

Kinetika Reaksi Hidrogenasi Benzena Menjadi Sikloheksana Dengan Bantuan Katalis Ni-W/AL₂O₃.

Oleh :

A.S. Nasution, M.Sc.

Abstrak. Peranan proses pada industri pengolahan minyak bumi cukup penting. Untuk mendapatkan data tentang tingkah laku dari inti aktif metal katalis hidrokonversi maka telah dilakukan satu seri penelitian katalis Ni-W/Al₂O₃ dengan kinetika reaksi hidrogenasi benzena sebagai reaksi model dengan bantuan alat Catatest Unit. Pada penelitian ini telah divariasi kondisi operasi berikut : Temperatur dari 270°C s/d 320°C, Tekanan : dari 10 s/d 60 kg/cm² dan Perbandingan gas H₂/HC : dari 4 s/d 14 mol/mol.

1. PENDAHULUAN

Salah satu proses katalitik yang cukup penting dalam pengolahan minyak bumi untuk pembuatan bahan bakar dan pelumas adalah proses hidrokonversi (1).

Proses hidrokonversi ini memakai katalis padat yang salah satu intinya adalah inti metal. Inti aktif metal dari katalis hidrokonversi ini membantu reaksi pengikatan/pelepasan hidrogen dari umpan hidrokarbon (2). Sejalan dengan lajunya pembangunan di Indonesia, maka pemakaian proses hidrokonversi pada industri pengolahan minyak bumi telah pula turut dikembangkan, yaitu proses-proses hidrotreater, hidrodessulfurizer, dan hidrokraking (dalam taraf konstruksi).

Dalam rangka mendapatkan data informasi tingkah laku dari inti aktif katalis hidrokonversi ini, maka telah dilakukan satu seri penelitian mekanisme reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-W/Al₂O₃.

Kondisi operasi yang telah dilakukan pada penelitian ini adalah sebagai berikut : temperatur : dari 270° s/d 320°C, tekanan : dari 10 s/d 60 kg/cm² dan perbandingan H₂/HC : dari 4 s/d 14 mole/mole dengan bantuan alat Catatest Unit yang terdapat di Laboratorium Konversi dan Katalisa PPTMGB "LEMIGAS"

2. PERCOBAAN

Untuk memperoleh gambaran mengenai pelaksanaan percobaan dari hidrogenasi benzena ini, maka terlebih dahulu akan diuraikan 4 topik berikut :

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

2.1. Bahan-bahan

Benzena dengan kemurnian 99,5 % mol yang dikeringkan lebih dahulu dengan molekular sieve, telah dipakai sebagai umpan pada percobaan.

Katalis Co-Mo/Al₂O₃ diaktifasi dalam bentuk sulfida dengan dimetil disulfida yang dicampur ke dalam umpan benzena sebanyak ± 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 H₂ tersebut dihilangkan dalam bentuk molekul H₂O dengan bantuan katalis Deoxo (yaitu O₂ + 2H₂ Deoxo 2H₂O). Dan uap H₂O yang terbentuk dihilangkan dengan melewati gas H₂ tersebut pada molekular sieve.

2.2. Peralatan

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

Volume dan diameter dalam reaktor adalah masing-masing 200 ml dan 19 mm. Temperatur reaktor dapat diregulasi secara otomatis dan dicatat pada rekorder. Alat Catatest Unit ini dapat bekerja secara kontinu dan dioperasikan tanpa sirkulasi gas.

2.3. Prosedur Percobaan

Prosedur percobaan penelitian ini adalah sebagai berikut:

- (1) Setelah reaktor diisi dengan katalis, maka reaktor dipasang pada unit, kemudian dialirkan gas H₂ ke unit tersebut dengan tekanan dan perbandingan

gas H₂/HC operasi yang diinginkan.

- (2) Temperatur reaktor dinaikkan perlahan-lahan sampai 150°C, lalu umpan dipompakan ke dalam reaktor.
 - (4) Setelah dicapai kondisi operasi, maka diambil contoh produk cair setiap 1 jam sekali.
 - (3) Kemudian temperatur dinaikkan sampai temperatur operasi dengan kecepatan ± 10°C per menit.
 - (4) Setelah dicapai kondisi operasi, maka diambil contoh produk cair setiap 1 jam sekali.
 - (5) Setiap percobaan dicatat :
 - berat umpan
 - berat produk cair
 - volume produk gas.
 - (6) Contoh produk gas dan cair tersebut akan dianalisa lebih lanjut.
- Pada Tabel 1 tertera kondisi operasi percobaan.

2.4. Analisa Hasil Reaksi

Produk gas dan cair dianalisa komposisinya dengan bantuan alat Gas-Chromatografi.

Berdasarkan hasil analisa dari kedua jenis produk tersebut diperoleh hasil sebagai berikut :

- Produk gas hanya terdiri dari gas hidrogen saja.
- Produk cair mengandung 2 jenis molekul hidrokarbon saja, yaitu benzena dan sikloheksana.

Sehubungan dengan data analisa kedua jenis produk tersebut, maka produk gas tidak lagi dianalisa komposisinya dan penentuan komposisi produk cair dilakukan dengan bantuan alat Refraktometer.

3. Hasil Percobaan dan Pembahasan

Hasil percobaan akan ditinjau dari 4 topik berikut :

- Pengaruh temperatur
- Pengaruh tekanan
- Pengaruh perbandingan H₂/HC
- Persamaan kecepatan reaksi

3.1. Pengaruh Temperatur

Hasil penelitian dari pengaruh temperatur pada kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana ditunjukkan pada Tabel 2.

Harga energi aktivasi reaksi hidrogenasi benzena (E) dapat ditentukan dengan bantuan persamaan Arrhenius berikut.

$$k = A.e^{-E/RT}$$

atau

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

Jadi harga $E = -2,303 R \cdot \text{tg } \gamma$ dimana besarnya harga $\text{tg } \gamma$ adalah sama dengan tangens garis lurus $\log k = f \left(\frac{1}{T} \right)$. Sehubungan dengan kecepatan reaksi mula-mula hidrogenasi sebanding dengan konstanta kecepatan reaksi, maka dapat dibuat garis lurus $\log r = f \left(\frac{1}{T} \right)$, yang ditunjukkan pada Gambar 2.

Berdasarkan data pada Tabel 2 dan Gambar 2 menunjukkan di mana :

Kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana naik dari $7,57 \cdot 10^{-5}$ sampai dengan $30,29 \cdot 10^{-5}$ mol/jam gr. katalis dengan dinaikkannya temperatur operasi dari 320° sampai dengan 370°C.

Harga energi aktivasi (E) reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-W/Al₂O₃ adalah $E = 17,282$ kkal/mol.

Naiknya kecepatan reaksi hidrogenasi benzena pada temperatur operasi yang tinggi disebabkan oleh antara lain kenaikan derajat tumbukan antara molekul umpan tersebut.

Data energi aktivasi reaksi hidrogenasi benzena ini, ditunjang pula oleh hasil penelitian terdahulu (3).

3.2. Pengaruh Tekanan

Pada Tabel 3 ditunjukkan hasil penelitian pengaruh tekanan total pada kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana. Persamaan kecepatan reaksi mula-mula untuk reaksi hidrogenasi dapat ditulis sebagai berikut :

$$r = k P_{HC}^{\alpha} P_{H_2}^{\beta}$$

dimana : α dan β adalah masing-masing order reaksi parsial terhadap hidrokarbon dan hidrogen.

Jika perbandingan antara gas hidrogen (H₂) dan benzena (HC) dibuat konstant, yaitu $n = H_2/HC = \text{konstant}$, maka tekanan parsial benzena (P_{HC}) dan hidrogen (P_{H₂}) dapat dinyatakan dalam tekanan total (P_T) sebagai berikut :

$$P_{HC} = \left(\frac{1}{n+1} \right) P_T$$

$$P_{H_2} = \left(\frac{n}{n+1} \right) P_T$$

Jadi kecepatan reaksi dapat ditulis menjadi

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

$$r = k_1 P_T^{\alpha+\beta}$$

$$\text{atau } \log r = (\alpha + \beta) \log P_T + \log k_1$$

$$\text{dimana } k_1 = k \left(\frac{1}{n+1} \right)^\alpha \left(\frac{n}{n+1} \right)^\beta = \text{konstant}$$

Dan harga order total reaksi ($\alpha + \beta$) adalah sebesar nilai tangens sudut (\tan) dari garis $\log r = f(\log P_T)$ tersebut.

Pada Gambar 3, ditunjukkan kurva hubungan antara logaritma kecepatan reaksi ($\log r$) dan logaritma tekanan total ($\log P_T$) dari reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana merupakan satu garis lurus.

Berdasarkan data pada Tabel 3 dan Gambar 3 menunjukkan di mana :

- Kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana naik dari $4,38 \cdot 10^{-5}$ sampai dengan $58,67 \cdot 10^5$ mol/jam gr. katalis dengan dinaikkannya tekanan operasi dari 10 sampai 60 kg/cm².
- Harga order total ($\alpha + \beta$) reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-W/Al₂O₃ diperoleh sebesar ($\alpha + \beta$) = 1,4569

Naiknya kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana pada tekanan operasi yang tinggi disebabkan oleh antara lain reaksi hidrogenasi tersebut adalah reaksi penggabungan yang berjalan baik pada tekanan tinggi.

Pada penelitian terdahulu (4) telah pula dijumpai order total reaksi sejenis yang tidak jauh berbeda dengan data penelitian ini.

3.3. Pengaruh Perbandingan H₂/HC

Hasil penelitian dari pengaruh perbandingan antara gas hidrogen (H₂) dan benzena (HC) pada kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana ditunjukkan pada Tabel 4.

Untuk kondisi operasi pada tekanan total = P^T = 30 kg/cm² dengan variasi tekanan partial akan berubah sebagai berikut :

$$P_{HC} = \text{dari } 6 \text{ s/d } 2,3 \text{ kg/cm}^2$$

$$P_{H_2} = \text{dari } 24 \text{ s/d } 27,7 \text{ kg/cm}^2$$

Mengingat variasi tekanan partial hidrogen (P_{H₂}) pada perubahan H₂/HC dari 4 menjadi 14 adalah relatif kecil yaitu ± 15,4 % dibanding variasi tekanan partial benzena (P_{HC}) yaitu 180 % maka pada variasi H₂/HC dari 4 menjadi 14 mol/mol dapat dianggap tekanan partial hidrogen P_{H₂} tidak banyak berubah atau P_{H₂} konstant, sehingga persamaan kecepatan reaksi hidrogenasi benzena dapat ditulis sebagai berikut :

$$r = k_2 P_{HC}^\alpha$$

$$\text{atau } \log r = \alpha \log P_{HC} + \log k_2$$

$$\text{dimana } k_2 = k P_{H_2}^\beta$$

Dan order partial reaksi terhadap benzena (α) adalah harga tangens sudut (\tan) dari garis $\log r = f(\log P_{HC})$ tersebut.

Kurva hubungan antara logaritma kecepatan reaksi ($\log r$) dan logaritma tekanan partial benzena (P_{HC}) pada Gambar 4 adalah suatu garis lurus, maka anggapan tekanan partial hidrogen mendekati konstant (P konstant) berlaku pada kondisi percobaan ini. Dan harga tangens sudut dari garis $\log r = f(\log P_{HC})$ dapat dihitung.

Berdasarkan data pada Tabel 4 dan Gambar 4 menunjukkan di mana :

- Dengan dinaikkannya perbandingan antara gas Hidrogen dan hidrokarbon : (H₂/HC) = dari 4 sampai 14 mol/mol, maka kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana turun dari $28,38 \cdot 10^{-5}$ sampai dengan $17,90 \cdot 10^{-5}$ mol/jam gr. katalis.
- Harga order reaksi partial terhadap umpan benzena (α) dari reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-W/Al₂O₃ diperoleh $\alpha = 0,4260$.

Menurunnya kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan dinaikkannya perbandingan antara gas hidrogen dan hidrokarbon (H₂/HC) disebabkan oleh penurunan konsentrasi umpan benzena pada perbandingan gas H₂/HC yang tinggi.

Pada penelitian terdahulu (5) telah pula dijumpai harga order reaksi partial dari reaksi sejenis yang tidak jauh berbeda dari data percobaan ini.

3.4. Persamaan Kecepatan Reaksi

Persamaan kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dapat ditulis sebagai berikut :

Harga order reaksi partial terhadap gas hidrogen (β) dapat ditentukan berdasarkan hasil penelitian di muka sebagai berikut :

$$= 1,4569$$

$$= 0,4260$$

$$= 1,0209$$

Jadi perbandingan antara order reaksi partial dan

adalah ¼,4. Dan dengan ditemukannya harga energi aktivasi (E), order reaksi partial (dan) dan kecepatan reaksi (r), maka nilai faktor pre-eksponensial dapat dihitung yang harga rata-ratanya adalah

$$A = 1,42.10$$

Jadi persamaan empiris dari kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-W/Al₂O₃ diperoleh sebagai berikut :

$$r = 1,42.10 e^{-17,282/RT} P_{PHC}^{0,4260} P_{H2}^{1,209}$$

Untuk pengecekan persamaan kecepatan reaksi empiris tersebut, maka telah dilakukan suatu seri percobaan yang ditunjukkan pada Tabel 5.

Berdasarkan hasil pengecekan kecepatan reaksi empiris ini, yang ditunjukkan pada Tabel 5 dan Gambar 5 adalah sebagai berikut :

Kedua harga kecepatan reaksi yang diperoleh dari hasil percobaan dan hasil perhitungan berdasarkan persamaan kecepatan reaksi secara empiris mempunyai perbedaan yang tidak terlalu besar yaitu ± 13 %.

Jadi persamaan kecepatan reaksi empiris tersebut tidak begitu besar penyimpangannya terhadap kecepatan reaksi yang diperoleh berdasarkan hasil percobaan.

4. KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis menunjukkan bahwa :

- Perbandingan antara order reaksi partial terhadap benzena () dan terhadap hidrogen () adalah ¼,4 yang tidak jauh berbeda dengan data Stoichiomeri dari reaksi hidrogenasi benzena, yaitu 3.
- Persamaan kecepatan reaksi hidrogenasi benzena secara empiris dengan bantuan katalis Ni-W/Al₂O₃ ini adalah sebagai berikut :

$$r = 1,42.10 e^{-17,282/RT} P_{PHC}^{0,4260} P_{H2}^{1,209}$$

Data penelitian ini dapat kiranya melengkapi data kinetika dari reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis.

Untuk memperoleh data yang lebih tepat tentang persamaan kecepatan reaksi empiris dari reaksi hidrogenasi benzena masih diperlukan penelitian reaksi hidrogenasi ini dengan katalis hidrokonversi lainnya.

DAFTAR PUSTAKA

1. BENNET, R.N, et al
Hydrocracking for Middle Distillate
American Chemical Society, New York Meeting
(August 1972).
2. G.R. DONALDSON, et al
Ind. and Eng. Chem. (Avrit 1975), Vol 47, No. 4,
731 – 735.

3. A.S. NASUTION

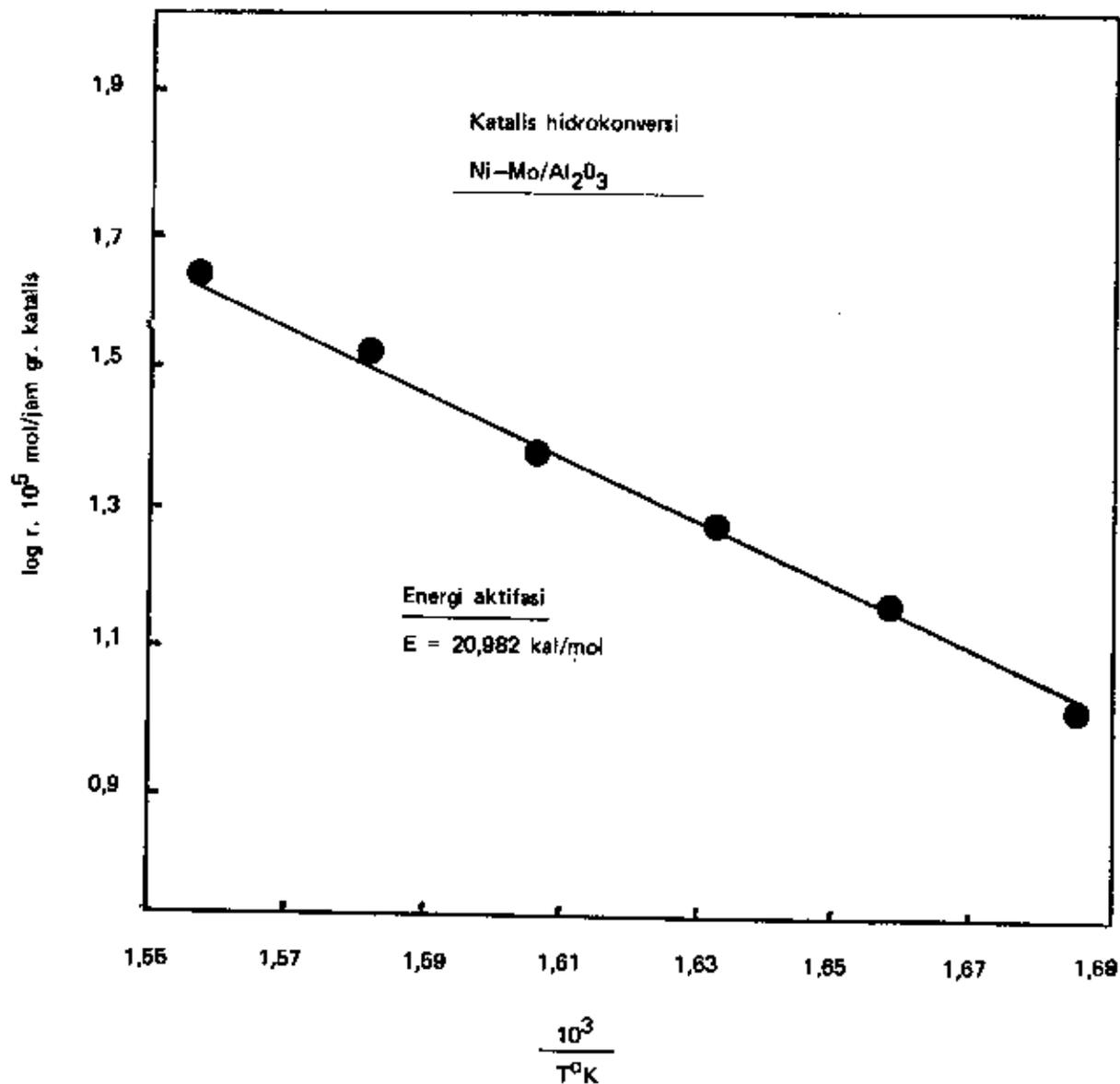
Proses hidrodessulfurisasi dari berbagai jenis fraksi minyak Paper pada Konvensi—II Badan Kejurusan Kimia, PII, Jakarta, 16 – 17 June, 1981.

4. GERMAIN, J.E.

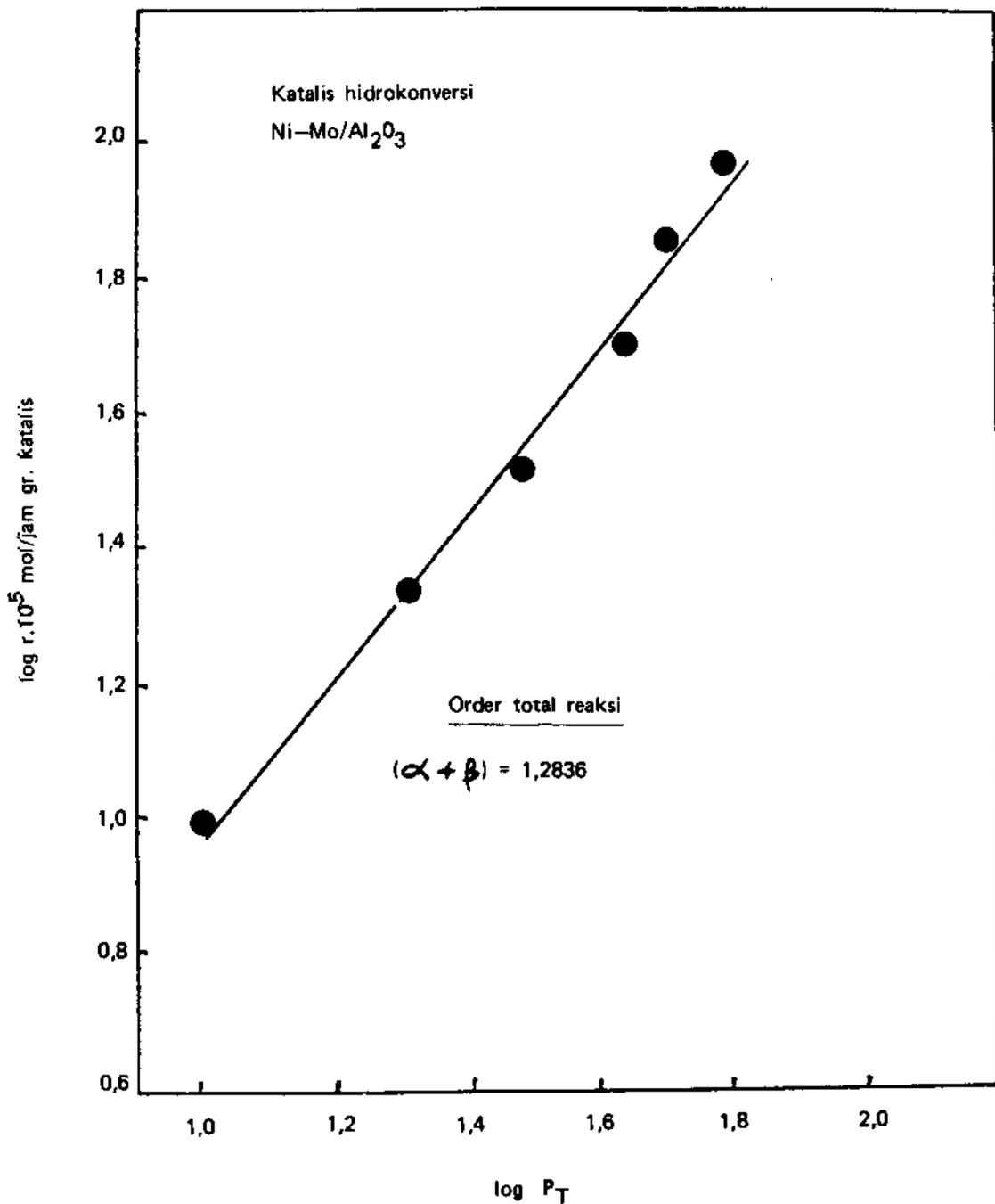
Catalytic Conversion of Hydrocarbons
Academic Press, London (1969).

5. PAUL H. EMMET

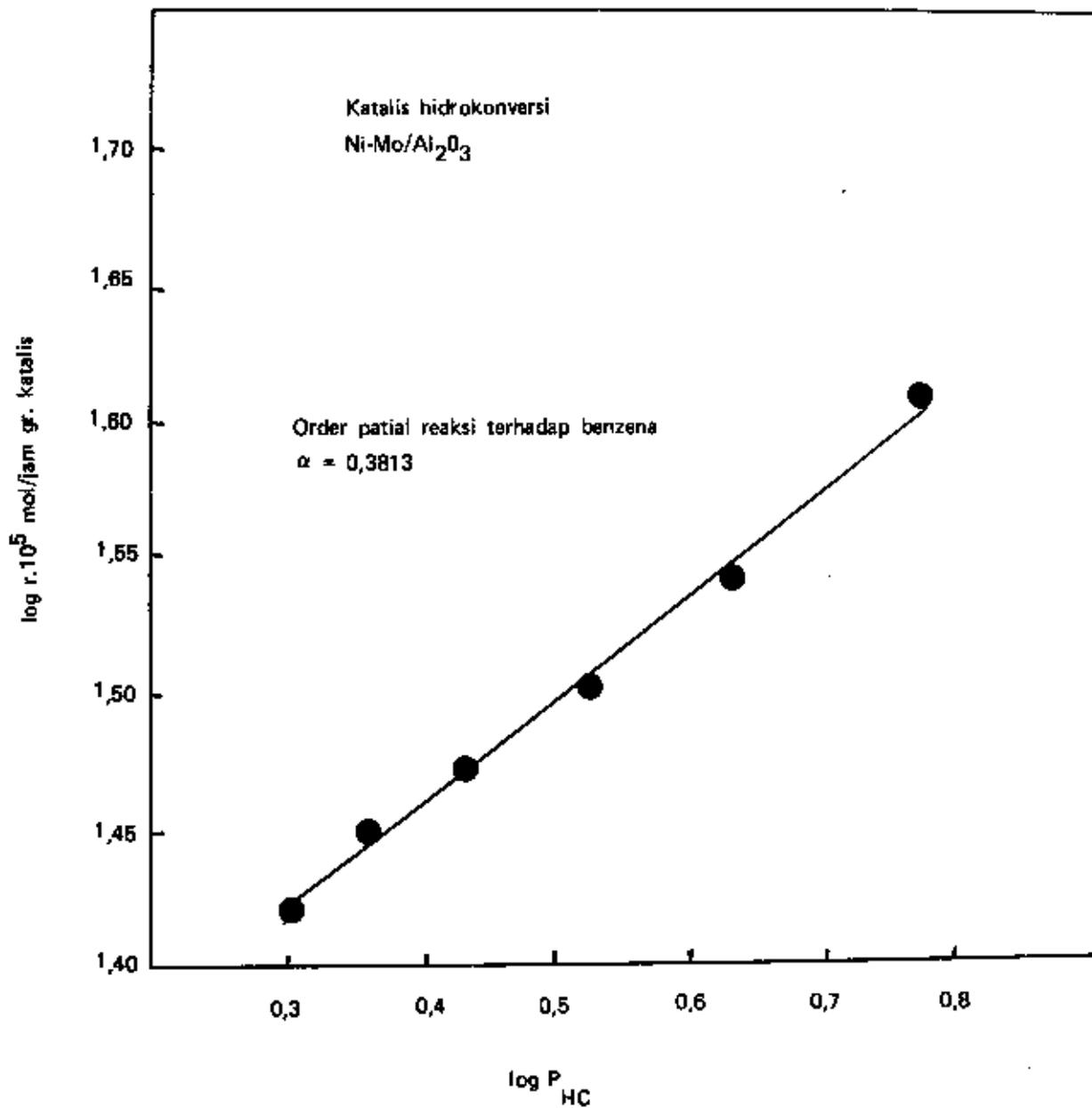
Catalysis, Vol 1
Rheinhold Publishing Corp, New York, USA (1954).



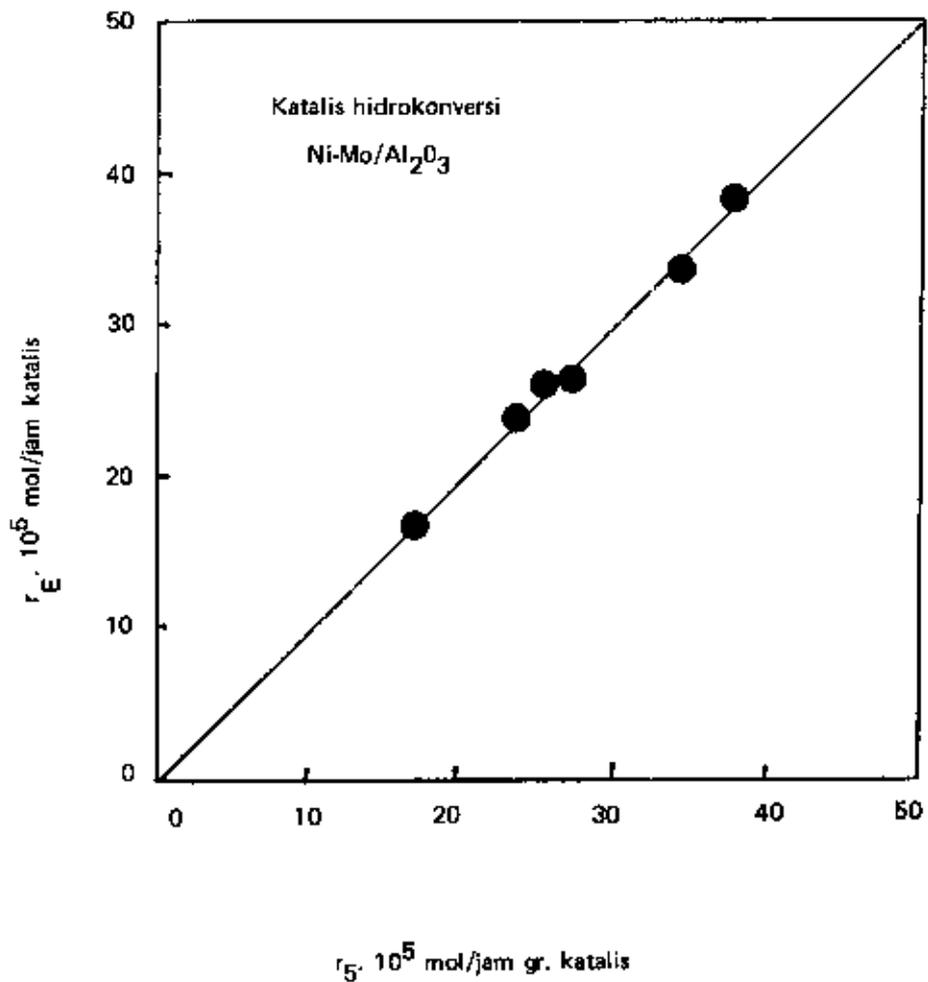
Gambar 2 : Kurva persamaan Arrhenius untuk reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃.



Gambar 3. Hubungan antara logaritma kecepatan reaksi (log r) dan logaritma tekanan total (log P_T) untuk reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃.



Gambar 4 : Hubungan antara logaritma kecepatan reaksi (log r) dan logaritma tekanan partial benzena (log P_{HC}) untuk reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-Mo/Al₂O₃.



Gambar 5 : Hubungan antara kecepatan reaksi eksperimental dan dan kecepatan reaksi teoritis untuk reaksi hidrogenasi benzena dengan bantuan katalis Ni - Mo/Al₂O₃.

Tabel 1

No	Kondisi operasi		
1	Berat katalis	gr	= 30,05
2	Kecepatan umpan	mol/jam gr. katalis	= 0,0112
3	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	= 320 s/d 370
4	Tekanan	kg/cm^2	= 10 s/d 60
5	Perbandingan gas H_2/HC	mol/mol	= 4 s/d 14

Kondisi Operasi

Kecepatan umpan mol/jam gr. katalis = 0,01103

Tekanan kg/cm^2 = 30Perbandingan gas H_2/HC mol/mol = 8Temperatur $^{\circ}\text{C}$ = variabel

Pengaruh temperatur operasi terhadap kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tabel 2

No	Temperature $^{\circ}\text{C}$	Refractive Indek n_{D}^{20}	Konversi $X = \% \text{ mol/mol}$	Kecepatan reaksi $r \cdot 10^5 \text{ mol/jam gr.}$ katalis
1	320	1,4916	0,90	9,81
2	330	1,4913	1,30	14,17
3	340	1,4907	1,70	18,53
4	350	1,4905	2,10	22,89
5	360	1,4898	2,90	31,61
6	370	1,4891	3,70	40,33

Kondisi Operasi

Kecepatan umpan	mol/jam gr katalis	=	0,01103
Temperatur	$^{\circ}\text{C}$	=	360
Perbandingan gas	H_2/HC	mol/mol	= 8
Tekanan	kg/cm^2	=	variabel

Pengaruh tekanan operasi terhadap kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis Ni-Mo/ Al_2O_3 .

Tabel 3

No	Tekanan kg/cm^2	Refractive Index $n_{\text{D}20}$	Konversi $X = \% \text{ mol/mol}$	Kecepatan reaksi $10^5 \text{ mol/jam gr. katalis}$
1	60	1,4852	8,00	89,23
2	50	1,4870	6,00	70,81
3	40	1,4876	4,20	48,74
4	30	1,4898	2,90	32,90
5	20	1,4907	1,90	21,52
6	10	1,4917	0,80	8,83

Kondisi Operasi

Temperatur $^{\circ}\text{C} = 360$
 Tekanan $\text{kg/cm}^2 = 30$
 Perbandingan gas H_2/HC $\text{mol/mol} = \text{variabel}$

Pengaruh perbandingan gas H_2/HC terhadap kecepatan reaksi hidrogenasi benzena menjadi sikloheksana dengan bantuan katalis $\text{Ni-MO}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Tabel 4

No	Perbandingan H_2/HC mol/mol	Refractive Index $N_{\text{D}20}$	Kondisi $X = \% \text{ mol/mol}$	Kecepatan umpan $10^2 \text{ mol/jam gr. katalis}$	Kecepatan reaksi $r \cdot 10^5 \text{ mol/jam gr. katalis}$
1	14	1,4841	3,70	0,71	26,19
2	12	1,4892	3,60	0,77	27,60
3	10	1,4894	3,40	0,88	29,21
4	8	1,4898	2,90	1,09	31,21
5	6	1,4902	2,40	1,42	34,15
6	4	1,4906	2,00	2,01	40,17



 Redaksi masih menerima pemasangan iklan sponsor dari perusahaan-perusahaan atau industri yang berkaitan dengan minyak dan gas bumi.

Pengecekan kecepatan reaksi empiris untuk katalis Ni-Mo/Al₂O₃

Tabel 5

No.	Kondisi Operasi		Hasil Percobaan				Kec. Reaksi $r_{oT} \cdot 10^5$ mol/j.gr. katalis	Pembedahan $\frac{r_{oT} - r_{oE} \times 100\%}{r_{oT}}$	
	Temp. °C	Tekanan kg/cm ²	H ₂ /HC mol/mol	Indek bias n_D^{20}	% Konversi mol/mol	Kec.Umpam mol/j.gr katalis			Kec. Reaksi $r_{oE} \times 10^5$ mol/j.gr. katalis
1.	320	60	8	1,4903	2,40	0,0109	26,16	25,94	0,85
2.	330	50	14	1,4894	3,30	0,0071	23,43	23,72	1,23
3.	340	30	12	1,4904	2,20	0,0076	16,72	17,15	2,50
4.	350	40	10	1,4893	3,50	0,0095	33,25	34,38	3,28
5.	360	30	4	1,4905	2,10	0,0184	38,64	37,42	3,20
6.	370	20	6	1,4907	1,90	0,0139	26,41	26,41	2,10

Diketahui : E = 20982,197 kal/mol.

A = 190,01

α = 0,3813

β = 0,9002