

UPGRADING KATALITIK DISTILAT MINYAK BATUBARA BANKO SELATAN DENGAN KATALIS NiMo SULFIDA

SD Sumbogo Murti dan Hartiniati

Pusat Pengembangan Teknologi Sumberdaya Energi TIEM – BPPT

Gedung BPPT II Lt. 22 Jl. MH. Thamrin No. 8 Jakarta

E-mail: sumbogomurti@yahoo.com

Abstract

Catalytic hydrotreatment of South Banko coal liquid (SBCL) middle distillate (b.p. 300 – 420 °C) was performed over NiMo sulfides catalysts. The hydrotreatment was conducted in an autoclave of 50 ml capacity under the conditions of 340 – 420 °C, 60 and 120 min and initial hydrogen pressure of 5 – 10 MPa. The hydrotreatment reduced the contents of all heteroatom species (S, N and O). Sulfur species were easiest to be removed, while nitrogen species were most refractory. Reactivities of some representative heteroatom species were measured to find the refractory species in coal liquid by GC-AED. Carbon supported catalyst was compared to alumina supported one confirming its higher activity for hydrodesulfurization, hydrodenitrogenation and hydrodeoxygenation.

Kata kunci: coal liquid, middle distillate, Katalis NiMo, hydrotreatment, heteroatom, GC-AED, hidrodesulfurisasi, hidroleksigenasi, hidrodennitrogenasi

1. PENDAHULUAN

Suplai minyak mentah ringan dunia yang semakin menurun, menyebabkan perhatian yang lebih besar diberikan untuk pengilangan minyak berat (minyak batubara, *shale oil*, residu vakum, *tar sand* dll) menjadi produk yang lebih ringan dan bernilai tinggi. Minyak berat dan/atau distilat minyak batubara mengandung heteroatom sulfur, nitrogen dan oksigen dalam konsentrasi tinggi [J.G. Speight et.al., 1990; S. Yanai, et.al., 1998] dan beberapa diantaranya dipercaya menjadi spesies yang sulit dihilangkan selama *hydrotreatment* [S.D. Sumbogomurti, et.al., 2000]. Penghilangan heteroatom ini dibutuhkan sebelum digunakan sebagai umpan untuk kilang yang ada karena unsur-unsur ini adalah sumber polusi udara selama pembakaran dan menyebabkan deaktivasi beberapa katalis untuk pengilangan dan *cracking*.

Heteroatom, khususnya S, N dan O, dalam cincin aromatik membutuhkan katalis Ni-Mo, Co-Mo atau Ni-W tersulfidasi untuk menghilangkannya sampai tingkat yang ditetapkan dalam pengilangan minyak bumi. Sulfur dihilangkan secara langsung dengan katalis menjadi bentuk H₂S, meskipun secara halangan sterik senyawa S sulit dihilangkan kecuali jika terjadi hidrogenasi cincin aromatik

yang berdekatan untuk melepaskan halangan [X. Ma, et.al., 1994 ; M. Houlla, et.al., 1980]. Kebalikannya, denitrogenasi dan deoksigenasi membutuhkan hidrogenasi sempurna dari cincin aromatik karena kuatnya ikatan C-N dan C-O [L.D. Rollman, 1977 ; M.J. Girgis, et.al., 1991]. Dalam kajian ini, *hydrotreatment* distilat tengah SBCL dilakukan dengan katalis komersial NiMo/Al₂O₃. Katalis NiMo dengan *support* karbon diibuat di laboratorium dan digunakan untuk *hydrotreatment* untuk membandingkan aktivitas katalis. Lebih jauh, reaktivitas senyawa sulfur, nitrogen dan oksigen pada *hydrotreatment* dengan katalis NiMo komersial juga diteliti.

2. BAHAN DAN METODE

2.1. Umpan

Distilat yang digunakan dalam kajian ini diperoleh dari pencairan batubara Banko Selatan oleh Kobe Steel, Ltd., Jepang. Titik didih sampel adalah 300-420 °C, dan mengandung 664 ppm sulfur, 0.77 %berat nitrogen, 1.98 %berat oksigen. Distilat turunan batubara Banko Selatan (SCBD) diukur dengan sulfur *analyzer* dan analisis elemental sebelum dan setelah *hydrotreatment*.

2.2. Katalis

Katalis komersial NiMo/Al₂O₃ dan CoMo/Al₂O₃ digunakan untuk *hydrotreatment*. Katalis NiMo dengan *support* karbon (Ketjen Black; KB) dibuat di laboratorium dan digunakan untuk membandingkan aktivitas katalis. Katalis ini di presulfidasi dalam aliran 5% H₂S/H₂ pada 360 °C selama 2 jam sebelum reaksi.

2.3. Prosedur Hydrotreatment

Hydrotreatment SBCD dilakukan dalam autoklaf 50 ml berpengaduk magnetik. Rasio katalis terhadap umpan adalah 5 %berat dan umpan yang digunakan adalah 10 g. Umpan dan katalis dimasukkan bersama ke dalam autoklaf dan autoklaf dibilas dengan nitrogen 3x untuk menghilangkan udara dan kemudian diisi dengan hidrogen murni. Tekanan inisial hidrogen 5 MPa. Waktu reaksi dihitung dari titik dimana temperatur reaksi mencapai temperatur yang sudah ditentukan. Produk terhidrogenasi termasuk katalis diambil dari autoklaf dengan aseton. Produk cair kemudian dipisahkan dari katalis dengan filtrasi vakum. Setelah menghilangkan aseton dengan evaporasi, produk *hydrotreatment* dianalisa untuk menghitung tingkat *hydrotreatment* katalitik pada tingkat hidrodesulfurisasi (HDS), hidrogenitrogenasi (HDN) dan hidrodeoksigenasi (HDO). Analisa lebih jauh dilakukan dengan GC-AED untuk analisa kualitatif dan kuantitatif semua spesies heteroatom pada waktu yang sama.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Analisa ultimat minyak batubara hasil *hydrotreatment* dengan katalis NiMo/Al₂O₃ pada beberapa temperatur reaksi selama 60 dan 120 menit ditunjukkan pada tabel 1.

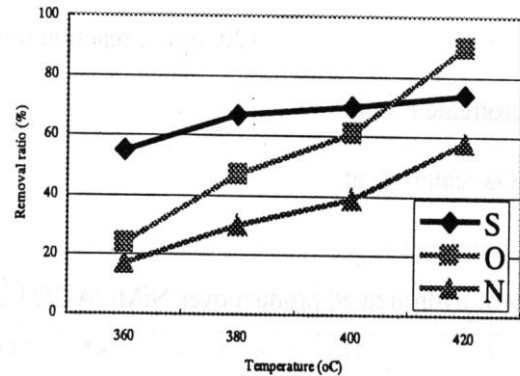
Tabel 1. Analisis elemental produk *hydrotreatment* dengan katalis NiMo/Al₂O₃

Conditions	C	H	N	S*	O (diff)	H/C
°C/min/MPa	87.89	9.29	0.77	664	1.98	1.27
360-60-5	88.28	9.41	0.69	491	1.57	1.28
380-60-5	88.29	9.59	0.59	338	1.50	1.30
400-60-5	88.51	9.67	0.57	336	1.22	1.31
420-60-5	88.61	9.72	0.54	263	1.10	1.32
360-120-5	88.33	9.48	0.66	297	1.50	1.29
380-120-5	88.57	9.82	0.54	218	1.05	1.33
400-120-5	88.76	9.97	0.47	201	0.78	1.35
420-120-5	88.85	10.61	0.32	173	0.20	1.43

Unit: wt%, *: ppm; diff.: difference

3.1. Pengaruh temperatur reaksi

Temperatur reaksi adalah salah satu variabel operasi yang paling penting yang mempengaruhi kinerja *hydrotreatment*. Untuk menentukan pengaruh temperatur reaksi pada *hydrotreatment* SBCD, variabel penelitian lain seperti jumlah katalis, waktu reaksi dan kecepatan pengadukan serta tekanan reaksi harus konstan.



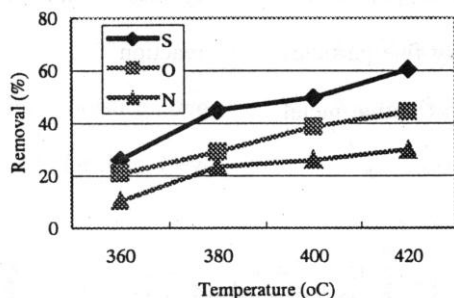
Gambar 1. Pengaruh temperatur reaksi pada penghilangan heteroatom

Pengaruh temperatur reaksi pada komposisi produk minyak ditunjukkan pada gambar 1. Konsentrasi spesies heteroatom turun dengan naiknya temperatur reaksi. Pada temperatur reaksi terendah (360 °C) selama 60 menit, 664 ppm sulfur dalam umpan berkurang sampai 491 ppm (26%).

Penghilangan sulfur meningkat sampai 60 % dengan naiknya temperatur reaksi menjadi 420 °C. Kecenderungan ini juga ditunjukkan oleh kandungan spesies nitrogen dan oksigen. Akan tetapi, pada kondisi yang sama, penghilangan spesies nitrogen dan oksigen lebih rendah daripada penghilangan spesies sulfur. Ini menunjukkan bahwa spesies nitrogen dan oksigen yang ditemukan dalam distilat medium minyak batubara menunjukkan reaktivitas yang lebih rendah daripada spesies sulfur.

3.2. Pengaruh waktu reaksi

Gambar 2 menunjukkan penghilangan spesies heteroatom pada waktu reaksi yang lebih lama yaitu 120 menit. Peningkatan penghilangan heteroatom ditunjukkan oleh perpanjangan waktu reaksi.

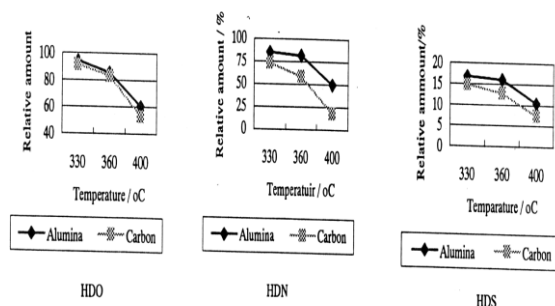


Gambar 2. Penghilangan heteroatom setelah 120 menit reaksi

Penghilangan nitrogen mengalami kemajuan 2x dari 30 % pada 420 °C selama 60 menit menjadi 58 % untuk waktu reaksi 120 menit. Penghilangan oksigen naik secara signifikan dari 40 % sampai 90 % dengan perpanjangan waktu reaksi dari 60 menit menjadi 120 menit pada 420 °C. Penghilangan sulfur juga meningkat dengan perpanjangan waktu reaksi pada temperatur reaksi yang relatif lebih rendah.

3.3. Pengaruh *support* katalis

Katalis NiMo dengan *support* alumina komersial dibandingkan dengan katalis NiMo dengan *support* karbon (KB) untuk meneliti pengaruh *support* katalis pada aktivitas katalis untuk proses *hydrotreatment*. Gambar 3 menunjukkan penghilangan spesies heteroatom (N, S dan O) setelah *hydrotreatment* pada beberapa temperatur reaksi dari 330 – 400 °C menggunakan katalis NiMo dengan *support* alumina dan karbon. Katalis NiMo dengan *support* karbon menunjukkan aktivitas yang lebih tinggi untuk HDN, HDS dan HDO minyak batubara daripada yang menggunakan *support* alumina. Luas permukaan yang besar dan partikel yang sangat halus membantu dispersi spesies logam aktif yang tinggi pada katalis dan juga dalam media reaksi.



Gambar 3. Komposisi heteroatom setelah *hydrotreatment* menggunakan katalis NiMo dengan *support* alumina dan karbon

4. KESIMPULAN

Katalis NiMo/Al₂O₃ digunakan untuk *hydrotreatment* minyak batubara yang mengandung banyak spesies aromatik dan heteroatom. Temperatur reaksi yang lebih tinggi dan waktu reaksi yang lebih lama menunjukkan penghilangan spesies heteroatom yang lebih besar. Reaktivitas spesies heteroatom dengan katalis NiMo/Al₂O₃ secara berurutan adalah S > O ≥ N.

Katalis NiMo dengan *support* karbon menunjukkan perbedaan yang penting dalam *hydroprocessing* yang bersamaan (HDS, HDN dan HDO) minyak batubara dibandingkan dengan NiMo/Al₂O₃ konvensional. Katalis NiMo dengan *support* karbon (KB) ditemukan lebih aktif daripada yang ter-*support* pada alumina khususnya terhadap spesies yang sulit dihilangkan.

DAFTAR PUSTAKA

- Girgis, M.J.; Gates, B.C. , 1991, *Ind. Eng. Chem. Res*, 30, 2021
- Houlla, M., Broderick, D.H., Sapre, A.V., Nag, N.K., de Beer, V.H.J., Gates, B.C. and Kwart, H., 1980, *J Catal* 61, 214
- Ma, X., Sakanishi, K., Mochida, I., 1994, *Ind. Eng. Chem. Res*, 33, 218.
- Rollman, L.D., 1977, *J. catal.* 46, 243
- Speight, J.G., 1990, *Fuel Science and Technology Handbook*, Dekker, New York
- Sumbogomurti, S.D., sakanishi, K., Mochida, 2000, *Prep. Am.Chem.Soc. Div.Fuel Chem* 45(4), 860-864.
- Yanai, S., Komatsu, N., Shimasaki, K., 1998, *proceeding The 6th Japan-China Symposium on Coal and Cl Chemistry*, Miyagi, Japan, 196-199