



SKRIPSI – TK141581

**SIMULASI REAKTOR HIDRODEAROMATIK DAN
HIDRODESULFURISASI PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI
PADA PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS**

Oleh :

RISWANDA HIMAWAN

NRP. 02211440000036

FERDY RIDWAND SAHERTIAN

NRP. 02211440000065

Dosen Pembimbing :

Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.

NIP. 1953 07 19 1978 03 1001

Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.

NIP. 1973 06 15 1999 03 1003

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



FINAL PROJECT – TK141581

***SIMULATION OF HYDRODEAROMATIC AND
HYDRODESULPHURIZATION REACTOR IN VARIOUS
OPERATING CONDITION IN USED LUBE OIL REFINERY***

Written by:

RISWANDA HIMAWAN

NRP. 02211440000036

FERDY RIDWAND SAHERTIAN

NRP. 02211440000065

Advisor :

Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D.

NIP. 1953 07 19 1978 03 1001

Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.

NIP. 1973 06 15 1999 03 1003

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

LEMBAR PENGESAHAN

” SIMULASI REAKTOR HIDRODEAROMATIK DAN HIDRODESULFURISASI PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI PADA PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS ”

Diajukan untuk memenuhi salah satu syarat memperoleh gelar
Sarjana Teknik Kimia pada Program Studi S-1
Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya

Oleh:

Riswanda Himawan

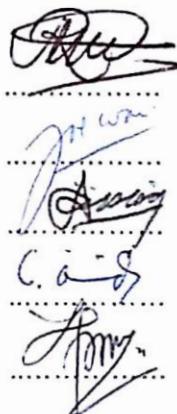
02211440000036

Ferdy Ridwand Sahertian

02211440000065

Disetujui Oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

1. Prof. Ir. Renanto, M.Sc., Ph.D.
(Pembimbing I)
2. Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.
(Pembimbing II)
3. Prof. Dr. Ir. Ali Altway, M. Sc.
(Penguji I)
4. Prof. Dr. Ir. Kuswandi, DEA.
(Penguji II)
5. Dr. Eva Oktavia Ningrum, S.T., M.Sc.
(Penguji III)





LEMBAR PERSETUJUAN

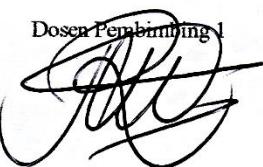
Laporan skripsi dengan judul:

” SIMULASI REAKTOR HIDRODEAROMATIK DAN HIDRODESULFURISASI PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI PADA PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS”

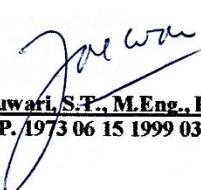
Telah diperiksa dan disetujui oleh:

Surabaya, 25 Juli 2018

Dosen Pembimbing 2


Dosen Pembimbing 1

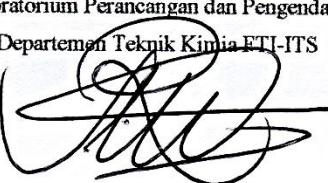
Prof. Ir. Renanto, M.Sc., Ph.D.
NIP. 1953 07 19 1978 03 1001


Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D
NIP. 1973 06 15 1999 03 1003

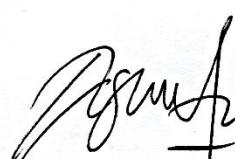
Mengetahui,

Kepala Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses

Departemen Teknik Kimia FTI-ITS


Prof. Ir. Renanto, M.Sc., Ph.D.
NIP. 1953 07 19 1978 03 1001

Penyusun:


Riwanda Himawan
NRP. 022114400000036


Ferdy Ridwan Sahertian
NRP. 022114400000065

SIMULASI REAKTOR HIDRODEAROMATIK DAN HIDRODESULFURISASI PADA BERBAGAI KONDISI OPERASI PADA PENGOLAHAN MINYAK PELUMAS BEKAS

ABSTRAK

Minyak pelumas merupakan campuran dari molekul hidrokarbon dengan 20 sampai 30 atom karbon. Minyak pelumas bekas merupakan limbah berbahaya yang harus diolah terlebih dahulu sebelum dibuang ke lingkungan. Mendaur ulang minyak pelumas bekas menjadi Minyak pelumas baru adalah salah satu cara yang paling efektif, salah satu caranya dengan proses *hydrotreating*, yang berlangsung dalam dua tahap, yaitu proses *hydrogenation* dan *hydrodesulfurization*. Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter operasi seperti suhu reaktor dan laju alir pelumas (LHSV) terhadap penjenuhan dan pengurangan senyawa sulfur minyak pelumas dalam reaktor hidrodearomatik dan hidrodesulfurisasi. Selain itu, penelitian ini juga bertujuan untuk menentukan kondisi optimum dari variabel percobaan yang digunakan. Terdapat dua jenis percobaan simulasi yaitu percobaan yang pertama menggunakan variabel bebas LHSV 0.5; 1; 1,5; 2 jam^{-1} dan suhu 300; 310; 320; 330; 340; 350; 360; 370; 380 °C, dengan variabel tetap tekanan 21 bar dan rasio H_2/Oil 200 L/L. Sedangkan percobaan kedua menggunakan variabel bebas LHSV 0.5; 1; 1,5; 2 jam^{-1} dan tekanan 21; 41; 61; 81; 101 bar , dengan variabel tetap suhu 350 °C dan dan rasio H_2/Oil 200 L/L. Penelitian ini menggunakan proses sekuensial antara hidrogenasi aromatik (HDA) kemudian hidrodesulfurisasi (HDS) dan reaktor bersifat adiabatis. Dari penelitian yang telah dilakukan, didapatkan kesimpulan sebagai berikut. Total konversi aromatik meningkat seiring naiknya suhu, sampai pada suhu 350 °C (LHSV 0,5 jam^{-1}), 360 °C (LHSV 1 jam^{-1}), 370 °C (LHSV 1,5 jam^{-1}), 380 °C (LHSV 2 jam^{-1}), kemudian menurun seiring

naiknya suhu. Sementara total konversi aromatik reaksi hidrodearomatik menurun seiring dengan meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity*. Kemudian konversi reaksi hidrodesulfurisasi meningkat seiring dengan meningkatnya suhu reaktor, sementara konversi reaksi hidrodesulfurisasi menurun seiring dengan meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity*. Kondisi operasi reaktor *hydrotreating* yang optimal adalah pada suhu 350°C *Liquid Hour Space Velocity* 0,5 per jam tekanan 21 bar untuk reaktor hidrogenasi aromatik dan reaktor hidrodesulfurisasi.

Kata Kunci: *Hidrotreating, Hidrogenasi, Hidrogenasi Aromatik (HDA), Hidrodesulfurisasi (HDS), Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), Pelumas bekas*

SIMULATION OF HYDRODEAROMATIC AND HYDRODESULPHURIZATION REACTOR IN VARIOUS OPERATING CONDITION IN USED LUBE OIL REFINERY

Name	: Riswanda Himawan	(02211440000036)
	: Ferdy Ridwand Sahertian	(02211440000065)
Department	: Chemical Engineering	
Advisor	: Prof. Ir. Renanto, M.Sc., Ph.D.	
	Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D.	

ABSTRACT

Lubricating oil is a mixture of hydrocarbon molecules with 20 to 30 carbon atoms. Lubricating used oil is a hazardous waste that must be processed first before disposal into the environment. Recycling used lubricating used oil to new lubricating oil is one of the most effective ways, one way by hydrotreating process, which takes place in two stages, namely hydrogenation and hydrodesulfurization. The purposes of this research are to evaluate the effect of operating condition and parameter such as reactor temperature and *liquid hourly space velocity* (LHSV) on the saturation process and desulphurization process of used lube oil in hydrogenation of aromatic (HDA) and hydrodesulphurization (HDS) reactor and to find their optimum condition based on experiment's process variables applied. The research use hydrogenation of aromatic reactor and hydrodesulphurization reactor, both are arranged sequentially and operating adiabatically. There are two simulation, the first simulation are using independent variables LHSV 0.5 hr^{-1} ; 1 hr^{-1} ; 1,5 hr^{-1} ; 2 hr^{-1} and temperature 300 °C; 310°C; 320 °C; 330 °C; 340 °C; 350 °C; 360 °C; 370 °C; 380 °C with 2 constant variables which are pressure at 21 bar and gas-to-oil ratio of 250 L/L. for the second simulation are using 2 independent variables. There are LHSV 0.5 hr^{-1} ; 1 hr^{-1} ; 1,5 hr^{-1} ; 2 hr^{-1} and pressure at 21; 41; 61; 81; 101 bar with 2 constant variables which are temperature at 350°C and gas-to-oil ratio of 200 L/L. Based on the conducted experiment, some results were obtained. The total conversion in *Hydrogenation of aromatic* reaction increased up to a certain temperature, 350 °C (LHSV 0,5 hr^{-1}), 360 °C (LHSV 1 hr^{-1}), 370 °C (LHSV 1,5 hr^{-1}), 380 °C (LHSV 2 hr^{-1}), and then decrease as the temperature rose. Also the total conversion in HDA reaction decrease

as *Liquid Hour Space Velocity* rose. The conversion of sulphuric compound during hydrodesulphurization reaction increased as the temperature rose. The conversion of sulphuric compound during HDS reaction decreased as *Liquid Hour Space Velocity* rose. The optimum operating conditions are temperature of 350°C and LHSV of 0,5 hr⁻¹ at 21 bar for hydrogenation of aromatic reaction and hydrodesulphurization reaction.

Keywords : *Hydrotreating, Hydrogenation, Hydrogenation of Armoatic (HDA), Hydrodesulphurization (HDS), Liquid Hourly Space Velocity (LHSV), Used lube oil*

KATA PENGANTAR

Puji syukur penulis panjatkan kehadirat Tuhan Yang Maha Esa, karena rahmat-Nya sehingga laporan skripsi ini dapat terselesaikan. Penulis berharap semoga laporan skripsi ini dapat bermanfaat bagi pengembangan penelitian. Dalam kesempatan ini tidak lupa penulis mengucapkan terima kasih yang sedalam-dalamnya kepada :

1. Allah Subhanahu wa ta'ala dan Nabi Muhammad Shalallahu 'alaihi wasallam.
2. Orang tua serta saudara-saudara kami, atas doa, dukungan, bimbingan, perhatian, serta kasih sayang yang selalu diberikan selama ini.
3. Bapak Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D., selaku Ketua Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya dan selaku Dosen Pembimbing.
4. Bapak Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D., selaku Kepala Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses dan selaku Dosen Pembimbing atas masukan dan saran yang telah diberikan.
5. Bapak dan Ibu Dosen Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya yang telah memberikan ilmunya kepada penulis.
6. Anggota Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses, Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya
7. Teman-teman angkatan K-54 Departemen Teknik Kimia, Fakultas Teknologi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya atas semua dukungan, semangat, serta kerjasamanya

Penulis menyadari bahwa laporan skripsi ini masih belum sempurna. Oleh karena itu kritik dan saran dari berbagai pihak sangat kami harapkan demi perbaikan penelitian dan mutu penulisan selanjutnya. Terima kasih.

Surabaya, 25 Juni 2018

Penulis

DAFTAR ISI

COVER

LEMBAR PENGESAHAN

LEMBAR PERSETUJUAN

ABSTRAK	i
ABSTRACT	iii
KATA PENGANTAR	v
DAFTAR ISI	vi
DAFTAR GAMBAR	viii
DAFTAR TABEL	x
BAB I PENDAHULUAN	I-1
I.1. Latar Belakang Masalah	I-1
I.2. Rumusan Masalah	I-2
I.3. Batasan Masalah	I-2
I.4. Tujuan Penelitian	I-3
I.5. Manfaat Penelitian	I-3
BAB II TINJAUAN PUSTAKA	II-1
II.1. Minyak Pelumas	II-1
II.2. Minyak Pelumas Bekas	II-2
II.3. Reaktor <i>Plug Flow</i>	II-4
II.4. <i>Hydrotreating</i>	II-6
II.4.1. Hidrogenasi Aromatik (HDA)	II-8
II.4.2. Hidrodesulfurisasi (HDS)	II-9
II.5. Kinetika Reaksi	II-10
II.6. Faktor Proses <i>Hydrotreating</i>	II-14
II.7. <i>Yield</i> dan Konversi	II-17
II.8. Energi Aktivasi dan Hukum Arrhenius	II-18
II.9. Reaksi 3 Fase	II-18
II.10. Katalis	II-19
II.11. Posisi Penelitian	II-21
BAB III METODOLOGI PENELITIAN	III-1
III.1. Tahapan Penelitian	III-1

III.2. Kandungan Minyak Pelumas Bekas	III-1
III.3. Skema Alat Percobaan.....	III-3
III.4. Variabel Percobaan.....	III-4
III.5. Parameter Kinetika Reaksi.....	III-5
III.6. Simulasi ASPEN PLUS V8.8	III-6
BAB IV HASIL DAN PEMBAHASAN.....	IV-1
IV.1. Hasil Simulasi Hidrogenasi Aromatik.....	IV-1
IV.2 Hasil Simulasi Hidrodesulfurisasi	IV-11
BAB V KESIMPULAN DAN SARAN.....	V-1
DAFTAR PUSTAKA	xii
DAFTAR NOTASI	xiv
APPENDIKS	
LAMPIRAN	

DAFTAR GAMBAR

Gambar II.1	Struktur Kimia Minyak Pelumas Bekas.....	II-3
Gambar II.2	Skema Reaktor Plug Flow	II-5
Gambar II.3	Reaksi <i>Hydrotreating</i> Secara Umum	II-7
Gambar II.4	Turunan Senyawa <i>Thiophene</i>	II-9
Gambar II.5	Mekanisme Reaksi Hidrodesulfurisasi.....	II-10
Gambar II.6	Reaksi Hidrogenasi Aromatik <i>Antracene</i>	II-11
Gambar II.7	Hubungan Konstanta Kesetimbangan dengan Temperatur.....	II-12
Gambar II.8	Konstanta Kesetimbangan Reaksi HDA	II-12
Gambar II.9	Reaksi Hidrodesulfurisasi <i>Dibenzothiophene</i>	II-14
Gambar II.10	Grafik Pengaruh Tekanan Parsial Hidrogen terhadap Penghilangan Sulfur dan Senyawa Aromatik	II-15
Gambar II.11	Pengaruh H_2S Terhadap Kadar Sulfur Produk.....	II-16
Gambar II.12	Pengaruh LHSV Terhadap <i>Sulfur Removal</i>	II-17
Gambar II.13	Hubungan Hubungan Nilai Konstanta Laju Reaksi dengan Temperatur	II-18
Gambar II.14	Mekanisme Reaksi 3 Fase	II-19
Gambar II.15	Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur	II-22
Gambar II.16	Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur	II-23
Gambar III.1	Skema Alat Percobaan	III-3
Gambar III.2	Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu.....	III-5
Gambar IV.1	Reaksi Hidrogenasi Aromatik <i>Anthrancene</i>	IV-2
Gambar IV.2	Grafik Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Total Konversi Aromatis	IV-3
Gambar IV.3	Grafik Konversi dan Yield Proses HDA ($LHSV\ 0,5\ jam^{-1}$)	IV-5
Gambar IV.4	Grafik Konversi dan Yield Proses HDA ($LHSV\ 1\ jam^{-1}$)	IV-6
Gambar IV.5	Grafik Konversi dan Yield Proses HDA ($LHSV\ 1,5\ jam^{-1}$)	IV-6
Gambar IV.6	Grafik Konversi dan Yield Proses HDA ($LHSV\ 2\ jam^{-1}$)	IV-7
Gambar IV.7	Kadar Kejenuhan Pada Berbagai Suhu dan LHSV	IV-8
Gambar IV.8	Grafik Pengaruh Total Konversi Aromatis Terhadap LHSV dan Tekanan (Suhu $350^{\circ}C$).....	IV-9

Gambar IV.9 Kadar Kejenuhan Pada Berbagai Tekanan dan LHSV(Suhu 350°C) IV-10	
Gambar IV.10 Pengaruh % Konversi Reaksi HDS Terhadap Suhu dan LHSV (Tekanan 21 bar)	IV-12
Gambar IV.11 % Sulfur Pada Berbagai Suhu dan LHSV (21 bar).....	IV-13
Gambar IV.12 Kejenuhan dan Kandungan Sulfur Pada Berbagai Suhu dan LHSV (Tekanan 21 Bar)	IV-14
Gambar IV.13 Grafik % Konversi Pada Berbagai Tekanan dan LHSV (Suhu 350°C)	IV-15
Gambar IV.14 Grafik % Kandungan Sulfur Pada Berbagai Tekanan dan LHSV (Suhu 350°C)	IV-16
Gambar A.1 Reaksi Hidrogenasi Aromatik <i>Anthracene</i>	A-3
Gambar A.2 Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu.....	A-3
Gambar A.3 Reaksi Hidrodesulfurisasi <i>Dibenzothiophene</i>	A-6

DAFTAR TABEL

Tabel II.1	Kategori Minyak Pelumas Dasar <i>American Petroleum Industry</i>	II-2
Tabel II.2	Sifat Fisis Minyak Pelumas Bekas.....	II-4
Tabel II.3	Konstanta Kesetimbangan dan Entalpi <i>Hydrotreating</i>	II-7
Tabel II.4	Nilai Orde Reaksi dan <i>Activation Energy</i>	II-8
Tabel II.5	Rentang Variabel Proses HDA	II-9
Tabel II.6	Parameter Kinetika Reaksi.....	II-10
Tabel III.1	Hasil Uji Laboratorium Intertek Tahun 2015	III-2
Tabel III.2	Komposisi <i>Feed</i> Minyak Pelumas Bekas dalam Fraksi Massa	III-2
Tabel III.3	Komposisi <i>Feed</i> Minyak Pelumas Bekas dalam Fraksi Massa (Lanjutan)	III-3
Tabel III.4	Properti Reaktor	III-4
Tabel III.5	Kondisi Operasi	III-4
Tabel III.6	Variabel Penelitian.....	III-4
Tabel III.7	Parameter Kinetika Reaksi.....	III-5
Tabel III.8	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Poliaromatik Menjadi Dinoaromatik)	III-6
Tabel III.9	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Dinoaromatik Menjadi Senyawa Monoaromatik)	III-7
Tabel III.10	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)	III-7
Tabel III.11	Parameter <i>Kinetic Factor</i> Reaksi HDS	III-7
Tabel III.12	Parameter <i>Driving Force</i> HDS	III-7
Tabel III.13	Parameter <i>Adsorption Expression</i> HDS.....	III-8
Tabel IV.1	Tabel Total Konversi Aromatis Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV (Tekanan 21 bar).....	IV-2
Tabel IV.2	Konstanta Kesetimbangan K_{Poly} , K_{Di} dan K_{Mono} Pada Berbagai Suhu	IV-4
Tabel IV.3	Tabel Total Konversi Aromatis Pada Berbagai Variabel LHSV dan Tekanan (Suhu 350°C)	IV-9
Tabel IV.4	Tabel % Konversi Reaksi HDS Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV (21 bar).....	IV-11

Tabel IV.5	Tabel % Sulfur Pada Berbagai Suhu dan LHSV (21 bar).....	IV-13
Tabel IV.6	Tabel Konversi HDS Pada Berbagai Tekanan dan LHSV(350°C)..	IV-15
Tabel A.1	Parameter Kinetika Reaksi.....	A-2
Tabel A.2	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Triaromatik Menjadi Diaromatik)	A-4
Tabel A.3	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Diaromatik Menjadi Monoaromatik)	A-5
Tabel A.4	Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)	A-6
Tabel A.5	Nilai Kesetimbangan Reaksi HDA Pada Setiap Variabel Suhu	A-6
Tabel A.6	Parameter <i>Kinetic Factor</i> Reaksi HDS	A-7
Tabel A.7	Parameter <i>Driving Force</i> HDS	A-7
Tabel A.8	Parameter <i>Adsorption Expression</i> HDS.....	A-8

BAB I

PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang Masalah

Minyak pelumas merupakan campuran dari molekul hidrokarbon dengan 20 sampai 30 atom karbon. Minyak pelumas merupakan cairan kental yang berfungsi untuk melapisi bagian bergerak dari mesin. Saat minyak pelumas digunakan, minyak pelumas akan melindungi area gesekan dan mempermudah gerakan dari bagian-bagian mesin. Dalam prosesnya, minyak pelumas bekerja sebagai media untuk mengurangi panas pada area yang bergerak. Panas berlebih yang diterima minyak pelumas akan menurunkan kualitas minyak pelumas itu sendiri, sehingga terjadi perubahan karakteristik, seperti: viskositas, *specific gravity* dan yang lainnya. Debu dan logam yang terlepas dari permukaan akan membuat minyak pelumas menjadi kotor. Seiring bertambahnya waktu penggunaan, minyak pelumas akan kehilangan sifat pelumasnya karena perubahan sifat dasarnya. Sehingga minyak pelumas yang digunakan perlu diganti dengan minyak pelumas yang baru (Udonne, 2010).

Banyak minyak pelumas bekas yang dihasilkan setiap hari dan berasal dari berbagai macam sektor yaitu transportasi,bengkel mesin/alat berat dan kegiatan industri. Sehubungan dengan Peraturan Pemerintah Republik Indonesia nomor 18 tahun 1999, minyak pelumas bekas merupakan limbah bahan berbahaya dan beracun (B3). Limbah B3 adalah hasil usaha/kegiatan yang mengandung bahan berbahaya dan atau beracun yang karena sifat dan konsentrasi dan atau jumlahnya, baik secara langsung maupun tidak langsung dapat mencemarkan/merusak lingkungan hidup, dan atau membahayakan lingkungan hidup, kesehatan, kelangsungan hidup manusia dan mahluk lain.

Mendaur ulang minyak pelumas bekas menjadi Minyak pelumas baru adalah salah satu cara yang paling efektif untuk mencegah pencemaran lingkungan dan menambah nilai ekonomi dari minyak pelumas bekas. Dibutuhkan 159 liter *crude oil* untuk menghasilkan jumlah minyak pelumas yang sama dengan yang dapat dihasilkan dari *re-refining* 3.785 liter minyak pelumas bekas. Selain itu, *re-refining* hanya menggunakan sepertiga energi dari pembuatan *base oil* dari minyak baru (Speight dan Exall, 2014).

Terdapat berbagai macam teknologi untuk mendaur ulang minyak pelumas bekas, salah satunya adalah *Acid Clay Treatment*. Proses ini menggunakan asam sulfat (H_2SO_4) sebagai reaktan untuk bereaksi dengan senyawa sulfur dalam minyak pelumas bekas. Kemudian dilakukan penghilangan senyawa tak jenuh dari minyak pelumas bekas tersebut. Proses ini membentuk banyak *sludge* hasil proses yang harus dilakukan treatment lanjutan, sehingga proses ini dikatakan tidak ekonomis (Mekonnen, 2014). Karena itu perlu dikembangkan proses daur ulang minyak pelumas bekas yang lebih ekonomis.

Salah satu proses yang saat ini dikembangkan adalah proses *hydrotreating*, yang berlangsung dalam dua tahap, yaitu proses *hydrogenation* dan *hydrodesulfurization*. Proses *hydrogenation* merupakan proses penjenuhan minyak pelumas bekas dan proses *hydrodesulfurization* merupakan proses pengurangan senyawa sulfur. Oleh karena itu diperlukan suatu penelitian untuk mengetahui pengaruh berbagai kondisi operasi pada proses *hydrogenation* dan *hydrodesulfurization* sebagai acuan dalam pengolahan minyak pelumas bekas menjadi minyak pelumas dalam mencapai spesifikasi yang diharapkan.

I.2 Rumusan Masalah

Dari uraian latar belakang diatas, maka dapat dirumuskan permasalahan untuk penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Bagaimana pengaruh kondisi operasi terhadap proses penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur pada proses *hydrotreating*
2. Apa kondisi operasi optimum dalam proses penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur pada proses *hydrotreating*

I.3 Batasan Masalah

Batasan masalah dalam penelitian ini yaitu:

1. Proses hidrogenasi aromatik, yaitu penjenuhan minyak pelumas bekas serta proses hidrodesulfurisasi, yaitu proses pengurangan senyawa sulfur dalam minyak pelumas bekas.
2. Temperatur yang divariasikan adalah 300, 310, 320, 330, 340, 350, 360, 370, 380° C
3. LHSV (*liquid hour space velocity*) yang divariasikan adalah 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 /jam

4. Tekanan yang divariasikan adalah 21, 41, 61, 81, 101 bar.

I.4 Tujuan Penelitian

Tujuan dalam penelitian ini yaitu untuk:

1. Mempelajari pengaruh parameter operasi seperti temperatur reaktor dan laju alir pelumas (LHSV) terhadap penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur minyak pelumas dalam reaktor hidrogenasi aromatik dan hidrodesulfurisasi.
2. Menentukan kondisi optimum dari variabel percobaan yang digunakan.

I.5 Manfaat Penelitian

Penelitian ini memiliki manfaat diantaranya:

1. Memahami proses penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur dalam minyak pelumas dengan menggunakan reaktor hidrogenasi aromatik dan reaktor hidrodesulfurisasi.
2. Memperoleh kondisi operasi yang terbaik dari variabel yang digunakan.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

II.1 Minyak Pelumas

Minyak pelumas adalah zat cair yang digunakan sebagai pelumas dalam suatu mesin untuk mengurangi keausan akibat gesekan, dan sebagai pendingin serta peredam suara, akan tetapi suhu yang tinggi pada mesin akan merusak daya lumas. Apabila daya lumas berkurang, maka gesekan akan bertambah dan selanjutnya panas yang timbul akan semakin banyak sehingga suhu terus meningkat. (Massora dkk, 2014)

Fungsi minyak pelumas meliputi: mengurangi keausan akibat gaya gesek, sebagai perapatan antara dua benda yang bergesekan, meredam momentum antara dua bidang yang bergesekan, membantu sistem pendinginan mesin karena pelumas juga menyerap panas, dan membantu membersihkan bidang lumas dengan cara menghanyutkan kotoran atau serpihan akibat gesekan kedalam ruang penampung pelumas. Syarat yang harus dipenuhi minyak pelumas agar dapat berfungsi dengan baik antara lain:

1. Mempunyai viskositas yang cocok
2. Mempunyai daya lekat, yaitu minyak pelumas harus dapat melekat pada bidang yang dilumasi.
3. Dapat membentuk lapisan tipis (*oil film*) agar sentuhan langsung antar permukaan logam dapat dihindari.
4. Dapat mencegah timbulnya karat pada permukaan logam yang dilumasi.
5. Titik alirnya rendah, yaitu agar minyak pelumas tetap dapat mengalir walaupun suhu kerjanya rendah.
6. Titik nyalanya tinggi, yaitu agar minyak pelumas tidak mudah terbakar karena suhu kerja mesin.
7. Tahan terhadap pembentukan endapan partikel tertentu dalam air, udara, bahan dan gas-gas hasil pembakaran.
8. Mempunyai kemampuan untuk menghanyutkan partikel-partikel kecil tanpa menimbulkan pengendapan.
9. Tidak berbuih (tidak berbusa) dan tidak beracun.

(Maimuzar dan Hanwar, 2005)

Tabel II.1 Kategori Minyak Pelumas Dasar *American Petroleum Industry*

	Kategori Minyak Pelumas Dasar	Sulfur (%)	Kejenuhan (%)	Indeks Viskositas
Mineral	Grup I	>0,03	<90	80-120
	Grup II	<0,03	>90	80-120
	Grup III	<0,03	>90	>120
Sintetik	Grup IV	Minyak Pelumas Sintetik PAO		
	Grup V	Semua jenis minyak pelumas dasar selain grup I, II, III, dan IV		

(Speight dan Exall, 2014)

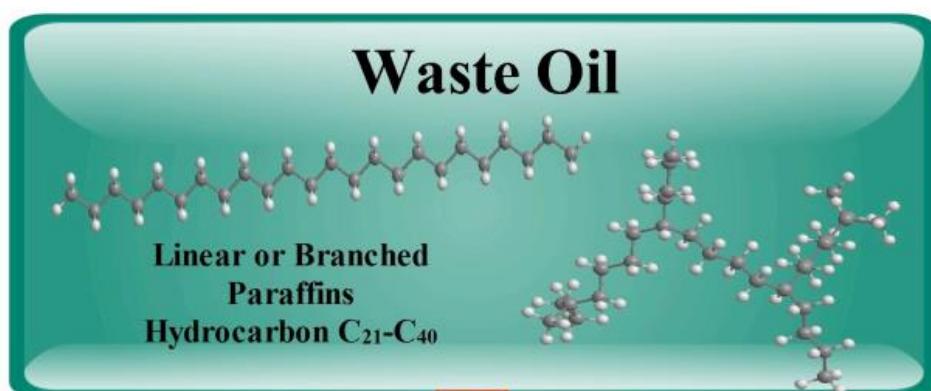
II.2 Minyak Pelumas Bekas

Minyak pelumas bekas biasanya terdiri dari campuran berbagai jenis minyak pelumas yang telah digunakan dalam kendaraan bermotor dan industri (STP, 2000). Minyak pelumas kehilangan efektifitasnya selama operasi karena adanya jenis kontaminan tertentu. Kontaminan ini dibagi menjadi dua, pertama adalah kontaminan asing dan kedua adalah produk dari kerusakan minyak pelumas. Kontaminan asing berasal dari udara dan partikel logam dari mesin. Kontaminan dari udara adalah pasir, kotoran, dan kelembapan udara. Udara sendiri dapat dianggap sebagai kontaminan karena dapat menyebabkan oli atau minyak pelumas menjadi berbusa (*foaming*). Kontaminan yang berasal dari mesin adalah partikel logam akibat penggunaan mesin, partikel karbon yang berasal dari pembakaran tidak sempurna, oksida logam yang berasal dari korosi pada logam, air dari kebocoran sistem pendingin, air dari produk pembakaran, bahan bakar atau bahan aditif atau *by product* yang mungkin masuk kedalam *crankcase* mesin. (Speight dan Exall, 2014)

Mengenai produk yang berasal dari kerusakan minyak, banyak produk yang terbentuk selama minyak mengalami kerusakan. Beberapa produk yang penting adalah *sludge* yakni campuran minyak, air, partikel debu, kotoran, dan karbon yang dihasilkan dari pembakaran tidak sempurna dari bahan bakar. Lumpur dapat disimpan di berbagai bagian mesin atau tetap di koloid dispersi dalam minyak. *Lacquer*, zat keras atau bergetah

yang akan terendapkan pada bagian-bagian mesin sebagai akibat dari adanya lumpur pada oli pada suhu operasi terlalu suhu tinggi. *Oil soluble products*, hasil produk oksidasi minyak yang tetap dalam minyak dan tidak dapat disaring sehingga terendapkan pada bagian-bagian mesin (Speight dan Exall, 2014).

Minyak pelumas bekas memiliki nilai *hydrocarbon* pada C₂₁-C₄₀. Gas-gas volatil yang terkandung dalam minyak pelumas bekas adalah H₂, CO, dan CO₂



Gambar II.1 Struktur Kimia Minyak Pelumas Bekas

(Lam dkk, 2015)

Pada minyak pelumas bekas terdapat logam-logam yang dapat menyebabkan terjadinya pencemaran lingkungan. Logam-logam tersebut dapat berasal dari :

- Aditif minyak pelumas

Agar minyak pelumas dapat memberikan pelayanan yang memuaskan maka perlu ditambahkan zat aditif, tetapi zat aditif tersebut mengandung logam Zn, Al serta senyawa lain seperti Ba, Mg, Mo, K, Ca dan Na.

- Bahan Bakar

Bahan bakar yang digunakan dapat mengandung Pb, apabila ditambahkan TEL untuk menaikkan angka oktannya, hasil pembakarannya dapat masuk ke ruang karter dan bercampur dengan minyak pelumas.

- Debu dan kotoran dari udara

Bahan bakar dapat dibakar bila ada udara. Udara yang masuk ke ruang bakar sudah disaring dengan filter, tetapi kemungkinan kotoran masih dapat masuk ke ruang bakar bersama udara. Biasanya didalam debu mengandung Al dan Si.

- Zat pendingin "coolant"

Zat pendingin yang dicampurkan dalam air pendingin mengandung aditif anti korosif yang umumnya mengandung Na, K dan Cr. Apabila gasket mesin rusak, air pendingin dapat masuk ke ruang bakar lalu ke karter dan bercampur dengan minyak pelumas.

- Keausan

Keausan adalah hilangnya zat padat dari induknya akibat adanya permukaan yang bergesekan, sehingga dapat menyebabkan kerusakan. Bagaimanapun tepatnya pemilihan minyak pelumas yang digunakan, komponen mesin tersebut tetap akan mengalami keausan meskipun kecil. (Siswanti, 2010)

Tabel II.2 Sifat Fisis Minyak Pelumas Bekas

Sifat Fisis	Jumlah
SG	0,8891
Viskositas Kinematis 40°C	117,6
Viskositas Kinematis 100°C	12,5
Indeks viskositas	102,9
<i>Flash Point</i> (°C)	202
<i>Pour Point</i> (°C)	215
Kadar Logam (ppm)	1991,36

(Siswanti, 2010)

II.3 Reaktor *Plug Flow*

Neraca massa material di definisikan sebagai berikut :

$$Akumulasi = Input - Output + Generasi - Konsumsi$$

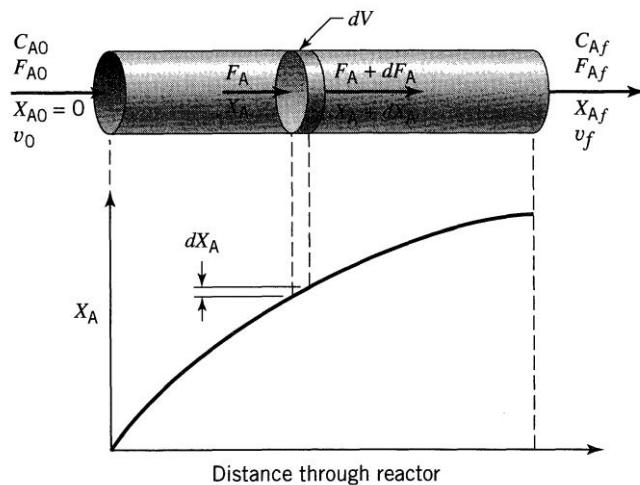
Dimana input adalah massa material masuk sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, output adalah massa material keluar sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, generasi adalah banyaknya material yang terbentuk di sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa produk dari suatu reaksi) dan konsumsi adalah banyaknya material yang terkonsumsi dalam sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa banyaknya material yang hilang karena bereaksi membentuk senyawa lain).

(Himmelblau, 2012)

Plug flow reactor adalah salah 1 jenis reaktor dimana konsentrasi reaktan nya berubah-ubah di sepanjang reaktor. Hal ini disebabkan dalam pemodelan reaktor *plug flow*, reaktan diasumsikan terus dikonsumsi (konversi reaksi terus meningkat) selama aliran reaktan mengalir di sepanjang reaktor. Oleh karena itu besarnya konsentrasi reaktan maupun produk bervariasi di sepanjang reaktor dan dengan menjabarkan persamaan neraca massa material yang telah ditulis sebelumnya (dengan mengabaikan generasi dan menganggap konsumsi sebagai penghilangan material akibat terkonsumsi dalam reaksi), persamaan dasar untuk reaktor *plug flow* secara matematik sebagai berikut :

$$F_{AO} dX_a = -r_A dV_R$$

Dimana F_{AO} adalah laju mol reaktan A masuk reaktor, X_a adalah konversi reaktan sampai volume tertentu reaktor yang telah dilalui, $-r_A$ adalah laju konsumsi reaktan A dan dV_R adalah elemen volume reaktor (Hill, 2014).



Gambar II.2. Skema Reaktor Plug Flow

(Levenspiel,1999)

Apabila dV_R dijabarkan menjadi :

$$dV_R = S \cdot dz$$

Dimana S adalah luas penampang reaktor *plug flow* dan dz adalah elemen panjang reaktor, maka persamaan neraca material reaktan A menjadi persamaan diferensial berikut:

$$\frac{dX_a}{dz} = -\frac{r_A S}{F_{AO}}$$

Neraca energi material di definisikan sebagai berikut :

$$Akumulasi = Input - Output + Generasi - Konsumsi$$

Dimana input adalah energi yang terkandung dalam material masuk sistem selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, output adalah energi yang terkandung dalam material keluar sistem selama selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$, generasi adalah banyaknya energi yang terbentuk di sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa energi yang dihasilkan suatu reaksi eksotermik) dan konsumsi adalah banyaknya energi yang terkonsumsi dalam sistem dari selang waktu $t = t_1$ ke $t = t_2$ (dapat berupa besarnya energi yang dikonsumsi untuk reaksi endotermik). Atau untuk kasus neraca energi pada suatu sistem reaktor reaksi eksotermik kontinu dan *steady-state* (akumulasi energi di reaktor bernilai 0), persamaan dapat ditulis sebagai berikut :

$$\begin{aligned} Akumulasi &= \sum_i F_i C_{pi}(T_{in} - T_0) - \sum_i F_i C_{pi}((T_{out} + dT) - T_0) \\ &\quad + (-r_A)(-\Delta H_R^0)Sd_z \\ \frac{dT}{dz} &= \frac{-r_A S(-\Delta H_R^0)}{\sum_i F_i C_{pi}} \end{aligned}$$

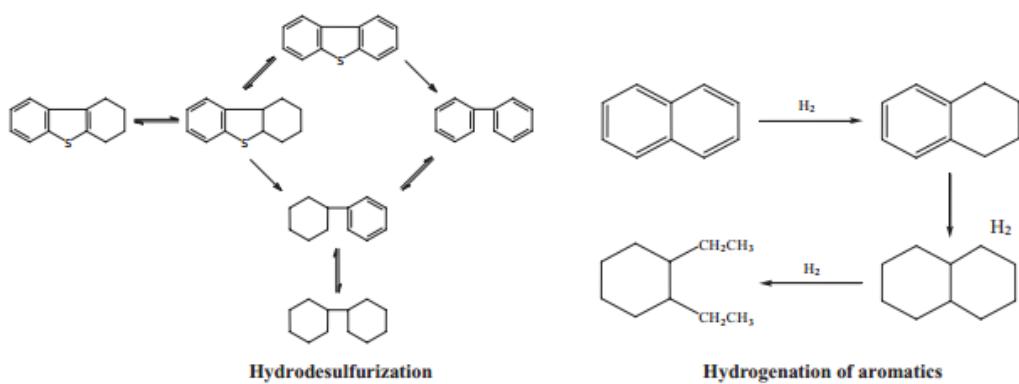
Dimana F_i adalah laju mol material, C_{pi} adalah kapasitas panas material, T_{in} adalah temperatur material masuk elemen panjang reaktor d_z dan T_{out} adalah temperatur material keluar elemen panjang reaktor d_Z (Hill, 2014).

II.4 *Hydrotreating*

. *Hydrotreating* adalah proses hidrogenasi berkatalis yang ditujukan untuk menjenuhkan hidrokarbon tak jenuh dan menghilangkan atau mengurangi pengotor seperti sulfur, nitrogen, oksigen, dan logam (nikel dan vanadium) dari fraksi minyak bumi. Penghilangan atau pengurangan pengotor dilakukan untuk mencegah deaktivasi katalis yang digunakan pada proses selanjutnya, mencegah pembentukan kokas, mencegah terjadinya korosi selama proses penghilangan, dan mengurangi polusi lingkungan (Hidayah Dwi Lestari, 2006). *Hydrotreating* adalah proses katalitik untuk menstabilkan produk minyak bumi dan atau menghilangkan berbagai elemen yang tidak diinginkan dari produk atau bahan baku dengan mereaksikannya dengan hidrogen. Hal ini juga digunakan untuk menyertakan berbagai proses hidrogenasi katalitik yang digunakan dalam *refining* bahan bakar atau untuk pemurnian produk seperti pelarut

industri. Berbeda dengan *hydrocracking*, *hydrotreating* menghasilkan sangat sedikit perubahan volatilitas pada spesies kimia (Hidayah Dwi Lestari, 2006)

Secara umum, proses *hydrotreating* dibagi menjadi 2, yaitu: *hydrogenolysis* dan *hydrogenation*. Pada *hydrogenolysis* carbon yang berikatan dengan atom tunggal mengalami pemisahan oleh hidrogen. Atom tunggal merupakan atom selain hidrogen yang biasanya ada dalam petroleum, seperti sulfur, nitrogen, oksigen dan logam. Pada *hydrogenation*, hidrogen ditambahkan pada molekul tanpa memutuskan ikatan. Terdapat 2 proses penting yang akan dibahas dalam laporan ini, yaitu *hydrodesulfurization* (HDS) yang termasuk dalam *hydrogenolysis* dan *hydrodearomatization* (HDA) yang termasuk dalam *hydrogenation*. (Ancheyta, 2011)



Gambar II.3 Reaksi *Hydrotreating* Secara Umum

(Ancheyta, 2011)

Tabel II.3 Konstanta Kesetimbangan dan Entalpi *Hydrotreating*

Reaction	$\log_{10} K_{eq}$ at Temperature (°C):					
	25	100	200	300	400	ΔH°
Hydrodesulfurization						
$C_3H_7 - SH + H_2 \rightleftharpoons C_3H_8 + H_2S$	10.57	8.57	6.92	5.87	5.15	-57
Thiophene + $3H_2 \rightleftharpoons nC_4H_{10} + H_2S$	30.84	21.68	14.13	9.33	6.04	-262
Benzothiophene + $H_2 \rightleftharpoons$ ethylbenzene + H_2S	29.68	22.56	16.65	12.85	10.20	-203
Dibenzothiophene + $2H_2 \rightleftharpoons$ biphenyl + H_2S	24.70	19.52	15.23	12.50	10.61	-148
Hydrodenitrogenation						
Indole + $3H_2 \rightleftharpoons$ ethylbenzene + NH_3	—	—	—	7.8	5.0	-49
Carbazole + $2H_2 \rightleftharpoons$ biphenyl + NH_3	—	—	—	6.8	5.1	-126
Pyridine + $5H_2 \rightleftharpoons n$ -pentane + NH_3	—	—	—	8.9	4.4	-362
Quinoline + $4H_2 \rightleftharpoons$ propylbenzene + NH_3	—	—	—	7.0	3.3	-272
Hydrogenation of aromatics						
Naphthalene + $2H_2 \rightleftharpoons$ tetralin	—	—	1.26	-1.13	-2.80	-140
Tetralin + $3H_2 \rightleftharpoons trans$ -decalin	—	—	0.74	-2.95	-5.56	-193
Cyclohexylbenzene + $3H_2 \rightleftharpoons$ cyclohexylhexane	—	—	2.47	-1.86	-4.91	-295
Phenanthrene + $4H_2 \rightleftharpoons$ octahydrophenanthrene	—	—	1.16	-3.64	-7.12	-251

^aStandard enthalpy of reaction in kJ/mol organic reactant.

(Ancheyta, 2011)

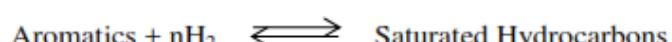
Tabel II.4 Nilai Orde Reaksi dan Activation Energy

Feed ^a	Density at 15°C	Sulfur (wt%)	Distillation Range (°C)	n	E _A (kcal/mol)
<i>Reaction Orders Calculated from Experimental Data</i>					
SRGO	0.861	1.31	213–368	1.57	20.3
SRGO	0.843	1.32	188–345	1.53	
HSRGO	0.862	1.33	142–390	1.65	
SRGO-LCO	0.879	1.78	209–369	1.63	16.5
VGO	0.907	2.14	243–514	2.09	33.1
SRGO-LCO	0.909	2.44	199–370	1.78	16.37
Residue oil	0.910	3.45	—	2.0	68.6
Residue oil	0.950	3.72	281–538	2.0	29.0
Residue oil	1.007	5.30	—	2.5	36.1
AR	0.995	5.86	—	2.0	29.0
<i>Assumed Values of Reaction Orders</i>					
Used oil	0.900	0.70	—	1.0	19.6
Residue oil	0.969	1.45	—	1.0	24.0
SRGO	—	1.47	—	1.65	25.0
Residue oil	0.964	2.90	—	1.0	18.3
CGO	0.984	4.27	196–515	1.5	33.0

^aSRGO, straight-run gas oil; HSRGO, heavy straight-run gas oil; LCO, light cycle oil; VGO, vacuum gas oil; AR, atmospheric residue; CGO, coker gas oil.

II.4.1 Hidrogenasi Aromatik (HDA)

Hidrogenasi senyawa aromatik adalah reaksi reversibel dan eksotermis dengan panas reaksi berkisar 63-71 kJ / mol. Dalam kondisi *hydrotreating* yang biasanya, konversi seluruhnya dari aromatik tidak mungkin dan sebagai hasilnya, kinetika dipersulit oleh reaksi balik yang signifikan pada suhu tinggi.



Suhu tinggi, kecepatan ruang yang rendah dan tekanan parsial hidrogen yang tinggi diperlukan untuk mencapai proses hidrogenasi aromatik. Rentang dari variabel proses hidrogenasi aromatik ditunjukkan pada tabel berikut.

Tabel II.5 Rentang Variabel Proses HDA

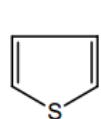
No.	Variabel Proses	Range
1	Temperatur	270-340°C
2	Tekanan	0,68-20,7 Mpa
3	Hidrogen, <i>per unit of feed for Consumption</i>	36-142 m ³ /m ³

(Owusu-Boakye, 2005)

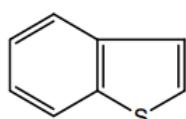
Dengan adanya katalis dan gas hidrogen, kelompok aromatik terhidrogenasi menjadi *hydroaromatic* dan naftena. Semakin banyak cincin pada gugus aromatik, secara termodinamika akan lebih menguntungkan pada reaksi hidrogenasi. Mono-aromatik adalah kelompok yang paling reaktif dan hal ini disebabkan stabilitas yang sangat tinggi dari cincin benzena yang timbul dari resonansi. Poli-aromatik di sisi lain, mudah terhidrogenasi dan dapat menjalani siklus hidrogenasi dan dehidrogenasi. Pada umumnya, untuk spesies aromatik yang mengandung lebih dari satu cincin, hidrogenasi berlangsung melalui langkah-langkah reversibel berturut-turut dan setiap tahapan membutuhkan kondisi yang lebih (suhu dan tekanan yang lebih tinggi dan waktu yang lebih lama) untuk saturasi (Owusu-Boakye, 2005).

II.4.2 Hidrodesulfurisasi (HDS)

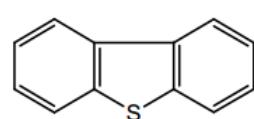
Proses hidrodesulfurisasi (HDS) sekarang banyak digunakan dalam industri perminyakan. HDS adalah proses katalitik dimana senyawa sulfur yang ada didalam minyak mentah diubah menjadi bahan yang bebas sulfur. Sulfur dalam minyak dapat ditemui dalam bentuk *thiophene* (tahan terhadap proses) dan *sulfide* (dapat dengan mudah diproses)



Thiophene



Benzothiophene

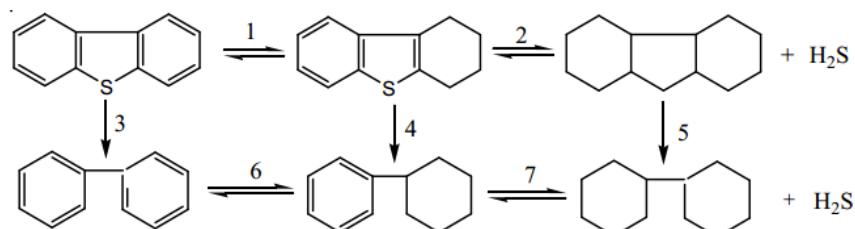


Dibenzothiophene

Gambar II.4 Turunan Senyawa *Thiophene*

Studi menunjukkan bahwa semakin tinggi tingkat cincin dalam senyawa, maka semakin reaktif. Senyawa sulfur paling tidak reaktif adalah *thiophene*. Penghilangan sulfur dengan adanya katalis dan gas hidrogen akan membentuk gas hidrogen sulfida

(H₂S) sebagai produk samping yang dapat menghambat reaksi *hydrogenation* dari senyawa aromatik. Studi menunjukkan bahwa proses *hydrotreating* dengan katalis Ni-Mo/Al₂O₃ pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi akan lebih mengarah pada tahap *hydrogenation* (Owusu-Boakye, 2005).



Gambar II.5 Mekanisme Reaksi Hidrodesulfurisasi

Reaksi umum dari proses HDS adalah sebagai berikut:



Senyawa sulfur dengan adanya katalis bereaksi dengan hidrogen dan dikonversi ke hidrokarbon dan hidrogen sulfida. Hidrogen sulfida yang diperoleh dalam fase gas dan dapat dengan mudah dihilangkan (Porgar dan Rahamanian, 2015).

II.5 Kinetika Reaksi

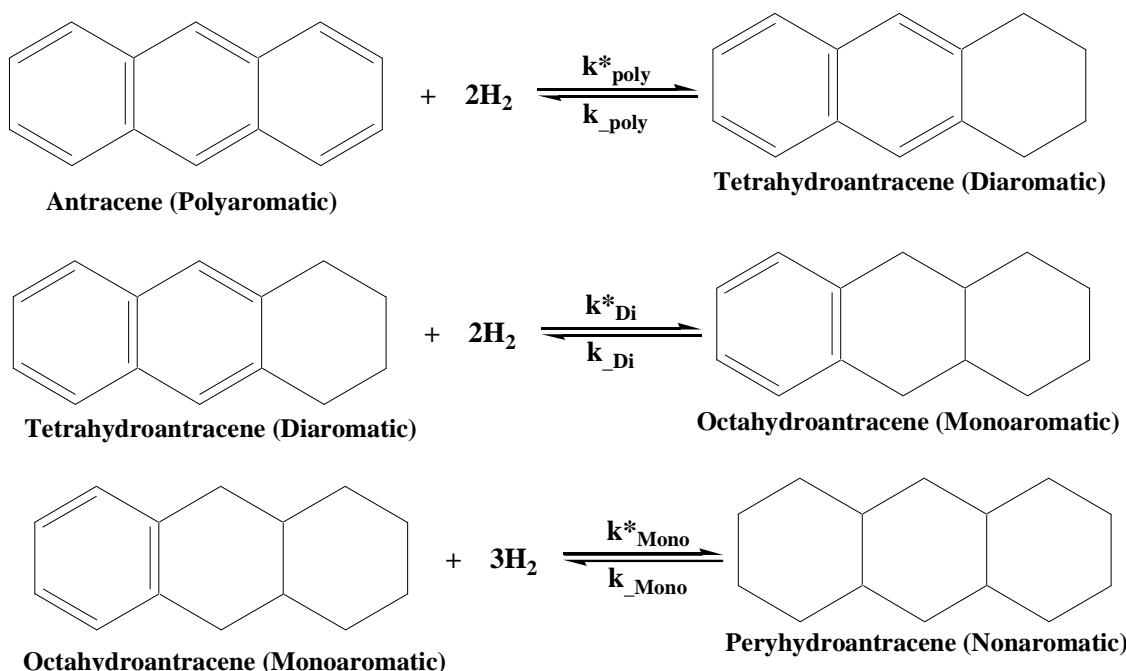
Terdapat beberapa model untuk kinetika reaksi hydrotreating. Salah satunya adalah metode *Langmuir-Hinshelwood*. Model ini memiliki mekanisme sebagai berikut:

1. Reaktan teradsorbsi ke dalam sisi aktif dari permukaan katalis.
2. Reaksi berjalan dalam fase solid lebih dominan daripada proses adsorbsi reaktan, absorpsi reaktan dan reaktan dalam larutan untuk menghasilkan produk.
3. Produk mengalami desorpsi dari sisi aktif menuju larutan. (Mapiour, 2009)

Tabel II.6 Parameter Kinetika Reaksi

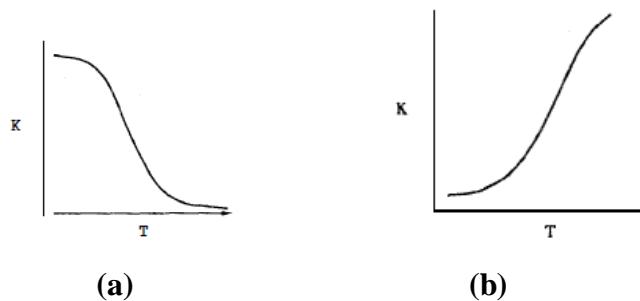
Konstanta	Parameter	Unit
k_{ad}	50000	m ³ / kmol
k	$2,5 \times 10^{12} \exp(-19384/T)$	(m ³) ^{2,16} / kg (kmol) ^{1,16} .s
k_{Di}^*	$8,5 \times 10^2 \exp(-12140/T)$	m ³ / kg.s
k_{Mono}^*	$6,04 \times 10^2 \exp(-12414/T)$	m ³ / kg.s

Persamaan kinetika reaksi untuk reaksi hidrogenasi aromatik poliaromatik (*naphthalene*) dan hidrodesulfurisasi senyawa sulfur (*dibenzothiophene*) yang terkandung dalam minyak diesel dikembangkan dengan menggunakan model *Langmuir-Hinshelwood* sehingga didapatkan parameter seperti pada **Tabel II.6**. Pada proses hidrogenasi aromatik, senyawa *antracene* (Polyaromatic) akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa diaromatik *tetrahydroantracene* kemudian terjadi reaksi seri dengan hidrogen menjadi senyawa monoaromatic *octahydroantracene*. Kemudian lanjut direaksikan dengan hidrogen kembali menjadi senyawa nonaromatic *peryhydroantracene* seperti yang ditunjukkan **Gambar II.6** (Chowdhury dkk, 2002).



Gambar II.6 Reaksi Hidrogenasi Aromatik *Antracene*

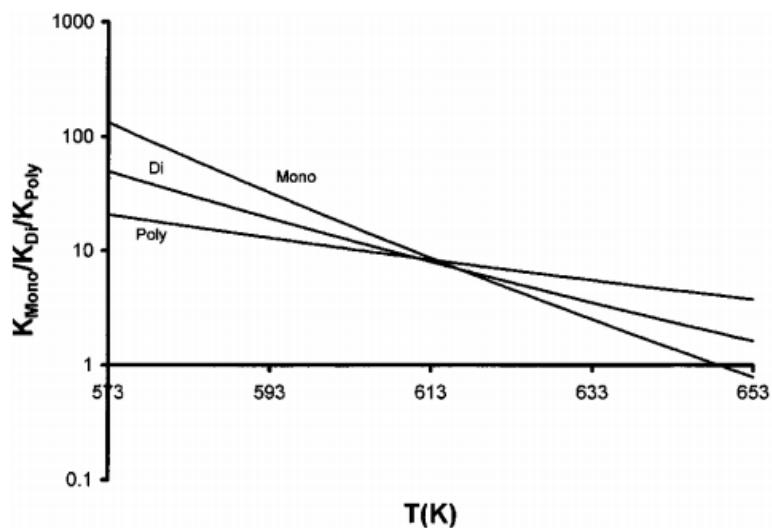
Reaksi reversibel seperti hidrogenasi aromatik sangat dipengaruhi oleh faktor kesetimbangan reaksi. Ketika suatu reaksi reversibel berada dalam keadaan ekuilibrium, laju reaksi ke arah reaksi utama maupun sebaliknya adalah nol (Fogler, 2011).



Gambar II.7 Hubungan Konstanta Kesetimbangan dengan Temperatur **(a)**Reaksi Eksotermik dan **(b)**Reaksi Endotermik.

(Fogler ,2011)

Gambar II.7 menunjukkan hubungan konstanta kesetimbangan dengan temperatur pada reaksi eksotermik dan endotermik (tipikal) sesuai dengan prinsip *Le Chatelier*. Pada reaksi eksotermik, nilai konstanta kesetimbangan menurun seiring dengan naiknya suhu, sedangkan nilai konstanta kesetimbangan reaksi endotermik meningkat seiring dengan naiknya suhu (Fogler, 2011).



Gambar II.8 Konstanta Kesetimbangan Reaksi HDA

(Chowdurry dkk, 2002)

Persamaan pemodelan secara matematis reaktor plug flow mengikuti persamaan berikut :

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt}$$

Dimana : F_{j0} = Mol reaktan awal

F_j = Mol reaktan akhir

dV = Elemen volume reaktor

$\frac{dN_j}{dt}$ = Akumulasi reaktan di reaktor tiap waktu tertentu

= 0 apabila *steady state*

r_j = Laju konsumsi reaktan (laju reaksi)

(Fogler, 2011)

Nilai r_j (laju konsumsi reaktan dalam reaksi) pada persamaan diatas diperoleh dari persamaan laju reaksi *Naphthalene* (diaromatik) menjadi *Tetralin* (Monoaromatik) yang dituliskan seperti berikut.

$$r_{Di} = k_{Di}^* C_{Di} - k_{-Di} C_{Mono}$$

Dengan definisi konstanta kesetimbangan :

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}}$$

Persamaan laju reaksi *Tetralin* (Monoaromatik) menjadi *Decalin* (Senyawa jenuh/*Naphthene*) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Mono} = k_{Mono}^* C_{Mono} - k_{-Mono} C_{Naph}$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Mono}}$$

Persamaan laju reaksi r_{Mono} dan r_{Di} diatas dapat digunakan dengan menganggap senyawa hidrogen yang digunakan dalam reaksi hidrogenasi aromatik maupun hidrodesulfurisasi digunakan secara berlebih secara stoikiometri reaksi.

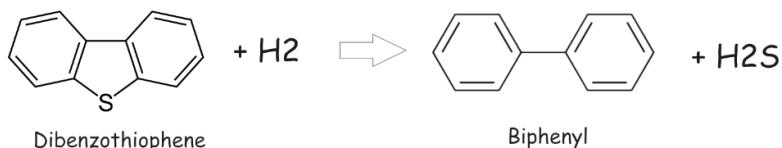
(Chowdurry dkk, 2002)

Nilai konstanta kesetimbangan reaksi hidrogenasi aromatik bervariasi seiring dengan temperatur seperti yang digambarkan pada **Gambar II.8**. **Gambar II.8** menggambarkan nilai konstanta kesetimbangan reaksi penjenuhan senyawa poliaromatik, diaromatik dan monoaromatik pada berbagai temperatur dan cenderung turun seiring naiknya temperatur (menunjukkan reaksi hidrogenasi aromatik adalah reaksi eksotermis), pada grafik semilog. Dasar dari kurva pada **Gambar II.8** adalah persamaan Van't Hoff berikut:

$$\frac{d(\ln K_{Poly/Di/Mono})}{dT} = \frac{\Delta H_{Poly/Di/Mono}}{RT^2}$$

(Chowdurry dkk, 2002)

Pada reaksi hidrodesulfurisasi, senyawa *dibenzothiophene* akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa bebas sulfur yaitu *biphenyl* dan gas H₂S.



Gambar II.9 Reaksi Hidrodesulfurisasi *Dibenzothiophene*

Persamaan laju pengurangan senyawa sulfur dituliskan seperti berikut.

$$r_S = \frac{k C_S^{1,6} C_{H_2}^{0,56}}{1 + k_{ad} C_{H_2S}}$$

(Chowdury dkk, 2002)

Berdasarkan persamaan kinetika reaksinya, reaksi HDS tergolong ke dalam reaksi non-elementer, yakni jenis reaksi yang laju reaksi nya berhubungan tidak berbanding lurus dengan konsentrasi reaktannya (terlihat dari adanya penyebut pada persamaan). Sedangkan sebaliknya, reaksi yang memiliki hubungan berbanding lurus antara konsentrasi reaktan dengan persamaan laju reaksinya,di sebut juga sebagai reaksi elementer (Fogler, 2011).

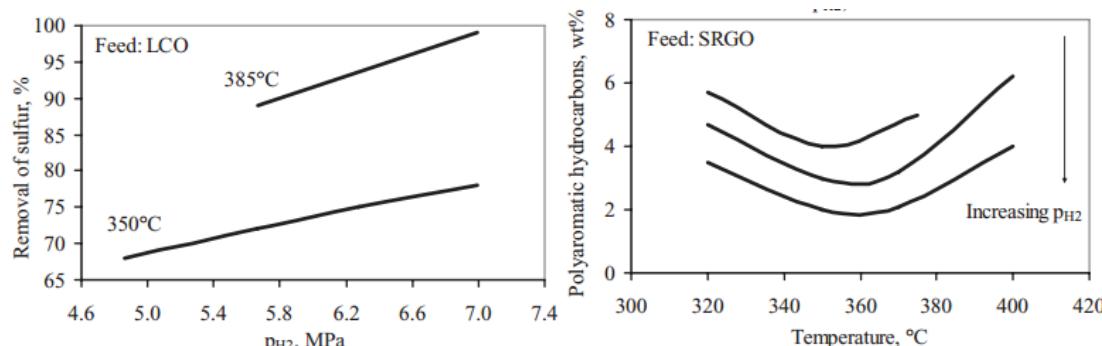
II.6. Faktor Proses Hydrotreating

Dalam proses *hydrotreating*, terdapat 4 variabel proses yang penting dan mempunyai pengaruh konversi reaksi dan selektivitas, yaitu: Tekanan total dan tekanan parsial hidrogen, suhu reaksi, rasio laju hidrogen dengan minyak serta *space velocity*. (Ancheyta, 2011)

Tekanan total dari *hydrotreating* ditentukan dengan desain reaktor sedangkan tekanan parsial hidrogen dapat dihitung dengan perkalian antara tekanan total dengan kemurnian hidrogen. Pada umumnya, saat unit *hydrotreater* beroperasi pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi, terdapat beberapa efek yang dihasilkan, yaitu:

1. Umur katalis panjang
2. Kemampuan untuk proses feed yang lebih berat
3. Kapasitas lebih besar
4. Konversi lebih tinggi (Ancheyta, 2011).

Laju deaktivasi katalis meningkat dengan tekanan operasi yang rendah karena terbentuknya *coke*. Oleh karena itu, perlu digunakan tekanan hidrogen yang tinggi, tetapi tetap dalam kapasitas desain peralatan. Untuk mencapai keadaan tersebut, diperlukan kemurnian gas hidrogen yang tinggi. Pada tekanan parsial hidrogen yang tinggi, penghilangan impuritis menjadi lebih mudah, tetapi operasi reaktor menjadi lebih mahal dan konsumsi hidrogen menjadi lebih tinggi. Semakin tinggi tekanan parsial hidrogen, semakin baik performa *hydrotreating* (Ancheyta, 2011).



Gambar II.10 Grafik Pengaruh Tekanan Parsial Hidrogen terhadap Penghilangan Sulfur dan Senyawa Aromatik

(Ancheyta, 2011)

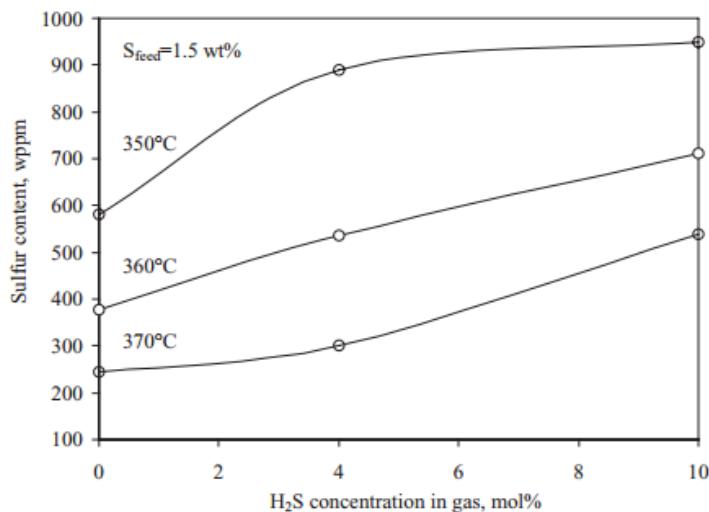
Suhu reaktor menentukan tipe senyawa yang dapat dihilangkan dari *feed* dan usia katalis. Peningkatan suhu akan meningkatkan laju reaksi sehingga meningkatkan penghilangan aromatik. Tetapi, sama halnya dengan tekanan operasi, di mana suhu juga mempunyai titik batas, karena dapat menyebabkan terjadinya *thermal cracking*, yang menyebabkan *formation* dari molekul hidrokarbon ringan. Dan membuat katalis mengalami deaktivasi lebih cepat. *Thermal cracking* akan menyebabkan terbentuknya olefin dengan reaksi eksotermis, sehingga membuat suhu reaktor menjadi tinggi dan melewati batas aman suhu operasi (Ancheyta, 2011).

Rasio H₂ dengan minyak merupakan perbandingan laju H₂ dalam scf/day dan minyak dalam bbl/day, atau dirumuskan menjadi berikut.

$$\text{H}_2/\text{oil} = \frac{\text{total hydrogen gas to the reactor, scf/day}}{\text{total feed to the reactor, bbl/day}} [=] \frac{\text{scf}}{\text{bbl}}$$

Recycle proses, di luar aspek ekonomi, diperlukan untuk menjaga tekanan parsial hidrogen dalam reaktor. Penggunaan hidrogen berlebih bertujuan untuk meningkatkan konversi dan penghilangan impuritis serta membuat umur katalis lebih panjang. Tetapi terdapat batasan untuk nilai rasio *gas to oil*. Hal itu dikarenakan untuk laju gas yang besar,

perubahan tekanan parsial akan berdampak sedikit dan tidak ada keuntungan yang diperoleh. Tetapi laju gas yang terlalu tinggi dari yang dibutuhkan akan membuat kebutuhan pemanas dan pendingin yang lebih, sehingga menjadi pertimbangan dibandingkan dengan kelebihannya (Ancheyta, 2011).



Gambar II.11 Pengaruh H₂S Terhadap Kadar Sulfur Produk

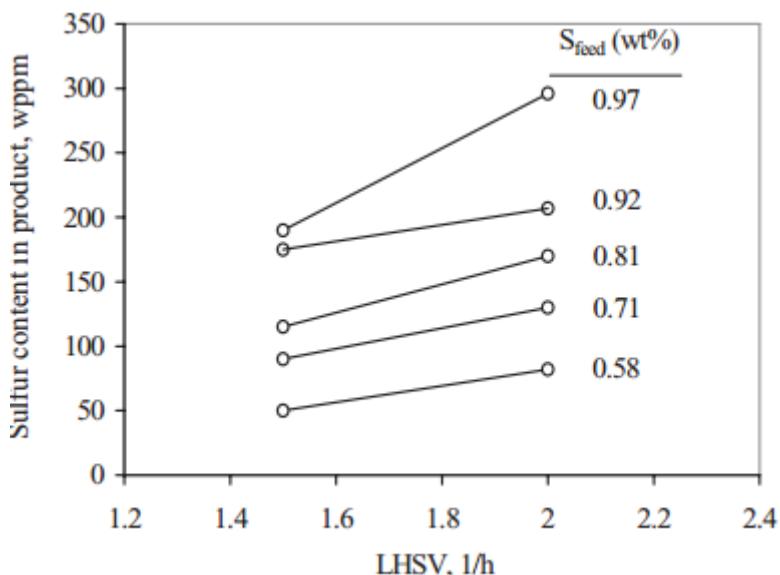
Penggunaan *feed* dengan kadar sulfur tinggi dan produk dengan kadar sulfur rendah akan membuat konsentrasi gas H₂S yang tinggi pada sistem *recycle* sehingga membuat kemurnian hidrogen dan tekanan parsialnya berkurang. Konsentrasi H₂S yang tinggi akan menghambat reaksi HDS sebesar 3-5% untuk setiap 1% vol H₂S dalam *recycle*. Sehingga secara tidak langsung membuat kebutuhan katalis bertambah sebesar 3-5%. Kadar H₂S sekecil apapun akan menurunkan laju reaksi (misal dengan konsentrasi sebesar 0.3% mol akan menurunkan laju reaksi sebesar 5%) (Ancheyta, 2011).

Space velocity merupakan variabel proses yang biasa digunakan untuk memperkirakan jumlah katalis dalam reaktor dibanding dengan jumlah feed tertentu. *Space velocity* biasanya dirumuskan dalam basis volum (LHSV: *liquid hourly space velocity*).

$$\text{LHSV} = \frac{\text{total volumetric feed flow rate to the reactor}}{\text{total catalyst volume}} [=] \text{h}^{-1}$$

Pada proses *hydrotreating*, untuk menunjukkan *space velocity* digunakan istilah LHSV. *Space velocity* berbanding terbalik secara proporsional dengan waktu tinggal. Dengan meningkatnya LHSV maka waktu tinggal akan berkurang. Oleh karena itu, berkurangnya LHSV akan membuat kadar sulfur dalam produk berkurang. Operasi pada LHSV yang

tinggi akan membutuhkan suhu reaktor yang tinggi pada penghilangan sulfur yang sama. Hal tersebut akan menyebabkan umur katalis menjadi pendek. (Ancheyta, 2011)



Gambar II.12 Pengaruh LHSV Terhadap Sulfur Removal

(Ancheyta, 2011)

II.7 Yield dan Konversi

Yield (based on feed) adalah banyaknya (mol atau massa) produk yang diinginkan (*desired product*) dibagi dengan banyaknya reaktan yang tersedia sebelum reaksi terjadi.

$$\text{Yield (based on feed)} = \frac{\text{massa produk yang dihasilkan}}{\text{massa reaktan yang tersedia}}$$

Umumnya besarnya *yield* suatu reaksi yang diprediksi secara teoritis tidak sama dengan *yield* yang terjadi pada reaksi pada kenyataannya, hal ini disebabkan beberapa alasan seperti adanya pengotor pada reaktan, kebocoran sistem reaktor, reaksi samping dan reaksi reversibel.

Konversi adalah banyaknya reaktan yang terkonversi menjadi produk (mol atau massa) dibagi reaktan awal yang tersedia sebelum reaksi terjadi.

$$\text{Konversi} = \frac{\text{massa reaktan yang terkonversi menjadi produk}}{\text{massa reaktan awal yang tersedia}}$$

(Himmelblau, 2012)

II.8 Energi Aktivasi dan Hukum Arrhenius

Energi Aktivasi secara umum di definisikan sebagai energi minimum yang harus dimiliki oleh molekul-molekul reaktan suatu reaksi agar reaksi tersebut dapat terjadi. Energi aktivasi adalah selisih energi rata-rata molekul reaktan yang bereaksi dengan energi rata-rata dari semua molekul reaktan yang ada. Terdapat hubungan antara energi aktivasi dengan karakteristik laju reaksi, semakin besar energi aktivasi suatu reaksi, maka semakin sensitif pula nilai laju reaksi dari reaksi tersebut terhadap suhu (Foggler, 2011).

Hukum Arrhenius menyatakan ketergantungan konstanta laju reaksi terhadap suhu dan dinyatakan melalui persamaan Arrhenius :

$$k_A(T) = A e^{-E/RT}$$

k_A = Konstanta laju reaksi

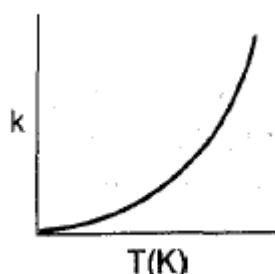
A = Faktor eksponensial

E = Energi aktivasi

R = Konstanta gas ideal

T = Temperatur

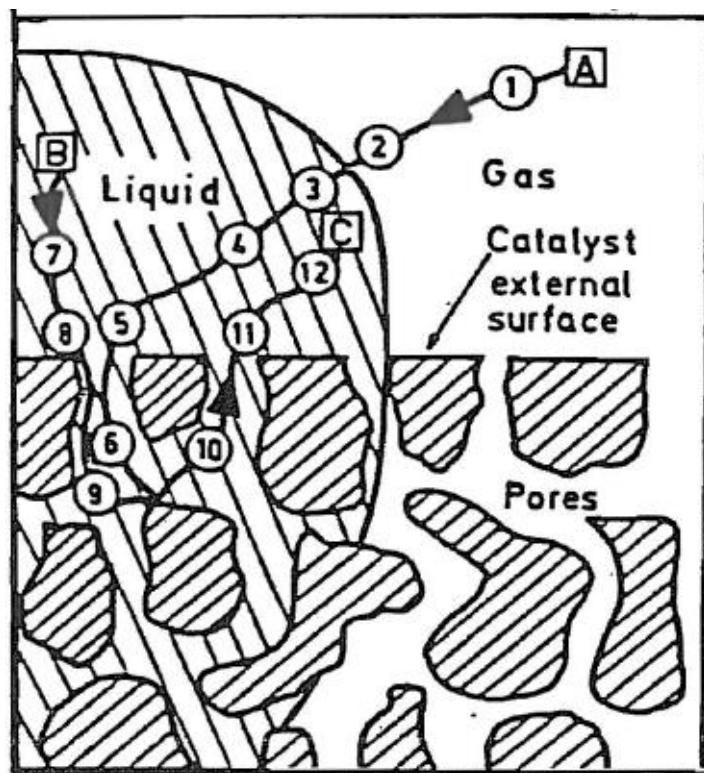
Grafik hubungan temperatur dengan nilai konstanta laju reaksi menurut persamaan Arrhenius terdapat pada **Gambar II.13**.



Gambar II.13 Hubungan Nilai Konstanta Laju Reaksi dengan Temperatur

II.9 Reaksi 3 Fase

Secara mikro, mekanisme reaksi *gas-solid-liquid* dengan liquid tak volatil dan reaktan gas serta katalis *solid* dapat diilustrasikan pada **Gambar II.14**. Reaksi ini dituliskan sebagai berikut :



Gambar II.14. Mekanisme Reaksi 3 Fase.

Reaksi ini diawali dengan adanya reaktan gas di sekitar permukaan *gas-liquid* yang larut dalam *liquid* melalui permukaan *liquid*. Lalu reaktan gas yang terlarut dalam *liquid* bersama-sama dengan reaktan fase *liquid* bergerak menuju permukaan katalis solid, berdifusi ke dalam poros katalis dan bereaksi disana. Setelah bereaksi maka senyawa yang terbentuk akan berdifusi ke luar katalis dan reaktan lain (yang berada di luar katalis) berdifusi ke permukaan katalis dan begitu seterusnya (Erdogan Alper, 1983).

II.10 Katalis

Katalis adalah senyawa yang dapat meningkatkan laju suatu reaksi tanpa senyawa tersebut ikut terpakai dan setelah reaksi berakhir, senyawa tersebut akan kembali ke bentuk awal tanpa terjadi perubahan kimia. Suatu katalis berperan dalam reaksi tetapi bukan sebagai pereaksi ataupun produk. Katalis berperan dengan menurunkan energi aktivasi. Dengan menurunnya energi aktivasi maka pada suhu yang sama reaksi dapat berlangsung lebih cepat. Sehingga untuk membuat reaksi terjadi, tidak diperlukan energi

yang lebih tinggi. Selain itu juga katalis dapat berperan meningkatkan selektivitas suatu reaktan agar menghasilkan produk sesuai yang diinginkan.

Katalis *hydrotreating* komersial yang biasa digunakan adalah CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃, dan NiW/Al₂O₃. Katalis NiW/Al₂O₃ jarang digunakan karena harga katalis yang cukup mahal dibandingkan katalis CoMo/Al₂O₃ dan NiMo/Al₂O₃. Pemilihan antara katalis CoMo/Al₂O₃ versus katalis NiMo/Al₂O₃ untuk reaksi hydrotreating berdasarkan pada umpan yang akan diolah. CoMo mempunyai aktivitas yang lebih baik untuk proses hidrodesulfurisasi (HDS) sedangkan NiMo baik untuk hidrodenitrogenasi (HDN) dan hidrogenasi (HYD) (Antos dan Aitani, 2004).

Katalis *hydrotreating* terdiri dari tiga komponen utama yaitu komponen aktif, promotor, dan penyangga. Komponen aktif merupakan pusat aktif katalis yang berfungsi untuk mempercepat dan mengarahkan reaksi yang menghubungkan dengan aktivitas dan selektivitas. Komponen aktif yang digunakan dalam katalis hydrotreating adalah molibdenum (Mo) dan tungsten (W). Tungsten jarang digunakan sebagai komponen aktif dibandingkan dengan Mo, karena harganya yang jauh lebih mahal. Kadar Mo dalam katalis sebesar 10-30%-b, yang biasa digunakan 16-28%-b dalam bentuk oksida (MoO₃) (Fujikawa,dkk, 2003).

Promotor ditambahkan pada katalis dengan tujuan untuk meningkatkan kinerja katalis (aktivitas dan/atau stabilitas dan/atau selektivitas). Promotor yang biasa digunakan adalah kobalt (Co) atau nikel (Ni). Kadar kobalt atau nikel yang digunakan dalam katalis *hydrotreating* berkisar antara 1-4%-b (Hidayah Dwi Lestari,dkk, 2006).

Penyangga berfungsi untuk menyediakan permukaan yang luas untuk menebarkan komponen aktif agar permukaan kontaknya lebih luas dan efisien. Penyangga merupakan komponen terbesar dalam katalis sehingga harus dipilih yang memiliki stabilitas dan konduktivitas yang tinggi, serta harga yang murah. Bahan penyangga yang digunakan untuk katalis *hydrotreating* adalah alumina (Al₂O₃), silika-alumina, silika, zeolit, kieselguhr, dan magnesia, dengan luas permukaan antara 100-300 m²/g. Bahan penyangga yang paling umum digunakan adalah gamma alumina atau γ -Al₂O₃ (Lestari dkk, 2006)

II.11 Posisi Penelitian

Penelitian mengenai penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur pada minyak pelumas bekas dengan menggunakan proses hidrogenasi serta proses hidrodesulfurisasi bukanlah penelitian yang pertama, namun penelitian ini masih belum begitu banyak. Penelitian terdahulu lebih banyak membahas proses hidrogenasi dan hidrodesulfurisasi secara terpisah dan menggunakan katalis yang berbeda-beda pula.

Penelitian mengenai efek kondisi operasi reaksi hidrodesulfurisasi pada *Vacuum Gas Oil* mempelajari proses *hydrotreating* menggunakan *vacuum gas oil* yang mendidih pada suhu 611-833 K menggunakan *trickle bed reactor* dan *cobalt-molybdenum* komersial pada alumina sebagai katalis dengan kisaran suhu 583-643 K, range *liquid hourly space velocity* (LHSV) 1,5- 3,75 h⁻¹, tekanan hidrogen dijaga konstan pada 3,5 MPa dan perbandingan hidrogen terhadap rasio umpan sekitar 250 lt / lt berjalan melalui eksperimen dan ketika kondisi *steady-state* tercapai, produk diperoleh. Produk *hydroteated* difraksinasi dengan unit distilasi laboratorium (Karim dkk, 2008)

Hasil penelitian menunjukkan bahwa kandungan aromatik pada *vacuum gas oil* menurun sedangkan penghilangan belerang meningkat dengan meningkatnya suhu operasi dan pengurangan *liquid hourly space velocity* (LHSV). Sifat, viskositas, densitas, titik nyala, dan residu karbon produk menurun dengan meningkatnya suhu operasi (Karim dkk, 2008).

Penelitian mengenai proses hidrodesulfurisasi minyak bumi dengan katalis Co-Mo dalam *slurry reactor* mempelajari hidrodesulfurisasi (HDS) pada *crude oil* pada reaktor *three-phase slurry* dengan katalis *cobalt-molybdenum* (CoMo/ γ Al₂O₃). Pengaruh *space velocity* dan panjang dari reaktor pada tingkat konversi dan efektivitas katalis untuk proses HDS telah diselidiki. Utamanya kinetika laju reaksi untuk proses tersebut dan persamaan Arrhenius untuk laju konstan digunakan. Hasil penelitian menunjukkan bahwa faktor efektivitas untuk katalis di sepanjang reaktor menurun sekitar 83% (Porgar dan Rahmaniaan, 2015).

Penelitian mengenai pemodelan *trickle-bed reactor* pada proses desulfurisasi dan hidrogenasi aromatik minyak diesel mengemukakan persamaan kinetika untuk proses hidrodesulfurisasi dan hidrogenasi dearomatik (hidrodearomatik) setelah melakukan percobaan tersebut pada temperatur 300-380 °C, tekanan 2-8 MPa, LHSV 1-4 jam⁻¹ dan *H₂ to oil ratio* sebesar 250. Katalis yang digunakan adalah Ni-Mo (Nickel-Molybdenum)

dengan alumina (Al_2O_3) sebagai *support catalyst*. Untuk proses hidrodesulfurisasi persamaan yang dikemukakan :

$$r_{\text{Ar-S}} = - \frac{k C_{\text{Ar-S}}^{m_1} C_{\text{H}_2}^{m_2}}{1 + k_{ad} C_{\text{H}_2\text{S}}}.$$

Sedangkan persamaan yang dikemukakan untuk hidrodearomatik adalah :

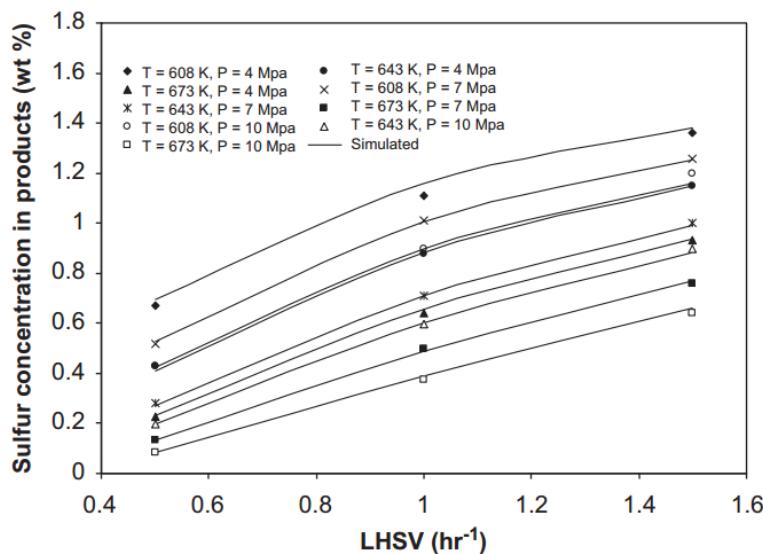
$$r_{\text{Poly}} = -k_{\text{Poly}}^* C_{\text{Poly}} + k_{-\text{Poly}} C_{\text{Di}}$$

$$r_{\text{Di}} = -k_{\text{Di}}^* C_{\text{Di}} + k_{-\text{Di}} C_{\text{Mono}}$$

$$r_{\text{Mono}} = -k_{\text{Mono}}^* C_{\text{Mono}} + k_{-\text{Mono}} C_{\text{Naph}}$$

Reaksi hidrogenasi aromatik disini dibagi dalam 3 macam, yakni hidrogenasi aromatik poliaromatik, diaromatik dan aromatik dan merupakan reaksi reversibel sehingga di pengaruhi konstanta kesetimbangan reaksi. Nilai tiap-tiap konstanta dalam persamaan tersebut terdapat di **Tabel II.6** (Chowdhury dkk, 2002).

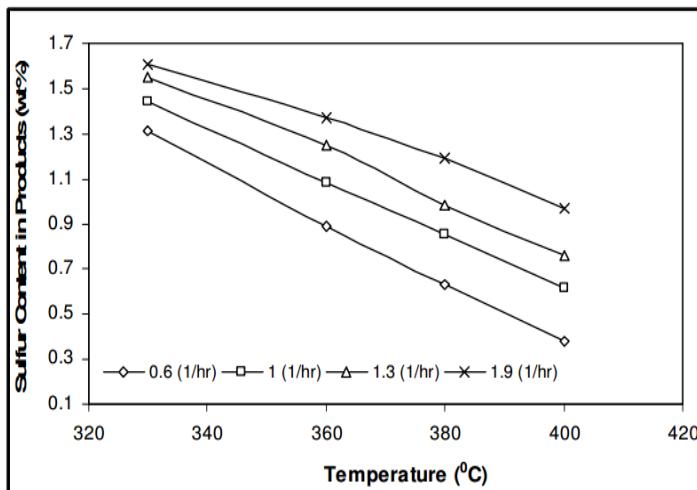
Berdasarkan penelitian tentang estimasi parameter kinetika dan simulasi *trickle-bed reactor* untuk reaksi hidrodesulfurisasi minyak bumi (Jarullah, 2011), didapatkan bahwa suhu yang semakin tinggi dan LHSV yang semakin rendah akan membuat konsentrasi sulfur dalam produk yang semakin rendah.



Gambar II.15 Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur

(Jarullah dkk, 2011)

Penelitian “*Modelling, Simulation and Optimization of Bai-Hasan Wide Distillate Hydrodesulfurization*” mengenai reaksi hidrodesulfurisasi memberikan hasil bahwa seiring meningkatnya suhu dan menurunnya LHSV akan membuat konsentrasi sulfur dalam produk semakin rendah.



Gambar II.16 Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Konsentrasi Sulfur
(Hameed, 2013)

Penelitian mengenai proses penjenuhan dan pengurangan kadar sulfur pada minyak pelumas bekas mentah” bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter operasi seperti temperatur reaktor, laju alir minyak pelumas mentah (*liquid umpan*), dan laju alir gas H₂ (*gas umpan*) terhadap penjenuhan dan kadar sulfur pada minyak pelumas mentah dalam reaktor hidrogenasi dan hidrodesulfurisasi. *Software* yang digunakan untuk mensimulasi proses ini adalah ASPEN HYSYS. Untuk variabel yang digunakan adalah *Liquid Hour Space Velocity* (LHSV) sebesar 1,5 jam⁻¹, 2,25 jam⁻¹, 3 jam⁻¹, 3,75 jam⁻¹ dan temperatur reactor sebesar 543K, 563K, 583K, 603K, 623K, dan 643K.

Dari hasil simulasi dapat disimpulkan bahwa kadar sulfur meningkat seiring meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity* dan menurun seiring meningkatnya temperatur reaktor. Sedangkan kadar kejenuhan menurun seiring meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity* dan meningkat seiring meningkatnya temperatur reaktor. Kondisi operasi yang optimal untuk menghasilkan *base oil* tipe III pada kodisi : temperatur 643K dan LHSV sebesar 1,5 jam⁻¹, rasio gas H₂ dengan minyak pelumas sebesar 250 l/l dan tekanan sebesar 2.1 MPa (Prakoso dan Tethawati, 2016).

Penelitian oleh Gani Ariyanto dan Benedictus Ivan Martin pada 2017 yang berjudul “Perancangan Reaktor Hidrogenasi Aromatik dan Hidrodesulfurisasi Pada

Berbagai Kondisi Operasi Pada Pengolahan Minyak Pelumas Bekas” adalah mempelajari pengaruh parameter operasi seperti temperature reactor dan laju alir pelumas (LHSV) terhadap penjenuhan dan pengurangan senyawa sulfur minyak pelumas dalam reactor hidrogenasi aromatic dan hidrodesulfurisasi dengan menggunakan *software* ASPEN PLUS V8.8. (Gani, 2017)

BAB III

METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Tahapan Penelitian

Dalam penelitian ini, disusun tahapan sebagai berikut

1. Menguji kandungan minyak pelumas bekas.
2. Membuat skema simulasi pada ASPEN PLUS V8.8
3. Menetapkan variabel percobaan berdasarkan literatur.
4. Menetapkan parameter kinetika reaksi Hidrogenasi Aromatik (HDA) dan Hidrodesulfurisasi (HDS) berdasarkan literatur.
5. Melakukan simulasi

III.2 Kandungan Minyak Pelumas Bekas

Telah dilakukan uji laboratorium minyak pelumas bekas di Intertek pada tahun 2015. Berikut hasil uji intertek dimuat dalam **Tabel III.1**.

Metode input data ke dalam ASPEN PLUS V8.8 sebagai berikut.

1. Data *distillation volume* diinputkan ke dalam assay ASPEN PLUS dengan properti *kinematic viscosity* dan *specific gravity* sehingga didapatkan kumpulan *pseudocomponent* yang ditandai dengan inisial “PC”
2. Persentase senyawa aromatik didapatkan dengan mengurangi keseluruhan sampel dengan persen massa kejenuhan (*saturation*), sehingga didapatkan persentase massa senyawa aromatik sebesar 10,97 %. Selanjutnya digunakan senyawa *Anthracene*, *Tetrahydroanthracene* dan *Octahydroanthracene* untuk mewakili senyawa aromatik.
3. Persentase senyawa sulfur sebesar 0,2468 %. Senyawa sulfur diwakili dengan senyawa *Dibenzothiophene*.
4. Senyawa *light ends* yaitu *isobutane* (iC4), *butane* (C4) dan *pentane* (nC5) diinputkan setelah diubah dari persen mol menjadi persen massa sesuai dengan nilai yang ada pada **Tabel III.1**

Tabel III.1 Hasil Uji Laboratorium Intertek Tahun 2015

Tes	Metode	Unit	Hasil
Distillation IBP	ASTM D-86	°C	114
Distillation 5% Vol		°C	314
Distillation 10% Vol		°C	326
Distillation 20% Vol		°C	343
Distillation 30% Vol		°C	362
Distillation 40% Vol		°C	367
Distillation 50% Vol		°C	371
Distillation 60% Vol		°C	374
Distillation 70% Vol		°C	381
Distillation 80% Vol		°C	386
End Point		°C	391
Spesific gravity @60F	ATSM D-1298		0,8674
Kinematic Viscosity @ 40oC	ASTM D-445	cSt	55,61
Kinematic Viscosity @ 100oC	ASTM D-445	cSt	9,156
% Saturation	LC	% wt	89,03
Sulfur	ASTM D-4294	% wt	0,2468
Water Content	ASTM D-95	% vol	0,15
iC4		% mole	0,001
nC4		% mole	0,004
nC5		% mole	3,847
Molecular Weight		g/mol	447,9

Sehingga didapatkan komposisi feed sebagai berikut.

Tabel III.2 Komposisi Feed Minyak Pelumas Bekas dalam Fraksi Massa

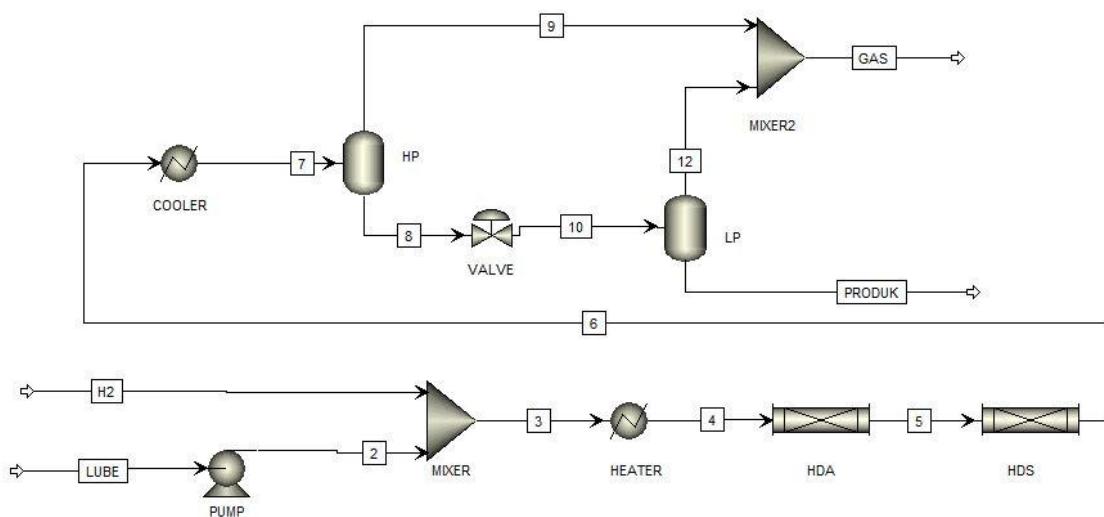
IC4	$2,15 \times 10^{-6}$	PC170C	$4,18 \times 10^{-3}$
NC4	$8,59 \times 10^{-6}$	PC184C	$4,48 \times 10^{-3}$
NC5	$9,32 \times 10^{-3}$	PC198C	$5,59 \times 10^{-3}$
H2	0	PC211C	$7,52 \times 10^{-3}$
H2S	0	PC225C	$4,87 \times 10^{-3}$
ANTHRA	$10,97 \times 10^{-2}$	PC239C	$4,40 \times 10^{-3}$
THA	0	PC253C	$4,11 \times 10^{-3}$

Tabel III.3 Komposisi Feed Minyak Pelumas Bekas dalam Fraksi Massa (Lanjutan)

OHA	0	PC267C	$4,15 \times 10^{-3}$
PHA	0	PC281C	$4,20 \times 10^{-3}$
WATER	$1,00 \times 10^{-4}$	PC295C	$4,51 \times 10^{-3}$
DIPHENYL	0	PC309C	$5,16 \times 10^{-3}$
DIBENZO	$2,47 \times 10^{-3}$	PC323C	$4,26 \times 10^{-2}$
PC79C	$3,04 \times 10^{-4}$	PC336C	$5,15 \times 10^{-2}$
PC86C	$2,64 \times 10^{-3}$	PC350C	$4,37 \times 10^{-2}$
PC100C	$2,83 \times 10^{-3}$	PC365C	$6,04 \times 10^{-2}$
PC114C	$3,00 \times 10^{-3}$	PC378C	$1,87 \times 10^{-1}$
PC128C	$3,25 \times 10^{-3}$	PC391C	$1,54 \times 10^{-1}$
PC142C	$3,50 \times 10^{-3}$	PC407C	$2,63 \times 10^{-1}$
PC156C	$3,79 \times 10^{-3}$	PC413C	$2,86 \times 10^{-3}$

III.3 Skema Alat Percobaan

Penelitian ini menggunakan rangkaian peralatan yang disusun sebagai berikut. Minyak pelumas bekas dengan laju sesuai variabel LHSV dipompa sampai tekanan 21 bar, kemudian dicampurkan dengan gas H₂ yang bertekanan 21 bar. Setelah itu, campuran dipanaskan dalam *heater* sampai variabel suhu yang digunakan. Kemudian campuran minyak pelumas bekas dan gas H₂ direaksikan dalam reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) setelah itu masuk ke dalam reaktor hidrodesulfurisasi (HDS). Kemudian produk reaktor didinginkan hingga suhu 40 °C. Kemudian dipisahkan antara *liquid* dan *vapor* pada separator tekanan tinggi dan rendah.



Gambar III.1 Skema Alat Percobaan

Tabel III.4 Properti Reaktor

Reaktor	HDA	HDS
Panjang reaktor (L_r)	0,38 m	0,38 m
Diameter reaktor (d_r)	0,02 m	0,02 m
Jenis katalis	Ni-Mo	Co-Mo
Densitas bulk (ρ_b)	546,24 kg/m ³	611,32 kg/m ³
Densitas katalis (ρ_c)	1100 kg/m ³	1400 kg/m ³
Void fraction (ϵ)	0,50	0,56

III.4 Variabel Percobaan

Terdapat rentang kondisi operasi untuk proses hidrogenasi aromatik (HDA) dan hidrodesulfurisasi (HDS). Kondisi operasi berdasarkan “*Trickle-Bed Reactor Model for Desulfurization and Dearomatization of Diesel*” ditampilkan dalam **Tabel III.5**.

Tabel III.5 Kondisi Operasi

Variabel	Nilai
Tekanan (bar)	20 – 80
Suhu (°C)	300 – 380
LHSV (jam ⁻¹)	1 – 4
Gas to Oil ratio (L/L)	100 – 500

(Chowdhury dkk, 2002)

Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh suhu dan LHSV terhadap proses penjenuhan dan penghilangan sulfur, sehingga digunakan variabel bebas berupa suhu dan LHSV. Sementara itu tekanan dan rasio gas terhadap minyak dibuat tetap. Berikut variabel penelitian yang digunakan dimuat dalam **Tabel III.6**.

Tabel III.6 Variabel Penelitian

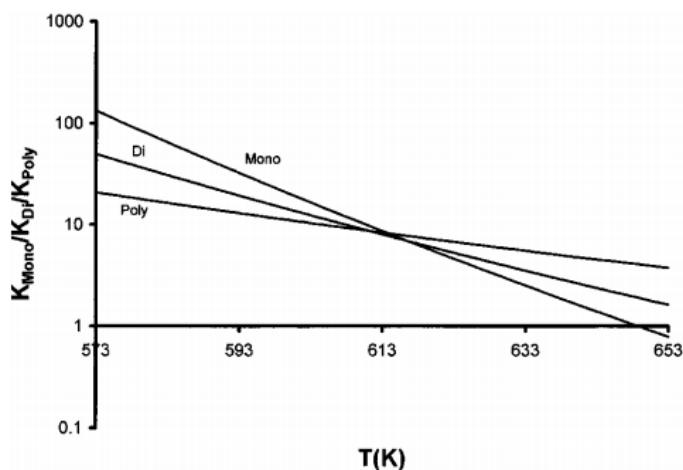
Variabel	Nilai
Tekanan (bar)	21;41;61;81;101
Suhu (°C)	300;310;320;330;340;350;360;370;380
LHSV (jam ⁻¹)	0,5; 1; 1,5; 2
Gas to Oil ratio (L/L)	200

III.5 Parameter Kinetika Reaksi

Parameter kinetika reaksi dalam penelitian ini menggunakan parameter yang dikemukakan oleh Chowdhury (2002), dimuat dalam **Tabel III.7**.

Tabel III.7 Parameter Kinetika Reaksi

Konstanta	Parameter	Unit
k_{ad}	50000	m^3 / kmol
k	$2,5 \times 10^{12} \exp(-19384/T)$	$(\text{m}^3)^{2,16} / \text{kg} (\text{kmol})^{1,16} \cdot \text{s}$
k_{Poly}^*	$2,66 \times 10^5 \exp(-15170/T)$	$\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$
k_{Di}^*	$8,5 \times 10^2 \exp(-12140/T)$	$\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$
k_{Mono}^*	$6,04 \times 10^2 \exp(-12414/T)$	$\text{m}^3 / \text{kg} \cdot \text{s}$



Gambar III.2 Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu
(Chowdhury dkk, 2002)

Pada proses hidrogenasi aromatik, senyawa aromatik akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa jenuh. Reaksi tersebut terdiri atas 3 reaksi sekuensial, yaitu senyawa poliaromatik menjadi dinoaromatik, kemudian senyawa dinoaromatik menjadi senyawa monoaromatic, kemudian senyawa monoaromatic menjadi senjawa jenuh. Persamaan laju reaksi *Anthracene* (poliaromatik) menjadi *Tetrahydroanthracene* (dinoaromatik) dituliskan seperti berikut.

$$r_{poly} = k_{poly}^* C_{poly} - k_{-poly} C_{di}$$

$$K_{Poly} = \frac{k_{poly}^*}{k_{-poly}}$$

Persamaan laju reaksi *Tetrahydroanthracene* (diaromatik) menjadi *Octahydroanthracene* (monoaromatik) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Di} = k_{Di}^* C_{Di} - k_{-Di} C_{Mono}$$

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}}$$

Persamaan laju reaksi *Octahydroanthracene* (monoaromatik) menjadi senyawa jenuh *Peryhydroanthracene* dituliskan seperti berikut

$$r_{Mono} = k_{Mono}^* C_{Mono} - k_{-Mono} C_{Per}$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Mono}}$$

Pada proses hidrodesulfurisasi, senyawa *dibenzothiophene* direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa bebas sulfur yaitu *biphenyl* dan gas H₂S. Persamaan laju pengurangan senyawa sulfur dituliskan seperti berikut.

$$r_s = \frac{k C_S^{1,6} C_{H_2}^{0,56}}{1 + k_{ad} C_{H_2S}}$$

III.6 Simulasi ASPEN PLUS V8.8

Simulasi ASPEN PLUS menggunakan tipe reaktor *plug flow*. Pada reaksi HDA digunakan jenis reaksi POWERLAW pada ASPEN PLUS v8.8. Untuk memudahkan input pada ASPEN PLUS, parameter kinetika HDA dituliskan dalam **Tabel III.8**, **Tabel III.9.** dan **Tabel III.10.**

Tabel III.8 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Poliaromatik Menjadi Dinoaromatik)

Reaksi	Forward	Backward
k (s ⁻¹)	145299840	$\frac{145299840}{K_{Poly}}$
E	126123,38	126123,38

Tabel III.9 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Dinoaromatik Menjadi Senyawa Monoaromatik)

Reaksi	Foward	Backward
$k (s^{-1})$	464301,04	$\frac{464301,04}{K_{Di}}$
E	100931,96	100931,96

Tabel III.10 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)

Reaksi	Foward	Backward
$k (s^{-1})$	329927	$\frac{329927}{K_{Mono}}$
E	103210	103210

Pada reaksi HDS digunakan jenis reaksi LHHW pada ASPEN PLUS v8.8. Parameter kinetika reaksi HDS dituliskan dalam **Tabel III.11**, **Tabel III.12** dan **Tabel III.13** untuk memudahkan input pada ASPEN PLUS.

Tabel III.11 Parameter *Kinetic Factor* Reaksi HDS

Parameter	Nilai
k	1.528×10^{15}
E	161158.6

Tabel III.12 Parameter *Driving Force* HDS

<i>Term 1</i>		<i>Term 2</i>	
C_S	1,6	C_S	0
C_{H_2}	0,56	C_{H_2}	0
A	0	A	0
B	0	B	0
C	0	C	0
D	0	D	0

Tabel III.13 Parameter *Adsorption Expression HDS*

Term 1		Term 2	
<i>Adsorption exponent</i>	1	<i>Adsorption exponent</i>	1
<i>H₂S exponent</i>	0	<i>H₂S exponent</i>	1
<i>A</i>	0	<i>A</i>	10,8198
<i>B</i>	0	<i>B</i>	0
<i>C</i>	0	<i>C</i>	0
<i>D</i>	0	<i>D</i>	0

Dengan parameter yang ada, maka simulasi reaksi HDA dan HDS dapat dilakukan.

BAB IV

HASIL DAN PEMBAHASAN

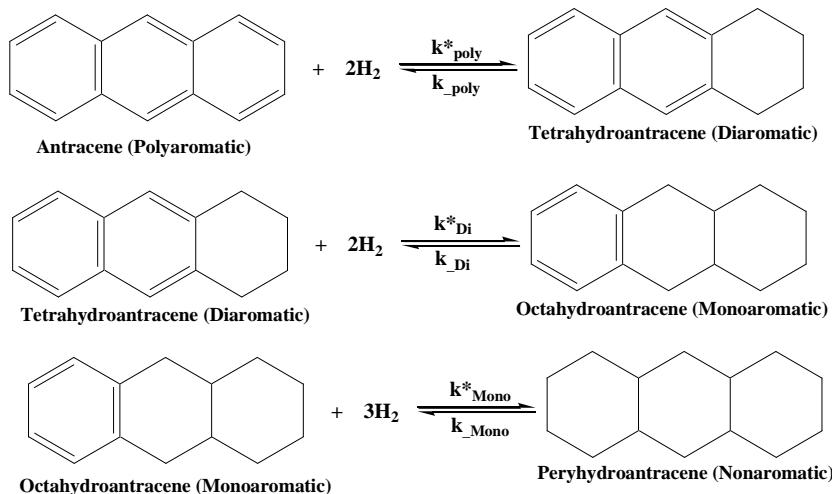
Penelitian ini bertujuan untuk mempelajari pengaruh parameter operasi yaitu suhu reaktor dan *Liquid Hour Space Velocity* (LHSV) minyak pelumas bekas terhadap proses penjernihan minyak dan penghilangan sulfur dalam reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) dan hidrodesulfurisasi (HDS). Hasil yang diukur adalah persentase pembentukan senyawa jenuh dari senyawa aromatik dan persentase pengurangan senyawa sulfur terhadap variabel yang digunakan.

Dalam penelitian ini, digunakan simulasi *hydrotreating* minyak pelumas bekas secara sekuensial, yaitu HDA kemudian HDS dengan menggunakan ASPEN PLUS V8.8. Simulasi *hydrotreating* untuk minyak pelumas bekas di Indonesia masih jarang ditemui pada penelitian-penelitian sebelumnya. Penelitian *Modeling of Trickle Bed Reactor for Hydrotreating of Vacuum Gas Oils: Effect of Kinetic Type on Reactor Modeling* (Jimenez *et al.*, 2007) memodelkan reaktor *hydrotreating* VGO secara simultan menggunakan software Matlab. Penelitian *Kinetic Parameter Estimation and Simulation of Trickle-Bed Reactor for Hydrodesulfurization of Crude Oil* (Jarullah *et al.*, 2011) memodelkan reaksi *hydrotreating* dari *crude oil* dengan software gPROMS. Selain itu, penelitian terdahulu yang dilakukan tidak bersifat sekuensial antara HDA dan HDS.

Terdapat dua jenis percobaan simulasi yaitu percobaan yang pertama menggunakan variabel bebas LHSV 0,5; 1; 1,5; 2 jam^{-1} dan suhu 300; 310; 320; 330; 340; 350; 360; 370; 380 °C, dengan variael tetap tekanan 21 bar dan rasio H_2/Oil 200 L/L. Sedangkan percobaan ke dua menggunakan variabel bebas LHSV 0,5; 1; 1,5; 2 jam^{-1} dan tekanan 21; 41; 61; 81; 101 bar , dengan variabel tetap suhu 350 °C dan dan rasio H_2/Oil 200 L/L.

IV. 1 Hasil Simulasi Hidrogenasi Aromatik

Simulasi reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) merupakan reaktor pertama dari 2 reaktor dalam simulasi, fungsi dari reaktor ini adalah untuk mengubah komponen aromatik (tidak jenuh) yang dalam simulasi ini diwakili oleh Anthracene direaksikan menjadi komponen non-aromatik (jenuh) yaitu *Peryhydroanthracene* (PHA) dengan melalui beberapa reaksi antara secara seri yang ditunjukan pada **Gambar IV.1**

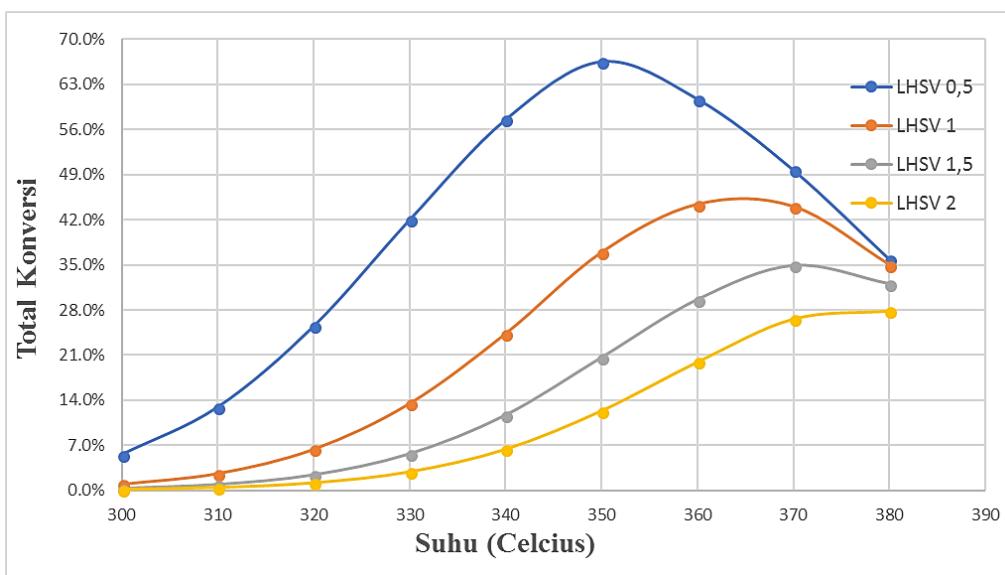


Gambar IV.1 Reaksi Hidrogenasi Aromatik *Anthracene*

Pada percobaan pertama divariasikan antara suhu dan LHSV, Variabel suhu yang digunakan merupakan suhu aliran keluar *heater* atau sama juga dengan suhu masuk reaktor pertama (reaktor HDA). Hasil pada percobaan pertama simulasi diperoleh data persentase total konversi aromatis disajikan pada **Tabel IV.1** dan diplot dalam grafik **Gambar IV.2**. Total konversi aromatis merupakan jumlah total komponen aromatis masuk (*Anthracene*), dikurangi dengan jumlah total komponen aromatis keluar (*Anthracene*, *Tetrahydroanthracene* dan *Octahydroanthracene*), data total konversi bertujuan untuk mengetahui jumlah total aromatis yang berkurang karena pada aliran masuk reaktor hanya terdapat komponen aromatis *Anthracene* dan saat keluar terdapat 2 komponen aromatis baru yaitu *Tetrahydroanthracene* dan *Octahydroanthracene* yang merupakan produk dari reaksi seri .

Tabel IV.1 Tabel Total Konversi Aromatis Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV
(Tekanan 21 Bar)

Suhu (Celcius)	LHSV			
	0,5	1	1,5	2
300	5,6%	1,0%	0,3%	0,1%
310	12,9%	2,6%	0,9%	0,4%
320	25,5%	6,4%	2,4%	1,2%
330	42,0%	13,5%	5,7%	2,9%
340	57,6%	24,3%	11,7%	6,4%
350	66,6%	36,9%	20,6%	12,4%
360	60,7%	44,4%	29,6%	19,9%
370	49,7%	44,0%	34,9%	26,6%
380	35,8%	35,0%	32,0%	27,9%



Gambar IV.2 Grafik Pengaruh Suhu dan LHSV Terhadap Total Konversi Aromatis

Pada hasil data percobaan diatas terlihat bahwa total konversi aromatis pada suhu yang sama memiliki kecenderungan menurun seiring dengan kenaikan nilai LHSV hal ini dikarenakan semakin besar nilai LHSV maka waktu tinggal minyak pelumas bekas dan gas H₂ semakin kecil sehingga waktu untuk bereaksi semakin cepat (Ancheyta, 2011). Apabila LHSV berbanding terbalik dengan total konversi aromatis maka berbeda halnya dengan hubungan antara suhu terhadap total konversi, terlihat pada **Tabel IV.1** maupun **Gambar IV.1** bahwa total konversi aromatis naik seiring dengan naiknya suhu sampai pada suhu tertentu kemudian nilai total konversi aromatis menurun seiring bertambahnya suhu, namun suhu yang menghasilkan total konversi aromatis tertinggi berbeda pada tiap nilai LHSV. Semakin tinggi nilai LHSV semakin tinggi suhu yang menghasilkan nilai total konversi tertinggi, contohnya pada nilai LHSV 0,5 jam⁻¹ total konversi aromatis tertinggi pada suhu 350 °C, sedangkan pada LHSV 1 ; 1,5 ; 2 jam⁻¹ total konversi aromatis tertinggi berturut turut pada suhu 360 °C, 370 °C, 380 °C

Timbulnya puncak kurva pada **Gambar IV.1** dipengaruhi oleh 2 faktor berikut: ketergantungan konstanta laju reaksi *k* oleh suhu (Hukum Arrhenius, **Gambar II.13**) dan ketergantungan konstanta kesetimbangan reaksi HDA terhadap suhu (**Gambar II.8**). Pada **Gambar II.13**, Arrhenius mengemukakan bahwa konstanta laju suatu reaksi akan semakin meningkat seiring dengan naiknya suhu. Sebaliknya, berdasarkan **Gambar II.8** dan **Gambar II.7(a)**, nilai konstanta kesetimbangan reaksi HDA (reaksi eksotermis)

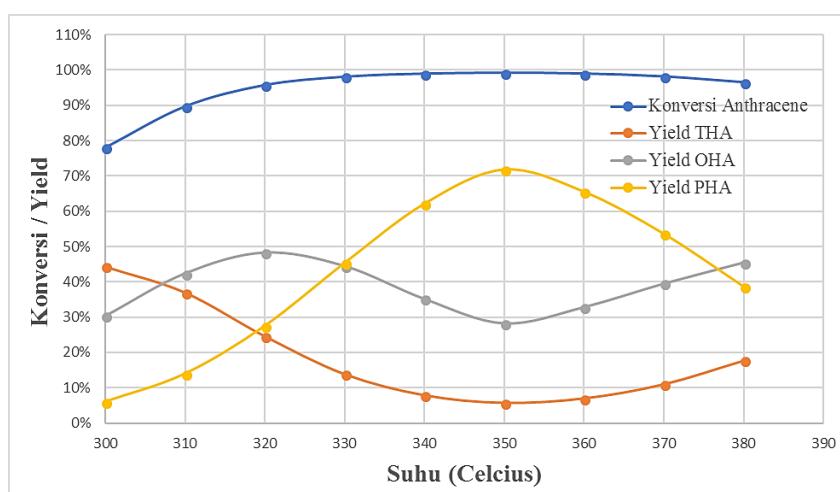
cenderung semakin menurun seiring dengan semakin naiknya suhu. Dalam konteks reaksi reversible, konstanta kesetimbangan merupakan perbandingan antara konstanta laju reaksi utama (*forward reaction*) dengan konstanta laju reaksi arah sebaliknya (*reverse reaction*) (Chowdhury *et al.*, 2002). Sebagai akibatnya, nilai konstanta laju reaksi arah balik dari reaksi reversibel HDA (konstanta laju reaksi pembentukan senyawa aromatik) akan semakin besar seiring dengan turunnya nilai konstanta kesetimbangan dan seiring dengan meningkatnya suhu reaksi. Karena itu seiring naiknya suhu, nilai konstanta laju reaksi balik dari reaksi HDA akan terus meningkat hingga akhirnya pada suhu tertentu, laju reaksi balik akan menjadi lebih besar daripada laju reaksi utama nya.

Tabel IV.2 Konstanta Kesetimbangan K_{Poly} , K_{Di} dan K_{Mono} Pada Berbagai Suhu

Suhu (Celcius)	K_{Poly}	K_{Di}	K_{Mono}
300	19,95	39,81	125,89
310	16,79	28,18	63,10
320	14,13	19,95	31,62
330	11,89	14,13	15,85
340	10	10	10
350	8,41	7,08	4,64
360	7,08	5,01	2,15
370	5,96	3,55	1,33
380	5,01	2,51	0,83

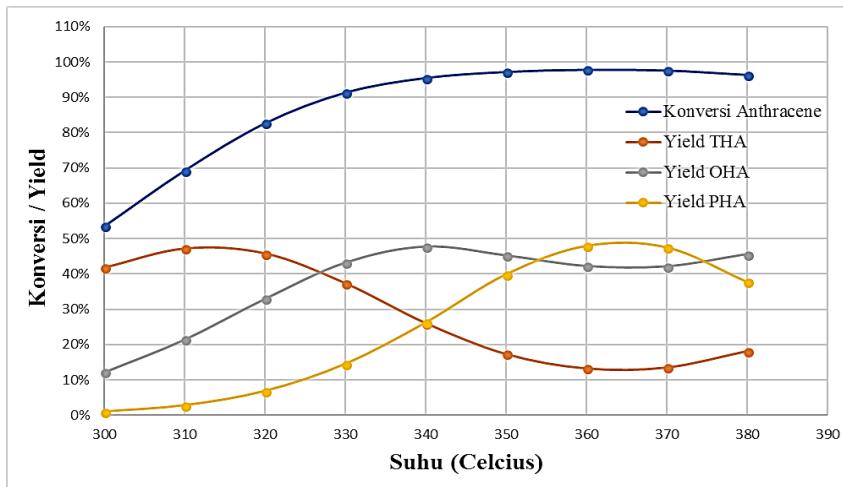
Tabel IV.2 menyajikan nilai konstanta reaksi penjenuhan poliaromatik (K_{Poly}), kesetimbangan reaksi penjenuhan diaromatik (K_{Di}) dan reaksi pejenuhan monomaromatik (K_{Mono}) pada berbagai suhu (grafik dapat dilihat pada Bab III). Seperti yang telah dijelaskan sebelumnya bahwa penurunan nilai konstanta kesetimbangan reaksi menyebabkan semakin meningkatnya laju reaksi balik dari reaksi reversibel HDA. Pada data dalam **Tabel IV.3** pada suhu dibawah 350 °C nilai K_{Poly} dan K_{Di} lebih kecil dari daripada nilai K_{Mono} dan pada suhu 350 °C nilai K_{Poly} dan K_{Di} mulai terlihat lebih besar daripada nilai K_{Mono} . Keadaan ini berlanjut terus hingga variabel suhu diatas 350 °C (360 °C 370 °C dan 380 °C). Hal ini menimbulkan munculnya fenomena khusus dari reaksi HDA, yakni seiring naiknya suhu, laju reaksi balik monoaromatik (pembentukan OHA dari PHA) menjadi lebih tinggi daripada laju reaksi balik diaromatik dan poliaromatik. Hal ini tentu mengurangi jumlah senyawa jenuh yang dihasilkan dari proses dalam reaktor HDA,

Untuk mengetahui lebih lanjut mengetahui pola hasil reaksi maka dilakukan perhitungan konversi *anthracene*, yield THA,OHA dan PHA pada tiap LHSV. Pada grafik **Gambar IV.3** menunjukan hasil untuk variabel tetap LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$,terlihat bahwa yield PHA (komponen jenuh) cenderung naik seiring bertambahnya suhu hingga pada suhu 350°C , yield THA cenderung menurun seiring bertambahnya suhu hingga suhu 350°C dan kemudian naik, yield OHA pada mulanya naik seiring bertambahnya suhu kemudian menurun sampai suhu 350°C dan kembali naik dan untuk konversi *anthracene* cenderung naik seiring naiknya suhu dan kemudian konstan pada kisaran 98%.



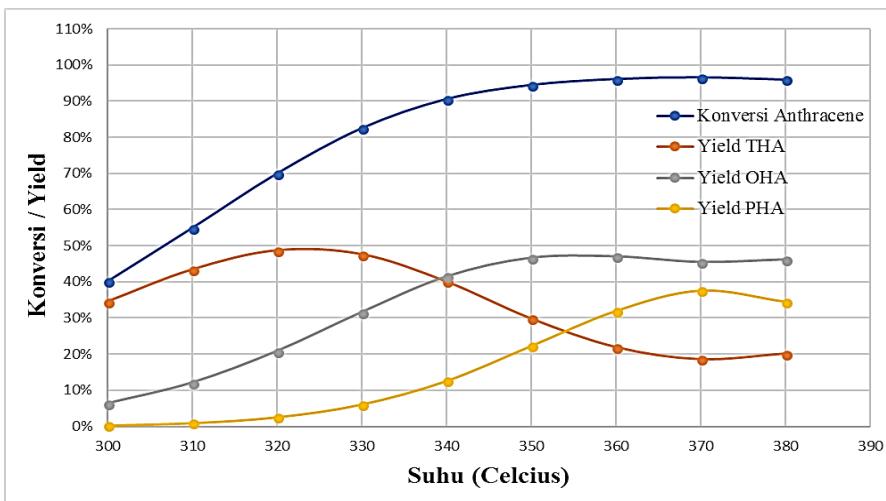
Gambar IV.3 Grafik Konversi Dan Yield Proses HDA (LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$)

Pada grafik **Gambar IV.4** menunjukan hasil untuk variabel tetap LHSV 1 jam^{-1} ,terlihat bahwa yield PHA (komponen jenuh) cenderung naik seiring bertambahnya suhu hingga pada suhu 360°C kemudian menurun,yield THA naik seiring bertambahnya suhu hingga suhu 310°C kemudian turun hingga suhu 360°C dan kemudian naik kembali, yield OHA pada mulanya naik seiring bertambahnya suhu hingga suhu 340°C kemudian menurun sampai suhu 360°C dan kembali naik dan untuk konversi *anthracene* cenderung naik seiring naiknya suhu dan kemudian konstan pada kisaran 98%



Gambar IV.4 Grafik Konversi Dan Yield Proses HDA (LHSV 1 jam⁻¹)

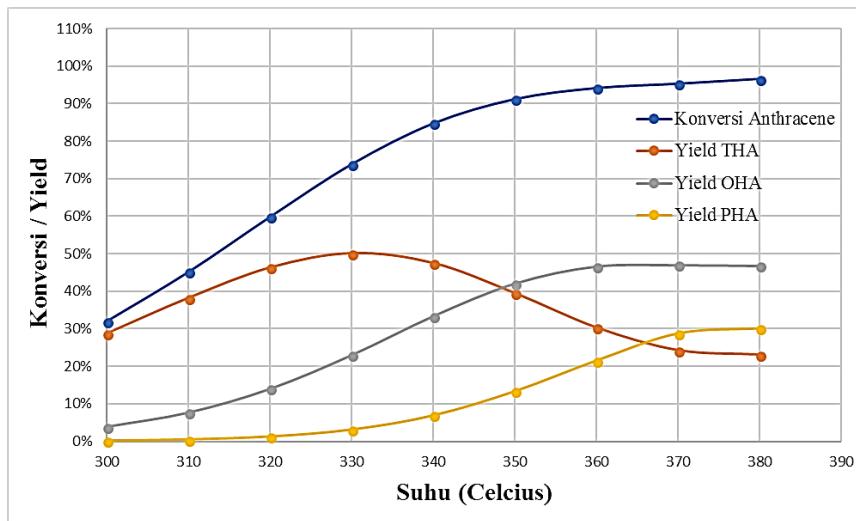
Pada grafik **Gambar IV.5** menunjukkan hasil untuk variabel tetap LHSV 1,5 jam⁻¹, terlihat bahwa yield PHA (komponen jenuh) cenderung naik seiring bertambahnya suhu hingga pada suhu 370 °C kemudian menurun, yield THA naik seiring bertambahnya suhu hingga suhu 320 °C kemudian turun hingga suhu 370 °C dan kemudian naik kembali, yield OHA pada mulanya naik seiring bertambahnya suhu hingga suhu 350 °C kemudian menurun sampai suhu 370 °C dan kembali naik dan untuk konversi *anthracene* cenderung naik seiring naiknya suhu dan kemudian konstan pada kisaran 98%



Gambar IV.5 Grafik Konversi Dan Yield Proses HDA (LHSV 1,5 jam⁻¹)

Pada grafik **Gambar IV.6** menunjukkan hasil untuk variabel tetap LHSV 2 jam⁻¹, terlihat bahwa yield PHA (komponen jenuh) cenderung naik seiring bertambahnya suhu hingga pada suhu 380 °C kemudian menurun, yield THA naik seiring bertambahnya suhu hingga suhu 330 °C kemudian turun hingga suhu 380 °C dan kemudian naik kembali, yield OHA pada mulanya naik seiring bertambahnya suhu hingga suhu 360 °C kemudian

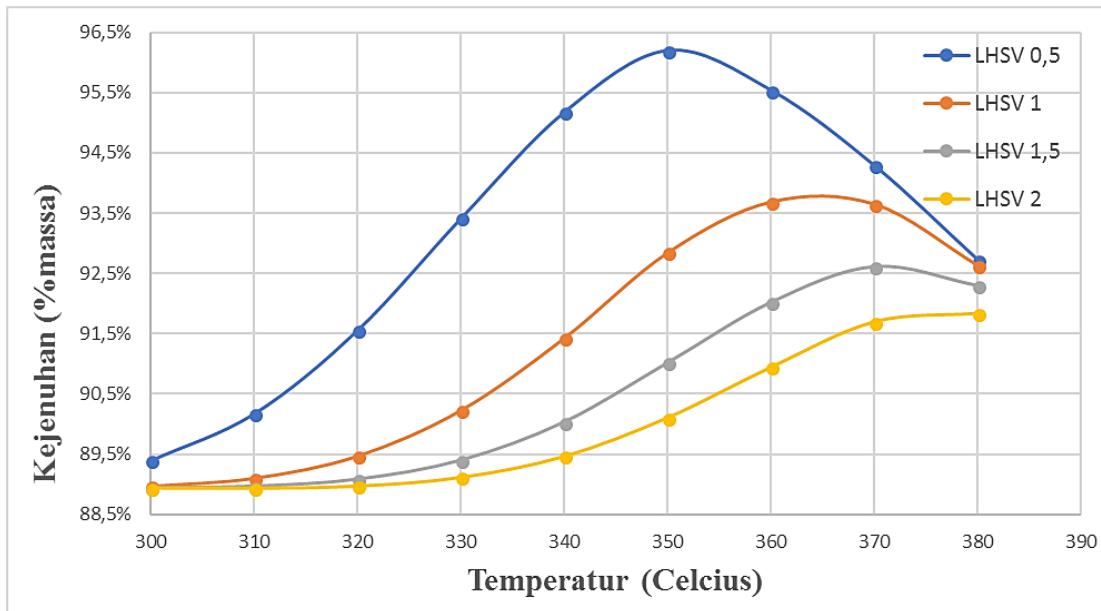
menurun sampai suhu 380 °C dan kembali naik dan untuk konversi *anthracene* cenderung naik seiring naiknya suhu



Gambar IV.6 Grafik Konversi Dan Yield Proses HDA (LHSV 2 jam⁻¹)

Secara keseluruhan dari hasil perhitungan LHSV 0,5 ; 1 ; 1,5 ; 2 jam⁻¹, konversi *anthracene* cenderung naik seiring naiknya suhu, yield THA naik seiring naiknya konversi *anthracene* hingga konversi mencapai 70% dan akan menurun seiring naiknya suhu dikarenakan komponen THA mulai banyak terkonversi menjadi OHA, kemudian yield naik kembali akibat reaksi balik komponen OHA seiring kenaikan suhu. Sedangkan untuk yield OHA akan cenderung naik siring kenaikan konversi *anthracene* dan naiknya yield THA sampai pada kondisi yield THA mulai menurun hingga mencapai sekitar 30% selanjutnya yield OHA akan menurun dikarenakan banyak terkonversi menjadi PHA dan akan mulai kembali naik akibat reaksi balik PHA, untuk yield komponen PHA (komponen jenuh) akan cenderung naik seiring naiknya suhu sampai pada kondisi konversi *anthracene* pada nilai 98% (maksimal) dan yield THA dan OHA sedang kondisi terendah dan selanjutnya yield PHA akan menurun seiring naiknya suhu (kesetimbangan mengecil)

Selain melakukan perhitungan total konversi aromatis, dilakukan perhitungan kadar kejenuhan (% *saturation*) yang merupakan presentase jumlah senyawa non aromatis didalam minyak pelumas dalam satuan % massa. Hasil perhitungan kadar kejenuhan ditampilkan pada **Gambar IV.6**



Gambar IV.7 Kadar Kejenuhan Pada Berbagai Suhu dan LHSV

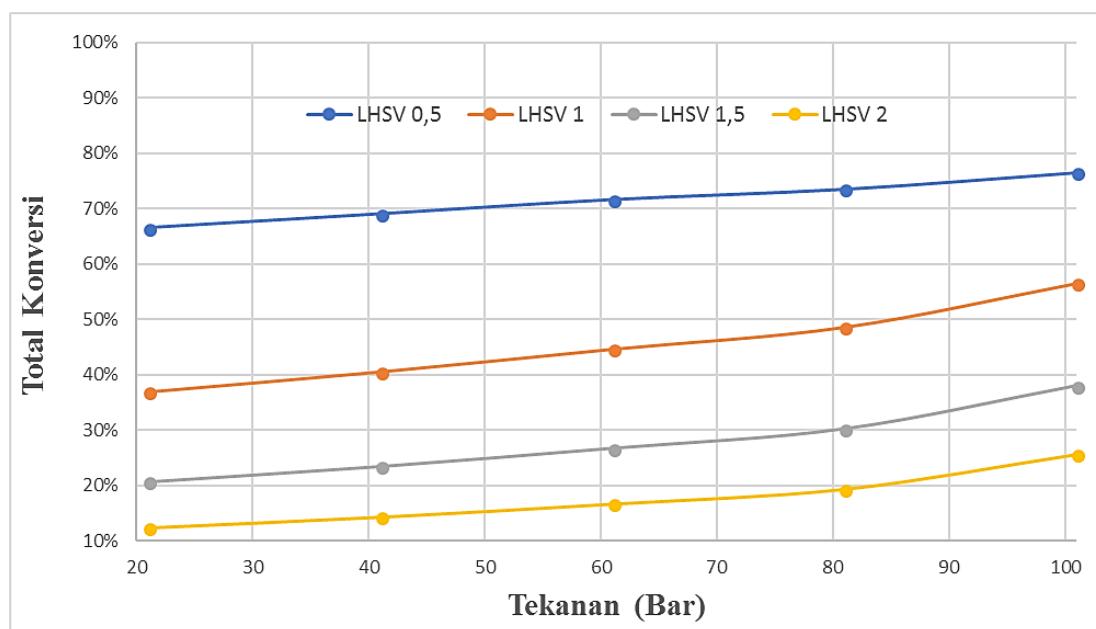
Sesuai dengan ketentuan *base oil* baik grup II maupun III bahwa batas minimal kejenuhan adalah 90%. Terlihat dari data pada **Gambar IV.7** maka terdapat variabel yang memenuhi dari standar dari *base oil* yaitu pada LHSV 0.5 jam^{-1} yang memenuhi standar adalah pada suhu 310 °C sampai 380 °C dengan kejenuhan tertinggi pada suhu 350 °C sebesar 96,2%, pada LHSV 1 jam^{-1} yang memenuhi standar adalah pada suhu 330 °C sampai 380 °C dengan kejenuhan tertinggi pada suhu 360 °C sebesar 93,69%, pada LHSV 1,5 jam^{-1} yang memenuhi standar adalah pada suhu 340 °C sampai 380 °C dengan kejenuhan tertinggi pada suhu 370 °C sebesar 92,62% dan pada LHSV 2 jam^{-1} yang memenuhi standar adalah pada suhu 350 °C sampai 380 °C dengan kejenuhan tertinggi pada suhu 380 °C sebesar 91,84%.

Untuk meningkatkan nilai total konversi aromatis dan kejenuhan produk maka dapat dilakukan peningkatan tekanan operasi (Chowdhury *et al.*, 2002) oleh karena itu dilakukan percobaan simulasi kedua dengan variabel bebas LHSV 0.5; 1; 1,5; 2 jam^{-1} dan tekanan operasi 21, 41, 61, 81, 101 bar dengan variabel tetap suhu operasi (350 °C) dan rasio H₂/oil (200 L/L). Hasil perhitungan total konversi aromatis yang diperoleh dari simulasi percobaan ditampilkan pada **Tabel IV.3** dan diplot dalam grafik **Gambar IV.4**

Tabel IV.3 Tabel Total Konversi Aromatis Pada Berbagai Variabel LHSV dan Tekanan (350 °C)

Tekanan (Bar)	LHSV			
	0,5	1	1,5	2
21	66,6%	36,9%	20,6%	12,4%
41	69,1%	40,6%	23,4%	14,3%
61	71,7%	44,6%	26,7%	16,7%
81	73,5%	48,6%	30,2%	19,4%
101	76,6%	56,5%	38,0%	25,7%

Terlihat bahwa dari hasil yang dipeoleh bahwa total konversi pada suhu 350 °C untuk suatu variabel LHSV menunjukkan kenaikan seiring bertambahnya tekanan operasi dan pada tekanan yang sama menunjukkan penurunan nilai total konversi aromatis seiring naiknya LHSV. Total konversi aromatis tertinggi terdapat pada kondisi LHSV 0,5 jam^{-1} tekanan 101 bar sebesar 76,6%.

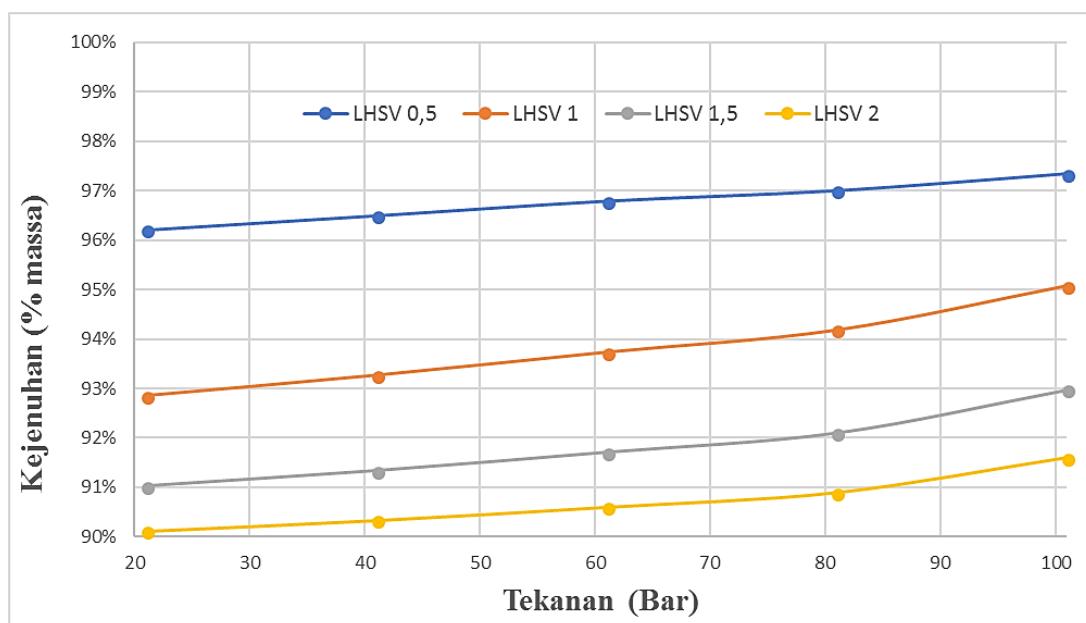


Gambar IV.8 Grafik Pengaruh Total Konversi Aromatis Terhadap LHSV dan Tekanan (Suhu 350 °C)

Faktor tekanan yang meningkatkan konversi aromatis reaksi HDA, yaitu peningkatan tekanan operasi dapat menaikkan tekanan parsial gas hidrogen (P_{Ai}). Dengan meningkatkan tekanan parsial gas hidrogen, maka dapat meningkatkan pula konsentrasi hidrogen terlarut (C_{Ai}) sesuai dengan pendekatan model menggunakan hukum Henry ($P_{\text{Ai}} = H_A \times C_{\text{Ai}}$) dengan asumsi konstanta Henry H_A konstan (Levenspiel, 1999). Bersama

dengan konsentrasi reaktan lainnya (poliaromatik, diaromatik dan monomaromatik). Selain itu naiknya tekanan akan memperkecil densitas dari fase gas maupun liquid sehingga *volumetric flow* akan mengecil dan berakibat naiknya waktu tinggal reaktan didalam reaktor sehingga waktu reaksi terjadi semakin besar.

Selanjutnya dilakukan perhitungan persen kejenuhan dari produk untuk mengetahui kondisi operasi yang dapat menghasilkan persen kejenuhan yang memenuhi standar *base lube oil* golongan III. Hasil perhitungan dapat dilihat pada **Gambar IV.9** berikut



Gambar IV.9 Kadar Kejenuhan Pada Berbagai Tekanan dan LHSV (suhu 350 °C)

Terlihat bahwa untuk suhu 350 °C, semua nilai LHSV dari 0,5 sampai 2 jam⁻¹ dan Tekanan dari 21 bar sampai 101 bar menghasilkan kejenuhan diatas 90% dengan kejenuhan tertinggi pada LHSV 0,5 jam⁻¹ dan tekanan 101 bar sebesar 97,3%, jika dihubungkan dengan kesimpulan percobaan simulasi pertama untuk mendapatkan nilai kapasitas pengolahan minyak pelumas bekas yang besar maka diambil pada LHSV 2 jam⁻¹ suhu 350 °C dan kejenuhan yang lebih tinggi maka dipilih kondisi operasi tekanan 101 bar yang menghasilkan kejenuhan 91,6% namun pemilihan tekanan yang lebih tinggi akan berdampak pada aspek *safety* yang harus ditingkatkan.

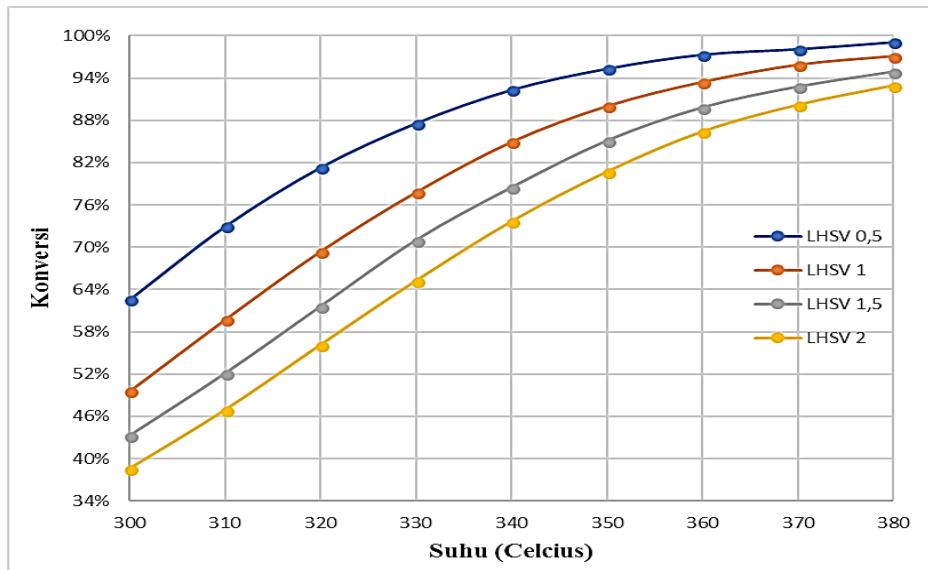
IV. 2 Hasil Simulasi Hidrodesulfurisasi

Simulasi reaktor hidrodesulfurisasi (HDS) dilakukan sama halnya seperti reaksi Hidrogenasi Aromatik (HDA) yaitu terdapat dua percobaan simulasi dalam keadaan *steady state*. Reaktor HDS merupakan reaktor kedua setelah reaktor hidrogenasi aromatik (HDA) yang berjalan secara sekuensial. Reaktor ini bertujuan untuk mengurangi senyawa sulfur sehingga dalam analisa yang diperhatikan adalah pengaruh variabel terhadap konversi senyawa sulfur dalam minyak pelumas bekas. Variabel suhu yang digunakan (T_1) merupakan suhu masuk reaktor pertama (reaktor HDA).

Pada Percobaan simulasi pertama dengan mevariasikan variabel suhu dan LHSV dimana Tekanan dan rasio H_2/Oil tetap didapatkan hasil simulasi yang kemudian dilakukan perhitungan konversi komponen sulfur yang terikat pada rantai karbon yang diwakili oleh senyawa *Dibenzotriophene*, Hasil perhitungan dapat dilihat pada **Tabel IV.4** dan grafik pada **Gambar IV.6** berikut.

Tabel IV.4 Tabel % Konversi Reaksi HDS Pada Berbagai Variabel Suhu dan LHSV
(21 bar)

Suhu (celcius)	LHSV			
	0,5	1	1,5	2
300	62,57%	49,61%	43,29%	38,60%
310	72,96%	59,75%	52,11%	46,92%
320	81,34%	69,42%	61,62%	56,16%
330	87,60%	77,80%	71,00%	65,24%
340	92,35%	84,93%	78,47%	73,65%
350	95,35%	90,00%	85,10%	80,70%
360	97,35%	93,42%	89,81%	86,40%
370	98,13%	95,86%	92,75%	90,18%
380	99,12%	97,09%	94,88%	92,93%



Gambar IV.10 Pengaruh % Konversi Reaksi HDS Terhadap Suhu dan LHSV (Tekanan 21 bar)

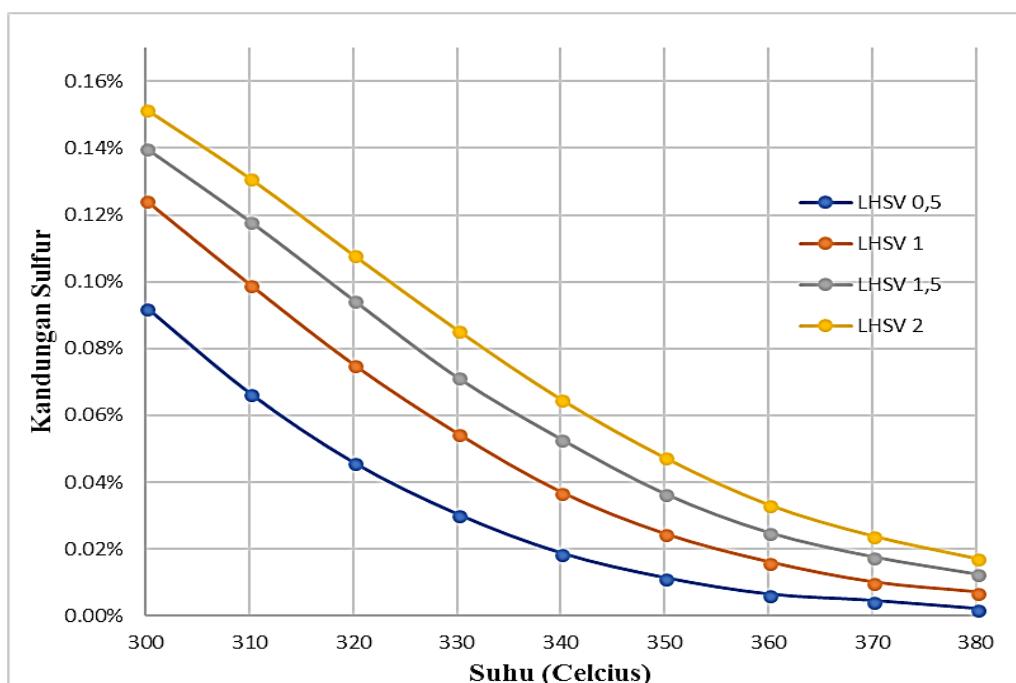
Hasil simulasi pada **Gambar IV.10** dan **Tabel IV.4** menunjukkan kecenderungan bahwa untuk suhu yang sama semakin besar LHSV (*Liquid Hourly Space Velocity*), konversi reaksi akan semakin rendah. LHSV didefinisikan sebagai laju *volumetric feed* dibagi dengan volume reaktor, sehingga LHSV dalam unit per-satuan waktu. Karena itu, menurut teori LHSV mempunyai nilai yang berbanding terbalik dengan waktu tinggal. Sehingga ketika LHSV bernilai besar, maka waktu tinggal dalam reaktor rendah. Hal tersebut menyebabkan waktu terjadinya reaksi menjadi rendah dan mengakibatkan konversi menjadi rendah, sama seperti yang diperlihatkan pada **Gambar II.12** (Ancheyta, 2011). Selain itu LHSV menunjukkan makna beban katalis dalam menjembatani reaktan bereaksi menjadi produk. Maka nilai LHSV semakin besar maka beban katalis akan semakin besar.

Pengaruh suhu dalam reaksi HDS sangat besar karena pada dasarnya kinetika sebuah reaksi dipengaruhi oleh suhu (**Gambar II.13**). Hal yang sama diperlihatkan pada hasil reaksi di atas (**Gambar IV.10**), di mana semakin tinggi suhu akan membuat konversi reaksi semakin tinggi. Syarat terjadinya sebuah reaksi adalah energi yang diterima sistem harus melebihi energi aktivasi reaksinya. Sehingga semakin tinggi suhu membuat semakin banyak molekul yang dapat melewati energi aktivasinya dan bereaksi (Fogler, 2011).

Setelah mengetahui nilai konversi yang didapatkan maka selanjutnya dilakukan perhitungan kandungan sulfur dalam persen mass. Hasil perhitungan kandungan sulfur disajikan dalam **Tabel IV.5** dan **Gambar IV.11** berikut:

Tabel IV.5 Tabel %sulfur Pada Berbagai Suhu dan LHSV (21 bar)

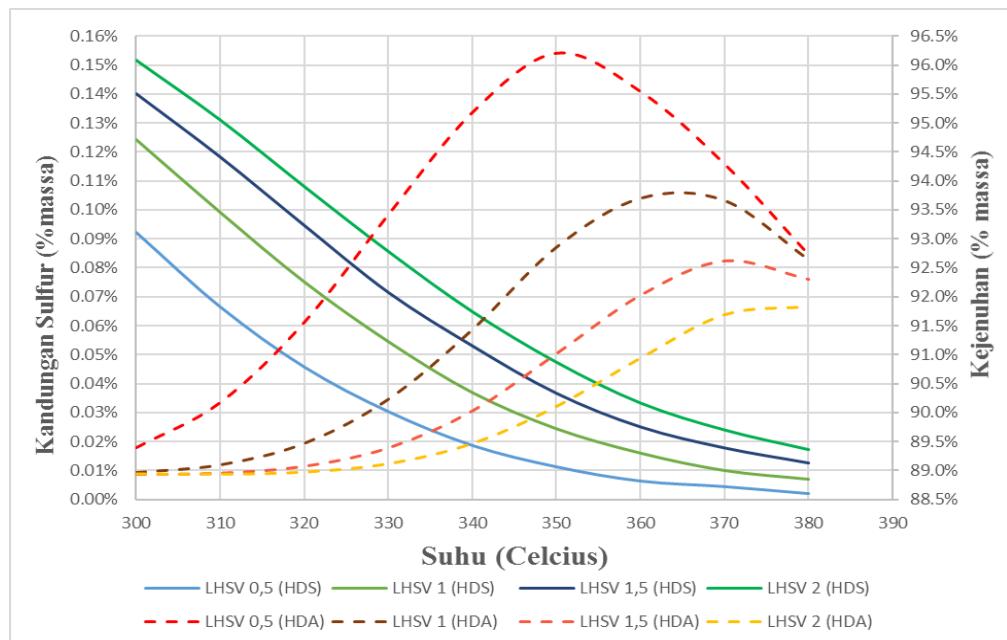
Suhu (celcius)	LHSV			
	0,5	1	1,5	2
300	0,0923%	0,1244%	0,1401%	0,1517%
310	0,0666%	0,0993%	0,1182%	0,1311%
320	0,0459%	0,0753%	0,0946%	0,1081%
330	0,0305%	0,0547%	0,0715%	0,0857%
340	0,0188%	0,0371%	0,0530%	0,0650%
350	0,0114%	0,0246%	0,0367%	0,0475%
360	0,0065%	0,0162%	0,0251%	0,0335%
370	0,0046%	0,0102%	0,0178%	0,0242%
380	0,0022%	0,0072%	0,0126%	0,0174%



Gambar IV.11 %sulfur Pada Berbagai Suhu dan LHSV (21 bar)

% sulfuir pada minyak pelumas sesuai standar *base oil* golongan III harus bermakna maksimal sebesar 0,03% massa, oleh karena itu dengan melihat **Tabel IV.5** dan atau **Gambar IV.11** maka yang memenuhi dari standar *base oil* golongan III adalah kondisi operasi LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$ suhu $340 - 380^\circ\text{C}$, LHSV 1 jam^{-1} suhu $350 - 380^\circ\text{C}$, LHSV

$1,5 \text{ jam}^{-1}$ suhu $360 - 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dan LHSV 2 jam^{-1} suhu $370 - 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, hal ini dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum pada operasi reaktor HDS adalah pada LHSV 0,5 jam^{-1} dengan suhu $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Namun karena reaktor HDS dan HDA bersifat seri maka perlu memperhatikan kondisi reaktor HDA, oleh karena itu maka dibuat gabungan antara grafik kejenuhan dan kandungan sulfur pada tiap suhu dan LHSV disajikan pada grafik **Gambar IV.12**



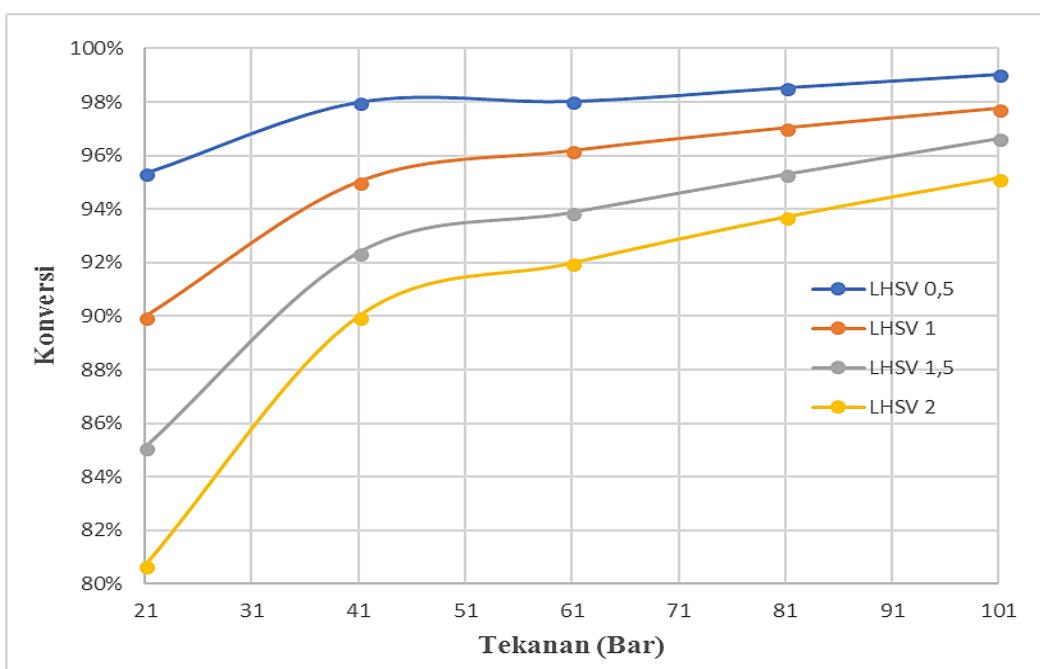
Gambar IV.12 Kejenuhan dan Kandungan Sulfur Pada Berbagai Suhu dan LHSV
(Tekanan 21 Bar)

Pemilihan kondisi operasi reaktor meninjau pada hasil kejenuhan yang minimal 90% berat dan kandungan sulfur maksimal 0,03% berat. Dengan melihat **Gambar IV.12** maka untuk LHSV 0,5 jam^{-1} , suhu yang memenuhi standar hasil kejenuhan dan kandungan sulfur adalah $330 - 380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, untuk LHSV 1 jam^{-1} pada suhu $350-380 \text{ }^{\circ}\text{C}$, untuk LHSV 1,5 jam^{-1} pada suhu $360-380 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dan untuk LHSV 2 jam^{-1} pada suhu $380 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Untuk kondisi optimum dipilih pada LHSV 0,5 jam^{-1} dan suhu $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ karena kejenuhan tertinggi dan kandungan sulfur cukup kecil dan tidak berbeda banyak dengan suhu $360-380 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Percobaan simulasi kedua dilakukan untuk melihat apakah pada kondisi operasi suhu $350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dapat ditingkatkan dengan menaikkan tekanan operasi pada setiap variabel LHSV.

Tabel IV.6 Tabel Konversi HDS Pada Berbagai Tekanan dan LHSV (350 °C)

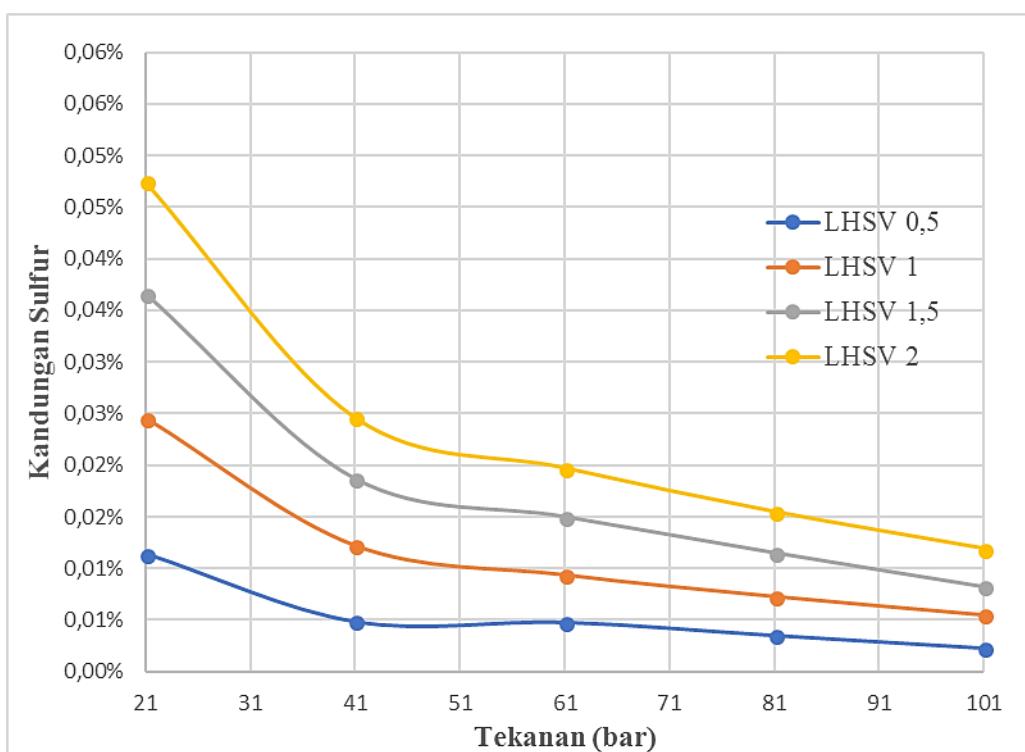
Tekanan (Bar)	LHSV			
	0,5	1	1,5	2
21	95,3%	90,0%	85,1%	80,7%
41	98,01%	95,0%	92,4%	90,0%
61	98,04%	96,2%	93,9%	92,0%
81	98,6%	97,0%	95,3%	93,7%
101	99,1%	97,8%	96,6%	95,2%



Gambar IV.13 Grafik % Konversi Pada Berbagai Tekanan dan LHSV (350 °C)

Terlihat pada **Tabel IV.6** dan **Gambar IV.13** peningkatan tekanan akan menghasilkan nilai % konversi yang naik pada variabel LHSV yang sama. Tekanan operasi yang tinggi akan membuat semakin banyak fraksi reaktan yang berfase cair, sehingga konversi reaksi akan semakin tinggi. Selain itu, peningkatan tekanan operasi dapat menaikkan tekanan parsial gas hidrogen (P_{A_i}). Dengan meningkatkan tekanan parsial gas hidrogen, maka dapat meningkatkan pula konsentrasi hidrogen terlarut (C_{A_i}) sesuai dengan pendekatan model menggunakan hukum Henry ($P_{A_i} = H_A \times C_{A_i}$) dengan asumsi konstanta Henry H_A konstan (Levenspiel, 1999). Bersama dengan konsentrasi senyawa sulfur, konsentrasi hidrogen terlarut (C_{A_i}) juga menentukan laju reaksi HDS. Tetapi terdapat alasan keamanan, dimana penggunaan tekanan yang lebih tinggi membuat

desain alat harus mampu menahan tekanan yang lebih tinggi dan pada akhirnya meningkatkan biaya alat dan sistem keamanan.



Gambar IV.14 Grafik % Kandungan Sulfur Pada Berbagai Tekanan dan LHSV (350 °C)

Berdasarkan hasil perhitungan % konversi dan % kandungan sulfur pada Tabel **IV.6**, **Gambar IV.12** dan **Gambar IV.14**, Terlihat bahwa untuk mencapai konversi yang sama saat kondisi operasi LHSV 0,5 jam^{-1} suhu 350 °C dan tekanan 21 bar yaitu sebesar 95,3% dapat menggunakan kondisi operasi LHSV 2 jam^{-1} suhu 350 °C dan tekanan 101 bar dengan konversi 95,2%, dengan naiknya nilai LHSV menjadi 2 jam^{-1} laju alir reaktan akan menjadi 2 kali lipat dari pada menggunakan LHSV jam^{-1} dengan kadar sulfur sebesar 0,0119% yang telah memenuhi standar *base oil* golongan III. Hal tersebut menunjukkan bahwa pada proses penghilangan sulfur secara komersial, maka tekanan tinggi (100 bar) lebih diminati karena mampu memberikan konversi tinggi dengan laju alir reaktan yang tinggi (kapasitas yang lebih tinggi)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

Berdasarkan penelitian yang dilakukan, dapat diambil kesimpulan sebagai berikut :

1. Total konversi aromatik meningkat seiring naiknya suhu, sampai pada suhu $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{LHSV } 0,5 \text{ jam}^{-1}$), $360\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{LHSV } 1 \text{ jam}^{-1}$), $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{LHSV } 1,5 \text{ jam}^{-1}$), $380\text{ }^{\circ}\text{C}$ ($\text{LHSV } 2 \text{ jam}^{-1}$), kemudian menurun seiring naiknya suhu
2. Total konversi aromatik reaksi hidrogenasi aromatik menurun seiring dengan meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity*.
3. Konversi reaksi hidrodesulfurisasi meningkat seiring dengan meningkatnya temperatur reaktor.
4. Konversi reaksi hidrodesulfurisasi menurun seiring dengan meningkatnya *Liquid Hour Space Velocity*.
5. Kondisi operasi reaktor *hydrotreating* yang optimal adalah pada suhu $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ *Liquid Hour Space Velocity* $0,5 \text{ jam}^{-1}$ tekanan 21 bar untuk reaktor hidrogenasi aromatik dan reaktor hidrodesulfurisasi.

V.2 Saran

Saran yang dapat diberikan untuk penelitian ini ke depannya adalah :

1. Melakukan eksperimen *hydrotreating* dan melakukan uji analisa kandungan sulfur dan kandungan senyawa tak jenuh dari bahan baku (pelumas bekas yang digunakan untuk eksperimen) dan produk keluaran reaktor pada berbagai temperatur dan LHSV sehingga selanjutnya dapat diperoleh persamaan parameter yang lebih sesuai.

DAFTAR PUSTAKA

- Alper, Erdogan. 1983. Mass Transfer With Chemical Reaction in Multiphase System, Volume II : Three-Phase System. Den Haag : Martinus Nijhoff Publishers.
- Ancheyta, J. 2011. *Modeling and Simulation of Catalytic Reactors For Petroleum Refining*. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc.
- Antos, G.J. & Aitani, A.M. 2004. *Antos Aitani Catalytic Naphtha Reforming*. 2 ed. New York: Marcel Dekker, Inc.
- Chowdhury, R., Pedernera, E. & Reimert, R. 2002. Trickle-Bed Reactor Model for Desulfurization and Dearomatization of Diesel. *AICHE Journal*, 48(1): 126–135.
- Fogler, H.S. 2011. *Essentials of Chemical Reaction Engineering*. Boston: Pearson Education, Inc.
- Gani, 2017. *Perancangan Reaktor Hidrogenasi Aromatik dan Hidrodesulfurisasi Pada Berbagai Kondisi Operasi Pada Pengolahan Minyak Pelumas Bekas*. Surabaya : ITS.
- Hameed, S.A. 2013. Modelling, Simulation and Optimization of Bai-Hasan Wide Distillate Hydrodesulfurization. *Journal of Environmental Studies*, 11: 49–58.
- Himmelblau, David M., & Riggs, James. 2012. Basic Principles and Calculations in Chemical Engineering. New Jersey : Prentice Hall.
- Hill, Charles G., & Root, Thatcher W. 2014. Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design. New Jersey : John Wiley.
- Jarullah, A.T., Mujtaba, I.M. & Wood, A.S. 2011. Kinetic Parameter Estimation and Simulation of Trickle-Bed Reactor for Hydrodesulfurization of Crude Oil. *Chemical Engineering Science*, 66: 859–871.
- Karim, A.M.A., Mohammed, A.H.A. & Areff, H.A. 2008. Effect of Operating Conditions on Hydrodesulfurization of Vacuum Gas Oil. *Diyala Journal of Engineering Sciences*, 1: 19–31.
- Lam, S.S., Liew, R.K., Cheng, C.K. & Chase, H.A. 2015. Catalytic Microwave Pyrolysis of Waste Engine Oil Using Metallic Pyrolysis Char. *Applied Catalysis B: Environmental*, 176–177(1): 601–617.
- Lestari, H.D., & Subagjo. 2006. Sintesis Katalis Ni-Mo Untuk Hydrotreating Coker Nafta. *Jurnal Teknik Kimia Indonesia*, Vol. 5 No.1 April 2006 : 365-373.

- Levenspiel, O. 1999. *Chemical Reaction Engineering*. New York: John Wiley & Sons.
- Maimuzar & Hanwar, O. 2005. Pengaruh Pencampuran Oli Treatment Dengan. *Jurnal Ilmiah Poli Rekayasa*, 1: 19–24.
- Mapiour, M. 2009. *Kinetics and Effects of H₂ Partial Pressure on Hydrotreating of Heavy Gas Oil*. University of Saskatchewan.
- Massora, M., Kaparang, F.E. & Pangalila, F.P.T. 2014. Hubungan Jenis Pelumas dengan Suhu Mesin Induk. *Jurnal Ilmu dan Teknologi Perikanan Tangkap*, 1(6): 191–196.
- Mekonnen, H.A. 2014. *Recycling of Used Lubricating Oil Using Acid-Clay Treatment Process*. Addis Ababa University.
- Owusu-Boakye, A. 2005. *Two-Stage Aromatics Hydrogenation of Bitumen-Derived Light Gas Oil*. University of Saskatchewan.
- Porgar, S. & Rahamanian, N. 2015. Hydrodesulfurization of Crude Oil Over Co-Mo Catalysts in a Slurry Reactor. *Journal of Multidisciplinary Engineering Science and Technology*, 2(5): 1205–1211.
- Prakoso, S. & Tethawati, N.A. 2016. *Proses Penjenuhan dan Pengurangan Kadar Sulfur Pada Minyak Pelumas Bekas Mentah*. Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
- Siswanti 2010. Pengaruh Penambahan Aditif Proses Daur Ulang Minyak Pelumas Bekas terhadap Sifat-sifat Fisis. *Eksbergi*, 10: 27–31.
- Speight, J. & Exall, D.I. 2014. *Refining Used Lubricating Oils*. Boca Raton: Taylor & Francis Group.
- STP, S.T.P.S. 2000. *Modular Used Lube Oil Re-Refining*. Rome.
- Udonne, J.D. 2011. A comparative study of recycling of used lubrication Oils using distillation , acid and activated charcoal with clay methods. *Journal of Petroleum and Gas Engineering*, 2(2): 12–19.

DAFTAR NOTASI

A, B, C, D, K Konstanta

C_{Di}	Konsentrasi senyawa diaromatis [kmol/m ³]
C_{Mono}	Konsentrasi senyawa monoaromatis [kmol/m ³]
C_{Naph}	Konsentrasi senyawa jenuh [kmol/m ³]
$Conv_{HDS}$	Konversi reaksi HDS [%]
d_R	Diameter reaktor [m]
ΔH_R^0	Panas reaksi pada temperatur referens [$\frac{kJ}{kmol}$]
E	Energi aktivasi reaksi [$\frac{kJ}{kmol}$]
$\varepsilon_{c_{Ni-Mo}}$	Void fraction katlis Ni-Mo
$\varepsilon_{c_{Co-Mo}}$	Void fraction katlis Co-Mo
GOR	<i>Gas to Oil Ratio</i> [$\frac{m^3}{m^3}$]
HDS	Hidrodesulfurisasi
HDA	Hidrodearomatisasi/ Hidrogenasi aromatis
k_{ad}	Konstanta adsorbsi H ₂ S pada reaksi hidrodesulfurisasi [m ³ / kmol]
k	Konstanta kecepatan reaksi hidrodesulfurisasi [$\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s}$] atau [$\frac{(m^3)^{1.16}}{(kmol)^{1.16}s}$]
k_{Di}^*	Konstanta reaksi penjenuhan diaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
k_{-Di}	Konstanta reaksi balik penjenuhan diaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
k_{Mono}^*	Konstanta reaksi penjenuhan monoaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
k_{-Mono}	Konstanta reaksi balik penjenuhan monoaromatis [m ³ / kg.s] atau [1/s]
K_{Di}	Konstanta kesetimbangan reaksi penjenuhan diaromatis
K_{Mono}	Konstanta kesetimbangan reaksi penjenuhan monoaromatis
L_R	Panjang reaktor [m]
$LHSV$	<i>Liquid Hourly Space Velocity</i> [$\frac{1}{jam}$]
$M_{c_{Ni-Mo}}$	Massa katalis Ni-Mo untuk memenuhi reaktor [kg]
$M_{c_{Co-Mo}}$	Massa katalis Co-Mo untuk memenuhi reaktor [kg]

M_o	Laju alir massa minyak pelumas [$\frac{kg}{jam}$]
N_g	Laju alir mol gas hidrogen [$\frac{kmol}{jam}$]
P	Tekanan [bar]
Q_o	Laju alir volumetrik minyak pelumas [$\frac{m^3}{jam}$]
Q_g	Laju alir volumetrik gas hidrogen [$\frac{m^3}{jam}$]
R	Konstanta gas ideal [$\frac{m^3 bar}{kmol K}$] atau [$\frac{kJ}{kmol.K}$]
r_A	Laju konsumsi reaktan A [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
r_{Di}	Laju reaksi penjenuhan diaromatis [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
r_{Mono}	Laju reaksi penjenuhan monoaromatis [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
r_S	Laju reaksi pengurangan senyawa sulfur [kmol/kg.s] atau [kmol/m ³ .s]
ρ_{bNi-Mo}	Densitas bulk katalis Ni-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_{cNi-Mo}	Densitas padat katalis Ni-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_{bCo-Mo}	Densitas bulk katalis Co-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_{cCo-Mo}	Densitas padat katalis Co-Mo [$\frac{kg}{m^3}$]
ρ_o	Densitas minyak pelumas pada suhu 60°F [$\frac{kg}{m^3}$]
S	Luas penampang reaktor (m ²)
T	Suhu [°C] atau [K]
T_1	Suhu masuk reaktor HDA [°C] atau [K]
T_2	Suhu keluar reaktor HDA atau suhu masuk reaktor HDS [°C] atau [K]
T_3	Suhu keluar reaktor HDS [°C] atau [K]
T_{in}	Suhu material masuk reaktor [K]
T_{out}	Suhu material keluar reaktor [K]
V_R	Volume Reaktor [m ³]
X_A	Konversi reaktan A dalam reaksi
$Yield_{HDA}$	Yield senyawa jenuh [%]
Z	Panjang reaktor secara umum (m)

APPENDIKS

A.1 Perhitungan Dimensi Reaktor

$$L_R = 0,38 \text{ m}$$

$$d_R = 0,02 \text{ m}$$

$$V_R = \frac{\pi}{4} d_R^2 L_R = 0,0001194 \text{ m}^3$$

$$M_{c_{Ni-Mo}} = 0,06521 \text{ kg}$$

$$\rho_{b_{Ni-Mo}} = \frac{M_{c_{Ni-Mo}}}{V_R} = 546,24 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{c_{Ni-Mo}} = 1100 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\varepsilon_{c_{Ni-Mo}} = 1 - \frac{\rho_{b_{Ni-Mo}}}{\rho_{c_{Ni-Mo}}} = 0,50$$

$$M_{c_{Co-Mo}} = 0,07298 \text{ kg}$$

$$\rho_{b_{Co-Mo}} = \frac{M_{c_{Co-Mo}}}{V_R} = 611,32 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\rho_{c_{Ni-Mo}} = 1400 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$\varepsilon_{c_{Co-Mo}} = 1 - \frac{\rho_{b_{Co-Mo}}}{\rho_{c_{Co-Mo}}} = 0,56$$

A.2 Perhitungan Kondisi Operasi

$$\rho_o = 879,0345 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

$$Q_o = LHSV \times V_R = 0,0001194 \times LHSV \frac{\text{m}^3}{\text{jam}}$$

$$M_o = \rho_o \times Q_o = 0,104957 \times LHSV \frac{\text{kg}}{\text{jam}}$$

$$GOR = 200 \frac{\text{m}^3}{\text{m}^3}$$

$$Q_g = GOR \times Q_o = 0,02388 \times LHSV \frac{\text{m}^3}{\text{jam}}$$

$$P = 1 \text{ bar}$$

$$R = 8,314 \times 10^{-2} \frac{m^3 bar}{kmol K}$$

$$T = 293 K$$

$$N_g = \frac{P Q_g}{R T} = 0,00098 \times LHSV \frac{kmol}{jam}$$

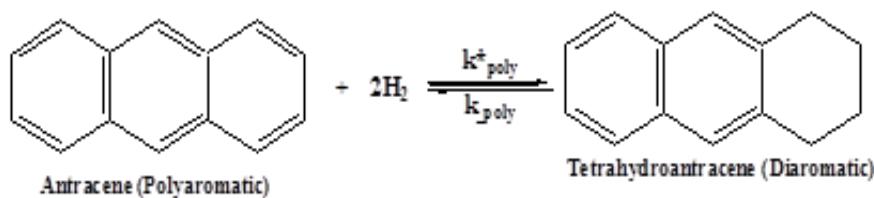
A.3 Perhitungan Kinetika Reaksi

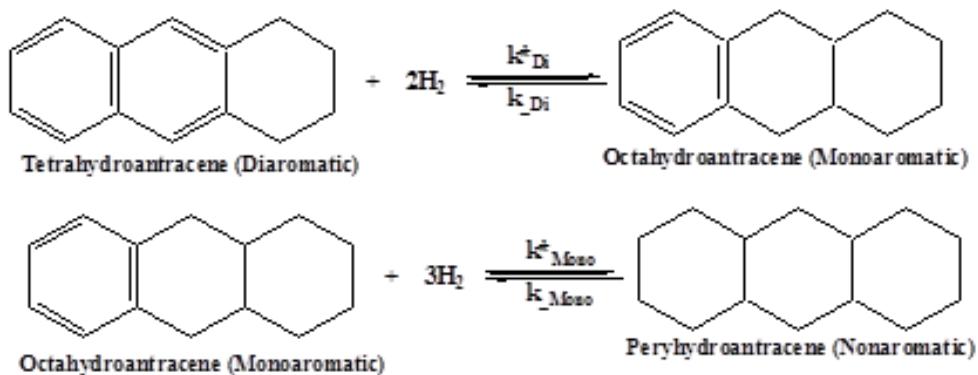
Variabel suhu yang digunakan sangat berhubungan dengan nilai parameter kinetika reaksi. Parameter kinetika reaksi dalam penelitian ini menggunakan parameter yang dikemukakan oleh Chowdhury (2002) yang dimuat dalam Tabel A.1.

Tabel A.1 Parameter Kinetika Reaksi

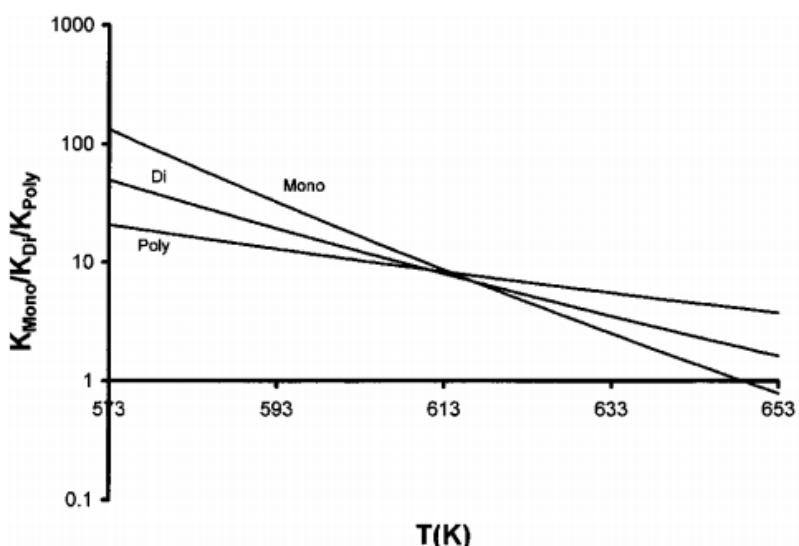
Konstanta	Parameter	Unit
k_{ad}	50000	$m^3 / kmol$
k	$2,5 \times 10^{12} \exp(-19384/T)$	$(m^3)^{2,16} / kg (kmol)^{1,16} \cdot s$
k_{Poly}^*	$2,66 \times 10^5 \exp(-15170/T)$	$m^3 / kg \cdot s$
k_{Di}^*	$8,5 \times 10^2 \exp(-12140/T)$	$m^3 / kg \cdot s$
k_{Mono}^*	$6,04 \times 10^2 \exp(-12414/T)$	$m^3 / kg \cdot s$

Pada proses hidrogenasi aromatik, senyawa *anthracene* berekasi dengan gas hidrogen menjadi senyawa diaromatik *tetrahydroanthracene* (THA) kemudian terjadi reaksi seri dengan gas hidrogen membentuk senyawa monoaromatik *octahydroanthracene* (OHA) dan terjadi rekasi seri kedua dengan gas hidrogen membentuk senyawa jenuh *perhydroanthracene* (PHA).





Gambar A.1 Reaksi Hidrogenasi Aromatik *Anthracene*



Gambar A.2 Grafik Hubungan Kesetimbangan Reaksi HDA Terhadap Suhu

Persamaan laju reaksi *Anthracene* (triaromatik) menjadi *Tetrahydroanthracene* (Diaromatik) dituliskan seperti berikut.

$$r_{poly} = k_{poly}^* C_{poly} - k_{-poly} C_{di}$$

$$K_{Poly} = \frac{k_{poly}^*}{k_{-poly}}$$

Karena nilai konstanta kecepatan reaksi (k) didefinisikan per satuan massa katalis, maka harus dikalikan dengan densitas bulk katalis, sehingga akan menghasilkan konstanta kecepatan reaksi per satuan waktu. Selain itu, dilakukan ekstraksi nilai R, sehingga didapatkan nilai energi aktivasi untuk memudahkan input nantinya.

$$k_{poly}^* = 2,6 \times 10^5 \exp\left(-\frac{15170}{T}\right) \quad \left[\frac{m^3}{kg \cdot s}\right]$$

$$k_{poly}^* = 2,6 \times 10^5 \exp\left(-\frac{126123,38}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{m^3}{kg s}\right] \left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

$$k_{poly}^* = 145299840 \exp\left(-\frac{126123,38}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Untuk mendapatkan nilai k_{-poly} maka ditentukan nilai K_{poly} didapat dari grafik

Gambar A.2 untuk setiap variabel suhu (**Tabel A.5**)

Nilai k_{-poly} didapatkan dengan persamaan berikut

$$k_{-Poly} = \frac{k_{poly}^*}{K_{Poly}}$$

Untuk mempermudah input pada ASPEN PLUS V8.8, nilai k_{-Poly} dapat didenisikan menjadi berikut.

$$k_{-Poly} = \frac{145299840}{K_{Di}} \exp\left(-\frac{126123,38}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Tabel A.2 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Triaromatik Menjadi Diaromatik)

Reaksi	Foward	Backward
k	145299840	$\frac{145299840}{K_{Poly}}$
E	126123,38	126123,38

Persamaan laju reaksi *Tetrahydroanthracene* (Diaromatik) menjadi *Octahydroanthracene* (Monoaromatik) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Di} = k_{Di}^* C_{Di} - k_{-Di} C_{Mono}$$

$$K_{Di} = \frac{k_{Di}^*}{k_{-Di}}$$

Sama dengan persamaan reaksi sebelumnya, nilai konstanta reaksi dikalikan dengan densitas bulk katalis seperti berikut.

$$k_{Di}^* = 8,5 \times 10^2 \exp\left(-\frac{12140}{T}\right) \left[\frac{m^3}{kg s}\right]$$

$$k_{Di}^* = 8,5 \times 10^2 \exp\left(-\frac{100931,96}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{m^3}{kg s}\right] \left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

$$k_{Di}^* = 464301,04 \exp\left(-\frac{100931,96}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Untuk mendapatkan nilai k_{-Di} maka ditentukan nilai K_{Di} didapat dari grafik **Gambar A.2** untuk setiap variabel suhu (**Tabel A.5**).

Nilai k_{-Di} didapatkan dengan persamaan berikut

$$k_{-Di} = \frac{k_{Di}^*}{K_{Di}}$$

Untuk mempermudah input pada ASPEN PLUS V8.8, nilai k_{-Di} dapat didenisikan menjadi berikut.

$$k_{-Di} = \frac{464301,04}{K_{Di}} \exp\left(-\frac{100931,96}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Tabel A.3 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Diaromatik Menjadi Monoaromatik)

Reaksi	Foward	Backward
k	464301,04	$\frac{464301,04}{K_{Di}}$
E	100931,96	100931,96

Persamaan laju reaksi *Octahydroanthracene* (Monoaromatik) menjadi *Peryhydroanthracene* (Senyawa jenuh) dituliskan seperti berikut.

$$r_{Mono} = k_{Mono}^* C_{Mono} - k_{-Mono} C_{Naph}$$

$$K_{Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{k_{-Mono}}$$

Sama dengan persamaan reaksi sebelumnya, nilai konstanta reaksi dikalikan dengan densitas bulk katalis seperti berikut.

$$k_{Mono}^* = 6,04 \times 10^2 \exp\left(-\frac{12414}{T}\right) \left[\frac{m^3}{kg s}\right]$$

$$k_{Mono}^* = 6,04 \times 10^2 \exp\left(-\frac{103210}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{m^3}{kg s}\right] \left[\frac{kg}{m^3}\right]$$

$$k_{Mono}^* = 329927 \exp\left(-\frac{103210}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

Untuk mendapatkan nilai k_{-Mono} maka ditentukan nilai K_{Mono} didapat dari grafik **Gambar A.2** untuk setiap variabel suhu (**Tabel A.5**).

Nilai k_{-Mono} didapatkan dengan persamaan berikut

$$k_{-Mono} = \frac{k_{Mono}^*}{K_{Mono}}$$

Untuk mempermudah input pada ASPEN PLUS V8.8, nilai k_{-Mono} dapat didenisikan menjadi berikut.

$$k_{-Mono} = \frac{329927}{K_{Mono}} \exp\left(-\frac{103210}{RT}\right) \left[\frac{1}{s}\right]$$

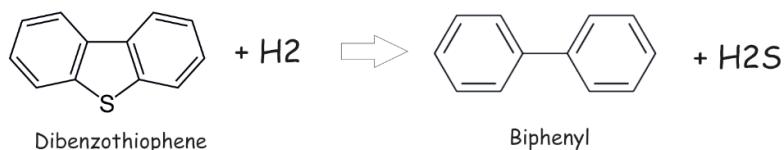
Tabel A.4 Parameter Kinetika Reaksi HDA (Reaksi Monoaromatik Menjadi Senyawa Jenuh)

Reaksi	Foward	Backward
k	329927	$\frac{329927}{K_{Mono}}$
E	103210	103210

Tabel A.5 Nilai Kesetimbangan Reaksi HDA Pada Setiap Variabel Suhu

Suhu (Celcius)	Kpoly	Kdi	Kmono
300	19,95	39,81	125,89
310	16,79	28,18	63,10
320	14,13	19,95	31,62
330	11,89	14,13	15,85
340	10	10	10
350	8,41	7,08	4,64
360	7,08	5,01	2,15
370	5,96	3,55	1,33
380	5,01	2,51	0,83

Pada proses hidrodesulfurisasi, senyawa *dibenzothiophene* akan direaksikan dengan gas hidrogen menjadi senyawa bebas sulfur yaitu *biphenyl* dan gas H₂S.



Gambar A.3 Reaksi Hidrodesulfurisasi *Dibenzothiophene*

Persamaan laju pengurangan senyawa sulfur dituliskan seperti berikut.

$$r_S = \frac{k C_S^{1,6} C_{H_2}^{0,56}}{1 + k_{ad} C_{H_2} S}$$

Selanjutnya, konstanta kecepatan reaksi diubah ke dalam unit satuan volume.

$$k = 2.5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{19384}{T}\right) \quad \left[\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s} \right]$$

$$k = 2.5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{161158.6}{RT}\right) \quad \left[\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s} \right]$$

$$k = 2.5 \times 10^{12} \exp\left(-\frac{161158.6}{RT}\right) \times \rho_b \left[\frac{(m^3)^{2.16}}{kg(kmol)^{1.16}s} \right] \left[\frac{kg}{m^3} \right]$$

$$k = 1.528 \times 10^{15} \exp\left(-\frac{161158.6}{RT}\right) \quad \left[\frac{(m^3)^{1.16}}{(kmol)^{1.16}s} \right]$$

Persamaan reaksi HDS pada ASPEN PLUS V8.8 dinyatakan sebagai berikut.

$$r = \frac{[kinetic\ factor][driving\ force\ expression]}{[adsorption\ expression]}$$

Parameter kinetika reaksi HDS dirangkum dalam Tabel A.6 berikut untuk memudahkan input pada ASPEN PLUS V8.8. Nilai parameter ini merupakan bagian dari *kinetic factor*.

Tabel A.6 Parameter *Kinetic Factor* Reaksi HDS

Parameter	Nilai
k	1.528×10^{15}
E	161158.6

Pada persamaan reaksi HDS tersebut, ASPEN PLUS V8.8 memberikan pengaturan *driving force* yang harus diisi. Terdapat 2 term *driving force* yang harus diisi. Pada persamaan kinetika reaksi, faktor yang mempengaruhi kecepatan reaksi adalah konsentrasi sulfur (C_S) dan konsentrasi hidrogen (C_{H_2}). K_1 harus bernilai 1 dan K_2 harus bernilai 0.

$$[driving\ force\ expression] = Term\ 1 - Term\ 2$$

$$K_i = \exp\left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \times \ln(T) + D_i \times T\right)$$

Tabel A.7 Parameter *Driving Force* HDS

Term 1		Term 2	
C_S	1,6	C_S	0
C_{H_2}	0,56	C_{H_2}	0
A	0	A	0
B	0	B	0
C	0	C	0
D	0	D	0

Sama seperti sebelumnya, ASPEN PLUS V8.8 memberikan pengaturan *adsorption expression* yang harus diisi. Terdapat 2 term *adsorption expression* yang harus diisi. Pada persamaan kinetika reaksi, faktor yang mempengaruhi *adsorption expression* adalah konsentrasi hidrogen sulfida (C_{H_2S}). Berdasarkan persamaan kinetika reaksi HDS, $Term_1$ harus bernilai 1 dan $Term_2$ harus bernilai $k_{ad} C_{H_2S}$.

$$[\text{adsorption expression}] = \left(\sum Term_i \right)^{\text{exponent}}$$

$$K_i = \exp \left(A_i + \frac{B_i}{T} + C_i \times \ln(T) + D_i \times T \right)$$

Karena nilai k_{ad} sebesar 50000, maka nilai A_2 merupakan nilai logaritmik dari k_{ad} . Sehingga nilai *adsorption expression* dirangkum dalam tabel A.6.

Tabel A.8 Parameter *Adsorption Expression* HDS

Term 1		Term 2	
<i>Adsorption exponent</i>	1	<i>Adsorption exponent</i>	1
H_2S exponent	0	H_2S exponent	1
<i>A</i>	0	<i>A</i>	10,8198
<i>B</i>	0	<i>B</i>	0
<i>C</i>	0	<i>C</i>	0
<i>D</i>	0	<i>D</i>	0

A.4 Variabel LHSV

- LHSV $0,5 \text{ jam}^{-1}$

$$M_o = 0,104957 \times LHSV = 0,052478 \frac{\text{kg}}{\text{jam}}$$

$$N_g = 0,00098 \times LHSV = 0,00049 \frac{\text{kmol}}{\text{jam}}$$

- LHSV 1 jam^{-1}

$$M_o = 0,104957 \times LHSV = 0,104957 \frac{\text{kg}}{\text{jam}}$$

$$N_g = 0,00098 \times LHSV = 0,00098 \frac{\text{kmol}}{\text{jam}}$$

- LHSV 1,5 jam⁻¹

$$M_o = 0,104957 \times LHSV = 0,157435 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,00098 \times LHSV = 0,00147 \frac{kmol}{jam}$$

- LHSV 2jam⁻¹

$$M_o = 0,104957 \times LHSV = 0,209913 \frac{kg}{jam}$$

$$N_g = 0,00098 \times LHSV = 0,001961 \frac{kmol}{jam}$$

A.5 Perhitungan Konversi dan Yield

Perhitungan yield dan konversi berdasarkan simulasi ASPEN PLUS V8.8 dengan mengetahui neraca massa yang ditampilkan oleh ASPEN PLUS V8.8. Untuk reaksi HDA, digunakan yield dan konversi, konversi diperuntukan senyawa *anthracene* dan yield diperuntukan untuk THA OHA dan PHA

$$Conv_{Anthracene} = \frac{\text{Jumlah mol Anthracene yang Bereaksi}}{\text{Jumlah mol Anthracene Awal}} \times 100\%$$

$$Yield_{THA,OHA,PHA} = \frac{\text{Massa THA, OHA, PHA Akhir}}{\text{Massa Anthracene Awal}} \times 100\%$$

Untuk reaksi HDS, konversi didefinisikan sebagai mol *Dibenzothiophene* yang bereaksi dibagi mol *Dibenzothiophene* awal. Atau dengan kata lain selisih dari mol *Dibenzothiophene* awal dan akhir dibagi dengan massa *Dibenzothiophene* awal.

$$Conv_{HDS} = \frac{\text{Jumlah mol Dibenzothiophene yang Bereaksi}}{\text{Jumlah mol Dibenzothiophene Awal}} \times 100\%$$

BIODATA PENULIS



Riswanda Himawan lahir di Gresik, Jawa Timur pada tanggal 25 Septemer 1995. Menempuh pendidikan formal di SD NU 1 Terate Gresik pada tahun 2002-2008, kemudian melanjutkan pendidikan tingkat menengah di SMP Negeri 1 Gresik tahun 2008-2011 dan melanjutkan pendidikan menengah atas di SMA Negeri 1 Gresik tahun 2011-2014. Setelah lulus dari SMA, penulis melanjutkan ke tingkat sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Fakultas Teknologi Industri, Departemen Teknik Kimia pada tahun 2014 dan terdaftar dengan NRP 02211440000036. Penulis mengambil tugas akhir di bidang perancangan dan pengendalian proses dengan judul tugas akhir ”*Simulasi Reaktor Hidrodearomatik dan Hidrodesulfurisasi Pada Berbagai Kondisi Operasi Pada Pengolahan Minyak Pelumas Bekas*” di bawah bimbingan Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D. dan Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D. Selama masa kuliah, penulis aktif dalam Badan Eksekutif Mahasiswa Fakultas Teknologi Industri dan UKM ITS Astronomy Club. Penulis pernah mendapatkan kesempatan untuk melaksanakan kerja praktek di PT Badak NGL Bontang pada tahun 2017

RIWAYAT PENULIS



Ferdy Ridwand Sahertian lahir di Batam, Kepulauan Riau pada tanggal 29 Agustus 1996. Menempuh pendidikan formal di SD Negeri 005 Patam Lestari pada tahun 2002-2008, kemudian melanjutkan pendidikan tingkat menengah di SMP Negeri 3 Batam tahun 2008-2011 dan melanjutkan pendidikan menengah atas di SMA Negeri 1 Batam tahun 2011-2014. Setelah lulus dari SMA, penulis melanjutkan ke tingkat sarjana di Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya, Fakultas Teknologi Industri, Departemen Teknik Kimia pada tahun 2014 dan terdaftar dengan NRP 02211440000065. Penulis mengambil tugas akhir di bidang perancangan dan pengendalian proses dengan judul tugas akhir "**Simulasi Reaktor Hidrodearomatik dan Hidrodesulfurisasi Pada**

Berbagai Kondisi Operasi Pada Pengolahan Minyak Pelumas Bekas" di bawah bimbingan Prof. Ir. Renanto, M.S., Ph.D. dan Juwari, S.T., M.Eng., Ph.D. Selama masa kuliah, penulis aktif dalam Forum Daerah Kepulauan Riau (Kerukunan Pelajar dan Mahasiswa Kepulauan Riau, KPMKR) dan pernah menjadi Staff dan Staff Ahli KINI (Kajian Islam Nurul Ilmi) pada periode kepengurusan 2015/2016 dan 2016/2017. Kemudian Penulis Menjabat Wakil Manager Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses dari September 2017 - Februari 2018 dan menjadi Manager Laboratorium Perancangan dan Pengendalian Proses dari Februari 2018 – Agustus 2018. Penulis pernah mendapatkan kesempatan untuk melaksanakan kerja praktek di PT Pupuk Sriwidjaja, Palembang pada tahun 2017.