

PROSES HIDRODESULFURISASI ASFALTEN

Oleh :

Ir. A.S. Nasution MSc
(STAFF BID. LITEK P & A)

Abstrak. Fraksi berat dari minyak bumi sulfuris mengandung sulfur atau belerang yang cukup tinggi, yaitu 85% berat dari total sulfur pada minyak bumi tersebut. Dari 30-50% berat sulfur di dalam fraksi berat tsb. dijumpai dalam senyawa sulfur asfalten. Molekul asfalten yang begitu besar, sulit untuk masuk ke dalam pori-pori katalis. Dia mudah berubah menjadi kokas yang akan menutupi permukaan katalis. Telah dilakukan hidrodesulfurisasi asfalten pada proses pemurnian fraksi minyak bumi. Dilakukan dengan bantuan alat autoclave yang bekerja pada tekanan dan temperatur tinggi. Hasilnya menunjukkan bahwa reaksi hidrodesulfurisasi asfalten adalah mendekati order dua, dan konstanta kecepatan reaksinya menurun dengan naiknya konsentrasi asfalten. Untuk umpan yang mengandung asfalten 9,17 dan 23% berat, adalah masing-masing: 4,5 ; 1,44 dan 0,75. Penurunan harga konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi asfalten antara lain karena deaktivasi katalis oleh terbentuknya endapan kokas pada permukaan katalis tersebut.

1. Pendahuluan

Fraksi minyak berat mengandung sulfur yang cukup tinggi, yaitu sekitar 85 % berat dari total sulfur yang dikandung oleh minyak mentah tersebut dan kira-kira 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 karena senyawa asfalten tersebut sulit sekali dikonversi (3) dan mudah ber kondensasi menjadi kokas. (4,5).

Untuk mengetahui pengaruh negatif dari asfalten tersebut pada proses hidrokonversi, maka telah dilakukan satu seri penelitian dehidrodesulfurisasi 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°C, tekanan = 100 kg/cm², umpan = 200 gr, katalis = 20 % berat dari umpan dan kecepatan gerakan reaktor = 200 gerakan per menit.

Katalis industri Co-Mo/Al₂O₃ yang telah diaktifkan lebih dulu dengan sulfurisasi telah dipakai pada penelitian ini. Hasil reaksi telah dianalisa kadar sulfurnya dengan bantuan ASTM - D - 1515. Data penelitian ini diharapkan dapat menambah informasi untuk unit hidrodesulfurisasi.

Percobaan

Agar 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). Kadar 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 reaksi antara O₂ + H₂ dikeringkan dengan melewati gas tersebut melalui molecular sieves.

Katalis yang digunakan pada percobaan ini adalah katalis industri Co-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 dengan arah bolak balik. Pada Tabel 1 dan Skema 1 ditunjukkan masing-masing kondisi operasi percobaan dan skema alat autoclave.

Produk reaksi diambil 3-4 kali selama percobaan dengan waktu kontak yang berbeda. Setiap produk dianalisa kadar sulfurnya dengan memakai metoda ASTM-D-1515.

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 (S₀) yang merupakan data kadar sulfur mula-mula.

Kemudian contoh diambil 3-4 kali selama percobaan (S_1, S_2, S_3, S_4).

3. Hasil penelitian dan diskusi

Hasil penelitian proses hidrodesulfurisasi asfalten ini akan ditinjau dari dua topik berikut :

- . Kinetika reaksi hidrodesulfurisasi asfalten.
- . Pengaruh kadar asfalten pada konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi.

3.1. Kinetika reaksi hidrodesulfurisasi asfalten

Hasil penelitian proses hidrodesulfurisasi asfalten ini ditunjukkan pada Tabel 3 dan Grafik 1 dan 2.

Persamaan umum kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi 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 ; S_0 dan S - prosentase sulfur umpan dan produk

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

k = konstanta kecepatan reaksi

t = waktu kontak hidrodesulfurisasi, 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 hidrodesulfurisasi asfalten untuk order satu, yaitu

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

tidak memberikan garis lurus, akan tetapi hubungan

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

Kurva pada grafik 2 memberikan hubungan antara kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi 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 hidrodesulfurisasi asfalten dengan berbagai jenis kadar asfalten memberikan reaksi hidrodesulfurisasi 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 hidrodesulfurisasi dipengaruhi oleh jenis senyawa sulfur, yaitu semakin besar dan kompleks suatu molekul senyawa sulfur maka semakin sulit pula reaksi hidrodesulfurisasi sulfur tersebut misalnya paraffin naften aromatis. (2)
- . Reaksi hidrodesulfurisasi dari suatu senyawa sulfur murni dijumpai mendekati order satu (1,3).

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

3.2. Pengaruh kadar asfalten pada konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi.

Hasil penelitian proses hidrodesulfurisasi asfalten ditunjukkan pada Tabel 3, 4 dan Grafik 2, 3.

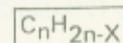
Nilai konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi asfalten (k 375°C) menurun dari 4,5 ; 1,44 sampai 0,75 dengan naiknya kadar asfalten dari 9 %, 17 % dan 23 % berat di dalam umpan. Jadi harga konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi asfalten menurun dengan naiknya kadar asfalten di dalam umpan.

Penurunan nilai konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi oleh asfalten dapat ditinjau dari 3 faktor berikut:

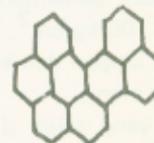
- . Kecepatan difusi asfalten ke dalam pori katalis
- . Penutupan mulut pori katalis
- . Endapan kokas pada inti-inti aktif katalis.

Kecepatan difusi asfalten ke dalam pori katalis

Asfalten adalah suatu molekul besar, yang mengandung heteroatom (C, H, S, N, O, metal) dengan berat molekul sekitar 1.000 - 25.000. Molekul asfalten ini terdiri dari sebagian besar poliaromatis (2) dengan rumus molekul :



di mana $X = 100 - 120$



model poliaromatis dari asfalten (2)

Jadi jari jari pori katalis adalah relatif kecil dibandingkan dengan molekul asfalten tersebut.

Penutupan pori katalis

Asfalten dapat menutup pori katalis baik secara merata atau homogenous poison, 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

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

di mana : α = bagian permukaan pori katalis yang tertutup oleh asfalten.

h_o = nilai modulus Thielle

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.

Pada Grafik 4 ditunjukkan pengaruh bagian permukaan pori yang tertutup (α) pada 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 cukup tinggi 400°C, molekul asfalten tersebut dapat berkondensasi menjadi poliaromat yang cukup besar yang mengarah ke pembentukan kokas. (4)

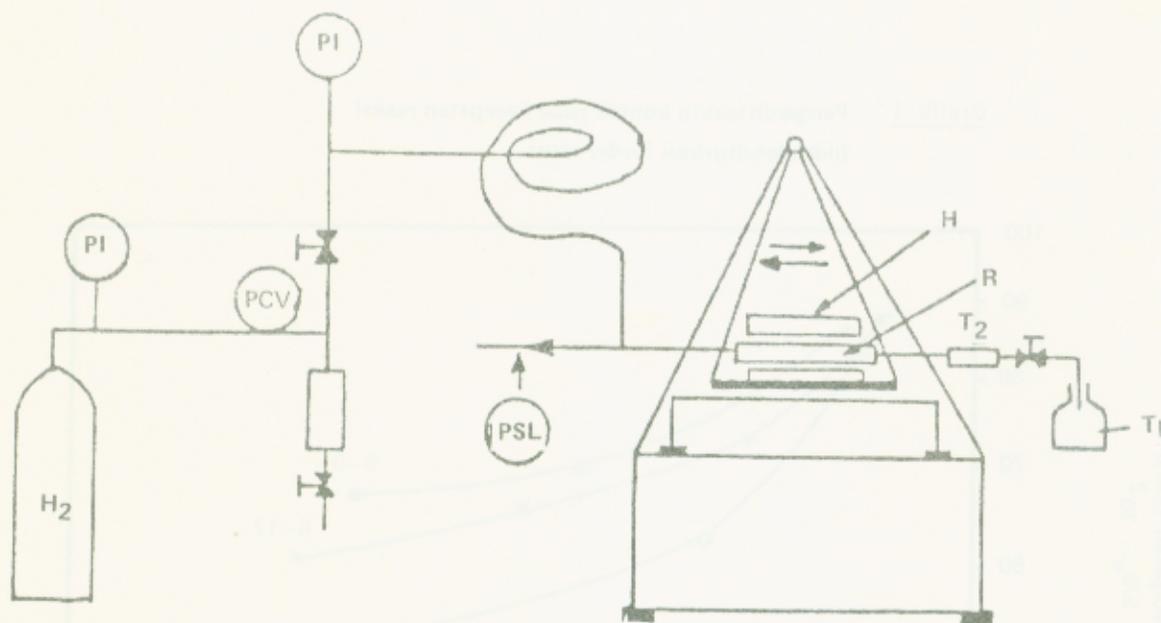
Jadi dengan tertutupnya inti-inti aktif katalis oleh kokas yang berasal dari hasil kondensasi molekul asfalten pada temperatur yang tinggi, maka reaksi hidrodessulfurisasi akan menurun. Hasil penelitian ini didukung pula oleh data penelitian terdahulu. (9,10).

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 aktifitas katalis, maka senyawa asfalten umpan perlu dihilangkan lebih dulu dengan bantuan proses deasfaltisasi.

S k e m a 1 : ALAT AUTOCLAVE



Catatan :

PI = Manometer
PCV = Regulator tekanan
PSL = Klep pengaman
R = Reaktor

H = Pemanas
T₁ = Tempat contoh
T₂ = Alat pengambil contoh

Tabel 3.

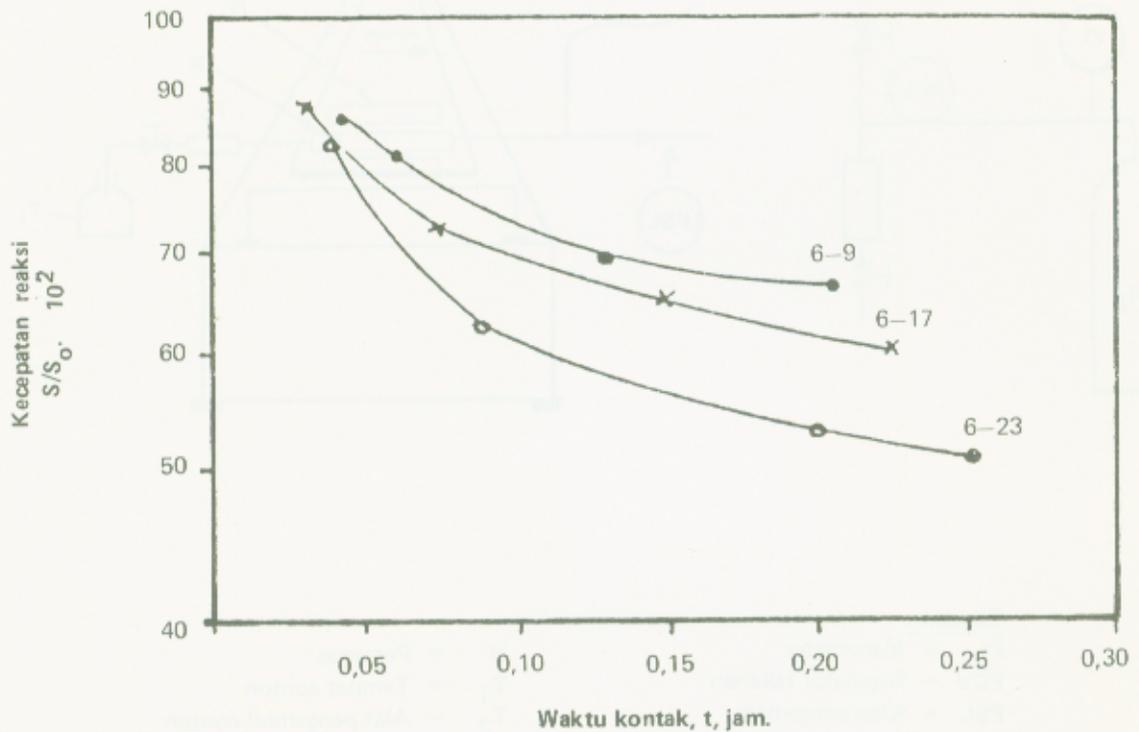
Hidrodesulfurisasi asfalten		
Kada asfalten, % berat terha- umpan	Waktu kontak t. 10 jam	Hidrodesulfurisasi HDS %
G-1	0,78	16
	0,90	37
	2,0	47
	2,50	49
G-2	0,30	11
	0,45	28
	3,5	35
	2,25	40
G-3	0,40	12
	0,63	18
	1,30	31
	2,05	34

Tabel 4.

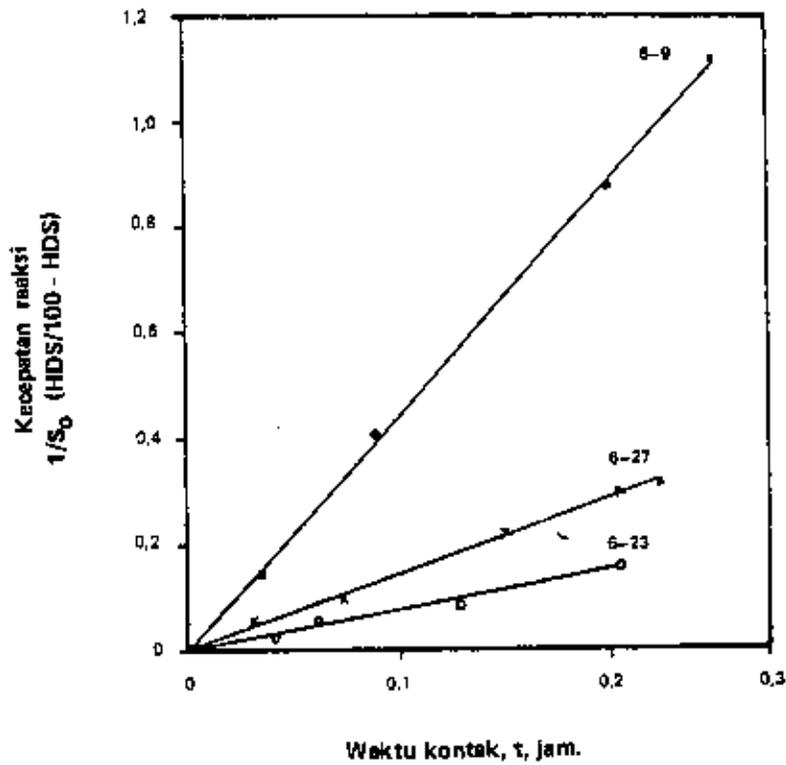
Konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi asfalten

Jenis umpan	Konstanta kecepatan reaksi, $k_{375^{\circ}\text{C}}$
G-1	4,5
G-2	1,44
G-3	0,75

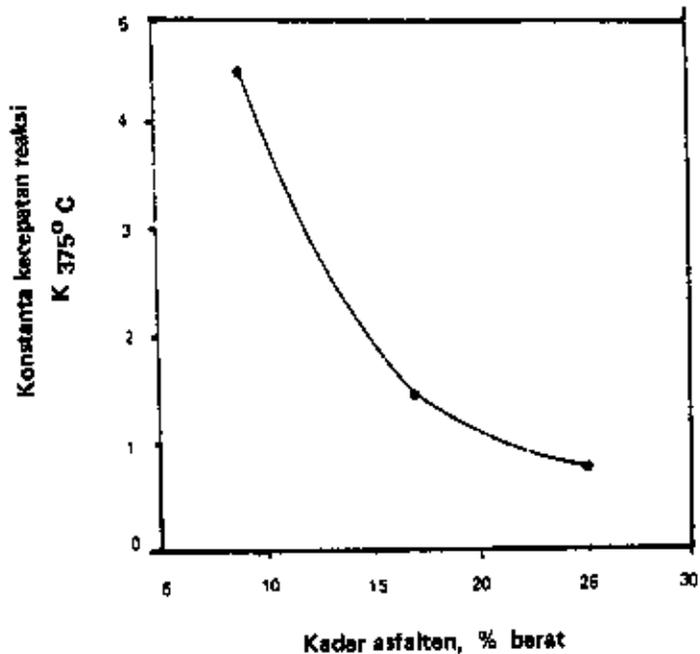
Grafik 1: Pengaruh waktu kontak pada kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi (order satu)



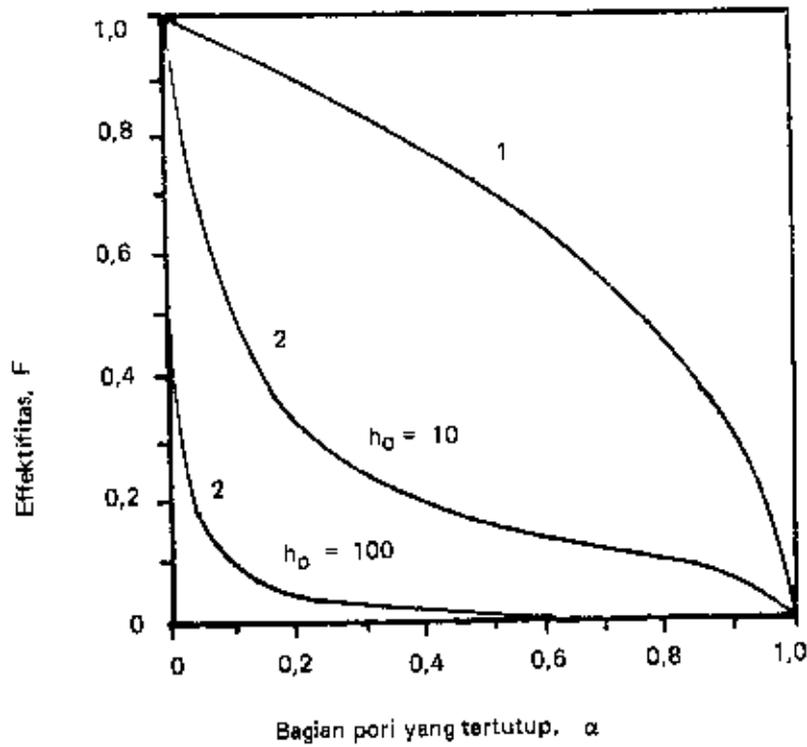
Grafik 2 : Pengaruh waktu kontak pada kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi (order dua).



Grafik 3 : Hubungan antara kadar asfalter, umpan dengan harga konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi



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



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

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

Daftar Pustaka

1. *Paul H. Emmet*
Catalysis, vol V, Rheinhold Publishing Co New York, 1957.
2. *Vi. Isagulijanch*
Khimije Nefte (in Russian) Izdatjelstwo Khimia, Moskow 1965.
3. *R.A. Flinn*
Hydr. Proc & Petr. Ref 42 (9), 129-132 (Sept. 1963).
4. *A.F. Krasukov*
Neftyannoi Koks (in Russian)
Gosyptehizdat, Moskow 1963.
5. *F. Audibert*
IFP Report 17, 194 (March 1970)
6. *S.A. Altahuler*
Nefteparab i Neftekhim, 6, 11-13 (1970)
7. *A. Wheeler*
Advances in Catalysis and relative 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).

STOP PRESS

Majalah tentang lingkungan hidup "CARAKA Lingkungan" sudah diintegrasikan ke dalam majalah "Lembaran Publikasi Lemigas". (L P L)

Dengan demikian Redaksi LPL menerima tulisan-tulisan yang biasa dikirimkan dan dimuat dalam majalah CARAKA Lingkungan.

Redaksi.