

# EVALUASI REAKTIFITAS KATALIS NiMo DALAM PROSES PENCAIRAN BATUBARA BANKO SELATAN DAN AUSTRALIAN LOY YANG

Hartiniati

Laboratorium Pencairan Batubara, BPPT, Puspiptek, Serpong

## Abstract

*Indonesia South Banko (BS) and Australian Loy Yang (LY) were liquefied using two hydrogenation catalysts, Ni/Mo and Co/Mo at mild condition (400°C, 6MPa (H<sub>2</sub> cold)). The study shows that the use of Ni/Mo in hydrogenation for both BS and LY coals gives a higher total conversion, asphaltene and OGW (oil-gas-water) yields than that of Co/Mo. The use of Ni/Mo for LY coal hydrogenation gives higher total conversion and asphaltene yield than SB coal. This suggests that SB has more condensed structure than LY coal. However, the amount of oil yield is similar for both coals. Furthermore, the use of Co/Mo for both coals also gives almost equal result in total conversion, asphaltene and OGW yields. Addition of sulphur (as CS<sub>2</sub>) enhances the total conversion and OGW yield for both catalysts Ni/Mo and Co/Mo. Sulphur addition on Ni/Mo treated coal did not improve the asphaltene yield, but converted it into lower molecular weight. Adding sulphur could also improve total conversion for Co/Mo treated coal similar to Ni/Mo/CS<sub>2</sub> treated coal. Increasing reaction time also improves the total conversion, asphaltene and OGW yield. The reactivity of BS and LY in this study is also dependent on their behaviour or characteristic, such the environment of oxygen content in the macro structure of the coal.*

**Kata kunci:** *south banko coal, australian loy yang coal, ni/mo catalyst, co/mo catalyst, asphaltene, coal liquefaction*

## 1. PENDAHULUAN

### 1.1. Latar Belakang

Sekitar 60% dari total cadangan batubara Indonesia sebesar 38 miliar ton (Dasuki, A.S., 2000) adalah batubara peringkat rendah seperti batubara muda dan sub bituminus. Cadangan yang besar ini sampai saat ini masih belum dieksploitasi untuk penerimaan devisa dalam negeri dan perusahaan tambang, sehingga pemanfaatan batubara peringkat rendah sebagai sumber daya energi sangat berpotensi untuk dikembangkan. Dalam hal ini, pemakaian teknologi untuk mengkonversi batubara menjadi minyak sintesis, yang dapat menghemat pemakaian minyak bumi untuk energi di sektor transportasi, mempunyai prospek baik untuk diterapkan di Indonesia dalam abad ke-21 ini.

Salah satu teknologi untuk menghasilkan minyak sintesis batubara adalah melalui proses pencairan batubara. Sejak proses pencairan batubara pertama-tama ditemukan oleh Weller dan Pelipetz<sup>(2)</sup>, penelitian untuk memperbaiki proses pencairan batubara terus dikembangkan. Beberapa negara seperti Amerika Serikat,

Australia, Inggris, Indonesia, Jerman dan Jepang telah banyak melakukan pengembangan proses ke arah komersialisasi. Sejak tahun 1993, dua negara

yaitu Jepang dan Indonesia telah melakukan program kerjasama riset dan pengembangan teknologi pencairan batubara untuk diterapkan di Indonesia.

Arah dan tujuan pengembangan riset adalah menciptakan proses yang efisien dan ramah lingkungan sehingga dapat diterapkan pada skala komersial. Berbagai perbaikan terhadap proses yang sudah pernah diaplikasikan di Australia (skala pilot plant) telah menghasilkan banyak kemajuan.

Diantara beberapa perbaikan yang menjadi perhatian peneliti adalah pengurangan pemakaian katalis dan pelarut untuk mendapatkan konversi reaksi yang maksimum. Pengurangan jumlah katalis dapat terjadi karena dipergunakannya katalis yang sangat aktif seperti Ni/Mo dan Co/Mo, yaitu katalis yang sudah umum atau komersial dipergunakan di sektor pengilangan minyak bumi. Penggunaan dari katalis tersebut diharapkan dapat mengurangi

jumlah pemakaian pelarut selama proses dan pembuangan limbah padat ke lingkungan.

### 1.2. Permasalahan

Dari studi ini, reaksi pencairan batubara tanpa menggunakan pelarut, tapi menggunakan katalis aktif seperti Ni/Mo dan Co/Mo telah dikaji.

Seperti diketahui, katalis Ni/Mo dan Co/Mo telah banyak digunakan di industri pengilangan minyak dan aktifitasnya lebih besar dibandingkan dengan katalis dasar besi (Fe). Namun demikian, harga katalis Ni/Mo dan Co/Mo masih mahal dibandingkan katalis dasar besi (Fe). Dalam proses skala besar, masalah tersebut kemungkinannya dapat diatasi karena penggunaan katalis logam transisi lebih kecil dibandingkan dengan jumlah katalis dasar besi (Fe).

Dari sudut pandang akademis, tidak adanya pelarut memudahkan analisa produk reaksi untuk mengetahui struktur kimia batubara yang terdegradasi ke dalam produk minyak secara akurat. Disamping itu, adanya katalis yang aktif untuk membantu reaksi pencairan secara cepat, dapat mengurangi penggunaan pelarut (Mastral, A.M., dkk, 1997). Jadi biaya produksi untuk mendapatkan pelarut yang berkualitas pada skala pabrik dapat dikurangi. Untuk beberapa hidrogenasi katalitik dengan Ni/Mo, Hulston et.al. (Hulston, C.K.J., 1997) mengindikasikan bahwa adanya pelarut (tetralin) justru mengurangi konversi dan *yield* asphalten, tetapi menaikkan konversi untuk reaksi berkatalis Co/Mo.

Dari beberapa studi pencairan batubara tanpa pelarut dengan memakai katalis Ni/Mo dan Co/Mo, riset tentang kereaktifan batubara bituminous (Mastral, A.M., dkk, 1997; Anderson, R.R., dkk, 1984; Derbyshire, F.J., dkk, 1988; Davis, A., dkk, 1986) lebih banyak dilakukan. Sedangkan untuk batubara peringkat rendah masih sedikit dilakukan (Mastral, A.M., dkk, 1997; Hulston, C.K.J., 1997). Batubara yang dipergunakan dalam studi tersebut berasal dari Australia dan Amerika Serikat. Seperti diketahui dalam studi pemanfaatan batubara bahwa batubara dari lokasi yang berbeda akan memberikan karakteristik yang berbeda satu dengan yang lainnya. Maka dari itu, dalam studi ini, kajian terhadap batubara peringkat rendah dari Indonesia dilakukan dengan metode pencairan tanpa pelarut, dimana sebelumnya belum data hasil eksperimen memakai batubara Indonesia.

Hasil penelitian di atas (Mastral, A.M., dkk, 1997; Hulston, C.K.J., 1997; Derbyshire, F.J., dkk, 1988; Davis, A., dkk, 1986) membuktikan adanya efek sinergis antara Ni atau Co dengan Mo dalam mendapatkan konversi reaksi yang

tinggi baik dengan penambahan sulfur ataupun tidak.

Keaktifan katalis Ni/Mo dan Co/Mo yang diimpregnasikan kedalam *support*, seperti alumina ( $Al_2O_3$ ), dalam hidrogenasi batubara juga sudah banyak diselidiki (Laurent, E. and Delmon, B., 1993; Shabtai, J., Nag, N.K. and MassoLY, F.E., 1987) dan diperoleh konversi yang baik. Akan tetapi, adanya *support* sangat menyulitkan untuk mengetahui peranan dan aktifitas katalis itu sendiri atau untuk memahami perbandingan aktifitas antara gabungan katalis logam transisi yang berbeda (Ni, Co or Mo).

Manfaat lain dari penggunaan katalis Ni, Co dan Mo dalam proses pencairan batubara adalah mengurangi jumlah limbah padat yang dibuang. Jika memakai katalis Fe, maka jumlah limbah padat yang besar akan menjadi masalah jika tidak dilakukan pengelolaan secara cepat.

Oleh karena itu, metode pencairan batubara dengan katalis tanpa *support* dan tanpa pelarut diharapkan dapat mengatasi permasalahan-permasalahan di atas. Disamping itu, penggunaan kondisi reaksi yang moderat (tekanan awal dan suhu moderat) dalam studi ini dimungkinkan untuk meningkatkan efisiensi proses pencairan batubara.

### 1.3. Tujuan Riset

Riset dilakukan untuk mengetahui reaktifitas batubara peringkat rendah, yakni batubara muda dan sub bituminous, pada reaksi pencairan batubara tanpa penambahan pelarut dengan memakai katalis Ni/Mo dan Co/Mo pada kondisi reaksi moderat.

Reaksi pencairan batubara dilakukan juga dengan dan tanpa penambahan sulfur ( $CS_2$ ) untuk mengetahui sejauh mana pengaruh sulfur terhadap aktifitas katalis untuk mendapatkan konversi total yang tinggi.

## 2. BAHAN DAN METODE

### 2.1. Batubara

Batubara muda yang dipergunakan adalah Banko Selatan (BS) dari Tanjung Enim-Sumatera Selatan dan Loy Yang (LY), dari Victoria-Australia.

Analisa elemen batubara BS dan LY beserta analisa abu terdapat pada tabel 1 dan tabel 2 sebagai berikut:

Tabel 1. Hasil Analisis Elemen Batubara

Jenis batubara	% bkta				
	C	H	S	N	O
BS	73,7	5,3	0,5	1,4	19,1
LY	70,7	4,9	0,5	0,6	23,2

%bkta: % berat kering tanpa abu

Tabel 2. Hasil Analisa Abu

Jenis batubara	Abu, % bk	Inorganik, mmol/kg bk			
		Fe	Mg	Na	Ca
BS	2,5	43	12	9	92
LY	0,5	8	-	-	-

%bk: % berat kering

## 2.2. Metode Penambahan Katalis

Katalis yang dipergunakan di dalam penelitian ini adalah nikel(II) asetat atau kobalt(II) asetat, dimana kedua katalis tersebut ditambahkan dengan konsentrasi 0,2% bk. Katalis yang lain adalah Mo yang ditambahkan sebagai senyawa ammonium heptamolybdat dengan konsentrasi 0,6% bk. Rasio berat katalis (Ni/Mo dan Co/Mo) yang dipergunakan dalam studi ini masih memenuhi range katalis untuk skala komersial yaitu 0.5-1 (Hulston, C.K.J., 1997).

Batubara sebanyak 10g basis kering, dicampur dengan air aquades di dalam erlenmeyer dan diaduk pada kondisi vakum selama kurang lebih 15 menit agar seluruh permukaan batubara terbasahi oleh air (membentuk *slurry*). Secara terpisah, senyawa katalis dilarutkan di dalam gelas beaker dengan ditambah 50ml aquades, kemudian dimasukkan ke dalam *ultrasonic-baLY* selama 2 menit supaya seluruh senyawa terlarut sempurna (jika nikel atau kobalt dan molybdenum akan digunakan sebagai kombinasi, maka kedua katalis tersebut dicampur dengan air di dalam gelas beaker). Setelah itu, larutan katalis dimasukkan ke dalam campuran air-batubara yang sudah ada, dan pengadukkan diteruskan selama 30 menit dalam kondisi vakum agar katalis dapat terdispersi (terimpregnasi) secara sempurna ke dalam batubara.

Setelah itu campuran batubara-air-katalis dikeringkan menggunakan oven vakum pada suhu 30°C dan tekanan 0,1kPa. Kemudian, katalis disimpan di dalam kontainer kecil yang berlabel. Umur katalis yang terimpregnasi ke dalam pori batubara adalah sekitar 2 minggu. Setelah waktu itu, katalis impregnasi harus dibuat kembali. Sebelum dipergunakan untuk reaksi, batubara yang sudah diimpregnasi dengan katalis dikeringkan lagi di dalam oven vakum pada suhu 105°C dengan aliran gas nitrogen selama 1 jam.

Penambahan sulfur, sebagai senyawa CS<sub>2</sub>, sebanyak 0,03g dilakukan pada saat setelah memasukkan umpan batubara (yang terimpregnasi katalis atau tidak) ke dalam *autoclave*/reaktor. Metode ini sudah dijustifikasi oleh Derbyshire et. al. (Davis, A., dkk, 1986) pada saat mensulphidasi Mo, dimana hasil konversi reaksi yang diperoleh optimum.

## 2.3. Kondisi Reaksi

Seluruh reaksi dilaksanakan dengan menggunakan reaktor *autoclave* bervolume 35ml yang terbuat dari material stainless steel. Berat umpan batubara (baik sudah atau belum diimpregnasi dengan katalis) adalah 1g basis kering. Pertama-tama, udara di dalam *autoclave* dihisap dengan menggunakan pompa vakum. Setelah itu, dialirkan gas hidrogen ke dalam *autoclave* sampai pada tekanan 8MpaG dan disimpan (tekanan dijaga pada tekanan tersebut) selama beberapa menit. Kemudian dilakukan test kebocoran memakai gas detektor. Jika tidak ada kebocoran, kemudian tekanan gas hidrogen diturunkan sampai 6MPaG (sebagai standard tekanan awal). *Autoclave* kemudian ditempatkan pada sebuah batang penyangga/*shaft* (1 batang penyangga dapat memegang 2 *autoclave*) dimasukkan ke dalam unggun pasir (*fluidised sand-baLY*) yang bersuhu 460°C dan dalam waktu 2 (dua) menit suhu reaksi 400°C (fluktuasi suhu berkisar antara ± 2°C) dapat dicapai. Setelah tercapai kondisi tersebut, waktu reaksi dimulai dan suhu dijaga pada kisaran suhu 400±2°C selama 30 menit (dalam studi ini, waktu reaksi ditentukan pada 30 menit). Setelah reaksi selesai, segera ambil *shaft* dari unggun pasir dan dicelupkan ke dalam bak air sambil dihembuskan udara tekan ke arah badan *autoclave*, agar pendingin dapat cepat tercapai.

Pemilihan suhu 400°C dan waktu reaksi 30 menit tersebut di atas dimaksudkan untuk mencegah terjadinya reaksi cracking yang berlebihan dan reaksi kondensasi (repolimerisasi).

## 2.4. Metode Pengambilan Produk

Setelah pendinginan selesai, gas hasil reaksi dibuang (*vent-off*) di dalam lemari asam (*fume-hood*). Gas hasil reaksi tidak dianalisa, karena jumlahnya yang relatif kecil. Campuran produk cair dan padatan di dalam reaktor diambil dengan membilas memakai *dichloromeLYane* (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Hasil pengambilan dan pembilasan dimasukkan langsung ke dalam RBF (*round bottom flask*) 250ml. Kemudian dilakukan fraksinasi selama 2 jam terhadap produk di dalam RBF menggunakan distilasi *lundin*, untuk memisahkan air dari produk minyak dan residu.

Setelah 2 jam, RBF diambil dari kolom distilasi dan dibiarkan selama 5 menit supaya dingin dan selanjutnya diletakkan di dalam *ultrasonic-baLY* selama 10 menit, untuk membantu pelarutan produk menjadi minyak atau asphalten. Setelah itu dilakukan proses filtrasi untuk memisahkan fraksi produk residu dan fraksi produk komponen minyak (minyak dan asphalten). Fraksi residu ini adalah yang tidak larut dalam  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dan kemudian dikeringkan di dalam oven vakum selama 3 jam dengan dialiri gas nitrogen untuk mencegah oksidasi. Setelah pengeringan dan pendinginan di dalam *desicator* dilakukan penimbangan untuk mengetahui berat residu. Dari berat tersebut, dapat dilakukan perhitungan konversi total reaksi. Pada saat pengeringan fraksi residu, fraksi komponen minyak diekstrak dengan cara penguapan memakai *rotary evaporator*, untuk menghilangkan senyawa  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  dari campurannya dengan minyak.

Setelah itu, hexan/shell-X4 ditambahkan ke dalam fraksi minyak yang sudah bebas dari dichloromethane (fraksi minyak bebas  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  disimpan di dalam RBF 250ml). Penambahan hexan/shell-X4 dilakukan pada saat RBF diletakkan di dalam *ultrasonic baLY*. Campuran hexan/shell-X4 dengan fraksi minyak tersebut kemudian dipisahkan secara filtrasi, setelah di-*ultrasonic baLY* selama 2 menit dan didiamkan di luar *ultrasonic baLY* selama 10 menit untuk mengendapkan padatan (fraksi yang tidak larut di dalam hexan/shell-X4). Fraksi yang terlarut dalam hexan/shell-X4 disebut minyak (*oil*), fraksi yang tidak larut dalam hexan/shell-X4 disebut asphalten.

Beberapa run diulang sebanyak dua kali. Sehingga konversi total yang bervariasi lebih kecil dari 2% dan asphalten bervariasi kurang dari 1%, dapat dianggap sama. Jika ada hasil yang berbeda lebih dari batasan angka-angka di atas, maka perbedaannya dapat dikatakan signifikan.

## 2.5. Perhitungan Konversi Dan Yield Asphalten

Konversi total (% bkta) didefinisikan sebagai 100% - *yield* residu bebas abu. Abu di sini adalah abu setelah reaksi (di dalam abu residu) yang mengandung senyawa katalis dan abu batubara.

*Yield* asphalten (% berat daf) adalah berat asphalten dibagi berat batubara bebas abu dan katalis.

Secara umum, mengukur atau menghitung berat mineral dan inorganik di dalam abu residu sangat sulit, maka digunakan asumsi mineral + inorganik di dalam residu = mineral + inorganik di dalam batubara.

Untuk reaksi hidrogenasi, katalis-katalis Ni, Co dan Mo setelah reaksi akan membentuk senyawa NiO, CoO dan  $\text{MoO}_3$  (jika reaksi tanpa memakai tambahan sulfur). Tetapi, jika dipergunakan sulfur selama reaksi maka senyawa yang terbentuk adalah NiS, CoS dan  $\text{MoS}_2$ . Berat masing-masing senyawa di atas dapat dilihat pada tabel 3.

Tabel 3. Konsentrasi Katalis Di Dalam Batubara

	Kons. Awal di dalam batubara <sup>a</sup>	Kons. katalis di residu <sup>b</sup>	Kons. katalis di residu <sup>c</sup>
Ni	0,2	0,0026	0,0031
Co	0,2	0,0026	0,0031
Mo	0,6	0,0090	0,0100

<sup>a</sup> % bkta

<sup>b</sup> tanpa sulfur (g/g batubara terimpregnasi)

<sup>c</sup> dengan sulfur (g/g batubara terimpregnasi)

## 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

### 3.1. Pengaruh penambahan katalis Ni/Mo dan Co/Mo terhadap konversi total pencairan batubara

Tabel 4 menunjukkan bahwa pengaruh penambahan katalis dalam hidrogenasi selama 30 menit secara signifikan dapat meningkatkan konversi total, asphalten dan OGW dibandingkan reaksi tanpa menggunakan katalis. Hal ini jelas sekali bahwa adanya katalis, sangat membantu kecepatan reaksi dalam memutus ikatan rantai di dalam struktur mikro dan makro batubara. Tanpa adanya katalis ditambah dengan tanpa adanya pelarut dan hanya mengandalkan efek panas saja, reaksi pemutusan ikatan tidak terjadi secara efektif dan hanya menghasilkan yield gas ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4$ ) dan  $\text{H}_2\text{O}$ , karena pada suhu  $400^\circ\text{C}$  senyawa-senyawa seperti  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_1\text{-C}_4$  dan  $\text{H}_2\text{O}$  terbentuk tergantung pada kondisi spesifikasi batubara.

Adapun dari tabel 4 juga terlihat bahwa kenaikan konversi total dengan katalis Ni/Mo lebih besar (47% dan 53%) dibandingkan dengan katalis Co/Mo (16% dan 9%) untuk kedua batubara BS dan LY. Kenaikkan juga dijumpai pada fraksi asphalten untuk batubara BS dan LY (18% dan 25% untuk Ni/Mo, 1 dan 2% untuk Co/Mo). Untuk kenaikan fraksi OGW (dengan asumsi paragraf di atas), dimana yield minyak tak terbentuk pada reaksi tanpa katalis, sehingga kenaikan OGW mengindikasikan adanya produksi minyak, yaitu sebesar 29% dan 28% untuk BS dan LY berkatalis Ni/Mo serta 15% dan 7% untuk BS dan LY berkatalis Co/Mo. Dari hasil percobaan dapat dikatakan bahwa efek Ni/Mo untuk kedua batubara adalah sama di dalam

menghasilkan yield minyak. Namun ketika reaksi menggunakan katalis Co/Mo, batubara BS lebih efektif dibandingkan dengan batubara LY.

Pengaruh kepadatan struktur molekul batubara juga mempengaruhi untuk reaksi tanpa katalis, dimana hasil percobaan menunjukkan bahwa batubara BS lebih mempunyai struktur batubara yang padat dibandingkan dengan LY. Hal ini terbukti ketika reaksi dilakukan dengan memakai Ni/Mo, namun tak terlihat pada reaksi dengan Co/Mo. Untuk reaksi dengan Co/Mo, penyebab lain adalah mungkin. Hal ini kemungkinannya, katalis Co/Mo tidak efektif untuk memutus ikatan C=O dibandingkan ikatan C=C. Akan tetapi melihat yield asphalten yang relatif lebih besar dibandingkan dengan batubara BS, kemungkinan lainnya adalah senyawa oksigen di dalam batubara LY lebih banyak terikat pada struktur makromolekul, yaitu struktur dengan ikatan aromatis dan siklis.

Salah satu alasan lain yang juga mungkin dapat menjelaskan mengapa perbedaan relatif antara Ni/Mo dan Co/Mo adalah adanya perbedaan mekanisme reaksi berkatalis Ni/Mo dan Co/Mo (Laurent, E. and Delmon, B., 1993).

Secara umum hasil tersebut menggambarkan bahwa katalis Ni/Mo lebih aktif dibanding katalis Co/Mo untuk kondisi reaksi pencairan tanpa pelarut. Hasil ini juga ditemukan oleh Hulston et.al. (Mastral, A.M., dkk, 1997) yang mencairkan batubara muda Morwell, Australia.

Tabel 4. Efek Penambahan Katalis Ni/Mo dan Co/Mo Terhadap Konversi Total Pencairan

Jenis batubara (Jenis katalis)	Konversi % berat daf		
	Total	Asph	OGW*
BS (non katalis)	25	0	25
LY (non katalis)	30	0	30
BS (Ni/Mo)	72	18	54
LY (Ni/Mo)	83	25	58
BS (Co/Mo)	41	1	40
LY (Co/Mo)	39	2	37

\*OGW (Oil+gas+water); OGW = Total – Asphaltene;  
Asph : Asphaltene

Kondisi reaksi: 1g batubara bk tanpa katalis atau dengan Ni/Mo atau Co/Mo pada tekanan awal 6MPaG (H<sub>2</sub>) dipanaskan sampai suhu reaksi 400°C dan reaksi berlangsung selama 30 menit pada suhu tersebut.

Selanjutnya, untuk membandingkan reaktifitas batubara BS terhadap LY, dapat dilihat pada rasio asphalten terhadap OGW. Rasio Asphaltene/OGW untuk LY, baik dengan katalis Ni/Mo atau Co/Mo, lebih besar dibandingkan

untuk BS. Hal ini disebabkan reaksi dekomposisi struktur batubara LY cenderung membentuk berat molekul yang lebih besar, tidak larut di dalam hexan atau shell-X4, sehingga akan membentuk asphalten.

Kemungkinan penyebab yang lain adalah kandungan oksigen batubara LY yang relatif lebih besar dibanding BS menyebabkan aktifitas deoksigenasi Co/Mo relatif lemah terhadap gugus C=O dalam batubara LY, sehingga konversi total BS/Co/Mo lebih besar dibandingkan dengan LY/Co/Mo.

Selanjutnya, untuk mengetahui lebih lanjut pengaruh alasan nomor 2 di atas terhadap perbedaan aktifitas katalis Ni/Mo dan Co/Mo, maka penambahan sulfur terhadap kedua sistem katalis dan penambahan waktu reaksi dilakukan.

### 3.2. Pengaruh Penambahan Sulfur Pada Katalis Ni/Mo Dan Co/Mo Terhadap Konversi Total Pencairan Batubara

Pengaruh positif penambahan sulfur di dalam reaksi pencairan batubara sudah banyak dibuktikan dalam pencairan batubara baik dengan pelarut maupun tanpa pelarut (Mastral, A.M., dkk, 1997; Davis, A., dkk, 1986). Namun pengaruhnya pada kondisi moderat dan tanpa pelarut masih belum banyak dikaji.

Hasil dalam Tabel 5 mengindikasikan bahwa penambahan sulfur terhadap reaksi berkatalis Ni/Mo dan Co/Mo pada BS dan LY secara efektif menaikkan konversi total, asphalten dan OGW. Besarnya kenaikan untuk ketiga fraksi tersebut bagi batubara BS dan LY dengan kedua sistem katalis adalah relatif sama (perbedaan tidak signifikan).

Tabel 5. Pengaruh Penambahan Sulfur (CS<sub>2</sub>) Pada Katalis Ni/Mo Dan Co/Mo Terhadap Konversi Total Pencairan Batubara

Jenis batubara (Jenis katalis)	Konversi % bkta		
	Total	Asp.	OGW*
BS (non kat./CS <sub>2</sub> )	26	1	25
LY (non kat./CS <sub>2</sub> )	31	1	30
BS (Ni/Mo/CS <sub>2</sub> )	82	19	63
LY (Ni/Mo/CS <sub>2</sub> )	88	20	68
BS (Co/Mo/CS <sub>2</sub> )	82	19	63
LY (Co/Mo/CS <sub>2</sub> )	89	20	69

\*OGW=Oil+gas+water; OGW = Total – Asphaltene;  
Kondisi reaksi: semuanya sama dengan Tabel 4, tapi ditambah 0.03 g sulfur (CS<sub>2</sub>) untuk reaksi tanpa katalis atau dengan Ni/Mo atau Co/Mo.

Efek penambahan sulfur untuk sistem katalis Ni/Mo kemungkinannya dapat memecah struktur

ikatan di dalam asphalten menjadi minyak atau melalui mekanisme reaksi yang lain yaitu sebagian besar struktur kimia batubara terputus secara katalitik dan panas (*thermal*) menjadi minyak (indiskasinya adalah *yield* asphalten tidak mengalami perubahan signifikan).

Efek penambahan sulfur terhadap sistem katalis Co/Mo secara signifikan meningkatkan produksi asphalten. Hal ini menunjukkan bahwa mekanisme reaksi Co/Mo dan Ni/Mo adalah berbeda. Co/Mo dengan adanya sulfur memutuskan ikatan C=O dan cincin aromatis membentuk senyawa dengan berat molekul tinggi.

Rasio asphalten/OGW untuk kedua sistem katalis menunjukkan hasil yang sama untuk batubara BS dan LY. Hal ini mengindikasikan bahwa sulfur dapat meningkatkan aktifitas katalis Co/Mo sehingga mampu menyamai aktifitas katalis Ni/Mo.

Hasil riset menunjukkan juga bahwa perbedaan konversi untuk kedua sistem katalis tersebut hilang dengan adanya penambahan sulfur. Akan tetapi kenaikan untuk katalis sistem Co/Mo lebih besar dibanding Ni/Mo. Kemungkinan kenaikan yang sangat besar untuk Co/Mo dan relatif kecil untuk Ni/Mo adalah Ni/Mo tanpa sulfur sudah cukup efektif untuk mendegradasi struktur batubara dibandingkan Co/Mo. Namun jika dipergunakan Co/Mo, maka penambahan sulfur sangat bermanfaat sekali. Pengaruh sulfur terhadap keaktifan katalis Co/Mo dalam hal ini masih perlu dibuktikan dan diselidiki untuk mengetahui sejauh mana sulfur mempunyai pengaruh terhadap masing-masing atom katalis Co atau Mo.

### 3.3 Pengaruh Waktu Reaksi Pada Aktifitas Katalis Ni/Mo Dan Co/Mo Terhadap Konversi Total Pencairan Batubara

Selanjutnya studi terhadap parameter proses yang lain yaitu efek waktu reaksi dilakukan untuk melihat sejauh mana pengaruhnya terhadap aktifitas katalis meskipun tanpa menggunakan penambahan sulfur. Pengaruh penambahan sulfur di atas sudah jelas sekali terlihat efek positifnya. Adapun efek gabungan waktu reaksi dan sulfur tidak perlu diuji lagi, karena efek sinergis parameter penambahan sulfur dan waktu sudah pasti akan meningkatkan yield produk. Oleh karena itu, eksperimen penambahan sulfur dan penambahan waktu reaksi tidak perlu dilakukan di dalam studi ini.

Hasil dari tabel 6 menunjukkan bahwa penambahan waktu reaksi dari 30 menit menjadi 60 menit dapat meningkatkan konversi total dan OGW (yield minyak) untuk reaksi dengan katalis Ni/Mo dan Co/Mo. Akan tetapi, pengaruh

penambahan waktu reaksi hanya berpengaruh terhadap kenaikan yield asphalten pada reaksi dengan katalis Co/Mo saja.

Untuk sistem katalis Ni/Mo, penambahan waktu reaksi meningkatkan total konversi cukup besar dibandingkan dengan penambahan sulfur bagi kedua batubara (9% untuk batubara BS dan 4% untuk batubara LY). Namun penambahan tersebut, untuk batubara BS dikontribusi oleh bertambahnya yield minyak, sedangkan untuk batubara LY dikontribusi dengan bertambahnya yield asphalten. Hal ini dimungkinkan oleh, adanya degradasi ikatan rantai panjang (alifatis) di dalam batubara BS yang terikat pada struktur molekul makro sehingga rantai panjang tersebut cenderung berada di dalam fraksi minyak. Hal ini didukung oleh rasio H/C batubara BS yang lebih besar dibandingkan dengan batubara LY (lihat tabel 1). Sedangkan untuk batubara LY, degradasi struktur molekul makro cenderung terjadi, sehingga produk fraksi asphalten (berat molekul lebih besar dibanding minyak) menjadi bertambah. Jadi penambahan waktu reaksi untuk kedua batubara mempunyai mekanisme reaksi yang berbeda tergantung dengan sifat fisis dan kimia batubara tersebut.

Tabel 6. Pengaruh Waktu Reaksi Terhadap Terhadap Konversi Total Pencairan Batubara

Jenis batubara (Jenis katalis)	Konversi % bka		
	Total	Asp.	OGW*
BS (Ni/Mo/30mnt)	72	18	54
BS (Ni/Mo/60mnt)	91	19	72
LY (Ni/Mo/30mnt)	83	25	58
LY (Ni/Mo/60mnt)	92	24	68
BS (Co/Mo/30mnt)	41	1	40
BS (Co/Mo/60 mnt)	57	6	51
LY (Co/Mo/30mnt)	39	2	37
LY (Co/Mo/60 mnt)	76	16	60

\*OGW=Oil+gas+water; OGW = Total - Asphaltene

Kondisi reaksi: semuanya sama dengan Tabel 4, tapi waktu reaksi ditingkatkan menjadi 60 menit.

Untuk sistem katalis Co/Mo, efektifitas katalis terlihat jelas ketika waktu reaksi ditingkatkan terutama sekali untuk batubara LY. Namun secara global, efek waktu tidak banyak membantu meningkatkan yield atau konversi total secara sangat signifikan, sebagaimana dijumpai pada pengaruh penambahan sulfur.

## 4. KESIMPULAN

Hasil studi secara umum menunjukkan bahwa batubara Indonesia baik Banko Selatan (BS) dan Loy Yang (LY) dapat digunakan sebagai bahan baku proses pencairan batubara tanpa pelarut. Pengaruh penambahan katalis ke dalam reaksi

sangat signifikan untuk meningkatkan konversi total reaksi dan *yield* minyak (OGW).

Hasil eksperimen juga menunjukkan bahwa katalis Ni/Mo lebih aktif dibandingkan dengan katalis Co/Mo pada kondisi di dalam studi ini. Pengaruh kandungan oksigen yang berbeda untuk kedua batubara BS dan LY juga turut mempengaruhi perbedaan aktifitas antara Co/Mo pada pencairan BS dan Co/Mo pada mencairkan LY. Katalis Co/Mo yang dikenal sebagai katalis deoksigenasi menjadi kurang efektif untuk mendegradasi batubara LY, yang mempunyai kandungan oksigen relatif lebih besar dibandingkan dengan BS. Hal ini dimungkinkan oleh ikatan senyawa oksigen pada struktur makro sangat kuat dibandingkan dengan batubara BS yang terikat bukan pada struktur makro.

Akan tetapi, perbedaan konversi antara Ni/Mo dan Co/Mo menjadi hilang ketika sulfur ditambahkan ke dalam reaksi katalis tersebut. Jadi penambahan sulfur sangat efektif untuk meningkatkan aktifitas katalis pada kondisi reaksi moderat.

Hasil percobaan dengan pengaruh waktu reaksi, memberikan hasil yang berarti untuk menjelaskan efektifitas katalis Ni/Mo dan Co/Mo. Penambahan waktu reaksi untuk sistem katalis Ni/Mo memberikan konversi total lebih besar dibandingkan dengan penambahan sulfur. Namun, tidak untuk sistem katalis Co/Mo. Pengaruh sifat fisis dan kimia batubara sangat berperan juga di dalam kasus ini.

Hasil studi ini secara keseluruhan merupakan konfirmasi terhadap hasil pencairan yang dilakukan oleh peneliti-peneliti terdahulu. Hasil studi terhadap batubara BS menunjukkan bahwa batubara BS sangat berpotensi untuk digunakan sebagai bahan baku proses pencairan batubara pada kondisi moderat dengan memakai katalis Ni/Mo dan Co/Mo. Tetapi, jika penambahan sulfur dilakukan, konversi yang bagus dapat diperoleh dengan menggunakan katalis Ni/Mo. Namun, jika penambahan sulfur tidak diperlukan, maka penambahan waktu reaksi sangat diutamakan. Dari hasil studi ini, pengujian katalis secara terpisah perlu dilakukan untuk dipergunakan membantu menjelaskan perbedaan aktifitas katalis Ni/Mo dan Co/Mo serta mengetahui efektifitas penambahan sulfur terhadap reaksi pencairan batubara peringkat rendah.

## DAFTAR PUSTAKA

- Anderson, R.R., BockraLY, B.C., "Effect of Sulphur on Coal Liquefaction in LYe Presence of Dispersed Iron or Molybdenum Catalysts", *Fuel*, 63, 1984, 329-333.
- Davis, A., Derbyshire, F.J., FinseLY, D.H., Lin, R., Stansberry, P.G. and Terror, M.T., "Catalytic Hydrogenation of Coals in LYe Absence of Solvent: 1. Compositional Changes of An HvA Bituminous Coal by Chemical Analysis and Reflected Fluorescent Light Microscopy", *Fuel*, 65, 1986, 500-506.
- Derbyshire, F.J., Terror, M.T., Davis, A. and Lin, R., "Dry Catalytic Liquefaction of A Subbituminous Coal: Structure Inferences", *Fuel*, 67, 1988, 1029-1035.
- Dasuki, A.S., "Cadangan Energi, Kebutuhan Energi, Dan Teknologi Masa Depan", Makalah untuk disampaikan pada diskusi ilmiah sehari dalam bidang teknologi masa depan yang ramah lingkungan di PLN LMK, 2000, 1-14.
- Hulston, C.K.J., Redlich, P.J., Jackson, W.R., Larkins, F.P. and Marshall, M., "Hydrogenation of a Brown Coal Pretreated wiLY Water-Soluble Nickel/Molybdenum and Cobalt/Molybdenum Catalysts", *Fuel*, 76, No.14/15, 1997, 1465-1469.
- Laurent, E. and Delmon, B., "Influence, Industrial and Engineering Chemistry Research, 32, 1993, 2516.
- Mastral, A.M., Mayoral, M.C., Rivera, J. and Maldonado, F., "New Approach to Coal Structure LYrough Its Evolution during Dry Catalytic Hydrogenation", *Energy and Fuels*, 11, 1997, 483-490.
- Shabtai, J., Nag, N.K. and MassoLY, F.E., "Catalytic Functionalities of Supported Sulfides: IV. C-O Bond Hydrogenolysis Selectivity as A Function of Promoter Type", *Journal of Catalyst*, 104, 1987, 413-423.