



## Pengaruh Temperatur dan Rasio H<sub>2</sub>/Hidrokarbon menggunakan Katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada *Hydrotreating Combined Gas Oil*

Lukman Sucipto<sup>✉</sup>, Wawan Rustyawan, Jumaeri, Dante Alighiri, dan Sri Wahyuni

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Negeri Semarang  
Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229.

### Info Artikel

Diterima Agustus 2019

Disetujui September 2019

Dipublikasikan November 2019

#### Keywords:

*Hydrotreating*  
katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
temperatur  
rasio H<sub>2</sub>/Hc

### Abstrak

Telah dilakukan uji aktivitas katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada reaksi hidrodesulfurisasi *Combined Gas Oil* (CGO). Reaksi dilakukan pada reaktor *trickle bed* dengan temperatur 265, 300, 330°C dan rasio H<sub>2</sub>/Hidrokarbon 288 dan 310 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> dengan tekanan 65 atm serta LHSV 1,8 jam<sup>-1</sup>. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh temperatur dan rasio H<sub>2</sub>/Hidrokarbon dalam menurunkan kandungan sulfur pada umpan CGO. Produk *hydrotreating* dianalisis dengan *Total Nitrogen Total Sulfur* (TNTS), *Gas Chromatography Mass Spectrometry* (GC-MS), dan *Fourier Transform Infrared* (FT-IR). Spesifikasi produk HDS dianalisis dengan *picnometer*, *Total Acid Number* (TAN), dan larutan *Doctor test*. Hasil analisis pada uji aktivitas katalis menunjukkan bahwa semakin tinggi temperatur dari 265-330°C dan rasio H<sub>2</sub>/Hidrokarbon 288-310 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, maka nilai konversi HDS meningkat hingga 91,94%. Nilai kecepatan reaksi HDS ( $k_{HDS}$ ) juga semakin besar seiring dengan meningkatnya temperatur dan rasio H<sub>2</sub>/hidrokarbon hingga 1,46 x 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>. Nilai energi aktivasi minimum yang dibutuhkan pada reaksi HDS yaitu sebesar 54,25 kJ/mol pada rasio H<sub>2</sub>/Hidrokarbon 288 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>.

### Abstract

Catalytic hydrodesulfurization of Combined Gas Oil (CGO) was used CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst. The reaction was carried out at the trickle bed reactor with temperature 265, 300, 300, 330°C and H<sub>2</sub>/Hydrocarbons ratio 288 and 310 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>; pressure 65 atm and LHSV 1.8 h<sup>-1</sup>. The study aims to determined the effect of H<sub>2</sub>/Hydrocarbons ratio and temperature in reducing sulfur content from CGO feeds. The hydrotreating products were analyzed by Total Nitrogen Total Sulfur (TNTS), Gas Chromatography Mass Spectrometry (GC-MS), and Fourier Transform Infra Red (FT-IR). HDS product specifications also analyzed using picnometer, Total Acid Number (TAN), and Doctor test solution. The results of the analysis catalytic HDS test showed that the temperature range of 265-330°C increased and the H<sub>2</sub>/Hydrocarbons ratio 288-310 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, the HDS conversion was increased until 91.94%. The value of rate HDS ( $k_{HDS}$ ) also increased with temperature and H<sub>2</sub>/Hc ratio until 1.46 x 10<sup>-7</sup> s<sup>-1</sup>. The minimum energy activation required by the catalytic hydrodesulfurization reaction in ratio H<sub>2</sub>/Hc 288 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> was 54.25 kJ/mol.

© 2019 Universitas Negeri Semarang

✉ Alamat korespondensi:

Gedung D6 Lantai 2 Kampus Sekaran, Gunungpati, Semarang 50229

E-mail: [lukmansucipto05@gmail.com](mailto:lukmansucipto05@gmail.com)

p-ISSN 2252-6951

e-ISSN 2502-6844

## Pendahuluan

Bahan bakar fosil sampai sekarang ini masih menjadi sumber energi utama yang digunakan oleh masyarakat untuk kegiatan industri, transportasi, dan aktivitas lainnya. Ketika proses pembakaran, bahan bakar fosil akan melepaskan gas berupa CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, dan gas lainnya yang dapat mencemari lingkungan (Nugrahaningtyas *et al.*, 2018). Kandungan sulfur dalam bahan bakar menyebabkan masalah yang cukup serius bagi lingkungan karena menghasilkan gas polutan berupa SO<sub>2</sub> (Wincek *et al.*, 2016). Bahan bakar yang mengandung pengotor sulfur dalam konsentrasi tinggi juga menyebabkan hujan asam yang dapat mencemari lingkungan. Dalam upaya untuk mengontrol kadar sulfur dalam bahan bakar fosil, Uni Eropa (*Europa Union*) mengeluarkan standar emisi yang disebut *Euro*. Untuk spesifikasi bahan bakar diesel, diberlakukan standar emisi Euro III dengan pengurangan kadar sulfur dalam bahan bakar diesel maksimum yaitu 350 ppm (Cai and Shadong, 2013).

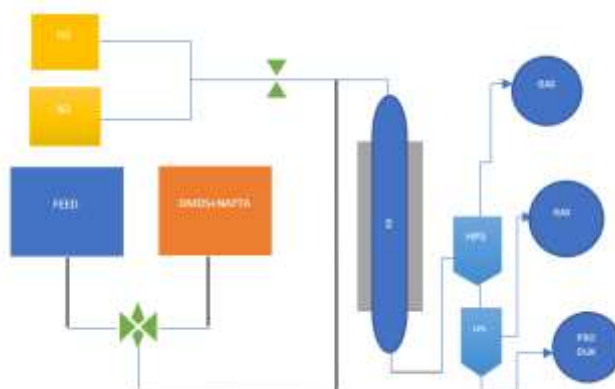
Alternatif untuk menghilangkan komponen pengotor sulfur pada bahan bakar yaitu melalui proses *hydrotreating*. (Topsoe *et al.*, 1996). Salah satu proses *hydrotreating* untuk menghilangkan sulfur dapat dilakukan melalui hidrodessulfurisasi (HDS) (Nugrahaningtyas *et al.*, 2018). Jenis katalis yang banyak digunakan untuk proses hidrodessulfurisasi adalah katalis heterogen dengan tipe NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PtPd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dan NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Duan *et al.*, 2015; Huang *et al.*, 2018). Penelitian yang dilakukan oleh Abid *et al.* (2017), tentang proses HDS dengan campuran fraksi minyak nafta, kerosin, dan minyak gas dalam reaktor dengan katalis CoNiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dengan variasi suhu 310-370°C, tekanan 40-55 atm, WHSV (*Weight Hourly Space Velocity*) 1,2-3,6 h<sup>-1</sup>, rasio H<sub>2</sub>/Hc 200 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>. Didapatkan kondisi operasi optimal suhu 350°C, tekanan 50 atm, WHSV 1,2 h<sup>-1</sup>, dan laju H<sub>2</sub>/Hc 200m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> dengan konversi HDS sebesar 95%.

Secara kinetika, semakin tinggi temperatur dan laju H<sub>2</sub>/Hc dalam reaksi, maka laju reaksi akan berlangsung semakin cepat. Temperatur dan rasio H<sub>2</sub>/Hc yang terlalu tinggi juga kurang baik, karena dapat mengakibatkan kerusakan pada struktur katalis. Oleh karena itu, temperatur dan rasio H<sub>2</sub>/Hc harus dioptimalkan agar diperoleh hasil yang diinginkan (Boukoberine dan Hamada, 2016). Pengujian katalis dilakukan pada proses HDS dengan menggunakan jenis minyak *Combined Gas Oil* (CGO) untuk menghasilkan fraksi diesel. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan katalis CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dalam menurunkan kandungan sulfur pada CGO.

## Metode

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu katalis *Pertamina* tipe CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan minyak diesel jenis *Combined Gas Oil* (CGO) dari PT. PERTAMINA (PERSERO), asam borat, *dimetil disulfide* (DMDS), nafta, gas nitrogen, gas hidrogen, gas helium, nitrogen cair, larutan *doctor test* (PbO dalam NaOH). Adapun alat utama pada penelitian ini yaitu *picnometer*, *Total Acid Number* (TAN), Reaktor *Trickle bed Catalyst type* Vinchi Technologies, *Total Nitrogen Total Sulfur* (TNTS), *Gas Chromatography Refinery Gas Analyzer* (GC-RGA).

Uji aktivitas katalis dilakukan menggunakan sistem reaktor *trickle bed* (Gambar 1). Sebanyak 94,3952 gram katalis CoMo / $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dimasukkan ke dalam reaktor. Dilakukan pembersihan *line* dan reaktor dari oksigen serta pengeringan katalis dengan mengalirkan gas N<sub>2</sub>. Selanjutnya dilakukan aktivasi katalis melalui proses sulfidasi, yaitu dengan mengalirkan gas H<sub>2</sub> dan larutan dimetil disulfida (DMDS) 2,5-5% dalam nafta. Setelah proses sulfidasi selesai, aliran umpan DMDS/nafta dihentikan dan dilanjutkan proses *hydrotreating*. Selama proses *hydrotreating*, umpan diesel dialirkan masuk dan dilakukan variasi temperatur 265, 300, 330°C, rasio H<sub>2</sub>/Hc 288 dan 310 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>, tekanan 65 atm, dan LHSV 1,8 jam<sup>-1</sup>.



**Gambar 1.** rangkaian alat uji aktivitas katalis

Produk hasil *hydrotreating* yang diperoleh dianalisis kadar sulfurnya secara kuantitatif menggunakan XRF. Berdasarkan data penurunan sulfur yang diperoleh, maka dihitung nilai konversi HDS dengan rumus (1) sebagai berikut:

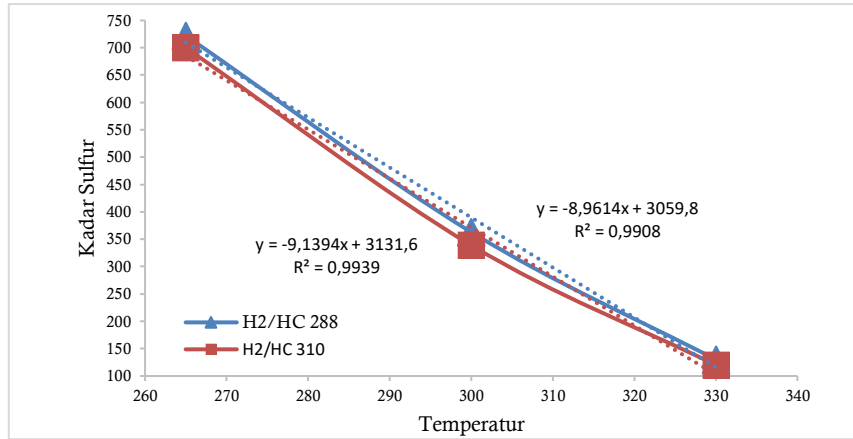
$$\text{Konversi HDS} = \frac{\text{kandungan sulfur awal} - \text{kandungan sulfur produk}}{\text{kandungan sulfur awal}} \times 100\% \dots \dots \dots (1)$$

Konstanta kecepatan reaksi HDS dihitung berdasarkan perhitungan dari konstanta laju reaksi orde 1 dengan rumus (2):

$$\text{konstanta kecepatan reaksi HDS} = \frac{\text{laju alir umpan}}{\text{berat katalis}} \ln(1 - \text{konversi HDS}) \dots \dots \dots (2)$$

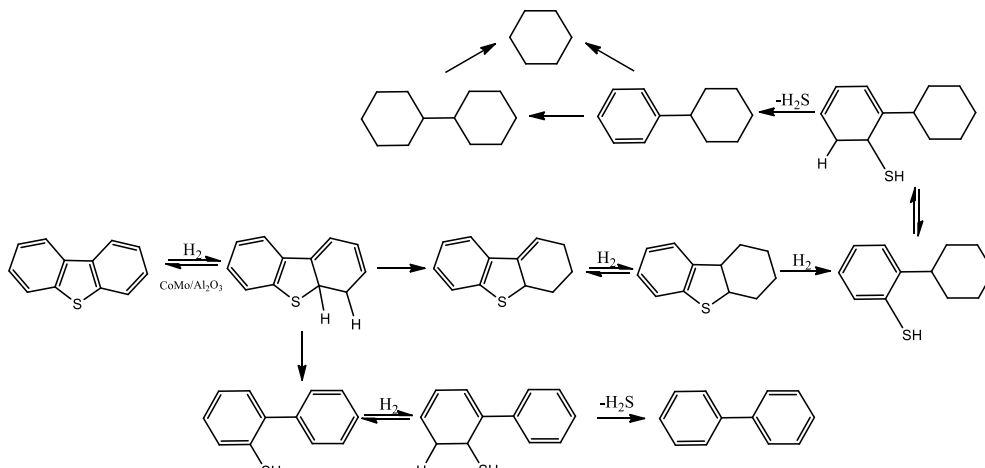
**Hasil dan Pembahasan**

Hasil uji aktivitas katalis pada reaksi hidrodessulfurisasi CGO disajikan pada Gambar 2. Aktivitas katalis dapat ditentukan berdasarkan nilai penurunan kadar sulfur yang diperoleh.



**Gambar 2.** Hubungan antara temperatur (°C) dengan kadar sulfur (%)

Berdasarkan Gambar 2, terdapat penurunan sulfur yang mampu memenuhi peraturan *Euro 3* yaitu dibawah 350 ppm, pada temperatur 330°C dengan rasio H<sub>2</sub>/Hc 288 dan 310 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> yaitu sebesar 130,2 dan 120 ppm. Liu (2014) dan Abid *et al.* (2017) menyebutkan bahwa temperatur dan rasio H<sub>2</sub>/Hc mempengaruhi kecepatan reaksi, dimana semakin tinggi suhu rasio H<sub>2</sub>/Hc, reaksi akan berlangsung lebih cepat serta konversi HDS yang dihasilkan juga semakin meningkat. Sulitnya penurunan sulfur yang dilakukan pada proses HDS kemungkinan karena masih terdapat jenis senyawa sulfur tiofena, benzotiofena dan dibenzothiophene yang tahan terhadap proses HDS. Menurut Yassen (2012), jenis senyawa sulfur tersebut merupakan jenis sulfur yang sulit untuk dihilangkan. Sebagian besar proses HDS melalui jalur tidak langsung sehingga katalis CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> memerlukan aktivitas HDS yang tinggi. Pada jalur tersebut mekanisme proses HDS melalui reaksi Hidrogenasi.



**Gambar 3.** Mekanisme reaksi hidrogenasi pada proses HDS dibenzotiofena

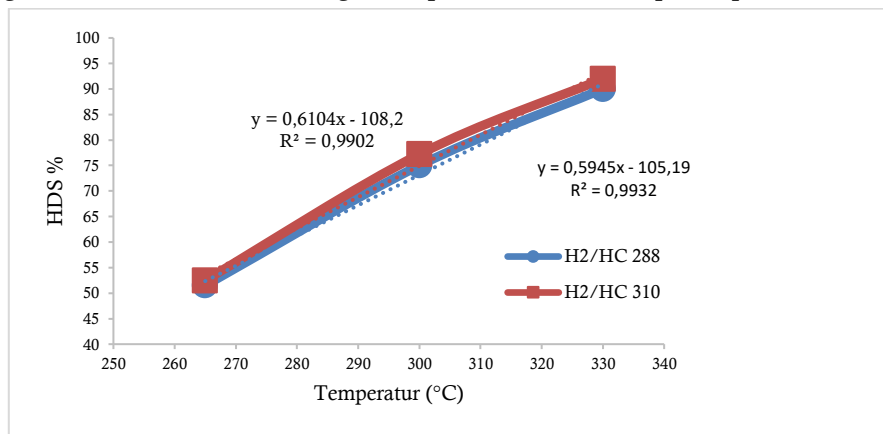
Sulfur yang ada pada senyawa hidrokarbon akan dihidrogenasi dengan bantuan katalis CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sehingga sulfur akan berikatan dengan hidrogen. Proses *hydrotreating* dengan katalis CoMo/ γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi akan lebih mengarah pada tahap hidrogenasi (Boakye, 2006).

Dari hasil proses HDS yang telah dilakukan, diperoleh produk fasa cair. Kemudian dianalisis untuk mengetahui spesifikasi dari umpan dan setelah proses HDS yang ditampilkan dalam Tabel 1.

**Tabel 1.** Spesifikasi dari sampel awal (CGO) dan produk hasil HDS

Variabel	CGO	Produk HDS
Densitas (g/m <sup>3</sup> )	0,8576	0,8532
Acidity	0,4619	0,0241
Sulfur (ppm)	1559	120
Doctor test	+	-

Produk utama hasil reaksi HDS yaitu berupa minyak dan produk samping berupa senyawa-senyawa yang menempel pada katalis. Berdasarkan hasil tersebut, dapat ditentukan besarnya nilai konversi produk HDS. Hubungan antara konversi HDS dengan temperatur reaksi ditampilkan pada Gambar 4.



**Gambar 4.** Hubungan antara konversi HDS (%) terhadap temperatur

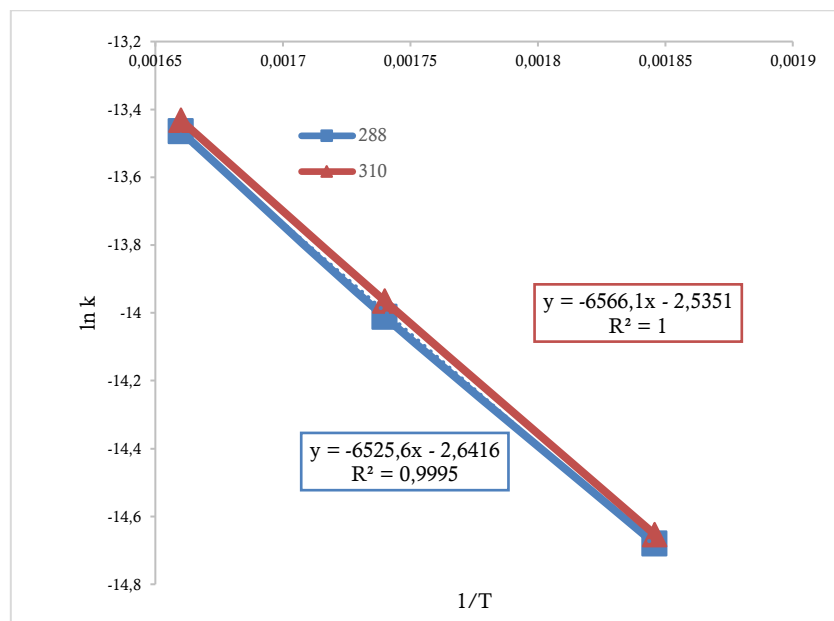
Gambar 4. menunjukkan kecenderungan bahwa pada temperatur yang sama, semakin besar rasio H<sub>2</sub>/Hc konversi HDS yang dihasilkan semakin meningkat. Berdasarkan Gambar 4. dihasilkan kondisi yang optimal untuk reaksi HDS CGO, yaitu pada kondisi operasi rasio H<sub>2</sub>/Hc 310 m<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> dan temperatur 330°C dengan konversi yang dihasilkan sebesar 91,94%. Abid *et al.* (2017) menjelaskan bahwa nilai optimum dari rasio H<sub>2</sub>/Hc dipengaruhi oleh kondisi operasi lain dari proses *hydrotreating*. Peningkatan rasio H<sub>2</sub>/Hc melebihi nilai optimal tidak berpengaruh terhadap pengurangan kadar sulfur. Temperatur pada kondisi operasi juga mempengaruhi reaksi karena fase reaksi terjadi pada fase cair. Temperatur yang semakin tinggi mampu meningkatkan kinetika reaksi, namun mengakibatkan semakin banyak reaktan yang berfase gas. Pada penelitian yang dilakukan, faktor fase reaktan tidak berpengaruh, hal ini dibuktikan dengan nilai konversi yang cenderung meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur. Nilai konstanta kecepatan reaksi HDS ditunjukkan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Nilai konstanta kecepatan reaksi HDS (k<sub>HDS</sub>)

Sampel	Suhu (°C)	H <sub>2</sub> /Hc (Nm <sup>3</sup> /m <sup>3</sup> )	Kecepatan reaksi HDS (k <sub>HDS</sub> ) (det <sup>-1</sup> )
B19	265	288	4,214 x 10 <sup>-7</sup>
B22	265	310	4,186 x 10 <sup>-7</sup>
B29	300	288	8,218 x 10 <sup>-7</sup>
B27	300	310	8,610 x 10 <sup>-7</sup>
B31	330	288	1,420 x 10 <sup>-7</sup>
B35	330	310	1,467 x 10 <sup>-7</sup>

Berdasarkan Tabel 3. dapat dilihat bahwa nilai konstanta kecepatan reaksi HDS semakin meningkat seiring dengan bertambahnya suhu dan H<sub>2</sub>/Hidrokarbon. Hasil penelitian ini sesuai dengan hasil penelitian (Yassen *et al.*, 2012) yang diperoleh hasil bahwa reaksi HDS menyukai reaksi endotermis, yang mana dalam suatu reaksi diperlukan energi panas. Semakin meningkatnya temperatur, laju reaksi akan semakin meningkat pula. Fenomena ini terjadi karena semakin meningkat temperatur reaksi maka semakin besar energi yang tersedia untuk terjadi kontak pada molekul-molekul reaktan. Adanya kontak ini menyebabkan reaksi pemutusan ikatan yang terjadi semakin cepat. Nilai energi aktivasi dan faktor frekuensi didapatkan

dari grafik hubungan antara nilai  $\ln k$  dengan nilai  $1/T$ . Hubungan antara nilai  $\ln k$  dengan  $1/T$  ditunjukkan pada Gambar 5.



**Gambar 5.** Hubungan antara nilai  $\ln k$  dengan  $1/T$

Berdasarkan Gambar 5, semakin kecil harga  $\ln k$ , maka harga  $1/T$  semakin besar. Hal ini menunjukkan bahwa, semakin tinggi temperatur maka energi aktivasinya akan semakin kecil. Berdasarkan persamaan garis yang didapatkan dari Gambar 5, dapat dihitung nilai faktor frekuensi dari nilai intersep dan energi aktivasi reaksi HDS dari nilai *slope*. Pada saat nilai rasio  $H_2/H_c$  sebesar  $288 \text{ m}^3/\text{m}^3$ , energi aktivasi yang dihasilkan lebih rendah yaitu  $54,254 \text{ kJ/mol}$ . Hal ini dikarenakan katalis berfungsi secara optimal dalam menurunkan energi aktivasi. Pada saat nilai rasio  $H_2/\text{hidrokarbon}$  sebesar  $310 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , energi aktivasi yang dihasilkan yaitu  $5,59 \text{ kJ/mol}$ . Berdasarkan hasil tersebut, semakin besar nilai rasio  $H_2/H_c$  maka energi aktivasinya semakin meningkat (Ahmad *et al.*, 2015). Faktor frekuensi ( $A$ ) semakin tinggi seiring dengan meningkatnya rasio  $H_2/H_c$  dan temperatur. Nilai faktor frekuensi yang tinggi menunjukkan bahwa kecepatan tumbukan antar partikel dalam suatu reaksi besar. Hal ini juga berpengaruh pada nilai konversi HDS.

### Simpulan

Temperatur memiliki pengaruh yang cukup besar terhadap kemampuan katalis  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  dalam menurunkan kandungan sulfur pada umpan CGO. Semakin tinggi temperatur proses, maka kandungan sulfur yang dihasilkan akan semakin rendah. Temperatur yang optimum pada proses HDS dengan katalis  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pada temperatur kisaran  $265\text{-}330^\circ\text{C}$  adalah  $330^\circ\text{C}$ . Rasio  $H_2/\text{Hidrokarbon}$  diperlukan untuk mencegah pembentukan karbon pada permukaan katalis  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Semakin tinggi rasio  $H_2/\text{Hidrokarbon}$  maka reaksi yang terjadi semakin cepat dan frekuensi tumbukan yang dihasilkan antara reaktan dengan katalis akan lebih besar. Rasio  $H_2/\text{Hidrokarbon}$  yang paling optimal yaitu pada  $288 - 310 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  adalah  $310 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ . Nilai energi aktivasi minimum yang dibutuhkan katalis untuk reaksi HDS yaitu sebesar  $54,254 \text{ kJ/mol}$ .

### Daftar Pustaka

- Abid F.M., S.M. Ahmed., W.H. Abhameed., S.M. Ali. 2017. Study on Novel Scheme for Hydrodesulfurization of Middle Distillates Using Different Type of Catalyst. *Journal of King Saud University*
- Ahmad., Al Rashidy S.A., Ali S.A., Shaikh A., Razzak M., dan Hosain. 2015 Phenomenological Kinetics Modeling of Simultaneous HDS of Dibenzothiophene and Substituted Dibenzothiophene over  $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  Catalysts. *Chemical Engineering Research and Design*, 104: 819-827
- Boakye, A. 2005. Maximizing Aromatic Hydrogenation of Bitumen-Derived Light Gas Oil: Statistical Approach and Kinetic Studies. *American Chemical Society Journal*, 19(5): 1764-1773

- Boukoberine, Y. and Hamada, B. 2016. Thiophene Hydrodesulfurization over CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CuY Catalysts: Temperature Effect Study. *Arabian Journal of Chemistry*, 9: 522-527
- Cai, H., and S. Xie. 2013. Temporal and Spatial Variation in Recent Vehicular Emission Inventories in China Based on Dynamic Emission Factors. *Journal of the Air and Waste Management Association*, 63 (3): 310-326
- Liu, B. 2014. A Theoretical Study on the Mechanism for Thiophene Hydrodesulfurization over Zeolite L-Supported Sulfided CoMo Catalysts: Into the Hydrodesulfurization over Zeolite-Based Catalysts. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1052: 47-57
- Nugrahaningtyas., K. Dwi., N. Pratiwi., E. Heraldy. 2018. Desulfurisasi Katalitik Tiofen Menggunakan Katalis CoMo/USY dalam Reaktor *Batch*. *Alchemy Jurnal Penelitian Kimia*, 14(1): 119-130
- Wincek, R.T., Joseph, P.A., Semih, E. 2016. Hydrodesulfurization of Fluid Catalytic Cracking Decant Oils in a Laboratory Flow Reactor and Effect of Hydrodesulfurization on Subsequent Coking. *Energy & Fuels*, 30(8): 6281-6289
- Yaseen, M., Muhammad S., Imtiaz A., Ata U.R., Faiz U.R., Muhammad U., dan Rauf, R. 2012. Simultaneous Operation of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization and Methanol Reforming Reactions over Pd Promoted Alumina Based Catalysts. *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, 40 (6): 714-720
- Topsoe, H., Clausen, B. & Massoth, F. 1996. *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*. Jerman: Spinger.