

MODEL KINETIKA PEMBENTUKAN SISA KARBON DAN KADAR AIR PADA PROSES HYDROCRACKING MINYAK JARAK MENJADI BIOPETROLEUM DENGAN KATALIS ZEOLIT TERAKTIVASI

KINETICS MODEL OF MOISTURE CONTENT AND CARBON RESIDUE FORMATION ON CASTOR OIL HYDROCRACKING PROCESS TO BIOPETROLEUM USING ACTIVATED ZEOLITE CATALYST

Nasruddin¹⁾ dan Gatot Pryanto²⁾

1. Balai Riset dan Standardisasi Industri Palembang

2. Fakultas Pertanian dan Pascasarjana Universitas Sriwijaya Palembang

ABSTRAK

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi terhadap perubahan kadar air dan sisa karbon dengan pendekatan model kinetika. Proses *hydrocracking* dilakukan dalam reaktor *fixed-bed* yang dilengkapi dengan *reflux* dan kontrol suhu. Setiap perlakuan menggunakan 1000 mL minyak jarak, katalis zeolit 0,15 mg/mL; 0,20 mg/mL; 0,25 mg/mL; dan 0,30 mg/mL, suhu *hydrocracking* 250 °C; 300 °C; dan 350 °C, laju alir gas hidrogen untuk *hydrocracking* 100 dan 125 mL/menit, dan waktu *hydrocracking* 2; 3; dan 4 jam. Model kinetika perubahan kadar air dan sisa karbon dikaji dengan pendekatan model kinetika reaksi kimia orde ke nol, $Y = a + k_m(t)$ untuk kadar air, dan $Y = a + k_c(t)$ untuk sisa karbon. Hasil percobaan menunjukkan model kinetika orde ke nol valid untuk menggambarkan pembentukan sisa karbon dan perubahan kadar air hasil proses *hydrocracking*. Konstanta laju perubahan kadar air (k_m) dipengaruhi kadar zeolit (z) dan valid dinyatakan dengan persamaan : $k_{m31} = -69,50 + 12,857(z)$, pada T: 350 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/menit; dan persamaan $k_{m32} = 404,60 - 1251,00(z)$, pada kondisi T: 350 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit. Energi aktivasi (E_a) perubahan kadar air terhitung makin rendah jika kadar zeolit meningkat, sesuai dengan persamaan : $E_a = 100,69 - 286,80(z)$, untuk $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/menit, sedangkan pada $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit berubah sesuai persamaan: $E_a = 11,92 - 63,44(z)$. Konstanta pembentukan sisa karbon (k_c) dipengaruhi kadar zeolit (z) dan valid dinyatakan dengan persamaan : $k_{c22} = -0,002533 + 0,01767(z)$, pada T:300 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit, sedangkan pada T: 350 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit sesuai dengan persamaan $k_{c32} = -0,000147 + 0,00660(z)$. Energi aktivasi (E_a) pembentukan sisa karbon terhitung 0,71 Kal/mol sampai dengan 20,91 Kal/mol.

Kata kunci: minyak jarak, zeolit, *hydrocracking*, sisa karbon, kadar air.

ABSTRACT

The objective of research is to observe the kinetics model of moisture content and carbon cracking residue (ccr) formation on castor oil hydrocracking process using activated zeolite catalyst. Hydrocracking process was conducted on fixed bed reactor which was equipped with temperature control and reflux. Each treatment was used 1000 mL of castor oil, and catalyst content was varied as 0,15 mg/mL; 0,20 mg/mL; 0,25 mg/mL; and 0,30 mg/mL. Hydrocracking temperature was set on 250 °C; 300 °C; and 350 °C while hydrogen gas flow rate was set on 100 and 125 mL/minutes. Data was observed during hydrocracking times of 2; 3; and 4 hours. The result of experiment show that zero-order kinetics model was valid and could be expressed by equation of $Y = a + k_m(t)$ for moisture content and $Y = a + k_c(t)$ for carbon residue formation on castor oil hydrocracking process using activated zeolite catalyst. The rate constant of moisture content changes (k_m) is depended on zeolites content (z) and could be expressed by equation $k_{m31} = -69.50 + 12.857(z)$, at T: 350 °C and $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/min, while at T: 350 °C and $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/min could be expressed as $k_{m32} = 404,60 - 1251.00(z)$. Activation energy (E_a) was decreased when zeolite content increased. It was expressed by the equation $E_a = 100.69 - 286.80(z)$, for $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/min; and $E_a = 11.92 - 63.44(z)$, for $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/min. The rate constant of carbon residue formation (k_c) was also depended on zeolite content (z) which was expressed by equation $k_{c22} = -0.002533 + 0.01767(z)$, for T: 300 °C and $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/min, and $k_{c32} = -0.000147 + 0.00660(z)$, for T: 350 °C and $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/min. The average of E_a value of carbon residue formation was ranged from 0,71 cal/mol to 20,91 cal/mol.

Key words: castor oil, zeolite, *hydrocracking*, carbon residue, moisture content.

PENDAHULUAN

Energi baru dan terbarukan dibutuhkan dalam rangka diversifikasi energi dan sebagai upaya untuk mengatasi kelangkaan ketersediaan bahan bakar minyak yang berasal dari fosil. Ditjen Migas melaporkan, cadangan minyak bumi per 1 Januari 2006 diperkirakan tinggal sekitar 8,71 milyar barel (Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral, 2008). Cadangan tersebut untuk kebutuhan konsumsi dalam negeri diperkirakan dapat diproduksi selama 20 tahun kedepan (BPMIGAS, 2005). Pengembangan energi baru dan terbarukan telah diupayakan oleh berbagai kalangan baik oleh pemerintah, swasta, maupun oleh berbagai lembaga penelitian, dan dunia usaha. Pertamina telah melakukan pengembangan energi baru dan terbarukan yang berasal dari panas bumi area Kamojang dan energi yang berasal dari sumber nabati untuk biodiesel (Adiwinata, 2006). Minyak jarak pagar merupakan salah satu bahan bakar nabati yang prospektif untuk dikembangkan. Jarak pagar relatif mudah ditanam, toleransinya tinggi terhadap berbagai jenis tanah dan iklim serta produksi minyaknya tinggi (Setiadi, 2009).

Biopetroleum merupakan salah satu bahan bakar minyak yang dapat diperbaharui karena biopetroleum dapat diproduksi dari sumber daya alam hayati seperti jarak pagar yang secara alamiah tidak akan habis dan dapat berkelanjutan jika dikelola dengan baik.

Proses pembuatan biofuel telah banyak dilakukan melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi oleh beberapa peneliti terdahulu dan peneliti saat ini. Proses ini dilakukan dengan cara mereaksikan minyak nabati dengan methanol atau ethanol dengan katalisator asam atau basa. Dari hasil proses esterifikasi dan transesterifikasi minyak nabati dihasilkan metil ester asam lemak murni (*Fatty Acids Methyl Ester/FAME* atau *Biodiesel Ester Metil/BEM*) sebagai produk utama dan gliserin sebagai produk ikutan. FAME tersebut dapat dicampur dengan solar murni untuk memperoleh biodiesel yang siap dipakai. (Adiwinata, 2006). Kelemahan proses esterifikasi dan transesterifikasi, *biofuel* yang dihasilkan mempunyai viskositas tinggi diatas viskositas bahan bakar minyak dari fosil, sehingga sangat mengganggu kinerja mesin

terutama terhadap kinerja pompa *injector*. Rudolf Diesel tahun 1900 melakukan percobaan membuat bahan bakar motor diesel dari minyak kacang tanah. Hasil percobaannya mengalami beberapa kendala antara lain, viskositasnya masih tinggi 14 kali lebih besar dari standar mutu sifat fisis bahan bakar minyak diesel dari fosil (Puppung, 1985, dan Kirk, 1980). Reaksi transesterifikasi juga dapat menurunkan viskositas, namun bilangan asam dari minyak yang dihasilkan masih tinggi bila dibandingkan dengan minyak diesel komersial (Demirbas, 2003; Ma dan Hanna, 1999).

Penelitian lanjutan untuk pengembangan energi alternatif masa depan yang dapat diperbaharui (*renewable*) berasal dari lemak hewan maupun dari minyak tumbuh-tumbuhan terus berkembang. Penelitian ini perlu terus dilakukan untuk mendapatkan kualitas bahan bakar minyak yang lebih baik, sehingga dapat mengurangi kelangkaan bahan bakar minyak di masa depan yang berasal dari fosil.

Permasalahannya, bagaimana metode untuk mengembangkan minyak biji jarak pagar dengan proses *hydrocracking* menggunakan katalisator zeolit yang telah diaktivasi dapat menghasilkan bahan bakar minyak alternatif yang mempunyai kesamaan sifat fisika-kimia seperti minyak yang berasal dari minyak bumi.

Zeolit merupakan katalis asam yang banyak dipakai pada industri pengolahan minyak bumi dan petrokimia, termasuk dalam reaksi *hydrocracking* (perengkahan) dan isomerisasi hidrokarbon (Setyawan *et al.*, 2003). Adanya katalis dapat mempengaruhi faktor-faktor kinetik suatu reaksi seperti laju reaksi, energi aktivasi, sifat dasar keadaan transisi dan lain-lain (Augustine, 1996). Zeolit alam setelah dilakukan aktivasi dan modifikasi mempunyai aktivasi kerja yang baik untuk proses perengkahan (Trisunaryanti *et al.*, 1996). Minyak jarak pagar terdiri dari asam kuat, asam kuat lemak dan trigliserida dengan kandungan asam lemak terbesar yang dikandung oleh minyak jarak pagar adalah asam kuat risinoleat yang merupakan asam kuat lemak tidak jenuh dengan bobot molekul 298,46 (Salunkhe *et al.*, 1992). Minyak jarak mengandung asam palmitat 18,22%, stearat 5,14%, oleat 28,46% dan 48,18% Linoleat (Hawash *et al.*, 2009).

Pemanfaatan minyak jarak pagar dengan proses *hydrocracking* sebagai bahan bakar minyak biopetroleum diharapkan dapat bekerja dengan baik dan optimal seperti bahan bakar minyak petroleum dari fosil. Penelitian ini akan berusaha untuk menjawab dan dapat memberikan rumusan untuk memecahkan permasalahan tersebut, sehingga diharapkan akan mendapatkan hasil yang lebih baik.

Pengolahan minyak jarak menjadi bahan bakar minyak telah banyak dilakukan melalui proses esterifikasi dan transesterifikasi. Proses esterifikasi dan transesterifikasi dengan merubah trigliserida dengan methanol dengan katalis homogen asam atau basa (Pettersen, H.B.W. 1989). Kelemahan proses esterifikasi dan transesterifikasi dengan katalis homogen adalah cara prosesnya yang tidak kontinyu (Lectercq et al., 2001).

Metode *hydrocracking* katalitik merupakan cara untuk memecahkan rantai karbon panjang, menjadi rantai karbon yang lebih sederhana, dengan bantuan katalis. Bantuan katalis bertujuan untuk menurunkan suhu dan tekanan pada saat reaksi. Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah zeolit yang telah diaktivasi. Aktivasi zeolit dimaksudkan untuk memutuskan ikatan rantai karbon panjang minyak jarak ($\geq C_{18}$) menjadi rantai karbon bahan bakar minyak ($\leq C_{18}$). Menurut Nasruddin et al., (2009) dari hasil penelitian yang telah dilakukannya, minyak jarak mempunyai atom karbon lebih besar dari C_{18} .

Zeolit adalah kristal aluminosilikat tersusun dari kerangka tetrahedral dengan *corner-sharing* antara $[SiO_4]$ dan $[AlO_4]$. Zeolit merupakan senyawa aluminosilikat terhidrasi yang tersusun oleh kation-kation alkali dan alkali tanah (Rosita et al., 2004). Zeolit merupakan senyawa polimer anorganik silika alumina yang tersusun dari monomer tetrahedral, sehingga dapat membentuk kerangka berpori berukuran molekul. Zeolit sebagai katalis memiliki sifat asam dan selektif (*shape selective*) (Andriana, 2007). Saat ini, zeolit banyak digunakan sebagai komponen aktif dalam katalis perengkahan (Hayati, 2006). Menurut Laniwati (1999), zeolit alam dengan komponen utama mordenit dapat dipakai sebagai katalis untuk reaksi perengkahan isomerisasi 1-buten menjadi 2-buten pada suhu 450 °C, diatas suhu

tersebut reaksi perengkahan akan lebih dominan.

Menurut Hardjatmo (1999), sifat zeolit yang penting dalam penggunaannya, antara lain pertukaran ion, adsorpsi/desorpsi air, adsorpsi gas dan bobot isi ruah (*density*) serta porositas. Zeolit memiliki sejumlah sifat kimia maupun fisika yang mampu menyerap zat organik maupun anorganik, dapat berlaku sebagai penukar kation, dan sebagai katalis untuk berbagai reaksi. Sifat katalitik zeolit pertama kali ditemukan oleh Weisz dan Frilette pada tahun 1960 dan dua tahun kemudian mulai diperkenalkan penggunaan zeolit Y sebagai katalis perengkah (Augustine, 1996). Zeolit memainkan peranan penting sebagai katalis asam pada industri pengolahan minyak bumi dan petrokimia, termasuk dalam reaksi perengkahan dan isomerisasi hidrokarbon. Mengingat zeolit alam sangat melimpah dan murah, maka penggunaannya sebagai katalis dapat menurunkan biaya produksi (Trisunaryanti et al., 1996).

Kajian dan publikasi proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum serta kinetika perubahan sifat fisiko kimia dan fenomena dari proses *hydrocracking* dalam upaya mendapatkan biopetroleum yang memenuhi standar mutu merupakan tujuan dari penelitian ini. Menurut Priyanto, (2009), kajian kinetika diharapkan dapat memberikan gambaran yang lebih tepat mengenai karakteristik produk baru serta pendugaan perilaku yang lebih tepat dalam penggunaannya.

METODE PENELITIAN

Bahan dan Peralatan

Bahan yang digunakan untuk percobaan ini adalah minyak biji jarak pagar, dan zeolit teraktivasi.

Peralatan yang digunakan untuk proses *hydrocracking* dan distilasi adalah, reaktor *fixed-bed*, *thermocouple*, dan satu unit peralatan distilasi.

Prosedur *Hydrocracking* dan Distilasi

Minyak jarak di *hydrocracking* dengan katalis zeolit teraktivasi. Proses *hydrocracking* berlangsung dalam reaktor jenis *fixed-bed*

yang dilengkapi dengan *reflux* bertingkat dan kontrol suhu. Volume minyak untuk masing-masing perlakuan 1000 ml. Berat katalis 0,15 mg/mL; 0,20 mg/mL; 0,25 mg/mL, dan 0,30 mg/mL. *Hydrocracking* pada suhu 250 °C, 300 °C, dan 350 °C. Laju alir gas hidrogen untuk *hydrocracking* (100 dan 125) mL/menit. Waktu *hydrocracking* (2, 3, dan 4) jam. Hasil *hydrocracking* dari masing-masing perlakuan didistilasi dalam unit distilasi yang air pendinginnya dialirkan melalui *condensors* yang dikondisikan pada suhu 10,0 °C ± 2 °C. Proses distilasi dilakukan berdasarkan fraksi biopetroleum (C₅–C₁₀) pada suhu 200 °C ± 5 °C. Waktu distilasi dikondisikan selama 30 menit yang dihitung setelah tetapan pertama dari hasil distilasi. Parameter yang diamati dalam percobaan ini adalah kadar air dan jumlah residu karbon dari hasil proses *hydrocracking*. Kadar air diukur dengan metode ASTM D 2709 dan residu karbon diukur dengan metode ASTM D – 4530.

Analisis data

Kadar air dan jumlah residu karbon merupakan peubah tergantung (*dependent variable*, Y, sedangkan waktu proses (t) sebagai peubah bebas (*independent variable*). Berdasarkan pendekatan model kinetika reaksi orde ke nol, maka Y dapat dinyatakan sebagai fungsi t dalam bentuk terintegrasi (Saguy dan Karel, 1980; Steinfeld, Francisco dan Hase, 1989), sehingga model kinetika jumlah residu karbon dan kadar air masing-masing disederhanakan menjadi persamaan (1) dan (2) berikut:

$$Y_c = a_c + k_{cj}(t) \quad (1)$$

$$Y_m = a + k_{mj}(t) \quad (2)$$

di mana:

k : konstanta laju perubahan parameter sesuai indeks yang menyertai

a : intersep, nilai parameter pada t = 0

indeks: m: kadar air, c: residu karbon

j = 1,2,3 untuk T_n 250, 300 dan 350 °C

k = 1,2 untuk Q_g 100 dan 125 mL/menit

Validasi model dilakukan berdasarkan nilai koefisien determinasi (r²) sebagai-mana dinyatakan oleh Ganjlo, Rahmani, Bakar, Osman dan Bimaks (2009). Nilai r² makin

mendekati satu, maka model tersebut dinyatakan makin valid. Model dengan nilai kurang dari 0,3 dinyatakan tidak valid dan tidak layak digunakan untuk menjelaskan perilaku parameter percobaan.

HASIL DAN PEMBAHASAN

1. Analisis Pengaruh Zeolit Teraktivasi terhadap Kadar Air Hasil Proses *Hydrocracking* Minyak Jarak

a. Model hubungan kadar air dengan waktu berdasarkan pendekatan model kinetika reaksi orde ke nol.

Hasil percobaan menunjukkan, kadar air mengalami penurunan pada proses *hydrocracking* yang ditunjukkan oleh nilai negatif pada konstanta laju perubahan kadar air (km) seperti diperlihatkan pada Tabel 1. Analisis model kinetika perubahan kadar air lebih lanjut dalam proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menunjukkan bahwa, model kinetika orde ke nol, $Y = a + k_m(t)$, valid dengan nilai-nilai a dan k (konstanta laju reaksi perubahan) sebagaimana terlihat pada Tabel 1. Namun demikian terdapat lima kondisi kombinasi suhu dan kadar zeolit di mana model tersebut dinyatakan tidak valid (Tabel 1), yaitu pada persamaan yang diperoleh dengan nilai r² adalah 0,114; 0,017; 0,182; 0,002; dan 0,100 sehingga model dinyatakan tidak valid. Hasil analisis seperti terlihat pada Tabel 1 menunjukkan, aktivitas katalis zeolit teraktivasi pada proses *hydrocracking* minyak jarak menjadi biopetroleum dari hasil uji ANOVA yang dilanjutkan dengan uji Duncan dengan nilai α = 0,05 mengalami perubahan yang sangat signifikan dari masing-masing perlakuan perubahan suhu *hydrocracking* dan dari masing-masing perubahan konsentrasi katalis zeolit teraktivasi.

Kenaikan suhu *hydrocracking* menyebabkan terjadinya kecepatan reaksi *hydrocracking* minyak jarak menjadi biopetroleum. Proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum berlangsung sesuai dengan teori benturan model reaksi kimia, dan sesuai dengan masing-masing tahapan reaksi. Model ini mengasumsikan bahwa setiap langkah dalam tahapan reaksi *hydrocracking* dipengaruhi oleh kenaikan suhu *hydrocracking* dan konsentrasi

katalis zeolit teraktivasi yang digunakan. Kadar air yang masih terkandung dalam biopetroleum pada proses ini merupakan air yang terikat pada molekul-molekul minyak jarak dan mengalami pelepasan pada saat berlangsungnya proses *hydrocracking*.

Tabel 1. Model kinetika perubahan kadar air *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum.

Perlakuan		Kecepatan Gas Hidrogen (Qg) 100 mL/menit			Kecepatan Gas Hidrogen (Qg) 125 mL/menit		
Suhu (°C)	Zeolit mg/mL	Model: $Y = a + k_m(t)$			Model: $Y = a + k_m(t)$		
		a	k	r ²	a	k	r ²
250	0,15	5381,50	5,500	0,114*	5725,33	-182,00	0,775
	0,20	5337,50	-0,500	0,017*	5403,83	-258,50	0,939
	0,25	5334,00	-7,000	0,902	4847,83	-116,50	0,438
	0,30	5281,50	-21,500	0,996	4938,17	-203,50	0,978
300	0,15	5248,83	-3,500	0,993	4085,50	16,500	0,182*
	0,20	5298,17	-98,500	0,754	4220,17	-2,500	0,002*
	0,25	5309,83	-48,500	0,503	4623,00	-134,00	0,947
	0,30	5047,67	17,000	0,491	4325,83	-205,50	0,865
350	0,15	4383,00	-96,000	0,987	4288,83	-219,50	0,995
	0,20	2872,00	388,000	0,572	3729,67	-156,00	0,882
	0,25	5534,67	-304,000	0,995	3472,67	-81,00	0,989
	0,30	5290,17	-261,500	0,998	3380,00	-36,00	0,100*

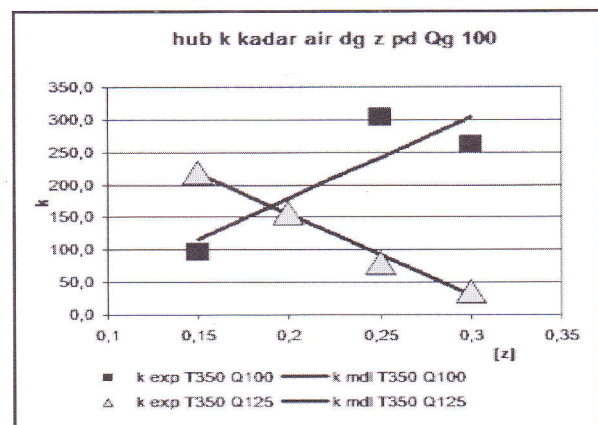
*) model tidak valid dinyatakan dengan pendekatan model kinetika orde ke nol

Adanya air yang terkandung dalam bahan bakar minyak seperti *biopetroleum* sangat mengganggu terjadinya proses pembakaran bahan bakar dalam ruang bakar yang berimplikasi pada kinerja mesin. Hasil penelitian menunjukkan kadar air terendah yang dihasilkan dari semua perlakuan ini adalah 0,3225% didapat dari perlakuan pada proses *hydrocracking* dengan 25 gram katalis zeolit teraktivasi dengan laju gas hidrogen 100 l/menit, suhu *hydrocracking* 350 °C selama proses *hydrocracking* 3 jam. Menurut Direktur jenderal minyak dan gas bumi (2006) spesifikasi bahan bakar minyak jenis bensin untuk kadar air tidak dinyatakan, namun demikian jika diasumsikan dengan batasan maksimum kandungan sedimen yang terkandung dalam petroleum tidak boleh melebihi 1 mg/l.

Kandungan air yang terdapat dalam biopetroleum dari hasil penelitian ini dapat dihilangkan dengan cara menggunakan peralatan sentrifugasi. Kemungkinan adanya kandungan air yang terdapat dalam biopetroleum dari hasil proses *hydrocracking* dan dari hasil proses distilasi hal ini disebabkan, bahan baku minyak jarak yang digunakan dari hasil pengujian laboratorium masih mengandung kadar air 0,5%.

b. Hubungan konstanta laju perubahan kadar air (k_m) dengan kadar zeolit (z)

Fenomena hubungan konstanta laju percepatan perubahan kadar air pada proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum dari beberapa perlakuan diperlihatkan seperti pada Gambar 1.



Keterangan :

- = Hydrocracking pada suhu 350 °C dengan laju kecepatan gas hidrogen 100 mL/menit
- △ = Hydrocracking pada suhu 350 °C dengan laju kecepatan gas hidrogen 125 mL/menit

Gambar 1. Hubungan konstanta laju perubahan kadar air (k_m) dengan kadar zeolit(z) pada Q_g 100 ml/mn dan 125 mL/mn

Model kinetika proses *hydrocracking* minyak jarak pagar dengan katalis zeolit teraktivasi yang menghasilkan biopetroleum untuk konstanta laju perubahan kadar air (k_m) yang dipengaruhi oleh kadar katalis zeolit teraktivasi (z) dari Gambar 1 diatas untuk suhu *hydrocracking* 350 oC dan kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan 100 mL/menit dinyatakan dengan model persamaan berikut ini :

$$km_{31} = -69,50 + 12,857(z) \dots\dots\dots (3)$$

Hasil percobaan menunjukkan, nilai $r^2 = 0,746$ untuk Qg 100 mL/menit, nilai r^2 mendekati angka satu dapat disimpulkan untuk perlakuan ini menyatakan model matematik yang digunakan untuk menghitung hubungan konstanta laju perubahan kadar air (km) dengan kadar zeolit (z) signifikan dengan data percobaan. Untuk suhu *hydrocracking* 350 oC dan kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan 125 mL/menit pada proses *hydrocracking* dapat dinyatakan dengan model persamaan berikut ini :

$$km_{32} = 404,60 - 1251,00(z) \dots\dots\dots (4)$$

Hasil percobaan menunjukkan, nilai $r^2 = 0,991$ untuk Qg 125 mL/menit, nilai r^2 mendekati angka satu dapat disimpulkan untuk perlakuan ini menyatakan model matematik yang digunakan untuk menghitung hubungan konstanta laju perubahan kadar air (km) dengan kadar zeolit (z) signifikan dengan data percobaan terutama jika dibandingkan dengan percobaan dengan menggunakan kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan 100 mL/menit yang hanya menghasilkan nilai $r^2 = 0,746$ seperti diuraikan diatas. Pada kondisi lainnya, yaitu pada proses *hydrocracking* suhu 350 oC dengan laju gas hidrogen pada proses *hydrocracking* Qg 100 mL/menit dan 125 mL/menit, hubungan perubahan konstanta kadar air (km) dengan perubahan katalis zeolit teraktivasi (z) tidak beraturan dan dinyatakan tidak valid, hal ini terlihat dari hasil penelitian yang hasilnya dinyatakan dengan nilai $r^2 \leq 0,3$. Pendekatan kinetika proses *hydrocracking* pada perlakuan ini dapat dinyatakan sebagai persamaan dengan menggunakan pendekatan model seperti tersebut di atas.

c. Hasil perhitungan energi aktivasi

Hasil perhitungan energi aktivasi perubahan kadar air dalam proses *hydrocracking* minyak jarak pagar dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum didasarkan pada pendekatan model Arrhenius yang dapat dinyatakan sebagai berikut :

$$E_a = -RT \ln \left(\frac{k}{A} \right) \dots\dots\dots (5)$$

Energi aktivasi diperkenalkan oleh Svante Arrhenius, yang didefinisikan sebagai energi yang harus dilampaui agar reaksi kimia dapat terjadi. Energi aktivasi dapat diartikan sebagai energi minimum yang dibutuhkan agar reaksi kimia dapat berlangsung (Anonim, 2009).

Hasil perhitungan energi aktivasi perubahan kadar air dari 0,0504% (v/v) menjadi 0,0328% (v/v) mengalami penurunan cukup signifikan pada kondisi katalis zeolit teraktivasi (z) konsentrasinya meningkat. Katalis zeolit teraktivasi pada proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum terhadap kadar air untuk masing-masing laju kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan 100 mL/menit valid dinyatakan dengan model persamaan :

$$E_a = 100,69 - 286,80(z) \dots\dots\dots (6)$$

Hasil percobaan menunjukkan nilai $r^2 = 0,952$ untuk Qg 100 mL/menit, nilai r^2 mendekati angka satu dapat disimpulkan bahwa model valid digunakan untuk menduga nilai E_a tersebut. Proses *hydrocracking* dengan penambahan dan gas hidrogen 125 mL/menit valid dinyatakan dengan model persamaan:

$$E_a = 11,92 - 63,44(z) \dots\dots\dots (7)$$

Hasil percobaan untuk kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan pada proses *hydrocracking* 125 mL/menit menunjukkan, nilai $r^2 = 0,705$. Nilai ini lebih rendah jika dibandingkan kecepatan gas hidrogen 100 mL/menit, namun masih valid sebagai penduga nilai E_a .

2. Analisis Model Pengaruh Zeolit Teraktivasi terhadap Pembentukan Sisa Karbon (CCR)

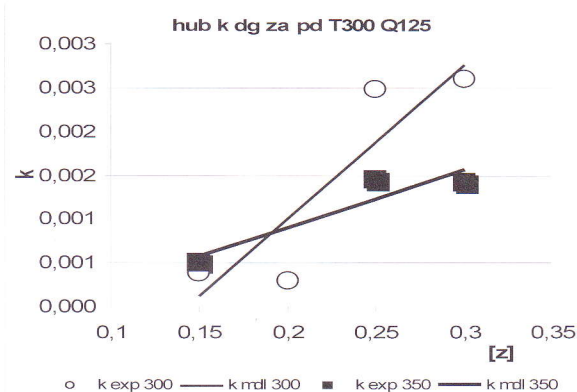
Sisa karbon merupakan jumlah karbon total yang tidak dapat terbakar secara sempurna, hal ini menunjukkan, katalis zeolit teraktivasi dapat menurunkan energi aktivasi lebih berperan pada suhu tinggi. Hasil analisis Hubungan antara peningkatan konsentrasi zeolit terhadap nilai energi aktivasi diilustrasikan pada Tabel 2 berikut ini.

Tabel 2. Model hubungan sisa karbon (CCR) terhadap waktu dengan pendekatan model kinetika orde ke nol.

Perlakuan		Kecepatan Gas Hidrogen (Qg) 100 mL/menit			Kecepatan Gas Hidrogen (Qg) 100 mL/menit		
Suhu (°C)	Zeolit mg/mL	Model: $Y = a + k(t)$			Model: $Y = a + k(t)$		
		a	k	r ²	a	k	r ²
250	0,15	0,3766	-0,0017	0,29*	0,3468	0,0006	0,96
	0,20	0,3733	-0,0024	0,78	0,3483	0,0011	0,21*
	0,25	0,3674	-0,0009	0,99	0,2996	0,0189	0,75
	0,30	0,3637	-0,0001	0,82	0,3746	0,0004	0,12*
300	0,15	0,3692	-0,0004	0,40*	0,3799	0,0004	0,82
	0,20	0,3686	-0,0026	0,93	0,3781	0,0003	0,79
	0,25	0,3577	0,0003	0,97	0,3832	0,0025	0,92
	0,30	0,3593	-0,0011	0,99	0,3744	0,0026	0,86
350	0,15	0,3624	-0,0026	0,98	0,3686	0,0005	0,93
	0,20	0,3517	-0,0024	0,08*	0,3598	0,0023	0,45
	0,25	0,345	-0,0013	0,94	0,3674	0,0015	0,95
	0,30	0,3415	0,0022	0,86	0,3630	0,0014	0,96

*) model tidak valid dinyatakan dengan pendekatan model kinetika orde ke nol.

Hasil Analisis model kinetika seperti terlihat pada Tabel 2 diatas menunjukkan kadar sisa karbon (CCR) dari proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum mengalami perubahan mengikuti model kinetika orde ke nol, $Y=a+k(t)$ dengan nilai-nilai a dan k (konstanta laju reaksi perubahan) sebagaimana pada Tabel 2 diatas. Model dengan nilai r² yang tidak mendekati angka satu seperti terlihat pada Tabel 2 diatas dinyatakan tidak valid terutama untuk haraga r² dengan nilai = 0,08; 0,12; 0,21; 0,29; 0,40; dan 0,45. Rendahnya nilai r² pada perlakuan ini dapat disebabkan oleh beberapa faktor yang antara lain adalah oleh terjadinya reaksi yang tidak berjalan sesuai dengan tahapan reaksi yang dipengaruhi oleh kondisi operasi reaktor dan percepatan tumbukan antara molekul dan katalis yang berlangsung tidak homogen.



Gambar 2. Hubungan konstanta laju perubahan CCR (k_c) dengan kadar zeolit (z)

Data dari grafik seperti terlihat pada Gambar 2 diatas menunjukkan, konstanta laju pembentukan sisa karbon (k_c) pada proses *hydrocracking* minyak jarak dengan katalis zeolit teraktivasi menjadi biopetroleum dipengaruhi oleh konsentrasi katalis zeolit [z]. Proses pembentukan reaksi *hydrocracking* untuk perlakuan suhu 300 °C dengan kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan pada proses *hydrocracking* 125 mL/menit dapat dinyatakan dengan dengan model sebagai berikut :

$$k_{c22} = -0,002533 + 0,01767(z) \dots\dots\dots (8)$$

Hasil percobaan menunjukkan nilai r² = 0,80 untuk Qg 100 mL/menit, nilai r² mendekati angka satu dapat disimpulkan untuk perlakuan ini menyatakan model matematik yang digunakan signifikan dengan data percobaan. Proses *hydrocracking* pada suhu 350 °C dengan penambahan katalis zeolit teraktivasi dan gas hidrogen 125 mL/menit valid dinyatakan dengan model persamaan berikut ini:

$$k_{c32} = -0,000147 + 0,00660(z) \dots\dots\dots (9)$$

Hasil percobaan menunjukkan nilai r² = 0,87 untuk Qg 120 mL/menit, nilai r² mendekati angka satu dapat disimpulkan untuk perlakuan ini menyatakan model matematik yang digunakan signifikan dengan data percobaan.

Hasil perhitungan energi aktivasi rata-rata untuk kecepatan gas hidrogen yang ditambahkan pada proses *hydrocracking* 100 mL/menit adalah: 0,71 Kal/mol dengan konsentrasi katalis zeolit teraktivasi [z] 0,20 g/mL dan 20,91 Kal/mol pada konsentrasi katalis zeolit teraktivasi [z] 0,30 g/mL. Energi aktivasi rata-rata yang dapat dihitung pada kondisi

kecepatan gas hidrogen Q_g 125 mL/menit adalah sebesar 8,39 Kal/mol pada konsentrasi katalis zeolit teraktivasi $[z]$ 0,30 g/mL. Energi aktivasi pada kondisi lainnya tidak layak atau tidak valid ($r^2 \leq 0,3$) dihitung dengan model Arrhenius.

Adanya sisa karbon sebagai indikator yang menyatakan bahwa masih adanya rantai atom karbon panjang yang belum mengalami proses *hydrocracking*. Nilai sisa karbon merupakan jumlah karbon total yang tidak dapat terbakar secara sempurna. Sisa pembakaran merupakan mineral pengotor pada sistem pembakaran mesin, hal ini akan mempercepat terjadinya kerak terutama pada piston. Bahan bakar minyak yang berasal dari minyak nabati seperti minyak jarak pagar mempunyai keunggulan jika dibandingkan dengan bahan bakar yang berasal dari fosil.

Bahan bakar dari fosil pada umumnya masih mengandung rantai atom karbon panjang yang masih tersisa yang dapat memicu terjadinya jelaga hitam akibat dari pembakaran yang tidak sempurna. Sedangkan untuk bahan bakar yang berasal dari minyak hayati seperti minyak jarak pagar berupa rantai karbon pendek yang tidak mengandung senyawa belerang, indikatornya terlihat dari hampir tidak adanya sisa pembakaran yang berupa karbon/arang.

KESIMPULAN

Model kinetika reaksi orde ke nol dapat digunakan untuk menggambarkan perubahan kadar air dan pembentukan residu karbon dalam proses *hydrocracking* minyak jarak pagar dengan katalis zeolit teraktivasi, kecuali pada beberapa kondisi tertentu. Perubahan kadar air dalam proses *hydrocracking* pada umumnya valid dinyatakan dengan model $Y = a + k_m(t)$, sedangkan untuk pembentukan CCR dengan model $Y = a + k_c(t)$.

Konstanta laju perubahan kadar air (k_m) dipengaruhi kadar zeolit (z) yang dapat dinyatakan dengan model berikut:

- $k_{m31} = -69,50 + 12,857(z)$, $r^2 = 0,746$, pada kondisi T: 350 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/menit.
- $k_{m32} = 404,60 - 1251,00(z)$, $r^2 = 0,991$, pada kondisi T: 350 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit

Hasil perhitungan nilai E_a perubahan kadar air menurun jika kadar zeolit (z) meningkat, dan valid dinyatakan dengan persamaan berikut:

- $E_a = 100,69 - 286,80(z)$, $r^2 = 0,952$ untuk $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/menit.
- $E_a = 11,92 - 63,44(z)$, $r^2 = 0,705$ untuk $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit

Konstanta laju pembentukan CCR (k_c) juga dipengaruhi kadar zeolit (z) yang valid dinyatakan dengan model berikut:

- $k_{c22} = -0,002533 + 0,01767(z)$, $r^2 = 0,80$, pada kondisi T:300 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit.
- $k_{c32} = -0,000147 + 0,00660(z)$, $r^2 = 0,87$, pada kondisi T:350 °C dan $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit.

Hasil perhitungan energi aktivasi (E_a) pembentukan sisa karbon dalam proses *hydrocracking* menunjukkan, nilai E_a rata-rata adalah : 0,71 Kal/mol dan 20,91 Kal/mol masing-masing kadar zeolit (z) 0,20 g/mL dan 0,30 g/mL dengan kondisi $Q_{g_{H_2}}$ 100 mL/menit. Pada kondisi kecepatan gas lainnya, $Q_{g_{H_2}}$ 125 mL/menit, terhitung energi aktivasi 8,39 Kal/mol pada (z) 0,30 g/mL, sedangkan pada kondisi-kondisi lainnya energi aktivasi tidak layak atau tidak valid ($r^2 < 0,3$) untuk dihitung dengan model Arrhenius.

Daftar Pustaka

- Anonim. 2009. *Persamaan Arrhenius*. <http://google.co>. (Diakses tanggal 12 Desember 2009).
- Adiwinata, S. 2006. *Majalah Lumbung Energi Nasional & Pangan, ed. ke-3 November 2006*. Palembang: Majalah Bulanan Sumatera Selatan. Penerbit Pemerintah Provinsi Sumatera Selatan
- Andriana, Y.S., 2007. *Pembuatan dan Karakterisasi Analsim dari Zeolit Alam*. Theses Program Studi Teknik Kimia ITB. <http://digilib.che.itb.ac.id>. (Diakses 28 Oktober 2009).
- Augustine, R.L. 1996. *Heterogeneous Catalysis for Chemist*, Marcel Dekker Inc., New York.
- ASTM D2709 - 96(2006) Standard Test Method for Water and Sediment in Middle Distillate Fuels by Centrifuge.
- ASTM D4530 - 07 Standard Test Method for Determination of Carbon Residue (Micro Method)
- BPMIGAS, 2005. *Laporan Kegiatan BPMIGAS Priode, 2002-2004*. **Badan Pelaksana Kegiatan Usaha Hulu Minyak dan Gas Bumi. Jakarta.**
- Demirbas, dan Ayhan. (2003). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Journal of Energy Conversion and Management*, 44, 2093–2109.
- Departemen Energi dan Sumber Daya Mineral, 2008. *Hand Book Statistik Ekonomi Energi Indonesia 2006*. <http://www.esdm.go.id>. (Diakses tanggal 28 Oktober 2009).
- Direktur Jenderal Minyak dan Gas Bumi, 2006. Spesifikasi Bahan Bakar Minyak Jenis Bensin 95. Lampiran ii : Keputusan Nomor : 3674 k/24/djm/2006 tanggal : 17 Maret 2006
- Ganjloo, A., R.A. Rahmani, J. Bakar, A.Osman dan M.Bimaks. 2009. Modelling the Kinetics of Seedless Guava (*Psidium guajava* L) Peroxidase Inactivation Due To Heat and Thermosonication Treatments. *International Journal of Eng. And Technol.* 1(40):306.
- Hardjatmo, 1999. *Karakteristik Mineralogi dan Sifat Kimia-Fisika Zeolit*. Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral, Bandung.
- Hayati, F. 2006. *Sintesis Zeolit Y Sebagai Komponen Katalis Perengkahan*. <http://digilib.itb.ac.id>. (Diakses tanggal 28 Oktober 2009)
- Hawash, S., Kamal, N., Zaher, F., Kenawi, O., dan E.L Diwani. 2009. Biodiesel fuel from Jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. *Fuel*, 88 (3), 579-582.
- Kirk, R.E, dan D.F. Othmer. 1980. *Encyclopedia of Chemical Technology Vol. 9*. ed. Jhon Wiley and sons,. New York. P. 305-308.
- Laniwati, M. 1999. Isomerisasi 1-buten menggunakan zeolit alam asal Malang, Jawa Timur, sebagai katalis. ***Proceedings Institut Teknologi Bandung***. e-mail: melia@che.itb.ac.id. (Diakses tanggal 28 Oktober 2009).
- Lectercq, E., Fieniels, A., Moreau, C. 2001. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78(11), 1161.
- Ma, Fangrui., & Hanna, Millord A. (1999). Biodiesel production: a review. *Journal of Bioresource Technology*, 70, 1 – 15.
- Morris, R.E., A.K. Pollack, G.E. Mansell, C. Lindhjem, Y. Jia, dan G. Wilson. 2003. *Impact of Biodiesel Fuels on Air Quality and Human Health* International Corporation Nopato, California.
- Nasruddin, G. Priyanto, B. Hamzah, dan M. Said, 2009. Proses Perengkahan Minyak Jarak Pagar dengan Katalis Zeolit dan Analisis Pemanfaatan Hasilnya untuk Bahan Bakar Industri Fuel Hayati. Disertasi Program Doktor Agroindustri Universitas Sriwijaya Palembang.
- Petterson, H.B.W. 1989. *Hydrogenated of Fats and Oils : Theory and Practice*. AOAC Press. Champaign. Illions.
- Priyanto, G. Aplikasi Model Kinetik Dalam Pengembangan Produk Baru. *Jurnal Dinamika Penelitian BIPA. Vol (20) No. 35*. Hal. 1-12.
- Puppung, P.L. 1985. Beberapa Minyak Nabati yang memiliki Potensi sebagai bahan bakar Alternatif untuk motor diesel. *Lembaran Publikasi lemigas*, 4. Hal. 34-36.
- Rosita, M., E. Tristiana, dan M. Moegihardjo. 2004. Pengaruh Perbedaan Metode Aktivasi Terhadap Efektivitas Zeolit Sebagai adsorben. *Majalah Farmasi Airlangga Vol. 4. No. 1*. April 20.2004.
- Saguy, I. dan M. Karel. 1980. Modelling of Quality Deterioration during Food Processing and Storage. *Food Technol.* 34(2):78-85.
- Salunkhe, D.K., J.K. Chayan, R.N. Adsule, dan S.S., Kadam. 1992. *World Oil Seed Chemistry. Technology and Utilization*. AVI Book Published. New York.

- Setiadi, 2009. Reaksi Dekarboksilasi Minyak Jarak Pagar Untuk Pembuatan Hidrokarbon Setara Fraksi Diesel Dengan Penambahan Ca(OH)_2 . Prosiding Seminar Nasional Teknik Kimia Indonesia – SNTKI. Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknik, UI.
- Setyawan, D., dan P. Handoko. 2003. Aktivasi Katalis Cr/Zeolit dalam Reaksi Konversi Katalik Fenol dan Metil Isobutil Keton. *Jurnal Ilmu Dasar* Vol. 4 No. 2, : 70-76.
- Steinfeld, J.I., J.S.Francisco dan W.L.Hase. 1989. *Chemical Kinetics and Dynamic*. Prentice-Hall, Inc. New Jersey.
- Trisunaryanti, W., Shiba, R., Miura, M., Nomura, M., Nishiyama, M., dan Matsukata, M., 1996, Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of Paraffin, *Journal of The Japan Petroleum Institute*, Volume 39, hal 20-25.