**TK4092 PENELITIAN TEKNIK KIMIA I  
Semester II - 2020/2021**

**Judul**

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

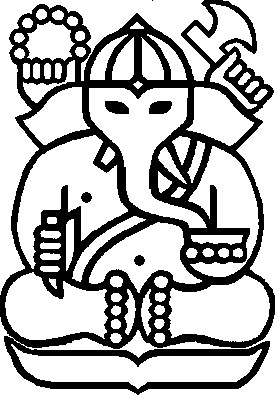
**Kelompok C2.2021.K.11**

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

**Pembimbing**

Dr. IGBN Makertiharta

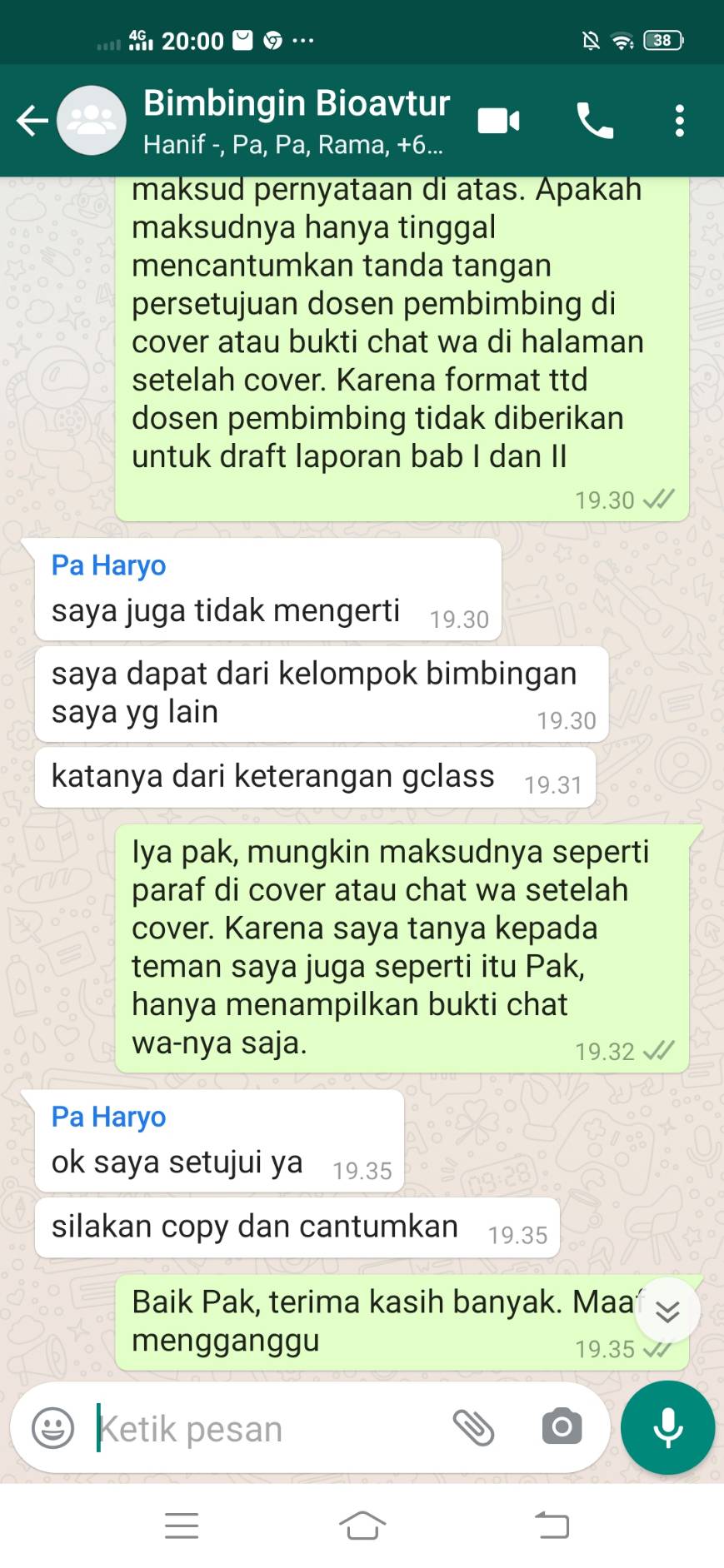
Dr. Haryo Pandu Winoto



PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI INSTITUT TEKNOLOGI BANDUNG

Maret 2021

**Bukti Persetujuan Dosen Pembimbing terhadap Draft Laporan Bab 1 & 2**



# DAFTAR ISI

[DAFTAR ISI ii](#_Toc68188290)

[DAFTAR TABEL iv](#_Toc68188291)

[DAFTAR GAMBAR v](#_Toc68188292)

[BAB I PENDAHULUAN 1](#_Toc68188293)

[1.1 Latar Belakang 1](#_Toc68188294)

[1.2 Rumusan Masalah 2](#_Toc68188295)

[1.3 Tujuan dan Sasaran Penelitian 3](#_Toc68188296)

[1.4 Ruang Lingkup 3](#_Toc68188297)

[BAB II TINJAUAN PUSTAKA 5](#_Toc68188298)

[2.1 Avtur 5](#_Toc68188299)

[2.1.1 Karakteristik Avtur 5](#_Toc68188300)

[2.2 Bioavtur 6](#_Toc68188301)

[2.3 Minyak Nabati 9](#_Toc68188302)

[2.4 *Hydrotreatment* 10](#_Toc68188303)

[*2.5 Hydrocracking* dan *Hydroisomerization* 20](#_Toc68188304)

[2.6 Katalis 24](#_Toc68188305)

[*2.6.1* Katalis Reaksi *Hydrodeoxygenation* 24](#_Toc68188306)

[*2.6.2* Katalis Reaksi *Hydroisomerization* 25](#_Toc68188307)

[BAB III METODOLOGI PENELITIAN 27](#_Toc68188308)

[3.1 Tahapan Penelitian 27](#_Toc68188309)

[3.2 Dasar Pemodelan 29](#_Toc68188310)

[3.3 Prosedur Kerja 30](#_Toc68188311)

[3.3.1 Studi Literatur dan Pengumpulan Data 30](#_Toc68188312)

[3.3.2 Pemodelan dan Pengolahan Data Kinetika Reaksi HDO dan HIS 31](#_Toc68188313)

[3.3.3 Simulasi Reaktor 31](#_Toc68188314)

[3.4 Variasi Percobaan 33](#_Toc68188315)

[3.4.1 Variabel Kontrol 33](#_Toc68188316)

[3.4.2 Variabel Terikat 33](#_Toc68188317)

[3.4.3 Variabel Bebas dan Variasinya 34](#_Toc68188318)

[3.5 Jadwal Kerja 34](#_Toc68188319)

[DAFTAR PUSTAKA 37](#_Toc68188320)

[DAFTAR SIMBOL 40](#_Toc68188321)

# DAFTAR TABEL

[**Tabel 2.1** Spesifikasi Avtur (Nelson dan Reddy, 2017) 5](#_Toc68188322)

[**Tabel 2.2** Perkembangan bioavtur (Khan dkk., 2019; W. C. Wang dan Tao, 2016) 6](#_Toc68188323)

[**Tabel 2.3** Keunggulan dan kelemahan dari bioavtur (Doliente dkk., 2020) 7](#_Toc68188324)

[**Tabel 2.4** Kandungan asam lemak dalam berbagai minyak nabati (Khan et al., 2019), (Noriega et al., 2020) dan (Orsavova et al., 2015) 9](#_Toc68188325)

[**Tabel 2.5** Tabel rangkuman reaksi HDO pada berbagai asam lemak dan trigliserida 12](#_Toc68188326)

[**Tabel 2.6** Rangkuman reaksi HDO pada berbagai minyak nabati 13](#_Toc68188327)

[**Tabel 2.7** Nilai parameter kinetika masing masing reaksi HDO pada asam lemak dan trigliserida 19](#_Toc68188328)

[**Tabel 2.8** Rangkuman reaksi hidroisomerisasi dari berbagai senyawa alkana 22](#_Toc68188329)

[**Tabel 3.1** Variabel kontrol pada simulasi reaksi HDO di PFR 33](#_Toc68188330)

[**Tabel 3.2** Variabel kontrol pada simulasi reaksi HIS di PFR 33](#_Toc68188331)

[**Tabel 3.3** Variasi tekanan dan temperatur operasi pada permodelan 34](#_Toc68188332)

[**Tabel 3.4** Rencana jadwal kerja penelitian 34](#_Toc68188333)

# DAFTAR GAMBAR

[**Gambar 2.1** Mekanisme reaksi deoksigenasi trigliserida (Sotelo-Boyas dkk., 2012) 11](#_Toc68188334)

[**Gambar 2.2** Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi tripalmitin dan tristearin (Yenumala dkk.,2017) 18](#_Toc68188335)

[**Gambar 2.3** Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi asam stearat (Kumar dkk., 2014) 19](#_Toc68188336)

[**Gambar 2.4** Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi asam oleat (Ayodele dkk., 2015a) 19](#_Toc68188337)

[**Gambar 2.5** Mekanisme reaksi hidroisomerisasi (Deldari, 2005) 21](#_Toc68188338)

[**Gambar 2.6** Mekanisme reaksi hidroisomerisasi dekana dan dodekana (Steljns dan Froment,1981) 24](#_Toc68188339)

[**Gambar 3.1** Diagram alir tahapan penelitian 28](#_Toc68188340)

[**Gambar 3.2** Mekanisme reaksi HIS n-dodekana 29](#_Toc68188341)

[**Gambar 3.3** Diagram alir prosedur simulasi reaktor pada python 32](#_Toc68188342)

# PENDAHULUAN

## Latar Belakang

Indonesia merupakan negara kepulauan terbesar di dunia (Tri dan Nata, 2019). Moda transportasi darat yang ada saat ini belum bisa menghubungkan pulau besar yang jauh jaraknya seperti pulau Jawa dan Kalimantan. Selain itu, moda transportasi laut membutuhkan waktu yang lebih lama untuk menjangkau jarak yang sama dibanding moda transportasi udara. Oleh karena itu, transportasi udara menjadi salah satu moda transportasi yang paling banyak diminati di Indonesia.

Avtur merupakan bahan bakar utama dari pesawat terbang. Sehingga, dengan meningkatnya kebutuhan transportasi udara akan meningkatkan kebutuhan avtur di Indonesia. 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 4 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. Indonesia merupakan negara penghasil kelapa terbesar ke-2 di dunia setelah APA. Oleh karena itu, produksi bioavtur dari minyak kelapa sangat mungkin dilakukan di Indonesia. Namun, saat ini, di Indonesia belum ada produksi bioavtur dari minyak kelapa secara komersil dan diuji coba langsung kepada pesawat terbang.

Minyak kelapa mengandung trigliserida yang memiliki jumlah alkil dengan jumlah karbon (C12&C14) yang sesuai dengan kandungan hidrokarbon avtur yang berada pada rentang C9 – C15. Pembuatan avtur dari *vegetable oil* dilakukan dalam beberapa tahap: hidrogenasi, hidrodeoksigenasi (HDO) dan hidroisomerisasi (HIS). Hidrogenasi dilakukan untuk mengubah trigliserida menjadi asam lemak, hidrodeoksigenasi dilakukan untuk memutuskan oksigen dari asam lemak, dan hidroisomerisasi dilakukan untuk mengubah alkana rantai lurus menjadi bentuk rantai bercabang yang bertujuan untuk meningkatkan properti *cold flow* yang diperlukan dalam penggunaan avtur di bidang aviasi. Namun reaksi hidroisomerisasi biasanya terjadi bersamaan dengan reaksi *hydrocracking* karena alkana yang mempunyai banyak cabang lebih mudah terjadi cracking pada suhu tinggi dan dengan bantuan katalis serta gas hidrogen.

Untuk mngetahui bagaimana kondisi operasi yang tepat agar dapat menghasilkan bioavtur dari minyak sawit, maka dibutuhkan simulasi reaksi HDO dan HIS yang berskala industri dalam reaktor pipa ideal. Dengan adanya simulasi ini, diharapkan akan mendorong perkembangan penelitian dan industrialisasi proses konversi minyak sawit menjadi bioavtur, khususnya di Indonesia.

## Rumusan Masalah

Proses HDO dimulai dengan pemotongan ikatan C-O pada tristearin dan tripalmitin membentuk asam stearat dan palmitat. Reaksi ini terjadi dengan sangat cepat dan menghasilkan *co-product* propana. Asam stearat dan palmitat tereduksi menjadi oktadekanal dan heksadekanal. Aldehid ini kemudian bereaksi melalui dua jalur. Pada jalur pertama, terjadi reaksi dekarbonilasi yang akan mengubah heksadekanal dan oktadekanal menjadi heptadekana dan pentadekana sekaligus menghasilkan CO. Pada jalur kedua, aldehid lanjut tereduksi menjadi alkohol (oktadekanol dan heksadekanol) dalam reaksi *reversible*. Kemudian, senyawa alkohol mengalami reaksi dehidrasi membentuk olefin yang dialjutkan dengan hidrogenasi membentuk senyawa alkananya (oktadekana dan heksadekana).

Penelitian sebelumnya (Yenumala dkk., 2017) menunjukkan proses HDO tristearin dan tripalmitin dengan perbandingan 1:2 molar dalam reaktor *batch*. Kinetika reaksi penting dalam memahami mekanisme reaksi dan dalam merancang reaktor. Digunakan data kinetika reaksi yang didapatkan dari studi oleh Yenumala et al (2017) untuk disimulasikan pada reaktor kontinu yaitu reaktor pipa ideal (PFR). Sementara itu, untuk reaksi HIS, menggunakan data kinetic yang diperoleh dari penelitian sebelumnya (Steljns dan Froment, 1981) untuk disimulasikan pada reaktor pipa ideal (PFR) dengan menggunakan umpan n-dodekana serta katalis Pt/Y zeolite. Tekanan, dan temperatur operasi harus disesuaikan agar temperatur tidak terlalu besar dan mengakibatkan produk *cracking* menjadi dominan.

## Tujuan dan Sasaran Penelitian

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk membuat model proses reaksi HDO dan HIS dari asam laurat menjadi bioavtur secara kontinu pada reaktor pipa ideal.

Sasaran dari penelitian ini adalah untuk :

1. Membuat model simulasi reaksi HDO asam laurat dan reaksi HIS n-dodekana yang dilakukan dalam reaktor pipa ideal
2. Menentukan konsentrasi umpan (tripalmitin dan n-dodekana) yang menghasilkan bioavtur optimal
3. Menentukan temperatur dan tekanan masing masing reaksi yang menghasilkan bioavtur optimal

## Ruang Lingkup

Batasan-batasan dalam penenlitian ini adalah :

1. Umpan yang digunakan pada reaksi HDO adalah asam laurat dan umpan yang digunakan untuk reaksi HIS adalah produk dari HDO yang produk utamanya adalah n-dodekana.
2. Katalis yang digunakan untuk reaksi HDO adalah NiMo/Al2O3 dan katalis yang digunakan untuk HIS adalah Pt/Y zeolit .
3. Model reaktor yang digunakan adalah reactor pipa ideal dengan panjang = 4 m dan volume = 20 m3 untuk kedua reaski (HDO dan HIS).

# TINJAUAN PUSTAKA

## 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.

### Karakteristik Avtur

Avtur merupakan senyawa kimia yang tidak berwarna, relatif tidak volatil dan komposisinya secara rata rata ekivalen dengan C12,5H24,4 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 oC, 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 oC. Sedangkan Jet-A1 banyak digunakan di luar Amerika Serikat dengan titik beku lebih rendah dari Jet-A yaitu ≤ -47 oC 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.

###### Spesifikasi Avtur (Nelson dan Reddy, 2017)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Properti | Jet-A1a | Jet Ab | JP-8c |
| Densitas pada 15 oC, (kg/m3) | 775-840 | 775-840 | 775-840 |
| Viskositas pada -20 oC (mm2/s) | ≤ 8 | ≤ 8,0 | ≤ 8,0 |
| *Flash Point* (oC) | ≥ 38 | ≥ 38 | ≥ 38 |
| Titik Beku (oC) | ≤ -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 | | | |

## 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

###### Perkembangan bioavtur (Khan dkk., 2019; W. C. Wang dan Tao, 2016)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Tahun | Umpan | Maskapai Penerbangan | Partner | Rute konversi |
| 2008 | Kelapa & *Babassu* | Virgin Atlantic | Boeing, GE Aviation | *Oil to jet* |
| 2008 | Jatropha | Air New Zealand | Boeing Ralls-Royce, UOP | *Oil to jet* |
| 2009 | *Camelina* | KLM | GE, Honeywell UOP | *Oil to jet* |
| 2011 | *Waste cooking oil* | KLM |  | *Oil to jet* |
| 2011 | *Waste cooking oil* | Air France |  | *Oil to jet* |
| 2011 | Minyak jarak | Air Mexico |  | *Oil to jet* |
| 2011 | Alga | Continental Airlines | Solazyme, United Airlines | *Alcohol to jet* |
| 2013 | *Palm oil & waste cooking oil* | China Eastern Airlines |  | *Oil to jet* |

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.

###### 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 CO2 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. |

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 (Doliente dkk., 2020). Minyak atau lemak bisa dikonversi ke avtur melalui HEFA. 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*.

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 logistic 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).

Untuk memproduksi bioavtur terdapat beberapa cara yaitu HEFA, FT, SIP, dan ATJ. HEFA (*Hydroprocessed Esters and Fatty Acids*), merupakan proses konversi oleokimia, seperti hidroproses lipid dari minyak nabati (IRENA, 2017). Sampai tahun 2020, HEFA adalah satu satunya rute untuk memproduksi bioavtur yang telah diimplementasikan pada skala industri (Doliente dkk., 2020). Salah satu contoh bahan baku dari HEFA adalah minyak kelapa sawit. Minyak kelapa sawit bisa memangkas biaya produksi yang sebagian besar berasal dari biaya bahan baku, karena harga kelapa sawit relatif murah.

FT (*Fischer Tropsch*), yaitu melalui proses termokimia seperti konversi biomassa menjadi fluida intermediet seperti gas dan cairan, lalu dilanjutkan dengan *catalytic upgrading* dan hidroproses menjadi hidrokarbon (IRENA, 2017). Yaitu proses termokimia seperti konversi biomassa menjadi fluida intermediet seperti gas dan cairan, lalu dilanjutkan dengan *catalytic upgrading* dan hidroproses menjadi hidrokarbon (IRENA, 2017). SIP (*Synthesis iso-paraffin*), yaitu proses konversi biokimia, seperti konversi secara biologis pada biomassa atau turunan lignoselulosa memperpanjang rantai alcohol dan hidrokarbon (IRENA, 2017).

ATJ (*Alcohol To Jet Fuel*), yaitu proses hybrid yang menggabungkan teknologi termokimia atau biokimia, fermentasi pada gas sintesis, dan catalytic reforming pada gula atau karbohidrat (IRENA, 2017). Keunggulannya adalah jika digunakan butanol sebagai umpan dapat mengurangi ongkos produksi karena tekanan dan temperatur yang rendah. Kelemahannya rutenya panjang dan siklus produksi yang panjang.

## Minyak Nabati

Kandungan utama minyak kelapa adalah asam laurat (C12) dan asam miristat (C14) yang Menyusun sekitar 67,6% massa dari minyak kelapa. Asam laurat merupakan komponen utama penyususn minyak kelapa dengan komposisi 47,7% 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 kelapa sawit dengan kandungan utama asam oleat dan asam palmitat maka setelah melalui HDO akan terbentuk alkana dengan rantai C16 dan C18. Sehingga harus dicracking dan di isomerisasi agar sesuai dengan rentang karbon avtur. Hal yang sama juga diperlukan jika ingin membuat bioavtur dari minyak jarak, *rapeseed*, minyak biji bunga matahari, dan minyak kedelai yang kandungan utamanya adalah asam oleat dan asam linoleate yang keduanya merupakan senyawa C18. Kandungan masing masing asam lemak pada berbagai minyak nabati disajikan dalam Tabel 2.4

###### Kandungan asam lemak dalam berbagai minyak nabati (Khan et al., 2019), (Noriega et al., 2020) dan (Orsavova et al., 2015)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Asam Lemak | Struktur | % massa | | | | | |
| *Palm* | *Rapeseed* | *Jatropha* | *Sunflower* | *Soybean* | *Coconut* |
| Asam Kaprilat | C8:0 | - | - | *­*- | - | - | *­7,6* |
| Asam Kuprat | C10:0 | - | - | - | - | - | 5,5 |
| Asam Laurat | C12:0 | 0,1 | - | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 47,7 |
| Asam Miristat | C14:0 | 0,7 | 0,11 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 19,9 |
| Asam Palmitat | C16:0 | 36,7 | 4,8 | 15,9 | 6,2 | 11,3 | - |
| Asam Palmitoleat | C16:1 | 0,1 | 0,33 | 0,9 | 0,1 | 0,1 | - |
| Asam Stearat | C18:0 | 6,6 | 1,89 | 6,9 | 3,7 | 3,6 | 2,7 |
| Asam Oleat | C18:1 | 46,1 | 61,9 | 41,1 | 25,2 | 24,9 | 6,2 |
| Asam Linoleat | C18:2 | 8,6 | 19,8 | 34,7 | 63,1 | 53,0 | 1,6 |
| Asam Linolenat | C18:3 | 0,3 | 9,21 | 0,3 | 0,2 | 6,1 | - |
| Asam Arakidat | C20:0 | 0,4 | 0,62 | 0,0 | 0,3 | 0,3 | - |
| Asam Gadroleat | C20:1 | 0,2 | 1,41 | 0,2 | 0,2 | 0,3 | - |

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 merupakan salah satu minyak nabati yang paling bagus digunakan sebagai umpan untuk bioavtur khususnya di Indonesia karena Indonesia merupakan produksi kelapa terbesar ke-2 di dunia dengan jumlah lalal. Kelapa tidak membutuhkan nutrisi yang banyak dan cukup dengan curah hujan alami di negara tropis sudah mencukupi kebutuhan air dari kelapa sawit. (Doliente dkk., 2020).

## *Hydrotreatment*

*Hydrotreatment* adalah proses yang digunakan untuk meningkatkan kualitas minyak nabati dengan mengurangi kandungan sulfur, nitrogen, oksigen, maupun kandungan logam. Hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodeoxygenation (HDO), dan hydrodemetallization (HDM) adalah jenis *hydrotreatment* yang berguna untuk menghilangkan kandungan sulfur, nitrogen, oksigen, dan kandungan logam dalam trigliserida berturut-turut.

Reaksi deoksigenasi (DO) adalah jalur produksi yang menjanjikan untuk digunakan dalam produksi *jet fuel* dari trigliserida (TG) menggunakan katalis yang tepat dan dilakukan pada tekanan hidrogen tinggi. Reaksi deoksigenasi menghasilkan n-alkana dengan jumlah karbon yang sama dengan asam lemaknya dan air sebagai byproduct serta tergolong sebagai reaksi eksotermik. Pada reaksi deoksigenasi, ikatan TG tidak jenuh dapat diubah menjadi ikatan jenuh pada tekanan hidrogen tinggi dengan katalis yang sesuai. Melalui intermediate ‘mono’ dan ‘di’ gliserida, ikatan jenuh TG dapat diubah menjadi asam lemak yang kemudian dapat membentuk propana dan asam lemak bebas (Galadima dan Muraza, 2015). Asam lemak jenuh kemudian dapat direduksi melalui tiga jalur reaksi: dekarboksilasi (DCO2), dekarbonilasi (DCO), dan hidrodeoksigenasi (HDO). Lalu, senyawa alkana yang didapat dari proses deoksigenasi dilakukan *hydrocracking* dan hidroisomeriasi yang menghasilkan fraksi iso-alkana pada rentang C5 – C15­. Mekanisme reaksi deoksigenasi trigliserida menjadi alkana disajikan dalam Gambar 2.1.

A picture containing chart

Description automatically generated

A screenshot of a computer

Description automatically generated with low confidence

##### Mekanisme reaksi deoksigenasi trigliserida (Sotelo-Boyas dkk., 2012)

Dalam reaksi HDO, dapat terjadi dua reaksi samping yaitu *water gas shift reaction* dan CO *methanation*. Produk fasa gas yang utama terbentuk pada reaksi HDO trigliserida antara lain CO2, CO, H2, dan propane. Reaksi HDO memiliki tingkat konsumsi hidrogen lebih tinggi daripada DCO2 dan DCO namun menghasilkan alkana dengan jumlah karbon yang sama dengan asam lemaknyadan air sebagai byproduct. Reaksi DCO2 dan DCO memiliki konsumsi hidrogen lebih rendah namun menghasilkan alkana dengan jumlah karbon satu dibawah asam lemaknya. Selama reaksi DCO2, terbentuk CO2 yang dapat bereaksi dengan empat mol H2 membentuk metana dan air. CO dan tiga mol H2 juga dapat bereaksi membentuk metana dan air (Jȩczmionek dan Porzycka-Semczuk, 2014). Rangkuman reaksi HDO dengan umpan berbagai asam lemak dan trigliserida disajikan dalam Tabel 2.5, serta rangkuman reaksi HDO dengan umpan berbagai minyak nabati.

###### Tabel rangkuman reaksi HDO pada berbagai asam lemak dan trigliserida

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Umpan | Katalis | Kondisi | Produk | Penjelasan | Referensi |
| Trigliserida yang terdiri atas Tripalmitin & tristearin (1:2) | γ-Al2O3 supported Ni (15NiAl) | Dilakukan dalam reactor partaian bertekanan tinggi (30 bar). T = 553 – 633 K. Katalis digunakan 5-20 w/w%. Waktu = 360 menit. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm | 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 deoksigenasi. Data kinetik berupa konsatanta laju reaksi, konstanta Arrheniu dan energi aktivasi | (Yenumala dkk., 2017) |
| Asam oleat | FMoOX/Zeol | Dilakukan dalam reactor semi-partaian bertekanan tinggi (20 bar) volume 100 mL. T = 320 – 380 oC. Jumlah katalis = 10 – 30 mg. Waktu = 120 menit | n-oktadekana  i-oktadekana | Temperatur yang bagus adalah 360 oC, dengan waktu yang bagus adalah 60 menit.  Data kinetik berupa konsatanta laju reaksi, konstanta Arrheniu dan energi aktivasi | (Ayodele dkk., 2015a) |
| Asam stearat | γ-Al2O3 supported Ni (5-25 NiAl), SiO2 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. Konversi Asam stearat menurun seiring meningkatnya konsentrasi asam stearate. Data kinetik berupa konsatanta laju reaksi, konstanta Arrheniu dan energi aktivasi | (Kumar dkk., 2014) |
| Asam stearat | 5 wt% Ni-γ-Al2O3  5 wt% Ni/SiO2  5 wt% Pd/C | Dilakukan dalam reactor semi partaian bertekanan tinggi (7,10,15,20,dan 30 bar) dengan volume = 300 mL. T = 300 oC. Kecepatan pengadukan = 1200 rpm. Waktu = 6 jam. | n-heptadekana  n-oktadekana | Tekanan 30 bar memberikan konversi dan yield C17 terbesar (pada katalis 5 wt% Ni-γ-Al2O3 ) yaitu 99% dan 96%. Selektivitas C18OH dan C17 saat 50% konversi pada tekanan 30 bar juga yang terbsesar yaitu 14% dan 88%. Data kinetic berupa nilai k untuk masing masing rekasi dengan masing masing katalis. | (Jeništová dkk., 2017) |
| *Fatty Acids Methyl Esters* (FAME) | 5wt% Ni/H-Y-80 &  5 wt% Pd/C | Dilakukan pada reactor semi-partaian pada suhu 300 oC, tekanan 30 bar dan volume 300 mL. . Kecepatan pengadukan 1200 rpm. Jumlah katalis 0,25 g. | Oktadekana  Heksadekana | Nilai k untuk masing masing reaksi | (Hachemi dan Murzin, 2017) |
| *Palm Fatty Acid Distillate* (PFAD) | NiMo/-Al2O3 | Dilakukan pada reactor autoclave. T = 350 & 400 oC. 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%. | (Sabarman dkk., 2019) |

###### Rangkuman reaksi HDO pada berbagai minyak nabati

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Umpan | Katalis | Kondisi | Produk | Penjelasan | Referensi |
| *Refined Rapeseed Oil* | MCM-41,  MoO3/CoO/MCM-41 | Dilakukan dalam reactor unggun tetap yang dipanaskan dengan listrik dengan diameter 17 mm. Jumlah katalis dimasukkan = 8 g. T = 300 – 320 oC. Tekanan = 2-11 MPa. Laju alir cairan umpan = 1-4 h-1 . Perbandingan konsenttrasi molar H2 : Rapeseed oil = 50. Reaksi berlangsung selama 6 jam | n-alkana (C15 – C18)  sedikit iso alkana | 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. Pada tekanan hidrogen yang konstan rasio C18/C17 berkurang seiring peningkatan WHSV. Semakin besar WHSV semakin kecil selektivitas terhadap hidrokarbon. | (Bejblova dan Kubic, 2010) |
| *Rapeseed Oil* | Mo/Al2O3,  Ni/ Al2O3,  0,3NiMo/ Al2O3, | Dilakukan dalam reactor unggun tetap yang dipanaskan dengan listrik dengan diameter 17 mm. T = 260 – 280 oC. WHSV = 0,25 – 4 h-1 Perbandingan konsenttrasi molar H2 : Rapeseed oil = 50. P = 3,5 MPa. Reaksi berlangsung selama 6 jam | n-oktadekana  n-heptadekana  n-heksadekana  n-pentadekana | Konversi katalis 0,3 NiMo > Mo > Ni. Konversi TG meningkat seiring peningkatan temperatur, konversi 100% dapat dicapai pada suhu 270 oC. Sehingga reaksi deoksigenasi dari TG merupakan reaksi irreversible. Selektivitas n-oktadekana adalah 70-90% untuk Katalis berbasis Mo dan meningkat seiring meningkatnya konversi dan yield. | (Kubic dan Kaluza, 2010) |
| *Rapeseed Oil* | Ni-Cu/CeO2-ZrO2 | Dilakukan dalam reactor pipa berdiameter 13mm dan volume 10 cm3. T = 300 – 380 0C. P = 1MPa. LHSV = 2,7 ; 5,1;6,9 dan 9,8 h-1. | n-alkana | Peningkatan temperatur dari 340 oC menjadi 380 oC, mengakibatkan selektivitas produk meningkat dari 20% menjadi 60%. Yang diikuti oleh sedikit peningkatan produk keton dan wax dari 20 menjadi 25% dan penurunan produk bermasa molekul rendah yaitu dari 60 ke 15 %.  Terdapat data kinetic k dan Ea untuk masing masing reaksi. | (Selishcheva dkk., 2014) |
| Minyak kelapa sawit | 0,2 -NiMoS2  MoS2-A  MoS2-C | Palm oil, dekana dan katalis diumpankan ke 250 mL Parr reactor. P = 30 bar. Kecepatan pengadukan = 150 rpm. | C14 – C18 | Selektivitas terhadap C18 pada katalis MoS2-C paling besar yaitu 31,6%. % yield C18 pada katalis 0,2 -NiMoS2 paling besar yaitu 21,2% pada suhu 300 oC. Setelah 3 jam, produk berupa n-alkana sebesar 81,4%. Kondisi paling ideal adalah 300 oC, 30 bar, dan waktu 2 jam dengan yield n-alkana (C14-C18) = 75,3% dengan menggunakan katalis 0,2 -NiMoS2 | (Burimsitthigul dkk., 2021) |
| *Waste Vegetable Oil* | NiMo/Al2O3, CoMo/ Al2O3, dan NiW/ Al2O3 | Dilakukan dalam reactor kontinu berunggun tetap bertekanan tinggi. 2 g katalis dan 10 g waste cooking oil diumpankan. P = 5 MPa H2. T = 350 oC. Waktu = 3 jam. WHSV = 2,8 h-1 | n-alkana | Pada suhu 350 oC, reaksi HDO mencapai 99,4 % dan produk utama dari HDO adalah n-paraffin dengan komposisi 97,2 % pada katalis NiMo. Katalis NiW dan NiMo lebih baik untuk reaksi HDO darpada CoMo karena pada CoMo membentuk olefin. | (Toba dkk., 2011) |
| *Waste Cooking Oil* | CoMoS | Dalam reactor partaian. Temperatur = 375 oC. Perbandingan katalis dengan minyak = 1:200. Jumlah katalis = 0,6 g. Tekanan = 1300 psi. Waktu = 8 jam . WHSV = 2,8 h-1 | n-oktadekana  n-oktadekena  n-heptadekana  n-heptadekena | Persentase hidrogenasi = 65%, hydrocracking =11,1 %, polimerisasi = 7,9% dan isomerisasi < 0,1 %. Data kinetic berupa nilai k. | (Zhang dkk., 2014) |
| Minyak jarak | CoMo/MTS  CoMo/Al2O3 | Direaksikan dalam reactor tubular berdiameter 0,8 cm dan panjang 35 cm. P = 80 bar. T = 300 – 425 oC. LHSV = 2 – 12 h-1 . | C15 – C18 | Konversi mencapai 98,7% untuk CoMo/Al2O3 dan 99,9 % untuk CoMo/MTS pada 360 oC, 80 bar, LHSV = 2h-1. Pada temperatur yang lebih rendah (320 oC) dan space-velociyie yang lebih besar akan menyebabkan terjadinya oligomerisasi (Produk utama lebih besar dari C18). Data kinetic berupa nilai k untuk masing masing reaksi. | (Sharma dkk., 2012) |
| *Vegetable oil (Palm Oil, Kosambi Oil, Nyamplung Oil, Kemiri Sunan Oil, Soybean Oil, dan Sunflower seed Oi*l) | NiMo//Al2O3 | Direaksikan dalam reactor kinetic. P = 1-5 MPa dengan interval 1 MPa. T = 250 – 350 oC. dengan interval 10 oC. | n-alkana | Minyak kedelai memberikan konversi tertinggi pada suhu 340 oC diikuti oleh minyak kelapa sawit dan minyak nyamplung pada tekanan 2 MPa. Konversi terendah ada pada minyak biji bunga matahari. % yield terbesar ada pada minyak kelapa sawit yaitu 17 – 22,5 % pada tekanan 2 MPa. | (Susanto dkk., 2020) |
| Minyak kelapa | *Sulfided* NiMo//Al2O3 | Direaksikan dalam reactor partaian silinder dengan volume 100 cm3. Jumlah katalis = 0,5 g. P = 30 bar.  T = 400 oC. | C12 dan C11 | Rasio C11/C12 terbesar adalah pada kondisi 400 oC, 1 jam. | (Brandão dkk., 2020) |

Yenumala dkk. (2017) melaksanakan proses HDO dengan umpan campuran tripalmitin dan tristearin dengan perbandingan mol 1:2 menggunakan katalis Ni/-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 2.2, trigliserida (TG) terkonversi menjadi asam lemaknya hampir seketika (pada waktu reaksi 0 menit). Laju konversi TG menjadi asam lemak ditinjau lebih cepat daripada laju konversi asam lemak menjadi hidrokarbon secara signifikan. Asam lemak yang terbentuk (asam stearat dan asam palmitat) tereduksi oleh hidrogen disebabkan kehadiran katalis Ni/-Al2O3 membentuk senyawa oktadekanal (C17H35CHO) dan heksadekanal (C15H31CHO). Dari senyawa aldehid ini, terjadi reaksi paralel: dekarbonilasi dan reduksi/hidrogenasi aldehid. Pada jalur pertama, oktadekanal dan heksadekanal mengalami reaksi dekarbonilasi membentuk heptadekana dan pentadekana dan menghasilkan *by-product* CO. Pada jalur kedua, oktadekanal dan heksadekanal tereduksi lebih lanjut oleh hidrogen membentuk oktadekanol (C18H37OH) dan heksadekanol (C16H33OH). Kemudian, senyawa alkohol mengalami dehidrasi membentuk olefin dilanjutkan dengan hidrogenasi membentuk senyawa alkananya. Kehadiran olefin tidak terdeteksi selama reaksi sehingga disimpulkan bahwa reaksi dehidrasi alkohol merupakan laju reaksi penentu pada jalur kedua. Jalur pertama akan menghasilkan alkana dengan jumlah karbon satu dibawah dari asam lemaknya sedangkan jalur kedua akan menghasilkan alkana dengan jumlah karbon yang sama dengan asam lemaknya. Namun, jalur reaksi dekarbonilasi yang terjadi pada situs logam katalis lebih dominan daripada jalur reduksi/hidrogenasi yang terjadi pada situs asam disebabkan katalis Ni/-Al2O3 yang bersifat asam lemah.

Kumar dkk. (2014) melaksanakan proses HDO dengan umpan asam stearat menggunakan katalis Ni/-Al2O3 dengan mekanisme reaksi yang ditunjukkan dalam Gambar 2.3. Ditemukan bahwa terbentuk lima produk berbeda: pentadekana (C15H32), heksadekana (C16H34), heptadekana (C17H36), oktadekana (C18H38), dan oktadekanol (C18H37OH). Mayoritas produk merupakan senyawa heptadekana dan isomernya yang dapat terbentuk melalui reaksi dekarbonilasi atau dekarboksilasi. Asam sterat tereduksi oleh hidrogen disebabkan katalis nikel yang akan membentuk senyawa oktadekanol. Senyawa oktadekanol akan terkonversi melalui empat jalur reaksi. Pada jalur pertama, oktadekanol mengalami dehidrogenasi membentuk oktadekanal yang kemudian terkonversi menjadi heptadekana dan CO melalui reaksi dekarbonilasi. Reaksi hidrogenasi, dehidrogenasi, dan dekarbonilasi kemungkinan besar terjadi pada situs logam katalis. Namun, tidak ada senyawa oktadekanal yang terdeteksi sehingga dapat disimpulkan bahwa reaksi dekarbonilasi terjadi dengan cepat. Pada jalur kedua, oktadekanol mengalami dehidrasi menjadi oktadekena yang kemudian terkoversi menjadi oktadekana melalui hidrogenasi. Namun, tidak ada senyawa oktadekena yang terdeteksi sehingga dapat disimpulkan bahwa dehidrasi oktadekanol merupakan laju reaksi penentunya. Pembentukan senyawa pentadekana dan heksadekana diperkirakan juga terjadi melalui intermediat oktadekanol walaupun mekanisme pastinya tidak diketahui.

Ayodele dkk. (2015) melaksanakan proses HDO dengan umpan asam oleat menggunakan katalis FMoOx/Zeol. Gambar 2.4 menunjukkan mekanisme reaksi yang sudah disimplifikasi. Produk utama dari proses HDO ini merupakan senyawa oktadekana dalam bentuk C18H38 dan isomernya. Asam oleat mengalami hidrogenasi yang membentuk asam stearat jenuh akibat keberadaan ikatan rangkap pada struktur asam oleat. Asam stearat akan mengalami hidrogenasi yang akan memotong oksigen dan membentuk oktadekana. Konsentrasi asam stearat jauh lebih tinggi dibandingkan intermediat lainnya sehingga skema mekanisme reaksi disimplifikasi dengan asam stearat mereperesentasikan semua intermediat yang terbentuk. Parameter kinetika masing masing reaksi, disajikan pada tabel 2.7

Diagram, schematic

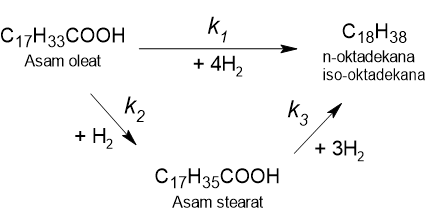
Description automatically generated

##### Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi tripalmitin dan tristearin (Yenumala dkk., 2017)

A picture containing text

Description automatically generated

##### Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi asam stearat (Kumar dkk., 2014)



##### Mekanisme reaksi hidrodeoksigenasi asam oleat (Ayodele dkk., 2015a)

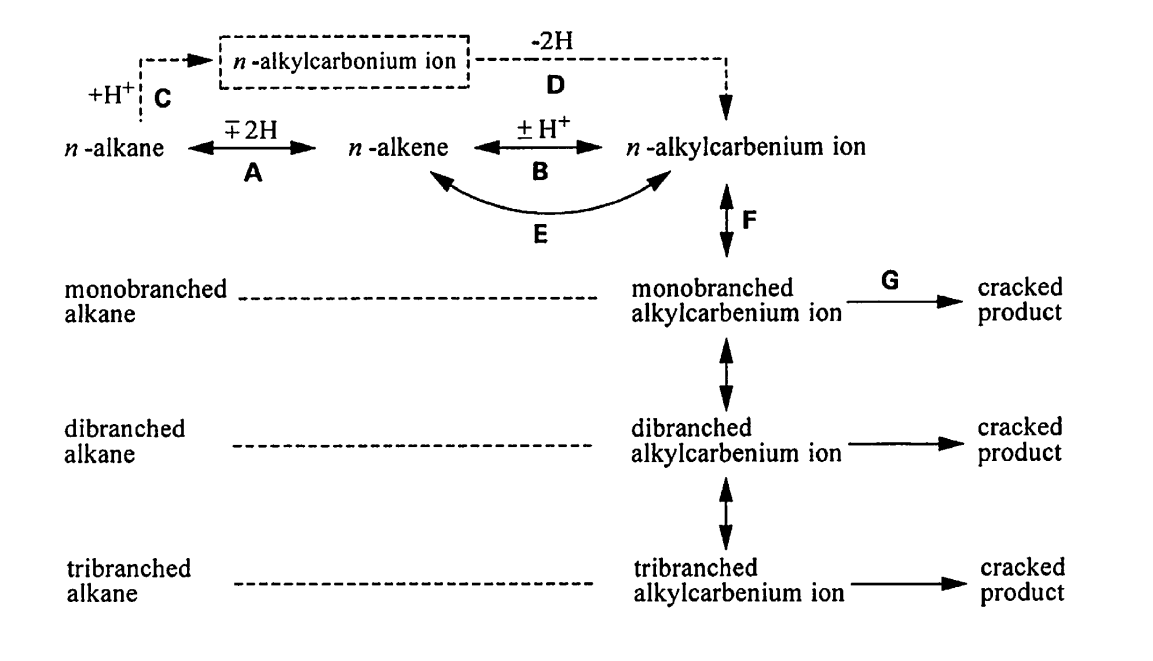
###### Nilai parameter kinetika masing masing reaksi HDO pada asam lemak dan trigliserida

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | Parameter Kinetika | | | | | | |
| k1 | k2 | k3 | k4 | k5 | Mekanisme Reaksi | Referensi |
| Model HDO Tristearin | | | | | | | |
| A | 1,67109 | 1,61102 | 3,62108 | 0,8810-4 |  | Gambar 2.2 | (Yenumala dkk., 2017) |
| Ea (kJ/mol) | 90,7 | 84,8 | 152,7 | 76 |  |
| Model HDO Tripalmitin | | | | | | | |
| A | 1,61109 | 1,61102 | 2,65105 | - |  | Gambar 2.2 | (Yenumala dkk., 2017) |
| Ea (kJ/mol) | 90,7 | 84,8 | 111 | - |  |
| Model HDO Asam Stearat | | | | | | | |
| A | 5,571012 | 1,341021 | 4,771013 | 5,081032 | 1,081032 | Gambar 2.3 | (Kumar dkk., 2014) |
| Ea (kJ/mol) | 175,4 | 250 | 190,9 | 387,7 | 377,2 |
| Model HDO Asam Oleat | | | | | | | |
| A | - | 1013 | 3,951012 |  |  | Gambar 2.4 | (Ayodele dkk., 2015b) |
| Ea (kJ/mol) | - | 98,7 | 130,3 |  |  |

## *Hydrocracking* dan *Hydroisomerization*

Proses *cracking* dan isomerisasi dilakukan untuk meningkatkan hasil dari proses HDO. Proses HDO menghasilkan alkana rantai lurus yang tidak cocok digunakan sebagai *jet fuel* karena properti *cold flow*-nya yang buruk. Sehingga, proses *hydrocracking* dilakukan untuk mengubah alkana menjadi hidrokarbon pada rentang C9 – C15 yang lebih cocok digunakan untuk bahan bakar jet. Melalui reaksi hidrosimerisasi, properti *cold flow* ditingkatkan dengan mengubah alkana rantai lurus (n-alkana) menjadi rantai bercabang (iso-alkana) untuk menurunkan titik beku yang sesuai dengan spesifikasi penggunaan jet fuel. Reaksi cracking dan isomerisasi hidrokarbon dapat terlaksana secara serentak atau berurutan (W.-C. Wang dkk., 2016).

Proses hidrosiomerisasi biasanya dilakukan menggunakan katalis bifungsional seperti zeolit berisi logam. Mekanisme hidroisomerisasi alkana disajikan dalam Gambar 2.2 (Mäki-arvela dkk., 2018). Dalam proses produksi *jet fuel*, katalis nikel dengan support SAPO-11 dinilai memiliki keasaman dan selektivitas hidrokarbon terbaik (W.-C. Wang dkk., 2016).



##### Mekanisme reaksi hidroisomerisasi (Deldari, 2005)

Mekanisme reaksi hidroisomerisasi yang terjadi pasa katalis adalah, n-alkana terdehidrogenasi pada sisi logam katalis, dan membentuk n-alkena (A). Selanjutnya n-alkena terprotonasi pada sisi asam Bronsted yang sesuai dengan ion alkilkarbenium (B). Pada sisi asam dapat terjadi adisi proton untuk membentuk ion alkilkarbonium (C) dan terdehidrogenasi membentuk ion alkilkarbenium (D). Ion alkil karbenium akan disarrangement untuk membentuk monobranched, maupun multibranched. Sebagian dari senyawa alkana yang bercabang akan tercracking Deldari, 2005). Rangkuman reaksi hidroisomerisasi dari berbagai umpan dan katalis disajikan dalam Tabel 2.8

###### Rangkuman reaksi hidroisomerisasi dari berbagai senyawa alkana

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Umpan | Katalis | Kondisi | Produk | Penjelasan | Referensi |
| n-pentadekana  n-heksadekana  n-heptadekana  n-oktadekana | Ni-Mo/SAPO-11 dengan variasi rasio Si/Al 0,2-0,6-molar | Direaksikan dalam fixed bed reactor pada temperatur 583 - 623 K. Tekanan 3 MPa, LHSV = 1/jam dan H2/oil = 800/1. | iso-C8 dan n-C8  iso-C9 dan n-C9  iso-C10 dan n-C10  iso-C11 dan n-C11  iso-C12 dan n-C12  iso-C13 dan n-C13  iso-C14 dan n-C14  iso-C15 dan n-C15  iso-C16 dan n-C16  iso-C17 dan n-C17  iso-C18 dan n-C18 | Semua katalis memiliki aktivitas yang baik dan mayoritas dari alkana C17-C18 diubah menjadi alkana ringan. Katalis NiMo/SAPO-11 (0,4) memiliki konversi paling tinggi (97,2%). Selektivitas C8-C16 pada katalis NiMo/SAPO-11 (0,4) juga paling baik (81,4%).  Temperatur tinggi (623 K) menghasilkan konversi terbaik (mendekati 100%). Temperatur tinggi juga menyebabkan cracking yang intens. Pada temperatur rendah, aktivitas isomerisasi rendah yang menyebabkan rasio isomer/n-alkana rendah. | (Xing dkk., 2019) |
| n-dekana  n-dodekana | Pt/Y zeolit | Direaksikan di dalam reactor tangka ideal kontinu. T = 130 – 250 oC. P = 5-100 bar. | *Monobranched-alkane*  *Multibranched – alkane*  *Cracking Product* | Model kinetik yang dikembangkan untuk reaksi hidroisomerisasi dan *hydrocracking* dari alkana rantai panjang diturunkan dari asumsi proses adsorpsi fisis menentukan konsentrasi senyawa yang bereaksi di permukaan aktif katalis. Terdapat data konstanta laju reaksi dan energi aktivasi. | (Steljns dan Froment, 1981) |
| n-dodekana | Pt/HY @KCC-1  Pt/HY  HY@KCC-1 | Direaksikan dalam reactor pada tekanan atmosfer dan suhu 150 – 400 oC. | i-C12 | Konversi pada katalis Pt/HY @KCC-1 & Pt/HY adalah 100% pada 350 oC, dan memberikan nilai yield isomer sebesar 71,9% dan 37,4 %. | (Jalil dkk., 2019) |

Mekanisme reaksi hidroisomerisasi dodekana dan dekana yang dikembangkan oleh Steljns dan Froment (1981) disajikan pada Gambar 2.6

Text

Description automatically generated

##### Mekanisme reaksi hidroisomerisasi dekana dan dodekana (Steljns dan Froment,1981)

Reaksi hidroisomerisasi selalu diikuti dengan reaksi hydrocracking. Reaksi isomerisasi terjadi di awal setelah itu membentuk monobranched, dibranced dan multibranched. Monobranched-alkana kurang rentan untuk terkonversi menjadi cracking product. Sedangkan multibranched-alkana lebih mudah untuk terjadi cracking (Deldari, 2005). Pada model yang dikembangkan oleh Steljns & Froment (1981), konstanta adsorbsi umpan dan isomer disumsikan sama. Selain itu, juga diasumsikan pristiwa adsorpsi menentukan konsentrasi senyawa yang bereaksi di sisi aktif katalis.

## Katalis

Dalam melaksanakan reaksi, katalis merupakan komponen penting untuk mengoptimisasi distribusi produk dan selektvitas produk (Anuar Sharuddin dkk., 2016). Dalam percobaan ini, diperlukan katalis untuk reaksi hydrodeoxygenation dan hydrocracking/hydroisomerization.

### Katalis Reaksi *Hydrodeoxygenation*

Aktifitas hidrogenasi dari logam pada golongan VIII B meningkat seiring peningkatan nomor atom. Sehingga aktivitas hidrogenasi pada logam golongan VIII B periode 3 Ni>Co>Fe. Sedangkan untuk aktivitas hidrogenasi pada periode yang lebih tinggi akan lebih tinggi (Pt>Pd>Ni). Oleh karena itu, logam platinum, palladium maupun Nikel sering digunakan sebagai katalis dalam proses HDO. Selain itu, logam golongan VIB seperti molybdenum (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 disbanding Pt serta Pd. Katalis HDO yang sudah komersial adalah NiMo dan CoMo terbukti efektif untuk hydrotreatment bio-oil (Balagurumurthy dkk., 2015).

Katalis yang umum digunakan untuk reaksi HDO adalah katalis logam mulia, logam sulfida ataupun logam dengan support. CoMo/Al2O3 dan NiMo/Al2O3 tersulfida adalah katalis yang banyak digunakan untuk HDO. Namun penggunaan katalis tersulfida akan membentuk kontaminan sulfur dan reduksi katalis pada reaktan yang kandungan sulfurnya rendah. (Mohammad dkk., 2013). Reaksi HDO untuk minyak nabati bersifat eksotermik sehingga aka nada peningkatan temperature. Peningkatan temperature dapat menyebabkan katalis terdeaktivasi (Ancheyta, 2016).

Properti seperti struktur pori, ukuran pori, luas area, dan keasaman merupakan faktor penting yang akan memengaruhi properti cracking dan selektivitas produk (Yenumala dkk., 2016). Yenumala dkk. (2017) menggunakan katalis nikel dengan support alumina (Ni/-Al2O3) 15%-berat untuk melakukan reaksi hydrodeoxygenation asam stearat dan asam palmitat menghasilkan senyawa n-oktadekana, n-heptadekana, n-heksadekana, dan n-pentadekana dengan konversi mendekati 100% pada temperatur 633 K dengan waktu reaksi 360 menit.

### Katalis Reaksi *Hydroisomerization*

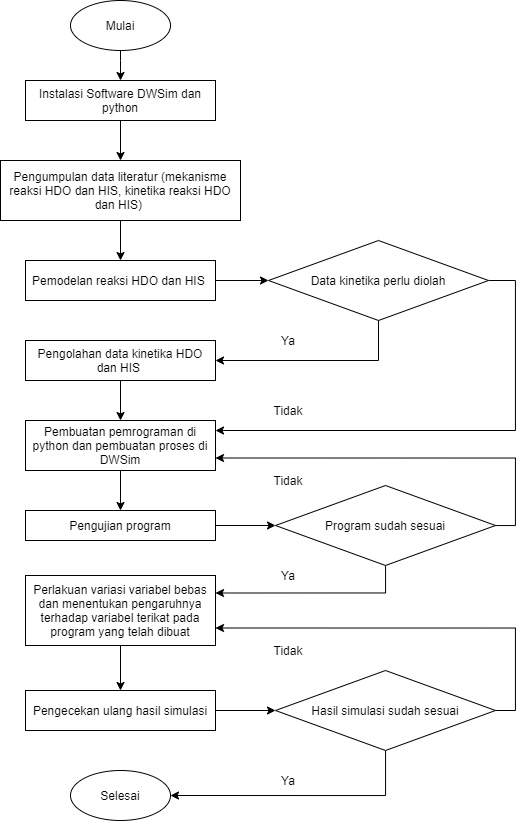
Reaksi isomerisasi biasanya menggunakan katalis logam/asam bifungsional. Jenis jenis penyangga asam pada katalis HIS adalah oksida amorf atau campuran oksida (contoh: HF-treated Al2O3, SiO2-Al2O3, ZrO2/SO42-), zeolite (contoh: Y, Beta, Modernit, ZSM-5, ZSM 22), silicoaluminophosphates (contoh: SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41), dan material mesopore (contoh : MCM-41, AlMCM-41). Logam mulia adalah logam yang umum digunakan pada katalis HIS karena memberikan konversi yang tinggi. Logam yang banyak digunakan untuk katalis HIS adalah platina, palladium, atau system bimetalik (Ni/W, Ni/Mo). Keasaman katalis memiliki pengaruh yang besar dalam HIS dan *hydrocracking* yield. Katalis yang memiliki derajat aktivitas hidrogenasi tinggi dan derajat keasaman yang rendah adalah katalis yang paling bagus untuk memaksimalkan rasio HIS/*hydrocracking* (Deldari, 2005).

Katalis logam mulia, khususnya platinum memiliki selektivitas yang tinggi untuk proses HIS. Penyangga asam berupa zeolite Y dan logam berupa platinum memberikan selektivitas yang besar daripada zeolite lainnya karena memiliki asam yang lebih lemah dan dispersi logam yang lebih tinggi (Deldari, 2005).

# METODOLOGI PENELITIAN

## Tahapan Penelitian

Penelitian ini terbagi atas tahapan studi literatur, pengumpulan data, pengolahan data dan permodelan, serta simulasi. Permodelan reactor diawali dengan instalasi software DWSim dan python pada laptop/PC. Selanjutnya dilakukan studi literatur mengenai produksi bioavtur, mekanisme dan kinetika HDO dan HIS. Setelah semua data literatur dikumpulkan, model reaksi HDO dan HIS 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 harus diolah terlebih dahulu sehingga diperoleh data kinetic berupa konstanta laju reaksi atau energi aktivasi dan konstanta Arrhenius, setelah itu membuat program. Program diuji dengan kesesesuaian terhadap hasil data kinetic 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



##### Diagram alir tahapan penelitian

## Dasar Pemodelan

Proses HDO asam laurat akan menghasilkan senyawa dodekana (C12). Namun dalam praktiknya proses HDO sering kali bersaingan dengan reaksi DCO. Hal ini disebabkan oleh reaksi DCO dan HDO sama sama membutuhkan gas hidrogen sebagai reaktan.

[Dasar permodelan HDO]. Sementara: Brandao

Proses hidroisomerisasi n-dodekana merupakan reaksi kompleks konsekutif yang melibatkan konversi n-dodekana menjadi *mono-branched* dodekana menjadi *multi-branched* dodekana dan terjadinya *cracking*. Studi simulasi dilakukan berdasarkan data kinetika reaksi HIS dodekana menjadi isomer dekana dengan katalis Pt/Y zeolit yang direaksikan dalam RTIK pada temperature 130-250o‑C dan tekanan 5-100 bar. Penyelesaian persamaan diferensial laju reaksi dilakukan dengan perangkat lunak Python dengan bahasa Numpy dan Scipy. SImulasi dilakukan dalam reactor pipa ideal dengan panjang 4 meter dan volum reactor 20 m3.

Permodelan dilakukan mengikuti mekanisme reaksi yang diajukan oleh Steljns dan Froment (1981), disajikan pada Gambar 3.2.

Text

Description automatically generated

##### Mekanisme reaksi HIS n-dodekana

Permodelan dilakukan dengan mendekati proses reaksi HIS n-dodekana dengan model kinetika reaksi yang ditunjukkan pada Persamaan (3.1) – (3.5)

(3.1)

(3.2)

(3.3)

(3.4)

(3.5)

Keterangan:

: laju pembentukan n-dodekana (mol/g.jam)

: laju pembentukan *mono-branched* dodekana (mol/g.jam)

: laju pembentukan *multi-branched* dodekana (mol/g.jam)

: laju pembentukan *cracking* (mol/g.jam)

: konstanta Arrhenius *mono-branched* dodekana (mol/g.jam)

: konstanta Arrhenius *multi-branched* dodekana (mol/g.jam)

: konstanta Arrhenius *cracking* (mol/g.jam)

: tekanan parsial n-dodekana (bar)

: tekanan parsial *mono-branched* dodekana (bar)

: tekanan parsial *multi-branched* dodekana (bar)

: tekanan parsial hidrogen (bar)

KL : konstanta Langmuir (bar-1)

## Prosedur Kerja

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

### Studi Literatur dan Pengumpulan Data

Studi literatur dilakukan untuk melengkapi data yang digunakan untuk simulasi reactor produksi bioavtur. Data yang diperlukan untuk produksi bioavtur adalah data kinetika reaksi kimia (yaitu konstanta kesetimbangan atau konstanta Arrhenius dan Energi Aktivasi) untuk masing masing reaksi yang terjadi pada HDO dan HIS, spesifikasi katalis yang digunakan, WHSV atau LHSV pada HDO dan HIS, dimensi reactor PFR, panas reaksi dari masing masing reaksi, kapasitas panas setiap komponen.

### Permodelan dan Pengolahan Data Kinetika Reaksi HDO dan HIS

Model reaksi HDO dan HIS diperoleh dari literatur. Jika data kinetika reaksi HDO dan HIS 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 reactor PFR dengan kondisi reaksi dan mekanisme reaksi yang sesuai dengan data tersebut. Jika data kinetika masih berupa tabel atau grafik %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. Caranya adalah dengan menggunakan model reaksi yang sudah dibuat sebelumnya untuk mencari nilai konstanta laju reaksi yang diperoleh dari hubungan konversi dan waktu. Setelah itu, nilai Energi aktivasi dan konstanta Arrhenius dihitung dengan cara mengalurkan nilai lnk terhadap 1/T, lalu diregresikan secara linear sehingga diperoleh persamaan 3.6

(3.6)

Lalu nilai energi aktivasi dapat dihitung dengan persamaan 3.7

(3.7)

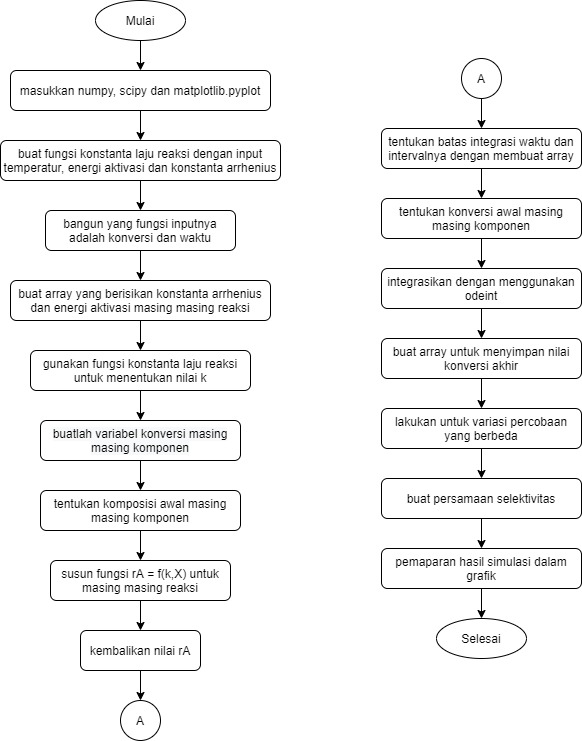
Dimana R adalah konstanta gas ideal (J/mol K), dan Ea adalah energi aktivasi (J/mol)

Selanjutnya konstanta Arrhenius dihitung dengan persamaan 3.8

(3.8)

### Simulasi Reaktor

Simulasi reaktor reaksi HDO Asam Laurat dan HIS dodekana dilakukan mengikuti Langkah kerja yang disajikan pada gambar 3.3.



##### Diagram alir prosedur simulasi reaktor pada python

## 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.

### Variabel Kontrol

Variabel kontrol (yang dibuat tetap) pada reaksi HDO disajikan pada tabel 3.1

###### Variabel kontrol pada simulasi reaksi HDO di PFR

|  |  |
| --- | --- |
| **Variabel kontrol** | **Variasi** |
| Katalis | NiMo/Al2O3 tersulfidasi |
| Dimensi reactor | Panjang 4 m, Volume 20 m3 |
| Tekanan | 30 bar |

Variabel kontrol (yang dibuat tetap) pada reaksi HIS disajikan pada tabel 3.2

###### Variabel kontrol pada simulasi reaksi HIS di PFR

|  |  |
| --- | --- |
| **Variabel kontrol** | **Variasi** |
| Katalis | Pt/H-Y (0,5%-b Pt, 99,5%-b *Y-zeolite*) |
| Dimensi reaktor | Panjang 4 m, Volume 20 m3 |
| Berat katalis | 9 gram |

### Variabel Terikat

Variabel terikat pada simulasi reaksi HDO dan HIS pada PFR adalah selektivitas dan konversi. Konversi adalah seberapa besar asam laurat (pada HDO) atau n-dodekana (pada HIS) yang habis bereaksi terhadap massa awalnya. Konversi HDO dihitung dengan menggunakan persamaan 3.9, dan konversi HIS dihitung dengan menggunakan persamaan 3.10. Selektivitas adalah seberapa besar produk yang diinginkan dihasilkan dari reaksi terhadap total mol produk yang dihasilkan dari reaksi tersebut. Selektivitas HDO dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 3.11 dan selektivitas HIS dapat dihitung dengan menggunakan persamaan 3.12.

(3.9)

(3.10)

(3.11)

(3.12)

### Variabel Bebas dan Variasinya

Variasi yang dibuat pada reaksi HDO adalah :

1. Temperatur 280 oC, 300 oC, 320 oC, 340 oC, dan 360 oC

Variasi yang dilakukan pada reaksi HIS disajikan pada tabel 3.3

1. Tekanan dan temperatur

###### Variasi tekanan dan temperatur operasi pada permodelan

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| **T (oC)** | **180** | **200** | **220** | **240** |
| **P (bar)** |  |  |  |  |
| **20** | [1,1] | [1,2] | [1,3] | [1,4] |
| **50** | [2,1] | [2,2] | [2,3] | [2,4] |
| **70** | [3,1] | [3,2] | [3,3] | [3,4] |
| **100** | [4,1] | [4,2] | [4,3] | [4,4] |

1. Rasio H2/feed sebesar 20, 40, 60, dan 80
2. Laju alir umpan n-dodekana 10, 20, 30, 40 cm3/jam

## Jadwal Kerja

Rencana jadwal kerja penelitian yang akan dilakukan tertera pada 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 software (python & DWSim) |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pengumpulan data |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pengolahan data dan pemodelan |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pembuatan program pada python dan menghubungkannya dengan proses di DWSim |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pengujian program |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Perlakuan variasi variabel bebas pada simulasi |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pengecekan ulang hasil simulasi |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| Pembuatan laporan |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |

# 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.

Ancheyta, J. (2016): Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts, *Deactivation of Heavy Oil Hydroprocessing Catalysts*, (1997). 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. (2015a): 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

Ayodele, O. B., Farouk, H. U., Mohammed, J., Uemura, Y., dan Daud, W. M. A. W. (2015b): 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.

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

Deldari, H. (2005): Suitable catalysts for hydroisomerization of long-chain normal paraffins, *Applied Catalysis A: General*, **293**(1–2), 1–10. https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.07.008

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* (1st ed.), Macmillan Publishers Ltd, Hampshire and London, **53**, 1689–1699.

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

IRENA (2017): *Biofuels for Aviation*, *Europe’s Energy Transition - Insights for Policy Making*, 79–88. https://doi.org/10.1016/b978-0-12-809806-6.00012-2

Jalil, A. A., Gambo, Y., Abdulrasheed, A. A., dan Asli, U. A. (2019): Platinum ‐ promoted fibrous silica Y zeolite with enhanced mass transfer as a highly selective catalyst for n ‐ dodecane hydroisomerization, (March), 1–16. https://doi.org/10.1002/er.4545

Jȩczmionek, 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

Kubic, D., dan Kaluza, L. (2010): Applied Catalysis A : General Deoxygenation of vegetable oils over sulfided Ni , Mo and NiMo catalysts ˇ k Kaluz, **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

Mäki-arvela, P., Kaka, T. A., Azkaar, M., Engblom, S., dan Murzin, D. Y. (2018): Catalytic Hydroisomerization of Long-Chain Hydrocarbons for the Production of Fuels. https://doi.org/10.3390/catal8110534

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, (Cvd), 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

Selishcheva, S. A., Lebedev, M. Y., Reshetnikov, S. I., Trusov, L. I., dan Yakovlev, V. A. (2014): Kinetics of the Hydrotreatment of Rapeseed Oil Fatty Acid Triglycerides under Mild Conditions, **6**(1), 60–66. https://doi.org/10.1134/S2070050414010097

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 titanosilicate 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

Steljns, M., dan Froment, G. F. (1981): Hydroisomerization and Hydrocracking. 3. Kinetic Analysis of Rate Data for n-Decane and n-Dodecane, 660–668.

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

Tri, L., dan Nata, W. (2019): applied sciences Analysis of the Impact of the “ Sea Toll ” Program for Seaports : Resilience and Competitiveness.

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

Xing, G., Liu, S., Guan, Q., dan Li, W. (2019): Investigation on hydroisomerization and hydrocracking of C 15 –C 18 n-alkanes utilizing a hollow tubular Ni-Mo/SAPO-11 catalyst with high selectivity of jet fuel, *Catalysis Today*, (January), 109–116. https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.04.028

Yenumala, S. R., Maity, S. K., dan Shee, D. (2016): Hydrodeoxygenation of karanja oil over supported nickel catalysts: Influence of support and nickel loading, *Catalysis Science and Technology*, **6**(9), 3156–3165. https://doi.org/10.1039/c5cy01470k

Yenumala, S. R., Maity, S. K., dan Shee, D. (2017): 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

Ea : Energi Aktivasi (J/mol)

k : konstanta kesetimbangan

p : tekanan parsial (Pa)

R : Tetapan gas ideal (J/mol K)

T : Temperatur (K)