n-oktadekana (HDO) terhadap yield hidrokarbon pada katalis (a) NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,3 (biru), Mo (hitam), dan Ni (merah). T = 260 280 °C, P = 3,5 MPa, V/F = 0,25 – 4 h ; (b) NiMo dengan Ni/Ni+Mo = 0,2

(hitam), 0,3 (biru), dan 0,4 (merah). $T = 260 - 280\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P = 3,5\text{ MPa}$, $V/F = 0,25 - 1\text{ h}$ (Kubic dan Kaluza, 2010).

Katalis HDO yang sudah komersial adalah NiMo dan CoMo terbukti efektif untuk *hydrotreatment* bio-oil (Balagurumurthy dkk., 2015). Namun katalis CoMo menghasilkan produk olefin yang disebabkan oleh aktivitas hidrogenasi yang lebih rendah dibanding NiMo. Selain itu, telah diteliti juga katalis berbasis tungsten (NiW). Namun katalis NiW lebih menyukai jalur DCO_2 dan DCO dibanding HDO (Toba dkk., 2011).

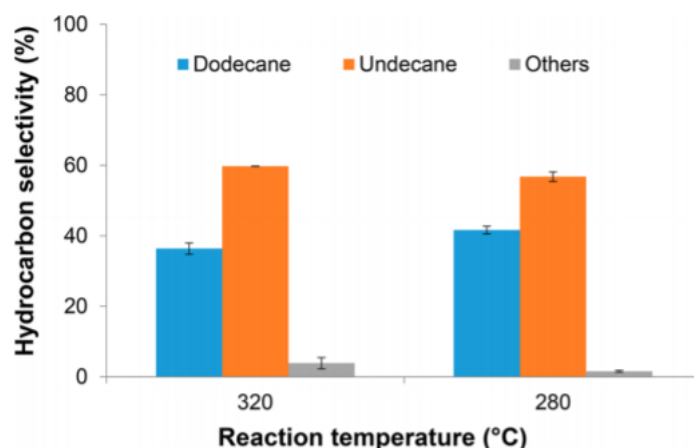
2.6 Efek Kondisi Operasi

Dalam melaksanakan reaksi, kondisi operasi akan memberikan dampak terhadap kinerja proses hidredeoksigenasi, seperti selektivitas dan konversi minyak nabati (Khan dkk., 2019). Kondisi operasi yang berpengaruh terhadap kinerja proses HDO adalah temperatur, tekanan, dan waktu tinggal.

2.6.1 Efek Temperatur

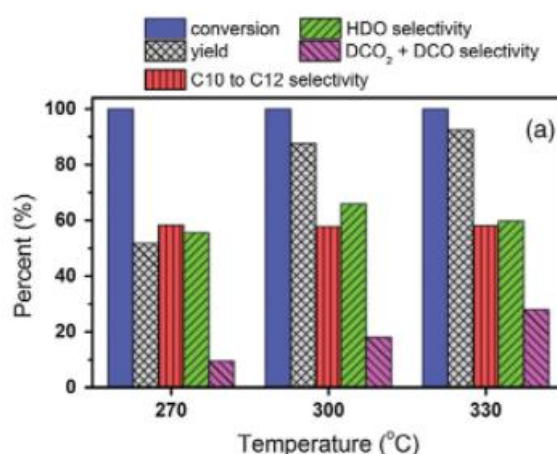
Temperatur merupakan salah satu parameter yang dapat mempengaruhi kinerja proses HDO trigliserida seperti konversi, distribusi produk, dan selektivitas produk. Temperatur juga akan berdampak terhadap laju deaktivasi katalis yang akan mempengaruhi efisiensi proses HDO minyak nabati (Khan dkk., 2019).

Yang dan Carreon (2017) melaksanakan reaksi HDO asam laurat pada temperatur 280 dan 320 $^{\circ}\text{C}$ menggunakan katalis Pt/ZIF-67 Membrane/Zeolite 5A. Ditemukan pada temperatur yang lebih tinggi (320 $^{\circ}\text{C}$), perolehan produk hasil *cracking* akan meningkat sehingga perolehan produk yang diinginkan akan menurun. Ditemukan juga bahwa dengan meningkatnya temperatur dari 280 $^{\circ}\text{C}$ ke 320 $^{\circ}\text{C}$, selektivitas produk n-dodekana akan menurun akibat proses deoksigenasi akan cenderung memilih jalur reaksi DCO atau DCO_2 yang menghasilkan senyawa n-undekana seperti pada Gambar 2.8.



Gambar 2.8 Efek temperatur terhadap deoksigenasi asam laurat pada tekanan hidrogen 20 bar dan waktu reaksi 2 jam (Yang dan Carreon, 2017).

Temuan ini juga didukung oleh penelitian oleh Brandão dkk (2020) yang melaksanakan reaksi HDO asam laurat pada rentang temperatur 280-400 °C menggunakan katalis NiMo-Al₂O₃. Pada waktu tinggal yang sama, reaksi dengan temperatur tinggi (400 °C) memiliki nilai konversi yang paling tinggi. Walaupun konversinya tinggi, perolehan alkana pada rentang yang diinginkan menurun akibat meningkatnya perolehan produk *cracking*. Pada temperatur tinggi, selektivitas n-dodekana juga menurun karena hal yang sama dimana reaksi deoksigenasi akan cenderung memilih jalur reaksi DCO atau DCO₂ yang akan menghasilkan n-undekana. Selain itu, Itthibenchapong dkk (2017) menemukan bahwa pada temperatur tinggi, deoksigenasi minyak nabati akan memilih jalur reaksi DCO dan DCO₂ seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.9.



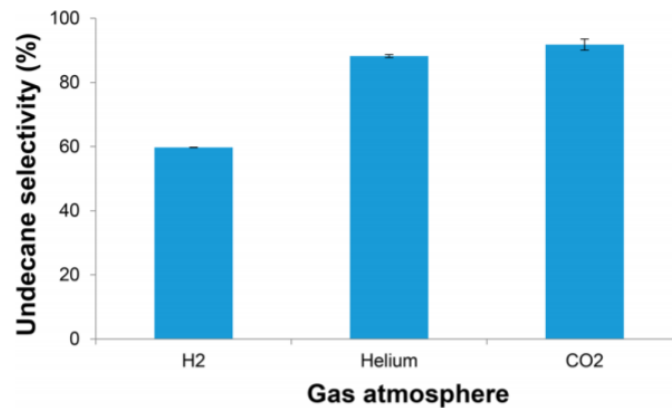
Gambar 2.9 Efek temperatur terhadap deoksigenasi PKO pada tekanan hidrogen 50 bar dan LHSV 1 jam⁻¹ pada produk cair (Itthibenchapong dkk., 2017).

Berdasarkan temuan-temuan diatas, dapat disimpulkan bahwa temperatur akan berdampak signifikan terhadap konversi, jalur reaksi dan selektivitas produk. Ditemukan dengan meningkatnya temperatur, konversi akan meningkat namun bersamaan dengan meningkatnya perolehan produk *cracking*. Selain itu, pada temperatur tinggi reaksi deoksigenasi cenderung terjadi melalui jalur reaksi DCO dan DCO₂ daripada jalur reaksi HDO yang akan berdampak terhadap selektivitas produk yang diinginkan.

2.6.2 Efek Tekanan

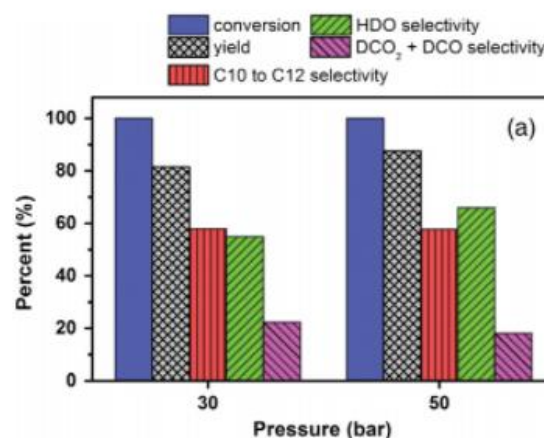
Tekanan merupakan salah satu parameter yang dapat mempengaruhi proses deoksigenasi terutama pada jalur reaksi yang akan terpilih selama proses DO trigliserida. Dalam proses deoksigenasi minyak nabati, dapat digunakan gas H₂ murni atau kombinasi H₂ dengan gas inert seperti Ar, N₂, He, dll. Perbandingan gas yang digunakan dapat mempengaruhi properti *cold flow* produk hidrokarbon, yang merupakan parameter penting dalam spesifikasi avtur. Juga ditemukan bahwa reaksi HDO yang dilakukan menggunakan atmosfer inert seperti N₂, He, dan Ar akan mengarah ke terjadinya *cracking*, sebaliknya untuk reaksi HDO menggunakan H₂ sebagai pereaksinya (Khan dkk., 2019).

Yang dan Carreon (2017) melaksanakan reaksi HDO asam laurat menggunakan katalis NiMo-Al₂O₃ dan variasi gas pereaksi berupa hidrogen (*reducing*), helium (inert), dan CO₂ (oksidan). Ditemukan bahwa pada reaksi HDO yang menggunakan gas helium dan CO₂, selektivitas senyawa n-undekana mencapai nilai berturut-turut sekitar 89% dan 94% yang menunjukkan reaksi deoksigenasi terjadi melalui mekanisme DCO atau DCO₂. Sedangkan reaksi menggunakan gas H₂ memiliki selektivitas n-undekana yang lebih rendah, sekitar 60%, dan selektivitas n-dodekana meningkat menjadi 30% seperti yang ditunjukkan pada Gambar 2.10. Hal ini menunjukkan bahwa reaksi deoksigenasi yang dilakukan menggunakan gas pereaksi H₂ akan lebih memilih jalur reaksi HDO daripada menggunakan gas pereaksi inert atau oksidan seperti He dan CO₂.



Gambar 2.10 Efek atmosfer gas terhadap deoksigenasi asam laurat pada suhu 320 °C, waktu reaksi 2 jam, dan tekanan 20 bar (Yang dan Carreon, 2017).

Berdasarkan percobaan yang dilakukan oleh Kimura dkk. (2013) mengenai hidrokonversi minyak kelapa menggunakan katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ pada rentang tekanan hidrogen 4-8 bar. Ditemukan bahwa pada tekanan hidrogen yang lebih rendah, proses deoksigenasi akan lebih banyak menghasilkan hidrokarbon rantai ganjil akibat terjadinya reaksi melalui mekanisme DCO₂. Sedangkan, pada tekanan hidrogen yang lebih tinggi, perolehan produk hidrokarbon rantai genap akan meningkat. Hal ini juga didukung oleh hasil penelitian Itthibenchapong dkk (2017), semakin tinggi tekanan hidrogen maka semakin besar selektivitas HDO seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.11. Namun, di sisi lain, semakin tinggi tekanan hidrogen maka metanasi gas CO menjadi metana juga akan semakin meningkat karena reaksi metanasi lebih disukai pada tekanan hidrogen yang tinggi (Itthibenchapong dkk., 2017).



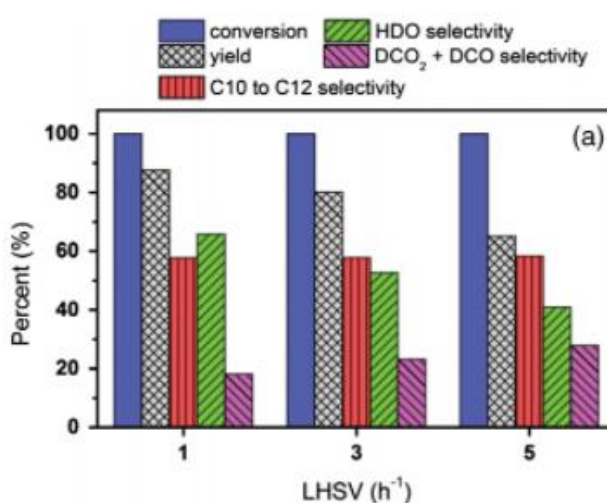
Gambar 2.11 Efek tekanan hidrogen terhadap deoksigenasi PKO pada suhu 300 °C LHSV 1 jam⁻¹ pada produk cair (Itthibenchapong dkk., 2017).

Dari temuan-temuan ini, dapat disimpulkan bahwa penggunaan hidrogen sebagai gas atmosfer pereaksi akan meningkatkan selektivitas produk hidrokarbon rantai genap. Selain itu, dengan meningkatnya tekanan parsial hidrogen, selektivitas produk hidrokarbon rantai genap akan meningkat.

2.6.3 Efek Waktu Tinggal

Waktu tinggal dapat berarti perbandingan antara laju alir massa umpan terhadap massa katalis dalam sistem atau perbandingan antara laju alir volumetrik umpan terhadap volume reaktor. Waktu tinggal biasanya dikorelasikan dengan kecepatan ruang atau *space velocity* (SV) yang merupakan proporsional invers dari waktu tinggal (h^{-1}). *Liquid Hourly Space Velocity* (LHSV) menunjukkan perbandingan laju alir volumetrik umpan terhadap volume reaktor dan *Weight Hourly Space Velocity* (WHSV) menunjukkan perbandingan laju alir massa umpan terhadap massa katalis yang digunakan.

Itthibenchapong dkk. (2017) melaksanakan reaksi deoksigenasi minyak inti kelapa sawit menggunakan katalis $\text{Ni-MoS}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ dan menemukan dengan nilai LHSV yang tinggi, reaksi deoksigenasi akan lebih memilih jalur reaksi DCO dan DCO_2 daripada jalur reaksi HDO seperti yang ditunjukkan oleh Gambar 2.12. Sehingga, selektivitas produk hidrokarbon rantai genapnya lebih rendah. Juga perlu diperhatikan bahwa pada LHSV tinggi dan temperatur tinggi, reaksi akan menghasilkan gas CO yang akan mendorong jalur reaksi DCO_2 .



Gambar 2.12 Efek LHSV terhadap deoksigenasi PKO pada suhu 300 °C dan tekanan hidrogen 50 bar pada produk cair (Itthibenchapong dkk., 2017).

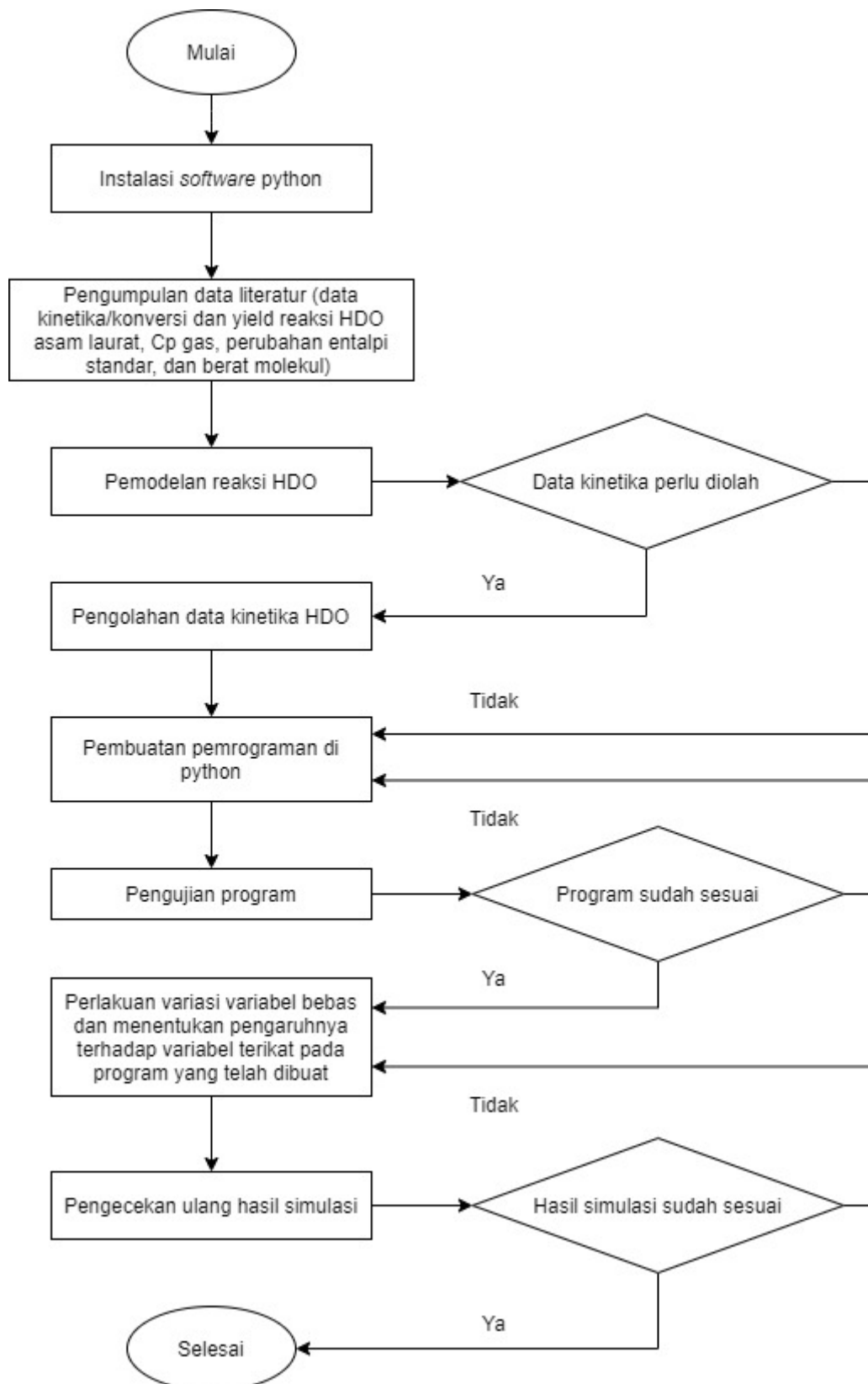
Selain itu, Anand dkk. (2016) melakukan proses deoksigenasi minyak jarak dengan katalis *mesoporous* silika pada temperatur 340-420 °C. Ditemukan pada temperatur 420 °C, terjadi peningkatan perolehan produk *cracking* dari 6% menjadi 35% ketika kecepatan ruang diturunkan dari 12 jam⁻¹ menjadi 0,5 jam⁻¹. Peristiwa yang serupa juga terjadi pada proses deoksigenasi minyak kedelai, bunga matahari, dan *waste cooking oil*. *Cracking* akan semakin meningkat dengan meningkatnya temperatur dan waktu tinggal. Sehingga, waktu tinggal perlu dioptimasi untuk mendapatkan konversi dan perolehan senyawa hidrokarbon yang optimal.

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Tahapan Penelitian

Penelitian ini terbagi atas tahapan studi literatur, pengumpulan data, pengolahan data dan permodelan, serta simulasi. Permodelan reactor diawali dengan instalasi *software* python pada laptop/PC. Selanjutnya dilakukan studi literatur mengenai produksi bioavtur, mekanisme dan kinetika reaksi HDO. Setelah semua data literatur dikumpulkan, model reaksi HDO dibuat berdasarkan literatur yang ada. Jika pada literatur terdapat mekanisme dan data kinetika maka data tersebut dapat langsung dipakai untuk simulasi. Jika pada literatur hanya terdapat hasil reaksi seperti konversi, konsentrasi awal dan akhir, selektivitas ataupun *yield*, maka data tersebut diolah terlebih dahulu untuk memperoleh data kinetik berupa konstanta laju reaksi dan/atau energi aktivasi serta konstanta Arrhenius yang akan digunakan dalam pembuatan program. Program diuji dengan kesesuaian terhadap hasil data kinetik yang diperoleh. Jika belum sesuai, maka program diedit dan disusun ulang. Jika sudah sesuai maka dapat dilanjutkan dengan melakukan simulasi dan mengubah variabel bebas sesuai dengan variasi yang telah ditentukan. Selanjutnya dilakukan pengecekan hasil simulasi untuk memastikan apakah terdapat hasil yang tidak sesuai dengan teori, jika sudah sesuai maka tahapan penelitian sudah selesai. Diagram alir tahapan penelitian disajikan pada Gambar 3.1.



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.2 Dasar Pemodelan

Proses deoksigenasi asam laurat melibatkan reaksi paralel yang melibatkan proses hidrodeoksigenasi, dekarboksilasi dan dekarbonilasi serta senyawa asam laurat, undekana, dodekana, hidrogen, karbondioksida, dan air. Simulasi ini didasarkan pada data perolehan reaksi HDO asam laurat menjadi alkana C11 dan C12 menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ (4,5%-berat Ni 19,3%-berat Mo) pada kondisi operasi temperatur 280-340 °C, tekanan H₂ 30 bar, rasio H₂/umpan = 300-v/v, dan waktu reaksi 1-6 jam. Data mentah berupa indeks keasaman pada berbagai kondisi operasi disajikan pada Tabel 3.1. Data mentah berupa yield undekana, dodekana dan produk *cracking* disajikan pada Tabel 3.2.

Tabel 3.1 Data indeks keasaman pada berbagai kondisi operasi (Brandão dkk., 2020)

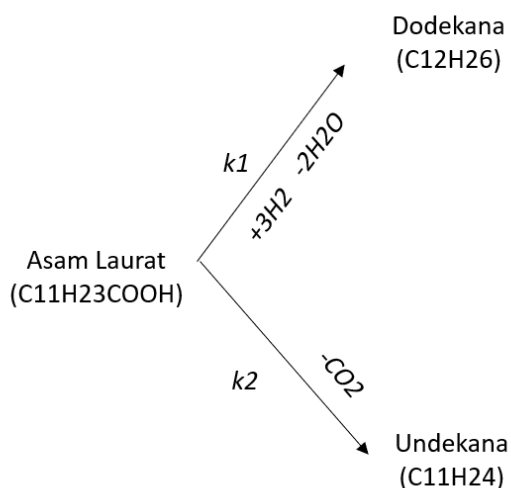
No	Perlakuan	Indeks Keasaman
1	Asam Laurat	280,8
2	400 °C, 1 jam	0,3
3	340 °C, 1 jam	17,8
4	340 °C, 3 jam	0,3
5	280 °C, 3 jam	19,0
6	280 °C, 6 jam	0,3

Tabel 3.2 Data yield undekana, dodekana dan produk *cracking* pada berbagai kondisi operasi (Brandão dkk., 2020)

No	Perlakuan	Yield C12 (%)	Yield C11 (%)	Yield <C11 (%)
1	400 °C, 1 jam	26,9	53,6	17,8
2	340 °C, 3 jam	35,2	61,5	2,4
3	280 °C, 6 jam	41,8	54,4	2,7

Karena data produk hasil DCO dan DCO₂ tidak diberikan pada sumber jurnal yang digunakan, maka diasumsikan mekanisme reaksi HDO asam laurat hanya terdiri atas reaksi HDO dan reaksi DCO₂. Selain itu, pada hasil distribusi produk dengan FTIR hanya menunjukkan senyawa alkana, maka diasumsikan mekanisme yang terjadi konversi asam laurat langsung ke

dodekana melalui rute HDO dan ke undekana melalui rute DCO₂, dengan tidak memperhitungkan senyawa intermediat yang mungkin terbentuk seperti *fatty alcohol*, *fatty ester* dan lain lain. Selain itu, produk *cracking* yang dihasilkan pada temperatur 280 – 340 C tidak signifikan jumlahnya, sehingga dalam memodelkan mekanisme reaksi tidak meninjau terbentuknya produk *cracking*. Mekanisme reaksi HDO asam laurat tertera pada Gambar 3.2



Gambar 3.2 Mekanisme reaksi HDO asam laurat

Persamaan laju reaksi, neraca massa di sepanjang reaktor, dan neraca energi di sepanjang reaktor pada reaksi HDO asam laurat di dalam reaktor pipa adiabatik ideal dapat dilihat pada Lampiran B.

3.3 Prosedur Kerja

Simulasi konseptual reaktor produksi bioavtur ini terdiri dari tahapan studi literatur, pengumpulan data, pengolahan data dan permodelan, serta simulasi reaktor yang dilakukan menggunakan bahasa pemrograman Python, dan diakhiri dengan pemaparan hasil.

3.3.1 Studi Literatur dan Pengumpulan Data

Studi literatur dilakukan untuk melengkapi data sebagai dasar simulasi reaktor. Simulasi HDO asam laurat dilakukan dengan hasil studi literatur yang memberikan data konversi terhadap

waktu reaksi dan perolehan senyawa di akhir reaksi. Data konversi dan *yield* akan digunakan untuk mendapatkan parameter kinetika reaksi. Selain data kinetika reaksi, diperlukan juga data, panas reaksi dan kapasitas panas senyawa.

3.3.2 Permodelan dan Pengolahan Data Kinetika Reaksi HDO

Model reaksi HDO diperoleh dari literatur jika dapat diperoleh langsung dari literturnya. Jika model reaksi tidak ada, akan dibuat model reaksi sebagai dasar permodelan simulasi. Jika data kinetika reaksi HDO yang diperoleh dari penelitian sebelumnya sudah lengkap dengan konstanta laju reaksi dan/atau konstanta Arrhenius dan energi aktivasi, maka data kinetika tersebut sudah siap untuk digunakan pada simulasi reaktor PFR dengan kondisi reaksi dan mekanisme reaksi yang sesuai dengan data tersebut. Jika data kinetika masih berupa %*yield*, %konversi, %selektivitas atau konsentrasi awal dan akhir pada waktu dan/atau suhu yang berbeda, maka data harus diolah dahulu agar menemukan konstanta laju reaksi maupun energi aktivasi dan konstanta Arrhenius. Data yang didapat dari artikel ilmiah karangan Brandão dkk. (2020) meliputi nilai %konversi dan %*yield* pada rentang temperatur 280-400 °C dan tekanan 30 bar. Sehingga harus diolah untuk mendapatkan orde reaksi, konstanta Arrhenius dan energi aktivasi.

Pengolahan data dimulai dengan mencari orde reaksi. Dalam menentukan orde reaksi, diasumsikan gas hidrogen tidak berpengaruh terhadap laju reaksi. Penentuan orde reaksi dapat dilakukan dengan cara tabulasi konstanta laju reaksi pada berbagai orde reaksi. Orde reaksi didapat ketika nilai konstanta laju reaksi antara data pada temperatur yang sama memiliki nilai yang hampir sama. Orde laju reaksi diperkirakan tidak akan jauh dari 1 sesuai dengan mekanisme dan kinetika HDO asam lemak/TG yang sudah ada. Setelah itu, nilai konstanta laju reaksi rata rata dapat dihitung. Selanjutnya, nilai energi aktivasi dan konstanta Arrhenius dihitung dengan cara mengalurkan nilai $\ln(k)$ terhadap $1/T$, lalu diregresikan secara linear sehingga diperoleh Persamaan 3.1

$$\ln(k) = m * \frac{1}{T} + c \quad (3.1)$$

Lalu nilai energi aktivasi dapat dihitung dengan Persamaan 3.2

$$Ea = -m \times R \quad (3.2)$$

Dimana R adalah konstanta gas ideal (J/mol.K), dan Ea adalah energi aktivasi (J/mol)

Selanjutnya konstanta Arrhenius dihitung dengan Persamaan 3.3

$$A = \exp(c) \quad (3.3)$$

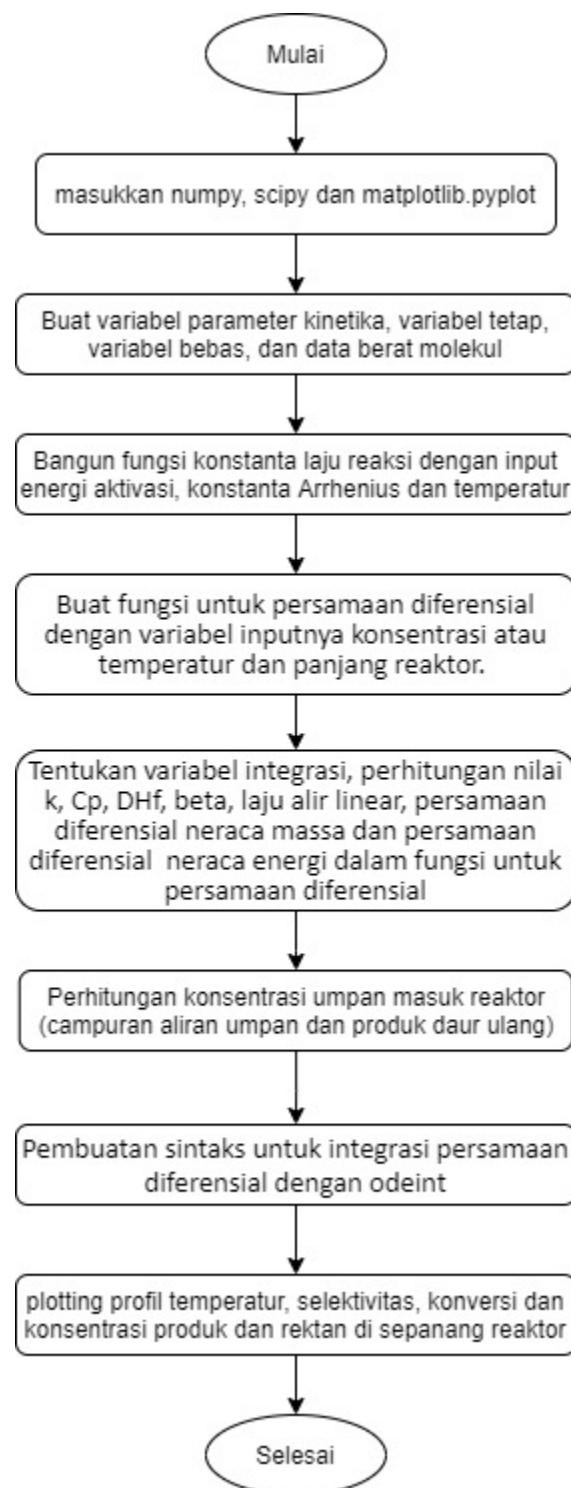
Setelah semua data yang diperlukan terkumpul, data tersebut kemudian digunakan untuk melakukan simulasi reaktor HDO pada program Python berdasarkan persamaan neraca massa dan energi reaktor seperti pada Persamaan 3.4 dan 3.5.

$$u \left(\frac{TP_0}{T_{0P}} \right) \frac{dC_i}{dz} = k_i \cdot C_i \quad (3.4)$$

$$\rho C_p u \left(\frac{TP_0}{T_{0P}} \right) \frac{dT}{dz} = \sum (-\Delta H_{ri}) |r_i| \quad (3.5)$$

3.3.3 Simulasi Reaktor

Simulasi reaktor reaksi HDO Asam Laurat dilakukan mengikuti langkah kerja yang disajikan pada Gambar 3.3. Algoritma sekaligus *script* program Python yang digunakan dalam simulasi reaktor disajikan dalam Tabel A.1 pada Lampiran A.



Gambar 3.3 Diagram alir prosedur simulasi reaktor pada python

3.4 Variasi Percobaan

Dalam simulasi yang dilakukan terdapat 3 jenis variabel, yaitu variabel kontrol, variabel bebas dan variabel terikat. Variabel kontrol adalah variabel yang dibuat tetap selama proses simulasi. Variabel kontrol berguna untuk mendapatkan hubungan variabel bebas terhadap variabel terikat. Variabel bebas adalah variabel yang dibuat berbeda untuk setiap percobaan. Variabel terikat adalah variabel yang nilainya berubah jika nilai variabel bebas diubah.

3.4.1 Variabel Kontrol

Variabel kontrol pada simulasi reaksi HDO disajikan pada Tabel 3.3

Tabel 3.3 Variabel kontrol pada simulasi reaksi HDO di PFR

Variabel kontrol	Variasi
Katalis	NiMo/Al ₂ O ₃ disulfidasi, Ni = 4,5%-berat, Mo = 19,3%-berat
Dimensi reaktor	Panjang 3 m, Volume 6 m ³ , Diameter 1,6 m
Tekanan	30 bar
Perbandingan H ₂ /umpan asam laurat	300 v/v (Nm ³ H ₂ /m ³ asam laurat)

3.4.2 Variabel Terikat

Variabel terikat yang ditinjau pada simulasi reaksi HDO pada PFR adalah selektivitas, konversi, dan temperatur. Konversi adalah seberapa besar asam laurat bereaksi selama proses HDO yang dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.6. Selektivitas adalah seberapa besar produk yang diinginkan dihasilkan dari reaksi terhadap total mol produk yang dihasilkan dari reaksi tersebut yang dapat dihitung menggunakan Persamaan 3.7.

$$X_{\text{HDO}} = \frac{C_{\text{LA umpan}} - C_{\text{LA produk}}}{C_{\text{LA umpan}}} \times 100\% \quad (3.6)$$

$$S_{\text{HDO}} = \frac{C_{\text{DD}}}{C_{\text{LA umpan}} - C_{\text{LA produk}}} \times 100\% \quad (3.7)$$

3.4.3 Variabel Bebas

Variasi yang dilakukan pada simulasi reaksi HDO adalah :

1. Temperatur umpan masuk reaktor 280 °C, 300 °C, 320 °C, dan 340 °C.
2. Fraksi massa umpan asam laurat (5, 20, 40, 60, 80 %-wt)
3. LHSV (1, 1/3, dan 1/6 jam⁻¹)

3.5 Jadwal Kerja

Rencana jadwal kerja penelitian yang akan dilakukan tertera pada Tabel 3.4

Tabel 3.4 Rencana jadwal kerja penelitian

Kegiatan	Waktu (minggu)														
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
Instalasi <i>software</i> python															
Pengumpulan data															
Pengolahan data dan pemodelan															
Mempelajari python															
Pembuatan program pada python															
Pengujian program dan model															
Perlakuan variasi variabel bebas pada simulasi															
Pengecekan ulang hasil simulasi & modifikasi program															
Pembuatan laporan															

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Model Reaksi

4.1.1 Data Fisik dan Kimia

Data literatur yang dibutuhkan adalah data perubahan entalpi pembentukan, kapasitas panas dan berat molekul masing masing senyawa seperti yang disajikan pada Tabel 4.1, 4.2, dan 4.3.

Tabel 4.1 Data fisik dan kimia senyawa kimia organik

Senyawa	Cp liq				ΔH_f		
	$C_p = A + BT + CT^2 + DT^3 \left(\frac{J}{mol \cdot K} \right)$				$\Delta H_f = A + BT + CT^2 \left(\frac{kJ}{mol} \right)$		
	A	B	C	D	A	B	C
Asam laurat	50,80	2,258	$-4,966 \times 10^{-3}$	$4,377 \times 10^{-6}$	-582,24	-0,2311	$1,255 \times 10^{-4}$
n-Dodekana	84,49	2,036	$-5,098 \times 10^{-3}$	$5,218 \times 10^{-6}$	-225,66	-0,2598	$1,382 \times 10^{-4}$
n-Undekana	94,17	1,781	$-4,630 \times 10^{-3}$	$4,968 \times 10^{-6}$	-208,56	-0,2469	$1,320 \times 10^{-4}$

Tabel 4.2 Data fisik dan kimia senyawa anorganik

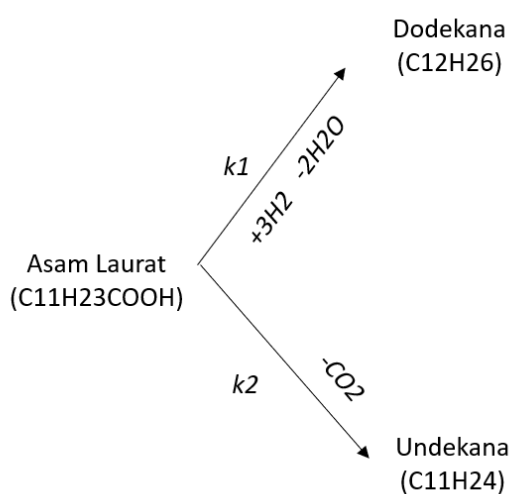
Senyawa	C_p^{ig} / R			$\Delta H_{f,298}$
	$\frac{C_p^{ig}}{R} = A + BT + CT^{-2}$			J/mol
	A	B	C	
Hidrogen	3,249	$0,422 \times 10^{-3}$	$0,083 \times 10^5$	0
Air	3,470	$1,45 \times 10^{-3}$	$0,121 \times 10^5$	-241.818
CO2	5,457	$1,045 \times 10^{-3}$	$-1,157 \times 10^5$	-393.509

Tabel 4.3 Data berat molekul senyawa

Senyawa	Rumus Molekul	MW (kg/kmol)
Asam laurat	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	200,321
n-Dodekana	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}$	184,322

Senyawa	Rumus Molekul	MW (kg/kmol)
n-Undekana	$C_{11}H_{24}$	170,295
Hidrogen	H_2	2,00
Air	H_2O	18,015
Karbon dioksida	CO_2	44,01

4.1.2 Model Reaksi dan Asumsi yang Digunakan



Gambar 4.1 Model reaksi HDO

Asumsi yang digunakan:

1. Pengaruh hidrogen terhadap laju reaksi tidak ada karena hidrogen yang digunakan berlebih
2. Dalam reaksi tidak hanya terjadi HDO namun juga terjadi DCO₂ yang saling bersaing.
3. Dalam reaksi deoksigenasi asam laurat dapat terjadi *cracking*, namun nilainya sangat kecil sehingga **dapat diabaikan**.

4.1.3 Penentuan Parameter Kinetika Reaksi HDO

Penentuan parameter kinetika reaksi HDO dilakukan menggunakan data reaksi dari percobaan Brandão dkk. (2020) yang menyajikan data konversi dan *yield* reaksi HDO asam laurat seperti pada Tabel 4.4 dan 4.5.

Tabel 4.4 Nilai indeks keasaman masing masing kondisi

No	Perlakuan	Indeks Keasaman
1	Asam laurat	280,8
2	400 °C, 1 h	0,3
3	340 °C, 1 h	17,8
4	3 h	0,3
5	280 °C, 3 h	19,0
6	6 h	0,3

Tabel 4.5 Data *yield* dodekana dan undekana pada masing masing kondisi

No	Perlakuan	Yield C12 (%)	Yield C11 (%)	Yield <C11 (%)
1	400 °C, 1 jam	26,9	53,6	17,8
2	340 °C, 3 jam	35,2	61,5	2,4
3	280 °C, 6 jam	41,8	54,4	2,7

Nilai indeks keasaman awal dan akhir pada Tabel 4.4 dapat digunakan untuk menghitung konversi reaksi menggunakan Persamaan 4.1 untuk mendapatkan data konversi reaksi pada Tabel 4.6.

$$\text{Konversi} = 1 - \frac{\text{Indeks Keasaman Akhir}}{\text{Indeks Keasaman Awal}} \quad (4.1)$$

Tabel 4.6 Nilai indeks keasaman masing masing kondisi dan konversinya

No	Perlakuan	Indeks Keasaman	Konversi
1	Asam Laurat	280,8	
2	400 °C, 1 h	0,3	0,9989
3	340 °C, 1 h	17,8	0,9366
4	3 h	0,3	0,9989
5	280 °C, 3 h	19,0	0,9323
6	6 h	0,3	0,9989

Kemudian, nilai konversi digunakan untuk mendapatkan konstanta laju reaksi. Perhitungan nilai konstanta laju reaksi dilakukan menggunakan Persamaan 4.2.

$$K = \frac{\ln(1 - X_{LA})}{t} \quad (4.2)$$

Metode tabulasi digunakan untuk menentukan orde dan konstanta laju reaksi yang disajikan pada Tabel 4.7.

Tabel 4.7 Penentuan orde dan konstanta laju reaksi menggunakan metode tabulasi

T (°C)	t (jam)	K (M ^{0.5} jam ⁻¹)	K (jam ⁻¹)	K (M ⁻¹ jam ⁻¹)
280	3	1,035	0,898	1,044
280	6	0,676	1,140	35,417
Nilai k rata rata (T = 280 °C)		0,856	1,019	18,230
340	1	3,139	2,758	3,358
340	3	1,353	2,281	70,833
Nilai k rata rata (T = 340 °C)		2,246	2,519	37,096

Dari hasil metode tabulasi, diperoleh orde reaksi bernilai satu dengan konstanta laju reaksi total (K) pada temperatur 280 °C dan 340 °C berturut-turut sebesar 1,019 jam⁻¹ dan 2,519 jam⁻¹. Persamaan laju reaksi yang digunakan sebagai basis neraca massa reaktor disajikan pada Persamaan 4.3 hingga 4.8.

$$r_{LA} = \frac{dC_{LA}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{LA} \quad (4.3)$$

$$r_{DD} = \frac{dC_{DD}}{dt} = k_1 C_{LA} \quad (4.4)$$

$$r_{UD} = \frac{dC_{UD}}{dt} = k_2 C_{LA} \quad (4.5)$$

$$r_{H_2} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = -(3k_1)C_{LA} \quad (4.6)$$

$$r_{H_2O} = \frac{dC_{H_2O}}{dt} = (2k_1)C_{LA} \quad (4.7)$$

$$r_{CO_2} = \frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_2 C_{LA} \quad (4.8)$$

Keterangan subskrip:

LA = Asam Laurat

DD = Dodekana

UD = Undekana

H₂ = Hidrogen

CO₂ = Karbon dioksida

H₂O = Air

Selanjutnya, akan dilakukan *curve fitting* untuk mendapatkan parameter konstanta Arrhenius (A) dan energi aktivasi (E_a). Pada suhu 280 dan 340 °C, yield <C11 sangat kecil yaitu <3%, namun pada suhu 400 °C, yield <C11 cukup tinggi yaitu mencapai 17,8%. Yield <C11 terjadinya *cracking*. Model reaksi yang dibuat diasumsikan tidak terjadi *cracking* sehingga data kinetika yang diambil hanya pada suhu 280 dan 340 °C. Nilai k₁ dan k₂ ditentukan menggunakan Persamaan 4.10 dan 4.11 dan disajikan pada Tabel 4.8.

$$K = (k_1 + k_2) \quad (4.9)$$

$$k_1 = \frac{\text{yield}_{DD}}{\text{yield}_{UD} + \text{yield}_{DD}} \cdot K \quad (4.10)$$

$$k_2 = \frac{\text{yield}_{UD}}{\text{yield}_{UD} + \text{yield}_{DD}} \cdot K \quad (4.11)$$

Tabel 4.8 Data konstanta laju reaksi

T (°C)	Yield C12 (%)	Yield C11 (%)	K (jam ⁻¹)	k ₁ (jam ⁻¹)	k ₂ (jam ⁻¹)
340	35,2	61,5	2,519	0,915	1,604
280	41,8	54,4	1,019	0,443	0,576

Konstanta laju reaksi memiliki persamaan yang melibatkan konstanta Arrhenius dan energi aktivasi seperti pada Persamaan 4.12 dan 4.13.

$$k = A_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (4.12)$$

$$\ln(k) = \ln(A_0) - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.13)$$

Dengan E_a adalah energi aktivasi (J/mol), A₀ adalah konstanta Arrhenius (s⁻¹), dan R adalah konstanta gas ideal (R = 8,314 J/mol K). Dengan mengalurkan nilai ln(k) pada sumbu-y terhadap 1/T pada sumbu-x dan melakukan regresi linear, diperoleh Persamaan 4.14.

$$y = mx + c \quad (4.14)$$

dimana $m = -\frac{E_a}{R}$; $c = \ln(A_0)$

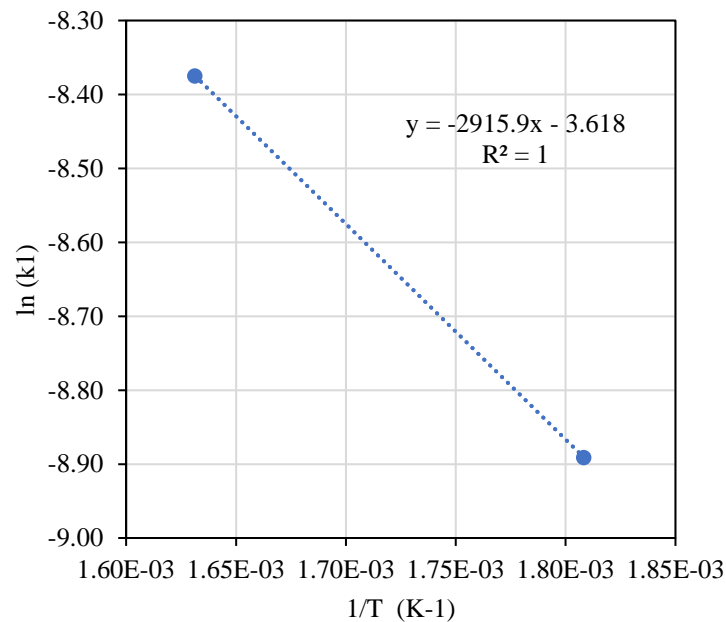
Sehingga, nilai konstanta Arrhenius dan energi aktivasi dapat dihitung menggunakan Persamaan 4.15 dan 4.16. Menggunakan data pada Tabel 4.9, dilakukan *curve fitting* untuk mendapatkan nilai parameter kinetika reaksi seperti pada Gambar 4.2 dan 4.3.

$$A_0 = \exp(c) \quad (4.15)$$

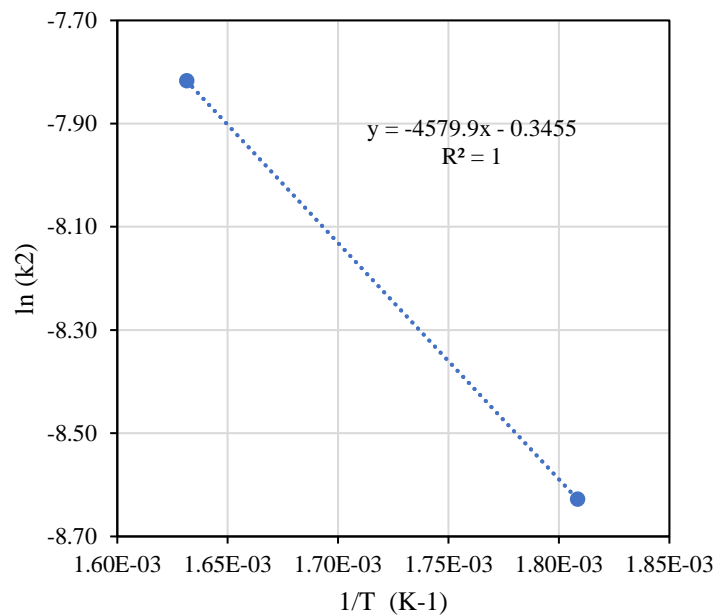
$$E_a = -(m \cdot R) \quad (4.16)$$

Tabel 4.9 Nilai konstanta Arrhenius dan energi aktivasi reaksi utama dan samping

T (C)	k ₁		k ₂	
	ln(k ₁)	1/T x 10 ³	ln(k ₂)	1/T x 10 ³
340	-8,28	1,63	-7,72	1,63
280	-9,00	1,81	-8,74	1,81



Gambar 4.2 Kurva regresi ln (k₁) terhadap 1/T



Gambar 4.3 Grafik hubungan $\ln(k_2)$ terhadap $1/T$

Sehingga, nilai konstanta Arrhenius dan energi aktivasi untuk reaksi utama dan samping disajikan pada Tabel 4.10. Selanjutnya, dilakukan validasi parameter kinetika reaksi hasil permodelan terhadap hasil reaksi berdasarkan literatur yang digunakan. Model kinetika hasil pengolahan disajikan pada Tabel 4.11.

Tabel 4.10 Parameter kinetika reaksi HDO asam laurat

Parameter kinetika		Satuan	Nilai
k_1	A_1	s^{-1}	0,0268
	E_{a1}	J/mol	24.242
k_2	A_2	s^{-1}	0,708
	E_{a2}	J/mol	38.077

Tabel 4.11 Model reaksi hasil pengolahan data

No	Persamaan Reaksi	Model kinetika	A (s^{-1})	Ea (J/mol)
1	$LA_{(l)} + 3H_{2(g)} \rightarrow DD_{(l)} + 2H_2O_{(g)}$	$-r_{DD} = A_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{RT}\right) \cdot C_{LA}$	0,0268	24242
2	$LA_{(l)} \rightarrow UD_{(l)} + CO_{2(g)}$	$-r_{UD} = A_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{RT}\right) \cdot C_{LA}$	0,708	38077

Model kinetika reaksi ini akan diuji terhadap data konversi dan selektivitas literatur. Karena data literatur yang digunakan adalah reaktor *batch* dengan kondisi isothermal, maka pengujian model reaksi dilaksanakan pada reaktor yang sama. Model reaksi yang digunakan sesuai Persamaan 4.17.

$$\int_{X_{LA,0}}^{X_{LA,f}} \frac{dX_{LA}}{(1 - X_{LA})} = \int_0^t (k_1 + k_2) dt \quad (4.17)$$

Perbandingan data konversi asam laurat dan selektivitas HDO dari literatur dengan hasil permodelan reaksi yang dibuat disajikan pada Tabel 4.12.

Tabel 4.12 Perbandingan data konversi asam laurat dan selektivitas HDO pada literatur dengan data pemodelan kinetika reaksi

No	Perlakuan	Konversi asam laurat (%)			Selektivitas HDO (%)		
		Data literatur	Pemodelan kinetika	%Error	Data literatur	Pemodelan kinetika	%Error
1	340 C	99,89	99,89	0,0	36,40	36,37	0,1
2	280 C	99,89	99,89	0,0	43,45	43,42	0.1

Karena *error* pada konversi asam laurat dan selektivitas HDO di bawah 5%, model kinetika reaksi dinilai dapat digunakan pada rentang operasi yang telah ditetapkan, yaitu temperatur 280 hingga 320 °C dan LHSV 1/6 hingga 1 jam⁻¹.

4.1.4 Neraca Massa dan Energi Permodelan Reaktor

Persamaan neraca massa PFR adiabatik disajikan pada Persamaan 4.18 hingga 4.23.

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{LA}}{dz} = -(k_1 + k_2) C_{LA} \quad (4.18)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{DD}}{dz} = k_1 C_{LA} \quad (4.19)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{UD}}{dz} = k_2 C_{LA} \quad (4.20)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{H_2}}{dz} = -(3k_1) C_{LA} \quad (4.21)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{H_2O}}{dz} = 2k_1 C_{LA} \quad (4.22)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{CO_2}}{dz} = k_2 C_{LA} \quad (4.23)$$

Persamaan neraca energi PFR adiabatik disajikan pada Persamaan 4.24.

$$\rho C_p u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dT}{dz} = \sum (-\Delta H_{ri}) |r_i| + UA(T_w - T) \quad (4.24)$$

Keterangan :

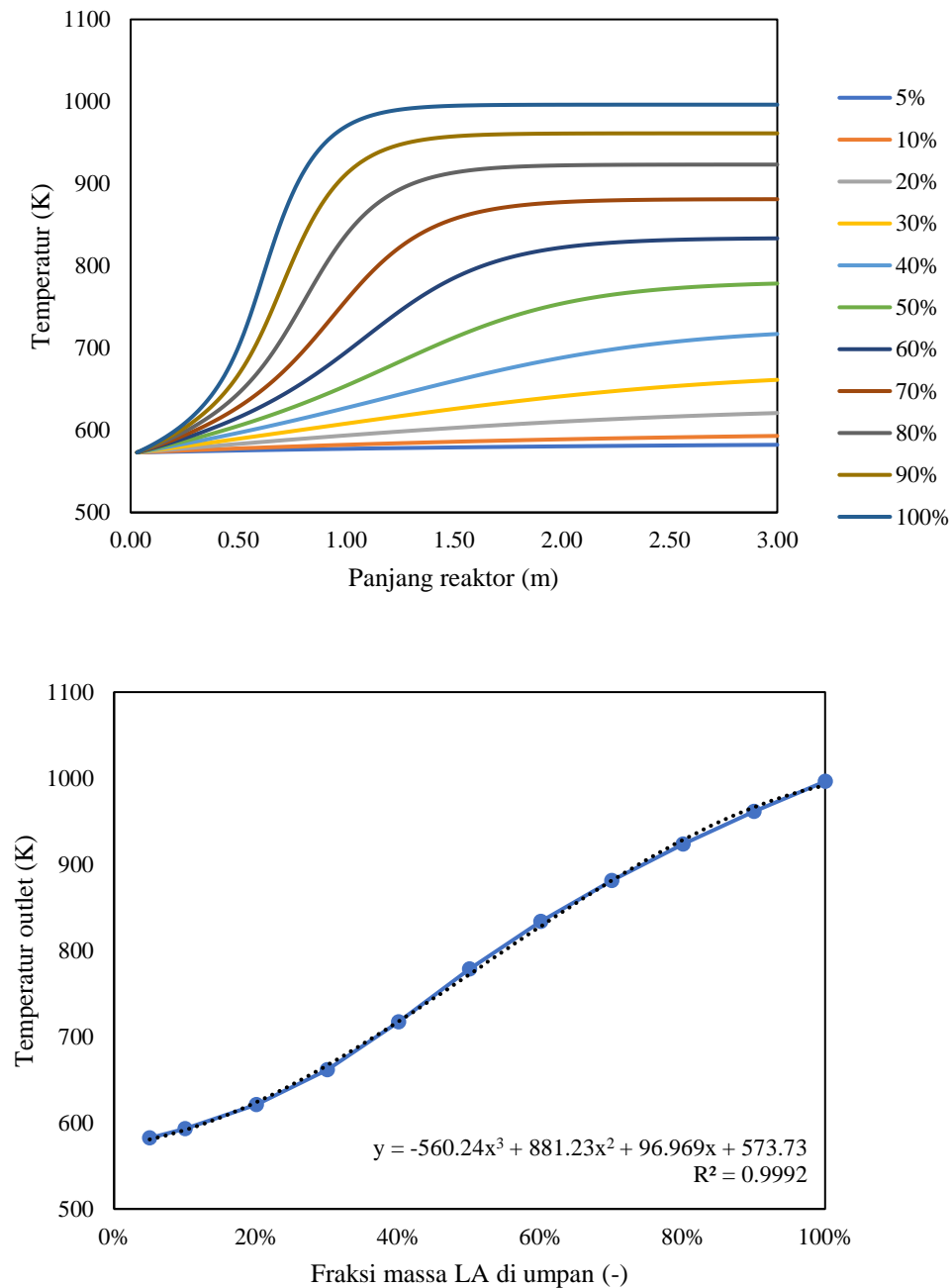
- ρ = Massa jenis senyawa di reaktor (kg/m³)
- C_p = Kapasitas panas (J/kg K)
- u = Laju alir linear fluida dalam reaktor (m/s)
- T_0 = Temperatur umpan masuk reaktor (K)
- T = Temperatur reaktor pada posisi z (K)
- P_0 = Tekanan umpan masuk reaktor (Pa)
- P = Tekanan reaktor pada posisi z (Pa)
- ΔH_{ri} = Perubahan entalpi reaksi i (J/mol)
- r_i = Laju reaksi i (mol/L.s)
- U = Koefisien transfer panas overall (W/m²K)
- A = Luas area penukar panas (m²)
- T_w = Temperatur di dinding (K)

4.2 Evaluasi Pengaruh Kondisi Operasi terhadap Reaksi HDO

Menggunakan model reaktor yang telah disusun, dilakukan simulasi reaktor untuk menentukan pengaruh kondisi operasi terhadap reaksi HDO. Kondisi operasi yang dievaluasi adalah fraksi massa asam laurat dalam umpan, temperatur masuk umpan, dan kecepatan ruang.

4.2.1 Pengaruh Fraksi Massa Asam Laurat dalam Umpan

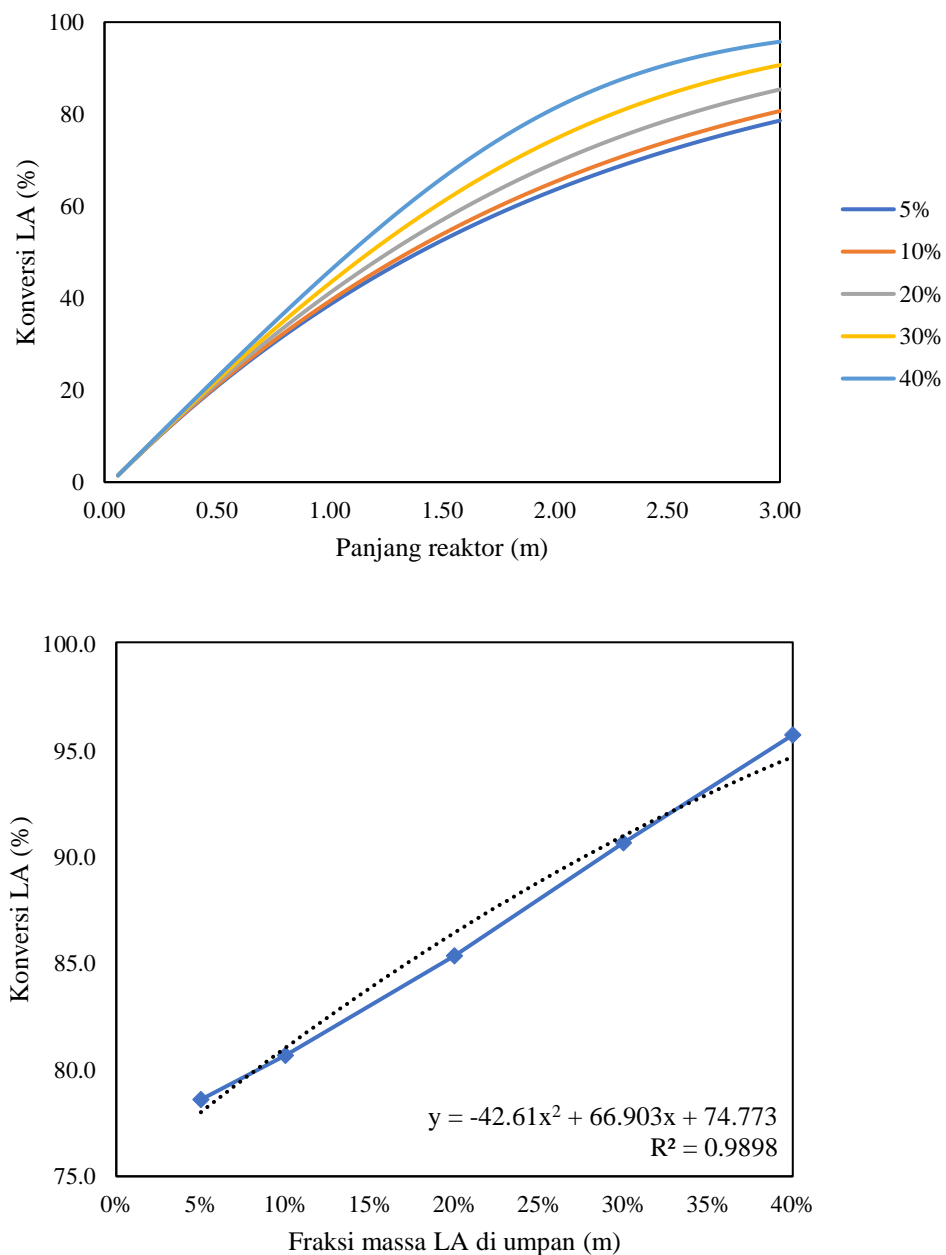
Pengaruh fraksi massa LA dalam umpan terhadap reaksi HDO dilakukan pada kondisi operasi LHSV 1 jam⁻¹ dan temperatur umpan 573 K. Hasil analisis pengaruh fraksi massa LA terhadap temperatur reaksi disajikan pada Gambar 4.4.



Gambar 4.4 Profil temperatur di sepanjang reaktor pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada temperatur umpan 573 K dan LHSV 1 jam⁻¹

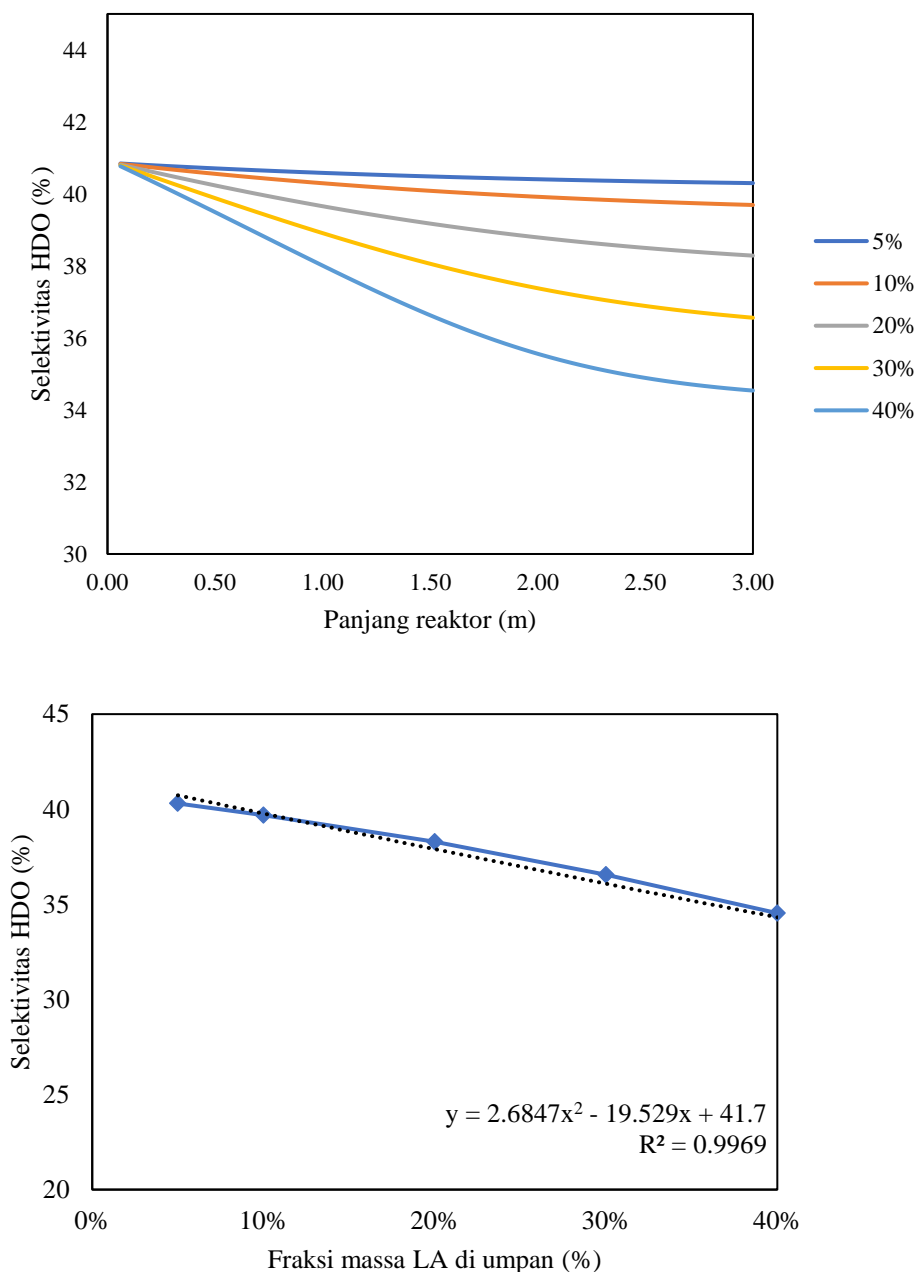
Dari Gambar 4.4, dapat dilihat bahwa dengan meningkatnya fraksi massa LA dalam umpan, semakin besar pula kenaikan temperatur di sepanjang reaktor. Temperatur reaktor mencapai

996 K pada umpan reaktor berupa LA murni. Temperatur reaksi bisa sangat tinggi karena reaksi HDO asam laurat merupakan reaksi yang bersifat sangat eksotermik sehingga konsentrasi LA umpan yang tinggi akan menyebabkan peningkatan temperatur yang tinggi juga. Berdasarkan simulasi, umpan dengan fraksi massa LA sebesar 30% merupakan konsentrasi LA maksimum yang diperbolehkan dalam umpan apabila mengikuti batas desain temperatur reaktor *hydrotreating*, yaitu 400 °C atau 673 K (Pertamina RU IV Cilacap 1997). Pengaruh fraksi massa LA umpan terhadap konversi umpan disajikan pada Gambar 4.5.



Gambar 4.5 Profil konversi LA pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada temperatur umpan 573 K dan LHSV 1 jam⁻¹

Dari Gambar 4.5, dapat dilihat bahwa peningkatan fraksi massa LA umpan akan diikuti dengan meningkatnya konversi reaksi. Hal ini terjadi karena laju reaksi memiliki order reaksi positif sehingga konsentrasi umpan yang lebih tinggi akan meningkatkan laju reaksi yang berakhir dengan peningkatan konversi. Selanjutnya, disajikan pengaruh fraksi massa LA umpan terhadap selektivitas HDO disajikan pada Gambar 4.6.

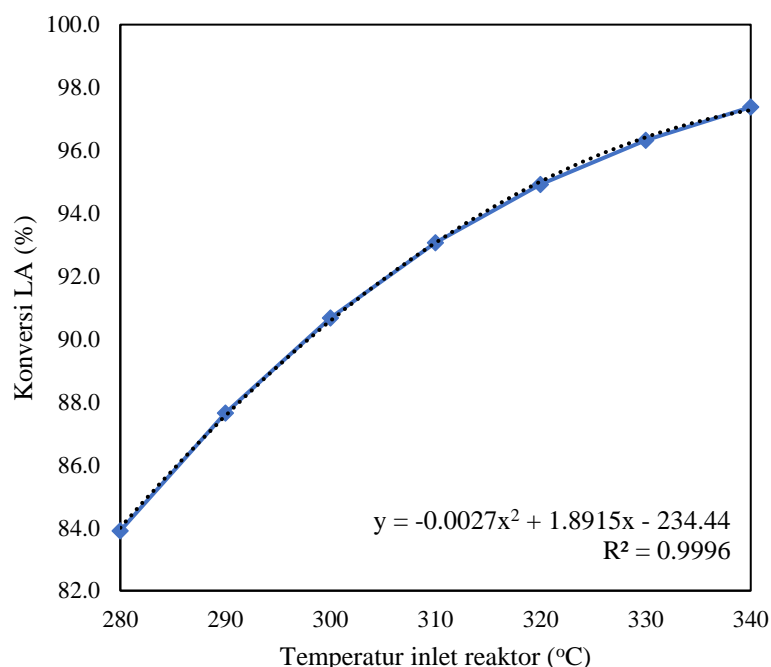


Gambar 4.6 Profil selektivitas HDO pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada temperatur umpan 573 K dan LHSV 1 jam⁻¹

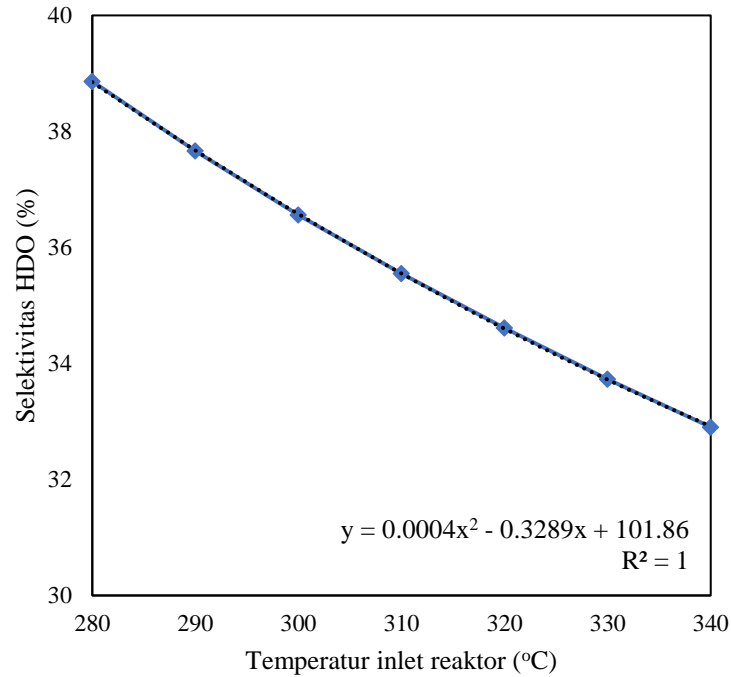
Dari Gambar 4.6, dapat dilihat bahwa peningkatan fraksi massa LA umpan akan diikuti dengan menurunnya selektivitas HDO. Selektivitas HDO menurun dari 40,3% pada fraksi massa LA umpan 5% menjadi 34,5% pada fraksi massa LA umpan 40%. Hal ini menunjukkan pada kondisi operasi yang dipilih, nilai konstanta laju reaksi DCO lebih besar daripada HDO sehingga dengan meningkatnya konsentrasi LA umpan, selektivitas HDO akan semakin menurun. Berdasarkan hasil simulasi pada Gambar 4.5 dan 4.6, dapat ditentukan konsentrasi umpan yang menghasilkan jumlah produk dodekana terbanyak menggunakan nilai fraksi massa LA umpan, konversi, dan selektivitas HDO. Konsentrasi umpan yang menghasilkan jumlah produk dodekana terbanyak tanpa melewati batas desain reaktor adalah umpan dengan fraksi massa LA sebesar 30% karena jumlah LA di umpan lebih banyak, konversi LA yang lebih tinggi, dan selektivitasnya tidak jauh di bawah fraksi LA umpan yang lebih rendah.

4.2.2 Pengaruh Temperatur Umpan

Berikutnya akan dievaluasi pengaruh temperatur inlet reaktor terhadap konversi LA dan selektivitas HDO pada kondisi operasi fraksi massa LA umpan 30% dan LHSV = 1 jam⁻¹. Hasil evaluasi disajikan pada Gambar 4.7 dan 4.8.



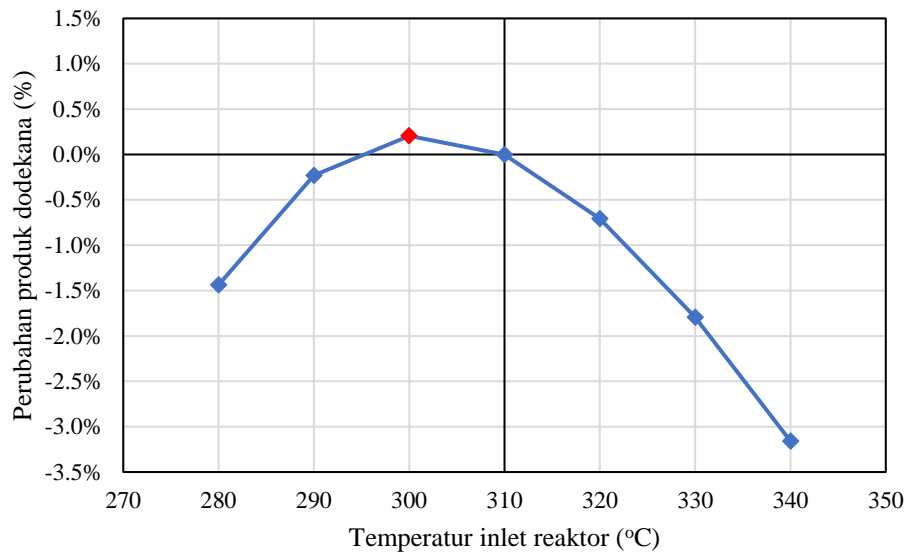
(a)



(b)

Gambar 4.7 Profil (a) konversi LA dan (b) selektivitas HDO pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada fraksi massa LA umpan 30% dan LHSV 1 jam⁻¹

Dari Gambar 4.7, dapat dilihat bahwa pada rentang temperatur inlet 280 – 340 °C serta fraksi massa LA umpan dan LHSV yang sama, konversi paling tinggi terjadi pada temperatur 340 °C. Hal ini terjadi karena peningkatan temperatur akan meningkatkan konstanta laju reaksi sehingga konversi LA meningkat. Namun, temperatur tinggi menghasilkan selektivitas HDO yang lebih rendah karena temperatur tinggi lebih menyukai jalur reaksi DCO yang menghasilkan undekana, bukan HDO yang menghasilkan dodekana. Tren hasil simulasi sesuai dengan hasil eksperimen oleh Itthibenchapong (2017) yang menunjukkan peningkatan temperatur akan diikuti oleh peningkatan konversi LA dan penurunan selektivitas HDO. Selanjutnya, dilakukan analisis total produk dodekana yang dihasilkan terhadap perubahan temperatur inlet dengan basis kondisi operasi fraksi massa umpan 30%, temperatur inlet 310 °C, dan LHSV 1 jam⁻¹ yang disajikan pada Gambar 4.8.

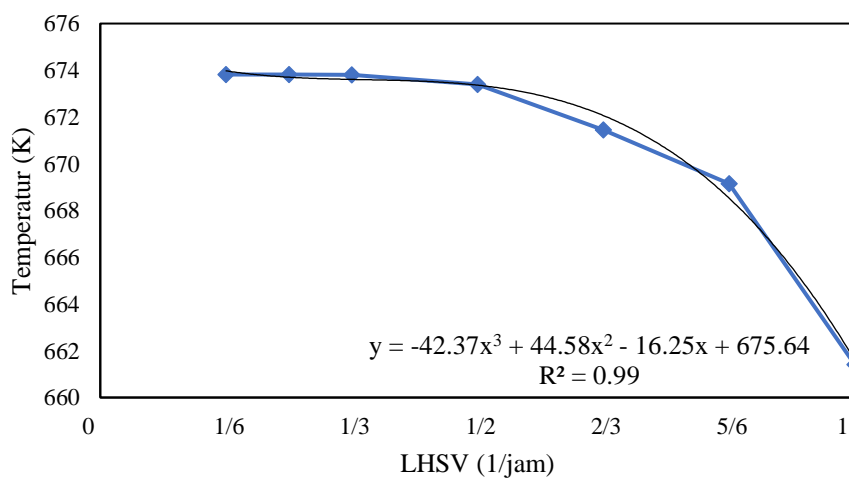


Gambar 4.8 Kurva sensitivitas total produk dodekana terhadap temperatur inlet

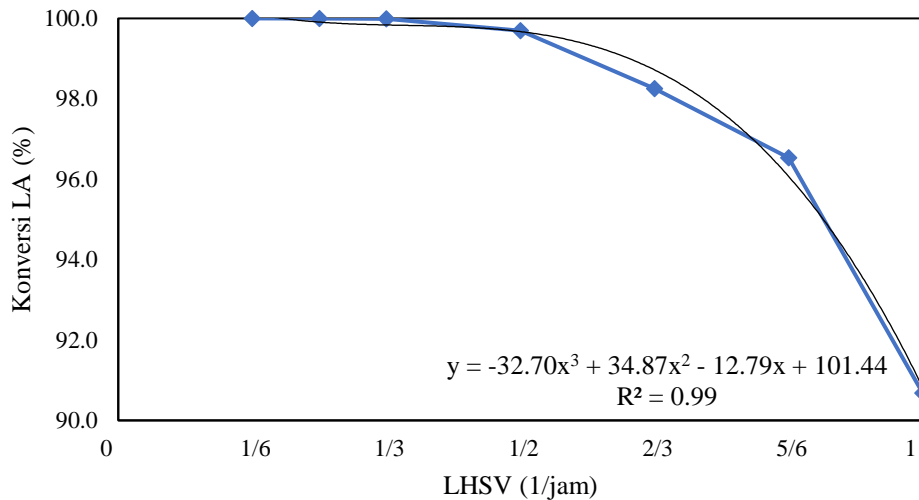
Dari Gambar 4.8, dapat dilihat bahwa temperatur inlet 300 °C menghasilkan jumlah produk dodekana yang paling optimal pada rentang 280 – 340 °C. Karena pada kasus ini fraksi massa LA umpan dibuat tetap, total produk dodekana hanya dipengaruhi oleh konversi LA dan selektivitas HDO.

4.2.3 Pengaruh Kecepatan Ruang

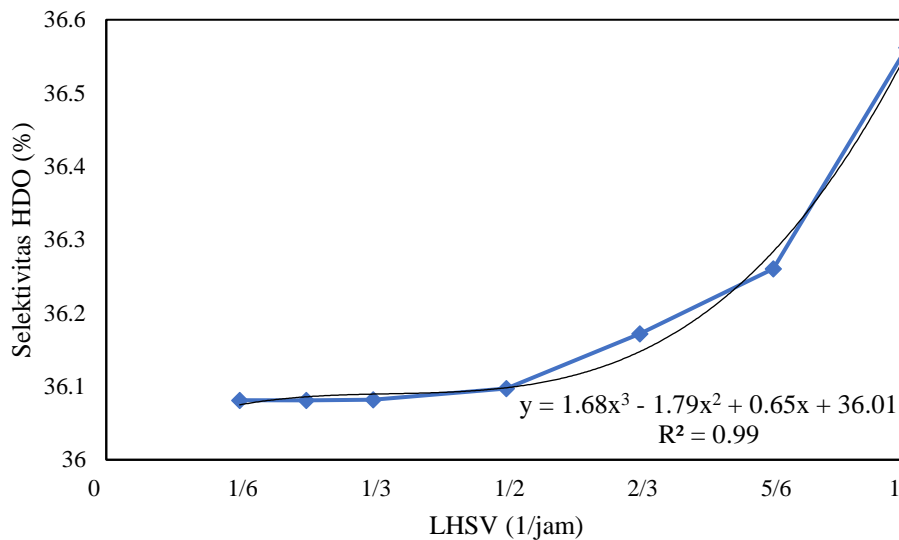
Berikutnya akan dievaluasi pengaruh kecepatan ruang reaktor (LHSV) terhadap temperatur di reaktor, konversi LA, dan selektivitas HDO pada kondisi operasi fraksi massa LA umpan 30% dan temperatur inlet 300 °C. Hasil evaluasi disajikan pada Gambar 4.9 dan 4.10.



(a)



(b)

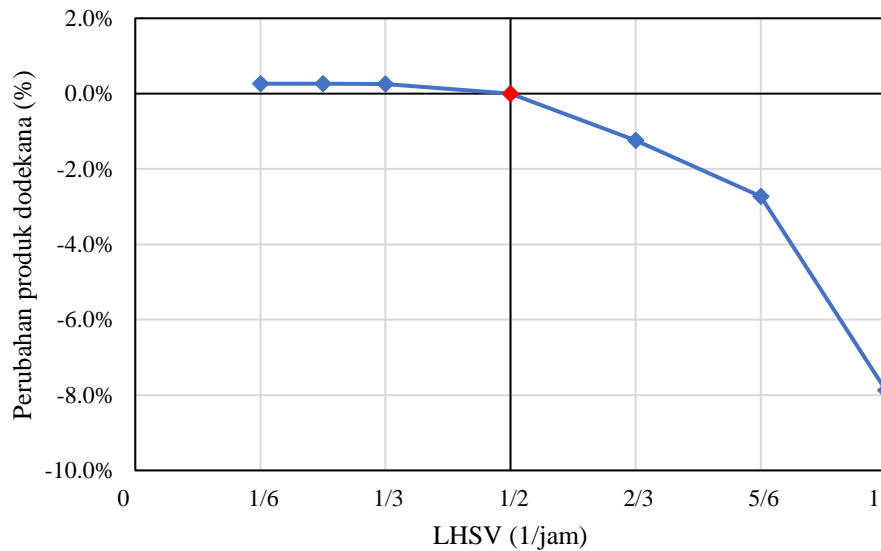


(c)

Gambar 4.9 Profil (a) temperatur, (b) konversi LA, dan (c) selektivitas HDO pada berbagai variasi fraksi massa LA umpan pada fraksi massa LA umpan 30% dan LHSV 1 jam⁻¹

Dari Gambar 4.9, dapat dilihat bahwa pada rentang LHSV 1/6 hingga 1 jam⁻¹ serta fraksi massa LA umpan dan temperatur inlet yang sama, LHSV yang makin rendah mengakibatkan temperatur reaktor yang makin tinggi. Hal ini terjadi karena pada LHSV yang rendah, nilai konversi lebih tinggi sehingga reaksi menghasilkan panas yang lebih banyak. LHSV sebesar 2/3 adalah batas minimal agar temperatur keluaran tidak melebihi batas desain 673 K. Konversi menurun seiring dengan meningkatnya LHSV karena LHSV yang tinggi menandakan waktu tinggal yang lebih singkat sehingga reaksi belum punya kesempatan untuk

melaksanakan reaksi secara sempurna (konversi 100%). Selain itu, selektivitas HDO meningkat seiring dengan meningkatnya LHSV. Selanjutnya, dilakukan analisis total produk dodekana yang dihasilkan terhadap perubahan LHSV dengan basis kondisi operasi fraksi massa umpan 30%, temperatur inlet 300 °C, dan LHSV 1/2 jam⁻¹ yang disajikan pada Gambar 4.10.



Gambar 4.10 Kurva sensitivitas total produk dodekana terhadap temperatur inlet

Dari Gambar 4.10, dapat dilihat bahwa temperatur LHSV 1/2 jam⁻¹ menghasilkan jumlah produk dodekana yang paling optimal pada rentang 1/6 – 1 jam⁻¹ tanpa melewati temperatur batas desain reaktor. Karena pada kasus ini fraksi massa LA umpan dibuat tetap, total produk dodekana hanya dipengaruhi oleh konversi LA dan selektivitas HDO.

BAB V

KESIMPULAN

Kesimpulan penelitian ini adalah sebagai berikut.

1. Reaktor PFR adiabatik untuk menjalankan reaksi HDO asam laurat berhasil disimulasikan menggunakan *software* Python seperti yang disajikan pada Lampiran A.
2. Fraksi massa asam laurat maksimal yang dapat diumpankan ke dalam reaktor adalah 30% sebelum temperature reaktor melebihi batas desain reaktor *hydrotreating* Pertamina RU IV Cilacap.
3. Temperatur umpan untuk melaksanakan reaksi HDO yang optimal adalah 300 °C.
4. Kecepatan ruang untuk melaksanakan reaksi HDO yang optimal adalah $\frac{1}{2}$ jam⁻¹.

DAFTAR PUSTAKA

- Adi, A. C., Lasnawatin, F., Prananto, A. B., Suzanti, V. M., Anutomo, I. G., Anggreani, D., Yusuf, M., Ambarsari, L., dan Yuanningrat, H. (2020): *Handbook of Energy & Economics Statistics of Indonesia 2019*, Ministry of Energy and Mineral Resources Republic of Indonesia.
- Anand, M., Farooqui, S. A., Kumar, R., Joshi, R., Kumar, R., Sibi, M. G., Singh, H., dan Sinha, A. K. (2016): Kinetics, thermodynamics and mechanisms for hydroprocessing of renewable oils, *Applied Catalysis A: General*, **516**, 144–152. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.02.027>
- Ancheyta, J. (2016): Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts. John Wiley and Sons, Hoboken. <https://doi.org/10.1002/9781118769638>
- Anuar Sharuddin, S. D., Abnisa, F., Wan Daud, W. M. A., dan Aroua, M. K. (2016): A review on pyrolysis of plastic wastes, *Energy Conversion and Management*, **115**, 308–326. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.037>
- Ayodele, O. B., Farouk, H. U., Mohammed, J., Uemura, Y., dan Daud, W. M. A. W. (2015): Hydrodeoxygenation of oleic acid into n- and iso-paraffin biofuel using zeolite supported fluoro-oxalate modified molybdenum catalyst : Kinetics study, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **000**(2014), 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2014.12.014>
- Balagurumurthy, B., Singh, R., dan Bhaskar, T. (2015): *Catalysts for Thermochemical Conversion of Biomass, Recent Advances in Thermo-chemical Conversion of Biomass*, Elsevier B.V., 109–132. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63289-0.00004-1>
- Bejblova, M., dan Kubic, D. (2010): Conversion of Vegetable Oils into Hydrocarbons over CoMo / MCM-41 Catalysts, 168–178. <https://doi.org/10.1007/s11244-009-9421-z>
- Brandão, R. D., Júnior, A. M. D. F., Oliveira, S. C., Suarez, P. A. Z., dan Prauchner, M. J. (2020): The conversion of coconut oil into hydrocarbons within the chain length range of jet fuel, *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-01046-9>
- Burimsitthigul, T., Yoosuk, B., Ngamcharussrivichai, C., dan Prasassarakich, P. (2021): Hydrocarbon biofuel from hydrotreating of palm oil over unsupported Ni e Mo sul fi de catalysts, *Renewable Energy*, **163**, 1648–1659. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.10.044>
- Doliente, S. S., Narayan, A., Tapia, J. F. D., Samsatli, N. J., Zhao, Y., dan Samsatli, S. (2020): Bio-aviation Fuel: A Comprehensive Review and Analysis of the Supply Chain Components, *Frontiers in Energy Research*, **8**(July), 1–38. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.00110>
- Galadima, A., dan Muraza, O. (2015): Catalytic upgrading of vegetable oils into jet fuels range hydrocarbons using heterogeneous catalysts: A review, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **29**, 12–23. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.030>
- Goodger, E., dan Vere, R. (1985): *Aviation Fuels Technology*, Macmillan Publishers Ltd, Hampshire and London.
- Hachemi, I., dan Murzin, D. Y. (2017): Kinetic Modeling of Fatty Acid Methyl Esters and Triglycerides Hydrodeoxygenation over Nickel and Palladium Catalysts, *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.11.153>
- Itthibenchapong, V., Srif, A., Kaewmeesri, R., Kidkhunthod, P., dan Faungnawakij, K. (2017): Deoxygenation of palm kernel oil to jet fuel-like hydrocarbons using Ni-MoS₂/γ-Al₂O₃ catalysts, *Energy Conversion and Management*, **134**, 188–196.

- <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.12.034>
- Jęczmionek, Ł., dan Porzycka-Semczuk, K. (2014): Hydrodeoxygenation, decarboxylation and decarbonylation reactions while co-processing vegetable oils over a NiMo hydrotreatment catalyst. Part I: Thermal effects - Theoretical considerations, *Fuel*, **131**, 1–5. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.04.055>
- Jeništová, K., Hachemi, I., Mäki-arvela, P., Kumar, N., Peurla, M., Čapek, L., Wärnå, J., dan Murzin, D. Y. (2017): Hydrodeoxygenation of stearic acid and tall oil fatty acids over Ni-alumina catalysts: influence of reaction parameters and kinetic modelling, *Chemical Engineering Journal*. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.01.117>
- Khan, S., Ng, A., Lup, K., Qureshi, K. M., Abnisa, F., Mohd, W., Wan, A., Fazly, M., dan Patah, A. (2019): Journal of Analytical and Applied Pyrolysis A review on deoxygenation of triglycerides for jet fuel range hydrocarbons, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, **140**(January), 1–24. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.03.005>
- Kimura, T., Imai, H., Li, X., Sakashita, K., Asaoka, S., dan Al-Khattaf, S. S. (2013): Hydroconversion of triglycerides to hydrocarbons over Mo-Ni/ γ -Al₂O₃ catalyst under low hydrogen pressure, *Catalysis Letters*, **143**(11), 1175–1181. <https://doi.org/10.1007/s10562-013-1047-x>
- Kubic, D., dan Kaluza, L. (2010): Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni, Mo and NiMo catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **372**, 199–208. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.10.034>
- Kumar, P., Yenumala, S. R., Maity, S. K., dan Shee, D. (2014): Kinetics of hydrodeoxygenation of stearic acid using supported nickel catalysts: Effects of supports, *Applied Catalysis A: General*, **471**, 28–38. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2013.11.021>
- Laurent, E., dan Delmon, B. (1994): Deactivation of a Sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃ during the Hydrodeoxygenation of Bio-Oils: Influence of a High Water Pressure, *Studies in Surface Science and Catalysis*, **88**(C), 459–466. [https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(08\)62773-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(08)62773-1)
- Mancini, A., Imperlini, E., Nigro, E., Montagnese, C., Daniele, A., Orrù, S., dan Buono, P. (2015): Biological and nutritional properties of palm oil and palmitic acid: Effects on health, *Molecules*, **20**(9), 17339–17361. <https://doi.org/10.3390/molecules200917339>
- Mohammad, M., Kandaramath, T., Yaakob, Z., dan Chandra, Y. (2013): Overview on the production of paraffin based-biofuels via catalytic hydrodeoxygenation, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **22**(X), 121–132. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.01.026>
- Nelson, E. S., dan Reddy, D. R. (2017): *Sustainable Energy Developments*, Taylor & Francis Group, London, 365.
- Noriega, A. K., Tirado, A., Méndez, C., Marroquín, G., dan Ancheyta, J. (2020): Chinese Journal of Chemical Engineering Hydrodeoxygenation of vegetable oil in batch reactor: Experimental considerations, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **28**(6), 1670–1683. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2019.12.022>
- Orsavova, J., Misurcova, L., Ambrozova, J. V., dan Vicha, R. (2015): Fatty Acids Composition of Vegetable Oils and Its Contribution to Dietary Energy Intake and Dependence of Cardiovascular Mortality on Dietary Intake of Fatty Acids, *International Journal of Molecular Sciences*, (16), 12871–12890. <https://doi.org/10.3390/ijms160612871>
- Sabarman, J. S., Legowo, E. H., Widiputri, D. I., dan Siregar, A. R. (2019): Bioavtur Synthesis from Palm Fatty Acid Distillate through Hydrotreating and Hydrocracking Processes, *Indonesian Journal of Energy*, **2**(2), 99–110. <https://doi.org/10.33116/ije.v2i2.40>
- Sequiño, A. C., dan Magallon-Avenido, J. (2015): The World's Leader in the Palm Oil Industry: Indonesia, *IAMURE International Journal of Ecology and Conservation*, **13**(1). <https://doi.org/10.7718/ijec.v13i1.1074>

- Sharma, R. K., Anand, M., Rana, B. S., Kumar, R., Farooqui, S. A., Sibi, M. G., dan Sinha, A. K. (2012): Jatropha-oil conversion to liquid hydrocarbon fuels using mesoporous titanasilicate supported sulfide catalysts, *Catalysis Today*, **198**(1), 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.05.036>
- Sotelo-Boyas, R., Trejo-Zarraga, F., dan Jesus Hernandez-Loyo, F. de (2012): Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels, *Hydrogenation*. <https://doi.org/10.5772/48710>
- Subagjo, S., dan Ulfah, M. (2013): Kinetika Hidrodesulfurisasi Dibenzothiophene (Hds Dbt) Menggunakan Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃, *Reaktor*, **14**(4). <https://doi.org/10.14710/reaktor.14.4.314-323>
- Susanto, B. H., Alimin, A. A., dan Reza, Y. F. (2020): BioavTur hydroprocessing conversion study from vegetable oil, *AIP Conference Proceedings*, **2230**(May). <https://doi.org/10.1063/5.0002639>
- Toba, M., Abe, Y., Kuramochi, H., Osako, M., Mochizuki, T., dan Yoshimura, Y. (2011): Hydrodeoxygenation of waste vegetable oil over sulfide catalysts, *Catalysis Today*, **164**(1), 533–537. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2010.11.049>
- Wang, W.-C., Tao, L., Markham, J., Zhang, Y., Tan, E., Batan, L., Biddy, M., Wang, W.-C., Tao, L., Zhang, Y., Tan, E., Warner, E., dan Biddy, M. (2016): Review of Biojet Fuel Conversion Technologies. National Renewable Energy Laboratory, Technical Report NREL/TP-5100-66291., diperoleh melalui situs internet: <https://www.nrel.gov/docs/fy16osti/66291.pdf>, (July), 98.
- Wang, W. C., dan Tao, L. (2016): Bio-jet fuel conversion technologies, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **53**, 801–822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
- Yang, L., dan Carreon, M. A. (2017): Deoxygenation of Palmitic and Lauric Acids over Pt/ZIF-67 Membrane/Zeolite 5A Bead Catalysts, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **9**(37), 31993–32000. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b11638>
- Yenumala, S. R., Maity, S. K., dan Shee, D. (2016): Reaction mechanism and kinetic modeling for the hydrodeoxygenation of triglycerides over alumina supported nickel catalyst, *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, **120**(1), 109–128. <https://doi.org/10.1007/s11144-016-1098-2>
- Zhang, H., Lin, H., Wang, W., Zheng, Y., dan Hu, P. (2014): Applied Catalysis B : Environmental Hydroprocessing of waste cooking oil over a dispersed nano catalyst : Kinetics study and temperature effect, “*Applied Catalysis B, Environmental*,” **150–151**, 238–248. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.12.006>

DAFTAR SIMBOL

A	: konstanta Arrhenius (s^{-1})
C	: konsentrasi (mol/L)
Ea	: energi aktivasi (J/mol)
k	: konstanta kesetimbangan (h^{-1})
p	: tekanan parsial (Pa)
R	: tetapan gas ideal (J/mol K)
S	: selektivitas (%)
T	: temperatur (K)
X	: konversi (%)

Subskrip

LA	: asam laurat
HDO	: hidrodoksigenasi

LAMPIRAN A

Algoritma Python untuk Simulasi HDO pada Reaktor Pipa Adiabatik Ideal

Tabel A.1 Penjelasan algoritma simulasi pada python

Langkah Kerja	Baris kode dalam python
Masukkan scipy, numpy, dan matplotlib.pyplot	<pre>import numpy as np from scipy.integrate import odeint import matplotlib.pyplot as plt</pre>
Buat variabel parameter kinetika, variabel tetap, variabel bebas, dan data berat molekul	<pre>#konstanta R = 8.314 # Konstanta gas ideal (J/mol K) rhoLA = 880 #Massa jenis asam laurat (kg/m^3) #Parameter kinetika Aox = np.array([0.5887,8.696])#Nilai konstanta arrhenius (s^-1) Eax = np.array([38887,49972]) #Nilai energi aktivasi (J/mol) #variabel tetap L = 3 #L = panjang reaktor (m) Po = 3000000 #Tekanan awal (Pa) Rasio = 150 #rasio h2/umpan (Nm3/m^3) #variabel bebas To = 350+273 #Temperatur awal masuk reaktor (K) tpfr = 1 #waktu tinggal di reaktor (jam) RR = 4 #Rasio Recycle #Data berat molekul (kg/kmol) MrLA = 200.321 MrDD = 184.322 MrUD = 170.295 MrH2 = 2 MrH2O = 18.015 MrCO2 = 44.01</pre>
Buat fungsi konstanta laju reaksi (fungsi temperatur dari Ea dan konstanta Arrhenius)	<pre>def k(T,Ea,Ao) : #T dalam Kelvin K = Ao*np.exp(-Ea/(R*T)) return (K)</pre>
Buat fungsi dengan variabel inputnya konsentrasi atau temperatur dan panjang reaktor. Didalam fungsinya terdapat penentuan variabel integrasi, perhitungan nilai	<pre>def r(C,z): #penentuan variabel integrasi CLA = C[0] CDD = C[1] CUD = C[2] CH2 = C[3] CH2O = C[4] CCO2 = C[5] T = C[6] #perhitungan nilai k (s^-1) k1 = k(T,Eax[0],Aox[0]) k2 = k(T,Eax[1],Aox[1])</pre>

k, Cp, ΔH_f , β ,
laju alir linear,
persamaan
diferensial
neraca massa
dan persamaan
diferensial
neraca energi

```
#perhitungan Cp #J/mol K
CpLA = (-4.295)+(1.2373*T)+((-8.2209e-4)*T**2)\
+((2.768e-7)*T**3)+((-3.8871e-11)*T**4)
CpDD = (71.498)+(0.72559*T)+((1.1553e-4)*T**2)\
+((-4.12e-7)*T**3)+((1.4141e-10)*T**4)
CpUD = (125.21)+(0.31401*T)+((7.9137e-4)*T**2)\
+((-9.141e-7)*T**3)+((2.7568e-10)*T**4)
CpH2 = ((3.249)+((0.422e-3)*T)+((0.083e5)*T**(-2))) *R
CpH2O = ((3.47)+((1.45e-3)*T)+((0.121e5)*T**(-2))) *R
CpCO2 = ((5.457)+((1.045e-3)*T)+((-1.157e5)*T**(-2))) *R

#perhitungan dHf #J/mol
dHfLA = ((-582.24)+(-0.23113*T)+((1.2546e-4)*T**2))*1000
dHfDD = ((-225.66)+(-0.25979*T)+((1.3823e-4)*T**2))*1000
dHfUD = ((-208.56)+(-0.24686*T)+((1.3203e-4)*T**2))*1000
dHfH2 = 0+((3.249*(T-298))+((0.422e-3)/2)*(T**2-298**2))\
+((-0.083e5)*(1/T)-(1/298))*R
dHfH2O = -241818+((3.47*(T-298))+((1.45e-3)/2)*(T**2-298**2))\
+((-0.121e5)*(1/T)-(1/298))*R
dHfCO2 = -393509+((5.457*(T-298))+((1.045e-3)/2)*(T**2-298**2))\
+((1.157e5)*(1/T)-(1/298))*R

#perhitungan variabel beta dan laju alir linear
beta = T/To
u = L/(tpfr*3600) #laju alir linear (m/s)

#persamaan diferensial neraca massa
dCLAdz = -(k1+k2)*CLA/(beta*u)
dCDDdz = k1*CLA/(beta*u)
dCUDdz = k2*CLA/(beta*u)
dCH2dz = -(3*k1)*CLA/(beta*u)
dCH2Odz = (2*k1)*CLA/(beta*u)
dCCO2dz = k2*CLA/(beta*u)

Ctot = CLA+CDD+CUD+CH2+CH2O+CCO2 #mol/L
rho = ((CLA*MrLA)+(CDD*MrDD)+(CUD*MrUD)+(CH2*MrH2)\
+(CH2O*MrH2O)+(CCO2*MrCO2)) #kg/m^3
Cp = ((CpLA*CLA/MrLA)+(CpDD*CDD/MrDD)+(CpUD*CUD/MrUD)+(CpH2*CH2/MrH2)\
+(CpH2O*CH2O/MrH2O)+(CpCO2*CCO2/MrCO2))*1000/Ctot #J/kg K
dHHDO = ((dHfDD+(2*dHfH2O))-((3*dHfH2)+dHfLA)) #J/mol
dHDCO2 = ((dHfDD+dHfCO2)-(dHfLA)) #J/mol

#Persamaan diferensial neraca energi
dTdz = ((-dHHDO*k1*CLA)+(-dHDCO2*k2*CLA))*1000/(rho*Cp*u*beta)

return (dCLAdz,dCDDdz,dCUDdz,dCH2dz,dCH2Odz,dCCO2dz,dTd)
```

Perhitungan
konsentrasi
umpan masuk
reaktor
(campuran aliran
umpan dan
produk

```
#Konsentrasi umpan
CLAo = ((1*rhoLA/MrLA)*((Po/(R*To))/1000))/((Rasio*101325/\
(1000*R*293))+(1*rhoLA/MrLA)) #mol/L
CH2o = (Rasio*101325/(1000*R*293))*((Po/(R*To))/1000)/\
((Rasio*101325/(1000*R*293))+(1*rhoLA/MrLA)) #mol/L

#konstanta parameter kinetika masuk reaktor
k1x = k(To,Eax[0],Aox[0])
k2x = k(To,Eax[1],Aox[1])

#Konsentrasi umpan masuk reaktor
#dengan asumsi konversi asam laurat di reaktor adalah 100%
CLAox = CLAo*(1/(RR+1))
CDDox = ((k1x*CLAo)/(k1x+k2x))*(RR/(RR+1))
CUDox = ((k2x*CLAo)/(k1x+k2x))*(RR/(RR+1))
CH2ox = CH2o
CH2Oox = 0
CCO2ox = 0
```


Pembuatan sintaks untuk integrasi persamaan diferensial dengan odeint	<pre> #syntax untuk integrasi #buat array rentang integrasi zspan = 100 #jumlah rentang integrasi z = np.linspace(0,L,zspan) #konsentrasi awal masuk reaktor Co = np.array([CLAox,CDDox,CUDox,CH2ox,CH2Oox,CCO2ox,To]) #Integrasi di dalam reaktor (konsentrasi dan temperatur) C = odeint(r,Co,z) </pre>
Plotting profil temperatur, selektivitas, konversi, dan konsentrasi reaktan dan produk di sepanjang reaktor	<pre> #plot temperatur di sepanjang reaktor plt.plot(z,C[:,6]) plt.xlabel('z (m)') plt.ylabel('Temperatur (K)') plt.title('Profil Temperatur di Sepanjang Reaktor') plt.show() #Plot konsentrasi asam laurat, dodekana dan undekana di sepanjang reaktor ulang = 3 for i in range (ulang): plt.plot(z,10**3*(C[:,i])) plt.xlabel('z(m)') plt.ylabel('Konsentrasi (x 10⁻³ M)') plt.legend(['C Asam laurat','C Dodekana','C Undekana']) plt.title('Profil Konsentrasi di Sepanjang Reaktor') plt.show() #Plot Konversi Asam Laurat di sepanjang reaktor KonvLA = np.zeros(zspan-1) for i in range (zspan-1): KonvLA[i] = -(C[i+1,0]-C[0,0])*100/C[0,0] plt.plot(z[0:(zspan-1)],KonvLA) plt.xlabel('z (m)') plt.ylabel('% Konversi Asam Laurat') plt.title('Profil % Konversi Asam Laurat di Sepanjang Reaktor') plt.show() #Plot selektivitas HDO di sepanjang reaktor SHDO = np.zeros(zspan-1) for i in range (zspan-1): SHDO[i] = -(C[i+1,1]-C[0,1])*100/(C[i+1,0]-C[0,0]) plt.plot(z[0:(zspan-1)],SHDO) plt.xlabel('z (m)') plt.ylabel('% Selektivitas HDO') plt.title('Profil % Selektivitas HDO di Sepanjang Reaktor') plt.show() </pre>

LAMPIRAN B

Rumus-Rumus untuk Simulasi HDO Asam Laurat

B.1 Persamaan Laju Reaksi

Dengan asumsi orde reaksi 1, maka laju reaksi menjadi seperti pada Persamaan B.1 – B.6.

$$r_{LA} = \frac{dC_{LA}}{dt} = -(k_1 + k_2)C_{LA} \quad (B.1)$$

$$r_{DD} = \frac{dC_{DD}}{dt} = k_1 C_{LA} \quad (B.2)$$

$$r_{UD} = \frac{dC_{UD}}{dt} = k_2 C_{LA} \quad (B.3)$$

$$r_{H_2} = \frac{dC_{H_2}}{dt} = -(3k_1)C_{LA} \quad (B.4)$$

$$r_{H_2O} = \frac{dC_{H_2O}}{dt} = (2k_1)C_{LA} \quad (B.5)$$

$$r_{CO_2} = \frac{dC_{CO_2}}{dt} = k_2 C_{LA} \quad (B.6)$$

B.2 Persamaan Neraca Massa di dalam Reaktor Pipa Adiabatik Ideal

Dengan asumsi orde reaksi 1, maka persamaan neraca massa reaktor pipa adiabatik ideal seperti pada Persamaan B.7 – B.12.

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{LA}}{dz} = -(k_1 + k_2)C_{LA} \quad (B.7)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{DD}}{dz} = k_1 C_{LA} \quad (B.8)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{UD}}{dz} = k_2 C_{LA} \quad (B.9)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{H_2}}{dz} = -(3k_1)C_{LA} \quad (B.10)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{H_2O}}{dz} = 2k_1 C_{LA} \quad (B.11)$$

$$u \left(\frac{TP_0}{T_0P} \right) \frac{dC_{CO_2}}{dz} = k_2 C_{LA} \quad (B.12)$$

B.3 Persamaan Neraca Energi di dalam Reaktor Pipa Adiabatik Ideal

Persamaan neraca energi reaktor pipa adiabatik ideal:

$$\rho C_p u \left(\frac{T_{P_0}}{T_0} \right) \frac{dT}{dz} = \sum (-\Delta H_{ri}) |r_i| \quad (\text{B.13})$$

Nilai massa jenis (ρ) dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan B.14.

$$\rho = (C_{LA} \cdot Mr_{LA}) + (C_{H_2} \cdot Mr_{H_2}) + (C_{DD} \cdot Mr_{DD}) + (C_{UD} \cdot Mr_{UD}) + (C_{H_2O} \cdot Mr_{H_2O}) + (C_{CO_2} \cdot Mr_{CO_2}) \quad (\text{B.14})$$

Nilai konsentrasi total di dalam reaktor dapat dihitung dengan menggunakan Persamaan B.15.

$$C_{total} = C_{LA} + C_{H_2} + C_{DD} + C_{UD} + C_{H_2O} + C_{CO_2} \quad (\text{B.15})$$

Nilai kalor jenis dihitung dengan menggunakan Persamaan B.16.

$$C_p = \left((C_{p,LA} \cdot C_{LA}/Mr_{LA}) + (C_{p,H_2} \cdot C_{H_2}/Mr_{H_2}) + (C_{p,DD} \cdot C_{DD}/Mr_{DD}) + (C_{p,UD} \cdot C_{UD}/Mr_{UD}) + (C_{p,H_2O} \cdot C_{H_2O}/Mr_{H_2O}) + (C_{p,CO_2} \cdot C_{CO_2}/Mr_{CO_2}) \right) / C_{total} \quad (\text{B.16})$$

Keterangan :

ρ = Massa jenis campuran senyawa di reaktor (kg/m³)

C_p = Kapasitas panas (J/kg K)

u = Laju alir linear fluida dalam reaktor (m/s)

T_0 = Temperatur umpan masuk reaktor (K)

T = Temperatur reaktor pada posisi z (K)

P_0 = Tekanan umpan masuk reaktor (Pa)

P = Tekanan reaktor pada posisi z (Pa)

ΔH_{ri} = Perubahan entalpi reaksi i (J/mol)

r_i = Laju reaksi i (mol/L.s)

Keterangan subskrip

LA = Asam Laurat

DD = Dodekana

UD = Undekana

H₂ = Hidrogen

CO₂ = Karbon dioksida

H₂O = Air