

KARAKTERISASI SECARA RINCI SENYAWA HETEROATOM DALAM FRAKSI RINGAN MINYAK BATUBARA TANITO HARUM DAN PRODUK MINYAK HASIL *HYDROTREATMENT*

Sri Djangkung Sumbogo Murti dan Lambok Hilarius Silalahi

Pusat Teknologi Pengembangan Sumber Daya Energi
BPPT Gedung II Lantai 22 Jl MH Thamrin 8 Jakarta 10340
E-mail: sumbogomurti@webmail.bppt.go.id

Abstract

Heteroatom compounds contained in coal oil Tanito Harum both before and after hydrotreatment were identified using a gas feed chromatography with atomic emission detector (GC AED). Alkylated dibenzothiophenes benzothiophenes and sulfur compounds were found to be dominant in the original fraction, his whole successfully removed through hydrotreatment process on the condition of 350oC, 10 MPa, and 60 min. Alkylated anilines, quinoline, indoles, and carbazoles found in the original oil as nitrogen compounds. Two types of specific nitrogen compounds persist for hydrotreatment process underway and identified respectively as C₁₁H₂₀N and C₁₄H₂₃N, based on the ratio of the element is calibrated by GC-AED and the molecular weight was measured by GC-MS (mass spectrometry). The empirical formula is very similar to such C₁₁H₁₉N and C₁₄H₂₃N, were detected by MS and NMR after concentrated by extraction. Some sulfur compounds present in non-aromatic fraction, while all nitrogen compounds are completely concentrated in the aromatic fraction after separation by conventional chromatographic columns. There was also alkylated phenols, benzofurans and dibenzofurans were found as typical oxygen compounds in the oil.

Kata Kunci: *limonite catalyst; coal liquefaction, catalytic hydrotreating, liquefied coal oil, gas oil fraction, cetane index, octane number,*

1. PENDAHULUAN

Pencairan batubara telah diharapkan sejak lama menjadi alternatif suplai bahan bakar minyak transportasi untuk mengurangi ketergantungan pada produk petroleum, karena minyak bumi mungkin sudah tidak dapat lagi memenuhi peningkatan kebutuhan manusia di masa mendatang (Mochida, I., et al, 1998).

Produk minyak dari batubara (CLO) dengan kisaran dari fraksi naphta sampai gas oil (GO) cenderung mengandung lebih banyak heteroatom seperti nitrogen dan oksigen dibandingkan dengan produk sejenis dari petroleum (Yanai S, Komatsu N, Shimasaki K, 1998). Kandungan heteroatom yang lebih tinggi berpotensi serius menghasilkan polutan dan ketidakstabilan selama penyimpanan. Lebih lanjut, senyawa nitrogen dapat berperan sebagai *inhibitor* dan bersifat meracuni katalis dalam proses hydrodesulfurization (HDS), dimana

NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ biasa dipakai sebagai katalis (Albro, T.G., et al, 1993; Dorbon, M.,1984; Fathoni, A.Z.,et al,1992; Schmichitter, J.M. et al, 1980).

Penting sekali melakukan karakterisasi senyawa yang mengandung heteroatom dalam minyak batubara untuk dapat menjelaskan peranan dan sifat-sifatnya selama penyimpanan dan proses *hydrotreatment*. Jenis senyawa nitrogen dan sulfur dalam fraksi naphta dan gas oil dari petroleum telah berhasil dianalisa dengan GC-AED (gas chromatography yang dilengkapi dengan detektor emisi atom) akan tetapi sangat sedikit literatur yang melaporkan tentang senyawa nitrogen secara rinci dalam minyak batubara (CLO) (Shin S. et al, 2001; Sumbogo Murti SD., et al, 2000; Mochida I., 2001; Omori K., et al, 2001). Dalam studi ini, senyawa-senyawa yang mengandung heteroatom (sulfur, nitrogen, dan oksigen) dalam fraksi gas oil (GO)

yang dihasilkan dari batubara Tanito Harum (TH) diidentifikasi dengan alat GC-AED. Instrumen ini sangat berguna untuk menganalisis elemen-elemen yang terkandung dalam petroleum maupun minyak baru bara. Selain itu alat ini juga menjadi fasilitas yang amat bermanfaat untuk memonitor reaksi-reaksi *hydrotreatment* [hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydro-deoxygenation (HDO)] secara simultan.

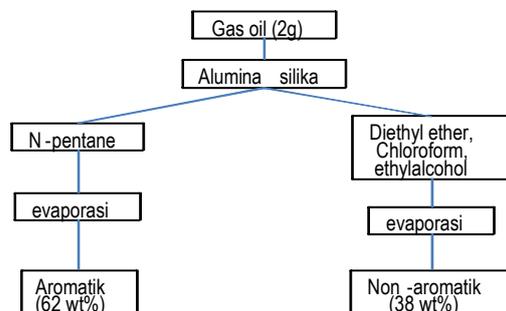
2. EKSPERIMENTAL

2.1. Minyak Batubara (*Coal Liquid Oil*)

Fraksi gas oil (GO) dalam studi ini diturunkan dari batubara Tahito Harum, batubara sub-bituminous dari daerah Kalimantan Timur, Indonesia yang disuplai oleh New Energy and Industrial Technology Development Organization (NEDO), Japan, dari pilot plant pencairan batubara kapasitas 150 tpd. Produk *hydrotreated* diperoleh dari pilot plant *upgrading* NEDO kapasitas 40 tpd.

2.2. Fraksinasi Aromatik Dan Fraksi Non-Aromatik

Fraksi aromatik dan non-aromatik dalam gas oil (GO) difraksinasi dengan glass column chromatography menurut ASTM D-2549. Sebanyak 2 g gas oil dituangkan ke kolom gelas chromatoprafy yang telah diisi dengan gel alumina dan silika yang sudah diaktivasi. Kemudian, pelarut non aromatik dari jenis n-pentana ditambahkan ke dalam kolom untuk mengelusi fraksi non-aromatik. Setelah seluruh fraksi non-aromatik berhasil dielusikan, fraksi aromatik secara ebrtahap dielusikan dengan penambahan diethyl ether, chloroform, dan ethyl alcohol. Pelarut yang digunakan sebagai eluent kemudian akan dihilangkan seluruhnya dengan proses penguapan untuk mendapatkan kembali fraksi aromatik (GO-A) dan non-aromatik (GO-NA) secara terpisah. Skema fraksinasi dan



hasilnya dari tiap fraksi diilustrasikan pada Gambar 1.

Gambar 1. Skema fraksinasi senyawa aromatik dan non-aromatik

2.3. Fraksinasi Basic Nitrogen dan Fraksi Non-Basic Nitrogen

Fraksi basic nitrogen dan non basic nitrogen dalam gas oil dipisahkan dengan ekstraksi asam menggunakan asam sulfat seperti terlihat pada Gambar 2. Sekitar 30 g gas oil dilarutkan dalam 50 ml n-hexana. Larutan diekstraksi sebanyak 3 kali dengan 30 ml larutan asam sulfat 10%, dan kemudian dengan 30 ml larutan asam sulfat 20%.

Hasil ekstrak (fase air) digabungkan dan dicuci dengan 30 ml dichloromethane yang dilanjutkan dengan pencucian sebanyak 2 kali dengan 30 ml hexane. Larutan ekstrak harus mempunyai pH 12-13 yang dicapai dengan penambahan pellet sodium hidroksida pada suhu

	C ^a	H ^a	N ^a	(S + O) ^b
GO	86.88	9.71	0.82	2.79
GO-A	81.93	8.23	2.08	7.76
GO-NA	88.97	10.68	0	0.35
GO-B	78.73	8.41	8.52	4.34
GO-NB	85.45	9.66	0.49	4.4
HGO	87.36	12.45	78 ^c	0.18

GO, gas oil; GO-A, gas oil aromatic fraction; GO-NA, gas non-aromatic fraction; GO-B, gas oil basic fraction; GO-NB, gas oil non-basic fraction; HGO, hydrotreated gas oil fraction.

^a wt%.

^b Differences.

^c ppm.

kamar dalam bak air es. Senyawa dasar kemudian diregenerasi dengan melakukan ekstraksi sebanyak 3 kali menggunakan dichlormethane 20%. Ekstrak dichlormethane dicuci dengan 50 ml air, dan kemudian dikeringkan dengan sodium sulfat anhidrat. Sesudah pelarut dihilangkan dari ekstrak melalui penguapan, residu diberi label sebagai basic fraction (GO-B).

Tabel 1. Analisa elemen minyak batubara

2.4. Gas Chromatografi Dengan Detektor Emisi Atom (GC-AED)

Gas Chromatografi Hewlett-Packard (HP6890), yang dipadukan dengan detektor emisi atom (G2350A) digunakan dalam studi ini. Kolom pemisahan yang digunakan adalah HP-1MS (diameter dalam: 0.32mm dan panjang: 30m) yang mana permukaannya dilapisasi dengan *cross-linked methylsiloxane* dengan ketebalan 0.1 mikron.

Spektra karbon 179 dan 486 nm, nitrogen 174 dan 388 nm, oksigen 171 nm, dan hidrogen 496 nm dipakai untuk membuktikan tingkat selektifitasnya yang tinggi dan resolusi untuk masing-masing elemen. Kondisi sampel gas chromatografi dan detektor emisi atom dicantumkan dalam Tabel 2. Sampel cairan 1 mikroliter diinjeksikan 2 kali untuk setiap sampel. Injeksi pertama untuk oendeteksian karbon,

sulfur dan nitrogen, dan yang kedua untuk oksigen secara berurutan. Hidrogen (>99.9999%) digunakan untuk reagen utama gas untuk kedua jenis analisa. Oksigen (>99.9999%) dan methane murni (>99.9999%) ditambahkan untuk analisa awal sedangkan methane 10% dalam nitrogen (bebas oksigen) untuk analisa akhir. HP AED ChemStation digunakan untuk mengontrol GC-AED dan untuk melakukan akuisisi data dan integrasi peak.

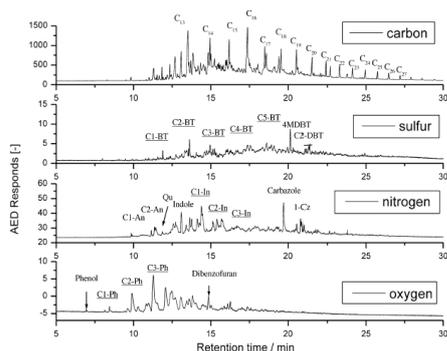
Rasio atom C, H dan N dalam senyawa nitrogen refraktori dikalibrasi dengan rasio atom C (179nm) terhadap N (174 nm) dengan menggunakan carbazole sebagai senyawa model, dan rasio atom C (496 nm) terhadap N (486 nm) menggunakan n-decane sebagai senyawa model, masing-masing secara terpisah.

3. HASIL dan PEMBAHASAN

3.1. Identifikasi Fraksi Gas Oil Dalam Minyak Batubara

Gambar 3 terlampir menunjukkan chromatogram karbon, nitrogen dan oksigen dari fraksi-fraksi gas oil. Rangkaian spike peak dalam chromatogram karbon diidentifikasi sebagai hidrokarbon aromatik parafinik dan alkil (alkylated) (cincin satu sampai 3), yang terdiri dari C₁₁ (jumlah karbon) sampai C₂₈. Senyawa yang mengandung sulfur umumnya berupa alkylated benzothiophenes (BT) dan dibenzothiophenes (DBT).

Telah diketahui bahwa kandungan senyawa sulfur refraktori seperti 4-methyl-dibenzothiophene (4MDBT) dan 4,6-dimethyl-dibenzothiophene (4,6DMDBT) tidak sebanyak yang terdapat dalam fraksi gas oil yang diturunkan dari petroleum.



Gambar 3. Kromatogram dari GO (GC-AED)

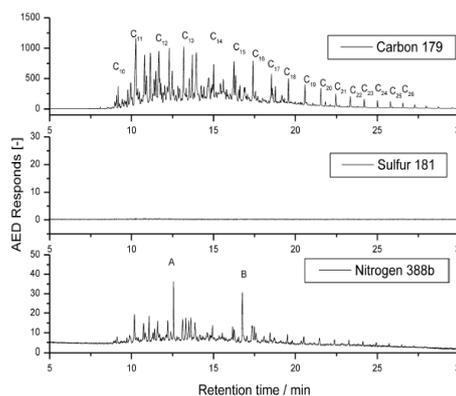
Alkylated anilines, quinoline, indoles (In), carbazoles (Cz) ditemukan sebagai senyawa-senyawa utama yang mengandung nitrogen. Diperkirakan alkylated anilines diperoleh sebagai produk antara (*intermediate*) selama reaksi

pencairan batubara pada kondisi suhu dan tekanan hidrogen tinggi, karena sangat jarang ditemukan di dalam batubara yang baru ditambang. Selain senyawa sulfur dan nitrogen, senyawa oksigen dapat dideteksi dengan GC AED dengan spektra oksigen 171 nm, yang diidentifikasi sebagai alkylated phenol, benzofuran, dan dibenzofuran.

Chromatogram karbon, sulfur dan nitrogen dari GO-A dan GO-NA masing-masing dapat dilihat pada Gambar 4. GO-NA sebagian besar mengandung parafin, sedangkan GO-A terdiri dari senyawa-senyawa cincin tunggal, ganda dan rangkap tiga. Sebaliknya *senyawa* yang mengandung nitrogen secara sempurna terkonsentrasi dalam GO-A. Chromatogram karbon, sulfur dan nitrogen dari GO-B dan GO-NB masing-masing diilustrasikan pada Gambar 5. Senyawa sulfur tidak ditemukan dalam GO-B, terdapat kekhususan dalam GO-NB. Fraksi basic, yang diekstraksi dengan asam sulfuric, ditemukan terutama pada kisaran titik didih lebih rendah.

3.2. Identifikasi Gas Oil Hasil Hydrotreatment

Chromatogram HGO, fraksi gas oil hasil *hydrotreated* dapat dilihat pada Gambar 6. Proses hydrotreatment dapat menghilangkan seluruh *senyawa* sulfur pada kondisi ini sedangkan senyawa nitrogen sebagian tetap tertinggal di dalam HGO. Senyawa nitrogen yang masih ada setelah *hydrotreatment* pada dasarnya sama dengan senyawa yang ditemukan dalam umpan, hal ini menunjukkan tingkat reaktivitas yang lebih rendah dibanding senyawa sulfur



Gambar 6. Kromatogram GC-AED dari HGO

Bagaimanapun hanya terdapat sedikit *peak* dari senyawa nitrogen yang diamati secara khusus dalam HGO. Dua *peak* A dan B dideteksi memakai spektra nitrogen 388 nm untuk resolusi yang lebih tinggi dengan GC-AED. Diperkirakan

keduanya adalah senyawa-senyawa yang mengandung nitrogen dari proses *hydrotreatment* yang dihasilkan sebagai produk antara (intermediate), yang mana reaktivitas penghilangan nitrogennya amat rendah. Berdasarkan rasio elemen C, H dan N yang terkalibrasi dalam senyawa-senyawa nitrogen menggunakan dua model senyawa untuk penghitungan secara akurat rasio atom C terhadap N dan C terhadap H, komposisi molekulnya masing-masing adalah $C_{11}H_{20}N$ dan $C_{14}H_{23}N$. Berat molekulnya juga diukur dengan GC-MS untuk memastikan rumus $C_{11}H_{19}N$ dan $C_{14}H_{23}N$, yang ditentukan dengan gas chromatography. Modifikasi GC-AED harus dapat menunjukkan bahwa deteksi secara kuantitatif setiap atom molekul hidrokarbon dapat menginformasikan rumus molekul yang mengandung heteroatom yang tidak diketahui di dalam produk minyak.

4. PEMBAHASAN

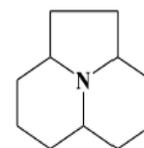
GA-AED telah terbukti merupakan alat yang sangat berguna untuk identifikasi senyawa-senyawa dalam minyak batubara. Atom-atom karbon, sulfur dan nitrogen dapat diukur secara simultan dalam satu injeksi pada sensitifitas dan resolusi tinggi. Senyawa oksigen dapat juga diidentifikasi dengan injeksi lainnya pada kondisi berbeda dari pengukuran dengan GC-AED. Senyawa sulfur yang utama dalam gas oil terutama alkylated benzothiophenes dan dibenzothiophenes. Senyawa sulfur refraktori seperti 4-methyl- dan 4,6-dimethyl-dibenzothiophenes juga ditemukan dalam fraksi gas oil, akan tetapi, kandungannya masing-masing sekitar 5 dan 3 ppm, yang jauh lebih rendah dibandingkan fraksi turunan petroleum. Sebagai senyawa nitrogen yang utama, alkylated anilines, quinolines, indoles dan carbazoles ditemukan dalam gas oil.

Senyawa ini ditemukan hanya dalam fraksi aromatik bersama dengan hidrokarbon aromatik. Karena turunan acridine tidak terkandung dalam senyawa *basic nitrogen*, diperkirakan komponen ini sudah terkonversi menjadi alkylated anilines dan quinolines selama reaksi pencairan batubara. Sebagai senyawa nitrogen yang utama, untuk non-basic seperti alkylated carbazoles dapat diidentifikasi pada retensi waktu yang lebih panjang.

5. KESIMPULAN

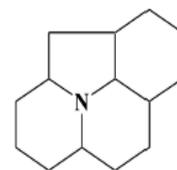
Senyawa nitrogen yang tersisa setelah proses *hydrotreatment* diidentifikasi untuk menjelaskan reaktifitasnya pada *secondary catalytic hydrotreatment*. Beberapa reaksi antara dalam HDN ditemukan dalam studi ini. Ditemukan

beberapa senyawa nitrogen yang utama dalam produk, akan tetapi, tidak terdapat dalam fraksi gas oil semula. Rumusnya diperkirakan masing-masing sebagai $C_{11}H_{20}N$ dan $C_{14}H_{23}N$, dengan mengkalibrasi rasio atom C, H dan N menggunakan GC-AED. Struktur molekulnya ditentukan dengan analisis secara ekstensif menggunakan pengukuran NMR dan IR selain GC-MS, hasilnya sudah dipublikasi seperti yang terlihat pada Gambar 7 (Omori K, 2001).



Decahydro-pyrrolo[2,1,5-de]quinolizine

$C_{11}H_{19}N$
Exact mass 165.28
Mol. Wt: 165.28
C 78.94, H 11.59, N 8.47



Tetradecahydro-9b-aza-cyclopenta[def]phenanthrene

$C_{14}H_{23}N$
Exact Mass: 205.18
Mol Wt: 205.34
C 81.89, H 11.29, N 6.82

Gambar 7 Formula senyawa nitrogen *refractory*

Kesulitan dalam menghilangkan nitrogen disebabkan lokasi atom N yang terdapat di pusat cincin. Hidrogenasi dari cincin sekitarnya tidak akan membantu banyak pada pemecahan ikatan C-N. Ini menjadi permasalahan dasar minyak batubara dalam usaha mereduksi kandungan nitrogennya.

DAFTAR PUSTAKA

- Albro TG, Dreifuss PA, Wormsbecher RF. HRC CC 1993;16:13–17.
- Dorbon M, Ignatiadis I, Schmitter JM, Arpino P, Guichon G, Toulhoat HA. Fuel 1984;63:565–570 Mochida I, Sakanishi K, Suzuki N, Sakurai M, Tsukui Y, Kaneko T. Catalyst Surv Jpn 1998;2:17–30.
- Fathoni AZ, Batts BD. Energy and Fuels 1992;6:681–693.

Mochida I, Sumbogo Murti SD, Choi KH, Korai Y, Sakanishi K, Okuma O. Proceedings of the Coal Science Meeting in Japan (Sendai), 2001, p. 107–110.

Omori K, Sato H, Miyata Y, Yanai T, Aramaki T, Sugimoto Y, Sakanishi K, Sumbogo M, Mochida I. Proceedings of the Coal Science Meeting in Japan (Sendai), 2001, p. 119–122

Quimby V, Giarrocco J, McCleary KA. HRC CC 1993;15:705–709.

Schmichter JM, Vajta Z, Arpino PJ. Advances in organic geochemistry, 1979. Oxford: Pergamon Press; 1980. p. 67–76.

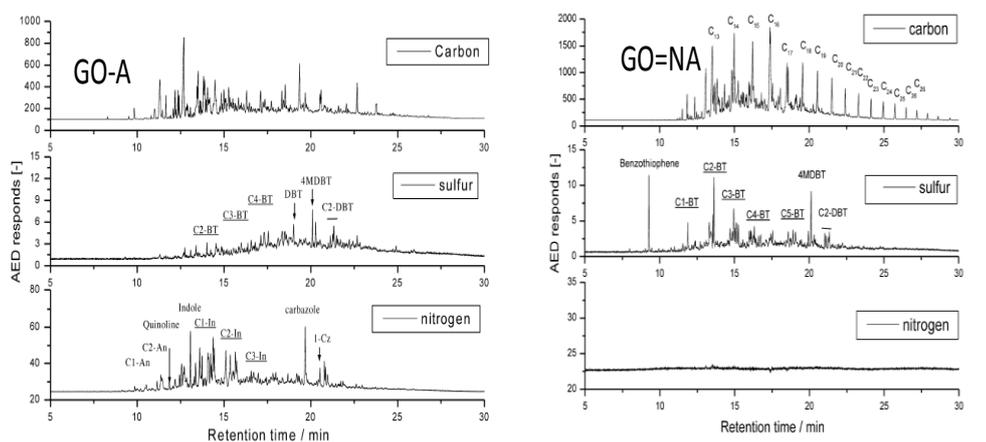
Shin S, Sakanishi K, Mochida I, Grudowski DA, Shinn JH. Energy and Fuels 2000;14:539–544.

Shin S, Yang H, Sakanishi K, Mochida I, Grudowski DA, Shinn JH. Appl Cat 2001;205:101–108.

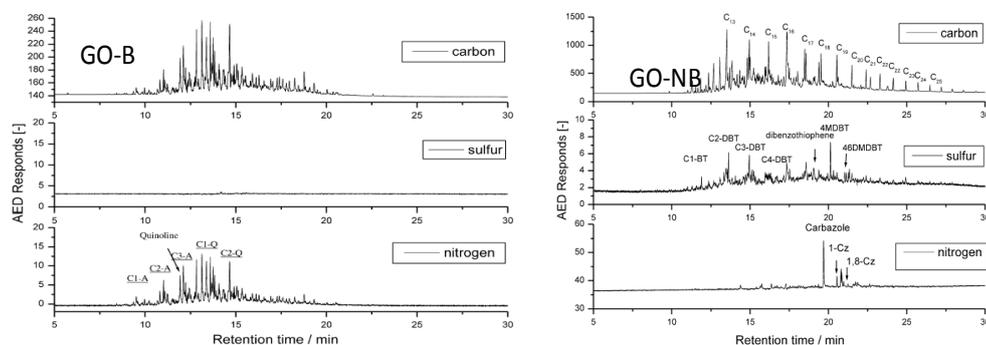
Sumbogo Murti SD, Sakanishi K, Mochida I. Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, Washington DC 2000;45(4): 860–864

Whitehurst DD, Isoda T, Mochida I. Adv. Catal. 1998;42:345–471.

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



Gambar 4. Kromatogram GC-AED dari fraksi GO-A dan GO-NA



Gambar 5. Kromatogram GC-AED dari fraksi GO-B dan GO-NB