

# PENGARUH KADAR LOGAM NIKEL TERHADAP AKTIVITAS KATALIS Ni/ZEOLIT-Y DALAM REAKSI HIDRORENGKAH MINYAK BUMI

*THE EFFECT OF Ni CONTENT TOWARDS Ni/Y-ZEOLITE  
CATALYTIC ACTIVITIES FOR CRUDE OIL HYDROCRACKING*

Catherina M. Bijang<sup>1</sup>, Yateman Arryanto<sup>2</sup>, Wega Trisunaryanti<sup>2</sup>

Program Studi Ilmu Kimia  
Program Pascasarjana Universitas Gadjah Mada

## ABSTRACT

Study about the effect of Ni content towards Ni/Y-Zeolite catalytic activities for hydrocracking of crude oil has been carried out. The preparation method used was ion exchange method by using the nickel nitrat solution in various concentrations. The catalyst was activated by calcinizing in a flow of nitrogen for 5 hours at 400°C and oxidizing it in the oksigen flow for 3 hours at 400° C, then followed by reducing in a flow of hydrogen for 3 hours at 300° C. Catalytic activity test was conducted on fixed bed reactor for 30 minutes. The catalytic temperature was set at 300° C and liquid phase yielded of catalytic process was analyzed by chromatographic method. The result showed that the Ni/Y-zeolite catalysts with various Ni content had the same selectivity to C11-C12 fraction and had a different selectivity to C9-C10 fraction.

*Key Words: Ni/Y-zeolite, ion exchange, hydrocracking*

## PENGANTAR

Sejalan dengan laju Pembangunan Nasional maka kebutuhan akan bahan bakar minyak dalam negeri terus meningkat. Peningkatan kebutuhan ini menuntut peningkatan efisiensi proses pengolahan minyak bumi. Proses katalisasi merupakan kunci efisiensi proses pengolahan minyak bumi sebab tanpa katalis proses pengolahan

<sup>1</sup> Fakultas MIPA Universitas Sam Ratulangi, Manado

<sup>2</sup> Fakultas MIPA Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta

minyak bumi berlangsung pada kondisi suhu dan tekanan yang tinggi sehingga berdampak kurang ekonomis.

Pada proses katalisasi perengkahan-hidro, fraksi berat dan residu minyak bumi diubah menjadi produk yang memiliki nilai ekonomi yang lebih tinggi. Keberhasilan proses ini sangat ditunjang oleh kinerja katalis yang bergantung pada sisi aktif katalis. Semakin besar kuantitas sisi aktif katalis semakin tinggi kinerja katalis. Kadar logam menentukan kualitas sisi aktif logam pada pengemban. Jika kadar logam terlalu besar maka jarak antara partikel logam semakin dekat sehingga proses aktivasi katalis mudah terjadi agglomerasi partikel logam. Hal ini harus dihindari karena mengurangi kinerja katalis. Ada suatu konsentrasi optimum logam pada pengemban dan pada konsentrasi ini aktivitas katalis mencapai nilai maksimum dan penambahan kadar logam tidak meningkat atau bahkan menurunkan nilai aktivitas katalis (Bahri, 1995).

Katalis dengan kinerja tinggi dapat diperoleh berdasarkan metode pengembanan logam dan kadar logam yang tepat. Untuk maksud itu dilakukan penelitian ini dengan cara mengkaji pengaruh kadar logam terhadap aktivitas dan selektivitas katalis Ni/Zeolit-Y pada reaksi hidrorengkah katalitik minyak bumi. Dalam penelitian ini digunakan metode pertukaran ion untuk pembuatan katalis Ni/Zeolit-Y. Hal ini berdasarkan penelitian yang telah dilakukan sebelumnya (Trisunaryanti, 1996) bahwa metode pengembanan logam berdasarkan pertukaran ion menghasilkan katalis dengan efisiensi lebih tinggi. Pemilihan logam nikel dan zeolit Y dalam penelitian ini berdasarkan pertimbangan bahwa logam nikel sangat umum digunakan dalam proses hidrogenasi-dehidrogenasi walaupun aktivitasnya lebih lemah dibandingkan dengan aktivitas logam mulia, seperti Pd dan Pt, tetapi harganya jauh lebih rendah, stabilitas termal tinggi, dan daya tahan yang besar terhadap racun katalis. Pemakaian zeolit sebagai katalis perengkah menunjukkan hasil yang lebih baik jika dibandingkan dengan silika alumina sebab fraksi bensin yang dihasilkan jauh lebih banyak. Fraksi bensin ini memiliki kadar olefin yang lebih rendah dan kadar aromatis yang lebih tinggi (Gates, 1992).

## CARA PENELITIAN

### Bahan

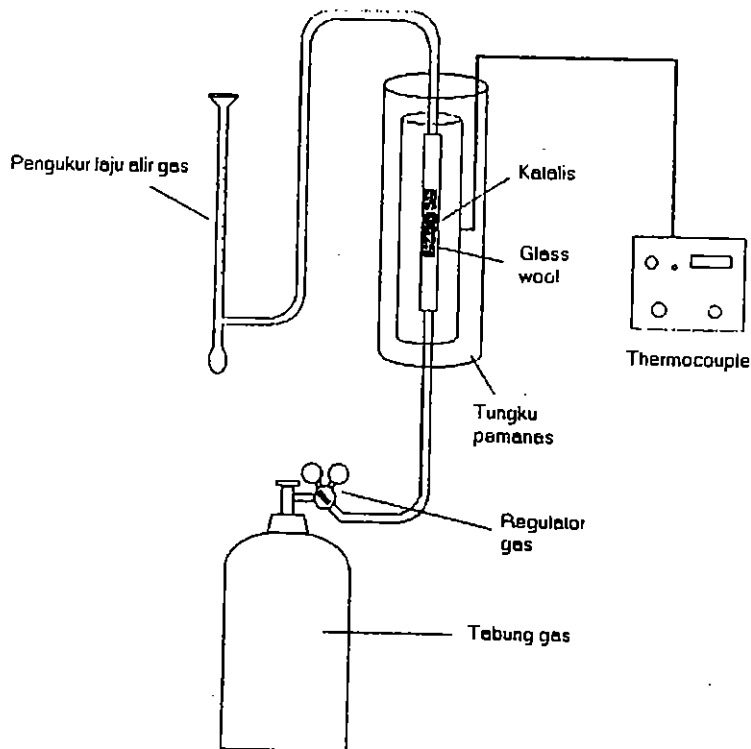
Bahan yang digunakan adalah zeolit Na-Y sintetik buatan Belanda Oosterhorm 36, 9936 HD Delfzijl, Merk Zeolite, Product: CBV400 dan  $\text{Ni}(\text{NO})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  p.a. (Merck).

### Preparasi Katalis HY

Preparasi zeolit HY dilakukan berdasarkan prinsip pertukaran ion dengan menggunakan larutan amonium nitrat 3 M. Terhadap padatan katalis HY yang dihasilkan, dilakukan pemanasan pada suhu  $120^{\circ}\text{C}$  selama 2 jam dan kalsinasi pada suhu  $500^{\circ}\text{C}$  selama 5 jam.

### Preparasi Katalis Ni/Zeolit-Y

Preparasi katalis Ni/Zeolit-Y berdasarkan metode pertukaran ion dengan terlebih dahulu melakukan pengomplekan larutan garam nikel nitrat dengan perbandingan mol nikel/amoniak sebesar 1 : 8. Padatan katalis Ni/zeolit-Y yang dihasilkan selanjutnya dikalsinasi pada suhu  $450^{\circ}\text{C}$  selama 5 jam dengan aliran gas  $\text{N}_2$ , lalu dioksidasi pada suhu  $400^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam dengan aliran gas  $\text{O}_2$ , dan direduksi pada suhu  $300^{\circ}\text{C}$  selama 3 jam dengan aliran gas  $\text{H}_2$ . Laju alir untuk semua gas adalah 4,5 L/jam. (Bagan reaktor aktivasi katalis ditampilkan pada gambar A).



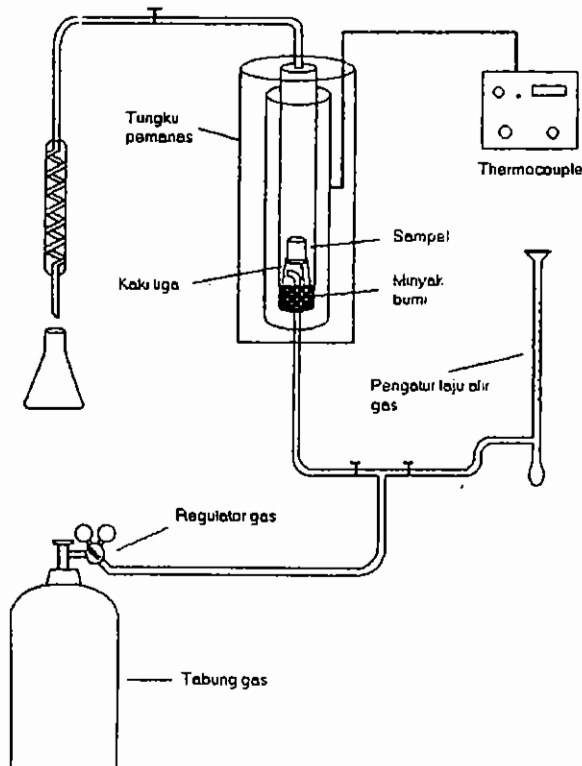
Gambar A. Set reaktor aktivasi katalis

### Karakterisasi Katalis

Karakterisasi dilakukan terhadap kandungan Ni dalam katalis dengan alat spektroskopi serapan atom dan terhadap kristalinitas katalis Ni/zeolit-Y dengan difraksi sinar-X.

### Uji Aktivitas Katalis

Uji aktivitas reaksi hidrodengkah minyak bumi katalis Ni/zeolit-Y dilakukan pada minyak bumi fraksi 150<sup>o</sup> C - 230<sup>o</sup> C yang berasal dari sumur pengilangan Cepu. Reaksi berlangsung pada suhu 300<sup>o</sup> C selama 30 menit dengan laju alir gas hidrogen 150 mL/menit (reaktor uji aktivitas katalis diberikan pada gambar B). Produk yang ditampung dan dianalisis selanjutnya adalah produk cair. Perolehan cairan hasil perengkahan (CHP) selanjutnya ditimbang dan ditentukan persen CHP terhadap minyak bumi umpan yang digunakan.



Gambar B. Set reaktor uji aktivitas katalis

### Analisis Hasil Perengkahan

Analisis CHP dilakukan dengan alat kromatografi gas jenis HP-5, panjang kolom 30 meter dan jenis eluen non polar, yang berada di laboratorium K.Organik UGM. Kondisi pengukuran sama untuk semua jenis CHP. Setiap kromatogram yang diperoleh dibandingkan dengan kromatogram minyak bumi umpan (MBU). Data hasil pengukuran kromatografi gas diolah berdasarkan metode yang digunakan Arroyodan Martens (2000), yaitu :

$$\% \text{ selektivitas} = \frac{\text{luas area CHP} - \text{luas area MBU}}{\Sigma (\text{luas area CHP} - \text{luas area MBU})} \times 100 \% \quad (1)$$

$$\text{Konversi total} = \Sigma \bar{KI} \quad (2)$$

$$\bar{KI} = KI \times \% (\text{luas area CHP})^* \quad (3)$$

$$KI = \frac{\text{luas area MBU} - \text{luas area CHP}}{\text{luas area MBU}} \times 100 \% \quad (4)$$

Keterangan :

$\bar{KI}$  = rerata konversi individu

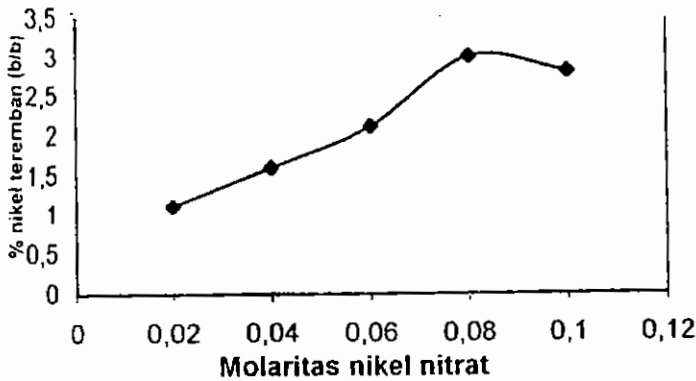
$\% (\text{luas area CHP})^*$  = bentuk desimal nilai  $\%$  luas area CHP

Selanjutnya untuk mengetahui kandungan fraksi hidrokarbon dalam CHP dilakukan analisis dengan alat Kromatografi gas-spektrometri massa yang berada di laboratorium K.Organik UGM. Kondisi pengukuran, suhu kolom = 35 - 290°C, waktu pengukuran 10 menit.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Pengaruh Konsentrasi Larutan Prekursor terhadap Kadar Logam Nikel dalam Katalis Zeolit NiY

Kajian pengaruh konsentrasi larutan prekursor terhadap kadar logam Ni dalam padatan katalis dilakukan untuk mempelajari fenomena pertukaran ion yang terjadi pada berbagai konsentrasi larutan prekursor. Untuk hal ini digunakan larutan nikel nitrat dengan konsentrasi 0,02, 0,04, 0,06, 0,08, dan 0,1M. Hasil yang diperoleh ditampilkan pada gambar 1.



**Gambar 1. Pengaruh konsentrasi larutan prekursor terhadap kadar logam nikel katalis Ni/zeolit-Y**

Secara umum tampak pada gambar 1. bahwa semakin besar konsentrasi larutan prekursor makin besar kandungan nikel dalam katalis. Hal ini dapat dijelaskan sebagai berikut. Larutan nikel nitrat yang diimbangkan ke dalam zeolit menyebabkan terjadinya keseimbangan kimia antara larutan nikel nitrat dan pengemban. Bertambahnya konsentrasi ion  $\text{Ni}^{2+}$  dalam larutan menyebabkan konsentrasi nikel dalam pengemban semakin besar. Terdapat 2 hal yang menjadi alasan terjadinya pergeseran reaksi sebelum tercapai kesetimbangan. Pertama, potensial kimia larutan lebih besar dibandingkan dengan potensial kimia pengemban, yang mengakibatkan terjadinya gerakan ion  $\text{Ni}^{2+}$  teradsorpsi ke dalam padatan pengemban. Semakin besar beda potensial kimia antara larutan dengan pengemban, semakin mudah ion  $\text{Ni}^{2+}$  teradsorpsi pada pengemban. Potensial kimia larutan berbanding lurus dengan konsentrasi ion  $\text{Ni}^{2+}$ . Makin tinggi konsentrasi larutan, potensial kimia juga makin besar sehingga makin banyak  $\text{Ni}^{2+}$  yang teradsorpsi. Alasan kedua, adalah dengan peningkatan konsentrasi  $\text{Ni}^{2+}$  dalam larutan, maka frekuensi tumbukan antara partikel semakin besar sehingga efisiensi adsorpsi semakin besar. Pada proses pertukaran ion, jumlah partikel logam dalam pengemban ditentukan oleh sisi aktif pengemban yang terdapat dalam jumlah yang terbatas. Tidak semua

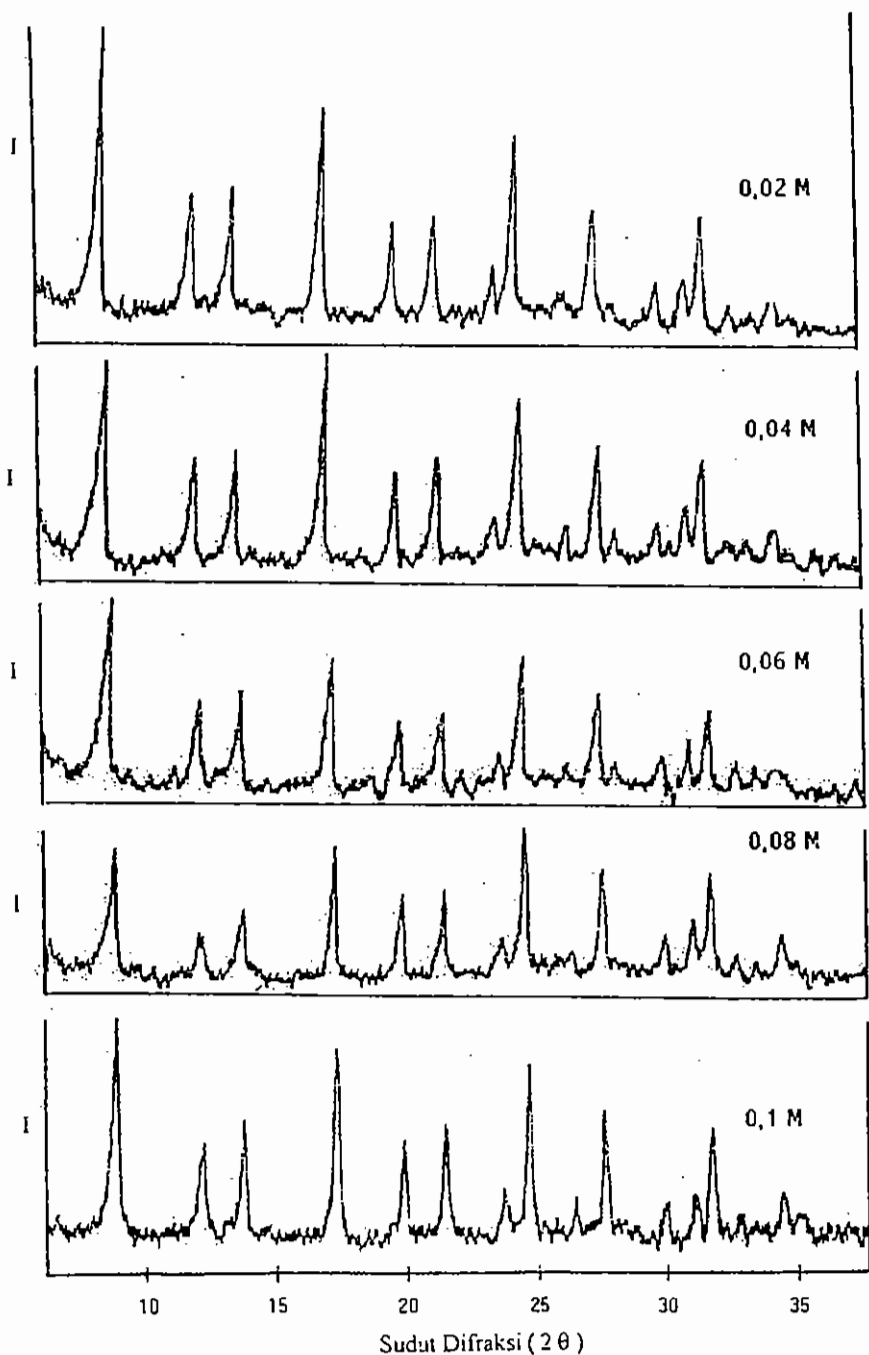
sisi aktif itu dapat ditempati oleh kation logam sebab terdapat faktor sterik sebagai penghalang. Hal ini menjelaskan fenomena yang terjadi pada pemakaian konsentrasi larutan prekursor 0,08 dan 0,1M.

### **Pengaruh Konsentrasi Larutan Prekursor terhadap Kristalinitas Pengembangan Katalis Ni/Zeolit-Y**

Kerusakan pengembangan yang ditandai dengan berkurangnya kristalinitas pengembangan merupakan efek populasi nikel dalam bidang pengembangan.

Peninjauan secara kualitatif dilakukan untuk mempelajari sistem distribusi partikel logam pada berbagai konsentrasi larutan prekursor. Hal ini dilakukan dengan meninjau secara umum perubahan intensitas puncak difraktogram katalis Ni/Zeolit-Y pada konsentrasi larutan prekursor yang bervariasi. Difraktogram katalis Ni/Zeolit-Y disajikan pada gambar 2.

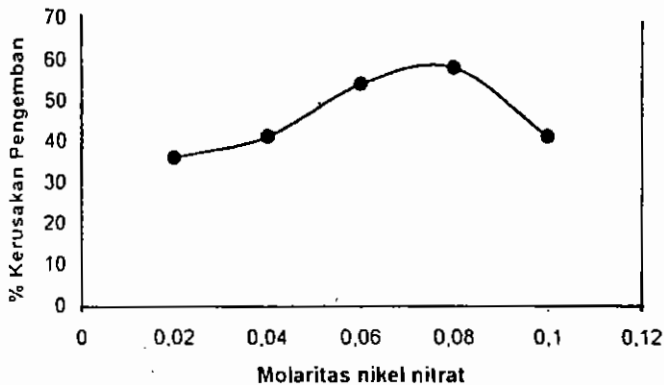
Berdasarkan gambar 2. terlihat bahwa pada katalis Ni/Zeolit-Y metode sintesis pertukaran ion terjadi pengurangan intensitas puncak sudut difraksi yang teratur dengan penambahan konsentrasi larutan prekursor. Hal ini mengimplikasikan terjadi interaksi yang cukup kuat antara logam dan pengembangan sehingga distribusi partikel logam hanya terjadi pada saat pengembangan partikel logam ke dalam pengembangan. Pada proses kalsinasi tidak terjadi redistribusi partikel logam dalam pengembangan.



**Gambar 2.** Difraktogram katalis zeolit Ni-Y metode preparasi pertukaran ion pada konsentrasi larutan prekursor yang bervariasi



Peninjauan secara kuantitatif dilakukan untuk menentukan kerusakan pengemban akibat populasi partikel Ni dalam bagian internal pengemban. Hal ini dilakukan dengan menghitung selisih intensitas puncak difraksi sinar-X pengemban dengan intensitas puncak difraksi sinar-X katalis Ni/Zeolit-Y. Hasil yang diperoleh disajikan dalam gambar 3. Pada gambar ini terlihat bahwa semakin besar konsentrasi larutan prekursor semakin besar pula kerusakan pengemban yang terjadi. Hal ini mengimpikasikan bahwa semakin besar larutan prekursor semakin besar partikel logam nikel yang berada dalam bagian internal pengemban. Fenomena yang terjadi pada konsentrasi 0,1 M dapat dipahami sebagai akibat faktor sterik sehingga jumlah partikel Ni yang berada dalam bagian internal pengemban berkurang.



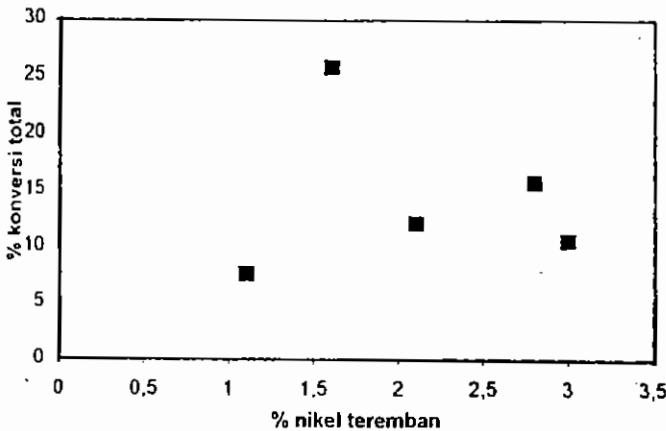
Gambar 3. Pengaruh konsentrasi larutan prekursor terhadap kerusakan pengemban katalis Ni/zeolit-Y

### Pengaruh Kadar Ni dalam Katalis Ni/Zeolit-Y terhadap Konversi Total

Efisiensi perengkahan secara kuantitatif dinyatakan dalam konversi total katalis sehingga konversi didefinisikan sebagai pengurangan konsentrasi senyawa hidrokarbon yang terdapat dalam

minyak bumi umpan. Gambar 4 menyajikan pengaruh kadar logam terhadap persentase konversi total yang dicapai katalis Ni/zeolit-Y.

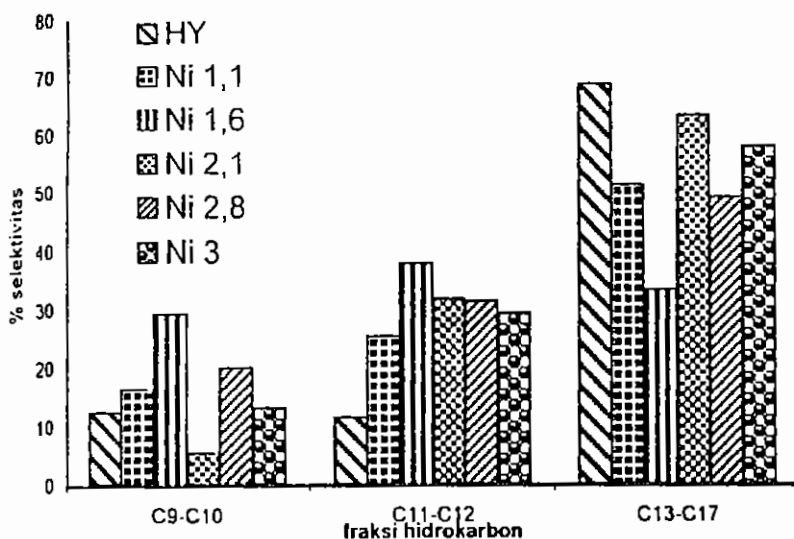
Berdasarkan gambar 4 tampak bahwa peningkatan kadar partikel logam dalam pengemban cenderung meningkatkan konversi total. Hal ini disebabkan oleh peningkatan kadar partikel logam menyebabkan pertambahan jumlah sisi aktif katalis sehingga peluang molekul hidrokarbon dan hidrogen untuk teradsorpsi pada sisi aktif katalis semakin besar. Dengan demikian interaksi reaktan teradsorpsi semakin besar dan reaksi perengkahan lebih mudah terjadi.



Gambar 4. Pengaruh kadar logam nikel terhadap konversi total katalis Ni/zeolit-Y

#### Pengaruh Kadar dalam Katalis Ni/Zeolit-Y terhadap Selektivitas

Dalam penulisan ini yang dimaksud selektivitas adalah kemampuan katalis untuk menghasilkan pertambahan jumlah fraksi hidrokarbon yang terkandung dalam minyak bumi umpan serta kemampuan untuk menghasilkan senyawa baru. Selektivitas katalis pada kadar Ni yang bervariasi terhadap fraksi C13-C17, C11-C12, dan C9-C10 ditampilkan pada gambar 5.



**Gambar 5.** Selektivitas katalis Ni/zeolit-Y pada berbagai kadar Ni dibandingkan terhadap selektivitas katalis HY

Selektivitas terendah terhadap fraksi C13-C17 dan tertinggi terhadap fraksi C11-C12 dan fraksi C9-C10 pada gambar 5. ditunjukkan oleh katalis zeolit NiY-1,6. Hal ini diprediksi akibat penyebaran partikel logam yang lebih merata pada katalis itu sehingga menunjukkan kinerja yang lebih efisien. Partikel logam dalam katalis yang lain dengan berdasarkan metoda pengembunan yang sama diprediksi telah mengalami agglomerasi sehingga kadar logam yang lebih besar tidak dapat menghasilkan aktivitas perengkahan yang lebih tinggi.

Prediksi penyebaran logam dalam katalis zeolit NiY-1,6 diperjelas dengan meninjau hasil pengukuran luas permukaan, rerata jejari pori, dan volume total pori yang dibandingkan dengan katalis HY sebagai pengembunan dan katalis NiY-3 dengan kinerja lebih rendah. Hasil perbandingan terhadap katalis HY sebagai pengembunan menunjukkan bahwa pada katalis NiY-1,6 terjadi pengurangan luas permukaan sebesar 14,5 %, penambahan rerata jejari pori sebesar 26,6 % dan pengurangan volume total pori sebesar 11,4 %. Katalis NiY-3 dengan kadar logam yang lebih besar menyebabkan pengurangan luas permukaan yang lebih besar, yaitu sebesar 19,68 %, penambahan rerata jejari pori yang lebih kecil, yaitu 20 %, dan volume total pori

cenderung tetap. Berdasarkan peningkatan ukuran pori yang lebih besar dan pengurangan volume total pori yang juga lebih besar maka dapat diprediksi bahwa partikel logam dalam katalis NiY-1,6 lebih tersebar merata dalam menutupi pori yang berukuran kecil sehingga rerata jejeri pori terukur lebih besar dibandingkan dengan rerata jejeri pori katalis HY. Dalam katalis NiY-3 partikel logam lebih berjejal menutupi pori sehingga jumlah pori yang tertutup lebih kecil dan tidak mengakibatkan perubahan volume total pori yang berarti.

Selektivitas katalis NiY-2,1 terhadap fraksi bensin yang lebih kecil dibandingkan dengan katalis HY dijelaskan dengan meninjau difraktogram katalis NiY-2,1 (0,06 M) dan membandingkan terhadap difraktogram katalis NiY-1,6 (0,04 M), dan difraktogram katalis NiY-3 (0,08 M). Terlihat bahwa semua puncak sudut difraksi pada katalis NiY-2,1 mengalami pengurangan intensitas jika dibandingkan dengan puncak sudut difraksi katalis NiY-1,6. Hal ini diprediksi akibat jumlah kadar nikel yang lebih besar pada semua bidang pengemban sehingga kemungkinan terjadi agglomerasi partikel logam pada semua bidang pengemban. Berbeda dengan katalis NiY-3, walaupun kadar logam dan kerusakan bidang pengemban (58 %) lebih besar dari katalis NiY-2,1 (54 %), tetapi jika difraktogram katalis NiY-3 dibandingkan dengan katalis NiY-1,6 maka terlihat bahwa tidak semua bidang mengalami pengurangan puncak sehingga dapat diprediksi bahwa pada bidang tertentu tidak terjadi agglomerasi partikel logam. Dengan demikian selektivitas terhadap bensin juga lebih besar.

Kinerja katalis NiY-2,8 relatif lebih efisien dibandingkan katalis NiY-2,1 dan katalis NiY-3, yang terlihat pada perolehan selektivitas terhadap fraksi solar yang lebih rendah dan selektivitas terhadap fraksi bensin yang lebih tinggi. Fenomena ini dapat dijelaskan dengan membandingkan kadar logam dan kerusakan bidang pengemban (41%) katalis NiY-2,8 dengan kadar logam dan kerusakan bidang pengemban (54 %) katalis NiY-2,1. Dengan kadar logam yang lebih besar dari katalis NiY-2,1, kerusakan bidang pengemban pada katalis NiY-2,8 lebih kecil dari katalis NiY-2,1 sehingga dapat diprediksi bahwa partikel logam yang berada dalam bidang pengemban katalis NiY-2,8 lebih kecil dibandingkan dengan jumlah partikel logam pada bidang pengemban katalis NiY-2,1. Dengan demikian, pengurangan sisi aktif yang terjadi akibat agglomerasi partikel logam pada katalis NiY-2,8, jika diperbandingkan dengan sisi aktif katalis NiY-1,6 yang memiliki kinerja tertinggi, lebih kecil daripada pengurangan sisi aktif yang diakibatkan agglomerasi partikel logam dalam bidang pengemban katalis NiY-2,1.

## KESIMPULAN

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, maka dapat disimpulkan :

1. konsentrasi larutan prekursor nikel nitrat yang lebih besar dari 0,08 M cenderung tidak meningkatkan kadar nikel dalam katalis Ni/Zeolit-Y,
2. peningkatan kadar nikel dalam katalis Ni/Zeolit-Y cenderung memperbesar kerusakan pengemban,
3. persentase selektivitas katalis Ni/Zeolit-Y pada kadar Ni yang bervariasi, terhadap fraksi C11-C12 cenderung sama dan terhadap fraksi C9-C10 memberikan perbedaan yang cukup signifikan.

## Ucapan Terima Kasih .

Ucapan terima kasih dengan hormat disampaikan pada EIUDP/CIDA dan Proyek Urge Hibah Tim Penelitian Pascasarjana DIKTI Depdiknas atas bantuan berupa biaya penelitian.

## DAFTAR PUSTAKA

- Arroyo, J.A. and Martens, G.G., 2000, "Hydrocracking and Isomerization of n-Paraffin mixtures and a Hydrotreated Gasoil on Pt/ZSM-22, *Applied Catalysis A : General*, 192 : 9 - 22
- Bahri, S. 1995, "Pengaruh Kandungan Logam Pt dan Temperatur Kalsinasi dalam Pembuatan Katalisator Pt/ $\gamma$ -alumina terhadap Aktivitas Katalitik Reaksi Dehidrogenasi Sikloheksana", Tesis S-2, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta
- Gates, B.C., 1992, "Catalytic Chemistry", John Wiley and Sons, Inc., New-York
- Trisunaryanti, W., 1996, "Characterization and Modification of Indonesian Natural Zeolites and Their Properties for Hydrocracking of a Paraffin, *Sekiyu Gakkaishi*, 39 : 20 - 25