

Pengaruh Penambahan Polydimetilsiloksan terhadap Luas Permukaan dan Suhu Reduksi Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃

Mutiara Dini^a, Linda Suyati^{a*}, Usman^b

^a Physical Chemistry Laboratory, Chemistry Department, Faculty of Sciences and Mathematics, Diponegoro University, Jalan Prof. Soedarto, Tembalang, Semarang

^b Research and Development, Direktorat Pengolahan PT Pertamina (Persero) Jakarta

* Corresponding author: linda.suyati@live.undip.ac.id

Article Info

Keywords:
adsorption,
polydimethylsiloxane,
catalyst deactivation
NiMo/ γ -Al₂O₃, surface
area, temperature
reduction

Kata Kunci:
adsorpsi,
polydimetilsiloksan,
deaktivasi katalis
NiMo/ γ -Al₂O₃, luas
permukaan, suhu
reduksi

Abstract

Research on the effect of addition of polydimethylsiloxane to the surface area and the reduction temperature of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalyst has been carried out. The aim of this study was to study the deactivation of NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts by changing surface area and catalyst reduction temperature before and after adsorption, to determine a more stable catalyst to the decomposition effect of polydimethylsiloxane. The method used in this research was the adsorption of polydimethylsiloxane on catalyst A (Pertamina) and B (commercial) with the level of variation 0; 5; 10% w/w of polydimethylsiloxane by immersion in light naphtha, heating, and calcination. The catalysts before and after adsorption were analyzed using XRD, XRF, BET-ASAP, and TPR. The result of BET analysis showed the decrease of catalyst surface area due to adsorption of SiO₂ compound by 8% for 5% polydimethylsiloxane and 21% for 10% polydimethylsiloxane in catalyst A. While on catalyst B, there was a decrease of surface area by 4% for 5% and 10% polydimethylsiloxane. The TPR analysis showed that the reduction temperature of both catalysts increased after adsorption of SiO₂ compound to 570°C (5% polydimethylsiloxane) and 572°C (10% polydimethylsiloxane) for catalyst A and 584°C (5% polydimethylsiloxane) and 586°C (10% polydimethylsiloxane) for catalyst B.

Abstrak

Penelitian tentang pengaruh penambahan polydimetilsiloksan terhadap luas permukaan dan suhu reduksi katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ telah dilakukan. Tujuan penelitian ini adalah untuk mempelajari deaktivasi katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ melalui perubahan luas permukaan dan suhu reduksi katalis sebelum dan sesudah adsorpsi, menentukan katalis yang lebih stabil terhadap efek dekomposisi polydimetilsiloksan. Metode yang dilakukan dalam penelitian ini adalah adsorpsi polydimetilsiloksan pada katalis A (Pertamina) dan B (komersial) dengan kadar variasi 0; 5; 10% w/w polydimetilsiloksan melalui perendaman dalam light naphtha, pemanasan, dan kalsinasi. Katalis sebelum dan setelah adsorpsi dianalisis menggunakan XRD, XRF, BET-ASAP, dan TPR. Hasil analisis BET menunjukkan adanya penurunan luas permukaan katalis akibat adsorpsi senyawa SiO₂ sebesar 8% untuk polydimetilsiloksan 5% dan 21% untuk polydimetilsiloksan 10% pada katalis A. Sementara pada katalis B, terjadi penurunan luas permukaan sebesar 4% untuk polydimetilsiloksan 5% dan 10%. Analisis TPR menunjukkan bahwa suhu reduksi kedua katalis meningkat setelah adsorpsi senyawa SiO₂ hingga mencapai suhu 570°C (5% polydimetilsiloksan) dan 572°C (10% polydimetilsiloksan) untuk katalis A serta 584°C (5% polydimetilsiloksan) dan 586°C (10% polydimetilsiloksan) untuk katalis B.

1. Pendahuluan

Hidrotreating merupakan proses hidrogenasi katalitik untuk menjenuhkan hidrokarbon, menghilangkan sulfur, dan nitrogen dari aliran proses

dalam kondisi suhu, tekanan, dan waktu tertentu [1]. Aktivitas katalitik dalam hidrotreating bertujuan untuk meningkatkan kualitas minyak bumi dengan menurunkan kadar nitrogen, dan menurunkan produk

samping pembakaran berupa gas buang yang beracun (SO_2) yang dapat menyebabkan hujan asam [2].

Katalis $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ memiliki aktivitas yang baik dalam hidrotreating, namun katalis ini rentan terhadap kontaminan logam (racun katalis) [3]. Racun tersebut dapat menutup sisi aktif katalitik sehingga menurunkan kemampuan katalis dalam menghilangkan sulfur dan nitrogen pada proses hidrotreating nafta [4]. Penyebab deaktivasi katalis hidroproses antara lain yakni deposit karbon, sintering, dan kontaminan logam [3]. Efek deposit karbon dapat memicu perubahan struktur pori sehingga menurunkan luas permukaan katalis [5]. Selain deposit karbon, deaktivasi dapat disebabkan oleh adsorpsi oksida logam silika yang berasal dari zat aditif yang ditambahkan ketika proses pengolahan [3].

Polydimetilsiloksan (PDMS) merupakan zat aditif antibusa yang berfungsi untuk memecah busa dalam fraksi nafta. Hal yang menjadi penting yakni ketika PDMS dapat terdekomposisi menjadi SiO_2 . Oksida logam yang menempel pada permukaan katalis dapat menyebabkan katalis terdeaktivasi pada proses hidrotreating [4].

Penelitian terdahulu menyebutkan bahwa penambahan oksida logam pada katalis dapat mempengaruhi sifat fisikokimia katalis. Penelitian mengenai efek penambahan logam terhadap sifat fisikokimia katalis memperoleh hasil bahwa katalis 10% Co-Mo memiliki temperatur reduksi lebih rendah, ukuran partikel lebih besar, dan luas permukaan yang lebih kecil dibanding katalis 5% Co-Mo [6]. Sejauh ini belum ada penelitian yang membuktikan bahwa deaktivasi katalis akibat dekomposisi polydimetilsiloksan dapat berpengaruh terhadap sifat fisikokimia katalis $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Pada penelitian ini akan dikaji mengenai efek dekomposisi polydimetilsiloksan yang menyebabkan deaktivasi katalis $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ terhadap perubahan sifat fisikokimia katalis tanpa melakukan uji katalitik hidrotreating. Penambahan polydimetilsiloksan diindikasikan dapat mempengaruhi luas permukaan dan suhu reduksi katalis.

2. Metode Penelitian

Alat dan Bahan

Peralatan gelas standar laboratorium, timbangan digital, alu dan penumbuk, piknometer pyrex 25 mL, cawan petri, pengayak, furnace KSL-1100x, *hot plate*, micromeritics Physisorb ASAP 2400, XRD Empirean Panalytical, XRF axios Panalytical, TPR Micromeritic TPx System. Katalis Pertamina $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (katalis A), katalis komersial $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (katalis B), antibusa polydimetilsiloksan, *light* nafta.

Karakterisasi katalis

Katalis A dan B sebelum adsorpsi polydimetilsiloksan dikarakterisasi meliputi: identifikasi fasa oksida logam katalis dianalisa dengan *X-Ray Diffraction* (XRD), analisa kuantitatif kadar oksida logam yang teradsorpsi dengan menggunakan XRF (*X-ray Fluorescence*), penentuan luas permukaan dilakukan

menggunakan metode Brunauer-Emmet-Teller (BET), dan pengukuran suhu reduksi menggunakan *Temperature Programmed Reduction* (TPR).

Adsorpsi Polydimetilsiloksan dalam Katalis

Sampel katalis A dan B masing-masing dibagi menjadi tiga variasi kadar yakni 0; 5; 10% w/w polydimetilsiloksan dalam katalis, kemudian direndam dalam fraksi nafta. Katalis dengan 0% w/w polydimetilsiloksan merupakan katalis sebelum adsorpsi yang telah dikarakterisasi awal. Berat katalis dan kuantitas cairan polydimetilsiloksan yang digunakan dalam percobaan ini dihitung berdasarkan bulk density (ρ) masing-masing. Katalis A dan katalis B memiliki *bulk density* secara berturut-turut sebesar $0,4314 \text{ gmL}^{-1}$ dan $0,6344 \text{ gmL}^{-1}$. Massa jenis polydimetilsiloksan sebesar $0,8892 \text{ gmL}^{-1}$.

Perlakuan pada katalis A dan B yakni variasi kadar 5% dan 10% w/w polydimetilsiloksan. Katalis A dengan kadar 5% w/w polydimetilsiloksan dibuat dengan merendam 20,4915 g katalis dalam 35 mL fraksi nafta dan 12,3 mL polydimetilsiloksan ke dalam gelas beker. Katalis A dengan kadar 10% w/w polydimetilsiloksan dibuat dengan merendam 19,413 g katalis dalam 35 mL fraksi nafta dan 24,3 mL polydimetilsiloksan. Sementara katalis B dengan variasi 5% w/w polydimetilsiloksan dibuat dengan merendam 30,134 g katalis dalam 35 mL fraksi nafta dan 17,9 mL polydimetilsiloksan. Katalis B dengan variasi 10% w/w polydimetilsiloksan dibuat dengan merendam 25,548 g katalis dalam 35 mL nafta dan 35,7 mL polydimetilsiloksan ke dalam gelas beker. Lama waktu perendaman setiap katalis dilakukan selama 3 hari. Selanjutnya masing-masing katalis dipanaskan menggunakan *hot plate* sambil diaduk hingga fraksi nafta menguap. Suhu penguapan yang digunakan sekitar $300\text{-}350^\circ\text{C}$. Setiap katalis ditempatkan dalam cawan kemudian dikalsinasi hingga suhu 500°C menggunakan furnace selama 8 jam. Katalis yang telah kering lalu diayak untuk dipisahkan antara partikel katalis dengan abu silika. Keempat katalis tersebut masing-masing ditimbang dan dikarakterisasi untuk dibandingkan perubahan sifat fisikokimianya.

Uji Sifat Fisikokimia Katalis

Perubahan sifat fisikokimia katalis diketahui dengan membandingkan hasil karakterisasi katalis sebelum dan sesudah adsorpsi polydimetilsiloksan. Karakterisasi katalis A dan B meliputi analisis fase oksida logam yang teradsorpsi dalam pori, analisis kadar oksida logam, luas permukaan, dan suhu reduksi katalis. Analisis katalis setelah adsorpsi dilakukan menggunakan XRD, XRF, ASAP, dan TPR.

3. Hasil dan Pembahasan

Adsorpsi Polydimetilsiloksan dalam Katalis

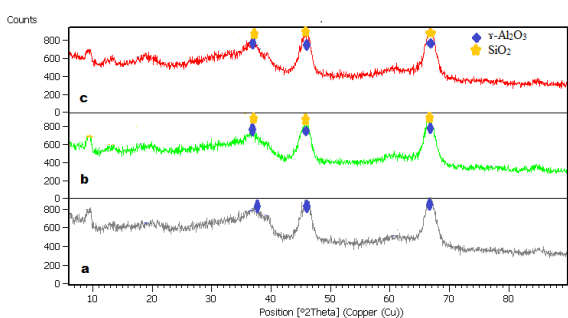
Katalis A dan B masing-masing dibagi menjadi tiga variasi polydimetilsiloksan yakni 0;5;10 % w/w polydimetilsiloksan dalam katalis, kemudian direndam dalam *light naphtha* selama 3 hari. Tujuan perendaman yakni agar polydimetilsiloksan teradsorpsi secara fisik pada permukaan alumina.

Pemanasan dan kalsinasi bertujuan untuk mendeaktivasi katalis karena katalis akan lebih cepat terdeaktivasi pada reaksi bersuhu tinggi. Pemanasan dilakukan pada suhu sekitar 300–350°C selama 1 jam sambil diaduk untuk menguapkan senyawa hidrokarbon dalam nafta. Pada proses kilang, hidrotreating nafta dan penghilangan logam pengotor silika terjadi dalam reaktor bersuhu >300°C [4]. Menurut Andrianov [7] reaksi ini merupakan pemecahan rantai karbon dalam senyawa organosilika yang menghasilkan produk volatil disertai penurunan berat molekul. Katalis yang telah dipanaskan kemudian dikalsinasi pada suhu 500°C selama 8 jam yang bertujuan mendekomposisi kembali senyawa-senyawa dalam polydimetilsiloksan menjadi material anorganik SiO₂ dan menghilangkan senyawa organik dalam nafta yang masih menempel pada katalis. Hasil kalsinasi berupa padatan katalis kering yang disertai abu berwarna putih. Padatan katalis dan abu SiO₂ lalu dipisahkan dengan pengayakan.

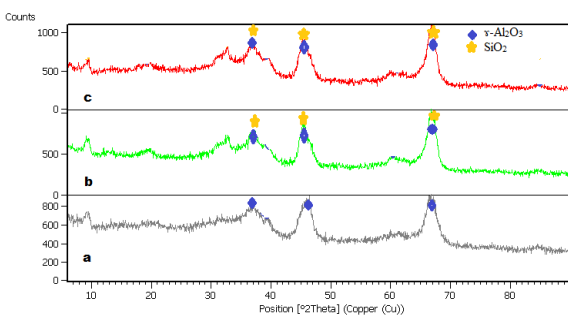
Hasil Uji Sifat Fisikokimia Katalis

Analisa XRD (X-Ray Diffraction) digunakan untuk mengetahui jenis fasa oksida logam yang teradsorpsi oleh alumina secara kualitatif. Difraktogram sampel katalis A dan B sebelum adsorpsi SiO₂ menunjukkan jenis kristal yang sama yaitu γ -alumina, sesuai dengan ditemukannya puncak karakteristik pada daerah $2\theta=36,5^\circ; 45,8^\circ; 66,7^\circ$ [6].

Identifikasi puncak oksida logam pada katalis setelah adsorpsi polydimetilsiloksan (gambar 1 dan gambar 2) sedikit sulit ditentukan, karena daerah puncak karakteristik SiO₂, yaitu $2\theta=22,59^\circ; 31,6^\circ; 46,9^\circ; \text{ dan } 79,6^\circ$ (literatur data PDF 01-073-3423) ,berhimpitan dengan puncak γ -Al₂O₃. Hal ini disebabkan karena SiO₂ yang teradsorpsi hanya menempel pada permukaan alumina.



Gambar 1. Difraktogram katalis A (a)0% polydimetilsiloksan, (b)5% polydimetilsiloksan, (c)10%polydimetilsiloksan



Gambar 2. Difraktogram katalis B (a) 0%polydimetilsiloksan, (b) 5% polydimetilsiloksan, (c)10%polydimetilsiloksan

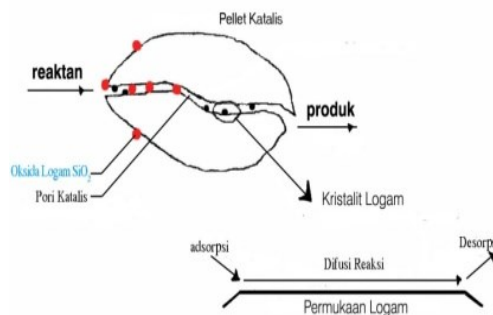
Hasil XRD katalis membuktikan bahwa proses adsorpsi SiO₂ dalam pori alumina telah berhasil dilakukan. Hal tersebut diperkuat dengan hasil analisa kuantitatif menggunakan XRF. Data olahan hasil XRF menunjukkan bahwa komposisi SiO₂ hasil adsorpsi berbeda dengan perhitungan teoritis. Perbedaan ini mengindikasikan bahwa reaksi adsorpsi belum berjalan secara sempurna yang terjadi akibat SiO₂ belum seluruhnya berdifusi dalam pori katalis. Hasil analisa XRF dapat ditunjukkan pada tabel 1 berikut.

Tabel 1: Hasil XRF katalis NiMo/ γ -Al₂O₃

Sampel	Kadar SiO ₂ yang teradsorpsi oleh katalis (w/w %)	
	Target (PDMS)	Pencapaian (Senyawa SiO ₂)
Katalis A	0	0
	5	2,74
	10	3,56
Katalis B	0	0,01
	5	2,17
	10	3,10

Kecilnya kadar senyawa SiO₂ yang teradsorpsi dikarenakan kurang optimalnya kondisi reaksi saat pemanasan, seperti waktu reaksi dan tekanan. Penelitian ini merupakan langkah awal untuk mempelajari efek dekomposisi polydimetilsiloksan terhadap sifat fisikokimia katalis. Perlakuan termal dalam proses adsorpsi dilakukan pada kondisi tekanan ruang (1 atm atau 10³ bar), sistem pemanasan terbuka, dan wadah diatermik. Berbeda dengan kondisi kilang hidrotreating yang berada dalam sistem terisolasi dan reaktor adiabatik, sehingga memungkinkan reaksi adsorpsi dapat berlangsung secara optimal.

Menurut Usman *dkk* [8] dalam jurnalnya menyatakan bahwa pori-pori katalis yang tertutupi partikel dapat menyebabkan deaktivasi atau penurunan aktivitas katalis. Gambar 3 berikut menampilkan keberadaan deposit SiO₂ secara fisik yang dapat menghalangi akses reaktan ke pusat aktif dan menutup pori katalis.

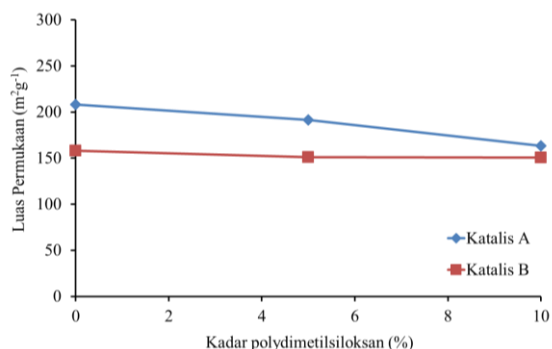


Gambar 3. Deposit SiO₂ di dalam pori katalis

Analisa BET menunjukkan bahwa adsorpsi polydimetilsiloksan menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik katalis sehubungan dengan peningkatan kadar senyawa SiO₂. Hal tersebut diperkuat dengan hasil XRD yang membuktikan bahwa polydimetilsiloksan dapat terdekomposisi melalui pemanasan dan kalsinasi menjadi senyawa SiO₂.

Pembentukan material padat yang terus-menerus menyebabkan katalis terdeaktivasi. Efek deposit partikel dapat memicu perubahan struktur pori sehingga menurunkan luas permukaan katalis [5]. Dari hasil perhitungan grafik tersebut diperoleh prosentase penurunan luas akibat adsorpsi senyawa SiO₂ pada katalis A yakni sekitar 8% untuk penambahan 5% w/w polydimetilsiloksan dan 21% pada penambahan 10% w/w polydimetilsiloksan, sedangkan katalis B mengalami prosentase penurunan luas sekitar 4% pada penambahan 5% dan 10% w/w polydimetilsiloksan. Luas permukaan katalis yang rendah akan memberikan luas kontak yang kecil antara molekul reaktan dengan katalis.

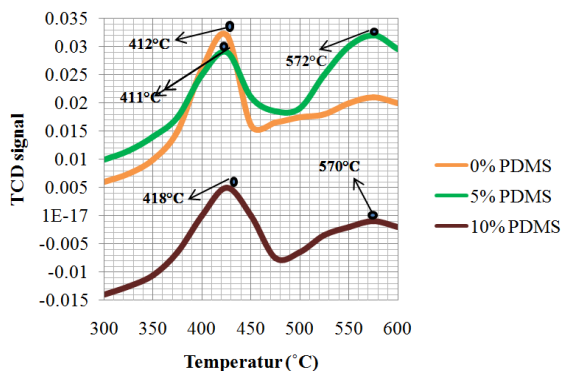
Hasil analisa luas permukaan spesifik oleh katalis A dan B dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



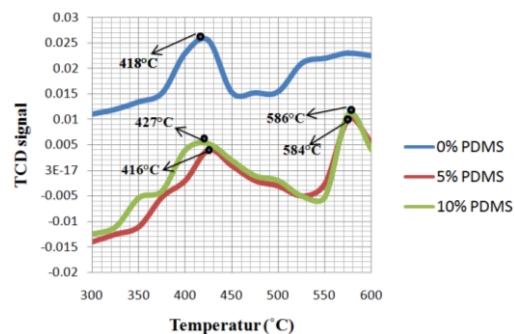
Gambar 4. Perbandingan luas permukaan katalis A dan katalis B

Hasil analisa TPR (*Temperature Programmed Reduction*) gambar 5 dan 6) membuktikan bahwa katalis NiMo (katalis A maupun katalis B) memiliki suhu reduksi utama yang berkisar antara 412°C hingga 418°C. Namun, puncak reduksi utama kedua katalis berubah akibat adsorpsi senyawa SiO₂.

Peningkatan sifat reduksi tersebut dimungkinkan akibat terbentuk ikatan antara senyawa SiO₂ dengan alumina (aluminosilikat). Polydimetilsiloksan (PDMS) diindikasikan dapat teradsorpsi pada permukaan lempung dengan gugus silanol membentuk aluminosilikat.



Gambar 5. Reduksi dengan suhu terprogram pada katalis A

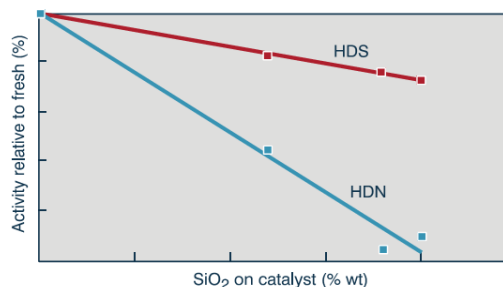


Gambar 6. Reduksi dengan suhu terprogram pada katalis B

Perbedaan kestabilan katalis A dan B terhadap efek dekomposisi polydimetilsiloksan tampak dari pergeseran puncak reduksi utama. Puncak termogram TPR menunjukkan bahwa adsorpsi SiO₂ sangat merubah profil reduksi utama (reduksi katalis NiMo) katalis B hingga mencapai suhu 427°C, yakni jauh dari suhu reduksi awal 418°C. Menurut Webb dan Orr [9], jika suhu reduksi awal telah tercapai maka tidak ada H₂ yang dikonsumsi katalis. Namun, adsorpsi 10% w/w polydimetilsiloksan pada katalis B mampu merubah suhu reduksi awal menjadi lebih tinggi. Hal tersebut mengindikasikan bahwa senyawa SiO₂ teradsorpsi dan menempati sisi aktif pada katalis B sehingga mempengaruhi aktivitas katalis dalam mengadsorpsi gas hidrogen.

Permukaan alumina yang ditempati oleh prekursor utama (NiO ataupun MoO₃) merupakan sisi aktif di mana berlangsungnya kontak antara molekul reaktan dengan katalis. Suhu reduksi awal katalis A tidak mengalami perubahan signifikan akibat adsorpsi senyawa SiO₂ yakni masih berada dalam range temperatur 412°C hingga 418°C. Hal tersebut diduga dipengaruhi oleh efek interaksi antara prekursor utama dengan penyangga. Secara aktivitas hidrogenasi katalis A memiliki kestabilan lebih baik dibanding katalis B (dilihat dari hasil TPR pada gambar 5 dan 6), meskipun berdasarkan hasil BET-ASAP luas permukaan katalis A menurun drastis akibat adsorpsi senyawa SiO₂.

Analisa proses yang dilakukan Breivik dan Egebjerg [10] mengemukakan bahwa aktivitas hidrodesulfurisasi (HDS) dan hidrogenasi (HDN) katalis akan menurun seiring dengan kenaikan kadar senyawa oksida logam SiO₂. Hubungan antara deposit SiO₂ dengan aktivitas katalis ditunjukkan oleh 8 berikut.



Gambar 7. Pengaruh deposit SiO₂ terhadap aktivitas katalis

Hasil penelitian ini membuktikan sesuai hipotesa bahwa adsorpsi SiO_2 berpengaruh terhadap sifat fisikokimia katalis. Katalis A menunjukkan kemampuan adsorpsi senyawa SiO_2 yang lebih signifikan daripada katalis B. Hal ini terlihat dari penurunan secara drastis luas permukaan katalis A. Peningkatan suhu reduksi kedua katalis tersebut diduga akibat kemisorpsi senyawa SiO_2 . Dengan mengkaji parameter fisikokimia tersebut, dapat ditentukan bahwa katalis A lebih stabil terhadap efek dekomposisi polydimetilsiloksan daripada katalis B. Hal ini dibuktikan dari hasil TPR yang menunjukkan bahwa adsorpsi senyawa SiO_2 sangat merubah profil reduksi utama (reduksi katalis NiMo) katalis B hingga mencapai suhu 427°C . Keberadaan senyawa SiO_2 diindikasikan menempati sisi aktif katalis B sehingga mempengaruhi kemampuan katalis dalam mengadsorpsi gas hidrogen dalam reaksi katalitik.

4. Kesimpulan

Penurunan luas permukaan katalis A setelah adsorpsi SiO_2 lebih besar daripada katalis B. Suhu reduksi katalis A maupun B meningkat akibat adsorpsi senyawa SiO_2 . Katalis A lebih stabil terhadap efek dekomposisi polydimetilsiloksan daripada katalis B.

5. Daftar Pustaka

- [1] A. Aguirre-Gutiérrez, J. A. Montoya de la Fuente, J. A. de los Reyes, P. del Angel, A. Vargas, Palladium effect over Mo and NiMo/alumina-titania sulfided catalysts on the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 346, 1, (2011) 12-19 <http://dx.doi.org/10.1016/j.molcata.2011.06.005>
- [2] ME Pacheco, VMM Salim, JC Pinto, In-line estimation of sulfur and nitrogen contents during hydrotreating of middle distillates, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 26, 4, (2009) 733-744 <http://dx.doi.org/10.1590/S0104-66322009000400012>
- [3] Pierre Dufresne, Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling, *Applied Catalysis A: General*, 322, (2007) 67-75 <http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2007.01.013>
- [4] Attila Lengyel, Szabolcs Magyar, Jenő Hancsók, Upgrading of delayed coker light naphtha in a crude oil refinery, *Petroleum & Coal*, 51, 2, (2009) 80-90
- [5] A Brito, R Arvelo, AR Gonzalez, ME Borges, JLG Fierro, Variation in structural characteristics of a hydrotreatment catalyst with deactivation/regeneration cycles, *Industrial & engineering chemistry research*, 37, 2, (1998) 374-379 <http://dx.doi.org/10.1021/ie970212d>
- [6] Sardar Ali, Noor Asmawati Mohd Zabid, Duvvuri Subbarao, Effect of loading on the physicochemical properties of alumina supported Co/Mo bimetallic nanocatalysts, *Journal of Applied Sciences*, 11, (2011) 1421-1425
- [7] KA Andrianov, ORGANIC SILICON COMPOUNDS (KREMNIYORGANICHESKIYE SOEDINENIYA), in, FOREIGN TECHNOLOGY DIV WRIGHT-PATTERSON AFB OH, 1963.
- [8] Usman, Takeshi Kubota, Yasuaki Okamoto, Thermal Stability of Al_2O_3 -supported Co-Mo-S Active Sites: Real Thermal Stability Separated from Sintering of MoS_2 Particles, *Chemistry Letters*, 34, 10, (2005) 1358-1359 <http://dx.doi.org/10.1246/cl.2005.1358>
- [9] Paul A Webb, Clyde Orr, Analytical methods in fine particle technology, Micromeritics Instrument Corp, 1997.
- [10] Rasmus Breivik, Rasmus Egebjerg, Novel coker naphtha hydrotreating technology, ERTC 12th Annual Meeting, (2007).