

**KARAKTERISASI KATALIS Pt-Pd/ZEOLIT ALAM REGENERASI PADA
REAKSI HIDRODENTROGENASI PIRIDIN**

**CHARACTERIZATION OF Pt-Pd/NATURAL ZEOLITE CATALYST
REGENERATION FOR HYDRODENTROGENATION OF PYRIDINE**

Dina Asnawati

Program Studi Kimia

Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Universitas Mataram

Jl. Majapahit No. 62 Mataram (83125) Tlp. (0370) 634708

e-mail : dinaasnawati@gmail.com

ABSTRAK

Telah dilakukan penelitian tentang Karakterisasi Katalis Pt-Pd/Zeolit Alam Regenerasi pada Reaksi Hidrodenitrogenasi Piridin. Tujuan dari penelitian ini adalah untuk mempelajari karakter katalis Pt-Pd/zeolit alam baru, bekas dan hasil regenerasi pada hidrodenitrogenasi piridin. Katalis Pt-Pd/zeolit alam terdeaktivasi diregenerasi dengan cara dioksidasi dengan gas O₂ pada temperatur 350°C selama 2 jam, dan direduksi dengan gas H₂ pada temperatur 400°C selama 1 jam. Karakterisasi katalis baru (fresh), terdeaktivasi dan terregenerasi meliputi penentuan luas permukaan, volume pori dan rerata jejari pori dengan alat *Gas Sorption Analyzer NOVA-1000* berdasarkan adsorpsi gas N₂ serta penentuan keasaman dengan metode adsorpsi gas amoniak. Hasil penelitian menunjukkan bahwa deaktivasi katalis menyebabkan penurunan luas permukaan spesifik, volume total pori dan keasaman katalis, sedangkan proses regenerasi pada katalis bekas dengan metode oksidasi dan reduksi meningkatkan luas permukaan spesifik, volume total pori, rerata jejari pori dan keasaman katalis.

Kata kunci : Hidrodenitrogenasi, Piridin, Regenerasi, Karakterisasi, Katalis Pt-Pd/zeolit alam.

ABSTRACT

The activity test and regeneration of Pt-Pd/natural zeolite catalyst for hydrodenitrogenation of pyridine has been investigated. The aim of this research is to study character of the fresh catalyst, spent catalyst and regenerated catalyst in the hydrodenitrogenation of pyridine. The deactivated Pt-Pd/natural zeolite catalyst was regenerated by oxydizing it with oxygen gas at 350⁰C for 2 h and reducing it with hydrogen gas at 400⁰C for 1 h. The characterization of the fresh, deactivated and regenerated catalysts included determination of spesific surface area, total pore volume and average pore radius with Gas Sorption Analyzer NOVA-1000 based on the nitrogen gas adsorption and acidity by adsorption of ammonia vapour base method. The results showed that deactivation of catalyst caused the decreasing in its spesific surface area, total pore volume and acidity of catalyst, whereas the regeneration of spent catalyst gave higher in its spesific surface area, total pore volume, average pore radius and acidity of catalyst.

Keywords : Hydrodenitrogenation, Pyridine, Regeneration, Characterization, Pt-Pd/natural zeolite catalyst.

PENDAHULUAN

Hidrogenitrogenasi merupakan salah satu reaksi penting dalam proses pengolahan minyak bumi yang bertujuan untuk menghilangkan kandungan nitrogen dari fraksi berat minyak bumi. Apabila senyawa nitrogen masih terdapat dalam fraksi berat minyak bumi, maka senyawa nitrogen tersebut akan terkontaminasi situs aktif katalis perengkahan serta meningkatkan emisi NO_x pada proses pembakaran. Mengingat bahwa senyawa nitrogen dalam fraksi berat minyak bumi cukup kompleks, maka dalam penelitian ini dipilih piridin sebagai molekul model karena piridin merupakan molekul heteronitrogen yang sederhana untuk mempelajari proses Hidrogenitrogenasi (Egorova *et. al.*, 2002 dalam Badriyah *et. al.*, 2012).

Penggunaan berbagai macam katalis pada proses pengolahan minyak bumi dilakukan untuk meningkatkan jumlah produksi. Berbagai penelitian yang berkaitan dengan katalis yang digunakan dalam proses hidrogenitrogenasi dengan aktivitas tinggi terus dilakukan. Sugioka, *et. al.* (2004) menawarkan katalis logam mulia seperti platinum, palladium, rhodium dan rutenium yang diimbangkan pada beberapa pengemban, salah satunya adalah zeolit. Logam Pd dan Pt apabila diimbangkan pada zeolit diharapkan dapat digunakan sebagai katalis yang memiliki aktivitas dan daya tahan tinggi terhadap reaksi hidrogenitrogenasi. Berdasarkan penelitian yang dilakukan oleh Roza (2005) yang menggunakan zeolit alam sebagai pengemban logam Pt-Pd pada reaksi hidrosulfurisasi tiofen, diperoleh bahwa katalis Pt-Pd/zeolit alam memiliki kinerja yang cukup baik untuk hidrosulfurisasi tiofen, dimana produk reaksi yang dihasilkan di antaranya merupakan hidrokarbon C₄, C₃, dan C>4.

Terjadinya kerusakan katalis dalam waktu singkat dapat menimbulkan kerugian bagi industri pengolahan minyak bumi dalam jangka waktu panjang, karena selama proses reaksi katalitik dimungkinkan adanya adsorpsi senyawa-senyawa organik pada permukaan katalis berupa karbon (*coke*). Terbentuknya kokas tersebut pada permukaan katalis akan menutupi situs aktif katalis, sehingga menurunkan aktivitas katalis. Salah satu faktor penyebab terbentuknya kokas yaitu keasaman total katalis. Keasaman total katalis merupakan gabungan dari asam Bronsted dan asan Lewis. Semakin tinggi keasaman katalis maka pembentukan kokas semakin cepat (Wang, 2007). Dengan demikian katalis semakin cepat terdeaktivasi. Hartadi (2005) telah melakukan penelitian tentang preparasi, karakterisasi dan regenerasi katalis Pt-Pd/zeolit alam serta kajian pengaruh berat katalis terhadap aktivitas dan laju deaktivasinya pada hidrosulfurisasi (HDS) tiofen. Hasil penelitian menunjukkan bahwa deaktivasi katalis mengakibatkan terjadinya perubahan karakter katalis Pt-Pd/zeolit alam setelah digunakan pada hidrosulfurisasi tiofen berupa penurunan keasaman, luas permukaan spesifik dan volume total pori serta kenaikan rerata jejari pori. Begitu juga penelitian yang dilakukan oleh Rodiansono dan Trisunaryanti (2005) tentang uji aktivitas dan regenerasi katalis NiMo/Z pada reaksi hidrosulfurisasi fraksi sampah plastik menjadi fraksi bensin. Hasil yang diperoleh menunjukkan bahwa kinerja katalis NiMo/Z menurun setelah pemakaian beberapa kali dan penurunan aktivitasnya (deaktivasi) disebabkan oleh deposisi kokas pada situs-situs aktif katalis.

Katalis terdeaktivasi dapat diaktifkan kembali berdasarkan penyebab terjadinya deaktivasi.

Deaktivasi yang disebabkan tertutupnya situs aktif katalis oleh kokas, dapat diaktifkan kembali dengan cara melakukan regenerasi melalui metode oksidasi, dan reduksi. Regenerasi katalis merupakan bagian yang cukup penting dalam ruang lingkup pemanfaatan katalis di dunia industri. Regenerasi katalis dapat mengurangi biaya pembuatan katalis khususnya untuk katalis logam-pengembangan yang menggunakan logam mulia seperti Pt dan Pd yang harganya relatif tinggi. Untuk mengetahui pengaruh regenerasi dengan metode oksidasi dan reduksi pada katalis Pt-Pd/zeolit alam bekas (terpakai) dalam reaksi hidrogenitrogenasi (HDN) piridin, dilakukan karakterisasi terhadap katalis Pt-Pd/zeolit alam. Karakterisasi katalis dilakukan untuk melihat perubahan fisis dan kimia katalis pada katalis baru, katalis bekas (terpakai), dan katalis regenerasi. Karakterisasi katalis meliputi penentuan luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori katalis, dan keasaman katalis. Berdasarkan alasan-alasan tersebut, maka penelitian ini dilakukan dengan tujuan untuk mengetahui karakteristik Katalis Pt-Pd/Zeolit Alam Regenerasi pada Reaksi Hidrogenitrogenasi Piridin serta membandingkannya dengan katalis baru dan bekas.

METODE PENELITIAN

Alat

Alat-alat yang digunakan pada penelitian ini : Krus porselen, peralatan gelas, oven, pemanas listrik, desikator, neraca analitik, *Gas Sorption Analyzer* NOVA-1000, reaktor (kalsinasi, oksidasi dan reduksi), reaktor hidrogenitrogenasi sistem alir, tanur (*furnace*), termometer, peralatan gelas, regulator, pemanas listrik, *flowmeter*, *vacutainer*

Bahan

Bahan-bahan yang digunakan pada penelitian ini adalah : akuabides, PtCl₂ 98% (E. Merck), PdCl₂ 76% (E. Merck), zeolit alam aktif (PT. Prima Zeolita), dextrin, NH₃ 25% (E. Merck), piridin 99,5 % (E. Merck), gas nitrogen (PT. Aneka Gas), gas oksigen (PT. Samator Gas), gas hidrogen (PT. Samator Gas)

Prosedur Kerja

Hidrogenitrogenasi piridin menggunakan katalis Pt-Pd/zeolit alam

Katalis sebanyak 6 gram dimasukkan ke dalam kolom reaktor dengan susunan sebagai berikut : paling bawah *glass wool* digunakan sebagai penahan katalis, di atasnya diletakkan pellet katalis dan ditutup dengan *glass wool* kembali. Reaktor dimasukkan ke dalam tanur, selanjutnya piridin sebagai umpan dimasukkan ke dalam labu didih kemudian dihubungkan dengan kolom reaktor dan gas hidrogen. Setelah itu tanur dipanaskan sampai temperatur 350⁰C dengan laju alir gas hidrogen diatur tetap yaitu 10 mL/menit dan umpan diuapkan serta dialirkan ke dalam reaktor. Produk yang terbentuk dialirkan melalui pendingin ganda yang terdiri dari pendingin gelas dan pendingin selang ulir yang telah dihubungkan dengan campuran es dan garam.

Regenerasi katalis

Regenerasi katalis terdeaktivasi dilakukan dengan metode oksidasi, dan reduksi. Pada proses oksidasi, katalis terdeaktivasi dimasukkan ke dalam reaktor oksidasi kemudian dialiri gas oksigen dengan kecepatan 10 ml/menit secara kontinu dan dipanaskan dengan tanur pada temperatur 350⁰C selama 2 jam. Kemudian pada proses reduksi, katalis terdeaktivasi dimasukkan ke dalam reaktor reduksi, dialiri gas

hidrogen dengan kecepatan 10 ml/menit secara kontinu dan dipanaskan dengan tanur pada temperatur 400 °C selama 1 jam.

Penentuan keasaman

Keasaman yang ditentukan dalam percobaan ini merupakan keasaman total yang ditentukan dengan cara gravimetri. Mula-mula krus porselen kosong dioven selama 1 jam pada temperatur $\pm 110^{\circ}\text{C}$. Setelah dioven, krus ditimbang dan beratnya dicatat sebagai W_1 . Sampel katalis seberat 0,2 gram dimasukkan ke dalam krus porselen tersebut dan krus dioven kembali pada suhu yang kurang lebih sama selama 1 jam. Berat krus porselen berisi sampel ditimbang dan beratnya dicatat sebagai W_2 . Krus berisi sampel kemudian dimasukkan ke dalam desikator dan divakumkan. Setelah desikator vakum, ke dalam desikator dialirkan gas ammonia sampai desikator jenuh oleh gas tersebut (sampai terlihat kabut). Kran desikator ditutup dan desikator dibiarkan selama 24 jam agar gas amoniak teradsorpsi secara sempurna. Kemudian krus porselen yang berisi sampel diangin-anginkan dan setelah itu beratnya ditimbang sebagai W_3 .

$$\text{Keasaman} = \frac{(W_3 - W_2)}{(W_2 - W_1) \cdot M}$$

W_1 = berat krus porselen kosong setelah dipanaskan (gram)

W_2 = berat krus porselen berisi sampel setelah dipanaskan (gram)

W_3 = berat krus porselen setelah adsorpsi (gram)

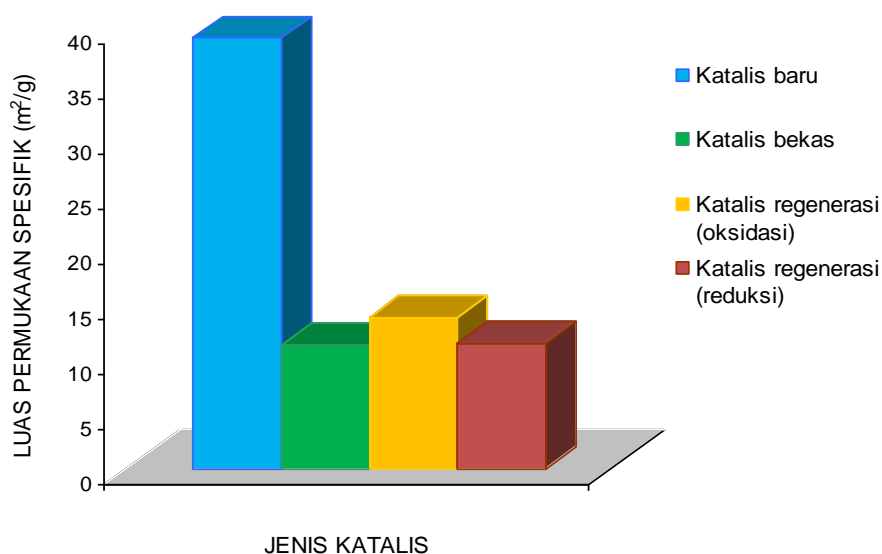
M = berat molekul NH_3 (gram/mol)

Pengukuran luas permukaan, volume total pori dan rerata jejari pori

Pengukuran luas permukaan, volume total pori dan rerata jejari pori dilakukan dengan menggunakan metoda yang dikembangkan oleh Brunauer, Emmet dan Teller (BET). Alat yang digunakan adalah *Gas Sorption Analyzer NOVA-1000*, yang terdapat di PPPTM "BATAN", Yogyakarta. Pengukuran dilakukan dengan menempatkan sejumlah sampel di dalam tabung sampel alat tersebut, kemudian dipanaskan dan dilakukan proses *degassing* dengan gas nitrogen selama 45 menit pada temperatur 150 °C. Sampel kemudian didinginkan, sampai terbentuk lapis tunggal molekul nitrogen pada permukaan padatan. Tekanan gas pada ruang sampel akan berkurang sebagai akibat terjadinya adsorpsi gas dalam sampel. Volume gas (V) atau berat gas (W) yang teradsorpsi pada temperatur nitrogen cair seterusnya dapat ditentukan. Dengan terukurnya perubahan tekanan dan volume/berat gas yang teradsorpsi pada sampel dibantu dengan perangkat lunak komputer yang terdapat dalam peralatan tersebut maka dapat ditentukan luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori untuk katalis Pt-Pd/zeolit alam.

HASIL DAN PEMBAHASAN

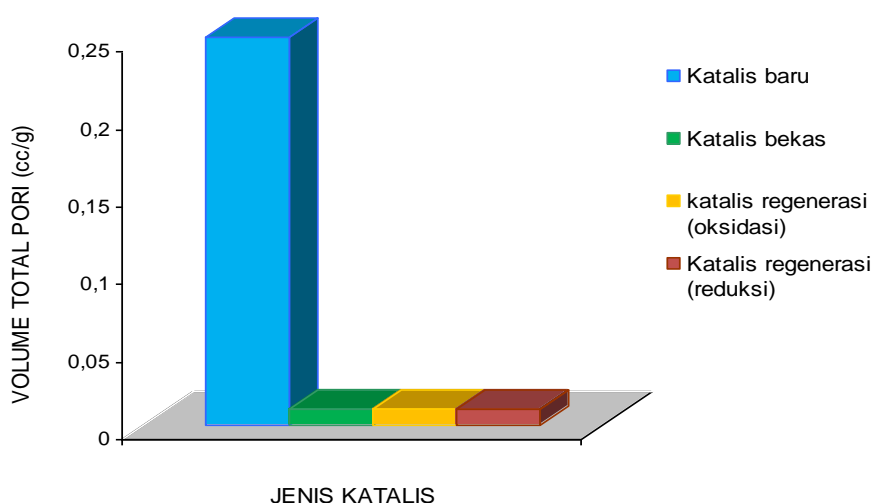
Untuk melihat perubahan fisis dan kimia katalis pada katalis baru, katalis bekas (terpakai), dan katalis regenerasi dilakukan karakterisasi katalis. Karakterisasi fisis meliputi luas permukaan spesifik, volume total pori dan rerata jejari pori katalis, sedangkan karakterisasi secara kimia meliputi keasaman katalis.



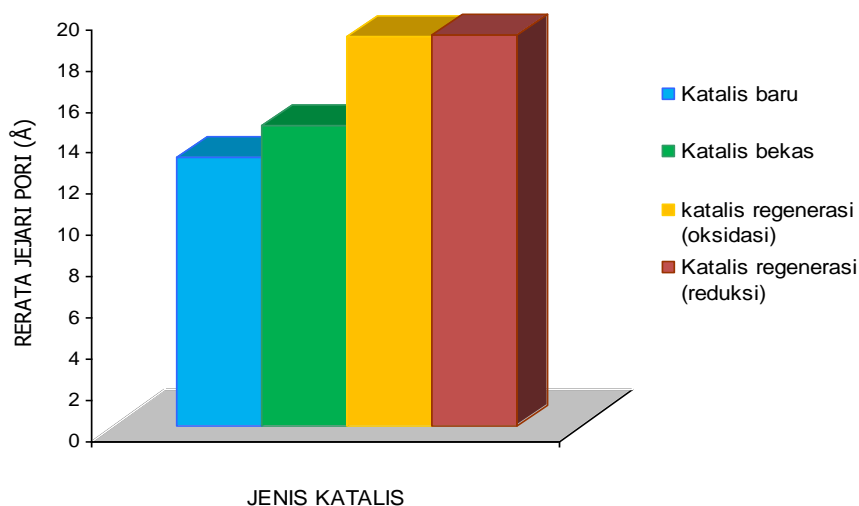
Gambar 1. Hubungan antara jenis katalis dengan luas permukaan spesifik

Berdasarkan **Gambar 1**, terlihat bahwa terjadi penurunan luas permukaan spesifik pada katalis bekas dibandingkan dengan katalis baru. Penurunan luas permukaan spesifik (LPS) ini disebabkan karena katalis terdeaktivasi akibat penggunaan suhu tinggi pada proses oksidasi dan reduksi dapat menyebabkan penyusutan ukuran partikel pori di permukaan zeolit. Menurut Witanto et. al. (2010), penyusutan yang disebabkan oleh panas yang tinggi mengakibatkan partikel-partikel berukuran kecil akan berkurang atau mungkin akan lenyap sama sekali dan sebagai gantinya akan muncul partikel-partikel berukuran besar. Kemungkinan lain sebagai penyebab menurunnya luas permukaan adalah adanya penggumpalan logam-logam yang menempel dipermukaan katalis. Proses regenerasi terhadap katalis bekas dengan metode oksidasi

dan reduksi dapat meningkatkan luas permukaan spesifik katalis. Hal ini terlihat dari kenaikan luas permukaan spesifik katalis regenerasi dibandingkan katalis bekas (11,15 m²/g). Katalis hasil regenerasi melalui proses reduksi mempunyai luas permukaan spesifik 11,36 m²/g, lebih besar dibandingkan dengan katalis hasil regenerasi melalui proses oksidasi 13,69 m²/g. Hal ini disebabkan karena lebih terdistribusinya situs aktif katalis akibat proses regenerasi dengan metode reduksi. Pada **Gambar 2** menunjukkan bahwa proses regenerasi dapat mengurangi kokas di dalam pori katalis. Hal ini disebabkan karena katalis terdeaktivasi mengalami perbaikan aktivitas katalitiknya selama proses regenerasi. Katalis regenerasi dengan metode reduksi memiliki volume total pori 0,01 cc/g.



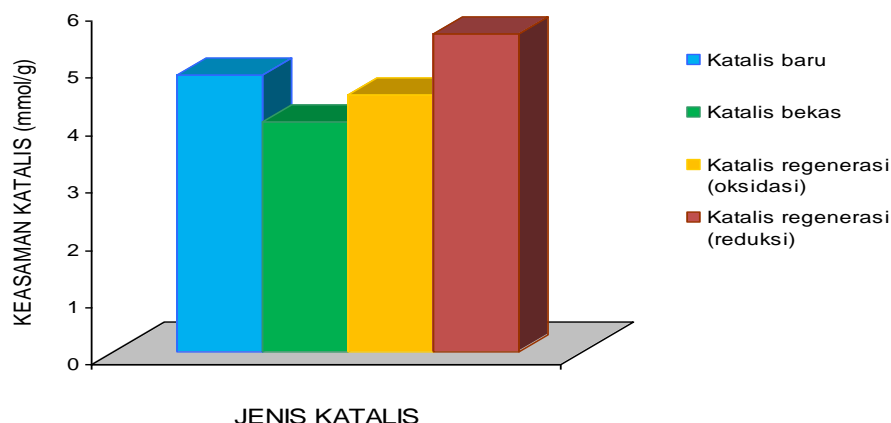
Gambar 2. Hubungan antara jenis katalis dan volume total pori katalis



Gambar 3. Hubungan antara jenis katalis dan rerata jejari pori

Pada **Gambar 3** menunjukkan bahwa katalis regenerasi dengan metode reduksi memiliki rerata jejari pori paling tinggi, yaitu sebesar 19,01 Å, sedangkan metode oksidasi sebesar 18,95 Å. Rerata jejari pori katalis regenerasi lebih tinggi

dibandingkan dengan katalis bekas (14,62 Å), yang disebabkan karena terjadinya peningkatan jumlah pori pada katalis. Pembentukan pori ini disebabkan karena adanya penataan ulang struktur.



Gambar 4. Hubungan antara jenis katalis dengan keasaman katalis

Keasaman total merupakan jumlah dari situs asam Lewis dan situs asam Bronsted pada katalis. Keasaman total katalis juga memegang peranan penting dari suatu katalis perengkahan. Katalis yang memiliki keasaman yang besar memberikan kontribusi yang besar juga pada pembentukan produk perengkahan. Situs asam Bronsted maupun situs asam Lewis pada katalis berperan dalam proses hidrogenasi (adanya pemutusan ikatan rangkap dari reaktan) dan terbentuknya karbocation yang reaktif (Tadeus dkk, 2013).

Dari **Gambar 4** terlihat bahwa terjadi penurunan nilai keasaman katalis setelah digunakan pada reaksi hidrogenasi piridin. Keasaman katalis Pt-Pd/zeolit alam sebelum digunakan pada reaksi hidrogenasi piridin (katalis baru) adalah 4,84 mmol/g katalis, sedangkan keasaman katalis Pt-Pd/zeolit alam yang telah digunakan (katalis bekas) adalah 4,01 mmol/g katalis. Hal ini disebabkan karena pencemaran katalis akibat terbentuknya kokas, sehingga menutupi sebagian situs aktif katalis.

Dengan proses regenerasi mampu meningkatkan keasaman katalis, sehingga katalis hasil regenerasi memiliki keasaman yang lebih tinggi

dibandingkan dengan katalis bekas, dimana nilai keasaman tertinggi pada katalis regenerasi dengan metode reduksi, yaitu 5,55 mmol/g. Hal ini dikarenakan adanya penataan ulang struktur dan terjadinya penghilangan kokas selama proses regenerasi, sehingga situs asam yang tertutup oleh kokas akan terbuka kembali dan keasaman dari katalis akan meningkat.

KESIMPULAN

Pembentukan kokas pada katalis bekas (terpakai) menurunkan luas permukaan spesifik, volume total pori dan keasaman katalis serta meningkatkan rerata jejari pori katalis, sedangkan regenerasi terhadap katalis bekas (terpakai) dengan metode oksidasi dan reduksi dapat meningkatkan luas permukaan spesifik, volume total pori, rerata jejari pori dan keasaman katalis dibanding katalis bekas (terpakai).

DAFTAR PUSTAKA

Badriyah, L., Kadarwati, S., dan Harjito, 2012. Pengaruh Temperatur pada Reaksi Hidrogenasi Piridin Dengan Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam. Indonesian

- Journal of Chemical Science. 1 (1). 61-67.
- Hartadi, B., 2005, Preparasi, Karakterisasi dan Regenerasi Katalis Pt-Pd/Zeolit Alam serta Kajian Pengaruh Berat Katalis terhadap Aktivitas dan Laju Deaktivasinya pada Hidrodesulfurisasi Tiofen, Skripsi Kimia FMIPA, UGM, Yogyakarta.
- Rodiansono dan Trisunaryanti, W., 2005. Uji Aktivitas Dan Regenerasi Katalis NiMo/Z Pada Reaksi Hidrorengkah Fraksi Sampah Plastik Menjadi Fraksi Bensin. *Indo. J. Chem.*, 5 (3). 261-268
- Roza, M., 2005, Pengaruh Laju Alir Hidrogen dan Waktu Reaksi terhadap Aktivitas Katalis Pt-Pd/Zeolit Alam pada Reaksi Hidrodesulfurisasi Tiofen, Tesis, Pascasarjana, UGM, Yogyakarta.
- Sugioka, M., Konda, Y., Kobayashi, T., dan Eumichi, Y., 2004, Development of Highly Active New Hydrodesulfurization Catalysts for Prevention of Acid Rain Supported Noble Metal Catalyst, *Mem. Muroran Inst. Tech.*, (54), 41-46.
- Tadeus, A., Silalahi, I. H., Sayekti, E., dan Sianipar, A., 2013. Karakterisasi Katalis Zeolit-Ni Regenerasi Dan Tanpa Regenerasi Dalam Reaksi Perengkahan Katalitik. *JKK. Volume 2 (1)*. 24-29.
- Wang, B., 2007, Zeolite Deactivation During Hydrocarbon Reactions: Characterisation of Coke Precursors and Acidity, Product Distribution, a Thesis Submitted for the Degree of Doctor of Philosophy of the University College London, London.
- Witanto, E, Trisunaryanti, W., dan Triyono, 2010. Preparasi Dan Karakterisasi Katalis Ni-Mo/Zeolit Alam Aktif. Seminar Nasional VI SDM Teknologi Nuklir Yogyakarta. 739-746.