

PENGARUH SENYAWA NITROGEN PADA DESULFURISASI MINYAK DIESEL DENGAN KATALIS NiMo/Al₂O₃ DAN CoMo/Al₂O₃

Sri Djangkung Sumbogo Murti¹⁾ Muhammad Faizal²⁾

¹⁾ Pusat Teknologi Pengembangan Sumber Daya Energi
BPPT Gedung II Lantai 22 Jl MH Thamrin 8 Jakarta 10340
²⁾ Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Sriwijaya
E-mail: sumbogomurti@webmail.bppt.go.id

Abstract

Inhibiting effect of nitrogen compounds in petroleum diesel (gas oil) on the performance of the catalyst NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ upon hydrodesulfurization (HDS) has been investigated using an autoclave reactor. Operating conditions used was 340°C temperature and initial pressure 50 kg/cm² H₂. Oil sample used was diesel oil and diesel oil-free nitrogen. Stages of the reaction between hydrogen replacement is intended to find out more about other inhibiting effects derived from byproducts such as H₂S and NH₃. The entire compound in diesel oil was analyzed by GC-AED before and after hydrotreatment. Catalysts NiMo/Al₂O₃ and CoMo/Al₂O₃ showed different activity in HDS and the effect of nitrogen compounds. In principle, the HDS to type with highly reactive sulfur / reactive will be more resistant to inhibiting properties of nitrogen than sulfur compounds are hard to react (refractory). In contrast, for catalysts showed como real effect of nitrogen compounds. One of refractory compounds are 4,6-dibenzothiophene (4,6-DMDBT), can effectively hydrogenated by the removal of hydrogen compounds and renewal nitrogen on the HDS. This result shows the synergistic effect due to discharge simultaneously both types of block. Furthermore, in brief reactive nitrogen compounds in the HDS also discussed in this paper.

Kata kunci: hydrodesulfurisasi, hambatan senyawa nitrogen, katalis NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, GC-AED

1. PENDAHULUAN

Senyawa nitrogen sudah diketahui bersifat menghambat hydrodesulfurisasi (HDS) gas oil/minyak diesel. Akan tetapi, proses HDS yang ada sekarang telah berhasil mengabaikan efek menghambat nitrogen untuk memenuhi standar saat ini (Whitehurst, D.D., 1998). Kecenderungan sekarang adalah untuk memperketat peraturan sampai dengan 10 ppm sulfur di dalam gas oil menuntut ditemukannya teknik yang lebih baik untuk mendapatkan kandungan sulfur pada tingkat yang amat rendah dengan peningkatan biaya seminimum mungkin. Target utama dalam hal ini adalah untuk melakukan HDS secara efektif dan mendalam terhadap senyawa sulfur *refractory*, yang sudah teridentifikasi sebagai 4-methyl (4-M), 4,6-dimethyl (4,6-DM), dan 4,6, X-trimethyl (4,6, X-TM) dibenzothiophenes (DBTs). Senyawa tersebut mempunyai reaktifitas yang amat rendah karena grup methyl terdapat berdampingan dengan atom sulfur di dalam

pusat cincin (Ma X., K. Sakanishi, I. Mochida, 1996).

Selain itu, ditemukan sifat-sifat hambatan yang terindikasi berasal dari H₂S dan NH₃ yang diperoleh selama proses HDS seperti juga senyawa nitrogen dan aromatis lainnya khususnya pada konsentrasi yang amat rendah di bawah 500 ppm. Inhibitor yang seperti ini akan menciptakan masalah yang serius pada aplikasi proses hydrodesulfurisasi (HDS) gas oil (Kabe, T., 2001).

Selanjutnya, telah berhasil dikonfirmasi bahwa memisahkan produk H₂S dan NH₃ secara *in situ* atau melalui konfigurasi reaksi 2(dua) tahap, akan sangat membantu. Pemisahan senyawa nitrogen, khususnya senyawa basic-nitrogen, dianjurkan dilakukan sebelum hydrodesulfurisasi (HDS) untuk mencapai target hydrodesulfurisasi dengan mudah melalui proses konvensional (Whitehurst, D.D., 2000; Zeuthen, P., 2001). Perlu dicatat bahwa kondisi untuk HDS dari berbagai model senyawa adalah amat

berbeda dengan *deep desulfurization* di dalam industri hidrodesulfurisasi (HDS).

Sesungguhnya efek senyawa nitrogen harus diobservasi hanya dengan gas oil dimana senyawa tersebut berada. Konsentrasi senyawa sulfur khususnya dan senyawa nitrogen yang tersisa harus menjadi pertimbangan dalam *deep desulfurization*. Selain itu, reaktivitas senyawa nitrogen dalam proses HDS juga harus diperhitungkan.

Tujuan dari riset ini adalah untuk mengevaluasi efek nitrogen pada *deep HDS* gas oil. Disini, reaktivitas HDS dari *gas oil* dan minyak bebas senyawa nitrogen telah dibandingkan pada suhu 340°C, tekanan 50kg/cm² (tekanan hidrogen awal) pada serangkaian katalis sulfida NiMoS dan CoMoS. Reaktivitas senyawa nitrogen dalam desulfurisasi juga menjadi perhatian pada setiap tahap reaksi. Efek pemisahan senyawa nitrogen dan peranan katalis HDS *gas oil* dan senyawa sulfurnya masing-masing juga dibahas.

2. EKSPERIMENTAL

2.1. Sampel Gas Oil

Minyak yang dipakai dalam studi ini adalah minyak solar (*Gas oil*) dan minyak bebas senyawa nitrogen. Beberapa karakteristik gas oil yang mewakili diringkas dalam Tabel 1. Katalis yang dipakai adalah katalis komersial NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃. Katalis tersebut dipresulfidasi dengan H₂S (5vol%) pada suhu 360°C selama 2 jam.

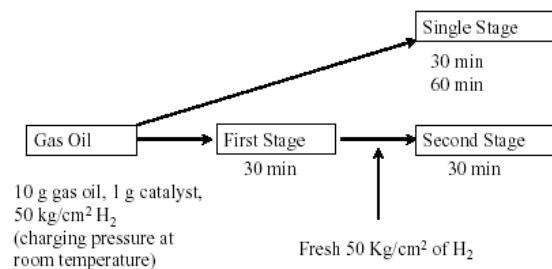
Tabel 1. Komposisi minyak sampel

	Gas Oil (GO)	N free GO (NF-GO)
Karbon (wt%)	85.95	86.08
Hidrogen (wt%)	12.30	12.3
Sulfur (wt %)	1.64	1.6
Nitrogen (ppm)	300	0

2.2. Hydrotreatment

Hydrotreatment gas oil dilaksanakan dalam reaktor autoclave 100 ml dilengkapi dengan titik pengambilan sampel. HDS Gas oil (10g) dilakukan pada suhu 340°C dengan tekanan hidrogen awal 50 kg/cm². Proses tersebut dilakukan dengan konfigurasi reaksi tunggal dan dua tahap seperti terlihat pada Gambar 1. Waktu pemanasan untuk temperatur reaksi adalah 40 menit. Kecepatan agitator 1000 rpm. Waktu reaksi untuk reaksi satu tahap adalah 30 dan 60 menit, setelah tercapainya temperatur reaksi, sedangkan reaksi dua tahap meliputi reaksi 2 kali 30 menit. Sesudah reaksi tahap satu, reaktor didinginkan secara cepat pada suhu ruang

selama 5 menit. Tahap kedua dioperasikan sesudah dilakukan penyegaran atmosfer reaksi dengan H₂ pada suhu ruang.



Gambar 1. Konfigurasi proses hidrodesulfurisasi

2.3. Analisis Umpam dan Produk

Karbon, sulfur dan nitrogen dalam gas oil dimonitor dengan Gas chromatography menggunakan detektor emisi atom (GC-AED).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

3.1. Analisis Umpam Gas Oil

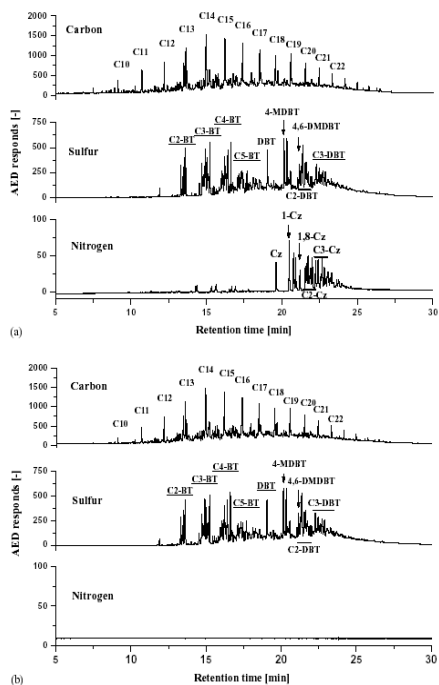
Gambar 2 mengilustrasikan chromatogram karbon, sulfur dan nitrogen dari umpam gas oil (GO) dan turunannya yang bebas senyawa nitrogen (NF-GO). Pada dasarnya GO terdiri dari hidrokarbon parafinik (Gambar 2a). Senyawa sulfur ditemukan dalam GO adalah alkylbenzothiophene (BTs) dan dibenzothiophenes (DBT). Sejumlah besar 4-DBT, 4,6DMDBT dan 4,6,X-TMDBT ditemukan dalam minyak. Kebanyakan senyawa nitrogen dalam minyak adalah bukan senyawa *non-basic* seperti carbazole (Cz) monomethylated carbazoles (C1-Cz) dan dimethylated carbazoles (C2-Cz).

3.2. Reaktivitas GO dan NF-GO terhadap Katalis NiMo/Al₂O₃

Gambar 3 membandingkan reaktivitas GO dan NF-GO terhadap NiMo/Al₂O₃. Setelah 30 menit proses *hydrotreatment*, kandungan sulfur menjadi 2245 dan 1097 ppm, seperti terlihat pada Gambar 3b. Perpanjangan waktu reaksi menjadi 60 menit meningkatkan secara signifikan HDS kedua jenis minyak, kandungan sulfur masing masing menjadi 901 dan 260 ppm. Adanya pengaruh senyawa nitrogen terhadap katalis NiMo telah diamati pada tahap ini.

Pada tahap kedua dengan pembaharuan hidrogen mampu meningkatkan HDS lebih lanjut dari kedua jenis minyak, masing-masing kandungan sulfur direduksi sampai 349 dan 129 ppm. Dalam hal ini jelas bahwa penghilangan

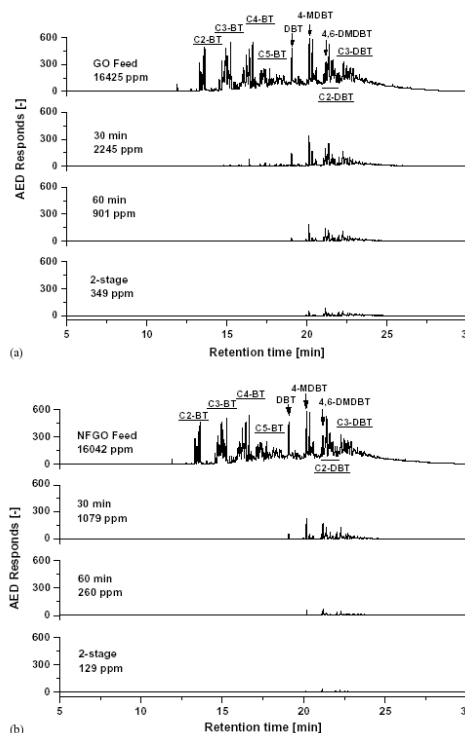
nitrogen mampu meningkatkan desulfurisasi secara nyata terhadap katalis NiMo/Al₂O₃ pada setiap tahap reaksi. Efek yang menguntungkan dari penghilangan H₂S pada tahap kedua juga terlihat secara nyata pada katalis ini.



Gambar 2. Kromatogram GC-AED dari sampel GO dan NF-GO

3.3. Reaktivitas Senyawa Sulfur pada GO dan NF-GO terhadap NiMo/Al₂O₃

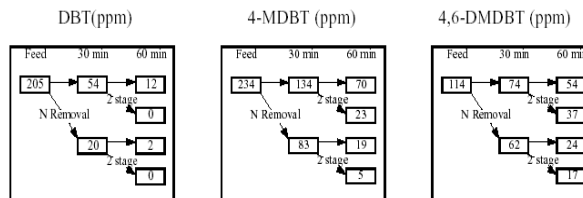
Sejumlah senyawa sulfur refractory seperti DBT dan 4-MDBT yang terdapat dalam GO awal dan NF-GO masih tersisa dalam produk HDS sesudah 60 menit waktu reaksi baik pada proses hidrogenasi satu tahap maupun dua tahap. Gambar 4 mengilustrasikan reaktivitas secara kuantitatif dari DBT, 4-MDBT dan 4,6-DMDBT dalam proses *hydrotreatment* satu tahap dan dua tahap terhadap katalis NiMo/Al₂O₃ dikeringkan dengan sodium sulfat anhidrat. Sesudah pelarut dihilangkan dari ekstrak melalui penguapan, residu diberi label sebagai basic fraction (GO-B).



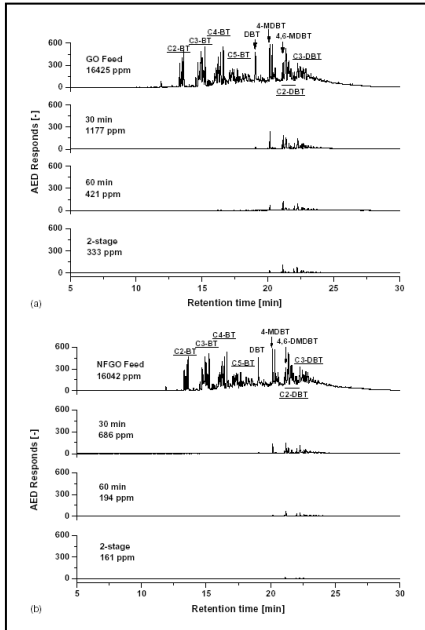
Gambar 3. Kromatogram HDS GO dan NF-GO pada NiMo/Al₂O₃

3.4. Reaktivitas HDS Dari GO & NF-GO terhadap Katalis CoMo/Al₂O₃

Gambar 5 membandingkan HDS dari kedua jenis minyak terhadap katalis CoMo/Al₂O₃. Reaksi satu tahap selama 60 menit menghilangkan sebanyak-banyaknya BTs dan DBTs dalam GO, meninggalkan senyawa sulfur *refractory* seperti 4-MDBT, 4,6-DMDBT dan 4,6,X-TMDBT. Kadar sulfur mencapai 421 ppm dengan proses satu tahap dan 333ppm sulfur dengan proses dua tahap. NF-GO adalah jauh lebih reaktif, mencapai 194ppm sulfur dengan proses satu tahap dan 161 ppm sulfur dengan proses dua tahap.



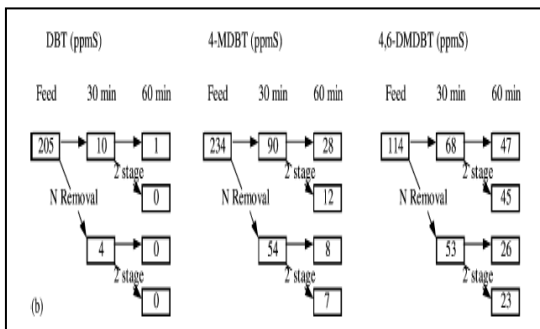
Gambar 4. Reaktivitas senyawa sulfur terhadap katalis NiMo/Al₂O₃



Gambar 5. HDS GO dan NF-GO pada CoMo/Al₂O₃

3.5. Reaktivitas Senyawa Sulfur dalam GO dan NF-GO terhadap CoMo/Al₂O₃.

Gambar 6 merupakan ringkasan reaktivitas dari berbagai jenis sulfur dengan katalis CoMoS. Seluruh DBT telah berhasil dihilangkan melalui reaksi satu tahap selama 60 menit berlangsung dengan menggunakan kedua jenis katalis CoMo/Al₂O₃. Lebih banyak 4-MDBT dan 4,6-DMDBT juga dihilangkan dengan katalis CoMo/Al₂O₃ dibandingkan katalis NiMo/Al₂O₃ pada tiap tahap dari konfigurasi *hydrotreatment* yang berlangsung. Aktifitas katalis CoMo/Al₂O₃ ternyata lebih kecil dibandingkan katalis NiMo/Al₂O₃ untuk HDS dari 4,6-DMDBT. Katalis NiMo/Al₂O₃ tampaknya lebih aktif untuk HDS dari senyawa sulfur *refractory* pada kondisi bebas H₂S



Gambar 6. Reaktivitas senyawa sulfur terhadap katalis CoMo/Al₂O₃

3.6. Reaktivitas Senyawa Nitrogen terhadap Katalis NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃

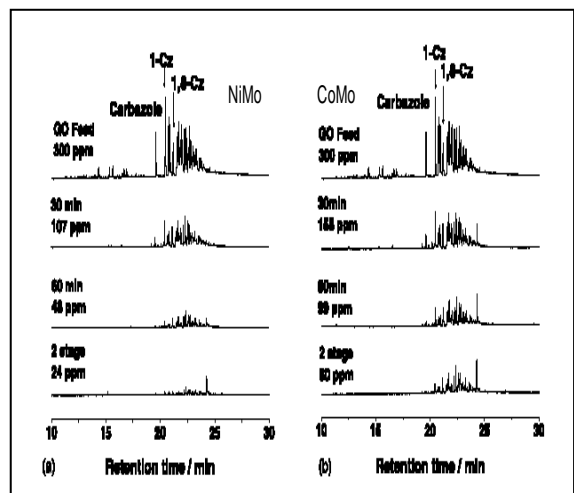
Gambar 7 memberikan ilustrasi hasil chromatogram nitrogen dari GO sesudah berlangsung reaksi HDS secara bertahap dengan katalis NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃. Studi ini mengidentifikasi 29 jenis carbazoles, mono-, di- dan trimethyl-carbazoles yang terkandung dalam umpan GO seperti terlihat pada Gambar 10. Pada dasarnya tingkatan reaktivitas tidak berbeda terhadap kedua jenis katalis. Carbazole menjadi jenis paling reaktif, yang mengalami denitrogenasi secara sempurna dengan reaksi satu tahap selama 60 menit. Grup methyl yang tersubstitusi menghambat reaktivitas HDN.

Secara spesifik trimethyl-carbazole (1,4,8-Cz, 1,5,7-Cz) adalah sangat bersifat *refractory*.

Reaktivitas jenis-jenis methyl-carbazoles diringkaskan sebagai berikut:

- Jumlah grup methyl:
Cz>C1-Cz>C2-Cz>C3-Cz>C4-Cz
- Diantara monomethyl-carbazoles:
3-Cz>4-Cz>2-Cz.1-Cz
- Diantara dymethyl-carbazoles:
2,3-Cz>1,4-Cz, 1,5-Cz>1,8-Cz
- Diantara trimethyl-carbazoles:
1,4,5-; 2,3,5-; 2,3,6-Cz>3,4,6-Cz>1,5,7-Cz>1,4,8-Cz

Beberapa posisi khusus grup methyl lebih bersifat melemahkan dibandingkan lainnya meskipun jauh lebih kecil dibandingkan yang ditemukan pada HDS dari DBT teralkilasi. Posisi 1 dan 8 tampak secara sangat signifikan lebih rendah reaktivitasnya senyawa carbazole.



Gambar 7. HDN Go terhadap NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃

4. KESIMPULAN

Studi ini berusaha untuk menjelaskan efek menghambat senyawa nitrogen pada proses HDS dengan umpan GO dengan membandingkan reaktivitas GO dan yang dengan NF-GO melalui pemakaian katalis NiMo dan CoMo. Efek menghambat senyawa nitrogen ditemukan bervariasi tingkatannya, merefleksikan terdapatnya berbagai faktor seperti jenis inhibitor lainnya, sifat alami katalis rasio inhibitor/substrat, yang bervariasi berdasarkan tingkat berlangsungnya reaksi.

Efek penghilangan nitrogen meningkat secara lebih berarti dibandingkan apabila dengan metode penambahan hidrogen *segar* pada katalis NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃. Desulfurisasi senyawa sulfur aktif menimbun H₂S di dalam autoclave, yang menghambat desulfurisasi senyawa sulfur yang kurang reaktif. Sifat menghambat yang kuat oleh H₂S harus diperhitungkan ketika pembahasan adanya hambatan oleh senyawa nitrogen dilakukan.

Efek menghambat senyawa nitrogen kompetitif dengan yang dari H₂S untuk HDS. Penghilangan nitrogen dalam HDS gas oil (GO) efektif baik pada tahap kesatu maupun tahap kedua, tetapi menjadi lebih efektif dengan pembaharuan atmosfer pada tahap kedua atau dengan memperpanjang waktu reaksi.

Kombinasi penghilangan nitrogen dan perubahan H₂ pada tahap kedua amat efektif untuk HDS pada kedua katalis. Katalis NiMo/Al₂O₃ menunjukkan aktifitas lebih besar dibanding CoMo/Al₂O₃. Konsentrasi H₂S yang sedemikian tinggi tidak akan membunuh aktifitas hidrogenasi dari NiMoS-2 pada kondisi yang digunakan. Sesungguhnya, senyawa nitrogen *basic* yang pertama dihilangkan dan carbazoles secara perlahan tereliminasi pada kondisi proses yang digunakan.

DAFTAR PUSTAKA

- Kabe, T., Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, Q. Zhang, 2001. Appl. Catal. A 209 (2001) 237
- Ma, X., K. Sakanishi, I. Mochida, 1996. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996) 2487.
- Whitehurst, D.D., T. Isoda, I. Mochida, 1998. Adv. Catal. 42 (1998) 45.
- Whitehurst, D.D., K.G. Knudsen, I.V. Nielsen, P. Wiwel, P. Zeuthen, 2000. Preprint. Div. Petrol. Chem. ACS 45 (2000) 367.
- Zeuthen, P., K.G. Knudsen, D.D. Whitehurst, et al. 2001. Today 65 (2001) 307.