

Penggunaan HCl Sebagai *Leaching Agent* Dan Pengaruh Penambahan H₂O₂ Pada Desulfurisasi *Green Coke*

Mawardi¹, Zul Afkar², Dekna Aswita³

Jurusan Kimia, Universitas Negeri Padang, Indonesia

¹Pembimbing I, ²Pembimbing II, ³Mahasiswa Kimia

¹mawardianwar@yahoo.com, ²zulafkar@fmipa.unp.ac.id, ³dekna_aswita@live.com

Abstract — Desulfurization research on green coke of Refinery Unit II Dumai production with 0.44% sulfur content has been done. The purpose of this research is to study the performance of leaching method on green coke desulfurization and find out the effect of HCl concentration, stirring time and the effect of the addition of H₂O₂ to the green coke desulfurization. In this study obtained the optimum concentration of HCl as the leaching agent is 9 M. The results showed that the stirring time of 60 minutes and 9 M HCl concentration, levels of sulfur that can be separated is 3.58%. Then conducted leaching at the optimum conditions with the addition of 6% H₂O₂. Levels of sulfur that can be separated by the addition of H₂O₂ is 3.68%. In this research, the addition of H₂O₂ increased percent of desulfurization.

Keywords — green coke, desulfurization, leaching method

I. PENDAHULUAN

Minyak bumi dan produk-produk turunannya sampai saat ini masih menjadi sumber energi utama yang sangat diperlukan bagi kelangsungan hidup manusia. Eksplorasi minyak bumi saat ini mencapai tiga miliar ton pertahun dan kemungkinan akan meningkat seiring dengan kebutuhan industri akan sumber energi yang semakin besar. Produk-produk turunan minyak bumi selain memiliki manfaat yang besar sebagai sumber energi, produk sampingnya memiliki pula efek negatif yang terkait dengan masalah pencemaran. Salah satu produk tersebut adalah *green coke* (*petroleum green coke*) yang merupakan produk residu akhir dari proses penyulingan minyak mentah. *Green coke* merupakan produk minyak bumi yang dimanfaatkan sebagai sumber bahan bakar setara dengan batu bara dengan nilai kalor yang lebih tinggi dari batubara (Yossa, 2008)

Pemanfaatan *green coke* sebagai bahan bakar mempunyai kelemahan yang hampir sama dengan batubara karena pengotor yang terkandung didalamnya. Pengotor tersebut berupa sulfur organik dalam bentuk tiopen, sulfida, merkaptan dan disulfida. Pengotor ini apabila dibakar dapat menghasilkan emisi yang berbahaya terhadap lingkungan.

Menurut Unapumnuk *at all.*, (2008), sulfur yang terdapat dalam bahan bakar apabila dioksidasi akan menghasilkan gas sulfur dioksida. Sulfur ini akan mengapung ke udara selanjutnya akan bereaksi membentuk gas sulfur trioksida. Gas ini sangat reaktif dan segera membentuk asam sulfat bila bereaksi dengan air yang kemudian turun sebagai hujan asam. Hujan asam dapat membunuh ekosistem perairan, memicu terjadinya karat pada logam dan melarutkan logam-logam beracun yang terdapat dilingkungan sehingga dapat mencemari sumber air minum (Jha, 2008).

Proses memisahkan sulfur ini disebut dengan desulfurisasi (Yanjun, *et all.*, 2010). Salah satu metode yang dapat

digunakan untuk desulfurisasi yakni *leaching* (Ehsani, 2006). *Leaching* adalah salah satu metode kimia yang umum digunakan untuk desulfurisasi, melibatkan asam kuat, basa dan garam pada temperatur yang dinaikkan (Ahmed, *et all.*, 2007; Komnitsas, 2001). Batubara dicampur dengan asam atau basa dan sulfur diekstrak dengan pemanasan dan pengadukan. Tipe reagen yang digunakan bergantung pada tipe sulfur yang terdapat dalam batubara, seperti: asam klorida, asam nitrat, hidrogen peroksida, natrium hipoklorit, kalium hidroksida, natrium hidroksida, garam besi dan garam tembaga (Ehsani, 2006).

Asam klorida dapat melarutkan senyawa sederhana dalam batu bara seperti pirit (FeS₂) (Steel, *et all.*, 2001). Desulfurisasi dengan asam klorida dapat meningkatkan kadar sulfur yang terekstrak apabila sebelumnya dilakukan *treatment* dengan agen *leaching* lainnya (Ehsani, 2006).

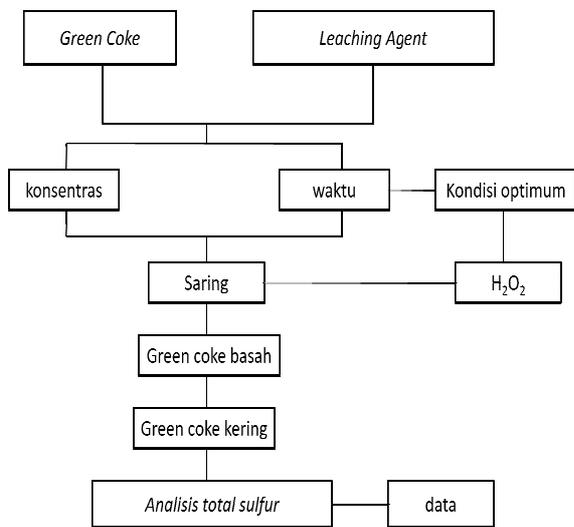
Berdasarkan uraian diatas dengan kesamaan batubara dan *green coke* mempunyai srtuktur yang mirip maka penulis tertarik mendesulfurisasi *green coke* dengan metode *leaching* menggunakan HCl sebagai *leaching agent* dan kadar sulfur sebelum dan sesudah *leaching* ditentukan dengan menggunakan *X Ray Fluorescence* (*XRF*).

METODE PENELITIAN

Jenis penelitian ini adalah penelitian eksperimental, dimana yang menjadi objek dalam penelitian ini adalah *green coke* yang berasal dari hasil akhir penyulingan minyak bumi di Pertamina Refinery Unit II Dumai. Penelitian ini dilakukan pada bulan Januari – Februari di laboratorium Pertamina RU II Dumai. Alat - alat yang digunakan dalam peneltian ini antara lain neraca analitik, spatula, *fome hood*, erlenmeyer, corong, gelas piala 250 mL, kertas whatman no. 42, oven,

desikator, XRF merek VENUS 200 MINILAB, sedangkan bahan yang digunakan yakni HCl, H₂O₂, akuades

a. Skema penelitian secara umum



- b. *Leaching* dengan memvariasikan konsentrasi HCl 5 gram sampel *green coke* dengan ukuran partikel -60 mesh, dimasukkan kedalam labu Erlenmeyer 250 ml, kemudian masing-masing ditambah 40 ml larutan HCl 12, 9, 6, 3 M distirer selama 1 jam pada suhu 50⁰C, lalu di saring, setelah itu dikeringkan dalam oven selama 1 jam pada suhu 110⁰C, masing-masing di ukur kadar sulfurnya.
- c. *Leaching* dengan memvariasikan waktu pengadukan 5 gram sampel dengan ukuran partikel -60 mesh, ditambah 40 ml HCl pada konsentrasi optimum, distirer masing-masing selama 15, 30, 45 dan 60 menit pada suhu 50⁰C, lalu di saring, setelah itu dikeringkan dalam oven selama 1 jam pada suhu 110⁰C, masing-masing di ukur kadar sulfurnya.
- d. *Leaching* memvariasikan kinsentrasi H₂O₂ 5 gram sampel dengan ukuran partikel -60 mesh, masing-masing ditambah 40 ml H₂O₂ dengan variasi konsentrasi 2, 6, 10, dan 14 %v/v, distirer selama 1 jam pada suhu 50⁰C, lalu di saring, setelah itu dikeringkan dalam oven selama 1 jam pada suhu 110⁰C, masing-masing di ukur kadar sulfurnya.
- e. *Leaching* dengan HCl dan H₂O₂ 5 gram *green coke* dengan ukuran partikel -60 mesh ditambah dengan 40 ml HCl dan 40 ml H₂O₂ pada konsentrasi optimum. Distirer pada waktu pengadukan optimum pada suhu 50⁰C, , lalu di saring, setelah itu dikeringkan dalam oven selama 1 jam pada suhu 110⁰C, masing-masing di ukur kadar sulfurnya.
- f. Data yang diperoleh dari percobaan berupa sulfur (%). Analisis data dilakukan dengan membandingkan kadar sulfur yang diperoleh sebelum dan setelah *leaching*. Untuk analisis pengaruh kadar sulfur yang dapat didesulfurisasi sebelum dan sesudah penambahan H₂O₂ dilakukan melalui uji t.

H₀ : μ₂ = μ₁, kadar sulfur yang terdesulfurisasi menggunakan HCl dengan penambahan H₂O₂ sama banyaknya dengan kadar sulfur yang terdesulfurisasi dengan HCl saja.

H₁ : μ₂ > μ₁, penambahan H₂O₂ terhadap *leaching* dengan HCl dapat meningkatkan kadar sulfur yang terekstak.

Pada α = 0.05, jika t > t_(α, n-1) maka H₀ ditolak dan jika t < t_(α, n-1) maka H₁ ditolak.

HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN

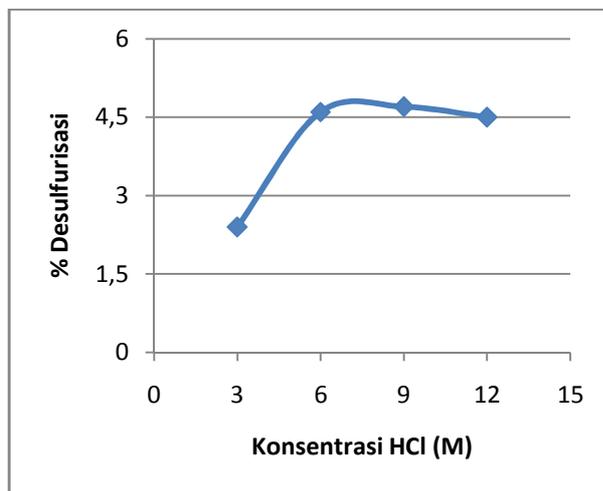
Penentuan kadar sulfur awal *green coke*

Penentuan kadar awal sulfur dalam *green coke* diukur dengan menggunakan *X Ray Fluorescence (XRF)* dengan metode ASTM D 2266-02. Kadar sulfur awal yang didapatkan sebesar 0,44%wt.

Pengaruh konsentrasi HCl

Pengaruh konsentrasi HCl dalam memisahkan sulfur dari *green coke* dilihat dengan melakukan *leaching* selama satu jam pada suhu 50⁰C, dengan ukuran partikel -60mesh dengan variasi konsentrasi HCl 3, 6, 9, dan 12M. Pengaruh konsentrasi HCl pada desulfurisasi *green coke* sebagai berikut,

Pengaruh konsentrasi HCl dalam memisahkan sulfur dari *green coke* dilihat dengan melakukan *leaching* selama satu jam pada suhu 50⁰C, dengan ukuran partikel -60mesh dengan variasi konsentrasi HCl 3, 6, 9, dan 12M. Pengaruh konsentrasi HCl pada desulfurisasi *green coke* sebagai berikut,



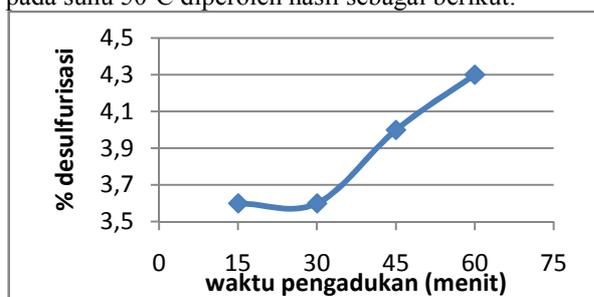
Gambar 1. Grafik pengaruh konsentrasi HCl terhadap kadar sulfur yang dapat dipisahkan dari *green coke*.

Pada grafik tersebut terlihat bahwa persen desulfurisasi meningkat dari konsentrasi 3M hingga 9M, kemudian menurun pada konsentrasi 12M. Konsentrasi optimum ditentukan dengan kadar sulfur yang paling besar yang dapat dipisahkan setelah *leaching*. Dari hasil

percobaan diperoleh konsentrasi optimum HCl yakni 9M dengan persen desulfurisasi yang dihasilkan 4,7%wt. Menurut Mukherjee dan Borthakur (2003) *leaching agent* dengan menggunakan asam lebih mudah mengekstrak sulfur anorganik pada proses desulfurisasi. *The American Petroleum Institut Petroleum HPV Testing Group 2007* menyebutkan bahwa sulfur dalam *coke* dapat berupa senyawa organik dan anorganik. Struktur senyawa sulfur organik dalam *coke* umumnya tidak diketahui karena tidak ada metode analitik yang tepat untuk menentukan struktur senyawa tersebut. Struktur sulfur anorganik dalam *coke* meliputi sulfat dan pirit, tetapi keberadaannya relatif rendah, hanya menyusun 0,02% dari total sulfur dalam *coke*. Oleh karena itu persen desulfurisasi yang diperoleh relatif rendah karena keberadaan sulfur anoganik dalam *coke* hanya menyusun 0,02% dari total sulfur dalam *coke*.

Pengaruh waktu pengadukan

Pengaruh waktu pengadukan pada desulfurisasi *green coke* dilihat pada variasi 15 menit, 30 menit, 45 menit, dan 60 menit. Setelah *leaching* dengan HCl pada suhu 50°C diperoleh hasil sebagai berikut:

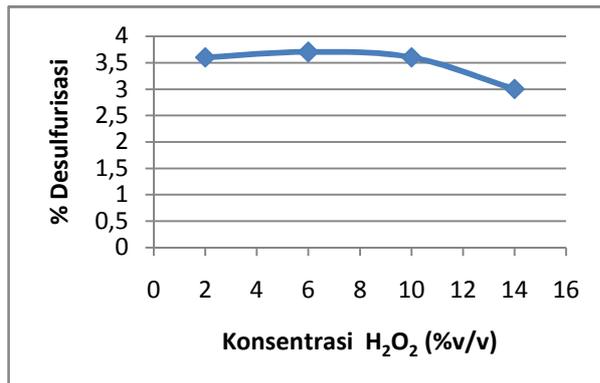


Gambar 2. Grafik pengaruh waktu pengadukan terhadap desulfurisasi *green coke*.

Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa semakin lama waktu pengadukan semakin meningkat kadar sulfur yang dapat diekstrak. Dari hasil penelitian diperoleh waktu pengadukan optimum yakni pada menit ke-60, karena kadar sulfur terbesar yang dapat dipisahkan diperoleh pada waktu pengadukan 60 menit dengan persen removal 4,3%.

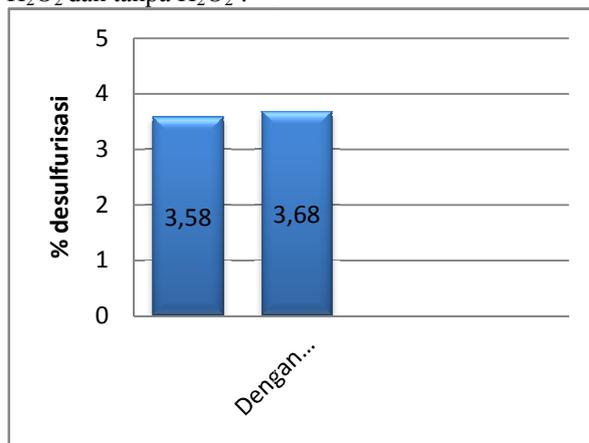
Pengaruh penambahan H₂O₂

Pengaruh konsentrasi H₂O₂ dalam memisahkan sulfur dari *green coke* dilihat dengan melakukan *leaching* selama satu jam pada suhu 50°C, dengan ukuran partikel -60mesh dengan variasi konsentrasi H₂O₂ 2, 6, 10, dan 14% v/v.



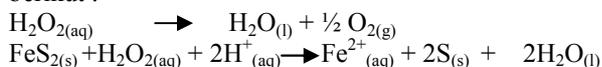
Gambar 3. Grafik . Grafik pengaruh konsentrasi H₂O₂ terhadap kadar sulfur yang dapat dipisahkan dari *green coke*.

Dari grafik terlihat bahwa kadar sulfur yang paling banyak terekstak yakni pada konsentrasi H₂O₂ 6% v/v. Pada konsentrasi 8% persen desulfurisasi mulai menurun hingga konsentrasi 14% v/v. Dari konsentrasi optimum H₂O₂ yang diperoleh, proses *leaching* diulangi dengan menambahkan peroksida untuk membandingkan bagaimana pengaruh penambahan peroksida terhadap desulfurisasi *green coke*. Berikut diagram perbandingan *leaching* dengan penambahan H₂O₂ dan tanpa H₂O₂ :



Gambar 4. Grafik perbandingan *leaching* dengan penambahan H₂O₂ dan tanpa H₂O₂

Persen desulfurisasi yang diperoleh pada *leaching* tanpa penambahan H₂O₂ yakni 3,58%, sedangkan peleachingan dengan penambahan H₂O₂ diperoleh persen desulfurisasi sebesar 3,68%. penambahan H₂O₂ meningkatkan persen desulfurisasi sebesar 0,1%, sesuai dengan pendapat Ehsani (2006), penambahan H₂O₂ menyebabkan oksidasi meningkat. Sulfur anorganik dalam bentuk pirit efektif teroksidasi dengan penambahan H₂O₂ dengan reaksi sebagai berikut :



Namun secara statistik penambahan H_2O_2 pada desulfurisasi *green coke* tidak memberikan perbedaan yang signifikan

Pengaruh penambahan H_2O_2 pada hasil *Leaching* secara statistik

Hipotesis Penelitian :

H_1 : kadar sulfur yang terdesulfurisasi menggunakan HCl dengan penambahan H_2O_2 lebih tinggi daripada kadar sulfur yang terdesulfurisasi dengan HCl saja.

H_0 : kadar sulfur yang terdesulfurisasi menggunakan HCl dengan penambahan H_2O_2 sama banyaknya dengan kadar sulfur yang terdesulfurisasi dengan HCl saja.

Hipotesis statistik :

$H_0 : \mu_1 > \mu_2 ; H_1 : \mu_1 = \mu_2$

Nilai t tabel pada taraf kepercayaan 97% adalah :

$$t_{(\alpha, n-1)} = t_{(0,05,4)} = 2,776$$

dari hasil perhitungan statistik nilai t yang didapatkan adalah 0,0648

sehingga : nilai t hitung < t tabel pada t (0,05, 4)

maka H_1 ditolak, artinya penambahan H_2O_2 pada desulfurisasi tidak memberikan perbedaan yang signifikan

Mukherjee dan Bortakur, Chandra Prakash. 2002. "Effect of Leaching Hight Sulphur Subbituminous Coal by Pottasium Hidroxide and Acid on Removal of Mineral Matter and Sulphur". *Fuel*. 82:783-788.

Unapumnu, Kessinee, Tim C. Keener, Mingming Lu, Fuyan Liang (2007). Investigation into the Removal of Sulfur from Tire Derived Fuel by Pyrolysis. *Fuel*. (87) 951-956.

Steel, Karen M., Besida, Jhon, Donnell, A.O., Wood David, G. 2001. "Production of ultra Clean Coal Toward Dissolution Behavior of Mineral Matter in Black Coal Toward Hydrochloric and Hydrofloric Acid". *Fuel Processing Tecnology*. 70 (171-192)

The American Petroleum Institut Petroleum HPV Testing Group. 2007. " Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterzation. 201-1666

KESIMPULAN

Dari penelitian yang telah dilakukan dapat disimpulkan bahwa penggunaan HCl sebagai *leaching agent* dapat memisahkan kadar sulfur dari *green coke* sebanyak 3,58%wt pada konsentrasi optimum. Penambahan H_2O_2 pada desulfurisasi *green coke* meningkatkan persen desulfurisasi sebesar 0,1%. Persen desulfurisasi yang diperoleh dengan *leaching* menggunakan HCl dan H_2O_2 pada *green coke* relatif rendah.

DAFTAR PUSTAKA

Ahmed, Ali, Naser Ahmad, Rizwan Shah, M., Naeem Bhatti, Mahmood Saleem. 2007. "Coal Desulfurization by Solvent Leaching" Methods. *Journal of fakulty of engineering & tehnologi*, page 47-56.

Ehsani, Mohammad Reza. 2006. " Desulfurization of Tabas Coal using Chemical Reagents". *Iran.J. Chem*. Vol.25 (2) 59-66.

Iryanto Yossa. 2008. " Profil Toksisitas Limbah Kerak Kilang Minyak (*Green Coke*) Terhadap Mencit (*Mus Musculus*)" Thesis. IPB : Bogor

Jha, Puspha. 2008. "Impact of Acid Rain and Fire on Soil pJhon Wiley and Sons. 2005. Coal Converntion Processes, cleaning and Desulfurization". Dalam <http://www.respiratory.tamu.edu>., diakses 22 Maret 2011.