SINTESIS PENYANGGA KATALIS GAMMA ALUMINA DARI ALUMINIUM SULFAT

Lintang Adi Pradana, Kemal Nasser, T. Walmiki Samadhi, IGBN Makertihartha
Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Bandung
Jalan Ganesha 10, Bandung 40132
E-mail: 13002041@stud.che.itb.ac.id atau 13002075@stud.che.itb.ac.id

Abstrak

Hydrotreating merupakan tahapan pengolahan minyak bumi untuk menghilangkan pengotor di dalamnya. Kinerjanya dipengaruhi oleh katalis yang digunakan. Salah satu komponen katalis adalah penyangga. Bahan yang umum digunakan sebagai penyangga katalis hydrotreating adalah gamma alumina. Gamma alumina yang digunakan di Indonesia masih diimpor. Tujuan penelitian adalah menentukan resep (kondisi operasi dan prosedur kerja) sintesis gamma alumina fasa serbuk dengan kualitas komersial, yang mencakup spesifikasi struktur kristal dan luas permukaan. Sintesis gamma alumina pada penelitian ini menggunakan prosedur yang dipatenkan oleh Rana). Metode yang dilakukan adalah presipitasi dengan bahan baku tawas dan presipitator berupa urea, amonium hidroksida, dan amonium karbonat. Temperatur kalsinasi divariasikan pada 550, 650, dan 750°C. Waktu kalsinasi divariasikan pada 5 dan 10 jam. Kondisi optimum dicapai pada temperature kalsinasi 750 °C selama 10 jam. Dari percobaan ini didapatkan bahwa gamma alumina dengan struktur kristal terbaik diperoleh dari presipitator amonium karbonat. Gamma alumina dengan luas permukaan terbesar diperoleh dari metode pemanasan serta pengadukan kontinu menggunakan presipitator urea.

Kata kunci: hydrotreating, gamma alumina, presipitasi

Abstract

Hydrotreating is a processing step in petroleum refinery, whose purpose is to remove impurities in refining feedstock. The performance of a hydrotreater is determined by the catalyst used in the process. One of the commonly used materials for catalyst support is gamma alumina, which in Indonesia is still being imported. The objective of this research is to define the recipe (operating conditions and working procedures) for synthesizing commercial-quality gamma alumina powder, as indicated by crystal structure and specific surface area specifications. The synthesis method used in this research is based on the procedure patented by Rana (2004). Gamma alumina is synthesized via precipitation, using technical grade alum (aluminum sulfate) as alumina source, and urea, ammonium hydroxide, and ammonium carbonate as precipitating agents. Alumina hydrate calcination temperature is varied at 550, 650 and 750 °C. Calcination time is varied at 5 and 10 hours. Optimum calcination condition is achieved at a temperature of 750 °C for 10 hours. From the main experiment, it has been identified that gamma alumina with the best crystal structure is obtained by using ammonium carbonate as precipitating agent. The highest specific surface area is obtained by using continuous heating and stirring, using urea precipitating agent.

Keywords: hydrotreating, gamma alumina, precipitation

1. Pendahuluan

Salah satu proses dalam pengolahan minyak bumi adalah *hydrotreating*. *Hydrotreating* merupakan proses menghilangkan pengotor berupa sulfur, nitrogen, dan metal pada minyak bumi. Pengotor-pengotor ini harus dihilangkan karena menurunkan kinerja katalis seperti membentuk *coke* atau meracuni katalis, memicu korosi pada peralatan, serta menimbulkan emisi NO_x pada saat pembakaran produk.

Katalis *hydrotreating* umumnya tersusun atas Molybdenum sebagai komponen aktif. Komposisinya dalam katalis berkisar 10-20% berat. Cobalt atau nikel sebagai promotor yang berfungsi meningkatkan aktivitas katalis. Konsentrasinya dalam katalis berada dalam kisaran 3-5% berat. Pemilihan jenis promotor yang digunakan tergantung pada kondisi operasi. Pada tekanan rendah dan temperatur tinggi, kinerja katalis dengan promotor Co lebih baik. Sebaliknya promotor Ni memberikan kinerja yang lebih tinggi pada tekanan tinggi dan temperatur rendah. Terakhir adalah gamma alumina sebagai penyangga.

Sintesis gamma alumina sebagai penyangga katalis merupakan tujuan penelitian ini. Penyangga berfungsi menyediakan luas permukaan yang besar untuk fasa aktif. Selain itu, penyangga berfungsi sebagai permukaan stabil dimana fasa aktif terdispersi secara merata sehingga deaktivasi katalis secara termal (*sintering*) bisa direduksi.

2. Fundamental

Menurut Twigg (1989), untuk dapat melakukan fungsinya tersebut, maka gamma alumina harus memiliki sifat-sifat sebagai berikut: titik leleh lebih tinggi daripada fasa aktifnya, luas permukaan yang besar, porositas yang baik, kekuatan mekanis dan termal yang cukup dalam, kondisi rentang operasi proses, dan inert terhadap reaktan.

Sifat-sifat tersebut dapat dicapai jika gamma alumina dibuat dengan menggunakan bahan baku yang tepat dan prosedur pembuatan yang sesuai. Gamma alumina umumnya dibuat dari garam aluminium dengan berbagai jenis presipitator pada rasio tertentu. Prosedur pembuatan gamma alumina telah banyak dipublikasikan antara lain oleh Buelna (1999), Kiyohara (1998), Cho dkk. (1997), Walendziewski (1994), dan Rana (2004).

Prosedur pembuatan gamma alumina yang dipakai dalam penelitian ini adalah prosedur yang dikemukakan oleh Rana (2004). Prosedur tersebut dipilih karena dapat membuat gamma alumina dengan kualitas yang sesuai untuk digunakan sebagai penyangga katalis

hydrotreating, yaitu luas permukaan 158 – 215 m^2/g .

Dalam tulisan Rana (2004), prosedur pembuatan serta komposisi bahan yang digunakan dalam pembuatan gamma alumina telah dinyatakan dengan cukup jelas. Akan tetapi ada sebagian langkah yang masih belum dijelaskan secara spesifik. Adapun tujuan dari penelitian ini adalah menentukan resep (kondisi percobaan dan prosedur kerja) produksi gamma alumina yang dapat menghasilkan gamma alumina fasa serbuk dengan sifat-sifat yang diinginkan.

Lingkup permasalahan pada penelitian ini adalah gamma alumina yang akan diproduksi merupakan gamma alumina dalam bentuk serbuk curah. Bahan baku yang digunakan berupa tawas (aluminium sulfat teknis). Pengujian gamma alumina yang diperoleh hanya meliputi sifat-sifat fisiknya saja, yaitu struktur kristal dan luas permukaan.

3. Metodologi

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah aluminium sulfat teknis (tawas) sebagai bahan baku, amonium karbonat, urea, dan amonium hidroksida sebagai presipitator, serta air demineralisasi sebagai pelarut dan pencuci.

Alat yang digunakan dalam penelitian ini terdiri dari alat yang digunakan untuk mensintesis gamma alumina dan alat yang digunakan untuk menguji kualitas gamma alumina. Alat yang digunakan untuk mensintesis gamma alumina terdiri dari gelas kimia, neraca analitis, pemanas listrik tipe *hot plate*, pengaduk magnetik, termometer, pipet ukur, pipet tetes, gelas ukur, kertas saring, *furnace* dan oven. Sedangkan alat yang digunakan untuk menguji matriks aktif terdiri dari alat pengukur luas permukaan (NOVA 1000) dan alat *X-Ray Diffraction* untuk menguji kristalinitas gamma alumina yang dihasilkan.

Berdasarkan metode Rana (2004), gamma alumina dapat disintesis dengan 3 presipitator, yaitu amonium karbonat, urea, dan amonium hidroksida. Secara umum tahapan sintesis gamma alumina dapat dibagi dua yaitu tahap pembentukan gel/presipitat dan tahap pembentukan fasa kristal. Yang membedakan prosedur kerja antara ketiga presipitator tersebut adalah tahap pembentukan gel/presipitat yang dijabarkan sebagai berikut.

Pada metode dengan presipitator amonium karbonat, larutan aluminium sulfat 50 ml yang dibuat dari aluminium sulfat padat sebanyak 25,65 gram dimasukkan ke gelas kimia. Kemudian ke dalam gelas kimia tersebut dimasukkan larutan amonium karbonat 100 ml yang dibuat dari amonium karbonat padat sebanyak 21,6 gram setetes demi setetes sambil diaduk secara kontinu hingga terbentuk gel. Gel yang terbentuk direfluks pada suhu 95°C selama 5 jam.

Pada metode dengan presipitator urea, larutan aluminium sulfat 50 ml yang dibuat dari aluminium sulfat padat sebanyak 25,65 gram dimasukkan ke gelas kimia. Kemudian ke dalam gelas kimia tersebut dimasukkan larutan urea 100ml yang dibuat dari urea sebanyak 13,5 gram. Campuran tersebut kemudian direfluks pada suhu 95°C selama 5 jam hingga terbentuk gel.

Selain prosedur yang diajukan oleh Rana tersebut, dilakukan juga prosedur lain hasil modifikasi dengan presipitator urea. Tahap refluks diganti dengan pengadukan dan pemanasan secara kontinu pada temperatur 75°C sampai terbentuk gel padat. Pada metode dengan presipitator amonium hidroksida, larutan aluminium sulfat 50 ml yang dibuat dari aluminium sulfat padat sebanyak 25,65 gram dimasukkan ke gelas kimia. Kemudian ke dalam gelas kimia tersebut dimasukkan larutan amonium hidroksida 100 ml dengan konsentrasi 21% berat. Campuran tersebut kemudian diaduk pada suhu kamar selama 4 jam hingga terbentuk gel.

Pada tahap pembentukan kristal, gel yang dihasilkan di-aging pada suhu ruang selama 15 jam, kemudian dicuci dengan air demineralisasi sebanyak tiga kali. Gel yang telah dicuci dikeringkan dengan oven pada temperatur 100°C selama 24 jam. Sampel yang telah kering kemudian dikalsinasi sambil melakukan optimasi temperatur dan waktu kalsinasi.

Gamma alumina yang dihasilkan diuji sifat-sifat fisiknya yang meliputi uji identifikasi struktur kristal dan pengukuran luas permukaan (Flego, 1999).

Uji identifikasi struktur kristal dilakukan dengan alat *X-Ray Diffraction* (XRD) tipe Bragg-Brentano di Pusat Penelitian Kimia LIPI Bandung dan Program Studi Teknik Pertambangan ITB. Prinsip kerjanya adalah menangkap intensitas sinar X yang terdifraksi oleh kristal dan diukur dengan menggunakan detektor untuk menghasilkan difraktogram. Dari difraktogram akan diperoleh nilai beberapa puncak. Harga sudut difraksi (2θ) dan intensitas relatif (I_0) puncak-puncak difraktogram tersebut kemudian dibandingkan dengan difraktogram

standar kristal gamma alumina dari ICDD (*International Centre of Diffraction Data*).

Uji luas permukaan dilakukan dengan *gas sorption analyzer* yang bekerja berdasarkan prinsip adsorpsi gas pada pori padatan. Gas yang digunakan adalah N_2 . Dari alat langsung diperoleh nilai luas permukaan spesifik sampel yang diuji.

4. Hasil dan Analisis

Penelitian menunjukkan bahwa temperatur kalsinasi optimum didapatkan pada harga 750°C. Pada temperatur ini, kristalisasi gamma alumina berlangsung dengan baik. Hal ini ditunjukkan oleh puncak-puncak difraksi yang sudah cukup tajam terutama pada sudut difraksi 2θ sebesar 37°, 45°, 60°, dan 66° yang sesuai dengan gamma alumina standar. Dari difraktogram juga terlihat bahwa pengotor-pengotor yang masih terdapat pada temperatur kalsinasi 550 dan 650°C sudah terurai. Hal ini disebabkan temperatur kalsinasi sudah cukup tinggi untuk mendegradasi pengotor-pengotor tersebut.

Gambar 1. Hasil XRD gamma alumina dengan presipitator amonium karbonat pada temperatur kalsinasi 750 °C waktu kalsinasi 5 jam

Gambar 2. Hasil XRD gamma alumina dengan presipitator amonium karbonat pada temperatur kalsinasi 750 °C dan waktu kalsinasi 10 jam

Waktu kalsinasi optimum pada penelitian ini adalah 10 jam. Hasil XRD menunjukkan bahwa puncak-puncak kristal gamma alumina akan lebih banyak yang cocok dengan standar difraktogram gamma alumina komersial pada waktu kalsinasi selama 10 jam jika dibandingkan dengan pada saat waktu kalsinasi 5 jam. Berarti pada waktu kalsinasi 10 jam, kristal gamma alumina yang terbentuk akan lebih sempurna daripada waktu kalsinasi 5 jam.

Tabel 1. Perbandingan puncak difraktogram gamma alumina dengan waktu kalsinasi 5 dan 10 jam terhadap gamma alumina standar

γ -Al ₂ O ₃ standar	Waktu kalsinasi 5 jam	Waktu kalsinasi 10 jam
19,596	-	-
39,524	-	39,550
45,827	45,800	45,675
60,519	60,440	60,115
66,822	66,320	66,980

Dapat disimpulkan pula bahwa semua metode ini dapat diaplikasikan untuk mensintesis gamma alumina. Gamma alumina yang terbentuk sudah memiliki struktur kristal yang sesuai dengan standar. Secara kualitatif dapat terlihat bahwa gamma alumina dengan presipitator amonium karbonat memiliki kristalinitas terbaik dibandingkan dengan presipitator lainnya. Gamma alumina yang disintesis dengan presipitator urea memiliki struktur kristal yang hampir sama. Struktur kristalnya lebih baik jika dibandingkan dengan gamma alumina yang dihasilkan dengan presipitator amonium hidroksida.

Pada sintesis gamma alumina dengan presipitator urea metode pengadukan kontinu terlihat puncak-puncak yang sangat tajam dan diperkirakan sebagai *impurities*. *Impurities* yang mungkin ada adalah Al₂(CO₃)₃, (NH₄)₂SO₄, boehmite (AlOOH), dan senyawa-senyawa besi. Untuk mengidentifikasi zat-zat tersebut dilakukan perbandingan puncak-puncak *impurities* yang timbul terhadap standar difraktogramnya. Dari penelusuran ini, zat selain gamma alumina yang terdapat dalam sampel belum dapat diidentifikasi karena puncak-puncak tersebut sedikit (hanya satu puncak) yang bersesuaian dengan standar difraktogram.

Gambar 3. Hasil XRD gamma alumina dengan presipitator berturut-turut amonium karbonat (A), urea metode refluks(B), urea metode pemanasan dan pengadukan terbuka (C), serta amonium hidroksida (D) pada temperatur kalsinasi 750 °C dan waktu kalsinasi 10 jam

Hasil analisis luas permukaan menunjukkan bahwa metode yang menghasilkan gamma alumina dengan sifat fisik (luas permukaan, volume pori, dan diameter pori) terbesar adalah yang menggunakan presipitator urea dan dikenakan pengadukan dan pemanasan secara kontinyu.

Tabel 2. Pengaruh Jenis Presipitator terhadap Luas Permukaan Spesifik, Volume Pori, dan Diameter Pori Gamma Alumina

Presipitator	Luas Permukaan Spesifik (m ² /g)	Volume Pori (x 10 ⁻³ cm ³ /g)	Diameter Pori (Å)
(NH ₄) ₂ CO ₃	118,02	64,20	10,88
CO(NH ₂) ₂ *	44,48	24,79	10,61
CO(NH ₂) ₂ **	209,93	136,30	12,99
NH ₄ OH	97,26	53,33	10,97
γ -alumina standar	220,56	118,98	10,79

Keterangan:

CO(NH₂)₂ * = presipitator urea dengan metode refluks

CO(NH₂)₂ ** = presipitator urea dengan metode pengadukan dan pemanasan kontinyu

γ -alumina standar yang digunakan merupakan γ -alumina komersial yang diproduksi oleh Norpro Saint Gobain. Diperkirakan hal ini disebabkan ion NH_4^+ yang berperan sebagai presipitator akan terbentuk pada saat pemanasan urea. Pembentukan ion NH_4^+ ini sudah berlangsung pada suhu kamar dengan laju yang sangat lambat dan akan meningkat seiring kenaikan temperatur. Proses pengadukan akan menyebabkan ion NH_4^+ terdistribusi secara merata di dalam campuran.

Metode sintesis gamma alumina secara refluks dengan presipitator urea menghasilkan luas permukaan yang jauh lebih kecil daripada metode pengadukan dan pemanasan kontinu dengan presipitator yang sama.

Penyebabnya adalah tidak dilakukan pengadukan campuran pada metode refluks ini sehingga ion NH_4^+ yang berperan sebagai presipitator tidak terdistribusi secara homogen dalam campuran. Hal lain yang diduga turut menyebabkan perbedaan ini adalah temperatur pemanasan yang berbeda. Temperatur pemanasan pada metode pemanasan secara kontinu adalah 75°C , sedangkan pada metode refluks pemanasan dilaksanakan pada temperatur 95°C . Laju dekomposisi urea dipengaruhi oleh temperatur pemanasan. Semakin tinggi temperatur pemanasan, semakin cepat urea mengalami dekomposisi. Pada percobaan ini, dekomposisi urea yang terlalu cepat tidak diinginkan karena banyak ion NH_4^+ yang terlepas ke udara dalam bentuk NH_3 . Akibatnya kontak ion NH_4^+ dengan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ minimum dan presipitasi tidak berlangsung optimum.

Metode sintesis gamma alumina dengan presipitator NH_4OH menghasilkan gamma alumina dengan luas permukaan yang lebih kecil daripada metode dengan presipitator urea. Hal ini disebabkan ion NH_4^+ yang terlarut dalam NH_4OH sangat mudah terbentuk. Pembentukan gamma alumina berjalan optimal pada kisaran pH 8 sedangkan penambahan NH_4OH akan menyebabkan pH larutan terlalu tinggi sehingga proses presipitasi tidak efektif.

Metode sintesis gamma alumina dengan presipitator $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ menghasilkan karakteristik gamma alumina yang cukup baik. Hal ini disebabkan karena presipitator ini bersifat *buffer* sehingga pH larutan berada pada kondisi ideal sintesis gamma alumina. Kemudian, pada metode ini dilakukan pengadukan pada suhu kamar sebelum dilaksanakan refluks sehingga ion NH_4^+ yang berasal dari dekomposisi $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ akan memiliki kontak yang efektif dengan $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$. Untuk mengetahui pencapaian target kualitas gamma alumina yang dihasilkan dilakukan

perbandingan dengan referensi paten (Rana, 2004).

Berikut adalah perbandingan luas permukaan gamma alumina hasil penelitian terhadap gamma alumina dari rujukan paten Rana, 2004:

Tabel 3. Perbandingan luas permukaan gamma alumina hasil penelitian terhadap gamma alumina rujukan (Rana, 2004)

Presipitator	Luas permukaan (m^2/gr)	
	Rana, 2004	Nasser dan Pradana, 2006
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	215	118,02
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ *	158	44,48
$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ **	-	209,93
NH_4OH	181	97,26

Dari data tersebut, luas permukaan gamma alumina yang dihasilkan belum memenuhi luas permukaan yang ditargetkan walaupun metode yang digunakan serupa. Beberapa hal yang diduga menjadi penyebabnya adalah:

1. Modifikasi bahan baku dari aluminium nitrat menjadi aluminium sulfat.
2. Penggunaan bahan baku dengan grade teknis sehingga masih mengandung pengotor.

Oleh karena itu, perlu adanya penelitian lebih lanjut tentang pengaruh kedua hal tersebut terhadap gamma alumina yang dihasilkan.

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa percobaan ini telah berhasil membuktikan bahwa gamma alumina dapat disintesis dari aluminium sulfat teknis (tawas).

Temperatur kalsinasi akan mempengaruhi kualitas kristal gamma alumina yang dihasilkan. Selama temperatur kalsinasi berada dalam rentang temperatur pembentukan fasa gamma alumina, kenaikan temperatur akan meningkatkan kualitas kristal gamma alumina yang dihasilkan. Temperatur kalsinasi optimum pada penelitian ini adalah 750°C . Waktu kalsinasi akan mempengaruhi kualitas kristal gamma alumina yang dihasilkan. Dari percobaan waktu kalsinasi yang lebih lama akan menyempurnakan struktur kristal gamma alumina yang dihasilkan. Waktu kalsinasi optimum pada penelitian ini adalah 10 jam.

Presipitator yang menghasilkan gamma alumina dengan struktur kristal yang paling sesuai dengan standar gamma alumina adalah amonium karbonat. Untuk sintesis gamma alumina dengan presipitator urea, temperatur

dan proses pengadukan pada tahap presipitasi merupakan faktor yang sangat mempengaruhi luas permukaan gamma alumina yang dihasilkan. Hal ini disebabkan variabel tersebut menentukan laju pembentukan ion NH_4^+ sebagai presipitator dan kontak ion tersebut dengan bahan baku. Metode yang menghasilkan gamma alumina dengan luas permukaan terbesar adalah metode pengadukan dan pemanasan secara kontinu menggunakan presipitator urea.

Ucapan Terima Kasih

Kami ucapkan terimakasih kepada pihak-pihak yang telah mendukung dan membantu terlaksananya penelitian ini, Laboratorium Instrumen dan Analisis Program Studi Teknik Kimia ITB, Pusat Penelitian Kimia LIPI Bandung, Laboratorium *X-Ray Diffraction* Program Studi Teknik Pertambangan ITB.

Daftar Pustaka

- [1] Buelna, G. dan Lin, Y.S., (1999), "Sol-Gel-derived Mesoporous γ -alumina Granules.", *Microporous Mesoporous Mater.* 30: 359-369.
- [2] Cho, H.I., Park, S.B., Cho, S.J., Ryoo, R., (1997), "Investigation of $\text{Pt}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Catalyst Prepared by Sol-Gel Method," *Journal of Catalysis*, 173: 295-303.
- [3] Flego, C., (1999), "Characterization of γ -alumina and borated alumina catalyst.", *Applied Catalysis A: General*, 185: 137-152.
- [4] Kiyohara, P. K., Santos H.S., Coelho, A., Santos, P.S., (2000), "Structure, Surface Area and Morphology of Aluminas from Thermal Decomposition of $\text{Al}(\text{OH})(\text{CH}_3\text{COO})_2$ Crystals.", *An. Acad. Bras. Ciênc.*, vol.72: 4.
- [5] Rana, M.S., Ancheyta, J., Rayo, P. dan Maity, S.K., (2004), "Effect of Alumina Preparation on Hydrodemetallization and Hydrodesulfurization of Maya Crude," *Catalysis Today*, 98: 151-160
- [6] Twigg, M. V., (1989), "*Catalyst Handbook*.", 2nd ed., Wolfe Publishing Ltd., Cleveland, USA.
- [7] Walendziewsky, J. dan Trawczynski J., (1994), "Influence of The Forming Method on The Pore Structure of Alumina Support.", *Applied Catalysis. A: General* vol. 119: 45-58