

UJI SULFIDASI BIJIH BESI KALIMANTAN SELATAN DAN AMPAS PENGOLAHAN TEMBAGA PT. FREEPORT INDONESIA UNTUK KATALIS PENCAIRAN BATUBARA

Nining Sudini Ningrum

Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Mineral dan Batubara
Jln. Sudirman No. 623 Bandung

Abstrak

Katalis dalam pencairan batubara berperan sangat penting untuk dapat meningkatkan konversi batubara menjadi minyak. Katalis yang banyak digunakan dalam pencairan batubara adalah katalis yang berbasis besi. Dalam rangka menambah sumber katalis pencairan batubara yang ada di Indonesia, maka telah dicoba bijih besi dari Kalimantan Selatan dan ampas pengolahan tembaga PT. Freeport Indonesia (PT.FI) untuk digunakan sebagai katalis. Tujuannya adalah untuk mengetahui reaktifitas, aktifitas dan efektifitas kedua bahan katalis berbasis besi tersebut. Metoda yang digunakan adalah uji sulfidasi dalam autoclave dengan laju pemanasan 5°C/menit pada tekanan H₂ awal 10 Mpa, penambahan sulfur (rasio atom S/Fe – katalis) = 2, ukuran partikel katalis -325 mesh. Kondisi proses sulfidasi dilakukan mendekati kondisi proses pencairan. Pengamatan dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap ukuran kristal fasa aktif pirhotit, sehingga diperoleh suhu optimal dan memiliki aktifitas maksimal; pengaruh ukuran katalis terhadap produk pencairan batubara dan persentase konversi. Pengamatan dilakukan pada suhu 350⁰C, 375⁰C, 400⁰C, dan 425⁰C. Ukuran kristal pirhotit diperoleh dari hasil analisis XRD. Hasil penelitian dengan menunjukkan bahwa kristal pirhotit dari bijih besi Kalsel yang terkecil yakni 16,79 nm terjadi pada suhu sulfidasi 375°C, dan ukurannya meningkat dengan semakin tingginya suhu, sedangkan suhu tidak berpengaruh terhadap ukuran kristal prihotit dari ampas PT.FI. Produk minyak berat dan persentase konversi yang diperoleh dari katalis bijih besi Kalsel berturut-turut 65,06% dan 84,20%, sedang produk minyak dan persentase konversi dari ampas PT. FI lebih rendah yakni 44,72% dan 71,02%.

Kunci: bijih besi, ampas, sulfidasi, ukuran kristal pirhotit.

Abstract

Catalyst in coal liquefaction is very important to increase percentage of coal conversion. It is generally recognized that the iron based catalyst is an active phase in coal liquefaction. In order to develop Indonesian catalyst sources for coal liquefaction, the research of iron ore from South Kalimantan as coal liquefaction catalyst has been carried out. The aim of this research is to identify of reactivity and activity of iron ore as catalyst on coal liquefaction. The methodology of the research is sulfidation using an autoclave at initial pressure of 10 Mpa, ratio S/Fe of 2 and particle size of catalyst -325mesh. This research observes the crystal growth of pyrrhotite and percentage of coal yield and coal conversion at variable temperature (350⁰C, 375⁰C, 400⁰C, and 425⁰). The result of research will be compared to that of the research using tailing from PT.Freeport Indonesia (PT.FI). The result shows that the smallest size crystal pyrrhotite from sulfidation at 375°C using iron ore catalyst is 16.79 nm. The increase of temperature, the increase of crystal size pyrrhotite. On the other hand the temperature process using tailingPT.FI catalyst is not influential to the size of crystal pyrrhotite. The oil yield and percentage of coal conversion of iron ore and tailing PT.FI catalyst are 65.06% and 84.20%; 44,72% and 71.02% respectively.

Keywords: *iron ore, tailing, sulfidation, crystal pyrrhotite size*

1. Pendahuluan

Suatu reaksi dapat berlangsung bila terjadi kontak yang efektif antar molekul reaktan, dan terpenuhi energi aktivasinya. Kedua syarat di atas dapat terakomodasi dengan baik apabila ada katalis. Katalis dapat mengantarkan reaktan melalui jalan baru yang lebih mudah untuk berubah menjadi produk. Jalan baru yang dimaksud yaitu jalan yang mempunyai energi aktivasi yang lebih rendah. Keberadaan katalis juga dapat meningkatkan jumlah tumbukan antar molekul reaktan. Katalis memiliki sifat tertentu, yakni katalis tidak mengubah kesetimbangan dan katalis hanya berpengaruh pada sifat kinetik seperti mekanisme reaksi. Dengan demikian konversi yang dihasilkan tidak akan melebihi konversi kesetimbangan. Katalis juga bersifat spesifik, satu katalis hanya sesuai untuk satu jenis reaksi saja.

Dalam proses pencairan batubara, katalis dapat meningkatkan konversi batubara menjadi minyak. Katalis juga dapat membuat kondisi reaksi menjadi lebih moderat seperti menurunkan suhu, tekanan dan waktu reaksi. Beberapa jenis katalis telah dicoba untuk pencairan batubara tetapi sampai saat ini besi sulfida seperti *Pyrite*, *Pyrrhotite* dan *Troilite* dianggap sesuai sebagai katalis pencairan batubara karena cukup aktif dan berharga murah (Yokoyama, dkk., 1986).

Penelitian ini dilakukan untuk mengetahui dan menguji bijih besi dari Kalimantan Selatan dan ampas pengolahan tembaga dari PT. Freeport (PT.FI), untuk dimanfaatkan sebagai katalis dalam pencairan batubara. Penggunaan bijih besi yang relatif murah dan ampas pengolahan tembaga yang merupakan limbah diharapkan dapat menekan ongkos yang diperlukan untuk pembelian katalis. Bijih Besi dari Kalimantan Selatan mudah diperoleh dan cadangannya banyak mempunyai kandungan oksida besi yang tinggi, ampas pengolahan tembaga PT. FI banyak menumpuk dan merupakan bahan yang tidak berguna padahal masih mengandung oksida besi. Mineral-mineral lain yang mengandung oksida besi antara lain laterit dari Pulau Sebuk dan limonit dari Soroako berasal dari PT. International Nikel Indonesia.

Tujuan penelitian adalah untuk mengetahui (reaktifitas/aktifitas/efektifitas) penggunaan bahan katalis berbasis besi dari bijih besi Kalimantan Selatan dan ampas pengolahan tembaga dari PT. Freeport Indonesia (PT. FI), terhadap:

- pertumbuhan pembentukan kristal pirhotit dengan melakukan proses sulfidasi pada suhu 350-425°C;
- persentasi produk dan konversi pencairan batubara secara langsung.

2. Kajian Pustaka

Aktifitas katalis sangat dipengaruhi oleh dispersi katalis yang tergantung pada luas permukaan, ukuran partikel dan ukuran kristal katalis. Pada pencairan batubara, katalis berbasis besi ditambahkan sulfur, karena pada kondisi reaksi pencairan berlangsung unsur besi dalam katalis bereaksi dengan sulfur

membentuk senyawa pirhotit, $Fe_{(1-x)}S$ yang merupakan fasa aktif yang sangat berperan dalam proses pencairan batubara.

Pengujian sulfidasi hampir mirip dengan pengujian pencairan batubara, tapi dilakukan tanpa batubara. Hasil dari uji sulfidasi dicuci dengan tetrahydrofuran sehingga kristal pirhotit bersih dari pengotor yang kemudian dipisahkan dari pelarut dengan pompa *vacuum* untuk selanjutnya diuji dengan XRD guna mengetahui kristal pirhotit yang terbentuk. Pengujian ini dilakukan untuk melihat kinerja pirhotit yang terbentuk dari katalis. Seperti disebutkan sebelumnya bahwa semakin besar ukuran kristal pirhotit semakin rendah kereaktifannya yang berakibat rendahnya jumlah batubara yang dapat dicairkan.

Suatu bahan katalis memiliki kinerja yang baik untuk pencairan batubara bila ukuran kristal fasa aktif pirhotit tidak lebih dari 40 nm (Kaneko, dkk., 1998). Semakin besar ukuran kristal pirhotit semakin rendah kereaktifannya yang berakibat rendahnya jumlah batubara yang dapat dicairkan. Ukuran kristal dapat membesar karena adanya aglomerasi antar partikel pirhotit.

Untuk mengetahui kinerja dari pirhotit ini salah satunya dengan melihat ukuran kristal yang terbentuk. Ukuran kristal pirhotit dapat dihitung dengan formula dari Scherer yang datanya diambil dari uji XRD hasil uji sulfidasi.

3. Percobaan

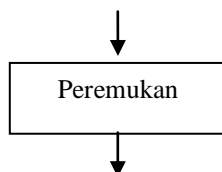
3.1 Uji sulfidasi katalis

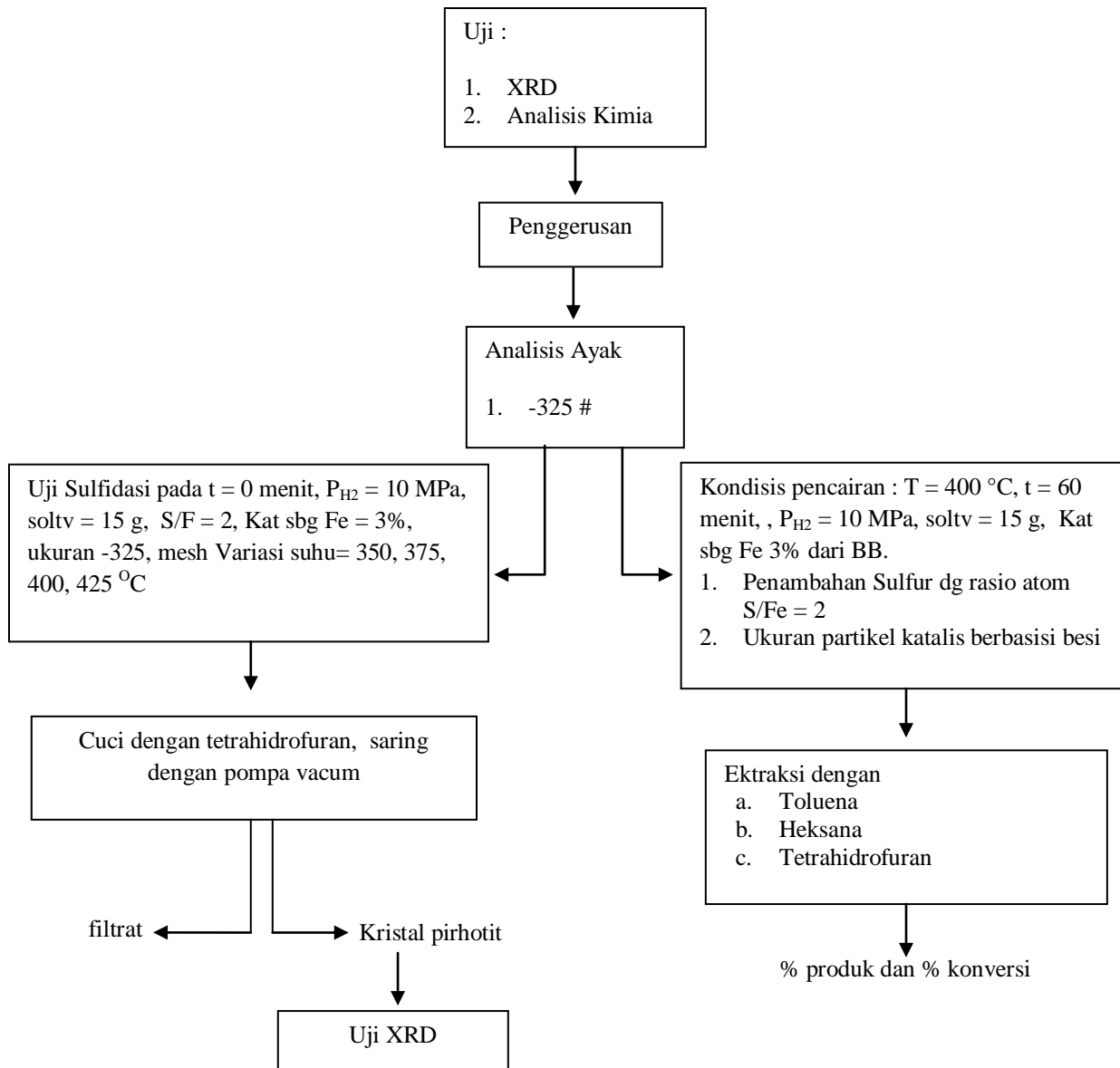
Percobaan uji sulfidasi katalis dilakukan dengan menggunakan beberapa variabel:

- i) Pelarut + Bijih Besi Kalsel (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $350^{\circ}C$
- ii) Pelarut + Bijih Besi Kalsel (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $375^{\circ}C$
- iii) Pelarut + Bijih Besi Kalsel (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $400^{\circ}C$
- iv) Pelarut + Bijih Besi Kalsel (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $425^{\circ}C$
- v) Pelarut + Ampas PT.FI (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $350^{\circ}C$
- vi) Pelarut + Ampas PT.FI (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $375^{\circ}C$
- vii) Pelarut + Ampas PT.FI (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $400^{\circ}C$
- viii) Pelarut + Ampas PT.FI (ukuran -325#) + Sulfur, ratio atom S/Fe 2 pada suhu $425^{\circ}C$

3.2 Uji katalis untuk pencairan batubara

Bahan baku katalis berbasis besi





4. Hasil dan Pembahasan

Hasil analisis kimia dan XRD bahan baku katalis

4.1 Hasil Analisis Bijih Besi dan Ampas PT.FI

Katalis yang digunakan pada penelitian ini adalah bijih besi yang diperoleh dari PT.Yiwan, Kecamatan Batulicin, Kabupaten Kota Baru, Kalimantan Selatan hasil analisis XRD menunjukkan bahwa bijih besi Kalimantan Selatan hanya mengandung mineral goetit walaupun demikian pada pengamatan dengan mikroskop ditemukan mineral lain seperti magnetit dan hasil analisis kimia ditemukan mineral lain yaitu

kuarsa (SiO_2). Hal ini mungkin terjadi karena magnetit dan kuarsa tersebut dalam bentuk non-kristal (*amorf*) atau karena konsentrasinya yang kecil sehingga tidak dapat terdeteksi. Mineral yang terkandung dalam ampas PT.FI adalah magnetit dan pyrit. Hasil perhitungan jumlah mineral dengan mikroskop diperlihatkan pada Tabel 1 sedangkan hasil analisis kimia dapat dilihat pada Tabel 2. Konsentrasi magnetit berdasarkan analisis mikroskop adalah kurang dari 8.2% (Tabel 1) sedangkan konsentrasi kuarsa berdasarkan analisis kimia adalah 5,25% (Tabel 2). Bijih Besi Kalimantan Selatan diperkirakan sangat baik sebagai bahan katalis reaksi pencairan batubara karena mengandung mineral relatif murni dan mempunyai konsentrasi besi yang cukup (53,6 %). Kadar rata-rata besi pada ampas cukup besar karena adanya mineral-mineral yang mengandung besi seperti kalkopirit (CuFeS_2), pirit (FeS_2), magnetit (Fe_3O_4), ilmenit (FeTiO_2). Berdasarkan hasil analisis kimia secara volumetri, contoh ampas mengandung besi total yang cukup tinggi yaitu rata-rata 56,55%. Sumber besi berasal dari magnetit sesuai dengan hasil XRD dan foto optik mikro sedangkan SiO_2 sebesar $\pm 10,1\%$. Tingginya kadar besi dalam ampas disebabkan oleh cara pengambilan contoh dari daerah Mod ADA yaitu dengan pendulangan. Dengan demikian mineral beratnya terambil sedangkan kuarsanya sebagian besar terbuang.

Tabel 1. Analisa Mikroskopis Katalis

Fraksi Ukuran (mesh)	Bijih Besi		Ampas	
	Goetit (%)	Magnetit (%)	Magnetit (%)	Pyrit(%)
-325	86.96	8,2	18.8	13.3

Tabel 2. Analisa Kimia Katalis

Katalis Bijih Besi	Metode	Kadar (%)
Fe Total	Volumetri	53,6
Fe_2O_3 (Hematit)	Gravimetri	76,6
SiO_2	Gravimetri	5,25
S Total	Gravimetri	0

TiO ₂	Spektrofotometri	0,52
Katalis ampas PT.Freeport	Metode	Kadar (%)
Fe Total	Volumetri	56,55
SiO ₂	Gravimetri	10,1
S Total	Gravimetri	4,33
TiO ₂	Spektrofotometri	1,73
Cu	AAS	0,21

4.1.1 Sulfidasi Katalis Bijih Besi Kalimantan Selatan

Kondisi operasi sulfidasi katalis dilakukan tanpa batubara pada tekanan 100 MPa dan waktu tinggal operasi mendekati 0 menit ($t = 0$ menit), merupakan acuan kondisi operasi yang diambil dari Kaneko, dkk., (1998) dan Ningrum dan Prijono (2009) dengan ukuran partikel katalis adalah -325 mesh.

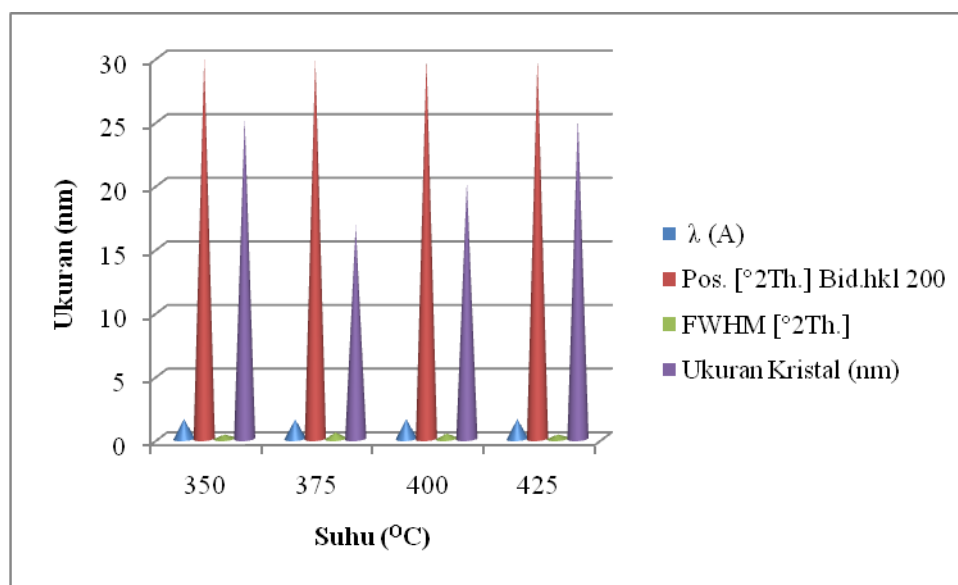
Berdasarkan penelitian yang telah dilakukan oleh Ningrum dan Prijono (2009) menunjukkan bahwa penambahan katalis berbasis besi berpengaruh terhadap perolehan produk dan persen konversi pencairan batubara. Suatu bahan katalis memiliki kinerja yang baik untuk pencairan batubara bila ukuran kristal fasa aktif pirhotit kecil. Percobaan sulfidasi ini dilakukan untuk mengetahui kinerja katalis bijih besi, Kalsel dengan melihat ukuran kristal yang terbentuk. Percobaan sulfidasi ini dilakukan menggunakan *autoclave* dengan laju pemanasan 5°C/menit pada tekanan awal dari H₂ 10 MPa dengan penambahan sulfur, rasio atom S/Fe – katalis = 2, ukuran partikel katalis -325 mesh, dan proses sulfidasi dilakukan mendekati kondisi proses pencairan. Pengamatan dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap ukuran kristal fasa aktif pirhotit, sehingga diperoleh suhu optimal dan memiliki aktifitas maksimal. Pengamatan dilakukan pada suhu 350°C, 375°C, 400°C, dan 425°C. Hasil analisis XRD untuk hasil uji sulfidasi tercantum pada Tabel 3.

Tabel 3. Pengaruh suhu terhadap ukuran pirhotit katalis bijih besi, Kalsel

Suhu Sulfidasi (°C)	λ (Å)	Pos. [°2Th.] Bid.hkl 200	FWHM [°2Th.]	Ukuran Kristal (nm)
350	1.5406	29.90	0.33	25.19
375	1.5406	29.88	0.49	16.79

400	1.5406	29.90	0.41	20.15
425	1.5406	29.87	0.33	25.19

Dari Tabel 3 terlihat bahwa perubahan suhu berpengaruh pada ukuran kristal pirhotit yang terbentuk. Kristal pirhotit terkecil yang terbentuk dari katalis bijih besi, Kalsel terjadi pada suhu sulfidasi 375°C, dan ukurannya meningkat dengan semakin tingginya suhu. Hal ini disebabkan terjadinya aglomerisasi antar partikel pirhotit pada suhu yang semakin tinggi. Pada suhu sulfidasi 350°C, ukuran kristal pirhotit katalis bijih besi Kalsel lebih besar dibanding ukuran kristal yang terbentuk pada suhu 375°C. Hal ini diperkirakan karena struktur kristal yang masih amorf sehingga bidang kristal pirhotit belum terbentuk dengan sempurna. Secara umum ukuran kristal pirhotit bertambah dengan meningkatnya suhu. Dari data yang diperoleh, terlihat bahwa suhu 375°C merupakan suhu pada saat kristal pirhotit memiliki ukuran terkecil sehingga katalis memiliki kereaktifan yang terbaik dalam meningkatkan jumlah batubara yang dicairkan seperti terlihat pula pada Gambar 1.



Gambar 1. Grafik hubungan ukuran kristal pirhotit katalis bijih besi terhadap suhu

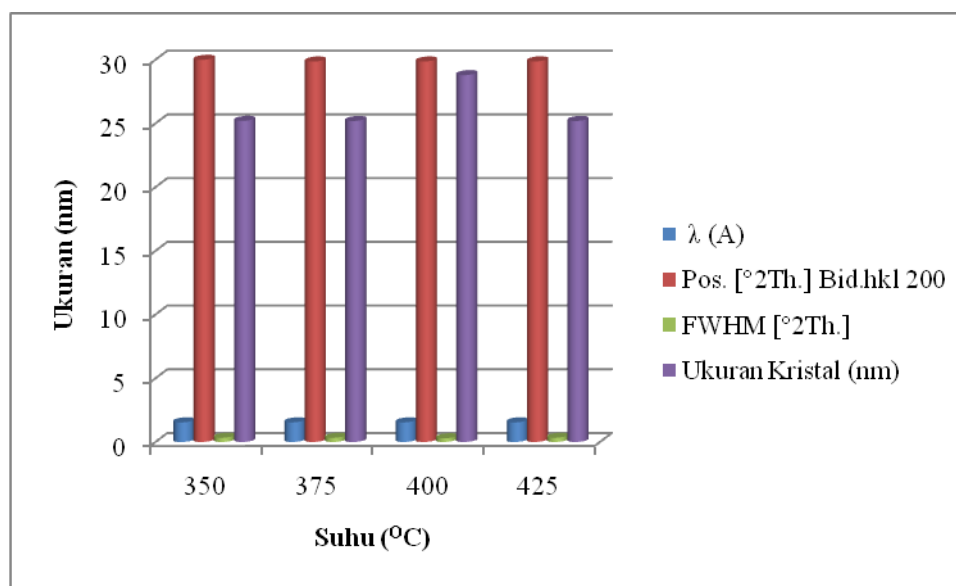
4.1.2 Sulfidasi Katalis Ampas PT.FI

Pada penelitian Ningrum dan Prijono (2009) telah dibahas bahwa penambahan katalis dari ampas PT.FI berpengaruh terhadap perolehan produk dan persen konversi pencairan batubara. Katalis dari ampas PT.FI mengandung sulfur yang berasosiasi dengan besi dalam bentuk pirit. Pada percobaan sulfidasi ini, konversi komponen besi dari katalis ampas PT. FI dilakukan pada *autoclave* dengan kondisi operasi sama dengan katalis bijih besi, Kalsel. Pengamatan dilakukan untuk mengetahui pengaruh suhu terhadap ukuran kristal fasa aktif pirhotit, sehingga didapat suhu optimal dimana katalis memiliki aktifitas maksimal.

Tabel 4. Pengaruh suhu terhadap ukuran kristal pirhotit katalis ampas PT.FI

Suhu Sulfidasi ($^{\circ}\text{C}$)	λ (Å)	Pos. [$^{\circ}2\text{Th.}$] Bid.hkl 200	FWHM [$^{\circ}2\text{Th.}$]	Ukuran Kristal (nm)
350	1.5406	29.99	0.33	25.20
375	1.5406	29.86	0.33	25.19
400	1.5406	29.86	0.29	28.79
425	1.5406	29.87	0.33	25.19

Hasil pengamatan tercantum pada Tabel 4 memperlihatkan bahwa perubahan suhu pada katalis tailing PT.FI cenderung tidak terlalu berpengaruh pada ukuran kristal pirhotit yang terbentuk. Ukuran kristal pirhotit katalis yang terbentuk pada suhu 350°C terlihat sama dengan ukuran terkecil kristal pirhotit pada suhu sulfidasi 375°C , sedangkan ukuran kristal pirhotit terbesar pada suhu 400°C . Hal ini diperkirakan karena adanya unsur Si yang menghambat kereaktifan katalis sehingga ukuran katalis cenderung sama. Kristal pirhotit yang terbentuk dari pirit lebih besar dari kristal pirhotit yang terbentuk dari katalis besi oksida. Penelitian yang dilakukan oleh Kaneko, et.al (1998) juga menunjukkan bahwa kristal pirhotit yang terbentuk dari pirit lebih besar daripada limonit dan goetit. Data pada Tabel 4 menunjukkan bahwa suhu 375°C merupakan suhu pada saat kristal pirhotit yang terbentuk memiliki ukuran terkecil sehingga memiliki kereaktifan terbaik dan dapat meningkatkan jumlah batubara yang dicairkan.



Gambar 2. Grafik hubungan ukuran kristal pirhotit katalis

ampas PT. Freeport Indonesia terhadap suhu

4.2 Pengaruh Ukuran Kristal Pirhotit Katalis Bijih Besi Kalsel dan Ampas PT.FI pada Produk dan Konversi

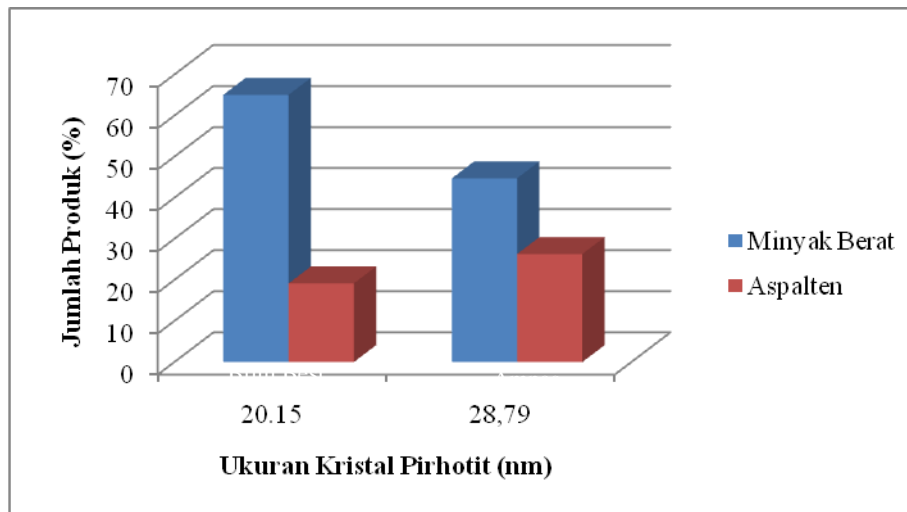
Pengaruh jenis bahan katalis berbasis besi dan ukuran kristal pirhotit yang terbentuk terhadap produk pencairan batubara dapat dilihat pada Tabel 5. Tabel 5 menunjukkan bahwa perbandingan produk dan persen konversi hasil pencairan batubara menggunakan katalis bijih besi Kalimantan Selatan dan katalis ampas PT.FI yang dilakukan pada kondisi tekanan awal H_2 10 Mpa, perbandingan atom S/Fe = 2, ukuran partikel katalis -325 mesh, dan suhu $400^{\circ}C$.

Tabel 5. Pengaruh jenis katalis dan ukuran kristal pihotit terhadap jumlah produk dan persen konversi pencairan batubara

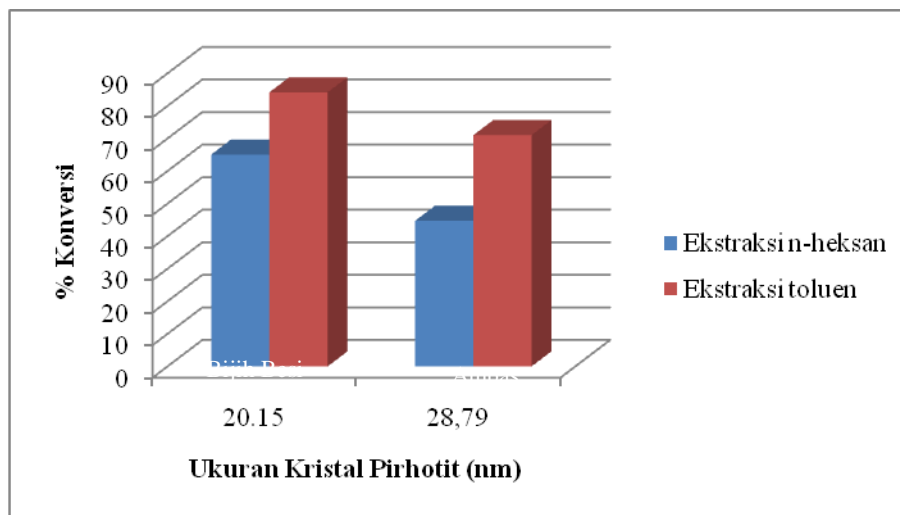
Jenis Katalis	Ukuran Kristal Pirhotit (nm)	Produk (%)		% Konversi	
		Minyak Berat	Aspalten	Ekstraksi n. heksan	Ekstraksi toluen
Bijih Besi Kalsel	20.15	65.06	19.14	65.06	84.20
Ampas PT. FI	28.79	44.72	26.30	44.72	71.02

Dari Tabel 5 terlihat bahwa pencairan batubara yang menggunakan katalis bijih besi, Kalsel dengan ukuran kristal pirhotit yang lebih kecil menghasilkan produk minyak berat yang lebih besar daripada yang menggunakan katalis ampas PT.FI yang memiliki kristal pirhotit yang besar. Produk aspalten pencairan batubara yang menggunakan katalis ampas PT.FI lebih banyak daripada pencairan dengan katalis bijih besi.

Hasil percobaan menunjukkan bahwa konversi dengan n. heksan maupun toluen pada pencairan batubara dengan katalis bijih besi, Kalsel yang memiliki ukuran kristal pirhotit kecil hasilnya lebih baik dibanding katalis dari ampas PT.FI yang memiliki kristal pirhotit lebih besar. Hal ini disebabkan semakin kecil ukuran kristal pirhotit yang terbentuk, luas permukaan kontak kristal pirhotit semakin besar, sehingga peran katalis lebih efektif. Dilihat dari jumlah hasil produk dan persen konversi secara keseluruhan, maka bijih besi Kalsel lebih baik sebagai katalis pencairan batubara daripada ampas PT. FI (Gambar 3 dan 4).



Gambar 3. Grafik hubungan ukuran kristal pirhotit dan jenis bahan katalis berbasis besi terhadap jumlah produk hasil pencairan batubara.



Gambar 4. Grafik hubungan ukuran kristal pirhotit dan jenis bahan katalis besi terhadap persen konversi n. heksan dan toluen

5. Kesimpulan

Dari hasil penelitian yang telah dilakukan dapat ditarik beberapa kesimpulan sebagai berikut:

- Untuk katalis berbasis besi suhu berpengaruh terhadap terbentuknya ukuran kristal pirhotit. Semakin tinggi suhu maka kristal pirhotit yang terbentuk semakin besar, selama proses pencairan ukuran kristal pirhotit akan membesar seiring dengan meningkatnya suhu operasi, kristal pirhotit terkecil (16.79 nm) yang terbentuk dari katalis bijih besi, Kalsel terjadi pada suhu sulfidasi 375°C,

- perubahan suhu dari 350-450°C tidak berpengaruh terhadap ukuran kristal pirhotit yang terbentuk dari katalis ampas PT. Freeport Indonesia (PT.FI);
- mineral yang terkandung dalam bahan katalis berpengaruh terhadap terbentuknya kristal pirhotit, katalis dari bijih besi Kalsel yang terdiri atas hematit ukuran kristal pirhotit yang terbentuk lebih kecil (20.15 nm) dibandingkan kristal pirhotit yang berasal dari ampas PT. FI (28.79 nm) yang mengandung unsur sulfur dalam bentuk pirit;
- katalis bijih besi menghasilkan produk minyak berat 65,06% dan persentase konversi 84,20% sedangkan katalis ampas PT.FI menghasilkan produk minyak berat 44,72% dan persentase konversi 71,02%.

Daftar Pustaka

Kaneko, T., Tazawa, k., Koyama, T., Satou, K., Shimasaki, K. dan Kageyama, Y., (1998), "Transformation of Iron Catalyst to the Active Phase in Coal Liquefaction", *Energy & Fuels*, 12, hal. 897-904.

Ningrum, N,S. dan Prijono, H., (2009), "Pengaruh Fraksi Ukuran Katalis Tailing PT. Freeport Indonesia dan Waktu Tinggal Reaksi pada Pencairan Batubara", *Prosiding Seminar Energi Baru Terbarukan: Peranan Energi Baru Terbarukan Dalam Mengatasi Krisis Energi dan Menghambat Laju Pemanasan Global*, FMIPA UNS Surakarta, Indonesia, hal. 82-96.

Yokoyama, S., Yoshida, R., Narita, H., Kodaira, K. dan Maekawa, Y., (1986), "Catalytic Activity of Various Iron Sulphides in Coal Liquefaction", *Fuel*, Vol. 65, hal. 164-170.