



## STUDI DEAKTIVASI KATALIS Ni-Mo/ZEOLIT ALAM PADA REAKSI HIDRODENITROGENASI (HDN) PIRIDIN

Fitri Rahmawati\*), Sri Wahyuni, dan Sri Kadarwati

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

### Info Artikel

Sejarah Artikel:  
Diterima Januari 2012  
Disetujui Februari 2012  
Dipublikasikan Mei 2012

Kata kunci:  
deaktivasi  
hidrodenitrogenasi  
Ni-Mo/ZA  
piridin

### Abstrak

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari fenomena deaktivasi katalis Ni-Mo/ZA pada reaksi HDN piridin dengan membandingkan karakter katalis Ni-Mo/ZA sebelum dan setelah digunakan. Karakterisasi katalis meliputi penentuan luas permukaan, volume pori, rerata jejari pori, keasaman, dan morfologi katalis. Pengukuran luas permukaan, volume total pori, dan rerata jejari pori dilakukan dengan menggunakan metode yang dikembangkan oleh Brunauer, Emmet, dan Teller (BET), dan keasaman dengan adsorpsi gas ammonia. Uji aktivitas katalis dilakukan pada proses HDN piridin dengan mengalirkan gas H<sub>2</sub> dengan laju alir 50 mL/menit pada temperatur reaktor 350°C dilanjutkan dengan mengalirkan uap piridin pada 3,5 gram katalis Ni-Mo/zeolit alam. Produk yang dihasilkan dianalisis menggunakan Gas Chromatography (GC) dan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). Produk yang terdeteksi dengan GC-MS meliputi etanal, propanon, n-heksana, dan metil siklopentana. Hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan katalis selama lima kali *running* menyebabkan penurunan aktivitas katalis sebagai akibat dari turunnya luas permukaan spesifik, volume total pori, dan keasaman katalis. Penyebab terjadinya penurunan aktivitas katalis Ni-Mo/ZA yaitu terbentuknya kokas (*fouling*), *poisoning*, dan *sintering*.

### Abstract

This research aims to study the phenomenon of catalyst deactivation Ni-Mo/ZA in pyridine HDN reaction catalysts Ni-Mo/ZA by comparing the characters before and after use. Characterization of catalysts include the determination of surface area, pore volume, mean pore radius, acidity, and morfologi catalyst. Measurement of surface area, total pore volume and average pore radius done using a method developed by Brunauer, Emmet, and Teller (BET), and acidity with ammonia gas adsorption. Catalyst activity test performed on the pyridine HDN with H<sub>2</sub> gas stream with a flow rate of 50 mL/min at a reactor temperature of 350°C followed by passing pyridine vapor at 3.5 grams of catalyst Ni-Mo/zeolit nature. The resulting products were analyzed using Gas Chromatography (GC) and Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). Products were detected by GC-MS include ethanal, propanone, n-hexane, and methyl cyclo pentane. The results showed that the use of the catalyst over five times the running causes a decrease in catalyst activity as a result of the decline in specific surface area, total pore volume and acidity of the catalyst. The cause of the decline in catalyst activity Ni-Mo/ZA the formation of coke (*fouling*), *poisoning*, and *sintering*.

## Pendahuluan

Minyak bumi merupakan campuran yang sangat kompleks yang terdiri atas senyawa-senyawa hidrokarbon, selain juga terdapat senyawa yang mengandung unsur-unsur logam, belerang, oksigen, dan nitrogen (Fatimah, 2003). Apabila senyawa hetero atom tersebut masih terdapat dalam minyak bumi, mengakibatkan penurunan kualitas bahan bakar dan menghasilkan gas buang yang dapat mencemari lingkungan, misalnya nitrogen. Apabila senyawa nitrogen masih terdapat dalam bahan bakar akan menyebabkan penurunan aktivitas katalis yang digunakan dalam proses pengolahan minyak bumi menjadi bahan bakar. Selain itu, apabila nitrogen bereaksi dengan oksigen di udara maka akan meningkatkan terbentuknya gas  $\text{NO}_x$  pada proses pembakaran (Nurhasmawaty, 2002). Untuk itu, perlu dilakukan proses hidrogenitrogenasi (HDN), yaitu proses penghilangan nitrogen dari fraksi berat minyak bumi.

Senyawa nitrogen dalam fraksi berat minyak bumi cukup kompleks, maka dalam penelitian ini dipilih piridin sebagai molekul model untuk mempelajari proses HDN. Hal ini didasarkan pada pemikiran bahwa piridin merupakan molekul heteronitrogen yang kecil dan sederhana untuk mempelajari proses HDN (Egorova, dkk., 2002). Selain itu, piridin dan turunannya merupakan senyawa-senyawa nitrogen yang terdapat dalam minyak bumi dalam persentase yang cukup besar (Gopalan, 1998).

Reaksi HDN dapat dipercepat dengan adanya katalis. Katalis yang banyak digunakan adalah logam transisi seperti Pt, Pd, Ni, Mo, Zn, Cd, dan Cr. Katalis bimetal Ni-Mo secara luas telah dikenal sebagai katalis komersial yang memiliki aktivitas, selektivitas, dan stabilitas yang tinggi pada proses hidrogenasi (Rodiansono, dkk., 2007). Akan tetapi penggunaan katalis logam murni mempunyai beberapa kelemahan. Untuk memperbaiki kinerja dan mengatasi kelemahan katalis logam murni, maka komponen logam didispersikan pada pengemban yaitu zeolit alam yang memiliki luas permukaan besar, selektivitas, stabilitas kimia, dan hidrotermal tinggi, ukuran poridan keasaman yang dapat disesuaikan, serta dapat membentuk katalis bifungsional (Trisunaryanti, dkk., 2005).

Deaktivasi katalis dapat menyebabkan penurunan aktivitas katalis selama pemakaian katalis dalam mengkatalisis suatu reaksi.

Deaktivasi tidak dapat dihindari sehingga deaktivasi katalis menjadi hal penting dan berdampak besar pada suplai kebutuhan katalis. Semakin cepat katalis terdeaktivasi maka dibutuhkan waktu dan biaya yang semakin besar untuk melakukan reaktivasi terhadap katalis tersebut.

Berdasarkan hal tersebut, maka pada penelitian ini akan dipelajari fenomena deaktivasi katalis Ni-Mo/ZA pada HDN piridin dengan mempelajari perubahan karakteristik katalis yang meliputi keasaman, porositas, sifat kristal, dan morfologi permukaan katalis baik sebelum dan sesudah katalis digunakan dalam mengkatalisis reaksi HDN.

## Metode Penelitian

Alat-alat yang digunakan adalah satu set alat refluks, pompa vakum, oven Precision GCA Corp., krus porselen, ayakan 100 mesh, desikator, reaktor yang terbuat dari *stainless*, pemanas listrik, 1 set alat penyaring Buchner dan peralatan gelas, gas *sorption analyzer* NOVA-1000, termometer, spektrometer Fourier Transform Infra Red (FT-IR), X-Ray Diffractometer (XRD), Atomic Absorption Spectrofotometri (AAS), Gas Chromatography (GC), Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS), *Scanning Electron Microscope*-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX).

Bahan yang digunakan adalah ammonium heptamolibdat  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  p.a. (E. Merck), nikel nitrat heksahidrat  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  p.a. (E. Merck), zeolit alam (PT. Prima Zeolita),  $\text{NH}_3$  25% (E. Merck), piridin 99,5% (E. Merck), gas nitrogen, oksigen, dan hidrogen (PT. Samator Gas), air bebas ion (deionized water), aquabides (Lab. Kimia Jurusan Kimia FMIPA UNNES),  $\text{AgNO}_3$  99,8%, HF 48%, HCl 37%, dan  $\text{NH}_4\text{Cl}$  99,8% dari E. Merck.

Prosedur kerja dalam penelitian ini meliputi perlakuan awal zeolit alam, aktivasi zeolit dengan perlakuan HF, HCl, dan  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , sintesis katalis Ni-Mo/ZA dengan metode impregnasi, kalsinasi, oksidasi dan reduksi sampel katalis, penentuan logam Ni dan Mo dalam Ni-Mo/ZA, karakterisasi katalis Ni-Mo/ZA, dan deaktivasi katalis Ni-Mo/ZA pada reaksi HDN piridin. Untuk perlakuan awal, zeolit alam direndam dalam aquades sambil diaduk dengan pengaduk magnet selama 24 jam pada temperatur kamar, disaring, dan endapan yang diperoleh dikeringkan dalam oven pada temperatur  $100^\circ\text{C}$  selama 24 jam.

Zeolit alam 5 gram direndam dalam 100

mL larutan HF 1 % selama 30 menit, kemudian dicuci dengan aquades dan dikeringkan dalam oven pada temperatur 120°C selama 24 jam. Sampel ini direndam ke dalam 125 mL larutan HCl 6 N selama 30 menit pada temperatur 50°C sambil diaduk dengan pengaduk magnet, kemudian disaring dan dicuci berulang kali sampai tidak ada ion Cl<sup>-</sup> yang terdeteksi oleh larutan AgNO<sub>3</sub>, dikeringkan pada temperatur 130°C selama 3 jam dalam oven. Sampel ini direndam dalam larutan NH<sub>4</sub>Cl 1 N pada temperatur 90°C selama 30 menit sambil diaduk (kumulatif selama 1 minggu). Kemudian disaring, dicuci, dan dikeringkan. Selanjutnya zeolit alam dihaluskan dan disaring dengan ayakan berukuran 100 mesh dan diperoleh zeolit alam aktif (ZA).

Sintesis katalis Ni-Mo/ZA dengan metode impregnasidilakukan dengan menimbang sebanyak 0,6130 gram (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O dilarutkan dalam air bebas ion pada labu alas bulat, ditambah sampel zeolit 50 gram, dan direfluks sambil diaduk dengan pengaduk magnet pada 90°C selama 12 jam. Campuran kemudian disaring dan dikeringkan dengan evaporator vakum pada temperatur 80°C selama 2 jam. Padatan yang diperoleh dikeringkan dengan oven pada suhu 110°C selama 3 jam (sampel Mo/ZA). Sampel Mo/ZA direndam pada 0,8222 gram Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O yang sudah dilarutkan dalam air bebas ion dengan prosedur yang sama sehingga diperoleh Ni-Mo/ZA. Perbandingan berat Ni:Mo pada katalis ini adalah 1 : 2 dan total logam Ni dan Mo diembankan adalah 1% b/b (Rodiansono dkk, 2007).

Sampel-sampel katalis yang diperoleh, dimasukkan dalam reaktor, dikalsinasi pada 500°C sambil dialiri gas nitrogen selama 5 jam, dilanjutkan oksidasi dengan aliran gas oksigen dan reduksi dengan gas hidrogen pada temperatur 400°C selama 2 jam. Kandungan Ni dan Mo yang menempel pada zeolit ditentukan dengan metode standar menggunakan alat AAS. Karakterisasi katalis Ni-Mo/ZA diawali dengan penentuan keasaman total secara gravimetri dengan amonia sebagai basa adsorbat. Pengukuran luas permukaan, volume total pori, dan rerata jejari pori dilakukan dengan menggunakan metode yang dikembangkan oleh Brunauer, Emmet, dan Teller (BET). Metode BET didasarkan atas fenomena adsorpsi gas lapis tunggal yang berlangsung pada temperatur tetap. Alat yang digunakan adalah Gas Sorption Analyzer NOVA-1000 di BATAN Yogyakarta.

Katalis juga dianalisis menggunakan XRD untuk mengetahui kristalinitas katalis Ni-Mo/ZA menggunakan radiasi Cu K $\alpha$  ( $\lambda=0,1541$  nm). Untuk mengetahui gugus fungsi dalam katalis, dilakukan analisis menggunakan FT-IR.

Uji aktivitas katalis Ni-Mo/ZA dilakukan pada reaksi HDN piridin dengan rasio umpan-katalis 1 : 1 untuk lima kali running pada temperatur 350°C dan laju alir hidrogen 50 mL/menit dengan reaktor sistem alir. Produk yang diperoleh dianalisis dengan GC dan GC-MS. Katalis digunakan kembali pada reaksi HDN piridin dengan kondisi reaksi yang sama sampai lima kali run. Untuk katalis Ni-Mo/ZA yang telah digunakan dianalisis keasaman, luas permukaan spesifik, volume total pori, dan rerata jejari porinya. Selain itu, katalis juga dianalisis menggunakan SEM-EDX untuk mengetahui morfologi kristal, dan XRD untuk mengetahui kristalinitas katalis Ni-Mo/ZA.

### Hasil dan Pembahasan

Dalam penelitian ini, katalis Ni-Mo/ZA sebelum digunakan dikarakterisasi terlebih dahulu dengan menganalisis kandungan Ni dan Mo. Untuk mengetahui logam yang teremban dilakukan analisis menggunakan AAS. Hasil analisis kandungan Ni dan Mo dalam katalis Ni-Mo/ZA disajikan pada Tabel 1.

**Tabel 1.** Kandungan logam Ni dan Mo dalam katalis Ni-Mo/ZA

Sampel	Parameter	Hasil Pengukuran (ppm)		
		I	II	III
Ni-	Ni	589.794	627.601	608.698
Mo/ZA	Mo	ttd	ttd	ttd

\*) ttd: tidak terdeteksi/ di bawah batas deteksi alat

Dari hasil analisis tersebut diketahui bahwa logam Mo yang berfungsi sebagai promotor tidak berhasil terembankan pada permukaan zeolit alam. Hal ini dimungkinkan karena proses pemasukan logam Ni dan Mo dalam H-zeolit terjadi melalui mekanisme pertukaran kation. Dalam hal ini, ion H<sup>+</sup> dalam H-zeolit dipertukarkan dengan Ni<sup>2+</sup> dan [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> dari prekursor nikel nitrat dan ammonium heptamolibdat. Karena setelah proses perendaman dilakukan penyaringan, maka [Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>]<sup>6-</sup> yang ukurannya lebih besar dan dalam bentuk anion poliatomik kemungkinan tidak terdispersi pada permukaan zeolit. Mengingat fakta ukuran ion dan muatan ion prekursor Mo tersebut dapat diketahui

bahwa Mo tidak berinteraksi secara kimia dengan zeolit, melainkan hanya akan berinteraksi secara fisik dengan cara terdispersi pada permukaan luar zeolit saja, sehingga Mo mudah lepas dan larut sebagai filtrat pada saat penyaringan.

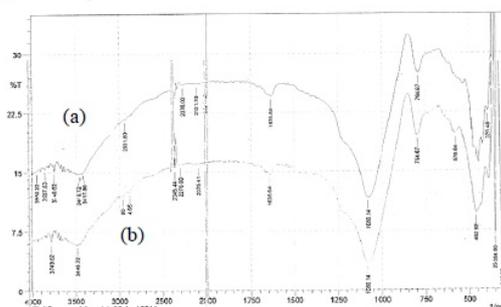
Uji keasaman dilakukan menggunakan metode gravimetri dengan amonia sebagai basa adsorbat untuk menentukan keasaman total katalis. Hasil keasaman total H-zeolit dan katalis Ni-Mo/ZA disajikan pada Tabel 2.

**Tabel 2.** Keasaman katalis Ni-Mo/ZA

Karakter	Keasaman (mol/g)
H-zeolit	$4,3733 \cdot 10^{-3}$
Katalis Ni-Mo/ZA	$5,7485 \cdot 10^{-3}$

Tabel 2 menunjukkan bahwa keasaman zeolit alam setelah diimpregnasi dengan logam Ni dan Mo mengalami peningkatan karena logam Ni dan Mo yang telah direduksi dengan hidrogen akan kekurangan elektron sehingga mempunyai kemampuan yang lebih tinggi untuk mengadsorpsi amonia yang berakibat pada peningkatan keasaman katalis Ni-Mo/ZA. Menurut Huizinga dkk. dalam Triyono (1996), logam aktif yang ada pada permukaan katalis dapat mengalami kekurangan elektron setelah logam tersebut berinteraksi dengan gas H<sub>2</sub> pada peristiwa reduksi yang berakibat pada kemampuan adsorpsi yang lebih tinggi terhadap basa amonia.

Untuk mengetahui adsorpsi ammonia pada permukaan katalis Ni-Mo/ZA dilakukan analisis menggunakan FT-IR. Spektra untuk Ni-Mo/ZA dan Ni-Mo/ZA setelah adsorpsi ammonia disajikan pada Gambar 1.



**Gambar 1.** (a) Spektra IR dari Ni-Mo/ZA, (b) Spektra IR dari Ni-Mo/ZA setelah adsorpsi ammonia

Gambar 1(a) menunjukkan beberapa serapan yaitu pada daerah serapan  $1080,14 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi rentang asimetri SiO<sub>4</sub> atau

AlO<sub>4</sub>, daerah  $1635,64 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi tekuk OH, dan pada daerah  $3448,72 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan vibrasi rentang OH. Sedangkan pada Gambar 1(b) serapan didaerah  $462,92 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya vibrasi tekuk Si-O/Al-O dan pada  $2345,44 \text{ cm}^{-1}$  menunjukkan adanya adsorpsi amonia. Dari penelitian Harjito (2009) diperoleh bahwa pada bilangan gelombang  $2276,00\text{-}2499,75 \text{ cm}^{-1}$  merupakan daerah adsorpsi amonia. Adanya adsorpsi amonia membuktikan bahwa terdapat situs asam pada katalis Ni-Mo/ZA, tetapi serapan ammonia ini tidak dapat membedakan atau menentukan jenis situs asam dalam katalis tersebut.

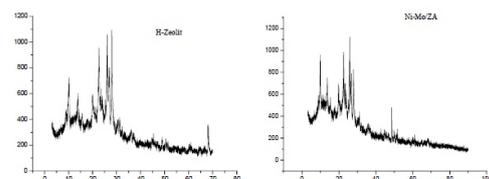
Hasil pengukuran luas permukaan, volume total pori, dan rerata jejari pori menggunakan metode BET sebagaimana disajikan pada Tabel 3.

**Tabel 3.** Hasil karakterisasi luas permukaan spesifik, volume total pori, dan rerata jejari pori H-zeolit dan katalis Ni-Mo/ZA

Karakter	H-zeolit	Katalis Ni-Mo/ZA
Luas permukaan spesifik (m <sup>2</sup> /g)	21,1352	71,9088
Volume total pori (cc/g)	$22,8299 \cdot 10^{-3}$	$47,5628 \cdot 10^{-3}$
Rerat jejari pori (Å)	21,6037	13,2286

Tabel 3 menunjukkan bahwa luas permukaan spesifik dan volume total pori zeolit setelah impregnasi dengan Ni dan Mo mengalami peningkatan. Peningkatan ini dapat disebabkan oleh logam Ni dan Mo yang terdistribusi pada permukaan eksternal zeolit. Selain itu, logam-logam yang diembankan tersebut dapat membentuk pori-pori baru sehingga volume total pori pun meningkat. Tabel 3 juga menunjukkan adanya penurunan rerata jejari pori katalis. Hal itu dimungkinkan karena logam-logam yang teremban menempati makropori (>50 nm) zeolit sehingga pori yang terukur adalah rerata jejari mikropori (<2 nm) zeolit.

Kristalinitas katalis Ni-Mo/ZA dianalisis menggunakan difraksi sinar-X. Pola difraksi dari H-zeolit dan Ni-Mo/ZA disajikan pada Gambar 2.



**Gambar 2.** Pola difraksi H-Zeolit dan Ni-Mo/ZA

Gambar 2 menunjukkan bahwa pola difraktogram H-zeolit dan Ni-Mo/ZA hampir sama dan intensitasnya menjadi meningkat setelah terjadi pengembunan Ni dan Mo ke H-zeolit. Oleh karena itu, dapat dikatakan bahwa kristalinitas dari H-zeolit tidak mengalami kerusakan setelah proses pengembunan logam Ni dan Mo.

Berdasarkan hasil penelitian Maryani dkk. (tanpa tahun) diketahui bahwa sampel NiMo/ZAA, Ni-Mo/ZAA, dan Mo-Ni/ZAA mempunyai harga  $d$  2,030; 1,178; 1,250 yang merupakan harga  $d$  logam Ni dan harga  $d$  pada 2,230; 1,280; 1,570 yang merupakan harga  $d$  logam Mo. Dari hasil analisis XRD katalis Ni-Mo/ZA, logam Ni muncul pada  $2\theta = 81,4600$  dengan harga  $d = 1,180$ .

Pada penelitian ini katalis Ni-Mo/ZA digunakan untuk lima kali proses konversi HDN piridin. Hasil konversi reaksi HDN piridin disajikan pada Tabel 4.

**Tabel 4.** Hasil konversi reaksi HDN piridin

Run ke-	Konversi (%)
1	0,04968
2	0,09663
3	0,04805
4	0,10430
5	0,29087

Dari Tabel 4 terlihat bahwa pada tahap *running* pertama ke tahap ke-2 dan dari tahap ke-3 ke tahap ke-4 terjadi peningkatan persen konversi reaksi HDN piridin. Padahal seharusnya persen konversinya semakin menurun, karena katalis yang sama apabila digunakan berulang kali untuk mengkatalisis suatu reaksi akan mengalami penurunan aktivitas, sehingga konversi yang dihasilkan juga akan mengalami penurunan. Peningkatan persen konversi ini bisa terjadi karena pada permukaan katalis Ni-Mo/ZA masih terdapat reaktan dan atau produk fraksi berat yang belum terdesorpsi sehingga pada saat katalis Ni-Mo/ZA digunakan lagi menghasilkan persen konversi yang lebih besar. Hal itu disebabkan oleh reaktan maupun produk fraksi berat yang belum terdesorpsi akan bereaksi dengan hidrogen pada *running* berikutnya dan kemudian terdesorpsi menghasilkan produk. Fakta berbeda teramatidari hasil konversi pada tahap *running* ke-5. Meskipun mengalami peningkatan, konversi dari tahap tersebut memiliki produk fraksi berat yang ditandai dengan terdeteksinya senyawa dengan waktu retensi yang lebih besar dari umpan yaitu

piridin.

Hasil analisis GC-MS terhadap salah satu produk dari reaksi HDN piridin menunjukkan puncak kromatogram dengan waktu retensi 1,971 menit yang memiliki berat molekul 44 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa tersebut kemungkinan adalah etanal. Kemudian terdapat puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,094 menit yang memiliki berat molekul 58 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa tersebut kemungkinan adalah propanon.

Selain etanal dan propanon, hasil GC-MS juga mendeteksi adanya produk yang berupa puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,376 menit memiliki berat molekul 86 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa tersebut kemungkinan adalah n-heksana. Dari hasil analisis GC-MS juga terdapat puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,508 menit memiliki berat molekul 84 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa tersebut kemungkinan adalah metil siklopentana.

Dalam penelitian ini, dilakukan perbandingan karakter katalis Ni-Mo/ZA yang *fresh* (belum digunakan) dengan katalis Ni-Mo/ZA yang sudah digunakan (terdeaktivasi) untuk mempelajari fenomena deaktivasi katalis Ni-Mo/ZA. Karakter katalis yang dibandingkan yaitu keasaman total, luas permukaan spesifik, volume total pori, rerata jejari pori, dan kristalinitas katalis Ni-Mo/ZA. Selain itu juga dikaji morfologi luar, kandungan Si, Al, dan kokas katalis Ni-Mo/ZA setelah digunakan untuk lima kali *run* pada reaksi HDN dengan menggunakan SEM-EDX.

Keasaman merupakan karakter yang cukup penting dalam mempelajari fenomena deaktivasi katalis. Hasil uji keasaman katalis Ni-Mo/ZA sebelum dan setelah digunakan disajikan pada Tabel 5.

**Tabel 5.** Keasaman katalis Ni-Mo/ZA sebelum dan setelah digunakan

Karakter	Katalis Ni-Mo/ZA	
	Sebelum digunakan	Setelah digunakan <sup>1)</sup>
Keasaman (mol/g)	$5,7485 \cdot 10^{-3}$	$0,8211 \cdot 10^{-3}$

Pada Tabel 5 juga terlihat adanya penurunan keasaman katalis Ni-Mo/ZA setelah digunakan sebanyak lima kali untuk mengkatalisis reaksi HDN piridin pada temperatur 350°C dan laju alir hidrogen 50 mL/menit. Hal ini dimungkinkan akibat adanya peracunan oleh senyawa kontaminan yaitu amonia. Selain itu, juga dapat disebabkan terbentuknya kokas yang dapat menutupi situs

aktif katalis sehingga jumlah basa yang teradsorpsi oleh katalis akan berkurang. Terjadinya *sintering* juga dapat menyebabkan penurunan keasaman katalis Ni-Mo/zeolit alam karena *sintering* mengakibatkan penurunan dispersi logam dalam pengemban, padahal logam dapat meningkatkan keasaman katalis apabila terdispersi secara merata pada permukaan katalis.

Data yang diperoleh dari hasil pengukuran luas permukaan, volume total pori, dan rerata jejari pori dengan *Surface Area Analyzer* (SAA) disajikan pada Tabel 6. Dari Tabel 6 menunjukkan bahwa setelah digunakan untuk lima kali *running*, luas permukaan spesifik dan volume total pori katalis Ni-Mo/ZA mengalami penurunan. Penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori katalis dapat disebabkan karena tertutupnya permukaan katalis oleh senyawa kontaminan seperti deposit karbon (kokas) dan gas amonia sebagai hasil samping reaksi HDN piridin. Selain itu, senyawa terkondensasi atau fraksi tinggi juga dapat menutupi permukaan katalis Ni-Mo/ZA. Penurunan luas permukaan spesifik dan volume total pori katalis Ni-Mo/ZA juga dapat disebabkan oleh penggunaan temperatur yang tinggi pada saat reaksi HDN sehingga mengakibatkan terjadinya *sintering*, di mana logam-logam yang diembankan akan membentuk agregat sehingga akan menutupi permukaan katalis.

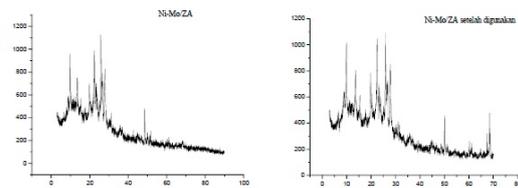
**Tabel 6.** Hasil karakterisasi luas permukaan spesifik, volume total pori, dan rerata jejari pori katalis Ni-Mo/ZA sebelum dan setelah digunakan

Karakter	Katalis Ni-Mo/ZA	
	Sebelum digunakan	Setelah digunakan
Luas permukaan spesifik ( $m^2/g$ )	71,9088	14,5904
Volume total pori ( $cc/g$ )	$47,5628 \cdot 10^{-3}$	$14,4083 \cdot 10^{-3}$
Rerata jejari pori (Å)	13,2286	19,7504

Hasil penelitian juga menunjukkan adanya peningkatan rerata jejari pori katalis Ni-Mo/ZA setelah digunakan lima kali *run* pada reaksi HDN piridin. Hal ini dimungkinkan disebabkan tertutupnya jejari pori kecil oleh kokas sehingga pengukuran terhadap volume pori hanya melibatkan daerah yang tidak tertutupi oleh kokas maupun daerah yang tertutupi oleh amonia sehingga luas permukaan spesifik dan volume total pori menjadi lebih kecil dan rerata jejari pori katalis Ni-Mo/ZA mengalami peningkatan.

Pola difraksi dari katalis Ni-Mo/ZA dan Ni-Mo/ZA setelah digunakan untuk lima kali *run* pada reaksi HDN piridin disajikan pada

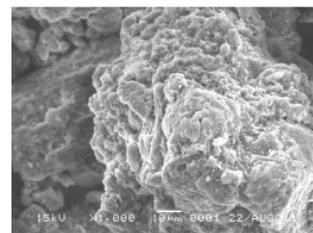
Gambar 3.



**Gambar 3.** Pola difraksi Ni-Mo/ZA dan Ni-Mo/ZA setelah digunakan untuk lima kali *run*

Gambar 3 menunjukkan adanya perbedaan peak pada katalis Ni-Mo/ZA sebelum digunakan dan setelah digunakan untuk lima kali *running* pada reaksi HDN piridin yaitu terbentuknya peak baru di daerah  $2\theta = 680$ . Selain itu juga terjadi pergeseran harga  $d$  dan  $2\theta$ . Hal ini dimungkinkan terjadi karena adanya senyawa baru yang masuk ke dalam katalis Ni-Mo/ZA. Terbentuknya peak atau difraktogram baru menandakan adanya senyawa atau spesies baru yang menyebabkan terjadinya pergeseran  $d$  dan perubahan intensitas (Nugrahaningtyas, dkk., 2009). Berdasarkan hasil penelitian senyawa baru tersebut adalah kokas.

Gambar 4 menyajikan penampakan morfologi luar dari katalis Ni-Mo/ZA. Dari karakterisasi SEM-EDX diperoleh kandungan Si, Al, dan kokas pada katalis Ni-Mo/ZA setelah digunakan untuk lima kali *run* yang disajikan pada Tabel 7.



**Gambar 4.** Penampakan morfologi luar dari katalis Ni-Mo/ZA

**Tabel 7.** Kandungan Si, Al, O, dan kokas pada katalis Ni-Mo/ZA setelah digunakan untuk lima kali *run*

Komponen	Massa (%)
Si	35,21
Al	3,56
O	43,39
Kokas	17,43

Pada Tabel 7 terlihat bahwa dalam katalis Ni-Mo/ZA setelah digunakan untuk lima kali *run* terbentuk kokas. Dengan terdeteksinya kokas tersebut dapat membuktikan bahwa kokas merupakan salah satu penyebab katalis

Ni-Mo/ZA mengalami penurunan keasaman, volume total pori, dan luas permukaan spesifik. Terbentuknya kokas dimungkinkan disebabkan kekurangan hidrogen selama proses HDN piridin. Menurut Eijsbouts dkk. (2000), kekurangan hidrogen selama proses katalitik dapat menyebabkan terbentuknya kokas yang dapat menurunkan luas permukaan katalis.

Penurunan aktivitas katalis Ni-Mo/ZA juga dapat disebabkan karena peracunan oleh piperidin (produk intermediet) dan amonia yang merupakan hasil samping dari reaksi HDN piridin. Piperidin dan amonia mengandung N yang memiliki pasangan elektron bebas sehingga akan teradsorpsi secara kuat oleh katalis. Pada reaksi HDN piridin akan dihasilkan produk samping piperidin sebagai intermediet pertama. Piperidin dapat mengalami disproporsionasi dengan sesamanya menghasilkan N-pentilpiperidin dan amonia (Egorova, dkk., 2002).

Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan bahwa penggunaan katalis Ni-Mo/ZA selama lima kali *running* untuk reaksi HDN piridin menyebabkan penurunan aktivitas katalis sebagai akibat dari turunnya luas permukaan spesifik, volume total pori, dan keasaman katalis.

### Simpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan, maka dapat disimpulkan bahwa beberapa karakteristik katalis Ni-Mo/ZA mengalami penurunan setelah digunakan untuk lima kali *run* pada reaksi HDN piridin, yaitu karakteristik keasaman, luas permukaan spesifik, volume total pori dan penyebab terjadinya penurunan aktivitas katalis Ni-Mo/ZA yaitu terbentuknya kokas (*fouling*), *poisoning*, dan *sintering*.

### Daftar Pustaka

- Egorova, M., Zhao, Y., Kukula, P., dan Prins, R. 2002. On the Role of  $\beta$  Hydrogen Atoms in the Hydrodenitrogenation of 2-Methylpyridine and 2-Methylpiperidine. *J. Catal.*, (206), 263-271
- Fatimah, Z. C. 2003. Penyulingan, Pemrosesan, dan penggunaan Minyak Bumi, USU digital library, Sumatera Utara
- Gopalan U. 1998. Hydro denitrogenation of Pyridine over Alumina Supported Platinum Catalyst, MASC Thesis, School of Graduate Studies and Research, University of Ottawa, Canada
- Harjito. 2009. Hidrodesulfurisasi Thiofen Menggunakan Ni-Mo Terimpregnasi pada USY, Thesis, UGM, Yogyakarta
- Maryani, Khoirina Dwi N., dan Dian Maruto W., Pengaruh Cara Pengembangan Logam Ni Dan Mo Pada Zeolit Alam Aktif Terhadap Karakter Katalis Bimetal, UNS, 1-8
- Nugrahaningtyas, K.D., Wega Trisunaryanti, Triyono, Nuryono, Dian Maruto, M. W., Ari Yusnani, dan Mulyani. 2009. Preparasi dan Karakterisasi Katalis Logam tak tersulfidasi: Ni/USY dan NiMo/USY. *Indo. J. Chem.* 9 (2), 177-183
- Nurhasmawaty, P. 2002. Teknologi Transportasi Berwawasan Lingkungan, digitized by USU digital library
- Rodiansono, Wega Trisunaryanti dan Triyono. 2007. Pembuatan, Karakterisasi Dan Uji Aktivitas Katalis NiMo/Z dan NiMo/Z-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Pada Reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin. *Berkala MIPA*, 17 (2), 43-54
- Trisunaryanti, W., Triwahyuni, E., dan Sudiono, S. 2005. Preparasi, Modifikasi Dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeorlit Alam dan Mo-Ni/Zeorlit Alam, *Teknoin.*, 10 (4), 269-282
- Triyono. 1996. Hidrogenolisis Tetrahidrofurana Pada Katalisator Platina. *Berkala Ilmiah MIPA-UGM*, VI,1, 17-26