

HIDRODESULFURISASI TIOFEN MENGUNAKAN KATALIS CoMo/H-ZEOLIT Y

Rustam Musta

Abstrak: Telah dilakukan penelitian terhadap reaksi hidrodiesulfurisasi (HDS) tiofen menggunakan katalis CoMo/H-zeolit Y. Proses hidrodiesulfurisasi (HDS) tiofen dilakukan dalam reaktor sistem *batch* dengan variasi temperatur 200, 250, 300, 350, 400 °C dan variasi laju alir gas pembawa (H₂) 40, 55, 70, 85, 100 mL/menit. Produk cair dianalisis dengan *gas chromatography mass spectrometry* (GC-MS). Konversi produk gas dihitung berdasarkan persentase berat produk gas terhadap umpan. Hasil analisis GCMS produk hasil reaksi hidrodiesulfurisasi tiofen menunjukkan adanya 1 puncak utama tiofen pada waktu retensi 3,764 menit. Konversi gas maksimum tercapai pada suhu 350°C sebesar 82,07% (b/b) dengan konstanta laju reaksi (k) sebesar 49,56 menit⁻¹.

Kata Kunci: Katalis CoMo/H-zeolit Y, hidrodiesulfurisasi, tiofen

PENDAHULUAN

Komponen pencemar belerang oksida (SO_x) disebabkan oleh pembakaran bahan bakar fosil yang mengandung sulfur. Sebagai salah satu langkah antisipasinya US *Enviromental Protection Agency* (EPA) merekomendasikan bahwa pada tahun 2010 nanti, kadar sulfur yang diperbolehkan dalam bahan bakar disel adalah sebesar $1,3 \times 10^{-2}$ gram/dl³. Dalam hal ini berarti diperlukan upaya menurunkan sekitar 97% kadar sulfur bahan bakar diesel dari kadarnya saat ini (Al-zeghayer, *et al*, 2005).

Katalis hidrodiesulfurisasi (HDS) banyak dikaji, antara lain oleh Isoda, *et al.* (1995), Martinez, *et al.* (1997), dan Absi-halabi, *et al.* (1997) yang menunjukkan bahwa aktivitas katalitik

tertinggi dicapai pada kombinasi berbagai logam dengan pengemban yang menghasilkan katalis dengan berbagai macam fungsi. Hal ini terjadi karena efek sinergis dari gabungan logam-logam tersebut dengan pengembannya.

Untuk reaksi HDS di industri minyak bumi biasanya menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃ (Steiner, 2002). Ornelas *et al.* (2001) melaporkan bahwa ditinjau dari berkurangnya surface area dan volume pori maka katalis CoMo lebih baik dari NiMo. Penggantian Al₂O₃ dengan H-zeolit Y sebagai pengemban akan memberikan sifat katalitik yang lebih kompleks. Situs asam dari H-zeolit Y berfungsi sebagai situs aktif bagi reaksi-reaksi hidrogenasi, sehingga

gabungan antara logam CoMo dengan pengemban H-zeolit Y akan menghasilkan katalis yang bersifat multifungsional.

Studi kinetika akan lebih mendalam jika digunakan suatu senyawa model. Salah satu jenis senyawa model yang cukup sederhana dan dapat mewakili berbagai jenis reaksi adalah tiofen. Adanya gugus sulfur mewakili reaksi HDS, gugus tak jenuh mewakili reaksi hidrogenasi dan adanya cincin akan merujuk ke proses *hydrocracking* (HC). Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui kemampuan katalis CoMo/H-zeolit Y dalam proses hidrosulfurasi tiofen secara kinetika reaksi.

METODE PENELITIAN

Alat dan bahan

Peralatan yang digunakan adalah alat-alat gelas, pengayak ukuran 100 mesh, oven, neraca analitik, *furnace muffle*, pengukur laju alir gas H₂, desikator, krus porselen, penggerus porselen, pengaduk magnet, reaktor kalsinasi, oksidasi dan reduksi, reaktor pirolisis, reaktor perengkahan.

Bahan-bahan yang akan digunakan adalah aquabides, NH₄Y (TOSOH INC. JAPAN), gas N₂, O₂, dan gas H₂. Bahan-bahan kimia dengan

kualitas p.a. buatan E. Merck, seperti: (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O, Co(NO₃)₂.6H₂O, amoniak dan kertas Whatman no 42.

Sintesis katalis CoMo/HY

HY (10 g) dicampur dalam larutan (NH₄)₆Mo₇O₂₄.4H₂O dalam 24 mL aquabides dan 3 mL amonia diaduk pada temperatur 60°C selama 2 jam. Setelah prosedur tersebut selesai, sampel dicampur lagi dengan larutan cobalt (II) Nitrat Hexahidrat [(Co(NO₃)₂.6H₂O)], 24 mL aquabides dan 3 mL amonia dan diaduk kembali pada temperatur 60°C selama 2 jam. Sampel hasil kemudian disaring dan dikeringkan dengan *freeze drier* selama 2 x 24 jam. Sampel yang telah kering tersebut kemudian dikalsinasi sambil dialiri gas N₂ pada temperatur 500°C selama 3 jam. Hasil kalsinasi dioksidasi dengan dialiri gas O₂ pada temperatur 400°C selama 2 jam, kemudian direduksi dengan dialiri gas H₂ pada temperatur 400°C selama 2 jam. Masing-masing perlakuan dilakukan dengan laju alir gas 10 mL/menit. Katalis yang dihasilkan disebut CoMo/H-zeolit Y (CoMo/HY) (Musta, 2010).

Kinetika Reaksi HDS Tiofen

Sebanyak 1 g katalis diletakkan dalam reaktor katalis dan sebanyak 10 mL tiofen dimasukkan ke dalam wadah umpan. Reaktor katalis dipanaskan

pada suhu 200°C, kemudian setelah panasnya konstan, reaktor umpan dipanaskan sampai semua umpan menguap sambil dialiri gas H₂ dengan kecepatan alir 40 mL/menit. Hasil perengkahan kemudian ditampung dan diambil setiap 15 menit, setelah itu dianalisis cairan hasil perengkahannya dengan GC-MS. Prosedur yang sama diulangi pada variasi temperatur 250-400°C .

Produk hasil perengkahan terdistribusi dalam bentuk cairan hasil perengkahan, kokas (*coke*) dan gas. Berat CHP ditentukan dengan menimbang destilat yang tertampung pada penampung hasil. CHP yang diperoleh kemudian dianalisis menggunakan alat GC-MS. Konversi total dihitung secara semikuantitatif

berdasarkan persentase berat produk terhadap umpan. Rumus-rumus yang digunakan dalam analisis data adalah sebagai berikut:

$$Konversi = \frac{\text{berat produk}}{\text{berat umpan}} \times 100\%$$

Berat produk gas = berat umpan - (berat CHP + berat produk padat + berat umpan sisa)

HASIL DAN PEMBAHASAN

Reaksi perengkahan tiofen dalam reaktor dengan sistem alir pada penelitian ini menggunakan dua variabel yakni variasi temperatur dan variasi laju alir gas pembawa (H₂). Berdasarkan analisis berat diperoleh data produk untuk variasi temperatur sebagaimana Tabel 1.

Tabel 1. Data produk untuk variasi temperatur

Temperatur Reaktor (°C)	Berat (g)			
	Produk Cair	Tiofen Sisa	Katalis Awal	Katalis Akhir
200	0,242	5,418	1,044	1,219
250	0,712	3,218	1,007	1,152
300	2,120	-	1,044	1,125
350	1,820	-	1,009	1,090
400	1,199	1,289	1,006	1,066

Data dengan variasi laju alir gas pembawa (H₂) seperti Tabel 2. Hasil analisis GCMS produk cair, menunjukkan cairan yang tertampung adalah

tiofen dengan tingkat kemurnian 95,55%. Kromatogram menunjukkan 1 komponen puncak utama yakni tiofen dengan waktu retensi 3,764 menit.

Tabel 2. Data produk untuk variasi laju alir gas pembawa (H₂)

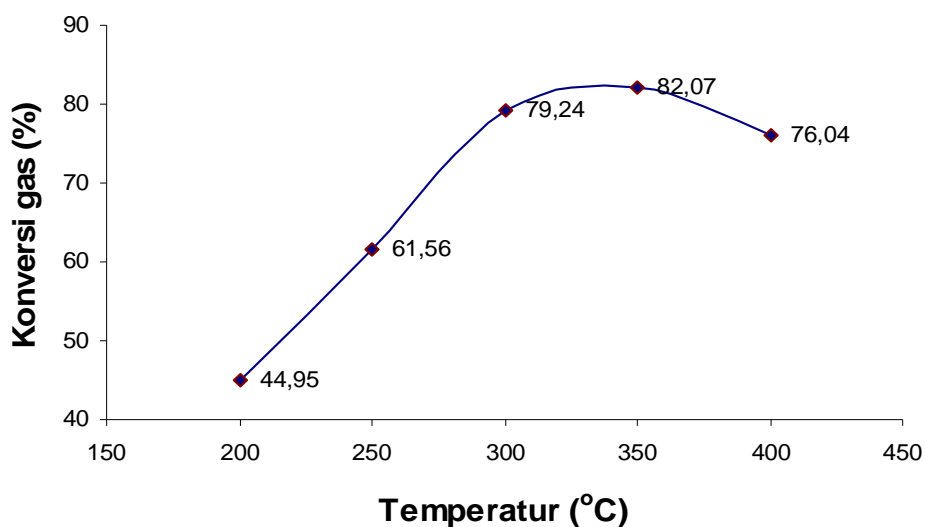
Laju Alir (ml/menit)	Berat (g)			
	Produk Cair	Tiofen Sisa	Katalis Awal	Katalis Akhir
40	1,820	-	1,009	1,090
55	1,160	1,760	1,008	1,191
70	2,082	1,314	1,010	1,199
85	1,208	2,317	1,015	1,243
100	1,397	2,699	1,042	2,030

Analisis Produk Konversi

Produk cair yang dihasilkan adalah tiofen. Dengan demikian produk utama hasil perengkahan berupa gas dan produk samping berupa bahan padat (senyawa-senyawa yang menempel pada katalis). Berdasarkan hal tersebut dapat ditentukan besarnya konversi produk gas, maupun padat untuk reaksi hidrodessulfurisasi (HDS) tiofen dengan variasi temperatur reaktor maupun variasi laju alir gas

pembawa (H₂) di mana konversi dinyatakan sebagai persentase berat produk terhadap berat umpan atau tiofen mula-mula. Untuk berat produk gas yang dihasilkan tiap perlakuan dapat ditentukan sebagai selisih pengurangan berat umpan atau tiofen mula-mula terhadap produk cair, padat maupun sisa umpan.

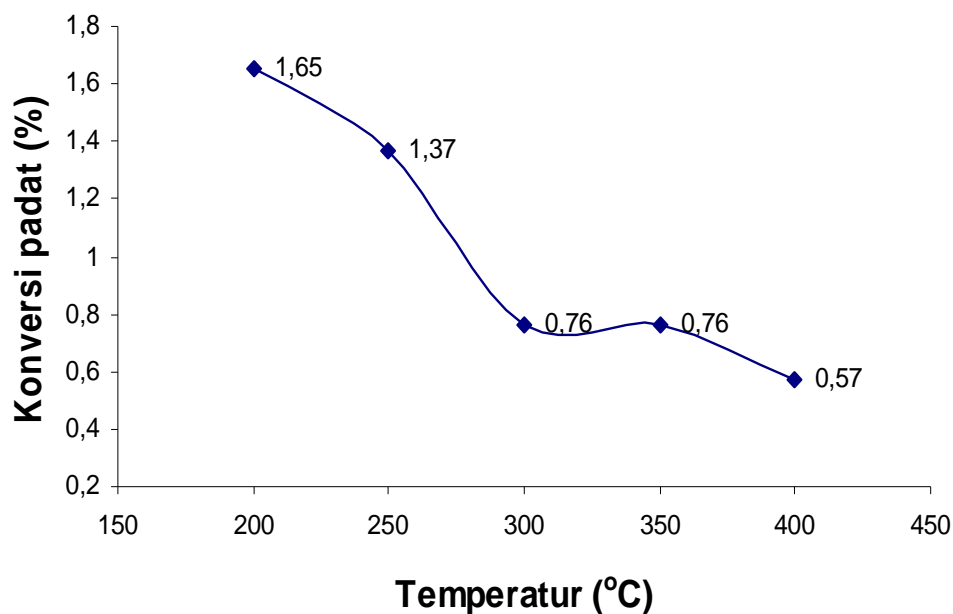
Hasil perhitungan besarnya konversi gas untuk variasi suhu reaktor dapat diperlihatkan sebagaimana Gambar 1.



Gambar 1. Grafik persentase hasil perengkahan untuk konversi produk gas dengan variasi temperatur reaktor

Berdasarkan Gambar 1 terlihat bahwa konversi produk gas paling maksimal terjadi pada temperatur 350°C yakni sebesar 82,07%. Grafik tersebut juga menunjukkan konversi tiofen menjadi gas berbentuk kurva maksimum. Pada temperatur rendah, produk konversi gas naik seiring dengan kenaikan temperatur dan ini terjadi dari temperatur reaktor 200-350°C. Namun demikian setelah mencapai temperatur konversi maksimum pada 350°C maka produk konversi gas menurun dengan meningkatnya temperatur. Kecenderungan ini dapat dijelaskan karena dengan temperatur yang semakin tinggi molekul-molekul H₂ dan tiofen memiliki

energi kinetik yang cukup untuk mengalami *sticking* pada permukaan katalis. Demikian pula halnya tenaga pengaktifan reaksi yang semakin mudah dilampaui dengan semakin meningkatnya temperatur. Namun demikian pada temperatur yang terlalu tinggi, energi kinetik yang semakin besar menyebabkan proses reaksi menjadi kurang efektif sebagai akibat kecenderungan fraksi penutupan yang berkurang. Hal ini berakibat pada menurunnya jumlah konversi gas. Adapun hasil perhitungan besarnya konversi produk gas untuk variasi laju alir gas pembawa (H₂) dapat diperlihatkan sebagaimana pada Gambar 2.



Gambar 2. Grafik persentase hasil perengkahan untuk konversi produk gas dengan variasi laju alir gas pembawa (H₂)

Gambar 2 menunjukkan bahwa persentase konversi produk gas akan menurun dengan meningkatnya laju alir gas pembawa. Hal ini diakibatkan oleh waktu kontak katalis dengan umpan yang semakin kecil dengan meningkatnya laju alir gas pembawa. Dengan demikian maka untuk memaksimalkan konversi maka laju alir gas pembawa haruslah sekecil mungkin. Akan tetapi berkaitan dengan tipe reaktor tertentu maka untuk setiap jenis reaktor mempunyai laju paling minimum yang dapat digunakan jika menggunakan reaktor tersebut. Dalam penelitian ini, laju paling minimum yang dapat digunakan adalah 40 mL/menit.

KESIMPULAN

Pada reaksi hidrosulfurisasi tiofen menggunakan katalis CoMo/HY menunjukkan bahwa konversi produk gas paling maksimal terjadi pada temperatur reaksi 350°C yakni sebesar 82,07%. Produk konversi gas naik seiring dengan kenaikan temperatur reaktor pada rentang temperatur 200-350°C dan setelah mencapai temperatur konversi maksimum pada 350°C maka produk konversi gas menurun dengan meningkatnya temperatur.

DAFTAR PUSTAKA

- Absi-Halabi, M., Stanislaus, A., and Al-Dolama, K., 1998, Performance Comparison of Alumina-Supported NiMo, Ni-W and NiMo-W Catalyst in Hydrotreating Vacuum Residue. *Fuel*, 77, 7, 787-790.
- Al-Zeghayer, Y.S., Sunderland, P., Al-Masry W., Al-Mubaddel, F., Ibrahim, A.A., Bhartiya, B.K., and Jibril, B.Y., 2005, Activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ as a Catalyst in Hydrodesulfurization: effects of CoMo ratio dan drying condition. *Appl. Catal*, 282, 163-171.
- Martinez, M. T., Benito, A. B., Callejas, M. A., and Trasobares, S., 1998, Kinetic of Sulfur Removal from a Liquid Coal Residue in Thermal, Hydrothermal, and Hydrocatalytic Cracking. *Energy & Fuels*, 12, 365-370.
- Musta, R., 2010., Preparasi dan karakterisasi katalis CoMo/H-Zeolit Y. *Jurnal Fisika FLUX*, Vol. 7 No. 2, 149-159.
- Ornelas, C., Fuentes, S., Chianelli, R. R., and Alonso, G., 2001, *Comparative Study Between Catalyst (Ni-Mo/Al₂O₃) and Catalysts "CoMo, NiMo" on HDS of DBT.* carlos.ornelas@cimav.edu.mx.
- Steiner, P., 2002, Kinetic and Deactivation Studies of Hydrodesulfurization Catalyst. *Dissertation*. The Norwegian University of Science and Technology, Norwegia.