

DISTRIBUSI MOLEKULER SPESIES HETEROATOM DALAM MINYAK BATUBARA INDONESIA

Sri Djangkung Sumbogo Murti¹⁾ dan Yusnitati²⁾

¹⁾ Balai Besar Teknologi Energi, B2TE, Puspiptek, Serpong

²⁾ Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi, BPPT

E-mail: sumbogomurti@yahoo.com

Abstract

Heteroatom-containing species in the coal liquid oils (CLO) were identified and quantified by the aid of gas chromatography with atomic emission detector (GC-AED). Four different CLOs from different rank coals, processes and cut points were investigated in the present study. Thiophene and its derivatives were found to be the major sulfur compounds, pyridines and anilines, and phenols were the major nitrogen and oxygen compounds, respectively in the oils of boiling range <300°C. An oil of boiling range (300–420°C) carried more dimethyldibenzothiophenes and benzoquinolines. The correlation between feed coal and liquid product was discussed in terms of the compositions of heteroatomic compounds.

Kata kunci: coal liquid oil, heteroatomic compounds, GC-AED

1. PENDAHULUAN

Kebutuhan bahan bakar cair untuk transportasi yang semakin meningkat saat ini terutama masih bergantung pada produk minyak bumi. Pasokan minyak mentah tidak akan sebanding dengan permintaan terhadap energi yang semakin meningkat di masa yang akan datang. Oleh karena itu dibutuhkan alternatif bahan bakar cair selain dari produk minyak bumi. Pencairan batubara bisa menjadi salah satu alternatif untuk menghasilkan bahan bakar cair sehingga bisa mengurangi ketergantungan terhadap produk minyak bumi yang semakin terbatas (I.Mochida et.al., 1998).

Minyak batubara yang setara fraksi minyak disel cenderung memiliki heteroatom yang lebih banyak seperti sulfur, nitrogen dan oksigen (S.Yanai et.al., 1998). Kandungan heteroatom yang lebih tinggi menyebabkan masalah serius dalam menghasilkan polutan dan menyebabkan stabilitas yang rendah saat penyimpanan. Lebih jauh lagi, mereka dapat berperan sebagai inhibitor dan racun dalam proses pengilangan katalitik yang biasanya menggunakan katalis *molybdenum* atau *tungsten* sulfida dengan promotor *cobalt* atau *nikel* pada support alumina atau silika alumina (T.G.Albro et.al., 1993; M.Dorbon et.al., 1984; A.Z.Fathoni et.al., 1992; D.D. Whitehurst et.al., 1998 & J.M.Schmichitter, 1980).

Perhitungan kandungan spesies heteroatom molekuler dalam minyak batubara sangat

dibutuhkan untuk menjelaskan peranan dan perilaku kimianya pada proses *hydrotreatment*. Analisa kandungan molekuler dari spesies sulfur dalam minyak ringan dan reaktivitasnya telah dilaporkan. Meskipun GC-MS dapat digunakan untuk mengukur semua spesies, identifikasi semua spesies molekuler sangat membosankan.

Kajian ini melaporkan distribusi senyawa yang mengandung heteroatom (sulfur, nitrogen dan oksigen) dalam minyak batubara dengan bantuan kromatografi gas yang dilengkapi dengan detektor emisi atom (GC-AED). AED adalah detektor multi unsur yang dapat mengukur lebih dari 20 unsur (T.G.Albro et.al., 1993 & V.Quimby et.al., 1993). Sekarang AED telah digunakan untuk analisis kuantitatif senyawa sulfur, nitrogen dalam minyak ringan dan senyawa yang mengandung logam dalam minyak ringan vakum. Distribusi molekuler spesies heteroatom bisa menunjukkan karakteristik komposisional dari batubara awal, efisiensi proses pencairan untuk menghilangkan heteroatom dan *cutting point*-nya.

2. EKSPERIMEN

2.1. Sampel Batubara Cair

Minyak mentah yang digunakan dalam kajian ini berasal dari *pilot plant* pencairan batubara di Jepang menggunakan 4 batubara seperti yang terdaftar pada Tabel 1. Analisa dari keempat batubara mentah disajikan pada Tabel 2. Fraksi

dasar dan non-dasar SBCL-B dipisahkan dengan ekstraksi asam.

Tabel 1. Analisis Ultimat Minyak Batubara

Minyak batubara	Proses	t.d.(°C)	C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	O(diff)	H/C
Banko Selatan (SBCL-A)	NBCL	< 300	84.97	10.37	0.84	0.09	3.74	1.46
Banko Selatan (SBCL-B)	NBCL	300-420	87.89	9.29	0.77	0.07	1.98	1.27
Adaro (ADCL)	NEDOL	< 260	87.78	10.16	0.35	0.10	1.61	1.39
Tanito Harum (THCL)	NEDOL	< 260	86.84	10.84	0.84	0.05	2.23	1.50
Ikejima (IJCL)	NEDOL	< 260	88.48	9.94	0.51	0.10	0.97	1.35

a : % berat ; diff : differences

Tabel 2. Analisis Batubara Mentah

Batubara	C ^a	H ^a	N ^a	S ^a	O (diff)	H/C
Banko Selatan	71.3	5.4	1.3	0.5	21.5	0.91
Adaro	74.2	5.2	0.9	0.0	19.7	0.84
Tanito Harum	75.9	5.8	1.8	0.2	16.3	0.92
Ikejima	81.8	6.1	1.4	1.4	9.3	0.89

a : % berat ; diff : differences

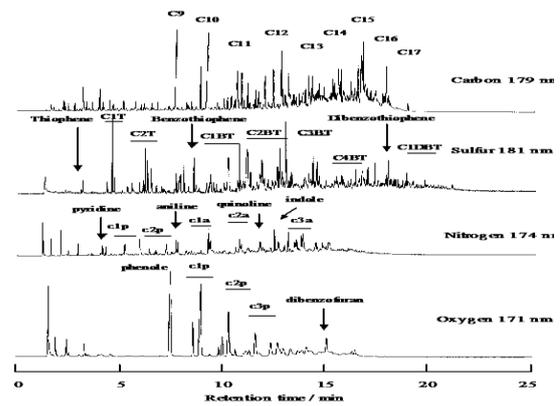
2.2. Kromatografi Gas dengan Detektor Emisi Atom

Identifikasi senyawa yang mengandung heteroatom dalam minyak batubara dilakukan menggunakan sistem kromatografi gas HP 6890 dengan *split/splitless injector port* dan detektor emisi atom HP G2350A. Pemisahan kromatografi dilakukan pada kolom kapiler HP-1MS sepanjang 30 m berdiameter dalam 0.32 dengan ketebalan lapis tipis 1.0 µm (HP).

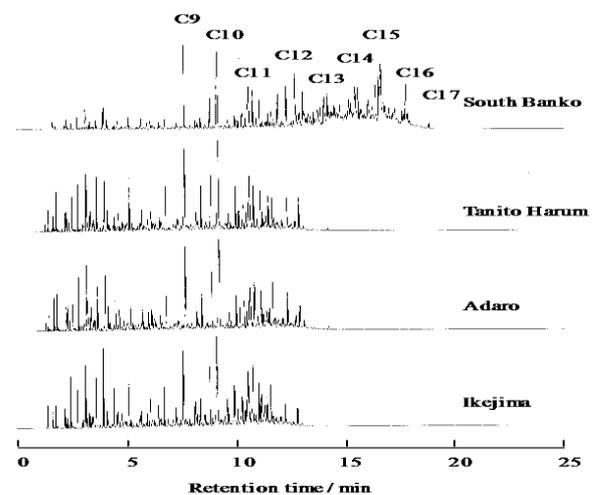
Emisi atomik karbon, sulfur, nitrogen dan oksigen pada 179, 181, 174 dan 171 nm digunakan untuk mendapat selektivitas yang tinggi. Dua kali injeksi 1 µL dilakukan untuk setiap sampel. Injeksi pertama untuk penentuan karbon, sulfur dan nitrogen, sedangkan injeksi ke dua untuk oksigen. Hidrogen digunakan sebagai reagen gas utama untuk kedua analisis. Oksigen dan metan murni ditambahkan untuk analisa pertama sedangkan metana 10 % dalam nitrogen untuk analisa selanjutnya. HP AED *Chemstation* digunakan untuk mengontrol GC-AED dan untuk melakukan perolehan data dan integrasi puncak.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

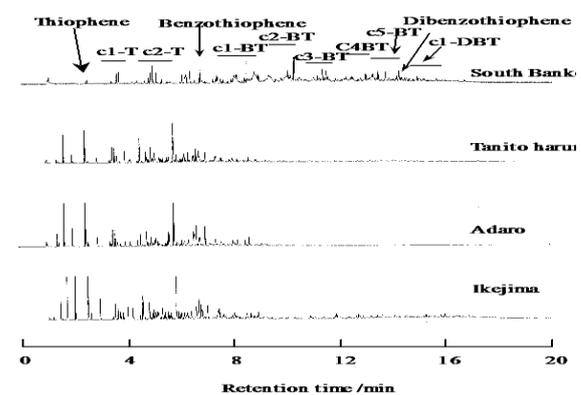
Gambar 1 menunjukkan kromatogram karbon, sulfur, nitrogen dan oksigen dari SBCL yang diukur dengan GC-AED. *Tiofen* dan turunan *dibenzotiofen* adalah senyawa utama yang teridentifikasi dalam SBCL. Piridin, aniline dan fenol dan turunannya masing-masing senyawa nitrogen dan oksigen.



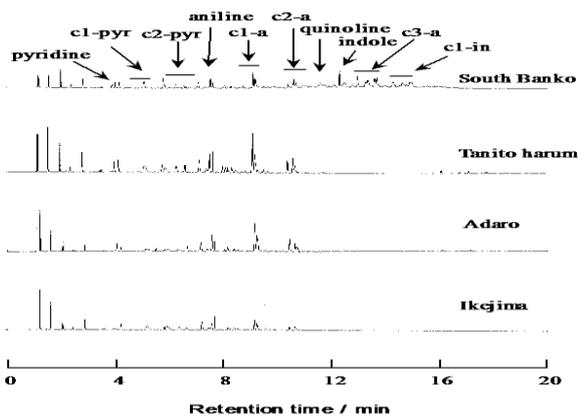
Gambar 1. Tampilan *chromatogram* dari carbon, sulfur, nitrogen and oksigen species in SBCL



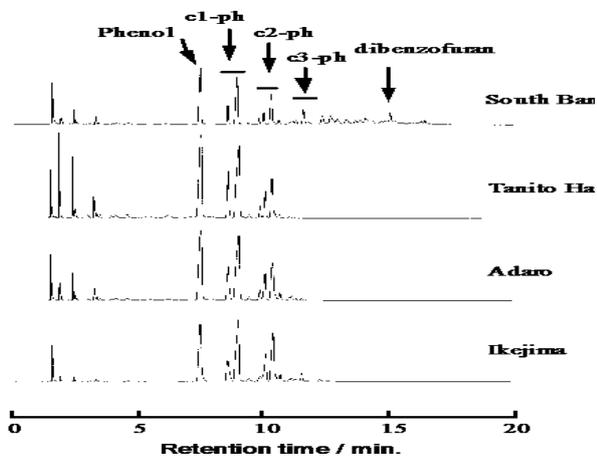
Gambar 2. Tampilan *chromatogram* GC-AED carbon dalam minyak batubara cair (*coal liquid oil*)



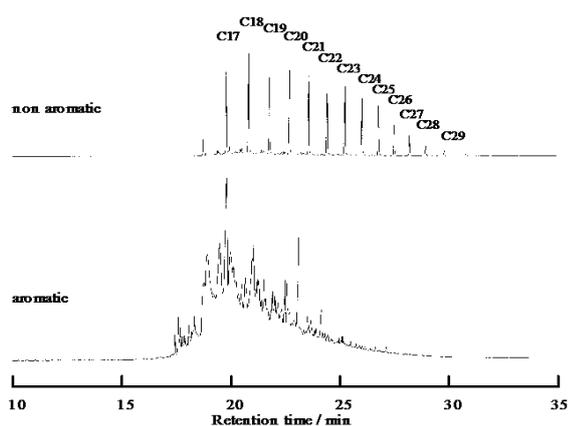
Gambar 3. Tampilan *chromatogram* GC-AED sulfur in minyak batubara cair (*coal liquid oil*)



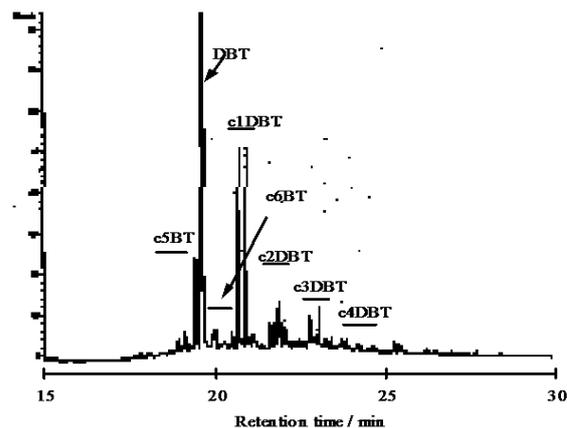
Gambar 4. Tampilan *chromatogram* GC-AED nitrogen dalam minyak batubara cair (*coal liquid oil*)



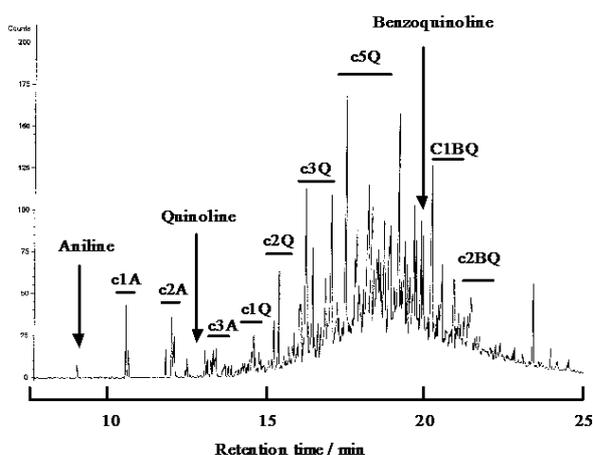
Gambar 5. Tampilan *chromatogram* GC-AED oksigen dalam minyak batubara cair (*coal liquid oil*)



Gambar 6. Tampilan *chromatogram* AED senyawa hidrokarbon aromatik dan non aromatik dalam SBHD



Gambar 7. Tampilan *chromatogram* AED senyawa sulfur dalam SBHD



Gambar 8. Tampilan *chromatogram* AED senyawa nitrogen dasar dalam SBHD

Kromatogram karbon dari keempat minyak batubara ditunjukkan pada Gambar 2. Sampel mengandung hidrokarbon parafinik sampai C17 untuk SBCL-A karena titik didih akhirnya 300°C dan C12 untuk sampel yang lain dengan *cutting point* 260°C. Hidrokarbon C9 dan C10 ditemukan sebagai puncak tertinggi dalam sampel terakhir. Kromatogram senyawa sulfur dalam distilat minyak batubara ditunjukkan pada Gambar 3. Spesies sulfur yang teramati dalam minyak batubara sebagian besar adalah tiofen dan tiofen tersubstitusi alkil. Kandungan tiofen dalam SBCL-A relatif kecil dibanding tiga minyak batubara lainnya. Benzotiofen dan turunannya muncul dalam SBCL-A pada waktu retensi yang lebih lama karena titik didihnya yang lebih tinggi. Gambar 4 menunjukkan kromatogram nitrogen. Komponen nitrogen teridentifikasi dalam minyak batubara sebagian besar adalah piridin, aniline dan turunannya, quinolin, indol dan indol tersubstitusi alkil hanya ditemukan dalam SBCL.

Kromatogram spesies oksigen dalam distilat minyak batubara ditunjukkan pada Gambar 5. Fenol dan fenol tersubstitusi alkil adalah senyawa oksigen utama yang ditemukan dalam minyak batubara, meskipun dibenzofuran hanya teridentifikasi dalam SBCL-A.

Kromatogram SBCL-B ditunjukkan pada Gambar 6, Gambar 7 dan Gambar 8 masing-masing untuk karbon (hidrokarbon), sulfur dan nitrogen. Senyawa SBHD mengandung hidrokarbon parafinik dari C17 sampai C29. Senyawa dibenzotiofen (DBT) dan turunannya ditemukan sebagai spesies sulfur utama. Spesies dasar nitrogen teridentifikasi dalam SBHD sebagian besar adalah aniline, quinolin, benzoquinolin dan turunannya.

GC-AED mampu mengidentifikasi semua spesies molekuler dalam minyak batubara dengan jangkauan titik didih sampai 420°C. Kandungan dan distribusi spesies yang mengandung heteroatom dalam minyak batubara menunjukkan proses pencairan, peringkat batubara umpam demikian juga titik didih meskipun biasanya yang terkandung adalah spesies yang sangat mirip. Kadar sulfur dari minyak Banko Selatan, Adaro dan Ikejima sama sekitar 0.1 % berat, kecuali untuk Tanitoharum, meskipun kandungan sulfur dalam batubara dari tambang berbeda secara signifikan. Distribusi spesies sulfur dalam ketiga minyak berbeda. Minyak South Banko memiliki dimetil, trimetil BT dan dibenzotiofen pada titik didih <300 °C, sedangkan minyak Adaro dan Ikejima tidak memilikinya. Minyak Tanito Harum memiliki spesies yang mirip dengan Adaro dan Ikejima meskipun kadar sulfur minyak Adaro dan Ikejima lebih sedikit daripada minyak Tanito Harum. Perbedaan utama teramati pada kandungan tiofen.

Kandungan nitrogen nampak lebih berbeda dalam minyak. Minyak batubara memiliki nitrogen 0.4 – 0.9 % berat, lebih besar daripada sulfur. Minyak batubara pada wilayah titik didih yang sama memiliki kandungan nitrogen masing-masing, yang menunjukkan kandungan dalam batubara mentah. Distribusi spesies nitrogen pada keempat minyak mirip meskipun SB memiliki quinolin dan indol karena titik didih yang lebih tinggi. Minyak TH memiliki lebih banyak anilin, metil dan dimetilanilin dibanding yang lain.

Kandungan oksigen dalam minyak batubara mencerminkan kandungan oksigen dari umpan awal. Minyak batubara memiliki kandungan oksigen 1 – 3.7% berat, yang merupakan heteroatom terbesar yang ditemukan. SB dengan kandungan oksigen paling tinggi menghasilkan lebih banyak senyawa oksigen dalam minyak. Ketiga umpan lain memiliki kandungan yang

mirip. Selama proses pencairan, sebagian besar oksigen ditemukan sebagai fenol. Dibenzofuran diyakini sebagai spesies oksigen yang paling sulit dihilangkan yang ditemukan dalam minyak batubara SB.

Fraksi aromatik dan non-aromatik SBHD yang ditunjukkan dalam Gambar 6, dipisahkan menurut prosedur standar ASTM D-2549. Persentase fraksi aromatik dan non-aromatik masing-masing sebesar 82.1 dan 17.9 %. Jelas bahwa puncak yang ada menunjukkan fraksi aromatik. Terdapat puncak yang tumpang tindih dari aromatik, naftenik-aromatik padat, olefin aromatik dan spesies heteroatom seperti sulfur, nitrogen dan oksigen. Fraksi non-aromatik mengandung sederetan parafin normal.

SBCL-B yang memiliki titik didih lebih tinggi mengandung heteroatom yang lebih kompleks dan sebagian besar merupakan spesies yang sulit dihilangkan. Beberapa yang teridentifikasi adalah 4-metildibenzotiofen (61 ppm) dan 4,6-dimetil dibenzotiofen (12 ppm). Benzoquinolin dan turunannya juga teridentifikasi sebagai spesies nitrogen utama. Beberapa senyawa heteroatom kompleks dengan tiga cincin benzene atau lebih diyakini sulit untuk dihilangkan dengan *upgrading* katalitik, menggunakan katalis komersial konvensional. Inhibitor seperti senyawa oksigen dan spesies dasar nitrogen dalam minyak batubara memaksa kita merancang katalis dan proses yang lebih baik untuk *upgrading* minyak mentah untuk bahan bakar transportasi.

4. KESIMPULAN

Kromatografi gas dengan detektor emisi atom sangat kuat untuk karakterisasi dan identifikasi spesies heteroatom dari seluruh spesies molekuler dalam minyak bumi dan minyak batubara. Tiofen, benzotiofen sebagai senyawa sulfur; piridin, aniline sebagai senyawa nitrogen; fenol sebagai senyawa oksigen teridentifikasi dalam minyak batubara dari titik didih yang lebih rendah. Dibenzotiofen, quinolin, indole, benzoquinolin, dibenzofuran dan turunannya hanya ditemukan dalam minyak batubara Banko Selatan karena titik didihnya lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Albro, T. G., Dreifuss, P. A. , Wormsbecher, R. F., 1993. HRC & CC. 16, 13 – 17
- Dorbon, M., Ignatiadis, I., Schmitter, J. M., Arpino, P., Guichon, G., Toulhoat, H. A., 1984. *Fuel* 63, 565 – 570.
- Fathoni, A. Z., Batts, B. D. 1992. *Energy Fuel* 6, 681 – 693

Mochida, I., Sakanishi, K., Suzuki, N., Sakurai, M., Tsukui, Y., Kaneko, T., 1998. *Catalyst Surveys from Japan*, 2, 17-30.

Quimby, V., Giarrocco, J., McCleary, K. A., 1993. *HRC & CC*. 15, 705 – 709

Schmichitter, J. M., Vajta, Z., Arpino, P. J., 1979. *Advances in Organic Gheochemistry*, Pergamon Press Oxford, 1980, 67 – 76

Yanai, S., Komatsu, N., Shimasaki, K., 1998. *Proceeding, The 6th Japan – China Symposium on Coal and C1 Chemistry*, Miyagi, Japan, 196 – 199

Whitehurst, D.D; Isoda, T.; Mochida, I. 1998. *Advanced Catalyst*. 42,345-471