

KINETIKA HIDRODESULFURISASI DIBENZOTHIOPHENE (HDS DBT) MENGGUNAKAN KATALIS NiMo/ γ -Al₂O₃

Subagjo¹⁾ dan Maria Ulfah^{2*)}

¹⁾Program Studi Teknik Kimia-FTI, Institut Teknologi Bandung
Jl. Ganesha 10, Bandung – Indonesia

²⁾Jurusan Teknik Kimia-FTI, Universitas Bung Hatta-Padang
Jl. Gajahmada No. 19, Gunung Pangilun-Padang

^{*)}Penulis korespondensi: ulfah_nad@yahoo.com

Abstract

KINETICS OF DIBENZOTHIOPHENE HYDRODESULFURIZATION (DBT HDS) USING NiMo/ γ -Al₂O₃ CATALYST. *Evaluation of kinetics hydrodesulfurization dibenzothiophene (DBT HDS) reaction and simulation of PT PERTAMINA RU II Dumai's naphtha hydrotreater using sintesized NiMo/Al₂O₃ catalysts have been studied. The kinetic data were obtained from the HDS of DBT reaction which was carried out in the batch reactor system at temperature range of 280-320°C and pressure of 30 bars. Both power law model and Langmuir Hinshelwood (LH) model were utilized to fit the experimental data. The power law model follows first-order kinetics with activation energy is 69017 J/mol (16.56 kcal/mol) and the Arrhenius constant is 165633. There was only one type of LH models that are suitable for this reaction. The type of LH model illustrates the competition of DBT and H₂ adsorption on the same type of active site. However, DBT was adsorbed much stronger than H₂. Activation energy and Arrhenius constant obtained from this model are 81409 J/mol (19.34 kkal/mol) and 1658133 s⁻¹ respectively. The simulation using the power law kinetics met the PT PERTAMINA RU II Dumai's naphtha hydrotreater performance. The sulfur conversion at the hydrotreater outlet is 98%.*

Keywords: *hydrodesulfurization dibenzothiophene; kinetics; Langmuir Hinshelwood model; power law model*

Abstrak

Evaluasi kinetika reaksi hidrodessulfurisasi (HDS) dibenzothiophene dan simulasi nafta hydrotreater yang berada di PT. PERTAMINA Refinery Unit II Dumai menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan telah dilakukan. Kinetika reaksi HDS DBT dilakukan dalam sistem reaktor batch dengan variasi temperatur 280-320°C dan tekanan 30 bar. Data kinetika diolah dengan persamaan hukum pangkat (law power) dan persamaan kinetik mekanistik (Langmuir Hinshelwood, LH). Berdasarkan model hukum pangkat, kinetika HDS DBT menggunakan NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan merupakan orde satu terhadap DBT dengan konstanta Arrhenius sebesar 165633 detik⁻¹ dan energi aktivasi 69017 J/mol (16,56 kkal/mol). Model LH yang cocok untuk reaksi HDS DBT menggunakan NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan adalah model LH yang mengilustrasikan adanya kompetisi antara reaktan DBT dan H₂ pada tipe pusat aktif yang sama, dengan DBT teradsorb secara kuat sedangkan H₂ teradsorpsi secara lemah. Energi aktifasi dan konstanta Arrhenius berdasarkan model LH ini berturut-turut adalah 81409 J/mol (19,34 kkal/mol) dan 1658133 s⁻¹. Dengan menggunakan persamaan laju reaksi hukum pangkat, model memberikan hasil konversi sulfur yang sama dengan hasil keluaran reaktor nafta hydrotreater RU II-Dumai, yaitu mencapai 98%.

Kata kunci : *hidrodessulfurisasi dibenzothiophene; kinetika; model Langmuir Hinshelwood; model hukum pangkat*

PENDAHULUAN

Minyak bumi tidak hanya terdiri dari hidrokarbon, tetapi juga mengandung senyawa-senyawa pengotor yaitu sulfur, nitrogen, oksigen, dan logam (terutama Ni dan V). Kehadiran kontaminan-

kontaminan ini berakibat pada kerusakan peralatan, katalis, kualitas produk yang rendah dan pencemaran lingkungan (Topsoe dkk., 1996), oleh karena itu pengotor-pengotor tersebut harus disingkirkan. Proses katalitik hidrogenasi yang berfungsi untuk mereduksi

senyawa sulfur, nitrogen, oksigen, dan logam yang terkandung dalam fraksi-fraksi minyak bumi dikenal dengan *hydrotreating* dan untuk proses hanya menyingkirkan senyawa sulfur dikenal dengan hidrodesulfurisasi (HDS).

Saat ini peran proses *hydrotreating* menjadi sangat penting karena kualitas minyak mentah yang diolah industri kilang semakin buruk dan kebijakan upaya perlindungan lingkungan semakin ketat. Kapasitas proses *hydrotreating* pada kilang minyak bumi hampir setiap tahunnya mengalami peningkatan, data disajikan pada Tabel 1.

Unit *hydrotreater* memiliki kapasitas terbesar di antara proses-proses katalitik lainnya dan kenaikan kapasitas *hydrotreater* dari tahun 1992 hingga 2005 dapat mencapai sekitar 5% dan untuk proses katalitik lainnya kurang dari 2%. Peningkatan kapasitas *hydrotreater* berdampak pada peningkatan jumlah kebutuhan katalisnya. Dari tahun 1992 ke tahun 2005, kenaikan permintaan katalis *hydrotreating* mencapai 24%, sedang proses katalitik lainnya kurang dari 5%, seperti disajikan dalam Tabel 2.

Proses yang paling umum dipelajari pada proses *hydrotreating* adalah penyingkiran sulfur (hidrodesulfurisasi, HDS). Hal ini disebabkan pengotor yang paling banyak terdapat dalam minyak bumi adalah sulfur dan semakin berat fraksi minyak bumi, semakin kompleks struktur molekul pengotor sulfur (Topsoe dkk., 1996).

Dalam mempelajari kinetika reaksi HDS, Singhal dkk. (1981), Kabe dkk. (1993), Vanrysselberghe dan Froment (1996), Steiner (2002) dan Wang dkk. (2004) menggunakan dibenzothiophene (DBT) sebagai komponen model. Dibenzothiophene bersifat kurang reaktif (sukar didesulfurisasi), jika DBT ini dapat didesulfurisasi maka komponen sulfur lainnya dapat disingkirkan.

Struktur molekul DBT terdiri dari 2 cincin aromatik dan 1 cincin penta yang berada ditengah-tengah cincin aromatik dengan sulfur terikat pada

atom karbon yang berada pada siklopentana tersebut. Hidrodesulfurisasi DBT melalui 2 jalur yaitu (1) jalur reaksi hidrogenasi (HYD); cincin aromatik dihidrogenasi terlebih dahulu, kemudian dilanjutkan dengan pemutusan ikatan C-S dan (2) jalur reaksi hidrogenolisis (HG); pemutusan ikatan C-S tanpa melewati hidrogenasi cincin aromatik (dikenal juga dengan nama *direct desulfurization*, DDS). Diantara kedua jalur tersebut, jalur DDS lebih dominan untuk HDS DBT, akan tetapi jalur HYD menjadi penting jika diinginkan *ultrasulfur*; penyingkiran sulfur hingga 10 ppm S (*deep HDS*). Katalis NiMo umumnya lebih aktif untuk jalur hidrogenasi tak langsung (HYD) dan sebaliknya, CoMo aktif untuk jalur hidrogenasi langsung (Topsoe dkk., 2005).

Ulfah dkk. (2010) telah mengembangkan katalis *hydrotreating* berbasis NiMo/ γ -Al₂O₃. Katalis ini dibuat dengan cara mengimpregnasikan penyangga gamma alumina dengan larutan yang terdiri dari garam nitrat, oksida molibdenum dan ammonium hidroksida. Untuk mengevaluasi katalis baru, diperlukan data kinetika. Penelitian ditujukan untuk menentukan data kinetika reaksi HDS DBT yang dikatalisasi oleh katalis NiMo/ γ -Al₂O₃ hasil pengembangan dan aplikasi data kinetika yang diperoleh (berdasarkan persamaan hukum pangkat) untuk simulasi kinerja nafta *hydrotreater*.

Persamaan Laju Reaksi Hidrodesulfurisasi Dibenzothiophene (HDS DBT)

Persamaan laju reaksi HDS DBT dapat diturunkan dengan persamaan hukum pangkat dan persamaan kinetika formal (berdasarkan mekanisme reaksi). Model hukum pangkat seperti ditunjukkan pada persamaan 1 sering digunakan oleh sejumlah peneliti untuk menyatakan parameter kinetika reaksi hidrodesulfurisasi DBT (Steiner, 2002)

$$r = -\frac{dc}{dt} = kC_D^m \tag{1}$$

Tabel 1. Kapasitas beberapa proses katalitik utama di pengilangan minyak bumi sejak tahun 1995-2002

Proses	Kapasitas (juta barrel/hari) pada tahun							
	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002
<i>Hydrotreating</i>	33,31	34,48	35,50	36,23	36,69	36,58	37,02	38,24
<i>Catalytic cracking</i>	12,74	12,76	13,26	13,37	13,76	13,71	13,87	14,21
<i>Hydrocracking</i>	10,89	10,97	11,07	11,14	11,05	11,04	11,01	11,19
<i>Reforming</i>	3,44	3,58	3,55	4,09	4,02	4,25	4,31	4,44
<i>Others</i>	1,26	1,32	1,37	1,38	1,42	1,41	1,42	1,51

Sumber : Silvy, 2004

Tabel 2. Kebutuhan dunia akan katalis untuk berbagai proses di kilang minyak bumi

Proses	Tahun 1995		Tahun 1997		Tahun 2001		Tahun 2005	
	Juta \$	%	Juta \$	%	Juta \$	%	Juta \$	%
<i>Hydrotreating</i>	265	12	723	35	789	34	965	36
<i>Catalytic cracking</i>	900	41	944	46	696	30	804	30
<i>Hydrocracking</i>	200	9	155	7	116	5	134	5
<i>Reforming</i>	90	4	124	6	139	6	134	5
<i>Others</i>	745	34	125	6	580	25	643	24
Total	2200	100	2071	100	2320	100	2680	100

Sumber : Song, 2003

dengan r adalah laju reaksi, k adalah konstanta laju reaksi, C_D adalah konsentrasi DBT dan m adalah orde reaksi dari konsentrasi DBT.

Persamaan kinetika mekanistik (Langmuir-Hinshelwood, LH) yang umumnya digunakan untuk analisis data kinetik HDS DBT adalah sebagai berikut:

$$r_i = \frac{k_i p_i}{(1 + \sum K_j p_j)^n} f(p_H) \quad (2)$$

dimana r_i adalah laju konversi reaktan i , k_i adalah konstanta laju reaksi i , p_i adalah tekanan parsial (konsentrasi) spesies i , K_j adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi reaksi j , P_j adalah tekanan parsial spesies teradsorb j (secara molekuler), dan n adalah konstanta (1 atau 2) (Topsoe dkk., 1996).

Fungsi $f(p_H)$ menunjukkan fungsi tekanan parsial hidrogen (PH). Pada beberapa literatur, kelakuan hidrogen biasanya diasumsikan berorde satu. Namun, jika hidrogen teradsorb pada tipe pusat aktif yang berbeda, persamaan umum fungsi dari tekanan parsial hidrogen menjadi :

$$f(p_H) = \frac{K_H p_H^a}{(1 + K_H p_H^b)^c} \quad (3)$$

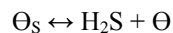
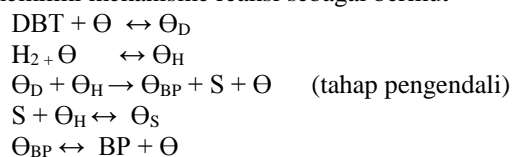
dimana konstanta a bernilai $\frac{1}{2}$ atau 1, b bernilai $\frac{1}{2}$ atau 1 dan c bernilai 1 atau 2, bergantung pada tahap pembatas laju reaksi dan apakah hidrogen teradsorb secara asosiatif atau disosiatif (Topsoe dkk., 1996).

Bentuk akhir model Langmuir-Hinshelwood bergantung pada asumsi yang dibuat. Berdasarkan mekanisme reaksi yang telah ada, Botchwey (2010) menyimpulkan asumsi-asumsi yang dibuat tersebut di atas sebagai berikut.

1. satu reaktan teradsorb sementara reaktan lain tetap di fasa curah
2. pusat aktif sama untuk seluruh reaktan
3. pusat aktif berbeda untuk reaktan-reaktan
4. hidrogen teradsorb secara molekuler atau,
5. hidrogen teradsorb secara disosiasi.

Tabel 3 menampilkan persamaan kinetika LH untuk hidrodessulfurisasi DBT yang telah dikembangkan oleh beberapa peneliti. Model Langmuir-Hinshelwood dapat memberi informasi mekanisme reaksi dan pusat aktif yang terlibat. Berdasarkan Tabel 3, secara umum ada 7 model Langmuir-Hinshelwood yang diusulkan oleh beberapa peneliti untuk menyatakan kinetika HDS DBT. Pada penelitian ini, ke-7 model LH tersebut akan digunakan untuk menguji data kinetika HDS DBT menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan.

Selain itu, dikembangkan 2 buah model LH yang memiliki mekanisme reaksi sebagai berikut



Seluruh tahap adsorpsi dan desorpsi berada dalam kesetimbangan sementara reaksi diasumsi sebagai tahap pengendali sehingga laju reaksi masing-masing reaksi elementer adalah:

$$\begin{aligned} r_1 &= k_1 C_D \Theta_v - k_{-1} \Theta_D = 0 \\ r_2 &= k_2 P_H \Theta_v - k_{-2} \Theta_H \\ r &= k_{HDS,D} \Theta_D \Theta_H \\ r_3 &= k_{-3} P_S \Theta_H - k_3 \Theta_S \\ r_4 &= k_{-4} \Theta_{BP} - k_4 \Theta_{BP} \Theta_v = 0 \\ r_5 &= k_{-5} \Theta_S - k_5 \Theta_S \Theta_v = 0 \end{aligned}$$

Dengan menggunakan tahap kesetimbangan untuk menghitung konsentrasi senyawa *intermediate* dan menulis neraca pada pusat aktif Θ maka kinetika model LH ke-8 dan 9 ini adalah:

$$r_{HDS,DBT} = \frac{k_{DSS,D} \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right) \left(\frac{k_2}{k_{-2}} \right) C_D P_H}{\left(1 + \frac{k_1}{k_{-1}} C_D + \frac{k_2}{k_{-2}} P_H + \frac{k_3}{k_{-3}} P_S + \frac{k_4}{k_{-4}} P_S \right)^2} \quad (4)$$

Dalam persamaan (4), masing-masing rasio antara konstanta adsorpsi ke kanan dan kiri didefinisikan sebagai konstanta kesetimbangan adsorpsi yang dinotasikan dengan K sehingga persamaan 4 menjadi

$$r_{HDS,DBT} = \frac{k_{HDS,D} K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_1 C_D + K_2 P_H + K_3 P_S + K_4 P_S)^2} \quad (5)$$

Adsorpsi biphenyl dianggap sangat lemah, dengan demikian persamaan 5 menjadi bentuk persamaan berikut (model VIII).

$$r_{HDS,DBT} = \frac{k_{HDS,D} K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_1 C_D + K_2 P_H + K_4 P_S)^2} \quad (6)$$

Jika adsorpsi hidrogen dan biphenyl dianggap sangat lemah, persamaan (6) menjadi bentuk persamaan 7 (model IX).

$$r_{HDS,DBT} = \frac{k_{HDS,D} K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_1 C_D + K_4 P_S)^2} \quad (7)$$

Dalam mempelajari *deep desulfurization* dari light oil, Kabe dkk. (1993) menggunakan komponen model DBT dengan konsentrasi DBT: 0,1–0,4%-b dan menganggap H₂S yang dihasilkan dapat diabaikan karena konsentrasi DBT dalam umpan rendah. Wang dkk. (2004) telah menguji katalis barunya dengan penyangga zeolit MCM-41 terhadap HDS DBT menggunakan konsentrasi 1,8%-b DBT dan menyimpulkan hal yang sama seperti Kabe. Dengan demikian, pengujian persamaan LH yang diusulkan oleh beberapa peneliti dan yang disusun (pers. 6 dan 7) terhadap data kinetika hasil percobaan menjadi lebih sederhana (anggapan bahwa konsentrasi H₂S yang terbentuk sangat rendah sehingga diabaikan).

Tabel 3. Persamaan kinetika hidrodesulfurisasi DBT

Referensi	Pelarut Temp. (K) Tek. (atm)	Katalis	Laju reaksi ($r = r_{HDS}$)	Model Pers. kinetika
Aguilar*	- 473-523 1	CoMo/Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D + K_S P_S)} P_H$	I
Fyre*	Minyak 533-643 6-27	CoMo/Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D + K_S P_S)^2} P_H$	II
Ferdous (2006)	Bitumen 613-693 60-100	NiMoB/ Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_D C_D + K_S P_S + K_H P_H)}$	III
Vanryssel berghe dan Froment, (1996)	liq.hidrokarbon 513-573 K; 50-80	CoMo/Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_D C_D + K_{BP} P_{BP} + K_S P_S + \sqrt{K_H P_H})^3}$	IV
Singhal dkk. (1981)	DBT 553-623 30	CoMo/Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_D C_D + K_S P_S)(1 + K_H P_H)}$	V
Broderick dan Gate (1981)	n-hexadecane 548-598 34-160	CoMo/Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_D C_D + K_S P_S)^2 (1 + K_H P_H)}$	VI
Girgis dan Gates (1991)	liq.hidrokarbon 613- 653 55-170	CoMo/Al ₂ O ₃	$r = k \frac{K_D K_H C_D P_H^2}{(1 + K_D C_D + K_S P_S)(1 + K_H P_H)^2}$	VII

*Sumber: Kabe, 1999

dimana K_D , K_H , K_S adalah konstanta kesetimbangan adsorpsi berturut-turut untuk DBT, hidrogen, H₂S, sedangkan C_D adalah konsentrasi DBT serta P_H , P_S adalah tekanan parsial, hidrogen, dan H₂S.

Model I :

$$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D)} P_H$$

Model II :

$$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D)^2} P_H$$

Model III :

$$r = k \frac{K_D C_D K_H P_H}{1 + K_D C_D + K_H P_H}$$

Model IV :

$$r = k \frac{K_D K_H C_D P_H}{(1 + K_D C_D + \sqrt{K_H P_H} + K_{BP} P_{BP} + K_S P_S)^3}$$

Model V :

$$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D)} \cdot \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)}$$

Model VI :

$$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D)^2} \cdot \frac{K_H P_H}{(1 + K_H P_H)}$$

Model VII :

$$r = k \frac{K_D C_D}{(1 + K_D C_D)} \cdot \frac{K_H P_H^2}{(1 + K_H P_H)^2}$$

Model VIII :

$$r = k \frac{K_D C_D K_H P_H}{(1 + K_D C_D + K_H P_H)^2}$$

Model IX :

$$r = k \frac{K_D C_D K_H P_H}{(1 + K_D C_D)^2}$$

Dalam model-model yang akan dipelajari di atas, konstanta k dan K dinyatakan dengan persamaan berikut.

$$k = k_o A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (8)$$

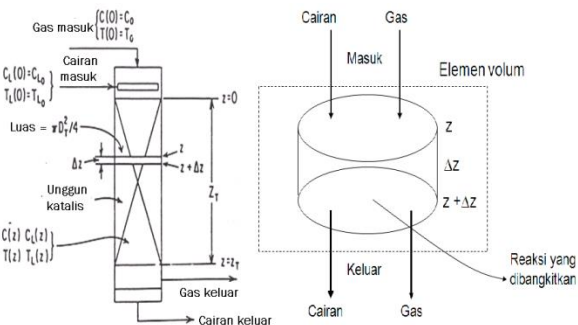
$$K = \exp\left(\frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}\right) \quad (9)$$

Model I dan II mempresentasikan bahwa dalam proses reaksi, hanya komponen DBT saja yang terserap pada pusat aktif yang sama dan hidrogen berada pada fasa curah. Untuk model III dan VIII, pada tipe pusat aktif yang sama, DBT dan H₂ teradsorpsi secara kuat sedangkan untuk model IX, DBT teradsorpsi secara kuat dan H₂ secara lemah. Pada model III, VIII dan IX, DBT dan H₂ teradsorpsi pada tipe pusat aktif yang sama, dan H₂ teradsorpsi secara molekular, akan tetapi pada model IV, H₂ teradsorpsi secara dissosiatif. Model V, VI dan VII mengilustrasikan, reaksi berlangsung pada 2 pusat

aktif yang berbeda, satu pusat untuk hidrogenasi dan pusat aktif yang lain untuk mengadsorpsi DBT.

Aplikasi Data Kinetika Reaksi HDS

Salah satu kegunaan data kinetika ialah sarana untuk evaluasi kinerja reaktor. Hidrodesulfurisasi fraksi minyak bumi diselenggarakan dalam reaktor 3 fasa (reaktor trickle bed), dengan padatan katalis berpori, gas hidrogen dan cairan umpan. Skema operasi reaktor *trickle bed* digambarkan seperti tersaji pada Gambar 1.



Gambar 1. Skema: (a) reaktor trickle bed (b) elemen volum

Persamaan evaluasi kinerja reaktor trickle bed diturunkan dari neraca massa dan energi dengan bentuk persamaan 10 dan 11 (Tarhan, 1983).

$$\frac{dC_L}{dz} = -\frac{r}{u_L} \tag{10}$$

Syarat batas : pada $Z = 0, C_{L0} = C_L$

$$\frac{dT}{dz} = \frac{[-\Delta H] r}{u_G \rho_G c_{pG} \epsilon_L + u_L \rho_L c_{pL} \epsilon_L} \tag{11}$$

Syarat batas : pada $Z = 0, T = T_0$

Dengan $C, r, \Delta H, \epsilon, c_p, \rho, u$ berturut-turut menyatakan konsentrasi, laju reaksi, panas reaksi, fraksi fasa, kapasitas panas, densitas dan kecepatan supervisial. Subkrit L menyatakan fasa cair dan G fasa gas.

METODE PENELITIAN

Pembuatan Alumina ($\gamma - Al_2O_3$)

Bahan-bahan yang digunakan dalam pembuatan penyangga yaitu: boehmite ($AlOOH$), air, HNO_3 dan NH_4OH . Penyangga alumina dibuat dengan metoda sol-gel. Temperatur pengeringan dan kalsinasi dari boehmite *extruded* berturut-turut adalah $120^\circ C$ selama 3 jam dan $550^\circ C$ selama 2 jam.

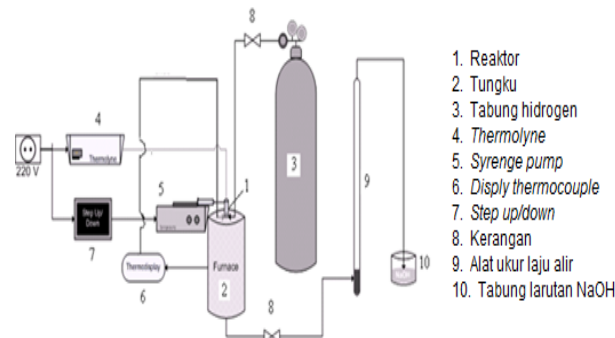
Pembuatan Katalis

Bahan-bahan yang digunakan dalam pembuatan katalis yaitu penyangga $\gamma-Al_2O_3$ hasil pengembangan, nikel nitrat (sebagai sumber Ni), molibdenum trioksida (sebagai sumber Mo) dan ammonium hidroksida. Alumina direndam dalam larutan yang mengandung Ni dan Mo. Penyangga alumina hasil impregnasi dikeringkan pada temperatur $120^\circ C$ selama 3 jam, dan kalsinasi pada $450^\circ C$ selama 2 jam. Untuk mendapatkan katalis NiMo dengan komposisi yang diinginkan: Mo sekitar 17% b dan Ni sekitar 4% b,

rangkaian tahap impregnasi, pengeringan dan kalsinasi dilakukan 2 (dua) kali.

Aktivasi Katalis

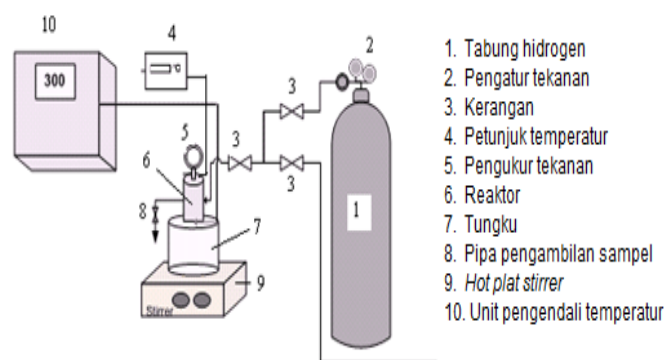
Sebelum reaksi dilakukan, katalis NiMo berfasa oksida ditransformasi menjadi NiMoS melalui proses sulfidasi. Sebagai agen pensulfida digunakan CS_2 . Proses sulfidasi dilangsungkan pada temperatur $40^\circ C$, tekanan 1 atm dan laju alir gas H_2 45 mL/menit (fasa gas). Setelah temperatur operasi tercapai, diinjeksikan CS_2 dengan laju alir sebesar 0,75 mL/jam (fasa cair, sebanyak 3 ml) menggunakan *syringe pump*. Sulfidasi dihentikan setelah seluruh CS_2 terinjeksikan. Rangkaian alat aktivasi katalis disajikan pada Gambar 2.



Gambar 2. Rangkaian alat aktivasi katalis

Uji Aktivitas Katalis

Reaksi hidrodesulfurisasi DBT diselenggarakan pada reaktor yang beroperasi secara *batch*, dengan rangkaian alat diberikan pada Gambar 3. Umpan yang dimasukkan adalah larutan 1%-b dibenzothiophen dalam pelarut dodekan. Setelah instalasi rangkaian reaktor selesai, dilakukan purging dan tekanan diatur sebesar 5 bar. Kenaikkan temperatur dilakukan secara bertahap sebesar $50^\circ C$, hingga tercapai temperatur reaksi yang diinginkan. Setelah pengaturan temperatur selesai, tekanan dinaikkan hingga 30 bar, dan *magnetic stirrer* diputar, kemudian dilakukan sampling sebagai sampel waktu ke-nol. Proses sampling dilakukan pada beberapa waktu tertentu dan dilakukan analisis dengan GC. Data kinetika diperoleh dengan memvariasikan temperatur reaksi: $280-320^\circ C$.



Gambar 3. Rangkaian alat uji reaksi HDS DBT

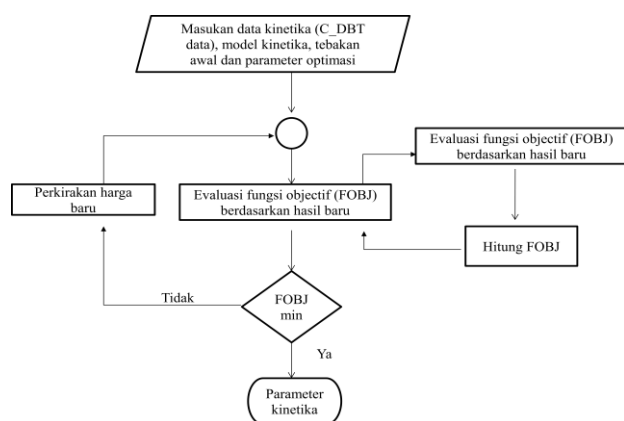
Analisa Produk

Analisa konversi DBT menggunakan GC FID (Shimadzu) dengan kolom SPB-1. Temperatur injek, kolom dan detektor berturut-turut diatur pada 150, 250 dan 300°C. Konversi DBT dihitung dengan persamaan berikut. Sebagai pelarut internal digunakan n-dodekana.

$$X_{DBT} = \frac{\left(\frac{\text{Luas puncak DBT}}{\text{Luas puncak pelarut internal}} \right)_{\text{awal}} - \left(\frac{\text{Luas puncak DBT}}{\text{Luas puncak pelarut internal}} \right)_{\text{akhir}}}{\left(\frac{\text{Luas puncak DBT}}{\text{Luas puncak pelarut internal}} \right)_{\text{awal}}}$$

Pengolahan Data Untuk Menentukan Parameter Kinetika Reaksi HDS DBT

Untuk menentukan parameter kinetika dilakukan dengan cara kesesuaian data antara hasil percobaan dan model. Nilai parameter konstanta Arrhenius, energi aktivasi, perubahan entalpi dan perubahan entropi ditebak terlebih dahulu. Tebakan dihentikan bila hasil tebakan telah konvergen. Diagram alir penentuan parameter kinetika ditunjukkan pada Gambar 4.



Gambar 4. Diagram alir penentuan parameter kinetika

Pencocokkan data percobaan dengan model dilakukan hingga menghasilkan jumlah error paling kecil. Fungsi objektif (FOBJ) dengan jumlah data eksperimen (n) untuk meminimalkan jumlah error menggunakan persamaan 12.

$$FOBJ = \sum_{i=1}^n [(C_{D,data} - C_{D,model}) / C_{D,data}]^2 \quad (12)$$

Untuk mengetahui kelayakan atau penerimaan model, maka dilakukan perhitungan nilai R² (kofisien korelasi) dengan persamaan seperti berikut,

$$R = \frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2 \sum(y-\bar{y})^2}} \quad (13)$$

Penentuan parameter kinetika reaksi hidrodesulfurisasi DBT baik berdasarkan hukum pangkat maupun menggunakan model LH dilakukan dengan bantuan perangkat lunak MATLAB versi 7. Metode penyelesaian diferensial menggunakan *finite difference* dan metode yang digunakan untuk minimisasi adalah *steepest descent*.

Pengolahan Data Untuk Simulasi Kinerja Unit Hydrotreater

Unit *hydrotreater* yang dikaji adalah nafta *hydrotreater* yang berada di *Refinery Unit II-Dumai*, memiliki volume reaktor 5 m³ dengan kapasitas katalis sekita 4,5 ton. Data kondisi operasi nafta *hydrotreater* RU II-Dumai disajikan pada Tabel 4. Parameter fisika-kimia lainnya yang dibutuhkan untuk simulasi kinerja nafta *hydrotreater* disajikan dalam Tabel 5.

Pengerjaan simulasi kinerja unit nafta *hydrotreater* dilakukan dengan bantuan perangkat lunak MATLAB versi 7.

Tabel 4. Data kondisi operasi nafta *hydrotreater* RU II-Dumai (Ulfah dan Subagjo, 2012)

Umpan:	
Spesifik grafiti	0,7 – 0,75
Laju, m ³ /jam	30
S input, ppm	34
S output, ppm	0,5
N, ppm	2,5
Olefin, % vol.	1
H ₂ /nafta, Nm ³ /m ³	44
Reaktor:	
Diameter, m	1,6
Volume, liter	6008
P, bar	20
T, °C	300
LHSV, jam ⁻¹	5
Katalis	
Bentuk	Trilobe
Diameter, mm	2,1

Tabel 5. Data tambahan (Tarhan, 1983)

Besaran Sifat fisik	Nilai
CpL, kJ/kmol.K	2,14
α	1,49
-ΔHrx,S	-215.000

HASIL DAN PEMBAHASAN

Sebelum data kinetika dikumpulkan, regim reaksi harus diyakini berada dalam regim kinetika. Oleh karenanya, dilakukan serangkaian percobaan untuk menentukan regim kinetika. Dalam penelitian ini, pemeriksaan difusi eksternal dipelajari secara teori menggunakan kriteria Mears. Penentuan difusi internal dilakukan secara eksperimen dengan cara memvariasikan ukuran partikel katalis 20-45, 45-60 dan 60-80 mesh. Biasanya, aktivitas awal katalis turun dengan cepat dan akan turun mencapai keadaan tunak. Data kinetika dikumpulkan setelah evolusi katalis stabil. Evaluasi parameter kinetika reaksi HDS dibenzothiophene menggunakan katalis yang tetap; katalis tidak diganti/dibongkar selama mempelajari kinetika reaksi, mulai dari uji stabilisasi katalis hingga variasi kondisi temperatur reaksi 280-320°C.

Parameter Kinetika Reaksi HDS DBT Menggunakan Hukum Pangkat

Berdasarkan persamaan (1), persamaan laju reaksi reaksi HDS DBT dapat dikembangkan menjadi persamaan berikut.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D^m$$

Penentuan parameter kinetika berdasarkan hukum pangkat menggunakan NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan telah dipublikasi (Ulfah dan Subagjo, 2010). Tabel 6 menunjukkan parameter kinetika reaksi HDS DBT.

Tabel 6. Parameter kinetika reaksi HDS DBT dengan katalis NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan berdasarkan hukum pangkat (Ulfah dan Subagjo, 2010)

Parameter	Nilai yang telah konvergen
M	1
ko, detik ⁻¹	165633
Ea, J/mol (kkal/mol)	69,02 (16,56)
R ²	0,983

Parameter Kinetika Reaksi HDS DBT Menggunakan Persamaan Mekanisme Reaksi

Bentuk persamaan yang digunakan untuk menentukan parameter kinetika (ko, Ea, ΔH dan ΔS) berdasarkan model-model yang diusulkan di atas (9 model) seperti berikut:

Model I

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)]} P_H$$

Model II :

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)]^2} P_H$$

Model III:

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) + P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)]}$$

Model IV:

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) + \left(\sqrt{P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}\right)^3]}$$

Model V :

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)]} \cdot \frac{P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)]}$$

Model VI :

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)]^2} \cdot \frac{P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)]}$$

Model VII :

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)]} \cdot \frac{P_H^2 \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)]^2}$$

Model VIII:

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) + P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)]^2}$$

Model IX :

$$-\frac{dC_D}{dt} = \frac{k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right) P_H \exp\left(\frac{-\Delta H_H}{RT} + \frac{\Delta S_H}{R}\right)}{[1 + C_D \exp\left(\frac{-\Delta H_D}{RT} + \frac{\Delta S_D}{R}\right)]^2}$$

dengan C_D adalah konsentrasi DBT, ko adalah faktor pre-eksponensial, Ea adalah energi aktivasi, ΔH_i adalah perubahan entalpi adsorpsi komponen i dan ΔS_i adalah perubahan entropi adsorpsi komponen i (D: DBT dan H: hidrogen).

Selain diperoleh nilai F_{OBJ} yang minimum dan nilai R² mendekati angka satu (berdasarkan kriteria statistik), faktor lain yang perlu diperhatikan dalam penerimaan hasil adalah kriteria termodinamika. Kriteria termodinamika dalam hal ini adalah energi aktivasi dan konstanta Arrhenius harus bernilai positif.

$$k_0 > 0$$

$$E_a > 0$$

Menurut Boudart dalam Froment dan Bischoff (1979), entalpi dan entropi adsorpsi harus memenuhi kriteria berikut:

$$-\Delta H_a^o > 0$$

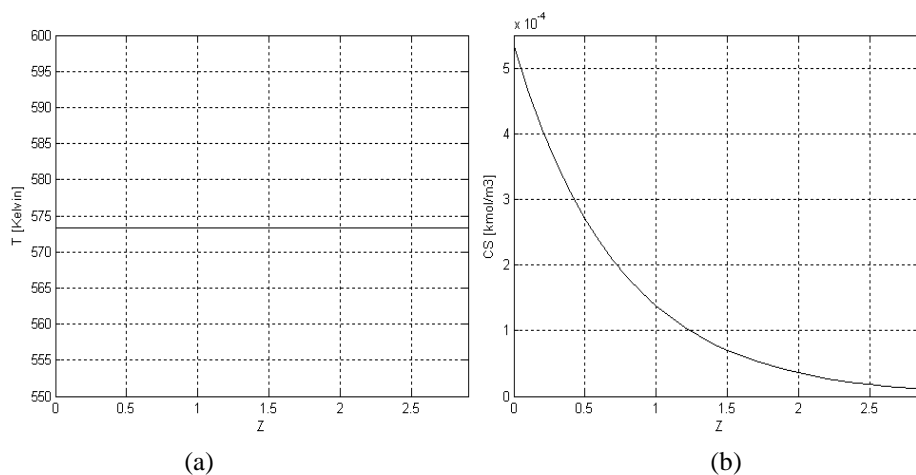
$$0 < -\Delta S_a^o < S_g^o$$

Nilai ko, Ea, -ΔH dan -ΔS dari ke-9 model di atas disajikan dalam Tabel 7. Pemilihan model didasarkan pada nilai F_{OBJ} yang terkecil, R² mendekati 1, -ΔH dan -ΔS berharga positif. Diantara kesembilan model di atas, model IX memenuhi kriteria baik statistik maupun termodinamika (lihat Tabel 7). Dari kriteria statistik, kecocokan konsentrasi DBT hasil percobaan dengan konsentrasi DBT berdasarkan hitungan dengan LH model I - VIII sangat bagus (diperlihatkan dengan nilai R²), akan tetapi tidak memenuhi kriteria termodinamika; nilai -ΔH dan atau -ΔS berharga negatif.

Dari Tabel 7 dapat dilihat bahwa pada model IX dengan anggapan bahwa hidrogen teradsorpsi secara lemah terbukti, ditunjukkan dengan nilai konstanta adsorpsi hidrogen yang kecil [-ln K = exp(ΔH/RT + ΔS/R) = 0,98].

Tabel 7. Parameter kinetik model LH yang dipelajari

Model	ko (ml) ⁿ /mol ⁿ .g kat. det	Ea J/mol	-ΔH _D , J/mol	-ΔS _D , J/mol.K	-ΔH _H , J/mol	-ΔS _H , J/mol.K	FOBJ	R ²
I	465	65571	1808	9	-	-	9,9e-019	0,9887
II	71513	85835	29435	64	-	-	2,3e-020	0,9885
III	640	114250	113860	90	20	-80	1,2e-019	0,9920
IV	339	40303	-32263	-55	-1	0	1,2e-018	0,9889
V	2712	57893	-9794	-12	307	8	2,4e-18	0,9823
VI	16	92070	23140	1665	-43	-831	0,0650	0,9896
VII	23	44657	-26030	-39	-891	30	3,0e-018	0,9920
VIII	650	49780	138100	120	20	-90	8,9e-019	0,9920
IX	99488	81409	23065	53	10	10	4,4e-020	0,9853



Gambar 5. Hasil simulasi kinerja reaktor nafta *hydrotreater* RU II-Dumai
(a). profil suhu, dan (b) profil konsentrasi sulfur

Broderick dan Gates, Edvinsson dan Irandoust, O'Brien dkk., Singhal dkk. serta Vrinat dan de Mourgues dalam Vanrysselberghe dan Froment (1996) menyatakan bahwa energi aktivasi untuk HDS DBT (Ea) berada dalam rentang 60000-163000 J/mol dan panas adsorpsi DBT (-ΔH_D) : 18800-51800 J/mol. Nilai parameter-parameter kinetika yang terdapat dalam model IX berada dalam rentang yang diberikan oleh sejumlah peneliti di atas.

Simulasi Kinerja Nafta *Hydrotreater*

Menurut Tarhan (1983) dan Vasco de Toledo dkk., (2001), kinerja *hydrotreater* yang dievaluasi dengan persamaan laju reaksi model hukum pangkat menghasilkan data yang valid dengan data industri. Cotta dkk. (2000) juga telah mempelajari evaluasi kinerja reaktor skala industri menggunakan persamaan kinetika hukum pangkat dan *Langmuir Hinshelwood*. Hasil kinetika dengan model *Langmuir Hinshelwood* tidak cocok dengan data industri sebaliknya, hasil model hukum pangkat valid dengan data industri.

Nafta *hydrotrater* RU-II Dumai merupakan unit *hydrotreater* yang terkecil yang ada di kilang minyak bumi Indonesia, dengan volume reaktor sekitar 6 m³ dan panjang reaktor 3 m. Umpan nafta *hydrotreater* dengan laju alir sekitar 30 m³/jam, mengandung sulfur yang rendah: 34 ppm (5,3 x 10⁻⁴ kmol) dan keluaran reaktor disyaratkan hanya mengandung 0,5 ppm sulfur

(konversi sulfur, S ≈ 98%). Penyelesaian persamaan kinerja *hydrotreater* (pers. 9 dan 10) dengan sarana perangkat lunak MATLAB menghasilkan profil distribusi sulfur dan temperatur sebagai berikut.

Gambar 5a menunjukkan bahwa profil suhu di sepanjang reaktor tidak berubah, karena jumlah panas yang dilepaskan akibat reaksi sangat sedikit. Panas reaksi hidrodesulfurisasi yang dilepaskan dengan jumlah mol sulfur 5,3 x 10⁻⁴ kmol (sama dengan 34 ppm) dan entalpi reaksi hidrodesulfurisasi 251200 kJ/kmol (Tarhan, 1983) hanya sebesar 133 kJ. Reaksi berlangsung di dalam butiran katalis, panas yang dilepaskan akibat reaksi akan merambat ke permukaan luar butiran katalis menuju ke fasa curah cairan (*bulk liquid*) dan selanjutnya berpindah ke aliran gas. Dengan demikian ada gradien temperatur antara bagian dalam butiran katalis dan permukaan luar butir katalis, akan tetapi dengan jumlah panas reaksi yang kecil (133 kJ) dan konduktivitas katalis tinggi, temperatur di dalam butir katalis akan konstan. Jumlah panas reaksi yang kecil (133 kJ) dan butir katalis secara sinambung dibasahi oleh fasa cairan menyebabkan temperature reaktor sama dengan temperatur aliran fluida masuk.

Gambar 5b menunjukkan bahwa pada keluaran reaktor, nafta dengan kandungan 0,5 ppm dapat dicapai (konversi S sekitar 98%). Untuk mendapatkan konversi S sebesar 98%, simulasi kinerja nafta

hydrotreater menggunakan laju reaksi intrinsik (berdasarkan hukum pangkat) harus dikoreksi dengan faktor keefektifan sebesar 0,4. Dengan faktor keefektifan bernilai 0,4 menunjukkan bahwa katalis dengan diameter 2,1 mm dan panjang 1 cm membangkitkan efek difusi di dalam nafta *hydrotreater* RU II-Dumai yang memiliki kondisi tekanan reaksi 20 bar, temperatur = 573 K, LHSV = 5/jam, dan rasio H₂/nafta = 44 Nm³/m³ (Ulfah dan Subagjo, 2012).

KESIMPULAN

Penurunan persamaan laju reaksi berdasarkan hukum pangkat dan mekanisme reaksi terhadap reaksi hidrodesulfurisasi dibenzothiophene menggunakan katalis NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan telah dilakukan. Berdasarkan model hukum pangkat, reaksi HDS DBT adalah orde satu dengan konstanta Arrhenius sebesar 165633 detik⁻¹ dan energi aktivasi 69017 J/mol (16,56 kkal/mol). Berdasarkan mekanisme reaksi, model LH untuk reaksi HDS DBT yang sesuai menggunakan NiMo/Al₂O₃ hasil pengembangan adalah model yang mengilustrasikan adanya kompetisi antara reaktan DBT dan H₂ pada tipe pusat aktif yang sama dengan DBT teradsorb secara kuat sedangkan H₂ teradsorpsi secara lemah. Nilai parameter-parameter kinetika yang terdapat dalam model IX berada dalam rentang yang diberikan oleh peneliti tersebut di atas (E_a = 60000-163000 J/mol; -ΔH_D = 18800-51800 J/mol). Hasil simulasi menunjukkan bahwa menggunakan persamaan laju reaksi hukum pangkat, model memberikan hasil konversi sulfur yang sama dengan hasil keluaran reaktor nafta *hydrotreater* RU II-Dumai, yaitu mencapai 98%.

DAFTAR PUSTAKA

Botchwey, C., (2010), Syntheses, Characterization and Kinetics of Nickel-Tungsten Nitride Catalysts for Hydrotreating of Gas Oil, *Disertasi*, University of Saskatchewan-Saskatoon.

Broderick, D.H. and Gates, B.C., (1981), Hydrogenolysis and Hydrogenation of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-MoO₃/γ-Al₂O₃: The Reaction Kinetics, *AZChE J.*, 27, p. 663.

Cotta, R.M, Wolf-Maciel, M.R., and Maciel Filho, R., (2000), A Cape of HDT Industrial Reactor for Middle Distillates, *Computers and Chemical Engineering*, 24, pp. 1731-1735.

Froment, G.F. and Bischoff, K.B., (1979), *Chemical Reactor Analysis and Design*, John Wiley & Sons Inc, New York.

Ferdous, D., Dalai, A.K., and Adjaye, J., (2006), Hydrodenitrogenation and Hydrodesulfurization of Heavy Gasoil Using NiMo/Al₂O₃ Catalyst Containing

Boron: Experimental and Kinetic Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 45, pp. 544-552.

Girgis, M.J. dan Gates, B.C., (1991), Reviews-Reactivities, Reaction Networks, And Kinetics In High-Pressure Catalytic Hydroprocessing. *Industrial Engineering & Chemical Research*, 30, pp. 2021-2058.

Kabe, T., Ishihara, A., and Qing., Z., (1993), Deep desulfurization of light oil, Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methylthiophene and 4,6-dimethylthiophene, *Applied Catalysis A: General*, 97, pp. L1-L9.

Kabe, T., Ishihara, A., and Qian, W., (1999), *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Chemistry and Engineering, Wiley-VCH

Singhal, G.H., Espino, R.L., Sobel, J.E., and Huff, G.A., Jr., (1981), Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic compounds: Kinetics of Dibenzothiophene, *Journal of Catalysis*, 67, pp. 457-468.

Song, C., (2003), An Overview of New Approaches to the Desulfurization for Ultra-clean Gasoline, Diesel and Jet fuel, *Catalysis Today*, 86, pp. 211-286.

Steiner, P., (2002), Kinetics and Deactivation Studies of Desulfurisation, *Disertasi*, University of Norwegian.

Vanrysselberghe, V. and Froment, G.F., (1996), Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene on a CoMo/Al₂O₃ Catalyst: Reaction Network and Kinetics, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35 (10), pp. 3311-3318.

Topsoe, H., Clausen, B.S., and Massoth, F.E., (1996), *Hydrotreating Catalysis: Science and Technology*, Springer, Jerman.

Topsoe, H., Hinnemann, B., Nørskov, J.K., Jeppe V. Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Poul L. Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., and Knudsen, K.G., (2005), The Role of Pathways and Support Interactions in the Development of High Activity Hydrotreating Catalyst, *Catalyst Today*, 107-108, pp. 12-22.

Wang, Y., Sun, Z., Wang, A., Ruan, L., Lu, M., Jing Ren, J., Li, X., Li, C., Yongkang Hu, and Yao, P., (2004), Kinetics of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/MCM-41, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 43, pp. 2324-2329.

Silvy, R.P., (2004), Future Trends in the Refining Catalyst Market, *Applied Catalysis A: General*, 261, pp. 247-252.

Ulfah, M., Subagjo, Makerthiharta, IGBN., and Laniwati, M., (2010), Pembuatan Katalis NiMo Berpenyangga Gama Alumina untuk Proses Hydrotreating, *Prosiding Seminar Nasional Perkembangan Riset dan Teknologi di Bidang Industri ke-16*, Fakultas Teknik, Universitas Gadjah Mada, Yogyakarta,

Ulfah, M. dan Subagjo, (2010), Hidrodesulfurisasi Dibenzothiophene Menggunakan Katalis NiMo/ γ -Al₂O₃, Studi Kinetika, *Ekstrak (ITS)*, Vol 5, No. 3, pp. 66-70.

Ulfah, M. dan Subagjo, (2012), Simulasi Hydrotreater Nafta, *Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Sains dan Teknologi*, Fakultas Teknologi Industri, Univ. Bung Hatta, Padang.

Vasco de Toledo, E.C., Santana, P.L., Wolf-Maciel, M.R., and Maciel Filho, R., (2001), Dynamic Modelling of a Three-Phase Catalytic Slurry Reator, *Chem. Eng. Sci.*, 56, p. 6055.

Tarhan, M.O., (1983), *Catalytic Reactor Design*, McGraw-Hill, New York