

HIDROTREATING

Oleh : Ir. A.S. Nasution MSc.

1. Pendahuluan

Proses hidrotreating adalah proses katalitik untuk menghilangkan hidrokarbon tak jenuh dan senyawa non-hidrokarbon, dan tujuannya adalah untuk mendapatkan mutu produk minyak yang lebih baik. Contoh hidrokarbon tak jenuh adalah olefin dan aromatik. Dan senyawa non-hidrokarbon yang juga dinamakan sebagai "impurities" atau kotoran adalah senyawa metal, senyawa non metal (S, O, N) dan asfalten. Lenyapnya kotoran-kotoran tersebut akan meningkatkan mutu dan stabilitas produk minyak, serta menghilangkan bau, sifat-sifat korosif dan juga mengurangi pencemaran udara. (Skema 1).

Yang kegunaannya ditunjukkan pada skema 2 berikut. Jadi proses hidrotreating ini adalah suatu proses katalitik pengolahan minyak yang cukup penting. Pada skema 3 berikut ditunjukkan pemakaian proses hidrotreating pada industri perminyakan.

2. Proses hidrotreating

2.1. Kondisi proses hidrotreating

2.1.1. Bahan baku

Jenis bahan baku yang dipakai pada proses hidrotreating ini cukup luas, yaitu mulai dari fraksi nafta sampai kepada residu dan juga minyak mentah. Sehubungan dengan residu dan minyak mentah mengandung asfalten yang merupakan suatu molekul besar dengan kadar metal S,O, dan N yang cukup tinggi (skema 4) maka proses hidrotreating dari kedua jenis bahan bakar ini cukup sulit. Pada tabel 1 berikut ditunjukkan jenis bahan bakar yang dipakai.

BAHAN BAKU

Tabel - 1

FRAKSI RINGAN
. Straight run naphtha
. Cracked naphtha
FRAKSI SEDANG
. Kerosin
. Avtur
. Gas Oil (Solar)
DISTILAT BERAT
. Distilat vakum
. Deasphalted Oil
MINYAK MENTAH DAN RESIDU

2.1.2. Kondisi operasi

Reaksi hidrotreating adalah reaksi antara hidrokarbon non hidrokarbon dengan hidrogen, maka semakin tinggi tekanan operasi reaksi hidrotreating pun akan naik.

Kondisi operasi hidrotreating yang tinggi dibutuhkan untuk mengolah umpan yang berat, hal ini disebabkan naiknya jenis melekul yang akan diolah serta viskositas dari umpan tersebut.

Pada tabel 2 berikut ditunjukkan kondisi operasi proses hidrotreating.

2.1.3. Katalis

Reaksi utama yang timbul pada proses hidrotreating adalah reaksi hidrogenasi senyawa hidrokarbon dan non hidrokarbon, maka inti aktif metal katalis saja yang banyak berperanan didalam reaksi tersebut.

Oleh sebab itu, katalis hidrotreating yang biasa dipergunakan tidak mempunyai inti asam yang tinggi, yaitu cukup Al_2O_3 saja dan jenis katalis hidrotreating komersil adalah: **inti aktif metal:** metal sulphida dan Co, Ni, Fe, Mo, W

Support: Al_2O_3 .

Pada tabel 3 berikut ditunjukkan jenis dan komposisi katalis hidrotreating komersil.

KONDISI OPERASI UMUM (1)

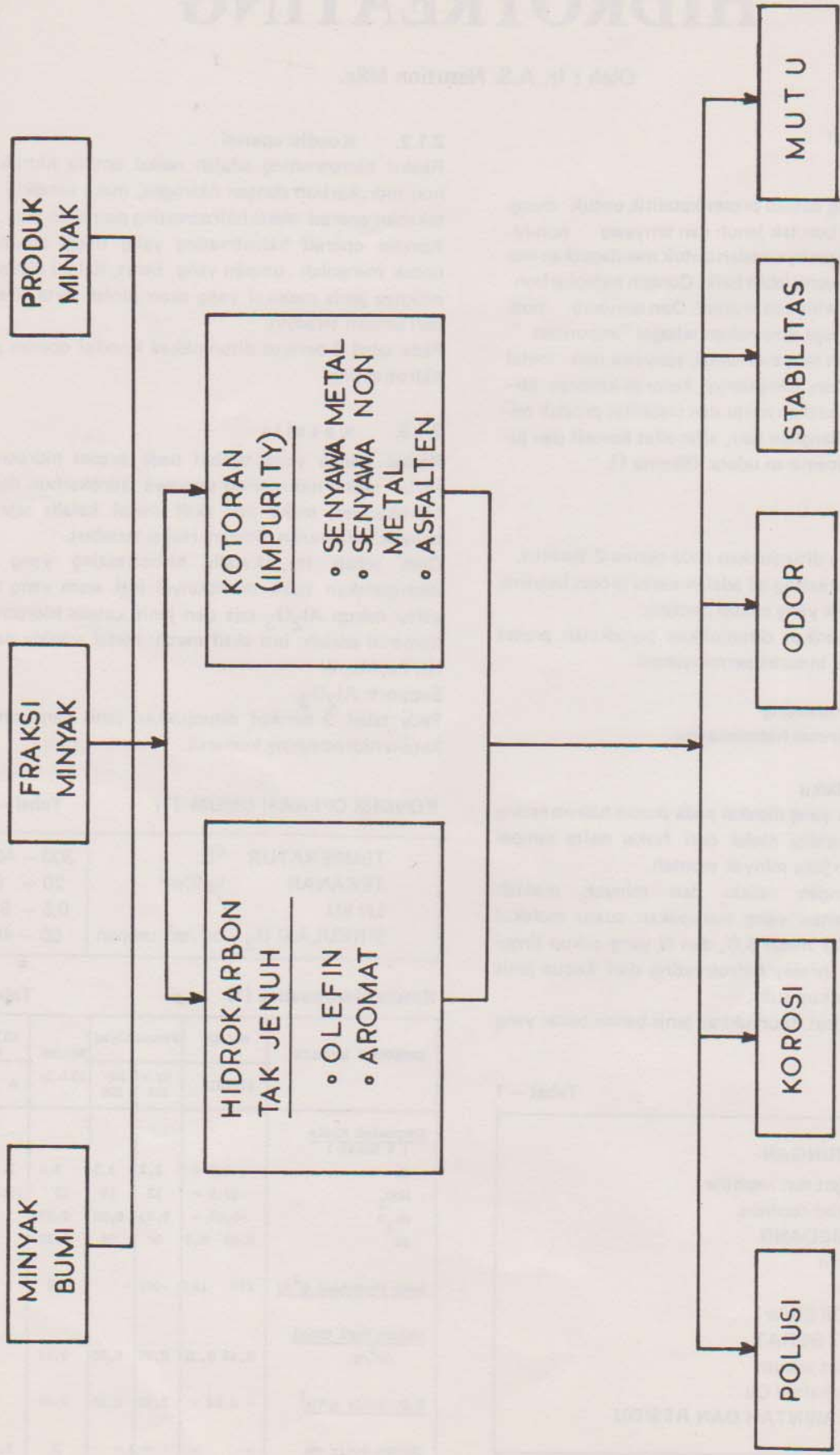
Tabel - 2

TEMPERATUR $^{\circ}C$	300 - 400
TEKANAN kg/Cm^2	20 - 60
LH SU	0,5 - 8,0
SIRKULASI H_2 m^2/m^2 umpan	60 - 400

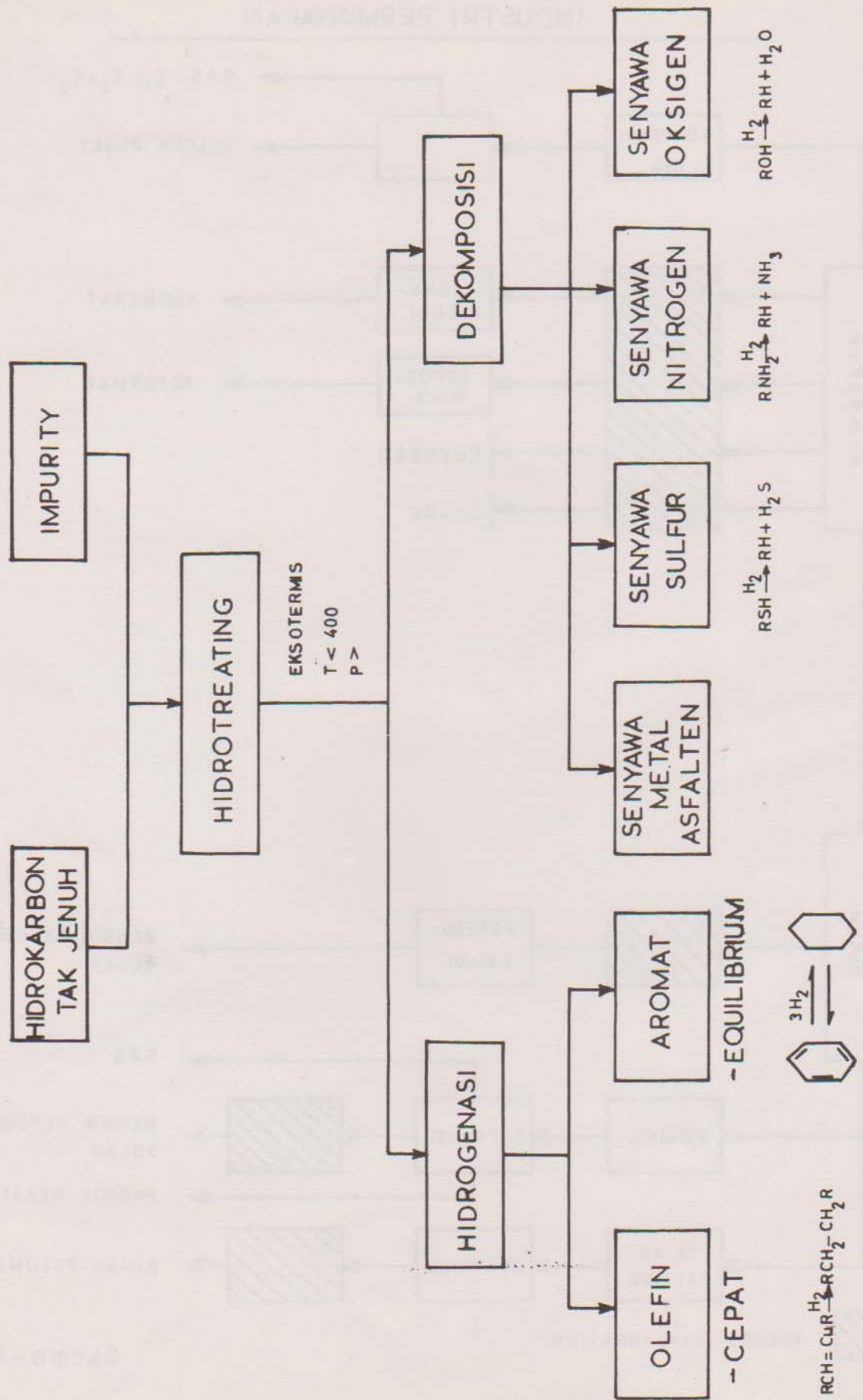
Katalis hidrotreating (1)

Tabel - 3

SPESIKASI KATALIS	NALCO		Procatalyse		Ketjen		Gildler 6.35	
	471/810		Hr-304	Hr-306	153.3p	A	B	
<u>Komposisi Kimia</u> (% Berat)								
Co	- 3,5 -		2,2	3,5	3,0	1,8	3,5	
MoO ₃	-12,5 -		12	19	15	10,2	10	
Na ₂ O	-0,05 -		0,03	0,09	0,07		0,04	
Fe	0,03 0,2		0	04	0,10		0,08	
<u>Luas Permukaan m^2/g</u>	270	153	-340	-	240			
<u>Volume Pori Total</u> Cm^3/g	0,48 0,32		0,75	0,65	0,53			
<u>B.D. Butir g/Cm^3</u>	- 0,68 -		0,50	0,55	0,69		0,88	
<u>Ukuran Butir mm</u>	-	-	- 3 -	-	3		3,2	6,35

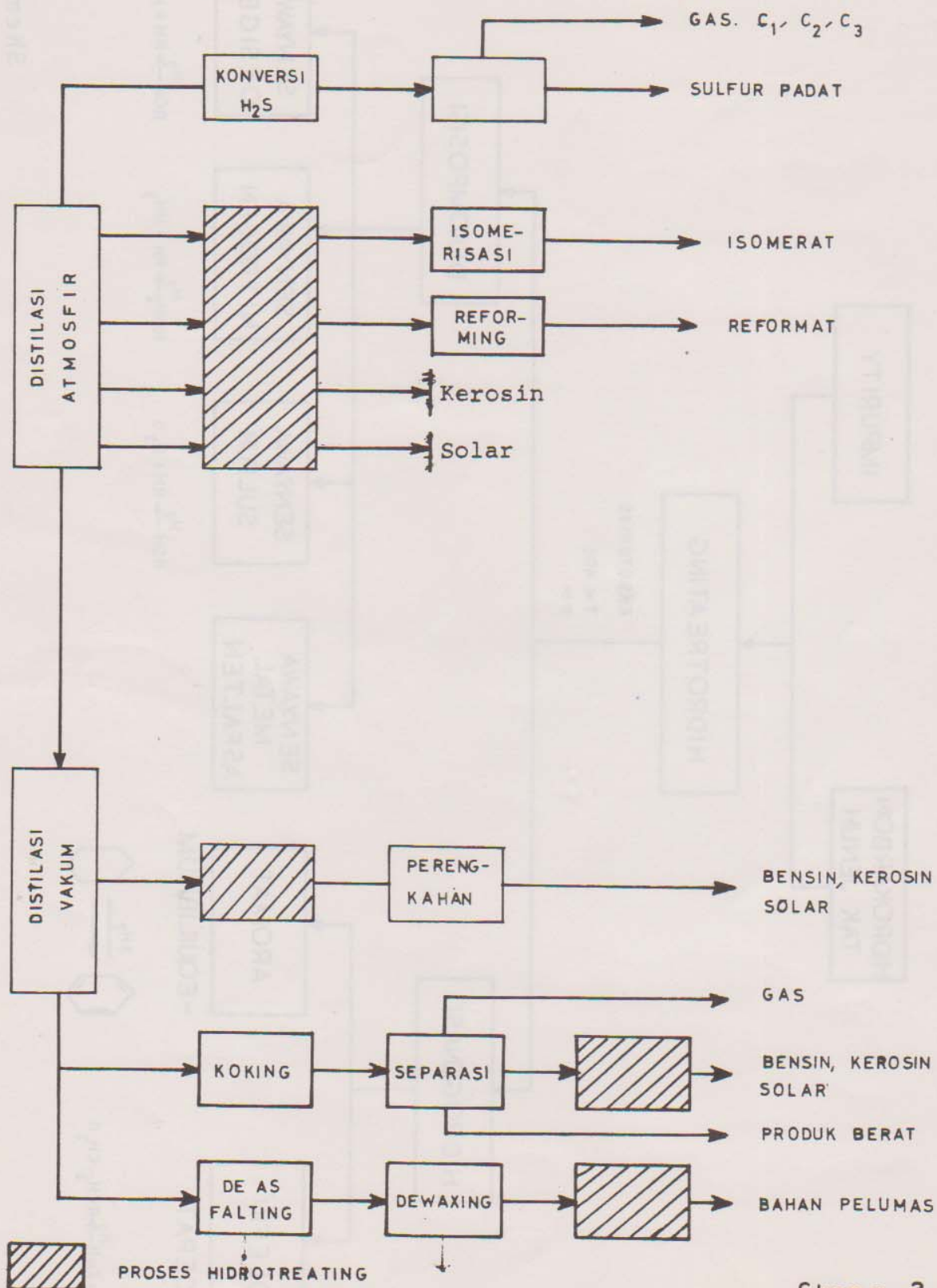


Skema - 1



Skema - 2

PEMAKAIAN PROSES HIDROTREATING PADA INDUSTRI PERMINYAKAN



Skema - 3

2.1.4. Proses hidrotreating komersil.

Proses hidrotreating komersil dapat dibagi dalam 2 (dua) jenis, yaitu:

- . Proses hidrotreating tanpa sirkulasi gas.
- . Proses hidrotreating dengan sirkulasi gas.

Proses hidrotreating tanpa recycle gas ini adalah satu proses dimana hidrogen yang dipakai adalah selalu murni (fresh) sedang pada proses hidrotreating, umpan hidrogen ini berasal dari campuran dari hidrogen murni dengan produk gas hidrotreating (atau sirkulasi gas).

Pada skema 5,6 berikut ditunjukkan kedua jenis skema proses hidrotreating tersebut.

2.2. Reaksi hidrotreating.

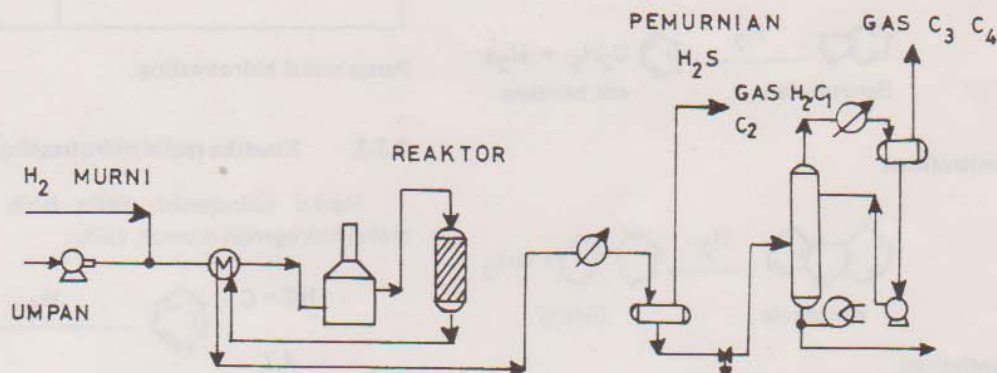
2.2.1. Jenis reaksi hidrotreating

Reaksi utama hidrotreating adalah reaksi hidrogenasi:

- . Sulfur, nitrogen dan oksigen menjadi H_2S , NH_3 dan M_2O masing-masing.
- . Senyawa asfalten.

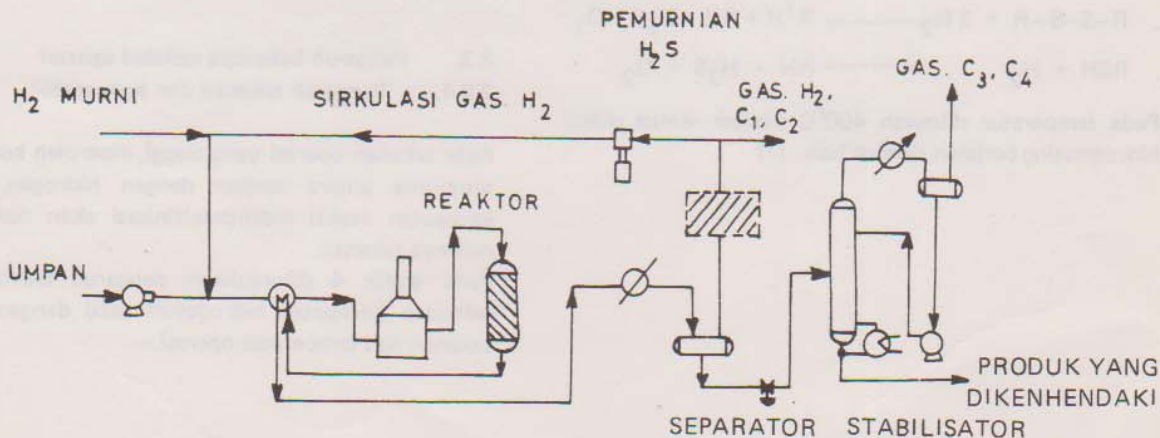
Yang jenis reaksinya adalah sebagai berikut:

**SKEMA PROSES HIDROTREATING
TANPA SIRKULASI
GAS H_2 (1)**



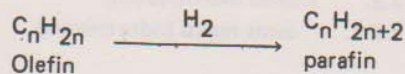
Skema-5

**SKEMA PROSES HIDROTREATING DENGAN
SIRKULASI GAS H_2 (1)**

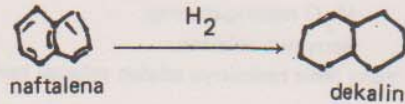


Reaksi utama proses hidrotreating

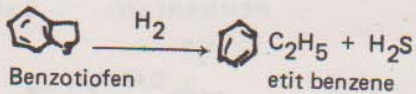
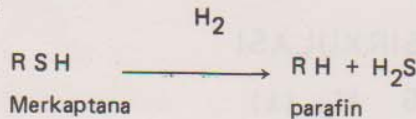
Hidrogenasi Olefin



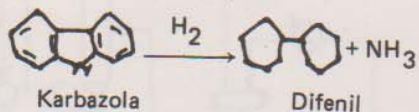
Hidrogenasi aromatis



Hidrosulfonisasi



Hidrogenasi nitro



Hidrodesulfatisasi

Reduksi asfaten
Reduksi kadar sulfur
Reduksi kadar metal.

2.2.2. Termodinamik reaksi hidrotreating

Reaksi hidrotreating adalah suatu reaksi eksotermis (tabel 4) dengan penambahan atau tanpa penambahan molekul:



Pada temperatur dibawah 400°C hampir semua reaksi hidrotreating berjalan dengan baik. (1)

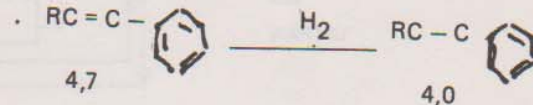
JENIS REAKSI	PANAS REAKSI		
	kkal/mole	kkal/mol H ₂	kkal/lt H ₂
SENYAWA SULFUR			
• Merkaptan $RSH \xrightarrow{H_2} RH + H_2S$	12,5	12,5	0,56
• Sulfida $R_1SR_2 \xrightarrow{H_2} R_1H + R_2H + H_2S$	27,0	13,5	0,60
• Tiopen $R_1C_4S \xrightarrow{4H_2} R_1^1H + H_2S$	65,0	16,25	0,72
• Disulfida $R_1SSR_2 \xrightarrow{3H_2} R_1H + R_2H + H_2S$	50,0	16,7	0,75
SENYAWA NITROGEN			
• Amina $RNH_2 \xrightarrow{H_2} RH + H_2O$	19,0	19,0	0,85
SENYAWA OKSIGEN			
• Alkohol $ROH \xrightarrow{H_2} RH + H_2O$	24,0	24,0	1,07
• Fenol $R-OH \xrightarrow{H_2} R-OH + H_2O$	16,0	16,0	0,71
• Eter $ROR^1 \xrightarrow{H_2} RH + R^1H + H_2O$	47,0	23,5	1,05

Panas reaksi hidrotreating.

Tabel - 4.

2.2.3. Kinetika reaksi hidrotreating.

Reaksi hidrogenasi olefin lebih cepat dari pada reaksi hidrogenasi aromatis, yaitu:



Reaksi hidrodesulfonisasi lebih mudah dari reaksi hidrogenasi aromatis. Pada grafik 1 berikut reaksi dari hidrodesulfonisasi dan hidrogenasi aromatis.

Dan pada grafik 2 berikut ditunjukkan kecepatan reaksi hidrogenasi aromatis dan berbagai senyawa nitrogen. Kecepatan reaksi dekomposisi senyawa lebih cepat dari pada kegiatan reaksi hidrogenasi (grafik 3).

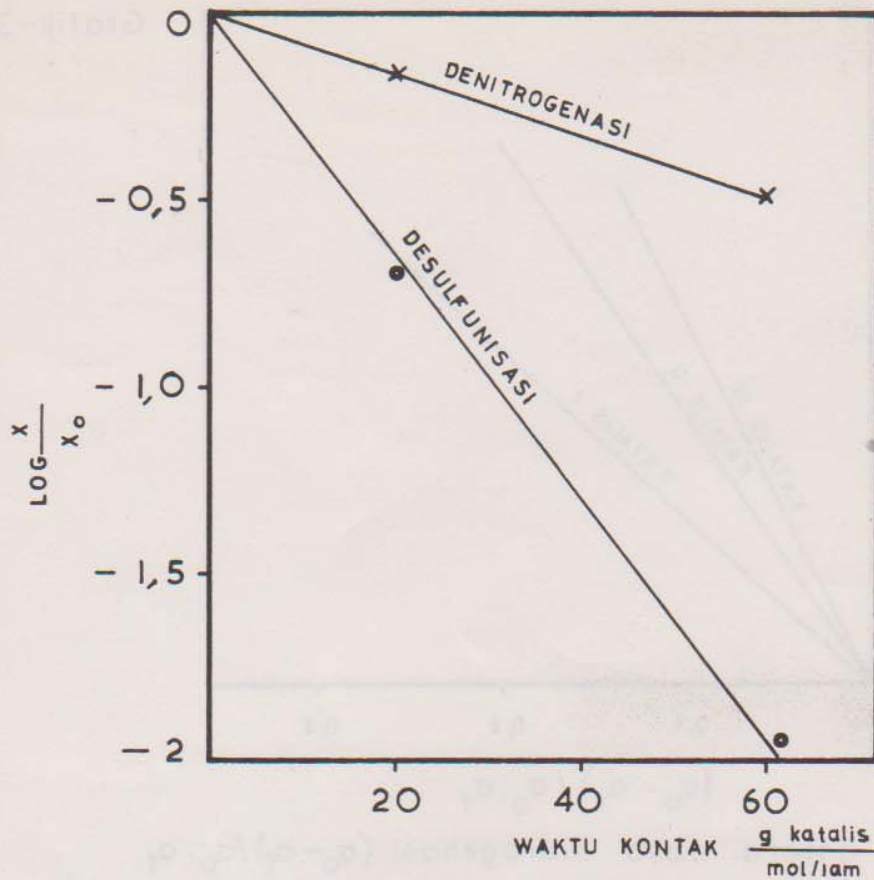
Kecepatan reaksi dekomposisi senyawa sulfur lebih cepat dari pada kegiatan reaksi hidrogenasi (grafik 3).

2.3. Pengaruh beberapa variabel operasi

2.3.1. Pengaruh tekanan dan temperatur

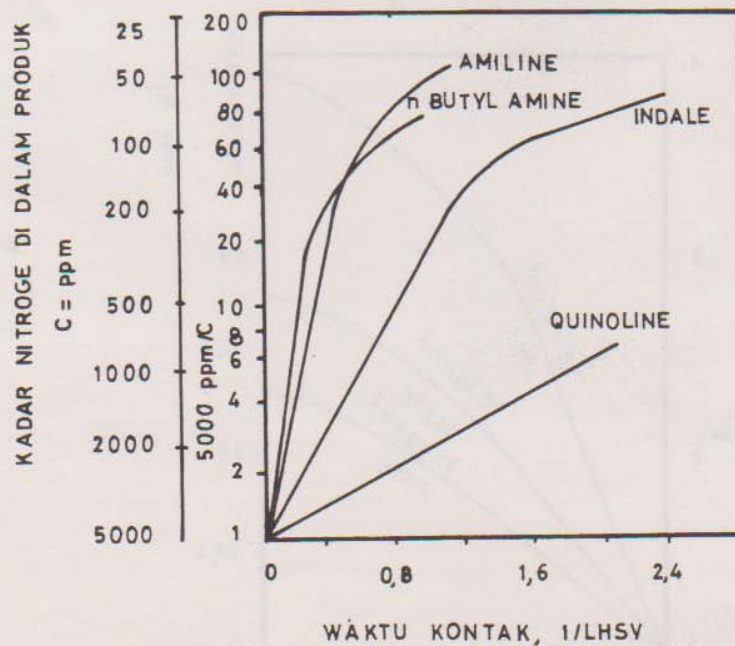
Pada tekanan operasi yang tinggi, diperoleh kontak yang sempurna antara umpan dengan hidrogen, sehingga kecepatan reaksi hidrodesulfonisasi akan naik dengan naiknya tekanan.

Pada grafik 4 ditunjukkan pengaruh waktu kontak terhadap kecepatan hidrodesulfonisasi dengan berbagai tekanan dan temperatur operasi.---



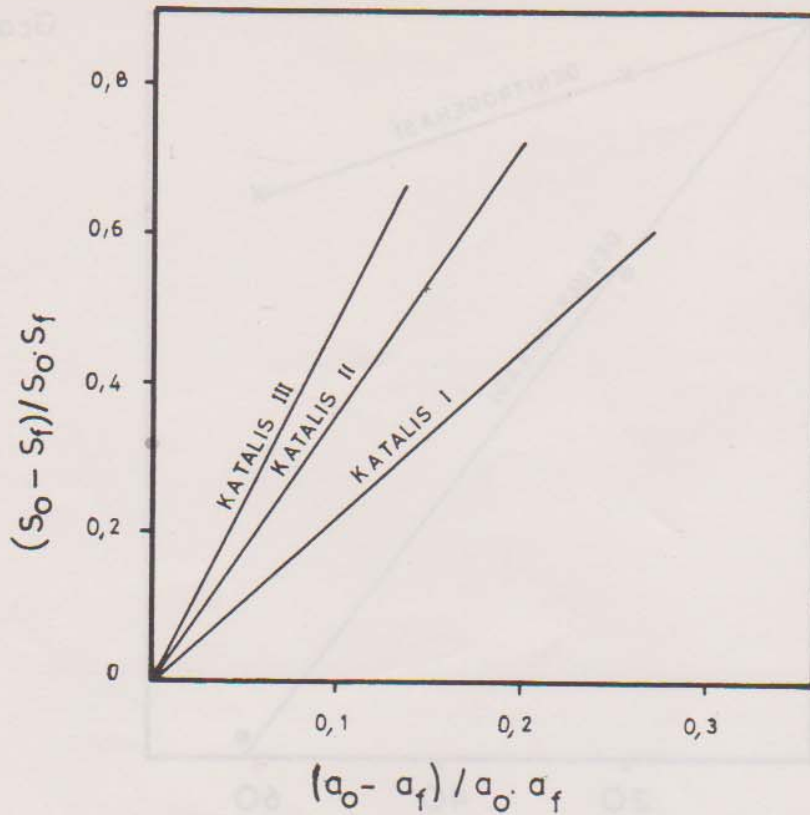
Grafik - 1

PENGARUH WAKTU KONTAK PADA DESULFUNISASI DAN DENITROGENASI 3



Grafik - 2

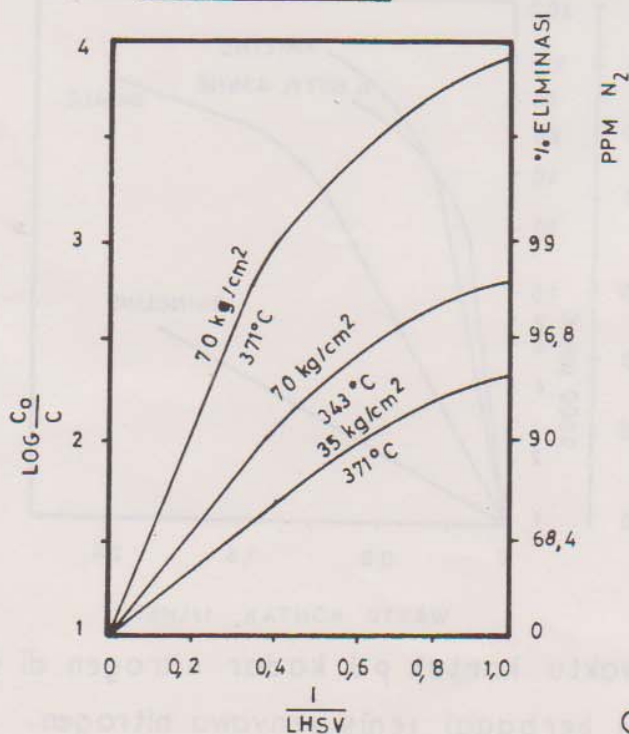
Pengaruh waktu kontak pd kadar nitrogen di dalam produk dari berbagai jenis senyawa nitrogen.



Grafik-3

Hubungan antara daya hidrogenasi $(a_0 - a_f) / a_0 \cdot a_f$ dengan daya desulfonisasi $(S_0 - S_f) / S_0 \cdot S_f$ 5

CRACKED-GAS-OIL-204-354°C
360 ppm - N₂ (1)



Grafik - 4

2.3.2. Pengaruh jenis bahan baku

Makin berat bahan baku maka senyawa sulfur didalamnya semakin besar pula, sehingga reaksi hidrodessulfurisasi molekul sulfur tersebut semakin sulit, jadi derajat desulfurisasi menurun dari: nafta < Kerosi < solar < destuavake < residu

Derajat desulfurisasi menurun pula jika kadar sulfur mula-mula didalam bahan baku rendah. Kadar asfalten yang tinggi didalam bahan baku dapat pula menurunkan derajat desulfurisasi. Pada tabel 5 berikut ditunjukkan derajat desulfurisasi dari beberapa jenis umpan. Perbandingan derajat desulfurisasi dari beberapa bahan baku. (1)

Tabel - 5

	Kadar sulfur % berat		Hidrodessulfurisasi %
	Umpan	Produk	
Nafta	0,138	0,008	94,2
Kerosin	1,98	0,02	99
Solar	1,08	0,06	94,4
Distriat vakum	2,11	0,22	89,6
Minyak pelumas	0,2	0,06	70
Minyak mentah	6,8	1,8	73,1
Residu vakum	3,1	1,5	52,6

2.3.3. Pengaruh jenis katalis

Tiga jenis katalis komersial, (I, II, III) telah dipakai pada suatu proses hidrotreating dan diperoleh hasil sebagai berikut:

Kecepatan reaksi desulfurisasi ($S_o - S$)/ S_oS menurun dan I (20%) < II (35%) < III (50%), hal ini disebabkan aktifitas inti metal katalis hidrotreating naik dari katalis III > II > I (Grafik 3).

3. Penelitian proses hidrotreating di PPTMGB "LEMIGAS".

3.1. Pengaruh jenis bahan baku.

Proses hidrodessulfurisasi dari berbagai jenis bahan baku telah dilakukan, yaitu:

- Bahan baku distilat vakum dan residu.
- Gas oil dengan berbagai kaitan asfalten.

3.1.1. Bahan baku distilat vakum dan residu

Distilat vakum, residu atmosfer dan residu vakum telah dipakai sebagai bahan baku pada proses hidrodessulfurisasi, yang data-nya ditunjukkan pada

grafik 5 berikut.

Energi aktivasi reaksi desulfurisasi dari berbagai jenis umpan.

3.1.2. Gas Oil dengan berbagai kadar asfalten.

Untuk meneliti pengaruh asfalten pada kecepatan reaksi desulfurisasi, telah dilakukan suatu seri penelitian dari bahan baku gas oil yang dicampur dengan asfalten dari 10, 20 dan 31,3% berat.

Pengaruh waktu kontak pada kecepatan desulfurisasi dari ketiga jenis bahan baku tersebut ditunjukkan pada grafik 6 berikut.

Dari pada grafik 6 tersebut diatas ditunjukkan dimana pengaruh asfalten tersebut pada kecepatan reaksi desulfurisasi adalah cukup besar, dimana untuk waktu kembali 101 jam, kecepatan reaksi desulfurisasi bahan baku yang masing-masing mengandung asfalten 10, 20 dan 313% berat minimum dan 0,45, 0,15, dan 0,075. (6).

3.2. Pengaruh diameter butir katalis.

Porositas katalis memegang peranan penting untuk suatu proses bahan baku berat.

Untuk meneliti pengaruh diameter butir katalis, telah dilakukan percobaan proses desulfurisasi dari residu atmosfer dengan 3 jenis katalis yang berdiameter : 1,45, 1,92, dan 2,14 mm.

Pengaruh waktu kontak pada kegiatan reaksi desulfurisasi dan ke 3 jenis katalis tersebut ditunjukkan pada grafik 7 berikut.

Dari data grafik 7 tersebut diatas dapat dilihat dimana bila diameter butir katalis besar maka kecepatan reaksi dekomposisi sulfur menurun.

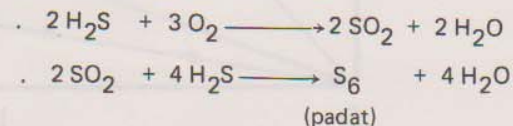
Hal ini disebabkan antara lain pada butir katalis yang besar, mekul residu sulit berdiffusi kedalam pori, dibandingkan pada butir yang kecil, sehingga tidak semua permukaan katalis dapat berfungsi.

4. Proses eliminasi gas H_2S .

Gas H_2S yang dihasilkan pada proses hidrodessulfurisasi tidak boleh dibuang ke udara.

Oleh sebab itu gas H_2S tersebut harus dikonversi menjadi satu zat cair (H_2SO_4) atau zat padat (sulfur padat).

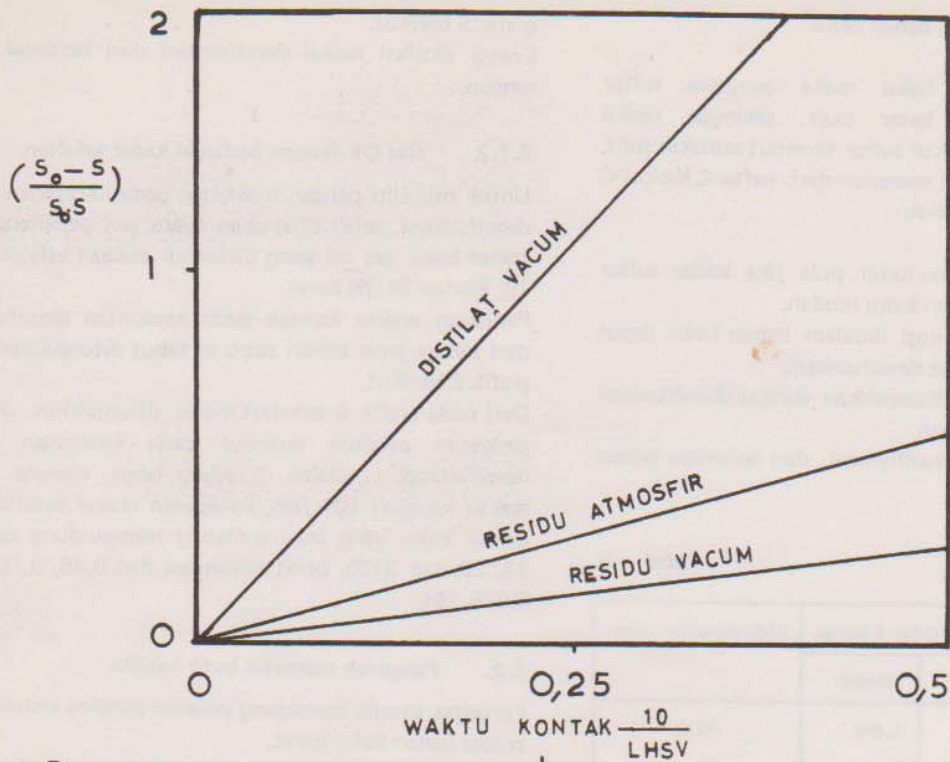
Pengolahan Gas H_2S menjadi sulfur padat dapat diperoleh dengan bantuan reaksi oksidasi dengan mekanisme sebagai berikut: (2)



Reaksi oksidasi gas H_2S ini exotermis.

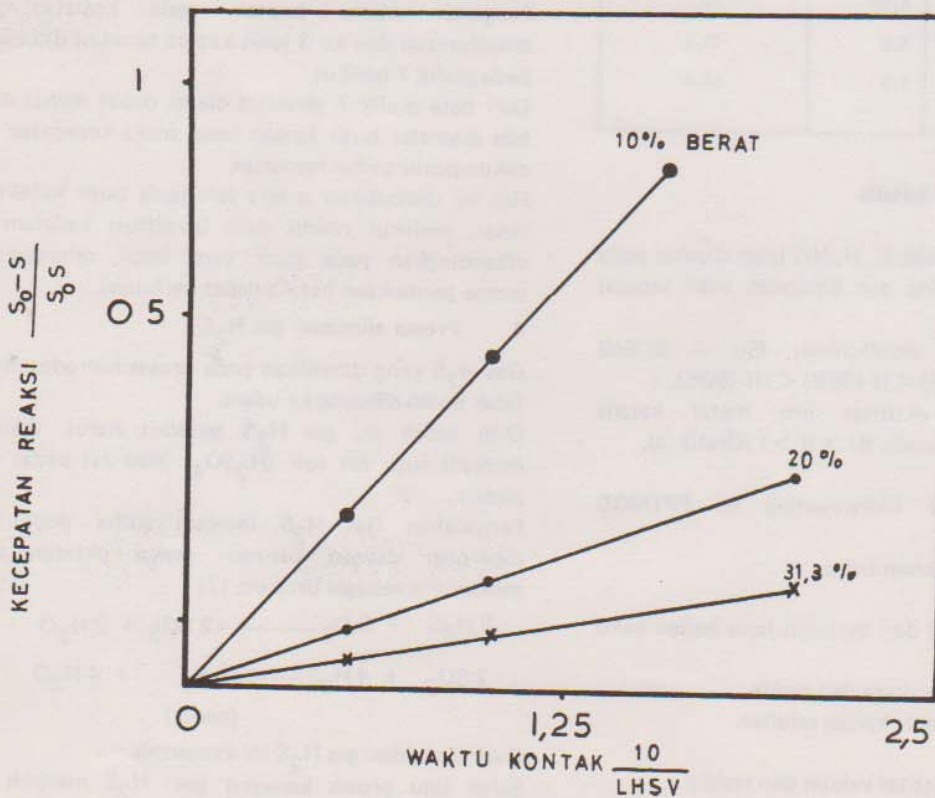
Salah satu proses konversi gas H_2S menjadi sulfur padat adalah proses konversi katalitik.

— Dry - bed catalytic conversion dari (proses modified Claus).



Grafik-5

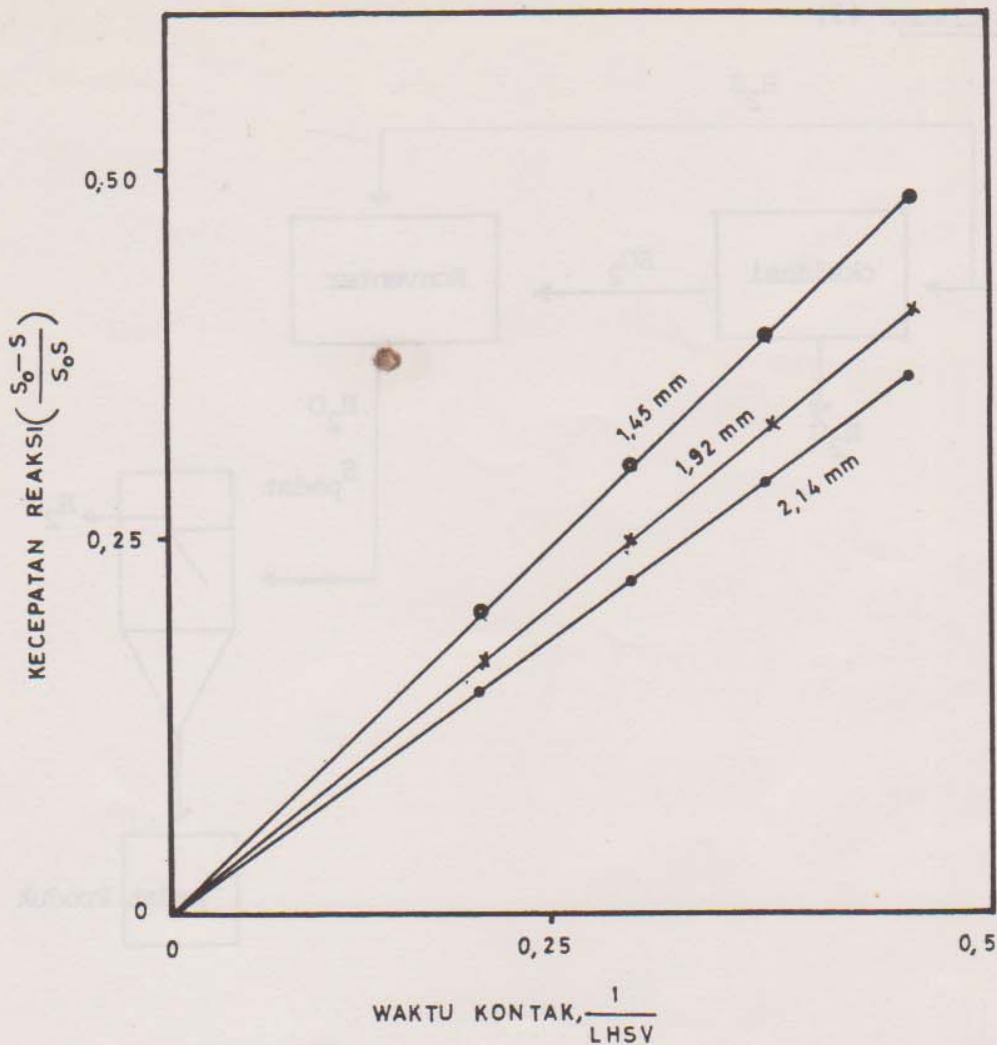
Pengaruh waktu kontak ($\frac{1}{LHSV}$) pada kecepatan reaksi desulfonisasi dari berbagai bahan baku. (4)



Grafik-6

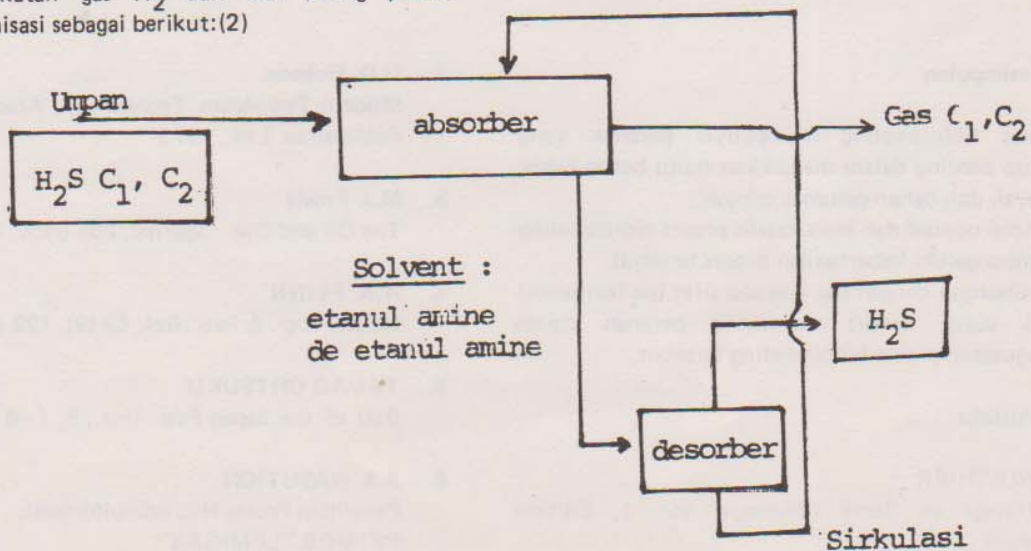
Pengaruh waktu kontak pd kecepatan reaksi desulfonisasi gas oil dg berbagai kadar asfalten. (4)

Grafik-7

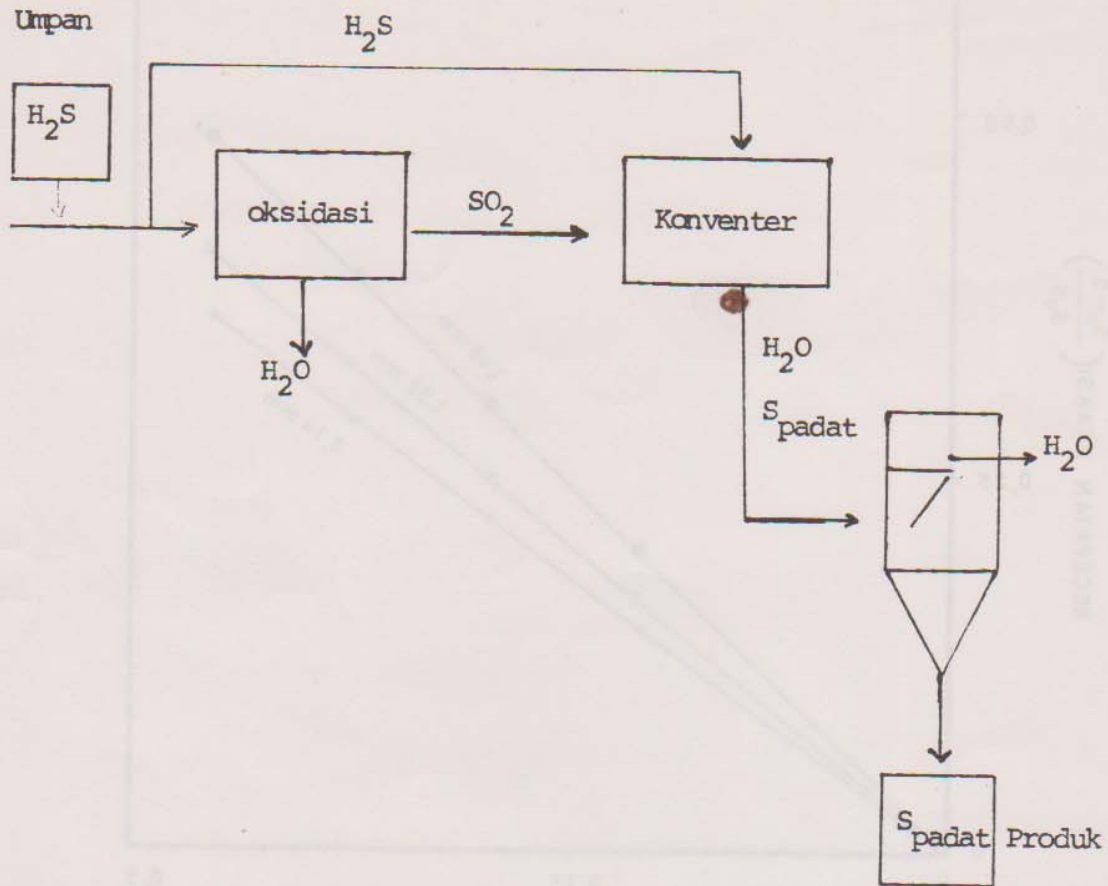


Pengaruh waktu kontak ($\frac{1}{LHSV}$) pada kecepatan reaksi desulfonisasi S_0-S/S_0S dari beberapa diameter katalis. (4)

Proses pengikatan gas H_2 dari Gas buang proses hidrodesulfonisasi sebagai berikut: (2)



Proses modified Claus. (5)



5. Kesimpulan

- * Proses hidrotreating mempunyai peranan yang cukup penting dalam menaikkan mutu bahan bakar minyak dan bahan pelumas minyak.
- * Kondisi operasi dan jenis katalis proses hidrotreating mempengaruhi keberhasilan proses tersebut.
- * Sehubungan dengan itu, evaluasi sifat (performance) dari suatu katalis memegang peranan dalam penguasaan proses hidrotreating tersebut.

Daftar Pustaka

<p>1. P. WUITHIER Raffinage et Genie Chimique, vol. 1, Edition Technik.</p>	<p>2. G.D. Hobson Modern Petroleum Technology, Academic Science Publication Ltd., 1973</p>
<p>3. M.J. Fowle The Oil and Gas Journal, 209. (Nov. 1947)</p>	<p>4. R.A. FLINN Hydr. Progr. & Petr. Ref, 42 (9), 129 (Sep. 1963)</p>
<p>5. TADAO OHTSUKU Bull. of the Japan Petr. Inst., 9, 1-6 (March 1967)</p>	<p>6. A.S. NASUTION Penelitian Proses Hidrodesulfonisasi. PPTMGB "LEMIGAS".</p>