

PEMANFAATAN LIMBAH PENAMBANGAN NIKEL SOROAKO (*overburden*) SEBAGAI PREKURSOR KATALIS PROSES PENCAIRAN BATUBARA

Adiarso¹⁾ dan Muhammad Hanif²⁾

¹⁾ Laboratorium Sumber Daya Energi, Puspiptek Serpong

²⁾ Pusat Konversi dan Konservasi Energi
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi

Abstract

Previous studies have shown that limonit ore has several outstanding characteristics compared to pyrite when used as catalyst in coal liquefaction process. One of the reasons is, that limonit ore contains α -FeOOH compound, which is responsible for the high activity. This study is aimed to investigate the catalyst performance of Soroako limonit ore using a 1-liter autoclave in comparison with other catalyst for liquefaction. The investigation suggested that pyrrhotite, the active phase that transformed from FeOOH occurred at low temperature, meaning that the availability of this phase before the thermal decomposition of coal takes place is responsible for its high activity. Moreover, from its physical property point of view, Soroako limonit has superior nature in that, it is rather soft than pyrite, making the pulverization into sub-micron sizes possible. These all properties suggest that Soroako limonit becomes the important candidate catalyst for industrialization of direct coal liquefaction.

Kata kunci: *liquefaction, limonit, catalyst, hydrogenation, catalytic, coal, Soroako*

1. PENDAHULUAN

Cadangan minyak bumi yang semakin habis tidak akan dapat memenuhi permintaan terhadap bahan bakar minyak yang semakin meningkat. Produksi bahan bakar sintetis melalui pencairan batubara secara langsung untuk menjaga stabilitas pasokan minyak adalah salah satu alternatif yang merupakan kebijakan strategis negara. Indonesia memiliki potensi untuk mengembangkan pencairan batubara secara langsung karena memiliki cadangan batubara peringkat rendah (lignit) yang begitu besar [Adiarso et.al., 1997]. Penelitian tentang proses yang digunakan dan kelayakan tekno-ekonominya telah dilakukan untuk memperbaiki efisiensi proses sehingga dapat menurunkan biaya produksi bahan bakar sintetis.

Salah satu aspek dalam perbaikan efisiensi proses pencairan adalah penggunaan katalis yang murah tapi memiliki aktivitas tinggi. Katalis berfungsi untuk membantu transfer gas hidrogen ke molekul batubara. Hidrogen reaktif dapat bereaksi dengan radikal-radikal yang dihasilkan setelah dekomposisi termal, kemudian menstabilkan radikal menghasilkan fraksi minyak ringan [Herman H. et.al., 1998]. Penggunaan

katalis yang efektif sangat penting untuk menurunkan biaya operasional. Katalis yang efektif dibutuhkan dalam jumlah sedikit, dapat dibuang (tanpa regenerasi) dan mudah dihancurkan sampai ukuran sub micron [Kaneko et.al., 1998].

Katalis berbasis besi terkenal murah dan mudah diperoleh. Bijih limonit merupakan katalis berbasis besi dengan senyawa kimia FeOOH (besi okso hidroksida), yang dapat digunakan setelah disulfidasi dan berubah menjadi fase aktif pyrrhotite. Ada beberapa katalis berbasis besi seperti pyrite (FeS_2), redmud (Fe_2O_3), laterite (bijih besi yang mengandung nikel) dan masih banyak lagi. γ -FeOOH adalah katalis sintetis sedangkan α -FeOOH merupakan katalis alami. Kedua katalis itu memiliki aktivitas tinggi, α -FeOOH potensial untuk aplikasi industri karena biayanya efektif [Herman H.et.al, 1999 & T.Kaneko et.al., 1998].

Limonit Soroako yang digunakan untuk kajian ini diperoleh dari PT. Inco Soroako Sulawesi Selatan

Bahan alami limonit terdapat di lapangan sebagai limbah penambangan nikel. Produk limbah ini merupakan sisa *overburden* proses

penambangan yang dibuang begitu saja karena dinilai tidak mempunyai nilai ekonomis.

Cadangan potensial limonit adalah 108.5 DMT (Dead Metric Ton) dan dijumpai dalam bentuk serbuk halus. Katalis ini sangat ramah lingkungan, mengandung logam racun yang bisa diabaikan dan mudah dibuang.

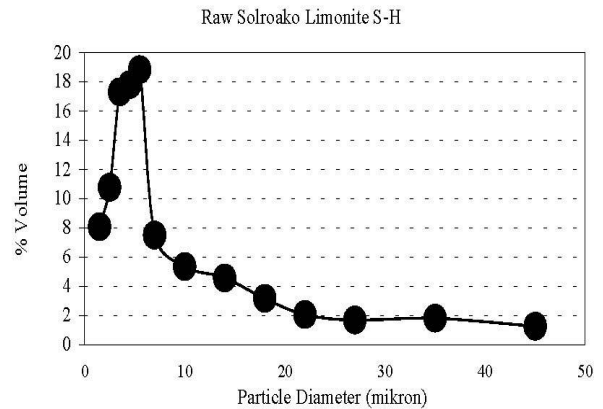
Analisa logam awal menunjukkan bahwa limonit mengandung Fe antara 40-50%, Ni 0.8-1.7%. Fe yang ada dominan dalam bentuk FeOOH dan Fe₂NiO₄. Selama sulfidasi, kedua bentuk Fe tersebut berubah menjadi fase aktif pyrrhotite. Ni sendiri diketahui memiliki kinerja yang bagus sebagai katalis pengilangan minyak. Sehingga diharapkan kandungan Ni dapat meningkatkan rendemen minyak dalam proses pencairan [Herman H.et.al., 1998]

Kajian ini bertujuan untuk meneliti aktivitas limonit Soroako ketika digunakan sebagai prekursor katalis dalam proses pencairan batubara. Kajian ini mengidentifikasi sifat katalis yang bertanggung jawab memberikan kinerja yang tinggi dalam reaksi pencairan.

Dalam kajian ini dilakukan perlakuan awal dan penggerusan bijih limonit. Kemudian dilakukan analisa logam dan pengukuran distribusi ukuran partikel. Penggerusan katalis dilakukan dalam sistem basah, dicampur dengan pelarut tertentu untuk mencegah oksidasi akibat kontak langsung dengan udara yang bisa menurunkan aktivitas katalis karena terjadi aglomerasi. Sejumlah tertentu katalis basah yang sudah dibuat kemudian dicampur dengan batubara, pelarut dan gas hidrogen dalam autoklaf. Analisa CLB THFI (*Coal Liquid Bottom THF Insoluble*) menggunakan XRD dan TEM-EDX dilakukan untuk meneliti sifat katalis yang digunakan.

2. EKSPERIMEN

Bijih limonit yang berasal dari Soroako dan digunakan untuk pengujian diberi label S-H. Pertama-tama limonit dikeringkan dalam pengering vakum pada 105 °C sampai beratnya konstan. Kemudian sejumlah limonit kering dianalisa dan beberapa dicampur dengan pelarut dan digerus menggunakan *tower mill*. Analisa logam dari limonit dilakukan menggunakan AAS (*Atomic Absorption Spectrophotomete*).



Gambar 1. Ukuran partikel limonit Soroako (as received)

Batubara yang digunakan adalah batubara peringkat rendah dari Banko Tengah, Sumatra Selatan. Karakteristik batubara ditunjukkan pada tabel 1. Batubara Banko digunakan sebagai batubara acuan dalam kajian ini karena rendemen minyaknya yang tinggi dan memiliki sifat lain yang menguntungkan untuk pencairan.

Batubara digerus sampai ukuran 200 mesh dan dicampur dengan pelarut dan katalis dalam autoklaf. Pelarut yang digunakan adalah pelarut fraksi berat yang diperoleh dari operasi BSU (*Bench Scale Unit*) 0.1 t/d di Jepang. Jumlah pelarut diset 2 kali batubara (basis daf) untuk menghasilkan campuran *slurry* yang baik.

Tabel 1. Karakteristik batubara Banko (proksimat dan ultimat)

Analisa Proksimate (%berat)			Analisa Ultimate (% berat kering)				
Kadar air	Abu	Zat Terbang	C	H	N	S	O(diff)
10,27	2,33	44,64	63,72	4,64	1,07	0,6	17,37

Tabel 2. Sifat pelarut fraksi berat

Komposisi (% berat)				
H ₂ O	LO	MO	HO	CLB
0,15	0,19	1,37	93,05	5,24

Semua pengujian dalam kajian ini dilakukan menggunakan autoklaf 1 L, yang dilengkapi dengan pengaduk dan jaket pemanas. Umpun katalis adalah 3 % berat dari batubara daf. Tabel 3 menunjukkan setting kondisi reaksi dan banyaknya umpun yang digunakan.

Tabel 3. Kondisi reaksi dan umpan pencairan batubara

Umpan	Kondisi Reaksi
Batubara : 75 g	Temperatur :
Rasio pelarut/batubara : 2 (berat/berat)	450 oC
Katalis : 3.0 (% berat batubara daf sebagai Fe)	Waktu reaksi : 60 menit
Rasio Sulfur/Fe : 2 (mol/mol)	Tekanan awal hydrogen : 12 MPa
	Jumlah gas H2 > 10 %berat batubara daf
	Kecepatan pengaduk : 900 rpm

Produk *slurry* dan gas dianalisa untuk menghitung *material balance* reaksi. Cairan dan padatan(*bottom*, CLB) *slurry* dipisahkan dengan distilasi vakum. CLB kemudian dianalisa menggunakan metode ekstraksi pelarut dan THFI (CLB yang tidak larut dalam THF) dianalisa untuk mengamati struktur mikronya menggunakan TEM-EDX dan ukuran kristal pyrrhotite menggunakan XRD.

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Limonit Soroako mentah diberi label S-H yang berukuran relatif kecil, rata-rata 7.5 mikron (gambar 1) dianalisa untuk melihat komposisi logam. Komposisi logam dari katalis lain digunakan sebagai pembanding. Tabel 4 menunjukkan komposisi logam katalis untuk pengujian. Limonit Soroako memiliki kandungan Fe 47 % menunjukkan bahwa dia cukup bagus dan dikombinasikan dengan kandungan Ni 1.3 %.

Hasil pengujian pencairan ditunjukkan dalam tabel 5 memberikan komposisi rendemen produk

Tabel 4. Komposisi Logam dalam Katalis

Katalis	[%berat] basis kering						
	Fe	Mg	Al	Si	Mo	Ni	S
Limonit SH	46,96	0,08	3,35	2,64	0,09	1,29	-
Y-FeOOH	58,90	-	-	-	-	-	-
Yandi Yellow	55,60	0,12	1,41	2,32	-	<0,01	0,01
FeS ₂	46,70	-	-	-	-	-	46,85

Tabel 5. Komposisi Fraksi Cair dan Gas

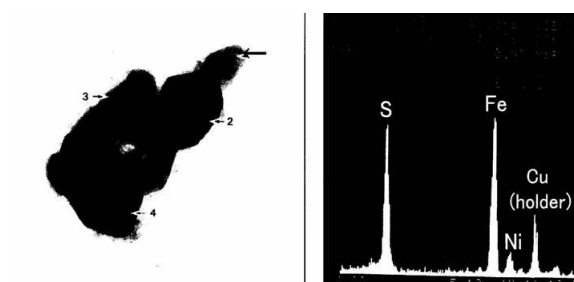
	Soroako (SH)	Y-FeOOH	Yandi Yellow	Pyrite
Distilat	56,12	52,32	49,94	44,97
CLB	21,04	23,91	25,16	27,51
H ₂ O	10,19	11,51	10,89	10,87
C ₁ -C ₄	9,83	9,59	9,64	10,87
CO+CO ₂	8,99	8,65	9,18	10,42
Δ H ₂	-6,17	-5,98	-4,82	-4,64

Tabel 5 menunjukkan bahwa fraksi distilat dari reaksi menggunakan katalis S-H adalah tertinggi diantara reaksi menggunakan katalis lain. Ini menunjukkan bahwa katalis S-H memiliki kinerja yang tinggi pada pencairan. Rendemen distilat yang tinggi ini karena hidrogenasi CLB yang efektif.

Rendemen fraksi air dan gas pada sebagian besar reaksi relatif hampir sama, menunjukkan bahwa perubahan katalis tidak berpengaruh secara signifikan terhadap fraksi air dan gas. Ini konsisten dengan penelitian penulis sebelumnya, bahwa fraksi air dan gas terutama dipengaruhi oleh reaksi yang rumit atau oleh sifat batubara sendiri.

Rendemen distilat dari pengujian meningkat sebanding dengan konsumsi hidrogen pada katalis yang berbeda. Ini membuktikan bahwa sebagian besar hidrogen yang terkonsumsi digunakan untuk menstabilkan radikal membentuk fraksi yang lebih ringan (distilat). Konsumsi hidrogen juga menunjukkan aktivitas katalis yang tinggi, yang akhirnya memberikan rendemen minyak yang tinggi.

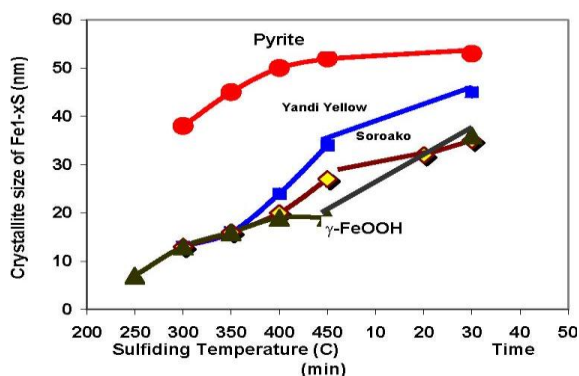
Analisa XRD memberikan informasi tentang ukuran partikel pyrrhotite, yang dihasilkan selama proses pencairan pada 450 °C selama waktu reaksi 1 jam. Persamaan Scherer dari setengah lebar puncak XRD dari Fe_{1-x}S digunakan untuk menghitung ukuran partikel. Ukuran kristal pyrrhotite dari limonit Soroako SH adalah 32 nm dan ketebalannya 20 nm.



Gambar 2. Foto TEM dari THFI dan analisa EDX dari k atalis S-H

Hasil analisa TEM-EDX pada gambar 2 menunjukkan bahwa atom Fe selalu terikat atau dikelilingi oleh Ni dan S. Tetapi, berapa besar kontribusi Ni sendiri terhadap hidrogenasi belum terkuantifikasi. Ini membutuhkan penelitian lebih lanjut. Meskipun demikian, adanya Ni seharusnya memiliki pengaruh sinergi terhadap tingginya aktivitas katalis limonit dalam pencairan batubara.

Perbedaan aktivitas katalis disebabkan oleh ukuran kristal dan temperatur perubahan pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$ yang berbeda. Gambar 3 menunjukkan perilaku perubahan katalis berbasis besi menjadi pyrrhotite. Terlihat bahwa kenaikan ukuran kristal pyrrhotite tergantung pada bahan baku katalis berbasis besi. Tapi yang paling penting adalah temperatur perubahan awal harus mulai pada derajat yang lebih rendah. Untuk γ -FeOOH, temperatur awal perubahan mulai dari 250 derajat, mencegah rekombinasi antara radikal-radikal batubara (reaksi retrogresif) pada tahap pemanasan. Limonit Soroako dapat berubah menjadi pyrrhotite berukuran kristal kecil pada temperatur rendah sekitar 300-350 °C dan ukuran kristal naik oleh kenaikan temperatur dan waktu reaksi. Harus diingat bahwa ukuran kristal pyrrhotite yang terbentuk dari limonit Soroako lebih kecil daripada katalis Yandi Yellow atau pyrite. Ini menunjukkan bahwa bahan mineral dalam limonit seperti Si dan Al berkontribusi pada penurunan aglomerasi kristal pyrrhotite.



Gambar 3. Variasi ukuran kristal pyrrhotite pada temperature sulfidasi (Sumber : Kobe Steel)

Pada tahap sulfidasi, katalis berbasis besi tidak bereaksi langsung unsur sulfur tetapi dengan H_2S , kemudian berubah menjadi fase aktif pyrrhotite. H_2S akan terbentuk pada 150 °C dan gas ini harus dijaga pada tingkat tertentu untuk menjaga aktivitas yang tinggi dari katalis. Untuk limonit Soroako, temperatur perubahan awal dari pyrrhotite mulai pada temperatur yang relatif tinggi daripada γ -FeOOH. Ukuran kristal pyrrhotite S-H lebih besar daripada γ -FeOOH pada tahap awal. Meskipun demikian, efek

sinergis dari Fe dan Ni dalam katalis menyebabkan kinerja katalis yang lebih tinggi. Ini dapat dilihat pada Gambar 2. Fe-S dan Ni selalu ada berdampingan. Tetapi, sangat sulit untuk menjelaskan pengaruh nikel pada aktivitas pencairan.

4. KESIMPULAN

Katalis limonit Soroako yang memiliki kandungan Fe yang relatif tinggi, dikombinasikan dengan kandungan Ni dalam bentuk $NiFe_2O_4$ menyebabkan tingginya aktivitas hidrogenasi dari katalis berbasis besi lain, seperti γ -FeOOH, limonit Yandi Yellow (Australia) dan pyrite. Penggerusan dalam pelarut memberikan distribusi ukuran partikel yang baik, menghasilkan situs aktif katalis yang lebih tinggi.

DAFTAR PUSTAKA

- Adiarso, Hidayat, H., 1997, Overview of Indonesian Brown Coal Quality, Japan - Indonesian Joint Seminar Proceeding, Jakarta.
- Hidayat, H., Ghazali, S., Hartiniati, 1998, Effects of type, size and concentration of iron based catalysts on coal liquefaction, National Seminar, Department of Chemical Engineering, Institute Technology of Sepuluh Nopember, Nopember.
- Hidayat, H., Ghazali, S., 1998, Indonesian Brown Coal Liquefaction using Autoclave 5L, Faculty of Technology - University of Indonesia Seminar Proceeding, Jakarta.
- Hidayat, H., Hanif, M., Busono, S., 1999, Characteristics of Australian Limonit as Catalyst Precursor on Coal Liquefaction Process, Analysis Sistem, No. 13, VI, BPPT.
- Hidayat, H., Hanif, M., Saleh, M., 1999, Effects of coal rank to products distribution of Indonesian Coal Liquefaction, Faculty of Technology - university of Indonesia Seminar Proceeding, Jakarta, March.
- Hidayat, H., Yusnitati, 1998, Effects of reactions temperature and time to products gas release on South Banko coal liquefaction, National Seminar, Department of Chemical Engineering, Institute Technology of Sepuluh Nopember, Nopember.
- Kaneko, T., et.al., Development of Limonit Catalyst".
- Kaneko, T., et.al., Highly Active Limonit Catalyst for Direct Coal Liquefaction".

Kaneko, T., et.al., Liquefaction of Banko Coal with Limonit Catalyst".

Kaneko,T et al, 1997, Transformation of Iron Catalyst to the Active Phase in Coal Liquefaction.

Kaneko, T., Isao Mochida, Kinya Sakanishi, Nobuo Suzuki, Masaaki Sakurai, Yutaka Tsukui, 1998, Progresses of Coal Liquefaction Catalyst in Japan