

546  
SMT  
s er



**LAPORAN KEGIATAN**

**SINTESIS KATALIS MESOPORI LEMPUNG TERPILAR SOL  
SILIKA BERPENGEMBAN Ni, Zr DAN TI DARI LEMPUNG  
ALAM BOYOLALI UNTUK HIDRORENGKAH FRAKSI BERAT  
MINYAK BUMI MINAS**

**OLEH:**

**ADI DARMAWAN, S.Si, M.Si**

**SRIATUN, S.Si, M.Si**

**DR. YATEMAN ARRYANTO**

**DR. KARNA WIJAYA M.Eng**

**DIBIYAI PROYEK PENINGKATAN PENELITIAN PENDIDIKAN TINGGI  
DENGAN SURAT PERJANJIAN PELAKSANAAN PENELITIAN NOMOR :  
311/P4T/DPPM/PHP/IV/2003**

**DIREKTORAT PEMBINAAN PENELITIAN DAN PENGABDIAN PADA MASYARAKAT  
DIREKTORAT JENDRAL PENDIDIKAN TINGGI  
DEPARTEMEN PENDIDIKAN NASIONAL**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM  
UNIVERSITAS DIPONEGORO  
SEMARANG**

**2003**

**LEMBAR IDENTITAS DAN PENGESAHAN  
LAPORAN AKHIR HASIL PENELITIAN HIBAH PEKERTI**

1. Judul Penelitian : SINTESIS KATALIS MESOPORI LEMPUNG TERPILAR SOL SILIKA BERPENGEMBAN Ni, Zr DAN Ti DARI LEMPUNG ALAM BOYOLALI UNTUK HIDRORENGKAH FRAKSI BERAT MINYAK BUMI MINAS
2. Ketua Tim Peneliti Pengusul (TPP)  
a. Nama Lengkap & Gelar : Adi Darmawan, S.Si, M.Si  
b. Jenis Kelamin : Laki-laki  
c. Gol/Pangkap/NIP : III-a/Penata Muda/132 161 213  
d. Jabatan Fungsional : Asisten Ahli  
e. Jabatan Struktural : -  
f. Fakultas/Jurusan : MIPA/Kimia  
g. Pusat Penelitian : Lembaga Penelitian (LEMLIT) UNDIP Semarang
3. Jumlah Anggota Peneliti : 1 (satu) orang  
a. Nama Anggota Peneliti I : Sriatun, S.Si, M.Si
4. Ketua Tim Peneliti Mitra (TPM) : Dr. Yateman Arryanto
5. a. Lokasi Penelitian Pengusul : Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro Semarang  
b. Lokasi Penelitian Mitra : Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gajah Mada Yogyakarta
6. Pendanaan dan jangka waktu penelitian  
Jangka waktu yang diusulkan : 2 tahun  
Biaya total yang diusulkan : Rp. 179.321.625; (seratus tujuh puluh sembilan juta tiga ratus dua puluh satu ribu enam ratus dua puluh lima rupiah)  
Biaya yang disetujui tahun I : Rp. 75.000.000

Semarang, 10 Nopember 2003

Mengetahui  
Dekan Fakultas MIPA  
Universitas Diponegoro



Dr. Wahyu Setia Budi, M.S

Ketua TPP

Adi Darmawan, S.Si, M.Si

NIP. 132 161 213

Menyetujui

Ketua Lembaga Penelitian UNDIP



Prof. Dr. Ig. Riwanto, Sp.Bd

NIP. 130 529 454

**UPT-PUSTAK-UNDIP**

No. Daft.: 193/KI/MIPA/C.I...

Tgl. : 10 Maret 2004

**SINTESIS KATALIS MESOPORI LEMPUNG TERPILAR SOL SILIKA  
BERPENGEMBAN NI, Zr DAN Ti DARI LEMPUNG ALAM BOYOLALI UNTUK  
HIDRORENGKAH FRAKSI BERAT MINYAK BUMI MINAS**

Adi Darmawan, Sriatun, Yateman Arryanto, Karna Wijaya

2003, 37 halaman

Dalam rangka menggantikan zeolit sebagai katalis mikropori untuk hidrorengkah maka pada penelitian ini dikaji pembuatan katalis mesopori lempung terpillar sol silika dari bahan lempung alam Boyolali yang berguna bagi kepentingan hidrorengkah fraksi berat minyak bumi. Tujuan khusus penelitian adalah diperolehnya metode pilarisasi sol silika, metode pengembanan logam Ni pada lempung terpillar dan rasio Si/logam serta suhu kalsinasi yang tepat untuk pembentukan lempung terpillar dengan luas permukaan dan stabilitas termal yang tinggi. Diharapkan dengan metode dan kondisi preparasi yang tepat tersebut akan diperoleh katalis hidrorengkah yang mampu mengkonversi fraksi berat dan selektif terhadap fraksi nafta dan bensin.

Untuk mencapai tujuan tersebut, dilakukan metode penelitian yang terdiri dari beberapa tahap. Pertama, pengambilan sampel dan preparasi tanah. Kedua, pilarisasi lempung yang dilakukan dengan interkalasi sol silika (tetraetilortosilikat/TEOS) dengan *template* setiltrimetilamonium (CTMA) dengan variabel rasio TEOS/CTMA dan suhu kalsinasi. Ketiga, Uji keberhasilan proses pilarisasi dan pengembanan meliputi beberapa parameter yaitu tinggi pilar (*basal spacing*), kristalinitas dan sifat keasaman. Keempat, uji kinerja katalis lempung terpillar hasil sintesis pada reaksi hidrorengkah fraksi berat (200-300°C) minyak bumi. Selanjutnya cairan hasil perengkahan dianalisis komponen penyusunannya.

Dari penelitian ini diungkapkan bahwa metode interkalasi lempung dengan CTMA/TEOS dapat digunakan untuk mensintesis lempung terpillar. Lempung terpillar yang dihasilkan memiliki *basal spacing* yang cukup tinggi sekitar 20Å tetapi kristalinitas dan stabilitas termal rendah. Lempung terpillar yang dihasilkan memiliki angka keasaman yang tinggi dan memiliki situs asam Bronsted dan asam Lewis yang aktif. Dari variasi komposisi diperoleh kondisi pilarisasi terbaik pada rasio CTMA/lempung 2 mmol/g lempung dan jumlah TEOS harus lebih banyak dari CTMA. Hasil aplikasi pada perengkahan minyak bumi menunjukkan bahwa lempung terpillar silika berpengemban Ni dapat melakukan konversi yang lebih baik pada fraksi C<sub>18-ke atas</sub> dan lebih selektif terhadap fraksi C<sub>11-C12</sub>.

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Diponegoro Semarang. Penelitian ini dibiayai oleh Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi Dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : 311/P4T/DPPM/PHP/IV/2003

# **SYNTHESIS OF MESOPOROUS CATALIST SILICA SOL-BASED PILARED CLAYS DOPED BY Ni, Zr AND Ti FROM BOYOLALI NATURAL CLAY FOR THE HIDROCRACKING OF HEAVY FACTION PETROLEUM**

Adi Darmawan, Sriatun, Yateman Arryanto, Karna Wijaya

2003, 37 pages

In order to replacing zeolite as microporous catalist for the hydrocracking, in this research has been studied synthesis of mesoporous catalist of silica sol-based pillared clay from Boyolalai natural clays for heavy fraction hydrocracking petroleum. Special goal of this research is to obtain the best silica sol pillarisation method, method of doping of metal Ni opm pillared clay and the Si/logam rattoo and also the best calcination temperature for the forming of pillared clay with high surface and termal stability. By correct preparation condition method and condition it will be obtained the hydrocracking catalyst that capable to convert heavy fraction and the selective to naphtha and gasoline fraction

To reach the the target, it was conducted by a research method consisted of by some phase. First, intake of sample and clay preparation. Second, pillarisation of clay that conducted by intercalation silica-sol (tetraethylorthosilicate/TEOS) with setiltrimetilamonium (CTMA) template by the variation of TEOS/CTMA ratio and calcination temperature. Third, testing the efficacy of pillarization and doping process that covered some parameter that is height of pillar (*basal spacing*), crystallinity and nature of acidity. Fourth, testing the performance of catalyst for heavy fraction hydrocracking of petroleum (200-300°C). Then, The component of liquid phase of product was analysed

From this research, it was founded that intercalation of CTMA/TEOS is applicable to synthesize of pillared clay. The synthesized product had high enough basal spacing about 20Å but its crystallinity and termal stability is low. It also had high acidity number and Bronsted and Lewis active side. From variation of composition, it was obtained that the best condition pilarization at CTMA/clay ratio about 2 mmol/g clay and quantity of TEOS have to be more than CTMA. Application result on petroleum hydrocracking indicate that the silica sol-based pillared clay doped by Ni could conduct the better conversion for C<sub>18-up</sub> and more selective to C<sub>11</sub>-C<sub>12</sub>.

Chemistry, Mathematics and Natural Science Faculty Diponegoro University Semarang. This research was funded by Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi Dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : 311/P4T/DPPM/PHP/IV/2003

## DAFTAR ISI

LEMBAR IDENTITAS DAN PENGESAHAN.....	i
RINGKASAN .....	ii
SUMMARY .....	iii
DAFTAR ISI .....	iv
DAFTAR TABEL .....	vi
DAFTAR GAMBAR .....	vii
I. PENDAHULUAN .....	1
II. TUJUAN PENELITIAN .....	4
III. TINJAUAN PUSTAKA .....	5
IV. METODE PENELITIAN .....	9
IV.1. Alat dan Bahan Penelitian .....	9
IV.1.1. Alat yang digunakan .....	9
IV.1.2. Bahan yang digunakan .....	9
IV.2. Metodologi .....	10
IV.2.1. Preparasi Sampel .....	10
IV.2.2. Pembuatan Larutan Pemilar .....	10
IV.2.3. Pembuatan Lempung Terpillar .....	10
A. Pembuatan suspensi lempung .....	10
B. Pembuatan lempung terpillar SiO <sub>2</sub> .....	10
IV.2.4. Pembuatan Larutan impregnan .....	11
IV.2.5. Pembuatan katalis lempung terpillar terimpregnasi nikel.....	12
IV.2.6. Karakterisasi Lempung dan Lempung Terpillar .....	12
A. Penentuan <i>basal spacing</i> ( $d_{001}$ ) .....	12

B. Penentuan keasaman .....	12
B.1 Metode gravimetri .....	12
B.2. Metode spektrometer inframerah .....	13
IV.2.7. Uji Aktivitas Katalis .....	13
V. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN .....	15
V.1. Analisis Mineral Lempung Asli .....	15
V.2. Analisis Karakter Lempung Terpilar yang Dihasilkan .....	18
V.2.1. <i>Basal spacing</i> dan Kristalinitas .....	18
V.2.2. Keasaman .....	22
A. Pengaruh variasi konsentrasi CTMA & konsentrasi TEOS	22
B. Pengaruh pemanasan.....	27
C. Impregnasi Nikel dalam lempung terpilar silika .....	29
V.3. Aplikasi Lempung Terpilar pada Hidrorengkah Minyak Bumi.....	31
V.3.1. Komposisi Fraksi Minyak Bumi .....	31
V.3.2. Selektivitas Perengkahan Minyak Bumi .....	33
V.3.3. Konversi .....	34
VI. KESIMPULAN DAN SARAN .....	35
DAFTAR PUSTAKA .....	36

## DAFTAR TABEL

Tabel IV.1. Variasi komposisi rasio TEOS/CTMA/lempung .....	11
Tabel IV.2. Jumlah $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan dalam pembuatan larutan impregnan. Berat lempung terpillar = 2 g .....	11

## DAFTAR GAMBAR

Gambar V.1 Difraktogram tanah lempung Boyolali. ....	16
Gambar V.2 Spektra inframerah tanah lempung Boyolali .....	18
Gambar V.3 Difraktogram lempung terpillar dgn variasi suhu untuk komp-9....	19
Gambar V.4 Difraktogram lempung terpillar komposisi no. 1. Interkalasi lempung hanya dengan TEOS .....	21
Gambar V.5 Grafik keasaman lempung terpillar dengan meningkatnya komposisi CTMA Jumlah TEOS 4 mmol/g lempung .....	23
Gambar V.6 Grafik keasaman lempung terpillar dengan meningkatnya komposisi TEOS. Jumlah CTMA = 4 mmol/g lempung .....	23
Gambar V.7 Spektra inframerah absorpsi piridin pada lempung terpillar dengan meningkatnya komposisi CTMA (dalam mmol/gram lempung). Jumlah TEOS 4 mmol/g lempung .....	24
Gambar V.8 Spektra inframerah absorpsi piridin pada lempung terpillar dengan meningkatnya komposisi TEOS (dalam mmol/gram lempung). Jumlah CTMA 4 mmol/g lempung .....	25
Gambar V.9 Grafik keasaman lempung terpillar dengan variasi suhu pada komposisi TEOS/CTMA/lempung = 8 mmol /2 mmol/1 gram.....	27
Gambar V.10 Spektra inframerah adsorpsi lempung terpillar dengan variasi suhu pada komposisi TEOS/CTMA/lempung = 8/2/1.....	28
Gambar V.11 Grafik keasaman lempung terpillar yang diimpregnasi dengan Ni dengan acuan terhadap lempung asal dan lempung yang tidak ditambah dengan Ni. ....	29
Gambar V.12 Spektra inframerah adsorpsi piridin lempung terpillar yang diimpregnasi dengan Ni dengan acuan terhadap lempung yang tidak ditambah dengan Ni. ....	30
Gambar V.13 Kromatogram minyak bumi sebelum dan setelah perengkahan menggunakan lempung terpillar yang diimpregnasi dengan Ni 2% .....	32
Gambar V.14 Komposisi fraksi minyak bumi sebelum dan sesudah perengkahan	14
Gambar V.15 Grafik selektivitas perengkahan.....	33
Gambar V.16 Grafik konversi individu perengkahan .....	34

## I PENDAHULUAN

Beberapa dasawarsa terakhir, konsumsi bahan bakar minyak meningkat pesat seiring dengan semakin maraknya industri otomotif dan meningkatnya gaya hidup masyarakat. Berjuta kendaraan bermotor hampir selalu menghiasi jalan raya setiap hari sehingga dapat diperkirakan berapa juta liter bahan bakar minyak dikonsumsi perharinya. Sayangnya, laju peningkatan konsumsi bahan bakar minyak tersebut tidak sebanding dengan laju peningkatan produksinya. Diketahui bahwa laju peningkatan konsumsi sebesar 6,4% per tahun sedangkan laju peningkatan produksi hanya sebesar 1,3% pertahun (Sanusi dalam Bijang, 2001). Sementara itu biaya produksi minyak bumi makin meningkat yang berakibat meningkatnya harga jual bahan bakar minyak (BBM). Dengan melihat kondisi ini, kita dituntut untuk melakukan inovasi dalam meningkatkan efisiensi proses pengolahan minyak bumi hingga diperoleh fraksi ringan yang bernilai ekonomis tinggi semaksimal mungkin. Efisiensi proses tersebut salah satunya dapat dilakukan dengan perengkahan fraksi berat atau residu untuk menghasilkan produk yang lebih ringan menggunakan katalis yang tepat.

Telah diketahui bahwa zeolit merupakan katalis yang umum digunakan pada perengkahan minyak bumi (Weitkamp, 2000), hanya saja permasalahan mendasar pada zeolit adalah ukuran rongga yang kecil (5-10 Å) (Vaughan, 1988). Kondisi ini menyebabkan residu minyak bumi fraksi berat yang biasanya berukuran besar sulit untuk berdifusi ke dalam zeolit. Penelitian yang telah dilakukan Sriatun (2001), Bijang (2001) dan Budhyantoro (2001) menunjukkan bahwa katalis Ni-zeolit Y hanya mampu mengkonversi hidrokarbon  $C_{10}$ - $C_{17}$ , dan tidak selektif terhadap hidrokarbon yang lebih panjang dari  $C_{17}$ .

Lempung merupakan mineral alam yang melimpah di Indonesia. Informasi menurut Direktorat Sumber Daya Mineral menyatakan bahwa cadangan lempung bentonit mencapai jumlah 380.156.000 ton yang tersebar di beberapa wilayah Indonesia. Struktur lempung mempunyai lapisan yang dapat mengembang yang dengan adanya proses pertukaran kation, antar lapisan tersebut dapat disisipi dengan gugus bermuatan positif baik yang berukuran kecil atau meruah (Figueras, 1988). Jika jarak antar lapis itu dimasuki gugus berukuran besar (meruah) dan dikalsinasi akan terbentuk tiang-tiang penyangga lapisan yang biasa disebut pilar (Vansant and Cool, 1998). Adanya tiang-tiang ini menghasilkan sistim pori seperti pada zeolit. Dengan struktur terpillar ini lempung dapat bersifat lebih unggul dibanding zeolit, karena ukuran porinya lebih besar daripada zeolit, stabilitas termal tinggi, luas permukaan lebih besar dan aktivitas katalitik baru. Oleh karena itu lempung terpillar dapat menjadi material baru yang dimanfaatkan sebagai katalis selektif, zat pemisah, pengemban, adsorben dan sebagainya (Ohtsuka, 1997). Menurut Darmawan (2002) pengembanan Ni pada lempung terpillar Al dapat mengkonversi fraksi  $C_{18}-C_{25}$  dari minyak bumi. Permasalahan mendasar yang muncul adalah katalis lempung terpillar Al mempunyai keterbatasan dalam mengkonversi hidrokarbon dengan fraksi berat yang dibuktikan dengan rendahnya unjuk kerja yang hanya 20-30%. Hal ini mungkin karena keterbatasan ukuran rongga yang hanya  $18,2 \text{ \AA}$ , rendahnya luas permukaan dan stabilitas termal lempung terpillar yang hanya mencapai  $600^{\circ}\text{C}$ . Hal ini akan berakibat pada rendahnya kemampuan katalitik dan keterbatasan pemakaian ulang katalis (*reusability*).

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Yamanaka *et al*(1992), Han *et al* (1997), Kosuge and Singh (2000), Kwon *et al* (2000), Liu *et al* (2001) penggunaan sol silika oksida sebagai pilar pada lempung dapat meningkatkan luas

permukaan hingga  $850 \text{ m}^2/\text{g}$  dan stabilitas termal hingga  $800^\circ\text{C}$ . Pengguna TMA memberikan kemudahan bagi rongga untuk dimasuki larutan pemilar (Lu *et al*, 1996). Logam Ni diketahui mempunyai aktivitas hidrogenasi yang baik (Sriatun, 2001, Budhyantoro, 2001, Darmawan, 2002). Bahkan diketahui lebih baik dari Co dan Fe (Isoda, 1998). Sementara itu, Zr dan Ti telah diketahui dapat menjadi pilar yang mempunyai stabilitas termal yang tinggi (Vaughan, 1988; Vansant and Cool, 1998, Ohtsuka, 1997, Kooli and Jones, 1997). Dari informasi-informasi tersebut, dalam penelitian ini dikaji pembuatan katalis mesopori menggunakan sol silika (TEOS) dan CTMA berpengemban logam Ni agar diperoleh katalis yang mempunyai luas permukaan dan stabilitas termal tinggi.