

RISET REAKTIFITAS LIMONIT SOROAKO SEBAGAI KATALIS PADA PENCAIRAN BATUBARA DENGAN GAS FLOW TYPE REACTOR

Herman Hidayat¹⁾ dan Lambok Hilarius Silalahi²⁾

¹⁾Laboratorium Sumber Daya Energi

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

Abstract

Brown Coal Liquefaction (BCL) process had been developed through the construction and the operation of 50 T/D pilot plant in Australia (1985-1990) by KOBE STEEL Group. After the successful completion of the Pilot Plant Project, newly Improved BCL process has been developed¹⁾. The feasibility study on the commercialization of coal liquefaction plant in Indonesia has also been carried out under the cooperation with BPPT supported by NEDO. Limonit ore (α -FeOOH) can be used as an industrial catalyst for direct coal liquefaction with its high activity and low production cost. In this paper, the catalytic activities of Indonesian limonit ore, Soroako Limonit were examined using a gas flow type autoclave comparing with the other iron catalysts for the liquefaction of Indonesian brown coal. It appeared that the Soroako limonit has a high catalytic activity while finely pulverizing to sub-micron particle size can be done economically. It can be concluded that Soroako limonit is one of most suitable catalysts for the coal liquefaction plant constructed in Indonesia in the future.

Kata kunci: *direct liquefaction, soroako limonit, iron catalyst, phyrrotite, banko coal*

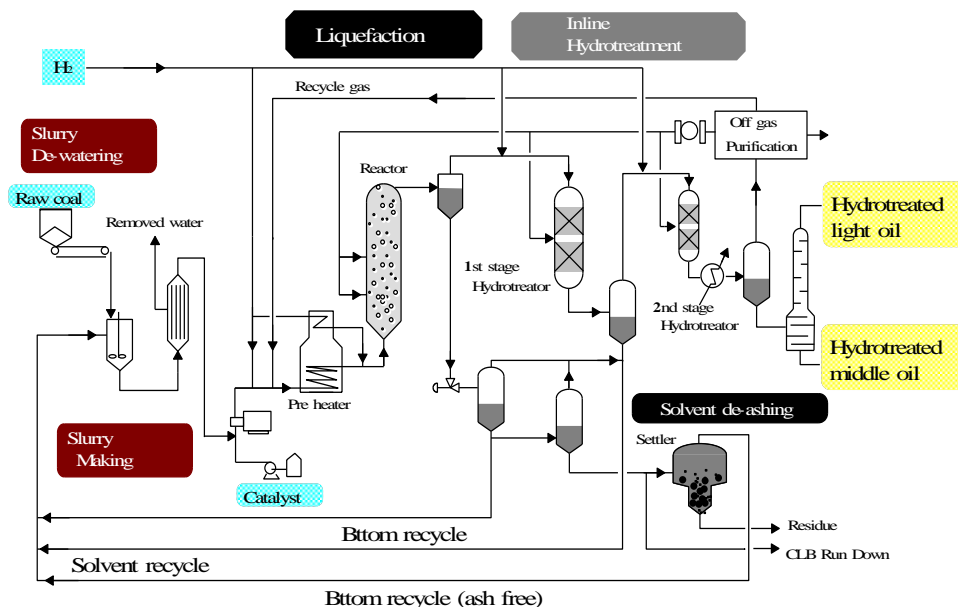
1. PENDAHULUAN

Saat ini telah dikembangkan proses pencairan batubara peringkat rendah (BCL, *Brown Coal Liquefaction*) untuk memproduksi bahan bakar transportasi. Penelitian tentang karakteristik pencairan batubara peringkat rendah Indonesia telah dilakukan dan proses *improved BCL* merupakan salah satu proses pencairan yang paling sesuai untuk batubara peringkat rendah Indonesia.

Diagram alir sederhana dari proses *improved BCL* (Gb. 1) yang merupakan proses pencairan tahap tunggal terdiri dari 3 bagian yaitu *slurry dewatering*, pencairan (dengan *inline-hydrotreating*) dan *solvent de-ashing*. Dibandingkan dengan proses BCL asli, proses *improved BCL* memiliki banyak kelebihan berdasarkan kegiatan R & D yang terus menerus dilakukan untuk meningkatkan nilai ekonomis, operabilitas dan keamanan lingkungan. Telah ada fasilitas pengujian proses *improved BCL*

yaitu kapasitas *Bench Scale Unit* (BSU) 0.1 t/d di Laboratorium Riset Takasago. Kelebihan proses *Improved BCL* antara lain :

- Katalis limonit dengan dispersi tinggi digunakan sebagai katalis yang bisa dibuang untuk *slurry bed reactor*.
- Operasi *recycle CLB* (>420 °C) mencapai pengendalian konsentrasi padatan dalam proses secara efektif dengan tingkat kehilangan bahan organik yang minimum.
- Teknik *solvent de-ashing* digunakan untuk mengontrol konsentrasi padatan dalam proses secara efektif dengan tingkat kehilangan bahan organik yang minimum.
- Sifat minyak produk dapat ditingkatkan dengan *inline hydrotreater* menggunakan efluen reaktor bertekanan tinggi dan energi temperatur tinggi. Kandungan sulfur dan nitrogen dalam fraksi minyak ringan dapat diturunkan sampai beberapa ppm.



Gambar 1. Konsep Alir Proses *Improved BCL*

Kajian ini menitikberatkan pada katalis besi yang digunakan pada *plant* komersial. Pertama-tama dijelaskan keunggulan bijih limonit Indonesia yang akan digunakan sebagai katalis domestik untuk pencairan batubara peringkat rendah Indonesia. Aktivitas katalis limonit Indonesia dibahas dalam makalah ini.

2. EKSPERIMEN

2.1. Bahan

Beberapa jenis batubara peringkat rendah Indonesia yang digunakan adalah Banko Tengah (C-BK), Banko Selatan (S-BK) dan batubara Australian Yalloum. Tabel 1 menunjukkan karakteristik dari batubara tersebut.

ball mill.

Pelarut (300-420 °C) yang berasal dari batubara C-BK dan di proses ulang di BSU, digunakan sebagai pelarut pencairan batubara. Tabel 2 menunjukkan sifat pelarut yang dipakai. Beberapa katalis berbasis besi yang digunakan ditunjukkan pada tabel 3 : γ -FeOOH sintetik, limonit RR (Rove River) dan YY (Yandi Yellow) dari Australia Barat dan limonit SK (Soroako) dari Indonesia yang terdapat di tambang nikel PT-INCO Soroako. PY (FeS₂), bijih pyrite dari Tasmania juga digunakan sebagai katalis konvensional.

Katalis dicampur dengan pelarut pencairan dan digerus sampai ukuran partikel kurang dari 1 cm menggunakan

Tabel 1. Karakteristik Batubara

Batubara	Abu	Zat Terbang	C	H	N	S	O diff
	[% berat kering]		[% berat daf]				
C-BK (Banko Tengah)	1.9	52.5	65.4	4.7	0.5	0.2	28.2
S-BK (Banko Selatan)	5.5	51.2	70.3	5.3	1.3	1.4	26.6
YL (Yalloum)	1.8	51.3	65.7	5.0	1.2	0.3	26.6

Tabel 2. Pelarut Pencairan

Titik didih	C	H	N	S	Odiff	H/C	Fe
	[% berat]					[mol/mol]	
300 - 420	88.4	8.5	1.0	0.1	2.0	1.14	0.73

2.2. Pengujian Pencairan Batubara

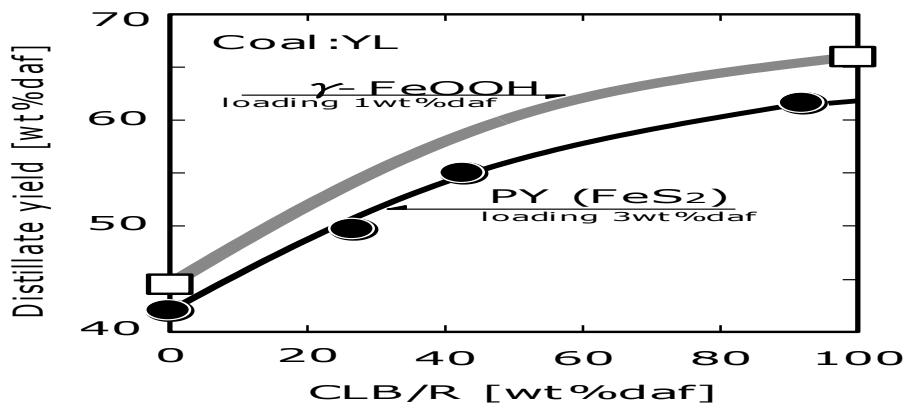
Pengujian pencairan dilakukan pada kondisi 450 °C, 15 MPa menggunakan autoklaf (AC) 5L tipe *gas flow* dan BSU kontinyu 0.1 t/d yang memiliki 3 reaktor CSTR berurutan. Pada pengujian AC, 1% volume hidrogen sulfida dicampur dengan gas hidrogen yang dialirkan ke reaktor secara kontinyu. Pada pengujian BSU, fraksi bawah (*Coal Liquid Bottom*, CLB, t.d.>420 °C) diproses ulang sebagai bagian pelarut (CLB/R) dan produk gas juga diproses ulang dengan hidrogen baru (GAS/R). Rendemen produk, CO, CO₂, C1-C4, distilat (C5-420 °C) dan CLB dihitung dari *material balance* berdasarkan batubara kering dan bebas abu (daf).

3. HASIL DAN PEMBAHASAN

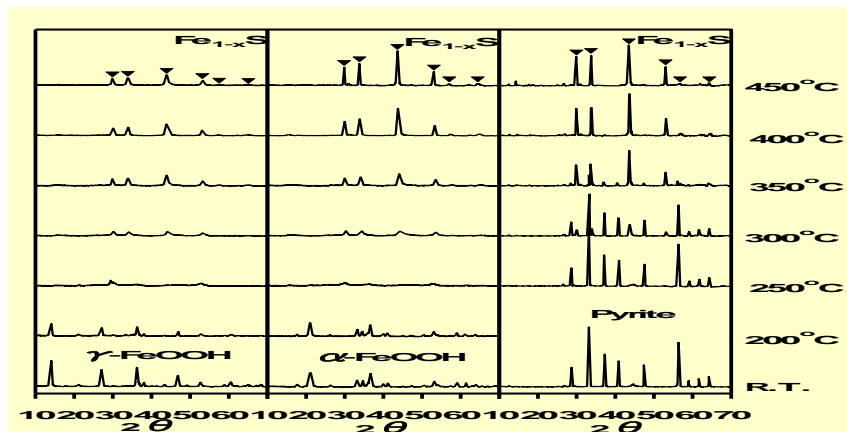
3.1. Kinerja Katalis FeOOH

Perbedaan aktivitas katalis PY (FeS₂) dan γ -FeOOH diteliti dalam pengujian BSU. Gambar 2 menunjukkan pengaruh rasio CLB *recycle* (CLB/R) terhadap rendemen distilat. Rendemen distilat meningkat dengan bertambahnya CLB/R pada pengujian kedua katalis dan terlihat bahwa aktivitas katalis γ -FeOOH jauh lebih tinggi daripada PY meskipun rasio pengumpanan katalis rendah (γ -FeOOH : 1 % berat daf sebagai Fe, PY : 3% berat daf sebagai Fe). Katalis berbasis besi secara konvensional digunakan untuk proses pencairan batubara.

Aktivitas katalis ini muncul ketika bentuk kristal berubah menjadi pyrrhotite (Fe_{1-x}S) melalui reaksi dengan hidrogen sulfida dalam reaktor. Perilaku sulfurisasi dari γ/α -FeOOH dibandingkan dengan FeS₂. Setiap katalis dicampur dengan unsur sulfur dalam pelarut pencairan dan dipanaskan sampai 450 °C pada hidrogen bertekanan.



Gambar 2. Perbandingan aktivitas katalis dalam pengujian BSU (450 °C, 1 jam)



Gambar 3. Perubahan Pola XRD dengan Temperatur Sulfurisasi

Gambar 3 menunjukkan perubahan pola XRD dari γ -FeOOH, α -FeOOH dan FeS₂ pada temperatur masing-masing. Pada γ/α -FeOOH, puncak pyrrhotite muncul pada temperatur lebih rendah sekitar 250 °C. Di sisi lain, pada FeS₂, puncak muncul pada 350 °C. Ini berarti bahwa

katalis FeOOH dapat berubah menjadi fase aktifnya pada temperatur lebih rendah sebelum terjadi dekomposisi termal batubara, menghasilkan aktivitas katalis yang tinggi untuk hidrogenasi fragmen.

Tabel 3. Komposisi Logam Katalis batubara.

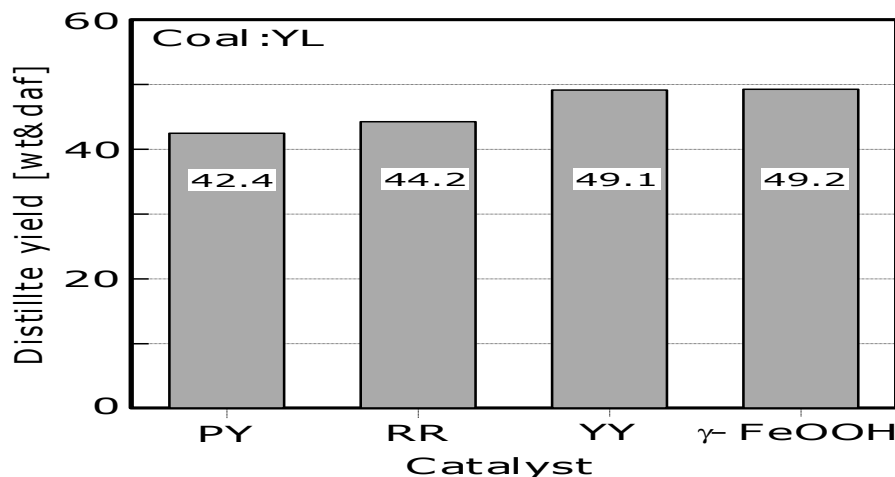
Klasifikasi	Simbol	Nama	Fase besi [XRD]	% berat										
				Total Fe	Si	Al	Ni	Co	Cr	Ca	Mg	Na	S	
Sintetik	γ -FeOOH		γ -FeOOH	59.3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.73
Limonit	RR	Rive river	α -FeOOH/ α -Fe ₂ O ₃	57.4	2.32	1.26	-	-	-	0.06	0.05	0.01	0.06	
	YY	Yandi Yellow	α -FeOOH	55.6	2.32	1.41	<0.01	<0.01	<0.01	0.24	0.12	<0.01	0.01	
	SK	Soroako	α -FeOOH	45.5	0.78	5.59	1.33	0.09	1.16	0.05	0.15	<0.01	0.25	

3.2. Aktivitas Bijih Limonit

Beberapa katalis sintetik tidak dapat digunakan pada *plant* pencairan komersial dari segi ekonominya. Oleh karena itu, bijih limonit diteliti untuk katalis dengan aktivitas tinggi dan murah harganya. Bijih limonit mengandung γ -FeOOH yang kemurnian besinya lebih rendah daripada bijih besi yang lain seperti hematite (Fe₂O₃).

Setelah beberapa jenis bijih limonit dari Australia barat diteliti melalui beberapa

pengujian, terpilih RR (Rove River) dan YY (Yandi Yellow). Gambar 4 menunjukkan rendemen distilat dari pengujian autoklaf menggunakan PY, RR, YY dan katalis sintetik γ -FeOOH (AC 5L, 450 °C, umpan katalis 3% daf sebagai Fe, H₂ awal 12 MPa). Pada katalis Yandi Yellow, rendemen distilat mencapai 49.1 %berat daf, yang hampir sama dengan γ -FeOOH



Gambar 4. Perbandingan Rendemen Distilat (AC 5L, 450 °C, 1 jam, katalis 3 %berat daf sebagai Fe)

Aktivitas RR dan PY relatif lebih rendah dibanding YY (44.2 % berat daf untuk RR dan 42.4 %berat daf untuk PY). Seperti ditunjukkan pada tabel 3, kandungan FeOOH dalam RR lebih sedikit daripada YY karena mengandung Fe₂O₃. Oleh karena itu, kandungan Fe₂O₃ bisa menjadi faktor penting untuk memilih katalis yang lebih baik diantara bijih limonit untuk katalis pencairan batubara [Sunichi Y. et.al., 2000]. Karena Yandi Yellow memiliki aktivitas tinggi dan harganya

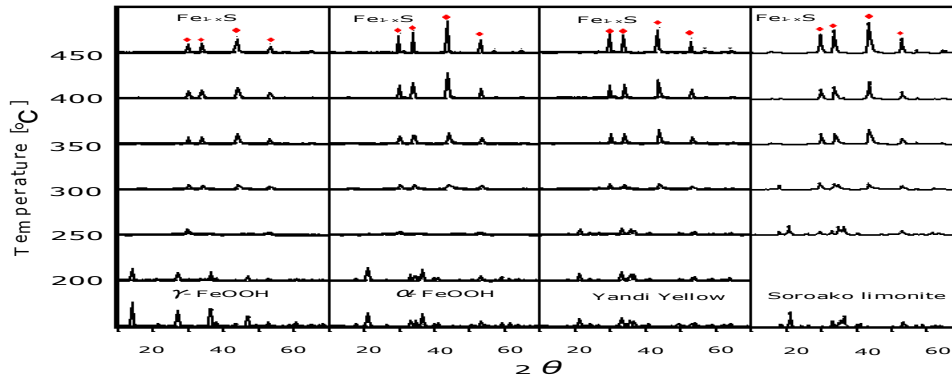
murah, dia dipilih sebagai katalis dalam studi kelayakan. Dalam laporan studi kelayakan sementara, *plant* komersial yang diajukan mampu menghasilkan minyak pencairan batubara dengan harga dibawah 20 USS/bbl (pada tahun 2011 [Sunichi Y. et.al., 2000]. Biaya preparasi katalis diperkirakan 190 USS/ton katalis meliputi biaya pengeringan dan penggerusan.

3.3. Aktivitas Katalitik Limonit Indonesia

Kerjasama telah dilakukan dengan BPPT untuk meneliti katalis limonit aktif menggunakan sumber daya Indonesia. Limonit Soroako (SK) yang terdapat di pertambangan nikel PT. INCO di daerah utara Sulawesi Selatan, ditemukan sebagai kandidat alternatif yang efektif. Seperti yang ditunjukkan pada tabel 3, limonit Soroako (SK) mengandung 45.5 %berat Fe yang lebih rendah daripada Fe dalam Yandi Yellow.

Di sisi lain, SK mengandung 1.2 % berat Cr, 1.3 %berat Ni dan kandungan dominannya FeOOH seperti Yandi Yellow.

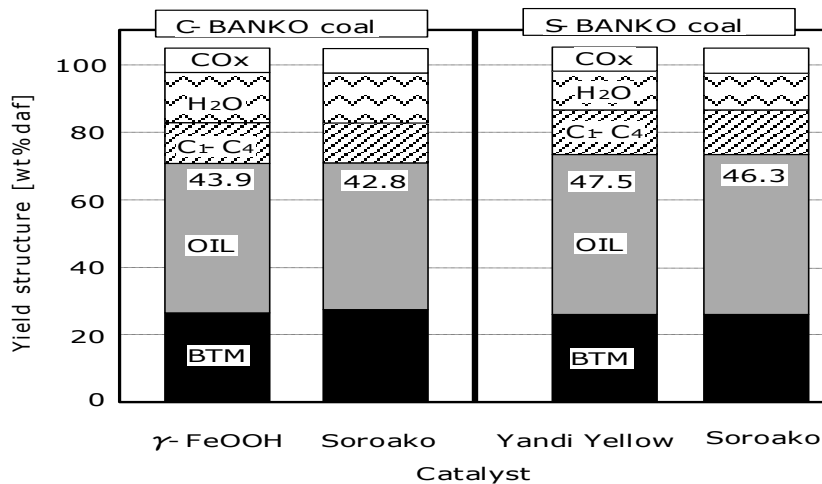
Gambar 5 menunjukkan perubahan pola XRD dari γ -FeOOH, α -FeOOH, YY dan SK dengan perubahan temperatur. Puncak pyrrhotite dari SK muncul pada 300 °C, dengan pola yang sama dengan katalis YY. Gambar 6 menunjukkan struktur hasil dengan γ/α -FeOOH, Yandi Yellow dan limonit Soroako (AC 5L, 450 oC, 1 jam , katalis : 1 %berat daf sebagai Fe).



Gambar 5. Perubahan Pola XRD dengan Temperatur Sulfurisasi (katalis γ -FeOOH, α -FeOOH, YY, SK)

Pada gambar 6, struktur hasil dengan katalis berbeda dari γ -FeOOH, YY dan SK dibandingkan menggunakan AC 5L (450 °C, 1 jam, katalis 1% berat daf sebagai Fe). Ditemukan bahwa struktur YY.

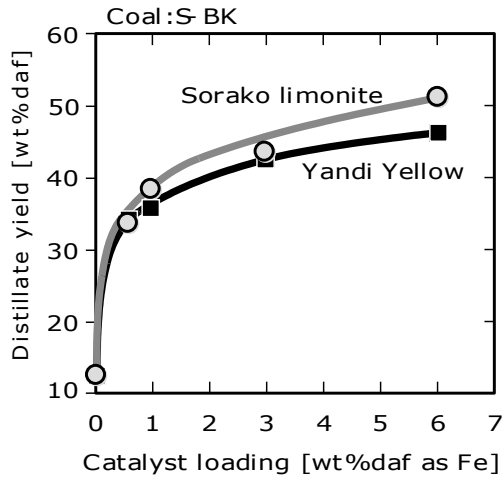
hasil, khususnya minyak (fraksi distilasi yang terlarut dalam n-heksan) dengan katalis SK hampir sama dengan katalis γ -FeOOH dan



Gambar 6. Struktur Hasil dengan Katalis γ -FeOOH, Yandi Yellow dan Limonit Soroako (AC 5L, 450 °C, 1 jam, katalis : 1% berat daf sebagai Fe)

Gambar 7 menunjukkan pengaruh jumlah katalis pada hasil destilat pencairan batubara S-Banko (450 °C, 1 jam). Rendemen destilat dengan katalis SK lebih tinggi dengan

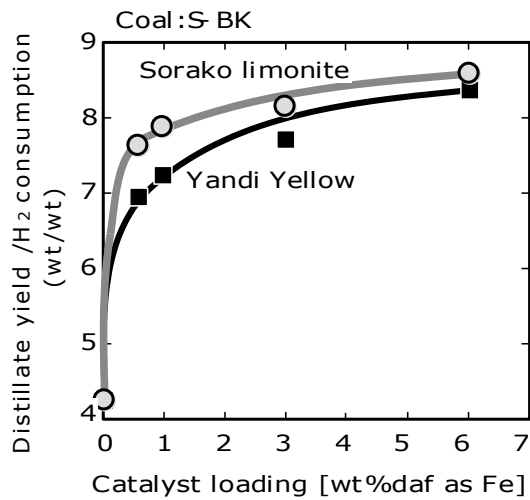
bertambahnya jumlah katalis. Ini menunjukkan bahwa limonit Soroako dapat memberikan aktivitas tinggi ketika konsentrasi katalis dalam reaktor tinggi.



Gambar 7. Pengaruh Umpan Katalis pada Rendemen Destilat (450 °C, 1 jam)

Gambar 8. Menunjukkan rendemen destilat per konsumsi hidrogen. Terlihat bahwa limonit Soroako memberikan rendemen destilat yang tinggi dengan konsumsi hidrogen yang lebih rendah dibanding Yandi Yellow. Ini berarti bahwa limonit Soroako memiliki efisiensi penggunaan hidrogen yang tinggi dalam reaksi pencairan batubara.

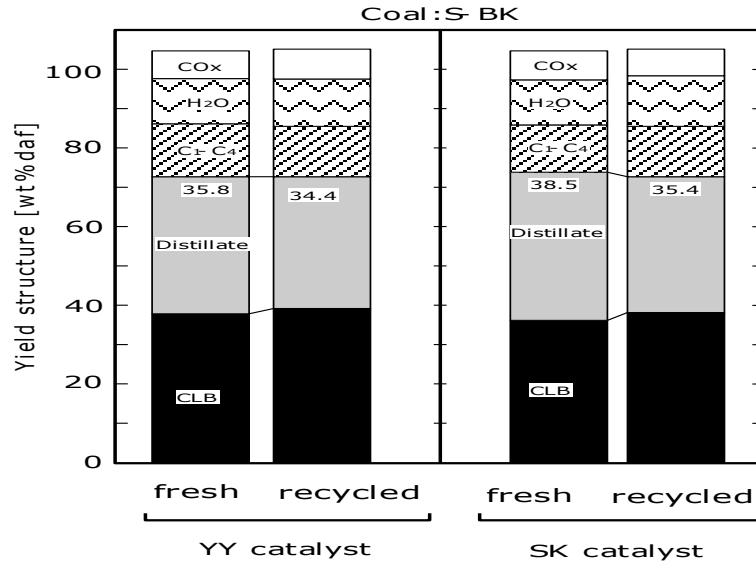
Pada operasi *recycle* CLB, katalis dapat di-*recycle* dengan CLB sebagai katalis *recycle*. Oleh karena itu, aktivitas katalis *recycle* yang tersisa akan menurunkan konsumsi katalis baru. Bahan yang tidak larut THF diperoleh dari CLB, dan pengujian pencairan batubara dilakukan menggunakan katalis *recycle* sebagai pengganti katalis baru.



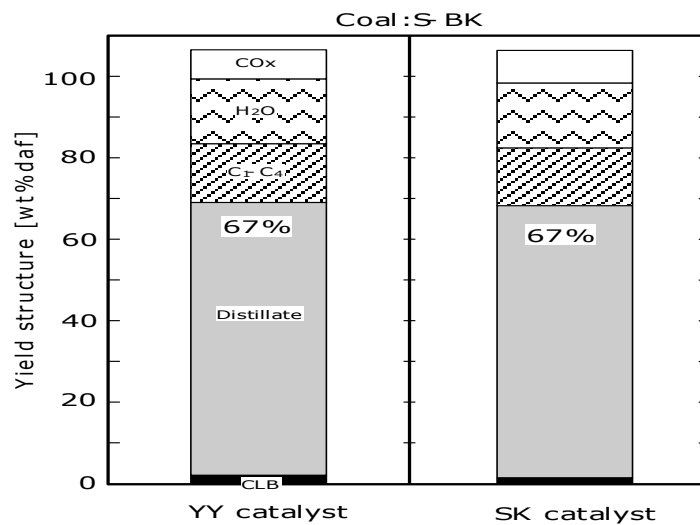
Gambar 8. Perubahan Rendemen Destilat / Konsumsi H₂ Terhadap Umpan Katalis

Gambar 9 menunjukkan bahwa kedua katalis *recycle* memiliki aktivitas yang mampu mengurangi jumlah katalis baru yang dimasukkan. Gambar 10 menunjukkan pengaruh CLB *recycle* pada struktur hasil. Dari hasil ini, diperoleh bahwa limonit Soroako berpotensi besar sebagai katalis pencairan batubara, sama

atau lebih baik dibanding Yandi Yellow. Lebih jauh lagi dapat dikatakan bahwa limonit Soroako memiliki pengaruh yang signifikan dalam menemukan katalis domestik untuk *plant* pencairan batubara komersial yang dibangun di Indonesia.



Gambar 9. Struktur Hasil dengan Katalis Baru dan *Recycle* (AC 5L, 450 °C, 1 jam, katalis : 1 %berat sebagai Fe)



Gambar 10. Struktur Hasil dengan Penambahan CLB (AC 5L, 450 °C, 1 jam, CLB/R : 100 %berat daf, katalis : 1 % berat daf sebagai Fe)

4. KESIMPULAN

Aktifitas katalitik limonit Soroako dapat dihasilkan pada temperatur rendah sekitar 300 °C dengan merubah bentuk kristalnya menjadi pyrrhotite (Fe_{1-x}S). Fenomena ini mirip dengan yang terjadi pada katalis dengan aktivitas tinggi, Yandi Yellow. Dari pengujian pencairan diketahui Soroako dapat digunakan dalam proses pencairan batubara dengan beberapa keuntungan ekonomi seperti penurunan biaya fasilitas produksi hidrogen. Katalis limonit Soroako dapat memberikan aktivitas tinggi saat konsentrasi katalis bertambah seperti pada

bahwa katalis limonit Soroako memiliki aktivitas yang tinggi, sama atau melebihi katalis Yandi Yellow. Katalis limonit Soroako dapat memberikan rendemen minyak yang tinggi dengan konsumsi hidrogen lebih rendah daripada katalis Yandi Yellow. Terlihat bahwa katalis limonit

operasi *recycle* CLB dan juga katalis *recycle* dari limonit Soroako dapat menjaga aktivitas yang tinggi. Dari pengujian pencairan dengan CLB *recycle*, rendemen distilat mencapai sekitar 70 %berat daf dari batubara Banko Selatan. Dapat disimpulkan bahwa limonit Soroako memiliki

potensi besar sebagai katalis pencairan batubara, sama atau melebihi Yandi Yellow. Lebih jauh limonit Soroako dapat dikatakan memiliki arti yang signifikan dalam mendapatkan katalis domestik untuk *plant* pencairan batubara komersial yang dibangun di Indonesia.

DAFTAR PUSTAKA

Sunichi Yanai, Takashi Watanabe, Masaaki Tamura and Katsunori Shimasaki. 2000, Proceeding of 7th Pittsburgh International Coal conference

Takao Kaneko, Kazuharu Tazawa, Toru Koyama, Kouichi Satou, Katsunori Shimasaki, and Toichi Kageyama, 1998, Energy & Fuels, 12-P-P.897 – 904.

Takao Kaneko, Kazuharu Tazawa, Sunichi Yanai, Masaharu Tamura and Katsunori Shimasaki, 1999, Proceeding of 10 th ICCS, P.R. CHINA, P.625.

Sunichi Yanai, Takashi Watanabe, Masaaki Tamura and Katsunori Shimasaki, 2000, Proceeding of 17th Pittsburgh International Coal Conference.