PENGEMBANGAN PROSES UPGRADING MINYAK BATUBARA:

Pengaruh Temperatur, Tekanan dan *Space Velocity*

Yusnitati¹⁾, Muhammad Hanif¹⁾ dan M. Faizal²⁾

¹⁾Pusat Teknologi Pengembangan Sumberdaya Energi

BPPT Gedung II Lantai 22 Jl MH Thamrin 8 Jakarta 10340

²⁾Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknik-UNSRI, Indragiri Hulu

E-mail: yusnitati@bppt.go.id; madhanif@kompas cyber.com

Abstract

Minyak batubara cair dengan titik didih 70-360°C, diperoleh dari proses pencairan batubara Tanito Harum menggunakan NEDOL Process skala pilot berkapasitas 150 ton/hari. Minyak batubara cair tersebut diupgrade untuk mengklarifikasi pengaruh temperatur reaksi, tekanan hidrogen, dan liquid hourly space velocity (LHSV) terhadap aktifitas hidrogenitrogenasi. Pengujian dilakukan dalam reactor fixed bed kontinyu berdiameter 8.5 mm menggunakan katalis Ni-W/Alumina pada temperatur 300-375°C, tekanan hidrogen 8-12 MPa, LHSV 0.75-3.0 hr⁻¹ dan rasio hydrogen/oil 1000 NL/L. Hasil pengujian menunjukkan bahwa aktifitas hidrogenitrogenasi meningkat dengan peningkatan temperatur reaksi dan tekanan hidrogen. Pada tekanan hidrogen 8 MPa, deaktivasi katalis terjadi lebih cepat dibandingkan dengan tekanan hidrogen 12 MPa selama 15 hari waktu operasi. Selain itu, ditunjukkan pula bahwa pada operasi dengan LHSV yang lebih rendah dan tekanan hidrogen yang lebih tinggi akan lebih efektif untuk menurunkan atau menghilangkan senyawa nitrogen dalam proses upgrading minyak batubara cair. Sehingga, operasi pada tekanan hidrogen 12 MPa diharapkan dapat menghasilkan produk minyak batubara cair dengan kandungan nitrogen yang rendah untuk waktu operasi lebih dari satu tahun pada skala komersial.

Kata Kunci: hidrogenitrogenasi, katalis Ni-W/Alumina, minyak batubara cair, *upgrading*

1. PENDAHULUAN

Minyak bumi telah menjadi suatu sumber dominan untuk memenuhi kebutuhan energi, khususnya dalam sektor transportasi, sedangkan cadangan minyak bumi cenderung berkurang kuantitasnya seiring dengan peningkatan populasi dan pertumbuhan ekonomi. Oleh karena itu, implementasi teknologi pencairan langsung batubara peringkat rendah dapat menjadi salah satu alternatif teknologi untuk mengatasi masalah tersebut.

Proses *upgrading* minyak batubara cair merupakan aspek penting yang dapat menentukan kelayakan proses secara ekonomis pada teknologi pencairan langsung batubara peringkat rendah. Proses ini dapat terdiri dari hidrokracking, katalitik reforming, hidrogenasi dan penghilangan heteroatom seperti hidrogenitrogenasi, hidrideoksigenasi atau hidridesulfurisasi.

Minyak batubara cair mengandung senyawa nitrogen, oksigen, dan senyawa aromatis yang tinggi dengan kandungan sulfur yang rendah, sangat kontras dengan minyak bumi yang mengandung nitrogen yang rendah dengan kandungan sulfur yang tinggi. Kandungan elemen-elemen tersebut mengakibatkan terbentuknya *gum/slugde* yang dapat mengganggu kestabilan minyak batubara cair pada saat penyimpanan dan dalam transportasinya. Selain itu, kandungan senyawa aromatis yang tinggi dapat menurunkan bilangan setana pada minyak batubara cair. Maka, proses *upgrading* minyak batubara cair lebih diarahkan pada proses hidrogenasi, hidrogenitrogenasi, hidrideoksigenasi dan hidrokracking.

Di lain pihak, batasan lingkungan global mengenai kandungan heteroatom dan aromatis dalam bahan bakar semakin ketat untuk meminimalkan polusi udara seperti NO_x dan partikulat dari kendaraan bermotor. Sehingga

penelitian dan pengembangan proses yang cocok untuk menghilangkan dan menurunkan senyawa aromatis mendapat perhatian khusus.

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengembangkan proses peningkatan kualitas minyak batubara cair. [Shimada et. al.,1996; Mochida et.al.,1997] mengusulkan dua tahapan proses dalam *upgrading* minyak batubara cair. Dimana, tahap pertama adalah hidrogenasi, hidrogenitrogenasi dan hidrodeoksigenasi, sedangkan tahap kedua adalah hydrocracking dan hidrogenasi cincin aromatis. TCLC-NEDO, Jepang telah mengembangkan proses *Conceptual Improved Brown Coal Liquefaction* dengan *Two-Stage Inline Hydrotreatment*, untuk menghasilkan fraksi *gasoline*, *kerosene* dan *diesel* dari minyak batubara cair pada tingkat spesifikasi seperti fraksi minyak bumi. Pengembangan dan pengujian teknologi proses *upgrading* juga telah dikembangkan pada *Process Development Unit* (PDU) skala *pilot* berkapasitas 40 barel/hari di Funakawa, Jepang menggunakan umpan minyak batubara cair dari proses pencairan batubara Tanito Harum, Indonesia (NEDOL Process).

Kondisi reaksi untuk proses *Improved BCL* dilakukan pada temperatur 330-350°C (*first-stage*) dan 360-380°C (*second-stage*) dengan tekanan 14,7 MPa dan LHSV 1 hr⁻¹ untuk kedua tahap proses. Sedangkan, pada PDU skala *pilot*, operasi dilakukan pada temperatur 345°C, tekanan 10 MPa dan LHSV 0.4 hr⁻¹ untuk tahap awal hydrotreatment dan pada 345°C, 12 MPa, 0.4 hr⁻¹ untuk tahap kedua hydrotreatment. Selain itu, pada penelitian skala laboratorium menggunakan *two-stage upgrading* untuk *middle* dan *heavy* distilat, dilakukan pada temperatur 330-380°C, tekanan 6,9-11,8 MPa, LHSV 1-2 hr⁻¹ (*first-stage*) dan pada 260-300°C, 6,9-11,8 MPa dan 1-2 hr⁻¹ (*second-stage*).

Tulisan ini membahas hasil penelitian pengaruh kondisi reaksi seperti temperatur, tekanan dan *liquid hourly space velocity* (LHSV) terhadap aktifitas penghilangan senyawa nitrogen dan sebagai salah satu upaya pengembangan proses *upgrading* minyak batubara cair pada skala komersial.

2. BAHAN DAN METODE PENELITIAN

2.1. Minyak Batubara Cair

Sampel minyak batubara cair diperoleh dari produk pencairan batubara Tanito Harum, Indonesia, pada *pilot plant* berkapasitas 150 ton/hari di Kashima, Jepang, yang merupakan campuran fraksi *gas oil* dan fraksi nafta minyak batubara cair dengan trayek titik didih 70-360 °C.

Karakteristik dari minyak batubara cair ditunjukkan pada Tabel 1.

Tabel 1. Karakteristik Minyak Batubara Cair (t.d. 70 °C – 360 °C)

Analisis Elemen :	
Nitrogen	5.600 ppm
Sulfur	340 ppm
Oksigen	3% berat
Komposisi Minyak Batubara Cair :	
Fraksi Asam (phenol, indanol)	15,5 % berat
Fraksi Basa (anilin, quinolin, benzoquinolin)	3 % berat
Fraksi Netral Polar (carbazol, indole)	3,7 % berat
Monoaromatis (n-paraffin)	34,2 % berat
Poliaromatis (naphthalin, pyrin)	16,9 % berat

2.2. Persiapan Katalis

Katalis *nickel-tungsten* (Ni-W) berpenyangga alumina (Al₂O₃) dengan komposisi NiO 4,2% berat, WO₃ 29,2% berat dan luas permukaan 167 m²/gr dikalsinasi pada temperatur 400°C selama 2 jam. Selanjutnya, dilakukan proses sulfidasi di dalam *image furnace* dengan mengalirkan campuran gas H₂S/H₂ (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 WO₃ dengan permukaan penyangga Al₂O₃, sehingga dapat meningkatkan kemampuan katalis untuk di sulfidasi (*sulfidability*). Sedangkan, proses sulfidasi dilakukan untuk membentuk phase aktif katalis sulfida.

2.3. Metode Pengujian

Pengujian pengaruh temperatur, tekanan dan LHSV pada *upgrading* minyak batubara cair dilakukan menggunakan reaktor *fixed-bed* sistem kontinyu dengan diameter dalam 8.5 mm dan panjang 450 mm. Skema peralatan pengujian ditunjukkan pada Gambar 1.

Pada kondisi tidak tunak (*unsteady state*), umpan minyak batubara cair di dalam tangki dipompa dengan kecepatan aliran 0.1 ml/min ke dalam reaktor yang telah terisi oleh katalis Ni-W/Alumina tersulfidasi sebanyak 3 gram dan *packing* bola alumina (diam. 2 mm). Gas hidrogen diinjeksi ke dalam reaktor dengan

kecepatan aliran 100 ml/min (rasio hidrogen/minyak = 1000 NL/L dan LHSV 1,5 hr⁻¹). Kemudian, dilakukan uji kebocoran selama 1 jam menggunakan *hydrogen gas detector* pada tekanan reaksi 12 MPa. Jika tidak terjadi kebocoran, timbangan umpan diset pada posisi nol dan temperatur pemanas dinaikkan sampai 180 °C dan dipertahankan selama 2 jam dengan injeksi gas nitrogen ke tangki umpan untuk mencegah *bubling* udara. Selanjutnya, dari temperatur 180 °C dinaikkan lagi sampai 265 °C dan dipertahankan selama 2 jam.

Gambar 1. Skema peralatan *fixed-bed reaktor*

Setelah mencapai kondisi tunak (*steady state*), maka kondisi operasi diset sesuai dengan kondisi pengujian. Pada pengujian awal temperatur reaksi dinaikkan secara bertahap pada 300, 325, 350 dan 375°C dengan LHSV 1.5 hr⁻¹, tekanan gas hidrogen 8 dan 12 MPa untuk masing-masing temperatur pengujian. Selanjutnya, pengujian dilakukan pada LHSV 0,75; 1,5 dan 3 hr⁻¹ dengan tekanan 8 MPa selama 10 hari operasi dan 12 MPa selama 15 hari operasi. Pengaruh temperatur, tekanan dan LHSV dievaluasi terhadap kandungan nitrogen dalam produk minyak batubara cair.

2.4. Metode Analisis

Sebelum analisis, Na₂SO₄ ditambahkan ke dalam produk minyak dan di aliri gas nitrogen untuk menghilangkan air dan ammonia. Kandungan nitrogen pada umpan dan produk minyak batubara cair dianalisa menggunakan APS 35 *Elemental Analyzer* yang dilengkapi *electrochemical detector*.

3. Hasil Penelitian Dan Diskusi

3.1. Pengaruh temperatur reaksi dan tekanan hidrogen

Gambar 2 menunjukkan pengaruh temperatur reaksi dari 300-375°C pada tekanan hidrogen 8 dan 12 MPa terhadap aktifitas hidrogenitrogenasi dengan LHSV 1,5 hr⁻¹.

Gambar 2. Pengaruh temperatur reaksi dan tekanan hidrogen terhadap kandungan nitrogen

Kandungan nitrogen mengalami penurunan seiring dengan kenaikan temperatur reaksi. Pada temperatur 300°C dan tekanan 12 MPa, diperoleh kandungan nitrogen sekitar 56 ppm. Sedangkan pada temperatur yang sama untuk tekanan 8 MPa, diperoleh kandungan nitrogen di atas 100 ppm. Pada temperatur 325°C dan tekanan 12 MPa, telah berhasil menurunkan kandungan nitrogen hingga di bawah 10 ppm. Sementara itu, pada tekanan 8 MPa, 325°C, kandungan nitrogen masih di atas 100 ppm. Selanjutnya, pada temperatur reaksi 350°C, tekanan 12 MPa, diperoleh penurunan kandungan nitrogen yang tidak begitu signifikan dengan temperatur 325°C, 12 MPa. Untuk operasi dengan tekanan 8 MPa pada temperatur yang sama, diperoleh kandungan nitrogen sekitar 45 ppm. Pada temperatur reaksi 375°C, kandungan nitrogen di bawah 10 ppm untuk kedua tekanan hidrogen 8 dan 12 MPa, tetapi pada tekanan 12 MPa diperoleh kandungan nitrogen yang lebih rendah.

Secara umum dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi temperatur reaksi dan tekanan hidrogen, maka aktifitas hidrogenitrogenasi juga meningkat. Hal ini ditunjukkan dengan kandungan nitrogen terendah yang diperoleh pada temperatur 375°C dan tekanan 12 MPa.

Dalam beberapa literature dijelaskan bahwa ada hubungan tidak linear (*non-linearity*) antara aktifitas atau konversi hidrogenitrogenasi dengan temperatur reaksi, seperti ditunjukkan pada Gambar 1. Hal ini mengindikasikan terjadinya keterbatasan kesetimbangan dalam reaksi. [Katti, et.al, 1988; Broderick, et.al, 1981;] melaporkan bahwa temperatur dapat memberikan pengaruh yang kuat terhadap kecepatan relatif hidrogenasi dan hidrogenolisis. Dimana, kenaikan temperatur akan meningkatkan kecepatan hidrogenasi secara tajam. [Krishnamurthy, et. al., [1981] juga

menjelaskan bahwa pengaruh temperatur berhubungan erat dengan kesetimbangan termodinamika. Sugimoto dan Hanif [Sugimoto, Y., Hanif M., 2000] melaporkan bahwa terjadi peningkatan aktifitas katalis dengan adanya kenaikan temperatur reaksi pada percobaan di dalam reaktor kontinyu menggunakan katalis Ni-W/Alumina.

Hubungan tersebut menunjukkan pula bahwa pada tekanan 12 MPa akan diperoleh aktifitas hidrogenitrogenasi yang lebih tinggi dibandingkan pada tekanan 8 MPa. Walaupun operasi pada tekanan hidrogen yang rendah lebih ekonomis, namun deaktivasi katalis akan lebih cepat terjadi pada tekanan yang rendah, dalam kasus ini pada tekanan 8 MPa.

Untuk menginvestigasi pengaruh tekanan hidrogen secara lebih detail, maka dilakukan pengujian dengan variasi LHSV dalam waktu operasi yang lebih lama, seperti didiskusikan pada hasil penelitian di bawah ini.

3.2. Pengaruh LHSV dan tekanan hidrogen

Gambar 3 menunjukkan pengaruh LHSV 0,75; 1,5; 3 hr⁻¹ pada tekanan 8 dan 12 MPa terhadap aktifitas hidrogenitrogenasi dengan temperatur reaksi 375°C selama 10 hari dan 15 hari operasi.

Gambar 3. Pengaruh LHSV dan tekanan terhadap kandungan nitrogen pada produk minyak

Sesuai dengan hasil penelitian di atas, maka pengujian ini dilakukan pada temperatur 375°C yang telah menunjukkan aktifitas hidrogenitrogenasi yang lebih tinggi. Hasil pengujian menunjukkan bahwa pada tekanan 8 MPa dan LHSV 3 hr⁻¹ terjadi penurunan aktifitas hidrogenitrogenasi atau deaktivasi katalis yang lebih cepat dibandingkan dengan LHSV 1,5 dan 0,75 hr⁻¹. Tahap awal operasi pada LHSV 3, kandungan nitrogen sekitar 100 ppm dan selanjutnya meningkat secara drastis. Pada LHSV 1,5, terjadi kenaikan kandungan nitrogen secara bertahap selama operasi dari 5 ppm

hingga 180 ppm. Sedangkan, pada LHSV 0,75, kandungan nitrogen pada produk minyak relatif stabil sekitar 20 ppm selama 10 hari waktu operasi. Selanjutnya, hasil pengujian variasi LHSV pada tekanan 12 MPa menunjukkan aktifitas hidrogenitrogenasi yang lebih tinggi dibandingkan pada tekanan 8 MPa, terutama dengan LHSV 3 dan 1,5 hr⁻¹ selama 15 hari operasi. Sedangkan pada LHSV 0,75 menghasilkan kandungan nitrogen yang relatif stabil sekitar 1-3 ppm.

Oleh karena itu dapat disimpulkan bahwa pada tekanan 12 MPa dan LHSV 0,75 memberikan aktifitas hidrogenitrogenasi yang lebih tinggi. Hal ini didukung oleh pengujian yang dilakukan oleh [Sato, et.al, 1997] dan [Rollman, et. al, 1977] yang melaporkan bahwa pada LHSV yang lebih rendah dan tekanan hidrogen yang lebih tinggi akan lebih efektif dalam proses hidrogenasi, hidrogenitrogenasi dan hidrodeoksigenasi dibandingkan pada temperatur yang lebih tinggi hingga 390°C.

Untuk memperjelas perbandingan antara tekanan hidrogen 8 dan 12 MPa, maka diplot hubungan seperti ditunjukkan pada Gambar 4.

Gambar 4. Perbandingan tekanan hidrogen 8 dan 12 MPa terhadap kandungan nitrogen

Hubungan ini menunjukkan dengan jelas bahwa ketika sample minyak batubara cair dengan kandungan nitrogen 5200 ppm di hidrogenasi pada temperatur 375°C, LHSV 0,75 hr⁻¹ dan tekanan 12 MPa, kandungan nitrogen di dalam produk minyak batubara cair telah dapat diturunkan hingga 1-3 ppm selama 15 hari waktu operasi. Konversi hidrogenitrogenasi diperoleh lebih dari 99,9%. Oleh karena itu, operasi pada tekanan hidrogen 12 MPa diharapkan dapat menghasilkan produk minyak batubara cair dengan kandungan nitrogen yang rendah untuk

waktu operasi lebih dari satu tahun. Sehingga, keseluruhan hasil pengujian ini dapat dijadikan rekomendasi untuk kondisi operasi pada skala komersial.

4. KESIMPULAN

Secara umum dapat disimpulkan bahwa aktifitas hidrogenitrogenasi meningkat dengan peningkatan temperatur reaksi dan tekanan hidrogen. Hal ini ditunjukkan bahwa pada tekanan hidrogen 8 MPa, deaktivasi katalis terjadi lebih cepat dibandingkan dengan tekanan hidrogen 12 MPa selama 15 hari waktu operasi.

Selain itu, ditunjukkan pula bahwa pada operasi dengan LHSV yang lebih rendah dan tekanan hidrogen yang lebih tinggi akan lebih efektif untuk menurunkan atau menghilangkan senyawa nitrogen dalam proses *upgrading* minyak batubara cair.

Dengan demikian operasi pada tekanan hidrogen 12 MPa diharapkan dapat menghasilkan produk minyak batubara cair dengan kandungan nitrogen yang rendah untuk waktu operasi lebih dari satu tahun pada skala komersial.

DAFTAR PUSTAKA

- Broderick D.H., Gates, B.C., 1981. *AIChE Journal*, July 1981, 27, 4, 663-673.
- Katti S at. al., *Ind. Eng. Chem. Process*, 1988., 27, 10.
- Krishnamurthy S., et. al., 1981. *AIChE E. Journal*, 27, (1981), 994-1001.
- Mochida, M., 1997. Improvement of Hydrodenitrogenation in Co-refining of Coal-Derived Liquid and Petroleum Fraction. *Sekiyu Gakkaishi*, 40, hal. 393-399.
- Rollman L.D., 1977. *Journal of Catalysis*. 46, 1977, 243-252.
- Sato Y., 1997. *Catalysis Today*. 39, 1997, 89-98.
- Shimada, H., dkk., 1996. Recent Development of Coal Liquid Upgrading Catalysts, *Japan-US Joint Meeting*, Pittsburgh, USA.
- Sugimoto, Y. dan Hanif, M., 2000. Upgrading of Coal-Derived Liquid over Ni-W/Alumina. *Japan Institute of Energy*, hal. 65-68.