

Efektivitas Katalis Padat Berpori pada Proses Hidrokonversi

Oleh:

A.S. Nasution dan E. Jasjfi

I. PENDAHULUAN

Persyaratan dan pemakaian produk-produk minyak dari tahun ke tahun naik mengikuti laju pembangunan, sehingga proses pengolahan minyak bumi secara klasik tidak dapat lagi di pertahankan. Pemakaian proses pengolahan minyak modern, yang terdiri atas proses katalitik berteknologi tinggi tidak dapat ditawar-tawar lagi dewasa ini. Katalis mempunyai peranan penting untuk mengarahkan mekanisme reaksi utama yang timbul pada proses katalitik tersebut. Mekanisme reaksi katalitik heterogen yang memakai katalis padat berpori dapat dibagi dalam tiga tahap berikut:

- Difusi umpan dari fase *bulk* ke dalam pori katalis;
- Adsorpsi dan reaksi umpan pada inti-inti aktif di permukaan katalis;
- Difusi hasil reaksi dari dalam pori katalis ke fase *bulk*.

Tahap pertama dan ketiga dari mekanisme reaksi katalitik tersebut adalah peristiwa fisika yang dipengaruhi oleh sifat pori (porositas) katalis padat. Jika porositas katalis baik, maka hampir semua permukaan katalis padat itu dapat dicapai umpan, sehingga efektivitas katalis padat berpori tersebut dapat mendekati 1 (satu) efektivitas katalis padat berpori ini tergantung dari harga modulus Thiele.^(2,3)

Porositas katalis padat ini mempengaruhi laju reaksi, diantaranya order reaksi, energi aktivasi reaksi dan juga selektivitas reaksi^[4,5]. Untuk mempelajari efektivitas katalis padat berpori pada proses hidrokonversi maka telah dilakukan satu seri percobaan proses hidrokonversi dari berbagai jenis umpan dan ukuran butir katalis, dengan bantuan alat *autoclave* dan *Catatest Unit*.

II. PERCOBAAN

Untuk dapat mengikuti pelaksanaan percobaan efektivitas katalis padat berpori pada proses hidrokonversi ini terlebih dahulu diuraikan mengenai:

- Bahan-bahan,
- Peralatan.

A. *Bahan-bahan*

Bahan baku pada penelitian ini adalah fraksi minyak Kuwait, yaitu distilat vakum, *deasphalted oil*, residu atmosfer dan residu vakum.

Gas hidrogen murni diperoleh dari hasil elektrolisis air yang kemudian dimurnikan lebih dahulu dari kotoran oksigen dengan melewati gas hidrogen tersebut pada katalis Deoxo, dan air yang terbentuk dari hasil reaksi $O_2 + H_2$ dikeringkan pada *molecular sieve*. Dengan demikian gas hidrogen tersebut mempunyai kemurnian 99,8% mol dan bebas dari uap air dengan kadar oksigen mendekati nol.

Katalis yang dipakai pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Co-Mo/ Al_2O_3 untuk proses hidrodessulfurisasi dengan ukuran butir katalis 1,45mm, 1,92mm dan 2,14 mm.
- Ni-Mo/ Al_2O_3 - SiO_2 untuk proses hidrokraking dengan ukuran butir katalis 2,5 mm dan 5 mm.

B. *Peralatan*

Dalam penentuan efektivitas katalis padat berpori pada proses hidrokonversi ini telah dipakai 2 (dua) jenis alat berikut:

- Alat *Autoclave Unit*: Untuk proses hidrodessulfurisasi.
- Alat *Catatest Unit*: Untuk proses hidrokraking.

1. Alat Autoclave Unit

- Skema dan kondisi operasi alat *Autoclave Unit* ini ditunjukkan masing-masing pada Gambar 1 dan Tabel 1
- Umpan dan katalis dimasukkan ke dalam reaktor, lalu reaktor tersebut dipasang pada unit.
- Reaktor dipanasi sampai pada temperatur 150°C, lalu gas hidrogen dialirkan kedalam reaktor sampai pada tekanan operasi.
- Kemudian reaktor diayun dengan kecepatan 200 rpm dan temperatur operasi dinaikkan dengan kecepatan $\pm 30^\circ\text{C}/\text{jam}$.
- Setelah dicapai kondisi operasi, maka diambil contoh (So).
- Kemudian lainnya contoh diambil (S_1, S_2, \dots, S_n) dan dianalisis kadar sulfurnya dengan memakai metode ASTM.
- Waktu percobaan selama 10 jam.

2. Alat Catatest Unit

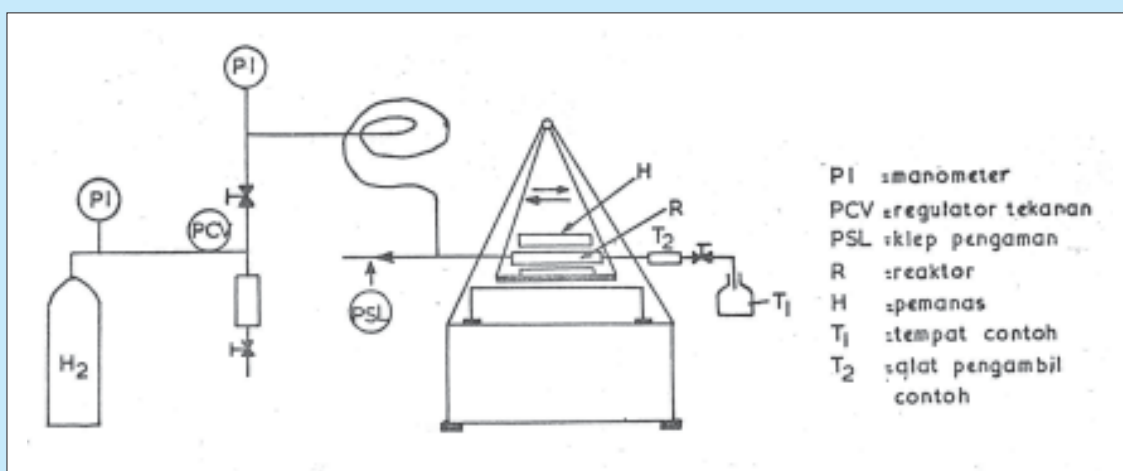
- Skema dan kondisi *Catatest Unit* ditunjukkan masing-masing pada Gambar 2 dan Tabel 6.
- Reaktor diberi tekanan dengan mengalirkan gas H_2 sampai pada tekanan operasi.
- Temperatur reaktor dinaikkan

sampai 250°C, kemudian umpan dipompakan ke dalam reaktor.

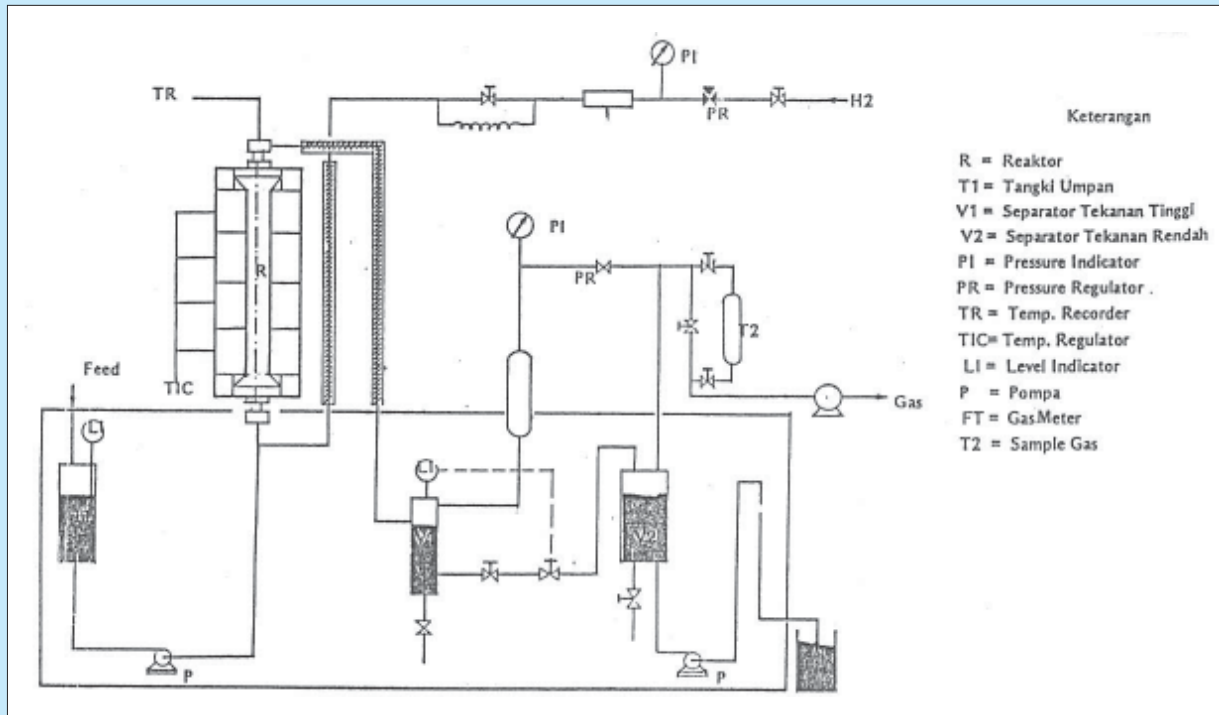
- Kemudian temperatur reaktor dinaikkan sampai pada temperatur operasi dengan kecepatan $\pm 30^\circ\text{C}/\text{jam}$.
- Berat jenis produk cair ditentukan setiap 4 jam sekali dan percobaan dimulai setelah diperoleh berat jenis produk cair yang konstan. Waktu total percobaan ± 200 jam.
- Setiap percobaan ditentukan jumlah umpan produk gas dan cair kemudian produk tersebut dianalisis.

Tabel 1
Kondisi percobaan alat *Auto Clave*

Umpan	gr	± 200
Tekanan	Kg/cm ²	100
Kecepatan agitasi reaktor	rpm	200
Katalis untuk:	% berat	
Umpan distilat vakum Kuwait		5
deasphalted oil Kuwait		10
Umpan residu atmosfer Kuwait		
residu vakum Kuwait		
Temperatur	°C	375



Gambar 1
Alat Auto Clave



Gambar 2
Alat unit Catatest

III. HASIL PENELITIAN DAN DISKUSI

Hasil penelitian efektivitas katalis padat berpori pada proses hidrokonversi distilat vakum Kuwait ditunjukkan untuk penentuan tiga topik berikut;

- Pengaruh ukuran molekul umpan pada proses hidrodesulfurisasi;
- Pengaruh ukuran butir katalis pada proses hidrodesulfurisasi;
- Pengaruh ukuran butir katalis pada proses hidrokraking.

A. Pengaruh ukuran molekul umpan pada proses hidrodesulfurisasi

Hasil penelitian proses hidrodesulfurisasi dari berbagai jenis umpan ditunjukkan pada Tabel 2 dan 3. Hasil penelitian tersebut menunjukkan bahwa harga konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi ($k_{375^{\circ}\text{C}}$) menurun dengan naiknya ukuran molekul umpan, yaitu: distilat vakum > deasphalted oil > residu atmosfer > residu vakum.

Tabel 2
Proses hidrodesulfurisasi dari berbagai jenis umpan

Jenis umpan	Waktu kontak t.10 jam	HDS %
Distilat vakum Kuwait (KVGO)	0,63	40,3
	1,20	58,5
	2,75	69,2
Deasphalted oil Kuwait (KDO)	0,80	34,2
	1,30	43,1
	1,80	50,3
	2,45	60,4
Residu atmosfer Kuwait (KRC)	0,70	27,2
	2,75	48,40
	3,80	59,1
	6,10	68
Residu vakum Kuwait (KVR)	0,90	16,1
	2,00	30,2
	3,10	46,0
	4,30	56,2

Tabel 3
Konstanta kecepatan reaksi hidrosulfurisasi (k) dari berbagai jenis umpan

Umpan	$k_{375^{\circ}\text{C}}$
KVGO	4,12
KDO	1,42
KRC	1.12
KVR	0,54

Tabel 5
Konstanta kecepatan reaksi hidrosulfurisasi dari berbagai jenis umpan

Jari-jari katalis R = m	Konstanta kecepatan reaksi pada 375°C $k_{375^{\circ}\text{C}}$
1,45	0,98
1,92	0,81
2,14	0,71

Tabel 4
Proses hidrosulfurisasi distilat vakum dengan berbagai ukuran katalis

Ukuran katalis mm	Waktu kontak t.10 jam	HDS %
1,45	2,30	10
	1,40	36
	3,20	51
	4,90	60
1,92	0,25	6
	1,50	28
	2,80	45
	4,60	56
2,14	0,30	4
	1,90	32
	2,80	45
	4,40	53
	5,80	56

Tabel 6
Konversi umpan proses hidrokraking kondisi operasi alat catatest

Kondisi Operasi alat catatest

- Kecepatan umpan LHSV = 0,46 vol/vol jam
- Tekanan kg/cm^2 = 125 kg/cm^2
- Rasio H_2 / HC = 1000 lt/lt

Diameter Katalis mm	Temperatur $^{\circ}\text{C}$	Konversi Umpan % berat
5 mm	390	35,35
	400	50,08
	4100	60,12
	420	78,05
2,5 mm	400	33,66
	410	50,2
	420	62,6

Penurunan harga konstanta kecepatan reaksi hidrosulfurisasi dengan naiknya ukuran molekul umpan disebabkan antara lain oleh penurunan laju difusi molekul umpan (D_e) dari fase *bulk* ke dalam pori katalis tersebut yaitu sebagai berikut;

- Penurunan harga D_e ini akan menaikkan harga modulus Thiele (h) dari katalis padat berpori tersebut (2,3) yaitu $h = f \left(\left[\frac{1}{D_e} \right]^{1/2} \right)$
- Naiknya harga modulus Thiele ini dapat menurunkan konsentrasi umpan di sepanjang pori (permukaan) katalis; hal ini jelas akan dapat menurunkan kecepatan reaksi hidrosulfurisasi.

(2,3) atau dengan kata lain efektivitas pori katalis menurun dengan naiknya ukuran molekul umpan.

B. Pengaruh ukuran butir katalis pada proses hidrosulfurisasi

Hasil percobaan proses hidrosulfurisasi distilat vakum Kuwait dengan berbagai ukuran butir katalis ditunjukkan pada Tabel 4 dan 5. Data penelitian tersebut menunjukkan bahwa semakin kecil ukuran butir katalis, maka semakin besar konstanta kecepatan reaksi hidrosulfurisasi.

Hal ini disebabkan antara lain oleh penurunan konsentrasi umpan di dalam pori katalis karena kecepatan difusi molekul umpan dari fase *bulk* ke

dalam pori katalis yang berukuran besar akan berkurang. Jadi permukaan pori dari katalis yang berukuran besar tidak dapat dicapai sepenuhnya oleh umpan sehingga efektivitas katalis padat berpori tersebut akan rendah dari 1 ($F < 1$). Dan hasil percobaan ini didukung pula oleh data penelitian terdahulu. (7,8,10).

Hubungan antara konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi (k) dengan ukuran butir katalis padat berpori (R) diperoleh sebagai garis lurus yaitu:

Karena harga $0,09 \ll 1$ maka persamaan di atas dapat disederhanakan menjadi:

$$R \sqrt{k} = 1,57 (+ \text{kons tan})$$

Penelitian proses hidrodesulfurisasi distilat vakum Kuwait tersebut dengan berbagai jenis ukuran katalis memberikan harga hasil perkalian antara kebalikan kali ukuran butir katalis ($1/R$) dengan akar dari konstanta kecepatan reaksi (\sqrt{k}) adalah 1,57 (konstant)

Modulus Thiele

$$h = \frac{R}{3} \left(\frac{k P_p}{D_e} \right)^{1/2} \text{ atau } R \sqrt{k} = 3 h \left(\frac{D_e}{P_p} \right)^{1/2} \quad (1,9).$$

Untuk katalis sejenis (hidrodesulfurisasi), pada temperatur tetap harga difusi efektif (D_e) akan tetap sehingga $3 h \left(\frac{D_e}{P_p} \right)^{1/2}$ akan konstan

Jadi modulus Thiele dapat ditulis menjadi $R \sqrt{k} =$ konstan, yang identik dengan hasil penelitian proses hidrodesulfurisasi tersebut Laju reaksi (r) yang dipengaruhi oleh porositas katalis dapat ditulis:

$$r = F k C_o^n \text{ dan efektivitas pori } F = \frac{1}{h} \tan h h [4,5].$$

Kenaikan harga Modulus Thiele $h \gg 1$ dengan penurunan laju difusi tersebut, akan memberikan harga $\tanh h \approx 1$, sehingga F , di mana atau $F \approx$

$$, \text{ di mana } h = f \left(k^{1/2} \right) \text{ atau } F = F = fck)^{-1/2}.$$

Maka laju reaksi dapat ditulis menjadi $r = k^{1/2} C_o^n$ yang menurunkan harga energi aktivitas reaksi dengan pengaruh porositas katalis dari

E sampai $E/2$. ($k^{1/2} = A^{1/2} e^{-E/RT}$), yang mendukung hasil penelitian proses hidrokraking tersebut.

Laju difusi besar memberikan harga modulus Thiele kecil $h \ll 1$ dan maka $\tanh h = h$, sehingga factor efektivitas pori $F = 1$ yaitu porositas katalis baik di mana semua pori dapat dimasuki oleh umpan.

IV. KESIMPULAN

- Efektivitas katalis padat berpori pada proses hidrokonversi dipengaruhi oleh ukuran molekul umpan dan ukuran butir katalis
- Molekul umpan dan butir katalis, yang berukuran besar dapat menurunkan laju difusi umpan dari fase bulk ke dalam pori katalis sehingga efektivitas katalis tersebut menjadi rendah ($F < 1$)
- Penurunan energi aktivasi reaksi dengan katalis berukuran besar menunjukkan suatu indikasi adanya pengaruh laju difusi umpan dari fase bulk ke dalam pori katalis tersebut.
- Efektivitas katalis padat berpori dapat mendekati 1 ($F \approx 1$), jika kecepatan difusi umpan dari fase bulk ke dalam pori katalis lebih besar daripada kecepatan reaksi umpan pada inti-inti aktif katalis.

KEPUSTAKAAN

1. Smith, J.M., (1970), Reaction and Diffusion within Porous Catalysts: Internal Transport Process, Chemical Engineering Kinetics, Mc Graw-Hill Book Company, New York.
2. Thiele, E.W., (1939), Ind, Eng, Chem 31,916.
3. Aris, R., (1957), Chem, Eng Sci, 6,262.
4. Prater C.D., (1954), Advances in Catalysts, vol 6,143.
5. Thomas, J.M. and Thomas N.M, (1967), Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis, Academic Press, London.
6. Weisz, P.B., (1959), Chem Eng. Prog, Symps. Series, No. 25, 55, 29.
7. Hick, J.S., (1962), Chem,Eng.Sci. 17, 265.
8. Montarnal, R., (1996), Etude de l'influence des phenomenes diffusionnels dans la texture des

- catayseurs a repartition poreuse double, Thesis de l' Universite de Paris, Mei 18.
9. Levensipel, O., (1974), Chemical Reaction Engineering, Wiley Eastern Private Ltd, New Delhi.
 10. Wheeler, A., (1951), Reaction Rates and Selectivity in Catalyst Pores, Advances in Catalysis, vol III, page 249 Academic Press Inc, New York. •