

PENGARUH PERBEDAAN SIFAT PENYANGGA ALUMINA TERHADAP SIFAT KATALIS HYDROTREATING BERBASIS NIKEL-MOLIBDENUM

Maria Ulfah^{1*)} dan Subagjo²⁾

¹⁾Jurusan Teknik Kimia-FTI Universitas Bung Hatta-Padang
Jl. Gajahmada No. 19, Gunung Pangilun-Padang

²⁾Program Studi Teknik Kimia-FTI Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung

^{*)}Penulis korespondensi: ulfah_nad@yahoo.com

Abstract

EFFECT OF ALUMINA SUPPORT PROPERTIES ON THE NICKEL-MOLIBDENUM BASE HYDROTREATING CATALYST. *Effect of surface characteristics of three species of synthesized γ -alumina (alumina-1, alumina-2 and alumina-3) on characteristics NiMo catalysts has been studied. Those aluminas are derived from boehmite Catapal B by varying rasio mol nitric acid to boehmite. A sol-gel method is used to synthesize γ -Al₂O₃ support. The Nitrogen adsorption, X-ray diffraction (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR) of H₂, Temperature Programmed Desorption (TPD) of NH₃, and mechanical strength are used to characterize the supports and catalysts. The results showed that the surface area alumina affects the formation of crystalline MoO₃ in the NiMo catalyst, while γ -Al₂O₃-3 support which has the highest surface area (about 195 m²/g) compared to the other two types of alumina (>195 m²/g) does not have a crystalline MoO₃. The formation of crystalline MoO₃ is not influenced by the acidity alumina. Based on the results of XRD, it is indicated that the supported alumina-3 NiMo catalyst (having the highest acid strength) shows that there is no presence of crystalline MoO₃. Pore size distribution of support did not change significantly after the deposition of Ni and Mo oxides. Mechanical strength of support also affects the strength NiMo catalyst. Support alumina-3 which has the highest mechanical strength gives the mechanical strength of the highest NiMo catalyst.*

Keywords: alumina; characteristic of catalyst; characteristic of support; hydrotreating; nickel-molybdenum catalyst

Abstrak

Pengaruh sifat penyangga γ -alumina hasil pengembangan (alumina-1, alumina-2 dan alumina-3) pada karakter katalis hydrotreating nikel-molibdenum (NiMo) telah dipelajari. Ketiga jenis γ -alumina diturunkan dari boehmite "Catapal B" dengan menvariasikan nisbah mol asam nitrat terhadap boehmite. Pembuatan γ -alumina menggunakan metoda sol-gel. Adsorpsi Nitrogen, X-ray difraksi (XRD), Temperature Programmed Reduction (TPR) H₂, Temperature Programmed Desorption (TPD) NH₃, dan kekuatan mekanik digunakan untuk mengkarakterisasi penyangga dan katalis. Hasil penelitian menunjukkan bahwa luas permukaan alumina mempengaruhi pembentukan kristalin MoO₃ dalam katalis NiMo. Pada penyangga alumina-3 yang memiliki luas permukaan yang paling tinggi (sekitar 195 m²/g) di banding dua jenis alumina lainnya (>195 m²/g) tidak memiliki kristalin MoO₃. Pembentukan kristalin MoO₃ tidak dipengaruhi oleh sifat keasaman alumina. Berdasarkan hasil XRD ditunjukkan bahwa pada katalis NiMo berpenyangga alumina-3 (memiliki kekuatan asam yang paling tinggi) tidak terdapat adanya kristalin MoO₃. Distribusi ukuran pori peyangga tidak berubah signifikan setelah deposisi oksida Ni dan Mo. Kekuatan mekanik penyangga mempengaruhi pula kekuatan katalis NiMo. Penyangga γ Al₂O₃-3 yang memiliki kekuatan mekanik yang paling tinggi memberikan kekuatan mekanik katalis NiMo yang tertinggi.

Kata kunci: alumina; sifat katalis, sifat penyangga; hydrotreating; katalis nikel-molibdenum

PENDAHULUAN

Salah satu proses katalitik yang penting di kilang minyak bumi adalah *hydrotreating*. *Hydrotreating* merupakan proses hidrogenasi yang berperan untuk menyingkirkan pengotor-pengotor: senyawa sulfur, nitrogen, oksigen, dan logam (terutama Ni dan V) yang terkandung dalam fraksi-fraksi minyak bumi. Kehadiran kontaminan-kontaminan ini berakibat pada kerusakan peralatan, katalis, kualitas produk yang rendah dan pencemaran lingkungan (Topsoe dkk., 1996).

Pada industri katalis *hydrotreating*, γ - Al_2O_3 merupakan tipe alumina yang sangat menarik karena memiliki luas permukaan yang besar terutama sekitar 250-350 m^2/g (Satterfield, 1997) dan mampu meregenerasi aktivitas katalitik setelah pemakaian yang intensif pada kondisi operasi yang ekstrim (Satterfield, 1997; Topsoe dkk., 2005; Breyse dkk., 2003). Di samping itu, γ - Al_2O_3 mudah membentuk *nanocluster* MoS_2 yang stabil (Breyse dkk., 2003). *Nanocluster* MoS_2 yang stabil dapat meningkatkan jumlah dispersi promotor Ni(Co) pada ujung MoS_2 , yang mana Ni(Co) mengakomodasi terbentuknya struktur fasa aktif Ni-Mo-S (Co-Mo-S) (Breyse dkk., 2003; Topsoe dkk., 2005).

Sifat fisika-kimia γ - Al_2O_3 sangat mempengaruhi unjuk kerja katalis *hydrotreating*. Okamoto dkk. (1998) menyatakan bahwa luas permukaan alumina merupakan parameter yang sangat menentukan dalam dispersi oksida Mo; dispersi Mo menjadi lebih tinggi bila luas permukaan alumina makin besar. Crespo dkk. (2008) mengamati bahwa katalis NiMo dengan ukuran partikel gamma alumina yang kecil menghasilkan dispersi NiMoS yang lebih tinggi. Moyses dkk. dalam (Topsoe dkk., 1996) telah mengembangkan model sederhana yang menunjukkan hubungan antara ukuran pori penyangga optimum terhadap umpan dan kondisi proses. Pada ukuran pori yang lebih kecil, aktivitas akan dibatasi oleh difusi, sedangkan pada ukuran pori yang lebih besar, luas permukaan aktif akan lebih kecil. Rana dkk. (2005) menyimpulkan bahwa katalis CoMo berpenyangga gamma alumina dengan distribusi pori yang dominan berukuran makro (>500 Å) menghasilkan reaksi katalitik hidrodemetalisasi (HDM) yang tinggi dan reaksi katalitik hidrosulfurisasi (HDS) yang rendah. Mulut pori katalis yang memiliki pori berukuran makro lebih sedikit tertutupi oleh logam pengotor dibanding berukuran mikro. Alumina dengan distribusi pori dominan berukuran makro relatif memiliki volume pori yang besar (Rana dkk., 2005; Lussier dan Wallace, 2002). Penyangga dengan volume pori yang besar dapat memuat larutan impregnan yang lebih banyak dan jumlah fasa aktif yang didispersi akan lebih banyak pula. Sifat fisik γ - Al_2O_3 lainnya yang harus diperhatikan adalah kekuatan mekanik. Katalis dengan kekuatan rendah akan menghasilkan serbuk dalam jumlah lebih banyak yang dapat mengakibatkan *channeling*, *pressure drop* yang tinggi dan *hot spot* (Illuuta dkk., 2006; Topsoe dkk., 1996).

Sifat kimia γ - Al_2O_3 diidentifikasi dengan pusat asam. Tipe pusat asam yang muncul di permukaan γ - Al_2O_3 dapat berupa pusat asam Lewis (AIO) dan atau pusat asam Brönsted (Al-OH) (Gate dkk., 1979). Menurut Valente dkk. (2006), pusat asam (*acid site*) permukaan γ - Al_2O_3 sangat mempengaruhi aktivitas dan selektifitas katalis *hydrotreating*. Kemampuan untuk dapat mengatur keasaman γ - Al_2O_3 merupakan hal yang sangat penting. Upaya-upaya untuk memodifikasi keasaman permukaan γ - Al_2O_3 seperti menambahkan boron, flour, asam fosfat, asam sulfat, memadukan dengan oksida lain (misal: silika) dan sebagainya dalam pembuatan γ - Al_2O_3 telah dilakukan oleh sejumlah para peneliti.

Boehmite merupakan *direct parent* dari γ - Al_2O_3 , morfologi dan ukuran partikel boehmite mempengaruhi karakter γ - Al_2O_3 yang dihasilkan. Sifat boehmite dapat berbeda-beda diantaranya disebabkan oleh metoda pembuatan yang dikembangkan. Ada berbagai cara untuk mensintesis boehmite seperti metodal sol gel, presipitasi, hidrolisis alkoksida alumina, dekomposisi termal aluminium sulfat, deposisi uap logam organik dengan $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$. Di samping metoda pembuatan boehmite, kondisi pembuatan selama transformasi boehmite menjadi gamma alumina, juga mempengaruhi sifat penyangga alumina yang dihasilkan. Prosedur dan resep pembuatan gamma alumina yang diturunkan dari boehmite dengan merk dagang "Catapal B" yang sesuai untuk penyangga katalis nafta *hydrotreating* (Ulfah dan Subagio, 2012) telah diperoleh. Penelitian tersebut mempelajari peubah-peubah yang mempengaruhi sifat alumina. Hasil penelitian menunjukkan bahwa sifat gamma alumina dapat diatur melalui rasio mol asam nitrat terhadap catapal B, rasio mol ammonia terhadap boehmite, lama pengeringan, dan temperatur kalsinasi. Berkaitan dengan judul makalah di atas, penelitian bertujuan untuk melihat pengaruh sifat penyangga alumina terhadap karakter katalis NiMo yang dihasilkan.

BAHAN DAN METODE

Pembuatan Alumina

Tiga jenis alumina dibuat dengan metoda sol-gel; boehmite (AlOOH) dicampur dengan air, asam nitrat dan terakhir dengan penambahan amonium hidroksida. Alumina-1, 2, dan 3 dibuat dengan rasio mol $\text{HNO}_3/\text{AlOOH}$ berturut-turut adalah sekitar 0,018; 0,022 dan 0,026. Kondisi pengeringan dan kalsinasi ketiga alumina sama. Boehmite *extruded* dikeringkan pada temperatur 120°C selama 3 jam dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada 550°C selama 2 jam.

Pembuatan Katalis

Katalis NiMo dibuat dengan cara mengimpregnasi penyangga γ - Al_2O_3 dengan larutan bersifat basa dari campuran nikel nitrat (sebagai sumber Ni) dan molibdenum trioksida (sebagai sumber Mo). Hasil impregnasi kemudian dikeringkan pada temperatur 120°C selama 3 jam, dan kalsinasi

pada 450°C selama 2 jam. Untuk mendapatkan katalis NiMo dengan komposisi yang diinginkan: Mo sekitar 17% b dan Ni sekitar 4% b, rangkaian tahap impregnasi, pengeringan dan kalsinasi dilakukan 2 (dua) kali.

Karakteristik

Luas permukaan BET, volume pori dan distribusi ukuran pori penyangga dan katalis diukur dengan uji adsorpsi nitrogen pada temperatur nitrogen cair menggunakan NOVA 2000 (Quantachrome) setelah sampel dievakuasi pada 250°C selama 3 jam (5×10^{-3} Torr).

Pola difraksi serbuk sampel diukur dengan XRD 6000 (Shimadzu) menggunakan radiasi Cu tanpa filter dengan *divergence slit* = 1 derajat, *scatter slit* = 1 derajat dan *receiving slit* = 0,3 mm. Kecepatan dan rentang pemidahan (*scanning rate* dan *range scanning*) berturut-turut adalah 2 derajat/menit dan 10-80.

Profil *Temperature Programmed Reduction* (TPR) katalis ditentukan dengan H₂ (50 ml/menit) pada ChemBet (Quantachrome). Sebelum sampel sebanyak 0,03 g diukur, sampel dialirkan dengan He (30 ml/menit) pada 250°C selama 3 jam. Temperatur reduksi dinaikan dengan laju 10°C/menit ke temperatur 900°C. Profil TPR dicatat dengan *thermal conductivity detector* (TCD).

Profil kekuatan asam penyangga (0,5 g) ditentukan dengan *Temperature Programmed Desorption* (TPD) NH₃ pada ChemBet (Quantachrome). Sebelum sampel diukur, sampel dialirkan dengan He (50 ml/menit) pada 250°C selama 3 jam. Adsorpsi NH₃ dilakukan selama 30 menit dengan laju alir 30 ml/menit dan berikutnya temperatur diturunkan hingga 80°C. Temperatur desorpsi dinaikan dari 80°C dengan laju 10°C/menit ke temperatur 900°C dan NH₃ *desorption* dideteksi dengan TCD.

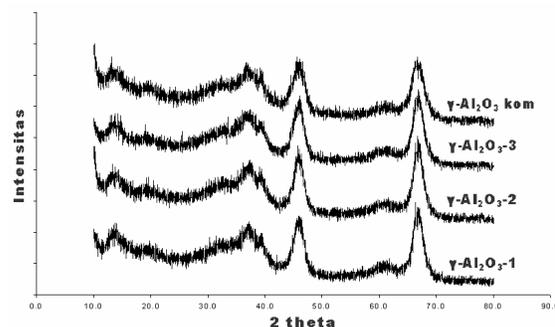
HASIL DAN PEMBAHASAN

Sifat Fisika-Kimia Al₂O₃

Dalam penelitian ini, analisa yang digunakan untuk mengkarakterisasi sifat fisika penyangga adalah X-ray difratogram (XRD), adsorpsi N₂, uji kekuatan tekan secara horizontal dan untuk mengkarakterisasi sifat kimia menggunakan *Temperature Programmed Desorption*-(TPD) NH₃.

Difraksi sinar-X (XRD) serbuk merupakan metoda umum digunakan untuk identifikasi bahan. Setiap jenis bahan akan memiliki pola difraksi yang berbeda-beda. Gambar 1 memperlihatkan pola XRD dari ketiga Al₂O₃ hasil pengembangan dan γ -Al₂O₃ komersial. Ketiga Al₂O₃ hasil pengembangan merupakan alumina tipe gamma (γ), ditunjukkan dengan adanya puncak-puncak yang spesifik hadir untuk tipe γ yaitu pada 2 θ : 37°, 46° dan 67° (Okamoto dkk., 1998) dan pola difraktogram ketiga Al₂O₃ hasil pengembangan sama dengan γ -Al₂O₃ komersial.

Alumina fasa γ memberikan unjuk kerja katalitik yang lebih tinggi dibanding alumina fasa π (Crespo, 2007).



Gambar 1. Pola XRD Al₂O₃ hasil pengembangan dan komersial

Adsorpsi Nitrogen merupakan metoda yang digunakan untuk menentukan luas permukaan, diameter pori, dan volume pori bahan. Sifat fisika dari ketiga tipe γ -Al₂O₃ dan γ -Al₂O₃ komersial sebagai perbandingan diberikan pada Tabel 1 dan Gambar 2.

Tabel 1 Sifat fisika penyangga Al₂O₃ hasil pengembangan dan komersial

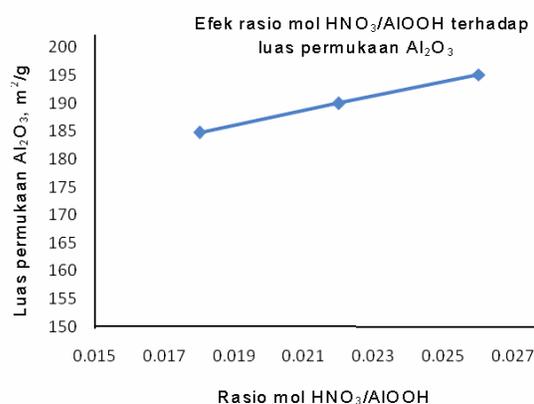
Penyangga	Luas permukaan (m ² /g)*	Dia. Pori rata-rata (Å)	Vol. pori rata-rata (cm ³ /g)
γ -Al ₂ O ₃ - 1	184,7	76,27	0,455
γ -Al ₂ O ₃ - 2	190,0	76,60	0,462
γ -Al ₂ O ₃ - 3	195,1	76,73	0,456
γ -Al ₂ O ₃ - kom	220,8	76,31	0,778

* Diukur dengan Quantachrome Nova 2000

Ket: NH₃/AlOOH = 0,11 (mol/mol)

Temperatur, lama dan laju pengeringan berturut-turut: 120°C; 3 jam dan 5°C/mnt

Temperatur, lama dan laju kalsinasi berturut-turut: 550°C, 2 jam dan 5°C/mnt

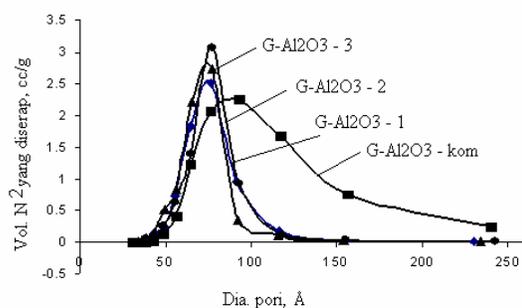


Gambar 2. Efek rasio mol HNO₃/AlOOH terhadap luas permukaan Al₂O₃

Berdasarkan luas permukaan, urutan ketiga penyangga hasil pengembangan sebagai berikut: γ -Al₂O₃-3 > γ -Al₂O₃-2 > γ -Al₂O₃-1. Luas permukaan

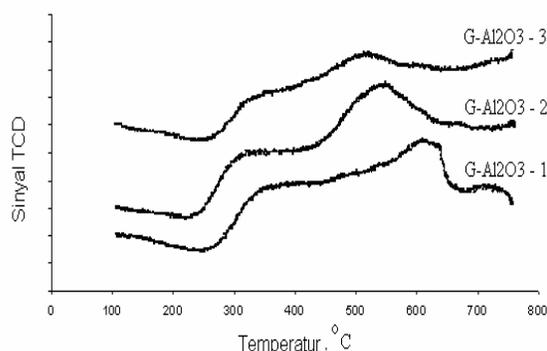
alumina hasil pengembangan tidak sama, jumlah asam nitrat yang ditambahkan berbeda-beda pada masing-masing alumina. Penambahan asam nitrat yang lebih banyak (dalam rentang rasio mol $\text{HNO}_3/\text{AlOOH}$ 0,018-0,026) dapat meningkatkan luas permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang dibuat dari catapal B. Penambahan jumlah asam nitrat yang lebih banyak mungkin mengakibatkan jumlah pori-pori berukuran kecil lebih banyak terbentuk dan partikel dengan ukuran pori yang kecil, umumnya memiliki luas permukaan yang besar.

Profil distribusi pori penyangga hasil pengembangan dan komersial disajikan pada Gambar 3. Ketiga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil pengembangan memperlihatkan distribusi ukuran pori yang sama, dengan ukuran pori dalam rentang 30-150 Å. Berdasarkan ukuran pori tersebut, ketiga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil pengembangan hanya memiliki ukuran pori mesopore (20-500 Å) (Botchwey, 2010). Penyangga komersial juga hanya memiliki ukuran pori mesopore tetapi dengan distribusi yang lebih lebar 30-250 Å. Diameter pori rata-rata penyangga hasil pengembangan dan komersial hampir sama yaitu sekitar 76 Å yang mendekati dengan ukuran molekul fraksi nafta.



Gambar 3 Profil distribusi ukuran pori $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil sintesis dan komersial

Sifat kimia penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ yang berupa tingkat keasaman ditentukan dengan menggunakan TPD- NH_3 . Profil TPD- NH_3 dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil pengembangan disajikan pada Gambar 4.



Gambar 4. Profil TPD- NH_3 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil pengembangan

Perbedaan yang utama diantara ketiga alumina tersebut adalah di atas temperatur 600°C, kurva dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1 dan 2 cenderung turun sedangkan kurva dari $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3 relatif konstan. Ini menunjukkan bahwa $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3 memiliki kekuatan asam yang lebih tinggi dibanding $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1 dan 2.

Tabel 2 menyajikan kekuatan mekanik dari masing-masing penyangga alumina. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa semakin tinggi konsentrasi asam nitrat, kekuatan mekanik alumina bertambah. Peningkatan jumlah asam nitrat mungkin menyebabkan ikatan antara partikel-partikel alumina semakin kompak dan akan menambah kekuatan.

Tabel 2. Kekuatan mekanik $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil pengembangan dan komersial

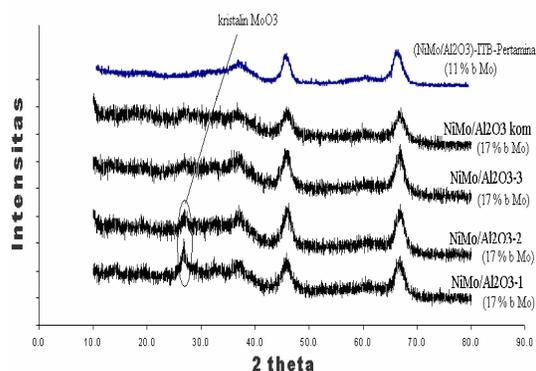
Penyangga	Crushing strength, kg/mm
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1	0,33
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2	0,45
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3	0,5
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -kom	1,52

Sifat Katalis NiMo dengan Variasi Sifat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Karakteristik katalis yang diamati dalam penelitian ini adalah identifikasi bahan menggunakan X-ray Diffratogram (XRD); luas permukaan, diameter pori dan distribusi ukuran pori dengan metoda adsorpsi N_2 ; kekuatan katalis secara horizontal, dan identifikasi tipe molibdenum yang hadir menggunakan *Temperature Programmed Reduction* (TPR) H_2 .

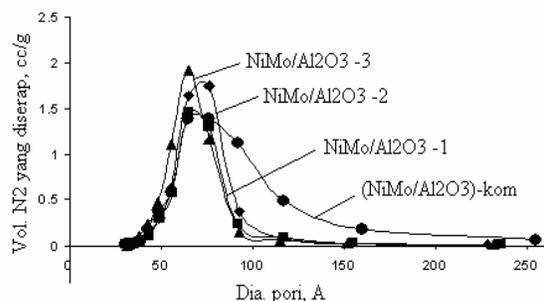
Gambar 5 menyajikan pola XRD dari katalis NiMo dengan variasi sifat $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasil pengembangan dan katalis NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ komersial. Selain puncak-puncak untuk $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2θ : 37°, 46° dan 47°), pada katalis NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1 dan NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2 terdapat puncak kristalin MoO_3 (2θ : 27,3°) sedangkan pada NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -3 dan NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ITB-Pertamina, kristalin MoO_3 tidak ada. Katalis NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ITB-Pertamina memiliki luas permukaan penyangga alumina sekitar 195 m^2/g memuat molibdenum oksida hanya sebesar 10%-b dan dengan luas permukaan yang sama, katalis pengembangan memuat oksida komponen aktif sekitar 17%-b.

Dari Gambar 5 dapat dilihat bahwa intensitas puncak MoO_3 pada katalis NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2 lebih rendah dibanding NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1. Hal ini karena luas permukaan $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -2 lebih besar daripada NiMo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -1, dapat dilihat pada Tabel 1. Menurut Okamoto dkk. (1998) bahwa luas permukaan penyangga merupakan faktor yang dominan dalam dispersi Mo dan semakin besar luas permukaan penyangga, semakin tinggi dispersi Mo. Dalam katalis *hydrotreating*, kehadiran kristalin MoO_3 tidak diinginkan, karena MoO_3 sukar ditransformasi menjadi fasa aktif MoS_2 .



Gambar 5. Pola XRD katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ hasil sintesis dan komersial

Sifat tekstur (luas permukaan, diameter pori dan volume pori) katalis oksida NiMo yang dibuat dengan variasi sifat alumina disajikan dalam Tabel 3. Dari tabel ini dapat dilihat bahwa luas permukaan penyangga alumina berkurang setelah deposisi Mo dan Ni. Pengurangan luas permukaan alumina mencapai 24%. Pada umumnya, volume dan diameter pori rata-rata katalis fasa oksida juga berkurang dibandingkan dengan penyangga. Distribusi ukuran pori baik katalis NiMo hasil pengembangan maupun komersial adalah monomodal diperlihatkan pada Gambar 6. Ketiga NiMo/ γ -Al₂O₃ hasil pengembangan memiliki distribusi ukuran pori yang sama, dengan ukuran pori dalam rentang 30-150 Å. Katalis komersial memiliki distribusi yang lebih lebar dengan ukuran pori dalam rentang 30-250 Å.



Gambar 6. Profil distribusi ukuran pori katalis NiMo hasil pengembangan dan komersial

Tabel 3. Sifat fisika katalis NiMo/Al₂O₃ hasil sintesis dan komersial

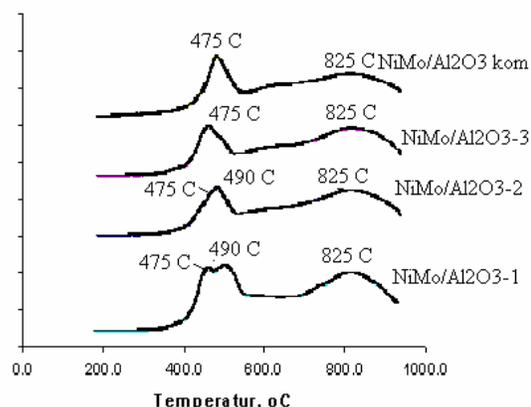
Penyangga	Luas permukaan (m ² /g)	Dia. Pori rata-rata (Å)	Vol. pori (cc/g)
NiMo/Al ₂ O ₃ - 1	135,26	64,92	0,275
NiMo/Al ₂ O ₃ - 2	145,53	64,67	0,328
NiMo/Al ₂ O ₃ - 3	154,86	64,94	0,326
NiMo/Al ₂ O ₃ -kom	188,18	64,90	0,450

^{a)} Diukur dengan Quantachrome Nova 2000

Ket: Temperatur, lama dan laju pengeringan berturut-turut: 120°C; 3 jam dan 5°C/mnt

Temperatur, lama dan laju kalsinasi berturut-turut: 450°C; 2 jam dan 5°C/mnt

Penentuan jenis molibdenum yang hadir dalam katalis dan tingkat kemudahan reduksi Mo menggunakan *Temperature Programmed Reduction* (TPR) H₂. Profil TPR dari katalis oksida NiMo/ γ -Al₂O₃-1, NiMo/ γ -Al₂O₃-2, NiMo/ γ -Al₂O₃-3 dan NiMo/ γ -Al₂O₃ komersial disajikan pada Gambar 7.



Gambar 7. Profil TPR H₂ dari katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ hasil pengembangan dan NiMo/ γ -Al₂O₃ komersial

Dari gambar tersebut dapat dilihat bahwa ada dua puncak utama yang muncul yaitu pada temperatur 475 dan 825°C. Kedua puncak ini spesifik untuk katalis NiMo (Crespo dkk., 2008). Puncak pertama (T_m = 475°C) menyatakan reduksi struktur polimolibdat Mo⁺⁶ menjadi Mo⁺⁴. Puncak kedua (T_m = 825°C) menyatakan reduksi lanjutan dari puncak pertama dan bersamaan dengan reduksi sebagian Mo⁺³ menjadi Mo⁺². Seluruh sampel memperlihatkan kecenderungan yang sama tetapi dengan intensitas yang berbeda satu sama lainnya. Konsumsi H₂ pada kedua puncak untuk katalis NiMo/ γ -Al₂O₃-2 dan NiMo/ γ -Al₂O₃-3 hampir sama. Untuk katalis komersial, konsumsi H₂ pada T_m = 490°C sedikit lebih banyak dari NiMo/ γ -Al₂O₃-2 dan NiMo/ γ -Al₂O₃-3, tetapi pada T_m = 825°C, konsumsi H₂ pada katalis komersial lebih sedikit dari kedua katalis hasil pengembangan. Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃-1 mengkonsumsi hidrogen lebih banyak baik pada T_m = 475°C maupun pada T_m = 825°C dibanding ketiga katalis. Menurut Crespo dkk., (2008), konsumsi hidrogen yang berbeda-beda disebabkan oleh ukuran partikel penyangga alumina, menurut Spojakina dkk. (dalam Crespo dkk., 2008), karena komposisi Mo dipermukaan penyangga yang berbeda-beda. Pendapat lainnya menyatakan reduksi yang kuat terjadi karena interaksi yang kuat antara Al₂O₃ dan polimolibdate (dalam Crespo dkk., 2008). Disamping puncak utama, pada profil TPR H₂ katalis NiMo/ γ -Al₂O₃-1 dan NiMo/ γ -Al₂O₃-2 hasil pengembangan terdapat satu puncak lainnya yaitu pada temperatur 475°C yang merupakan puncak kristalin MoO₃ (Okamoto dkk., 1998). Kehadiran MoO₃ pada katalis NiMo/ γ -Al₂O₃-1 dan NiMo/ γ -Al₂O₃-2 juga ditunjukkan pada hasil XRD.

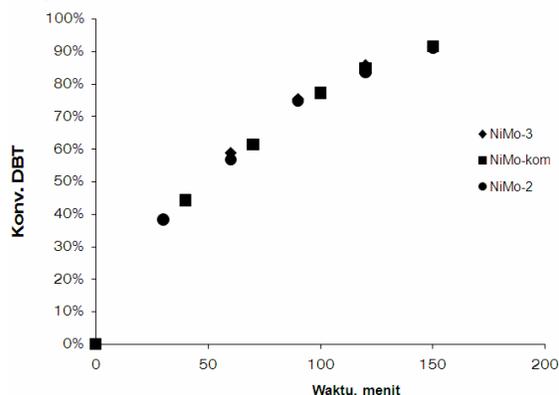
Tabel 4 menyajikan kekuatan mekanik dari masing-masing katalis NiMo. Setelah deposisi Mo dan Ni, kekuatan mekanik katalis menjadi lebih tinggi dibanding penyangga. Urutan pengurangan kekuatan mekanik katalis NiMo sebagai berikut: NiMo/ γ -Al₂O₃-3 > NiMo/ γ -Al₂O₃-2 > NiMo/ γ -Al₂O₃-1.

Tabel 4. Kekuatan mekanik katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ hasil pengembangan dan komersial

Penyangga	Kekuatan mekanik, kg/mm
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ - 1	0,66
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ - 2	1,04
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ - 3	1,08
(NiMo/ γ -Al ₂ O ₃)-kom	1,16

Evaluasi Aktivitas Katalis

Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ -1 memiliki kekuatan mekanik yang rendah (rapuh), sehingga tidak dilakukan uji aktivitas. Gambar berikut ini menyajikan aktivitas katalitik reaksi hidrosulfurisasi dibenzothiophene (HDS DBT) menggunakan NiMo/ γ -Al₂O₃-2, NiMo/ γ -Al₂O₃-3 dan (NiMo/ γ -Al₂O₃)-kom. Aktivitas katalitik NiMo/ γ -Al₂O₃-2 dan NiMo/ γ -Al₂O₃-3 relatif sama terhadap reaksi HDS DBT. Hal ini dapat diuraikan dengan penjelasan berikut. Kedua penyangga, γ -Al₂O₃-2 dan γ -Al₂O₃-3 memiliki tipe dan jumlah gugus OH pada permukaan yang hampir sama sehingga tipe molibdenum dan tingkat reduksi molibdenum yang terbentuk pada permukaan γ -Al₂O₃-2 dan γ -Al₂O₃-3 juga relatif sama (ditunjukkan pada Gambar 7, pola TPR H₂ katalis NiMo/ γ -Al₂O₃-2 dan NiMo/ γ -Al₂O₃-3 tidak jauh berbeda). Li dkk. (2009) menyebutkan bahwa alumina dengan jumlah gugus OH yang sedikit dapat menyebabkan interaksi logam Mo-penyangga lemah sehingga, tipe molibdenum yang terbentuk adalah molibdenum polimerik oktahedral yang mudah direduksi.



Gambar 8. Aktivitas katalis terhadap reaksi HDS DBT

KESIMPULAN

Penelitian tentang pengaruh perbedaan sifat penyangga alumina (Al₂O₃) terhadap sifat katalis *hydrotreating* berbasis NiMo telah dilakukan. Perbedaan sifat penyangga dilakukan dengan cara

memvariasikan rasio mol asam nitrat terhadap boehmite (HNO₃/AlOOH). Rasio mol HNO₃/AlOOH pada 3 Al₂O₃ yang dikembangkan adalah alumina-1 (Al₂O₃-1): 0,018; alumina-2 (Al₂O₃-2): 0,022 dan alumina-3 (Al₂O₃-3): 0,026. Alumina-3 memiliki luas permukaan, kekuatan asam serta kekuatan mekanik yang lebih tinggi dibanding 2 alumina lainnya. Luas permukaan penyangga mempengaruhi karakter katalis *hydrotreating* NiMo. Katalis NiMo berpenyangga Al₂O₃-3 tidak memiliki atau memiliki sekecil mungkin kristalin MoO₃ sedangkan, pada NiMo berpenyangga Al₂O₃-1 dan Al₂O₃-2 terdapat kristalin MoO₃.

Kekuatan asam penyangga tidak mempengaruhi pembentukan kristalin MoO₃ dalam katalis NiMo. Pada penyangga Al₂O₃-3 dengan kekuatan asam yang paling tinggi, ketika diimpregnasi dengan larutan impregnasi yang bersifat basa (terdiri dari garam nikel dan oksida molibdenum) tidak terjadi interaksi yang kuat antara alumina dan molibdenum. Distribusi ukuran pori penyangga tidak berubah setelah deposisi fasa aktif; distribusi ukuran pori penyangga dan katalis berada dalam rentang 30-150 Å. Kekuatan mekanik alumina mempengaruhi kekuatan mekanik katalis NiMo. Katalis NiMo dengan penyangga Al₂O₃-3 memiliki kekuatan mekanik yang paling tinggi.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada PT. Pertamina (Persero) yang telah berkenan mendanai penelitian ini melalui pemberian beasiswa S3.

DAFTAR PUSTAKA

- Botchwey, C., (2010), Syntheses, Characterization and Kinetics of Nickel-Tungsten Nitride Catalysts for Hydrotreating of Gas Oil, *Disertasi*, University of Saskatchewan- Saskatoon.
- Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., and Vrinat, M., (2003), Overview of Support Effect in Hydrotreating Catalyst, *Catalyst Today*, 86, pp. 5-16.
- Crespo, M.A.D., (2007), Support Effects on Hydrotreating Activity of NiMo Catalysts, *Materials Characterization*, 58, pp. 864-873.
- Crespo, M.A.D., Torres-Huert, A.M., Díaz-García, L., Arce-Estrada, E.M., and Ramírez-Meneses, E., (2008), HDS, HDN and HDA Activities of Nickel-Molybdenum Catalysts Supported on Alumina, *Fuel Processing Technology*, 89, pp. 788-796.
- Gate, B.C., Katzer, J.R., and Schuit, G.C.A., (1979), *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw Hill, New York.
- Illiota, I., Ring, Z., dan Larachi, F., (2006), Simulating Simultaneous Fines Deposition Under Catalytic Hydrodesulfurization in Hydrotreating Trickle Beds: Does Bed Plugging Affect HDS Performance, *Chemical Engineering Science*, 61, pp. 1321-1333.

Lussier, R.J. and Wallace, M.D., (2002), Alumina Trihydrate Derived High Pore Volume, High Surface Area Aluminum Oxide Composite and Methods of Their Preparation and Use, *US patent* 640356B1.

Okamoto, Y., Arima, Y., Nakai, K., Umeno, S., Katada, N., Yoshida, H., Tanaka, T., Yamada, M., Akai, Y., Segawa, K., Nishijima, A., Matsumoto, H., Niwa, M., and Uchijima, T., (1998), A Study on The Preparation of Supported Metal Oxide Catalysts Using JRC-Reference Catalysts. I. Preparation of a Molybdena-Alumina Catalyst. Part 1. Surface Area of Alumina, *Applied Catalysis A: General*, 170, pp. 315-328.

Rana, M.S., Ancheyta, J., Maity, S.K., and Rayo, P., (2005), Characteristics of Maya Crude Hydrodemetallization and Hydrodesulfurization Catalysts, *Catalysis Today*, 104, pp. 86-93.

Richardson (1989), *Principle of Catalyst Development*, Plenum Press, New York.

Satterfield, C.N., (1991), *Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice*, 2nd Ed. McGraw-Hill, New York.

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

Topsoe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J.K., Jeppe V. Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Poul L. Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., and Knudsen, K.G., (2005), The Role of Pathways and Support Interactions in the Development of High Activity Hydrotreating Catalyst, *Catalyst Today*, 107-108, pp. 12-22.

Ulfah, M., dan Subagjo (2012), Hidrodesulfurisasi Dibenzothiophene (HDS DBT) dengan Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃: Sintesa Penyangga Alumina, *Seminar Nasional Teknik Kimia Teknologi Oleo dan Petrokimia Indonesia (SNTK TOPI): Pengembangan Green Technology dan Green Energy untuk Mewujudkan Kemandirian Bangsa*, Jurusan Teknik Kimia, Universitas Riau, Pekanbaru.

Valente, J.S, Falcon, S., Lima, E., and Vera, M.A., (2006), Phosphating Alumina: A Tailor Its Surface Properties, *Microporous and Mesoporous Materials*, 94, pp. 277-282.