IDENTIFIKASI PRODUK TURUNAN HYDROPROCESSING MODEL MINYAK SINTETIS BATUBARA MENGGUNAKAN GC-FID/NPD/MS

Muhammad Hanif¹⁾ Yusnitati¹⁾, dan Nasikin Nataadmadja²⁾

¹⁾Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi
BPPT Gedung II Lantai 22 Jl MH Thamrin 8 Jakarta 10340

²⁾Jurusan Teknik Kimia FTUI Kampus UI Depok

E-mail: muhammad.hanif@bppt.go.id

Abstract

An analysis of identifying a derivative product of liquefied coal model hydroprocessing was conducted. For that purpose, an integration gas chromatography flame ionization-nitrogen phosphorous detector and mass spectrometry (GC-FID/NPD/MS) was used. Hydroprocessing process was performed by vibrating micro autoclave tipe batch using Ni-W/Alumina catalyst under initial hydrogen pressure 6 MPa, reaction temperature 375°C and one hour retention time. The analysis result showed that the predominant reaction were hydrogenation, hydrodenitrogenation (HDN) and hydrodeoxygenation (HDO). The HDO of methyl phenol and ethyl phenol took place faster than the other hydroprocessing reactions such as HDN of quinoline and aromatic hydrogenation (butyl benzene, naphthalene, phenanthrene dan pyrene). This indicates that the hydrogenation reaction or the cleavage of C-O bonding took place very fast that alkyl could not be detected in the oil. The HDN reaction or the cleavage of C-N took place slower but the the nitrogen containing compound vanished faster due to selective adsorption of the catalyst. However the hydrogenation reaction of mono-aromatic took place faster than poly-aromatic

Kata kunci: *gas chromatography*, identifikasi senyawa, model minyak sintetis

1. PENDAHULUAN

Teknologi *hydroprocessing* telah lama digunakan dalam pemurnian minyak bumi. Teknologi ini juga dapat diaplikasikan untuk meningkatkan kualitas dari minyak sintetis batubara sehingga dihasilkan bahan bakar yang bersih dan memenuhi persyaratan perlindungan lingkungan global.

Namun demikian, minyak bumi yang bersifat alifatik berbeda dari minyak sintetis dari batubara yang banyak mengandung senyawa-senyawa hidrokarbon aromatis (mono- dan poly- aromatis) dan heteroatom yang terikat pada komponen aromatik, khususnya nitrogen dalam fraksi basa dan polar serta oksigen dalam fraksi asam. Sehingga, proses *hydroprocessing* minyak sintetis batubara lebih difokuskan pada proses hidrogenasi untuk menurunkan kandungan senyawa-senyawa hidrokarbon aromatis, dan proses hidrogenasi-hidrodoksigenasi untuk menghilangkan senyawa-senyawa heteroatom.

Karena minyak sintetis batubara memiliki struktur dan senyawa yang kompleks, maka pengujian pada proses *hydroprocessing* dapat

dilakukan melalui metode pendekatan model senyawa. Dari pendekatan ini diharapkan dapat diprediksi karakteristik dan skema reaksi yang terjadi jika digunakan bahan baku dan kondisi yang sesungguhnya. Oleh karena itu, model senyawa yang diuji harus dipilih serepresentatif mungkin dengan bahan baku sesungguhnya.

Beberapa peneliti telah melakukan studi aktivitas hidrodoksigenasi model minyak sintetis batubara menggunakan senyawa *methyl phenol* (Odebunmi E.O, 1983) dan *ethyl phenol* [Aubert C, 1988]. Pada penelitian lain, dikaji reaktivitas model senyawa quinoline (Eijssbouts S, 1991) dalam proses hidrogenasi. Sedangkan, untuk mengetahui mekanisme reaksi senyawa hidrokarbon aromatis dalam proses hidrogenasi diwakili oleh model senyawa *poly-aromatics naphthalene, phenanthrene* (Lee, C.L, 1987), *pyrene* (Anderson J.R., 1996) dan *mono-aromatic butyl benzene* (Moreau, 1988).

Masih sedikit penelitian yang dilakukan untuk mengkaji proses *hydroprocessing* minyak sintetis batubara secara simultan, dimana semua model senyawa yang mewakili minyak sintetis batubara

Umumnya pengujian tersebut difokuskan pada proses *hydroprocessing* secara individu, misalnya HYD, HDN, HDO atau HDS, seperti ditunjukkan pada Gambar 1.

Untuk menunjang studi ini, beberapa teknik analisis telah dikembangkan dalam mengidentifikasi komposisi senyawa dan mengetahui produk turunannya dari suatu reaksi, antara lain *high performance liquid chromatography* (HPLC), *gas chromatography*, dan *nuklear magnetic resonance* (^{13}C -NMR).

2. BAHAN DAN METODE

2.1. Model Minyak Batubara Cair

Semua senyawa yang digunakan sebagai model minyak batubara cair adalah senyawa komersial dan digunakan tanpa pemurnian. Senyawa-senyawa tersebut dicampurkan dengan presentase sebagai berikut 15% berat *4-methyl phenol* (prod. Nacalai Tesque), 5% berat *3-ethyl phenol* (prod. Tokyo Kasei), 10% berat *butyl benzene* (prod. Tokyo Kasei), 10% berat *naphthalene* (prod. Nacalai Tesque), 5% berat *phenanthrene* (prod. Tokyo Kasei), 5% berat *pyrene* (prod. Tokyo Kasei), 5% berat *quinoline* (prod. Nakarai Chem.). Selain itu, juga ditambahkan 40% berat *isooctane* sebagai pelarut dan 5% berat *tetradecane* sebagai senyawa referensi dalam analisis. *Isooctane* and *tetradecane* dipilih sebagai pelarut dan senyawa referensi karena waktu retensi senyawa-senyawa ini dan produknya secara sempurna berbeda dari senyawa yang akan dideteksi, sehingga dapat memberikan resolusi yang baik dalam analisis.

2.2. Katalis

Katalis *nickel-tungsten* (Ni-W) berpenyangga alumina (Al_2O_3) dengan komposisi NiO 4,2% berat, WO_3 29,2% berat dan luas permukaan 167 m^2/gr dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 2 jam. Selanjutnya, dilakukan proses sulfidasi di dalam *image furnace* dengan mengalirkan campuran gas $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (10 %vol, 80 ml/min) selama 1,5 jam dari temperatur ruang sampai temperatur 400°C dan dipertahankan selama 2 jam pada temperatur 400°C, kemudian didinginkan hingga temperatur ruang. Katalis yang telah mengalami proses sulfidasi ditempatkan dalam desikator untuk mencegah teroksidasi kembali oleh udara dan kemudian diisikan ke dalam reaktor.

Proses kalsinasi dilakukan untuk membentuk interaksi dan dispersi yang tinggi antara katalis WO_3 dengan permukaan penyangga Al_2O_3 , sehingga dapat meningkatkan kemampuan katalis untuk di sulfidasi (*sulfidability*). Sedangkan, proses sulfidasi dilakukan untuk membentuk fase aktif katalis sulfida.

2.3. Metode Pengujian

Untuk mengidentifikasi senyawa produk dari model minyak batubara cair, maka dilakukan proses hydroprocessing di dalam *vibrating micro autoclave* yang dilengkapi *quartz-glass container* bervolume 35 ml dan furnace yang terdiri dari 4 lubang tempat reaktor, seperti ditunjukkan pada Gambar 2.

Sebelum reaksi, 0,25 gram katalis Ni-W/Alumina tersulfidasi dan 5 ml campuran

senyawa model minyak batubara cair dimasukkan dalam *quartz-glass container* dan ditempatkan dalam reaktor stain. steel. Reaktor tersebut dimasukkan ke dalam lubang *electric furnace* dengan mengatur ketepatan posisi termokopel. Sebelum reaksi, reaktor dibilas dengan hidrogen untuk menghilangkan udara. Jika tak terjadi kebocoran, maka gas hidrogen diinjeksi pada tekanan awal 6 MPa (*cold charge*). Selanjutnya, temperatur furnace diatur sesuai dengan temperatur pengujian yaitu 375 °C. Waktu reaksi dihitung dari titik dimana reaktor ditempatkan ke dalam dinding tungku. Reaktor digerakkan dengan motor selama reaksi berlangsung. Setelah 1 jam, reaktor diangkat dari tungku dan didinginkan.

Gambar 2. Skema Peralatan Micro Autoclave

2.4. Metode Analisis

Produk cair dari autoclaf difiltrasi secara vakum. Sebelum analisis, sampel tersebut diencerkan dalam larutan acetone dengan menginjeksi 100 µl sampel dan 1000 µl acetone ke dalam botol analisis menggunakan *tube syringe*.

Pada tahap awal, dilakukan analisis distribusi *peak* pada masing-masing senyawa menggunakan *temperature-programmed* HP 5890 Series II GC dengan kolom *ultra performance capillary* berukuran 50 m x 0.2 mm x 0.33 µm (*crosslinked methyl siloxane*) yang dilengkapi *automatic sampler* HP 7673. Peralatan analisis ini mempunyai dua signal detektor yaitu *flame ionization detector* (FID) dan *nitrogen phosphorous detector* (NPD). Detektor NPD digunakan untuk mengkonfirmasi hasil identifikasi dari FID khusus digunakan untuk senyawa-senyawa nitrogen.

Selanjutnya, untuk mengetahui jenis senyawa dan berat molekulnya, maka dilakukan analisis menggunakan GC-Mass Spectroscopy HP 6890 Series GC system yang dilengkapi *mass selective detector* HP 5973. Kolom kapiler

yang digunakan untuk pemisahan produk adalah *ultra performance capillary* 50 m x 0.2 mm x 0.33 µm film thickness (*crosslinked methyl siloxane*). Helium sebagai gas elusi. Analisis dilakukan pada kondisi sebagai berikut: temperatur awal 50°C, waktu awal 1 menit, temperatur akhir 300 °C, waktu akhir 9.67 menit, kecepatan pemanasan 5 deg/min, temperatur oven 50°C, temperatur injeksi 280°C, temperatur detektor 300°C, waktu kesetimbangan 1 menit. Total waktu analisis adalah 70 menit. Semua hasil identifikasi akan ditunjukkan pada komputer yang dihubungkan secara *on-line* dan didukung oleh program *software* dan basis data untuk semua kondisi pengujian dan senyawa yang dianalisis.

HASIL PENELITIAN DAN DISKUSI

3.1. Identifikasi Senyawa

Gambar 3 menunjukkan hasil identifikasi *peak* dari distribusi produk *hydroprocessing model* minyak sintesis batubara menggunakan detektor FID pada temperatur reaksi 375°C. Hasil identifikasi *peak* pada detektor NPD digunakan sebagai konfirmasi, khususnya untuk analisis senyawa nitrogen dari hasil identifikasi *peak* FID karena *isooctane* dan *acetone* digunakan sebagai pelarut. Begitu pula *peak* untuk *tetradecane* sebagai senyawa referensi yang muncul sebelum hidrogenasi produk *phenantherene* dan *pyrene*.

Gambar 3. Hasil analisis GC-FID peak dari distribusi produk *hydroprocessing model* minyak batubara

Turunan produk *methyl phenol* (*methyl cyclohexane*, *methyl cyclohexene* dan *toluene*) terbentuk lebih cepat dibandingkan produk *ethyl phenol* (*ethyl cyclohexane*, *ethyl benzene* dan *ethyl cyclohexene*). *Toluene* dan *methyl*

cyclohexane ditemukan menjadi produk dominan untuk *methyl phenol* dengan intensitas *peak* yang lebih besar sedangkan *ethyl benzene* dan *ethyl cyclohexane* adalah produk utama *ethyl phenol*.

Methyl cyclohexanol yang merupakan salah satu produk *methyl phenol*, seperti telah dijelaskan pada literatur, ternyata tidak terdeteksi menggunakan metode ini.

Selanjutnya, ditunjukkan pula bahwa hidrogenasi *butyl benzene* menghasilkan hanya *butyl cyclohexane* sebagai produk turunan. *Naphthalene* dihidrogenasi menjadi *decaline* (cis- dan trans-) dan *tetraline*, dimana *tetraline* sebagai produk dominan. Produk turunan *butyl benzene* muncul sebelum produk *naphthalene*. Hal ini mengindikasikan laju reaksi hidrogenasi *butyl benzene* lebih cepat dibandingkan *naphthalene*.

Sedangkan, 1,2,3,4-*tetrahydroquinoline* yang merupakan produk pada proses hidrogenasi *quinoline* (hidrogenasi cincin N) tak terdeteksi menggunakan FID. Tetapi, produk ini terdeteksi dengan *peak* tertinggi, seperti dikonfirmasi oleh analisis NPD. *Decahydroquinoline* (cis- dan trans-) dan *propyl aniline* juga muncul dalam produk, tetapi 5,6,7,8-*tetrahydroquinoline* dan *propyl cyclohexylamine* tidak terdeteksi untuk semua variasi temperatur baik menggunakan detektor FID maupun konfirmasi *peak* dari NPD. Tumpang tindih antara *peak* untuk *methyl aniline* dengan *peak* untuk *tetraline* juga ditemukan dalam kasus ini. *Propyl cyclohexane*, *propyl benzene* dan *propyl cyclohexene* adalah produk hidrogenolisis amine, dimana muncul setelah produk *hidrodeoxygenation methyl dan ethyl phenol*.

Lima produk turunan terdeteksi dari hidrogenasi *phenanthrene* antara lain adalah *perhydrophenanthrene*, 9,10 *dihydrophenanthrene*, 1,2,3,4-*tetrahydrophenanthrene* dan dua spesies *octahydrophenanthrene*. *Hydrocracking* juga terjadi, seperti ditunjukkan dalam pembentukan *biphenyl*.

Dalam kasus ini, hidrogenasi *pyrene*, yang muncul pada retensi waktu yang paling lama, 4,5-*dihydropyrene*, 4,5,9,10-*tetrahydropyrene*, dua spesies *decahydropyrene* dan dua spesies *hexahydropyrene* terdeteksi, sedangkan *perhydropyrene* tidak terdeteksi.

3. KESIMPULAN

Secara umum dari hasil identifikasi ini dapat disimpulkan bahwa reaksi utama yang terjadi adalah hidrogenasi, hidrogenasi nitrogenasi dan hidrodeoksigenasi. Dimana, hidrodeoksigenasi *methyl phenol* and *ethyl phenol* terjadi lebih cepat dibandingkan dengan reaksi *hydroprocessing* yang lain seperti hidrogenasi nitrogenasi *quinoline*

dan hidrogenasi aromatis (*butyl benzene*, *naphthalene*, *phenanthrene* dan *pyrene*).

Hal ini mengindikasikan bahwa reaksi hidrodeoksigenasi atau pemutusan ikatan C-O terjadi sangat cepat, dimana *alkylcyclohexanol* tak terdeteksi pada produk minyak. Reaksi hidrogenasi nitrogenasi atau pemutusan ikatan C-N terjadi lebih lambat, tetapi senyawa mengandung nitrogen menghilang lebih cepat akibat selektif adsorpsi pada katalis. Sedangkan reaksi hidrogenasi mono-aromatis terjadi lebih cepat dibandingkan poly-aromatis

DAFTAR PUSTAKA

- Aubert C, et. al., 1988. *Journal of Catalysis*, 112, 12-20.
- Anderson J.R., 1996. *Catalysis : Science and Technology*, 11, 130.
- Eijsbouts S, et. al., 1991. *Journal of Catalysis*, 127, 605-618.
- Hanif, M., 1999. Upgrading of Coal-Derived Liquid. *Technical Report*, NIMC, Tsukuba, Japan.
- Hanif, M., 2002. Pengujian Unjuk Kerja Katalis Ni-W/Alumina Pada Upgrading Minyak Batubara Cair. Seminar Nasional Teknik Kimia UNDIP, Semarang, hal. B.6.1-B.6.6.
- Lee, C.L, et. al., *Journal of Catalysis*, 1987. 884, 325-331.
- Moreau, et.al., 1988. *Journal of catalysis* 112, 411.
- Odebunmi, E.O, et. al., 1983. *Journal of Catalysis*, 80, 56-64.
- Sugimoto, Y. dan Hanif, M., 2000. Upgrading of Coal-Derived Liquid over Ni-W/Alumina. *Japan Institute of Energy*, hal. 65-68.