PREPARASI KATALIS NAFTA HIDROTREATING DENGAN FASA AKTIF Ni-Mo PADA PENYANGGA LEMPUNG BERPILAR

Nino Rinaldi, Subagjo, IGBN Makertihartha, Hery Haerudin
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Bandung
Labtek X, Jl. Ganesha 10 Bandung – 40132
E-mail : makertia@che.itb.ac.id

Abstrak

Suatu penelitian mengenai preparasi katalis Ni-Mo pada penyangga lempung berpilar dengan metoda impregnasi basah dirancang dan dilakukan dalam skala laboratorium. Konsentrasi logam Mo yang digunakan sebesar 13%-b MoO_3 dan logam Ni 4%-b NiO. Karena fasa aktif katalis yang digunakan adalah MoO_3 , maka luas permukaan penyangga yang dibutuhkan adalah lebih besar dari 210 m^2/gr guna mendapatkan dispersi yang tinggi. Selain itu, dipelajari juga efek pH larutan impregnasi Mo terhadap dispersi fasa aktif dan aktivitas katalis pada reaksi hidrodiesulfurisasi coker nafta. Karakterisasi katalis berpenyangga dilakukan dengan menggunakan alat difraksi sinar-x, FT-IR, XRF serta dilakukan pengukuran luas permukaan spesifiknya. Dari penelitian ini, didapatkan luas permukaan penyangga lempung berpilar sebesar 277 m^2/gr dengan komposisi oksida katalis NiMo yang dihasilkan adalah 12%-b MoO_3 dan 1.4%-b NiO. Katalis NiMo-PILC pH-10 memiliki dispersi logam aktif yang lebih tinggi pada penyangga jika dibandingkan dengan katalis NiMo-PILC pH-1. Selain itu, pada katalis NiMo-PILC pH-10 ditemukan adanya sebagian logam Mo yang masuk kedalam ruang interlayer dari lempung, yang diduga menjadi pilar. Namun hal ini harus diteliti lebih detail. Hasil uji aktivitas katalis pada reaksi HDS coker nafta menunjukkan bahwa katalis NiMo-PILC pH-10 memiliki aktivitas yang lebih tinggi jika dibandingkan dengan katalis NiMo-PILC pH-1. Namun aktivitas dari kedua katalis tersebut masih di bawah dari katalis hidrotreating komersial.

Kata kunci: Coker Nafta, Katalis Ni-Mo, Lempung Berpilar, Preparasi

Abstract

Research on a subject of the preparation of Ni-Mo catalyst on pillared clay support by wetness impregnation method will be investigated in laboratory. The metal concentration of Mo, which will be treated, is roughly 20 %wt and of Ni is 3 %wt. Due to using MoO_3 as the metal active catalyst; therefore the support has to contain a specific surface area more than 210 m^2/gr in order to achieve the high dispersion of active metal on the support. Also, the effect of the pH of the Mo impregnation solution to the metal active dispersion and activity for Coker naphtha hydrosulfurization (HDS) will be studied. Characterization of the catalyst will be conducted by using X-ray Diffraction, FT-Infrared, X-ray fluorescence and nitrogen sorption measurement. It is found that the surface area of the support is generated almost 280 m^2/gr by pillarization with the oxide composition of the catalyst was 12%-wt of MoO_3 and 1.4%-wt of NiO. NiMo-PILC pH-10 catalyst had higher dispersion of active metal on the support than NiMo-PILC pH-1 catalyst. On NiMo-PILC pH-10 catalyst, there was a substantial part of Mo species in the interlayer space of the Al-pillared clay, probably in interaction with the alumina pillar. Although, it has to be more detail investigated. From the result of the activity test for Coker naphtha HDS showed that NiMo-PILC pH-10 catalyst had slightly higher activity than NiMo-PILC pH-1 catalyst. However, the both of catalyst still had not good enough activity if compare with the commercial catalyst.

Keywords : Montmorillonite-Pillared Clay, Ni-Mo catalyst, Preparation

1. Pendahuluan

Kebutuhan energi umumnya dipenuhi melalui penggunaan bahan bakar fosil yang tidak dapat diperbaharui seperti minyak bumi. Kebutuhan minyak bumi sebagai sumber energi semakin lama semakin meningkat setiap tahunnya. Peningkatan tersebut dapat dilihat pada Tabel 1.

Selain itu, peraturan pembatasan kandungan senyawa sulfur pada bahan bakar minyak mulai semakin ketat. Pada tahun 2006 di negara USA, kandungan senyawa sulfur pada bahan bakar terutama bensin dan solar maksimal adalah 15 ppm. Hal inilah yang mendorong terjadinya peningkatan kapasitas proses hidrotreating atau treatment untuk menyingkirkan senyawa pengotor (sulfur, nitrogen dan oksigen) pada kilang hampir setiap tahunnya.

Peningkatan kapasitas proses hidrotreating ini, berdampak juga pada meningkatnya jumlah pemakaian atau kebutuhan katalis dunia khususnya untuk reaksi hidrotreating pada kilang. Tabel berikut menyajikan kebutuhan katalis dunia pada kilang. Pada tahun 1992, kebutuhan katalis proses hidrotreating hanya 12% dari total kebutuhan katalis pada kilang, dan terus meningkat hingga mencapai 36% di tahun 2005. Hal ini mendorong berbagai pihak baik dari industri maupun praktisi akademik untuk melakukan penelitian dan pengembangan mengenai preparasi katalis hidrotreating guna mendapatkan katalis yang memiliki aktivitas hidrotreating yang lebih aktif.

Berdasarkan hal tersebut, maka disusun suatu rancangan penelitian mengenai preparasi katalis hidrotreating, khususnya katalis untuk

proses nafta hidrotreating. Umumnya jenis katalis yang digunakan untuk proses nafta hidrotreating adalah katalis berpenyangga dengan fasa aktifnya adalah Co-Mo atau Ni-Mo. Adapun jenis penyangga yang sering digunakan untuk katalis proses hidrotreating adalah γ - Al_2O_3 . Namun ada juga katalis hidrotreating yang menggunakan penyangga seperti silika, zeolit, lempung berpilar, mixed oxide dan sebagainya. Secara umum, sifat penyangga yang dapat digunakan pada proses ini harus memiliki luas permukaan area sebesar 100 – 300 m²/gr.

Penelitian ini akan difokuskan pada preparasi katalis nafta hidrotreating dengan menggunakan penyangga pillared clays atau lempung berpilar. Alasannya, selain karena Indonesia memiliki sumber alam mineral, khususnya lempung yang berlimpah, juga karena lempung mudah dimodifikasi untuk mendapatkan sifat penyangga seperti; luas permukaan, ukuran pori, stabilitas termal, keasaman dan lain-lain yang sesuai dengan reaksi yang akan dilakukan.

Penelitian ini diharapkan akan menghasilkan katalis yang memiliki aktivitas yang tinggi untuk reaksi penyingkiran sulfur pada coker nafta. Aktivitas katalis erat kaitannya dengan dispersi dan distribusi fasa aktif pada penyangga. Semakin tinggi dispersi fasa aktif pada penyangga, maka semakin tinggi aktivitas katalis yang didapatkan. Guna mendapatkan dispersi yang tinggi, ada beberapa faktor yang mempengaruhi seperti volume larutan impregnasi, proses pengeringan, temperatur kalsinasi, pH dan lain-lain. Namun, salah faktor dominan adalah luas permukaan spesifik serta diameter pori penyangga yang besar.

Tabel 1. Perkembangan Kebutuhan & Kualitas Minyak Bumi

Perkembangan	Tahun		
	1981	1991	2001
Total konsumsi minyak dunia (Mb/hari)	60,90	66,72	72,12
Total produksi kilang minyak bumi di USA (Mb/hari)	16,06	16,71	19,59
API gravity minyak bumi di USA	33,74	31,64	30,49
Rata-rata kandungan sulfur minyak bumi di USA (%-b)	0,89	1,13	1,42

Tabel 2. Kebutuhan Dunia akan Katalis berbagai Proses pada Kilang

Proses	1992		1997		2001		2005	
	Juta \$	%	Juta \$	%	Juta \$	%	Juta \$	%
HDT/HDS	265	12	723	35	789	34	965	36
FCC/RCC	900	41	944	46	696	30	804	30
Reforming	90	4	124	6	139	6	134	5
Hydrocracking	200	9	155	7	116	5	134	5
Others	745	34	125	6	580	25	643	24
TOTAL	2200	100	2071	100	2320	100	2680	100

Katalis yang akan dipreparasi pada penelitian ini adalah katalis dengan fasa aktif logam Mo dengan promotor logam Ni. Pemilihan fasa aktif ini berdasarkan kandungan senyawa pengotor pada coker nafta, yaitu bukan hanya senyawa sulfur, tapi terdapat juga nitrogen dan olefin. Dengan demikian fasa aktif Molybdenum sebesar 13%-b MoO_3 serta promotor Nikel sebesar 4%-b NiO digunakan pada penelitian ini. Katalis berpenyangga dengan konsentrasi fasa aktif MoO_3 sebesar 13%-b, membutuhkan penyangga dengan luas permukaan lebih besar dari 210 m^2/gr . Melalui teknik pilarisasi, diharapkan akan diperoleh lempung (*montmorillonite*) dengan luas permukaan spesifik serta diameter pori yang sesuai sebagai penyangga tersebut.

Ruang lingkup kegiatan penelitian ini dilakukan dalam 2 tahap. Tahap pertama adalah pilarisasi lempung untuk memperoleh penyangga lempung berpilar dengan luas permukaan lebih besar dari 210 m^2/gr . Polikation aluminium tipe Keggin akan digunakan sebagai pilarnya (Al-PILC). Setelah penyangga lempung berpilar didapatkan, akan dilakukan tahap kedua yaitu preparasi katalis Ni-Mo berpenyangga dengan konsentrasi logam Mo dan Ni masing-masing adalah sebesar 13%-b MoO_3 dan 4 %-b NiO . Metode preparasi katalis yang akan digunakan adalah impregnasi basah secara bertahap, dimana garam logam molybdenum diimpregnasikan terlebih dulu kedalam penyangga lempung berpilar, kemudian dilanjutkan dengan impregnasi garam logam nikel.

Penyangga dan katalis yang didapatkan, akan dikarakterisasi dengan menggunakan alat difraksi sinar-x, XRF serta dilakukan pengukuran luas permukaan spesifik dengan metode BET. Pengujian aktivitas katalis dilakukan dengan menjalankan reaksi hidrodessulfurisasi coker nafta dalam sistem reaktor unggun tetap pada tekanan 30 bar dan temperatur 310°C. Sebagai perbandingan, akan dilakukan pengujian aktivitas dari katalis hidrotreating komersial.

2. Fundamental

Lingkungan menjadi topik perhatian negara-negara di dunia saat ini. Salah satunya mengenai emisi gas buang dari kendaraan bermotor, khususnya emisi gas buang SOx dan NOx . Gas tersebut merupakan hasil pembakaran dari bahan bakar minyak. Gas SOx dan NOx dapat menyebabkan polusi udara yang mempunyai dampak negatif terhadap kesehatan. Berbagai upaya dilakukan untuk mengontrol emisi gas SOx dan NOx , salah satunya adalah membuat bahan bakar minyak sangat bersih

(ultra clean fuel) pada kilang minyak. Negara-negara di Eropa dan Amerika Serikat telah mengeluarkan peraturan pembatasan kandungan senyawa sulfur pada bahan bakar minyak. Untuk bahan bakar bensin mulai Januari 2005, senyawa sulfur yang boleh terkandung hanya 30 – 50 ppm. Bahkan di tahun 2011 kandungan sulfur pada bahan bakar bensin harus mencapai 10 ppm (Okamoto dkk., 2003).

NHDT adalah reaksi hidrogenasi katalitik yang bertujuan terutama untuk menyingkirkan senyawa sulfur dan nitrogen. Selain itu terjadi juga reaksi-reaksi lain pada NHDT seperti hidrogenasi, hidrokraking dan hidrodeoksigenasi. Senyawa sulfur pada nafta umumnya berupa senyawa mercaptans, sulfide, disulfide, thiophenes dan benzothiophenes. Kondisi operasi untuk reaksi nafta hidrotreating umumnya pada temperatur 100–370°C dan tekanan 10–54 atm, serta kebutuhan H_2 antara 50–250 scf/bbl dengan LHSV sekitar 2–8 hr^{-1} (Kabe dkk., 1999; Meyers, 1997; Topsøe dkk., 1996).

Katalis dengan logam aktif Co-Mo dan Ni-Mo pada penyangga $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ banyak dipakai pada proses hidrotreating. Pemilihan katalis bertipe Co-Mo atau Ni-Mo berdasarkan pertimbangan dari sifat nafta yang akan diumpankan, karena tiap jenis nafta mengandung kadar senyawa sulfur dan kadar hidrokarbon yang spesifik. Nafta FCC umumnya mempunyai kandungan senyawa sulfur yang lebih besar dibandingkan dengan straight run nafta. Pertimbangan lain adalah selektivitas atau spesifikasi produk yang diinginkan (contohnya kandungan senyawa aromatik pada produk di bawah 35 %vol). Katalis tipe Co-Mo sulfide umumnya dipakai pada jenis umpan dengan senyawa pengotor utamanya adalah sulfur, sedangkan katalis Ni-Mo sulfide cenderung digunakan pada umpan yang mengandung senyawa pengotor sulfur dan nitrogen (Gates dkk., 1979; Kabe dkk., 1999; Meyers, 1997; Topsøe dkk., 1996).

Secara umum nafta merupakan salah satu fraksi pada minyak bumi yang mempunyai cakupan titik didih berkisar antara 20–200°C dan mempunyai komponen hidrokarbon antara C_5 – C_{10} . Terlihat bahwa nafta merupakan fraksi ringan dari minyak bumi. Tipe hidrokarbon yang terkandung pada nafta antara lain paraffin, olefin serta aromatik hidrokarbon. Nafta terdiri dari beberapa jenis, diantaranya straight run nafta, catalytic cracked nafta dan coker nafta. Sifat dari jenis-jenis nafta tersebut disajikan pada Tabel 3 berikut ini (Topsøe dkk., 1996; Subagjo, 2005; Sudhakar dkk., 1996):

Tabel 3. Sifat dari Berbagai Nafta

Jenis Nafta Propertis	Straight Run Nafta	Catalytic Cracked Nafta	Coker Nafta
Densitas, API Gravity	0.760 max (g/cm ³ at 15°C)	40 - 100	
Titik Didih °C	30-40	33 - 125	47 - 168
Olefins (%)	-	5 - 10	9.3
Aromatics (%)	0 - 10	0 - 50	
Sulfur (ppm)	0.01 - 0.05	15	400
Nitrogen (ppm)	0.001	0 - 500 (wppm)	61

Tabel 4. Variabel Proses Hidrotreating dari berbagai Umpan

Operating Condition	Naphtha	Middle distillate	Light GO	Heavy GO
LHSV	1.0 - 5.0	1.0 - 4.0	1.0 - 3.0	0.75 - 2.0
H ₂ /HC ratio, Nm ³ /m ³ (SCFB)	50 (300)	135 (800)	170 (1000)	337 (2000)
H ₂ partial press, kg/cm ² (lb/in ² absorpsi)	14 (200)	28 (400)	35 (500)	55 (800)
SOR reactor Temp, °C (°F)	290 (555)	330 (625)	345 (653)	355 (671)

Hidrotreating adalah suatu proses hidrogen katalitik bertujuan untuk menyingkirkan atau mengurangi senyawa-senyawa tertentu pada produk kilang. Senyawa-senyawa yang dimaksud pada proses hidrotreating antara lain senyawa sulfur, nitrogen, oksigen, halida serta kandungan logam berat. Pada proses nafta hidrotreating, hidrogenasi merupakan reaksi penstabilkan produk kilang dengan menggunakan gas hidrogen. Reaksi penstabilisasi produk yang dimaksud adalah mengubah komponen tidak jenuh hidrokarbon, seperti olefin yang mempunyai ikatan karbon rangkan dan sangat reaktif menjadi hidrokarbon jenuh (*paraffin*).

Proses hidrotreating yang akan dilakukan untuk menyingkirkan senyawa tertentu seperti sulfur. Proses tersebut dinamakan hidrodesulfurisasi. Hidrodenitrogenasi untuk penyingkiran senyawa nitrogen, hidrideokidasi untuk senyawa oksigen serta hidridehalogenasi untuk senyawa halida (Kabe dkk., 1999; Meyers, 1997; Topsoe dkk., 1996).

Secara umum diketahui bahwa tipe reaktor hidrotreater adalah jenis reaktor unggun tetap dengan aliran down flow, dan katalis bedanya diatur sedemikian rupa sehingga mampu melakukan proses hidrotreating yang sempurna. Variabel proses reaksi yang dipakai bergantung pada umpan yang akan digunakan. Berdasarkan dari beberapa literatur didapatkan, umumnya

data-data variabel proses hidrotreating untuk berbagai jenis umpan disajikan pada tabel berikut ini (Gates dkk., 1979; Meyers, 1997; Topsoe dkk., 1996)

Fungsi katalis pada reaksi hidrotreating adalah untuk menurunkan energi aktivasi dari reaksi hidrotreating sehingga reaksi menjadi lebih cepat. Penentuan katalis yang akan digunakan pada reaksi hidrotreating bergantung dari sifat atau kualitas pada umpan yang diolah, serta proses yang akan menjadi fokus dalam reaksi hidrotreating tersebut (HDS, HDN, HDM atau yang lain). Faktor lainnya seperti umur katalis, pressure-drop, aktivasi, regenerasi dan harga juga harus dipertimbangkan. Syarat utama dari katalis hidrotreating harus memiliki luas permukaan yang besar dan dispersi logam aktif yang tinggi pada penyangga (Gates dkk., 1979; Meyers, 1997; Richardson, 1989).

Katalis yang digunakan pada reaksi hidrotreating adalah katalis dengan logam aktif molybdenum (MoO₃). Selain itu ada juga yang menggunakan katalis Tungsten (W) sebagai komponen aktifnya, namun penggunaan katalis tungsten sulfide semakin lama semakin berkurang, karena biaya produksi katalisnya lebih tinggi dibandingkan dengan menggunakan katalis molybdenum sulfide. Umumnya jumlah molybdenum yang dimuatkan (*loading*) pada penyangga sekitar 8 hingga 15 %wt. Adapun tipe promotor yang sering digunakan pada katalis

hidrotreating adalah cobalt (Co-Mo) atau nikel (Ni-Mo). Umumnya konsentrasi promotor (Co atau Ni) sekitar 1 hingga 5 persen berat. Serta rasio atomik dari Co/Mo berada dalam rentang 0.1 hingga 1.0. Katalis Co-Mo sulfide umumnya lebih aktif untuk proses penyingkiran sulfur atau HDS, sedangkan katalis Ni-Mo sulfide lebih aktif untuk proses penyingkiran nitrogen atau HDN.

Penyangga yang baik untuk reaksi hidrotreating adalah penyangga yang memiliki luas permukaan serta ukuran pori-pori yang besar. Tipe penyangga yang dapat digunakan pada reaksi hidrotreating antara lain alumina, silica, silica-alumina, zeolit, kieselghur serta magnesias, dan mempunyai luas permukaan antara 100 hingga 300 m²/gram. Umumnya penyangga yang sering digunakan adalah γ -Al₂O₃ karena memiliki ikatan yang kuat dengan fasa aktifnya serta mempunyai luas permukaan yang besar. Namun, seiring dengan perkembangan teknologi, banyak teknik modifikasi pembuatan penyangga telah ditemukan. Salah satunya adalah teknik pilarisasi pada lempung (clay) yang bertujuan untuk meningkatkan luas permukaan dari lempung sehingga dapat dijadikan sebagai penyangga pada katalis hidrotreating. Umumnya jenis tanah liat atau lempung yang sering menjadi topik untuk diteliti adalah montmorillonit (Kabe dkk., 1999; Meyers, 1997; Okamoto dkk., 2002; Okamoto dkk., 2003; Theo Klopogge dkk., 2002; Topsoe dkk., 1996).

Gambar 1. Struktur skematik dari liat berpilar A-Lapisan lempung; B-Permukaan Internal; C-Cross Linking Unit (Pilar); D-Ruang antar lapisan; E-Jarak Antar Pilar; F-Gugus Fungsi; M⁺-exchangeable cation sisa.

Struktur dari lempung alami dapat dimodifikasi dengan menggunakan suatu larutan logam polikation yang dikenal sebagai pilar. Lempung berpilar (PILC, *pillared clays*) merupakan hasil proses pertukaran kation yang terletak di antara lembaran-lembaran *phyllosilicate* dengan suatu polikation logam

Gambar 2. Skema sederhana pilarisasi

(pada umumnya polikation logam dari Al, Zr, Ti, Fe, Cr dan lainnya). Hasil pertukaran tersebut kemudian dikalsinasi sehingga membentuk struktur oksida *cluster* seperti halnya suatu pilar yang menopang lembaran-lembaran *phyllosilicate* satu dari yang lainnya. Lempung terpillar akan memiliki tekstur dan sifat-sifat asam basa yang cocok untuk bermacam-macam aplikasi katalitik, termasuk diantaranya sebagai penyangga katalis (Aoki dkk., 2001; Hayashi dkk., 1997; Hossain dkk., 2004; Occelli dkk., 1988; Theo Klopogge dkk., 2002).

Ukuran pori, tipe dan kekuatan pusat asam serta kestabilan termal sebuah lempung terpillarisasi bergantung kepada jenis atom pilar yang digunakan. Ada beberapa jenis logam besar yang sudah biasa digunakan sebagai pilar, antara lain : Al, Fe, Ti, La, Ce, Cr, Zr, Ga, dan masih banyak lagi dengan keunikannya masing-masing. Contohnya, Ti-lempung terpillarisasi dilaporkan mempunyai pori yang besar, Zr-montmorillonite terpillarisasi kaya akan pusat asam Bronsted dan meningkatkan kestabilan termal, sedangkan Al-montmorillonite terpillarisasi kaya akan pusat asam Lewis (Gates dkk., 1979; Occelli dkk., 1988; Theo Klopogge dkk., 2002).

Pembuatan lempung (*montmorillonite*) berpilar dilakukan dengan menambahkan larutan polikation aluminium kedalam suspensi liat. Adapun jenis polikation yang digunakan adalah polikation aluminium jenis Keggin [Al₁₃]⁷⁺ atau [Al₁₃O₄(OH)₂₄(H₂O)₁₂]⁷⁺. Larutan polikation ini dibuat dengan cara menambahkan larutan NaOH secara lambat kedalam larutan AlCl₃ pada temperatur kamar. Berdasarkan hasil penelitian Hsu et. al. didapatkan bahwa tujuan penambahan NaOH secara lambat pada temperatur kamar adalah supaya tidak terjadi endapan Al(OH)₃. Sehingga, akan menghasilkan reaksi maksimum

antara ion-ion Al^{3+} dengan OH^- yang membentuk kompleks polikation aluminium. Nantinya akan dihasilkan jumlah polikation $[Al_{13}]^{7+}$ mencapai 91%. Umumnya kecepatan penambahan larutan NaOH kedalam larutan $AlCl_3$ berkisar antara 0,6 hingga 1,2 ml/min (Hsu, 1997; Jones, 1988).

Katalis hidrotreating umumnya dipreparasi menggunakan metode impregnasi basah (*wet impregnation*). Impregnasi basah adalah salah satu metode preparasi katalis yang bertujuan untuk mengisi pori-pori dari penyangga (support) dengan larutan garam logam komponen aktif. Volume dari larutan garam logam yang digunakan lebih besar dari volume pori penyangga (Okamoto dkk., 1998b; Pinna, 1998).

Cara pengisian logam aktif pada penyangga dilakukan dengan *sequential impregnation*, yaitu pengisian logam aktif pada penyangga secara bertahap. Umumnya deposisi logam aktif Mo dilakukan diawal preparasi, karena akan memperoleh katalis hidrotreating yang lebih aktif dibandingkan terhadap deposisi logam promotor (Co/Ni) lebih dahulu. Hal ini disebabkan karena perbedaan struktur prekursor yang terbentuk. Hasil penelitian Topsøe et al. dihasilkan bahwa struktur Co-Mo-S akan terbentuk pada penambahan logam promotor Co di katalis Mo yang terdispersi pada $\gamma-Al_2O_3$. Sedangkan penambahan logam promotor Co diawal preparasi katalis akan membentuk inactive-prekursor, Co_3O_4 , yang tidak berubah menjadi struktur Co-Mo-S setelah penambahan logam Mo pada tahap berikutnya. Chung and Massoth juga menambahkan, bahwa jika Mo ditambahkan pada katalis Co/ Al_2O_3 , dan setelah disulfidasi akan memperoleh fase Co yang sama dengan katalis Co/ Al_2O_3 saja. Tetapi jika Co ditambahkan pada katalis Mo/ Al_2O_3 terlihat adanya perubahan efek yang besar akibat formasi dari interaksi antara Co dan Mo. Co-impregnasi pada katalis CoMo/ Al_2O_3 , fase $CoMoO_4$ akan terjadi dan fase ini akan menjadi Co_9S_8 dan MoS_2 setelah disulfidasi (Kabe dkk., 1999; Pinna, 1998; Richardson, 1989; Topsøe dkk., 1996).

Selain itu beberapa parameter yang mempengaruhi preparasi katalis diantaranya adalah konsentrasi larutan impregnasi dan pH yang digunakan. Efek perubahan pH larutan impregnasi katalis Mo/ Al_2O_3 terhadap aktivitas thiopene HDS diteliti oleh Massoth FE dan rekan, didapatkan bahwa semakin tinggi pH maka aktivitas HDS dari thiopnes akan menurun. Hal ini ada hubungannya terhadap dispersian logam aktif yang semakin rendah. Dispersi logam Mo yang tinggi pada penyangga akan dihasilkan jika pH larutan prekursor yang digunakan sesuai atau sama dengan titik isoelektrik (pH-zero charge point) dari

penyangga. Jika pH larutan prekursor di atas atau di bawah dari titik isoelektrik (pH_{ZCP}) dari penyangga, maka akan mengakibatkan dispersi logam yang rendah dan cenderung akan berikatan atau menempel pada permukaan dari penyangga saja. Okamoto et al. mempelajari efek pH terhadap distribusi Mo oxide pada permukaan, dan menemukan bahwa semakin tinggi pH (2-8) larutan impregnasi maka dispersi Mo oxide semakin rendah. Berdasarkan hasil studinya, pH ideal adalah 5 untuk mendapatkan dispersi MoO_3 yang optimum. Selain itu juga didapatkan bahwa volume larutan impregnasi yang optimal guna mendapatkan dispersi MoO_3 yang baik adalah 4-5 kali volume pori penyangga yang digunakan (Meyers, 1997; Okamoto dkk., 1998b; Topsøe dkk., 1996).

Hasil penelitian Okamoto et. al menunjukkan bahwa faktor utama yang mempengaruhi pendispersian logam aktif Mo yang tinggi atau homogen pada penyangga adalah luas permukaan spesifik penyangga. Maksudnya, jika luas permukaan spesifik penyangga lebih besar dari luas area dispersi yang dibutuhkan MoO_4^{2-} , maka dispersi MoO_4^{2-} pada penyangga akan membentuk lapisan yang homogen atau tinggi. Dari hasil penelitian Okamoto et. al didapatkan bahwa luas area yang dibutuhkan oleh setiap logam MoO_4^{2-} untuk terdispersi secara merata pada penyangga adalah 0.252 nm^2 , dengan konsentrasi Mo yang optimal guna mendapatkan pendispersian yang homogen antara $3.0-3.5 \text{ Mo/nm}^2$ untuk MoO_3/Al_2O_3 . Sehingga, dari data di atas, jika menggunakan konsentrasi 13%wt Mo/ Al_2O_3 , maka untuk mendapatkan dispersi dari Mo yang homogen pada penyangga, penyangga yang digunakan haruslah memiliki luas permukaan spesifiknya sebesar $170 \text{ m}^2/\text{gr}$ katalis (Ferdous dkk., 2004; Okamoto dkk., 1998a-b).

Dengan demikian, beberapa literatur menuliskan secara umum rentang data persen konsentrasi Mo serta promotor Ni(Co) pada penyangga Al_2O_3 , seperti disajikan pada tabel berikut (Gates dkk., 1979; Meyers, 1997; Topsøe dkk., 1996):

Tabel 5. Konsentrasi Pengisian Ni(Co) dan Mo pada katalis Ni(Co)Mo/ Al_2O_3

Species	Range, wt%	Typical, wt%
Ni(Co)O	1 – 5	4
MoO_3	6 – 25	12
$\gamma-Al_2O_3$	Balance	Balance

Efek pengaruh temperatur kalsinasi terhadap aktivitas katalis juga telah banyak

diteliti. Ling and Hercules melakukan percobaan mengenai efek temperatur kalsinasi terhadap pembentukan fase aktif Co-Mo-S pada katalis CoMo/Al₂O₃ pada range temperatur dari 300 hingga 700°C. Didapatkan bahwa semakin tinggi temperatur kalsinasi yang dilakukan, fase aktif Co-Mo-S yang dihasilkan akan berkurang setelah katalis diaktivasi. Temperatur kalsinasi pada 500°C akan menghasilkan fase aktif Co-Mo-S yang lebih banyak dibandingkan dengan temperatur kalsinasi yang tinggi. Selain itu hasil penelitian Richardson et al. dihasilkan bahwa temperatur kalsinasi yang sangat tinggi (>700°C) mengakibatkan terbentuknya Al₂(MoO₄)₃, sedangkan CoMoO₄ dan CoAl₂O₄ akan terbentuk pada temperatur kalsinasi menengah hingga tinggi pada katalis CoMo/Al₂O₃. Selain itu, Stanislaus A et. al. menuliskan kalau katalis MoO₃/Al₂O₃ dikalsinasi pada temperatur di atas 700°C akan menyebabkan molybdenum oksida menjadi menguap. Candia et al. mempelajari hubungannya aktivitas katalis terhadap temperatur kalsinasi yang digunakan. Dihasilkan bahwa jika temperatur kalsinasi dari katalis impregnasi di atas 500-550°C biasanya akan menghasilkan katalis yang aktivitasnya rendah. Penurunan aktivitas ini dapat dihubungkan dengan meningkatnya jumlah solid Co pada alumina (Co_{oct}), serta berkurangnya total luas permukaan dari katalis CoMo/Al₂O₃ atau NiMo/Al₂O₃. Berdasarkan dari beberapa literatur mengenai temperatur kalsinasi dapat disimpulkan, bahwa temperatur kalsinasi yang baik untuk katalis hidrotreating umumnya pada 500°C (Kabe dkk., 1999; Okamoto dkk., 1998b; Topsøe dkk., 1996).

Sebelum digunakan, katalis hidrotreating diaktifkan dengan cara proses sulfidasi. Proses ini digunakan untuk mengubah katalis fase oksida menjadi keadaan aktif fase sulfida. Prosedur aktivasi yang paling umum dilakukan adalah *direct sulfidasi* atau melakukan sulfidasi langsung dari katalis yang telah dikalsinasi dalam aliran gas hidrogen yang mengandung 2-10% H₂S pada temperatur sekitar 400°C (Kabe dkk., 1999; Okamoto dkk., 2002; Okamoto dkk., 2003; Topsøe dkk., 1996).

3. Metodologi

Bahan yang dibutuhkan dalam preparasi katalis nafta hidrotreating meliputi : lempung jenis montmorillonit dari Sigma Aldrich, NaOH, AlCl₃, aquadest, HCl, AgNO₃, ammonium heptamolibdat (AHM) [(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O], nikel nitrat [Ni(NO₃)₂·6H₂O], asam nitrat [HNO₃], amonia liquid [NH₄OH], nitrogen cair, dimetil disulfida (DMS), solar, gas nitrogen (N₂), gas hidrogen (H₂).

Alat yang digunakan dalam preparasi katalis nafta hidrotreating meliputi : gelas kimia (*beaker glass*), pipet ukur, pipet tetes, cawan porselen, spatula, neraca analitis, *magnetic stirrer*, oven, *furnace*, pH meter, *centrifuge*, alat adsorpsi Quantosorb (Quantachrome, AS), FT-IR, XRD Philips X'Pert, XRF, unit reaktor MCB 890, botol sampel 2 mL, sulfur *analyser*.

Penelitian ini dikerjakan dalam 2 tahap percobaan. Tahap pertama adalah pembuatan penyangga lempung berpilar dengan menggunakan metode pilarisasi yang telah dikembangkan oleh Salerno dkk. Metode pilarisasi yang dikembangkan oleh Salerno dkk menggunakan polikation aluminium tipe Keggin sebagai pilar. Tahapan pembuatan lempung berpilar meliputi pembuatan larutan polikation aluminium dan pilarisasi lempung. Larutan polikation aluminium dibuat dengan cara menambahkan sejumlah tertentu larutan NaOH 0,2 M pada larutan AlCl₃ 0,1 M. Penambahan larutan NaOH dilakukan secara perlahan pada suhu kamar, dan dihentikan setelah mencapai pH 4,1. Larutan polikation Al diaduk selama 24 jam pada suhu kamar. Setelah itu dilanjutkan dengan proses pilarisasi lempung.

Lempung yang akan dipilarisasi diubah ke dalam bentuk suspensi 1%-b/vol. Kemudian, larutan polikation Al ditambahkan sedikit demi sedikit kedalam suspensi lempung 1%-b/vol sambil diaduk. Setelah penambahan larutan polikation, pH larutan diatur dengan menambahkan HCl 0,1 M sampai menunjukkan pH sekitar 3,8. Larutan tetap diaduk selama ~12 jam pada suhu kamar. Campuran suspensi lempung-polikation Al ini selanjutnya dipisahkan dengan cara sentrifugasi. Endapan lempung-polikation Al dicuci dengan air hangat suhu 60°C sampai larutan hasil cucian menunjukkan reaksi negatif dengan pereaksi AgNO₃ 0,1 M. Padatan lempung-polikation Al dikeringkan dalam oven pada suhu 80°C selama 12 jam, dan selanjutnya dikalsinasi pada suhu 400°C selama 6 jam. Penyangga lempung berpilar yang didapatkan, akan dikarakterisasi untuk mengetahui luas permukaan, diameter pori serta komposisi unsur oksida.

Tahap kedua adalah pembuatan katalis untuk mendapatkan katalis Ni-Mo berpenyangga lempung berpilar dengan konsentrasi logam Mo dan Ni masing-masing adalah 13%-b MoO₃ dan 4%-b NiO. Metode pembuatan katalis ini adalah impregnasi basah secara bertahap pada penyangga berbentuk serbuk. Tahap awal adalah impregnasi logam Mo dan selanjutnya impregnasi logam Ni. Tiap-tiap tahapan impregnasi akan diikuti dengan proses pengeringan dan kalsinasi. Untuk mempelajari pengaruh pH larutan terhadap dispersi dan

distribusi logam Mo pada penyangga, pada penelitian ini akan dilakukan impregnasi logam Mo pada 2 nilai pH larutan prekursor yang berbeda, yaitu pH 1 dan pH 10. Larutan impregnasi Mo dibuat dengan cara melarutkan sejumlah tertentu AHM dengan aquadest. Pengaturan pH dilakukan dengan menambahkan HNO_3 untuk mendapatkan pH 1 atau menambahkan larutan NH_4OH untuk mendapatkan pH 10. Penyangga lempung berpilar dibuat dalam bentuk suspensi 20%-b/vol, kemudian larutan impregnasi Mo ditambahkan pada suspensi secara perlahan-lahan sambil diaduk merata, setelah itu campuran didiamkan selama 2 jam. Kemudian campuran diuapkan pada suhu 70°C sambil diaduk dengan *magnetic stirrer*. Flake katalis yang didapatkan, kemudian dikeringkan pada suhu 120°C dan dilanjutkan dengan kalsinasi pada suhu 500°C di dalam furnace.

Larutan impregnasi Ni dibuat dengan cara melarutkan sejumlah tertentu nikel nitrat dengan aquadest. Katalis Mo/PILC kemudian diimpregnasi dengan larutan impregnasi Ni untuk mendapatkan katalis NiMo/PILC. Tahapan impregnasi yang dilakukan sama dengan tahapan impregnasi pada katalis Mo/PILC, namun pada tahap ini penyangga yang digunakan adalah suspensi 20%-b/vol serbuk katalis Mo/PILC dengan cara melarutkan katalis Mo/PILC pada sejumlah tertentu aquadest. Proses pengeringan dan kalsinasi dilakukan pada furnace dengan kenaikan temperatur secara bertahap.

Katalis yang telah dipreparasi, selanjutnya dikarakterisasi untuk mengetahui luas permukaan, struktur kristal logam oksida pada permukaan penyangga, komposisi unsur oksida katalis dan gugus fungsi MoO_x yang terbentuk pada permukaan penyangga. Selain itu juga dilakukan uji aktivitas katalis dengan reaksi HDS coker nafta pada reaktor skala laboratorium. Sebagai pembandingan, dilakukan juga uji aktivitas katalis meliputi dua tahap yaitu mengaktifkan katalis terlebih dahulu melalui proses sulfidasi kemudian dilanjutkan dengan melakukan proses hidrotreating. Uji aktivitas katalis dilakukan di *Catalytic Process and Testing Laboratory*, LIPI Kimia – Serpong, Tangerang. Katalis yang digunakan untuk uji aktivitas adalah katalis NiMo-PILC pH 1, NiMo-PILC pH 10, dan katalis komersial BASF M8-24. Volum katalis yang digunakan ± 3 mL. Serbuk katalis yang akan diuji aktivitasnya terlebih dahulu diubah bentuknya menjadi granulated dengan diameter 3-5 mm.

Sulfidasi dilakukan untuk mengubah katalis dari bentuk oksida (tidak aktif) menjadi bentuk sulfida (aktif). Tahapan sulfidasi ada 3,

yaitu tahap pengeringan (*drying step*), tahap pembentukan H_2S (*H_2S breakthrough*), dan tahap sulfidasi. Kondisi operasi yang digunakan untuk tahapan sulfidasi adalah tekanan operasi 30 bar. Tahap pengeringan dilakukan dengan mengalirkan gas N_2 yang berfungsi untuk *flushing*. Kondisi operasi yang digunakan adalah laju alir gas N_2 sebesar 4 mL/10 detik dan temperatur sebesar 120°C selama 4 jam. Tahap pembentukan H_2S dan sulfidasi dilakukan dengan mengalirkan umpan DMDS/solar dan gas H_2 . Laju alir DMDS/solar sebesar 20 mL/jam dan laju alir gas H_2 sebesar 4 mL/10 detik. Temperatur yang digunakan untuk pembentukan H_2S sebesar 230°C selama 2 jam. Temperatur yang digunakan untuk sulfidasi sebesar 310°C selama 6 jam.

Proses sulfidasi selesai dilakukan, aliran umpan DMDS/solar dihentikan dan dilanjutkan proses hidrotreating. Umpan coker nafta dialirkan masuk dengan laju alir 20 mL/jam. Pengambilan sampel dilakukan setelah 6 jam, 9 jam, dan 15 jam reaksi. Sampel dianalisa dengan menggunakan sulfur dan *analyser*.

4. Hasil dan Analisis

Penyangga lempung yang dikarakterisasi dengan menggunakan adsorpsi N_2 didapatkan hasil berupa luas permukaan spesifik (LPS). Karakterisasi ini ditujukan untuk mengetahui keberhasilan proses pilarisasi. Pengukuran LPS dilakukan pada sampel lempung awal (Mont), lempung berpilar tempuhan ke-1 (PILC-1) dan tempuhan ke-2 (PILC-2). Hasil pengukuran LPS dapat dilihat pada Gambar 3. Lempung (*mont*) awal mempunyai luas permukaan sekitar $210 \text{ m}^2/\text{gr}$. Setelah dilakukan pilarisasi dengan polikation aluminium, terjadi peningkatan LPS menjadi $277 \text{ m}^2/\text{gr}$ untuk sampel PILC-1 dan $241 \text{ m}^2/\text{gr}$ untuk sampel PILC-2. Berdasarkan hasil pengukuran LPS, dapat dikatakan bahwa proses pilarisasi telah berhasil dilakukan.

Karakterisasi difraksi sinar-x pada penyangga bertujuan untuk mengetahui jarak ruang basal (d_{001}) dari lempung awal dan lempung yang telah dipilarisasi. Pengukuran ruang basal (d_{001}) biasanya dilakukan pada sudut difraksi $2\theta \leq 10^\circ$. Pola difraksi sinar-x dari lempung awal (K-10 Calc) dan lempung yang telah dipilarisasi (K-10 PDC400) disajikan pada Gambar 4.

Informasi yang didapatkan dari gambar 4 adalah telah terjadi pergeseran puncak reflektan d_{001} dari sudut 2-theta 7.04° pada lempung awal menjadi 6.24° dan 6.56° pada lempung yang telah dipilarisasi. Pergeseran puncak reflektan d_{001} ini menunjukkan adanya peningkatan jarak ruang basal setelah dilakukan proses pilarisasi. Selain itu terlihat adanya penurunan intensitas puncak

reflektan d_{001} pada sudut 2-theta 8.81° setelah dipilarisasi. Hal ini menyatakan bahwa telah terjadi interaksi antara salah satu sisi kristal dari lempung dengan larutan polikation aluminium sebagai pilar.

Tahapan pertama dari preparasi katalis NiMo adalah melakukan impregnasi logam Mo

pada penyangga dengan 2 nilai pH larutan prekursor yang berbeda, yaitu pH 1 dan pH 10. Katalis yang didapatkan dari tahap ini adalah katalis Mo/PILC. Untuk mengidentifikasi adanya kristal MoO_3 pada katalis Mo/PILC, dilakukan karakterisasi dengan menggunakan alat XRD.

Gambar 3. Luas Permukaan Spesifik (LPS) Lempung awal dan dipilarisasi

Gambar 4. Pola Difraksi Sinar-x dari Penyangga (d_{001})

Menurut data base yang dikeluarkan oleh Okamoto et. al. menuliskan hal yang sama mengenai pola difraksi sinar-x dari kristal JCPDS-*International Center for Diffraction Data* dengan nomor katalog 05-05085, kristal MoO_3 jenis Molybdite, memiliki 3 puncak reflektan terbesar pada sudut 2-theta: $23.3^\circ(110)$, $25.7^\circ(040)$ dan $27.3^\circ(021)$.

MoO_3 yang akan terlihat pada ketiga puncak reflektan tersebut. Selain itu, Okamoto et. al. juga menuliskan bahwa pembentukan kristal MoO_3 pada katalis tidak diinginkan, karena dengan terbentuknya kristal MoO_3 dapat diindikasikan bahwa dispersi logam Mo yang dihasilkan pada penyangga rendah. Terbentuknya kristal MoO_3 juga menyebabkan pembentukan bibit-bibit fasa aktif tipe-II Ni-Mo-S akan berkurang setelah ditambahkan logam Ni. Kristal MoO_3 setelah diaktivasi atau disulfidasi akan menjadi fasa MoS_2 yang kurang aktif jika dibandingkan dengan fasa Ni-Mo-S. Adapun fasa yang diharapkan terbentuk dari preparasi katalis Mo berpenyangga adalah fasa MoO_4^{2-} yang tidak dapat dideteksi oleh alat XRD. Karena dengan terbentuknya fase MoO_4^{2-} , dapat diindikasikan bahwa distribusi Mo yang dihasilkan merata pada penyangga. Fasa MoO_4^{2-} merupakan bibit fasa aktif tipe-II Ni-Mo-S setelah ditambahkan logam Ni yang mempunyai aktivitas katalis tinggi. Difraktogram dari katalis Mo/PILC pada

Gambar 5. Pola Difraksi Sinar-X dari Katalis Mo-PILC pada berbagai pH
★ : MoO_3 , 23.3° (1 1 0), ■ : MoO_3 , 27.3° (0 2 1),
● : MoO_3 , 49.2° (0 0 2), ↓ : d_{001}

2 nilai pH larutan prekursor yang berbeda disajikan pada Gambar 5.

Karakterisasi dengan alat Fourier Transform Infrared (FT-IR) bertujuan untuk mengidentifikasi gugus hidroksil yang terbentuk, khususnya gugus molybdenum trioxide (MoO_3).

Sampel yang dikarakterisasi adalah katalis Mo-PILC pada 2 nilai pH larutan prekursor yang berbeda, yaitu pH-1 dan pH-10 serta penyangga lempung berpilar (PILC) yang dijadikan sebagai basisnya. Hasil karakterisasi dengan menggunakan alat FT-IR disajikan pada Gambar 6.

Gambar 6. Spektrum IR dari Sampel PILC & Mo-PILC

Beberapa literatur menuliskan bahwa spektrum IR dari molybdenum trioksida (MoO_3) terdeteksi pada 994 cm^{-1} . Untuk gugus molybdenum lainnya (Molybdenum octahedral, MoO_6) spektrumnya cenderung terdeteksi pada daerah 980 hingga 940 cm^{-1} dan molybdenum tetrahedral (MoO_4^{2-}) pada daerah 894 cm^{-1} . Dari gambar 6 terlihat bahwa pada sampel PILC, spektrum IR-nya terdeteksi pada daerah di bawah 1400 cm^{-1} ($1055, 800, 707$ dan 665 cm^{-1}). Spektrum tersebut kemungkinan menyatakan vibrasi ikatan dari silica-oksigen pada penyangga. Sedangkan pada sampel katalis Mo-PILC pH-1 dan pH-10, selain spektrum IR-nya terdeteksi sama seperti pada penyangga, terdapat spektrum IR lain pada daerah 994 cm^{-1} dan 894 cm^{-1} .

Berdasarkan spektrum IR yang didapatkan, jelas bahwa pada sampel katalis Mo-PILC selain terbentuknya MoO_4^{2-} , terbentuk pula sebagian kecil MoO_3 . Terbentuknya sebagian MoO_3 jelas sangat tidak menguntungkan karena dapat mengurangi pembentukan fasa MoO_4^{2-} yang merupakan bibit pembentukan fasa aktif Ni-Mo-S setelah diimpregnasi logam Ni dan diaktivasi (sulfidasi).

Karakterisasi dengan menggunakan alat XRF bertujuan untuk mengetahui persen komposisi unsur oksida. Hasil pengukuran sampel katalis NiMo berpenyangga disajikan pada Tabel 6.

Uji aktivitas katalis dilakukan guna mengetahui kinerja dari katalis yang telah dipreparasi. Pengujian aktivitas katalis dilakukan pada sampel katalis NiMo/PILC yang dipreparasi dengan larutan prekursor Mo pada pH-1 (NiMo-

PILC pH-1) dan pH-10 (NiMo-PILC pH-10), serta katalis hidrotreating komersial BASF M8-24 (Katalis Komersial) sebagai pembanding.

Tabel 6. Hasil Analisa XRF dari Katalis NiMo-PILC

Nama Katalis	MoO ₃ [%-b]	NiO [%-b]
NiMo-PILC Run-1	11.7975	1.3910
NiMo-PILC Run-2	12.0313	1.4589
NiMo-PILC Run-3	11.8266	1.4150
BASF M8-24*	14.5	4.0

* Konsentrasi Logam diperoleh dari spesifikasi pabrik

Dari Gambar 7 terlihat bahwa %-konversi reaksi sampel katalis NiMo-PILC (baik pH-1 dan pH-10) masih jauh di bawah %-konversi dari sampel katalis komersial. Setelah 15 jam reaksi, %-konversi reaksi yang didapatkan adalah 4.61% untuk sampel katalis NiMo/PILC pH-10, 2.35% untuk NiMo/PILC pH-1 dan sekitar 15% untuk katalis hidrotreating komersial. Hal menarik yang dapat dilihat bahwa %-konversi dari sampel katalis NiMo/PILC pH-10 cenderung lebih tinggi jika dibandingkan dengan sampel katalis NiMo/PILC pH-1. Perbedaan aktivitas katalis ini kemungkinan disebabkan karena pembentukan fasa MoO_3 pada sampel katalis NiMo/PILC pH-10 lebih sedikit jika dibandingkan dengan sampel katalis NiMo/PILC pH-1. Sehingga bibit pembentukan fasa aktif Ni-Mo-S cenderung lebih banyak dimiliki oleh sampel katalis NiMo/PILC pH-10. Hal ini juga ditunjukkan dari hasil karakterisasi dengan XRD.

Gambar 7. Hasil Uji Aktivitas Katalis

Selain itu juga terlihat bahwa pada awal reaksi untuk sampel katalis NiMo-PILC pH-10, mendapat %-konversi yang cukup tinggi namun setelah 6 jam %-konversi turun sangat tajam dan

kemudian mulai stabil naik. Berdasarkan fenomena yang terjadi, kemungkinan reaksi HDS coker nafta pada kedua sampel katalis NiMo-PILC masih belum stabil. Hal ini disebabkan

masih ada sebagian senyawa sulfur yang tersisa di permukaan katalis setelah proses sulfidasi. Secara umum dapat dikatakan bahwa perbedaan %-konversi antara sampel katalis NiMo-PILC dengan katalis komersial yang terjadi karena perbedaan dispersi logam aktif pada penyangga yang dihasilkan.

5 Kesimpulan

Proses pilarisasi pada lempung (*montmorillonite*) dengan menggunakan polikation aluminium tipe Keggin telah berhasil dilakukan. Terbukti dengan adanya peningkatan luas permukaan spesifik dari 210 m²/gr menjadi 277 m²/gr serta terjadinya pergeseran ruang basal (d_{001}). Secara umum, sampel katalis Mo-PILC dengan pH larutan prekursor lebih kecil dari pH_{ZPC} penyangga (pH-1) dan lebih besar dari pH_{ZPC} penyangga (pH-10), menghasilkan dispersi logam Mo yang rendah di permukaan penyangga. Hal ini terlihat dari masih terdeteksinya puncak refraktan kristal MoO₃.

Pada sampel katalis Mo-PILC pH-10 telah terjadi pergeseran ruang basal (d_{001}) yang menandakan adanya sebagian logam Mo yang masuk ke interlayer dari penyangga lempung berpilar. Hasil karakterisasi FT-IR menunjukkan bahwa pada kedua sampel katalis Mo-PILC pH-1 dan pH-10, terbentuk fasa MoO₃ dan MoO₄²⁻.

Komposisi unsur oksida dari sampel katalis NiMo-PILC yang diperoleh pada penelitian ini adalah sekitar 12%-b untuk MoO₃ dan 1.4%-b untuk NiO. Aktivitas sampel katalis NiMo-PILC pH-1 dan pH-10 yang diperoleh dalam reaksi HDS coker nafta, masih belum memuaskan jika dibandingkan dengan katalis komersial. Sampel katalis NiMo-PILC pH-10 mempunyai aktivitas HDS coker nafta yang cukup tinggi jika dibandingkan dengan sampel katalis NiMo-PILC pH-1.

Ucapan Terima Kasih

Ucapan terima kasih penulis sampaikan kepada keluarga tercinta, dr Fitriah (istri) dan M. Syahrul Muzakki (anak) atas dukungan morilnya. Penulis juga mengucapkan terima kasih kepada Hidayah atas bantuan yang telah diberikan.

Daftar Pustaka

[1] Aoki, K., Minato, Y., Torii, K., Shirai, M., Arai, M., (2001), "Hydrodesulfurization of Thiophene over synthetic cobalt-containing smectite-like mesoporous materials", *Journal of Applied Catalysis*, Elsevier Science.

[2] Ferdous, D., Dalai, A.K., Adjaye, J., (2004), "A Series of NiMo/Al₂O₃ catalyst containing boron and phosphorous Part II. Hydrodenitrogenation and

hydrodesulfurization using heavy gas oil derived from Athabasca bitumen", *Journal of Applied Catalysis*, Elsevier Science.

- [3] Gates, B.C., Katzer, J.R., Schuit, G.C.A., (1979), "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, New York.
- [4] Hayashi, E., Iwamatsu, E., Biswas, M.E., Yamamoto, Y., Sanada, Y., (1997), "High surface area Smectite support cobalt oxide as active catalyst of Thiophene hydrodesulfurization", *The Chemistry of Society of Japan*, Chemistry letters.
- [5] Hossain, M.M., Al-Saleh, M.A., Shalabi, M.A., Kimura, T., (2004), "Thiophene hydrodesulfurization over noble metal modified Co-clay catalysts", *Journal of Applied Catalysis*, Elsevier Science, In Press.
- [6] Hsu, Pa Ho, (1997), "Effect of temperature on the degradation of AlCl₃ complex", *Journal of Clays and Clay Minerals*, Elsevier Science, Vol. 45 No. 2.
- [7] Jones, S.L., (1988), "The preparation and solution chemistry of Al (III) and Zr (IV) pillaring species", *Journal of Catalysis Today 2*, Elsevier Science.
- [8] Kabe, T., Ishihara, A., Qian, W., (1999), "Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation-Chemistry and Engineering", Kodansha-Wiley-VCH, Tokyo.
- [9] Meyers, R.A., (1997), "Handbook of Petroleum Refining Process", 2nd edition, McGraw-Hill, New York.
- [10] Occelli, M.L., Rennard, R.J., (1988), "Hydrotreating catalyst containing pillared clays", *Catalysis Today*, Elsevier Science.
- [11] Okamoto, Yasuaki; et. al., (1998a), "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*.
- [12] Okamoto, Yasuaki; et. al., (1998b), "A Study on the Preparation of Supported Metal Oxide Catalysts Using JRC-Reference Catalysts. I. Preparation of a Molybdena-Alumina Catalyst. Part 4. Preparation Parameters and Impact Index", *J. of Applied Catalysis*, Elsevier Science.
- [13] Okamoto, Yasuaki; et. al., (2002), "Effect support on the activity of Co-Mo sulfide model catalyst", *Journal of Applied Catalysis*, Elsevier Science.

- [14] Okamoto, Yasuaki; *et. al.*, (2003), "A model catalyst approach to the effects of the support on Co-Mo hydrodesulfurization catalyst", *Journal of Applied Catalysis*, Elsevier Science.
- [15] Pinna, Francesco, (1998), "Supported metal catalyst", *Catalysis Today*, Elsevier Science.
- [16] Richardson, James T., (1989), "*Principles of Catalyst Development*", Plenum Press, New York and London.
- [17] Salerno, P., Mendiros, S., Lopez Agudo, A., (2003), "All-pillared montmorillonite based Mo catalyst: effect of the impregnation condition on their structure and hydrotreating activity", *Journal of Applied Clay Science* 23, Elsevier Science.
- [18] Subagio, (2005), "Pengembangan katalis NHDT", *Paper Presentation*, PP-Kimia-LIPI.
- [19] Sudhakar, C., Sandford, G.G., Dahlstrom, L., Patel, M.S., Patmore, E.L., (1996), "Hydrotreating of cracked naphtha", *US Patent* 5,538,930.
- [20] Theo Klopogge, J.; *et. al.*, (2002), "Characterization and Al-pillaring of smectites from Miles, Queensland (Australia)", *Journal of Applied Clay Science*, Elsevier Science.
- [21] Topsøe, Henrik, Clausen, Bjerne S., Massoth, Franklin E., (1996), "*Hydrotreating Catalysis Science and Technology*", Springer-Verlag Berlin Heidelberg.