IDENTIFIKASI TINGKAT REAKTIFITAS KATALIS DASAR BESI JENIS LIMONIT DAN PIRIT PADA PROSES PENCAIRAN BATUBARA

Muhammad Hanif dan Hartiniati
Pusat Teknologi Konversi. dan Konservasi Energi
Badan Pengkajian dan Penerapan Teknologi

Abstract
The effect of a highly dispersed limonite synthetic catalyst and natural pyrite catalyst on the liquefaction of Yallourn coal in relation to the transformation into pyrrhotite (Fe_{1-x} S) was examined and compared. The study suggests that γ-FeOOH catalyst can be transformed into smaller pyrrhotite at lower temperatures around 250^{o}C, and therefore promotes the activation of gaseous hydrogen notably at the heating stage up to 450^{o}C. Keeping H_2S concentration at approximately 0.1vol% in the gas phase was found to be an effective way of maintaining the liquefaction activity of the recycle catalyst, due to the restraint of both troilite formation and the agglomeration of pyrrhotite. The study also demonstrates that a high oil yield over 60wt% daf can be obtained successfully in the coal liquefaction of Yallourn coal with the reduction of catalyst γ-Fe00H loading.

Kata Kunci : *pyrrhotite, troilite, coal liquefaction, pyrite*

1. PENDAHULUAN

Makalah ini menyajikan hasil riset yang telah dilakukan di laboratorium TCLC, Jepang *(Takasago Coal Liquefaction Center)* sebagai bagian dari program *training* (pelatihan) bagi penulis selama beberapa bulan yang dilaksanakan di laboratorium tersebut. Pelatihan tersebut merupakan salah satu aktivitas dari keseluruhan paket kerjasama riset antara BPPT dan NEDO, Jepang dibidang pencairan batubara Batubara yang digunakan dalam percobaaan adalah batubara dari Australia dan Indonesia, yaitu batubara Yallourn (Victoria) dan Banko (Selatan dan Tengah). Akan tetapi dalam makalah ini hanya disajikan hasil riset yang memakai batubara Banko belum dapat dipublikasi-kan karena sifatnya yang masih *confidential.*

Riset waktu itu dikonsentrasikan pada pengembangan katalis yang bisa menghasilkan minyak dalam jumlah besar, yaitu katalis yang bisa di transformasikan menjadi kristal *pyrrhotite*
ukuran kecil pada temperatur yang lebih rendah, yaitu sekitar 250-300°C. Dalam proses pencairan, temperatur transformasi ini sangat penting perannya mengingat dekomposisi thermal batubara yang menghasilkan fragment-fragment radikal dapat berlangsung cepat pada temperatur yang cukup rendah sekitar 300°C. Suzuki dalam studinya tentang kinetika reaksi pencairan batubara yang menggunakan katalis Fe carbonyl-sulfur, mengatakan bahwa peran katalis disini adalah untuk membantu proses *transfer* hidrogen secara langsung dalam fase gas ke fragment-fragment radikal batutubara tersebut. Pembahasan dalam makalah ini berkisar pada masalah kinetika reaksi pencairan batubara dalam kaitannya dengan pengaruh penggunaan katalis *γ-Fe00H* pada proses tersebut dalam hubungannya dengan transfomasinya ke pyrrhotite, dibandingkan dengan katalis konvensional pyrite. Pengaruh konsentrasi H_2S pada sifat-sifat iron sulfide dan pada keaktifan residu katalis recycle juga akan dibahas dalam makalah ini.

2. PERCOBAAN

Katalis sintesis *γ-Fe00H* dibuat atau disintesa dengan cara menetralisasi 0,6 M/L ferro sulfat cair dengan 2 M/L ammonia, diikuti dengan oksidasi udara pada temperatur 40°C selama 6 jam. Untuk mencegah terbentuknya ∀-FeOOH ditambahkan 1,7 mol% (NH4) $2HPO_4$ pada sulfat. Bubuk kering *γ-Fe00H* (35 mm, 67 m^2/g) kemudian dicampur dengan pelarut turunan dari batubara *(coal derived-solvent)* dan dihaluskan *(pulverized)* dalam *ball mill* untuk menghasilkan katalis dengan ukuran partikel rata-rata *sub-*

micron, sebelum digunakan sebagai katalis dalam pencairan batubara. Biji *pyrite* alami dari Australia juga dihaluskan *(pulverized)* dengan cara yang sama (dalam bentuk *slurry)* untuk kemudian diuji dan diperbandingkan hasilnya.

Uji sulfidasi katalis-katalis Fe tersebut dilakukan dengan menggunakan katalis sebanyak 0,0325 gr (Fe), elemen sulfur 0,0373 fr (S/Fe=2) dan 11,375gr pelarut pada tekanan awal hidrogen 10 Mpa, tanpa penambahan batubara ke dalam mikro-autoclave.

Uji pencairan batubara Yallourn dilakukan dengan menggunakan autoclave dengn laju pemanasan 30°C per menit dan dengan menggunakan unit kontinu kapasitas 0,1 ton/hari (BSU: *Bench Scale Unit)* dengan temperatur gas dan bottom recycle 450°C Konsentrasi gas H_2S dipertahankan konstan dengan cara menambahkan sulfur dan melakukan analisa secara kontinu dengan memakai on-line gas kromatografi dan mengontrol produk-produk gasnya. Setelah reaksi, hasil minyaknya kemudian difraksinasi menjadi C5 - 420°C dan CLB (coal liquid bottom) dengan bolling point >420°C, dengan cara distilasi.

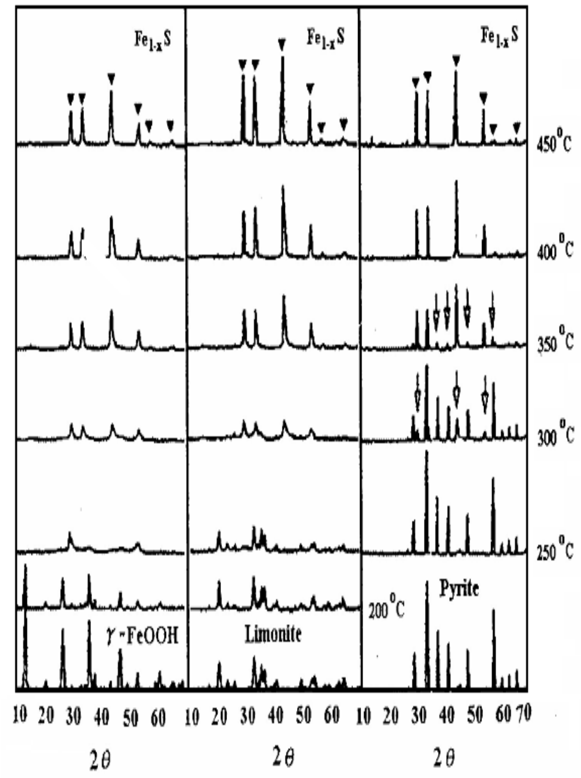
Evaluasi terhadap keaktifan katalis residu dilakukan dengan menggunakan autoclave 5L pada tekanan awal hidrogen 7,5 Mpa dan temperatur 450°C selama 1 jam. Dalam percoabaan tersebut digunakan batubara Yallourn sebanyak 200 gr daf, katalis 6,0 gr (sebagai Fe), sulfur 4,13 gr (S/Fe=1,2) dan pelarut (coal-derived solvent) 500 gr. Residu katalis yang dipakai dalam percobaan ini diperoleh dari recycle katalis dari operasi dengan 0,1 t/hari,KBSU, yang disebut dengan CLB-THFI (Coal Liquid Bottom Tetra Hydro Furan Insolubles).

Sampel katalis untuk analisa disiapkan dengan metode ekstraksi yaitu pencucian dengan THF untuk memisahkan pelarutnya, atau Soxhlet dengan THF setelah pencairan batubara, diikuti dengan pengeringan pada vacuum dryer untuk menghilangkan THF-nya. Rigaku RINT-1500 (CUK line 40 KV, 200 MA) dengan kecepatan scanning 1°/menit digunakan untuk test powder DX-ray diffraction (XRD).

3. HASIL PERCOBAAN DAN DISKUSI

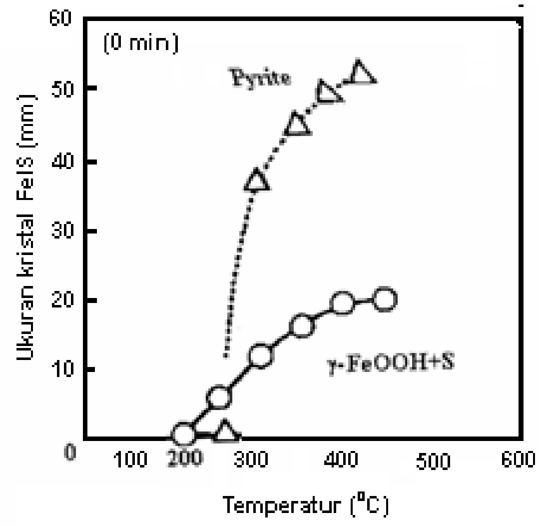
3.1. Transformasi Katalis Fe Menjadi *Pyrrhotite*

Seperti yang telah dikemukakan pengaruh perubahan temperatur pada tranformasi katalis Fe menjadi pyrrhotite diuji dengan menggunakan mikro-reaktor dengan laju pemanasan 100°/menit clan tekanan initial hidrogen sebesar 10 Mpa. Percobaan menggunakan rasio S/Fe = 2,0 dan pelarut turunan batubara tanpa menambahkan batubara. Hasil penelitian terhadap bentuk pola (pattern) grafik XRD dari katalis *γ-Fe00H* menunjukkan bahwa puncak-puncak kecil Fe_{1-x} S muncul pada temperatur 250°C bersamaan dengan hilangnya puncak-puncak orisinil (- FeOOH , sedang puncak-puncak pyrite ternyata masih ada meskipun temperaturnya sudah mencapai 350°C (Gambar-1).



Gambar 1. Grafik XRD dari katalis *γ-Fe00H*

Untuk membuat agar seluruh katalis pyrite dapat ditransformasikan menjadi pyrrhotite diperlukan temperatur sampai diatas 350°C. Gambar-2 menunjukkan perubahan ukuran kristal $Fe_{1-x}S$ selama pemanasan sampai mencapai temperatur 450°C. Katalis *γ-Fe00H* membentuk kristal $Fe_{1-x}S$ ukuran 10nm pada 300°C dan 20nm pada 450°C, naik sedikit dengan naiknya temperatur sulfidasi, sedang pada kasus purite perubahan kristal $Fe_{1-x}S$ yang besar terjadi pada temperatur 300C°

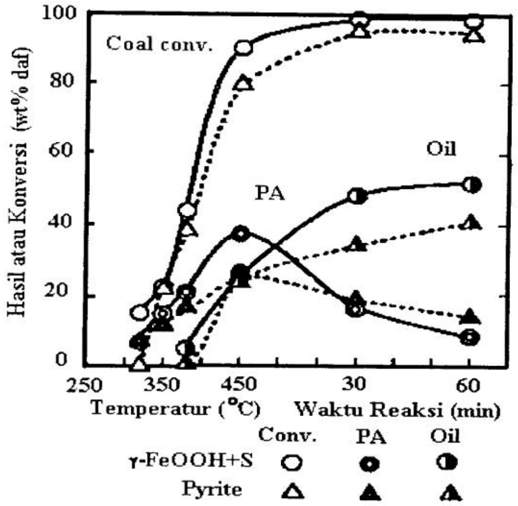


Gambar 2. Perubahan ukuran kristal $Fe_{1-x}S$ selama pemanasan

3.2. Perbandingan Produk-Produk Hasil Pencairan Batubara Yallourn

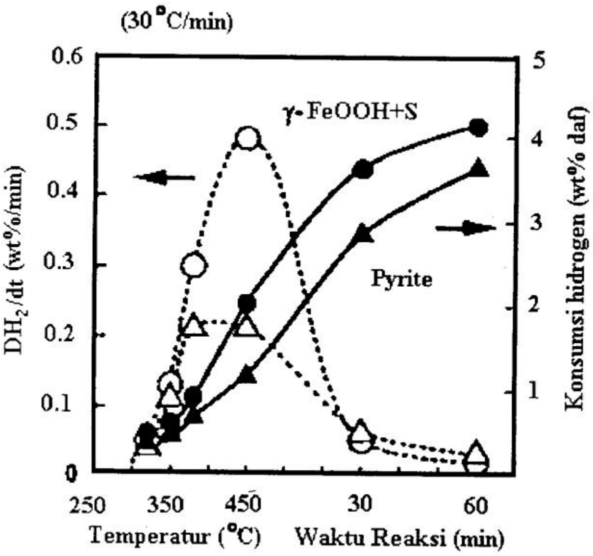
Katalis mempunyai peran yang sangat penting dalam pencairan batubara, dimana katalis-katalis tersebut dapat dikonversikan menjadi pyrrhotite dengan ukuran yang berbeda-beda tergantung pada temperatur saat itu dalam reaktor selama proses pencairan batubara.

Gambar 3 menunjukkan perbandingan produk-produk pencairan batubara Yallourn. Pada tahap pemanasan hingga temperatur mencapai 450°C produk pre-asphalthene (PA) bertambah dengan naiknya temperatur pemanasan, kemudian cenderung turun dengan waktu reaksi pada temperatur tersebut (450°C), bersamaan dengan naiknya produk minyak.



Gambar 3. Perbandingan produk-produk pencairan batubara Yallourn

Gambar 4 menunjukkan jumlah konsumsi hidrogen yang diperlukan selama proses pencairan. Hasil percobaan membuktikan bahwa sejumlah besar hidrogen dikonsumsi selama reaksi pencairan batubara Yallourn dengan memakai katalis *γ-Fe00H* berlangsung, khususnya pada tahap awal proses pencairan batubara. Laju konsumsi hidrogen per menit (dH_2/dt) bertambah dengan naiknya temperatur pada tahap pemanasan sampai 450°C. Sebaliknya konsumsi hidrogen tersebut terus berkurang dengan naiknya waktu reaksi (pada 450°C). Hasil studi ini juga membuktikan adanya perbedaan konsumsi hidrogen yang cukup besar pada tahap awal reaksi pencairan batubara antara kedua katalis yang diuji dalam percobaan, yaitu katalis *γ-Fe00H* dan pyrite.



Gambar 4. Jumlah konsumsi hidrogen yang diperlukan selama proses pencairan.

Gas hidrogen diaktifkan pada permukaan katalis selama tahap pemanasan hingga mencapai temperatur 450°C, yaitu temperatur yang diperlukan untuk proses pencairan batubara (kondisi operasi). Pada saat itu (450°C), keseluruhan katalis *γ-Fe00H* telah ditransformasikan menjadi partikel-partikel pyrrhotite ukuran kecil. Kenaikan jumlah PA diikuti dengan kenaikan laju konsumsi hidrogen. Ini ditunjukkan dengan adanya kecenderungan temperatur tertinggi selalu (konsisten) terjadi pada temperatur 450°C, saat waktu operasi = 0 menit. Hidrogen yang sudah diaktifkan kemudian siap untuk di-transfer ke fragment-fragment radikal batubara, menghasilkan sejumlah besar pre-asphalthene dengan rasio atom H/C yang lebih tinggi,

sehingga dapat dengan mudah dikonversikan menjadi minyak.

Hasil percobaan ini relevan dengan hasil studi yang dilakukan oleh Suzuki (Tsukuba Research Institute, 1994) yang menunjukkan bahwa peran terbesar katalis dalam pencairan batubara adalah untuk mengaktifkan molekul-molekul hidrogen dan mentransferkannya ke fragmen-fragmen radikal batubara. Akibatnya katalis *γ-Fe00H* dapat menghasilkan minyak lebih banyak dibandingkan dengan pyrite. Lebih dari pada itu, katalis *γ-Fe00H* juga dapat menghasilkan produk minyak per konsumsi hidrogen (minyak/H_2) yang lebih tinggi, yang artinya katalis tersebut mempunyai efisiensi pemakaian hidrogen yang lebih besar dibandingkan dengan pyrite. Hal ini terjadi karena katalis *γ-Fe00H* menghasilkan gas-gas hidrokarbon yang lebih sedikit,

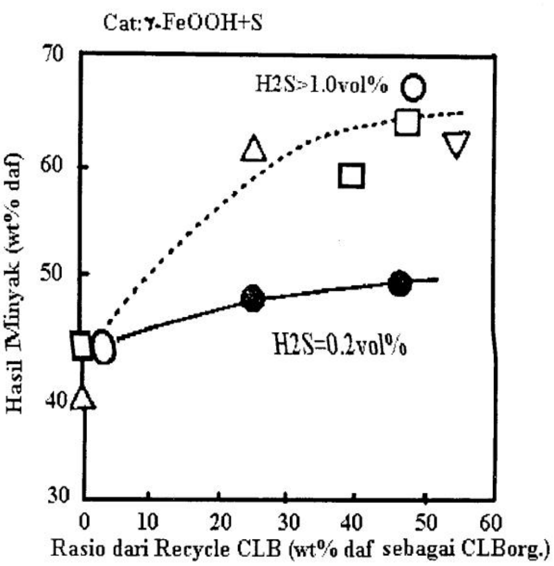
Gas hidrogen harus diaktifkan dibagian permukaan katalis pada tahap dini untuk mencegah terjadinya reaksi-reaksi balik selama proses pencairan batubara berlangsung. Karena itu, temperatur transformasi katalis menjadi pyrrhotite adalah sangat penting dalam pencairan batubara untuk memperoleh hasil minyak yang lebih tinggi serta meningkatkan efisiensi konsumsi hidrogen, terutama bagi batubara mutu rendah (*brown coal* atau *lignite*).

3.3. Pengaruh Konsentrasi H_2S pada Keaktifan Residu *Recycle* Katalis

Pada penelitian pencairan batubara muda Yallourn yang kontinu dengan menggunakan fasilitas 0,1 ton/hari BSU, pyrrhotite yang ada dalam CLB dapat dikembalikan ke dalam reaktor sebagai recycle katalis. Pengaruh CLB pada hasil minyak batubara dan keaktifan residu katalis recycle diamati dalam percobaan tersebut, dengan kondisi reaksi seperti yang ditunjukkan pada tabel-1.

Gambar 5 menunjukkan pengaruh dari rasio *recycle* residu CLB pada hasil distilat minyak batubara (C5-420°C) dengan jumlah penambahan katalis *γ-Fe00H* yang berbeda-beda, mulai dari 3wt% sampai 0,3wt%. Dengan cara mempertahankan konsentrasi H_2S dalam phase gas sekitar 0,1vol%. Sebaliknya, pada konsentrasi H_2S yang lebih rendah yaitu 0,2vol%, hasil minyak batubara sulit bertambah meskipun dengan bottom recycle (pyrrhotite-2).

Untuk mendapatkan hasil minyak yang tetap tinggi terutama pada case dimana loading katalis sangat sedikit, yaitu < 1wt% daf Fe, keaktifan katalis residu Fe sulfide dalam CLB sebaiknya dipertahankan pada tingkat setara dengan katalis baru (fresh).



Gambar 5. Pengaruh dari rasio *recycle* residu CLB pada hasil distilat minyak batubara

Hasil studi ini menunjukkan bahwa pada saat konsentrasi H_2S dalam fase gas = 0,2vol%, troilite (FeS) dengan ukuran kristal yang lebih besar ternyata merupakan fase yang dominan dalam CLB-THFI, sehingga mengakibatkan turunnya keaktifan proses pencairan. Mengontrol tingkat konsentrasi H_2S pada level 1.0 vol% merupakan cara yang cukup efektif untuk mencegah terbentuknya troilite dan tambah membesarnya kristal Fe sulfide, yang pada gilirannya dapat mempertahankan keaktifan katalis *recycle* (dalam residu).

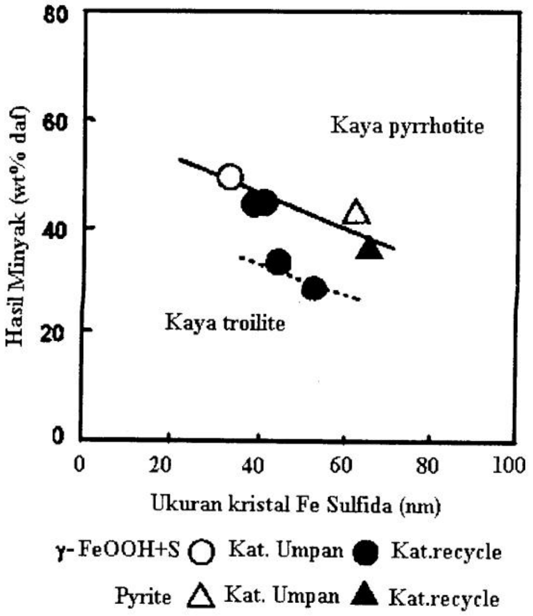
Bagi katalis konvensional pyrite, konsentrasi H_2S dalam reaktor dipertahankan pada level 1,1vo1% tanpa perlu menambahkan sulfur (lihat tabel).

Table: Kondisi Reaksi Pencairan Batubara Yallourn di BSU 0,1 / hari

No Percobaan	Wt% daf Fe dalam katalis	Sulfur yang di tambahkan (wt% daff)	Rasio atom S/Fe	konsentrasi H_2S dalam fase gas (vol%)
γ-FeOOH+S				
1	3	2.1	1.2	0.5
2	1	0.7	1.2	0.2
3	1	1.7	3	1.2
4	0.6	1.7	5	1.2
5	0.3	1.6	9.4	1.4
Pyrite				
1	3	0	2	1.1

450°C, 14.7 Mpa dan 4.2m^3/jam (10wt%daf) H_2, bottom & gas recyle (9-12Nm^3/jam)

Hal ini terjadi karena transformasi pyrite ke pyrrhotite berlangsung dengan evaluasi H_2S dalam reaktor. Adanya gas H_2S dalam jumlah yang cukup dapat menjamin terpeliharanya kondisi defisiensi Fe dan sulfurrich stoichiometry dan pyrrhotite-pyrrhotite tersebut. Gambar-6 menunjukkan pengaruh ukuran kristal Fe sulfide pada hasil minyak batubara. Nampak bahwa hasil minyak batubara bertambah dengan turunnya ukuran kristal pyrrhotite, ini membuktikan akan rendahnya keaktifan troilite (yang kaya Fe sulfide) dalam pencairan. Korelasi linear antara ukuran kristal dan produk minyak batubara menunjukkan bahwa pembentukan troilite dan agglomerasi pyrrhotite merupakan dua faktor utama yang paling bertanggung jawab atas terjadinya deaktifasi katalis Fe pada pencairan batubara.



Gambar 6. Korelasi antara ukuran kristal Fe Sulfida dalam CLB dan Produk minyak

Percobaan pencairan batubara Yallourn dengan unit kontinu BSU 0,1 t/hari dengan menggunakan katalis *γ-Fe00H* 1,0wt% daf Fe menghasilkan minyak distilat hingga 66,1wt/% daf. Sementara itu bila digunakan pyrite diperlukan katalis sebanyak 3,0wt% daf Fe untuk bisa menghasilkan minyak 61,4st% daf, jumlah yang setara dengan hasil minyak yang dipeoleh dari katalis *γ-Fe00H* dengan 0,6wt% daf Fe. Ini menunjukkan bahwa dengan mempertahankan konsentrasi H_2S dalam fase gas sebesar 1,0 vol% ternyata *γ-Fe00H* merupakan katalis yang mempunyai keaktifan yang sangat tinggi dalam proses pencairan langsung batubara Yallourn.

4. KESIMPULAN

Katalis *γ-Fe00H* bersifat membantu keaktifan gas hidrogen pada saat pemanasan reaktor berlangsung hingga mencapai suhu 450°C, karena katalis tersebut dapat ditransformasikan ke pyrrhotite berukuran kecil pada suhu yang lebih rendah selama pencairan batubara. Akibatnya dengan menggunakan katalis (-FeOOH, efisiensi konsumsi hidrogen menjadi naik cukup besar. Hal ini terjadi karena gas-gas hidrokarbon yang dihasilkan jumlahnya lebih sedikit bila dibandingkan dengan pyrite.

Korelasi linear antara ukuran kristal dan produk minyak batubara menunjukkan bahwa pembentukan troilite dan agglomerasi pyrrhotite merupakan dua faktor utama yang menyebabkan terjadinya deaktifasi katalis Fe pada pencairan batubara.

Mongontrol tingkat konsentrasi H_2S pada level 1,0 vol% dengan menambahkan elemen sulfur, merupakan cara yang cukup efektif untuk mencegah terbentuknya troilite dan tambah membesarnya kristal Fe sulfide, yang pada gilirannya dapat mempertahankan keaktifan katalis recycle (dalam residu).

Percobaan dengan BSU membuktikan bahwa *γ-Fe00H* merupakan katalis yang paling baik untuk proses pencairan batubara muda (Yallourn) secara langsung saat ini, dapat menghasilkan minyak distilat sebesar.66.1wt% daf, bila digunakan katalis sebanyak 1,0wt% Fe.

DAFTAR PUSTAKA

Kaneko, T., Tazawa, K., Kowma, T., Satao, K., Shimasaki, K, dan Kageyama, Y., energy & Fuels, 1998, 12,p.887

Montano, P.A., Stenberg, V.1 dan Seeny, P.,Journal Phys. Chem., Chem., 1986, 90, p.156

Okuma, 0., Yasumuro, M., Matsumura, T., Fuels, 1998, 75, p313

Suzuki, T., Enery & Fuels, 1994, 8.p.341