

PENGARUH METODE PENGEMBANAN TERHADAP AKTIVITAS KATALITIK Mo-Ni/ZAA PADA HIDRODESULFURISASI TIOFEN

Sovi Nurul Irmawati*), Harjito dan Subiyanto Hadi Saputro

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

Gedung D6 Kampus Sekaran Gunungpati Telp. (024)8508112 Semarang 50229

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Agustus 2013
Disetujui Agustus 2013
Dipublikasikan November 2013

Kata kunci:
katalis Mo-Ni/ZAA
hidrodesulfurisasi
tiofen

Abstrak

Pengaruh metode pengembanan terhadap aktivitas katalitik Mo-Ni/ZAA pada hidrodesulfurisasi tiofen telah dipelajari. Penelitian ini bertujuan mengetahui pengaruh metode pengembanan dan rasio prekursor Mo/Ni terhadap aktivitas katalis pada proses hidrodesulfurisasi tiofen. Katalis dipreparasi dengan langkah-langkah meliputi aktivasi perlakuan asam, kalsinasi, oksidasi, reduksi serta pengembanan logam Mo dan Ni pada zeolit alam aktif (secara koimpregnasi dan impregnasi terpisah). Karakterisasi katalis meliputi penentuan kandungan logam dengan SSA, keasaman dengan metode gravimetri, kristalinitas dengan XRD, dan porositas dengan metode BET. Tiofen:n-Hesan (perbandingan 1:1) diumpankan dalam *reaktor flow fixed bed* yang dioperasikan pada temperatur 350°C, laju alir 40 mL/menit selama 1 jam menggunakan katalis Mo-Ni/ZAA. Produk yang dihasilkan dianalisis dengan GC. Hasil analisis menunjukkan tidak ada pengaruh metode pengembanan dan rasio Mo/Ni terhadap aktivitas katalis Mo-Ni/ZAA karena % konversi HDS yang diperoleh hampir sama pada masing-masing katalis. Analisis GC-MS menunjukkan produk memiliki komposisi senyawa kimia yang terdiri atas 2-propanon, 2-metil pentana, 3-metil pentana, n-heksana, metal-1-siklopentana dan tiofen.

Abstract

Influence of impregnation methods to the catalytic activity in the hydrodesulfurization tiofen Mo-Ni/ZAA have been studied. This study aims to determine the effect of the methods impregnation and the ratio of precursor Mo/Ni on the catalyst activity on tiofen hydrodesulfurization process. The catalyst was prepared by the activation steps include acid treatment, calcination, oxidation, reduction, and impregnating of metallic Mo and Ni on natural zeolite (in co-impregnation and separate impregnation). Characterization of catalysts includes the determination of the metal content by AAS methods, acidity by gravimetric methods, crystallinity by XRD, and porosity by BET method. Tiofen: n-Hesan (ratio 1:1) was fed in a flow fixed bed reactor operated at a temperature of 350°C, 40mL/menit flow rate for 1 hour using a catalyst Mo-Ni/ZAA. The resulting product was analyzed by GC. The analysis showed no effect of impregnating of methods and the ratio of Mo/Ni on the catalyst activity of Mo-Ni/ZAA cause HDS conversion obtained almost the same on each catalyst. GC-MS analysis showed the product had a chemical composition comprising 2-propanone, 2-methyl pentane, 3-methyl pentane, n-hexane, methyl-1-cyclopentane and tiofen.

Pendahuluan

Minyak bumi merupakan campuran kompleks antara hidrokarbon dan senyawa organik heteroatom dengan gugus sulfur, oksigen, nitrogen dan senyawa-senyawa yang mengandung konstituen logam. Senyawa sulfur yang lebih kompleks dalam minyak bumi terdapat dalam bentuk tiofen. Senyawa tiofen merupakan senyawa aromatis paling sederhana diantara senyawa aromatis gugus sulfur lainnya yang terkandung di dalam minyak bumi dan terdapat dalam konsentrasi 30-50 ppm pada fraksi bensin dan FCC (*Fluid Catalytic Cracked*) nafta ringan.

Sulfur dalam senyawa tiofen tidak diinginkan karena dapat menyebabkan korosi pada peralatan proses pengolahan minyak bumi dan meracuni katalis. Oleh karena itu, senyawa sulfur perlu direduksi menggunakan Proses HDS (Hidrodessulfurisasi). Pada Proses HDS ini, tiofen dikonversi menjadi H_2S dan hidrokarbon jenuh. Pada temperatur yang semakin tinggi, Proses HDS tidak dapat berjalan secara optimum sehingga menyebabkan proses samping yang tidak diinginkan. Untuk menurunkan temperatur, dibutuhkan katalis yang mempunyai aktivitas baik.

Katalis berasal dari logam yang mempunyai fase aktif pada Proses HDS. Logam yang digunakan sebagai katalis merupakan logam dari golongan transisi yaitu Ni, Pd atau Pt. Dari beberapa logam tersebut yang paling baik digunakan dalam proses katalitik yaitu logam Pt dan Pd tetapi harganya relatif mahal sehingga digunakan logam Ni yang harganya relatif lebih murah dan mempunyai sifat hampir mirip dengan logam Pt dan Pd sehingga aktivitasnya sebagai katalis juga baik dalam mengadsorpsi reaktan. Apabila dengan katalis logam Ni belum cukup membentuk interaksi dengan molekul reaktan, maka perlu ditambahkan promotor seperti logam Mo. Aktivitas dan selektivitas katalis logamakan meningkat jika logam Ni dan Mo dipadukan, tetapi memiliki kelemahan yang diantaranya luas permukaan relatif kecil dan selama proses katalitik dapat terjadi penggumpalan sehingga perlu didispersikan ke dalam suatu bahan pengemban.

Salah satu bahan pengemban yang sudah banyak digunakan adalah zeolit. Menurut Satterfield, sebagaimana dikutip oleh Witanto *et al.* (2010), zeolit mempunyai aktivitas dan stabilitas termal yang tinggi. Menurut Hegedus, sebagaimana dikutip oleh Witanto *et al.* (2010),

logam yang diembankan ke dalam zeolit akan menyebabkan luas permukaan logam relatif besar, yang pada akhirnya akan memperbesar luas kontak antara katalis dan reaktan, sehingga proses berjalan cepat.

Katalis logam yang diembankan tersebut merupakan katalis sistem logam-pengemban. Penelitian katalis sistem logam-pengemban sudah dilakukan oleh Radionsono (2005), sebagaimana dikutip dalam penelitian Witanto *et al.* (2010). Zeolit alam diaktivasi dengan menggunakan larutan asam HF 1% dan HCl 6 N. Kemudian impregnasi logam Ni dan Mo sehingga menghasilkan katalis Ni-Mo/Zeolit. Hasil penelitian Nugrahaningtyas *et al.* (2005) menunjukkan bahwa katalis logam ganda Ni-Mo dengan pengemban zeolit alam terbukti mampu memberikan sifat katalitik terbaik dibandingkan dengan katalis Mo/zeolit alam maupun Ni/Zeolit alam saja. Efek sinergis dari komponen penyusun katalis tersebut mampu menghilangkan sulfur dan nitrogen dalam tir batubara.

Dari hasil penelitian sebelumnya dapat diambil kesimpulan bahwa aktivitas katalis sistem logam-pengemban dalam suatu proses dipengaruhi oleh perbandingan prekursor dan metode pengembanan logam yang digunakan. Mengacu pada penelitian sebelumnya tersebut, maka dalam penelitian akan mempelajari pengaruh variasi rasio prekursor Mo/Ni pada katalis Mo-Ni/ZAA menggunakan metode impregnasi terpisah maupun koimpregnasi yang digunakan dalam Proses HDS tiofen.

Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini yaitu *hot plate*, *oven* GCA Corp, *furnace*, reaktor kalsinasi dan oksidasi, neraca analitik Metter Toledo, desikator, *mixer*, Spektrofotometer Serapan Atom (SSA) Perkin Elmer, *Gas Sorption Analyzer* NOVA 1200C, XRD Shimadzu XRD-6000, GC Agilent 6820, GC-MS Shimadzu QP-2010s.

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu Zeolit Alam (PT. Prima Zeolita), bahan kimia *grade pro analysis* buatan Merck NH_4Cl , HF, HCl, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$, $Ag(NO_3)$, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, NH_3 , tiofen, n-heksan, gas hidrogen, oksigen, nitrogen (PT. Samator Gas), air bebas ion.

Preparasi aktivasi zeolit alam dilakukan dengan cara zeolit alam dari PT Prima Zeolita yang telah dicuci dengan aquademin dan diaduk, kemudian diaktivasi dengan perendam-

an larutan HF 1% selama 30 menit sambil diaduk, dikeringkan. Sampel direndam lagi menggunakan larutan HCl 6 N selama 30 menit pada temperatur 50°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet, dikeringkan. Setelah itu, sampel direndam menggunakan larutan NH_4Cl 1 N pada temperatur 90°C tiap 3 jam per hari sambil diaduk selama 7 hari, dikeringkan.

Koimpregnasi katalis Mo-Ni/ZAA dilakukan dengan cara Sampel ZAA direndam dalam larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, kemudian ditambah larutan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, direfluk pada temperatur 60°C selama 5 jam. Kemudian sampel diuapkan memakai *hotplate* sambil diaduk sampai kering pada suhu 60°C selama 3 jam. Sampel katalis dihaluskan dan diberi nama sampel Co (1). Metode merujuk pada prosedur Nugrahaningtyas *et al.* (2009). Diulangi cara diatas untuk sampel Co (2) dan (3).

Impregnasi terpisah katalis Mo-Ni/ZAA dilakukan dengan cara sampel ZAA direndam dalam larutan $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, direfluk pada temperatur 60°C selama 5 jam. Kemudian sampel diuapkan memakai *hotplate* sambil diaduk sampai kering pada suhu 60°C selama 3 jam. Sampel yang telah kering tersebut kemudian direndam dalam larutan $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, direfluk pada temperatur 60°C selama 5 jam. Kemudian sampel diuapkan memakai *hotplate* sambil diaduk sampai kering pada suhu 60°C selama 3 jam. Sampel katalis dihaluskan dan diberi nama sampel Suk (1). Metode merujuk pada prosedur Trisunaryanti *et al.* (2005). Diulangi cara diatas untuk sampel Suk (2) dan (3).

Katalis Co dan Suk yang diperoleh, dimasukkan dalam reaktor, dikalsinasi pada 500°C sambil dialiri gas nitrogen (10 mL/menit) selama 5 jam. Sampel kemudian dioksidasi dengan aliran gas oksigen dan reduksi dengan gas hidrogen (10 mL/menit) pada temperatur 400°C masing-masing selama 2 jam (Trisunaryanti *et al.*; 2005).

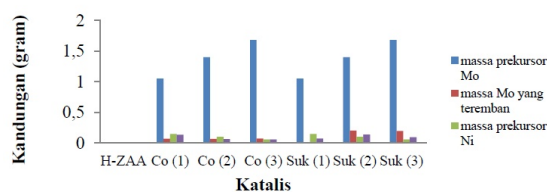
Sampel katalis yang diperoleh kemudian dilakukan karakterisasi yang meliputi kristalinitas katalis dengan XRD Shimadzu XRD-6000, keasaman dengan metode gravimetri, kandungan logam Ni dengan AAS, dan porositas katalis dengan *gas sorption analyzer* NOVA 1200e Quantachrome.

Uji aktivitas katalis dilakukan dengan menimbang 1 gram katalis Mo-Ni/ZAA diletakkan dalam reaktor katalis dan sebanyak 10 mL n-heksan:tiofen (1:1) dimasukkan ke

dalam wadah umpan. Reaktor katalis dipanaskan pada suhu 350°C, kemudian setelah panasnya konstan, wadah umpan dipanaskan sampai umpan menguap sambil dialiri gas H_2 dengan kecepatan alir 40 mL/menit selama 1 jam. Hasil perengkahan kemudian ditampung dan dianalisis dengan GC. Dari hasil analisis GC dipilih salah satu untuk dianalisis dengan GC-MS merujuk pada Musta, R (2011).

Hasil dan Pembahasan

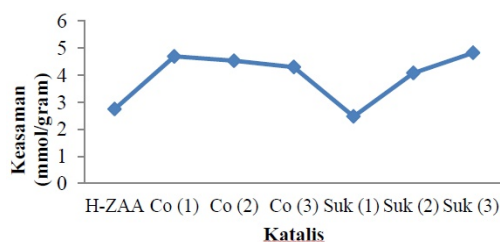
Berdasarkan hasil analisis SSA menunjukkan adanya peningkatan kandungan logam Mo dan Ni dalam zeolit alam aktif setelah diimbani logam Mo dan Ni baik secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah. Kenaikan kandungan logam ini menunjukkan bahwa logam dapat masuk ke dalam pori zeolit alam aktif. Pengaruh cara pengembanan logam terhadap kandungan logam Ni dan Mo, disajikan pada gambar dibawah ini.



Gambar 1. Pengaruh cara pengembanan logam terhadap kandungan logam Ni dan Mo
Tabel 1. Pengaruh rasio massa prekursor mo/ni terhadap rasio massa Mo/Ni yang terreban

Katalis	rasio massa prekursor Mo/Ni	rasio massa Mo/Ni yang terreban
Co (1)	7:1	1:2
Co (2)	14:1	1:1
Co (3)	28:1	4:3
Suk (1)	7:1	1:20
Suk (2)	14:1	10:7
Suk (3)	28:1	2:1

Tabel 1. menunjukkan bahwa semakin banyak rasio prekursor Mo/Ni yang diimbankan ke dalam zeolit maka rasio Mo/Ni yang terreban juga semakin banyak pada katalis Co (1), Co (2), Co (3), Suk (2) dan Suk (3). Pada katalis Suk (1) terlihat perbedaan rasio dengan katalis yang lain. Hal ini dikarenakan Ni yang terkandung di dalam zeolit lebih banyak.

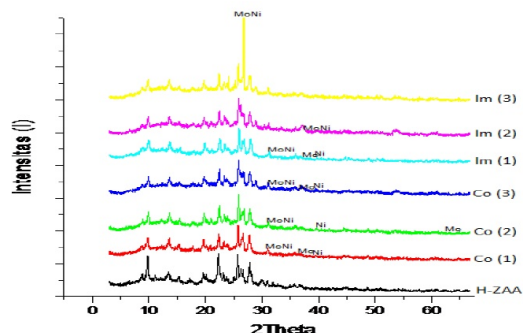


Gambar 2. Keasaman Katalis H-ZAA dan Mo-Ni/ZAA

Uji keasaman dalam penelitian ini didasarkan pada adsorpsi gas amonia dengan metode gravimetri. Hasil keasaman total H-ZAA dan katalis Mo-Ni/ZAA disajikan pada gambar dibawah ini.

Gambar 2. menunjukkan bahwa keasaman katalis setelah pengembanan dengan variasi rasio Mo/Ni secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah, tidak selalu menunjukkan peningkatan keasaman total dari sampel awal. Peningkatan keasaman total dari H-ZAA awal terjadi pada katalis Co (1), Co (2), Co (3), Suk (2), Suk (3). Sedangkan pada katalis Suk (1) mengalami penurunan keasaman total, hal tersebut dimungkinkan terjadi karena logam Mo yang menempel pada permukaan katalis tidak dapat memberikan situs asam lewisnya sehingga tidak mampu mengadsorpsi basa dari uap amonia.

Analisis kristalinitas katalis Mo-Ni/ZAA dengan perbandingan pola difraksi (difraktogram) padatan katalis H-ZAA, Mo-Ni/ZAA untuk masing-masing metode pengembanan secara koimpregnasi serta impregnasi terpisah katalis akan disajikan pada gambar dibawah ini.



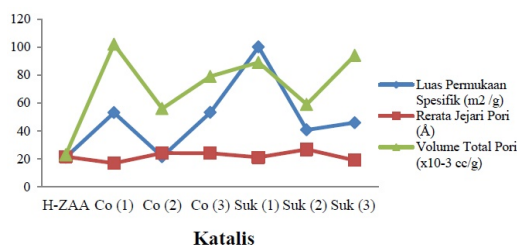
Gambar 3. Perbandingan Difraktogram H-ZAA dengan Katalis Mo-Ni/ZAA

Berdasarkan Gambar 3. pola difraktogram dengan rentang $2\theta = 0^\circ-67^\circ$ pada H-ZAA dan katalis Mo-Ni/ZAA baik secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah menunjukkan pola yang hampir sama setelah H-ZAA terembani logam Ni dan Mo. Puncak dari masing-masing katalis terlihat semakin runcing dan tajam, serta *baseline* dari katalis H-ZAA dan Mo-Ni/ZAA baik secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah hampir sama dan lurus sejajar dengan sumbu-x. Dengan demikian, dapat dikatakan bahwa kristalinitas dari H-ZAA tidak mengalami kerusakan setelah terjadi proses pengembanan logam Ni dan Mo secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah.

Pengembanan logam yang berlebih menyebabkan pergeseran pola difraksi. Hal ini

dapat terjadi karena logam yang diembankan akan mengalami proses termal lebih banyak sehingga dapat mempengaruhi dispersi logam serta distribusinya di dalam katalis. Munculnya puncak baru, pergeseran puncak, serta kenaikan intensitas puncak pada Gambar 1. mengindikasikan adanya distribusi logam Nidan Mo serta paduan logam Mo-Ni pada permukaan katalis setelah proses pengembanan secara koimpregnasi dan impregnasi terpisah. Indikasi adanya logam Ni dan Mo serta paduan logam Mo-Ni ini didapatkan dengan membandingkan puncak baru pada difraktogram katalis dengan JCPDS logam Ni, Mo, serta paduan logam Mo-Ni.

Analisis luas permukaan spesifik, volume total pori, dan rerata jejari pori menggunakan metode BET, disajikan dibawah ini.



Gambar 4. Hasil Analisis BET Katalis H-Zeolit dan Mo-Ni/ZAA

Gambar 4. diatas menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik, rerata jejari pori dan volume total pori zeolit cenderung meningkat setelah teremban logam Mo dan Ni baik secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah. Berdasarkan metode pengembanan baik secara koimpregnasi maupun impregnasi terpisah menunjukkan pola yang sama pada masing-masing rasio katalis, katalis (2) memiliki luas permukaan dan volume total pori yang lebih kecil dibandingkan dengan katalis (1) dan (3), tetapi memiliki rerata jari-jari pori yang lebih besar. Hal ini dimungkinkan karena logam Ni dan Mo tidak terdispersi secara merata sehingga terjadi penumpukan/penggumpalan logam yang mengakibatkan tertutupnya saluran pori zeolit dan menyebabkan jumlah gas nitrogen yang teradsorpsi pada permukaan zeolit menjadi berkurang.

Uji aktivitas katalis proses hidrodesulfurisasi tiofen merupakan proses reaksi hidrogenolisis. Pencampuran tiofen dan n-heksan dengan rasio 1:1 dimaksudkan untuk menjaga supaya produk dapat terdeteksi mengetahui kinerja katalis sebelum dan setelah dilakukan pengembanan logam Ni dan Mo ke dalam zeolit alam aktif. Produk cair yang diperoleh dalam penelitian ini dimungkinkan

berupa n-heksan, tiofen, dan produk gas n-butan hasil hidrodessulfurisasi yang larut dalam n-heksan. Penentuan konversi yang digunakan berdasarkan hasil kromatogram dari produk cair analisis GC. Data hasil perhitungan persen konversi HDS dan HC di dalam produk cair, disajikan pada Tabel 3.

Tabel 3. Data Persen Konversi HDS dan HC

Sampel katalis	% HDS	% HC
H-ZAA	95,95	65,42
Co (1)	92,94	55,81
Co (2)	94,99	61,04
Co (3)	98,65	87,83
Im (1)	98,94	87,93
Im (2)	95,54	75,85
Im (3)	99,75	97,62

Berdasarkan Tabel 3. kinerja katalis berperan terhadap proses HDS maupun HC. Hal ini ditunjukkan dengan adanya peningkatan % konversi HDS dan HC pada katalis setelah diimbani logam Mo dan Ni. Tetapi pada katalis Co (1) dan Co (2) terjadi penurunan % konversi baik dalam proses HDS maupun HC. Hal ini dimungkinkan kinerja dari kedua katalis tersebut kurang optimal dan terjadi penggumpalan pada saat proses berlangsung. Tingkat % konversi dari produk cair hasil proses hidrodessulfurisasi mendekati 100% untuk masing-masing katalis. Hal ini berarti katalis tersebut baik digunakan untuk memutus ikatan S pada senyawa tiofen menjadi senyawa hidrokarbon rantai panjang C4.

Hasil analisis GC-MS terhadap salah satu produk dari proses HDS tiofen menunjukkan puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,264 menit yang memiliki berat molekul 58 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa dengan berat molekul 58 g/mol tersebut kemungkinan adalah 2-propanon. Selain 2-propanon, GC-MS juga mendeteksi adanya produk reaksi HC n-heksan yang berupa puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,610; 2,710; 2,837 dan 3,127 menit yang memiliki berat molekul masing-masing berturut-turut 86; 86; 86 dan 84 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa tersebut kemungkinan berturut-turut adalah 2-metil

pentana, 3-metil pentana, n-heksana, metal-1-siklopentana. Selain itu juga terdeteksi kromatogram dari senyawa tiofen pada waktu retensi 3,628 menit dengan berat molekul sebesar 84 g/mol. Dari hasil analisis GC-MS produk hasil konversi dari HDS tidak terdeteksi yang terdeteksi hanya 2-propanon. Hal ini disebabkan karena produk hasil konversi dari senyawa tiofen tersebut sudah menguap sebelum dianalisis menggunakan GC-MS.

Simpulan

Secara umum dalam penelitian ini antara metode koimpregnasi dan impregnasi terpisah mempunyai karakter yang tidak jauh berbeda, hanya pada metode Suk (1) yang karakternya sedikit berbeda karena memiliki keasaman yang rendah dan luas permukaan paling besar. Tidak ada pengaruh metode pengembunan dan rasio Mo/Ni katalis Mo-Ni/ZAA terhadap hasil uji aktivitas katalis Mo-Ni/ZAA karena % konversi HDS yang diperoleh pada masing-masing katalis hampir sama mendekati 100%.

Daftar Pustaka

- Musta, R. 2011. Hidrodessulfurisasi Tiofen Menggunakan Katalis Como/H-Zeolit Y. *Jurnal Fisika FLUX*. Vol. 8 No.1, Februari 2011 (1 – 6)
- Nugrahaningtyas, K.D., Widjonarko, D.M., Wijaya, D. 2005. *Efektivitas Pengembunan Logam Monometal (Ni, Mo) dan bimetal (NiMo) pada Zeolit Alam Aktif*. Seminar Nasional Kimia XIV. FMIPA. UGM
- Nugrahaningtyas, K.D., Widjonarko, D.M., Trisunaryanti, W., Triyono. 2009. Preparation and Characterization Of NiMo/Active Natural Zeolite Catalysts. Chemical, Biological and Environmental Engineering. *Proceedings of the International Conference on CBEE 2009*. (171-174)
- Trisunaryanti, W., Triwahyuni, E. dan Sudiono, S. 2005. Preparation, Characterizations And Modification Of Ni-Pd/Natural Zeolite Catalysts. *Indo. J. Chem.* 2005. 5 (1). 48 – 53
- Witanto, E., Trisunaryanti, W., Triyono. 2010. *Preparasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam Aktif*. Seminar Nasional VISDM Teknologi Nuklir Yogyakarta, 18 November 2010. ISSN 1978-0176