

Optimasi Temperatur Hidrodesulfurisasi Tiofen Terkatalisis Ni-Mo/Zeolit Alam Harjito

Jurusan Kimia, FMIPA UNNES, Indonesia
Gedung D6 lantai 2 Kampus Sekaran Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Juli 2012
Disetujui Oktober 2012
Dipublikasikan Oktober 2012

Keywords:
optimal temperature
hidrodesulfurization
natural zeolit

Abstrak

Telah dilakukan kajian mengenai pengaruh temperatur hidrodesulfurisasi terhadap produk hidrodesulfurisasi tiofen. Penelitian dilakukan untuk mengetahui temperatur optimum hidrodesulfurisasi tiofen dengan katalis Ni-Mo/zeolite alam. Variasi temperatur yang dilakukan adalah 300°C, 350°C dan 400°C. Katalis Ni-Mo/Zeolit alam dipreparasi secara koimpregnasi. Proses hidrodesulfurisasi dilakukan dengan umpan campuran tiofen-n-heksan dengan komposisi 1:1. Sebagai gas pembawa digunakan gas hydrogen dengan laju alir 25 mL/menit. Hasil hidrodesulfurisasi didinginkan dan dianalisis dengan kromatografi gas. Hasil analisis menunjukkan terjadinya peningkatan jumlah produk dan komponen produk pada setiap kenaikan temperatur 50°C. Namun demikian kenaikan jumlah produk pada kenaikan temperatur dari 350°C ke 400°C jika dibandingkan dengan kenaikan produk pada kenaikan temperatur dari 300°C ke 350°C tidak cukup signifikan. Jadi dapat disimpulkan bahwa temperatur hidrodesulfurisasi tiofen terkatalisis Ni-Mo/Zeolit alam adalah 350°C.

Abstract

The study on the effect of temperature on the product tiofen hydrodesulfurization by using Ni-Mo/natural tiofen-n-hexane. The study was done conducted to determine the optimum temperature of hydrodesulfurization tiofen by using Ni-Mo/ natural zeolite catalyst and the temperature variation was 300°C, 350°C dan 400°C. The Ni-Mo/ natural Zeolit catalysts were prepared by coimpregnation and hydrodesulfurization process was done by tiofen-n-hexane feed mixture with composition of 1:1, hydrogen gas was used as a carrier gas with a flow rate 25 ml/min. The result of hydrodesulfurization was cooled and analyzed by gas chromatography and it revealed an increasing number of products and product components at for each 50°C rising of temperature. However, the increasing of number of products on the temperature rise of 350°C to 400°C was not significant if compared to the increasing of product temperature that increased from 300°C to 350°C. So it can be concluded that the temperature of hydrodesulfurization tiofen catalyzed by Ni-Mo/ natural Zeolit was 350°C.

Pendahuluan

Kebutuhan dunia akan minyak bumi saat ini makin meningkat, serta tingginya harga minyak mentah dunia akan berakibat pada tingginya harga minyak bumi olahan seperti premium dan solar. Pada proses pengilangan minyak diperlukan proses yang panjang pada kondisi temperatur yang tinggi. Akibatnya biaya produksi pun akan meningkat.

Untuk menurunkan biaya produksi diusahakan proses pengolahan minyak pada temperatur yang rendah dan proses yang cepat. Untuk itu diperlukan katalis. Namun ketidakmurnian minyak bumi akibat senyawa-senyawa pengotor seperti senyawa turunan tiofen akan menyebabkan degradasi fungsi katalis hidreregangkah (hydrocracking). Untuk meminimalkan degradasi fungsi katalis hidreregangkah diperlukan katalis hidrotreatment seperti katalis, hidrodiesulfurisasi (hydrodesulfurization).

Secara kinetika, semakin tinggi temperatur proses kimia akan berlangsung semakin cepat. Namun temperatur yang terlalu tinggi akan menyebabkan pembengkakan biaya produksi. Selain itu, temperatur yang terlalu tinggi akan menyebabkan kerusakan pada struktur katalis. Oleh sebab itu temperatur harus dioptimalkan untuk mendapatkan hasil yang maksimal. Penelitian yang dilakukan oleh Harjito (2009), Ni-Mo/USY mampu meningkatkan proses hidrodiesulfurisasi pada temperatur yang tidak terlalu tinggi, yaitu sekitar 35°C, sementara proses hidrotermal non katalitik harus dilaksanakan pada temperatur di atas 60°C.

Tiofen dan turunannya sebagaimana senyawa heteroatom yang lain seperti furan, pirol, ataupun piridin merupakan senyawa yang lebih reaktif dibanding hidrokarbon. Oleh sebab itu pada proses perengkahan seringkali menjadi agen pendeaktif katalis hidreregangkah. Reaktivitas yang tinggi merupakan akibat adanya gugus heteroatom S yang selain meningkatkan polaritas, juga adanya pasangan elektron bebas yang mempunyai kemampuan lebih baik terkemisorpsi pada katalis asam pada situs asam Lewis maupun asam Brønsted.

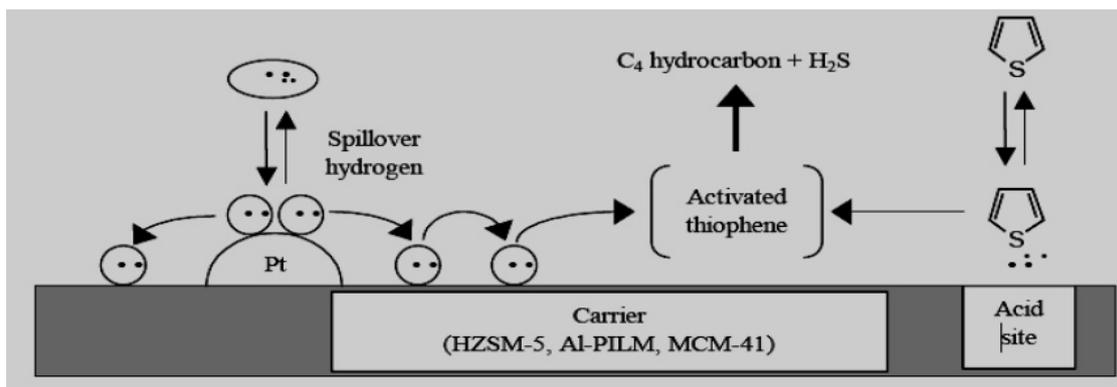
Katalis yang telah banyak digunakan sebagai katalis hidrodiesulfurisasi adalah katalis Pt. Mekanisme kerja katalis Pt/HZSM-5(Al-ALPM)(MCM-41) sulfida diperkirakan mengikuti mekanisme Langmuir-Hinshellwood seperti yang terlihat pada Gambar 1.

Berdasarkan mekanisme tersebut laju reaksi sangat dipengaruhi oleh tekanan gas tiofen dan gas hidrogen.

Secara ekonomis penggunaan logam Pt kurang menguntungkan, untuk itu digunakan logam lain yang mempunyai kemiripan sifat dengan Pt. Tentu saja logam yang paling mirip dengan Pt adalah Pd dan Ni yang merupakan unsur-unsur dengan konfigurasi elektron yang mirip (satu golongan). Sebagaimana Pt, Ni mempunyai struktur kristal open planes dengan situs step dan kink yang mempunyai kemampuan untuk memutus ikatan C-C dan C-H (Kolasinski 2001), namun Ni relatif kurang stabil karena bukan termasuk kelompok logam nobel.

Untuk mengatasi kelemahan penggunaan logam tak inert digunakan pasangan dua logam (bimetal). Logam yang biasa digunakan untuk pasangan katalis adalah Mo atau W. Menurut Hou (2009), penambahan Mo pada logam Ni dapat meningkatkan ketahanan Ni terhadap oksigen (oksidasi) maupun oleh sulfur (sulfidasi).

Li (2000) mengembankan Ni-Mo pada alumina secara simultan dan mendapatkan hasil yang besar, karena logam terembankan secara impregnasi sekaligus terjadi pertukaran kation. Pawelec (2008) mendapati Co(Ni)Mo(W) yang diembankan pada USY secara simultan mempunyai aktivitas hidrodiesulfurisasi yang lebih besar. Impregnasi kation nikel dan anion molibdat pada permukaan USY akan menyebabkan distribusi Ni lebih pada bulk sedangkan Mo pada permukaan (Li 1999). Hal ini akibat muatan USY yang negatif. Menurut Ding (2009), rasio Mo/Ni pada permukaan zeolit dalam bentuk oksida lebih banyak dari pada dalam bulk. Ini mengindikasikan Mo lebih banyak terdapat pada permukaan pengemban. Jadi Ni lebih banyak terdistribusi dalam kanal-kanal. Menurut Gheit (2008), penggunaan anion molibdat sebagai prekursor menyebabkan Mo akan menempatkan dirinya pada permukaan paling luar dari zeolit. Setelah kalsinasi pada temperatur 50°C Mo terurai menjadi kristal MoO₃ yang bermigrasi dalam kanal zeolit dan berinteraksi dengan situs asam Brønsted. Kadar optimum Mo untuk proses dearomatisasi adalah berkisar antara 2-6%. Pada kalsinasi dengan temperatur yang terlalu tinggi dengan kandungan Mo yang lebih besar dari 6% akan menyebabkan pembentukan Al₂(MoO₄)₃ yang dapat mendeaktivasi katalis.



Gambar 1. Interaksi tiofen dengan situs asam pada Pt/HZSM-5(Al-ALPM)(MCM-41) sulfida (Sugioka et al. 2004)

Metode

Persiapan katalis dilakukan melalui beberapa proses. Pertama kali dilakukan pencucian zeolit untuk menghilangkan pengotor. Tahap berikutnya dealuminasi untuk meningkatkan rasio Si/Al. Selanjutnya dilakukan pengembunan, dan terakhir adalah aktivasi katalis dan pencetakan.

Pengembunan logam yang dilakukan secara simultan. Alat yang digunakan adalah labu alas bulat 500 mL. Sebanyak 2,94 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dilarutkan dalam 60 mL aquabidest kemudian ditambahkan sedikit demi sedikit zeolit yang telah dipersiapkan hingga 30 gram. Selama proses campuran diaduk terus menerus pada temperatur 60°C. Setelah 120 menit larutan 2,34 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dalam 60 mL aquabidest dan 9 mL larutan NH_3 pekat ditambahkan sedikit demi sedikit sambil terus diaduk. Penambahan amonia dimaksudkan untuk mencegah pengendapan $\text{Ni}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}$. Campuran diaduk dan dipanaskan selama 120 menit pada temperatur 60°C lalu disaring dan didiamkan selama semalam. Padatan hasil penyaringan dioven pada temperatur 110°C, dihaluskan dan diayak dengan ukuran 100 mesh. Hasil pengayakan dikalsinasi dengan gas nitrogen selama 180 menit pada temperatur 550°C dengan laju alir 12 mL/menit, gas oksigen selama 120 menit pada temperatur 400°C dengan laju alir 12 mL/menit dan hidrogen selama 120 menit pada temperatur 400°C. Katalis hasil kalsinasi dicetak dengan massa 1 gram per 3 tablet.

Karakterisasi katalis dilakukan untuk mengetahui sifat-sifat fisika maupun kimia katalis. Dengan mengetahui sifat-sifat tersebut maka perilaku katalis selama proses uji aktivitas dapat lebih mudah dipahami. Karakterisasi

katalis meliputi uji keasaman dengan metode absorpsi amonia, kristalinitas katalis dengan X-Ray Diffraction (XRD), kandungan logam dengan Atomic Absorption Spectrophotometry (AAS).

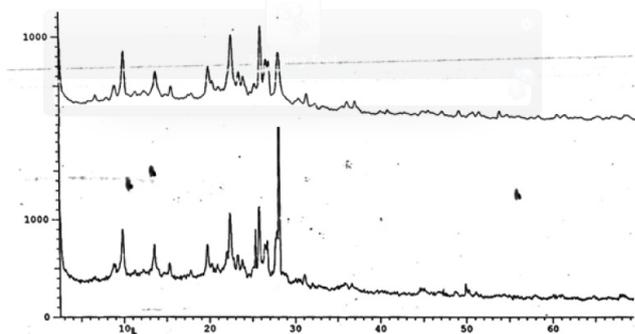
Uji aktivitas katalis menggunakan campuran tiofen/n-heksana 1:1, dengan laju alir gas hidrogen 25 mL/menit dan rasio katalis umpan 1:10. Variasi temperatur percobaan 300°C, 350°C dan 400°C. Analisis produk dengan menggunakan analisis GC dari produk cair.

Hasil dan Pembahasan

Hasil preparasi katalis menghasilkan tablet katalis berukuran ~1 gram/tablet. Pengujian keasaman dilakukan untuk membandingkan antara H-zeolit dan Ni-Mo/Zeolit. Hasil pengukuran bilangan asam total berturut-turut adalah 2,658 mmol/gram dan 5,811 mmol/gram. Terjadi peningkatan keasaman total berdasarkan adsorpsi ammonia sebesar 3,154 mmol/gram atau lebih dari 2 kali lipat. Peningkatan bilangan asam ini akibat masuknya logam transisi pada zeolit. Logam transisi memiliki orbital d yang kosong yang memungkinkan untuk bertindak sebagai akseptor pasangan elektron bebas (asam Lewis). Peningkatan asam Lewis juga diakibatkan oleh lepasnya dua molekul air dari dua buah gugus OH. Asam Lewis mampu mengikat basa lebih kuat dibandingkan asam Bronsted, sehingga mampu memicu adsorpsi disosiatif gas hydrogen yang merupakan inisiasi terjadinya katalisasi, baik berdasarkan mekanisme Langmuir-Hinshelwood maupun mekanisme Eley-Rideal.

Kristalinitas Katalis

Dari difraktogram H-zeolit dan Ni-Mo/Zeolit (Gambar 2), terlihat bahwa tidak ada peningkatan kristalinitas yang cukup signifikan, terlihat pada base line keduanya relatif sama dari 2-teta 0° sampai 70°, kecuali munculnya puncak baru yang sangat tajam pada Ni-Mo/Zeolit yang menunjukkan adanya komponen baru penyusun zeolit, yaitu Ni dan Mo terimpregnasi pada daerah 2-teta 28° yang tumpang tindih dengan puncak yang telah ada sebelumnya.



Gambar 2. Difraktogram H-Zeolit (atas) dan Ni-Mo/Zeolit (bawah)

Hasil analisis dengan AAS menunjukkan bahwa kadar Ni dan Mo dalam setiap gram sampel adalah 5,357 mg dan 5,075 mg. Rasio logam Ni:Mo yang terembankan dalam katalis adalah 1,06:1.

Uji Aktifitas

Analisis GC untuk hasil terkondensasi memperlihatkan komposisi senyawa hasil perengkahan dan komposisinya. Gambar 3, Gambar 4, dan Gambar 5 menunjukkan perbandingan kromatogram produk cair dari hidrodessulfurisasi pada temperatur 300°C, 350°C dan 400°C.

Dari data kromatogram Gambar 3 memperlihatkan puncak dari komponen umpan muncul pada waktu retensi 4 menit, sedangkan komponen hasil muncul pada waktu retensi lebih dari 4,2 menit. Terlihat bahwa produk hidrodessulfurisasi dengan katalis lebih beragam. Selain itu komposisi produk juga pada hidrodessulfurisasi terkatalisis juga jauh lebih besar terlihat dari luasnya peak yang dihasilkan.

Dari data kromatogram pada Gambar 4 memperlihatkan puncak-puncak dari komponen hasil pada hidrodessulfurisasi terkatalisis jauh lebih banyak dan lebih luas dari proses tanpa hidrodessulfurisasi yang muncul cukup tajam hanya di waktu retensi 6 menit.

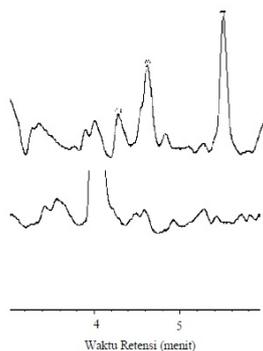
Kandungan Logam Terembankan

Preparasi katalis dilakukan dengan pengembanan logam Mo dan Ni pada zeolit alam dengan prekursor garam $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sumber logam Ni dan Mo. Setiap 30 gram zeolit digunakan 2,34 gram $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dan 2,94 gram $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ yang berarti setiap 1 gram zeolit diharapkan akan terembankan logam Ni sebanyak 16,765 mg dan Mo sebanyak 53,253 mg. Jadi rasio yang diharapkan Ni:Mo adalah 1:3,18.

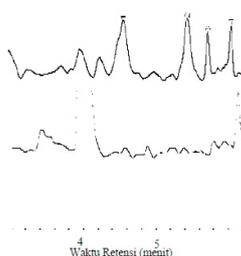
Dari data kromatogram pada Gambar 6 memperlihatkan masih nampak puncak-puncak dari komponen hasil pada hidrodessulfurisasi terkatalisis sedangkan pada hidrodessulfurisasi jauh lebih banyak dan lebih luas dari proses tanpa katalis muncul tetapi tidak begitu tajam.

Perbandingan hasil analisis GC untuk proses hidrodessulfurisasi terkatalisis pada temperatur 300°C, 350°C, dan 400°C terlihat pada Gambar 4.6. Dari gambaran hasil tersebut terlihat bahwa proses hidrodessulfurisasi terkatalisis pada temperatur 350°C, dan 400°C dan memperlihatkan hasil yang lebih banyak. Namun demikian pada temperatur 400°C, produk yang dihasilkan lebih beragam. Temperatur yang lebih tinggi mengindikasikan terjadinya reaksi antar produk, sehingga terbentuk beberapa senyawa baru.

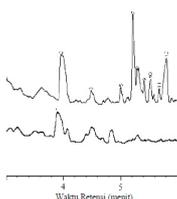
Dengan mendasarkan pada luasan puncak produk maka temperatur hidrodessulfurisasi 350°C merupakan temperatur yang optimum. Temperatur optimum dalam eksperimen ini tidak berbeda jauh dengan beberapa penelitian hidrodessulfurisasi yang telah dilakukan oleh Sawhill (2005) dengan katalis Ni_xP_y pada temperatur 370°C, dan Wang (2010) dengan temperatur hidrodessulfurisasi pada 350°C. Terlihat pada luasnya puncak dari komponen produk yang dihasilkan. Pada



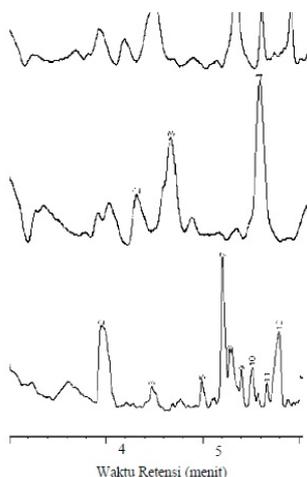
Gambar 3. Kromatogram produk cair hidrodesulfurisasi pada temperatur 300°C tanpa katalis (bawah) dan dengan katalis (atas)



Gambar 4. Kromatogram produk cair hidrodesulfurisasi pada temperatur 350°C tanpa katalis (bawah) dan dengan katalis (atas)



Gambar 5. Kromatogram produk cair hidrodesulfurisasi pada temperatur 400°C tanpa katalis (bawah) dan dengan katalis (atas)



Gambar 6. Kromatogram produk cair terkatalisis pada temperatur 300°C (atas), 350°C (tengah) dan 400°C (bawah)

temperatur tersebut efek kinetika lebih dominan daripada efek termodinamika. Pada temperatur yang lebih tinggi, secara kinetika reaksi akan berlangsung lebih cepat, namun gas hidrogen sulfida yang dihasilkan juga semakin meningkat. Gas hidrogen sulfida ini justru menjadi penghambat reaksi, karena mengurangi coverage dari katalis.

Simpulan

Dari hasil dan pembahasan diperoleh gambaran yang komprehensif mengenai proses hidrodeshidrosulfurisasi tiofen terkatalisis Ni-Mo/Zeolit alam pada rentang temperatur 300°C sampai 400°C. Secara umum dapat ditarik kesimpulan sebagai berikut.

Ketiga temperatur eksperimen menunjukkan bahwa hidrodeshidrosulfurisasi tiofen terkatalisis Ni-Mo/Zeolit alam memberikan hasil yang positif dengan pola produk yang meningkat secara kuantitatif maupun secara kualitatif. Semakin tinggi temperatur hidrodeshidrosulfurisasi semakin banyak produk dan dihasilkan dan beragam.

Jika dibandingkan pola peningkatan produk dari temperatur 300°C ke temperatur 350°C dan dari temperatur 400°C nampak bahwa pada rentang 350-400°C secara kuantitatif tidak terlalu berbeda, namun jika dilihat dari variasi produknya tampak kenaikan yang cukup signifikan. Namun demikian keberagaman produk justru mempersulit proses pemisahan. Jadi dapat disimpulkan bahwa temperatur optimum hidrodeshidrosulfurisasi terkatalisis Ni-Mo/Zeolit alam pada penelitian ini adalah pada temperatur 350°C.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih disampaikan kepada Kepala Lembaga Penelitian dan Pengabdian Pada Masyarakat yang telah mendanai penelitian ini.

Daftar Pustaka

- Ding L, Ying Z, Hong Y, Rahimi P. 2009. LCO hydrotreating with Mo-Ni and W-Ni supported on nano-and micro-sized zeolite beta. *Applied Catalysis A: General* 353: 17–23.
- Gheit AKA, Awadallah AE, El-Kossy SM, Mahmoud ALH. 2008. Effect of Pd or Ir on the catalytic performance of Mo/H-ZSM-5 during the non-oxidative conversion of natural gas to petrochemicals. *J Nat Gas Chem* 17: 337–343.
- Harjito. 2009. Pengaruh temperature terhadap aktivitas katalitik Ni-Mo/USY pada proses HDS tiofen, *Proceeding*.
- Hou QY, Huang ZY, Shi N, Gao JS. 2009. Effects of molybdenum on the microstructure and wear, resistance of nickel-based hardfacing alloys investigated using Rietveld method. *J Materials Processing Technol* 209, 2767–2772
- Kolasinski KW. 2002. *Surface Science*. John Wiley & Sons, New York.
- Li D, Xu H, Guthrie GD Jr. 2000. Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *J Catalysis* 189: 281–296.
- Pawelec BT, Halachev A, Olivas TA, Zepeda. 2008. Impact of preparation method and support modification on the activity of mesoporous hydrotreating CoMo catalysts. *App. Catalysis A: General* 348: 30–41.
- Sugioka M, Kanda Y, Kobayashi T, Uemichi Y. 2004. Development of Highly Active New Hydrodesulfurization Catalysts for Prevention of Acid Rain. *J Mem Muroan Inst. Tech.* 54: 41-46
- Wang H. & Iglesia EH. 2010. Thiophene hydrodesulfurization catalysis on supported Ru clusters: Mechanism and site requirements for hydrogenation and desulfurization pathways. *J Catalysis* 273: 245-256.
- Sawhill SJ, Layman KA, Van Wyk DR, Engelhard MH, Wang C & Bussell ME. 2005. Thiophene hydrodesulfurization over nickel phosphide catalysts: effect of the precursor composition and support. *J Catalysis*, 231: 300-313.