

ABSTRAK

SINTESIS KATALIS PERENKAHAN UNTUK MERENKAH UMPAN VGO DAN MINYAK SAWIT

Oleh
Budyanto
NIM : 33013005
(Program Studi Doktor Teknik Kimia)

Indonesia memiliki cadangan minyak bumi yang terus menurun dan produksinya sudah tidak mampu untuk memenuhi kebutuhan nasional dan disisi lain Indonesia kaya akan sumber minyak nabati, khususnya minyak sawit. Minyak sawit dapat digunakan sebagai substitusi dan atau bahan campuran minyak bumi dalam sejumlah proses di dalam kilang, diantaranya adalah unit perengkahan. Unit perengkahan merupakan unit yang ditujukan untuk merengkah umpan dengan molekul besar menjadi molekul lebih kecil, dimana bensin adalah produk utamanya. Produksi bensin di dalam sebuah kilang minyak bumi 50% diantaranya dapat disumbang dari unit perengkahan. Potensi ini memungkinkan untuk dilakukannya peralihan teknologi dari basis sumber daya tidak terbarukan menjadi teknologi berbasis sumber daya terbarukan.

Dua tipe katalis perengkahan dikembangkan pada penelitian ini, masing-masing untuk merengkah VGO dan minyak sawit. Katalis perengkahan VGO sudah lama dikenal dan umumnya tersusun atas zeolit, matrik, pengisi, dan pengikat. Pada beberapa kasus juga ditambahkan sejumlah aditif guna menaikkan atau menekan produk tertentu. Parameter-parameter penting yang sudah banyak diketahui di dalam katalis perengkahan VGO digunakan sebagai acuan pada pengembangan katalis perengkahan VGO dan katalis perengkahan minyak sawit.

Zeolit Y dan ZSM-5 dengan karakteristik tertentu berhasil disintesis pada awal penelitian. Zeolit Y dan ZSM-5 hasil sintesis masing-masing memiliki $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 4,5 dan 30. *Seed* dan Na_2O di dalam adonan zeolit Y yang diamati sangat penting dalam membantu mengarahkan pembentukan kristal zeolit dan perolehan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sintesis zeolit Y tanpa penggunaan *seed* pada komposisi dan kondisi yang diamati di dalam penelitian ini tidak berhasil memberikan struktur kristal. ZSM-5 disintesis dengan bantuan SDA dan pada penelitian ini tidak diamati lebih dalam mengenai parameter proses yang penting di dalamnya.

Zeolit merupakan kristal silika-alumina dan memiliki pori yang sangat kecil, zeolit Y 7,4 Å dan ZSM-5 5,5 Å. Ukuran pori zeolit sangat kecil (mikropori) dibanding dengan umpan yang akan direnkah, sehingga menyulitkan difusi molekul untuk dapat mengakses permukaan bagian dalam dari zeolit. Hambatan difusi ini menjadi tahap pembatas di dalam reaksi perengkahan. Zeolit yang

memiliki saluran mesopori dikembangkan untuk memperbaiki hambatan difusi ini dan biasa disebut sebagai zeolit hirarki karena memiliki saluran mikropori dan mesopori. Zeolit hirarki pada penelitian ini dikembangkan dengan metode paska-sintesis, yaitu dengan melakukan perlakuan tambahan setelah zeolit berhasil disintesis. Perlakuan tambahan yang dilakukan pada zeolit Y berbeda dengan perlakuan pada ZSM-5 dikarenakan perbedaan nisbah $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ yang dimiliki. Zeolit Y secara berturut-turut dikenakan perlakuan dealuminasi-desilikasi-dealuminasi, perlakuan ini ditujukan untuk membentuk ukuran pori yang besar dan semakin mengerucut ke bagian dalam zeolit. Perlakuan ini berhasil meningkatkan aktivitas katalis dengan signifikan, dilihat dari yield bensin yang dapat dinaikkan dari 22,68% saat menggunakan zeolit Y konvensional menjadi 55,97% dengan penggunaan zeolit Y hirarki. ZSM-5 hirarki disintesis dengan beberapa metode yaitu desilikasi dengan basa kuat dan desilikasi dengan basa lemah yang dikombinasikan dengan dealuminasi. Prosedur sintesis ini berhasil meningkatkan perolehan yield bensin dibanding dengan penggunaan ZSM-5 konvensional yaitu 34,34% dibanding 60,86%.

Katalis perengkahan dikembangkan dengan menggunakan zeolit Y dan ZSM-5 hasil sintesis. Zeolit, matrik, pengisi (kaolin), dan pengikat (sol-silika) divariasikan untuk memperoleh formula katalis dengan yield bensin paling tinggi. Baik pada perengkahan VGO maupun pada perengkahan minyak sawit diperoleh profil sinergisitas Z/M terhadap konversi dan yield produk yang identik, dengan kata lain parameter ini dapat berlaku secara umum. Sinergisitas Z/M berbanding lurus dengan profil perolehan bensin. Kadar Al_2O_3 di dalam matrik juga memberikan profil yang relatif identik untuk kedua jenis katalis perengkahan yang diamati, yield bensin cenderung lebih tinggi saat digunakan matrik dengan komposisi Al_2O_3 lebih rendah. Penggunaan zeolit hirarki dapat meningkatkan aktivitas katalis, khususnya pada perengkahan VGO. Namun, penggunaan hirarki zeolit pada perengkahan minyak sawit tidak berhasil memberikan aktivitas lebih baik dibanding komposit Z/M. Produk bensin paling tinggi (49%) pada perengkahan VGO diperoleh dengan formula katalis: hirarki zeolit Y / matrik / kaolin / pengikat = 29,6 / 7,4 / 43 / 20 (masing-masing dalam %berat). Sementara itu pada perengkahan MS, bensin paling tinggi (53%) diperoleh dengan formula katalis: ZSM5 / matrik / kaolin / pengikat = 45,6 / 11,4 / 23 / 20 (masing-masing dalam %berat).

Katalis perengkahan minyak sawit yang diperoleh dipelajari lebih lanjut kinetika reaksinya dengan menggunakan model kinetika *3-lump*, *4-lump*, dan *5-lump*. Berdasarkan hasil penelitian diperoleh bahwa laju perengkahan minyak sawit berjalan pada orde-2 sedangkan perengkahan bensin berjalan pada orde-1. Model *3-lump* dan *4-lump* memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan model *5-lump*.

Kata kunci: katalis perengkahan, zeolit hirarki, VGO, minyak sawit, kinetika reaksi

ABSTRACT

SYNTHESIS OF CRACKING CATALYST FOR VGO AND PALM OIL

By

Budiyanto

NIM : 33013005

(Doctoral Program in Chemical Engineering)

Indonesia has depleted petroleum reserves and unable to meet national demand but rich in vegetable oil resources, especially palm oil. Palm oil can be used as a substitute and a mixture of petroleum in several processes in the refinery, including cracking units. Cracking unit is used to crack the feed into smaller molecules, where gasoline is the main product. Cracking unit can contribute almost 50% of gasoline production in the refinery. This potential makes it possible to transfer technology from a nonrenewable resource base to a renewable resource-based technology.

Two types of cracking catalysts developed in this study, each for VGO and palm oil. VGO cracking catalysts have long been known and are generally composed of zeolites, matrices, fillers, and binders. In some cases, additives are also added to increase or suppress certain products. Important parameters that are known in the VGO cracking catalyst are used as a reference in the development of the VGO cracking catalyst and palm oil cracking catalyst.

Zeolite Y and ZSM-5 with specific characteristics successfully synthesized at the earliner of the study. Zeolite Y and ZSM-5 synthesized had $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio 4,5 and 30. The seed and Na_2O in the zeolite Y mixture were observed to be very important in helping direct the formation of zeolite crystals and the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Synthesis of zeolite Y without the use of seeds in the composition and conditions observed in this study failed to provide a crystal structure. ZSM-5 was synthesis using SDA and in this study is not observed about important process parameters therein.

Zeolites are silica-alumina crystals and have very small pores, zeolites Y 7.4 Å and ZSM-5 5.5 Å. The Zeolite pore to small compare to the feed, making it difficult for molecular diffusion to access the inner surface of zeolite. This diffusion barrier becomes the limiting step in the cracking reaction. Zeolites which have mesoporous channels were developed to reduce these diffusion barriers and are commonly referred to as hierarchical zeolites because they have microporous and mesoporous channels. Hierarchically zeolites in this study developed by the post-synthesis method, by additional treatments after zeolites were successfully synthesized. Additional treatments performed on zeolite Y differed from treatment on ZSM-5 based on the ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Zeolite Y are

consecutively treated with dealumination-desilication-dealumination treatment, this treatment is intended to form a large pore size and increasingly conical to the inside of the zeolite. This treatment succeeded in increasing catalyst activity significantly, as seen from gasoline yields which could be increased from 22.68% when using conventional zeolite Y to 55.97% with the use of hierarchical zeolite Y. Hierarchical ZSM-5 synthesized by several methods, desilication with strong bases and desilication with weak bases combined with dealumination. This procedure succeed to increase gasoline yield compared to the use of conventional ZSM-5, which is 34.34% compared to 60.86%.

Cracking catalyst was developed using zeolite Y and ZSM-5 synthesized. Zeolites, matrices, fillers (kaolin), and binders (sol-silica) are varied to obtain the catalyst formula with the highest gasoline yield. The VGO cracking and the palm oil cracking, has the same Z/M synergy profile for conversion and product yield, in means, this parameter can apply generally. Z/M synergy is directly proportional to the gasoline acquisition profile. Al₂O₃ levels in the matrix also provide relatively identical profiles for the two types of cracking catalysts observed. Gasoline yields tend to be higher when lower Al₂O₃ matrices are used. The use of hierarchical zeolites can increase catalyst activity, especially in VGO cracking. However, the use of the zeolite hierarchy in cracking palm oil did not succeed in providing better activity than the Z / M composite. The highest gasoline product in cracking of VGO obtained by formula: zeolite Y / matrix / kaolin / binder hierarchy = 29.6 / 7.4 / 43/20 (% weight). Whereas in the cracking of palm oil, the highest gasoline (53%) obtained with the catalyst formula: ZSM5 / matrix / kaolin / binder = 45.6 / 11.4 / 23/20 (each in% by weight).

The palm oil cracking catalyst obtained was further studied by the reaction kinetics using three kinetic models (3-lump, 4-lump, and 5-lump). Based on the study it found that the rate of cracking of palm oil runs in 2nd order and cracking gasoline runs in 1st order of reaction. The reaction kinetic of 3-lump and 4-lump models gives better results than the 5-lump model.

Keywords: cracking catalyst, hierarchical zeolite, VGO, palm oil, kinetics reaction