

HIDROTREATING KEROSIN DAN SOLAR DENGAN BANTUAN KATALIS Ni-Mo/Al₂O₃

Oleh :

A.S. Nasution

S A R I

Pada umumnya produk-produk yang diperoleh dari minyak bumi dan fraksi minyak bumi dengan proses distilasi atau proses perengkahan termal belum memenuhi persyaratan untuk dipakai langsung sebagai bahan bakar. Sehubungan dengan itu, maka produk-produk minyak tersebut perlu dimurnikan lebih dahulu dengan bantuan proses Hidrotreating.

Dalam rangka memperoleh data/informasi tentang proses Hidrotreating ini, telah dilakukan penelitian pustaka dan eksperimen-eksperimen. Penelitian lanjutan telah pula dilakukan tentang Hidrotreating dari fraksi kerosin dan solar dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃.

Penelitian ini telah dilakukan pada kondisi operasi berbeda, yaitu temperatur : dari 300^o sampai 340^oC, tekanan : dari 10 sampai 50 kg/cm² dengan bantuan alat Catatest unit yang dapat dioperasikan secara kesinambungan di Laboratorium Konversi dan Katalis, PPPTMGB "Lemigas". Hasil penelitian menunjukkan bahwa :

- Dengan menaikkan temperatur operasi dari 300^oC menjadi 340^oC maka konversi umpan akan naik, yaitu untuk :
 - . Kerosin : dari 1,60 % menjadi 5,10 %
 - . Solar : dari 2,20 % menjadi 5,25 %
- Energi aktivasi reaksi hidrotreating kerosin dan solar adalah masing-masing $E = 21,8$ dan $17,5$ kkal/mol.
- Konversi umpan naik yaitu untuk :
 - . Kerosin : dari 1,80 % menjadi 10,38 %
 - . Solar : dari 1,80 % menjadi 6,84 %dengan dinaikkannya tekanan operasi dari 10 menjadi 50 kg/cm².
- Order reaksi total dari Hidrotreating kerosin dan solar adalah masing-masing 1,087 dan 0,829.

ABSTRACT

In general petroleum products from distillation and thermal cracking have not yet met the condition to be consumed as direct fuels. Relative to this fact, they should be refined first with the assistance of hydrotreating process.

In the efforts of obtaining the data on this hydrotreating process, literature survey and experiments have been made. Further research has been conducted on kerosene fraction and diesel oil, by using Ni-Mo/Al₂O₃ catalyst.

I. PENDAHULUAN

Pada umumnya produk-produk minyak yang diperoleh dari hasil distilasi, baik dis-

tilasi atmosfer dan maupun distilasi vakum belum dapat dipakai langsung sebagai bahan bakar.

Di samping itu produk-produk cair dari perengkahan termal yaitu proses visbreaking, thermal cracking dan coking masih perlu dimurnikan sebelum dipakai sebagai bahan bakar.

Proses hidrotreating adalah salah satu proses yang banyak dipergunakan dalam menaikkan mutu produk-produk minyak tersebut di atas, di mana hidrokarbon tak jenuh olefin/diolefin dan aromatik dihidrogenasi menjadi masing-masing parafin dan naftena (1).

Penurunan kadar aromatik dari produk kerosin dan solar akan dapat menaikkan mutu kedua produk minyak tersebut, yaitu : Titik asap kerosin dan Indeks Diesel solar akan naik (2). Dan kestabilan produk minyak akan dapat dinaikkan dengan penurunan kadar olefinnya (1).

Untuk mendapatkan data informasi tentang proses hidrotreating ini, maka telah dilakukan penelitian pustaka dan eksperimen-eksperimen (Lampiran). Penelitian lanjutan telah pula dilakukan tentang hidrotreating dari fraksi kerosin dan solar dengan bantuan katalis Ni-Mo/ Al_2O_3 .

Penelitian ini telah dilakukan dengan memvariasi kondisi yaitu Temperatur $300^{\circ}C$ sampai $340^{\circ}C$ dan Tekanan dari 10 sampai 50 kg/cm^2 dengan memakai alat Catatest Unit yang dapat bekerja secara kontinu di laboratorium Konversi dan Katalisa, PPPTMGB "LEMIGAS".

Hasil penelitian hidrotreating kerosin dan solar ini akan ditinjau energi aktivasi dan order total dari reaksi hidrotreating tersebut. Data penelitian diharapkan bermanfaat dalam menunjang operasi khususnya proses hidrotreating dan kilang minyak umumnya.

II. PERCOBAAN

Untuk mendapatkan gambaran mengenai pelaksanaan percobaan proses hidrotreating dari kerosin dan solar tersebut, maka terlebih dahulu akan diuraikan empat

topik berikut :

- Bahan-bahan
- Peralatan
- Prosedur percobaan
- Analisa hasil reaksi

A. Bahan-bahan

Kerosin dan solar telah dipakai sebagai umpan dalam penelitian ini. Katalis Ni-Mo/ Al_2O_3 diaktivasi dalam bentuk katalis sulfida dengan dimetil disulfida yang dicampur ke dalam umpan benzena sebanyak $\pm 0,4\%$ berat terhadap benzena.

Gas hidrogen yang telah dipakai pada percobaan ini diperoleh dari hasil elektrolisa air. Gas oksigen yang terkandung di dalam gas H_2 tersebut dihilangkan dalam bentuk molekul H_2O dengan bantuan katalis Deoxo (yaitu $O_2 + 2H_2 \rightarrow 2H_2O$). Dan uap H_2O yang terbentuk dihilangkan dengan melewati gas H_2 tersebut pada "molecular sieve".

B. Peralatan

Skema alat Catatest unit yang telah dipergunakan dalam penelitian ini ditunjukkan pada Gambar 1.

Volume dan diameter dalam reaktor adalah masing-masing 200 ml dan 19 mm. Alat ini bekerja tanpa sirkulasi gas.

Temperatur reaktor dapat diatur dengan bantuan alat instrumen dan dicatat pada recorder.

C. Prosedur percobaan

Prosedur percobaan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Setelah reaktor diisi dengan katalis, maka reaktor dipasang pada unit, kemudian dialirkan gas H_2 ke unit dengan tekanan dan perbandingan H_2/HC operasi yang diinginkan.
- Temperatur dinaikkan pelan-pelan sampai $250^{\circ}C$ kemudian umpan dipompakan ke dalam unit tersebut.
- Lalu temperatur dinaikkan perlahan-lahan sampai dicapai temperatur operasi

dengan kecepatan $\pm 10^{\circ}\text{C}$ per menit.

- Setelah 3 jam pada kondisi operasi, maka percobaan dimulai. Waktu percobaan adalah 1 jam.
- Setiap percobaan dicatat volume umpan, produk gas dan berat produk cair. Contoh produk gas dan cair diambil untuk kemudian dianalisa.

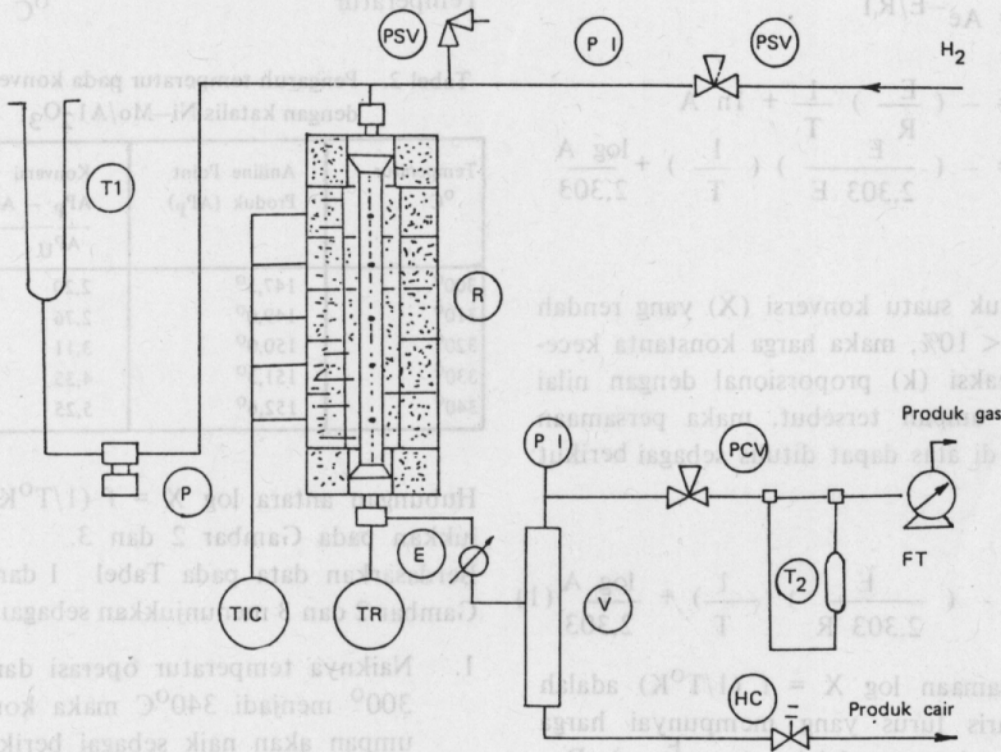
D. Analisa hasil reaksi

Produk gas dianalisa dengan bantuan

Tekanan maksimal : 150 bars. Temperatur maksimal : 550°C kecepatan umpan sd 750 ml/jam, volume reaktor = 200 cm^3

Gas Liquid Chromatography dan produk cair ditentukan konversinya dengan penentuan Aniline Point (ASTM D 611 = 64).

Berdasarkan hasil analisa produk gas yang dilakukan menunjukkan bahwa produk gas tersebut tidak mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon. Karena produk-produk gas tidak mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon, sehingga produk-produk gas tidak dihasilkan pada penelitian proses hidro-treating ini.



- E - Kondensor
- FT - Gas meter
- HC - Keran
- P - Pompa umpan
- PGV - Regulasi tekanan
- PI - Manometer
- PSV - Keran keselamatar

- R - Reaktor
- T₁ - Buret umpan
- T₂ - Ampul gas
- TIC - Regulasi temperatur
- TR - Recorder temperatur
- V - Separator

Gambar 1. Skema Alat Catatets Unit PPPTMGB "LEMIGAS"

III. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Hasil penelitian proses hidrotreating dari kerosin dan solar akan ditinjau dari dua topik berikut :

- Energi aktivasi reaksi hidrotreating
- Order total reaksi hidrotreating.

A. Energi aktivasi reaksi hidrotreating

Hasil penelitian dari pengaruh temperatur pada konversi umpan dari proses hidrotreating fraksi kerosin dan solar ditunjukkan pada Tabel 1 dan 2.

Energi aktivasi reaksi dapat ditentukan dengan bantuan persamaan Arrhenius berikut:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

atau

$$\ln k = - \left(\frac{E}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln A$$

$$\log k = - \left(\frac{E}{2,303 R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\log A}{2,303}$$

Untuk suatu konversi (X) yang rendah yaitu $X < 10\%$, maka harga konstanta kecepatan reaksi (k) proporsional dengan nilai konversi umpan tersebut, maka persamaan tersebut di atas dapat ditulis sebagai berikut:

$$\log X = - \left(\frac{E}{2,303 R} \right) \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{\log A}{2,303} \quad (1)$$

Persamaan $\log X = f(1/T^{\circ}K)$ adalah suatu garis lurus yang mempunyai harga tangens sudutnya adalah $-\left(\frac{E}{2,303 R}\right)$. Dengan mengetahui harga $tg \phi$ ini, maka nilai energi aktivasi (E) dapat dihitung.

Kondisi Operasi

Umpan = Kerosin
 Aniline Point umpan (AP_U) = 115,8^o
 Tekanan kg/cm² = 30
 Perbandingan H₂/HC lt/lt = 100
 Temperatur = Variabel

Tabel 1. Pengaruh temperatur pada konversi kerosin dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃.

Temperatur °C	Aniline Point Produk (AP _P) °F	Konversi $\frac{AP_P - AP_U}{AP_U} \times 10^2$
300 ^o	117,8 ^o	1,60
310 ^o	118,2 ^o	2,04
320 ^o	119,5 ^o	3,20
330 ^o	120,6 ^o	4,15
340 ^o	121,7 ^o	5,10

Kondisi Operasi

Umpan = Solar
 Aniline Point umpan (AP_U) = 145,0^o
 Tekanan kg/cm² = 30
 Perbandingan H₂/HC lt/lt = 100
 Temperatur = Variabel

Tabel 2. Pengaruh temperatur pada konversi solar dengan katalis Ni-Mo/Al₂O₃

Temperatur °C	Aniline Point Produk (AP _P)	Konversi $\frac{AP_P - AP_U}{AP_U} \times 10^2$
300 ^o	147,5 ^o	2,20
310 ^o	149,0 ^o	2,76
320 ^o	150,0 ^o	3,11
330 ^o	151,3 ^o	4,35
340 ^o	152,6 ^o	5,25

Hubungan antara $\log X = f(1/T^{\circ}K)$ ditunjukkan pada Gambar 2 dan 3.

Berdasarkan data pada Tabel 1 dan 2 serta Gambar 2 dan 3 menunjukkan sebagai berikut :

1. Naiknya temperatur operasi dari $t = 300^{\circ}$ menjadi $340^{\circ}C$ maka konversi umpan akan naik sebagai berikut :

Umpan Kerosin

Konversi naik dari $X = 1,60 \%$ menjadi $5,10 \%$

Umpan solar

Konversi naik dari $X = 2,20 \%$ menjadi $5,25 \%$

2. Energi aktivasi proses hidrotreating kerosin dan solar diperoleh masing-masing : $E = 21,8$ dan $17,5$ kkal/mol.

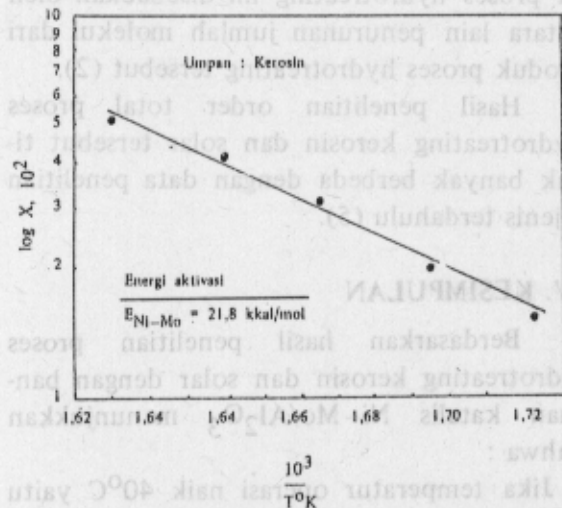
Energi aktivasi yang rendah dari proses hidrotreating solar ini disebabkan oleh antara lain reaksi hidrogenasi dari hidrokarbon aromatik tinggi, yang dijumpai di dalam solar, adalah relatif lebih mudah (2). Hasil percobaan ini ditunjang pula oleh data penelitian terdahulu (3).

B. Order total reaksi dari hidrotreating.

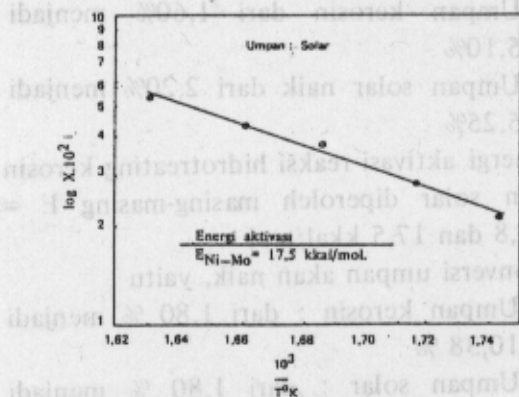
Pada tabel 3 dan 4 ditunjukkan hasil percobaan pengaruh tekanan total pada konversi umpan proses hydrotreating kerosin dan solar.

Persamaan umum kecepatan reaksi hidrogenasi mula-mula dari proses hidrotreating dapat ditulis sebagai berikut (4)

$$r_o = k_o P_{HC}^\alpha P_{H_2}^\beta$$



Gambar 2. Kurva Arrhenius untuk konversi kerosin dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃



Gambar 3. Kurva Arrhenius untuk konversi solar dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃

Jika perbandingan antara gas hidrogen (H₂) dan hidrokarbon (HC) adalah tetap, yaitu n = H₂/HC, maka

$$P_{HC} = \left(\frac{1}{n+1}\right)^\alpha P_T^\alpha \text{ dan } P_{H_2} = \left(\frac{n}{n+1}\right)^\beta P_T^\beta$$

Jadi persamaan di atas dapat ditulis menjadi :

$$r_o = k_o \left(\frac{1}{n+1}\right)^\alpha P_T^\alpha \cdot \left(\frac{n}{n+1}\right)^\beta P_T^\beta$$

$$r_o = \left(\frac{k_o n^\alpha}{(n+1)^{\alpha+\beta}}\right) P_T^{\alpha+\beta}$$

$$r_o = k \cdot P_T^{\alpha+\beta}$$

$$\log r_o = (\alpha + \beta) \log P_T + \log k$$

bahwa : $k = \frac{k_o n^\alpha}{(n+1)^{\alpha+\beta}}$

Untuk suatu reaksi yang konversinya rendah maka kecepatan reaksi mula (r_o) adalah proporsional dengan konversi reaksi (X), jadi

$$\log X = (\alpha + \beta) \log P_T + \log k \dots (2)$$

Persamaan log X = f (log P_T) adalah suatu garis lurus dengan harga tangennya: adalah : tg φ = (α+β). Hubungan antara log X dan log P_T ditunjukkan pada Gambar 4 dan 5.

Berdasarkan data pada Tabel 4 serta Gambar 4 dan 5 menunjukkan sebagai berikut:

Kondisi Operasi

- Umpan = Kerosin
- Aniline point umpan (AP_U)^{oF} = 115,8^o
- Temperatur ^{oC} = 300
- Perbandingan H₂/HC lt/lt = 100
- Tekanan kg/cm² = variabel

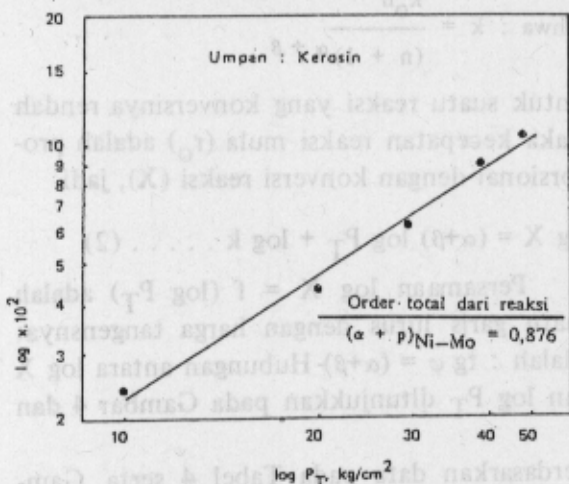
Tabel 3. Pengaruh tekanan total pada konversi kerosin berat dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃.

Tekanan total P _T = kg/cm ²	Aniline Point Produk (AP _P) ^{oF}	Konversi $\frac{AP_P - AP_U}{AP_U} \times 10^2$
10	117,9 ^o	1,80
20	120,8 ^o	4,33
30	123,1 ^o	6,31
40	125,5 ^o	9,25
50	127,8 ^o	10,38

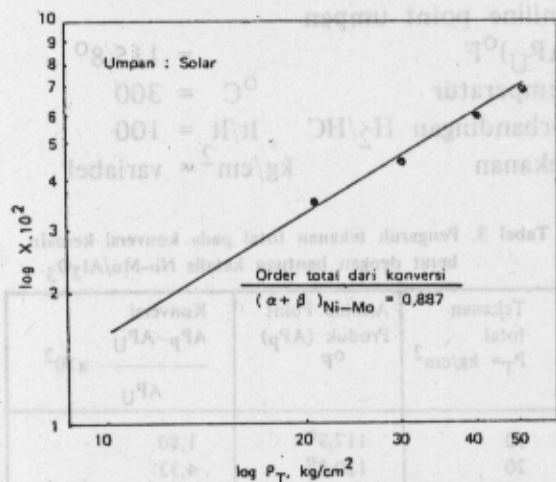
Kondisi Operasi	
Umpan	= solar
Anilin Point Umpan (AP _U)	^o F = 145,0 ^o
Temperatur	^o C = 330 ^o
Perbandingan H ₂ /HC	lt/lt = 100
Tekanan	kg/cm ² = Variabel

Tabel 4. Pengaruh tekanan total pada konversi solar dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃

Tekanan total P _T = kg/cm ²	Aniline Point Produk (AP _P) ^o F	Konversi $\frac{AP_P - AP_U}{AP_U} \times 10^2$
10	147,6 ^o	1,80
20	149,9 ^o	3,38
30	151,4 ^o	4,42
40	153,2 ^o	5,66
50	154,9 ^o	6,84



Gambar 4. Hubungan antara logaritma tekanan total dan logaritma konversi kerosin dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃



Gambar 5. Hubungan antara logaritma tekanan total dan logaritma konversi solar dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃

- Dengan dinaikkannya tekanan total dari P_T = 10 menjadi 50 kg/cm², maka konversi umpan pada proses hydrotreating kerosin dan solar akan naik yaitu :

Umpan Kerosin

Konversi umpan naik dari X = 1,80 % menjadi 10,38 %

Umpan Solar

Konversi umpan naik dari X = 1,80 % menjadi 6,84%

- Order total proses hydrotreating kerosin dan solar adalah sekitar order satu, yaitu:

Umpan	Order total = (α + β)
Kerosin	1,087
Solar	0,829

Pengaruh positif dari tekanan total pada proses hydrotreating ini disebabkan oleh antara lain penurunan jumlah molekul dari produk proses hydrotreating tersebut (2).

Hasil penelitian order total proses hydrotreating kerosin dan solar tersebut tidak banyak berbeda dengan data penelitian sejenis terdahulu (5).

IV. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian proses hydrotreating kerosin dan solar dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃ menunjukkan bahwa :

1. Jika temperatur operasi naik 40^oC yaitu dari T = 300^oC menjadi 340^oC, maka konversi umpan akan naik sebagai berikut:
 - Umpan kerosin dari 1,60% menjadi 5,10%
 - Umpan solar naik dari 2,20% menjadi 5,25%
2. Energi aktivasi reaksi hidrotreating kerosin dan solar diperoleh masing-masing E = 21,8 dan 17,5 kkal/mol
3. Konversi umpan akan naik, yaitu
 - Umpan kerosin : dari 1,80 % menjadi 10,38 %
 - Umpan solar : dari 1,80 % menjadi 6,84 %

4. Dengan dinaikkannya tekanan operasi dari $P = 10$ menjadi 50 kg/cm^2 .

5. Order reaksi total dari hidrotreating kerosin dan solar adalah masing-masing $(\alpha + \beta)$

$= 1,087$ dan $0,829$.

Data penilaian ini dapat sangat menunjang operasi proses hidrotreating khususnya dan kilang minyak umumnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. "Efektifitas Katalis Padat Berpori pada Proses Hidrokonversi", *Paper* pada Konvensi Kedua BKK-PII Jakarta, 16-17 Juni 1981.
2. G.B. Hobson, *Modern Petroleum Technology*, Applied Science Publishers Ltd, Great Britain (1973)
3. Germain, J.E., *Catalytic Conversion of Hydrocarbons*, Academic Press, New York, (1969)
4. Germain, J.E. Et all, *J. Chem, Phys*, 60, 1219, (1963)
5. LIPI, "Kinetika Reaksi Hidrogenasi Benzena menjadi Sikloheksana dengan Bantuan Katalis Ni-Mo/ Al_2O_3 ", *Majalah*, Teknologi Indonesia, Jilid VI, No. 1, 1983.
6. "Metode Penentuan Aktivitas Katalis Heterogen Bi-Fungsional pada Proses Pengolahan Minyak Bumi," *Paper* pada Seminar Nasional Tentang Metode Analisa Kimia Bandung, 19-21 Mei 1981
7. P. Wuthier *Raffinage et Genle Chimique, Tome I* Editions Technip, Paris, (1965)
8. "Pengantar Fungsi Katalis" *Paper* pada Presentasi Ilmiah Petroleum Refining Process, Catalyst Research and Development, Jakarta, 23-24 Nopember 1977.
9. "Pengaruh Asfalten pada Proses Hidrodesulfurisasi", *Paper* pada Konvensi Kedua BKK-PII Jakarta, 16-17 Juni 1981.
10. "Proses Hidrodesulfurisasi dari Berbagai Jenis Fraksi Minyak", *Paper* pada Konvensi Kedua BKK-PII, Jakarta, 16-17 Juni 1981.
11. "Proses Hidrodesulfurisasi Asfalten", *Paper* pada Konvensi Ketiga BKK-PII Gresik, 23-25 Mei 1983.
12. "Proses Hidrodesulfurisasi Residu Atmosfir Kuwait dengan Katalis Co-Mo/ Al_2O_3 dari Berbagai Jenis Metoda Pembuatan dan Komposisi", *Paper* pada Konvensi Ketiga BKK-PII Gresik, 23-25 Mei 1983.
13. PPPTMGB "Lemigas", *Hydrotreating, Majalah LPL* No. 3, 5, Desember 1980
14. PPPTMGB "Lemigas", "Kinetika Reaksi Hidrogenasi Benzena menjadi Sikloheksana dengan Bantuan Katalis Ni-W/ Al_2O_3 " *Majalah LPL* Vol. 18, No. 1, 1984.
15. "The Kinetic Study of Catalytic Hydrogenation Process," *L.R.* No. 96/73.
16. Vladimir Hanser et all, *Hydrocarbon Processing*, 46 (6) (June 1967)