

**SKRIPSI – TK 141581**

**REGENERASI KATALIS BEKAS DARI UNIT PROSES  
“NAPHTHA HYDROTREATER (NHT)” DENGAN  
SONIKASI DAN HIDROTERMAL**

**Oleh:**

**Ummu Dzawilhijjah  
NRP. 02211440000108**

**Thariq Ridho Firmansyah  
NRP. 02211440000132**

**DosenPembimbing:**

**Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.  
NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**Prida Novarita T., S.T., M.T.  
NIP. 1983 11 14 2015 04 2002**

**DEPARTEMEN TEKNIK KIMIA  
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI  
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER  
SURABAYA  
2018**



**FINAL PROJECT – TK 141581**

**REGENERATION OF SPENT CATALYST FROM  
“NAPHTHA HYDROTREATER (NHT)” PROCESSING  
UNIT USING ULTRASONIC AND HYDROTHERMAL**

**by:**

**Ummu Dzawilhijjah  
NRP. 02211440000108**

**Thariq Ridho Firmansyah  
NRP. 02211440000132**

**Academic Supervisor:  
Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.  
NIP. 1964 06 08 1991 02 1001**

**Prida Novarita T., S.T., M.T.  
NIP. 1983 11 14 2015 04 2002**

**DEPARTMENT OF CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY  
SEPULUH NOPEMBER INSTITUTE OF TECHNOLOGY  
SURABAYA  
2018**

# LEMBAR PENGESAHAN

## REGENERASI KATALIS BEKAS DARI UNIT PROSES “NAPHTHA HYDROTREATER (NHT)” DENGAN SONIKASI DAN HIDROTERMAL

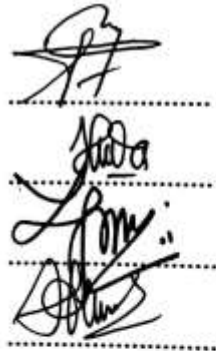
Diajukan untuk Memenuhi Salah Satu Syarat Memperoleh Gelar  
Sarjana Teknik pada  
Program Studi S-1 Departemen Teknik Kimia  
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh :

**Ummu Dzawilhijjah**                      **02211440000108**  
**Thariq Ridho Firmansyah**            **02211440000132**

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.  
(Pembimbing I)
2. Prida Novarita T., S.T., M.T.  
(Pembimbing II)
3. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.S.  
(Penguji I)
4. Hikmatun Ni'mah, S.T., M.S., Ph.D.  
(Penguji II)



Surabaya, 25 Juli 2018

# REGENERASI KATALIS BEKAS DARI UNIT PROSES “NAPHTA HYDROTREATER (NHT)” DENGAN SONIKASI DAN HIDROTHERMAL

Nama/NRP : Ummu Dzawilhijjah 02211440000108  
Thariq Ridho F. 02211440000132  
Departemen : Teknik Kimia FTI – ITS  
Dosen Pembimbing: Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.  
Prida Novarita T., S.T.,M.T.

## ABSTRAK

Katalis padat banyak digunakan untuk meningkatkan efisiensi proses pada industri kilang minyak. Salah satunya pada proses *hydrotreating* dalam unit *Naphtha Hydrotreater* (NHT). Katalis yang digunakan adalah Ni/Mo atau Co/Mo. Dalam kurun waktu tertentu, katalis mengalami deaktivasi secara bertahap sehingga dibutuhkan penggantian atau regenerasi. Regenerasi katalis merupakan salah satu cara yang dapat digunakan untuk menekan biaya pergantian katalis. Metode regenerasi katalis antara lain *leaching*, *microwave*, dan sonikasi dengan pelarut asam. Namun metode tersebut menghasilkan limbah yang dapat mencemari lingkungan. Sehingga perlu dikembangkan teknologi yang lebih ramah lingkungan, yakni dengan melakukan kombinasi sonikasi dan hidrotermal. Pada penelitian ini mempelajari pengaruh kondisi operasi (waktu dan pelarut) pada proses sonikasi serta pengaruh waktu pada proses hidrotermal terhadap penghilangan *impurities* pada katalis bekas. Penelitian diawali dengan memasukkan *spent catalyst* (Ni/Mo) dan pelarut (1/20 (w/v)) ke dalam reaktor sonikasi. Proses sonikasi dilakukan pada suhu 30°C, amplitudo 20% dan berbagai waktu sonikasi (5-45 menit). Produk terbaik hasil sonikasi dilanjutkan dengan proses hidrotermal menggunakan gas penekan N<sub>2</sub> pada tekanan 150 bar, suhu 200 °C dan berbagai waktu hidrotermal (1-3 jam). Produk solid dianalisa dengan uji *Scanning Electron Microscopy* (SEM), uji *Energy Dispersion X-ray spectroscopy* (EDX), uji *X-Ray*

*Flouroscece* (XRF), dan uji *Brunauer Emmet Teller* (BET). Dari analisa tersebut, diperoleh hasil bahwa kombinasi sonikasi dan hidrotermal mampu menurunkan kandungan pengotor pada katalis bekas. Hal ini terlihat dari analisa SEM yang menunjukkan adanya pengurangan pengotor yang ada dipermukaan katalis bekas. Pada proses sonikasi dengan pelarut aquadest, diperoleh hasil terbaik pada waktu sonikasi 25 menit. Kandungan pengotor berupa S turun dari 17,3% menjadi 1,8%, Fe dari 13,1% menjadi 2,4%, As dari 2,3% menjadi 1,3%, C dari 4.66% menjadi 4,473%berat. Sedangkan pada pelarut asam sitrat diperoleh hasil terbaik pada waktu sonikasi 20 menit. Kandungan pengotor berupa S turun dari 17,3% menjadi 1,9%, Fe dari 13,1% menjadi 3,08%, As dari 2,3% menjadi 0,4%, Ni dari 13,7% menjadi 7,2%, C 4,66% menjadi 2,838%berat. Pada proses hidrotermal penghilangan pengotor lebih selektif terhadap S, Fe, dan As. Hasil terbaik diperoleh pada waktu 2 jam hidrotermal tanpa *pre-treatment* sonikasi dengan kandungan S=9,3%, Fe=4,76%, As=0,9%, 1,5 jam (sonikasi-aquadest) dengan kandungan S=1,75%, Fe=1,075%, As=0,45% dan 3 jam (sonikasi-asam sitrat) dengan kandungan S=1,9%, Fe=0,66%, As=0%.

**Kata kunci** : Katalis Bekas, Sonikasi, Hidrotermal

# REGENERATION OF SPENT CATALYST FROM “NAPHTHA HYDROTREATER (NHT)” PROCESSING UNIT USING ULTRASONIC AND HYDROTHERMAL

**Name/NRP** : Ummu Dzawilhijjah 02211440000108  
Thariq Ridho F. 02211440000132  
**Department** : Teknik Kimia FTI – ITS  
**Academis Supervisor:** Dr. Ir. Sumarno, M.Eng.  
Prida Novarita T., S.T.,M.T.

## ABSTRACT

*Solid catalysts are widely used to improve process efficiency in oil refinery industry. One of them on hydrotreating in the unit Naphtha Hydrotreater (NHT). Catalysts used in this process are Ni/Mo or Co/Mo. In period of time, the catalyst will be deactivated which required replacement or regeneration. Regeneration of the catalyst is one way that can be used to reduce cost for catalyst replacement. The methods for catalyst regeneration such as leaching, microwave, and sonication with acid solvents. But that method produces waste that can pollute the environment. So it is necessary to develop environmentally technology, as combining sonication and hydrothermal. This study learn about effect operating condition (time and solvent) on the sonication process and time effect on hydrothermal process to removal of impurities on spent catalyst. The study begins by preparing spent catalyst (Ni/Mo) and solution (1/20 (w / v)) in sonication reactor. Then sonication process is carried out at 30°C, 20% amplitude, and various of time (4-45 minutes). The best sonicated product was continued with hydrothermal process with N<sub>2</sub> suppressor gas at 150 bar pressure, 200°C temperature, and various of hydrothermal time (1-3 hours). The solid product was analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM), Energy Dispersion X-ray spectroscopy (EDX), X-Ray Fluorescence (XRF), and Brunauer Emmet Teller (BET). From the analysis, the results obtained that combination of sonication and hydrothermal can reduce the*

*impurity content on used catalysts. It can be seen by SEM analysis that show there is a reduction impurities on the surface spent catalyst. On sonication process with aquadest as solvent, obtained the best result at 25 minutes sonication time. The impurity content of S decreased from 17,3% to 1,8%, Fe from 13,1% to 2,4%, As from 2,3% to 1,3%, C from 4,66% to 4,473%wt. While on citric acid solvent obtained the best result at 20 minutes sonication time. The impurity content of S decreased from 17,3 % to 1,9%, Fe from 13,1% to 3,08%, As from 2,3% to 0,4%, Ni from 13,7% to 7,2%, C from 4,66% to 2,838%. On hydrothermal process removal of impurities more selective on S, Fe, and As. The bes results on 2 hours hydrothermal without sonication with content of S=9,3%, Fe=4,76%, As=0,9%, 1,5 hours (sonication-aquadest) with content of S=1,75%, Fe=1,075%, As=0,45%, and 3 hours (sonication-citric acid) with content S=1,9%, Fe=0,66%, As=0%*

**Kata kunci :** *Spent Catalyst, Sonication, Hydrothermal*

## KATA PENGANTAR

Puji syukur kami panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, atas limpahan rahmat dan karunia-Nya, kami dapat menyelesaikan tugas akhir “**Regenerasi Katalis Bekas dari Unit Proses *Naptha Hydrotreater* (NHT) dengan Sonikasi dan Hidrotermal**”. Selama penyusunan laporan ini, kami banyak sekali mendapat bimbingan, dorongan, serta bantuan dari banyak pihak. Untuk itu, kami ingin mengucapkan terima kasih yang sebesar-besarnya kepada :

1. Bapak Juwari S.T., M.Eng., Ph.D., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya.
2. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng. dan Ibu Prida Novarita T., S.T., M.T. selaku Dosen Pembimbing kami, atas bimbingan, saran, dan motivasi yang telah diberikan.
3. Bapak Dr. Ir. Sumarno, M.Eng selaku Kepala Laboratorium Teknologi Material, Departemen Teknik Kimia FTI-ITS, atas semangat dan kegembiraan yang selalu diberikan kepada kami dikala kami sedang jatuh.
4. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Teknik Kimia FTI-ITS Surabaya yang telah memberikan ilmunya kepada kami.
5. Kedua orang tua kami atas doa, bimbingan, perhatian, serta kasih sayang yang selalu tercurah selama ini.
6. Teman-teman Laboratorium Teknologi Material atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya selama berada dalam satu lab kurang lebih 1 tahun.
7. Angkatan kami tercinta, keluarga besar K54. Suwun rek atas semangat yang selalu disalurkan meski tidak secara langsung. See you on top rek!
8. Seluruh pihak yang tidak dapat kami sebutkan satu persatu, yang turut membantu kami



Kami menyadari masih banyak hal yang perlu diperbaiki dalam laporan skripsi ini. Saran dan kritik yang membangun sangat kami harapkan.

Surabaya, 25 Juli 2018

Penyusun

# DAFTAR ISI

<b>HALAMAN JUDUL</b>	
<b>LEMBAR PENGESAHAN</b>	
<b>ABSTRAK</b> .....	i
<b>KATA PENGANTAR</b> .....	v
<b>DAFTAR ISI</b> .....	vii
<b>DAFTAR GAMBAR</b> .....	ix
<b>DAFTAR TABEL</b> .....	xi
<b>BAB I PENDAHULUAN</b>	
I.1 Latar Belakang.....	1
I.2 Perumusan Masalah.....	4
I.3 Tujuan Penelitian.....	5
I.4 Manfaat Penelitian.....	5
<b>BAB II TINJAUAN PUSTAKA</b>	
II.1 Katalis.....	6
II.2 Katalis Homogen.....	6
II.3 Katalis Heterogen.....	7
II.3.1 Katalis Nickel Molybdenum.....	7
II.4 Deaktivasi Katalis.....	8
II.5 Sonikasi.....	11
II.6 Hidrotermal.....	13
II.6.1 Miscibility (Kelarutan atau Pencampuran).....	15
II.6.2 Konstanta Dielektrik.....	15
II.6.3 Konstanta Disosiasi Ionik.....	16
<b>BAB III METODOLOGI PERCOBAAN</b>	
III.1 Bahan Penelitian.....	17
III.2 Peralatan Penelitian.....	17
III.2.1 Proses Sonikasi.....	17
III.2.2 Proses Hidrotermal.....	18
III.3 Variabel Penelitian.....	19
III.4 Prosedur Penelitian.....	20
III.4.1 Proses Sonikasi.....	20
III.4.2 Proses Hidrotermal.....	20

III.5 Diagram Blok .....	21
III.5.1 Diagram Blok Proses Sonikasi .....	21
III.5.2 Diagram Blok Proses Hidrotermal.....	22
III.6 Analisa Produk .....	24
<b>BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN</b>	
IV.1 Karakterisasi Katalis Bekas.....	25
IV.2 Pengaruh Sonikasi terhadap Penghilangan Impurities pada Katalis Bekas.....	27
IV.3 Pengaruh Hidrotermal terhadap Penghilangan Impurities pada Katalis Bekas.....	39
IV.4 Pengaruh Kombinasi Metode Sonikasi dan Hidrotermal pada Regenerasi Katalis Bekas.....	50
<b>BAB V KESIMPULAN DAN SARAN</b>	
V.1 Kesimpulan.....	52
V.2 Saran.....	53
<b>DAFTAR PUSTAKA .....</b>	<b>xii</b>
<b>APPENDIKS</b>	
<b>LAMPIRAN</b>	

## DAFTAR GAMBAR

<b>Gambar II.1</b>	Skema Fouling atau Coking.....	9
<b>Gambar II.2</b>	Konsep <i>Poisoning</i> Oleh Atom Sulfur pada Permukaan Logam Selama Proses Hidrogenasi <i>Ethylene</i> .....	10
<b>Gambar II.3</b>	Model Pertumbuhan Kristalit Akibat <i>Sintering</i> (A) Migrasi Atomik (B) Migrasi Kristalit ..	10
<b>Gambar II.4</b>	Skema Efek Kavitasi .....	11
<b>Gambar II.5</b>	Efek Sonikasi pada Sistem Heterogen .....	12
<b>Gambar II.6</b>	<i>Leaching</i> Kontaminan dan Partikel Tanah..	13
<b>Gambar II.7</b>	Keadaan Air saat <i>Subcritical</i> dan <i>Supercritical</i> .....	15
<b>Gambar III.1</b>	Skema Peralata Proses Sonikasi .....	17
<b>Gambar III.2</b>	Skema Peralatam Proses Hidrotermal .....	18
<b>Gambar IV.1</b>	Hasil Analisis XRF <i>Impurities</i> dengan Metode Sonikasi pad Berbagai Waktu.....	31
<b>Gambar IV.2</b>	Hasil Analisa XRF Penyusun Katalis dengan Metode Sonikasi pada Berbagai Waktu.....	34
<b>Gambar IV.3</b>	Hasil Analisa SEM dari Katalis.....	38
<b>Gambar IV.4</b>	Hasil Analisa XRF Sulfur sebagai <i>Impurities</i> dengan Metode Hidrotemal pada Berbagai Waktu.....	40
<b>Gambar IV.5</b>	Hasil Analisa XRF Besi sebagai <i>Impurities</i> dengan Metode Hidrotemal pada Berbagai Waktu.....	41
<b>Gambar IV.6</b>	Hasil Analisa XRF Nikel sebagai <i>Impurities</i> dengan Metode Hidrotemal pada Berbagai Waktu.....	42
<b>Gambar IV.7</b>	Hasil Analisa XRF Vanadium sebagai <i>Impurities</i> dengan Metode Hidrotemal pada Berbagai Waktu .....	43
<b>Gambar IV.8</b>	Hasil Analisa XRF Arsenik sebagai <i>Impurities</i> dengan Metode Hidrotemal pada Berbagai	

	Waktu.....	44
<b>Gambar IV.9</b>	Hasil Analisa XRF Penyusun Katalis dengan Metode Hidrotermal Berbagai Waktu .....	46
<b>Gambar IV.10</b>	Hasil Analisa SEM dari Katalis dengan Metode Hidrotermal.....	49

## DAFTAR TABEL

<b>Tabel II.1</b>	Mekanisme Deaktivasi Katalis .....	8
<b>Tabel II.2</b>	Properti Air pada Berbagai Kondisi.....	14
<b>Tabel IV.1</b>	Hasil Analisa XRF Katalis Bekas.....	25
<b>Tabel IV.2</b>	Hasil Analisa EDX Katalis Bekas.....	26
<b>Tabel IV.3</b>	Perbandingan Hasil Analisis Unsur Ni dan Mo Metode Sonikasi .....	35
<b>Tabel IV.4</b>	Perbandingan Hasil Analisa EDX Metode So- nikasi.....	36
<b>Tabel IV.5</b>	Perbandingan Hasil Analisa BET Metode So- nikasi.....	39
<b>Tabel IV.6</b>	Perbandingan Hasil Analisa EDX Metode Hi- drotermal.....	48
<b>Tabel IV.7</b>	Perbandingan Hasil Analisa BET Metode Hi- drotermal.....	50

# BAB I

## PENDAHULUAN

### I.1. Latar Belakang

Pada industri kilang minyak, katalis padat banyak digunakan untuk meningkatkan efisiensi proses (Stanislaus dan Marafi, 2008). Katalis memiliki komposisi bahan kimia seperti logam, oksida logam, logam sulfida dan lain-lain yang dapat mempermudah pembentukan hidrokarbon sehingga menghasilkan produk yang diinginkan dengan selektivitas tinggi (Shen dkk, 2012). Salah satu contoh penggunaannya adalah pada proses *hydrotreating* dalam unit *Naphtha Hydrotreater* (NHT). Katalis yang biasa digunakan adalah Ni/Mo atau Co/Mo. Katalis ini berfungsi untuk meningkatkan penghilangan kandungan zat pengotor yang tidak diinginkan seperti senyawa sulfur, nitrogen, serta logam melalui reaksi hidrodeshulfurisasi (HDS), hidrogenitrogenasi (HDN) dan hidrodemetalisasi (HDM) (Ferella dkk, 2011).

Dalam kurun waktu tertentu, katalis akan mengalami deaktivasi secara bertahap dan dibutuhkan penggantian atau regenerasi (Alizadeh dan Haghlesan, 2016). Deaktivasi katalis merupakan penurunan aktivitas katalitik dan atau selektivitas seiring dengan waktu pemakaian. Fenomena tersebut disebabkan oleh terjadinya perubahan struktur dan kondisi katalis akibat berinteraksi dengan zat pengotor dalam aliran umpan. Hal ini merupakan permasalahan serius yang dihadapi dalam industri karena biaya yang dikeluarkan untuk mengganti katalis mahal (Gumerov dkk, 2016). Menurut Bartholomew (2011), faktor yang menyebabkan deaktivasi katalis terdiri dari 6 macam yaitu: 1) Keracunan (*poisoning*); 2) Pembentukan deposit (*fouling*); 3) Perubahan terhadap luas permukaan katalitik akibat panas (*thermal degradation*); 4) Perubahan secara mekanik akibat erosi atau penghancuran (*attrition/crushing*); 5) Pembentukan senyawa uap dan atau leaching disertai perpindahan dari permukaan katalis atau partikel; 6) Reaksi uap-padat dan atau padat-padat. Akan tetapi,

faktor yang sering menyebabkan deaktivasi katalis adalah pembentukan deposit, keracunan (*poisoning*) atau *thermal degradation* (Trimm, 2001).

Beberapa contoh racun yang menyebabkan deaktivasi katalis pada industri kilang minyak adalah Nikel (Ni), Vanadium (V), Arsenik (As), Besi (Fe), Sulfur (S) dan Karbon (C) (Bartholomew, 2001; Dufresne, 2007; Guichard dkk, 2009). Deaktivasi katalis akibat keracunan melibatkan proses chemisorption karena adanya interaksi yang kuat dengan aliran umpan dengan active sites dari katalis. Hal ini menyebabkan zat pengotor atau racun yang berasal dari aliran umpan tersebut terakumulasi dan bersaing satu sama lain untuk mendapatkan ruang pada permukaan katalis. Secara fisik, racun tersebut menghalangi atau menutupi permukaan atau sisi adsorpsi katalis dan juga dapat menyebabkan perubahan struktur pada permukaan katalis (Trimm, 2001).

Regenerasi katalis merupakan proses yang melibatkan katalis bekas untuk membuatnya dapat digunakan kembali (Gumerov dkk, 2016). Hal ini sangat penting karena karena katalis bekas termasuk kedalam limbah yang berbahaya (limbah B3) apabila dibuang ke lingkungan (Furimsky, 1996). Selain itu, regenerasi katalis bekas lebih menguntungkan untuk menghemat biaya pembelian katalis baru (Gumerov dkk, 2016).

Beberapa penelitian mengenai metode untuk regenerasi katalis bekas antara lain Stanislaus dan Marafi (2011) melakukan ekstraksi logam berupa Mo, V, Ni dan Co pada katalis bekas *hydroprocessing* menggunakan metode sonikasi disertai *leaching* dengan asam. Asam yang digunakan adalah asam inorganik ( $H_2SO_4$ ) dan asam organik (asam sitrat). Hasil yang diperoleh adalah ekstraksi menggunakan asam sitrat lebih baik dari pada asam sulfat. Kemudian hasil ekstraksi logam (Mo, V, Ni) dengan sonikasi disertai *leaching* memberikan hasil *recovery* lebih dari 95% pada suhu rendah ( $T=60^\circ C$ ) dan waktu yang singkat. Soares dan Pinto, (2012) melakukan ekstraksi *molybdenum* dari katalis bekas proses desulfurisasi (Ni/Mo atau Co/Mo) dengan menggunakan metode sonikasi dan *microwave*. Sonikasi yang



dilakukan disertai *leaching* dengan larutan NaOH 10 g/L dan menghasilkan larutan Mo sebanyak 66% setelah 10 menit untuk Ni/Mo dan Co/Mo. Kemudian, dengan *microwave* (4 cycle dengan waktu 30 detik), *leaching* Mo mencapai 89% dan 91% untuk Ni/Mo dan Co/Mo. Alizadeh dan Haghlesan, (2016) melakukan reaktivasi katalis bekas industri dengan metode sonikasi dalam produksi *styrene* dengan membandingkan hasil yield dari *styrene* yang diperoleh dengan katalis bekas regenerasi dengan sonikasi dan katalis baru. Hasilnya adalah regenerasi katalis dengan menggunakan ultrasonik menghasilkan luas permukaan yang lebih tinggi sebesar 3,86 m<sup>2</sup>/gr dari pada katalis baru sebesar 2,04 m<sup>2</sup>/gr. Lin dkk, (2017) melakukan proses optimisasi regenerasi katalis bekas (karbon aktif yang berisi zinc acetate) dengan menggunakan metode sonikasi dan *microwave*. Luas permukaan yang diperoleh sebesar 1263 m<sup>2</sup>/g dan total volume pori-pori sebesar 1,28 mL/g pada kondisi optimum (T=878,2°C; t=13,7 min; water mist flow rate = 1,7 mL/min). Penelitian tersebut menyimpulkan bahwa metode sonikasi lebih baik daripada *microwave*.

Metode ramah lingkungan yang lainnya adalah menggunakan air subkritis atau superkritis. Osada, dkk (2008) melakukan regenerasi katalis Ru/TiO<sub>2</sub> akibat teracuni oleh sulfur dengan menggunakan air subkritis dan air superkritis pada kondisi operasi tekanan 25-40 MPa dan suhu 250-400°C. Dari penelitian tersebut diperoleh hasil sulfur yang hilang mencapai 83% pada kondisi operasi 300°C dan waktu 200 menit. Penghilangan sulfur pada regenerasi katalis bekas menggunakan air subkritis lebih baik dari pada air superkritis. Menurut Hunter, (2008) air pada suhu tinggi (T=150-350°C) dapat digunakan sebagai media reaksi yang baik. Dengan adanya CO<sub>2</sub> terlarut akan menghasilkan asam karbonat yang memiliki pH rendah akan meningkatkan laju reaksi pada air bertekanan tinggi, di atas titik didih dan dibawah suhu kritis. Teknologi ini memiliki keunggulan diantaranya tidak beracun, tidak mudah terbakar, murah dan dapat diperbarui. Selain itu, CO<sub>2</sub> juga lebih ramah lingkungan dari pada asam yang lainnya dan tidak memerlukan netralisasi.

Dari beberapa penelitian terdahulu, metode sonikasi telah terbukti dapat meningkatkan luas permukaan pada katalis bekas. Proses hidrotermal juga telah terbukti dapat menjadi pelarut yang baik untuk proses penghilangan sulfur pada katalis bekas. Oleh karena itu, kombinasi metode sonikasi dan hidrotermal dapat menjadi metode alternatif dalam proses regenerasi katalis bekas.

## **I.2. Perumusan Masalah**

Katalis Ni/Mo dapat teracuni oleh senyawa sulfur, nitrogen serta logam (V, Ni, As dan Fe) yang berasal dari aliran umpan pada proses hydrotreating. Mula-mula racun akan teradsorpsi secara fisik dan menutupi permukaan katalis. Akibat chemisorption yang kuat menyebabkan perubahan kemampuan atom pada permukaan katalis untuk menyerap molekul reaktan sehingga dapat menutupi akses dari reaktan, memperlambat difusi permukaan dan menyebabkan perubahan struktur permukaan. Hal inilah yang menyebabkan penurunan aktivitas pada katalis sehingga diperlukan adanya regenerasi, mengingat katalis bekas merupakan salah satu limbah berbahaya (limbah B3). Selain itu, regenerasi katalis dapat menghemat biaya untuk pembelian katalis baru.

Pada proses sonikasi, efek dari gelembung kavitasasi pada sistem padat-cair dapat membentuk *microjet* dengan tekanan dan suhu tinggi akan menabrak atau memberi gangguan pada dinding permukaan zat padat dalam hal ini permukaan katalis bekas sehingga menyebabkan terjadinya fragmentasi. Hasil yang diberikan adalah sonikasi dapat meningkatkan luas permukaan dari active sites dari katalis bekas sehingga mempermudah proses pelarutan atau ekstraksi.

Dalam proses hidrotermal telah terbukti bahwa air subkritis dapat digunakan untuk menghilangkan sulfur atau racun pada katalis. Air pada suhu dan tekanan tinggi memiliki ikatan hidrogen yang tidak stabil dan pergerakan molekul yang tinggi. Massa jenis dan konstanta dielektrik pada air juga menurun sehingga mengubah perilaku air menjadi pelarut non-polar yang

baik bagi senyawa organik. Terlebih lagi, dengan adanya gas penekan dalam air subkritis mampu meningkatkan pembentukan ion  $H^+$  atau  $H_3O^+$  dan laju reaksi. Sehingga, kombinasi metode sonikasi dan hidrotermal sebagai solusi alternatif regenerasi katalis bekas yang ramah lingkungan.

### **I.3. Tujuan Penelitian**

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. Mempelajari pengaruh kondisi operasi pada proses sonikasi (waktu, dan jenis pelarut) terhadap kemampuan penghilangan *impurities* pada katalis bekas.
2. Mempelajari pengaruh waktu operasi hidrotermal terhadap kemampuan penghilangan *impurities* pada katalis bekas.
3. Mempelajari pengaruh kombinasi metode sonikasi dan hidrotermal pada regenerasi katalis bekas.

### **I.4. Manfaat Penelitian**

Adapun manfaat dari penelitian ini adalah :

1. Penelitian ini diharapkan dapat mengetahui pengaruh metode sonikasi dan hidrotermal pada regenerasi katalis bekas.
2. Penelitian ini diharapkan dapat menjadi salah satu teknologi untuk regenerasi katalis bekas yang lebih ramah lingkungan.
3. Penelitian ini diharapkan mampu mengurangi jumlah limbah katalis bekas yang dibuang ke lingkungan.
4. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi pada proses regenerasi katalis bekas.
5. Penelitian ini diharapkan dapat memberikan kontribusi dalam dunia industri sehingga dapat memperkecil biaya dalam penggunaan katalis.

## **BAB II**

### **TINJAUAN PUSTAKA**

#### **II.1. Katalis**

Katalis merupakan suatu zat yang ditambahkan pada suatu reaksi kimia untuk mempercepat reaksi tanpa mengubah reaksi dengan cara menurunkan energi aktivasi dan tidak mengubah nilai kesetimbangan. Dalam penurunan energi aktivasi ini, maka energi minimum yang dibutuhkan untuk terjadinya tumbukan berkurang sehingga terjadinya reaksi berjalan cepat (Gates, 1992).

Katalis terbagi menjadi dua jenis yaitu homogen dan heterogen. Katalis homogen adalah katalis yang fasanya sama dengan zat yang akan dikatalis, kebanyakan dalam fasa cair. Sedangkan katalis heterogen adalah katalis yang memiliki fase berbeda dengan zat yang akan dikatalisis.

Parameter untuk menilai baik atau buruknya suatu katalis dapat dilihat sebagai berikut:

- Selektivitas yang tinggi terhadap produk yang diinginkan dan dapat meminimalisir produk samping
- Katalis mampu mencapai kecepatan reaksi pada kondisi reaksi yang diinginkan
- Stabil pada kondisi reaksi tertentu dalam jangka waktu yang lama atau memungkinkan untuk diregenerasi sehingga dapat digunakan kembali.

(Ertl dan Knözinger, 1991)

#### **II.2. Katalis Homogen**

Katalis homogen merupakan katalis yang fasanya sama dengan zat yang akan dikatalis, kebanyakan fasa cair. Katalis ini dapat berupa katalis asam-basa atau katalis senyawa logam transisi (Gates, 1992). Katalis homogen sering digunakan dalam reaksi senyawa organik seperti reaksi asetilasi gliserol (Khayoon dan Hameed, 2011). Keunggulan katalis ini yaitu aktif pada suhu

rendah dan keadaan awalnya dapat dipelajari sebelum reaksi (Kazansky, 1983).

Katalis homogen sering digunakan pada industri untuk proses katalisis reaksi eksotermis karena mudah menghilangkan panas dari sistem (Gates, 1992). Kelemahan dari katalis homogen yaitu sulit dipisahkan dengan produk karena fasanya yang sama, sangat sensitif pada perubahan temperatur, udara, dan kelembapan (Ertl dan Knözinger, 1991). Tambahan pula, katalis ini bersifat korosif sehingga dapat mencemari lingkungan (Hinze dkk, 2009).

### **II.3. Katalis Heterogen**

Katalis heterogen merupakan katalis yang memiliki fase berbeda dengan zat yang akan dikatalisis. Berbeda dengan katalis homogen, katalis heterogen biasanya berupa padatan (Pranjoto, 2007). Pada reaksinya, sisi aktif pada permukaan katalis heterogen akan bereaksi dengan reaktan. Salah satu kelemahan katalis heterogen adalah tidak semua permukaan katalis yang memiliki sisi aktif mempunyai tingkat keaktifan yang sama (Gates, 1992). Akan tetapi, kelebihanannya mudah dipisahkan dari produk dan dapat diregenerasi untuk digunakan kembali (Rispiandi, 2011). Katalis ini juga memiliki stabilitas termal yang cukup tinggi, sehingga reaksi atau regenerasi katalis dapat dilakukan pada suhu tinggi (Gates, 1992).

#### **II.3.1. Katalis Nickel Molybdenum**

Katalis Molybdenum (Mo) dengan promotor *Nickel* (Ni) atau *Cobalt* (Co) dan *support*  $Al_2O_3$  adalah katalis yang sering digunakan pada proses di industri perminyakan unit *Hydrotreating* (HDT) khususnya pada proses Hidrodesulfurisasi (Lai et al., 2008). *Hydrotreating* merupakan proses hidrogenasi katalitik untuk menjenuhkan hidrokarbon dan menghilangkan sulfur, nitrogen, oksigen, dan logam dari aliran proses. Katalis pada proses ini disintesis dalam bentuk oksida dan diaktifkan dengan menambahkan sulfida pada proses sulfidasi (Gruia, 2006).

Katalis *hydrotreating* yang telah aktif memiliki senyawa NiMoS (Topsøe et al, 1981).

#### II.4. Deaktivasi Katalis

Deaktivasi katalis merupakan peristiwa berkurangnya aktivitas katalitik dan atau selektivitas katalis seiring berjalannya waktu. Deaktivasi katalis ini disebabkan oleh beberapa cara yaitu chemical, mechanical, dan thermal. Menurut (Argyle & Bartholomew, 2015) deaktivasi katalis dikelompokkan menjadi 6 kelompok :

**Tabel II.1** Mekanisme Deaktivasi Katalis

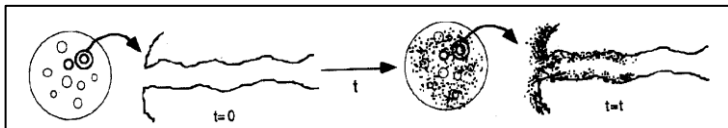
<b>Mekanisme</b>	<b>Tipe</b>	<b>Deskripsi</b>
<i>Poisoning</i>	<i>Chemical</i>	Akibat adsorpsi kimia ( <i>chemisorption</i> ) yang kuat dari suatu spesies yang menutupi atau menghalangi situs katalitik pada saat reaksi katalitik
<i>Fouling</i>	<i>Mechanical</i>	Pengendapan secara fisik (Deposit) dari suatu spesies pada permukaan katalitik dan pori-pori katalis
<i>Thermal Degradation and Sintering</i>	<i>Thermal/Chemical</i>	Berkurangnya luas permukaan katalitik, area pendukung, dan reaksi pendukung fase aktif akibat induksi termal
<i>Vapor Formation</i>	<i>Chemical</i>	Reaksi antara gas dengan katalis yang menghasilkan senyawa volatil
<i>Vapor-Solid and Solid-Solid Reaction</i>	<i>Chemical</i>	Reaksi antara uap, fase pendukung atau promotor katalitik yang menghasilkan fase tidak aktif
<i>Attrition/Crushing</i>	<i>Mechanical</i>	Berkurangnya struktur katalitik akibat abrasi; berkurangnya luas permukaan internal akibat

		induksi mekanik terhadap partikel katalis
--	--	---

(Argyle & Bartholomew, 2015)

Menurut (Trimm,2001) faktor-faktor yang sering mempengaruhi deaktivasi katalis adalah *fouling*, *poisoning*, dan *sintering*. *Fouling* adalah pengendapan atau deposisi suatu spesies secara mekanik (fisik) dari fase fluida ke dalam permukaan katalis yang menyebabkan berkurangnya aktivitas katalis akibat penyumbatan pori. Umumnya *fouling* disebabkan oleh pembentukan *coke*/kokas. Karbon biasanya merupakan produk dari hasil dari disproporsionasi CO sedangkan kokas dihasilkan dari dekomposisi hidrokarbon pada permukaan katalis dan biasanya terdiri atas hidrokarbon berat terpolimerisasi (Trimm, 2001).

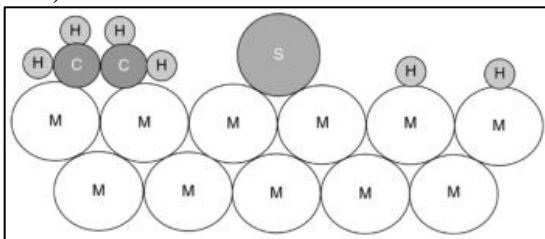
Menurut Menon, reaksi katalitik yang disertai pembentukan karbon atau kokas dapat diklasifikasikan menjadi dua macam yaitu *coke-sensitive* atau *coke-insensitive*. Pada *coke-sensitive*, kokas yang tidak bereaksi akan terdeposit pada situs aktif yang dapat menurunkan aktivitas katalitik. Sedangkan *coke-insensitive*, kokas reaktif yang terbentuk terlebih dahulu pada sisi aktif dan mudah dihilangkan dengan hydrogen atau agen gasifikasi lainnya (Trimm, 2001). Ilustrasi fouling dapat digambarkan seperti gambar dibawah ini :



**Gambar II.1** Skema *Fouling* atau *Coking*. Ilustrasi dicuplik dari Fogler 3rd-Ed (1999)

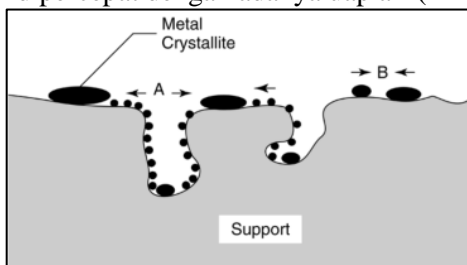
*Poisoning* merupakan cara deaktivasi katalis secara *chemical*. *Poisoning* disebabkan oleh adsorpsi kimia (*chemisorption*) yang dapat berasal dari reaktan, produk atau impurities pada sisi katalis yang kosong. Mekanismenya diawali dengan teradsorpsi atom/molekul racun secara fisik, kemudian

akan menutupi sisi aktif katalis. Hal ini menyebabkan perubahan struktur pada katalis dan memungkinkan perubahan properti atau sifat katalis. Kemudian dengan adanya ikatan kimia dapat mengubah kemampuan atom pada katalis. Racun yang teradsorpsi menutupi akses kerja katalis dan akan menghambat atau memperlambat difusi permukaan dari reaktan yang teradsorpsi (Trimm, 2001).



**Gambar II.2** Konsep *poisoning* oleh atom sulfur pada permukaan logam selama proses hidrogenasi *ethylene*

Sintering merupakan cara deaktivasi katalis secara induksi termal. Hal ini disebabkan karena pertumbuhan kristal sehingga luas permukaan katalis berkurang, runtuhnya area pendukung dan pori-pori kristalisasi fase aktif. Secara umum, mekanisme sintering dipercaya banyak didominasi oleh: migrasi kristal, migrasi *atomic*, dan transportasi uap (*vapor transport*) pada suhu yang sangat tinggi. Sintering biasanya berlangsung pada reaksi suhu tinggi (>500°C) dan dipercepat dengan adanya uap air (Trimm, 2001).

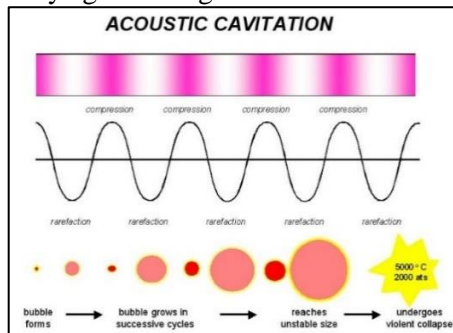


**Gambar II.3** Model Pertumbuhan Kristalitik Akibat Sintering (A) Migrasi Atomik (B) Migrasi Kristalitik



## II.5. Sonikasi

Sonikasi merupakan metode mengubah sinyal listrik menjadi gelombang ultrasonik yang digunakan pada suatu bahan atau sample dengan alat bernama sonikator dengan frekuensi gelombang antara 20 kHz – 500 MHz. Pada saat gelombang ultrasonik melalui suatu medium cair, akan mengalami fenomena kavitasi yang disebabkan intensitas bunyi yang tinggi. Kavitasi adalah peristiwa terbentuknya *micro-bubble* di dalam cairan yang dihasilkan oleh banyaknya energi suara yang berdifusi ke dalam liquid. Pada fenomena ini terdiri dari siklus kompresi (compression) dan ekspansi (rarefaction). fenomena ini akan terus terjadi hingga gelembung menjadi tidak stabil akibat suhu dan tekanan didalam gelembung sangat besar sampai akhirnya pecah (Suslick, 1994). Dibawah ini digambarkan skema pertumbuhan hingga terpecahnya gelembung.



**Gambar II.4** Skema Efek Kavitasi (Suslick, 1994)

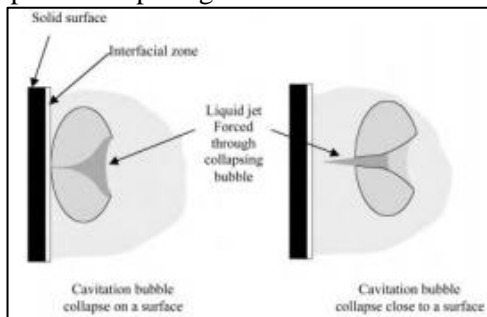
Dalam penerapannya, sonikasi terbagi menjadi 2 jenis, yaitu *direct sonication* dimana *probe* langsung dimasukkan ke dalam larutan sampel dan *indirect sonication* dimana *probe* tidak berkontak langsung dengan larutan sampel.

Kavitasi gelembung yang terbentuk dari ultrasonik menimbulkan berbagai efek dalam media cair tergantung pada jenis sistem dimana ia dihasilkan. Sistem pada proses sonikasi terbagi menjadi sistem homogen, heterogen. Sistem homogen

adalah sistem yang terdiri dari campuran 2 bahan atau lebih dalam fase yang sama. misalnya sejumlah kecil garam NaCl dimasukkan ke dalam air, garam perlahan akan menghilang. Sedangkan sistem heterogen adalah sistem yang terdiri dari 2 bahan atau lebih yang memiliki fase yang berbeda, misalnya pasir yang dimasukkan ke dalam air. Sistem ini merupakan suatu campuran dengan fase yang berbeda, yaitu pasir dalam fase padat dan air dalam fase cair. Karakteristik sistem heterogen antara lain :

- Ada bidang batas antar komponen penyusunnya
- Komposisi komponen penyusun disetiap bagian campurannya tidak sama
- Komponen padat akan memisah jika didiamkan

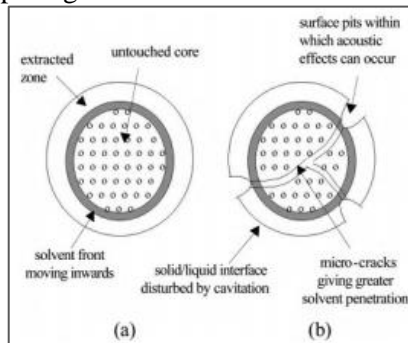
Pecahnya gelembung kavitasi pada atau dekat dengan permukaan padatan pada sistem heterogen solid liquid akan membentuk microjet dengan tekanan tinggi yang akan menabrak atau mengganggu dinding permukaan solid sehingga terjadi fragmentasi. Dapat dilihat pada gambar dibawah ini :



**Gambar II.5** Efek Sonikasi pada Sistem Heterogen (Mason & Lorimer, 2002)

Pada proses *leaching* tanpa sonikasi hanya terjadi proses difusi dari dalam matriks sampel ke media *leaching* yang dapat melarutkan analit (hanya melarutkan pengotor yang ada di permukaan solid). Dengan menggunakan sonikasi yang membuat permukaan solid mengalami fragmentasi, sehingga larutan analit dapat masuk ke bagian dalam solid sehingga memudahkan untuk

melarutkan pengotor yang ada pada solid secara mendalam. Hal ini seperti terlihat pada gambar dibawah ini :



**Gambar II.6** *Leaching* Kontaminan dari Partikel Tanah : (a) *leaching*; (b) *leaching* dengan sonikasi (Mason & Lorimer, 2002)

Metode sonikasi yang dihubungkan dengan kinetika *leaching* dapat meningkatkan efisiensi melalui peningkatan proses difusi analit yang terdapat dalam matriks ke daerah luar sampel. Sonikasi juga memiliki peranan penting ketika terjadi batasan dari ikatan analit pada suatu matriks yang tidak dapat ditembus media *leaching*, akan tetapi dengan adanya sonikasi maka batasan analit yang terdapat dalam matriks dapat di ekstrak oleh media *leaching* yang digunakan. Pemilihan media *leaching* ditentukan berdasarkan kelarutan yang selektif dari analit target (Mason & Lorimer, 2002)

## II.6. Hidrotermal

*Hot Compressed Water* (HCW) merupakan air yang berada pada daerah *subcritical* (di antara titik didih dan titik kritis) dan *supercritical* (di atas titik kritis). Air pada kondisi ini mempunyai sifat fisik yang jauh berbeda dengan air pada kondisi lingkungan (Arai, 2002). Air yang memiliki suhu lebih tinggi dibanding titik didihnya dapat diaplikasikan untuk proses ekstraksi. Saat air mendekati suhu kritis, senyawa non-polar dan non-ionik akan mudah dilarutkan dan diekstraksi. Air dapat melarutkan senyawa

non-polar dari substrat dengan cara berinteraksi dengan substrat dan mengurangi kekuatan pengikatan (Brunner, 2009)

Pada kondisi kritis (nilai yang umum untuk pelarut normal) sifat elektrokimia dari air akan mengalami perubahan dimana nilai momen dipolnya akan berkurang. Selain itu, nilai kepolaran air pada kondisi kritis sama seperti aseton. Nilai pH yang berkurang sekitar 3 pada suhu mendekati kritis akan memberikan banyak ion hydronium untuk reaksi katalis-asam. Tepat dibawah suhu kritis, produk ionik berubah dan mendekati kritis dan superkritis air menjadi senyawa yang jauh lebih sedikit terionisasi. Reaktivitas air meningkat di sekitar titik kritis dengan atau tanpa katalis (Brunner, 2014). Dengan begitu, air bertekanan yang mendekati suhu kritis dapat digunakan untuk membersihkan kotoran (*soil*), PAH, hidrokarbon dan logam (Brunner, 2009).

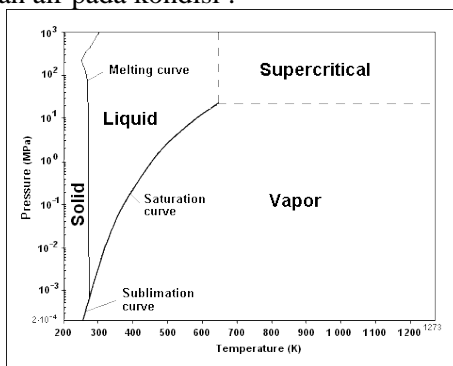
**Tabel II.2** Properti Air pada Berbagai Kondisi

<b>Parameter</b>	<b>Air normal</b>	<b>Air Subkritis</b>	<b>Air Superkritis</b>
<b>Suhu (K)</b>	298	523	673
<b>Tekanan (bar)</b>	1	50	250-500
<b>Densitas, <math>\rho</math> (g cm<sup>-3</sup>)</b>	1	0,80	0,17-0,58
<b>Konstanta dielektrik, <math>\epsilon</math> (F m<sup>-1</sup>)</b>	78,5	27,1	5,9-10,5
<b>Produk ionic, <math>pK_w</math></b>	14,0	11,2	19,4-11,9
<b>Kapasitas panas <math>C_p</math> (kJ kg<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	4,22	4,86	13,0-6,8
<b>Viskositas dinamik, <math>\eta</math> (mPa s)</b>	0,89	0,11	0,03-0,07
<b>Konduktifitas panas (mW m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>)</b>	608	620	160-438

(Wahyudiono *et al.*, 2013)

Air pada kondisi suhu tinggi dimulai pada  $T=100^\circ\text{C}$  (373,15 K). Air superkritis adalah air pada kondisi suhu lebih tinggi dari suhu kritis yaitu  $T=647,096$  K ( $373,946^\circ\text{C}$ ) dan tekanan lebih

tinggi dari tekanan kritis yaitu ( $P=22,064$  MPa). Massa jenis air pada suhu diluar kritis dapat berada dibawah massa jenis kritis yaitu ( $\rho=0,322$  g/cm<sup>3</sup>) yang dalam hal ini tidak seperti massa jenis zat cair pada umumnya. Variasi dari massa jenis ini akan mempengaruhi jalannya reaksi dan kinetika reaksi air. Berikut adalah keadaan air pada kondisi :



**Gambar II.7** Keadaan Air saat *Subcritical* dan *Supercritical*

### II.6.1 Miscibility (Kelarutan atau Pencampuran)

Air pada kondisi standar ( $T=25^{\circ}\text{C}$ ,  $P=0,1$  MPa) merupakan pelarut yang kurang baik bagi hidrokarbon dan gas, akan tetapi menjadi pelarut yang baik bagi garam karena memiliki konstanta dielektrik sebesar 78,5 dan massa jenis yang tinggi yaitu 997 kg/m<sup>3</sup>. Pada kondisi hidrotermal, air merupakan pelarut yang baik untuk senyawa organik dan gas. Hal ini dikarenakan menurunnya konstanta dielektrik dan massa jenis air. Air pada kondisi hidrotermal sangat baik untuk reaksi senyawa organik dengan gas seperti oksidasi senyawa organik dengan oksigen dan udara. Hal ini dikarenakan air pada kondisi hidrotermal dapat melarutkan gas dengan sempurna (Kruse & Dinjus, 2007).

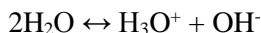
### II.6.2 Konstanta Dielektrik

Konstanta dielektrik adalah bilangan tanpa dimensi yang menjelaskan kemampuan pelarutnya terpolarisasi oleh medan

listrik. Konstanta dielektrik yang lebih tinggi sering dikaitkan dengan kemampuan untuk melarutkan senyawa polar. Air memiliki nilai konstanta dielektrik lebih tinggi dari zat cair lainnya karena polaritas dan asosiasi molekul akibat ikatan hydrogen. Nilai konstanta dielektrik meningkat pada beberapa zat. Namun untuk air, konstanta dielektrik pada suhu tinggi mengalami penurunan, seiring dengan penurunan massa jenis dan tingkat ikatan hydrogen (Brunner, 2014).

### **II.6.3 Konstanta Disosiasi Ionik**

Pada kondisi hidrotermal, air akan terdisosiasi menjadi ion positif dan negatif. Berikut adalah reaksinya :



Kesetimbangan sangat penting bagi reaksi elektrokimia pada hidrotermal dan air superkritis. Karena hidrasi proton yang dihasilkan lengkap, reaksi ini dapat digunakan sebagai model representatif bagi fase cair dan uap. Jumlah dari  $\text{H}^+$  dan  $\text{H}_3\text{O}^+$  secara teori adalah dua kali lipat dari potensi air pada berbagai suhu dan tekanan (Brunner, 2014).

## BAB III

### METODOLOGI PERCOBAAN

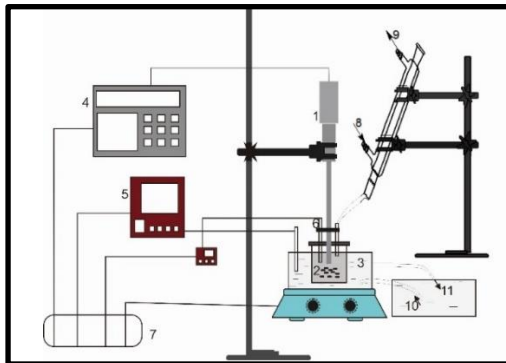
Penelitian ini diawali dengan menyiapkan *spent catalyst* dalam pelarut dengan perbandingan (1/20 (w/v)), kemudian dilanjutkan dengan proses sonikasi dan hidrotermal. Setelah dilakukan proses sonikasi dan hidrotermal, sampel dari masing-masing metode dipisahkan antara solid dan liquid untuk dianalisis. Produk solid dianalisa dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *X-Ray Fluorescence* (XRF), *Energy Dispersion X-ray spectroscopy* (EDX), dan *Brunauer Emmet Teller* (BET).

#### III.1. Bahan Penelitian

1. Katalis Bekas (*Spent Catalyst*) *Nickel Molybdenum* DN-3100 unit NHT Pertamina RU IV Cilacap
2. *Aquadest*
3. *Citric Acid Monohydrate* (Merk : Merck) dengan konsentrasi 1 % wt
4. *Pressurized Gas* : N<sub>2</sub> UHP (PT. Aneka Gas Industri)

#### III.2. Peralatan Penelitian

##### III.2.1. Proses Sonikasi



**Gambar III.1** Skema Peralatan Proses Sonikasi

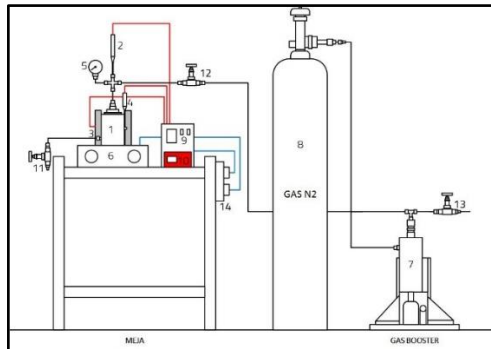
**Keterangan:**

1. *Probe ultrasonic*
2. Reaktor
3. *Water bath*
4. *Generator Ultrasonik*
5. Thermostat
6. *Termocouple*
7. Sumber Listrik
8. Air pendingin masuk
9. Air pendingin keluar
10. Air masuk
11. Air keluar

**Spesifikasi :**

Alat ultrasonik: *high-intensity ultrasonic processor VCX 500 Sonics and Materials Inc (500 W, 20 kHz, 50% Amplitude)* dilengkapi dengan *Titanium Alloy probe transducer*. Konverter dibuat dari *piezoelectric lead zirconate titanate crystals*.

**III.2.2. Proses Hidrotermal**



**Gambar III.2** Skema Peralatan Proses Hidrotermal

**Keterangan:**

- a. Reaktor Hidrotermal
- b. *Thermocouple* di Reaktor



- c. *Heater*
2. *Thermocouple di Heater*
3. *Pressure Gauge*
4. *Hot Plate*
5. *Gas Booster*
6. Tabung N<sub>2</sub>
7. *Temperature Controller*
8. *Temperature Heater*
9. *Valve* menuju Udara
10. *Valve* menuju Reaktor
11. *Valve* menuju Udara
12. Sumber Listrik

### **Spesifikasi :**

Reaktor yang digunakan pada penelitian ini adalah reaktor yang terbuat dari *stainless steel type 316*. Dimensi dari reaktor adalah diameter luar ½ in, diameter dalam 3,8 cm, panjang 4,5cm, dan volume 50 mL. Reaktor dilengkapi dengan thermocouple tipe K dengan ukuran 1/16 in. Sebagai indikator tekanan digunakan *pressure gauge* (Tecsis Germany) dengan pembacaan tekanan maksimum 400 bar. Gas Nitrogen *Ultra High Pressure (UHP)* sebagai *pressurizer fluid* diperoleh dari PT. Aneka Gas Industri, Surabaya.

### **III.3. Variabel Penelitian**

Variabel penelitian yang digunakan pada penelitian ini adalah:

a. Proses sonikasi :

- |                  |   |
|------------------|---|
| Variabel tetap : |   |
| Konsentrasi      | : Perbandingan konsentrasi <i>spent catalyst</i> dalam pelarut 1:20 (w/v) |
| Temperatur       | : 30 °C   |
| Amplitudo        | : 20%   |

Variabel berubah :

- |               |                                   |
|---------------|-----------------------------------|
| Waktu (menit) | : 5 ; 10 ; 15 ; 20 ; 25 ; 30 ; 45 |
|---------------|-----------------------------------|

Pelarut : *Aquadest* dan Asam sitrat (konsentrasi 1% wt)

b. Proses hidrotermal :

Variabel tetap :  
Tekanan : 15 MPa  
Gas Penekan : N<sub>2</sub>  
Temperatur : 200 °C

Variabel berubah :

Sampel : Katalis Bekas,  
Produk Sonikasi-Asam Sitrat 20 menit  
Produk Sonikasi-*Aquadest* 25 menit  
Waktu (jam) : 1 ; 1,5 ; 2 ; 2,5 ; 3

### III.4. Prosedur Penelitian

#### III.4.1. Proses Sonikasi

1. Membuat campuran antara *spent catalyst* dan pelarut dengan perbandingan 1:20 (w/v).
2. Memasukan *spent catalyst* dan pelarut ke dalam reaktor sonikasi dengan perbandingan 1:20 (w/v).
3. Meletakkan reaktor ke dalam ultrasonik *horn* pada suhu 30°C dan amplitudo 20%.
4. Melakukan sonikasi sesuai variabel waktu yang telah ditentukan. Menyaring dan mengeringkan produk hasil sonikasi.
5. Melakukan analisa untuk produk solid hasil sonikasi.

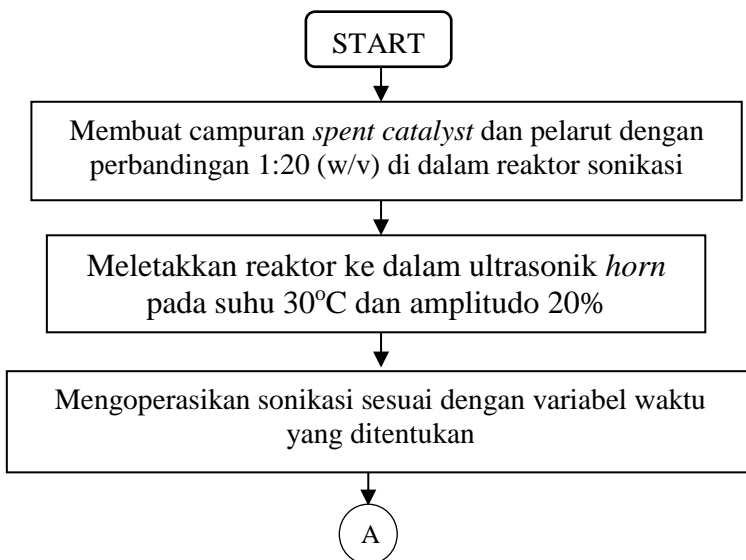
#### III.4.2. Proses Hidrotermal

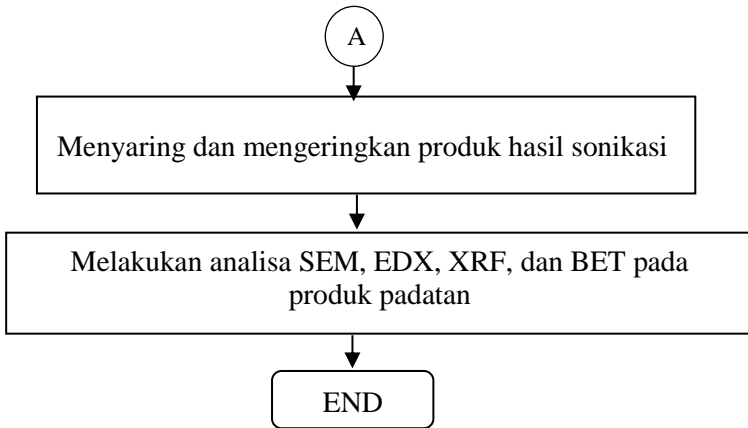
1. Memasukkan produk hasil sonikasi ke dalam reaktor *batch* dengan perbandingan produk dan *aquadest* sebanyak 1:20 (w/v)
2. Melakukan *pressurizing* dengan menggunakan gas N<sub>2</sub> sesuai variabel yang ditentukan.

3. Melakukan cek kebocoran pada sistem rangkaian alat hidrotermal menggunakan air sabun.
4. Mengatur suhu *heater* sesuai variabel yang diinginkan.
5. Melakukan *preheating* pada reaktor hingga mencapai suhu variabel yang telah ditentukan
6. Melakukan *running* selama waktu reaksi yang ditentukan .
7. Mendinginkan reaktor secara mendadak hingga suhu ruang untuk menghentikan reaksi.
8. Membuka *Valve* no.13 secara perlahan untuk menurunkan tekanan hingga tekanan atmosferik.
9. Setelah tekanan atmosferik tercapai, reaktor dilepaskan dari rangkaian alat hidrotermal.
10. Sampel diambil dari reaktor untuk dipisahkan antara padatan dan liquid.
11. Produk solid dianalisa menggunakan XRF, SEM, EDX, dan BET

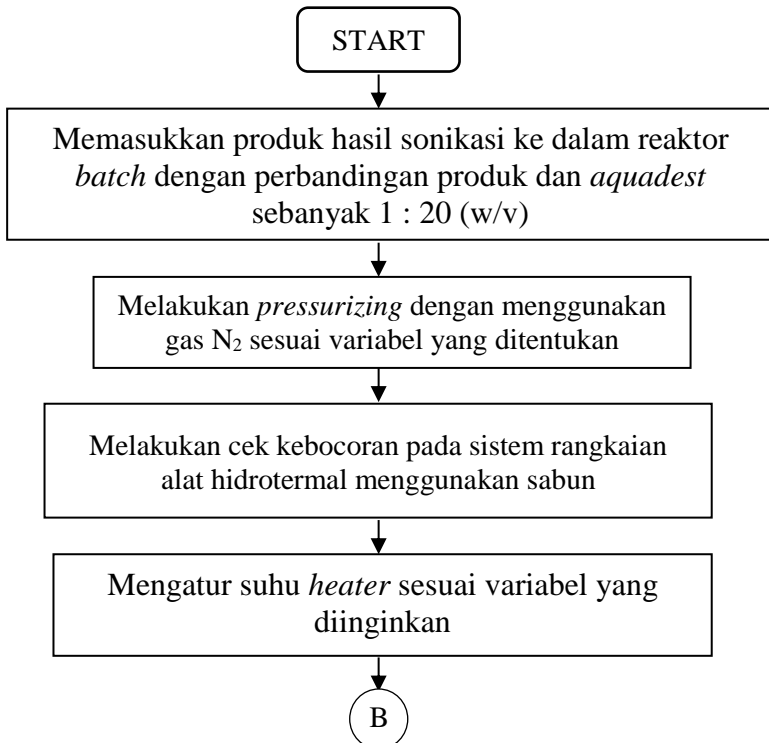
### III.5. Diagram Blok

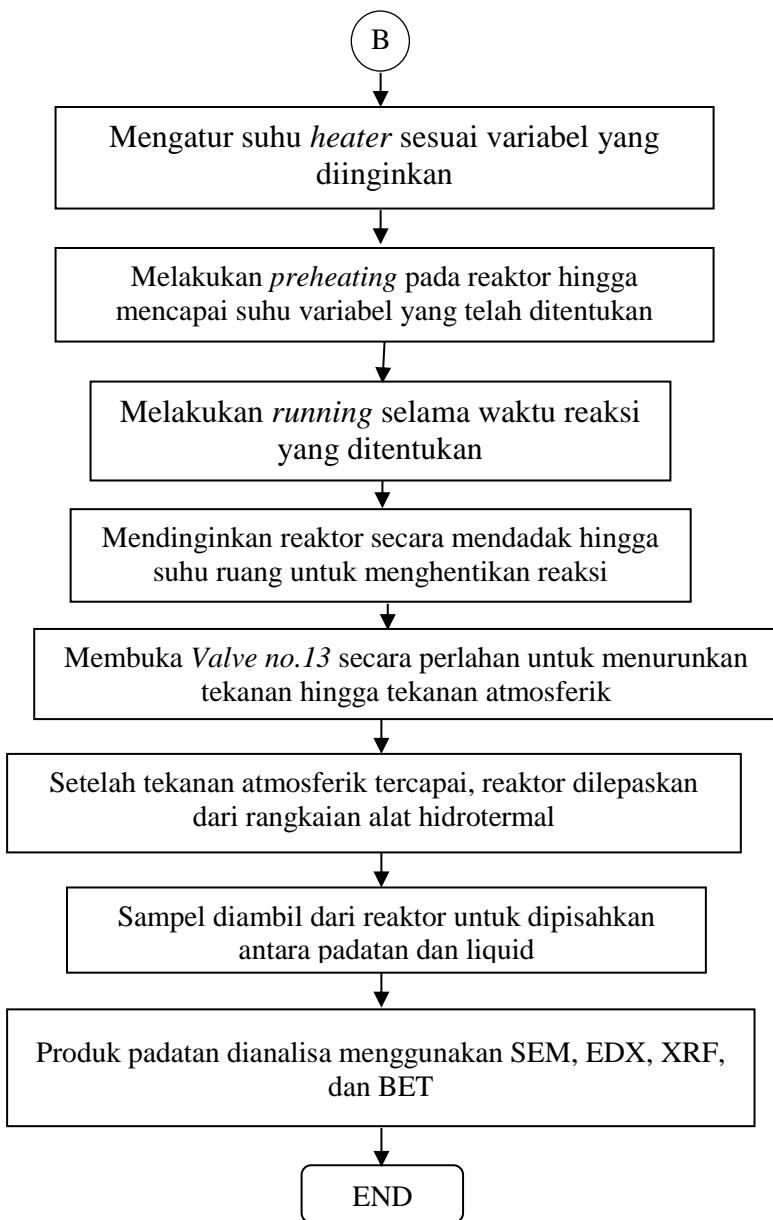
#### III.5.1. Diagram Blok Proses Sonikasi





### III.5.2. Diagram Blok Proses Hidrotermal





### III.6. Analisa Produk

Padatan dianalisis dengan *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Energy Dispersion X-ray spectroscopy* (EDX), *X-Ray Fluorescence* (XRF), dan uji *Brunauer Emmet Teller* (BET).

- *Scanning Electron Microscopy* (SEM) dilakukan untuk mengetahui struktur morfologi dari *spent catalyst* setelah percobaan selesai. Sehingga dapat dibandingkan perubahan yang terjadi pada berbagai kondisi.
- *X-Ray Fluorescence* (XRF) digunakan untuk menganalisa komposisi kimia dan konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam *spent catalyst* dengan metode spektrofotometri
- *Energy Dispersion X-ray spectroscopy* (EDX) digunakan untuk menganalisa komposisi kimia dan konsentrasi unsur-unsur yang terkandung dalam *spent catalyst* dengan metode X-Ray
- *Brunauer Emmet Teller* (BET) digunakan untuk mengetahui permukaan suatu material yang meliputi *specific surface area*, diameter pori dan volume pori dari *spent catalyst*.

## BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN

### IV.1. Karakterisasi Katalis Bekas

Katalis bekas yang digunakan pada penelitian ini adalah katalis Ni/Mo yang diperoleh dari PT. Pertamina RU IV Cilacap. Katalis Ni/Mo ini digunakan pada unit *Naphtha Hydrotreater* (NHT) dan diproduksi oleh Criterion dengan tipe DN-3100. Katalis ini biasanya tersusun dari molibdenum (Mo) dengan promotor nikel (Ni) dan *alumino-silicate* sebagai penyangga (*support*) (Stanislaus dan Marafi, 2011). Untuk mengetahui komposisi unsur dari katalis bekas yang digunakan, pada penelitian ini dilakukan analisa XRF dengan hasil seperti pada **Tabel IV.1**. Dari hasil analisa tersebut dapat dilihat bahwa selain memiliki kandungan unsur penyusun seperti Mo, Ni, Al dan Si, katalis tersebut juga memiliki kandungan unsur sulfur (S) dan logam seperti besi (Fe), nikel (Ni), vanadium (V), arsenik (As) yang merupakan zat pengotor yang ada didalam *feedstock* tempat katalis Ni/Mo digunakan (Trimm, 2001; Dufresne, 2007; Stanislaus dan Marafi, 2011).

**Tabel IV.1** Hasil Analisa XRF Katalis Bekas

Unsur	(%massa)
Ni	13,7
Mo	4,9
Al	23,6
Si	2,1
S	17,3
Fe	13,1
V	0,03
As	2,3

Diantara lima zat pengotor tersebut, jumlah persentase massa unsur terbanyak ada pada S, Ni dan Fe. Sulfur merupakan unsur yang paling banyak terdapat pada *crude oil* setelah karbon dan hidrogen (Jaddoa dkk, 2015). Umumnya, senyawa sulfur yang terdapat dalam *crude oil* dibagi menjadi empat kategori yaitu *mercaptanes*, *sulfides*, *disulfides* dan *thiophenes*. Kehadiran senyawa ini tidak diharapkan pada proses penyulingan minyak karena dapat menyebabkan deaktivasi atau penurunan aktivitas katalitik katalis dan pencemaran lingkungan (Hamidi dan Hosseini, 2014). Fe sendiri biasanya hadir sebagai akibat dari proses korosi pada peralatan *upstream*. Akan tetapi, Fe tidak memberikan pengaruh banyak terhadap peristiwa poisoning pada katalis melainkan pada peningkatan *pressure drop*. Hal ini dikarenakan kerak atau partikel halus ini biasanya tidak dapat menembus kedalam sistem pori-pori katalis (Dufresne, 2007). Meski jumlah persentase massa V dan As tidak sebanyak S, Fe atau Ni, kedua unsur ini merupakan racun yang sangat berbahaya bagi aktivitas katalitik terutama pada reaksi hidrodiesulfurisasi (HDS) (Dufresne, 2007; Ferella dkk, 2016).

Untuk mengetahui kandungan unsur karbon pada katalis bekas, maka dilakukan analisa EDX dengan hasil tercantum pada **Tabel IV.2**. Hasil yang diperoleh menunjukkan terdapat kandungan unsur karbon sebesar 4,66 %berat. Unsur karbon ini hadir sebagai akibat dari *coke deposition* (Ferella dkk, 2011). Umumnya fenomena ini dikenal sebagai *fouling* atau deposisi padatan. Fenomena ini dapat mengakibatkan tertutupnya pori atau *active sites* dari katalis sehingga menyebabkan adanya penurunan aktivitas katalitik dari katalis (Bartholomew, 2001).

**Tabel IV.2** Hasil EDX Katalis Bekas

Unsur	(%berat)
C	4,66
N	0,57
O	30,74



Br	51,55
Si	2,70
P	1,73
S	4,07
Fe	4,00

#### IV.2. Pengaruh Sonikasi terhadap Penghilangan *Impurities* pada Katalis Bekas

Proses sonikasi yang digunakan untuk menghilangkan zat pengotor pada regenerasi katalis bekas ini menggunakan 2 jenis pelarut yaitu *aquadest* dan asam sitrat pada berbagai kondisi waktu (5-45 menit) dan pada suhu tetap ( $T = 30^{\circ}\text{C}$ ). Perbandingan *solid/liquid* yang digunakan pada metode sonikasi ini adalah 1/20 (w/v). Menurut Patel dkk (2011), perbandingan *solid/liquid* yang tinggi sangat tidak disarankan karena dapat meningkatkan volume reaktor dan permasalahan penanganan sistem *solid/liquid*. Selain itu, pada penelitian yang dilakukan oleh Soares dan Pinto (2012), perbandingan *solid/liquid* 1/20 (w/v) menghasilkan hasil pelarutan terbaik dengan menggunakan metode sonikasi disertai *leaching*. Proses sonikasi yang dilakukan menggunakan amplitudo sebesar 20% pada berbagai waktu. Pemilihan amplitudo ini juga merujuk kepada penelitian yang dilakukan oleh Soares dan Pinto (2012) dimana hasil pelarutan terbaik metode sonikasi disertai *leaching* adalah menggunakan amplitudo 20%.

Untuk mengetahui perubahan dari komposisi masing-masing zat pengotor (S, Fe, Ni, V dan As) pada katalis setelah dilakukan proses sonikasi pada berbagai waktu (5-45 menit), maka dilakukan analisa XRF seperti yang dapat dilihat pada **Gambar IV.1**. Pada **Gambar IV.1a** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur sulfur sebagai pengotor pada katalis bekas mengalami penurunan untuk masing-masing pelarut. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan penurunan jumlah persentase massa mencapai 93,1% dari 17,3 % massa menjadi 1,2 % massa

pada menit ke-45. Sedangkan pelarut asam sitrat mampu menghasilkan penurunan mencapai 100% dari 17,3 % massa menjadi 0 % massa pada menit ke-45. Pelarut *aquadest* cenderung lebih stabil dibandingkan dengan pelarut asam sitrat. Adanya metode sonikasi pada proses *leaching* dengan pelarut asam sitrat mampu memberikan hasil terbaik pada menit ke-45 sebesar 0 % massa dibandingkan dengan *aquadest* pada menit ke-45 sebesar 1,2 % massa. Dari hasil analisa tersebut, dapat dilihat bahwa dengan adanya metode sonikasi mampu meningkatkan proses pelarutan terhadap unsur sulfur pada katalis. Menurut Capote dan Castro (2007), fenomena kavitasi yang terjadi akibat dari proses sonikasi dapat meningkatkan polaritas dari pelarut yang digunakan sehingga mampu melarutkan senyawa sulfur pada katalis bekas. Hal ini dikarenakan senyawa sulfur atau pengotor yang terdapat pada katalis umumnya polar karena adanya atom sulfur pada struktur organik (Mello dkk, 2009).

Pada **Gambar IV.1b** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur besi sebagai pengotor pada katalis bekas mengalami penurunan untuk masing-masing pelarut. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan penurunan jumlah persentase massa mencapai 91,1% dari 13,1 % massa menjadi 1,16 % massa pada menit ke-30. Sedangkan pelarut asam sitrat menghasilkan penurunan mencapai 92,4% dari 13,1 % massa menjadi 1% massa pada menit ke-45. Pelarut *aquadest* cenderung lebih stabil dibandingkan dengan pelarut asam sitrat. Adanya metode sonikasi pada proses *leaching* dengan asam sitrat mampu memberikan hasil terbaik pada menit ke-45 sebesar 1 % massa dibandingkan dengan *aquadest* pada menit ke-30 sebesar 1,16 % massa. Dari hasil analisa tersebut, dapat dilihat bahwa dengan adanya metode sonikasi mampu meningkatkan proses pelarutan terhadap unsur besi pada katalis. Menurut Gavriloiarei dan Moldoveanu (2010), Fe dapat larut dengan menggunakan pelarut asam sitrat. Dengan adanya sonikasi mampu meningkatkan pelarutan terhadap unsur besi (Alizadeh dan Haghlesan, 2016).

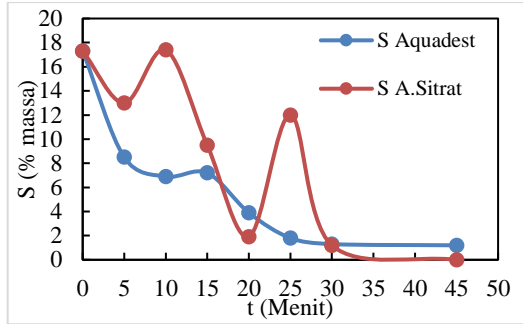
Pada **Gambar IV.1c** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur nikel sebagai pengotor pada katalis bekas hanya mengalami penurunan pada pelarut asam sitrat. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan penurunan jumlah persentase massa yang tidak terlalu signifikan yakni mencapai 6,6% dari 13,7 % massa menjadi 12,8 % massa pada menit ke-30. Berbeda dengan pelarut asam sitrat yang mampu menghasilkan penurunan mencapai 53,4% dari 13,7 % massa menjadi 6,38 % massa pada menit ke-45. Pelarut *aquadest* cenderung lebih stabil dibandingkan dengan pelarut asam sitrat yang cenderung memberikan hasil lebih rendah. Adanya metode sonikasi pada proses *leaching* dengan asam sitrat mampu memberikan hasil terbaik pada menit ke-45 sebesar 6,38 % massa dibandingkan dengan *aquadest* pada menit ke-15 sebesar 12,9 % massa. Dari hasil analisa tersebut, dapat dilihat bahwa dengan adanya metode sonikasi pada proses pelarutan dengan asam sitrat mampu meningkatkan penghilangan terhadap unsur nikel yang lebih baik daripada menggunakan *aquadest*. Hal ini terjadi karena umumnya Ni akan mudah larut pada medium asam (Patel dkk, 2011; Ferella dkk, 2011).

Pada **Gambar IV.1d** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur vanadium sebagai pengotor pada katalis bekas cenderung mengalami peningkatan untuk masing-masing pelarut. Peningkatan yang terjadi untuk pelarut *aquadest* mencapai 266,7% dari 0,03 % massa menjadi 0,11 % massa pada menit ke-20. Sedangkan pelarut asam sitrat juga mengalami peningkatan mencapai 233,3% dari 0,03 % massa menjadi 0,1 % massa pada menit ke-45. Hasil ini berbeda dengan penelitian yang dilakukan oleh Stanislaus dan Marafi (2011) yang mengatakan bahwa vanadium umumnya larut pada medium asam. Hal ini kemungkinan terjadi dikarenakan penggunaan konsentrasi asam sitrat yang digunakan sehingga tidak dapat melarutkan vanadium. Akan tetapi, pada menit ke-20 hingga ke-25 mengalami penurunan, sehingga kemungkinan besar unsur vanadium seharusnya dapat larut dalam medium asam. Hal ini sesuai dengan

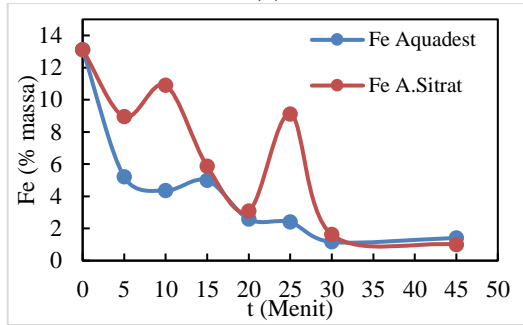
penelitian yang dilakukan oleh Lai dkk (2008) bahwa unsur vanadium dapat larut dengan menggunakan pelarut asam.

Pada **Gambar IV.1e** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur arsenik sebagai pengotor pada katalis bekas mengalami penurunan untuk masing-masing pelarut. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan penurunan jumlah persentase massa mencapai 58,3% dari 2,3 % massa menjadi 0,96 % massa pada menit ke-30. Sedangkan pelarut asam sitrat mampu menghasilkan penurunan mencapai 87% dari 2,3 % massa menjadi 0,3 % massa pada menit ke-45. Pelarut *aquadest* cenderung lebih stabil sedangkan pelarut asam sitrat yang cenderung memberikan hasil lebih rendah. Adanya metode sonikasi pada proses *leaching* dengan asam sitrat mampu memberikan hasil terbaik pada menit ke-45 sebesar 0,3 % massa dibandingkan dengan *aquadest* pada menit ke-30 sebesar 0,96 % massa. Dari hasil analisa tersebut, dapat dilihat bahwa dengan adanya metode sonikasi pada proses pelarutan dengan asam sitrat mampu menghilangkan pengotor arsenik lebih baik dari pada menggunakan *aquadest* apabila dibandingkan dengan hasil analisa XRF dari katalis bekas. Hal ini sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Lee dkk (2017) dimana unsur arsenik dapat larut dalam medium asam. Dan dengan adanya sonikasi mampu meningkatkan polaritas dari pelarut dalam hal ini air dan produksi ion H dan OH radikal yang nantinya mampu melarutkan unsur arsenik (Adewuyi, 2001; Castro dan Capote (2007); Lee dkk (2017)).

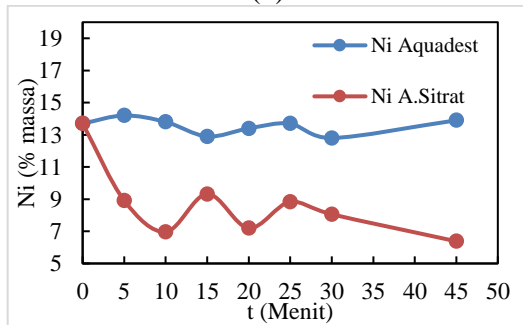
Berdasarkan penjelasan yang telah dipaparkan dapat diperoleh beberapa kesimpulan. Pertama, semakin lama waktu sonikasi maka penghilangan zat pengotor juga semakin meningkat untuk beberapa unsur zat pengotor (S, Fe, Ni dan As) kecuali unsur vanadium. Kedua, dengan adanya metode sonikasi pada proses *leaching* mampu mempercepat kinetika reaksi dan mengurangi waktu reaksi (Patel dkk, 2011). Terbukti pada pelarut asam sitrat memberikan hasil yang lebih baik dibandingkan dengan pelarut *aquadest*.



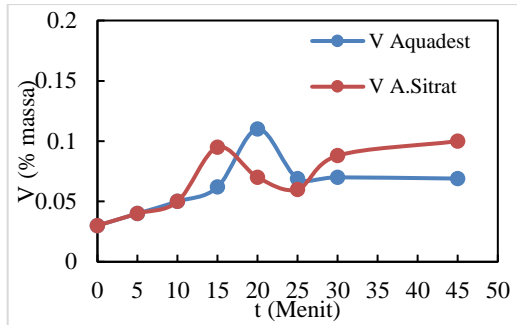
(a)



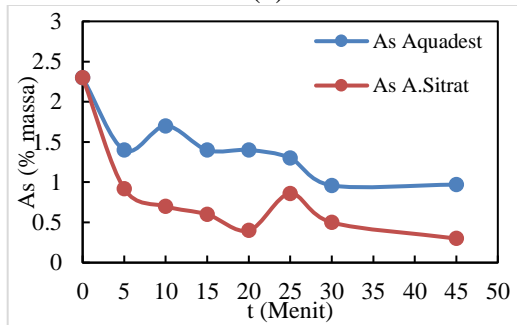
(b)



(c)



(d)



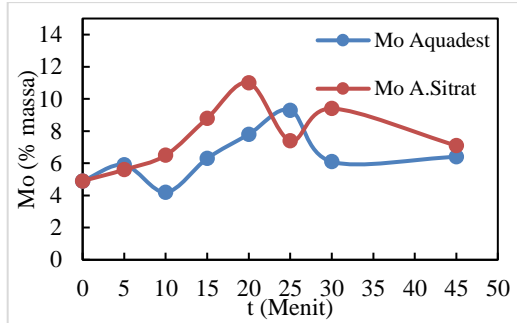
(e)

**Gambar IV.1** Hasil Analisa XRF *Impurities* dengan Metode Sonikasi pada Berbagai Waktu: (a) S; (b) Fe; (c) Ni; (d) V; (e) As

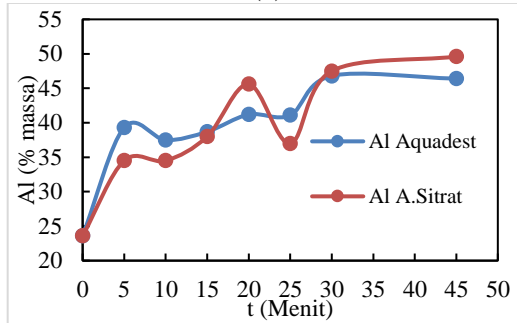
Hasil analisa XRF metode sonikasi untuk masing-masing unsur dari zat penyusun katalis (Mo, Al dan Si) pada berbagai waktu (5-45 menit) dengan menggunakan pelarut *aquadest* dan asam sitrat dapat dilihat pada **Gambar IV.2**. Pada **Gambar IV.2a** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur molibdenum sebagai penyusun katalis cenderung mengalami peningkatan untuk masing-masing pelarut. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan peningkatan jumlah persentase massa mencapai 89,8% dari 4,9 % massa menjadi 9,3 % massa pada menit ke-25. Sedangkan pelarut asam sitrat mampu menghasilkan peningkatan mencapai 124,5% dari 4,9 % massa menjadi 11 % massa pada menit

ke-20. Proses sonikasi dengan pelarut asam sitrat mampu memberikan hasil molibdenum yang lebih baik dibandingkan dengan *aquadest*. Pada **Gambar IV.2b** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur aluminium sebagai penyusun katalis cenderung mengalami peningkatan untuk masing-masing pelarut. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan peningkatan jumlah persentase massa mencapai 98,3% dari 23,6 %massa menjadi 46,8 %massa pada menit ke-30. Sedangkan pelarut asam sitrat menghasilkan peningkatan mencapai 110,2% dari 23,6 %massa menjadi 49,6 %massa pada menit ke-45. Proses sonikasi dengan pelarut asam sitrat mampu memberikan hasil aluminium yang lebih baik dibandingkan dengan *aquadest*.

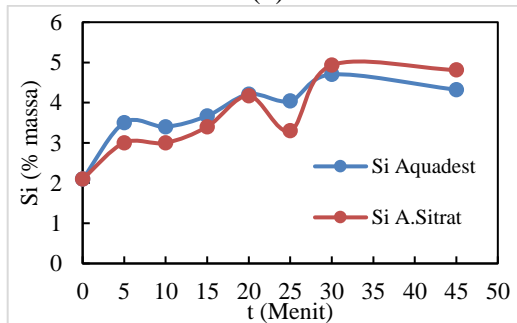
Pada **Gambar IV.2c** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode sonikasi terhadap unsur silika sebagai penyusun katalis cenderung mengalami peningkatan untuk masing-masing pelarut. Pada pelarut *aquadest* menghasilkan peningkatan jumlah persentase massa mencapai 123,8% dari 2,1 %massa menjadi 4,7 %massa pada menit ke-30. Sedangkan pelarut asam sitrat menghasilkan peningkatan mencapai 134,8% dari 2,1 %massa menjadi 4,93 %massa pada menit ke-30. Proses sonikasi dengan pelarut asam sitrat mampu memberikan hasil silika yang lebih baik dibandingkan dengan *aquadest*. Dari hasil analisa XRF yang diberikan sudah seperti yang diharapkan dimana unsur penyusun katalis (Mo, Al dan Si) cenderung stabil dan atau mengalami peningkatan jumlah persentase massa. Akan tetapi hal ini tidak berlaku pada unsur nikel yang juga termasuk sebagai unsur penyusun katalis dengan menggunakan pelarut *aquadest*.



(a)



(b)



(c)

**Gambar IV.2** Hasil Analisa XRF Penyusun Katalis dengan Metode Sonikasi pada Berbagai Waktu: (a) Mo; (b) Al; (c) Si



Menurut Lloyd (2011), umumnya perbandingan Ni dan Mo pada katalis hydrotreating adalah sekitar 1:4. Pada **Tabel IV.3** dapat dilihat bahwa hasil terbaik metode sonikasi pada proses *leaching* dengan pelarut *aquadest* adalah pada menit ke-25 dengan perbandingan Ni:Mo sebesar 1:0,7. Sedangkan pelarut asam sitrat adalah pada menit ke-20 dengan perbandingan Ni:Mo sebesar 1:1,5. Dari hasil yang diberikan, dapat diperoleh kesimpulan bahwa sonikasi dengan pelarut asam sitrat memberikan hasil perbandingan Ni:Mo yang lebih baik dibandingkan pelarut *aquadest*.

**Tabel IV.3** Perbandingan Hasil Analisa Unsur Ni dan Mo Metode Sonikasi pada Berbagai Waktu

Pelarut	Waktu	(%massa)		
	(menit)	Ni	Mo	Ni:Mo
<i>Aquadest</i>	5	14,2	5,9	1:0,4
	10	13,8	4,2	1:0,3
	15	12,9	6,3	1:0,5
	20	13,4	7,8	1:0,6
	<b>25</b>	<b>13,7</b>	<b>9,3</b>	<b>1:0,7</b>
	30	12,8	6,1	1:0,5
	45	13,9	6,4	1:0,5
Asam Sitrat	5	8,92	5,6	1:0,6
	10	6,97	6,5	1:0,9
	15	9,32	8,8	1:0,9
	<b>20</b>	<b>7,2</b>	<b>11</b>	<b>1:1,5</b>
	25	8,84	7,4	1:0,8
	30	8,06	9,4	1:1,2
	45	6,38	7,1	1:1,1

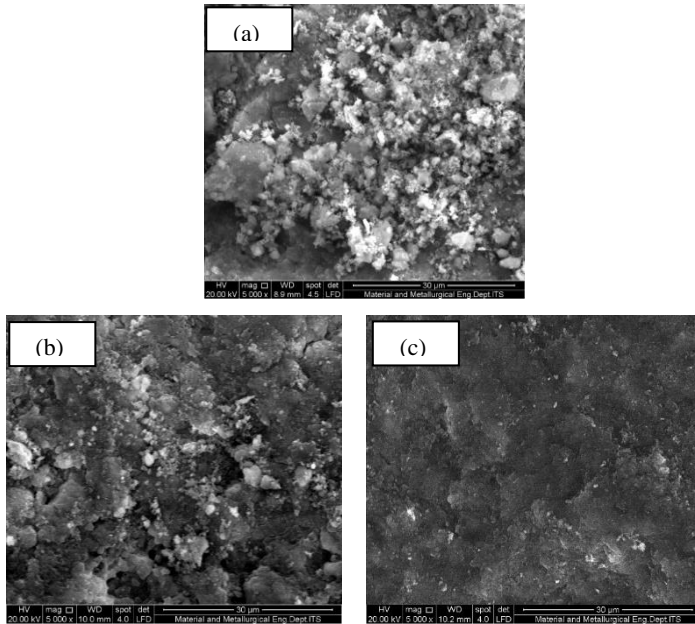
Berdasarkan penjelasan yang telah dipaparkan sebelumnya, ditinjau dari penghilangan zat pengotor dan komposisi zat penyusun katalis dapat diperoleh kesimpulan bahwa waktu terbaik untuk variabel pelarut *aquadest* adalah pada menit ke-25. Selain memiliki perbandingan Ni:Mo tertinggi, pada menit ke-25 memiliki hasil penghilangan zat pengotor (S, Fe dan As) masing-masing sebesar 1,8 % massa, 2,4 % massa dan 1,3 % massa. Sedangkan hasil terbaik untuk pelarut asam sitrat adalah pada menit ke-20. Selain memiliki perbandingan Ni:Mo tertinggi, pada menit ke-20 memiliki hasil penghilangan zat pengotor (S, Fe, Ni dan As) masing-masing sebesar 1,9 % massa, 3,08 % massa, 7,2 % massa dan 0,4 % massa.

Untuk mengetahui kandungan unsur karbon (C) dari katalis yang telah dilakukan proses sonikasi, maka dilakukan analisa EDX seperti yang tercantum pada **Tabel IV.4**. Pada **Tabel IV.4** dapat dilihat bahwa proses sonikasi mampu meningkatkan penghilangan deposit karbon atau coke dari katalis bekas untuk masing-masing pelarut. Pelarut *aquadest* mampu menghasilkan penurunan mencapai 16,5% berbeda dengan pelarut asam sitrat yang mampu menghasilkan penurunan mencapai 47,1%. Hal ini dikarenakan adanya metode sonikasi mampu menghasilkan energi oksidasi yang tinggi sehingga dapat meningkatkan efisiensi dari proses pelarutan dari pelarut yang digunakan (asam sitrat) (Capote dan Castro 2007). Umumnya, proses yang digunakan untuk mengurangi deposit karbon pada katalis bekas adalah dengan cara pembakaran pada suhu tinggi (Guichard dkk, 2009; Alizadeh dan Haghlesan, 2016).

**Tabel IV.4** Perbandingan Hasil Analisa EDX Metode Sonikasi

<i>Treatment</i>	<b>C (%berat)</b>
Katalis Bekas	5,36
Sonikasi- <i>Aquadest</i> (25 menit)	4,473
Sonikasi-Asam Sitrat (20 menit)	2,838

Untuk mengetahui bentuk morfologi dari permukaan katalis, maka dilakukan analisa SEM seperti yang terlihat pada **Gambar IV.3. Gambar IV.3a** menunjukkan ilustrasi dari analisa SEM untuk katalis bekas, sedangkan **Gambar IV.3b** dan **c** menunjukkan hasil analisa SEM untuk katalis yang telah dilakukan proses sonikasi. Dapat dilihat bahwa permukaan katalis bekas cenderung memiliki permukaan yang kasar. Hal ini diakibatkan adanya zat pengotor yang hadir pada permukaan dan atau pori-pori pada katalis. Sedangkan pada katalis yang telah dilakukan proses sonikasi memiliki permukaan yang lebih halus dibandingkan dengan katalis bekas. Hasil yang diberikan seperti dengan hasil penelitian yang dilakukan oleh Alizadeh dan Haglesan (2016). Apabila ditinjau dari dua variabel pelarut yang digunakan, hasil sonikasi disertai *leaching* dengan menggunakan pelarut asam sitrat lebih baik daripada *aquadest*. Sonikasi dengan pelarut asam sitrat memiliki permukaan yang lebih halus dibandingkan pelarut *aquadest*. Hal ini seperti yang dikatakan pada pembahasan sebelumnya dimana pelarut *aquadest* tidak mampu menghilangkan pengotor nikel meski mampu menghilangkan pengotor yang lain seperti: S, Fe, V dan As.



**Gambar IV.3** Hasil Analisa SEM dari Katalis: (a) Katalis Bekas; Sonikasi dengan Pelarut: (b) *Aquadest* (menit ke-25); (c) Asam Sitrat (menit ke-20); Perbesaran 5000x

Untuk mengetahui nilai *surface area*, *pore volume* dan *average pore diameter* dari masing-masing katalis maka dilakukan analisa BET seperti yang tercantum pada **Tabel IV.5**. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa *surface area* dari katalis yang telah dilakukan proses sonikasi mengalami peningkatan masing-masing 4,7% untuk pelarut *aquadest* dan 13,3% untuk pelarut asam sitrat. Sedangkan untuk *pore volume* dan *average pore diameter* dari katalis yang telah dilakukan proses sonikasi mengalami penurunan hal ini dikarenakan semakin tinggi *surface area* maka *pore diameter* dan *pore volume* akan semakin menurun. Menurut Lloyd (2011), umumnya katalis Ni/Mo memiliki *surface area* sebesar 200-300 m<sup>2</sup>/g dan *pore volume* sebesar 0,5-0,7 cm<sup>3</sup>/g. Hasil yang diberikan hampir mendekati nilai dari *fresh catalyst* dan hal ini

sesuai dengan penelitian yang dilakukan oleh Alizadeh dan Haghlesan (2016) dimana metode sonikasi mampu memberikan peningkatan terhadap *surface area* dari katalis. Kemudian apabila dari dua pelarut dibandingkan maka pelarut asam sitrat lebih efektif dibandingkan dengan pelarut *aquadest*.

**Tabel IV.5** Perbandingan Hasil Analisa BET Metode Sonikasi

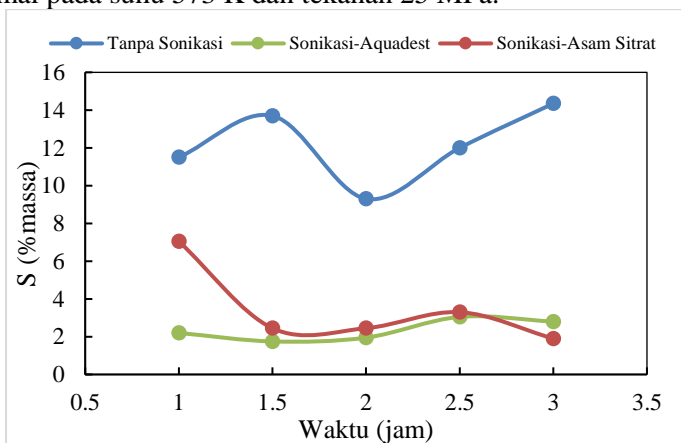
<i>Treatment</i>	<i>Surface Area (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Pore Volume (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>Average Pore Diameter (nm)</i>
Katalis Bekas	166,489	0,6037	14,50
Sonikasi- <i>Aquadest</i> (25 menit)	174,765	0,5591	12,80
Sonikasi-Asam Sitrat (20 menit)	191,972	0,4969	10,35

### IV.3. Pengaruh Hidrotermal terhadap Penghilangan *Impurities* pada Katalis Bekas

Proses hidrotermal yang digunakan untuk menghilangkan zat pengotor pada regenerasi katalis bekas kali ini dilakukan pada suhu ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan ( $P=150$  bar) yang tetap pada berbagai kondisi waktu (1-3 jam). Perbandingan *solid/liquid* yang digunakan pada metode sonikasi ini adalah 1/20 (w/v). Percobaan diawali dengan mencampur katalis bekas dengan *aquadest* kemudian dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal. Pada percobaan kedua, katalis bekas hasil sonikasi dengan pelarut *aquadest* ( $t=25$  menit) dengan *aquadest* kemudian dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal. Pada percobaan ketiga, katalis bekas hasil sonikasi dengan pelarut asam sitrat ( $t=20$  menit) dengan *aquadest* kemudian dimasukkan ke dalam reaktor hidrotermal. Kemudian masing-masing percobaan hidrotermal dengan adanya gas penekan  $\text{N}_2$  dilakukan dengan kondisi suhu dan tekanan tetap pada berbagai waktu.

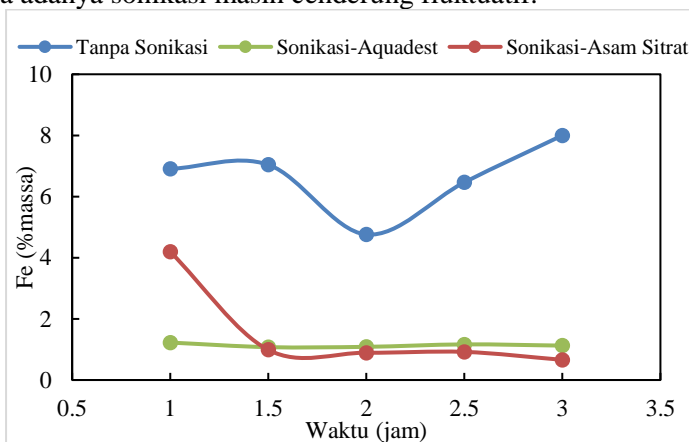
Untuk mengetahui perubahan dari komposisi masing-masing zat pengotor (S, Fe, Ni, V dan As) pada katalis setelah dilakukan

proses hidrotermal pada berbagai waktu (1-3 jam), maka dilakukan analisa XRF seperti yang dapat dilihat pada **Gambar IV.4 – IV.8**. Pada **Gambar IV.4** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode hidrotermal terhadap unsur sulfur sebagai pengotor pada katalis bekas mengalami penurunan pada sample katalis yang tidak diberikan *pre-treatment* sonikasi sedangkan katalis yang telah diberikan *pre-treatment* sonikasi memberikan hasil yang cenderung meningkat. Meskipun pada sampel katalis dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi mengalami penurunan, hasil yang diperoleh tidak terlalu signifikan apabila dibandingkan dengan metode sonikasi. Penurunan yang dihasilkan oleh metode hidrotermal terhadap katalis dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi hanya mencapai 46% dari 17,3 % massa menjadi 9,3 % massa selama 2 jam. Sehingga dapat disimpulkan bahwa metode hidrotermal pada suhu ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan ( $P=150$  bar) belum mampu meningkatkan penghilangan unsur sulfur pada katalis bekas. Hal ini dikarenakan pada penelitian yang dilakukan oleh Osada dkk (2008) air subkritis mampu melarutkan sulfur secara optimal pada suhu 573 K dan tekanan 25 MPa.



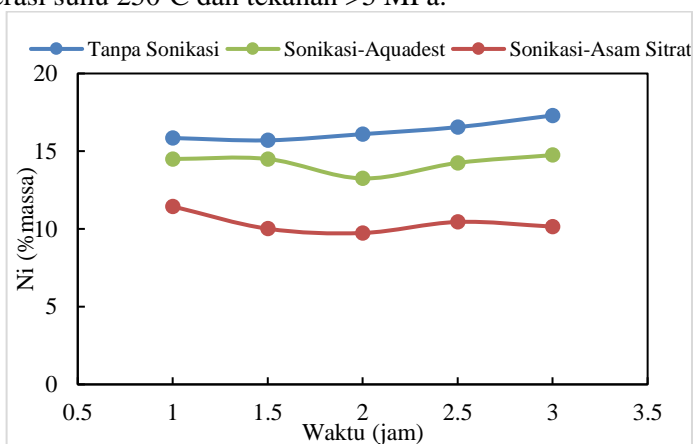
**Gambar IV.4** Hasil Analisa XRF Sulfur sebagai *Impurities* dengan Metode Hidrotermal pada Berbagai Waktu

Pada **Gambar IV.5** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode hidrotermal terhadap unsur besi sebagai pengotor pada katalis bekas cenderung mengalami penurunan untuk masing-masing sampel. Pada sampel katalis dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi mampu menghasilkan penurunan jumlah persentase massa mencapai 64% dari 13,1 % massa menjadi 4,76 % massa selama 2 jam. Kemudian pada sampel katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi dengan pelarut *aquadest* menghasilkan penurunan mencapai 55% dari 2,4 % massa menjadi 1,075 % massa selama 1,5 jam. Sedangkan pada sampel katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi dengan pelarut asam sitrat menghasilkan penurunan mencapai 79% dari 3,08 % massa menjadi 0,66 % massa selama 3 jam. Hal ini sesuai dengan penelitian Jimenez-Carmona dkk (1999) dimana air subkritis pada suhu ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan ( $P=150$  bar) mampu melarutkan unsur Fe namun hasil yang diberikan tidak terlalu signifikan. Meskipun demikian, hasil yang diberikan terhadap katalis dengan tanpa adanya sonikasi masih cenderung fluktuatif.



**Gambar IV.5** Hasil Analisa XRF Besi sebagai *Impurities* dengan Metode Hidrotermal pada Berbagai Waktu

Pada **Gambar IV.6** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode hidrotermal terhadap unsur Ni sebagai pengotor pada katalis bekas cenderung meningkat untuk masing-masing sampel. Hal ini tentunya sedikit berbeda dari yang diharapkan dimana seharusnya metode hidrotermal dapat membantu proses penghilangan terhadap unsur nikel sebagai pengotor pada katalis bekas. Menurut Akinlua, A dan Smith (2010), proses pelarutan dengan menggunakan air subkritis dapat menghasilkan penghilangan terhadap unsur Ni terbaik berada pada kondisi operasi suhu 250°C dan tekanan >5 MPa.

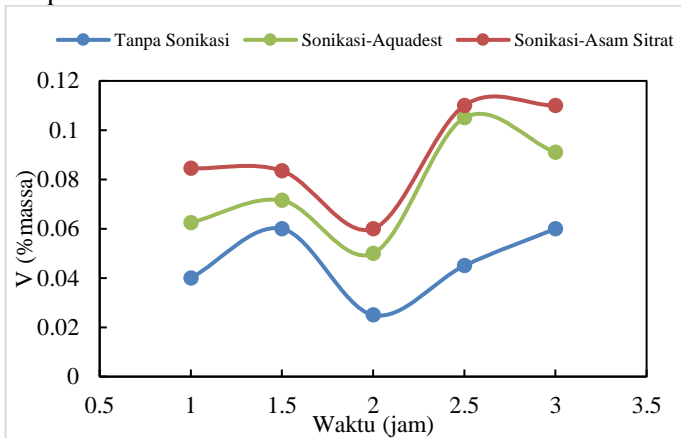


**Gambar IV.6** Hasil Analisa XRF Nikel sebagai *Impurities* dengan Metode Hidrotermal pada Berbagai Waktu

Pada **Gambar IV.7** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode hidrotermal terhadap unsur vanadium sebagai pengotor pada katalis bekas cenderung mengalami peningkatan seperti yang terjadi pada unsur nikel pada pembahasan sebelumnya. Hal ini tentunya sedikit berbeda dari yang diharapkan dimana seharusnya metode hidrotermal dapat membantu proses penghilangan terhadap unsur vanadium sebagai pengotor pada katalis bekas. Pada penelitian yang dilakukan oleh Akinlua, A dan Smith (2010) dengan menggunakan air subkritis pada suhu 200°C dan tekanan



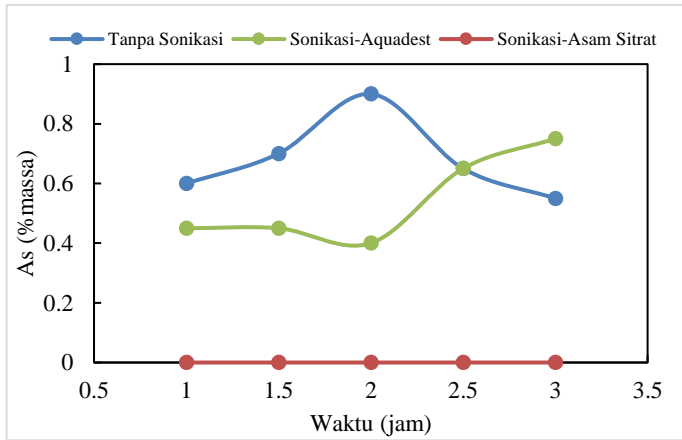
>5 MPa juga belum mampu memberikan pelarutan yang optimal terhadap unsur vanadium.



**Gambar IV.7** Hasil Analisa XRF Vanadium sebagai *Impurities* dengan Metode Hidrotermal pada Berbagai Waktu

Pada **Gambar IV.8** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode hidrotermal terhadap unsur arsenik sebagai pengotor pada katalis bekas cenderung mengalami penurunan untuk masing-masing sampel. Pada sampel katalis dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi mampu menghasilkan penurunan jumlah persentase massa mencapai 76% dari 2,3 %massa menjadi 0,55 %massa selama 3 jam. Kemudian pada sampel katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi dengan pelarut *aquadest* menghasilkan penurunan mencapai 69% dari 1,3 %massa menjadi 0,4 %massa selama 2 jam. Sedangkan pada sampel katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi dengan pelarut asam sitrat menghasilkan penurunan mencapai 100% dari 2,3 %massa menjadi 0 %massa selama 1 jam. Hal ini dikarenakan air pada kondisi subkritis mampu meningkatkan jumlah ion  $H^+$  dan  $OH^-$  sehingga dapat meningkatkan kelarutan unsur arsenic pada subkritis seperti penelitian yang dilakukan oleh Oh dkk (2011) dengan menggunakan air subkritis pada suhu 250°C dan 300°C

serta tekanan 3,95 MPa dan 8,61 MPa. Namun pada penelitian yang dilakukan oleh Oh dkk (2011) menggunakan pelarut asam sitrat, EDTA dan NaOH. Sehingga hasil yang diberikan lebih maksimal karena dilakukan pada kondisi subkritis.



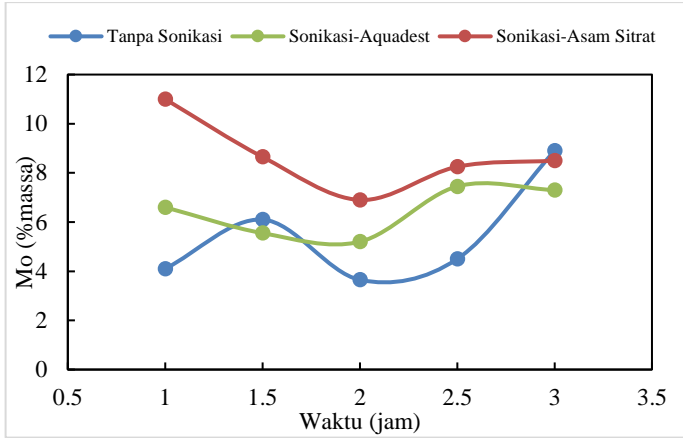
**Gambar IV.8** Hasil Analisa XRF Arsenik sebagai *Impurities* dengan Metode Hidrotermal pada Berbagai Waktu

Berdasarkan penjelasan yang telah diberikan, dapat diperoleh kesimpulan bahwa metode hidrotermal pada kondisi operasi suhu ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan ( $P=150$  bar) belum mampu memberikan hasil penghilangan terhadap zat pengotor yang cukup signifikan. Metode hidrotermal hanya mampu melarutkan unsur sulfur, besi dan arsenik sebagai zat pengotor yang ada pada katalis bekas. Hal ini bisa saja dikarenakan ukuran dari partikel katalis yang masih terlalu besar sehingga menghambat proses difusi dari *target analytes* (dari bagian dalam matriks menuju air). Kemudian juga bisa dikarenakan ikatan yang kuat antara zat organik dan active sites dari katalis sehingga mempersulit penghilangan zat pengotor pada katalis (Hawthorne, S.B, 1997).

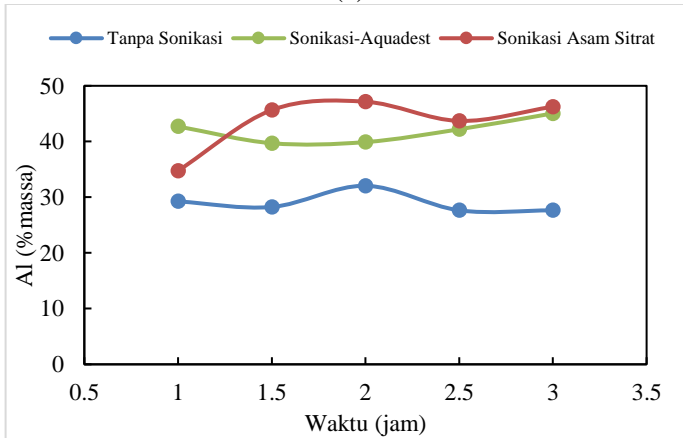
Hasil analisa XRF metode hidrotermal untuk masing-masing unsur dari zat penyusun katalis (Mo, Al dan Si) pada

berbagai waktu (1-3 jam) pada kondisi operasi suhu ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan ( $P=150$  bar) dapat dilihat pada **Gambar IV.9**. Pada **Gambar IV.9a** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF metode hidrotermal pada kondisi operasi ini menghasilkan unsur molibdenum cenderung mengalami penurunan untuk masing-masing sampel katalis. Hal ini cukup berbeda dari kondisi yang diinginkan dimana seharusnya kondisi yang diharapkan adalah unsur penyusun katalis mengalami peningkatan. Hasil yang sama juga terjadi pada unsur silika seperti yang terlihat pada **Gambar IV.9c**. Dimana hasil analisa XRF menunjukkan bahwa unsur silika cenderung mengalami penurunan secara jumlah persentase massa apabila dibandingkan dengan kondisi awal dari masing-masing sampel.

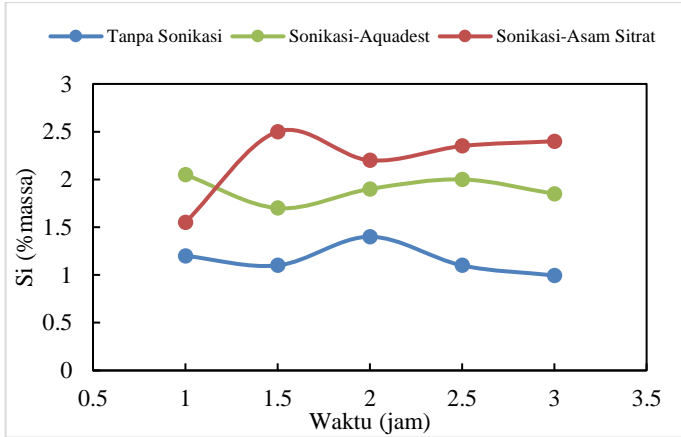
Pada **Gambar 4.9b** dapat dilihat bahwa hasil analisa XRF terhadap unsur aluminium cenderung lebih stabil karena tidak mengalami peningkatan maupun penurunan yang cukup signifikan apabila dibandingkan dengan kondisi awal dari masing-masing sampel. Peningkatan optimum terjadi pada sampel katalis dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi yakni mencapai 36% dari 23,6 %massa menjadi 32,05 %massa selama 2 jam. Akan tetapi, hasil ini masih sangat rendah apabila dibandingkan dengan hasil yang diberikan metode sonikasi. Berdasarkan hasil analisa tersebut, dapat diperoleh kesimpulan bahwa metode hidrotermal pada suhu ( $T=200^{\circ}\text{C}$ ) dan tekanan ( $P=150$  bar) lebih cenderung untuk melarutkan molibdenum dan silika.



(a)



(b)



(c)

**Gambar IV.9** Hasil Analisa XRF Penyusun Katalis dengan Metode Hidrotermal pada Berbagai Waktu. (a) Mo; (b) Al; (c) Si

Berdasarkan penjelasan yang telah dipaparkan sebelumnya, ditinjau dari penghilangan zat pengotor dan komposisi zat penyusun katalis dapat diperoleh kesimpulan bahwa waktu terbaik untuk variabel hidrotermal dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi adalah selama 2 jam. Hasil analisa terhadap masing-masing zat pengotor (S, Fe dan As) adalah 9,3 %massa, 4,76 %massa dan 0,9 %massa. Hasil waktu terbaik untuk variabel hidrotermal dengan adanya *pre-treatment* sonikasi dan pelarut *aquadest* adalah selama 1,5 jam dengan hasil analisa terhadap masing-masing zat pengotor (S, Fe dan As) adalah 1,75 %massa, 1,075 %massa dan 0,45 %massa. Kemudian hasil waktu terbaik untuk variabel hidrotermal dengan adanya *pre-treatment* sonikasi dan pelarut asam sitrat adalah selama 3 jam dengan hasil analisa terhadap masing-masing zat pengotor (S, Fe dan As) adalah 1,9 %massa, 0,66 %massa dan 0 %massa. Pemilihan waktu terbaik dari masing-masing variabel juga ikut mempertimbangkan komposisi dari zat penyusun katalis meskipun mengalami penurunan dari kondisi awal.

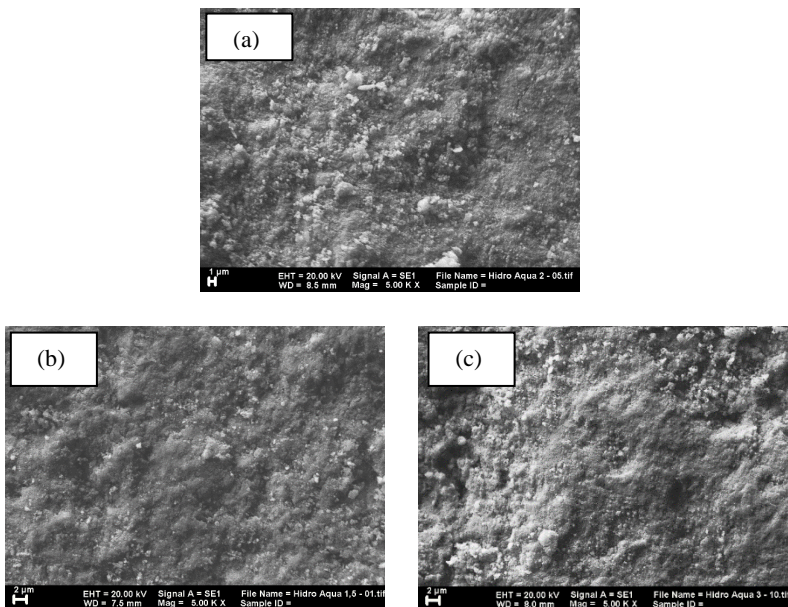
Untuk mengetahui kandungan unsur karbon (C) dari katalis setelah dilakukan proses hidrotermal, maka dilakukan analisa EDX seperti yang tercantum pada **Tabel IV.6**. Pada **Tabel IV.6** dapat dilihat bahwa proses hidrotermal pada kondisi operasi ini belum mampu meningkatkan penghilangan deposit karbon atau *coke* untuk masing-masing sampel. Hal ini kemungkinan terjadi dikarenakan metode hidrotermal pada kondisi operasi ini lebih selektif terhadap kandungan unsur yang lainnya seperti Mo, Si, Fe, As dan S.

**Tabel IV.6** Perbandingan Hasil Analisa EDX Metode Hidrotermal

<i>Treatment</i>	C (%berat)
Katalis Bekas	5,36
Hidrotermal-Tanpa Sonikasi (2 jam)	14,67
Hidrotermal-Sonikasi dengan <i>Aquadest</i> (1,5 jam)	20,33
Hidrotermal-Sonikasi dengan Asam Sitrat (3 jam)	15,4

Untuk mengetahui bentuk morfologi dari permukaan katalis, maka dilakukan analisa SEM seperti yang terlihat pada **Gambar IV.10**. **Gambar IV.10a** menunjukkan ilustrasi dari analisa SEM untuk katalis bekas yang telah dilakukan proses hidrotermal dengan tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi, sedangkan **Gambar IV.10b** dan **c** menunjukkan hasil analisa SEM untuk katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi. Apabila dibandingkan dengan bentuk morfologi dari katalis bekas pada **Gambar IV.3a**, terlihat bahwa terdapat perubahan yang cukup signifikan dibuktikan dengan permukaan katalis yang lebih halus. Hal ini menunjukkan hilangnya pengotor pada permukaan dan atau pori-pori katalis. Akan tetapi, apabila dibandingkan dengan bentuk morfologi dari katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi terlebih dahulu pada **Gambar IV.3b** dan **c**, tidak terlihat perbedaan yang cukup signifikan yang diberikan oleh metode hidrotermal pada sampel yang telah diberikan *pre-treatment* sonikasi. Hal ini sesuai dengan pembahasan yang sebelumnya, dimana hasil analisa XRF dari

unsur pengotor katalis tidak mengalami penurunan atau penghilangan yang cukup signifikan.



**Gambar IV.10** Hasil Analisa SEM dari Katalis dengan Metode Hidrotermal: (a) Tanpa Sonikasi (2 jam); (b) Sonikasi dengan *Aquadest* (1,5 jam); (c) Sonikasi dengan Asam Sitrat (3 jam); Perbesaran 5000x

Untuk mengetahui nilai *surface area*, *pore volume* dan *average pore diameter* dari masing-masing katalis maka dilakukan analisa BET seperti yang tercantum pada **Tabel IV.7**. Dari tabel tersebut dapat dilihat bahwa proses hidrotermal belum mampu meningkatkan *surface area* dari katalis dibuktikan dengan masih adanya penurunan *surface area* pada sampel hidrotermal (tanpa sonikasi dan pelarut asam sitrat). Meskipun begitu, pada sampel pelarut *aquadest* mengalami peningkatan *surface area* sebesar 9,9%. Akan tetapi hasil yang diberikan masih belum signifikan

apabila dibandingkan dengan hasil dari metode sonikasi. Hal ini juga sesuai dengan pembahasan sebelumnya dimana proses hidrotermal masih belum mampu meningkatkan penghilangan terhadap pengotor yang ada pada permukaan dan atau pori-pori katalis.

**Tabel IV.7** Perbandingan Hasil Analisa BET Metode Hidrotermal

<i>Treatment</i>	<i>Surface Area</i> (m <sup>2</sup> /g)	<i>Pore Volume</i> (cm <sup>3</sup> /g)	<i>Average Pore Diameter</i> (nm)
Katalis Bekas	166,489	0,6037	14,50
Hidrotermal-Tanpa Sonikasi (2 jam)	149,738	0,5783	15,45
Hidrotermal-Sonikasi dengan <i>Aquadest</i> (1,5 jam)	193,926	0,6374	13,15
Hidrotermal-Sonikasi dengan Asam Sitrat (3 jam)	165,949	0,6209	14,97

#### **IV.4. Pengaruh Kombinasi Metode Sonikasi dan Hidrotermal pada Regenerasi Katalis Bekas**

Berdasarkan penjelasan yang telah dipaparkan sebelumnya dapat diperoleh kesimpulan bahwa kombinasi metode sonikasi dan hidrotermal mampu meningkatkan penghilangan zat pengotor pada katalis bekas. Hal ini dibuktikan dengan hasil analisa yang sudah dijelaskan pada pembahasan sebelumnya. Apabila ditinjau dari masing-masing, metode sonikasi memiliki pengaruh yang signifikan sebagai proses *pre-treatment* sebelum metode hidrotermal. Hal ini dikarenakan pecahnya gelembung yang terbentuk pada permukaan katalis menghasilkan microjets dengan kecepatan tinggi yang dapat meningkatkan laju perpindahan massa dan *surface area* dari katalis. Akibat dari meningkatnya *surface area* dari katalis ini dapat membantu proses penetrasi dari pelarut kedalam matriks. Gelombang akustik sebagai akibat dari fenomena



kavitas mampu memberikan gangguan pada permukaan lapisan difusi sehingga dapat membantu proses difusi dari analit keluar dari permukaan katalis. Faktor lainnya adalah terbentuknya ion radikal selama proses kavitasi. Energi oksidasi yang dihasilkan dari ion radikal ini secara spontan dapat meningkatkan efisiensi dari proses *leaching* (Capote dan Castro, 2007).

Sedangkan metode hidrotermal sendiri belum mampu memberikan pengaruh yang signifikan terhadap penghilangan zat pengotor apabila dibandingkan dengan metode sonikasi. Menurut Haghghi dan Khajenoori (2013), kenaikan suhu pada ekstraksi dengan menggunakan air subkritis dapat meningkatkan laju difusi seiring juga penurunan dari viskositas dan tegangan permukaan. Pada kondisi dibawah suhu kritis tepatnya diantara 200 dan 300°C dan tekanan tinggi, *ionic product* yang dihasilkan oleh air subkritis mampu mencapai tiga kali lipat lebih tinggi dari pada kondisi ambient (Kruse dan Dinjus, 2007). Dari penjelasan tersebut seharusnya air subkritis mampu memberikan pengaruh atau hasil peningkatan terhadap penghilangan pengotor yang baik. Hal ini seperti yang dikatakan oleh Kruse dan Dinjus (2007) dimana air subkritis merupakan medium yang baik karena memiliki laju difusi yang tinggi dan pelarutan yang baik untuk mencegah pembentukan *coke* atau *poisoning* pada katalis. Secara garis besar kombinasi dari metode sonikasi dan hidrotermal masih memberikan peluang positif untuk proses regenerasi katalis bekas.

# BAB V

## KESIMPULAN DAN SARAN

### V.1. Kesimpulan

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan dapat diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

1. Metode sonikasi mampu membantu proses *leaching* dengan pelarut *aquadest* dan atau asam sitrat untuk meningkatkan penghilangan *impurities* (S, Fe, Ni, As dan C) pada katalis bekas tanpa mengurangi jumlah kandungan unsur penyusun katalis (Mo, Al dan Si).
2. Semakin lama waktu sonikasi maka semakin tinggi hasil penghilangan terhadap *impurities* (S, Fe, Ni, As dan C) dari katalis bekas.
3. Pada proses *leaching* yang dibantu sonikasi dengan pelarut *aquadest*, kondisi optimum diperoleh pada menit ke-25 dengan penghilangan *impurities* (S, Fe, As dan C) masing-masing sebesar 1,8 % massa, 2,4 % massa, 1,3 % massa dan 4,473 % berat. Selain itu, pada menit ke-25 juga menghasilkan perbandingan Ni:Mo tertinggi sebesar 1:0,7.
4. Pada proses *leaching* yang dibantu sonikasi dengan pelarut asam sitrat, kondisi optimum diperoleh pada menit ke-20 dengan penghilangan *impurities* (S, Fe, Ni, As dan C) masing-masing sebesar 1,9 % massa, 3,08 % massa, 7,2 % massa, 0,4 % massa dan 2,838 % berat. Selain itu pada menit ke-20 juga menghasilkan perbandingan Ni:Mo tertinggi sebesar 1:1,5.
5. Metode sonikasi pada proses *leaching* dengan menggunakan pelarut asam sitrat menghasilkan penghilangan *impurities* yang lebih efektif dibandingkan dengan menggunakan pelarut *aquadest*.
6. Metode hidrotermal pada kondisi operasi suhu 200°C dan tekanan 150 bar mampu meningkatkan penghilangan *impurities* (S, Fe dan As) pada katalis bekas namun juga disertai dengan penurunan jumlah kandungan unsur penyusun katalis seperti Mo dan Si.

7. Semakin lama waktu hidrotermal maka semakin tinggi hasil penghilangan terhadap *impurities* (S, Fe dan As) dari katalis bekas.
8. Kondisi optimum metode hidrotermal pada katalis tanpa adanya *pre-treatment* sonikasi diperoleh selama 2 jam dengan hasil Analisa terhadap masing-masing *impurities* (S, Fe dan As) adalah 9,3 %massa, 4,76 %massa dan 0,9 %massa. Sedangkan kondisi optimum metode hidrotermal yang diperoleh pada katalis dengan adanya *pre-treatment* sonikasi diperoleh selama 1,5 jam untuk pelarut *aquadest* dengan hasil analisa terhadap masing-masing *impurities* (S, Fe dan As) adalah 1,75 %massa, 1,075 %massa dan 0,45 %massa serta untuk pelarut asam sitrat dengan hasil analisa terhadap masing-masing *impurities* (S, Fe dan As) adalah 1,9 %massa, 0,66 %massa dan 0 %massa diperoleh selama 3 jam.
9. Kombinasi metode sonikasi dan hidrotermal mampu meningkatkan penghilangan terhadap *impurities* pada katalis bekas.

## V.2. Saran

Berdasarkan hasil penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan, maka penulis merekomendasikan saran-saran sebagai berikut :

1. Perlu adanya pengulangan hasil data dari masing-masing variable yang ditentukan sehingga diharapkan mendapatkan hasil analisa yang optimal.
2. Perlu adanya katalis *fresh* sebagai acuan dalam proses regenerasi katalis bekas sehingga diharapkan mampu memberikan kesimpulan yang lebih akurat.
3. Perlu adanya variasi suhu dan tekanan pada metode hidrotermal yang sesuai dengan kelarutan dari *impurities* yang ditentukan.
4. Perlu adanya mekanisme penanganan sistem *solid* dan *liquid* pada katalis yang telah melalui proses sonikasi maupun hidrotermal.

5. Perlu adanya analisa terhadap *liquid* hasil dari proses sonikasi maupun hidrotermal untuk memastikan larutnya zat pengotor akibat dari masing-masing metode
6. Perlu adanya pencatatan terhadap perubahan berat awal dan di akhir masing-masing proses baik sonikasi maupun hidrotermal.
7. Perlu adanya perubahan jumlah persentase berat dari pelarut (jika ada) yang digunakan pada proses sonikasi.

## DAFTAR PUSTAKA

- Adewuyi, Yusuf G. (2001). Sonochemistry: Environmental Science and Engineering Applications. *Ind. Eng. Chem. Res.*, (40): 4681–4715.
- Akinlua, A. & Smith, R.M. (2010). Subcritical water extraction of trace metals from petroleum source rock. *Talanta*, 81(4–5): 1346–1349. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2010.02.029>.
- Alizadeh, R., dan Haghlesan, A. (2016). Reactivation of an industrial spent catalyst as an environmental waste by ultrasound assisted technique for using in styrene production. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 110: 64–72. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cep.2016.09.015>.
- Arai, K., (2002). Supercritical Fluid Molecular Interaction, Physical Properties and New Application. Springer, Berlin
- Argyle, M., & Bartholomew, C. (2015). Heterogeneous Catalyst Deactivation and Regeneration: A Review. *Catalysts*, 5(1), 145–269. <https://doi.org/10.3390/catal5010145>
- Bartholomew, C.H., (2001) Mechanisms of Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis A: General* (212), 17-60.
- Brunner, G. (2009). Near and supercritical water. Part II: Oxidative processes. *Journal of Supercritical Fluids*, 47(3), 382–390. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2008.09.001>
- Brunner, G. (2014). Processing of Biomass with Hydrothermal and Supercritical Water. *Supercritical Fluid Science and Technology* (Vol. 5). <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-59413-6.00008-X>

- Dufresne, P. (2007). Hydroprocessing catalysts regeneration and recycling. 322: 67–75.
- Ertl G. dan Knözinger H. (1991). Handbook of Heterogeneous Catalysis. John Wiley-VCH, New York.
- Ferella, F., Ognyanova, A., De Michelis, I., Taglieri, G., & Vegliò, F. (2011). Extraction of metals from spent hydrotreating catalysts: Physico-mechanical pre-treatments and leaching stage. *Journal of Hazardous Materials*, 192(1), 176–185. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.05.005>
- Ferella, F., Innocenzi, V. & Maggiore, F. (2016). Oil refining spent catalysts: A review of possible recycling technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, 108: 10–20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2016.01.010>.
- Furimsky, E. (1996). Spent refinery catalysts: Environment, safety and utilization. *Catalysis Today*, 30(4), 223–286. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(96\)00094-6](https://doi.org/10.1016/0920-5861(96)00094-6)
- Fogler, H. S. (1999). Elements of chemical reaction engineering. *Chemical Engineering Science*, 42, 1000. [https://doi.org/10.1016/0009-2509\(87\)80130-6](https://doi.org/10.1016/0009-2509(87)80130-6)
- Gates B. C. (1992). Catalytic Chemistry. Wiley Series in Chemical Engineering., John Wiley and Sons Inc., New York.
- Gavriloaei, T., dan Moldoveanu, S. (2010). Effect of Organic Acids on Iron Dissolution from Kaolinitic Clay. An. St. Univ. “Al. I. Cuza” Iasi, Geologie.
- Guichard, B., Roy-Auberger, M., Devers, E., Rebours, B., Quoineaud, A.A. & Digne, M. (2009). Characterization of aged hydrotreating catalysts. Part I: Coke depositions, study on the chemical nature and environment. *Applied Catalysis A: General*, 367(1–2): 1–8.
- Gumerov, F. M., Neindre, B. Le, Bilalov, T. R., & Sagdeev, A. A.

- (2016). Regeneration of Spent Catalyst and Impregnation of Catalyst by Supercritical Fluid. International. *Journal of Analytical Mass Spectrometry and Chromatography*, 4(4), 51–65. <https://doi.org/10.4236/ijamsc.2016.44006>
- Gruia, Adrian; in David S. J. Jones; Peter R. Pujadó (eds.),. 2006. Handbook of Petroleum Processing, *Springer Netherlands*: Ch8
- Hamidi, A. dan Hosseini, H. (2014). Sulfur Removal of Crude Oil by Ultrasound- Assisted Oxidative Method. 17–18.
- Hawthorne, S.B., Yang, Y.U., & Miller, D.J. (1997). Class-Selective Extraction of Polar ,Moderately Polar , and Nonpolar Organics from Hydrocarbon Wastes Using Subcritical Water. 31(2): 430–437.
- Hinze, R., Laufer, M.C., Hölderich, W.F., Bonrath, W. dan Netscher, T. (2009). The Use of Nafion/Silica Composite Catalysts for Synthesis of Fine Chemicals. *Catalysis Today* ,140, 105–111.
- Hunter, S.E., dan Savage, P.E. (2007). Quantifying Rate Enhancements for Acid Catalysis ini CO<sub>2</sub>-Enriched High-Temperature Water. *Wiley InterScience*. 5(2) : 516-528.
- Jimenez-Carmona, M.M., *et all.* (1999). Acidified subcritical water extraction of major ash-forming elements from coal. 395: 113–118.
- Jaddoa, A.A., Bilalov, T.R., Gumerov, F.M., Gabitov, F.R., Kharlampidi, K.E. & Burganov, B.T. (2015). Regeneration of DN-3531 and criterion 514 nickel-molybdenum catalysts used in kerosene and gas oil hydrotreating by supercritical carbon dioxide extraction. *Regeneration of Spent Catalyst and Impregnation of Catalyst by Supercritical Fluid*, (September): 37–46.

- Kazansky V. B., Elev I. V. and Shelimov B. N. (1983). Preparation of Monovalent Nickel Surface Complexes by Selective Hydrogen Photoreduction of Supported Nickel(II) Ions: Their Activity in Acetylene Cyclotrimerization and Ethylene Oligomerization. *Journal of Molecular Catalysis* 21, 265–274.
- Khayoon, M.S. dan Hameed, B.H., (2011), Acetylation of Glycerol to Biofuel Additives over Sulfated Activated Carbon Catalyst, *Bioresource Technology*, 102, 9229– 9235
- Kruse, A. & Dinjus, E. 2007. Hot compressed water as reaction medium and reactant. 2. Degradation reactions. *Journal of Supercritical Fluids*, 41(3): 361–379.
- Lai, Y.C., Lee, W.J., Huang, K.L. & Wu, C.M. (2008). Metal recovery from spent hydrodesulfurization catalysts using a combined acid-leaching and electrolysis process. *Journal of Hazardous Materials*, 154(1–3): 588–594.
- Lee, J.C., Kim, E.J. & Baek, K. (2017). Synergistic effects of the combination of oxalate and ascorbate on arsenic extraction from contaminated soils. *Chemosphere*, 168: 1439–1446. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2016.11.155>.
- Lin, G., Cheng, S., Wang, S., Hu, T., Peng, J., Xia, H., Zhang, L. (2017). Process optimization of spent catalyst regeneration under microwave and ultrasonic spray-assisted. *Catalysis Today*, (August). <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.09.042>
- Lloyd, Lawrie. (2011). *Handbook of Industrial Catalysts*. Springer New York Dordrecht Heidelberg London.
- Luque de Castro, M.D. dan Capote, F. P. (2007). Ultrasound-Assisted Leaching. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry*. 26 : 99-142



- Marafi, M., & Stanislaus, A. (2008). Spent hydroprocessing catalyst management: A review. Part II. Advances in metal recovery and safe disposal methods. *Resources, Conservation and Recycling*, 53(1–2), 1–26. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.08.005>
- Mason, T.J. & Lorimer, J.P. (2002). Applied Sonochemistry: The Uses Of Power Ultrasound in Chemistry and Processing. thes Uses of Power Ultrasound in Chesmistry and Processing,.
- Mello, P. de A., Duarte, F.A., Nunes, M.A.G., Alencar, M.S., Moreira, E.M., Korn, M., Dressler, V.L. & Flores, É.M.M. (2009). Ultrasound-assisted oxidative process for sulfur removal from petroleum product feedstock. *Ultrasonics Sonochemistry*, 16(6): 732–736. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ultsonch.2009.03.002>.
- Oh, S.Y., Yoon, M.K., Kim, I.H., Kim, J.Y. & Bae, W. (2011). Chemical extraction of arsenic from contaminated soil under subcritical conditions. *Science of the Total Environment*, 409(16):3066–3072. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.04.054>.
- Osada, M., Hiyoshi, N., Sato, O., Arai, K., & Shirai, M. (2008). Subcritical water regeneration of supported ruthenium catalyst poisoned by sulfur. *Energy and Fuels*, 22(2), 845–849. <https://doi.org/10.1021/ef7005194>
- Patel, S., Oza, R., dan Shah, N. (2011). Recovery of nickel from spent catalysts using ultrasonication-assisted leaching. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 86(10): 1276–1281.
- Pranjoto M.U. (2007). Tinjauan Umum tentang Deaktivasi Katalis pada Reaksi Katalis Heterogen. *Proseding Seminar Nasional Penelitian, dan Pendidikan*. Yogyakarta.

- Rispiandi. (2011). Preparasi dan Karakterisasi Katalis Heterogen Arang Aktif Tersulfonasi untuk Proses Hidrolisis Selulosa Menjadi Glukosa. *Jurnal Fluida* 1, 1-11.
- Shen, W., Li, T., & Chen, J. (2012). Recovery of Hazardous Metals from Spent Refinery Processing Solid Catalyst. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 253–256. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.035>
- Stanislaus, A. dan Marafi, M. (2011). Waste catalyst utilization: Extraction of valuable metals from spent hydroprocessing catalysts by ultrasonic-assisted leaching with acids. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(16): 9495–9501.
- Soares, H.M.V.M. dan Pinto, I.S.S. (2012). Selective leaching of molybdenum from spent hydrodesulphurisation catalysts using ultrasound and microwave methods. *Hydrometallurgy*, 129–130: 19–25. Tersedia di <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.08.008>.
- Suslick, K.S. (1994). *The Chemistry of Ultrasound*. Encyclopedia Britannica, Chicago, hal. 138-155.
- Trimm, D. L. (2001). The regeneration or disposal of deactivated heterogeneous catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 212(1–2), 153–160. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(00\)00852-8](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(00)00852-8)
- Topsøe, H., B. Clausen, R. Claudia, C. Wivel and S. Morup,. (1981). In Situ Mossbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for and Nature of a Co-Mo-S Phase, *Journal of Catalysis*, 68, 433-452.
- Wahyudiono, Machmudah, S., dan Goto, M. (2012). Utilization of Sub and Supercritical Water Reactions in Resource Recovery of Biomass Wastes. *Engineering Journal*. 1(17).

## APPENDIKS

### 1. Perhitungan 1 %wt Asam Sitrat :

Rumus Kimia	: $C_6H_8O_7$ (Asam Sitrat)
	: $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ (Monohydrate Citric Acid)
Berat Molekul	: 210,14 gr/mol ( $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ )
	: 192,12 gr/mol ( $C_6H_8O_7$ )
Melting Point	: 135°C
Solubility	: In water, gr/100 mL at 20°C
Densitas	: 1,5 gr/cm <sup>3</sup>
Decomposition	: 175°C

- Kebutuhan asam sitrat untuk percobaan adalah 1% wt dari 100 mL *aquadest* sehingga per variable dibutuhkan 1 gr dalam 100ml
- Mencari mol  $C_6H_8O_7$

$$\frac{1 \text{ gr } C_6H_8O_7}{192,12 \text{ gr/mol}} = 0,0052051 \text{ mol } C_6H_8O_7$$

- Massa Monohydrate Citric Acid

$$n = \frac{m}{Mr}$$

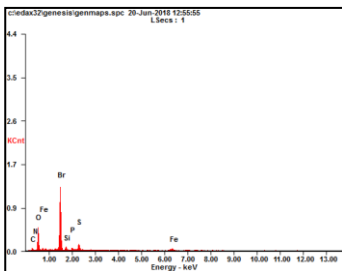
$$m \text{ } C_6H_8O_7 \cdot H_2O = n \text{ } C_6H_8O_7 \times Mr \text{ } C_6H_8O_7 \cdot H_2O$$

$$m \text{ } C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 0,0052051 \text{ mol} \times 210,14 \text{ gr/mol}$$

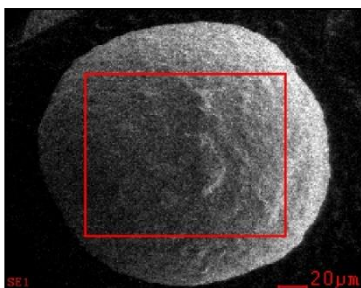
$$m \text{ } C_6H_8O_7 \cdot H_2O = 1,093796 \text{ gr}$$

## 2. Hasil Analisa Energy Dispersion X-ray spectroscopy (EDX)

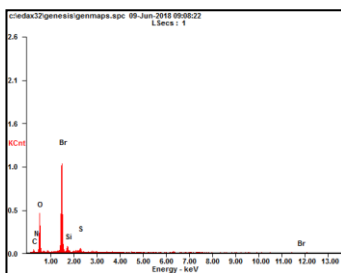
### - Katalis Bekas



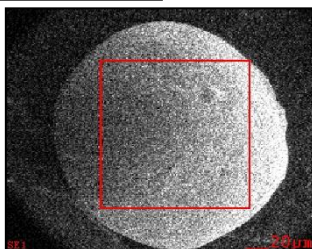
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.66	11.60
<i>NK</i>	00.57	01.21
<i>OK</i>	30.74	57.43
<i>BrL</i>	51.55	19.28
<i>SiK</i>	02.70	02.87
<i>PK</i>	01.73	01.67
<i>SK</i>	04.07	03.79
<i>FeK</i>	04.00	02.14
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



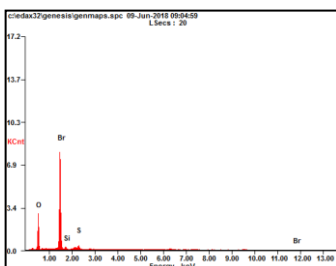
### - Hasil Sonikasi Aquadest 25 Menit



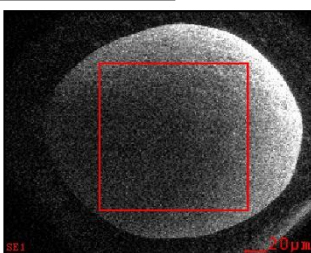
<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>CK</i>	04.23	10.28
<i>NK</i>	00.31	00.65
<i>OK</i>	34.89	63.69
<i>BrL</i>	55.44	20.26
<i>SiK</i>	03.37	03.51
<i>SK</i>	01.76	01.61
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF



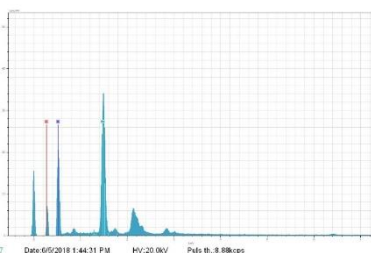
- Hasil Asam Sitrat 20 Menit



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>OK</i>	32.33	68.55
<i>BrL</i>	63.77	27.08
<i>SiK</i>	01.59	01.92
<i>SK</i>	02.31	02.44
<i>Matrix</i>	Correction	ZAF

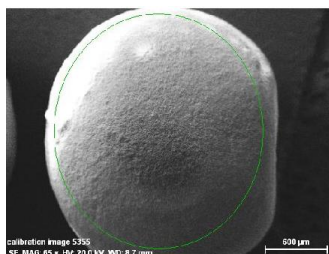


- Hasil Hidrotermal Tanpa Sonikasi 2 Jam

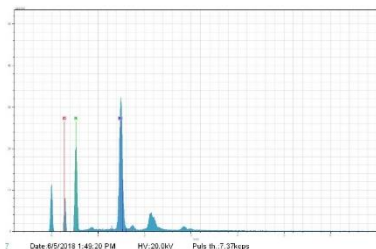


El	AN	Series	unn.	C norm.	C Atom.	C Error
			[wt.%]	[wt.%]	[at.%]	[%]
O	8	K-series	83.46	83.46	80.43	26.0
C	6	K-series	15.02	15.02	19.28	4.9
Br	35	K-series	1.52	1.52	0.29	0.1
Total:			100.00	100.00	100.00	

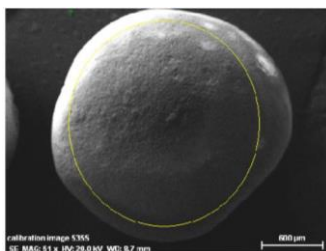
7 Date: 6/5/2018 1:44:31 PM HV: 20.0kV Pifs th. 8.88kcps



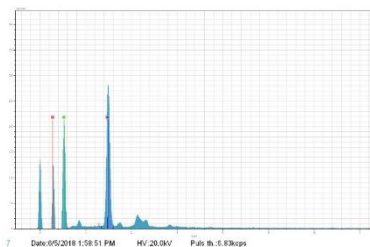
- **Hidrotermal dengan Sonikasi Pelarut *Aquadest* 1,5 Jam**



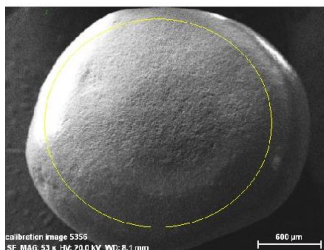
El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	84.03	84.03	80.11	26.0
C	6	K-series	15.61	15.61	19.83	5.0
Br	35	K-series	0.36	0.36	0.07	0.1
Total:			100.00	100.00	100.00	



- **Hidrotermal dengan Sonikasi Pelarut Asam Sitrat 3 Jam**

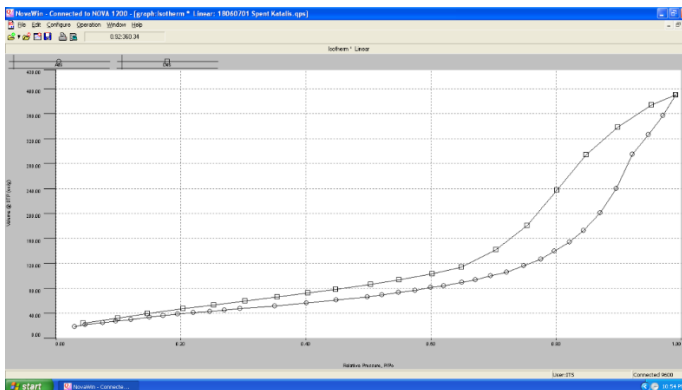


El	AN	Series	unn. C [wt.%]	norm. C [wt.%]	Atom. C [at.%]	Error [%]
O	8	K-series	77.95	77.96	73.74	24.3
C	6	K-series	20.63	20.63	26.00	6.6
Br	35	K-series	1.41	1.41	0.27	0.1
Total:			100.00	100.00	100.00	



### 3. Hasil Analisa *Brunauer Emmet Teller* (BET)

#### - Spent Katalis



Relative Pressure P/Po	Volume @STP cc/g	$1 / [ W((Po/P) - 1) ]$
9,70E-02	27,3532	3,14E+00
1,51E-01	33,6985	4,21E+00
1,96E-01	38,3496	5,08E+00
2,47E-01	42,8577	6,11E+00
2,96E-01	47,696	7,05E+00

#### BET Summary

Slope	= 19,680
Intercept	= 1,237e+00
Correlation Coefficient, r	= 0,999962
C constant	= 16,904
Surface Area	= 166,489 m <sup>2</sup> /g

### Average Pore Size Summary

Average Pore Diameter = 1,45040e+01 nm

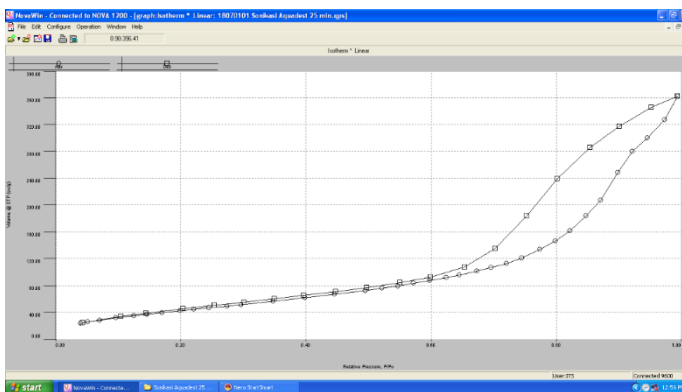
### Total Pore Volume Summary

Total pore Volume = 6,037e-01 cc/g for

Pores smaller than 222,0 (Diameter)

At P/Po = 0,99129

### - Sonikasi Aquadest 25 Menit



Relative Pressure	Volume @STP	$1 / [ W((P_o/P) - 1) ]$
P/Po	cc/g	
9,64410e-02	31,5818	2,7041e+00
1,46920e-01	37,0459	3,7196e+00
1,99553e-01	42,3177	4,7136e+00
2,45070e-01	46,6531	5,5674e+00
2,96723e-01	51,7399	6,5245e+00



### BET Summary

Slope = 19,028  
 Intercept = 8,984e-01  
 Correlation Coefficient, r = 0,999873  
 C constant = 22,181  
 Surface Area = 174,765 m<sup>2</sup>/g

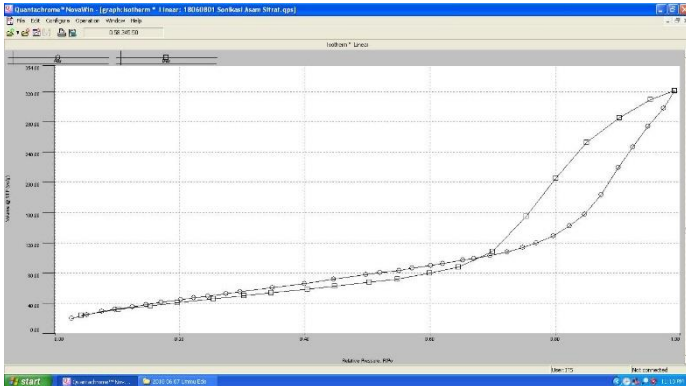
### Average Pore Size Summary

Average Pore Diameter = 1,27968e+01nm

### Total Pore Volume Summary

Total pore Volume = 5,591e-01cc/g for  
 Pores smaller than 331,1 (Diameter)  
 At P/Po = 0,99418

### - Sonikasi Asam Sitrat 20 Menit



Relative Pressure P/Po	Volume @STP cc/g	1 / [ W((Po/P) - 1) ]
9,63680e-02	31,6616	2,6950e+00
1,46679e-01	38,0370	3,6158e+00

2,01445e-01	44,4838	4,5373e+00
2,45781e-01	49,3494	5,2835e+00
2,96876e-01	55,1505	6,1255e+00

### BET Summary

Slope	= 17,057
Intercept	= 1.084e+00
Correlation Coefficient, r	= 0,999807
C constant	= 16,737
Surface Area	= 191,972 m <sup>2</sup> /g

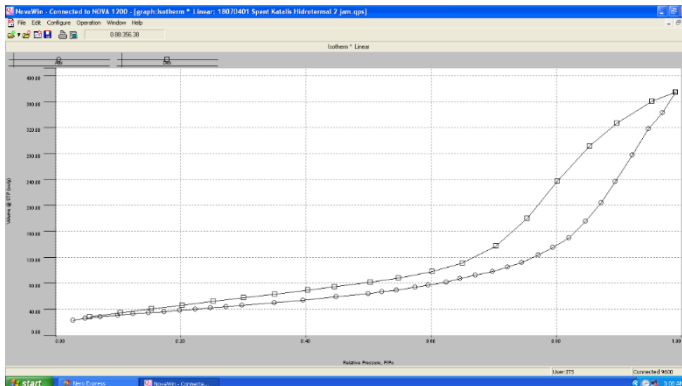
### Average Pore Size Summary

Average Pore Diameter	= 1.03537e+01 nm
-----------------------	------------------

### Total Pore Volume Summary

Total pore Volume	= 4.969e-01 cc/g for
Pores smaller than	227,4 (Diameter)
At P/Po	= 0,99150

## - Hidrotermal Tanpa Sonikasi 2 Jam



Relative Pressure	Volume @STP	$1 / [ W((P_o/P) - 1) ]$
P/P <sub>o</sub>	cc/g	
9,95110e-02	30,8633	2,8648e+00
1,48999e-01	34,7989	4,0257e+00
1,98584e-01	38,4866	5,1514e+00
2,47857e-01	42,2672	6,2380e+00
2,98289e-01	46,1288	7,3732e+00

#### BET Summary

Slope	= 22,620
Intercept	= 6,372e-01
Correlation Coefficient, r	= 0,999940
C constant	= 36,500
Surface Area	= 149,738 m <sup>2</sup> /g

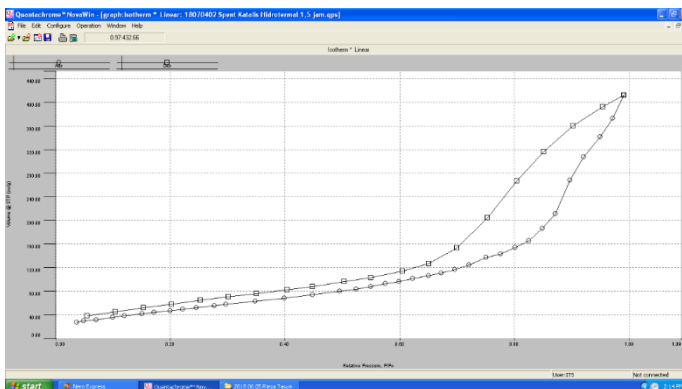
#### Average Pore Size Summary

Average Pore Diameter	= 1.54483e+01 nm
-----------------------	------------------

#### Total Pore Volume Summary

Total pore Volume	= 5.783e-01 cc/g for
Pores smaller than	217,0 (Diameter)
At P/P <sub>o</sub>	= 0,99109

- **Hidrotermal dengan Sonikasi Pelarut Aquadest 1,5 Jam**



Relative Pressure P/Po	Volume @STP cc/g	$1 / [ W((Po/P) - 1) ]$
9,95820e-02	35,3385	2,5040e+00
1,51028e-01	41,4392	3,4348e+00
2,00312e-01	46,9470	4,2690e+00
2,45368e-01	51,5655	5,0451e+00
2,96696e-01	57,3666	5,8838e+00

**BET Summary**

Slope	= 17,133
Intercept	= 8,247e-01
Correlation Coefficient, r	= 0,999840
C constant	= 21,774
Surface Area	= 193,926 m <sup>2</sup> /g

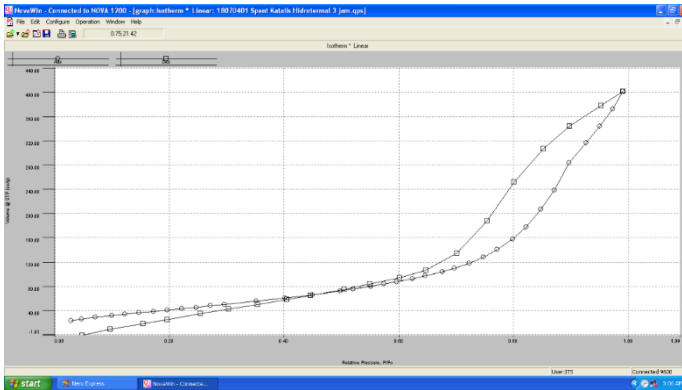
**Average Pore Size Summary**

Average Pore Diameter	= 1,31471e+01 nm
-----------------------	------------------

### Total Pore Volume Summary

Total pore Volume = 6,374e-01cc/g for  
 Pores smaller than 207,1 (Diameter)  
 At P/Po = 0,99066

- Hidrotermal dengan Sonikasi Pelarut Asam Sitrat 25 Menit



Relative Pressure P/Po	Volume @STP cc/g	$1 / [ W((Po/P) - 1) ]$
9,95000e-02	31,7097	2,7880e+00
1,47631e-01	36,0849	3,8404e+00
1,96880e-01	40,5123	4,8416e+00
2,46519e-01	45,0739	5,8077e+00
2,96416e-01	49,7875	6,7704e+00

### BET Summary

Slope = 20,154  
 Intercept = 8,314e-01  
 Correlation Coefficient, r = 0,999667

C constant = 25,241  
Surface Area = 165,949 m<sup>2</sup>/g

Average Pore Size Summary

Average Pore Diameter = 1.49651e+01 nm

Total Pore Volume Summary

Total pore Volume = 6.209e-01 cc/g for  
Pores smaller than 210,0 (Diameter)  
At P/Po = 0,99078

#### 4. Hasil analisa *X-Ray Fluorescence* (XRF)

- Setelah Proses Sonikasi

Pelarut	Waktu	Unsur (% massa)															
	(menit)	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	As	Zr	Mo	Ba	Pb	Mn
<i>Spent Catalyst</i>	0	23.6	2.1	1.1	17.3	0.93	0.1	0.03	0.071	13.1	13.7	2.3	0.95	4.9	0.2	20	0.074
<i>Aquadest</i>	5	39.3	3.5	1.4	8.5	1.27	0.18	0.04	0.088	5.21	14.2	1.4	0.86	5.9	0.2	18	0
	10	37.5	3.4	1.5	6.9	1.29	0.18	0.05	0.072	4.36	13.8	1.7	0.87	4.2	0.2	24	0
	15	38.7	3.67	1.5	7.2	1.24	0.19	0.062	0.078	4.99	12.9	1.4	0.79	6.3	0.2	21	0
	20	41.2	4.21	1.7	3.9	1.39	0.16	0.11	0.069	2.58	13.4	1.4	0.69	7.8	0.45	21	0
	25	41.1	4.04	1.7	1.8	1.33	0.19	0.069	0.093	2.4	13.7	1.3	0.4	9.3	0.3	22	0
	30	46.8	4.7	1.6	1.3	1.17	0.15	0.07	0.089	1.16	12.8	0.96	0.55	6.1	0.2	22	0
<i>Asam Sitrat</i>	45	46.4	4.32	1.6	1.2	1.31	0.2	0.069	0.099	1.41	13.9	0.97	0.64	6.4	0.2	21	0
	5	34.5	3	1.3	13	1.2	0.17	0.04	0.078	8.95	8.92	0.92	1	5.6	0.2	21	0
	10	34.5	3	1.1	17.4	1	0.16	0.05	0.086	10.9	6.97	0.7	0.97	6.5	0.3	16	0
	15	38	3.4	1.4	9.5	1.2	0.14	0.095	0.1	5.86	9.32	0.6	0.87	8.8	0.44	20	0
	20	45.6	4.17	1.7	1.9	1.2	0.22	0.07	0.13	3.08	7.2	0.4	0.4	11	0.2	23	0
	25	37	3.3	1.2	12	1	0.19	0.06	0.094	9.11	8.84	0.86	0.85	7.4	0.3	18	0
	30	47.5	4.93	1.6	1.2	1.2	0.19	0.088	0	1.62	8.06	0.5	0.3	9.4	0.3	23	0
45	49.6	4.81	1.7	0	1.3	0.21	0.1	0.1	1	6.38	0.3	0.62	7.1	0.3	27	0	

- Setelah Proses Hidrotermal

Pelarut	Waktu	Unsur (% massa)															
	(jam)	Al	Si	P	S	Ca	Ti	V	Cr	Fe	Ni	As	Zr	Mo	Ba	Pb	Mn
<i>Spent Catalyst</i>	0	23.6	2.1	1.1	17.3	0.93	0.1	0.03	0.071	13.1	13.7	2.3	0.95	4.9	0.2	20	0.074
<i>Spent Catalyst</i>	1	29.25	1.2	1	11.5	0.86	0.16	0.04	0.083	6.905	15.85	0.6	0.915	4.1	0.2	27.5	-
	1.5	28.25	1.1	0.955	13.7	0.875	0.15	0.06	0.0825	7.04	15.7	0.7	0.95	6.1	0.3	24	
	2	32.05	1.4	1	9.3	0.93	0.195	0.025	0.0895	4.76	16.1	0.9	0.85	3.65	0.15	28.5	
	2.5	27.65	1.1	1	12	0.94	0.165	0.045	0.083	6.465	16.55	0.65	0.88	4.5	0.2	27.5	
	3	27.65	0.995	0.82	14.35	0.925	0.16	0.06	0.095	8	17.3	0.55	0.625	8.9	0.2	19	
<i>Hasil Sonikasi 20 menit</i>		45.6	4.17	1.7	1.9	1.2	0.22	0.07	0.13	3.08	7.2	0.4	0.4	11	0.2	23	0
<i>Asam Sitrat</i>	1	34.75	1.55	1.25	7.05	1.00	0.21	0.0845	0.12	4.195	11.45	-	0.62	11	0.35	26	-
	1.5	45.65	2.5	1.35	2.45	1.15	0.23	0.0835	0.09	0.9875	10.015		0.6	8.65	0.3	26	
	2	47.15	2.2	1.4	2.45	1.10	0.255	0.06	0.094	0.893	9.74		0.77	6.9	0.15	27	
	2.5	43.7	2.35	1.35	3.3	1.10	0.27	0.11	0.105	0.92	10.45		0.865	8.25	0.35	27	
	3	46.25	2.4	1.4	1.9	1.00	0.215	0.11	0.11	0.66	10.15		0.715	8.5	0.35	26	
<i>Hasil Sonikasi 25 menit</i>		41.1	4.04	1.7	1.8	1.33	0.19	0.069	0.093	2.4	13.7	1.3	0.4	9.3	0.3	22	0
<i>Aquadest</i>	1	42.7	2.05	1.25	2.2	0.955	0.19	0.0625	0.11	1.225	14.5	0.45	0.465	6.6	0.2	27	-
	1.5	39.7	1.7	1.15	1.75	1.1	0.23	0.0715	0.0865	1.075	14.5	0.45	0.71	5.55	0.2	31.5	
	2	39.9	1.9	1.15	1.95	0.975	0.21	0.05	0.1	1.085	13.25	0.4	0.67	5.2	0.1	33.5	
	2.5	42.2	2	1.2	3.05	1	0.2	0.105	0.0705	1.165	14.25	0.65	0.7	7.45	0.36	25.5	
	3	45.05	1.85	1.25	2.8	0.98	0.205	0.091	0.086	1.125	14.75	0.75	0.675	7.3	0.3	23	



## BIODATA PENULIS



### **Thariq Ridho Firmansyah**

Penulis dilahirkan di Gresik, 22 Desember 1996, merupakan anak dari 3 bersaudara. Penulis telah menempuh Pendidikan formal yaitu di TK Dharma Wanita, SMP Negeri 1 Cerme, SMA Negeri 1 Gresik. Setelah lulus dari SMA Negeri 1 Gresik, penulis mengikuti tes SBMPTN dan diterima di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun 2014 serta terdaftar dengan NRP 0221144000132.

Di Departemen Teknik Kimia FTI-ITS, penulis mengambil bidang penelitian teknologi material pada Laboratorium Teknologi Material. Penulis sempat aktif di beberapa kegiatan kemahasiswaan seperti Himpunan Mahasiswa Teknik Kimia FTI-ITS (HIMATEKK FTI-ITS), Badan Eksekutif Mahasiswa ITS (BEM ITS) dan beberapa kepanitiaan yang diselenggarakan oleh HIMATEKK FTI-ITS maupun diluar Departemen. Selain itu penulis juga aktif mengikuti pelatihan-pelatihan (manajerial, keprofesian dan lain-lain) baik yang diselenggarakan di tataran Departemen maupun Fakultas. Penulis juga telah menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik yang berjudul **“Portland Composite Cement (PCC) with Dry Process Pre-Design”**

Alamat email: [thariqidho66@gmail.com](mailto:thariqidho66@gmail.com)

## BIODATA PENULIS



**Ummu Dzawilhijjah,**

Penulis dilahirkan di Kijang, 06 Mei 1996, merupakan anak pertama dari 2 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal yaitu di TK Islam Istiqomah, SDN 1 Bintang Timur, SMPN 2 Bintang, SMAN 1 Tanjungpinang. Setelah lulus dari SMAN 1 Tanjungpinang tahun 2014, Penulis mengikuti Seleksi Masuk Bersama Perguruan Tinggi Negeri (SBMPTN) 2014 dan diterima di Teknik Kimia FTI-ITS pada tahun 2014 dan terdaftar

dengan NRP. 0221144000108

Pada tahun terakhir, penulis masuk di Laboratorium Material untuk menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik dan Skripsi. Penulis menyelesaikan tugas Pra Desain Pabrik yang berjudul **“Portland Composite Cement (PCC) with Dry Process Pre-Design”** serta Skripsi yang berjudul **“Regenerasi Katalis Bekas dari Unit Proses “Naphtha Hydrotreater (NHT)” dengan Sonikasi dan Hidrotermal”**

Alamat email: [ummudzawilhijjah@gmail.com](mailto:ummudzawilhijjah@gmail.com)