

PROSES KATALITIK DISTILAT MINYAK BATUBARA BANKO SELATAN DENGAN *HYDROTREATMENT* SATU TAHAP DAN DUA TAHAP

Sri Djangkung Sumbogo Murti

Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi
BPPT Gedung II Lantai 22 Jl MH Thamrin 8 Jakarta 10340
E-mail: sumbogomurti@yahoo.com

Abstract

Catalytic hydrotreatment of South Banko coal liquid (SBCL) distillates was studied through single and two-stage hydrotreatment over a commercial NiMo/Al₂O₃ catalyst. The hydrotreatment was conducted in an autoclave of 50 ml capacity under the conditions of 360 – 450 °C and 30 – 120 min at initial hydrogen pressure of 10 MPa. The hydrotreatment reduced the contents of all hetero-atom species (S, N and O). sulfur species were easiest to be removed even at low temperature of 360 °C. In contrast nitrogen species were most refractory. The higher temperature and more amount of catalyst enhanced the denitrogenation reaction. The two-stage hydrotreatment was more effective for the denitrogenation and deoxygenation because of the fresh hydrogen in the second stage and the combination of lower and higher reaction temperature at each stage.

Kata kunci: *hydrotreatment katalitik, heteroatom, single and two stage hydrotreatment, katalis, desulfurisasi, denitrogenasi, deoksigenasi, GC-AED*

1. PENDAHULUAN

Cadangan minyak bumi yang semakin menipis menyebabkan suplai minyak mentah tidak akan mencukupi permintaan pasar di masa yang akan datang. Untuk mengurangi ketergantungan terhadap minyak bumi, terutama untuk bahan bakar cair transportasi, dibutuhkan alternative produksi bahan bakar cair salah satunya pencairan batubara [I. Mochida, et.al. 1998]. Dibanding produk minyak bumi, minyak batubara cenderung mengandung lebih banyak hetero atom seperti sulfur, nitrogen dan oksigen dalam fraksi minyak ringan [S.Yanai, et.al., 1998]. Beberapa heteroatom merupakan salah satu masalah utama yang menyebabkan polutan dalam gas buang, menurunkan stabilitas dalam penyimpanan dan transportasi serta bisa berfungsi sebagai inhibitor dan racun dalam proses pengilangan katalitik yang menggunakan molybdenum atau tungsten sulfida dengan promotor cobalt atau nikel pada alumina atau silica alumina [T.G. Albron, et.al., 1993; M.Dorbon, et.al., 1984; A.Z. Fathoni, et.al., 1992; J.M. Schmitter, et.al., 1979].

Kajian ini melaporkan *hydrotreatment* distilat minyak batubara peringkat rendah menggunakan katalis komersial NiMo dengan support alumina,

melalui *hydrotreatment* satu tahap dan dua tahap untuk menghilangkan heteroatom. Minyak batubara hasil *hydrotreatment* kemudian dianalisis dengan GC AED untuk mengukur jumlah heteroatom yang hilang [T.G. Albron, et.al., 1993; V. Quimby et.al., 1993]. AED adalah detektor multi unsur yang dapat digunakan untuk mengukur lebih dari 20 unsur yang berbeda dan saat ini dimanfaatkan untuk analisis kuantitatif senyawa sulfur dan nitrogen dalam minyak ringan dan senyawa logam dalam minyak ringan vakum.

2. BAHAN DAN METODE

2.1. Bahan

Distilat minyak batubara (t.d. C5 – 300 °C) yang dihasilkan dari pencairan batubara Banko Selatan digunakan dalam kajian ini. Umpan ini mengandung 0,84 % berat nitrogen, 0.10 % berat sulfur dan 3.72 % berat oksigen yang diukur dengan sulfur *analyzer* dan analisis elemental.

2.2. Katalis

Katalis komersial NiMo dengan support Al₂O₃ digunakan untuk proses *hydrotreatment*. Katalis komersial ini diperoleh dalam bentuk silindris

kemudian digerus sehingga menjadi serbuk. Sebelum reaksi, katalis di presulfidasi dalam aliran campuran gas H₂S (5% volume) dan H₂ pada 360 °C selama 2 jam.

2.3. Eksperimen

Hydrotreatment distilat minyak batubara Banko Selatan dilakukan dalam autoklaf 50 ml menggunakan katalis komersial NiMo/Al₂O₃. Rasio katalis terhadap umpan adalah 3 – 10 % berat dan digunakan 10 g umpan. Kondisi *hydrotreatment* untuk satu tahap adalah : temperatur 360 – 450 °C, tekanan inisial hidrogen 10 MPa, laju pemanasan 20 °C/menit. Setelah temperatur mencapai kondisi reaksi, kemudian dipertahankan selama 60 menit. Kondisi untuk *hydrotreatment* dua tahap adalah : 360 °C untuk tahap pertama dan 360 – 450 °C untuk tahap kedua. Waktu reaksinya 60 menit untuk setiap tahap. Setelah *hydrotreatment* tahap pertama, reaktor didinginkan dan produk gasnya diganti dengan hidrogen baru, kemudian dipanaskan lagi sampai temperatur reaksi dan dipertahankan selama 60 menit.

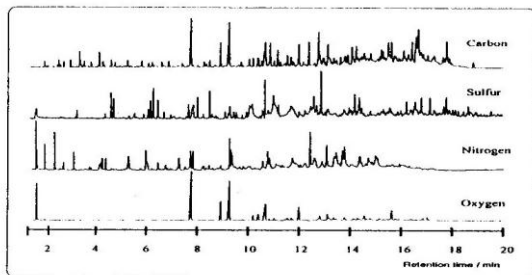
2.4. Analisis Produk

Jumlah kandungan heteroatom (sulfur, nitrogen dan oksigen) dalam produk diukur dengan analisis elemental dan sulfur analyzer, sedangkan GC AED (*Atomic Emission Detector*) digunakan untuk mengukur reaktivitas senyawa tunggal.

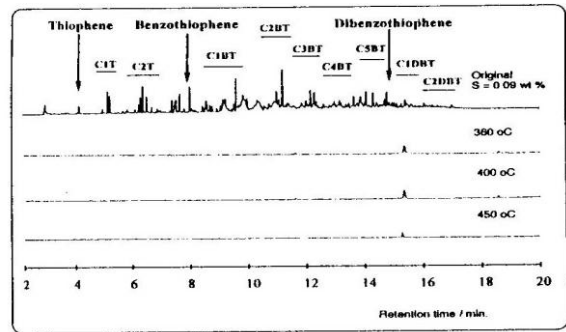
2. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Karakterisasi spesies heteroatom

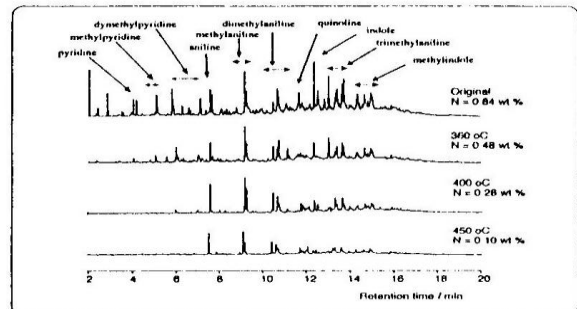
Gambar 1 menunjukkan kromatogram karbon, sulfur, nitrogen dan oksigen SBCL yang diukur oleh GC-AED. Spesies sulfur utama yang ditemukan dalam SBCL adalah thiopen, benzothiopen, dibenzothiopen dan turunannya. Spesies nitrogen yang ditemukan antara lain piridin, aniline, indol, quinolin dan turunannya. Fenol, fenol termetilasi dan dibenzofuran adalah spesies oksigen yang ditemukan dalam SBCL.



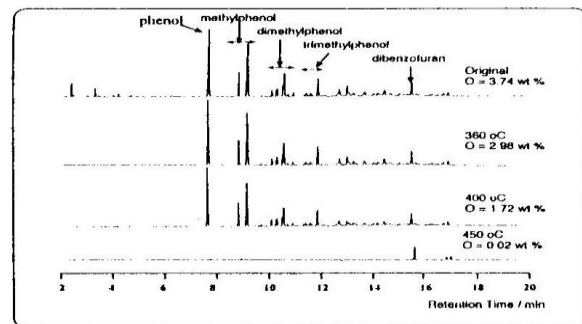
Gambar 1. Kromatogram GC-AED C, S, N dan O dari minyak batubara Banko Selatan



Gambar 2. Kromatogram GC-AED spesies sulfur dari SBCL sebelum dan sesudah *hydrotreatment* dengan 10 % berat katalis NiMo/ Al₂O₃ selama 60 menit



Gambar 3. Kromatogram GC-AED spesies nitrogen dari SBCL sebelum dan sesudah *hydrotreatment* dengan 10 % berat katalis NiMo/ Al₂O₃ selama 60 menit



Gambar 4. Kromatogram GC-AED spesies oksigen dari SBCL sebelum dan sesudah *hydrotreatment* dengan 10 % berat katalis NiMo/ Al₂O₃ selama 60 menit

Reaktivitas spesies sulfur dalam SBCL pada 360 °C sangat tinggi seperti yang ditunjukkan dalam gambar 2. Gambar 3 dan 4 menunjukkan kromatogram GC-AED untuk nitrogen dan oksigen, sebelum dan sesudah *hydrotreatment* satu tahap menggunakan 10% berat katalis NiMo/Al₂O₃ selama 60 menit. Tidak seperti spesies sulfur, spesies nitrogen yang ditemukan

dalam SBCL lebih sulit untuk dihilangkan melalui *hydrotreatment* satu tahap bahkan pada temperatur reaksi yang paling tinggi (450 °C). Piridin dan turunannya adalah spesies yang paling mudah untuk dihilangkan diantara senyawa nitrogen yang ada dan dapat dihilangkan pada temperatur reaksi paling rendah (360 °C). Metil dan dimetilpiridin dapat dihilangkan sempurna pada temperatur reaksi yang lebih tinggi yaitu 400 °C. Disisi lain quinolin, indol, aniline dan turunannya lebih sulit dihilangkan bahkan pada temperatur reaksi paling tinggi (450 °C).

Sebagian besar turunan fenol masih ditemukan setelah *hydrotreatment* pada 400 °C, dibenzofuran masih tersisa bahkan pada temperatur 450 °C. Itu berarti bahwa reaktivitas dibenzofuran paling rendah diantara spesies oksigen yang ditemukan dalam SBCL.

3.2. Perbandingan Hidrotreatment Satu Tahap dan Dua Tahap

Kajian *hydrotreatment* SBCL dengan katalis komersial NiMo/Al₂O₃ dilakukan dalam autoklaf 50 ml melalui reaksi satu tahap dan dua tahap. Hasil *hydrotreatment* satu tahap ditunjukkan dalam tabel 1. *Hydrotreatment* satu tahap pada kondisi standar (5 % berat, 360 °C, 60 menit) menurunkan spesies nitrogen, sulfur dan oksigen masing-masing 37, 66 dan 22 %.

Tabel 1. Total penghilangan spesies heteroatom pada *hydrotreatment* satu tahap

Kondisi Reaksi			HDN (%)	HDS (%)	HDO (%)
Katalis (%berat)	Temp. 1 st /2 nd (°C)	Time 1 st / 2 nd (menit)			
5	360	30	31	55	4
5	360	60	37	66	22
5	360	120	43	70	28
5	400	30	49	72	27
5	400	60	58	79	55
5	450	30	55	78	65
5	450	60	83	94	95
3	360	60	30	50	14
10	360	60	49	86	39
3	400	60	44	73	24
10	400	60	74	75	80
3	450	60	67	93	73
10	450	60	87	95	94
5	360	120	43	70	28
5	400	120	55	84	58
5	450	120	77	96	92

Temperatur reaksi yang lebih tinggi yaitu 450 °C, meningkatkan denitrogenasi (HDN) sampai 83 % sedangkan desulfurisasi (HDS) dan deoksigenasi (HDO) meningkat sampai 94 dan 95 %. Katalis dalam jumlah lebih besar yaitu 10 % berat, cukup mempercepat penghilangan spesies heteroatom sampai 49.86 dan 39 %. Perpanjangan waktu reaksi sampai 120 menit

meningkatkan HDN, HDS dan HDO masing-masing sampai 43, 70 dan 28 %.

Sebaliknya, peningkatan yang lebih besar dicapai oleh *hydrotreatment* dua tahap dengan hidrogen baru menggunakan katalis yang sama pada waktu reaksi total yang sama. Waktu reaksi *hydrotreatment* dua tahap 360/360 °C, menghilangkan spesies heteroatom sampai 81, 95 dan 79 % masing-masing untuk HDN, HDS dan HDO.

Peningkatan yang lebih besar juga dihasilkan oleh kombinasi temperatur yang lebih rendah dan lebih tinggi dalam *hydrotreatment* dua tahap menggunakan katalis yang sama dan waktu reaksi total yang sama daripada *hydrotreatment* satu tahap seperti yang ditunjukkan pada tabel 2. *Hydrotreatment* dengan temperatur reaksi 400 °C selama 120 menit menghilangkan spesies nitrogen, sulfur dan oksigen masing-masing sebesar 55, 84 dan 58 %. Sebaliknya, kombinasi 360/400 °C melalui dua tahap meningkatkan HDN, HDS dan HDO sampai 83, 97 dan 82 %. Kecenderungan ini juga ditunjukkan oleh kombinasi 360/450 °C dibandingkan dengan *hydrotreatment* 450 °C selama 120 menit.

Tabel 2. Total penghilangan spesies heteroatom pada *hydrotreatment* dua tahap

Kondisi Reaksi			HDN (%)	HDS (%)	HDO (%)
Katalis (%berat)	Temp. 1 st /2 nd (°C)	Time 1 st / 2 nd (menit)			
5	360/360	60/60	81	95	29
5	360/400	60/60	83	97	82
5	360/450	60/60	95	99	98

Gas hidrogen baru dan kombinasi temperatur reaksi rendah/tinggi meningkatkan eliminasi spesies heteroatom pada tahap kedua. Tetapi, beberapa spesies nitrogen dan oksigen yang sulit dihilangkan seperti aniline dan turunannya, dibenzofuran masih tersisa.

4. KESIMPULAN

Spesies heteroatom (sulfur, nitrogen dan oksigen) minyak batubara Banko Selatan diidentifikasi dengan bantuan GC-AED.

Hydrotreatment dua tahap dari SBCL menggunakan 5% berat NiMo/Al₂O₃ lebih efektif untuk denitrogenasi dan deoksigenasi daripada *hydrotreatment* satu tahap. Spesies sulfur paling mudah dihilangkan bahkan pada temperatur rendah 360 °C, berkebalikan dengan spesies nitrogen yang paling sulit dihilangkan.

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
- Schmitter, J.M., Vajta, Z., Arpino, P.J., Advances in Organic Geochemistry, 1979, Pergamon Press Oxford, 67-76
- Yanai, S., Komatsu, N., Shimasaki, K., proceeding, 1998, The 6th Japan-China Symposium on coal and C1 Chemistry, Miyagi, Japan, 196-199