



PENGARUH TEMPERATUR PADA REAKSI HIDRODENITROGENASI PIRIDIN DENGAN KATALIS Ni-Mo/ZEOLIT ALAM

Lailatul Badriyah*), Sri Kadarwati, dan Harjito

Jurusan Kimia FMIPA Universitas Negeri Semarang

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

Info Artikel

Sejarah Artikel:
Diterima Maret 2012
Disetujui April 2012
Dipublikasikan Mei 2012

Kata kunci:
Ni-Mo/ZA
temperatur
hidrodenitrogenasi
piridin

Abstrak

Telah dilakukan penelitian tentang pengaruh temperatur pada reaksi hidrodenitrogenasi piridin dengan katalis Ni-Mo/zeolit alam. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari pengaruh temperatur pada rentang 300 s.d 400°C terhadap reaksi HDN piridin dengan katalis Ni-Mo/ZA. Karakterisasi katalis meliputi penentuan luas permukaan, volume pori, dan rerata jejari pori dengan alat Gas Sorption Analyzer NOVA-1000, dan penentuan keasaman dengan adsorpsi gas amoniak piridin. Uji aktivitas katalis dilakukan pada proses HDN piridin dengan mengalirkan gas H₂ dengan laju alir 50 mL/menit pada temperatur 300, 325, 350, 375, dan 400°C dilanjutkan dengan mengalirkan uap piridin melewati 1 gram katalis Ni-Mo/zeolit alam. Produk yang dihasilkan dianalisis menggunakan Gas Chromatography (GC) dan Gas Chromatography-Mass Spectroscopy (GC-MS). Produk yang terdeteksi pada temperatur optimum 350°C dengan GC-MS meliputi metilsiklopentana, n-heksana, dan 3-metil pentana. Hasil penelitian menunjukkan bahwa kenaikan temperatur berpengaruh terhadap konversi (%) piridin sisa pada temperatur optimum sebesar 70,5893 % dan harga Ea reaksi HDN piridin dengan katalis Ni-Mo/ZA pada paparan temperatur 300 s.d 350°C dan 350 s.d 400°C masing-masing sebesar 56,1118 kJ mol⁻¹ dan -44,2387 kJ mol⁻¹.

Pendahuluan

Kebutuhan minyak bumi semakin meningkat, sedangkan cadangan minyak bumi di alam semakin berat, dalam arti kandungan fraksi berat dan heteroatom di dalamnya semakin meningkat. Minyak bumi sebelum diolah mengandung pengotor berupa sulfur, nitrogen, oksigen, logam, dan olefin. Pengotor-pengotor tersebut harus dihilangkan melalui proses hydrotreating yang salah satunya meliputi proses hidrogenasi (HDN) sebelum minyak bumi diolah lebih lanjut (Dewi, 2007).

Reaksi HDN merupakan salah satu reaksi penting dalam proses pengolahan minyak bumi yang bertujuan untuk menghilangkan kandungan nitrogen dari fraksi berat minyak bumi. Apabila senyawa nitrogen masih terdapat dalam fraksi berat minyak bumi, maka senyawa nitrogen tersebut akan mengkontaminasi situs aktif katalis perengkahan serta meningkatkan emisi NO_x pada proses pembakaran. Mengingat bahwa senyawa nitrogen dalam fraksi berat minyak bumi cukup kompleks, maka dalam penelitian ini dipilih piridin sebagai molekul model karena piridin merupakan molekul heteronitrogen yang sederhana untuk mempelajari proses HDN (Egorova dkk., 2002).

Proses pengolahan minyak bumi akan diperoleh fraksi berat yang masih dapat diproses lebih lanjut sehingga dapat menghasilkan produk yang siap digunakan sebagai bahan bakar. Proses HDN sangat diperlukan karena kandungan nitrogen pada fraksi berat minyak bumi cukup tinggi (Hanif, 2003), melalui proses HDN, kualitas produk bahan bakar dapat ditingkatkan.

Pemanfaatan katalis dalam industri kimia dewasa ini semakin meningkat. Hal ini disebabkan sebagian besar reaksi kimia dalam proses industri merupakan reaksi katalitik. Katalis dapat mempercepat laju reaksi, sehingga dalam waktu yang relatif singkat dapat diperoleh produk lebih banyak.

Penggunaan katalis dalam proses industri lebih difokuskan pada penggunaan katalis heterogen. Hal ini karena katalis heterogen mudah dipisahkan, yaitu lebih mudah dipisahkan. Salah satu contoh katalis heterogen adalah penggunaan logam murni sebagai katalis. misalnya penggunaan logam Ni sebagai katalis HDN. Nagai dkk. (2000) telah mempelajari aktivitas katalis dan sifat permukaan katalis Mo/Al₂O₃ untuk reaksi

HDN. Analisis Nagai tersebut menunjukkan bahwa Mo merupakan logam yang dominan dalam katalis dan mengakibatkan hidrogenasi dalam reaksi HDN, oleh karena itu penelitian ini menggunakan logam Ni dan Mo sebagai katalis dalam reaksi HDN.

Katalis Ni-Mo dikenal sebagai katalis yang banyak digunakan dalam proses hydrotreating. Logam Ni dan Mo yang diembankan masing-masing berperan sebagai katalis dan promotor (Trisunaryanti dkk., 2005). Pengembangan komponen logam Ni-Mo pada zeolit diharapkan meningkatkan luas permukaan katalis sehingga situs aktif katalis juga meningkat. Situs aktif yang dimaksud adalah situs yang berperan dalam reaksi katalisis, baik situs asam Lewis maupun Bronsted. Beberapa hasil penelitian menunjukkan bahwa aktivitas maksimal yang dapat dicapai oleh katalis bimetal lebih tinggi daripada katalis monometal. Namun, katalis bimetal ini memiliki beberapa kelemahan. Kelemahan katalis logam ini diantaranya adalah stabilitas termal rendah, mudah mengalami sintering, luas permukaan kecil, pendistribusiannya kurang merata, dan terbentuknya agregat pada permukaan zeolit sehingga akan mengurangi kinerja katalis secara maksimal (Li dkk., 1999). Untuk mengurangi kelemahan, dilakukan dengan mengembankannya pada bahan pengemban. Pengemban yang digunakan adalah zeolit karena selain keberadaan zeolit yang melimpah, juga karena dalam struktur kristal zeolit memiliki rongga-rongga yang biasanya berisi kation-kation yang dapat dipertukarkan. Hal yang demikian menjadikan zeolit banyak digunakan sebagai pengemban (Trisunaryanti dkk., 2003).

Salah satu parameter penting dalam proses hydrocracking adalah temperatur, karena parameter ini sangat mempengaruhi proses hydrocracking (Syamsuddin, dkk., 2004). Jika temperatur dinaikkan, maka tumbukan antarmolekul semakin besar sehingga reaksi berjalan lebih cepat dan makin besar pula peluang adsorbat teradsorpsi. Tetapi sebaliknya, bila temperatur sangat tinggi maka tumbukan antar molekul akan lebih besar dan mengakibatkan adsorbat mudah lepas dari permukaan adsorben. Akibatnya reaksi katalitik tidak dapat berlangsung dengan maksimal. Setelah mengetahui pengaruh temperatur pada proses HDN, maka diharapkan diperoleh temperatur optimum, yaitu temperatur yang dapat menghasilkan produk terbanyak.

Berdasarkan latar belakang tersebut, pada penelitian ini akan mempelajari pengaruh temperatur pada reaksi HDN piridin dengan katalis Ni-Mo/Zeolit Alam.

Metode Penelitian

Alat yang digunakan meliputi satu set alat refluks, pompa vakum, oven, neraca analitik AND GR-200, krus porselen, ayakan 100 mesh, desikator, reaktor kalsinasi dan atau reduksi, pemanas listrik, reaktor reaksi HDN, penyaring Buchner, gas sorption analyzer NOVA-1000, GC HEWLET PACARD 5890 series II, GC-MS SHIMADZU QP-2010S, Scanning Electron Microscope-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (SEM-EDX) JEOL JSM-6360LA, X-Ray Diffractometer (XRD) PW 3373 PANalytical, Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) Perkin Elmer Analyst-100, dan FT-IR (Shimadzu-8201PC).

Bahan yang digunakan piridin 99,5%, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, H_3BO_3 10%, NH_3 25%, HCl , AgNO_3 dan NH_4Cl buatan E. Merck, zeolit Alam (PT. Prima Zeolita), air bebas ion (deionized water), gas nitrogen, oksigen, dan hidrogen (PT. Samator).

Preparasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dilakukan dengan cara sebagai berikut, direndam dalam air bebas ion dan dicuci kemudian dikeringkan dalam oven pada temperatur $\pm 110^\circ\text{C}$ selama 24 jam. Aktivasi zeolit dilakukan dengan merendam zeolit alam ke dalam larutan HCl 6 N dan NH_4Cl 1 N. Kemudian disaring, dicuci berulang kali sampai tidak ada ion Cl^- yang terdeteksi oleh larutan AgNO_3 . Pengembunan dilakukan dengan menyiapkan larutan ammonium heptamolibdat tetrahidrat dan nikel nitrat heksahidrat dengan perbandingan 2:1 dan berat logamnya sebesar 1% dari berat zeolit. Katalis yang dihasilkan dikeringkan dalam oven pada temperatur $\pm 110^\circ\text{C}$, sehingga dihasilkan katalis Ni-Mo/ZA. Kalsinasi dilakukan dengan dialiri gas N_2 selama 5 jam, dilanjutkan oksidasi dengan gas O_2 dan reduksi dengan gas H_2 selama 2 jam dengan laju alir 50 mL/menit (Trisunaryanti, dkk. 2003).

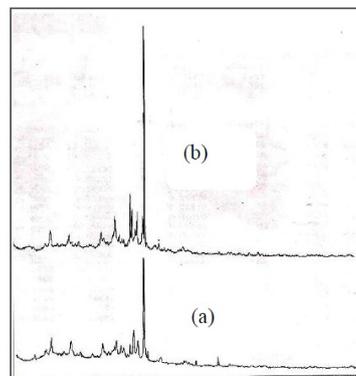
Kandungan Ni dan Mo yang menempel pada zeolit ditentukan dengan metode standar menggunakan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS). Sedangkan keasaman ditentukan dalam percobaan ini merupakan keasaman pada permukaan katalis yang ditentukan secara gravimetri dengan piridin dan amonia sebagai basa adsorbat. Penentuan 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 (Augustine, 1996). Selanjutnya, sampel katalis dianalisis dengan FTIR untuk menentukan situs asam. Sedangkan untuk mengetahui kristalinitas katalis Ni-Mo/ZA dianalisis dengan XRD menggunakan radiasi $\text{Cu K } \alpha$ ($\lambda = 0,1541 \text{ nm}$).

Uji aktivitas katalis Ni-Mo/ZA piridin dilakukan dengan cara mengambil 1 gram dimasukkan dalam kolom reaktor, laju alir gas hidrogen diatur 50 mL/menit dan umpan diupkan serta dialirkan ke reaktor. Piridin sebagai umpan dimasukkan dalam labu didih dan dihubungkan dengan reaktor. Produk yang terbentuk dialirkan melalui pendingin spiral yang telah dihubungkan dengan campuran es dan garam. Penampungan produk dilakukan selama 60 menit. Produk diambil dan dimasukkan ke dalam penampung produk dan dicatat volumenya. Temperatur yang digunakan $300\text{-}400^\circ\text{C}$ (Trisunaryanti dkk., 2002).

Hasil dan Pembahasan

Difraktogram hasil XRD ditunjukkan pada Gambar 1.



Gambar 1. Perbandingan difraktogram (a) H-ZA (b) Katalis Ni-Mo/ZA

Berdasarkan spektra XRD tersebut dapat dilihat bahwa setelah pengembunan logam Ni dan Mo, kristalinitas menurun tetapi zeolit baik digunakan sebagai katalis. Hal ini diperkirakan karena masuknya logam Ni dan Mo yang dapat menurunkan intensitas pada hasil XRD.

Tabel 1. Hasil pengukuran luas permukaan, volume total pori dan rerata jejari pori dengan menggunakan metode BET

Katalis	Parameter		
	Luas permukaan spesifik	Volume pori total	Rerata jejari pori
H-ZA	4,236461 (m^2/g)	5,304643 (cc/g)	25,042806 (\AA)
Ni-Mo/ZA	86,747 (m^2/g)	58,579 $\times 10^{-3}$ (cc/g)	13,506 (\AA)

Hasil pengukuran luas permukaan, volume total pori, dan rerata jejari pori menggunakan metode BET sebagaimana disajikan pada Tabel 1.

Tabel 1 menunjukkan adanya kenaikan luas permukaan spesifik dan volume total pori katalis setelah pengembanan logam Ni dan Mo. Kenaikan luas permukaan spesifik dan volume pori total diperkirakan karena masuknya Ni dan Mo pada permukaan zeolit alam sehingga membentuk kluster dan pori baru. Di lain pihak, rerata jejari pori mengalami penurunan dari 25,042806 Å menjadi 13,506 Å. Hal ini kemungkinan karena logam-logam yang teremban menempati makropori ($\theta > 50$ nm) zeolit sehingga pori yang terukur adalah rerata jejari mikropori ($\theta < 2$ nm) zeolit.

Analisis kandungan logam ini dilakukan dengan menggunakan Atomic Absorption Spectroscopy (AAS), yang dimaksudkan untuk mengetahui kandungan logam Ni dan logam Mo dalam sampel katalis Ni-Mo/ZA. Hasil analisis dengan AAS disajikan pada Tabel 2.

Tabel 2. Hasil analisis katalis Ni-Mo/ZA menggunakan AAS

Sampel	Parameter Uji	Hasil Pengukuran (ppm)			Hasil Rata-rata
		I	II	III	
Katalis Ni-Mo/ZA	Ni	6655,673	6289,659	6507,206	6447,66
	Mo	3163,641	2882,222	2962,628	3002,83

Berdasarkan hasil analisis AAS pada Tabel 2 menunjukkan bahwa jumlah logam Ni dan logam Mo yang teremban dalam kerangka zeolit masing-masing sebesar 2209,142 ppm dan 1539,494 ppm. Logam Mo pada analisis AAS dapat terdeteksi. Hal ini dikarenakan pada proses kalsinasi menggunakan gas O_2 dengan temperatur $400^\circ C$ menyebabkan perubahan pada senyawa prekursor dari nikel nitrat menjadi NiO dan ammonium heptamolibdat menjadi MoO_3 . Siwodiharjo (2006) menyebutkan, ukuran Mo lebih kecil (0,68 Å) daripada ukuran Ni (0,69 Å) maka logam Mo lebih mampu menempati pori-pori zeolit dibanding dengan logam Ni. Karena dalam proses pengembanan logam Ni diembankan terlebih dahulu, maka sebagian pori zeolit tertutupi oleh logam Ni yang telah diembankan. Logam Ni yang teremban sebesar 33,13 % dan Mo sebesar 11,54 %. Hal ini dikarenakan adanya logam Ni dalam zeolit alam, sehingga pori zeolit sudah banyak tertutup oleh logam Ni.

Uji keasaman pada penelitian ini dilakukan dengan cara adsorpsi gas amonia dan piridin, kemudian dihitung jumlah mmol

masing-masing gas yang teradsorpsi. Hasil adsorpsi gas amonia dan piridin disajikan pada Tabel 3.

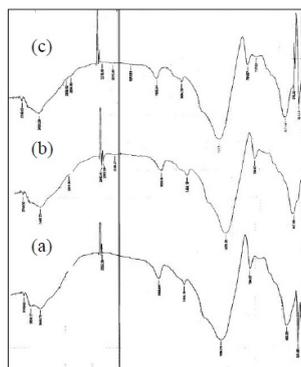
Tabel 3. Data hasil penentuan jumlah situs asam

Katalis	Jumlah situs asam (mmol/gram)	
	Total (amonia)	Permukaan (piridin)
H-ZA	5,8767	0,8211
Ni-Mo/ZA	7,7776	0,9401

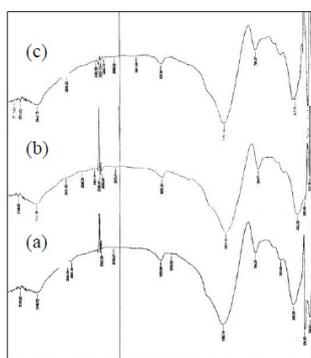
Keasaman katalis menggunakan gas amonia dan piridin dengan tujuan mengetahui keasaman dalam rongga zeolit. Mengingat ukuran molekul amonia lebih kecil daripada piridin, maka gas amonia dapat teradsorpsi pada permukaan luar dan dalam zeolit sedangkan piridin akan terserap pada permukaan luar zeolit saja. Berdasarkan Tabel 3, maka dapat diketahui keasaman dalam rongga zeolit untuk H-ZA dan Ni-Mo/ZA masing-masing sebesar 5,0556 mmol/gram dan 6,8375 mmol/gram. Keadaan yang berbeda ini dikarenakan zeolit alam setelah diimpregnasi dengan logam Ni dan Mo yang telah direduksi dengan hidrogen akan kekurangan elektron sehingga mempunyai kemampuan yang lebih tinggi untuk mengadsorpsi amoniak yang berakibat pada peningkatan keasaman katalis Ni-Mo/ZA.

Hasil penentuan jumlah situs asam untuk masing-masing katalis memiliki pola yang sama, baik menggunakan amonia maupun piridin sebagai adsorbatnya. Berdasarkan data tersebut, pengembanan logam Ni dan Mo berakibat pada peningkatan keasaman. Hal ini dapat dipahami dari sifat logam Ni dan Mo yang terdispersi pada permukaan dan di dalam pori-pori zeolit alam aktif yang memiliki orbital d belum penuh untuk logam Ni dan terisi setengah penuh untuk logam Mo. Keduanya efektif dalam menerima pasangan elektron dari basa adsorbat. Selain itu, keasaman dapat juga ditentukan adanya proton yang berikatan dengan piridin, yaitu pada terbentuknya ion piridinium membuktikan bersifat asam Brønsted. Spektra FTIR sebelum dan setelah adsorpsi gas amonia dan piridin pada katalis H-ZA dan Ni-Mo/ZA disajikan pada Gambar 2 dan Gambar 3.

Untuk melihat perilaku adsorpsi piridin pada permukaan padatan dapat dilakukan analisis dengan spektroskopi inframerah (IR). Hasil analisis FTIR sampel H-zeolit alam dan katalis Ni-Mo/zeolit alam ditunjukkan pada Gambar 2 dan Gambar 3.



Gambar 2. Spektra IR untuk katalis H-ZA(a) sebelum, (b) setelah adsorpsi amonia, (c) setelah adsorpsi piridin



Gambar 3. Spektra IR untuk katalis Ni-Mo/ZA (a) sebelum, (b) setelah adsorpsi amonia, (c) setelah adsorpsi piridin

Berdasarkan Gambar 2 dan 3 terlihat bahwa adanya perbedaan spektra pada katalis H-ZA dan Ni-Mo/ZA setelah adsorpsi gas amonia dan piridin. Sesuai dengan penelitian Sastrohamidjojo (1992), serapan gugus NH berada pada bilangan gelombang 3500 cm^{-1} . Pada Gambar 3(a) untuk H-ZA yang mendekati 3500 cm^{-1} berada pada bilangan gelombang $3448,72\text{ cm}^{-1}$ dan untuk Ni-Mo/ZA pada panjang gelombang $3441,01\text{ cm}^{-1}$. Gambar 3(b) menunjukkan adanya piridin berada pada bilangan gelombang $3433,29\text{ cm}^{-1}$ untuk H-ZA dan $3448,72\text{ cm}^{-1}$ untuk Ni-Mo/ZA. Hal ini menunjukkan adanya ammonia dan piridin setelah proses adsorpsi. Dengan demikian, pada katalis ada situs asam Lewis dan Bronsted yang berperan dalam reaksi katalisis.

Produk cair ditampung dalam botol sampel yang dijaga agar tetap dingin dengan menambahkan campuran es dan garam pada penampungannya. Reaksi katalitik HDN piridin dilakukan dengan paparan temperatur reaksi dari 300°C sampai dengan 400°C . Untuk mengetahui dan meyakinkan bahwa konversi yang diperoleh pada reaksi katalitik HDN piridin benar-benar diakibatkan oleh penggunaan katalis dan bukan disebabkan oleh

efek termal, maka dilakukan pula uji aktivitas secara termal (tanpa adanya katalis) pada efek temperatur 300°C - 400°C . Berat volume cair reaksi termal dan katalitik HDN piridin disajikan dalam Tabel 4 dan Tabel 5.

Tabel 4. Produk cair reaksi HDN piridin secara termal

T ($^{\circ}\text{C}$)	Volume produk cair (mL)	% luas piridin	Massa piridin sisa (g)	Konversi (%) piridin
300	0,9	99,90277	0,8820	66,5071
325	1,0	99,94949	0,9795	62,8047
350	1,5	99,99621	1,4700	44,1786
375	0,9	99,78203	0,8801	66,5802
400	1,0	99,56784	0,9757	62,9490

Tabel 5. Produk cair reaksi HDN dengan katalis Ni-Mo/zeolit alam

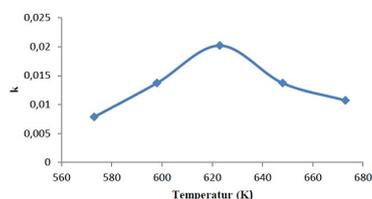
T ($^{\circ}\text{C}$)	Volume produk cair (mL)	% luas piridin	Massa piridin sisa (g)	Konversi (%) piridin
300	0,6	99,24236	0,5835	77,8423
325	0,5	99,02100	0,4900	81,3928
350	0,8	99,79964	0,7745	70,5893
375	0,4	99,28703	0,3892	85,2206
400	1,0	99,77442	0,5866	77,7246

Berat produk cair pada reaksi HDN piridin secara katalitik meningkat dan mencapai optimum pada temperatur reaksi 350°C . Peningkatan ini disebabkan karena jumlah molekul-molekul yang dapat melalui energi pengaktifan reaksi semakin banyak apabila temperatur dinaikkan. Kenaikan temperatur selanjutnya tidak menyebabkan bertambahnya berat produk reaksi HDN piridin. Pada reaksi HDN, yang terdeteksi pada kromatogram produk cair adalah reaktan, maka semakin banyak volume menyebabkan reaktan sisa semakin banyak sehingga konversinya makin kecil.

Pada konversi termal, diperoleh berat produk cair lebih banyak. Hal ini dikarenakan pada saat reaksi berlangsung, piridin hanya bereaksi dengan gas dibawah pengaruh temperatur. Hal demikian berbeda dengan reaksi katalitik, piridin akan berinteraksi dengan gas hidrogen, pengaruh temperatur, dan katalis. Sehingga dalam reaksinya mengalami hambatan karena adanya katalis tersebut. Tetapi kromatogram pada temperatur optimum 350°C menunjukkan bahwa piridin mengalami konversi lebih tinggi pada reaksi katalitik dibandingkan pada reaksi termal. Hal tersebut membuktikan bahwa katalis Ni-Mo/ZA berperan pada reaksi HDN piridin.

Salah satu faktor yang dapat mempercepat laju reaksi adalah dengan menaikkan temperatur reaksi, sedangkan reaksi katalisis yang berlangsung pada permukaan padatan dengan kenaikan temperatur yang terlalu tinggi justru akan menurunkan jumlah reaktan yang teradsorpsi pada permukaan katalis. Dalam reaksi katalisis yang berlangsung pada

permukaan padatan, laju reaksi berbanding langsung dengan jumlah reaktan yang teradsorpsi. Dari fenomena ini terlihat bahwa perlu dilakukan optimasi terhadap temperatur reaksi. Hubungan antara tetapan laju reaksi HDN piridin dengan temperatur dapat dilihat pada Gambar 4.



Gambar 4. Grafik hubungan pengaruh temperatur reaksi terhadap tetapan laju reaksi HDN piridin

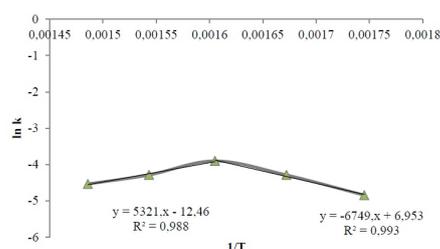
Dari Gambar 4 terlihat bahwa dengan kenaikan temperatur, laju reaksi semakin meningkat. Hal ini dikarenakan semakin tinggi temperatur reaksi maka semakin besar pula energi yang tersedia untuk terjadi vibrasi, rotasi, dan translasi pada molekul-molekul reaktan. Sehingga semakin besar pula kemungkinan terjadinya tumbukan antarreaktan yang berarti peluang terjadinya reaksi semakin besar, maka laju reaksi semakin besar pula.

Laju reaksi maksimum terjadi pada temperatur 350°C, dan laju reaksi turun setelah melewati temperatur 350°C. Keadaan tersebut terjadi karena pada temperatur yang tinggi fraksi penutupan permukaan oleh molekul reaktan akan turun akibat tingginya energi rekatan. Jumlah reaktan yang teradsorpsi (fraksi penutupan permukaan) merupakan fungsi dari temperatur. Kenaikan temperatur dapat mengakibatkan gerakan translasi, vibrasi, dan rotasi pada molekul meningkat, sehingga pada suatu saat energi gerak tersebut akan dapat melebihi gaya ikat molekul-molekul adsorbat mudah lepas dari permukaan adsorben. Akibatnya, pada temperatur reaksi yang tinggi reaktan terdesorpsi kembali sebelum terjadi reaksi sehingga laju reaksi akan turun.

Hasil analisis GC-MS terhadap salah satu produk dari reaksi HDN piridin menunjukkan adanya puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,180 menit yang memiliki berat molekul 86 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa dengan berat molekul 86 g/mol tersebut kemungkinan adalah 3-metil pentana dan n-heksana. Selain itu, GC-MS juga mendeteksi adanya produk reaksi HDN piridin yang berupa puncak kromatogram dengan waktu retensi 2,240 dan 2,482 menit yang masing-masing memiliki berat molekul 84

g/mol dan 79 g/mol. Berdasarkan fragmentasi yang terjadi, senyawa tersebut masing-masing adalah metilsiklopentana dan piridin.

Energi pengaktifan (E_a) merupakan energi minimum yang diperlukan oleh reaktan untuk membentuk senyawa antara sebelum reaktan diubah menjadi produk. Penentuan E_a pada penelitian ini menggunakan persamaan Arrhenius dengan memplotkan grafik $\ln k$ terhadap $1/T$. Grafik hubungan antara $\ln k$ terhadap $1/T$ untuk reaksi HDN piridin dengan katalis Ni-Mo/ZA disajikan pada Gambar 5.



Gambar 5. Grafik hubungan antara $\ln k$ terhadap $1/T$ untuk reaksi HDN piridin dengan katalis Ni-Mo/ZA

Dari Gambar 5 terlihat bahwa untuk nilai E_a pada reaksi HDN piridin secara katalitik pada temperatur 300-350°C bernilai positif sedangkan pada temperatur 350-400°C bernilai negatif, masing-masing sebesar 56,1118 kJ mol⁻¹ dan -44,2387 kJ mol⁻¹. Hal ini karena pada temperatur di atas 350°C untuk reaksi katalitik, tumbukan molekul dengan situs aktif katalis semakin cepat sehingga adsorbat hanya menempel di permukaan saja atau bahkan belum berinteraksi dengan situs aktif katalis. Sehingga memudahkan adsorbat lepas dari situs aktif katalis.

Menurut Triyono (2004), berdasarkan tenaga pengaktifan diprediksi tahapan penentu laju reaksi adalah proses kimia, yaitu pada adsorpsi, reaksi, dan desorpsi atau proses fisis pada tahap difusi dan transfer produk reaksi ke fasa fluida. Apabila tenaga pengaktifan terukur lebih besar dari 45 kJ/mol maka tahapan penentu laju adalah proses kimia, sedangkan tenaga pengaktifan terukur lebih kecil dari 15 kJ/mol maka tahapan penentu laju reaksinya adalah proses fisis. Pada penelitian ini, E_a terukur 56,1118 kJ mol⁻¹, sehingga dapat ditunjukkan bahwa tahap penentu laju reaksi HDN piridin terkatalisis Ni-Mo/ZA adalah proses kimia.

Kondisi temperatur tinggi dan tekanan hidrogen yang dipilih relatif rendah, maka laju reaksi ditentukan baik oleh fraksi penutupan oleh piridin dan hidrogen. Sehingga gradien

hubungan Arrhenius ditentukan oleh $E_a + \Delta H_{\text{ads(pyridine)}} + \Delta H_{\text{ads(H}_2)}$. Karena ΔH_{ads} berharga negatif dan diasumsikan molekul H_2 teradsorpsi lebih kuat daripada piridin, sehingga $\Delta H_{\text{ads(pyridine)}} + \Delta H_{\text{ads(H}_2)}$ berharga negatif, maka secara keseluruhan harga $E_a + \Delta H_{\text{ads(pyridine)}} + \Delta H_{\text{ads(H}_2)}$ dapat berharga negatif sebagaimana ditunjukkan pada hasil penelitian ini sehingga akibatnya k akan berkurang dengan naiknya temperatur.

Simpulan

Kenaikan temperatur berpengaruh pada reaksi HDN piridin dengan katalis Ni-Mo/ZA. Nilai E_a reaksi HDN piridin terkatalisis yang dihitung menggunakan persamaan Arrhenius masing-masing adalah $56,1118 \text{ kJ mol}^{-1}$ untuk temperatur $300\text{-}350^\circ\text{C}$ dan $-44,2387 \text{ kJ mol}^{-1}$ untuk temperatur $350\text{-}400^\circ\text{C}$. Berdasarkan hasil analisis GC-MS pada temperatur 350°C , produk yang terdeteksi dari hasil reaksi adalah metilsiklopentana, n-heksana, dan 3-metil pentana. Konversi (%) piridin sisa pada temperatur optimum sebesar 70,58%. Pada reaksi HDN, yang terdeteksi pada kromatogram produk cair adalah reaktan, maka semakin banyak volume, menyebabkan reaktan sisa semakin banyak sehingga konversinya makin kecil.

Daftar Pustaka

- Dewi, Cynthia. 2007. Sintesis Katalis Ni/Mo untuk Hydrotreating. S1-Final Project Chemical Engineering. Bandung: Central Library Institute Technology Bandung.
- Egorova, M., Zhao, Y., Kukula, P., dan Prins R. 2002. On the Role of β Hydrogen Atoms in the Hydrodenitrogenation of 2-Methylpyridine and 2-Methylpiperidine. *J.Catal.* (2006).
- Hanif, Muhammad. 2003. Hidro denitrogenasi Minyak Batubara Cair Menggunakan Katalis Ni-W/ Al_2O_3 . *Jurnal Sains dan Teknologi Indonesia*. V5. N5. 1-5/Humas BPPT/ANY.
- Li, Dien, Xu, H., dan Guthrie, G., D. 1999. Zeolite-Supported Ni and Mo Catalysts for Hydrotreatments. *J. Catal.* (189). 281-296.
- Nagai, M., Goto, Y., Irisawa, A., dan Omi, S. 2000. Catalytic Activity and Surface Properties of Nitrided Molybdena-Alumina for Carbazole Hydro denitrogenation. *J. Catal.* (191). 128-137.
- Sastrohamidjojo, Hardjono. 1992. Spektroskopi Inframerah. Yogyakarta: Liberty Yogyakarta.
- Siswodiharjo. 2006. Reaksi Hidrorengkah Katalis Ni/zeolit, Mo/zeolit, NiMo/zeolit Terhadap Parafin. skripsi, Surakarta: UNS
- Syamsuddin, Y., Husin, H., dan Aprilia, S. 2004. Proses Hidrocracking Residu Minyak Bumi dengan Menggunakan Katalis Komersial Ni-Mo/ Al_2O_3 . Laporan Penelitian, Aceh, Universitas Syiah Kuala.
- Trisunaryanti, W., Triwahyuni, E., dan Sudiono, S. 2005. Preparasi, Modifikasi dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam dan Mo-Ni/Zeolit Alam. *TEKNOIN*. Vol. 10. No. 4. 269-282.
- Trisunaryanti, W., Triyono, dan Denty F. A. 2003. Preparation of Ni-Mo/Modernite Catalyst Under the Variation of Mo/Ni Ratio and Their Characterizations for Stearic Acid Conversion. *Indonesian Journal of Chemistry*. 3(2). 80-90.
- Triyono. 2004. Kimia Katalis. Yogyakarta: FMIPA UGM.