

Perengkahan Katalitik Residu Kilang PPSDM Migas Dengan Katalis Zeolit Alam

Yoeswono, Dwi Purwanto, Rieza Mahendra
PPSDM Migas, Cepu

INFORMASI NASKAH

Diterima : 14 November 2022
Direvisi : 23 Juni 2023
Disetujui : 26 Juni 2023
Terbit : 30 Juni 2023

Email korespondensi:
yoeswono@esdm.go.id

Laman daring:
<https://doi.org/10.37525/mz/2023-1/403>

ABSTRAK

Telah dilakukan preparasi dan karakterisasi katalis zeolit alam aktif (ZAA) dan Co-Ni-ZAA untuk mempelajari pengaruh katalis zeolit pada perengkahan katalitik residu. Katalis dibuat dengan metode impregnasi, dilanjutkan kalsinasi pada temperatur 500 °C, oksidasi, dan reduksi hidrogen. Karakterisasi katalis zeolit menggunakan analisis XRD, adsorpsi N₂, analisis FTIR, dan keasaman katalis.

Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa pengembangan logam Co dan Ni pada permukaan zeolit mengakibatkan penurunan luas permukaan sebesar 55,7% dan penurunan volume pori sebesar 41,5 %. Penurunan luas permukaan pada katalis Co-Ni/ZAA dibandingkan katalis ZAA tersebut diikuti dengan peningkatan distribusi pori dengan jari-jari lebih dari 15 Å (mesopori sempit). Hal ini menunjukkan bahwa logam Co dan Ni yang diimbangkan teradsorpsi pada pori dengan ukuran lebih besar tetapi tidak sampai menutup pori tersebut sepenuhnya sehingga menyisakan pori sempit yang berakibat pada penurunan luas permukaan katalis.

Kata Kunci : Minyak berat, Residu, Perengkahan, Zeolit Alam

ABSTRACT

The preparation and characterization of active natural zeolite (ZAA) and Co-Ni-ZAA catalysts have been carried out to study the effect of zeolite catalyst on residual catalytic cracking. The catalyst was prepared by the impregnation method, followed by calcination at a temperature of 500 °C, oxidation, and hydrogen reduction. Zeolite catalyst characterization used XRD analysis, N₂ adsorption, FTIR analysis, and catalyst acidity.

The characterization results showed that the deposition of Co and Ni on the surface of the zeolite resulted in a decrease in surface area of 55.7% and a decrease in pore volume of 41.5%. The decrease in surface area of the Co-Ni/ZAA catalyst compared to the ZAA catalyst was followed by an increase in the distribution of pores with a radius of more than 15 (narrow mesopori). This shows that the Co and Ni metals that are deposited are adsorbed in larger pores but do not completely close the pores, leaving narrow pores which results in a decrease in the surface area of the catalyst.

Keywords : Heavy oil, Residue, Cracking, Natural Zeolit

PENDAHULUAN

Kilang PPSDM Migas sempat mengalami stop operasi dalam jangka waktu lama disebabkan oleh kendala penyaluran residu. Hal tersebut salah satunya karena karakteristik residu mempunyai *pour point* tinggi sehingga sedikit menyulitkan dalam penanganan dan penyimpanan, karena dibutuhkan fasilitas pemanas supaya residu tetap dalam keadaan cair dalam temperatur ambien, dan tidak semua calon pembeli mempunyai fasilitas tersebut.

Beberapa alternatif pemecahan terhadap masalah tersebut telah dilakukan antara lain dengan penambahan *additive pour point depressant* dan blending. Percobaan penambahan *additive pour point depressant* belum berhasil menurunkan titik tuang residu. Sedangkan penurunan dengan teknik blending telah berhasil menurunkan titik tuang residu pada kisaran 24 – 27 °C dengan mencampur 30 % v/v Residu dengan 70 % v/v minyak bakar Pertamina. Namun demikian penerapan teknik blending ini tentunya masih diperlukan sarana prasarana blending dan pemanas residu.

Pada karya tulis ilmiah ini hendak dikaji proses perengkahan katalitik Residu/*Residue Catalytic Cracking* (RCC). Saat ini, RCC merupakan proses yang umum digunakan dalam industri pengolahan minyak bumi untuk meningkatkan jumlah dan mutu produk (Li *et al.*, 2012; Chen *et al.*, 2012;

Sadeghbeigi, 2012; Liu *et al.*, 2015). Tipe Zeolit yang umum digunakan sebagai katalis dalam proses *catalytic cracking* antara lain zeolit type X, type Y, dan ZSM-5 (Sadeghbeigi, 2012).

Saat ini zeolit telah dapat disintesis dari bahan yang mengandung silika dan alumina dari bauksit dan kuarsa atau dari abu sisa pembakaran kayu, sekam padi, dan sumber-sumber lainnya melalui suatu tahapan proses yang kompleks. Sintesis zeolit dari bahan alam yang mengandung aluminosilikat memberikan alternatif proses sintesis Zeolit yang lebih sederhana (Li *et al.*, 2012). Indonesia memiliki deposit zeolit alam yang relatif besar dengan kemurniannya cukup tinggi. Daerah-daerah yang mempunyai tambang zeolit diantaranya adalah Lampung Selatan, Bayah, Cikembar, Cipatujah, Jawa Barat Nangapada, Kabupaten Ende NTT, Kabupaten Malang, dan Kabupaten Gunung Kidul (Maygasari *et al.*, 2010). Zeolit alam banyak dimanfaatkan dalam proses pengolahan air, pertanian, bahan tambahan pada pakan hewan, sebagai bahan imbuh pada tanah dan kompos, sebagai pembawa herbisida dan pestisida, dan sebagai media tanam (Maygasari *et al.*, 2010). Pada umumnya zeolit yang ditambang langsung dari alam masih mengandung pengotor-pengotor organik berwujud kristal maupun amorf.

Untuk meningkatkan kualitas zeolit alam, terutama sebagai pengemban katalis, harus

dilakukan aktivasi terhadap zeolit alam. Sifat katalitik dan struktur pori zeolit yang sedemikian rupa dapat digunakan untuk konversi atau pemurnian minyak mentah menjadi bahan bakar yang memenuhi persyaratan teknik dan lingkungan. Beberapa produk petrokimia direngkahkan, diisomersasikan, dan/atau dihidrotreating dalam struktur zeolit. Ion yang dapat dipertukarkan menjadikan zeolit digunakan dalam pembuatan detergen. Struktur pori dan situs yang sedemikian rupa menjadikan Zeolit banyak digunakan dalam proses adsorpsi gas, misal: adsorpsi karbon, metana, dan media penyimpanan hidrogen. Kombinasi sifat adsorpsi dan katalitik yang dimiliki menjadikan zeolit dapat dimanfaatkan dalam reduksi selektif NO_x dengan ammonia untuk dikonversi menjadi N₂. Situs aktif dapat difungsionalisasi melalui impregnasi dengan logam. Saat ini zeolit telah digunakan sebagai membran dalam proses separasi dan penangkapan CO₂ (van Speybroeck *et al.*, 2015).

Aktivitas katalitik zeolit juga dapat dibentuk melalui pengembanan logam. Kadarwati dan Wahyuni (2015) telah mengkaji sintesis biofuel dari minyak sawit menggunakan katalis Ni yang teremban pada zeolit melalui proses perengkahan. Alsobaai *et al.* (2006) telah melakukan pengembanan NiMo, CoMo, NiW dan CoW pada Zeolit USY untuk digunakan dalam perengkahan gas oil (minyak diesel). Ghosh *et al.* (2015) juga telah me-review penggunaan beberapa katalis bimetal termasuk NiW, NiMo, dan CoMo teremban pada beberapa penyangga katalis termasuk zeolit pada proses *hydrocracking*. Garrido Pedrosa *et al.*, (2006) telah melaporkan penggunaan katalis Ni-Co yang teremban pada HY zeolit untuk mengkonversi n-hexane menjadi hidrokarbon bercabang. Sementara itu, Remón *et al.* (2016) telah melaporkan penggunaan katalis Ni-Co yang teremban pada karbon nanofiber untuk *upgrading* Bio-Oil. Katalis Co dan Ni yang masing-masing teremban pada SBA-15 (jenis bahan silika mesopori) digunakan Vizcaíno *et al.* (2016) dalam proses *steam reforming* etanol. Co atau Ni juga digunakan sebagai katalis dalam proses RFCC untuk meningkatkan *yield* minyak

diesel (Jeon dan Kim, 2015).

Penggunaan zeolit sebagai katalis perengkahan bahan-bahan organik telah banyak dilakukan. Trisunaryanti *et al.* (2013) menggunakan zeolit alam sebagai pengemban logam-logam transisi (Cu, Cr, Ni, dan Pd) untuk digunakan dalam proses *hydrocracking polyrthylrne terephthalate*. Usui *et al.* (2004) menggunakan zeolit Y teremban Ni dan Pd untuk perengkahan minyak *asphaltene*. Penggunaan zeolit alam secara umum sebagai katalis hidrengkahan (*hydrocracking*) masih mengandalkan pengembanan logam dan penambahan oksida logam yang prosesnya kompleks dan memakan biaya yang mahal (Trisunaryanti *et al.*, 1996; Trisunaryanti *et al.*, 2008; Trisunaryanti *et al.*, 2010). Setiadi dan Pertiwi (2007) melaporkan bahwa zeolit alam Malang memiliki kandungan mordenit yang cukup tinggi yaitu sebesar 44,1%. Trisunaryanti dan Sudiono (2004) mengatakan bahwa zeolit alam klaten termasuk golongan mordenit. Dengan pernyataan tersebut, sebenarnya preparasi zeolit alam cukup dibersihkan dari pengotornya, karena memiliki kandungan mordenit yang cukup tinggi. Seperti yang telah kita ketahui bahwa zeolit sintetis golongan mordenit banyak digunakan dalam proses depolimerasi dan alkilasi dalam pengolahan minyak bumi (Majid *et al.*, 2012). Proses sintesis Zeolit tersebut relative kompleks. Setiadi dan Pertiwi dalam Majid *et al.* (2012) melaporkan bahwa zeolit alam Malang memiliki kandungan mordenit yang cukup tinggi yaitu sebesar 44,1% demikian pula dengan zeolit alam Klaten. Sehingga, cukup melalui proses aktivasi atau pengembanan logam dan aktivasi zeolit-zeolit lokal tersebut akan dapat dihasilkan katalis yang berpotensi untuk digunakan dalam proses perengkahan.

Mengingat masalah yang ada pada residu dan berdasarkan uraian tersebut di atas maka dipandang perlu untuk dikaji perengkahan residu menjadi jenis produk minyak bumi lain yang tidak menimbulkan kesulitan dalam penyimpanan dan pendistribusiannya dengan menggunakan zeolit alam baik sebagai katalis ataupun sebagai penyangga katalis Co-Ni. Variabel penelitian

yang hendak dikaji adalah pengaruh katalis dan temperatur.

TUJUAN PENELITIAN

Dalam kajian ini akan dilakukan perengkahan residu secara katalitik dengan menggunakan katalis zeolit dan logam Co dan Ni yang diimbangkan pada permukaan zeolit dengan dilakukan variasi temperatur. Produk reaksi selanjutnya dianalisis untuk menentukan distribusi komponen dan sifat fisika-kimia produk reaksi tersebut. Adapun tujuan yang ingin dicapai dalam penelitian ini adalah mengkaji efektifitas katalis zeolit dalam proses perengkahan katalitik.

MANFAAT PENELITIAN

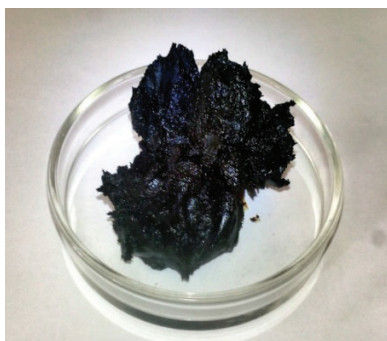
Data primer yang dihasilkan pada kajian ini diharapkan dapat digunakan sebagai bahan kajian untuk mendapatkan katalis zeolite yang efektif yang digunakan untuk perengkahan residu yang sejalan dengan rencana pengembangan kilang RCC sebagai *secondary process* di PPSDM Migas dan untuk menunjang pelaksanaan pengembangan SDM di PPSDM Migas terkait proses pengembangan kilang.

METODE PENELITIAN

1. Bahan dan Alat Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Residu (MBC) produk Kilang PPSDM Migas (Gambar 1)



Gambar 1 Kondisi sMBC pada Temperatur Ambien

Zeolit alam (Bratachem)



Gambar 2 Zeolit Alam

- Cobalt(II)-Chlorid-Hexahydrat ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Nickel (II)-Sulfat ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), Hydrogen Fluoride (HF) 40 %, Hydrogen Chloride (HCl) 37 %, Ammonium Chloride (NH_4Cl) produk e-Merck
- Gas N_2 dan Gas H_2 (PT. Samator).

Alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut:

- Unit reaktor *stainless steel* dan *furnace* (Gambar 3).
- Mortar dan stamper
- Ayakan (sieve) (60 – 80 mesh)
- Peralatan gelas volumetrik
- Kertas saring
- Corong kaca
- pH meter
- Termometer

Karakterisasi terhadap katalis dan produk reaksi menggunakan: N_2 Adsorption Analyzer Quantachrome Instruments Nova Station A (Laboratorium Terpadu UIN Sunan Kalijaga-Yogyakarta), X-ray diffraction (XRD) Shimadzu XRD-6000 rentang pemindaian $2\theta = 3,02 - 80,00$ dan menggunakan sumber radiasi Cu di Laboratorium Kimia Anorganik-Kimia MIPA UGM Yogyakarta. Komposisi produk reaksi dianalisis menggunakan alat *gas chromatography-mass spectrometry* (GC-MS) Shimadzu QP2010S di Laboratorium Kimia Organik-Kimia MIPA

UGM Yogyakarta. Gugus fungsi produk reaksi dikonfirmasi menggunakan alat *Fourier transform infrared* (FTIR) Shimadzu IR Prestige-21 di Laboratorium Kimia Organik-Kimia MIPA UGM Yogyakarta. Densitas diuji menggunakan *density meter analyzer* (DMA) Anton Paar DMA 4500 di PPSDM Migas.

Furnace



Reaktor



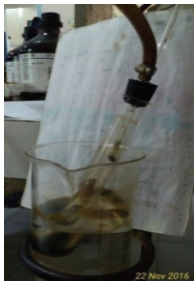
Feed Inlet



Flow Gas Indicator



Distillate Collector and Condenser



Gambar 3 Unit Reaktor dan Furnace

2. Prosedur Kerja

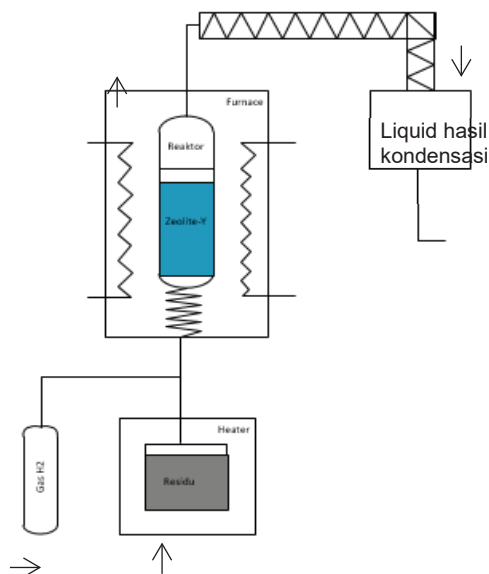
Tahapan aktivasi zeolit alam didahului dengan menumbuk Zeolit dan di ayak untuk mendapatkan ukuran 60-80. Setelah itu dicuci dengan aquades hingga bebas kotoran dan lumpur, dan dikeringkan

pada suhu 120 °C selama 24 jam. Selanjutnya zeolite direndam dalam cairan HF 1 % selama 10 menit dan dicuci dengan aquades hingga pH 5-6. Dilanjutkan dengan mereflux dengan larutan HCl 3 M pada suhu 80 °C selama 1 jam dan meniriskan dan mencuci Zeolit dengan aquades hingga pH 5-6. Setelah dikeringkan pada suhu 120 °C hingga konstan, zeolite direndam dan direflux dengan NH₄Cl 1M pada suhu 70 °C selama 2 jam, dan dilakukan reflux sebanyak 7 kali. Setelah itu didinginkan dan dcuci sampai pH 5-6, lalu dikeringkan pada suhu 120 °C selama 4 jam dan dikalsinasi selama 5 jam pada temperatur 500 °C dan dilanjutkan dengan hidrotermal pada suhu yang sama selama 5 jam dengan laju alir aquadest 20 mL/min, dan dioksidasi pada suhu 400 °C selama 2 jam dengan laju alir O₂ 3-4 mL/min. Setelah dioksidasi, zeolit direndam dalam larutan garam Ni-Co 4 % dan dipanaskan pada suhu 70-80 °C selama 2 jam sambil di aduk. Kemudian ditiriskan dan dikeringkan dalam oven pada suhu 120 °C. Setelah kering, zeolite di kalsinasi pada suhu 500 °C selam 5 jam dengan laju alir N₂ 3-4 mL/min. dilanjutkan dengan dioksidasi pada suhu 400 °C selama 2 jam dengan laju alir O₂ 3-4 mL/min. Dan direduksi pada suhu 500 °C selama 2 jam dengan laju alir H₂ 3-4 mL/min.

Untuk proses perengkahan katalitik, sejumlah residu produk kilang PPSDM Migas ditempatkan pada gasket berpemanas untuk menguapkan/mengkabutkan seluruh produk Residu dengan temperatur 400 °C/500 °C. Setelah itu uap dari Residu akan mengalir menuju ke reaktor yang telah diisi dengan katalis yang berupa zeolit dengan jumlah tertentu dan dipanaskan dalam burner serta ditambahkan gas hidrogen dengan jumlah aliran tertentu. Produk yang keluar dari reaktor selanjutnya diembunkan dalam kondensor dan ditampung.

3. Diagram Alir Proses

Pada Gambar 4 disajikan diagram alir proses perengkahan MBC.



Gambar 4 Diagram Alir Proses Perengkahan RESIDU/ MBC

DATA DAN PEMBAHASAN

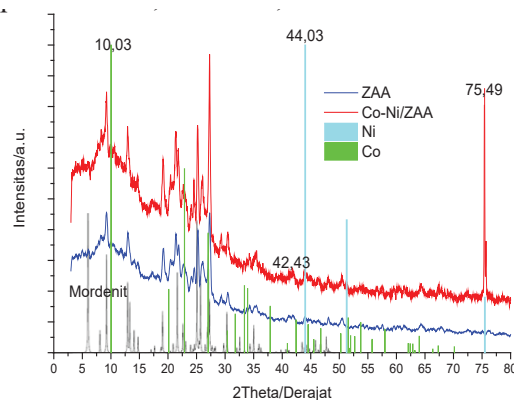
1. Karakterisasi Katalis

A. Hasil Analisis XRD

Difraktogram katalis ZAA dan Co-Ni/ZAA seperti disajikan pada Gambar 5.1. Secara kualitatif pola difraktogram tersebut menunjukkan bahwa Zeolit yang digunakan dalam penelitian memiliki tipe struktur mordenit yang ditunjukkan dengan adanya puncak-puncak spesifik mordenit, yaitu pada $2\theta = 19,61^\circ; 20,9^\circ; 25,63^\circ; 26^\circ; 26,25^\circ; 27,67^\circ; 27,87^\circ; 35,6^\circ$ dan memiliki pola yang mirip dengan pola difraktogram mordenit standar berdasarkan Treacy dan Higgins (2007). Database JCPDS No 700232 juga mendukung pernyataan tersebut, bahwa mordenit memiliki puncak spesifik pada $2\theta = 25,631^\circ$ dan $27,651^\circ$ (Rianto *et al.*, 2012).

Keberadaan logam Co dan Ni dalam katalis Co-Ni/ZAA ditentukan dengan membandingkan database difraktogram Co dan Ni standar dengan difraktogram Co-Ni/ZAA menggunakan program Match!. Gambar 5 menunjukkan bahwa pola

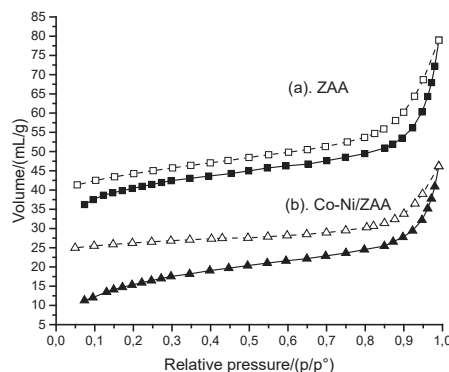
difraktogram Co relative berimpit dengan pola difraktogram Co-Ni/ZAA. Beberapa puncak yang dapat diidentifikasi sebagai puncak Co adalah puncak pada $2\theta = 10,03$ dan $42,43$. Sedangkan keberadaan logam Ni tampak dengan sangat jelas pada $2\theta = 44,03$ dan $75,49$.



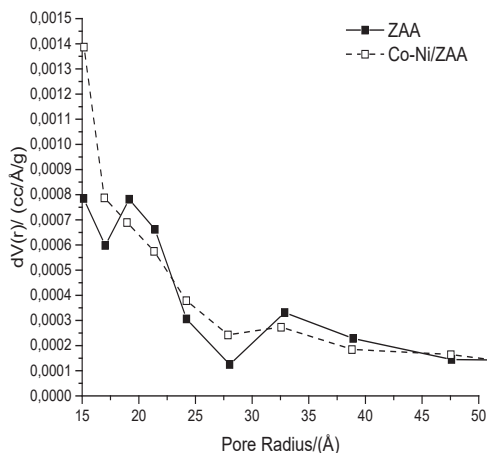
Gambar 5 Difraktogram Zeolit Struktur Mordenit (Treacy dan Higgins, 2007), katalis ZAA, Ni-Co/ZAA, Co standar, dan Ni standar (Match!)

B. Hasil Analisis Adsorpsi N₂

Tampak pada Gambar 5 kurva adsorpsi berbentuk cekung terhadap sumbu p/p^0 dan terdapat garis yang relatif mendatar yang diakhiri dengan belokan kurva pada tekanan p/p^0 tinggi. Kurva tersebut memiliki distribusi pori yang dominan dengan mikropori lebar dan mesopori sempit ($< 2,5$ nm) seperti disajikan pada Gambar 6. Bentuk kurva adsorpsi isotermaal tersebut merupakan karakteristik kurva adsorpsi isotermaal Tipe I(b) (Thommes *et al.*, 2015).



Gambar 6 Kurva Adsorpsi N₂ Terhadap Katalis ZAA dan Co-Ni/ZAA



Gambar 7 Distribusi Jari-Jari Pori Metode BJH katalis ZAA dan Ni-Co/ZAA

Gambar 5 juga menunjukkan terjadinya histeresis tipe H4 pada seluruh rentang tekanan dengan loop histeresis terbuka pada tekanan rendah. Histeresis tipe H4 sering ditemukan pada karbon mikro-mesopori (Thommes *et al.*, 2015). Karbon aktif pada umumnya memiliki kurva isothermal Tipe I menurut klasifikasi IUPAC (Gregg dan Sing, 1982, Thommes *et al.*, 2015). Isothermal Tipe I merepresentasikan padatan mikropori dengan sejumlah permukaan eksternal (Gregg dan Sing, 1982, Thommes *et al.*, 2015), sejumlah mesopori atau keduanya (Gregg dan Sing, 1982). Kurva isothermal Tipe I berbentuk cekung terhadap sumbu mendatar p/p^0 dan tampak adanya garis horisontal atau mendekati horisontal yang memotong $p/p^0 = 1$ atau tampak belokan kurva pada tekanan relatif sekitar 0,95 yang menunjukkan tercapainya tekanan jenuh (Gregg dan Sing, 1982). Isothermal Tipe I(b) ditemukan dalam bahan yang memiliki distribusi ukuran pori yang lebih lebar termasuk mikropori yang lebar atau mesopori yang sempit ($< \sim 2,5$ nm) (Thommes *et al.*, 2015).

Kurva isothermal pada Gambar 5 menunjukkan terjadinya histeresis pada tekanan rendah (*low-pressure hysteresis*) (Gregg dan Sing, 1982, Sing *et al.*, 1985, Carruthers, 2004, dan Rouquerol *et al.*, 2014). Histeresis pada tekanan rendah terjadi karena pengembangan partikel yang menyertai proses adsorpsi. Pengembangan partikel menyebabkan struktur terdistorsi, dan

membuka kavitas yang sebelumnya tidak dapat diakses oleh molekul adsorbat. Distorsi yang tidak elastis sempurna menyebabkan sebagian molekul adsorbat terjebak dan hanya dapat keluar dengan sangat lambat, atau bahkan tidak dapat keluar sama sekali saat proses desorpsi kecuali bila temperatur dinaikkan (Gregg dan Sing, 1982, Sing *et al.*, 1985). Pernyataan serupa juga dilaporkan oleh (Carruthers, 2004). Difusi adsorbat ke dalam struktur dibatasi oleh pori yang sempit, sehingga kesetimbangan adsorpsi isothermal tidak tercapai dengan sempurna. Pengembangan partikel zeolit tampak pada tekanan tinggi yang menyebabkan adsorbat dapat masuk lebih dalam ke dalam struktur pori untuk mengisi pori yang lebih besar. Sebagian struktur zeolit yang mengembang tersebut dapat kembali ke struktur semula pada tekanan lebih rendah sehingga sebagian adsorbat terjebak di dalam pori yang lebih besar (Carruthers, 2004). Loop histeresis yang terbuka pada tekanan rendah menunjukkan terjadinya pengembangan struktur zeolit yang disertai dengan molekul adsorbat yang terjebak di dalam pori dan terjadinya hambatan pori yang sempit (Carruthers, 2004). Braida *et al.* (2003) juga melaporkan bahwa bentuk histeresis tersebut bukan karena terjadinya kondensasi kapiler mesopori tetapi mengindikasikan bahwa kesetimbangan tidak tercapai dengan sempurna, karena hambatan yang terjadi saat adsorbat melewati pori yang sempit pada temperatur rendah atau karena terjadinya penataan ulang/relaksasi adsorben saat proses adsorpsi.

Pengembangan logam Co dan Ni pada permukaan Zeolit mengakibatkan penurunan luas permukaan sebesar 55,7% dan penurunan volume pori sebesar 41,5 % (Tabel 1). Penurunan luas permukaan pada katalis Co-Ni/ZAA dibandingkan katalis ZAA tersebut diikuti dengan peningkatan distribusi pori dengan jari-jari lebih dari 15 Å (mesopori sempit). Hal ini menunjukkan bahwa logam Co dan Ni yang diimbangkan teradsorpsi pada pori dengan ukuran lebih besar tetapi tidak sampai menutup pori tersebut sepenuhnya sehingga menyisakan pori sempit yang berakibat pada penurunan luas permukaan katalis.

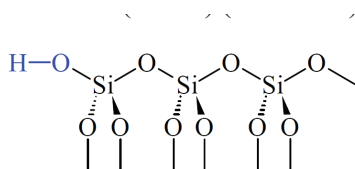
Tabel 1. Hasil Analisis Adsorpsi Isotermal N₂ Terhadap ZAA dan Co-Ni/ZAA pada Temperatur 77,3 K)

| | ZAA | Co-Ni/ZAA |
|---|------------------------|------------------------|
| Luas permukaan (metode BET)/(m ² /g) | 127,629 | 56,512 |
| Volume pori dengan jari-jari kurang dari 104,35 nm pada $p/p^0 = 0,99073$ untuk ZAA dan dengan jari-jari kurang dari 101,34 nm pada $p/p^0 = 0,99045$ untuk Co-Ni/ZAA /(mL/g) | $1,221 \times 10^{-1}$ | $7,143 \times 10^{-2}$ |

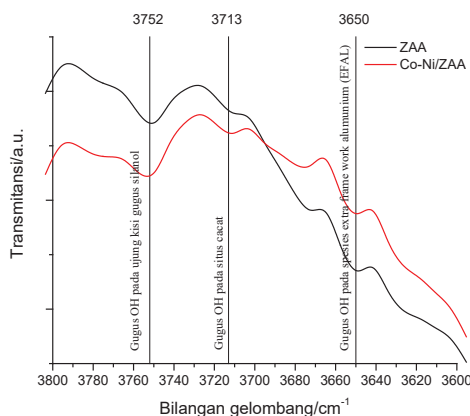
C. Hasil analisis FTIR

Digunakan spektroskopi FT-IR untuk mengidentifikasi struktur Zeolit yang digunakan dalam penelitian ini. Informasi mengenai struktur Zeolit biasanya diamati pada frekuensi vibrasi antara 200 dan 1500 cm⁻¹. Pada daerah rentangan O-H, spectra IR Zeolit memberikan informasi letak ikatan gugus hidroksil pada struktur Zeolit. Paling tidak terdapat empat gugus hidroksil pada Zeolit, yaitu: (i) ujung kisi gugus silanol (~3745 cm⁻¹) (Gambar 7), (ii) gugus hidroksil pada situs cacat, yaitu hidroksil sangkar (~3720 cm⁻¹), (iii) gugus OH yang terikat pada kation sehingga mengkompensasi muatan negative framework (~3695 cm⁻¹), (iv) gugus OH yang terikat pada spesies extra framework aluminum (EFAL) (~3655 cm⁻¹) (Li, 2005)

Pada Gambar 8 tampak bahwa baik pada katalis ZAA maupun Co-Ni/ZAA memiliki gugus hidroksil pada ujung kisi gugus silanol (3752 cm⁻¹), gugus hidroksil pada situs cacat, yaitu hidroksil sangkar (3713 cm⁻¹), dan gugus OH gugus OH yang terikat pada spesies extra framework aluminum (EFAL) (3650 cm⁻¹).

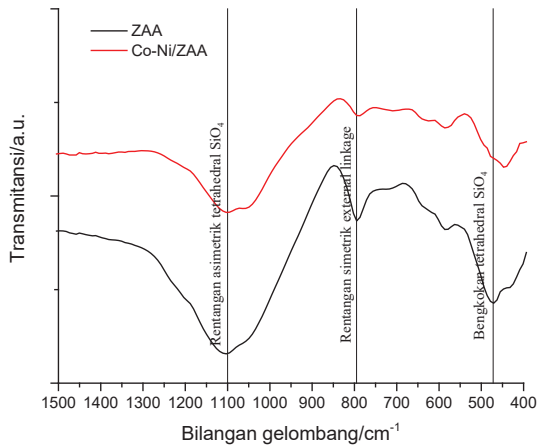


Gambar 8 Gugus Hidroksil pada Ujung Kisi Gugus Silanol Zeolit



Gambar 9 Spektra FTIR Katalis ZAA dan Ni-Co/ZAA pada Rentang Bilangan Gelombang 3600-3800 cm⁻¹

Puncak pada daerah sekitar 1100 cm⁻¹ dihasilkan dari rentangan asimetrik tetrahedral SiO₄. Adanya puncak berupa belokan pada daerah sekitar 1000 cm⁻¹ muncul karena vibrasi sangkar □Al-OH yang terbentuk Karena adanya kekosongan kation. Puncak serapan pada daerah sekitar 750-700 cm⁻¹ terkait dengan adanya rentangan simetrik gugus SiO₄. Pita serapan pada daerah sekitar 649, 544 dan 468 cm⁻¹ terkait dengan vibrasi bengkokan gugus SiO₄ atau vibrasi cincin-4 dalam rantai silikat. Puncak serapan lemah pada daerah antara 1700-1500 cm⁻¹ dihasilkan dari vibrasi bengkokan adanya air yang mungkin masih terikat dalam pori Zeolit. Data tersebut sesuai dengan laporan Byrappa, K. dan Kumar, B.V.S. (2007).

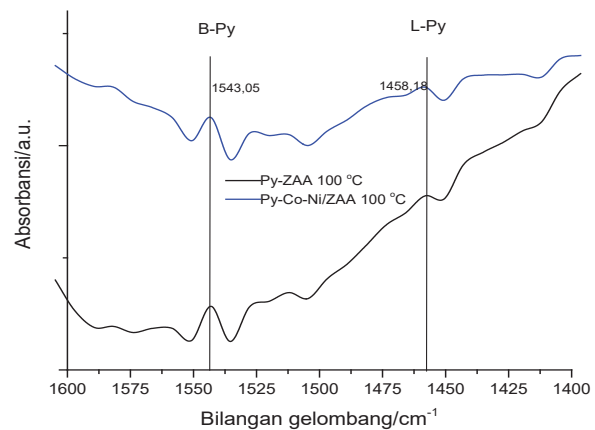


Gambar 10 Spektra FTIR Katalis ZAA dan Ni-Co/ZAA pada Rentang Bilangan Gelombang 400-1500 cm⁻¹

D. Keasaman Katalis

Gambar 10 menunjukkan spectra FTIR katalis ZAA dan Co-Ni/ZAA dalam rentang bilangan gelombang 1400 - 1700 cm⁻¹ setelah adsorpsi piridina pada temperatur 100 °C. Puncak abсорpsi pada 1458,18 dan 1543,05 cm⁻¹ merupakan daerah serapan piridina pada situs asam Lewis (ikatan koordinasi pada Al³⁺ yang disimbolkan dengan L-Py dan Bronsted (protonik) yang disimbolkan dengan B-Py.

Data rasio konsentrasi L-Py/B-Py menunjukkan bahwa pengembanan Zeolit dengan logam Co dan Ni telah meningkatkan konsentrasi situs asam Lewis yang diindikasikan dengan rasio L-Py/B-Py katalis Co-Ni/ZAA yang lebih tinggi dibandingkan dengan rasio L-Py/B-Py katalis ZAA. Peningkatan konsentrasi situs asam Lewis pada katalis Co-Ni/ZAA terkait dengan fungsi logam transisi (dalam hal ini Co dan Ni) sebagai penerima elektron yang dengan demikian meningkatkan konsentrasi asam Lewis, seperti terlihat pada Gambar 11.



Gambar 11 Situs Asam Bronsted dan Lewis pada Permukaan Katalis ZAA dan Co-Ni/ZAA Setelah Adsorpsi Piridina pada Temperatur 100 dan 200 °C

Tabel 2 Rasio Konsentrasi Situs Asam Lewis Terhadap Situs Asam Bronsted pada Katalis ZAA dan Co-Ni/ZAA Menggunakan Piridina sebagai Molekul Probe Dianalisis Menggunakan FTIR pada Temperatur 100 °C

| | Absorbansi | | Rasio L-Py/B-Py |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| | L-Py (1458,18 cm ⁻¹) | B-Py (1543,05 cm ⁻¹) | |
| Py-ZAA 100 | 0,12 | 0,06 | 2,00 |
| Py-Co-Ni/ZAA 100 | 0,173 | 0,056 | 3,09 |

2. Karakterisasi Produk Reaksi

A. Hasil analisis GC-MS

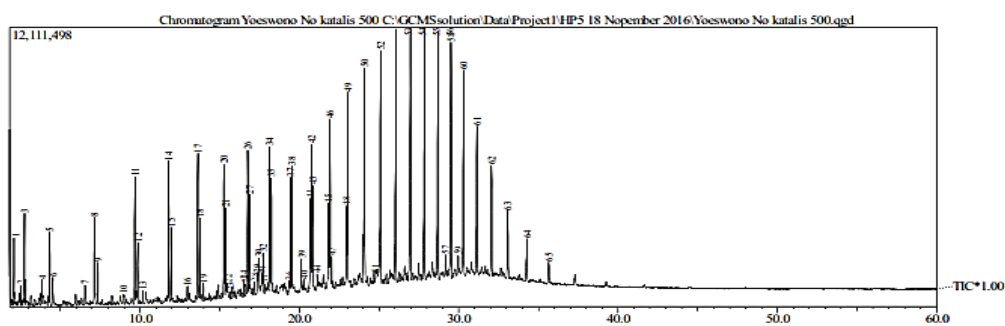
Komposisi senyawa hidrokarbon diketahui dengan menganalisis produk hasil perengkahan katalitik residu menggunakan kromatografi gas-spektroskopi massa (*gas chromatography-mass spectroscopy*=GC-MS). Analisis ini merupakan analisis kualitatif dan kuantitatif yang bisa digunakan untuk mengetahui jenis senyawa hidrokarbon dalam produk hasil RCC beserta

kuantitasnya. Kromatogram dan hasil analisis sampel produk RCC dengan GC seperti dalam lampiran.

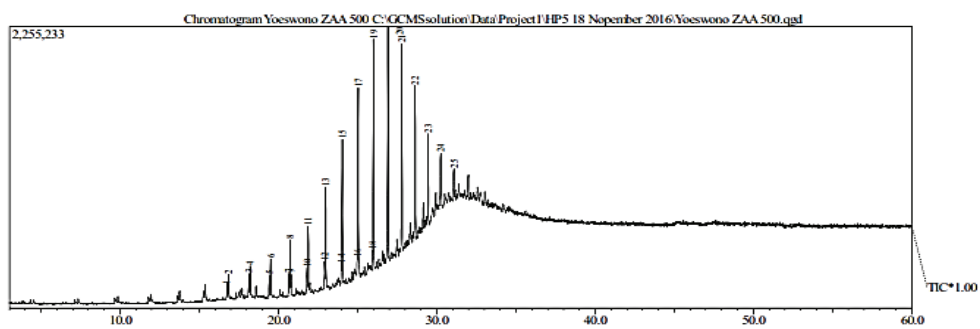
Identifikasi senyawa-senyawa utama yang terkandung dalam produk hasil RCC dilakukan dengan menganalisis puncak-puncak yang memiliki persentase tinggi menggunakan MS, ditunjukkan pada Gambar 12-16 dan didapatkan hasil analisis GC-MS produk hasil RCC seperti terlihat pada Tabel 3 dan Tabel 4

Tabel 3 Analisis Komposisi Kimia pada Produk RCC

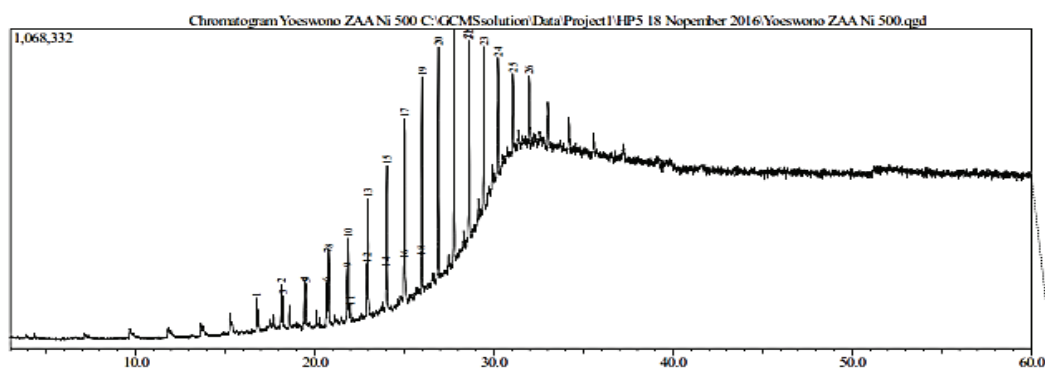
| | Absorbansi | | Rasio L-Py/B-Py |
|------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------------|
| | L-Py (1458,18 cm ⁻¹) | B-Py (1543,05 cm ⁻¹) | |
| Py-ZAA 100 | 0,12 | 0,06 | 2,00 |
| Py-Co-Ni/ZAA 100 | 0,173 | 0,056 | 3,09 |



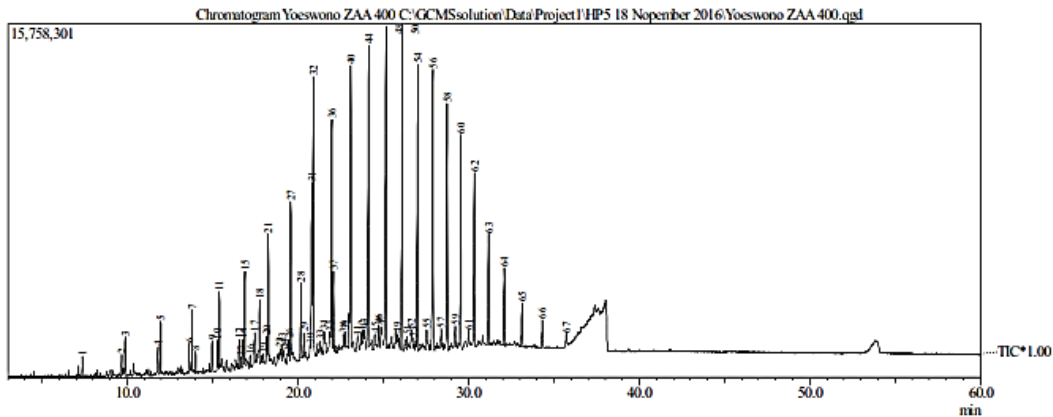
Gambar 12 Hasil GC-MS Produk Tanpa Katalis pada Temperatur 500 °C



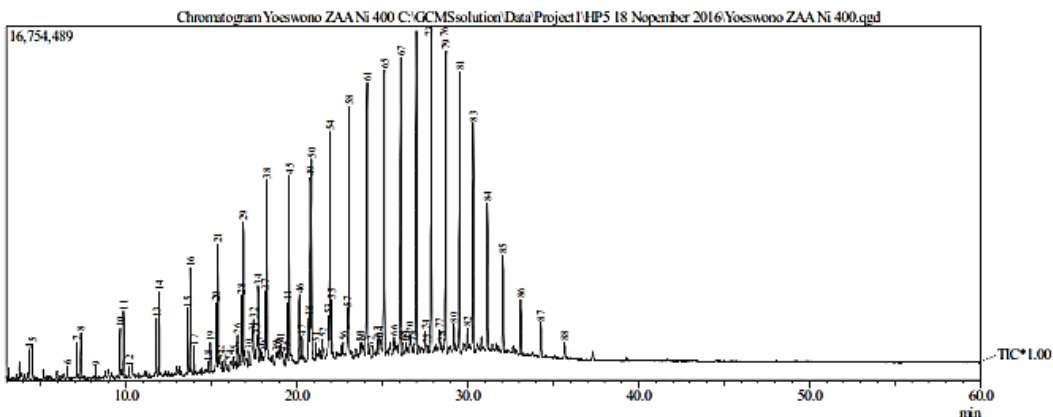
Gambar 13 Hasil GC-MS Produk RCC dengan Katalis ZAA pada Temperatur 500 °C



Gambar 14 Hasil GC-MS Produk RCC dengan Katalis Co-Ni ZAA pada Temperatur 500 °C



Gambar 15 Hasil GC-MS Produk RCC dengan Katalis ZAA pada Temperatur 400 °C



Gambar 16 Hasil GC-MS Produk RCC dengan Katalis Co-Ni ZAA pada Temperatur 400 °C

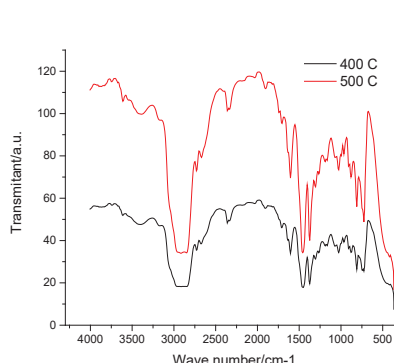
Tabel 4 Mode Produk Hasil RCC

| Jenis Fraksi | Temperature 400 °C | | Temperature 500 °C | | | |
|---|--------------------|-------------|--------------------|---------------|-------------|------------------|
| | Tanpa Katalis | Katalis ZAA | Katalis CoNi-ZAA | Tanpa Katalis | Katalis ZAA | Katalis CoNi-ZAA |
| 2 Gasoline | | 0 | 0.33 | 1.76 | 0 | 0 |
| Naphta | | 1.27 | 3.78 | 4.53 | 0 | 1.52 |
| Kerosene | | 7.21 | 12.43 | 20.68 | 9.38 | 8.12 |
| Gasoils | | 72.52 | 49.74 | 60.06 | 49.55 | 53.75 |
| Heavy distillate | | 18.99 | 33.82 | 12.97 | 41.08 | 36.62 |
| Densitas pada ASTM D 405215 °C/(kg/m ³) | 853,8 | 867,8 | 859,9 | 876,7 | 895,6 | 888,9 |
| Congeaing point ASTM D 938/°C | 24 | 24 | 25 | 26 | 39 | 40 |

B. Hasil analisis FTIR

Gambar 17 menunjukkan spektra FTIR produk reaksi perengkahan katalitik dengan katalis ZAA pada temperatur 400 dan 500 °C, yang karakteristik untuk spektra senyawa hidrokarbon. Tidak tampak perbedaan signifikan pada kedua spectra. Puncak rentang C-H, yang terkait dengan adanya gugus metil dan metilena, tampak pada daerah sekitar 2930-2870 cm^{-1} . Puncak pada daerah sekitar 1450 cm^{-1} (bengkok C-H pada gugus metilena) dan 1380 cm^{-1} (bengkok C-H pada gugus metil) mendukung prediksi tersebut. Puncak pada daerah sekitar 1600 cm^{-1} (regang C-C aromatic) menunjukkan adanya gugus aromatic. Hal ini didukung dengan adanya puncak pada daerah sekitar 1050 cm^{-1} (bengkokan

C-H dalam bidang) dan 740 cm^{-1} (bengkokan C-H ke luar bidang) (Silverstein *et al.*, 2005).



Gambar 17 Spektra FTIR produk reaksi perengkahan katalitik dengan katalis ZAA pada temperatur 400 dan 500 °C

C. Karakteristik Fisika-Kimia

Karakteristik Fisika-kimia produk reaksi dianalisis menggunakan beberapa metode uji standar ASTM, dan diperoleh data seperti pada Tabel 5

| No. | Properti | Metode ASTM | Produk Reaksi | | | | | |
|-----|---|---|---------------|-------|-----------|---------------|-------|-----------|
| | | | Pada 400 °C | | | Pada 500 °C | | |
| | | | Tanpa katalis | ZAA | Co-Ni/ZAA | Tanpa katalis | ZAA | Co-Ni/ZAA |
| 1 | Densitas pada ASTM D 405215 °C/(kg/m ³) | Densitas pada ASTM D 405215 °C/(kg/m ³) | 853,8 | 867,8 | 859,9 | 876,7 | 895,6 | 888,9 |
| 2 | Congeaing point ASTM D 938/°C | Congeaing point ASTM D 938/°C | 24 | 24 | 25 | 26 | 39 | 40 |

PENUTUP

A. Kesimpulan

1. Telah dilakukan percobaan perengkahan katalitik residu kilang PPSDM Migas dengan menggunakan katalis ZAA dan Co/Ni-ZAA pada temperatur reaksi 400 dan 500 °C. Dari data hasil percobaan menunjukkan reaksi perengkahan dengan penggunaan katalis ZAA lebih efektif dibandingkan dengan penggunaan katalis Co/Ni-ZAA maupun tanpa katalis. Hal ini ditunjukkan dengan banyaknya senyawa parafinis yang terbentuk

di dalam masing-masing produk.

2. Dalam hal pembentukan produk, sebaran senyawa yang terbentuk dengan penggunaan katalis ZAA lebih spesifik dibandingkan dengan sebaran senyawa pada penggunaan katalis Co/Ni-ZAA maupun tanpa katalis. Hal ini ditunjukkan dengan banyaknya puncak pada grafik pengujian GC-MS untuk masing-masing produk.
3. Berdasarkan hasil karakterisasi masing-masing katalis bahwa pengembangan logam Co/Ni berpengaruh terhadap jumlah asam

yang meningkat dibandingkan dengan ZAA, luas permukaan spesifik dan volume pori yang menurun.

4. Pengembangan Co/Ni terhadap zeolite pada percobaan ini tidak berhasil meningkatkan efektivitas katalis. Hal ini diindikasikan dari terbentuknya senyawa olefin yang lebih banyak pada masing-masing produk.

B. Saran

Kajian ini baru sebatas untuk membuktikan efektifitas katalis zeolit pada perengkahan katalitik residu, sehingga masih terbuka untuk dilakukan kajian lebih lanjut. Perlu dilakukan percobaan dalam skala *pilot plant* agar diperoleh data yang representatif pada penelitian proses perengkahan katalitik residu sehingga dapat diperoleh karakterisasi lengkap katalis maupun produk-produk hasil RCC.

DAFTAR PUSTAKA

Mul, G., & Moulijn, J. A. (2005). Preparation of Supported Metal Catalysts. Dalam J.A. Anderson & M.F. Garcia (Eds.), *Supported Metals in Catalysis*. Imperial College Press

Hagen, J. (2006). *Industrial Catalysis: A Practical Approach* (Edisi ke-2). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Gallei, E. F., Hesse, M., & Schwab, E. (2002). Development of Industrial Catalysts. Dalam G. Ertl, H. Knözinger, F. Schüth, & J. Weitkamp (Eds.), *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Edisi ke-2). Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.

Haber, J., Block, J. H., & Delmon, B. (1995). *Manual of Methods and Procedures for Catalyst Characterization* (Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 67(8/9), 1257-1306.

Jaksic, M. M. (2000). Volcano Plots along the Periodic Table, Their Causes and Consequences on Electrocatalysis for Hydrogen Electrode Reactions. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, 3, 167-182.

Kolasinski, K. W. (2008). *Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience* (Edisi ke-2). John Wiley & Sons Ltd.

Augustine, R. L. (1996). *Heterogeneous Catalysis for Synthetic Chemists*. Marcel Dekker Inc.

Castellan, G. W. (1983). *Physical Chemistry* (Edisi ke-3). Addison-Wesley Publishing Company, Inc.

Byrappa, K., & Kumar, B. V. S. (2007). Characterization of Zeolites by Infrared Spectroscopy. *Asian Journal of Chemistry*, 19(6), 4933-4935.

Maygasari, D.A., Satriadi, H., Widayat, J., Jestyssa, A. H., Roesyadi, A., & Rachimullah, M. (2010). Optimasi Proses Aktivasi Katalis Zeolit Alam Dengan Uji Proses Dehidrasi Etanol. *Prosiding Seminar Rekayasa Kimia dan Proses*, Universitas Diponegoro.

Li, G. (2005). *FT-IR Studies of Zeolite Materials: Characterization and Environmental Applications* (Tesis doktor). University of Iowa. Tersedia online: <http://ir.uiowa.edu/etd/96>

Treacy, M. M. J., & Higgins, J. B. (2007). *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*. Elsevier B.V.

Rianto, L. B., Amalia, S., Susi Nurul Khalifah, S. N. (2012). Pengaruh Impregnasi Logam Titanium Pada Zeolit Alam Malang Terhadap Luas Permukaan Zeolit. *Alchemy*, 2(1), 58-67.

Carruthers, J. D. (2007). Evaluating Porosity: Low Pressure Hysteresis, Activated Entry and Carbon Swelling. Tersedia online: http://acs.omnibooksonline.com/data/papers/2007_D081.pdf

Braida, W. J., Pignatello, J. J., Lu, Y., Ravikovitch, P. I., Neimark, A. V., & Xing, B. (2003). Sorption Hysteresis of Benzene in Charcoal Particles. *Environmental Science & Technology*, 37, 409-417.

Gregg, S. J., & Sing, K. S. W. (1982). *Adsorption, Surface Area and Porosity* (Edisi ke-2). Academic Press Inc.

Sing, K. S. W., Everett, D. H., Haul, R. A. W., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol,

- J., & Siemieniewska, T. (1985). Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity (Recommendations 1984). *Pure & Applied Chemistry*, 57(4), 603-619.
- Thommes, M., Kaneko, K., Neimark, A. V., Olivier, J. P., Reinoso, F. R., Rouquerol, J., & Sing, K. S. W. (2015). Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 87(9-10), 1051-1069.
- Majid, A. B., Trisunaryanti, W., Priastomo, Y., Febriyanti, E., Hasyiyati, S., Nugroho, A. (2012). Karakterisasi dan Uji Aktivitas Katalitik Zeolit Alam Indonesia pada Hidrorengkah Ban Bekas dengan Preparasi Sederhana. *Prosiding Seminar Nasional Kimia Unesa 2012*.
- Kadarwati, S., & Wahyuni, S. (2015). Characterization and Performance Test of Palm Oil Based Bio-Fuel Produced Via Ni/Zeolite-Catalyzed Cracking Process. *International Journal of Renewable Energy Development*, 4(1), 32-38.
- Jeon, H. J., & Kim, Y. W. (2015). Catalytic Cracking Catalyst for RFCC Process with Maximized Diesel Yields and a Method for the Preparation Thereof. US Patents No. US20150336084 A1.
- Meng, X., Xu, C., Li, L., Gao, J. (2011a). Cracking Performance of Gasoline and Diesel Fractions from Catalytic Pyrolysis of Heavy Gas Oil Derived from Canadian Synthetic Crude Oil. *Energy & Fuels*, 25(8), 3382-3388.
- Meng, X., Xu, C., Li, L., Gao, J. (2011b). Cracking Performance and Feed Characterization Study of Catalytic Pyrolysis for Light Olefin Production. *Energy & Fuels*, 25(4), 1357-1363.
- Gray, M. R. (1994). *Upgrading Petroleum Residues and Heavy Oils*. Marcel Dekker, Inc.
- Raseev, S. (2003). *Thermal and Catalytic Processes in Petroleum Refining*. Marcel Dekker, Inc.
- Cejka, J., Corma, A., & Zones, S. (2010). *Zeolites and Catalysis: Synthesis, Reactions and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Aguado, J., Serrano, D. P., San Miguel, G., Escola, J. M., & Rodriguez, J. M. (2007). Catalytic Activity of Zeolitic and Mesostructured Catalysts in the Cracking of Pure and Waste Polyolefins. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 78, 153-161.
- van Speybroeck, V., Hemelsoet, K., Joos, L., Waroquier, M., Bell, R. G., & Catlow, C. R. A. (2015). Advances in Theory and Their Application within the Field of Zeolite Chemistry. *Chemical Society Reviews*, 44(20), 7044-7111.
- Nassar, N. N., Hassan, A., & Pereira-Almao, P. (2011). Application of Nanotechnology for Heavy Oil Upgrading: Catalytic Steam Gasification/Cracking of Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 25(4), 1566-1570.
- Abul-Hamayel, M. A. (2002). Atmospheric Residue as Feedstock to High-Severity Fluid Catalytic Cracking. *Petroleum Science and Technology*, 20(5-6), 497-506.
- Tugsuu, T., Yoshikazu, S., Enkhsaruul, B., & Monkhoobor, D. (2012). A Comparative Study on the Hydrocracking for Atmospheric Residue of Mongolian Tamsagbulag Crude Oil and Other Crude Oils. *ACES*, 02.03, 402-407.
- Zhang, Y., Liu, X., Sun, L., Xu, Q., Wang, X., & Gong, Y. (2016). Catalytic Cracking of n-Hexane over HEU-1 Zeolite for Selective Propylene Production: Optimizing the SiO₂/Al₂O₃ Ratio by In-Situ Synthesis. *Fuel Processing Technology*, 153, 163-172.
- Remón, J., Arauzo, J., García, L., Arcelus-Arrillaga, P., Millán, M., Suelves, I., & Pinilla, J. (2016). Bio-Oil Upgrading in Supercritical Water Using Ni-Co Catalysts Supported on Carbon Nanofibers. *Fuel Processing Technology*, 154, 178-187.

- Li, T., Liu, H., Fan, Y., Yuan, P., Shi, G., Bi, X. T., & Bao, X. (2012). Synthesis of Zeolite Y from Natural Aluminosilicate Minerals for Fluid Catalytic Cracking Application. *Green Chemistry*, 14(12), 3255.
- Liu, P., Zhang, Z., Jia, M., Gao, X., & Yu, J. (2015). ZSM-5 Zeolites with Different SiO₂/Al₂O₃ Ratios as Fluid Catalytic Cracking Catalyst Additives for Residue Cracking. *Chinese Journal of Catalysis*, 36(6), 806-812.
- Pedrosa, A. M. G., Souza, M. J., Melo, D. M., & Araujo, A. S. (2006). Cobalt and Nickel Supported on HY Zeolite: Synthesis, Characterization, and Catalytic Properties. *Materials Research Bulletin*, 41(6), 1105-1111.
- Chen, L., Li, X., Rooke, J. C., Zhang, Y., Yang, X., Tang, Y., Xiao, F., & Su, B. (2012). Hierarchically Structured Zeolites: Synthesis, Mass Transport Properties, and Applications. *Journal of Materials Chemistry*, 22(34), 17381.
- Zhao, Y., & Yu, Y. (2011). Kinetics of Asphaltene Thermal Cracking and Catalytic Hydrocracking. *Fuel Processing Technology*, 92(5), 977-982.
- Sadeghbeigi, R. (2012). *Fluid Catalytic Cracking Handbook*. Oxford: Butterworth-Heinemann.
- Alsobaai, A. M., Hameed, B. H., & Zakaria, R. (2006). Hydrocracking of Gas Oil Using USY-Zeolite-Based Catalyst. *Proceedings of the 1st International Conference on Natural Resources Engineering & Technology 2006*, 243-254.
- Ghosh, U., Kulkarni, K., Kulkarni, A. D., & Chaudhari, P. L. (2015). Review – Hydrocracking Using Different Catalysts. *Chemical and Process Engineering Research*, 34, 51-55.
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., & Kiemle, D. J. (2005). *Spectrometric Identification of Organic Compounds (Edisi ke-7)*. John Wiley & Sons, Inc.
- Usui, K., Kidena, K., Murata, S., Nomura, M., & Trisunaryanti, W. (2004). Catalytic Hydrocracking of Petroleum-Derived Asphaltenes by Transition Metal-Loaded Zeolite Catalysts. *Fuel*, 83(14-15), 1899-1906.
- Chen, L., Yu, Z., Zong, Z., Zhu, Z., & Wu, Q. (2011). The Effects of Temperature and Hydrogen Partial Pressure on Hydrocracking of Phenanthrene. *International Journal of Chemistry*, 3(2), 67-73.
- Trisunaryanti, W., Triyono, Rizki, C. N., Saptoadi, H., Alimuddin, Z., Syamsiro, M., & Yoshikawa, K. (2013). Characteristics of Metal Supported-Zeolite Catalysts for Hydrocracking of Polyethylene Terephthalate. *IOSR Journal of Applied Chemistry*, 3(4), 29-34.

