

## DESULFURISASI MINYAK SOLAR DENGAN MENGGUNAKAN ADSORBEN ZEOLIT ALAM

Anda Lusia

Pusat Penelitian dan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (Lemigas)

### ABSTRAK

Cara yang umum telah dilakukan untuk pengurangan sulfur dalam bahan bakar yaitu dengan teknik desulfurisasi konvensional hydrodesulfurisation (HDS) yang membutuhkan investasi tinggi untuk mereduksi sulfur yang terikat sebagai organosulfur aromatik. Teknologi alternatif pengurangan sulfur dengan menggunakan adsorben zeolit cukup menjanjikan dikarenakan kondisi operasi yang ambien dan teknologinya yang sederhana. Percobaan penurunan sulfur dilakukan secara batch dengan suhu sekitar 25°C dan waktu kontak sekitar 2 jam dengan pengocokan dengan *stirrer* magnetik berkecepatan 100 RPM dan penambahan sejumlah bobot zeolit ke dalam 100 mL solar. Pemakaian zeolit alam lampung dan malang pada percobaan pengurangan sulfur dalam solar yang ditambahkan sebanyak 1 g menunjukkan kapasitas sorpsi ( $q$ ) zeolit malang (0,58—0,60) lebih besar daripada zeolit lampung (0,12) yang sejalan dengan penurunan sulfur ( $\eta$ ) zeolit malang (7,17%) lebih besar daripada zeolit lampung (1,48%). Perlakuan penambahan logam Ni ke dalam zeolit meningkatkan kapasitas adsorpsi pada penurunan sulfur dalam solar. Peningkatan kapasitas sorpsi tertinggi pada penambahan sebanyak 0.5 g Ni-zeolit Malang yaitu sebesar 1.72.

**Kata Kunci :** Desulfurisasi, Sulfur, Zeolit Alam dari Malang dan Lampung

### ABSTRACT

**THE DESULFURIZATION OF DIESEL FUEL USING NATURAL ZEOLITE ADSORBENT.** Common way has been done to reduce sulfur in fuels is by conventional techniques of hydro desulphurization (HDS), which needs high investment to reduce sulfur bounded as aromatic organosulphur. The alternative technologies of sulfur reduction is using a zeolite adsorbent are promising due to ambient operating condition and simple technology. The experiment of sulfur reduction conducted by batch with temperatures around 25°C and contact time around 2 hours with stirring magnetic stirrer speed 100 RPM and addition some of weight zeolites into 100 mL of diesel fuels. Application of natural zeolite Lampung and Malang in experiment of sulfur reduction at diesel fuel with addition 1 g showed that sorption capacity ( $q$ ) of zeolite Malang (0,58-0,60) larger than Zeolite Lampung (7,17) which is equally to sulfur reduction ( $\eta$ ) of zeolite Malang (i.e. 7,17) in which larger than that of zeolite lampung (i.e. 1,48%). The desulphurization treatment using Ni metal ion addition into zeolite shown the increasing of sorption capacity of Ni-Zeolite toward the decreasing of sulphur in diesel fuels. The highest improvement capacity of sorption occurred on zeolite Malang with addition 0.5 g Ni-zeolite that is 1.72.

**Keywords:** desulfurization, sulfur, Natural Zeolite from Malang and Lampung

### PENDAHULUAN

Keberadaan komponen sulfur dalam bahan bakar merupakan masalah lingkungan yang cukup serius, dimana pembakaran bahan bakar yang mengandung komponen sulfur akan menghasilkan gas SO<sub>2</sub>. Komponen sulfur dalam bahan bakar juga merupakan racun bagi katalis yang digunakan pada kendaraan bermotor [2,6,9].

Kecenderungan kualitas bahan bakar solar di dunia Internasional bergerak kearah *low sulfur diesel fuel* atau bahkan penghapusan sama sekali kandungan sulfur dalam minyak Solar. Kandungan maksimum sulfur yang

ditetapkan dalam spesifikasi minyak solar Indonesia ialah 0,35 % m/m (3500 ppm) hal ini masih jauh sekali dari yang ditetapkan oleh World Wide Fuel Charter (WWFC) kategori II; 0.03% m/m (300ppm) dan kategori III; 0.003 %m/m (30 ppm).

Teknik *hydrodesulfurisation* (HDS) sangat efektif untuk menghilangkan tiol, sulfida, dan disulfida<sup>[1]</sup>, akan tetapi kurang efektif untuk mereduksi sulfur yang terikat sebagai organosulfur aromatik, seperti tiofen, benzotiofen, dibenzotiofen, dan turunannya. Selain itu, teknik ini cukup sulit dan membutuhkan investasi teknologi yang cukup tinggi yaitu membutuhkan reaktor katalitik

yang dioperasikan pada kondisi tekanan dan temperatur tinggi<sup>[9]</sup>.

Beberapa penelitian terkait pengurangan sulfur telah dilakukan dalam BBM baik menggunakan *carbon aerogel*<sup>[7]</sup>, zeolit sintetis tanpa modifikasi<sup>[5]</sup>, dan yang dimodifikasi logam Cu, Ag<sup>[4,8,9]</sup>, alumina nano kristalin yang diimpregnasi dengan logam<sup>[2]</sup>, serat carbon aktif<sup>[6]</sup>, ekstraksi dengan solvent dan clay, serta dengan membran<sup>[3]</sup>, akan tetapi penggunaan zeolit alam sebagai adsorben masih belum dilakukan dimana zeolit alam ini banyak terdapat di Indonesia seperti di Lampung dan Malang.

Paper ini ditulis untuk melaporkan hasil penelitian kami yang menggunakan zeolit alam yang dimodifikasi dengan penambahan logam Ni dalam desulfurisasi bahan bakar minyak dalam hal ini adalah solar pada kondisi ambien.

## METODE PENELITIAN

### Persiapan Sampel

Zeolit alam yang ada dihaluskan dengan ukuran 275 mesh kemudian yang lolos saringan dilakukan pencucian dengan air sambil diaduk, kemudian disaring dengan kertas saring dengan bantuan pompa vakum. Zeolit yang telah disaring dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110 °C.

Selain dibersihkan dengan air, zeolit juga dibersihkan dengan melarutkan zeolit ke dalam larutan asam klorida (HCl) 0.5 N, sambil diaduk dengan magnetic stirrer selama 1 jam dan dibiarkan mengendap dan kemudian disaring dengan kertas saring. Hasil saringan berupa zeolit, dikeringkan dalam oven selama 2 jam pada suhu 110 °C.

### Bahan Bakar

Sampel solar yang digunakan didapat dari Stasiun Pengisian Bahan Bakar Umum (SPBU) Seskoal, Cipulir, Jakarta. Total sulfur dalam solar dilaporkan 810 ppm.

### Karakterisasi Adsorben

Pola X-Ray Difraksi (XRD) untuk adsorben zeolit dilakukan pada 2θ dengan rentang 3-80° menggunakan alat merek PANalytical tipe PW 3040/60. Penentuan luas permukaan dan volume pori dari sampel diukur secara

adsorpsi fisik N<sub>2</sub> cair dengan menggunakan alat INOVA 1200.

### Test Adsorpsi

Pengujian adsorpsi dilakukan pada kondisi ambien dengan sistem batch dan disertai dengan pengadukan. Sebanyak 0.5, 1.0 dan 1.5 gram zeolit dimasukkan ke dalam masing-masing erlenmeyer yang berisi 100 mL solar. Kemudian campuran tersebut diaduk menggunakan magnetik stirrer dengan kecepatan putaran 100 RPM selama 2 jam. Setelah pengadukan campuran tersebut disaring dan filtratnya dilakukan pengujian kandungan sulfur dengan menggunakan metode *Sulfur Lamp*, ASTM D 1266-Mod.

Kapasitas adsorpsi ( $q$ ) dan pengurangan sulfur ( $\eta$ , %), dihitung dengan menggunakan persamaan berikut :

$$q = \frac{V \times (C_o - C_e)}{m} \quad (1)$$

$$\eta = \left[ \frac{C_o - C_e}{C_o} \right] \times 100 \quad (2)$$

dimana  $V$  adalah volume dari larutan,  $C_o$  adalah konsentrasi awal larutan,  $C_e$  adalah konsentrasi larutan setelah perlakuan, dan  $m$  adalah berat adsorben dalam gram.

## HASIL DAN PEMBAHASAN

### Identifikasi struktur, komposisi, dan karakterisasi zeolit

Jenis struktur kristal zeolit alam lampung (ZAL) dan malang (ZAM) diidentifikasi dengan menggunakan XRD secara kualitatif. Analisa *scanning* sinar X dilakukan pada sudut 2θ antara 5° sampai 60°. Identifikasi zeolit didasarkan pada kemiripan pola difraksi dengan metode Hanawalt. Difraktogram yang diperoleh dibandingkan dengan difraktogram standar. Difraktogram XRD akan memberikan data  $d$ , 2θ, dan intensitas.

Pemurnian zeolit dengan aktivitas asam, pertukaran ion dan pemanasan tidak merusak struktur zeolit. Hal ini terlihat dengan membandingkan besarnya sudut kristal (2θ) dan jarak antar kisi ( $d$ ) yang diperoleh dari difraktogram XRD, yang terlihat tidak terdapat perbedaan yang signifikan antara harga-harga tersebut.

Nilai  $d$  untuk ZAL menunjukkan adanya klinoptilolit, sedangkan dari difraktogram ZAL perlakuan Ni (ZALNi) diperoleh 3 *peak* terkuat pertama dan ketiga termasuk klinoptilolit, sedangkan *peak* kedua diindikasikan adanya NiO yang terikat dengan matriks zeolit setelah pertukaran ion. Hal ini dapat dibandingkan dengan *peak* standar NiO. Sementara ZAM sedikit mengandung klinoptilolit, cukup banyak mengandung material lain yaitu quartz dan plagioclase, sedangkan ZAM perlakuan Ni (ZAMNi) juga mengindikasikan adanya NiO yang terikat dengan matriks zeolit setelah pertukaran ion.

Analisa luas permukaan dilakukan dengan metode BET untuk zeolit ZAL dan ZAM dengan data seperti pada Tabel 1.

Tabel 1 menunjukkan bahwa luas permukaan ZAL lebih besar dari pada ZALNi, serta lebih besar dari pada ZAM dan ZAMNi. Sementara total pori menunjukkan kecenderungan sebaliknya, yaitu ZAM lebih besar dari pada ZAMNi, ZAL dan ZALNi.

#### Uji Adsorpsi

Uji adsorpsi ini dilakukan secara batch dengan suhu sekitar 25°C dan waktu kontak sekitar 2 jam dengan pengocokan dengan stirrer magnetik berkecepatan 100 RPM.

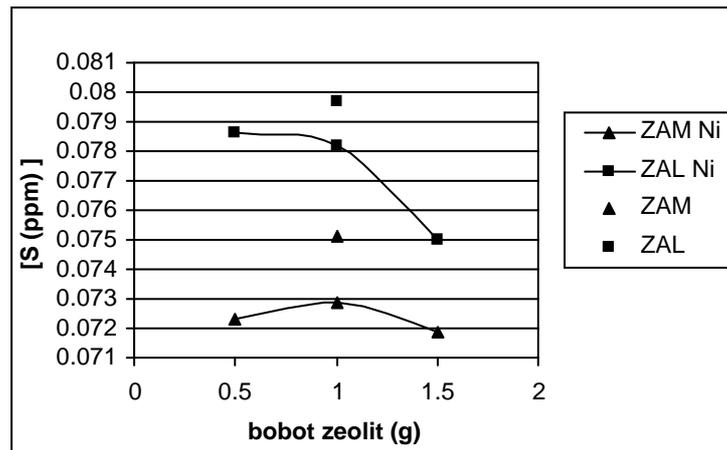
Hasil yang didapat seperti terlihat dalam Gambar 1.

Gambar 1 memperlihatkan adanya penurunan kandungan sulfur dalam solar setelah mengalami adsorpsi dengan zeolit. Konsentrasi sulfur dalam solar awal adalah sebesar 0.0810 ppm. ZAM menunjukkan tingkat penurunan yang lebih jauh daripada ZAL yaitu sampai konsentrasi sulfur dalam solar sebesar 0.0751 ppm dengan ZAM dan 0.0797 ppm dengan ZAL. Karakterisasi zeolit menunjukkan ZAM memiliki total pori yang lebih tinggi daripada ZAL, hal ini dapat mempengaruhi kemampuan daya adsorb ZAM tersebut sementara luas permukaan lebih besar pada ZAL akan mempengaruhi kemampuan kerja zeolit sebagai katalis.

Perlakuan dengan penambahan ion aktif berupa Ni pada zeolit juga dapat meningkatkan daya serap sulfur sehingga dapat dipisahkan dari solar. Penurunan ini terlihat pada Gambar 1, kemampuan adsorpsi sulfur semakin meningkat yang ditunjukkan dengan *trend* kurva yang menurun dibandingkan dengan zeolit tanpa perlakuan, baik pada ZAL maupun pada ZAM. Dengan penambahan bobot zeolit yang sama, kadar sulfur dalam solar dengan ZAMNi turun menjadi 0.0729 ppm S dan dengan ZALNi turun menjadi 0.0782 ppm S.

**Tabel 1.** Data Luas Permukaan dan Total Pori

Zeolit	Luas Permukaan (m <sup>2</sup> /g)	Total Pori (radius <948.6 Å) (cc/g)
ZAL	48.64	1.173 .10 <sup>-1</sup>
ZALNi	46.08	1.179 .10 <sup>-1</sup>
ZAM	7.63	2.773 .10 <sup>-1</sup>
ZAMNi	5.17	2.172 .10 <sup>-1</sup>



Gambar 1. Konsentrasi Sulfur dalam Solar setelah Perlakuan dengan Zeolit

Dengan memasukkan data penyerapan ke persamaan 1 dan 2 maka diperoleh nilai  $q$  dan  $\eta$  seperti yang tercantum dalam Tabel 2 berikut. Berdasarkan data di atas, ZAM memiliki kapasitas adsorpsi yang lebih besar dibandingkan dengan ZAL, yaitu 0.58 untuk ZAM dan 0.12 untuk ZAL. Hal ini sejalan dengan pengurangan sulfur yang lebih besar pada ZAM (7.17 %) sementara ZAL hanya 1.48 %. Kapasitas adsorpsi tertinggi terjadi pada adsorpsi sulfur dengan ZAMNi yang ditambahkan hanya sebanyak 0.5 g, yaitu dengan nilai  $q$  sebesar 1.72. Hal ini terjadi karena pori-pori zeolit pada komposisi ini dapat mengadsorb sulfur di dalam solar lebih efektif dibandingkan dengan penambahan komposisi zeolit yang lebih banyak. Gejala ini juga ditunjukkan pada ZALNi, dengan komposisi yang lebih kecil kapasitas adsorpsi sulfur semakin besar.

Tabel 2. Nilai Kapasitas Adsorpsi ( $q$ ) dan Pengurangan Sulfur ( $\eta$ , %)

	CE	q	$\eta$
ZAL 1	0.0797	0.12	1.48
ZAL Ni 0.5	0.0786	0.46	2.84
ZAL Ni 1	0.0782	0.27	3.34
ZAL Ni 1.5	0.0750	0.39	7.29
ZAM 1	0.0751	0.58	7.17
ZAM Ni 0.5	0.0723	1.72	10.63
ZAM Ni 1	0.0729	0.80	9.89
ZAM Ni 1.5	0.0719	0.60	11.12

Hubungan antara kapasitas adsorpsi dan pengurangan sulfur menunjukkan semakin tinggi bobot zeolit kapasitas adsorpsi agak menurun, akan tetapi pengurangan sulfur meningkat.

Laju pengurangan sulfur agak berbeda antara ZALNi dan ZAMNi. Pada ZALNi, penambahan komposisi zeolit sebanyak 2 kali (dari 0.5 g menjadi 1 g) meningkatkan laju penurunan sulfur 1.5 kalinya, yaitu dari 2.84 % menjadi 3.34 %. Dan penambahan komposisi ZALNi sebanyak 3 kali (0.5 g menjadi 1.5 g) meningkatkan laju penurunan sulfur hingga 2.5 kalinya, yaitu dari 2.84 % menjadi 7.29 %. Sementara pada ZAMNi, penambahan bobot zeolit ke dalam sistem batch tidak meningkatkan laju penurunan sulfur di dalam solar secara signifikan seperti halnya pada ZALNi, karena dengan penambahan bobot ZAMNi 0.5 g ke dalam sistem batch telah memiliki kapasitas adsorpsi yang cukup besar.

## KESIMPULAN

Pemakaian zeolit alam lampung dan zeolit malang pada percobaan pengurangan sulfur dalam solar yang ditambahkan sebanyak 1 g menunjukkan kapasitas adsorpsi ( $q$ ) zeolit malang sebesar 0,58 dengan ratio penurunan S ( $\eta$ ) sebesar 7,17%. Nilai itu (7,17) lebih besar daripada nilai penurunan S oleh zeolit lampung (yaitu 1,48%). Perlakuan penambahan logam Ni ke dalam zeolit meningkatkan kapasitas adsorpsi pada penurunan sulfur dalam solar.

## DAFTAR PUSTAKA

1. Babich IV. Moulijn. 2003. "Science and Technology of Novel Processes for Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams: a review". Fuel 82. p.607-631.

2. Jeevanandam P. Kabunde KJ. Tetzler SH. 2005. "Adsorption of Thiophenes out of Hydrocarbons Using Metal Impregnated Nanocrystalline Aluminium Oxide". *Microporous and Mesoporous Materials* 79. p.101-110.
3. M.Lesemann; Lloyd S. White and D.L.Farmer.. 2002. "Sulfur Reduction of Gasoline With Novel Membrane Technology". Unpublished Paper.
4. Maldonado AJH. Yang RT. 2003. "Desulfurization of Liquid Fuels by Adsorption via  $\pi$  Complexation with Cu(I) – Y and AG – Y Zeolites". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. p. 123-129.
5. Salem ABSH. 1994. "Naphta Desulfurization by Adsorption". *Ind. Eng. Chem. Res.* 33. p. 336-340.
6. Sano. Y. *et al.* 2005. "Two-step Adsorption Process for Deep Desulfurization of Diesel Fuel". *Fuel* 84. p. 903-910.
7. Shaker H. and Can. E..2003. "Removal of Benzothiophene from Model Diesel by Adsorption on Carbon Aerogel for Fuel Cell Applications". *Ind. Eng. Chem. Res* 42. p. 6933-6937.
8. Velu S. Ma X. Song C. 2003. "Selective Adsorption for Removing Sulfur from Jet Fuel over Zeolite-based Adsorbents". *Ind. Eng. Chem. Res.* 42. p. 5293-5304.
9. Yang RT. Maldonado AJH. Yang FH. 2003. "Desulfurization of Transportation Fuels with Zeolites Under Ambient Conditions". *Science.* P.79-81.