

Proses Hidrodesulfurisasi Asfalten

Oleh : A.S. Nasution, M.Sc.

INTISARI. Fraksi berat dari minyak sulfuris mengandung sulfur yang cukup tinggi, yaitu sekitar 85% berat dari total sulfur dari minyak mentah tersebut. Dan 30-50% berat sulfur di dalam fraksi berat tersebut dijumpai dalam senyawa asfalten. Asfalten mempunyai molekul besar, yang sulit masuk ke dalam pori katalis dan di samping itu asfalten ini mudah terkonversi menjadi kokas yang akan menutup permukaan katalis.

Untuk mendapatkan suatu gambaran mengenai pengaruh negatif asfalten pada proses pemurnian fraksi minyak bumi, maka telah dilakukan satu seri penelitian hidrodesulfurisasi asfalten. Penelitian ini telah dilakukan dengan bantuan suatu alat autoclave unit yang bekerja pada tekanan dan temperatur tinggi.

Berdasarkan hasil penelitian menunjukkan di mana :

- Reaksi hidrodesulfurisasi asfalten adalah mendekati order dua;
- Konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi asfalten menurun dengan naiknya konsentrasi asfalten, yaitu untuk umpan yang mengandung asfalten 9,17 dan 23% berat masing-masing: 4,5; 1,44 dan 0,75.

Penurunan harga konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi asfalten tersebut antara lain disebabkan deaktivasi katalis oleh terbentuknya encapan kokas pada permukaan katalis tersebut.

I. PENDAHULUAN

Fraksi minyak berat mengandung sulfur yang cukup tinggi, yaitu sekitar 85% berat dari total sulfur yang di kandung oleh minyak mentah tersebut dan antara 30-50% berat dari sulfur tersebut dijumpai dalam senyawa asfalten dari fraksi minyak tersebut. (1,2)

Asfalten dapat mengganggu jalannya proses hidrodesulfurisasi fraksi minyak berat (3) karena senyawa asfalten sulit sekali dikonversi (3) dan mudah berkondensi menjadi kokas. (4,5)

Untuk mengetahui pengaruh negatif dari asfalten tersebut pada proses hidrokonversi, maka telah dilakukan satu seri penelitian dehidrosulfurisasi asfalten yang dilarutkan dalam solar vakum, yang bebas dari sulfur dengan kadar asfalten : 9 ; 17 dan 23% berat.

Penelitian ini telah dilakukan dengan bantuan alat autoclave dengan kondisi operasi penelitian adalah, temperatur = 375°, tekanan = 100 kg/cm, umpan 200 gr, katalis = 20%, berat dari umpan dan kecepatan gerakan reaktor 200 gerakan per menit.

Katalis industri Co-Mo/A⁺C₂O₃ yang telah diaktifkan lebih dulu dengan sulfurisasi telah dipakai pada penelitian ini.

Hasil reaksi telah dianalisa kadar sulfurnya dengan bantuan.

Data penelitian ini diharapkan dapat menambah informasi untuk menunjang perkembangan unit hidrodesulfurisasi.

2. PERCOBAAN

Untuk dapat mengikuti pelaksanaan percobaan proses hidrodesulfurisasi asfalten, maka terlebih dahulu akan diuraikan mengenai

bahan-bahan
peralatan
tata cara pelaksanaan.

2.1. Bahan-bahan

Bahan-bahan yang telah dipergunakan pada percobaan ini adalah asfalten yang dilarutkan di dalam solar vakum yang sebelumnya telah dimurnikan lebih dahulu (kadar sulfur < 0,2% berat), atau konsentrasi asfalten di dalam solar vakum adalah 9%, 17% dan 23% berat.

Gas hidrogen murni yang telah dipakai pada penelitian ini berasal dari hasil elektrolisa air yang telah dimurnikan lebih dahulu dari kotoran gas oksigen pada unit deoxo. Dan air yang terbentuk dari hasil-hasil reaksi antara O₂ + H₂ dikeringkan dengan melewatkan gas tersebut melalui molecular sieves.

Katalis yang digunakan pada percobaan ini adalah katalis industri C-Mo/Al₂O₃

2.2. Peralatan

Dalam penentuan proses hidrodesulfurisasi asfalten dengan berbagai jenis kadar asfalten, telah dipakai satu alat autoclave unit yang bekerja pada tekanan dan temperatur tinggi dengan reaktor yang dapat digerakkan de-

ngan arah bolak balik. Pada tabel 1 dan skema ditunjukkan masing-masing kondisi operasi percobaan dan skema alat autoclave.

Tabel 1. Kondisi percobaan

Umpan	gr	200
Tekanan	kg/cm ²	100
Kecepatan agitasi reaktor	rpm	200
Katalis, & berat terhadap umpan		5
Temperatur	°C	375

Tabel 2. Jenis umpan.

Jenis umpan	Kadar asfalten di dalam umpan solar % berat
G - 1	9
G - 2	17
G - 3	23

Produk reaksi diambil 3-4 kali selama percobaan dengan waktu kontak yang berbeda. Setiap produk dianalisa kadar sulfurnya dengan memakai metode ASTM.

2.3. Tata cara pengerjaan

Tata cara pengerjaan adalah sebagai berikut :

- Umpan dan katalis dimasukkan ke dalam reaktor, lalu reaktor dipasang pada unit.
- Reaktor dipanasi sampai pada temperatur 150°C lalu gas hidrogen dialirkan ke dalam reaktor sampai tekanan operasi.
- Kemudian reaktor diayun dengan kecepatan 200 rpm dan temperatur dinaikkan sampai temperatur operasi dengan kecepatan 10°C/menit.
- Setelah dicapai kondisi operasi, maka diambil contoh (Co) yang merupakan data kadar sulfur mula-mula.
- Kemudian contoh diambil 3-4 kali selama percobaan (S₁, S₂, S₃, S₄).

3. HASIL PENELITIAN DAN DISKUSI.

Hasil penelitian proses hidrodessulfurisasi asfalten ini akan ditinjau dari 2 topik berikut :

3.1. Kinetika reaksi hidrodessulfurisasi asfalten

Hasil penelitian proses hidrodessulfurisasi asfalten ini ditunjukkan pada Tabel 3 dan grafik 1 dan 2.

Tabel 3. Hidrodessulfurisasi asfalten.

Kadar asfalten & berat terhadap umpan	Waktu kontak t. 10 jam	Hidrodessulfurisasi HDS%
G - 1	0,78	16
	0,90	37
	2,00	47
	2,50	49
G - 2	0,30	11
	0,45	28
	3,50	35
	2,25	40
G - 3	0,40	12
	0,63	18
	1,30	31
	2,05	34

Persamaan umum kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi asfalten sebagai berikut :

Order satu

$$\log \frac{S}{S_0} = \frac{k}{2,303} t \quad (1)$$

Order dua

$$\frac{1}{S_0} \left(\frac{HDS}{100 - HDS} \right) = k_t \quad (2)$$

Waktu kontak - t

$$t = \frac{m}{M_n} t_p \quad (3)$$

di mana :

S₀ dan S = persentase sulfur mula-mula dan di dalam produk

$$HDS = \frac{S_0 - S}{S_0} \cdot 100\%$$

k = konstanta kecepatan reaksi

t = waktu kontak hidrodessulfurisasi, jam

m = berat katalis, gr

M_n = berat umpan pada saat diambil contoh, gr

t_p = waktu pengambilan contoh, jam

Kurva pada grafik 1 menunjukkan, pengaruh waktu kontak pada kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi asfalten untuk order satu, yaitu :

$$\log \frac{S}{S_0} = f(t)$$

tidak memberikan garis lurus, akan tetapi hubungan

$$\log \frac{S}{S_0} = f(t) \text{ menghasilkan garis lengkung.}$$

Kurva pada grafik 2 memberikan hubungan antara

kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi asfalten waktu kontak, yang sesuai dengan order dua, yaitu

$$\frac{1}{S_0} \left(\frac{HDS}{100 - HDS} \right) = f(t)$$

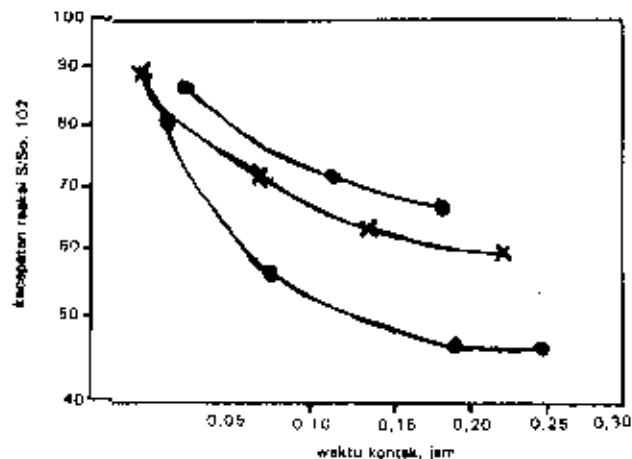
merupakan satu garis lurus.

Jadi berdasarkan hasil penelitian hidrodessulfurisasi asfalten dengan berbagai jenis kadar asfalten memberikan reaksi hidrodessulfurisasi yang ber-order dua.

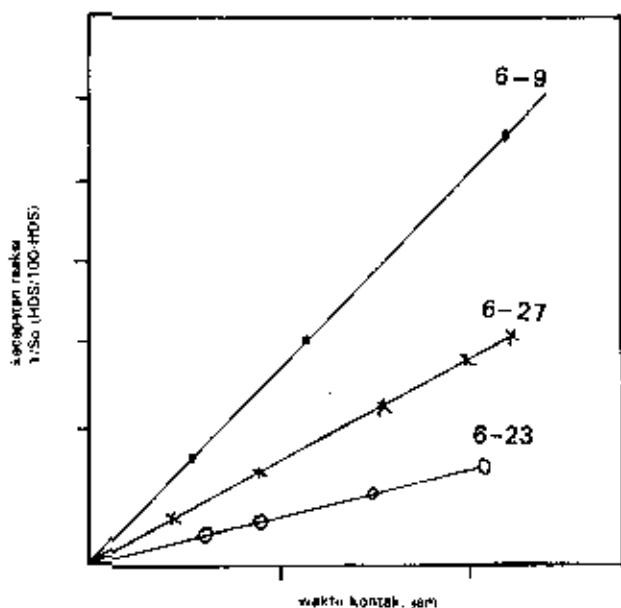
Hal ini dapat dijelaskan antara lain sebagai berikut :

- Asfalten mempunyai ukuran molekul yang besar dengan jenis senyawa sulfur yang berbeda.(2)
- Kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi dipengaruhi oleh jenis senyawa sulfur, yaitu semakin besar dan kompleks suatu molekul senyawa sulfur maka semakin sulit pula reaksi hidrodessulfurisasi sulfur tersebut misalnya paraffin naften aromatis.(2)
- Reaksi hidrodessulfurisasi dari suatu senyawa sulfur murni dijumpai mendekati order satu.(1,3)

Hasil penelitian ini didukung pula oleh data percobaan terdahulu.(10)



Graph 1: Pengaruh waktu kontak pada kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi (order dua).



Graph 2: Pengaruh waktu kontak pada kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi.

3.2. Pengaruh kadar asfalten pada konstanta kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi

Hasil penelitian proses hidrodessulfurisasi asfalten ditunjukkan pada Tabel 3,4 dan grafik 2,3.

Nilai konstanta kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi asfalten ($k_{375^{\circ}C}$) menurun dari 4,5; 1,44 sampai 0,75 dengan naiknya kadar asfalten dari 9%, 17% dan 23% di dalam umpan.

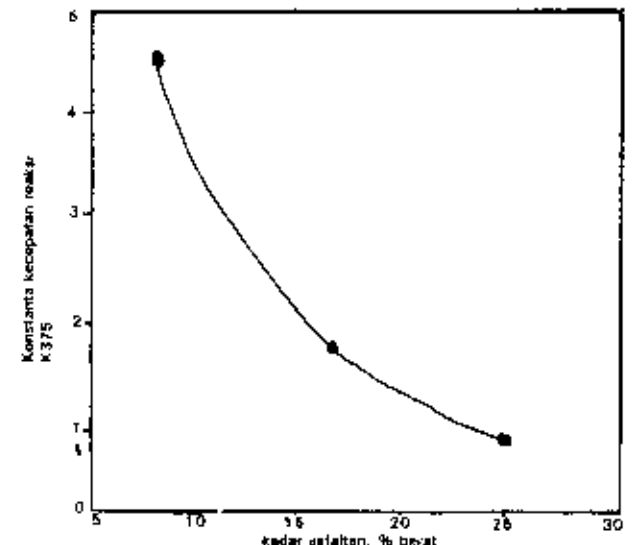
Jadi harga konstanta kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi asfalten menurun dengan naiknya kadar asfalten di dalam umpan.

Tabel 4. Konstanta kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi asfalten.

Jenis umpan	Konstanta kecepatan reaksi, $k_{375^{\circ}C}$
G - 1	4,50
G - 2	1,44
G - 3	0,75

Penurunan nilai konstanta kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi oleh asfalten dapat ditinjau dari 3 faktor berikut.

- * Kecepatan difusi asfalten ke dalam pori katalis
- * Penutupan mulut pori katalis
- * Endapan kokas pada inti-inti aktif katalis.

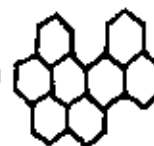


Graph 3: Hubungan antara kadar asfalten dengan harga konstanta kecepatan reaksi hidrodessulfurisasi.

Kecepatan difusi asfalten ke dalam pori katalis.

Asfalten adalah suatu molekul besar, yang mengandung hetero atom (C, H, S, N, O, metal) dengan berat molekul sekitar 1000-25000. Molekul asfalten ini terdiri dari sebagian besar poliaromat (2) dengan rumus molekul : C_nH_{2n-X}

di mana X = 100 - 120



model poliaromat dari asfalten(2)

Ukuran jari-jari pori katalis antara $100-0.000 \text{ \AA}^{\circ}(7)$, maka kecepatan difusi molekul asfalten dari fase bulk ke dalam pori katalis akan rendah dan menurun dengan naiknya kadar asfalten.

Penutupan pori katalis

Asfalten dapat menutup pori katalis baik secara merata atau homogenous poison dan maupun secara selektif (sekitar mulut pori katalis) atau heterogenous poison sehingga efektifitas pori katalis (F) akan menurun sesuai dengan persamaan berikut.(7)

Homogenous poison

$$F = \sqrt{1 - \alpha}$$

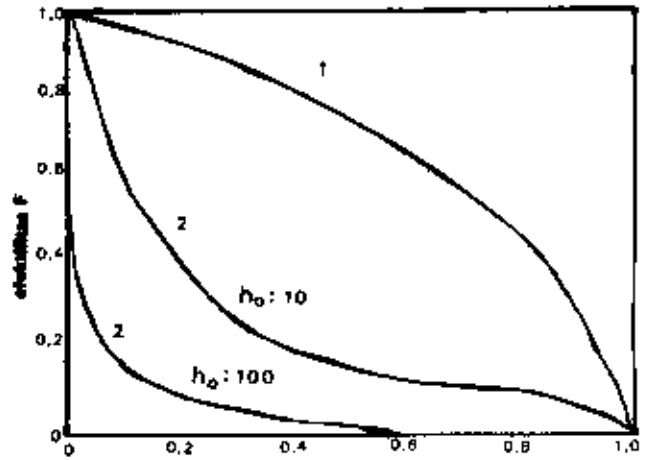
Heterogenous poison

$$F = \frac{1}{1 + h_0 \alpha}$$

di mana α = bagian permukaan pori katalis yang tertutup.

h_0 = nilai modulus Thiele

Jadi berdasarkan ke dua persamaan di atas, efektifitas pori katalis akan menurun dengan naiknya bagian pori katalis yang tertutup (α) atau juga dengan naiknya kadar asfaltene.



Grafik 4 : Hubungan antara bagian tertutup pada efektifitas pori katalis dengan keracunan homogen (1) heterogen (2) (8).

Catatan:

1 = $F = \sqrt{1 - \alpha}$

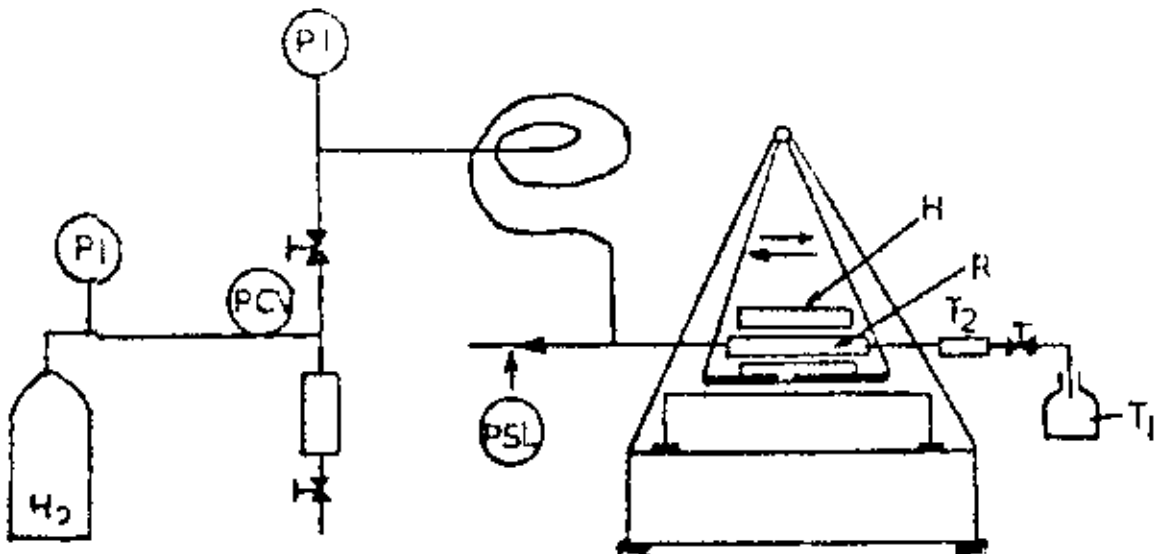
2 = $F = \frac{1}{1 + h_0 \alpha}$

Pada grafik 4 ditunjukkan pengaruh bagian permukaan pori yang tertutup (α) dengan efektifitas pori katalis F dari berbagai jenis keracunan.(8)

Endapan kokas pada inti-inti aktif katalis

Hidrodessulfurisasi molekul asfalten yang begitu besar adalah sangat sulit (5) sedang pada temperatur yang

Skema 1.



ALAT AUTOCLAVE

Catatan:

- PI = Manometer
- PCV = Regulator tekanan
- PSL = Klep pengaman

- R = Reaktor
- H = Pemanas
- T₁ = Tempat contoh

- T₂ = Alat pengambil contoh

cukup tinggi (400°C), molekul asfalten tersebut dapat berkondensasi menjadi poliaromat yang cukup besar yang mengarah ke pembentukan kokas. (4)

Jadi dengan tertutupnya inti-inti aktif katalis oleh kokas yang berasal dari hasil kondensasi molekul asfalten pada temperatur yang tinggi, maka reaksi hidrodessulfurisasi akan menurun. Hasil penelitian ini didukung pula oleh data penelitian terdahulu, (9, 10)

4. KESIMPULAN

Order reaksi hidrodessulfurisasi asfalten adalah order dua. Asfalten dapat menutup pori-pori dan inti aktif katalis yang mengakibatkan penurunan aktifitas katalis.

Untuk menjaga kestabilan aktivitas katalis, maka senyawa asfalten umpan perlu dihilangkan lebih dulu dengan bantuan proses deasfalsiasi.

DAFTAR PUSTAKA

1. Paul H. Emmet
Catalysis, vol V, Rheinhold Publishing Co New York, 1957.
2. Vi. Isagulijanch
Khimige Nefte (in Russian) Izdatjelstwo Khimia, Moskow 1965
3. R. A. Flihn
Hydr. Proc & Petr. Ref 42 (9), 129-132 (Sept. 1963)
4. A.F. Krasukov
Neftyannoj Koks (in Russian)
Gosyptehizdat, Moskow 1963.
5. F. Audibert
IFP Report 17, 194 (March 1970)
6. S.A. Altshuler
Nefteperab i Neftekhim, 6, 11-13 (1970)
7. A. Wheeler
Advances in Catalysis and relativ subjects, vol. III,
Academic Press Inc, Publishers, New York, 1951).
8. J.M. Smith
Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw Hill Book
Co, New York 1970.
9. Tadao Ohtsuko
Bull of the Japan Pert. Inst. II, 39 (May 1969).
10. H. Beuther
Ind. Eng. Chem. 51 (11), 1349 – (Nov 1959)


Untuk keterangan harga, after sales service, spare parts dll, hubungi perusahaan kami.
agen tunggal di Indonesia:


KOKEN BORING MACHINE CO., LTD
Circle Address KOKENBORING CO. INC.

SPINDLE TYPE CORE DRILLS

HOCHY Series	RK-2	RK-3A
	450, 600	500, 600

RK-2






PT. JATIFIC

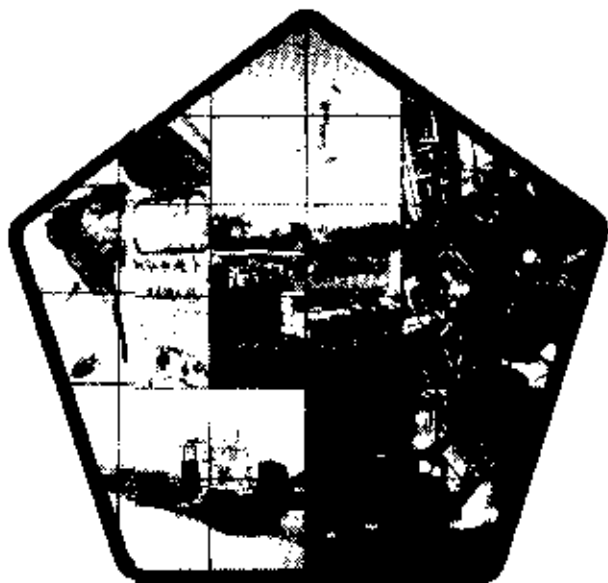
JAKARTA SCIENTIFIC
RUMAH KUNYU MARIKAWATI, JAWA
BARU, JAWA BARU 40132
KORONG LARAT, JABONGUNG

GROUTING and
DRILLING PUMPS (MG Series)



MG-5A

KOKEN BORING MACHINE CO., LTD.



PERFORMANCE

- Expertise and Experience in Management And Operations.
- Helicopter Transportable Drilling Rigs • Efficient Drilling to 15,000 FT.
- Conventional Drilling Rigs • Efficient Drilling to 20,000 FT.
- Oilfield Trucks and Heavy Equipment
- Quality Equipment Professionally Maintained.



MEDCO

P.T. META EPSI Pribumi Drilling Co.
 12, Jl. Madras
 Jakarta Pusat, Indonesia
 Tel. 348900,361168,361137 Tlx : 45065
 P.O. Box : 4311 JKT 10001

A Member of The META EPSI GROUP of Companies

UNID 76
 UNION GEOTHERMAL OF INDONESIA, LTD.

RATU PLAZA OFFICE TOWER - 5th FLOOR,
 JI. JEN. SUDIRMAN JAKARTA

Telephone : 712509

ARUN LNG

PT. ARUN NATURAL GAS LIQUEFACTION COMPANY
 PLANT OPERATOR

JAKARTA OFFICE ■ WISMA NUSANTARA PLANT ■ LHOKEUMAWE, ACEH UTARA