

No. Dok. 5291

Copy : 1

D
665-5
PRA
P

LAPORAN TUGAS AKHIR PENELITIAN
PENGARUH PERBEDAAN SUPPORT KATALIS NiMo PADA
REAKSI HIDRODESULFURISASI
4,6 – DIMETHYL DIBENZOTHIOPHENE UNTUK
PENGEMBANGAN PRODUK ULTRA LOW SULFUR DIESEL

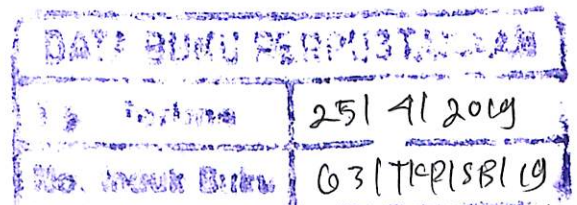


Oleh :

HANIF NURIS PRAWIRA (1513063)

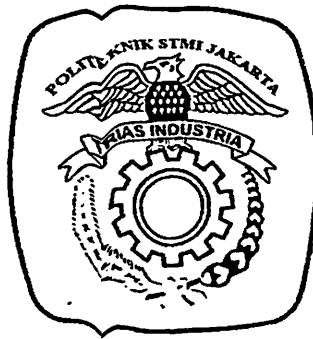
MUCTI EKO WAHYUDI (1513055)

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA POLIMER
POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN
2017



LAPORAN TUGAS AKHIR PENELITIAN
PENGARUH PERBEDAAN SUPPORT KATALIS NiMo PADA
REAKSI HIDRODESULFURISASI
4,6 – DIMETHYL DIBENZOTHIOPHENE UNTUK
PENGEMBANGAN PRODUK ULTRA LOW SULFUR DIESEL

Diajukan sebagai salah satu syarat akademik
Program Studi Teknik Kimia Polimer pada Politeknik STMI Jakarta



Oleh :

HANIF NURIS PRAWIRA (1513063)

MUCTI EKO WAHYUDI (1513055)

PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA POLIMER
POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN
2017

**POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN RI**

LEMBAR PENGESAHAN DOSEN PEMBIMBING

JUDUL PENELITIAN

Pengaruh Perbedaan Support Pada Katalis Nimo Pada Reaksi Hidrodesulfurisasi
4,6-Dimethyl Dibenzothiophene Dalam Menghasilkan Produk *Ultra Low Sulfur Diesel*

DISUSUN OLEH

NAMA : Mucti Eko Wahyudi / Hanif Nuris Prawira
NIM : 1513055 / 1513063
PROGRAM STUDI : Teknik Kimia Polimer

Telah diperiksa dan disetujui sebagai salah satu syarat penyelesaian akademik
Program Studi Teknik Kimia Polimer pada Politeknik STMI Jakarta.

Menyetujui

Ketua Program Studi
Teknik Kimia Polimer



Ir. Roosmariharso, MBA
NIP. 195405231980031004

Jakarta, Agustus 2017

Pembimbing



Ir. Roosmariharso, MBA
NIP. 195405231980031004

POLITEKNIK STMI JAKARTA
KEMENTERIAN PERINDUSTRIAN R.I

LEMBAR PENGESAHAN TIM PENGUJI SIDANG

JUDUL PENELITIAN

PENGARUH PERBEDAAN *SUPPORT* KATALIS NiMo PADA REAKSI
HIDRODESULFURISASI 4,6 – *DIMETHYL DIBENZOTHIOPHENE* UNTUK
PENGEMBANGAN PRODUK *ULTRA LOW SULFUR DIESEL*

DISUSUN OLEH :

NAMA : MUCTI EKO WAHYUDI
HANIF NURIS PRAWIRA
NIM : 1513055
1513063
PROGRAM STUDI : TEKNIK KIMIA POLIMER

Telah diuji oleh Tim Penguji Sidang Tugas Akhir Program Studi Teknik Kimia
Polimer pada Politeknik STMI Jakarta pada hari Selasa, 28 November 2017.

Jakarta, Desember 2017

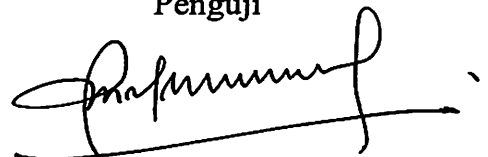
Penguji



Ir. Roosmariharso, MBA

NIP. 195405231980031004

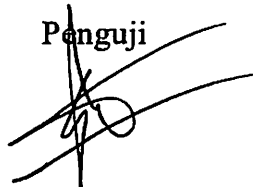
Penguji



Ir. Parulian Leonard M, MM

NIP. 195702141985031002

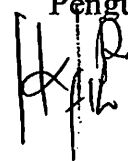
Penguji



Dr. Erfina Oktariani, S.T, M.T

NIP. 198210012014022001

Penguji



Fitria Ika Aryanti, S.T, M.Eng

NIP. 198505112014022001

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN PENELITIAN

Kami Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta,
Kementerian Perindustrian Republik Indonesia:

Nama : Hanif Nuris Prawira

NIM : 1513063

Program Studi : Teknik Kimia Polimer

Dengan ini menyatakan bahwa hasil karya Tugas Akhir Penelitian yang kami buat dengan judul Pengaruh Perbedaan Support Katalis NiMo pada Reaksi Hidrodesulfurisasi 4,6 – *Dimethyl Dibenzothiophene* untuk pengembangan Produk *Ultra Low Sulfur Diesel*:

- Dibuat dan diselesaikan sendiri dengan menggunakan literatur hasil kuliah, survei lapangan, bimbingan dengan dosen pembimbing dan pembimbing penelitian, melalui tanya jawab maupun asistensi serta buku-buku jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya tulis Tugas Akhir Penelitian ini.
- Bukan merupakan duplikasi yang sudah dipublikasikan atau yang pernah dipakai untuk mendapatkan gelar sarjana di Universitas/Perguruan Tinggi lain, kecuali pada bagian-bagian tertentu digunakan referensi pendukung untuk melengkapi informasi dan sumber informasi dengan dicantumkan melalui referensi yang semestinya.
- Bukan merupakan karya tulis terjemahan dari kumpulan buku atau jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya Tugas Akhir Penelitian kami.

Jika terbukti kami tidak memenuhi apa yang telah kami nyatakan seperti apa yang di atas, maka karya Tugas Akhir Penelitian kami ini dibatalkan.

Jakarta, April 2018



Hanif Nuris Prawira

LEMBAR PERNYATAAN KEASLIAN PENELITIAN

Kami Mahasiswa Program Studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian Republik Indonesia:

Nama : Mucti Eko Wahyudi

NIM : 1513055

Program Studi : Teknik Kimia Polimer

Dengan ini menyatakan bahwa hasil karya Tugas Akhir Penelitian yang kami buat dengan judul Pengaruh Perbedaan Support Katalis NiMo pada Reaksi Hidrodesulfurisasi 4,6 – Dimethyl Dibenzothiophene dalam Pengembangan Produk Ultra Low Sulfur Diesel:

- Dibuat dan diselesaikan sendiri dengan menggunakan literatur hasil kuliah, survei lapangan, bimbingan dengan dosen pembimbing dan pembimbing penelitian, melalui tanya jawab maupun asistensi serta buku-buku jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya tulis Tugas Akhir Penelitian ini.
 - Bukan merupakan duplikasi yang sudah dipublikasikan atau yang pernah dipakai untuk mendapatkan gelar sarjana di Universitas/Perguruan Tinggi lain, kecuali pada bagian-bagian tertentu digunakan referensi pendukung untuk melengkapi informasi dan sumber informasi dengan dicantumkan melalui referensi yang semestinya.
 - Bukan merupakan karya tulis terjemahan dari kumpulan buku atau jurnal acuan yang tertera dalam referensi pada karya Tugas Akhir Penelitian kami.
- Jika terbukti kami tidak memenuhi apa yang telah kami nyatakan seperti apa yang di atas, maka karya Tugas Akhir Penelitian kami ini dibatalkan.

Jakarta, April 2018

Mucti Eko Wahyudi



Nomor : 020 /SJ-IND.7.2/I/2017
Lampiran :
Perihal : **Pemohonan Penelitian**

Jakarta, 27 Januari 2017

Kepada
Yth. Bapak/Ibu Pimpinan
Pertamina Research & Development
Jl. Raya Bekasi KM 20, Pulogadung, Jakarta

Dalam rangka menambah wawasan dan mengaplikasikan teori yang didapat Mahasiswa/i di Politeknik STMI Jakarta, Kementerian Perindustrian RI, dengan ini memohon bantuan Bapak/Ibu agar bersedia menerima mereka yang namanya tersebut di bawah ini untuk melakukan Penelitian di Perusahaan/Instansi yang Bapak/Ibu pimpin selama kurang lebih 2(dua) bulan.

Adapun nama mahasiswa/i yang akan melakukan Penelitian adalah:

No.	Nama	NIM	Kompetensi yang diharapkan
1.	Hanif Nuris Prawira	1513063	Proses Produksi

Dalam pelaksanaannya kami mengharapkan bantuan bimbingan Bapak/Ibu agar mahasiswa/i kami dapat melakukannya dengan baik. Untuk selanjutnya kompetensi yang diperoleh dari hasil bimbingan Bapak/Ibu akan dipresentasikan dan mudah-mudahan dapat bermanfaat bagi perusahaan

Demikian atas bantuan dan kerjasama Bapak/Ibu, kami ucapkan terima kasih.



Direktur I Bidang Akademik,











Ridzky Kramanandita
D. Ridzky Kramanandita, S.Kom, MT

19740302 200212 1 001

- Tembusan:
1. Direktur STMI;
 2. Ka Prodi TKP;
 3. Mahasiswa yang bersangkutan;
 4. Peringgal

LEMBAR BIMBINGAN PENYUSUNAN TUGAS AKHIR PENELITIAN

Nama : Mucti Eko Wahyudi / Hanif Nuris Prawira
NIM : 1513055 / 1513063
Judul TA Penelitian : Pengaruh Perbedaan Support Pada Katalis Nimo Pada Reaksi Hidrodesulfurisasi 4,6 – Dimethyl Dibenzothiophene Dalam Menghasilkan Produk Ultra Low Sulfur Diesel
Pembimbing : Ir. Roosmariharso, MBA

Tanggal	BAB	Keterangan	Paraf
17/7-2017	BAB I BAB II	Latar belakang, tujuan penelitian Tinjauan Pustaka	
21/7-2017	BAB II BAB III	Tinjauan Pustaka Prosedur penelitian, penulisan daftar gambar dan tabel	
7/8-2017	BAB III	Prosedur penelitian, diagram alir, dan variabel	
8/8-2017	BAB IV	Penulisan hasil pembahasan, data yg harus dipindah ke BAB III	
11/8-2017	BAB III * BAB IV	Revisi dari: BAB IV Penulisan tabel data hasil uji	
14/8-2017	BAB IV	Penulisan data hasil uji	
18/8-2017	BAB III BAB IV	Pembaharuan kalimat yg tidak koersis, ukuran grafik dan gambar	
21/8-2017	BAB V	Penyesuaian kesimpulan dengan tujuan	
22/8-2017	PPT dan Abstrak	Penyesuaian susunan pd laporan	
23/8-2017	PPT dan Abstrak	Pengecekan keseluruhan ppt	

Mengetahui,
Ketua Program Studi
Teknik Kimia Polimer



Ir. Roosmariharso, MBA
NIP. 195405231980031004

Menyetujui,
Pembimbing



Ir. Roosmariharso, MBA
NIP. 195405231980031004

KATA PENGANTAR

Puji syukur Allah SWT., karena atas limpahan rahmat, hidayah dan karunia-Nya penulis dapat menyelesaikan laporan tugas akhir penelitian kami yang berjudul “*Pengaruh Perbedaan Support Katodis NiMo Pada Reaksi Hidrodesulfurisasi 4,6 – Dimethyl Dibenzothiophen untuk Pengembangan Produk Ultra Low Sulfur Diesel*”. Penyusunan laporan ini merupakan salah satu syarat yang harus dipenuhi agar dapat menyelesaikan studi pada program studi Teknik Kimia Polimer, Politeknik STMI Jakarta Kementerian Perindustrian RI. Kegiatan penelitian dan pengambilan data dilakukan di laboratorium *Product & Process Development, Pertamina Research & Development*, Pulogadung, Jakarta Timur. Penelitian ini dilaksanakan pada bulan Mei s.d Juli 2017. Pada kesempatan ini penulis juga ingin menyampaikan ucapan terima kasih kepada pihak-pihak yang telah banyak membantu dan mendukung selama pelaksanaan dan penyusunan laporan tugas akhir penelitian ini terutama kepada:

1. Allah SWT, atas berkat dan rahmat-Nya.
2. Orang tua kami, yang selalu mendukung dan mendukung.
3. Dr. Mustofa, S.T., M.T. selaku Direktur Politeknik STMI Jakarta.
4. Ir. Roosmariharso, MBA. selaku Ketua Program Studi Teknik Kimia Polimer sekaligus pembimbing penelitian di Politeknik STMI Jakarta.
5. Fitria Ika Aryanti, S.T., M.Eng. selaku Sekretaris Program Studi Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI Jakarta.
6. Dr. rer. nat. Hery Haerudin selaku pembimbing penelitian di laboratorium PPD, Pertamina Research & Development, Pulogadung.
7. Muhammad Al Reka Reo selaku asisten pembimbing penelitian di laboratorium PPD, Pertamina Research & Development, Pulogadung.
8. Seluruh karyawan di laboratorium Pertamina Research & Development, Pulogadung.
9. Teman-teman Teknik Kimia Polimer Politeknik STMI Jakarta angkatan 2013 selaku kawan seperjuangan.
10. Semua pihak yang tidak dapat disebutkan satu persatu.

Penulis menyadari keterbatasan dan kemampuan dalam penyusunan laporan ini, oleh karena itu penyusun mengharapkan saran dan kritik yang bersifat membangun sehingga berguna bagi penyusun untuk menyempurnakan laporan tugas akhir penelitian ini dapat menjadi lebih baik. Semoga laporan ini dapat bermanfaat bagi semua pihak.



Jakarta, April 2018

Penulis

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL.....	i
LEMBAR PENGESAHAN DOSEN PEMBIMBING.....	ii
LEMBAR PENGESAHAN PENELITIAN.....	iii
LEMBAR PERNYATAAN KASLIAN PENELITIAN.....	iv
LEMBAR PERNYATAAN KASLIAN PENELITIAN.....	v
LEMBAR PENGAJUAN PENELITIAN.....	vi
LEMBAR BIMBINGAN PENYUSUNAN LAPORAN PENELITIAN.....	vii
KATA PENGANTAR.....	viii
DAFTAR ISI.....	x
DAFTAR GAMBAR.....	xii
DAFTAR TABEL.....	xiv
DAFTAR SINGKATAN.....	xvi
ABSTRAK.....	xvii
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	5
1.3 Batasan Masalah.....	5
1.4 Tujuan Penelitian.....	5
1.5 Manfaat Penelitian.....	5
1.6 Sistematika Penelitian	6
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	7
2.1 Fraksi Diesel.....	7
2.2 <i>Lube Base Oil</i>	7
2.3 <i>Hydrotreating</i>	8
2.4 Hidrodesulfurisasi	9
2.5 Katalis.....	12
2.6 Jenis – jenis Katalis.....	12
2.6.1 Katalis Heterogen.....	13
2.6.2 Katalis <i>Hydrotreating</i>	14

2.7	<i>Ultra Low Sulfur Diesel</i>	17
BAB III	METODE PENELITIAN	19
3.1	Waktu dan Tempat Penelitian	19
3.2	Alat dan Bahan	19
	3.2.1 Alat	19
	3.2.2 Bahan	19
3.3	Variabel	20
3.4	Prosedur Penelitian	20
	3.4.1 Preparasi Katalis	21
	3.4.2 Preparasi Umpan	24
	3.4.3 Preparasi HTMR	26
	3.4.4 Proses Hidrodesulfurisasi	29
4.1	Analisa Produk <i>Ultra Low Sulfur Diesel</i> (ULSD)	31
	4.1.1 Analisa Produk menggunakan TNTS	31
	4.1.2 Analisa Produk menggunakan GC-S	32
BAB V	KESIMPULAN DAN SARAN	44
5.1	Kesimpulan	44
5.2	Saran	44
DAFTAR PUSTAKA		
LAMPIRAN		

DAFTAR GAMBAR

Gambar I.1	Konsumsi Energi Indonesia Tahun 2005 – 2013	1
Gambar I.2	Konsumsi Energi Indonesia Berdasarkan Jenis Energi tahun 2013	2
Gambar I.3	Konsumsi Bahan Bakar Minyak di Indonesia tahun 2005 – 2014..	3
Gambar II.1	Hubungan Reaktivitas Senyawa dengan Tingkat Kesulitan Hidrodesulfurisasi	10
Gambar II.2	4,6 – <i>Dimethyldibenzothiophene</i>	10
Gambar II.3	Kemungkinan terjadinya Reaksi Hidrodesulfurisasi pada senyawa 4,6 – <i>Dimethyldibenzothiophene</i>	11
Gambar II.4	Bentuk Katalis <i>Hydrotreating</i>	13
Gambar III.1	Prosedur Penelitian	21
Gambar III.2	Kalsinasi Katalis	23
Gambar III.3	Pengisian Katalis pada Reaktor	24
Gambar III.4	Pembuatan Larutan DMLBT	25
Gambar III.5	Pembuatan Larutan DMDS	26
Gambar III.6	Diagram Alir <i>High Throughput Micro Reactor</i> (HTMR)	27
Gambar IV.1	Perubahan Konsentrasi Total Sulfur terhadap temperatur Hidrodesulfurisasi	31
Gambar IV.2	Kurva kalibrasi 4,6- <i>dimethyl dibenzothiophene</i>	32
Gambar IV.3	Hasil uji umpan diesel pada GC-S	33
Gambar IV.4	Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 335°C	34
Gambar IV.5	Hasil uji GC-S produk ULSD pada Temperatur 350°C	35
Gambar IV.6	Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 365°C	36
Gambar IV.7	<i>Peak</i> DBT (a), 4,6 DMDBT (b), <i>2-methyl 1-propanethiol peak</i> dan <i>Unknown Peak</i> (c) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support S120316-A2 pada temperatur 335°C	37
Gambar IV.8	<i>Peak</i> 4,6 DMDBT (a), DBT (b), <i>2-methyl 1-propanethiol peak</i> (c) dan <i>Unknown Peak</i> (d) pada hasil pengujian sampel produk	

	ULSD menggunakan support S120316-A2 pada temperatur 350°C	38
Gambar	IV.9 <i>Peak</i> DBT (a) serta <i>Unknown Peak</i> dan <i>2-methyl 1-propanethiol</i> (b) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support S120316-A2 pada temperatur 365°C	39
Gambar	IV.10 pengaruh temperatur terhadap luas area <i>unknown peak</i>	40
Gambar	IV.11 <i>Peak</i> DMDBT (a), 4,6 DBT (b), dan <i>2-methyl 1-propanethiol</i> (c) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 335°C	41
Gambar	IV.11 <i>Peak</i> DBT (a) dan <i>2-methyl 1-propanethiol</i> (b) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 350°C	42
Gambar	IV.12 <i>Peak 2-methyl 1-propanethiol</i> pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 365°C	43
Gambar	IV.13 <i>Peak 2-methyl 1-propanethiol</i> pada sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 335°C (a), 350°C(b),365°C(c)	44

DAFTAR TABEL

Tabel I.1	Standar EURO berdasarkan kadar Sulfur	4
Tabel II.1	Spesifikasi <i>Lube Base Oil</i> (LBO) Pertamina	8
Tabel II.2	Kondisi operasi <i>hydrotreating</i>	8
Tabel II.3	Sifat fisik 4,6-Dimethylidibenzothiophene	11
Tabel II.4	Sifat – Sifat Fisik Nikel	16
Tabel II.5	Sifat – Sifat Fisik Molibdenum	16
Tabel III.1	Matriks Penelitian	20
Tabel III.2	Karakteristik Support	22
Tabel III.2	Massa Katalis NiMo	24
Tabel IV.1	Hasil uji GC-S produk ULS _D pada temperatur 335°C	34
Tabel IV.2	Hasil uji GC-S produk ULS _D pada temperatur 350°C	35
Tabel IV.3	Hasil uji GC-S produk ULS _D pada temperatur 365°C	36

DAFTAR SINGKATAN

BBM	= Bahan Bakar Minyak ^k
DBT	= <i>Dibenzothiophene</i>
DMDBT	= <i>Dimethyl Dibenzothiophene</i>
DMDS	= Dimetil disulfida
GC-S	= <i>Gas Chromatography Sulfur</i>
HC	= <i>Hydrocarbon</i>
HDN	= Hidrogenasi
HDS	= Hidrodesulfurisasi
HDY	= Hidrogenasi
HTMR	= <i>High Through Micro reactor</i>
LBO	= <i>Lube Base Oil</i>
LHSV	= <i>Liquid Hourly Space Velocity (1/h)</i>
NiMo	= Nikel-Molibdenum
PFPD	= <i>Pulsed Flame Photometer Detector</i>
SBM	= Setara Barrel Minyak
TNTS	= Total Nitrogen Total Sulfur
ULSD	= <i>Ultra Low Sulfur Diesel</i>

ABSTRAK

Sulfur merupakan salah satu pengotor yang ada dalam bahan bakar minyak yang dapat menyebabkan polusi di udara dan kandungan sulfur dalam bahan bakar minyak juga dapat merusak mesin diesel. Senyawa sulfur dalam diesel yang paling sulit dihilangkan adalah *4,6-Dimethyl dibenzothiophene*. Bahan bakar diesel yang ada di Indonesia saat ini, memiliki kandungan sulfur terendah sebesar 300 ppm atau setara dengan standar EURO 3 yang memiliki kandungan maksimum sulfur sebesar 350 ppm. Standar EURO saat ini telah mencapai standar EURO 5, yang mana memiliki kandungan maksimum sulfur sebesar 10 ppm. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh dari perbedaan support pada katalis NiMo terhadap produk minyak diesel yang dihasilkan. Pada penelitian ini akan dilakukan proses hidrodessulfurisasi minyak diesel menggunakan katalis NiMo yang bermaksud untuk mengurangi kandungan sulfur pada minyak diesel, terutama *4,6-Dimethyl dibenzothiophene*. Sehingga diharapkan akan didapatkan minyak diesel dengan kandungan sulfur rendah atau *Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD)*. Pada penelitian ini menggunakan variasi pada support katalis (S120316-A2; Al-Si; Al-Z) dengan temperatur operasi 335°C; 350°C dan 365°C. Hasil penelitian ini menunjukkan bahwa katalis NiMo dengan support Al-Si adalah yang paling baik dalam mengurangi kandungan *4,6-Dimethyl dibenzothiophene* dan pada temperatur 365°C didapat produk dengan kandungan sulfur paling rendah.

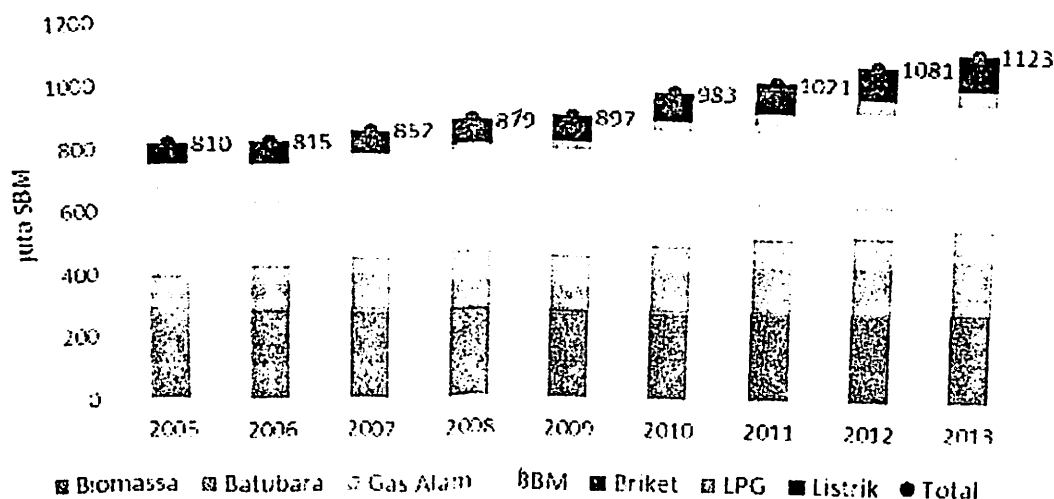
Kata kunci: minyak diesel, katalis NiMo, support katalis, *Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD)*.

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Permintaan produk hasil industri minyak terus meningkat seiring dengan meningkatnya penggunaan minyak sebagai bahan bakar (BBM). Dengan meningkatnya permintaan dan penggunaan minyak akan mendorong produksi dari produk minyak. Permintaan akan bahan bakar minyak yang semakin meningkat menyebabkan terjadinya eksplorasi dan eksploitasi sumber energi berbahan bakar minyak secara besar-besaran. Hal ini juga dapat mendorong dampak kerusakan pada beberapa sektor seperti lingkungan, kesehatan dan perubahan iklim secara global.

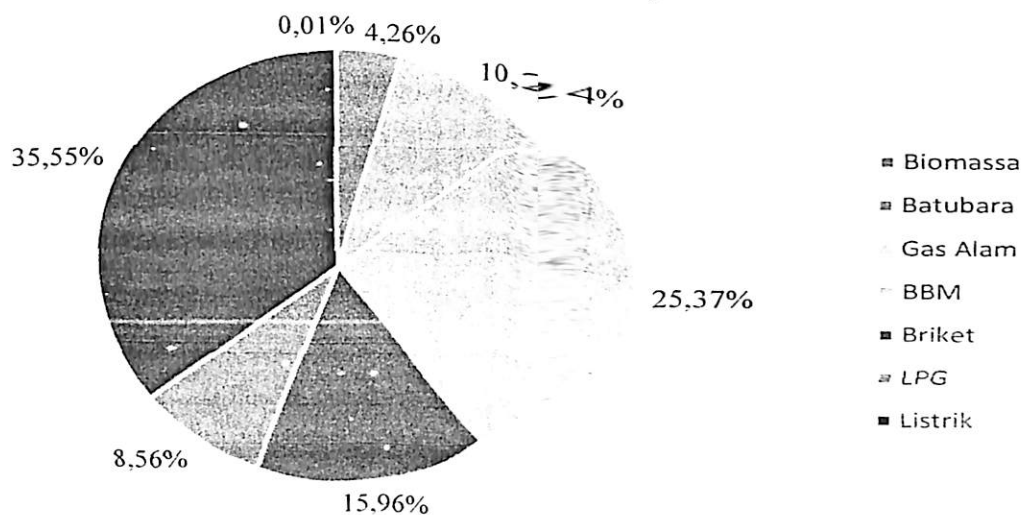
Mengacu pada dokumen *Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia* (HEESI) dari Kementerian ESDM tahun 2014, konsumsi energi di Indonesia terus meningkat seperti ditunjukkan Gambar I.1. Pada tahun 2013 Indonesia mengonsumsi energi sebesar 1.123 miliar setara barrel minyak (SBM), naik 38.61% dari konsumsi energi final tahun 2005. Tingginya kebutuhan BBM dalam pemenuhan energi Indonesia bahkan dunia tidak terlepas dari sifat unggul dan strategis BBM sebagai bahan bakar cair (Soerawidjaja, 2016).



Gambar I.1 Konsumsi energi Indonesia tahun 2005 – 2013.

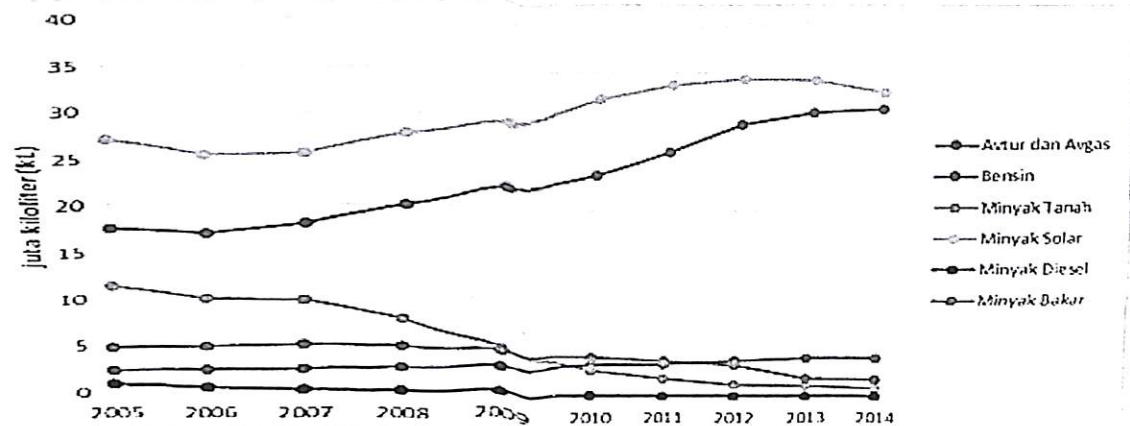
Sumber: *Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia* (HEESI), ESDM, 2014.

Konsumsi bahan bakar masih didominasi oleh BBM sebesar 35,55 % disusul oleh Biomassa sebesar 25,37 % dan Batubara 15,92 %. Kebutuhan BBM sebesar ini utamanya disumbangkan sektor transportasi dimana hampir 78% atau sekitar 252 juta SBM. Konsumsi energi dari sektor transportasi dipenuhi dari BBM yang sisanya disumbangkan dari sektor industri sekitar 41 juta SBM dan sektor lainnya. Kebutuhan energi sebesar ini dipenuhi dari berbagai macam sumber dan kontribusi masing-masing sumber pada tahun 2013 ditunjukkan pada Gambar I.2.



Gambar I.2 Konsumsi energi Indonesia berdasarkan jenis energi tahun 2013
 Sumber: *Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia (HEESI)*, ESDM, 2014.

Konsumsi energi di Indonesia didominasi oleh BBM seperti bensin, minyak diesel, minyak tanah, minyak bakar dan avtur. Di antara BBM yang digunakan di Indonesia dari Gambar I.3 konsumsi bahan bakar minyak di Indonesia tahun 2005 – 2014. Bahan bakar minyak yang paling banyak digunakan adalah Solar yaitu merk dagang dari fraksi diesel milik Pertamina yang banyak digunakan untuk mesin diesel. Minyak diesel adalah salah satu jenis bahan bakar yang dihasilkan dari proses pengolahan minyak bumi melalui proses destilasi. Kualitas diesel dinyatakan dengan bilangan setana/*cetana number*, yang menunjukkan kemampuan diesel mengalami pembakaran di dalam mesin.



Gambar I.3 Konsumsi Bahan Bakar Minyak di Indonesia tahun 2005 – 2014.

Sumber: *Handbook of Energy and Economic Statistics of Indonesia (HEESI)*, ESDM, 2014.

Dalam penggunaannya, bahan bakar minyak masih memiliki kekurangan dalam hal emisi gas buang yang tidak ramah lingkungan, hal ini dikarenakan adanya senyawa pengotor yang ada dalam bahan bakar minyak. Kehadiran kontaminan ini berakibat pada kerusakan peralatan, katalis, kualitas produk yang rendah dan pencemaran lingkungan (Topsoe dkk., 1996). Sulfur merupakan salah satu pengotor yang ada dalam bahan bakar minyak yang mana selain menyebabkan polusi di udara, kandungan sulfur dalam bahan bakar minyak juga dapat merusak mesin. Banyak upaya dilakukan untuk menggantikan bahan bakar minyak, namun belum ada bahan bakar alternatif yang dapat menggantikan bahan bakar minyak. Oleh karena itu, produsen bahan bakar minyak melakukan upaya peningkatan kualitas minyak dengan mengurangi kandungan senyawa-senyawa pengotor dalam bahan bakar minyak.

Bahan bakar diesel yang ada di Indonesia saat ini, memiliki kandungan sulfur terendah sebesar 300 ppm atau setara dengan standar EURO III dengan kandungan sulfur terendah sebesar 350 ppm. Hal ini sejalan dengan penerapan Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup Nomor 141 Tahun 2003 tentang ambang batas emisi gas buang kendaraan bermotor tipe baru dan kendaraan current production (kendaraan yang sedang diproduksi) sebagai amanat dari PP No. 41 tahun 1999 tentang pengendalian pencemaran udara. Perkembangan bahan bakar diesel di Indonesia terbilang lambat dibandingkan negara-negara seperti Cina, Singapura, Malaysia dan Thailand. Sedangkan bahan bakar diesel di Eropa telah memiliki

batas maksimum sulfur sebesar 10 ppm atau setara dengan EURO V yang memiliki kandungan sulfur terendah sebesar 10 ppm (ESDM, 2010). Produk diesel yang memiliki kadar sulfur rendah biasa disebut dengan *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD).

Tabel I.1 Standar EURO berdasarkan kadar Sulfur

Standar	Sulfur (ppm)
EURO I	2000
EURO II	500
EURO III	350
EURO IV	50
EURO V	10

Sumber: Peluang dan Kebijakan Pengurangan Emisi, 2010.

Berdasarkan literatur senyawa Sulfur yang ada pada diesel berbentuk senyawa yang terikat pada hidrokarbon yang ada pada dalam diesel seperti, *Ethyl sulfide*, *Dibenzothiophene*, *4,6-Dimethyl dibenzothiophene* (Nour Shafik, dkk.,2016). Metode yang dilakukan untuk penghilangan senyawa pengotor adalah dengan proses *hydrotreating*. *Hydrotreating* adalah proses peningkatan kualitas minyak melalui reaksi kimia dengan mereaksikan gas hidrogen dengan minyak menggunakan bantuan katalis. Katalis yang sering digunakan dalam proses *hydrotreating* adalah katalis *cobalt*, *nickel*, *molybdenum* atau pencampuran dari tiga bahan tersebut.

Proses hidrodessulfurisasi merupakan proses yang sering digunakan untuk mengurangi kandungan sulfur pada diesel, dan senyawa sulfur yang sulit untuk reduksi dalam diesel adalah senyawa *Dimethyl dibenzothiophene* (DMDBT). Proses hidrodessulfurisasi dilakukan untuk mendapatkan produk diesel yang rendah akan kandungan sulfurnya (*Ultra Low Sulfur Diesel*). *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD), merupakan metode yang digunakan untuk mendapatkan kandungan sulfur yang rendah dengan bantuan katalis dan kondisi operasi yang sesuai.

Katalis merupakan gabungan antara *support* dari bahan alumina dan senyawa lainnya yang diimpregnasi dengan larutan logam yang terdispersi. Oleh karena itu, penelitian kami berjudul “Pengaruh Perbedaan Support Katalis NiMo Pada Reaksi Hidrodessulfurisasi 4,6-Dimethyl Dibenzothiophene untuk Pengembangan Produk Ultra Low Sulfur Diesel”.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang di atas maka rumusan masalah dalam penelitian ini adalah :

- bagaimana pengaruh perbedaan *support* katalis NiMo pada reaksi hidrodeshulfurisasi 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene* untuk pengembangan produk *ultra low sulfur diesel*?
- bagaimana pengaruh temperatur terhadap konversi 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene*?
- senyawa apa yang terbentuk dari proses dekomposisi 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene*?

1.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini adalah:

- bahan baku yang digunakan berupa larutan 100 ppm 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene* dalam 1,5 L *Lube Base Oil* (LBO).
- variasi temperatur operasi, yaitu 335°C, 350°C, 365°C.
- tekanan operasi pada 50 bar.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dalam penelitian ini adalah:

- mengetahui pengaruh perbedaan *support* pada katalis NiMo pada reaksi hidrodeshulfurisasi 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene* untuk pengembangan produk *ultra low sulfur diesel*.
- mengetahui pengaruh temperatur terhadap konversi 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene*.
- mengetahui senyawa hasil reaksi hidrodeshulfurisasi 4,6 – *dimethyl dibenzothiophene*.

1.5 Manfaat Penelitian

Hasil dari penelitian ini diharapkan dapat memberikan informasi tambahan dalam pengolahan minyak diesel agar minyak diesel di Indonesia menjadi lebih ramah lingkungan.

1.6 Sistematika Penelitian

BAB I: PENDAHULUAN

Bab ini berisi penjelasan mengenai latar belakang dilakukannya penelitian, rumusan masalah yang akan dibahas, batasan masalah dari penelitian yang akan dilakukan, tujuan dan manfaat dari dilakukannya penelitian ini.

BAB II: TINJAUAN PUSTAKA

Bab ini berisi tinjauan umum mengenai fraksi diesel, Hidrotreating, Hidrodesulfurisasi, Katalis, Katalis *Hidrotreating, Ultra Low Sulfur Diesel*.

BAB III: METODE PENELITIAN

Bab ini berisi penjelasan tentang waktu dan tempat penelitian, alat dan bahan yang digunakan, variabel penelitian serta prosedur penelitian (persiapan penelitian dan metode penelitian).

BAB IV: HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi data hasil pengukuran, analisa data yang sudah diolah menjadi grafik, pembahasan terhadap hasil pengukuran dan analisa data.

BAB V: PENUTUP

Bab ini berisi dua bagian, kesimpulan dan saran yang telah dilakukan berdasarkan hasil yang telah didapat pada bab sebelumnya.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Fraksi Diesel

Fraksi diesel adalah bagian dari hasil distilasi tengah (*middle distillat*), produk ini memiliki titik didih lebih tinggi dibandingkan dengan bensin tetapi lebih rendah dari *gas oil*. Fraksi diesel merupakan campuran hidrokarbon (rentang karbon C_8 hingga C_{24}) dengan rentang titik didihnya pada kisaran 180-380 °C yang dihasilkan dari distilasi tingkat tengah minyak mentah. Sifat penting yang digunakan untuk mengkarakterisasi fraksi ini adalah bilangan cetana, volatilitas, massa jenis, viskositas, sifat dingin, dan konten sulfur. Kandungan yang terdapat dalam fraksi diesel adalah parafin, hidrokarbon naftenat, cracked gas oil dan kontaminan seperti senyawa logam, sulfur, nitrogen dan aromatik (Majewski, dkk., 2010). Fraksi ini kurang volatil dibandingkan dengan bensin, berfungsi sebagai bahan bakar untuk mobil atau kendaraan yang lebih besar lagi. Fraksi ini juga bisa direngkai lagi menjadi bensin atau alkena. Fraksi diesel terdiri dari berbagai jenis berdasarkan kekentalan, jumlah angka cetana dan sebagainya. Namun, struktur utama dari diesel tersebut tidak memiliki perbedaan.

2.2 Lube Base Oil

Lube base oil (LBO) adalah minyak yang dihasilkan dari proses distilasi vakum minyak residu rantai panjang. Minyak ini diproduksi oleh Pertamina pada kilang minyak – II (RU-II), Dumai. Minyak tersebut merupakan salah satu turunan dari fraksi gas oil ringan (*light gas oil*) yang mengandung sedikit senyawa pengotor (*impurities*), sehingga dapat minyak LBO ini dapat dijadikan sebagai senyawa model dalam penelitian ini. LBO belum bisa digunakan sebagai bahan bakar, karena spesifikasinya belum mencapai spesifikasi *gas oil/diesel oil* yang beredar di pasaran.

Tabel II.1 Spesifikasi *Lube Base Oil* (LBO) Pertamina

Sifat	Nilai
Berat jenis	0,8129 g/ml
Viskositas pada temperatur 100	4 - 4,9 cP
Kandungan sulfur	5,38 ppm
Kandungan nitrogen	1,51 ppm
Fisik	Bersih dan terang

Sumber: PT Pertamina RU-II Dumai

2.3 Hydrotreating

Hydrotreating atau *catalytic hydrogen treating* digunakan untuk proses penghilangan kandungan tertentu dari fraksi minyak bumi dengan direaksikan dengan hidrogen pada reaktor yang bertemperatur relatif tinggi dan pada tekanan sedang. Kandungan yang sering dihilangkan dalam minyak bumi adalah sulfur, nitrogen, olefin, dan aromatik. Bahan ringan seperti nafta umumnya diperlakukan untuk diproses selanjutnya di unit reformasi katalitik dan *heavier distillates*. *Hydrotreating* juga digunakan untuk meningkatkan kualitas residu di atmosfer dengan mengurangi tingkat sulfur dan *organometallics*. *Hydrotreaters* dirancang untuk berbagai kondisi tergantung pada banyak faktor seperti jenis umpan, panjang siklus yang diinginkan, kualitas produk yang diharapkan, tetapi pada umumnya mereka akan beroperasi di berbagai kondisi berikut:

Tabel II.2 Kondisi operasi *hydrotreating*

LHSV (1/h)	0,2 – 8,0
Tekanan (bar)	14 – 138
Temperatur (°C)	290 – 370

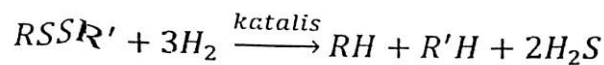
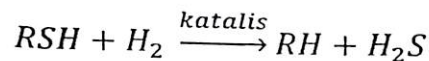
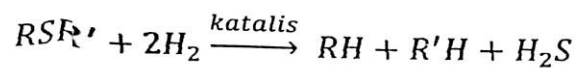
Sumber: *Handbook of Petroleum Processing*, 2006

Hydrotreating umumnya dilakukan pada tekanan 14 – 138 bar, temperatur 290-370°C dan *Liquid Hourly Space Velocity* (LHSV) 0,2/h sampai 8,0/h, dimana *Liquid Hourly Space Velocity* (LHSV) adalah perbandingan antara jumlah umpan yang masuk ke dalam reaktor dengan volume katalis pada reaktor. Batas bawah mewakili kondisi operasi minimum untuk *nafta hydrotreating* dan semakin tinggi kondisi operasi yang digunakan, maka semakin bagus residu pada atmosfer (David, dkk., 2006).

2.4 Hidrodesulfurisasi

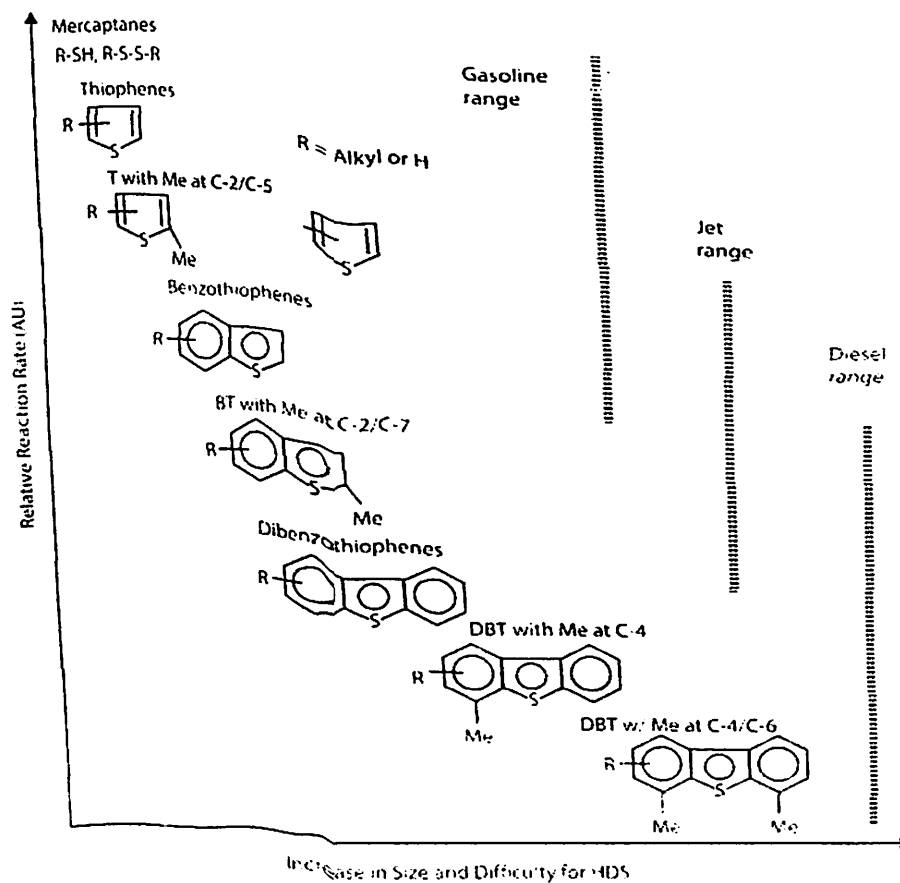
Penghapusan senyawa sulfur melalui konversi senyawa sulfur organik ke H₂S dikenal sebagai *desulfurization* atau hidrodesulfurisasi, karena hal ini terjadi dengan penambahan hidrogen. (Mohanty., 2011). Pengotor yang paling banyak terdapat dalam minyak bumi adalah sulfur dan semakin berat fraksi minyak bumi, semakin kompleks struktur molekul pengotor sulfur.

Senyawa sulfur organik dan turunannya dalam minyak bumi biasanya berupa merkaptan, sulfida, disulfida dan tiofen serta turunannya. Hidrodesulfurisasi dilakukan dengan mereaksikan senyawa sulfur organik dan gas hidrogen dengan bantuan katalis kemudian sulfur dalam senyawa dikonversi menjadi H₂S (David, dkk., 2006). Reaksi hidrodesulfurisasi secara umum:



Sumber: *Handbook of Petroleum Processing*, 2006

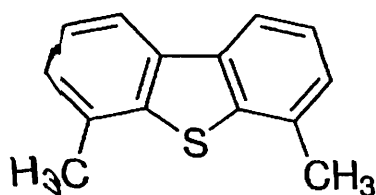
Reaktivitas hidrodesulfurisasi bergantung pada ukuran molekul dan struktur dari senyawa sulfur organik. Semakin besar ukuran molekul dan semakin kompleks struktur dari senyawa sulfur, maka semakin sulit untuk reaksi hidrodesulfurisasi (Nour Shafik, dkk., 2016). Senyawa sulfur dalam minyak diesel dapat berupa senyawa merkaptan, sulfida, disulfida, *thiophene*, *benzothiophene*, *dibenzothiophene* dan *dimethyl benzothiophene*. Senyawa sulfur yang paling sulit dihilangkan adalah senyawa *dimethyl benzothiophene*, hal ini dikarenakan senyawa *dimethyl benzothiophene* memiliki titik titik yang lebih tinggi dari senyawa sulfur lain yang ada pada minyak diesel (Mohanty, 2011).



Gambar II.1 Hubungan reaktivitas senyawa dengan tingkat kesulitan hidrodesulfurisasi

Sumber: *Handbook of Refinery Desulfurization*, 2016

Berdasarkan Gambar II.1, reaksi hidrodesulfurisasi dipengaruhi oleh bentuk dari senyawa sulfur yang ada pada minyak bumi. Semakin banyak ikatan hidrogen maka semakin sulit untuk di reaksi. Pada grafik tersebut dapat dilihat bahwa senyawa sulfur yang sulit untuk di reduksi dalam proses hidrodesulfurisasi adalah senyawa *Dimethyldibenzothiophene* (DMDBT), hal ini dikarenakan terdapat 2 gugus metil pada DMDBT yang mana untuk menghilangkannya dibutuhkan proses *cracking*.



Gambar II.2 4,6- *Dimethyldibenzothiophene*

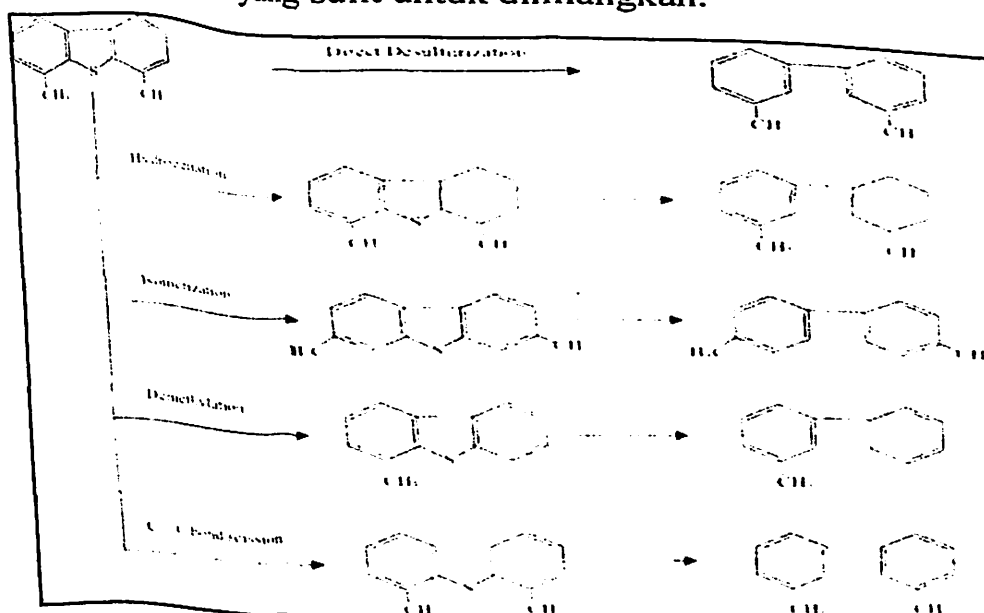
Sumber: sigmaaldrich.com

Tabel II.3 Sifat fisik 4,6-Dimethyldibenzothiophene

Sifat	Nilai
Berat mol	212,31 g/mol
Densitas	1,181 g/cm ³
Titik didih	346,9°C
Titik lebur	153 – 157°C
Flash point	130 °C
ΔH	58,71 kJ/mol

Sumber: sigmaaldrich.com

Pada penelitian ini, kami menggunakan 4,6-Dimethyldibenzothiophene yang dilarutkan dalam *Lube Base Oil* sebanyak 100 ppm sebagai senyawa model. Penggunaan *Dimethyldibenzothiophene* karena berdasarkan Gambar II.1 merupakan senyawa sulfur yang sulit untuk dihilangkan.



Gambar II.3 kemungkinan terjadinya reaksi hidrodesulfurisasi pada senyawa 4,6-Dimethyl dibenzothiophene.

Sumber: Mohanty, 2011

Pada reaksi hidrodesulfurisasi 4,6-Dimethyl dibenzothiophene ada beberapa kemungkinan reaksi yang terjadi, setiap reaksi akan menghasilkan produk yang berbeda seperti pada gambar II.3. pada reaksi *direct desulfurization* 4,6-Dimethyl dibenzothiophene akan menghasilkan 4,6-dimethyl biphenyl, sedangkan dengan reaksi hidrogenasi akan menghasilkan 4,6-dimethyl cyclohexenylbenzene. Adapun kemungkinan terjadinya reaksi demetilasi 4,6-Dimethyl dibenzothiophene yang

akan menghasilkan produk berupa *4,6-Methyl dibenzothiophene*, dari *4,6-Methyl dibenzothiophene* akan menghasilkan *4,6-Methyl biphenyl*.

2.5 Katalis

Katalis merupakan suatu zat selain reaktan dan produk yang ditambahkan dalam suatu reaksi yang dapat meningkatkan laju reaksi kimia dalam mencapai kesetimbangan. Pada umumnya katalis berfungsi untuk mempercepat reaksi kimia yang dapat berlangsung dengan menurunkan energi aktivasi. Dengan penurunan aktivasi ini maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan berkurang sehingga reaksi terjadi lebih cepat. Suatu katalis efektif dalam meningkatkan kecepatan suatu reaksi, karena katalis mampu membuat mekanisme alternatif untuk mengubah reaktan menjadi produk dengan energi aktivasi yang rendah daripada reaksi tanpa katalis. Selain itu, katalis mampu memperbesar kemungkinan terjadinya tumbukan efektif antara molekul reaktan, karena molekul-molekul reaktan akan teradsorpsi pada permukaan aktif katalis (David, dkk., 2006).

2.6 Jenis – jenis Katalis

Berdasarkan fasanya katalis digolongkan menjadi 2 jenis, yaitu katalis homogen dan katalis heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang memiliki fasa yang sama dengan fasa reaktan dan produk. Katalis ini memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi karena setiap molekul katalis bersifat aktif sebagai katalis dan tidak mudah teracuni oleh pengotor. Contoh katalis homogen adalah nitrogen oksida untuk reaksi oksidasi karbon monoksida. Sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fasa yang berbeda dengan reaktan dan atau dengan produk. Jenis katalis ini paling luas digunakan dalam bidang industri, karena mudah dipisahkan dari campuran reaksi, tahan dan stabil terhadap temperatur relatif tinggi dan konstruksinya sederhana. Salah satu contoh reaksi yang menggunakan katalis heterogen yaitu sintesis amonia yang dikatalisis oleh Fe pada proses Haber.

2.6.1 Katalis Homogen

Katalis Homogen Katalis homogen yaitu katalis yang berfasa sama dengan reaktannya yang pada umumnya berada pada fasa cair. Katalis ini memiliki aktivitas dan selektivitas yang tinggi karena setiap molekul katalis bersifat aktif sebagai katalis yang tidak mudah teracuni oleh adanya sedikit kotoran. Katalisis homogen menurut definisinya, mengacu pada sistem katalitik dimana substrat untuk reaksi dan komponen katalis berada pada satu fase dan paling sering berada pada fase cair. Katalisis homogen juga melibatkan senyawa organo logam sebagai katalisator (Senyawa organo logam harus mengandung ikatan antara atom karbon dan logam (Piet, 2004).

2.6.2 Katalis Heterogen

Katalis heterogen merupakan katalis yang berada dalam fasa yang berbeda dengan reaktan, biasanya katalis heterogen berupa padatan dan interaksinya terjadi pada permukaan padat-gas atau padat-cair. Katalis heterogen merupakan katalis yang sering digunakan di industri, karena mudah dipisahkan dengan produk. Katalis heterogen mempunyai mekanisme yang tidak sederhana dikarenakan adanya perbedaan fasa tersebut, meliputi 5 tahapan reaksi:

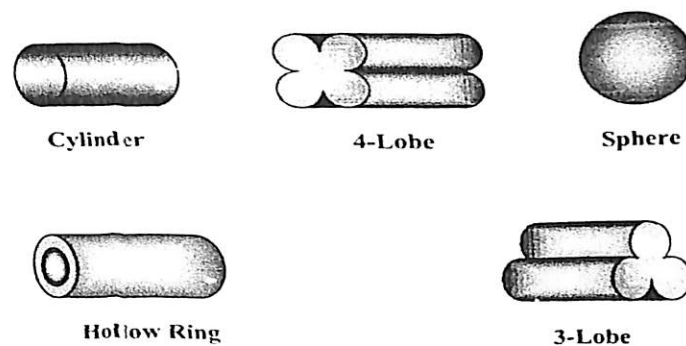
- a. *Transport* reaktan pada permukaan katalis.
- b. Interaksi antara reaktan dengan katalis.
- c. Reaksi antara spesi-spesi teradsorpsi untuk menghasilkan produk.
- d. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
- e. *Transport* produk menjauhi katalis.

Transport reaktan menuju katalis maupun produk menjauhi katalis merupakan suatu *transport* fisik, sedangkan proses adsorpsi dan desorpsi melibatkan perubahan kimia karena terjadi interaksi antar reaktan dan katalis. Reaksi kimia yang spesifik dari katalis heterogen berhubungan dengan struktur dan reaktivitas permukaan katalis, maka dapat diperkirakan kemampuan katalitiknya untuk suatu reaksi tertentu.

2.6.3 Katalis *Hydrotreating*

Katalis yang digunakan pada *hydrotreating* tergantung dari reaksi spesifik dan persyaratan prosesnya. Secara umum, katalis untuk reaksi *hydrotreating* terdiri dari campuran sulfida dengan CoMo (*Cobalt-Molibdenum*), NiMo (*Nikel-Molibdenum*) atau NiW (*Nikel-Tungsten*) berpenyangga dengan luas permukaan yang tinggi (David, dkk., 2006).

Dalam pengaplikasiannya, katalis *hydrotreating* memiliki bentuk umum yang sering digunakan seperti yang terlihat pada Gambar II.5 (David, dkk., 2006). Bentuk katalis yang umum digunakan dalam proses *hydrotreating* berbentuk silinder, bola, tabung dengan lubang di tengahnya (*Hollow ring*), *3-lobe* dan *4-lobe*. Pada penelitian ini kami menggunakan katalis berbentuk *3-lobe*, karena katalis *3-lobe* memiliki luas permukaan dan kuat tekan lebih baik.



Gambar II. 4 Bentuk umum katalis *hydrotreating*

Sumber: *Chemical Engineering Oil Handbook of Petroleum Processing*

2.6.3.1 Komponen Katalis *Hydrotreating*

Katalis *hydrotreating* terdiri dari tiga komponen utama, yaitu komponen aktif, promotor dan penyangga. Pada perkembangan lebih lanjut, katalis *hydrotreating* terdiri dari empat komponen, yaitu komponen aktif, promotor, penyangga, dan aditif.

- a. Komponen aktif, berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi yang berhubungan dengan aktivitas dan selektivitas. Komponen aktif yang digunakan dalam katalis *hydrotreating* adalah molibdenum (Mo) dan tungsten (W). Tungsten jarang digunakan sebagai komponen aktif

dibandingkan dengan Mo, karena harganya jauh lebih mahal. Kadar Mo dalam katalis sebesar 10-30%, yang biasa digunakan 16-28% dalam bentuk oksida (MoO_3) (Mohanty, 2011)..

- b. Promotor, berfungsi untuk meningkatkan kinerja katalis (aktivitas, stabilitas dan selektivitas). *Cobalt* (Co) dan nikel (Ni) adalah promotor yang umum digunakan pada katalis *hydrotreating*. *Cobalt* memiliki aktivitas yang tinggi terhadap reaksi hidrodesulfurisasi (HDS), sedangkan nikel memiliki aktivitas yang tinggi terhadap reaksi hidrogenasi (HDN) dan hidrogenasi (HDY). Nikel juga memiliki aktivitas yang tinggi terhadap reaksi HDS apabila senyawa sulfur yang ada dalam umpan berbentuk kompleks. Karena Nikel dapat digunakan untuk memutus ikatan rantainya (hidrogenasi) (Mohanty, 2011).
- c. Penyangga (*support*), secara umum berfungsi untuk menyediakan permukaan yang luas untuk komponen aktif agar permukaan kontakannya lebih luas dan efisien. Sifat-sifat fisik yang harus diperhatikan dalam memilih penyangga katalis adalah luas permukaan, porositas, kestabilan pada rentang kondisi reaksi dan regenerasi, kekuatan mekanik (keras, tahan terhadap tekanan), serta harga yang murah (Mohanty, 2011).. Bahan penyangga yang banyak digunakan untuk katalis *hydrotreating* adalah alumina (Al_2O_3), namun pada penelitian kali ini kami menggunakan *support* Al-Si, Al-Z dan S120316-A2 yang merupakan produk dari Pertamina.
- d. Aditif, berfungsi untuk memodifikasi alumina, sebagai contoh yaitu dengan menambahkan keasaman pada permukaan. Jenis-jenis aditif untuk katalis antara lain I, Cl, F, B, P, As, Cs, Na, Ca, Mg, Ga, Li, K, Rb, Zn, Ti, Si, dan lainnya. Pada katalis *hydrotreating* dengan sisi aktif molibdenum dan alumina sebagai penyangga, *phospor* (P) merupakan aditif yang paling umum digunakan. *Phospor* (P) dapat meningkatkan aktivitas katalis *hydrotreating* NiMo pada proses hidrodesulfurisasi (Mohanty, 2011).

2.6.3.2 Nikel

Nikel dapat berfungsi sebagai katalis. Katalis nikel dapat digunakan untuk metanasi, reformasi uap, alkilasi, hidroalkilasi, perengkahan dan hidrogenasi seperti hidrogenasi asetilen, hidrogenasi selektif pada senyawa alifatik yang tidak jenuh (Satterfield, 1991). Senyawa nikel yang digunakan sebagai katalis dalam penelitian ini adalah nikel nitrat yang memiliki warna hijau dan berbentuk kristal.

Nikel (Ni) adalah unsur paling berlimpah ke 24 di dalam kerak bumi. Nikel tergolong sebagai anggota seri transisi dan merupakan grup VIII B di sistem periodik unsur. Distribusi logam nikel secara luas ke lingkungan berupa hampir 100 mineral dan memiliki kegunaan di industri serta komersial (Campbell, *dkk.*, 2005). Karakteristik dari logam nikel antara lain seperti memiliki fasa padat, massa jenis (pada sekitar temperatur kamar) sebesar $8,908 \text{ g/cm}^3$, massa jenis cair pada titik lebur sebesar $7,81 \text{ g/cm}^3$, titik lebur sebesar 1728 K , titik didih 3186 K serta karakteristik lainnya secara lengkap dapat dilihat pada Tabel II.4.

Tabel II.4 Sifat – Sifat Fisik Nikel

Karakteristik	Nilai
Fasa	Padat
Massa jenis pada temperatur kamar	$8,908 \text{ g/cm}^3$
Massa jenis cair pada titik lebur	$7,81 \text{ g/cm}^3$
Titik lebur	1728 K
Titik didih	3186 K
Kalor penguapan	$377,5 \text{ kJ/mol}$
Kalor peleburan	$17,48 \text{ kJ/mol}$
Kapasitas kalor	$26,07 \text{ J/mol-K}$

Sumber: rsc.org

2.6.3.3 Molibdenum

Molibdenum (Mo) adalah unsur yang ada di kerak bumi dan diperkirakan rentang kelimpahannya sebesar $0,05-40 \mu\text{g/g}$ dengan nilai yang sebenarnya adalah $1,5 \mu\text{g/g}$. Mo memiliki tujuh isotop yang umum yaitu ^{92}Mo , ^{94}Mo , ^{95}Mo , ^{96}Mo , ^{97}Mo , ^{98}Mo , dan ^{100}Mo dengan rentang kelimpahan relatifnya dari 9,2% sampai 24,2%. Mo murni dapat berfungsi sebagai katalis dalam berbagai proses petrokimia (Smedley, 2017). Karakteristik dari logam molibdenum antara lain memiliki fasa padat pada temperatur 20°C , massa jenis

sebesar 10,2 g/cm³, titik lebur 2895 K, serta karakteristik lainnya secara lengkap dapat dilihat pada Tabel II.5.

Tabel II.5 Sifat – Sifat Fisik Molibdenum

Karakteristik	Nilai
Fasa pada temperatur kamar	Padat
Massa jenis	10,2 g/cm ³
Titik lebur	2895 K
Titik didih	4912 K
Mr	95,95

Sumber: rsc.org

Proses ini *hydrotreating* merupakan proses untuk memperbaiki kualitas minyak bumi. Katalis molibdenum yang umum digunakan adalah molibdenum yang dipadukan dengan logam. Dalam katalis molibdenum yang dipadukan dengan logam tersebut, molibdenum berperan sebagai fasa aktif dan logam berperan sebagai promotor (Sun, 2004). Sumber molibdenum yang digunakan dalam penelitian ini adalah molibdenum trioksida yang berwarna abu-abu dan memiliki bentuk serbuk.

2.7 Ultra Low Sulfur Diesel (ULSD)

Pengembangan dan penerapan bahan bakar bersih adalah masalah di seluruh dunia. Sejak tahun 2005 minyak diesel dengan kandungan sulfur 50 ppm adalah spesifikasi wajib, langkah berikutnya untuk 10 ppm terjadi pada 2009. Sejak tahun 2000 telah dibuat program untuk mempersiapkan kilang dalam menghasilkan produk ULSD dengan kandungan sulfur 50 ppm. Faktor yang menentukan pelaksanaan program ini ada pada penggunaan katalis baru, volume katalis tambahan dan kualitas optimasi umpan (Harwell, 2003).

Produksi ULSD dengan spesifikasi sulfur 50 dan 10 ppm memiliki syarat wajib untuk menghilangkan senyawa sulfur seperti *4,6-dimetyldibenzenetiophene*. Reaksi molekul ini 20 kali lebih sedikit dibandingkan dengan molekul *dibenzenetiophene*. Penghilangan *4,6-dimetyldibenzenetiophen* tergantung pada tekanan hidrogen. Hal yang lebih penting dalam produksi ULSD adalah sistem katalitik, tekanan parsial hidrogen dan perangkat internal pada reaktor (Harwell, 2003).

Penghilangan nitrogen mengikuti jalur reaksi yang sangat mirip, membutuhkan langkah *pre-hydrogenation* sebelum penghilangan, sebab terhalang DMDBT pada

permukaan aktif katalis. Pada berbagai jenis nitrogen, terutama senyawa nitrogen dasar, penyerapan lebih kuat dengan permukaan katalis dari sulfur, penghilangan nitrogen secara menyeluruh diperlukan bila menargetkan tingkat sulfur <10 ppm. Oleh karena itu pemilihan katalis harus berdasar pada HDS dan HDN. Kandungan sulfur tergantung pada sifat kasar dan metode pemurnian dan memiliki kuantitas cukup berbeda (Harwell, 2003).

MILIK PERPUSTAKAAN STMI
Membaca : Ibadah, Mengambil : Dosa

BAB III

METODE PENELITIAN

3.1 Waktu dan Tempat Penelitian

Penelitian dilaksanakan di laboratorium PT PERTAMINA (Persero) *Reserch & Development*, Pulo Gadung, Jakarta Timur. Penelitian dilaksanakan selama bulan Mei s.d. Juni 2017.

3.2 Alat dan Bahan

3.2.1 Alat

1. botol kaca 1 l
2. labu ukur 5 ml
3. vial 1,5 ml
4. *erlenmeyer* 250 ml
5. gelas ukur
6. neraca digital
7. spatula
8. *hot plate stirrer*
9. batang pengaduk
10. micropipet 100-1000 μ l
11. oven
12. cawan kaca
13. sonikator
14. *High Through Micro Reactor* (HTMR)
15. *Gas Chromatography Sulfur* (GC-S)
16. *Total Nitrogen Total Sulfur* (TNTS)

3.2.2 Bahan

1. *Lube Base Oil* (LBO)
2. larutan 4,6- *Dimethyl Dibenzo thiophene* (4,6 DMDBT)
3. larutan Dimetil Disulfida (DMDS)
4. katalis s120316 a2
5. katalis al-z
6. katalis al-si
7. silika karbida
8. etanol teknis
9. heksana teknis
10. asam nitrat
11. iso-oktana
12. aquades
13. gas hidrogen

3.3 Variabel

Variasi yang dilakukan pada Penelitian ini dapat mempengaruhi proses hidrodesulfurisasi pada diesel untuk menghasilkan produk diesel yang memiliki kadar sulfur yang rendah. Variabel tetap yang digunakan yaitu perbedaan *support*, LHSV dan tekanan yang sama untuk mengetahui pemilihan katalis yang mempunyai kualitas yang baik untuk menurunkan kadar sulfur pada diesel dengan variabel bebas yaitu temperatur yang berbeda-beda. Variasi temperatur dilakukan untuk mengetahui kondisi operasi yang optimum pada proses hidrodesulfurisasi.

Tabel III.1 Matriks Penelitian

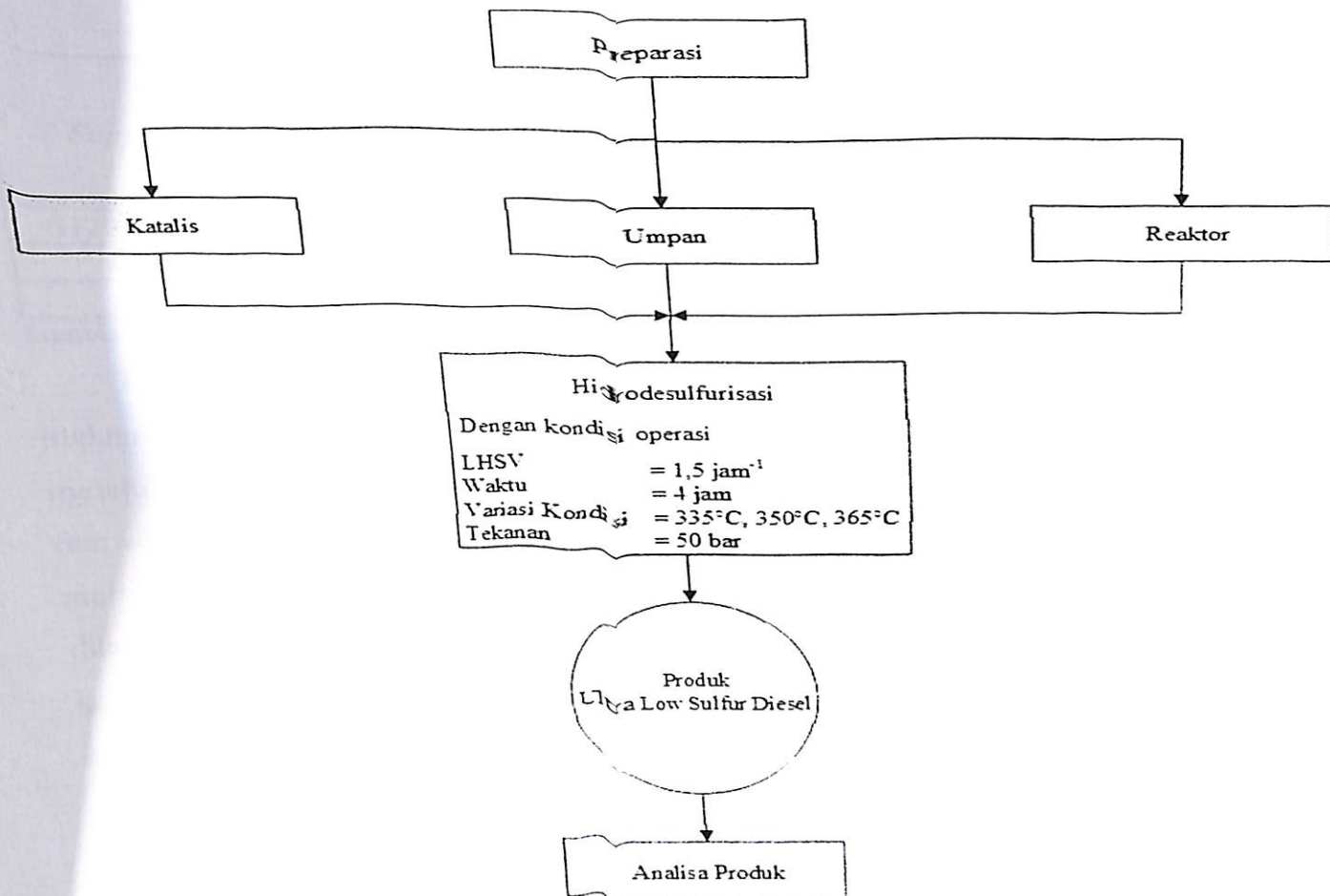
Katalis NiMo <i>Support</i>	T (°C)	LHSV 1,5 (jam ⁻¹)		P (bar)
		HC (mL/min)	H ₂ (NL/hr)	
Al-Z	335	0,38	5,44	50
	350			
	365			
AlSi	335			
	350			
	365			
S120316 A2	335			
	350			
	365			

Penggunaan temperature pada penelitian ini berdasarkan jurnal "Hydrodesulfurization of Diesel Oils by MoS₂ Catalyst Prepared by in situ Decomposition of Ammonium Thiomolybdate", dimana menggunakan temperatur 350°C untuk proses hidrodesulfurisasinya. Kemudian kami membuat rentang temperatur ±15°C, sehingga didapatkan suhu 335, 350 dan 365 °C.

3.4 Prosedur Penelitian

Prosedur penelitian dilakukan untuk menyelesaikan pengambilan data, sehingga mendapatkan hasil yang diharapkan melalui beberapa tahapan yaitu preparasi, hidrodesulfurisasi dan analisa produk. Tahapan prosedur penelitian dapat dilihat pada Gambar III.1. Preparasi meliputi preparasi katalis preparasi umpan dan preparasi reaktor pada HTMR. Tahap proses hidrodesulfurisasi menggunakan tiga jenis katalis dengan kondisi operasi yang telah ditetapkan. Kemudian analisa produk dilakukan dengan menggunakan GC-S dan TNTS.

MILIK PERPUSTAKAAN STMI
Membaca : Ibadat, Mengambil : Dosa



Gambar III.1 Prosedur Penelitian

3.4.1 Preparasi Katalis

Katalis yang digunakan pada proses hidrodessulfurisasi yaitu gabungan dari *support* dengan larutan logam nikel dan molibdenum melalui impregnasi katalis. *Support* yang digunakan yaitu Al-Si, Al-Z dan S120312-A2 milik Pertamina. Setelah impregnasi katalis dilakukan tahap kalsinasi, penimbangan dan pengukuran volume katalis.

Support sudah melalui proses karakterisasi meliputi uji kekuatan mekanik, luas permukaan, diameter pori dan volume pori. Data tersebut diperoleh dari uji *Crushing Strength* dan *Autosorb*. Seperti yang ditampilkan pada Tabel III.2 merupakan hasil karakteristik *support* yang digunakan pada penelitian ini, menunjukkan perbedaan dari masing-masing *support*.

Tabel III.2 Karakteristik *Support*

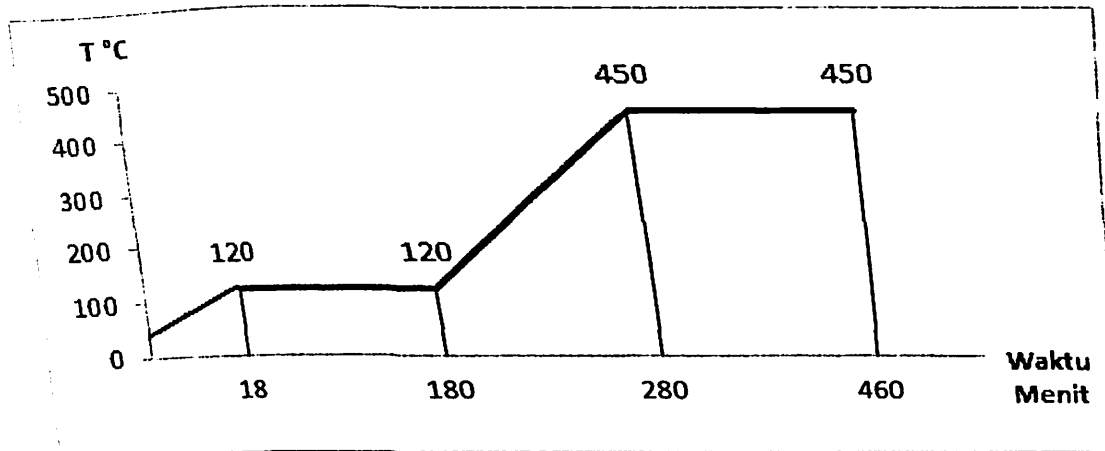
<i>Support</i>	Karakteristik			
	Kekuatan Mekanik (kg)	Luas Permukaan (m ² /g)	Diameter Pori (Å)	Volume Pori (cc/g)
S120316-A2	7,64	271,60	73,00	0,39
Al-Si	7,80	238,99	46,96	0,18
Al-Z	7,30	264,09	39,18	0,52

Sumber: Pertamina Reseach & Development, 2017

Berdasarkan Tabel III.2 setiap *support* telah memenuhi standar kekuatan mekanik minimal sebesar 5 kg melalui uji *Crushing Strenth*. Selain itu *support* melalui instrumen analisa *Autosorb* dilakukan uji luas permukaan, diameter pori dan volume pori. Luas permukaan memungkinkan *support* setelah menjadi katalis memiliki luas permukaan yang besar selama proses reaksi. Begitu juga dengan diameter pori dan volume pori, semakin besar diameter dan volume pori maka akan semakin banyak larutan logam yang melekat pada *support* pada saat proses impregnasi.

a. Kalsinasi

Setelah *support* dilakukan impregnasi menjadi katalis, dilakukan proses kalsinasi. Kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan kandungan yang masih dapat menguap pada katalis dengan memberikan pemanasan temperatur tinggi namun masih di bawah titik leburnya.



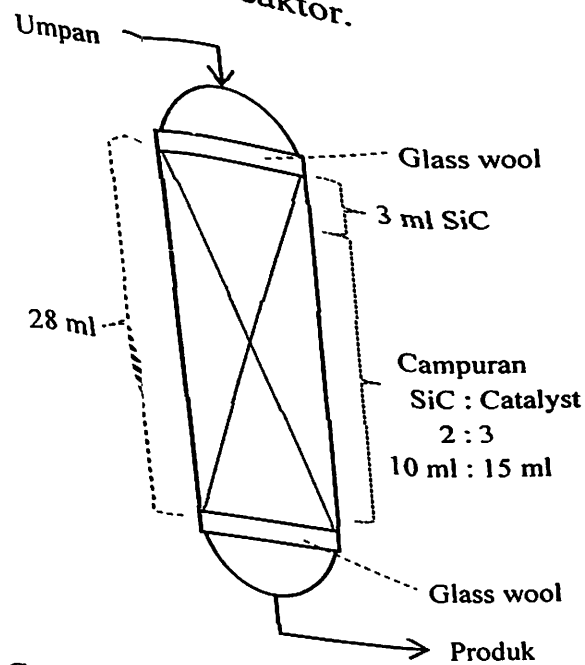
Gambar III.2 Kalsinasi Katalis

Kalsinasi pada katalis dilakukan seperti ditunjukkan pada Gambar III.2 tahapan temperatur pada katalis menggunakan oven dengan menaikkan temperatur

selama 18 menit ke 120°C yang kemudian ditahan selama 2 jam 42 menit. Kemudian diteruskan dengan menaikkan ke temperatur 450°C selama 1 jam 40 menit dan ditahan temperaturnya selama 3 jam. Setelah dilakukan kalsinasi dilakukan penimbangan massa katalis.

b. Volume katalis

Reaktor yang digunakan untuk proses hidrodeshidrosulfurisasi memiliki volume 28 mL. Bagian atas reaktor diisi dengan silika karbida sebanyak 3 ml kemudian selanjutnya dengan campuran silika karbida dan katalis dengan perbandingan 2:3, dengan 10 ml silika karbida dan 15 ml katalis untuk memenuhi volume reaktor jenis *fixed bed reactor*. Pengisian katalis dan silika karbida dilakukan secara bergantian untuk mendapatkan lapisan isian antara katalis dan silika karbida. Penambahan *glass wool* pada reaktor bertujuan untuk media pada saat umpan masuk ke dalam reaktor umpan tersebar ke berbagai sisi reaktor.



Gambar III.3 Pengisian Katalis pada Reaktor

c. Massa Katalis

Pengukuran massa katalis sebelum dan sesudah kalsinasi bertujuan untuk menghitung massa yang hilang setelah dioven. Penimbangan katalis dilakukan menggunakan neraca digital, penimbangan katalis S120316 Az, Al-Z dan Al-Si dapat dilihat pada Tabel III.2 dan hasil dari penimbangan katalis akan menentukan

waktu proses sulfidasi. Katalis yang sudah dilakukan penimbangan kemudian dilakukan pengukuran volume.

Tabel III.2 Massa Katalis NiMo

Katalis NiMo Support	Massa sebelum kalsinasi (gram)	Massa sesudah kalsinasi (gram)	Massa katalis 15 mL (gram)
Al-Si	38,3436	28,4366	10,4117
Al-Z	19,1623	14,2113	10,4526
S130216 A2	17,0034	16,2438	8,898

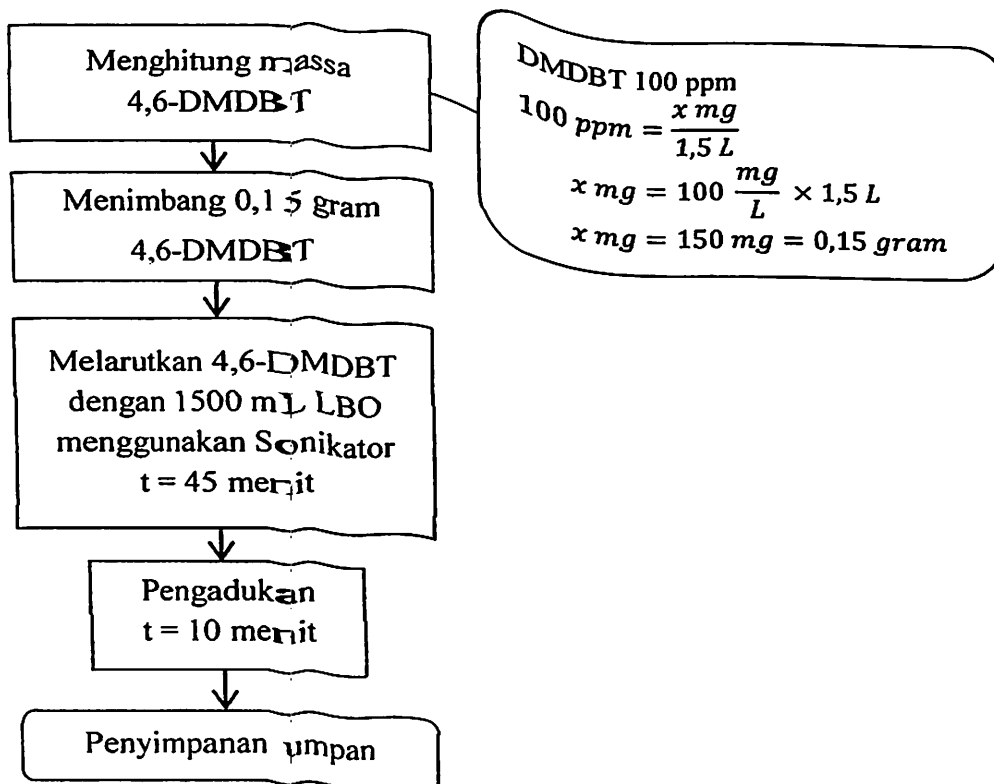
Sumber: Diolah

3.4.2 Preparasi Umpan

Umpan yang digunakan pada penelitian ini yaitu larutan LBO dengan 100 ppm *4,6-Dimethyl dibenzothipone* (DMDBT) dan larutan Dimetil disulfida (DMDS). Larutan DMDBT digunakan untuk proses hidrodesulfurisasi sedangkan larutan DMDS digunakan untuk sulfidasi. Sulfidasi yaitu proses pengaktifan katalis dengan menukar ion oksida pada katalis dengan ion sulfida yang lebih aktif pada proses hidrodesulfurisasi

3.4.2.1 Larutan *4,6-Dimethyl Dibenzothipone* (4,6 DMDBT)

Larutan *4,6-Dimethyl dibenzothipone* (4,6 DMDBT) digunakan sebagai umpan minyak untuk pengujian proses hidrodesulfurisasi. Disiapkan sebanyak 0,15 gram 4,6 DMDBT serbuk dengan menggunakan neraca digital dan 1500 mL *lube base oil* (LBO) sebagai matriks minyak fraksi diesel. Dalam melarutkan 4,6 DMDBT digunakan sonikator selama 45 menit dan stirrer selama 10 menit lalu setelah larut disimpan di botol penyimpanan yang kemudian akan digunakan sebagai umpan di HTMR.

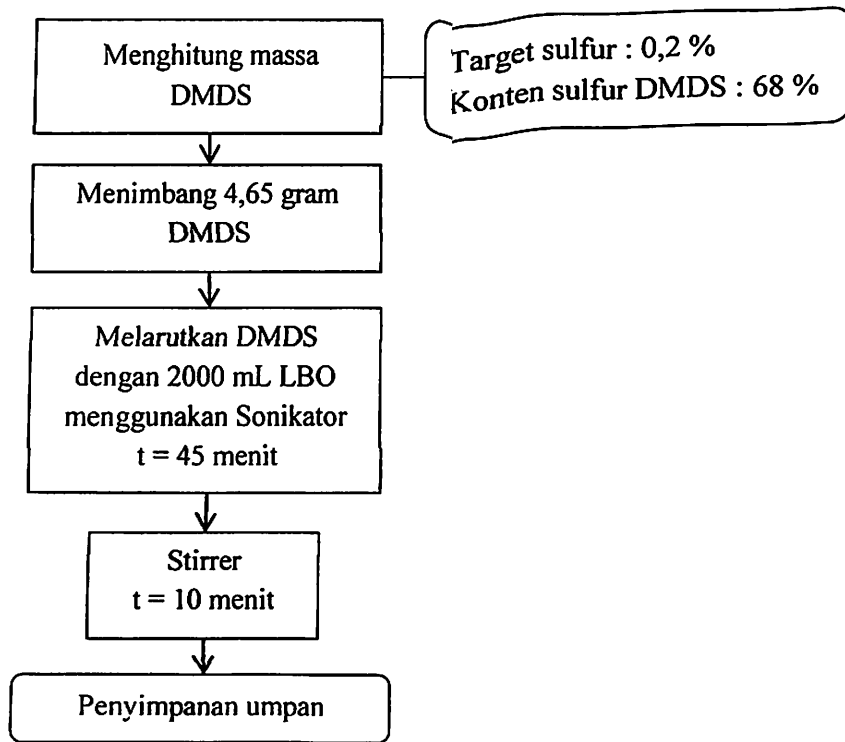


Gambar III.4 Pembuatan Larutan DMDBT

Pada Gambar III.3 merupakan pembuatan Larutan 4,6 DMDBT. Dimulai dengan menghitung massa DMDBT yang dibutuhkan kemudian ditimbang menggunakan neraca digital. Selanjutnya DMDBT dilarutkan dengan LBO dengan bantuan alat sonikator selama 45 menit dan pengadukan 10 menit. Larutan yang telah selesai dilarutkan akan disimpan ke dalam botol penyimpanan yang nanti pada saat *running* akan dipindahkan ke botol umpan pada HTMR.

3.4.2.2 Larutan Dimetil Disulfida (DMDS)

Larutan sulfidasi digunakan untuk aktivasi katalis dengan target sulfur 0,2% yang diperoleh dari larutan dimetil disulfida yang kemudian disebut DMDS dengan konten sulfur 68%. DMDS ditimbang dengan menggunakan neraca digital sebanyak 4,65 gram yang kemudian dilarutkan dengan LBO sebanyak 2000 mL dibantu dengan sonikator selama 45 menit. Larutan DMDS yang sudah jadi disimpan pada botol dan digunakan pada saat pergantian katalis pada reaktor.

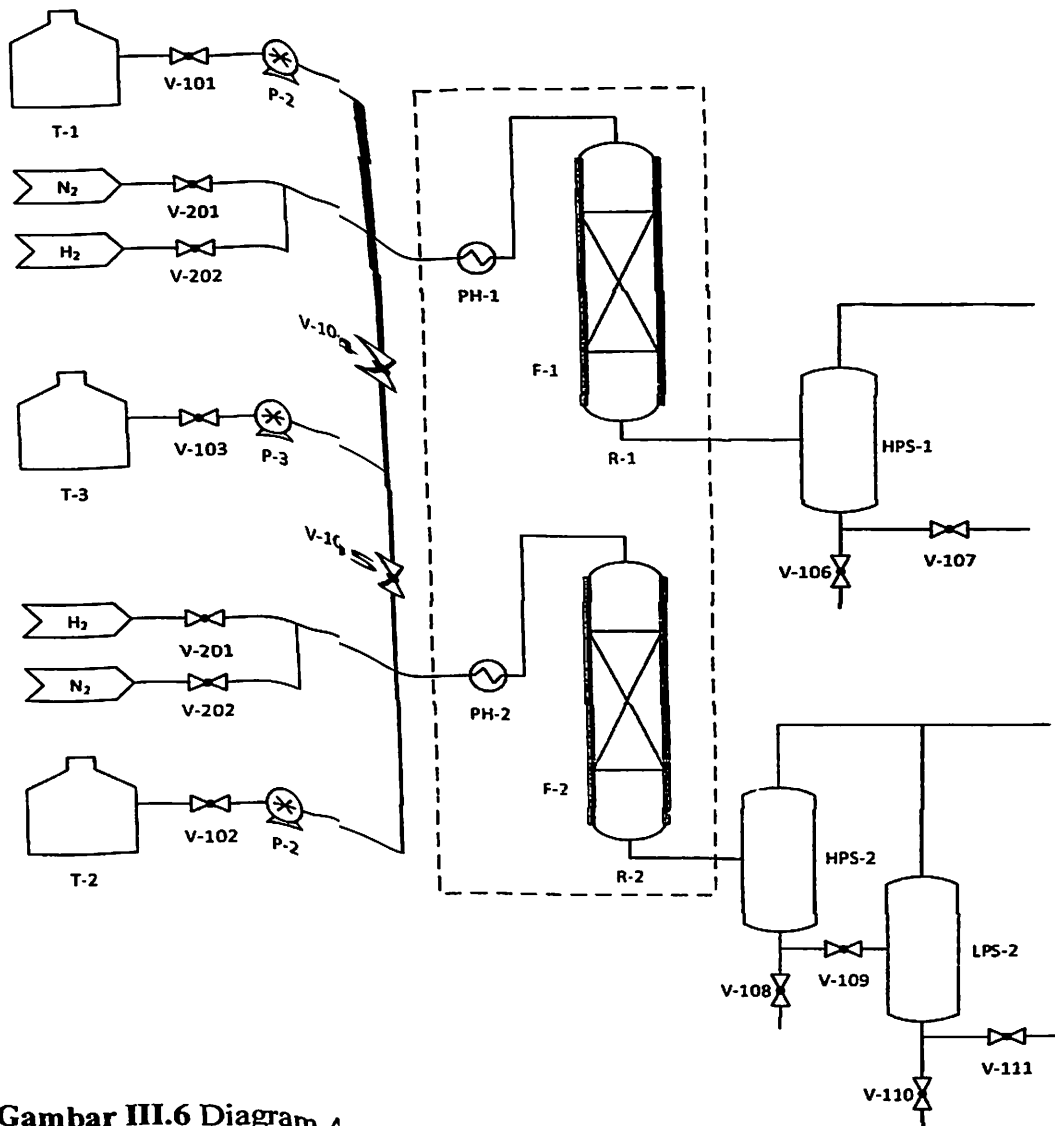


Gambar III.5 Pembuatan Larutan DMDS

Gambar III.4 merupakan pembuatan Larutan DMDS dengan target sulfur 0,2% dan konten sulfur pada DMDS sebesar 68%. Dimulai dengan menghitung massa DMDS yang dibutuhkan kemudian ditimbang menggunakan neraca digital. Selanjutnya DMDS dilarutkan dengan LBO dengan bantuan alat sonikator selama 45 menit dan pengadukan 10 menit. Larutan yang telah selesai dilarutkan akan disimpan ke dalam botol penyimpanan yang nanti pada akan digunakan pada proses sulfidasi.

3.4.3 Preparasi *High Through Micro Reactor* (HTMR)

High Through Micro Reactor yang biasa disingkat HTMR merupakan alat pengujian katalitik pada temperatur dan tekanan tertentu dengan menggunakan reaktor tipe *fixed bed*. HTMR diatur secara komputerisasi pada layar monitor komputer. HTMR dibagi menjadi 3 bagian yaitu *feed station*, reaktor dan separator hingga penyimpanan produk.



Gambar III.6 Diagram Alir High Throughput Micro Reactor (HTMR)

Diagram alir HTMR dapat dilihat pada Gambar III.7 merupakan keseluruhan dari sistem pada proses hidrodiesulfurisasi. Persiapan umpan, gas hidrogen dan nitrogen merupakan langkah awal pada proses hidrodiesulfurisasi pada reaktor dan proses pengambilan sampel.

3.4.3.1 Feed Station

Pada bagian *feed station* atau tempat penyimpanan umpan terdapat beberapa komponen penting untuk menyimpan dan mengalirkan umpan ke dalam reaktor. pada bagian ini sangatlah penting untuk menyiapkan umpan yang akan masuk ke dalam reaktor dengan bantuan tekanan udara sebesar 1,5 bar yang diberikan ke dalam botol umpan.

Pada bagian ini terdapat 3 botol untuk menyimpan umpan yaitu botol untuk umpan reaktor 1, botol umpan untuk reaktor 2 dan botol tambahan. Setiap masing-masing botol memiliki *stirrer* untuk mengaduk umpan jika diperlukan dan pompa untuk mengalirkan umpan ke dalam reaktor. Pompa yang digunakan berjenis *reciprocating pump* dengan kemampuan pengukuran laju alir yang tepat dari 0,002 – 80 ml/menit.

3.4.3.2 Reaktor

Reaktor yang digunakan pada proses hidrodeshulfurisasi yaitu reaktor jenis *fixed bed* diisi dengan katalis yang ditempatkan diam di dalam reaktor. Terdapat 2 buah reaktor dengan volume 28 ml yang dibalut secara tertutup dengan *furnace* untuk menaikkan temperatur pada reaktor. Sebelum umpan masuk ke dalam reaktor, umpan akan dipanaskan terlebih dahulu di *pre-heater*. Temperatur akan terus dijaga stabil pada sistem di ruang oven agar tidak adanya pengaruh temperatur dari luar sistem. Temperatur dalam sistem akan terbaca oleh *thermocouple* pada masing-masing reaktor, *furnace*, *pre-heater* dan oven.

Reaktor akan terisi penuh dengan umpan dan gas hidrogen yang saling kontak dengan katalis yang dicampur dengan silika karbida sebagai tahanan termal yang bersifat inert selama proses hidrodeshulfurisasi berlangsung. Umpan akan mengalir masuk dari *feed station* menuju reaktor dengan LHSV $1,5 \text{ jam}^{-1}$ bersama dengan gas hidrogen. Pada proses hidrodeshulfurisasi ini menggunakan aliran *down flow* yang dimana umpan akan mengalir dari atas menuju bawah reaktor.

3.4.3.3 Separator dan Penyimpanan Produk

Setelah proses hidrodeshulfurisasi pada reaktor hasil produk akan dialirkan menuju separator untuk dipisahkan antara fasa gas dan fasa cair. Pemisahan produk dari reaktor 1 akan masuk ke dalam *high pressure separator* untuk memisahkan tiga jenis fluida dengan tekanan tinggi menjadi gas, minyak dan air. Pada produk reaktor 2 akan dipisahkan dengan dua separator yaitu dengan *high pressure separator* dan *low pressure separator*.

Produk yang telah dipisahkan akan masuk ke dalam botol penyimpanan setelah didinginkan pada separator. Setiap produk yang keluar akan langsung ditimbang oleh neraca digital di bawah botol penyimpanan umpan yang terhubung

ke komputer. Pada saat *sampling* menggunakan katup tempat pengambilan sampel dengan menutup aliran ke botol penyimpanan menuju pipa pengambilan sampel.

3.4.4 Proses Hidrodesulfurisasi

Reaksi Hidrodesulfurisasi dapat berlangsung pada temperatur 290 – 455°C dan dengan tekanan 150 – 3000 psi (10 – 200 bar) (David, 2006). Pada penelitian ini digunakan *fixed bed reactor* dengan aliran ke bawah (*down-flow*) yang menggunakan temperatur 335 °C, 350 °C, 365 °C dan dengan tekanan 50 bar. Proses ULSD ini menggunakan *Liquid hourly space velocity* (LHSV) rendah yaitu 1,5 dengan tujuan kontak umpan dengan katalis berlangsung lebih lama, sehingga produk yang dihasilkan memiliki kandungan sulfur yang lebih rendah.

Sampel hasil proses hidrodesulfurisasi diambil selama 4 jam untuk mendapatkan 9 sampel. Pengambilan sampel menggunakan vial 1,5 mL setiap 30 menit dari katup sampel separator. Produk hasil proses hidrodesulfurisasi yang akan dianalisa menggunakan GC-S harus dilakukan pengenceran terlebih dahulu untuk mendapatkan hasil yang baik. GC-S memiliki *range* analisa sampel <10 ppm, jika lebih dari *range* tersebut analisa akan tidak terbaca, oleh karena itu dilakukan pengenceran dengan menggunakan iso-oktana sebanyak 10 kali. Pengenceran dilakukan menggunakan labu ukur 5 ml, mikro pipet dan vial 1,5 ml untuk tempat penyimpanan sampel yang sudah diencerkan.

3.4.5 Instrumen Analisa

Produk hasil dari proses hidrodesulfurisasi dari HTMR selanjutnya dilakukan analisa dengan menggunakan *Gas Chromatography Sulfur* (GC-S) dan *Total Nitrogen Total Sulfur* (TNTS). Pada GC-S dengan prinsip kerja seperti *Pulsed Flame Photometer Detector* (PFPD) dengan dilakukan pembakaran oleh api yang kaya dengan hidrogen untuk menghasilkan produk molekuler yang memancarkan cahaya yang dipancarkan kemudian diisolasi dan terdeteksi oleh photomultiplier (Agilent Technologies, Inc.). GC-S dapat menganalisis untuk mengetahui senyawa yang terdapat pada sampel dengan konsentrasi dari 0,6 ppm hingga 10 ppm. Analisa GC-S bertujuan untuk mengetahui konversi dan konsentrasi 4,6 – DMDBT hasil proses hidrodesulfurisasi.

Analisa produk berikutnya yaitu *Total Nitrogen Total Sulfur* (TNTS) untuk mengetahui jumlah total sulfur yang terdapat pada produk. Sulfur yang dihitung

merupakan jumlah total dari semua senyawa sulfur yang terdapat pada produk. Namun pada TNTS tidak diketahui senyawa apa saja yang dianalisis yang terdapat pada produk. Produk pada penelitian ini akan dianalisa oleh GC-S dan TNTS yang sebelumnya dilakukan 10 kali pengenceran. Pengenceran dilakukan pada semua produk dengan menggunakan iso-oktana sebagai larutan pengencer.

BAB IV

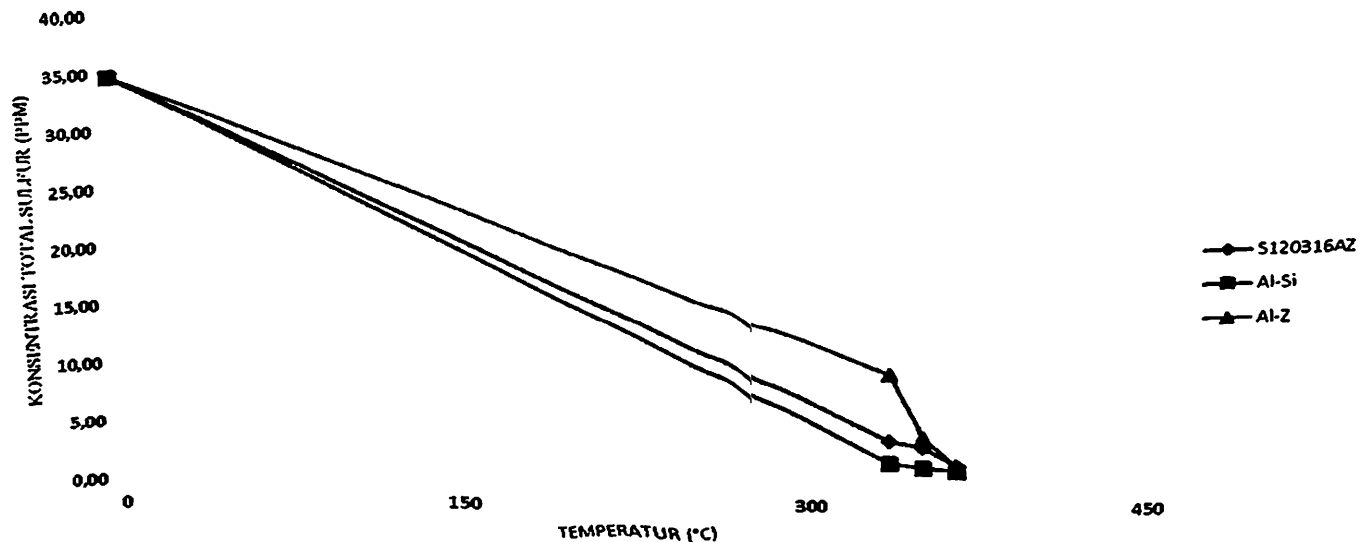
HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 Analisa Produk *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD)

Analisa produk *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD) bertujuan untuk mengetahui konversi 4,6-dimetyldibenzothiophene (4,6 DMDBT) dan penurunan kandungan sulfur dalam produk. Produk yang dihasilkan dari reaksi tersebut dianalisa menggunakan dua instrumen, yaitu TNTS dan GS-S.

4.1.1 Analisa Produk Menggunakan TNTS

Analisa produk *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD) pada TNTS bertujuan untuk mengetahui total sulfur yang terkandung dalam produk, sehingga dapat diketahui penurunan kandungan total sulfur sebelum dan sesudah reaksi hidrodiesulfurisasi.



Gambar IV.1 Perubahan konsentrasi total sulfur terhadap temperatur hidrodiesulfurisasi

Pada Gambar IV.1 menunjukkan penurunan kandungan total sulfur pada produk ULSD seiring dengan meningkatnya temperatur operasi. Berdasarkan grafik, pada temperatur 335°C *support* Al-Si mampu mengurangi sulfur sebanyak 95%, sedangkan *support* S120316-A2 mampu mengurangi sulfur sebanyak 89% dan Al-Z hanya mampu mengurangi sulfur sebanyak 73%. Pada temperatur 350°C

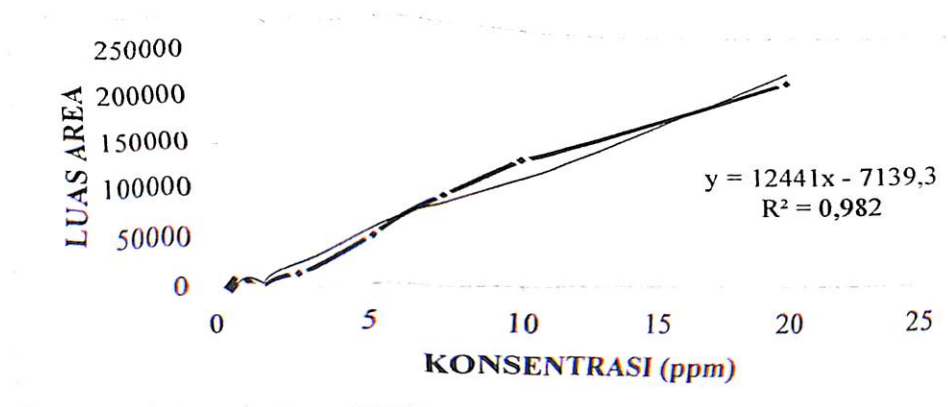
support Al-Si dapat mengurangi sulfur S120316-A2 mampu mengurangi sulfur sebanyak 96%, sedangkan *support* mengurangi sulfur sebanyak 88%. Pada temperatur 365°C *support* Al-Si dapat mengurangi sulfur sebanyak 96%, sedangkan *support* Al-Z mampu mengurangi sulfur sebanyak 91%. Berdasarkan hal tersebut, maka dapat disimpulkan bahwa *support* Al-Si memiliki kemampuan mengurangi sulfur lebih baik dari kedua *support* lainnya. Pada temperatur

4.1.2 Analisa Produk Menggunakan GC-S

Analisa produk *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD) menggunakan GC-S bertujuan untuk mengetahui sisa kandungan *4,6-dimethyl dibenzothiophene* serta mengetahui senyawa sulfur yang tersisa dalam produk. Sebelum melakukan analisa, produk akan diencerkan terlebih dahulu dengan iso-oktana yang kemudian produk ditempatkan pada vial berukuran 2 ml.

4.1.2.1 Kurva Kalibrasi *4,6-dimethyl dibenzothiophene* (4,6 DMDBT)

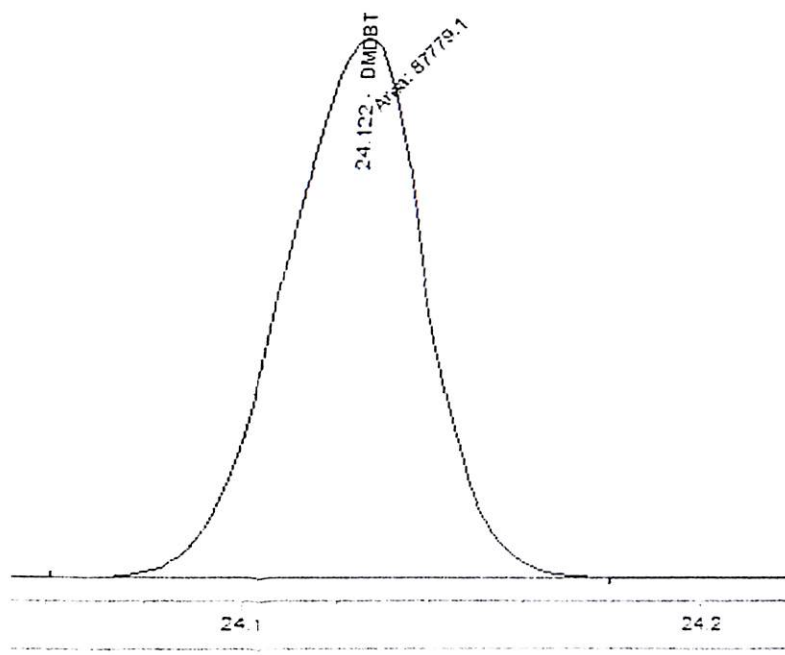
Sebelum melakukan analisa produk menggunakan GC-S, dilakukan pembuatan kurva kalibrasi. Hal ini bertujuan untuk dapat mengetahui intensitas *peak* pada kromatogram bila diinjeksikan sampel dengan konsentrasi yang telah diketahui. Untuk membuat kurva kalibrasi *4,6-dimethyl dibenzothiophene* (4,6 DMDBT), dilakukan injeksi larutan standar 4,6 DMDBT dengan konsentrasi 0,5 ppm, 1 ppm, 2,5 ppm, 5 ppm, 7,5 ppm, 10 ppm, dan 20 ppm.



Gambar IV.2 Kurva kalibrasi *4,6-dimethyl dibenzothiophene*

Gambar IV.2 Menunjukkan kurva kalibrasi 4,6-dimethyl dibenzothiophene dengan persamaan linier $y = 12441x - 7139,3$ dengan $r^2 = 0,982$ dan persamaan ini digunakan untuk mendapatkan nilai konsentrasi pada sampel umpan dan produk yang akan diuji. Selanjutnya, dilakukan analisa terhadap produk dengan cara menginjeksikan produk pada GC-S.

Sebelum melakukan analisa kandungan sulfur pada produk ULSD, dilakukan pengujian terhadap kandungan pada umpan. Umpan diencerkan terlebih dahulu menggunakan iso-oktana, kemudian dimasukkan ke dalam vial berukuran 2ml.



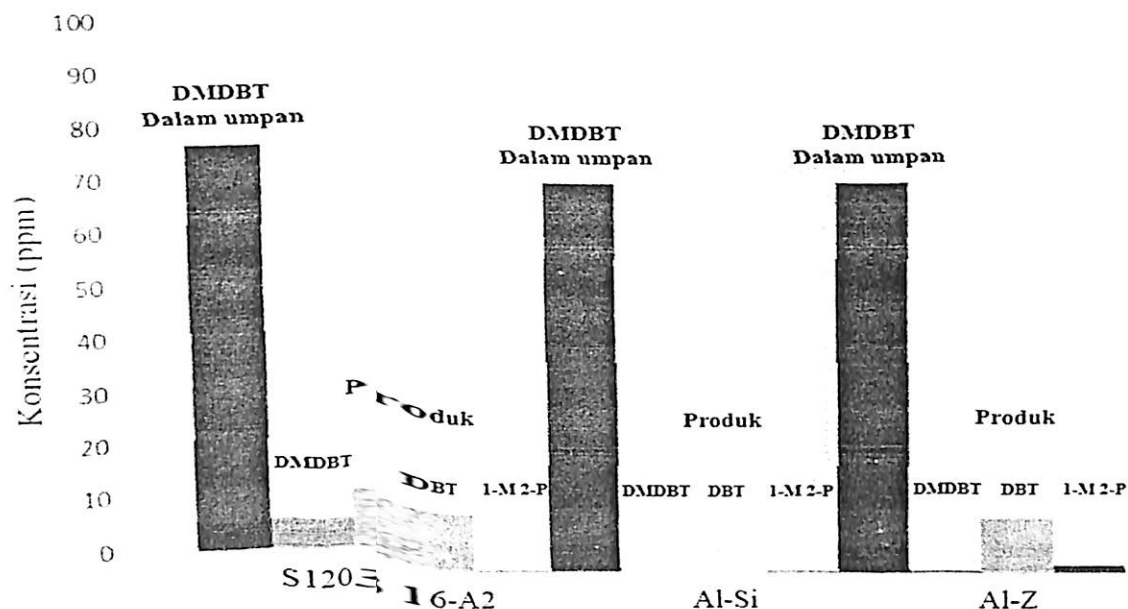
Gambar IV.3 Hasil uji umpan diesel pada GC-S

Berdasarkan pengujian umpan yang telah dilakukan dengan GC-S, didapatkan bahwa dalam umpan terdapat kandungan 4,6 DMDBT sebesar 76,2948 ppm seperti terlihat pada Gambar IV.3 dan dalam hasil pengujian tidak menunjukkan adanya kandungan *dibenzothiophene* (DBT) pada umpan.

4.1.2. Analisa Produk *Ultra Low Sulfur Diesel* (ULSD) Pada GC-S

Pada pengujian ini terdapat 9 sample produk ULSD yang di uji, dengan waktu sampling yang berbeda-beda. Sampel yang akan diuji di encerkan terlebih dahulu dengan iso-oktana sebanyak 10 kali. Proses pengenceran di lakukan dengan

tujuan agar kandungan sulfur pada sampel tidak melebihi batas maksimum



Gambar IV.4 Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 335°C

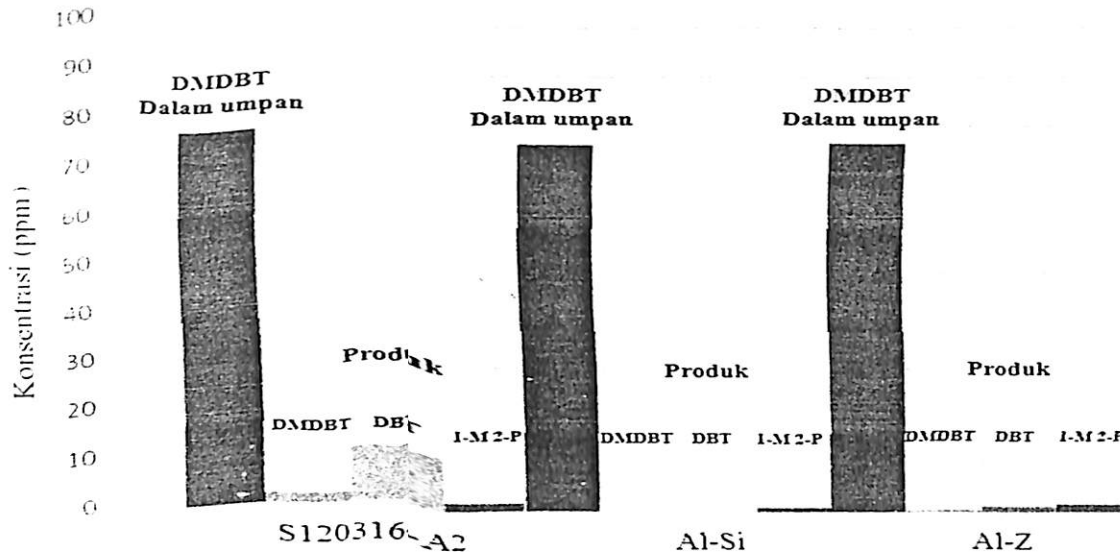
Tabel IV.1 Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 335°C

Katalis NiMo Support	Konsentari 4,6 DMDBT dalam umpan (ppm)	Konsentrasi senyawa sulfur pada produk (ppm)			% konversi 4,6 DMDBT
		4,6 DMDBT	DBT	2-Methyl 1- Propanethiol	
S120316-A2	76,2948	6,3156	6,080	0,482	91%
Al-Si		-	-	0,788	100%
Al-Z		6,0326	1,213	0,744	92%

Pada Gambar IV.4 merupakan grafik hasil pengujian produk ULSD pada temperatur 335°C dengan variasi support. Berdasarkan hasil uji pada Gambar IV.3, support yang paling baik dalam reaksi hidrodessulfurisasi pada temperatur 335°C adalah Al-Si, hal ini dapat terlihat pada grafik yang menunjukkan bahwa support Al-Si memiliki konsentrasi 4,6 DMDBT terendah. Pada hasil uji reaksi hidrodessulfurisasi pada support S120316-A2 menunjukkan bahwa masih terdapat 4,6 DMDBT pada produk, namun masih dalam konsentrasi rendah (< 10ppm).

Berdasarkan pengujian yang dilakukan, ketiga support memiliki kemampuan konversi 4,6 DMDBT yang baik. Pada kondisi operasi seperti yang tertera pada Tabel IV.1, ketiga support tersebut memiliki konversi yang tinggi terhadap 4,6 DMDBT, namun produk pada beberapa support terdapat kandungan

DBT seperti pada *support* Al-Z dan S120316-A2. Walaupun pada hasilnya terdapat kandungan DBT, tetapi hanya dalam konsentrasi yang rendah.

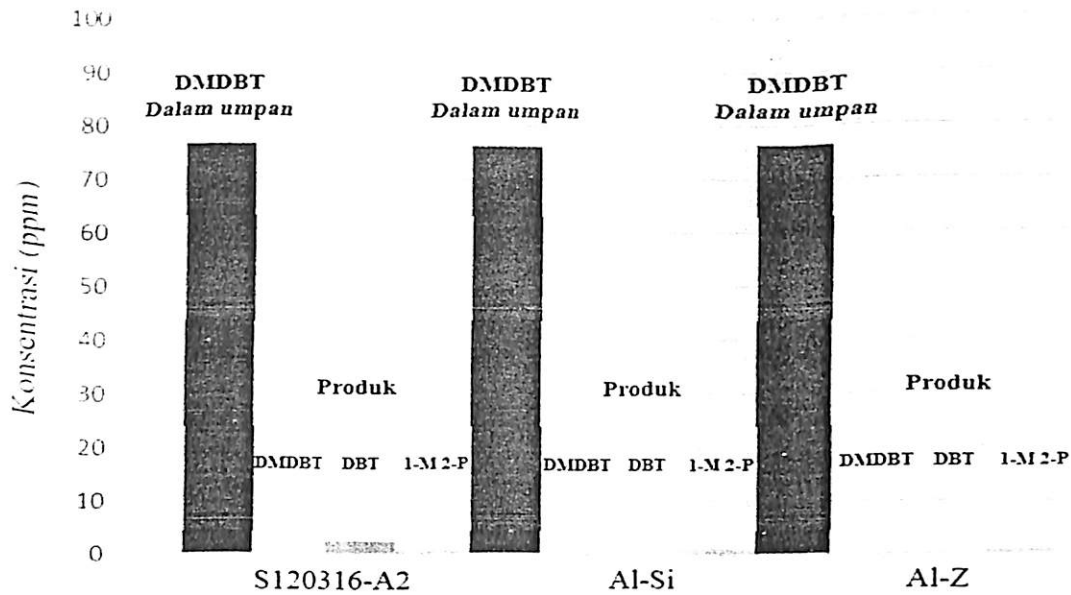


Gambar IV.5 Hasil uji GC-S produk ULSD pada Temperatur 350°C

Tabel IV.2 Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 350°C

Katalis NiMo <i>Support</i>	Konsentari 4,6 DMDBT dalam umpan (ppm)	Konsentrasi senyawa sulfur pada produk (ppm)			% konversi 4,6 DMDBT
		4,6 DMDBT	DBT	2-Methyl 1- Propanethiol	
S120316-A2	76,2948	6,0401	10,880	0,769	92%
Al-Si		-	-	0,628	100%
Al-Z		-	-	1,221	0,635

Pada hasil uji produk ULSD yang menggunakan kondisi temperatur 350°C, menunjukkan grafik konsentrasi 4,6 DMDBT pada setiap produk telah mengalami penurunan dibandingkan dengan proses yang menggunakan temperatur 335°C. Seperti yang terlihat pada Gambar IV.5, *support* Al-Z pada temperatur 350°C hanya memiliki konsentrasi DBT yang rendah dibandingkan dengan proses pada temperatur 335°C. Pada temperatur ini, *support* S120316-A2 masih memiliki kandungan DBT dalam konsentrasi rendah, sehingga dapat dikatakan bahwa dari ketiga *support* yang di uji, seperti yang terlihat pada Tabel IV.2.



Gambar IV.6 Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 365°C

Tabel IV.3 Hasil uji GC-S produk ULSD pada temperatur 365°C

Katalis NiMo Support	Konsentari 4,6 DMDBT dalam umpan (ppm)	Konsentrasi senyawa sulfur pada produk (ppm)			% konversi 4,6 DMDBT
		4,6 DMDBT	DBT	2-Methyl 1-Propanethiol	
S120316-A2	76,2948	-	2,420	0,623	100%
Al-Si		-	-	0,911	100%
Al-Z		-	-	0,575	100%

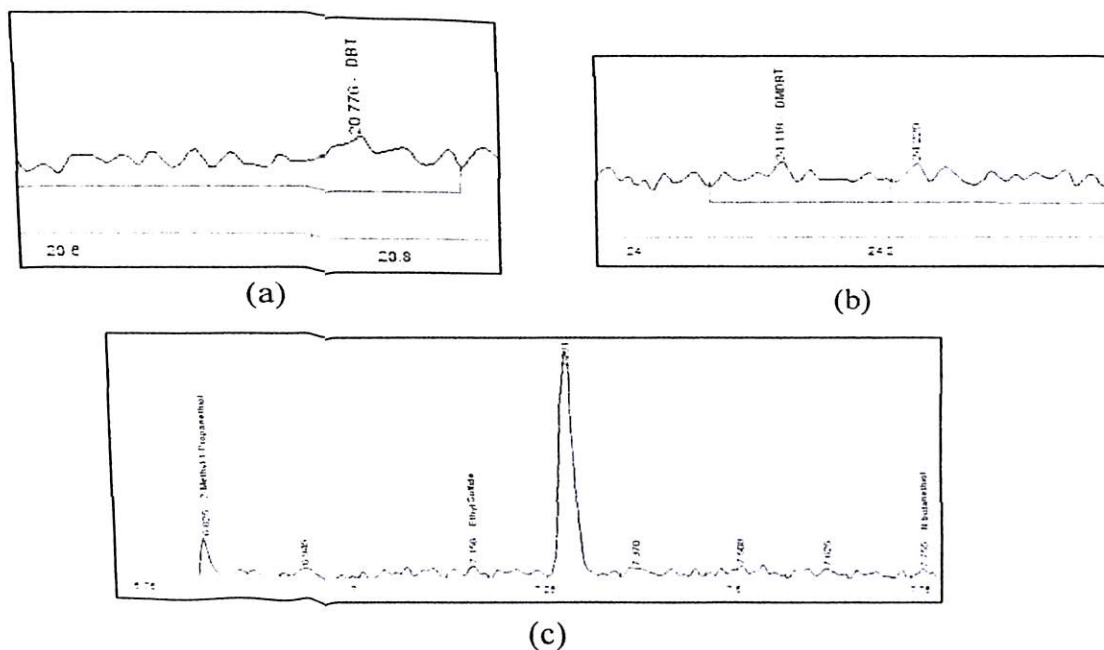
Gambar IV.6 merupakan grafik dari hasil uji produk ULSD yang menggunakan kondisi temperatur 365°C, dimana grafik menunjukkan tidak ada konsentrasi 4,6 DMDBT pada setiap produk. Hal ini menunjukkan bahwa pada proses hidrodesulfurisasi pada temperatur 365°C dengan menggunakan *support* S120316-A2, Al-Si dan Al-Z mampu mengkonversi 4,6 DMDBT dengan sangat baik. *Support* S120316-A2 memiliki selektivitas 4,6 DMDBT yang kurang baik. Seperti yang terlihat pada Tabel IV.3, masih terdapat DBT dalam konsentrasi rendah.

Berdasarkan hasil pengujian di atas, maka dapat disimpulkan bahwa *support* S120316-A2, Al-Si dan Al-Z mampu mengkonversi 4,6 DMDBT dengan baik, namun tidak semuanya memiliki selektivitas yang baik terhadap 4,6 DMDBT. Reaksi hidrodesulfurisasi dengan menggunakan temperatur 365°C dapat meningkatkan konversi 4,6 DMDBT, yang artinya temperatur pada proses

hidrodesulfurisasi mempengaruhi konversi 4,6 DMDBT. Pada hasil pengujian produk juga terdapat satu *peak* tertinggi, yaitu 2-methyl 1-propanethiol.

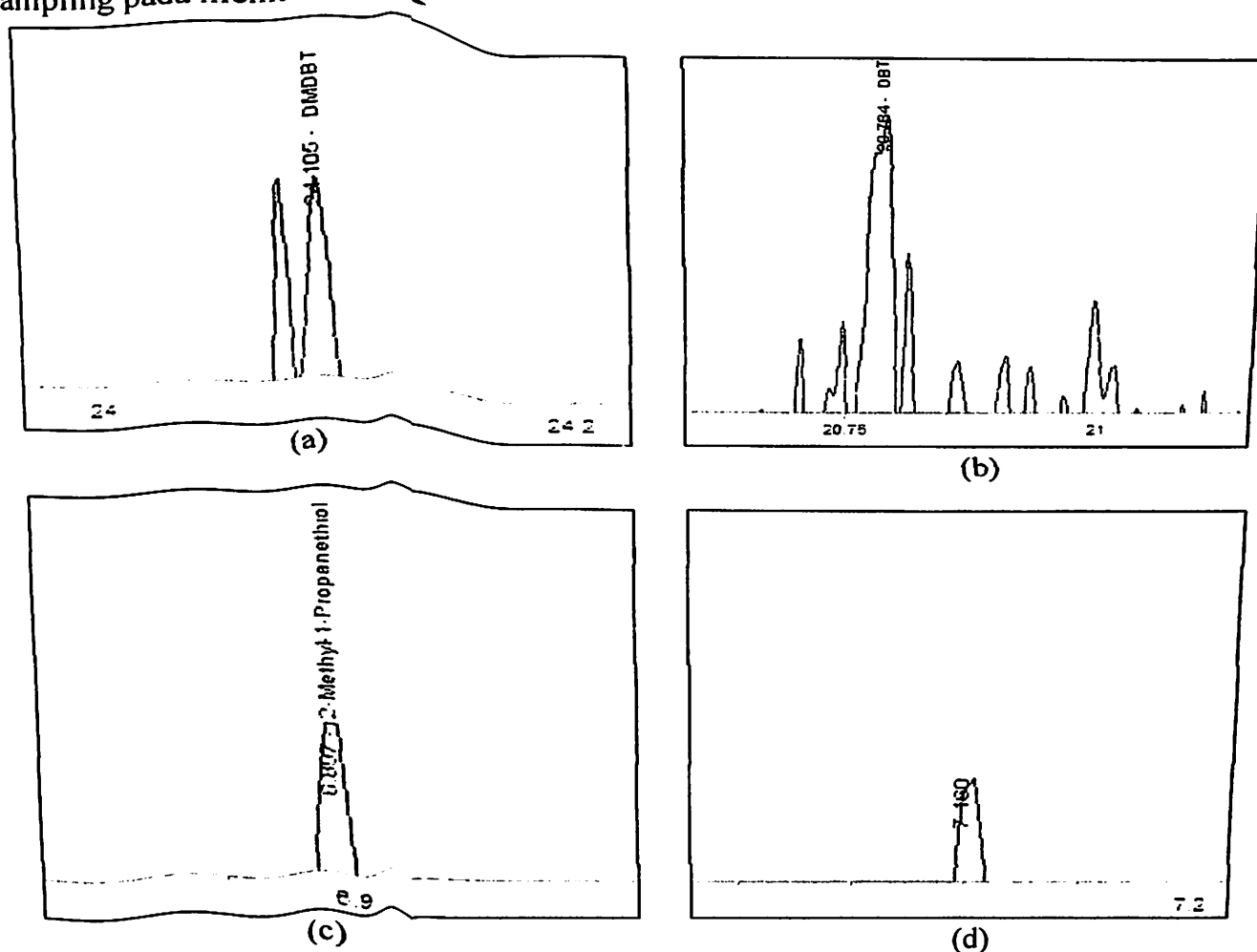
4.1.2.2.1 Katalis NiMo Support S120316

Berdasarkan hasil pengujian produk yang menggunakan katalis dengan support S120316A2, terdapat *peak* dibenzothiophene (DBT) dengan konsentrasi rendah pada menit ke 20 dan *peak* 4,6-dimethyl dibenzothiophene (4,6 DMDBT) dengan konsentrasi rendah pada menit ke 24, seperti yang terlihat pada Gambar IV.7 (a) dan (b). Pada pengujian umpan tidak terdapat senyawa DBT, hal ini mengindikasikan bahwa ada kemungkinan terjadinya reaksi demetilasi yang menyebabkan senyawa 4,6 DMDBT terdekomposisi menjadi senyawa DBT. Terdapat satu *peak* tertinggi yang terbaca oleh GC-S, namun tidak terdapat pada data GC-S. *Peak* ini muncul pada rentang waktu ke 7,28 menit, seperti yang terlihat pada Gambar IV.7 (c). Sampel yang digunakan pada pengujian ini adalah sampel hasil hidrodesulfurisasi dengan kondisi temperatur 335°C dan sampling pada menit ke 180.



Gambar IV.7 *Peak* DBT (a), 4,6 DMDBT (b), 2-methyl 1-propanethiol *peak* dan *Unknown Peak* (c) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support S120316-A2 pada temperatur 335°C.

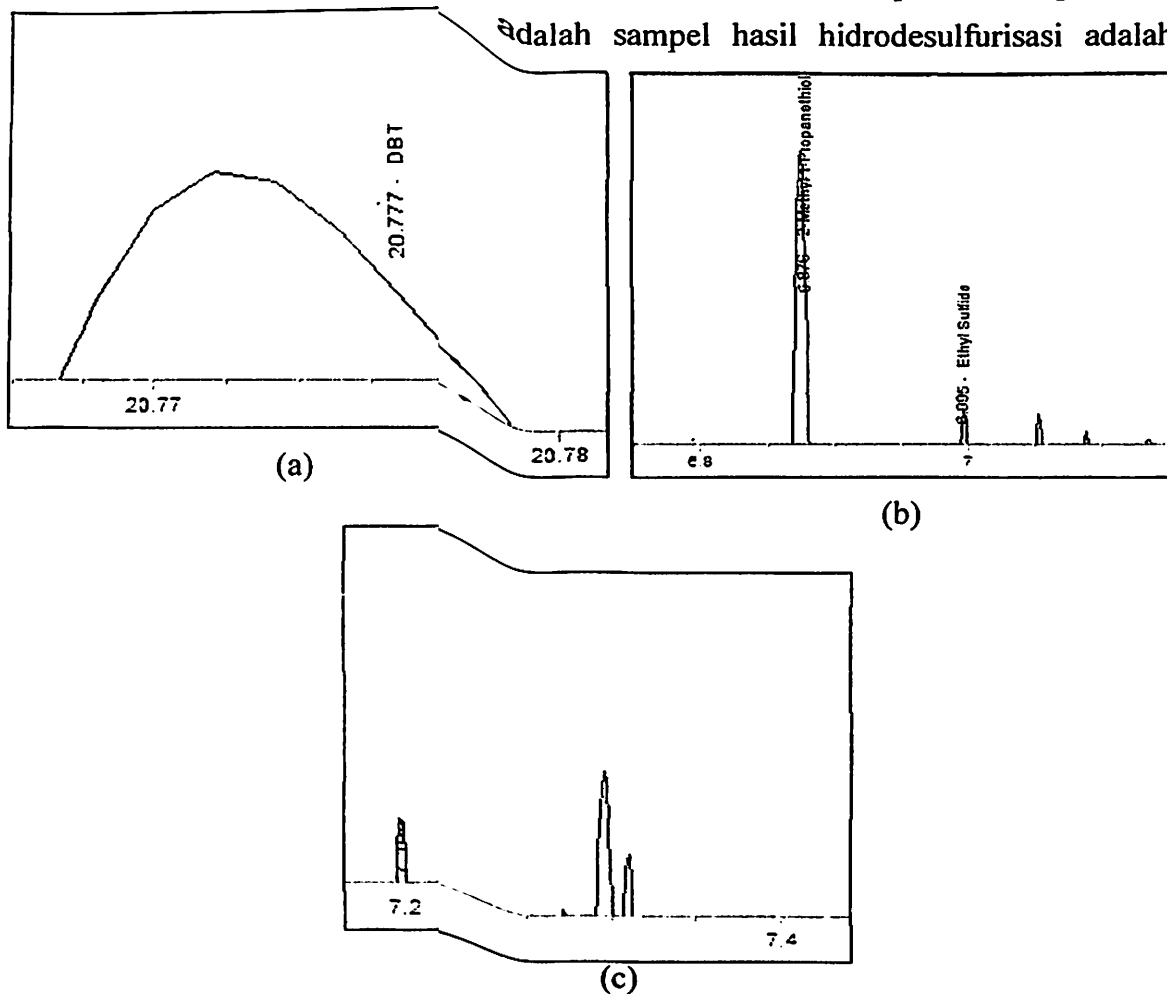
Pada pengujian produk yang menggunakan *support* S120316-A2 pada temperatur 350°C, terdapat *peak* DBT dengan konsentrasi rendah pada menit ke 20 terlihat pada Gambar IV.6 (a) dan (b). Terdapat satu *peak* tertinggi yang terbaca waktu ke 7,28 menit, seperti yang terlihat pada data GC-S. *Peak* ini muncul pada rentang yang digunakan pada pengujian yang terlihat pada Gambar IV.8 (d). Sampel yang sampling pada menit ke 180 ini adalah sampel hasil hidrodesulfurisasi adalah



Gambar IV.8 *Peak* 4,6 DMBT (a), DBT(b), 2-methyl 1-propanethiol *peak* (c) dan *Unknown Peak* (d) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan *support* S120316-A2 pada temperatur 350°C.

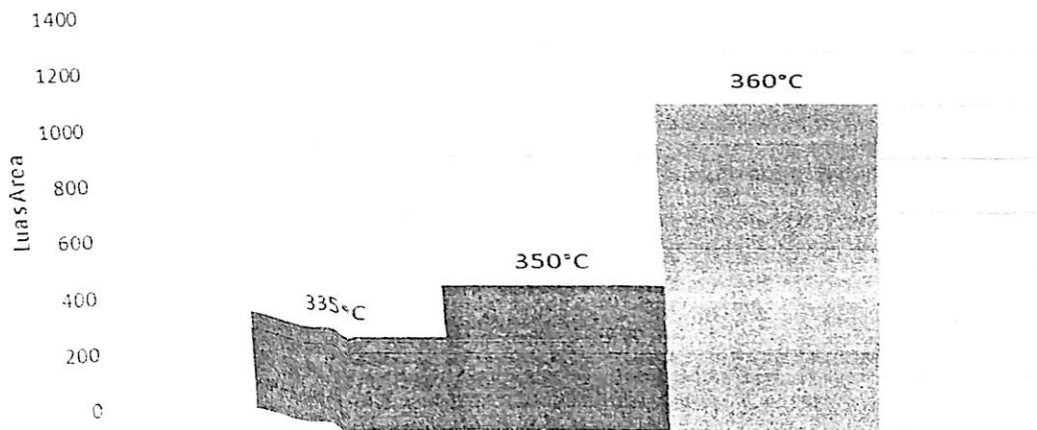
Pada pengujian produk yang menggunakan *support* S120316-A2 pada temperatur 365°C, terdapat *peak* DBT dengan konsentrasi rendah pada menit ke 20, seperti yang terlihat pada Gambar IV.9 (a) dan terdapat satu *unknown peak* yang

terbaca oleh GC-S pada rentang waktu 7,2 menit, namun *peak* tertinggi adalah *2-methyl 1-propanethiol*, seperti yang terlihat pada Gambar IV.9 (b). Pada pengujian ini tidak terdapat *peak* yang terlihat pada Gambar IV.9 (b). Pada digunakan pada pengujian ini menggunakan 4,6 DMDBT pada sampel dan sampel yang adalah sampel hasil hidrodessulfurisasi adalah



Gambar IV.9 *Peak* DBT (a) serta *Unknown Peak* dan *2-methyl 1-propanethiol* (b) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan *support* S120316-A2 pada temperatur 365°C.

Berdasarkan hasil pengujian diatas, maka dapat disimpulkan bahwa proses hidrodessulfurisasi dengan menggunakan *support* S120316-A2 dapat mengurangi 4,6 DMDBT pada temperatur 365°C. Pada setiap temperatur terdapat *peak* yang tidak diketahui namanya yang muncul pada rentang waktu 7 menit, namun pada proses hidrodessulfurisasi dengan temperatur 365°C *peak* tertinggi adalah *2-methyl 1-propanethiol* yang muncul pada rentang waktu 6,8 menit.

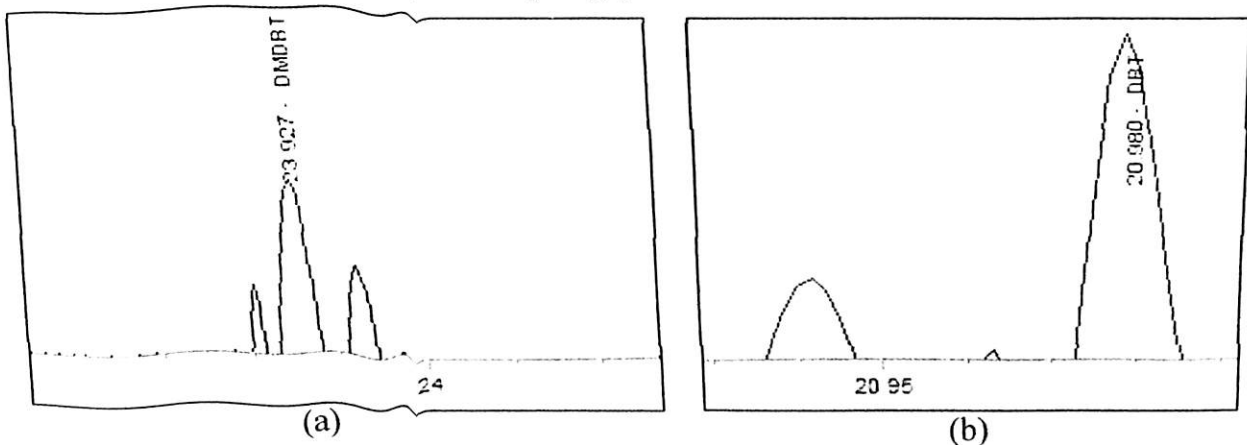


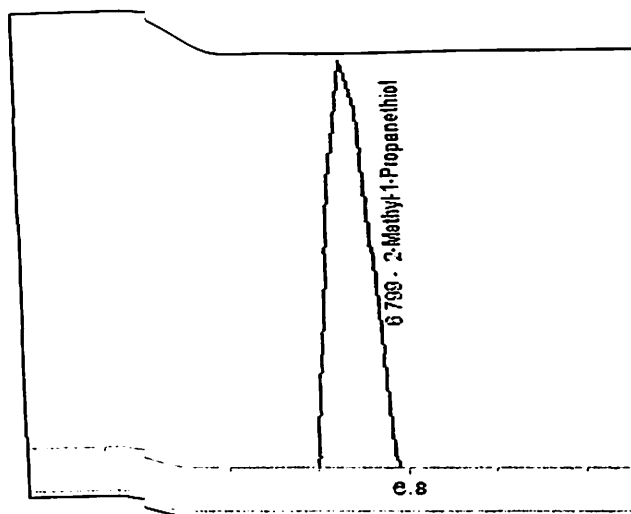
Gambar IV.10 pengaruh temperatur terhadap luas area *unknown peak*

Pada *support* S120316-A2 terdapat satu *peak* tertinggi yang tidak terdapat dalam data base GC-S, dimana *peak* ini muncul pada menit ke 7 dan hanya ada pada produk yang menggunakan *support* S120316-A2. Gambar VI.10 menunjukkan perubahan luas *area unknown peak* terhadap temperatur. Luas *area unknown peak* semakin bertambah seiring bertambahnya temperatur.

4.1.2.2 Katalis NiMo *Support* Al-Z

Pada pengujian produk yang menggunakan katalis dengan *support* Al-Z pada temperatur 335°C, terdapat *peak* DBT dengan konsentrasi rendah pada menit ke 20 dan *peak* 4,6 DMDBT pada rentang waktu ke 24, seperti yang terlihat pada Gambar IV.11 (a) dan (b). Terdapat satu *peak* tertinggi yaitu 2-metyl 1-propanethiol yang muncul pada rentang waktu ke 6,8 menit, seperti yang terlihat pada Gambar IV.11 (c). Sampel yang digunakan pada pengujian ini adalah sampel hasil hidrodesulfurisasi adalah sampling pada menit ke 60.

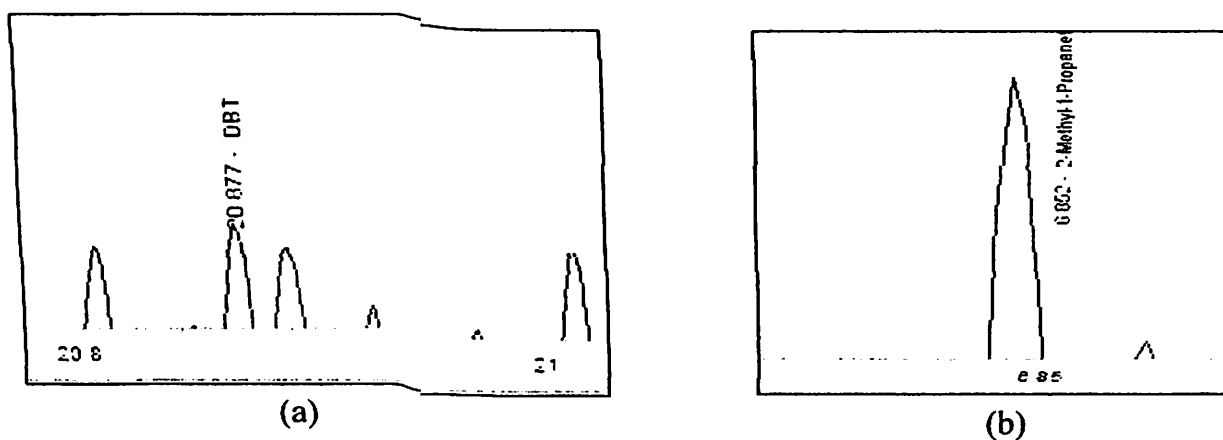




(c)

Gambar IV.11 Peak DMBDT (a), 4,6 DBT (b), dan 2-methyl 1-propanethiol (c) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 335°C.

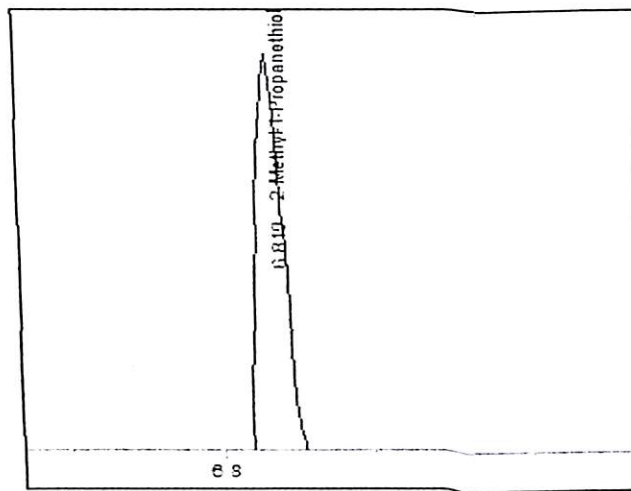
Berdasarkan hasil pengujian produk yang menggunakan temperatur operasi 350°C, didapatkan hasil seperti pada Gambar IV.12. Terdapat peak DBT dengan konsentrasi rendah pada menit ke 20 dan tidak ditemukan adanya peak 4,6 DMBDT, seperti yang terlihat pada Gambar 4.5 (a). Terdapat satu peak tertinggi yaitu 2-methyl 1-propanethiol, seperti yang terlihat pada Gambar 4.5 (b). Sampel yang digunakan pada pengujian ini adalah sampel hasil hidrodesulfurisasi dengan kondisi temperatur 350°C dan sampling pada menit ke 150.



Gambar IV.12 Peak DBT (a) dan 2-methyl 1-propanethiol (b) pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 350°C.

Pada pengujian produk yang menggunakan support Al-Z pada temperatur 365°C terdapat peak 2-methyl 1-propanethiol pada rentang waktu 6,8

menit dan senyawa ini memiliki *peak* tertinggi. Pada pengujian ini tidak terdapat kandungan 4,6 DMDBT maupun DBT pada sampel dan sampel yang digunakan pada pengujian ini adalah sampel hasil hidrodésulfurisasi adalah sampling pada menit ke 210.

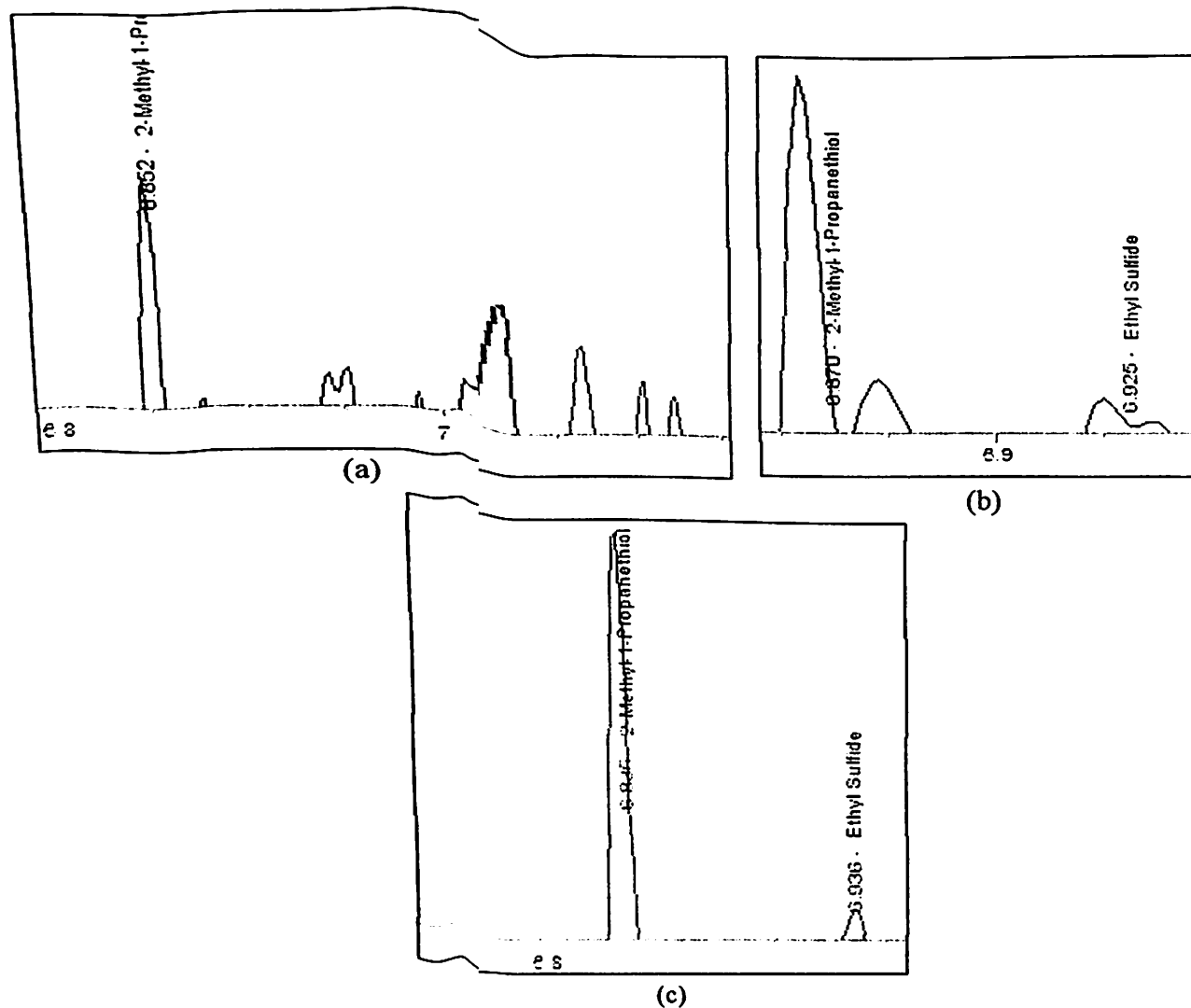


Gambar IV.13 *Peak 2-methyl 1-propanethiol* pada hasil pengujian sampel produk ULSD menggunakan *support* Al-Z pada temperatur 365°C.

Berdasarkan hasil pengujian diatas, maka dapat disimpulkan bahwa proses reaksi hidrodésulfurisasi dengan menggunakan *support* Al-Z mampu mengurangi 4,6 DMDBT dengan baik. Namun seperti yang terlihat pada Gambar 4.6 (b), masih terdapat senyawa 4,6 DMDBT pada proses hidrodésulfurisasi dengan temperatur 350°C, sampel yang masih terdapat kandungan 4,6 DMDBT adalah sampel pada menit 60.

4.1.2.2.3 Katalis dengan *Support* Al-Si

Pengujian produk hasil hidrodésulfurisasi yang menggunakan katalis dengan *support* Al-Si, menunjukkan tidak terdapat *peak* 4,6 DMDBT maupun DBT pada semua sampel dan *peak* tertinggi pada setiap sample yang ada yaitu *peak 2-methyl 1-propanethiol* yang muncul pada rentang waktu 6,8 menit. Berdasarkan pengujian tersebut, maka dapat dikatakan bahwa *support* Al-Si memiliki kemampuan mengurangi 4,6 DMDBT lebih baik dari kedua *support* sebelumnya, karena tidak ditemukan adanya senyawa 4,6 DMDBT ataupun DBT, seperti yang terlihat pada Gambar IV.13 (a), (b), dan (c).



Gambar IV.14 Peak 2-methyl 1-propanethiol pada sampel produk ULSD menggunakan support Al-Z pada temperatur 335°C (a), 350°C (b), 365°C (c).

Berdasarkan hasil pengujian produk diatas, maka dapat dikatakan bahwa katalis dengan support Al-Si memiliki kemampuan mengurangi 4,6 DMDBT lebih baik dari pada katalis dengan support S120316-A2 dan Al-Z. Pada produknya pun tidak terdapat peak DBT. Hal ini menandakan bahwa pada produk tersebut tidak terdapat kandungan DBT.

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan kesimpulan bahwa:

- Penelitian yang telah dilakukan, maka dapat diambil
1. setiap *support* yang baik, namun menghasilkan konversi *dimethyl dibenzothiophene* (DMDBT) konversi lebih baik dari katalis NiMo dengan *support* Al-Si memiliki kemampuan *support* Al-Z.
 2. semakin tinggi temperatur kondisi operasi pada 365 °C, maka semakin besar pula konversi *dimethyl dibenzothiophene* DMDBT pada setiap *support*.
 3. senyawa *2-methyl 1-propanthiol* merupakan hasil dari dekomposisi 4,6 DMDBT yang memiliki *peak* tertinggi yang terdapat dalam semua produk ULSD. Pada produk ULSD yang menggunakan *support* S120316-A2 dan Al-Z terdapat senyawa *dibenzothiophene* serta terdapat *unknown peak* yang hanya ada pada produk ULSD yang menggunakan *support* S120316-A2.

5.2 Saran

Berdasarkan Kesimpulan diatas, maka didapatkan saran sebagai berikut:

1. perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk mengetahui tentang *unknown peak* yang ada di produk ULSD pada penggunaan katalis NiMo dengan *support* S120316-A2.
2. perlu dilakukan penelitian terhadap munculnya *dibenzothiophene* pada produk ULSD, yang mengindikasikan adanya reaksi demetilasi.

DAFTAR PUSTAKA

- Campbell, I.A., "Catalyst at Surfaces", Chapman and Hall Ltd., London, 1988.
- Fahim, Mohamed A., Alsharif, Taher A. dan Elkilani, Amal.
"Fundamental of Petroleum Refining". Elsevier Ltd, The Netherlands, 2010.
- Harwell, Less., Thakar, Sam., Polcar, Stan., Palmer, R.E., "Study Outlines Optimum ULSD Hydrotreater Design". penn well corporation, 2003.
- David, Jones S. J. dan R. Pujad'O, Peter. "Chemical Engineering Oil Handbook of Petroleum Processing". Springer, The Netherlands. 2006.
- Mohanty, Sidhartha. "Effect of citric acid on hydrotreating activity of NiMo catalysts". Saskatoon, Saskatchewan, 2011.
- Parkash, Surinder. "Petroleum Fuels Manufacturing Handbook". McGrawHill Companies, United State America, 2010.
- Piet W.N.M. van Leeuwen., "Homogeneous Catalysis". Kluwer Academic Publisher, The Netherlands. 2004.
- Royal Society of Chemistry., "Periodic Table", <http://www.rsc.org/periodic-table/element/28/nickel>., diakses tanggal 3 juni 2017.
- Royal Society of Chemistry., "Periodic Table", <http://www.rsc.org/periodic-table/element/42/molybdenum>., diakses tanggal 3 juni 2017.
- Satterfield, C.N., "Heterogeneous Catalysis in Practice", Mc Graw Hill Book Company, New York, 1991.
- Sigma Aldrich., "4,6-Dimethyldibenzothiophene",
<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/479411>., diakses pada tanggal 3 juni 2017.
- Smedley, Pauline L., & David, G. Kinniburgh., "Molybdenum in natural water: a review of occurrence, distributions and control", Elsevier Ltd, 2017.

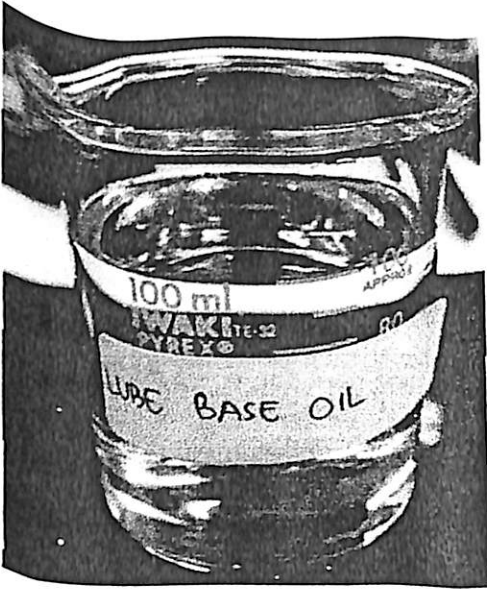
Soerawidjaja, T.H., Jal an Lurus Menuju Penggantian Minyak Bumi, 2016.

Sun, S.F., "*Physical Chemistry of Macromolecules – Basic Principles and Issues*", Edisi 2, John Wiley and Sons, New Jersey, 2004.

Topsoe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., "*Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*". Springer, Jerman, 1996.

Trakarnpruk, Wimonrat., Seentrakoon, Boonchai., and Porntangjitlikit, Suriya., "*Hydrodesulfurization of Diesel Oils by MoS₂ Catalyst Prepared by in situ Decomposition of Ammonium Thiomolybdate*", Chulalongkorn University, Thailand, 2008.

LAMPIRAN



Lube Base Oil



4,6- Dimethyldibenzothiophene



Larutan 4,6 – DMDBT 1500 mL

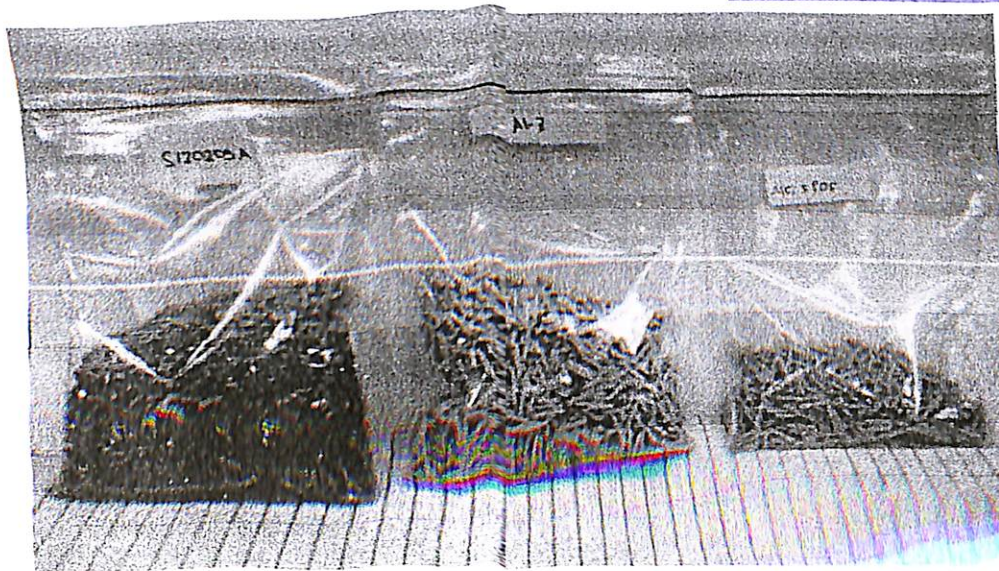


Sonikator



Support

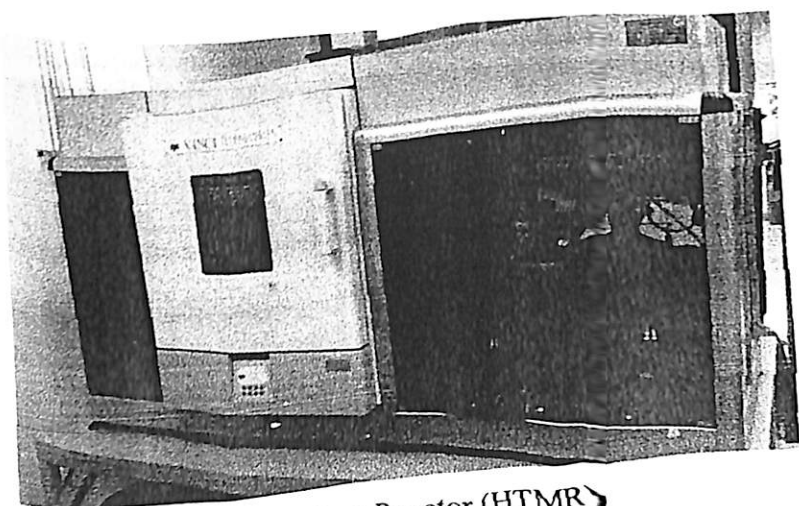
MILIK PERPUSTAKAAN STMI
Membaca : Ibadah, Mengambil : Dosa



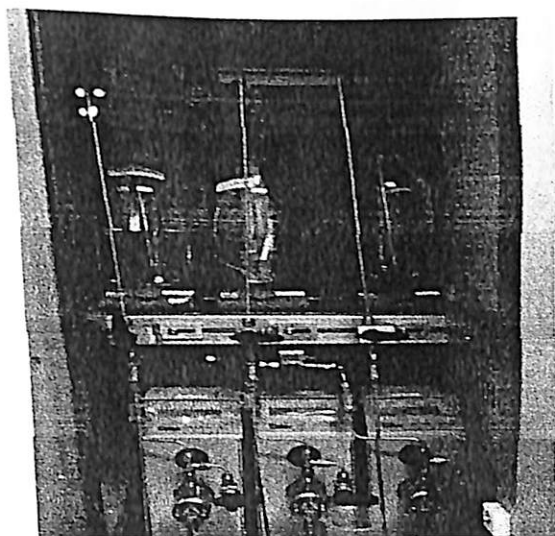
Katalis S120316 A2, Katalis Al-Z dan Katalis Al-Si



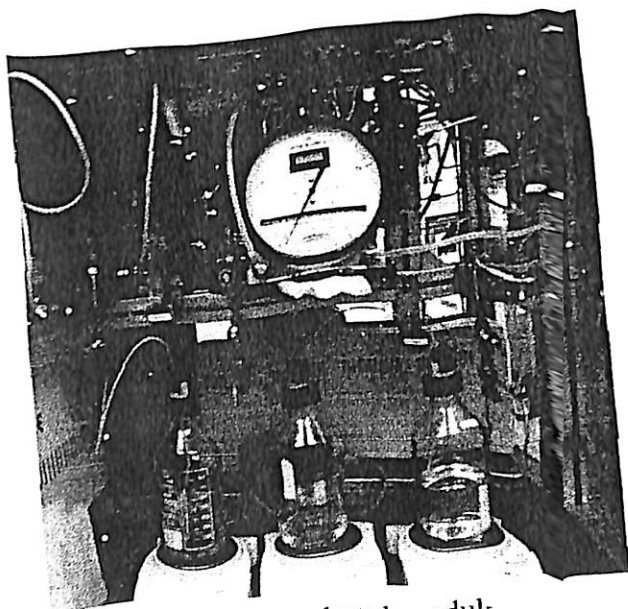
Silikon Karbida



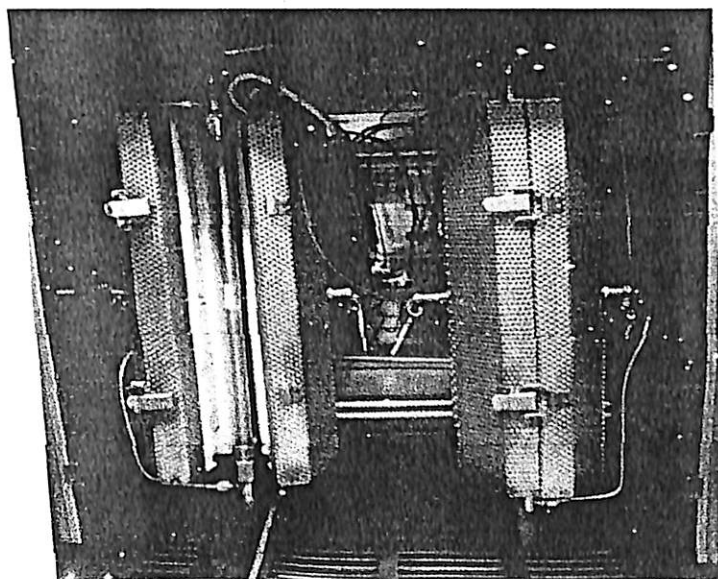
High Through Micro Reactor (HTMR)



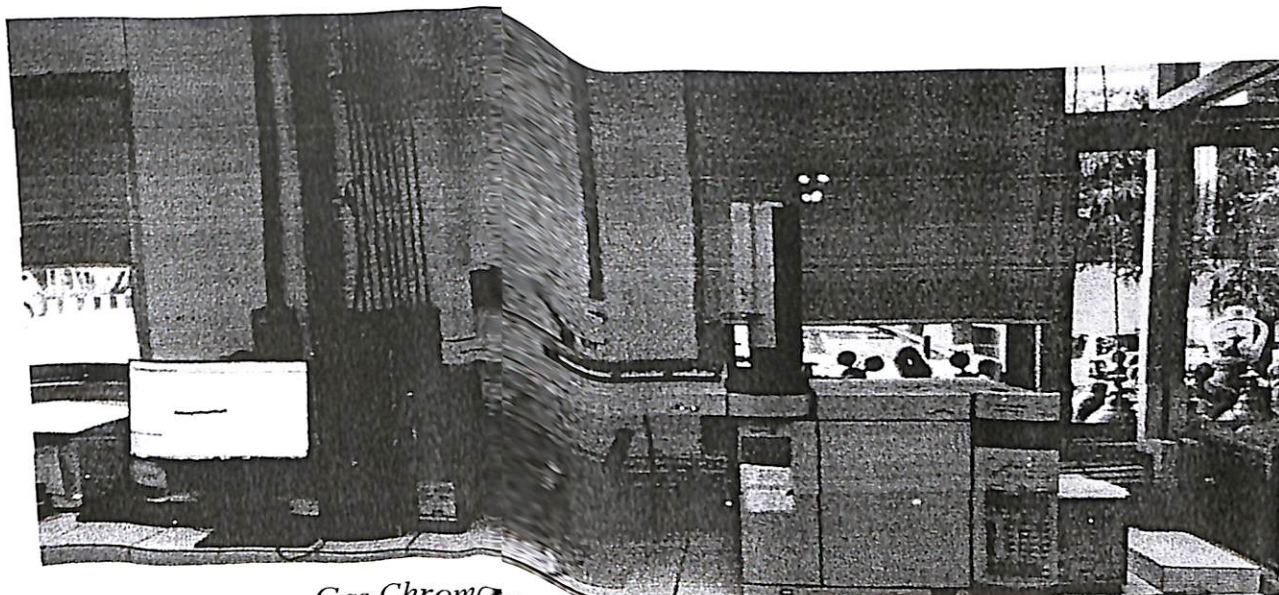
Botol umpan dan pompa



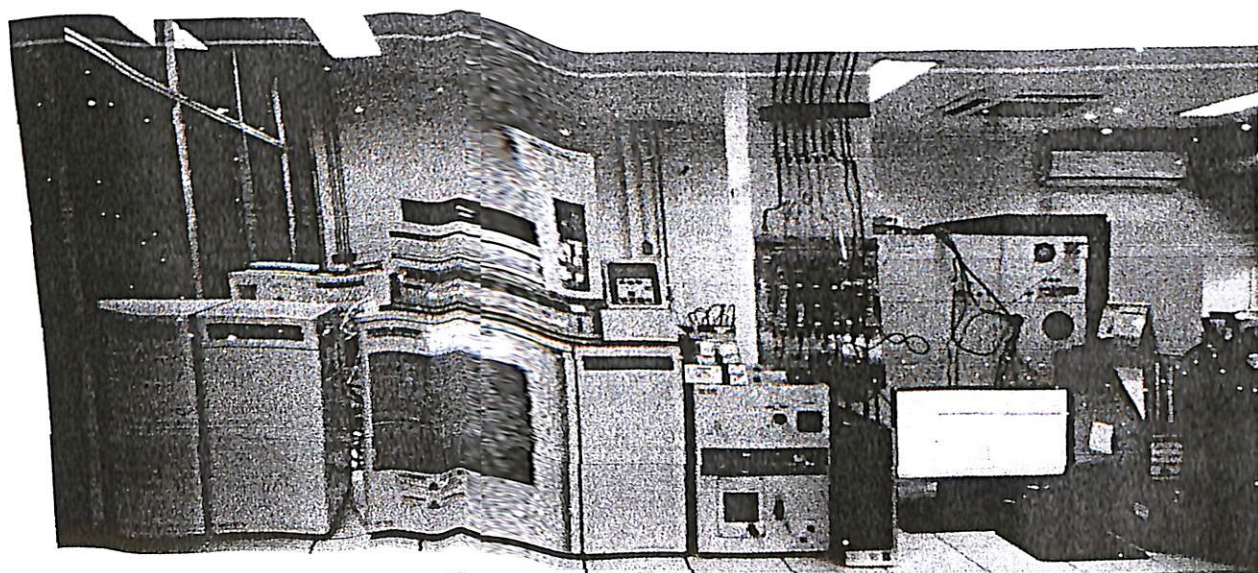
Separator dan botol produk



Reaktor

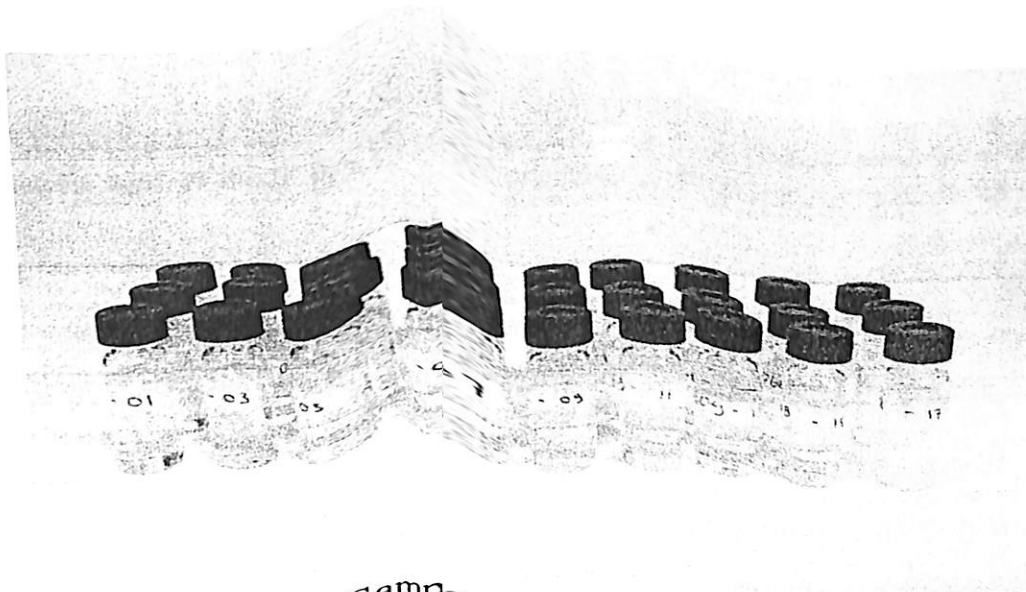


Gas Chromatography Sulfur Breakdown (GC-S)

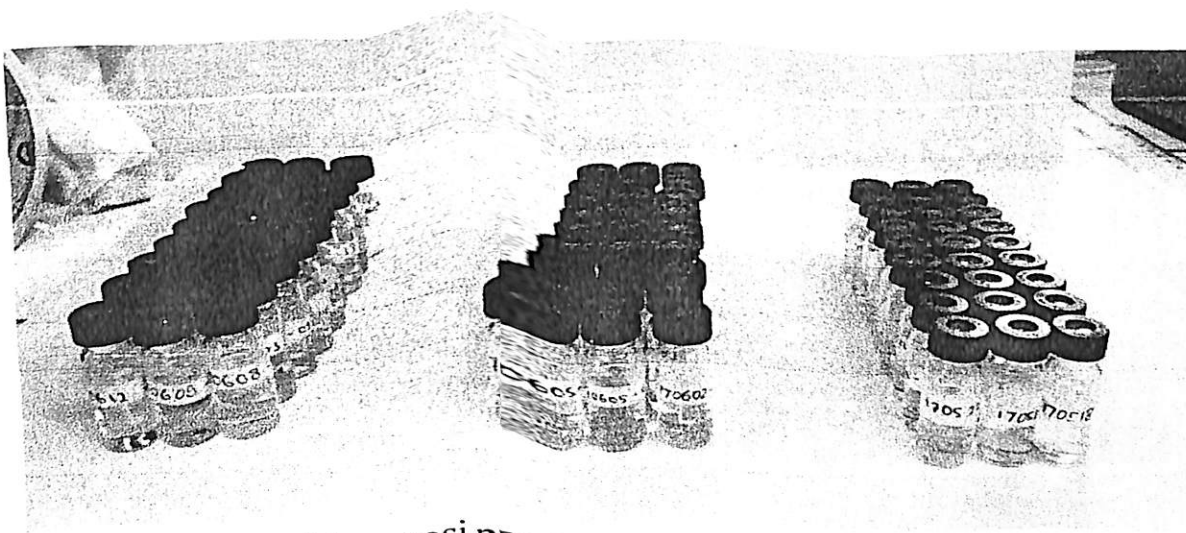


Total Sulfur Total Nitrogen (TNTS)

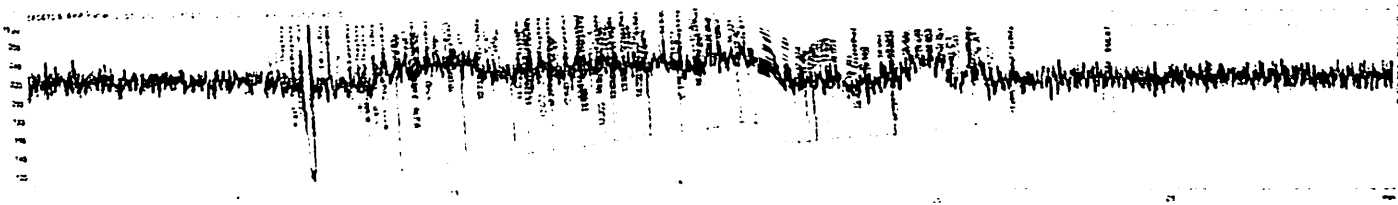
MILIK PERPUSTAKAAN STMI
Membaca : Ibadah, Mengambil : Dosa



Sampel satu kondisi operasi



Sampel kondisi operasi pada temperatur 335 °C, 350 °C dan 365 °C



File Information	
File Name	S1_350_C
File Path	C:\Users\... \S1_350_C
Date	2023-10-27 10:14:14
Sample	S1_350_C
Operator	...
Method	...

Analisa hasil HDS katalis S1 20316 suhu 350 °C



File Information	
File Name	S120316_365_C
File Path	C:\Users\... \S120316_365_C
Date	2023-10-27 10:14:14
Sample	S120316_365_C
Operator	...
Method	...

Analisa hasil HDS katalis S120316 suhu 365 °C