

# PENCAIRAN BATUBARA PERINGKAT RENDAH DENGAN KATALIS $Al_2O_3$ DAN $Pd/Al_2O_3$ MENGGUNAKAN METODE *HOT COMPRESSED WATER*

Fachruzzaki<sup>(1)</sup>, Ismi Handayani<sup>(2)</sup>, Anggoro Tri Mursito<sup>(3)</sup>

<sup>(1)</sup> fachruzzaki@gmail.com

<sup>(1,2,3)</sup> Program Studi Teknik Pertambangan Politeknik Batulicin

## Ringkasan

Metode *hot compressed water* (HCW) dapat menjadi metode dalam ekstraksi batubara sehingga dapat dihasilkan filtrat yang mengandung senyawa organik dalam bentuk cairan maupun minyak. Dalam penelitian ini, dilakukan variasi laju alir air dalam proses ekstraksi dan juga dengan adanya penambahan katalis  $Al_2O_3$  dan  $Pd/Al_2O_3$  untuk melihat pengaruhnya terhadap hasil ekstraksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa dengan laju alir yang lebih tinggi dihasilkan filtrat yang mengandung senyawa organik lebih tinggi. Percobaan dengan menambahkan katalis mengakibatkan proses berjalan lebih cepat sehingga dihasilkan nilai bilangan organik (BO) lebih tinggi dan residu yang tersisa semakin sedikit. Hasil FTIR residu menunjukkan bahwa ekstraksi batubara dengan HCW lebih efektif jika menggunakan katalis  $Pd/Al_2O_3$  yang selektif dalam mendegradasi senyawa organik.

**Kata Kunci :** *hot compressed water*, bilangan organik, katalis

## 1. PENDAHULUAN

Pemanfaatan batubara semakin meningkat dengan peningkatan kebutuhan listrik di Indonesia. Kebijakan diversifikasi energi pemerintah Indonesia untuk mengurangi konsumsi bahan bakar minyak menyebabkan pemanfaatan batubara meningkat pesat. Hingga tahun 2013, produksi batubara meningkat sebesar 16% per tahun selama 5 tahun terakhir. Terlebih dengan adanya amanat pemerintah untuk meningkatkan penggunaan batubara hingga 33% dari bauran energi nasional pada tahun 2025, konversi batubara menjadi alternatif untuk memenuhi kebutuhan energi Indonesia, diantaranya dengan liquefaksi (pencairan) batubara.

Metode *hot compressed water* (HCW) merupakan ekstraksi dengan menggunakan air pada kondisi operasi di daerah subkritis dan superkritis air. HCW selain menghasilkan produk cairan yang dapat diambil kandungannya minyaknya juga menghasilkan residu padatan yang mengandung nilai kalor yang lebih tinggi dibanding batubara asal karena kandungan *moisture* sudah berkurang (Mursito, 2010).

Pemakaian air sebagai medium reaksi memiliki keuntungan dibandingkan medium atau katalis lain, antara lain murah, tidak beracun, tidak mudah terbakar, dan ramah lingkungan. Selain itu metode HCW ini dapat digunakan pada sampel yang basah (memiliki kadar air tinggi) sehingga tidak diperlukan tambahan energi lagi untuk menguapkan air yang terkandung dalam batubara, karena produk akhirnya sebagian besar pada fasa cair

baik yang berupa larutan dalam air maupun minyak yang tidak larut dalam air. Oleh karena itu, sampel yang masih basah bisa langsung diproses tanpa harus melalui tahap pengeringan terlebih dahulu (Iryani, 2013).

## 2. TINJAUAN PUSTAKA

### Material

### Preparasi Sampel dan Peralatan

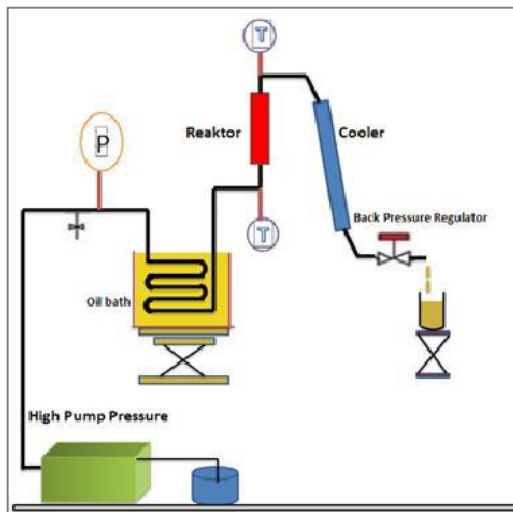
Sampel batubara yang digunakan dalam penelitian ini merupakan sampel batubara peringkat rendah yang berasal dari PT.Arutmin yang berlokasi di Asam-Asam, Kalimantan Selatan. Batubara yang digunakan sebagai umpan berukuran -60 + 80 mesh sebanyak 1,5 gram.

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini yaitu satu set peralatan *Hot Compressed Water* (meliputi pompa dengan tekanan tinggi, *oil bath*, reaktor dan sabuk pemanas *auBOlave*, pendingin, *back pressure regulator*, *termocouple*, sensor tekanan, elektronik dan sistem kontrol pendukungnya), oven, gelas penampung hasil ekstraksi, *tube furnace* untuk tempat reaktor gasifikasi, dan gas sampler yang terbuat dari kaca. Skema peralatan percobaan ini ditunjukkan oleh Gambar 2.1.

### Prosedur Percobaan

Proses dalam penelitian ini yaitu melakukan ekstraksi batubara tanpa adanya katalis menggunakan teknologi *hot compressed water* dengan variasi *flow rate* air yang berbeda yaitu 40 ml/mnt, 50 ml/mnt, dan 60 ml/mnt. Air

ini dipompa dengan tekanan tinggi 3 MPa oleh *high pressure pump* menuju *oil bath* yang telah dipanaskan hingga 200°C. Uap air panas ini akan masuk ke dalam reaktor yang berisi batubara sebanyak 1,5 gr. Reaktor ini juga sudah dipanaskan oleh sabuk *heater auBOlave* hingga suhu 250°C. Kemudian hasil ekstraksi melewati *cooler* atau pendingin kemudian menuju *back pressure regulator* sehingga dihasilkan ekstrak cairan yang ditampung selama 8 menit sebanyak tiga kali. Cairan ini kemudian dianalisis nilai pH, *Oxidation Reduction Potential* (ORP), dan bilangan organik (BO). Kemudian dengan menggunakan langkah yang sama, dilakukan ekstraksi dengan *flow rate* air 40 ml/mnt dengan adanya variabel berupa penambahan katalis yaitu Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) dan Paladium/Alumina (Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).



Gambar 2.1. Skema Peralatan Percobaan

### 3. HASIL DAN PEMBAHASAN

Batubara yang digunakan sebelumnya dilakukan analisis proksimat dan ultimat dilakukan menggunakan prosedur standar ASTM D5142 dan D.5373-08. Sedangkan *Net calorific value* (NCV) ditentukan dengan menggunakan persamaan Dulong berikut ini :

$$NCV = 33.900C + 121.400([H] - [O]/8) + 10.500S - 2.500W \text{ kJ/Kg} \quad (1)$$

dimana C, H, O, dan S dalam basis *dry ash free*. Hasil analisis *proximate* dan *ultimate* batubara yang dijadikan umpan ditunjukkan oleh Tabel 3.1.

Tabel 3.1. Hasil Analisis Proksimat dan ultimat berdasarkan ASTM

| Karakteristik                   | Persentase (%) | Basis |
|---------------------------------|----------------|-------|
| Total Moisture                  | 37,54          | ar    |
| <i>Analisis Proksimat (%wt)</i> |                |       |
| Inherent Moisture               | 31,22          | adb   |
| Volatile Matter                 | 36,01          | adb   |
| Kadar Abu                       | 4,93           | adb   |

| Karakteristik                 | Persentase (%) | Basis |
|-------------------------------|----------------|-------|
| Fixed Carbon                  | 27,84          | adb   |
| <i>Analisis Ultimat (%wt)</i> |                |       |
| C                             | 52,44          | daf   |
| H                             | 7,13           | daf   |
| N                             | 0,49           | daf   |
| S                             | 0,14           | daf   |
| O                             | 39,80          | daf   |
| H/C (atomic ratio)            | 1,63           | daf   |
| O/C (atomic ratio)            | 0,57           | daf   |
| Fuel Ratio (VM/FC)            | 1,29           | daf   |
| NCV (kJ/kg)                   | 19.469,53      | daf   |

### Proses Ekstraksi Batubara Menggunakan Pelarut Air

Ekstraksi batubara dilakukan dengan metode *Hot Compressed Water semi-batch* yang dilakukan selama 24 menit. Proses ekstraksi ini menghasilkan dua hasil, yaitu cairan (filtrat) dan padatan (residu). Percobaan yang dilakukan pertama kali menggunakan variabel perbedaan *flow rate* (laju alir) air dan menghasilkan filtrat berwarna cokelat. Gambar 3.1 menunjukkan perubahan warna pada filtrat. Dari indikator warna, semakin besar laju alir air yang digunakan maka semakin gelap warna coklat yang dihasilkan. Hal ini dikarenakan senyawa-senyawa organik lebih banyak terdegradasi dengan laju alir air yang lebih tinggi dan prosesnya lebih cepat dibanding dengan menggunakan laju alir yang rendah.



(a)



(b)



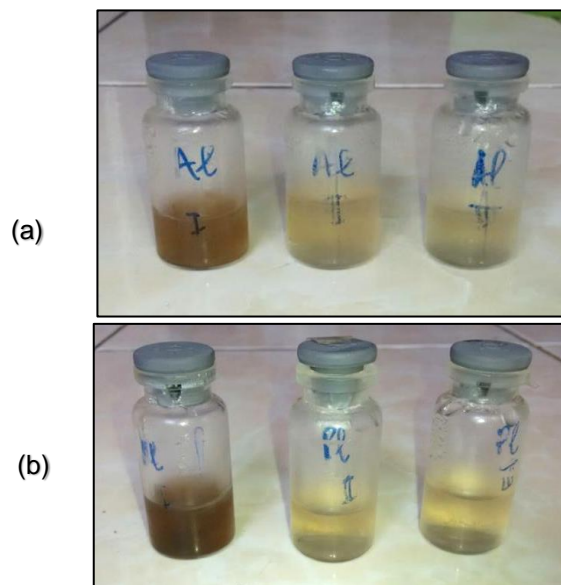
(c)

Gambar 3.1 Perubahan warna pada filtrat  
 (a) laju alir air 40 ml/mnt,  
 (b) laju alir air 50 ml/mnt,  
 (c) laju alir air 60 ml/mnt

Adapun percobaan menggunakan katalis 5% yang ditambahkan bersama sampel,

dengan menggunakan laju alir air 40 ml/mnt dihasilkan ekstrak seperti Gambar 3.2. Hasil proses ekstraksi (filtrat) ketika menggunakan katalis warnanya lebih gelap ketika 8 menit pertama, kemudian setelahnya sudah menjadi lebih bening. Ini mengindikasikan bahwa dengan menggunakan katalis proses ekstraksi berjalan lebih cepat, sehingga pada 8 menit pertama sudah dapat mendegradasi banyak senyawa organik. Hal ini ditunjukkan oleh nilai bilangan organik (BO) pada filtrat yang lebih tinggi dibanding tanpa menggunakan katalis.

Kondisi air yang digunakan pada proses *hot compressed water* berbeda dengan kondisi air pada suhu ruangan. Karakter air berubah dari pelarut untuk spesi ionik menjadi pelarut untuk spesi non-ionik. Dari sifat elektrokimia misalnya, moment dipol menurun tetapi tetap polar seperti aseton. Selain itu pH turun sehingga menyediakan lebih banyak ion  $H^+$  untuk reaksi asam berkatalis. Reaktifitas air meningkat di sekitar titik kritisnya walaupun tanpa disertai katalis. Selain itu, ikatan hidrogen yang ada pada kondisi subkritis/superkritis sedikit dan relatif lemah, tekanan isothermalnya tinggi, dan sifat melarutkan senyawa organiknya meningkat dibandingkan dengan air pada kondisi kamar. Selain itu, HCW telah diketahui sangat efektif untuk promosi ionik, polar non ionik, dan reaksi radikal bebas, yang membuatnya menjadi metode reaksi yang menjanjikan untuk pencairan biomassa maupun batubara secara langsung.

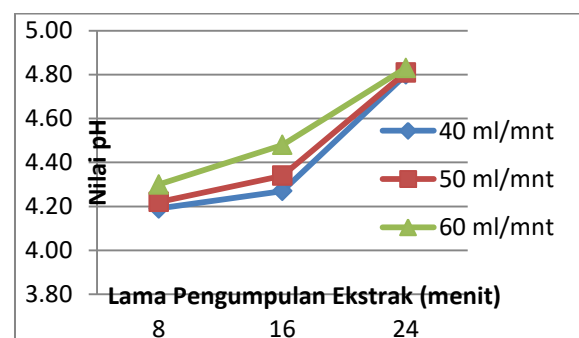


Gambar 3.2 Perubahan warna pada filtrate  
(a) dengan katalis  $Al_2O_3$ ,  
(b) dengan katalis  $Pd/Al_2O_3$

Kondisi air yang digunakan pada proses *hot compressed water* berbeda dengan kondisi air pada suhu ruangan. Karakter air berubah dari pelarut untuk spesi ionik menjadi pelarut untuk spesi non-ionik. Dari sifat elektrokimia misalnya, moment dipol menurun tetapi tetap polar seperti aseton. Selain itu pH turun sehingga menyediakan lebih banyak ion  $H^+$  untuk reaksi asam berkatalis. Reaktifitas air meningkat di sekitar titik kritisnya walaupun tanpa disertai katalis. Selain itu, ikatan hidrogen yang ada pada kondisi subkritis/superkritis sedikit dan relatif lemah, tekanan isothermalnya tinggi, dan sifat melarutkan senyawa organiknya meningkat dibandingkan dengan air pada kondisi kamar. Selain itu, HCW telah diketahui sangat efektif untuk promosi ionik, polar non ionik, dan reaksi radikal bebas, yang membuatnya menjadi metode reaksi yang menjanjikan untuk pencairan biomassa maupun batubara secara langsung.

### Pengaruh Laju Alir Air dan Katalis pada Nilai pH

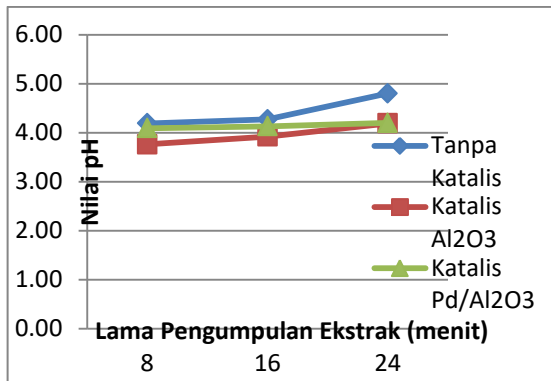
Proses HCW berlangsung dalam suasana asam. Semakin lambat laju alir mengakibatkan proses reaksi dalam kondisi asam semakin lama berlangsung. Hal ini dapat dilihat pada Gambar 3.3 yang menunjukkan hingga ekstraksi selama 16 menit pertama dengan laju alir lebih rendah dihasilkan filtrat yang lebih asam. Tingkat keasaman meningkat karena  $H_2O$  yang dipanaskan akan mejadi ion  $H_3O^+$  dan  $OH^-$ .



Gambar 3.3 Nilai pH dengan berbagai laju alir

Dengan laju alir air yang tetap, yaitu 4 ml/mnt dilakukan percobaan dengan menambahkan katalis 5% dari berat sampel pada reaktor. Nilai pH yang dihasilkan percobaan ini ditunjukkan oleh Gambar 3.4. Katalis  $Al_2O_3$  (Alumina) menghasilkan filtrat yang lebih asam dibandingkan dengan katalis  $Pd/Al_2O_3$  maupun tanpa katalis. Hal ini dikarenakan alumina murni jika dilarutkan memiliki tingkat keasamaan yang tinggi. Alumina juga berguna untuk dehidrasi alkohol menjadi alkena. Sedangkan jika digabungkan

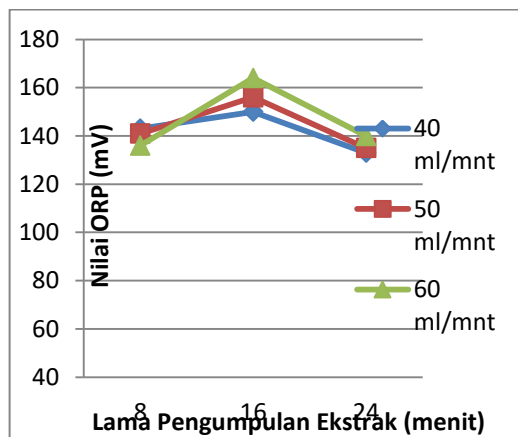
dengan paladium maka komposisi alumina dalam katalis tersebut berkurang.



Gambar 3.4 Nilai pH dengan dan tanpa katalis

### Pengaruh Laju Alir Air dan Katalis pada Nilai Oxidation Reduction Potential (ORP)

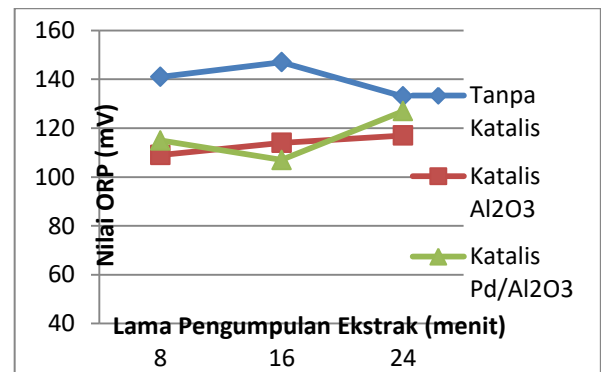
Nilai ORP ini menunjukkan tingkat mudah atau sulitnya filtrat mengalami oksidasi atau reduksi. Semakin kecil nilai ORP menunjukkan bahwa filtrat tersebut semakin sulit teroksidasi dan mengakibatkan mudahnya filtrat tersebut untuk mengalami proses reduksi. Gambar 3.5 menunjukkan nilai ORP dengan perbedaan laju alir air. Dari gambar diketahui bahwa dengan laju alir yang lebih tinggi maka dapat menurunkan nilai ORP pada 8 menit pertama, sehingga kemampuan dalam memutus ikatan-ikatan kimia dalam batubara semakin baik.



Gambar 3.5 Nilai ORP dengan berbagai laju alir air.

Menggunakan pelarut air, dilakukan penambahan katalis pada reaktor untuk dapat meningkatkan senyawa organik yang dapat didegradasi dengan proses *Hot Compressed Water*. Semakin rendah nilai ORP yang dihasilkan maka semakin banyak ikatan-ikatan senyawa organik yang dapat diekstrak dari batubara. Dari hasil percobaan ini nilai ORP terendah didapat ketika menggunakan katalis Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pada menit ke-16. Sedangkan tanpa

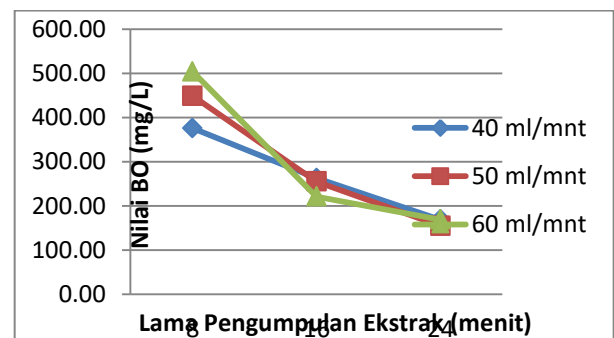
menggunakan katalis didapatkan nilai ORP yang lebih besar dibanding menggunakan katalis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> maupun Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hasil ini ditunjukkan oleh Gambar 3.6.



Gambar 3.6 Nilai ORP dengan dan tanpa katalis

### Pengaruh Laju Alir Air dan Katalis pada Nilai Bilangan Organik (BO)

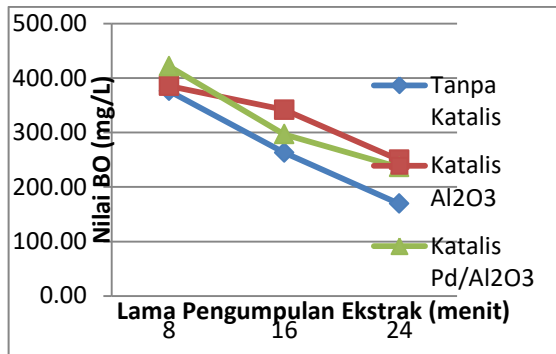
Nilai Bilangan Organik merupakan nilai yang menunjukkan banyaknya zat organik yang terdapat pada sebuah larutan, dinyatakan dalam mg/L KMnO<sub>4</sub>. Pada percobaan dengan variasi laju alir air, didapatkan bahwa selama 8 menit pertama nilai BO semakin besar seiring dengan besarnya laju alir air yang digunakan. Hal ini menunjukkan bahwa dengan besar laju alir air yang digunakan maka semakin cepat kemampuan *Hot Compressed Water* dalam mendegradasi batubara. Hasil ini ditunjukkan oleh Gambar 3.7.



Gambar 3.7 Nilai BO dengan perbedaan laju alir air

Adapun ketika menggunakan katalis, maka nilai BO semakin meningkat dan peningkatan terbesar terjadi ketika penggunaan katalis Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Katalis Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mampu meningkatkan laju reaksi yang lebih signifikan dibanding Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> karena dapat lebih selektif dalam mendegradasi senyawa organik. Hal ini telah ditunjukkan dengan sangat kecilnya nilai ORP yang menandakan banyak ikatan-ikatan kimia yang telah diputuskan oleh proses *Hot Compressed Water* dengan menggunakan

katalis Pd/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Perbandingan nilai BO yang dihasilkan ditunjukkan oleh Gambar 3.8.



Gambar 3.8 Nilai BO dengan dan tanpa katalis

#### Pengaruh Variabel pada Residu

Pada percobaan ekstraksi batubara, selain dihasilkan filtrat berupa cairan juga dihasilkan residu berupa padatan. Adapun perolehan residu hasil proses ekstraksi ditunjukkan oleh Tabel 2.

Tabel 2. Hasil Residu Proses Ekstraksi Batubara

| No | Jenis Percobaan Ekstraksi                                                         | % residu sampel |
|----|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------|
| 1  | Menggunakan <i>flow rate</i> 40 ml/mnt                                            | 86,60           |
| 2  | Menggunakan <i>flow rate</i> 50 ml/mnt                                            | 81,87           |
| 3  | Menggunakan <i>flow rate</i> 60 ml/mnt                                            | 79,53           |
| 4  | Dengan katalis 5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>flow rate</i> 40 ml/mnt)    | 76,67           |
| 5  | Dengan katalis 5% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ( <i>flow rate</i> 40 ml/mnt) | 73,33           |

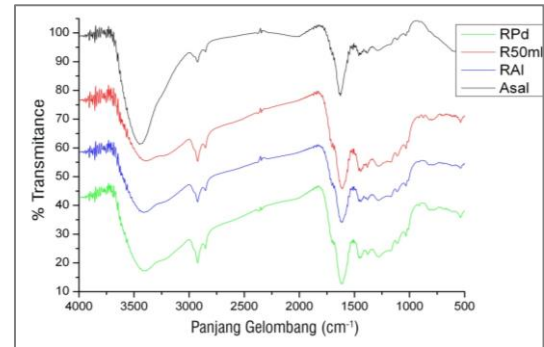
Selain ditimbang, residu ini kemudian dianalisis *Fourier Transform Infra Red* (FTIR). Hal ini dilakukan untuk mengetahui perubahan gugus fungsi yang terjadi pada sampel setelah dilakukan proses ekstraksi dengan *Hot Compressed Water*. Batubara lignit asal mengandung gugus hidroksil fenol (O-H) pada daerah serapan 3200-3550 cm<sup>-1</sup>, gugus alkana (C-H) pada daerah serapan 2850-3000 cm<sup>-1</sup>, gugus (C=C) aromatik pada daerah serapan 1500 – 1600 cm<sup>-1</sup>, dan gugus C-O fenol pada daerah serapan 970-1250 cm<sup>-1</sup>. Setelah terjadi proses *Hot Compressed Water* terjadi

## 4. PENUTUP

### Kesimpulan

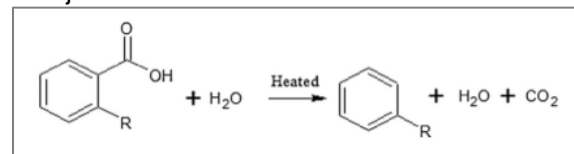
Secara umum, metode *hot compressed water* mampu mengekstraksi batubara dengan baik pada suhu 200°C dengan tekanan 3 MPa selama 24 menit. Semakin besar laju alir air yang digunakan maka semakin besar kandungan karbon organik (BO) yang didukung

perubahan spektrum sampel yang dihasilkan terutama pada daerah C-H alkana (2916 cm<sup>-1</sup>), C=C aromatik (1626 cm<sup>-1</sup>) dan C-O fenol (1245 cm<sup>-1</sup>), dimana serapan ketiga gugus fungsi tersebut mengalami penurunan pada batubara residu hasil ekstraksi. Hal ini ditunjukkan oleh Gambar 4.11.



Gambar 4.11 Hasil Pengujian FTIR residu

Proses *Hot Compressed Water* pada batubara merupakan proses oksidatif yang dapat mengurangi kandungan metoksi, fenolik, dan alifatik lignin dan memecah cincin aromatik serta membentuk kelompok karbonil baru. Penurunan kandungan gugus fungsi pada sampel yang dibandingkan hasil residu menunjukkan bahwa telah terjadi degradasi batubara dan gugus hidroksil merupakan gugus yang sangat signifikan berkurangnya. Dari hasil pengujian BO dan FTIR didapatkan bahwa dengan menggunakan HCW, terjadi adanya proses dehidrasi, reduksi, dekarboksilasi, dan dekarbonisasi. Dengan adanya air dengan suhu dan tekanan tinggi, maka dapat mendegradasi senyawa-senyawa pada batubara terutama terutainya gugus karboksil (COOH) dan menghasilkan gas CO<sub>2</sub>. Hal ini ditunjukkan oleh Gambar 4.12.



Gambar 4.12 Reaksi senyawa di batubara dengan air suhu tinggi

dengan penurunan nilai *Oxidation Reduction Potential* (ORP) pada 8 menit pertama. Hasil FTIR residu menunjukkan penambahan katalis Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dan Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sebanyak 0,5% dapat meningkatkan laju proses degradasi senyawa organik dalam batubara yang ditandai dengan besarnya penurunan kandungan gugus hidroksil. Nilai BO filtrat lebih besar ketika ekstraksi menggunakan katalis. Hal ini

dikarenakan kedua katalis ini mempunyai selektivitas yang baik dalam proses ekstraksi.

##### 5. DAFTAR PUSTAKA

1. Anderson, J.R. and Boudart, M. 1981. *Catalysis Science and Technology*. First Edition, Springer Verlag, Berlin.
2. Anderson, J.R. and Boudart, M. 1981. *Catalysis Science and Technology*. First Edition, Springer Verlag, Berlin.
3. Hirajima, T., et al. 2003. Fundamental study on the production of woody biomass fuel using hydrothermal treatment. *Journal of MMIJ* 119, 118-124.
4. Iryani, Dewi Agustina, et al. 2013. Production of 5-hydroxymethyl Furfural from Sugarcane Bagasse Under Hot Compressed Water. *Elsevier Journal . Procedia Earth and Planetary Science*, 441-447.
5. Lu, Xin , et al. 2010. Hydrolysis Of Japanese Beech By Batch And Semi-Flow Water Under Subcritical Temperatures And Pressures. *Elsevier Journal The Journal of Supercritical Fluids*. 1-8.
6. Morimoto M, Hiroyuki Nakagawa, Kouichi Miura. 2007. *Hydrothermal extraction and hydrothermal gasification process for brown coal conversion*. Elsevier.
7. Mursito, A.M, et al. 2009. *Upgrading And Dewatering Of Raw Tropical Peat By Hydrothermal Treatment. Elsevier: Fuel*.635-641
8. Nakagawa, 2003. Hydrothermal Dewatering of Brown Coal and Catalytic Hydrothermal Gasification of the Organic Compounds Dissolving in the Water Using a Novel Ni/Carbon Catalyst
9. Patil, et al. 2013. Hydrothermal Liquefaction Of Wheat Straw In Hot Compressed Water And Subcritical Water-Alcohol Mixtures. *Elsevier Journal. The Journal of Supercritical Fluids*. 1-9.
10. Rachmaniah, et al. 2009. Pengaruh Liquid Hot Water terhadap Perubahan Struktur Sel Bagas. *Prosiding Seminar Nasional XIV - FTI-ITS*. Jurusan Teknik Kimia, Fakultas Teknolohi Industri, Institut Teknologi Sepuluh Nopember.
11. Sidjabat, Oberlin. 2013. The Changing of Flow Property and Oxidation Stability of Biodiesel by Partial Hydrogenation Process. (Part: II): Influence of Pd-Al Catalyst. Research.Pusat Penelitian dan Pengembangan Teknologi Minyak dan Gas Bumi (LEMIGAS).
12. Sudarsono, Arief S. 2003. Pengantar Preparasi dan Pencucian Batubara. Bandung: Penerbit ITB
13. Ulfah, Susan N. 2014. *Hidrolisis Limbah Biomassa Tempurung Kemiri Menggunakan Hot Compressed Water dengan Katalis Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. UPI.
14. <http://www.esdm.go.id/berita/batubara/44-batubara/4557-sumber-daya-batubara-indonesia-capai-105-miliar-ton.html> (diakses tahun 2013)
15. <http://www.tekmira.esdm.go.id> (diakses tahun 2018)