



Tugas Akhir - TL141584

**STUDI VARIASI UKURAN BUTIR PADA PROSES
DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG
TERKALSINASI.**

**MUHAMMAD ARIF SETIAWAN
NRP 2712100011**

Pembimbing :

Sungging Pintowantoro, S.T., M.T., Ph.D.

NIP 196809302000031001

Fakhreza Abdul, S.T., M.T.

NIP 199102172015041002

**JURUSAN TEKNIK MATERIAL DAN METALURGI
FAKULTAS TEKNOLOGI INDUSTRI
INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER
SURABAYA
2015**

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT - TL141584

**STUDY ON VARIOUS PARTICLE SIZE ON
DESULPHURIZATION PROCESS OF CALCINED
PETROLEUM COKE**

**MUHAMMAD ARIF SETIAWAN
NRP 2711100067**

Advisor :

Sungging Pintowantoro, S.T., M.T., Ph.D.

NIP 196809302000031001

Fakhreza Abdul, S.T., M.T.

NIP 199102172015041002

**DEPARTMENT OF MATERIALS DAN METALLURGICAL
ENGINEERING**

FACULTY OF INDUSTRIAL TECHNOLOGY

INSTITUT TEKNOLOGI SEPULUH NOPEMBER

SURABAYA

2015

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

STUDI VARIASI UKURAN BUTIR PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI

TUGAS AKHIR

Diajukan Untuk Memenuhi Salah Satu Syarat
Memperoleh Gelar Sarjana Teknik
pada
Bidang Studi Metalurgi Ekstraksi
Program Studi S-1 Jurusan Teknik Material dan Metalurgi
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember

Oleh :

MUHAMMAD ARIF SETIAWAN
NRP. 2712 100 011



Disetujui oleh Tim Pengantar Tugas Akhir

1. Sungging Pintowantoro, S.T., M.T., Ph.D. (Pembimbing I)
2. Fakhreza Abdul, S.T., M.T. (Pembimbing II)

SURABAYA
JANUARI 2016

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

STUDI VARIASI UKURAN BUTIR PADA PROSES DESULFURISASI KOKAS PETROLEUM YANG TERKALSINASI

Nama : Muhammad Arif Setiawan
NRP : 2712 100 011
Jurusan : Teknik Material dan Metalurgi
FTI - ITS
Dosen Pembimbing : Sungging Pintowantoro, S.T.,
M.T., P.h.D.

ABSTRAK

Indonesia adalah suatu negara dengan sumber daya alam yang melimpah, seperti mineral tambang dan minyak bumi. Pada pengolahan minyak bumi, Minyak bumi dapat diolah untuk dijadikan sumber energi bahan bakar seperti bensin, solar, *oil*, *petroleum coke*, dan lain-lain. Salah satu potensi minyak bumi di Indonesia adalah *petroleum coke*. *Petroleum coke* merupakan produk yang dihasilkan selama proses penyulingan minyak (*oil refining*). Proses pengurangan kadar sulfur pada kokas petroleum yang terkalsinasi dapat dilakukan dengan proses desulfurisasi . Industri – industri yang mempunyai potensial menjadi konsumen dari pengolahan *petroleum coke* adalah industri peleburan aluminium (anoda, blok grafit, mortar karbon), industri peleburan besi dan baja (*carbon riser*), industri baterai kering (*calcined coke*), industri pengecoran logam (*foundry coke*), dan sebagainya. Proses pengurangan kadar sulfur pada *calcined petroleum coke* dapat dilakukan dengan proses desulfurisasi termal dengan senyawa alkali NaOH. Desulfurisasi *petroleum coke* bisa dilakukan dengan dua cara,

yaitu desulfurisasi termal dan hidrodessulfurisasi. Penelitian ini bertujuan untuk mengetahui pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar sulfur, kadar karbon, dan ikatan kimia dalam calcined *petroleum coke*. Bahan baku yang digunakan adalah calcined *petroleum coke* dengan kadar sulfur sebanyak 0,653%. Ukuran butir yang digunakan adalah 50 mesh, kemudian divariasikan menjadi 20 mesh dan 100 mesh untuk setiap proses desulfurisasi. Hasil desulfurisasi diuji dengan ICP, UV-VIS, dan FTIR untuk mengetahui kadar unsur sulfur, karbon, ikatan kimia dan kandungan sulfur yang terlarut pada air sisa proses pencucian yang terkandung dalam calcined *petroleum coke*. Dari beberapa variasi ukuran butir yang disebutkan, nilai yang optimal terdapat pada variasi ukuran butir 100 mesh, dimana kadar sulfur dalam *petroleum coke* adalah 0,24% dan kadar karbonnya mencapai kadar tertinggi yaitu 97,8%. Sedangkan untuk ukuran butir 100 mesh dalam proses desulfurisasi sudah cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik dalam *petroleum coke*.

Kata kunci : *calcined petroleum coke, desulfurisasi, ukuran butir, sulfur*

**STUDY ON VARIOUS PARTICLE SIZE ON
DESULPHURIZATION PROCESS OF CALCINED
PETROLEUM COKE**

Name : **Muhammad Arif Setiawan**
NRP : **2712 100 011**
Department : **Teknik Material dan Metalurgi
FTI - ITS**
Advisor : **Sungging Pintowantoro, S.T.,
M.T., P.h.D.**

ABSTRACT

Indonesia is a country with abundant natural resources, such as minerals and petroleum. On the processing of petroleum, petroleum oil can be processed to be used as an energy source of fuel such as gasoline, diesel fuel, oil, petroleum coke, and others. One of the petroleum potential in Indonesia is petroleum coke. Petroleum coke is a product that is produced during the refining process of oil (oil refining) . Reduction process in the sulfur content of calcined petroleum coke which can be done with the desulfurization process. Industries that have the potential to be consumers of processing of petroleum coke is the aluminum smelting industry (anode, graphite blocks, mortar carbon), industrial smelting iron and steel (carbon riser), the battery industry dried (calcined coke), the metal casting industry (foundry coke), and others lain.Reduction process of sulfur content in calcined petroleum coke can be done with thermal desulfurization process with senyawal alkaline NaOH. Desulfurization of petroleum coke can be done in two ways, namely thermal desulfurization and hydrodesulfurization. This study aims to determine the effect of variations in the particle size of the sulfur, carbon content, and the chemical bonds in

the calcined petroleum coke. The raw materials used are calcined petroleum coke with a sulfur content of as much as 0.653%. The grain size used was 50 mesh, then varied to 20 mesh and 100 mesh for each desulfurization process. Desulfurization results were tested by ICP, UV-VIS and FTIR to determine levels of elemental sulfur, carbon, chemical bonds and sulfur dissolved in the residual water contained in the washing process calcined petroleum coke. From some variation in particle size mentioned, there is an optimal value on the variation of the particle size of 100 mesh, where the levels of sulfur in petroleum coke was 0.24% and the carbon content reaches the highest level of 97.8%. As for the particle size of 100 mesh in the desulfurization process is sufficient to break the chemical bonds in the organic sulfur calcined petroleum coke.

Keywords : *calcined petroleum coke, desulphurization, particle size, sulphur*

KATA PENGANTAR

Assalamu'alaikum Wr. Wb.

Puji dan syukur penulis panjatkan kehadiran Allah SWT, karena Rahmat dan HidayahNya sehingga penulis dapat menyelesaikan laporan Tugas Akhir yang berjudul “***Studi Variasi Ukuran Butir pada Proses Desulfurisasi Kokas yang Terkalsinasi***”. Tugas akhir ini disusun dan diajukan sebagai syarat untuk menyelesaikan studi Program Sarjana (S1) Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya.

Penulis menyadari bahwa dalam penulisan ini masih jauh dari kesempurnaan. Namun demikian, penulis dapat menyelesaikan laporan ini secara lengkap berkat adanya perhatian, bimbingan, dukungan, dan petunjuk dari berbagai pihak. Pastinya dalam penulisan laporan ini masih terdapat kekurangan dan kesalahan. Untuk itu, saran dan kritik yang membangun sangat diharapkan.

Akhirnya semoga laporan tugas akhir ini dapat memberikan manfaat kepada berbagai pihak dalam rangka pembelajaran dan pengoptimalan kemajuan industri serta bagi sesama mahasiswa yang menggeluti bidang metalurgi ekstraksi.

Wassalamu'alaikum Wr. Wb.

Surabaya, 14 January 2016

Penulis

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

UCAPAN TERIMA KASIH

1. Allah SWT yang telah memberikan kasih dan karunia untuk selamanya.
2. Kedua orang tua tercinta, Bapak saya Drs Akhmad Djunaedi WSS dan Ibu saya Dra Dewi Arifah, M.Pd yang senantiasa mendukung, dan mencurahkan perhatian dalam keberhasilan penulis, serta kakak adikku tersayang Dian Maya SE .S.pd M.pd dan Akhmad Fathoni.
3. Bapak Sungging Pintowantoro, S.T., M.T., P.hD. selaku Ketua Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.
4. Bapak Sungging Pintowantoro, S.T., M.T., P.hD. selaku dosen pembimbing proyek tugas akhir yang telah membimbing, memberi banyak ilmu, nasihat, dan memberi arahan dalam penyelesaian tugas akhir ini.
5. Mas Fakhreza Abdul, S.T., M.T., Mas Haniffudin Nurdiansah, S.T., M.T., Mas Anni Rahmat, S.T., dan Mas Roni Mustaqim, S.T. selaku co-pembimbing, penasehat, dan pembimbing teknis metalurgi ekstraksi.
6. Seluruh Dosen Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS yang sudah memberikan banyak ilmu.
7. Seluruh Karyawan Jurusan Teknik Material dan Metalurgi.
8. Bapak Eko selaku operator Reaktor mini untuk proses desulfurisasi.
9. Mbak Is yang sudah membantu dalam pengujian FTIR.
10. Kumala. Terima kasih atas dukungan dan perhatiannya.
11. Laboratorium Pengolahan Mineral dan Material beserta partner Tugas Akhir di bidang metalurgi ekstraksi : (Iqbal selaku

kaptan, Bram, Afrianto, Dayat, Predator, Remos, Ruth, Mas Hisaya dan Mas igab).

12. Sueb yang sudah selalu menyediakan kopi hitam dan menyediakan tempat untuk bersinggah (warkop Cak lil).
13. Teman – teman seperjuangan sekaligus keluargaku MT14 janji gak mbambet lagi, terima kasih untuk semua dukungan dan semangat serta kenangan yang telah diberikan. Tetap Kompak, Guyub, Rukun. Keep Brotherhood!
14. Mas dan mbak MT11 MT12 M13 dan adik – adikku MT15 dan MT16 yang saya banggakan.
15. Teman – teman di Kontrakan A42 (Rais, Ucup, Rizki, Niko dan lilo), AGG, Matrice Jateng, dan Lingkar 27 Bersama terima kasih atas doa dan sudah mau direpotkan, semoga secepatnya bisa menyusul.
16. Teman – teman SMA khususnya warga DURASI 5 angkatan 2012, terima kasih atas dukungannya.
17. Terima kasih alam Indonesia yang senantiasa memberikan penyegaran kepada penulis dan terima kasih tim glinding sumur yang senantiasa menemani perjalanan, sukses buat kita semua.
18. Beserta pihak – pihak yang sudah membantu dan tidak bisa disebutkan satu – persatu, terima kasih atas semua bantuan yang diberikan.

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	v
ABSTRAK.....	vii
KATA PENGANTAR	xi
DAFTAR ISI	xv
DAFTAR GAMBAR	xvii
DAFTAR TABEL	xix

BAB I PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Batasan Masalah	3
1.4 Tujuan Penelitian	4
1.5 Manfaat Penelitian	4
1.6 Sistematika Penulisan	4

BAB II TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Petroleum Coke	7
2.1.1 Komposisi Petroleum Coke	10
2.1.2 Jenis Petroleum Coke	11
2.2 Pengaruh Kadar Sulfur	12
2.3 Tujuan Proses Desulfurisasi.....	14
2.4 Metode Desulfurisasi	15
2.4.1 Mekanisme Desulfurisasi Termal	17
2.4.2 Mekanisme Hidrodesulfurisasi	18
2.5 Sodium Hidroksida (NaOH)	20
2.5.1 Karakteristik NaOH	20
2.5.2 Pengaruh NaOH dalam Proses Desulfurisasi	21

2.5.3 Pengaruh Variasi Proses dalam Proses Hidrodesulfurisasi Coke dengan NaOH.....	22
2.6 Kajian Mengenai Penelitian Desulfurisasi Petcoke	24

BAB III METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian	27
3.2 Bahan Penelitian	28
3.3 Peralatan Penelitian	28
3.4 Pelaksanaan Penelitian	29
3.5 Rancangan Penelitian	32
3.6 Jadwal Penelitian	32

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik Calcined Petroleum Coke	33
4.2 Pengaruh Ukuran Butir Terhadap Kadar Karbon Dan Sulfur Pada Calcined Petroleum Coke	37
4.2.1 Hasil Pengujian Inductively Coupled Plasma Atomic-Optical Emission Spectrometry (ICP)	37
4.2.2 Hasil Pengujian Spektrofotometer UV - VIS	44
4.2.3 Hasil Pengujian Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR).....	47

BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan	53
5.2 Saran	53

DAFTAR PUSTAKA

LAMPIRAN

BIODATA PENULIS

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Jenis Petroleum Coke	12
Gambar 2.2 Struktur Kimia dari Thiophene.....	16
Gambar 3.1 Diagram Alir Penelitian	27
Gambar 4.1 Calcined Petroleum Coke.....	33
Gambar 4.2 Hasil Pengujian FT-IR Pada Petroleum Coke Bahan Dasar	35
Gambar 4.3 Grafik Hubungan Antara Ukuran Butir Dengan Persentase Sulfur Pada Calcined Petroleum Coke	39
Gambar 4.4 Hasil pengujian penambahan larutan BaCl ₂ pada air hasil pencucian CPC pada ukuran besar butir 20 mesh,50 mesh dan 100 mesh.....	46
Gambar 4.5 Hasil Pengujian FT-IR Calcined Petroleum Coke Pada Ukuran Butir 20 mesh,50 mesh dan 100 mesh.....	48

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi Petroleum Coke	11
Tabel 2.2 Karakteristik NaOH	21
Tabel 3.1 Rancangan Penelitian.....	32
Tabel 3.2 Jadwal Penelitian	32
Tabel 4.1 Persentase Unsur Dalam Petroleum Coke	34
Tabel 4.2 Analisa Daerah Serapan dan Ikatan Kimia untuk Puncak Calcined Petroleum Coke.....	37
Tabel 4.3 Hasil Pengujian ICP untuk berbagai Variabel Ukuran Butir CPC	38
Tabel 4.4 Persentase Pengurangan Kadar Sulfur	42
Tabel 4.5 Analisa Persentase Pengurangan Massa (yield) ...	44
Tabel 4.6 Analisa Hasil Uji UV - VIS	45
Tabel 4.7 Analisa Hasil Pengujian dengan Penambahan Larutan BaCl ₂ pada Air sisa pencucian CPC	46
Tabel 4.8 Analisa daerah Serapan dan Ikatan Kimia untuk masing – masing Calcined Petroleum Coke	49

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB I

PENDAHULUAN

1.1 Latar Belakang

Indonesia adalah suatu negara dengan sumber daya alam yang melimpah, seperti mineral tambang dan minyak bumi. Potensi ini sebenarnya mampu memberikan keuntungan yang cukup besar di bidang perekonomian baik secara langsung maupun tidak langsung. Hasil pengolahan mineral tambang dan minyak bumi memiliki berbagai fungsi terutama di bidang perindustrian dan sumber energi bahan bakar. Eksplorasi yang dilakukan pada minyak bumi telah dilakukan oleh negara sendiri maupun bekerja sama dengan negara lain. Persebaran infrastruktur untuk pengolahan Minyak bumi hampir merata di Indonesia (Djmigas,2008) Minyak bumi dapat diolah untuk dijadikan sumber energi bahan bakar seperti bensin, solar, *oil*, *petroleum coke*, dan lain-lain. Salah satu potensi minyak bumi di Indonesia adalah *petroleum coke*. *Petroleum coke* merupakan produk yang dihasilkan selama proses penyulingan minyak (*oil refining*).

Calcined Petroleum Coke (CPC) adalah product dari proses kalsinasi petroleum coke. Proses kalsinasi ini hanya bisa terjadi bila petroleum coke berasal dari green coke dengan kandungan metal rendah. Pengertian kalsinasi berasal dari bahasa latin yaitu *calsinare* yang artinya membakar kapur. Dalam proses kalsinasi dari petroleum coke dilakukan untuk proses dekomposisi zat yang mudah menguap (pelepasan air, Carbon dioksida, atau gas² lain yang terikat secara kimiawi) yang terkandung dalam petroleum coke. Proses ini merupakan reaksi endotermik sehingga membutuhkan suhu tinggi sampai 1600 K. Hasil yang di dapat dari proses kalsinasi coke ini adalah meningkatnya % karbon hingga 97% . Mengurangi % sulfur hingga 0.45 % dan mengurangi bahan mudah menguap atau VM(Volatile Mater).



Pada tahun 2005 lebih dari 60 milyar MT green petroleum coke yang di produksi ,sekitar 16 milyar MT Calcined petroleum coke, dan Permintaan kebutuhan petroleum coke sebesar 13 milyar MT per tahun untuk kebutuhan industry alumunium dan pada tahun 2010 permintaan meningkat sebesar 20 milyar MT.Tiga perempat calcined petroleum coke yang di produksi banyak di gunakan untuk memproduksi alumunium(Morten Sorlie dkk,2007).Dari data tersebut permintaan dunia industry akan kebutuhan petroleum sangat tinggi dan meningkat dari tahun ke tahun.

Walaupun demikian, sampai saat ini masih sedikit industri pengolahan *calcined petroleum coke* yang ada Indonesia. padahal dengan adanya industri pengolahan *calcined petroleum coke*, hal ini dapat membantu memenuhi carburiser pada pengolahan besi tuang kelabu maupun untuk besi nodular dan dapat juga mendukung sumber energi bahan bakar dalam negeri sebagai energi cadangan dimana pada saat ini cadangan sumber daya Indonesia semakin berkurang selain itu juga sebagai *foundry coke* (briket kokas untuk bahan bakar), *calcined coke* untuk industri kimia, plastik, refraktori baterai kering, industri serat karbon, dan grafit. Sudah banyak negara yang memproduksi *petroleum coke*, antara lain Amerika, Canada dan beberapa Negara di eropa(Morten solviedkk,2007) hal ini harusnya dapat memberikan suatu tantangan terhadap industri pengolahan dalam negeri untuk memproduksi aneka produk pengolahan *petroleum coke* tersebut setidaknya untuk mencukupi kebutuhan dalam negeri. Industri – industri yang mempunyai potensial menjadi konsumen dari pengolahan *petroleum coke* adalah industri peleburan alumunium (anoda, blok grafit, mortar karbon), industri peleburan besi dan baja (*carbon riser*), industri baterai kering (*calcined coke*), industri pengecoran logam (*foundry coke*), dan sebagainya. Sampai saat ini industri pengolahan *Calcined petroleum coke* yang ada baru bisa mengolah minyak untuk menjadi *calcined petroleum coke* dengan kadar sulfur di dalamnya sekitar 0,4 – 0,5 %. Padahal semakin sedikit sulfur di



dalam *calcined petroleum coke* maka semakin baik untuk digunakan di kalangan industri dan tentunya juga akan semakin mahal. Untuk mengurangi sulfur dalam *calcined petroleum coke* hingga mencapai 0,05 % sehingga bisa di gunakan sebagai Carburizer, ataupun pada industry pengolahan aluminium sehingga perlu dilakukan proses desulfurisasi. Proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* diharapkan dapat menunjang kualitas dari *calcined petroleum coke*. Namun sampai saat ini studi tentang desulfurisasi *calcined petroleum coke* dan apa saja yang berpengaruh pada prosesnya untuk mendapatkan hasil *calcined petroleum coke* dengan kadar sulfur yang sangat sedikit masih kurang. Hal tersebutlah yang melatar belakangi penelitian ini dilakukan.

1.2 Rumusan Masalah

Berdasarkan penjelasan pada latar belakang di atas, maka rumusan masalah dalam Tugas Akhir ini antara lain adalah :

1. Bagaimana pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke*?
2. Bagaimana pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar karbon dalam *calcined petroleum coke*?
3. Bagaimana pengaruh variasi ukuran butir terhadap ikatan kimia sulfur organik dalam *calcined petroleum coke*?

1.3 Batasan Masalah

Untuk menganalisa masalah pada penelitian ini terdapat beberapa batasan masalah, yaitu :

1. Ukuran *calcined petroleum coke* dianggap homogen untuk semua proses.
 2. Kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke* dianggap homogen.
 3. Kadar karbon dalam *calcined petroleum coke* dianggap homogen.
 4. Kadar NaOH dianggap sama untuk semua proses.
-



5. Pengaruh lingkungan dianggap tidak berpengaruh.
6. Kinerja serta kondisi alat dianggap sama untuk semua proses.
7. Pengaruh kelembaban dalam *blast burner* diabaikan.
8. Dalam perhitungan secara teori, sistem yang bekerja dalam kondisi *steady state*.

1.4 Tujuan Penelitian

Tujuan penelitian ini antara lain:

1. Mengetahui pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke*.
2. Mengetahui pengaruh variasi ukuran butir terhadap kadar karbon dalam *calcined petroleum coke*.
3. Mengetahui pengaruh variasi ukuran butir terhadap ikatan kimia sulfur organik dalam *calcined petroleum coke*.

1.5 Manfaat Penelitian

Manfaat penelitian ini diharapkan dapat memberikan gambaran dari ukuran butir dalam proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* sehingga dapat diketahui temperatur yang optimal untuk menghasilkan sulfur yang sedikit.

1.6 Sistematika Penulisan

Sistematika penulisan tugas akhir terbagi dalam lima bab, yaitu :

BAB I PENDAHULUAN

Bab ini berisi tentang latar belakang penelitian, perumusan masalah, batasan masalah, tujuan penelitian, manfaat penelitian, dan sistematika penulisan laporan hasil penelitian.

BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Bab ini berisi tentang teori – teori dari literatur yang berhubungan dan menunjang analisa permasalahan dalam penelitian ini.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

Bab ini berisi rancangan penelitian, prosedur pelaksanaan, spesifikasi peralatan, dan material uji.

BAB IV ANALISIS DAN PEMBAHASAN

Bab ini berisi analisa data dari pelaksanaan dan hasil dari proses desulfurisasi *petroleum coke*.

BAB V KESIMPULAN

Bab ini berisi kesimpulan dari analisis data serta hasil yang telah didapat.

LAMPIRAN



(halaman ini sengaja di kosongkan)

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 *Petroleum Coke*

Petroleum coke adalah produk sampingan dari penyulingan minyak. Ini adalah residu karbon padat yang terkonsentrasi setelah konversi proses penyulingan sebagian besar minyak menjadi bahan bakar cair seperti bensin dan solar. *Petroleum coke* merupakan bahan bakar yang kotor. Selain memiliki kandungan karbon yang sangat tinggi (lebih dari 90%) banyak juga pengotor seperti pasir tar aspal yang terkonsentrasi pada produksi *petroleum coke*. *Petroleum coke* yang diproduksi dalam proses pemurnian disebut *green coke*. Ini dapat digunakan secara langsung sebagai sebagai bahan bakar dan umumnya dibakar bersamaan dengan batubara di perusahaan pembangkit listrik dan boiler yang ada di industri lain seperti pabrik semen, pabrik kaca, dan pabrik plastik. (Stockman, Lorne; Turnbull, David; Kretzmann, Stephen, 2013)

Petroleum coke telah lama digunakan dalam manufaktur anoda karbon untuk digunakan dalam industri aluminium dan baja. Dalam pandangan terbatas tentang ketersediaan minyak mentah dan harga pengadaan *petcoke* yang tinggi, membuat peningkatan drastis untuk pengembangan kokas ramah lingkungan untuk manufaktur dari anoda karbon. Cadangan utama dalam memasak batubara memiliki aplikasi yang terbatas dalam industri metalurgi dan pembangkit listrik dikarenakan kandungan sulfur yang sangat tinggi (3-8%). Kandungan sulfur yang tinggi sangat tidak dibutuhkan karena masalah polusi udara (karena pembentukan SO₂) dan kemungkinan kontaminasi sulfur pada proses manufaktur baja dan aluminium. Hal ini mengharuskan suplai memiliki kadar abu yang rendah serta desulfurisasi kokas



untuk industri karbon. (Kumar, M ; Singh, A K ; Singh, T N, 1996)

Petroleum coke terbentuk dari dua reaksi dasar, yaitu Dealkilasi dan Dehidrogenasi. Dealkilasi ketika senyawa dengan berat molekul tinggi seperti asfaltin dan resin ingin ditingkatkan dengan unit coker pada temperatur tinggi, residu karbon yang dihasilkan akan memiliki struktur yang teratur dan saling berikatan. Hal ini ditandai dengan adanya perbedaan yang signifikan antara konsentrasi atom hidrogen yang diukur dalam asfaltin-resin dan kokas yang terbentuk. Rasio karbon dan hidrogen meningkat dari 8-10 menjadi 20-24 pada kokas. Karakter amorf ini, jika dikombinasikan dengan pengotor yang memiliki konsentrasi tinggi, membuat kokas yang dihasilkan dari senyawa asfaltin-resin cocok untuk beberapa aplikasi khusus.

Dehidrogenasi mekanisme ini bergantung pada dehidrogenasi minyak kondensasi radikal bebas untuk membentuk senyawa dengan berat molekul tinggi dan mengandung rasio karbon-hidrogen yang tinggi juga. Kokas yang dihasilkan dari proses ini mengandung sedikit ikatan yang saling berhubungan dan memiliki struktur kristalin daripada kokas yang berbasis asfaltin-resin. Kokas terbentuk dari tar, katalis, minyak tuang yang memiliki kadar aromatik tinggi dan rendah asfaltin-resin. Kokas jenis ini umumnya disebut kokas premium yang baik untuk kalsinasi dan grafitisasi.

Green coke dapat dihasilkan dengan salah satu dari tiga proses, yaitu proses delayed, fluid, dan flexicoking. Delayed coke dihasilkan dari proses semi-kontinu dan menyumbang lebih dari 92% dari total produksi kokas di amerika. Fluid coke dihasilkan dengan proses fluidized bed yang kontinu. *Fluidcoke* biasanya mengandung *volatile matter* yang lebih rendah daripada delayed coke tapi lebih banyak dibandingkan *calcined coke*, dengan diameter butir kurang



dari 1 cm. Flexicoke diproduksi dari variasi proses fluidized bed dimana sebagian besar kokas dikonversi menjadi kalor rendah bahan bakar gas yang digunakan untuk proses pemurnian dimana kokas ini diproduksi. *Flexicoke* padat memiliki ukuran partikel yang lebih kecil daripada fluidcoke dan memiliki kadar *volatile matter* yang lebih rendah. (A.P.Group, 2007)

Green coke dapat diproses lebih lanjut untuk membuat *calcined coke*. Proses pemanasan *green coke* dalam kiln dengan temperatur tinggi sekitar 1200 – 1350°C untuk menghilangkan moisture, mengurangi *volatile matter*, dan menambah kepadatan material. Hasil produknya (*Calcined coke*) memiliki kadar karbon yang hampir murni dan memiliki konduktivitas listrik yang sangat tinggi. Umumnya *calcined coke* digunakan sebagai bahan untuk anoda dalam industri peleburan aluminium. Sekitar 75% dari *petroleum coke* yang diproduksi saat ini digunakan sebagai bahan bakar sedangkan sisanya dikalsinasi untuk digunakan dalam industri aluminium atau diberikan perlakuan untuk digunakan sebagai kokas metalurgi dalam pembuatan baja. Pada jumlah yang relatif kecil, *petroleum coke* juga berubah menjadi elektroda grafit dan produk grafit lainnya. (Stockman, Lorne; Turnbull, David; Kretzmann, Stephen, 2013)

Calcined petroleum coke (CPC) adalah produk kalsinasi dari *petroleum coke*. Kokas ini adalah produk dari unit Coker pada kilang minyak mentah. *Calcined petroleum coke* digunakan untuk membuat anoda untuk industri peleburan aluminium, baja, dan titanium. *Green coke* harus memiliki kandungan logam yang cukup rendah agar dapat digunakan sebagai bahan anoda. *Green coke* dengan kandungan logam yang rendah ini disebut sebagai kokas kelas anoda. *Green coke* dengan kandungan logam terlalu tinggi tidak akan dikalsinasi dan akan digunakan langsung untuk



pembakaran. (Rohani, Aliasghar; Sharifi, Khashayar; Golpasha, Rahmatollah, 2014)

Proses kalsinasi bertujuan untuk menghilangkan kelembaban, mengurangi zat terbang sampai kurang dari 0.4%, meningkatkan kepadatan struktur kokas, meningkatkan kekuatan fisik, dan meningkatkan konduktivitas listrik pada kokas. Ketika *green coke* dikalsinasi, pengurangan zat terbang terjadi pada temperatur 500 sampai 1000°C. Pemanasan lebih lanjut pada temperatur 1200 sampai 1400°C menyebabkan dehidrogenasi, desulfurisasi sebagian, dan penyusutan struktur kokas. Hasilnya, zat padat ini memiliki kadar hidrogen yang rendah, koefisien ekspansi termal rendah, dan konduktivitas listrik yang baik. Dengan kadar abu dan logam yang rendah, kalsinasi *petroleum coke* sangat diinginkan untuk digunakan dalam industri peleburan aluminium. Karakteristik fisik dari *petroleum coke* sangat penting untuk menentukan kesesuaian kokas untuk penggunaan tertentu. Karakteristik fisik mencakup kepadatan, resistivitas dan koefisien ekspansi termal. (A.P.Group, 2007)

2.1.1 Komposisi *Petroleum Coke*

Material utama penyusun *petroleum coke* adalah karbon. Komposisi kimia yang lebih spesifik dari *petroleum coke* tergantung pada komposisi bahan baku minyak bumi yang digunakan dalam proses penyulingan. Pengotor dari *petroleum coke* (zat karbon non elemental) mencakup beberapa hidrokarbon sisa yang tersisa saat pengolahan (disebut volatile), serta bentuk – bentuk unsur lainnya seperti nitrogen, sulfur, nikel, vanadium, dan logam berat lainnya. Pengotor ini berperan sebagai residu pengeras yang ditangkap oleh matrix karbon kokas tersebut. Tabel 2.1 menyediakan komposisi berbagai sifat dari *petroleum coke* yang diamati untuk *green coke* dan *calcined coke*.



Tabel 2.1 Komposisi *petroleum coke*

Komposisi	<i>Green coke</i>	<i>Calcined Petroleum Coke (CPC)</i>
Karbon	89,58 – 91,80	98,40
Hidrogen	3,71 – 5,04	0,14
Oksigen	1,30 – 2,14	0,02
Nitrogen	0,95 – 1,20	0,22
Sulfur	1,29 – 3,42	1,20
Ash (termasuk logam berat seperti nikel dan vanadium)	0,19 – 0,35	0,35
Rasio karbon – hydrogen	18 : 1 – 24 : 1	910 : 1

2.1.2 Jenis *Petroleum Coke*

Proses pemanasan yang dijelaskan diatas untuk menghasilkan *green coke*, dimana membutuhkan proses penambahan panas untuk menghilangkan hidrokarbon sisa (volatile matter) untuk meningkatkan persentase unsur karbon. Proses pemanasan juga dapat menurunkan potensi toksisitas dari coke. Tergantung pada temperature operasi pemanasan, lama waktu pemanasan, dan kualitas dari bahan baku minyak, salah satu dari beberapa jenis *petroleum coke* dapat diproduksi :

- *Sponge coke*, jenis yang paling umum dari regular-grade *petroleum coke*, digunakan sebagai bahan bakar padat.
- *Needle coke*, premium-grade *petroleum coke* yang terbuat dari bahan baku minyak bumi khusus, digunakan



dalam pembuatan elektroda grafit berkualitas tinggi untuk industri baja.

- *Shot coke*, dihasilkan dari bahan baku minyak bumi, digunakan sebagai bahan bakar, tetapi kurang diinginkan dibandingkan sponge coke.
- *Purge coke*, diproduksi melalui flexi-coking, digunakan sebagai bahan bakar dalam boiler.
- *Catalyst coke*, karbon diendapkan pada katalis, yang digunakan dalam berbagai proses pemurnian, tetapi tidak dapat dipulihkan dalam bentuk konsentrat. (Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K., 2013)



Source: John D. Elliott, Shot Coke: Design & Operations, http://www.fwc.com/publications/tech_papers/oil_gas/shotcoke.pdf.



Source: John D. Elliott, Shot Coke: Design & Operations, http://www.fwc.com/publications/tech_papers/oil_gas/shotcoke.pdf.

Gambar 2.1 Jenis *petroleum coke* ; (a) sponge coke, (b) shot coke
(Sumber: Anthony, 2013)

2.2 Pengaruh Kadar Sulfur

Sulfur dalam *petroleum coke* merupakan indikator yang penting untuk penerapan aplikasinya. Hal ini secara langsung berkaitan langsung dengan kandungan sulfur dalam bahan baku *petroleum coke*, yaitu minyak. Sulfur dan senyawa sulfur dalam minyak akan mempersulit selama proses penyimpanan, pengolahan dan transportasi, dimana



sebagian kadarnya masuk ke dalam produk, dan mengurangi kualitas produk tersebut. Masalah yang sering terjadi mengacu pada kontaminasi dan penonaktifan katalis, korosi sebagian dan pembentukan senyawa seperti SO_2 dan H_2S , yang dapat menyebabkan masalah yang serius bagi kesehatan manusia dan lingkungan.

Distribusi dan karakterisasi dari senyawa sulfur dalam minyak dan produknya sangatlah penting bagi keberhasilan penghilangan sulfur, menggunakan proses desulfurisasi yang berbeda – beda. Sulfur adalah unsur ketiga (setelah karbon dan hidrogen) dalam fraksi berat minyak. Karena senyawa sulfur adalah bagian dari campuran komposisi yang kompleks dalam bahan baku kokas, interaksi dengan senyawa lain kadang – kadang mempersulit proses identifikasi.

Unsur sulfur, hidrogen sulfida, sulfida, disulfida, tiofena yang homolog telah ditemukan dalam minyak dan fraksinya. Tetapi, sebagian besar sulfur hadir dalam bentuk tiofena, sulfida, dan disulfida. Sulfur organik sangat dominan dalam *petroleum coke*. Untuk memutus rantai C - S dalam kelompok organik, pemisahan sulfur dapat dicapai dengan beberapa cara yaitu melalui proses kalsinasi pada temperatur tinggi, hidrodesulfurisasi dan perlakuan dengan menggunakan larutan kimia dengan agen yang berbeda dan asam. (Radenovic, 2009)

Kandungan sulfur pada *petroleum coke* bervariasi, mulai kurang dari 0,05% sampai lebih dari 10%. Hal ini sangat bergantung pada kandungan sulfur dan sifat bahan baku kokas. Selain itu variabel pada saat proses *coking* juga berpengaruh. Sebagian besar sulfur dalam *petroleum coke* ada sebagai sulfur organik yang terikat dengan matriks karbon. Beberapa sulfur juga bisa hadir sebagai sulfat dan sulfur pirit, tetapi pada umumnya ini tidak lebih dari 0,02% dari total sulfur dalam *petroleum coke*. Sulfur organik yang melekat pada *petroleum coke* hadir dalam berbagai bentuk, salah



satunya sebagai tiofena yang melekat pada kerangka karbon dengan gugus aromatik. Selain itu bisa sebagai sulfur organik yang melekat pada sisi rantai aromatik. (Ibrahim, Hassan ; Monla, Mohammad, 2004)

Telah diidentifikasi bahwa pengotor logam pada kokas antara lain adalah vanadium. Kalsium dan natrium memiliki kekuatan yang kuat sebagai katalis di udara dan kereaktifan CO_2 dalam kokas. Namun, sulfur adalah pengotor yang paling banyak pada *petroleum coke*, tetapi efek sulfur pada kereaktifan kokas masih belum sepenuhnya dipahami. Contohnya pada produksi aluminium dan dilaporkan bahwa efek sulfur pada reaktifitas anoda sulit ditentukan karena sulfur dalam anoda berubah – ubah sesuai dengan situasi pengotor anoda. Reaktifitas udara *petroleum coke* meningkat sementara reaktifitas CO_2 menurun dengan meningkatnya kadar sulfur dalam *petroleum coke*.

Reaktifitas udara pada anoda karbon awalnya meningkat tapi kemudian menurun dengan meningkatnya kandungan sulfur. Percobaan industri dengan menggunakan kokas dengan kadar sulfur tinggi untuk menghasilkan anoda karbon melaporkan bahwa reaktifitas udara dan CO_2 menurun drastis dengan meningkatnya kandungan sulfur. Pengaruh sulfur pada penghambatan reaktifitas CO_2 mungkin karena melemahkan katalis natrium dengan membentuk senyawa kompleks nonmobile yang stabil dengan natrium. Sulfur juga bisa menghambat katalis besi dan menyebabkan pengurangan reaktifitas udara kokas dan anoda karbon dengan membentuk sulfida besi. (XIAO, Jin ; DENG, Song-yun ; ZHONG, Qi-fan ; YE, Shao-long, 2014)



2.3 Tujuan Proses Desulfurisasi

Petroleum coke telah menjadi produk yang berharga dalam dirinya sendiri, dan permintaan terhadap kokas dengan kadar sulfur rendah berkualitas tinggi terus meningkat. Saat ini, semakin banyak kokas dengan kadar sulfur tinggi diproduksi, yang artinya dimana kadar sulfur tersebut berkurang sampai tingkat yang bisa diterima atau dihilangkan semuanya, tentunya dengan batasan pengetatan kadar emisi sulfur oksida terhadap lingkungan. Proses desulfurisasi *petroleum coke* melibatkan desorpsi umum sulfur anorganik yang hadir dalam pori – pori kokas atau pada permukaan kokas, dan pembagian serta penghapusan sulfur organik yang melekat pada rangka karbon aromatik. Teknik desulfurisasi secara umum seperti dibawah ini :

- a. *Solvent extraction*
- b. *Chemical treatment*
- c. *Thermal desulphurization*
- d. *Desulphurization in an oxidizing atmosphere*
- e. *Desulphurization in an atmosphere of sulphur-bearing gas*
- f. *Desulphurization in an atmosphere of hydrocarbon gases*
- g. *Hydrodesulphurization*

(Rohani, Aliasghar; Sharifi, Khashayar; Golpasha, Rahmatollah, 2014)

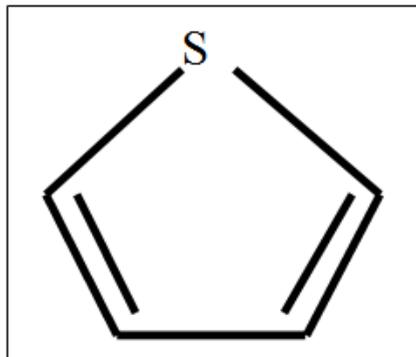
Hilangnya sulfur selama proses kalsinasi *petroleum coke* biasanya disebut sebagai desulfurisasi yang diakibatkan oleh temperatur. Banyak makalah telah diterbitkan yang membahas hal ini, dan diketahui hilangnya sulfur akan meningkat saat temperatur kalsinasi meningkat. Proses desulfurisasi meningkatkan mikro porositas dari kokas dan efek sifat negatif seperti kepadatan dan reaktifitas. (Edwards, Les Charles ; Neyrey, Keith J ; Lossius, Lorentz Petter, 2007)



2.4 Metode Desulfurisasi

Proses desulfurisasi pada *petroleum coke* secara umum adalah proses desorpsi dari sulfur anorganik yang hadir dalam pori – pori atau permukaan *petroleum coke*, dan penghapusan sebagian sulfur organik yang melekat pada kerangka karbon aromatik. Untuk penghilangan sulfur pada tahap awal atau sulfur anorganik umumnya pada temperatur 1100 K sudah cukup, tapi untuk penghilangan sulfur yang lebih banyak perlu ditambahkan dengan dengan penggunaan bahan kimia, khususnya diperlukan untuk untuk menghilangkan sulfur yang melekat pada kerangka karbon, terutama dalam kasus sulfur tiofena dimana sulfur ini memiliki stabilitas yang lebih daripada senyawa sulfur organik lainnya dan jauh lebih sulit dalam proses pereduksiannya.

Tiofena merupakan sebagian sulfur organik yang terkandung dalam *petroleum coke*, tetapi pada saat proses desulfurisasi termal senyawa kurang stabil lain mungkin saja bisa diubah menjadi bentuk senyawa tiofena. Struktur kimia dari *thiophene* dapat dilihat pada Gambar 2.2



Gambar 2.2 Struktur kimia dari *thiophene*



Banyak eksperimen yang telah dilakukan pada proses desulfurisasi *petroleum coke* dan sejauh ini beberapa teknik telah diusulkan seperti ekstraksi pelarut, perlakuan dengan bahan kimia, hidrodessulfurisasi, dan desulfurisasi termal. Desulfurisasi termal adalah proses dimana *petroleum coke* dipanaskan dalam reaktor yang statis dibawah tekanan atmosfer dalam suasana inert pada temperatur tertentu dan kemudian ditahan pada temperatur tertentu untuk jangka waktu tertentu. Proses ini menjadi proses yang paling menjanjikan untuk desulfurisasi *petroleum coke*, dan dapat menjadi satu – satunya apabila teknik lain terbukti sulit atau tidak efisien seperti yang ditemukan dalam *petroleum coke* syuriah. Temperatur maksimum yang digunakan menentukan sebagian besar jumlah penghilangan sulfur. Kebanyakan senyawa sulfur organik tidak mengalami dekomposisi termal dibawah temperatur 750 K, meskipun beberapa senyawa terurai pada temperatur yang lebih rendah seperti beberapa sulfida yang terurai pada temperatur 530 – 670 K. Efisiensi dalam proses desulfurisasi, bagaimanapun tidak hanya bergantung pada temperatur maksimum yang digunakan pada *petroleum coke*, tapi juga dipengaruhi oleh faktor – faktor lain termasuk tingkat pemanasan, kondisi gas, dan waktu tahan pada temperatur maksimum. (Ibrahim, Hassan; Monla, Mohammad, 2004)

2.4.1 Mekanisme Desulfurisasi Termal

Sebagian besar sulfur dalam *petroleum coke* adalah sebagai sulfur organik yang terikat pada matriks karbon. Struktur senyawa sulfur organik tidak banyak diketahui, tapi tiofena adalah bentuk paling umum dalam minyak mentah dan kokas. Pada temperatur sampai 850°C, setiap sulfur yang berada di pori – pori kokas hilang melalui proses sederhana. Retak pada rantai samping yang mengandung sulfur juga bisa terjadi pada temperatur ini dan mengakibatkan hilangnya sulfur. Untuk kokas yang terbuat dari gugus aromatik



berlebih, proses penghilangan sulfur terjadi sangat kecil pada temperatur 850°C sampai mendekati temperatur 1300°C. Pada temperatur diatas 1300°C, proses desulfurisasi dapat meningkat drastis. Temperatur ini cukup tinggi untuk mengurangi komposisi senyawa sulfur – hidrokarbon seperti tiofena. Untuk peningkatan temperatur lebih lanjut diatas 1500°C tidak pasti menyebabkan desulfurisasi terjadi lebih besar karena hal ini bergantung juga pada sifat alami kokas. (Edwards, Les Charles; Neyrey, Keith J; Lossius, Lorentz Petter, 2007)

2.4.2 Mekanisme Hidrodesulfurisasi

Untuk proses desulfurisasi kokas dengan penambahan larutan NaOH, langkah – langkahnya adalah sebagai berikut :

- a) Peresapan kokas dengan alkali reagen.

Butiran kokas dengan ukuran 40/60 mesh, dicampur dengan larutan alkali reagen dan diuapkan sampai kering pada temperatur mendekati 80°C dengan pengadukan. Rasio berat alkali reagen dengan berat kokas didefinisikan rasio perbandingan berat, W/R. Alkali reagen yang meresap adalah NaOH 1M. Proses peresapan dan pengeringan pada temperatur yang lebih tinggi atau pada temperatur kamar menghasilkan desulfurisasi yang lebih rendah selama tahap hidrogenasi. Beberapa percobaan juga dilakukan menggunakan alkali reagen yang lain seperti KOH dan LiOH. Peresapan yang terjadi di udara atau atmosfer inert tidak mempengaruhi tingkat pengurangan sulfur dalam tahap hidrogenasi berikutnya.

- b) Hidrodesulfurisasi.

Kokas yang tercampur dengan reagen (5 gr) dimasukkan ke dalam reaktor pada temperatur kamar, aliran hidrogen didirikan, dan tungku dinyalakan.



Butuh waktu 30 menit untuk mencapai temperatur yang diinginkan. Laju aliran hidrogen 120 ml, diukur dengan menggunakan outlet yang ada pada reaktor. Sampel dianalisa setiap 5 menit dengan gas kromatografi dan limbah reaktor yang digosok dengan NaOH.

- c) Pencucian untuk menghilangkan dan memulihkan alkali reagen.

Setelah proses hidrodessulfurisasi, kokas dicuci dengan air (≈ 5 gr coke/500 ml H_2O) pada temperatur $80^\circ C$ selama 12 jam. Kemudian air dibuang, dan sampel dikeringkan pada temperatur $100^\circ C$ di udara. Pencucian adalah bagian yang tak terpisahkan pada proses desulfurisasi dengan NaOH yang digunakan untuk peresapan kokas, karena ini merupakan komponen dari proses desulfurisasi yang bisa pulih dengan pencucian dan dapat digunakan untuk reagen pada proses peresapan lebih lanjut. Laju pencucian sangat signifikan namun berbanding terbalik dengan waktu. Kira – kira 50% kokas dari dasar bisa diekstrak dalam waktu 1 jam dan $\approx 70-75\%$ dalam 12 jam. Karena sedikit NaOH yang digunakan dalam percobaan ini bisa mencapai $>80\%$ desulfurisasi dan sebagian bagian yang signifikan dari alkali reagen dapat diperoleh kembali dengan pencucian dan dapat digunakan kembali, maka NaOH yang digunakan tampaknya bertindak sebagai katalis dalam proses desulfurisasi.

- d) Penentuan sulfur dalam kokas.

Pembakaran temperatur tinggi (ASTM D-3177-75) digunakan secara independen untuk menentukan proses desulfurisasi melalui H_2S dan total penghilangan sulfur. Metode ini dirancang khusus dalam penentuan sulfur dalam batubara dan kokas



secara cepat. Langkahnya adalah membakar kokas dalam tungku tabung pada temperatur $\approx 1000^\circ\text{C}$ dalam aliran oksigen. Oksida sulfur dicampur dengan larutan hidrogen peroksida akan luluh menjadi asam sulfat yang kemudian dititrasi dengan NaOH standar sampai pH 4.5.



Presentase desulfurisasi ditentukan dengan membandingkan presentase sulfur dalam residu dengan sampel awal. Setiap sisa dari senyawa natrium dalam kokas telah terbukti membentuk logam sulfat dan ini tidak terdekomposisi menjadi SO_2 selama proses pembakaran. Kecuali bila ada pernyataan yang spesifik bahwa pembakaran temperatur tinggi digunakan untuk menentukan sulfur. (George, Zacheria M ; Schneider, Linda G, 1982)

2.5 Sodium Hidroksida (NaOH)

2.5.1 Karakteristik NaOH

Natrium hidroksida berasal dari natrium karbonat, sebelumnya dinamakan “soda api”. Di mesir kuno, natrium karbonat sudah digunakan sebagai campuran dengan kapur untuk sintesis alkali: ion OH^- (hidroksida) dalam larutan dengan ion Na^+ (natrium). Selama berabad – abad, beberapa proses dikembangkan untuk proses sintesis tersebut, seperti proses Solvay pada tahun 1861. Saat ini, natrium hidroksida sebagian dihasilkan dari elektrolisis larutan natrium klorida. (Anonim, 2011)

Dalam dunia industri, NaOH banyak di gunakan dalam industri pembuatan sabun .detergen, industri tekstil, pemurnian minyak bumi , dan pembuatan senyawa natrium lainnya. NaOH sangat mudah larut dalam air dan kelarutanya bersifat eksotermis. Berdasarkan sifatnya yang



merupakan basa, NaOH banyak digunakan sebagai bahan pembuat sabun. Dalam industri pembuatan kertas, NaOH digunakan untuk melarutkan lignin yang merupakan “pengotor” selulosa. Bahan baku selulosa yang di peroleh dari serat kayu di kumpulkan dan dilakukan perendaman dalam larutan NaOH agar lignin larut oleh NaOH. Dengan dilarutkannya lignin maka di peroleh selulosa yang baik untuk pembuatan kertas. (Geoff – rayner, 2003)

Tabel 2.2 Karakteristik NaOH

Karakteristik	Nilai
Massa Jenis	2,13 g/cc
Berat Molekul	39,997 g/mol
Panas Fusi	165,012 J/g
Panas Vapor	4375,33 J/g
Kapasitas Panas	1,48761 J/g°C
Titik Lebur	323 °C
Titik Didih	1388 °C
Panas Pembentukan	-425,6 kJ/mol

(Sumber: www.matweb.com/MaterialPropertyData)

2.5.2 Pengaruh NaOH dalam Proses Desulfurisasi

Aspek penting dari proses hidrodessulfurisasi dengan bantuan NaOH (sebagai katalis) adalah sangat tingginya kemampuan penghilangan sulfur yang dicapai ketika kokas diresapi dengan NaOH. Kebanyakan senyawa sulfur organik terdistribusi secara merata dalam granula kokas. Hidrogen dapat menyebar dan bereaksi dengan senyawa unsur untuk membentuk H₂S. Namun untuk H₂S untuk berdifusi keluar tampaknya sulit karena pori – pori dari kokas tertutup. Hal ini memungkinkan bahwa selama peresapan dan pengeringan, yang dianggap sebagai proses aktivasi dari reaksi ini, rantai



C-S melemah dan senyawa sulfur reaktif dapat berdifusi menuju permukaan granula dan akan mudah bereaksi dengan hidrogen untuk membentuk H_2S . H_2S yang sekarang terbentuk pada permukaan luar granula, laju reaksinya dapat dibatasi dengan film bukan oleh pori – pori yang terdifusi. Berikut tentatif mekanisme yang dapat menjelaskan proses desulfurisasi dari kokas. Besar kemungkinan senyawa sulfur dalam kokas mungkin hadir sebagai sulfida organik dari jenis R-S-R, dimana R bisa menjadi gugus aromatik atau gugus alifatik :



Hal ini memungkinkan bahwa NaOH yang dihasilkan secara in-situ bisa membantu dalam meningkatkan proses desulfurisasi. (George, Zacheria M; Schneider, Linda G, 1982)

Selain itu, pengaruh Na dalam proses desulfurisasi juga membantu untuk mengikat sulfur yang ada. Disaat H_2S berikatan dalam fase gas. Na_2S akan berikatan dalam fase padatan yang terbentuk dari hasil endapan. Endapan Na_2S terbentuk oleh hasil dari proses hidrodessulfurisasi. Ikatan Na – S ini kemungkinan akan menghasilkan pengotor pada kokas.



2.5.3 Pengaruh Variasi Proses dalam Proses Hidrodesulfurisasi Coke dengan NaOH

Temperatur. Untuk perbandingan berat 0,040 pada kisaran temperatur 550 - 850°C selama 2 jam menunjukkan proses desulfurisasi maksimum pada temperatur $\approx 700^\circ\text{C}$. Penurunan tingkat penghilangan sulfur pada temperatur $>700^\circ\text{C}$ mungkin diakibatkan hilangnya struktur kokas atau hilangnya NaOH akibat menguap. Dalam percobaan proses desulfurisasi, penurunan berat mencapai $\approx 15\%$ dari berat awal kokas. Kadar sulfur dalam kokas ditentukan dengan metode pembakaran dengan temperatur tinggi. Rasio berat. Sampel kokas dengan rasio berat NaOH dari 0,010, 0,020, 0,030, 0,040, 0,100, dan 0,200 di hidrodesulfurisasi pada temperatur 700°C. Hasilnya adalah proses desulfurisasi meningkat sebanding dengan peningkatan rasio berat NaOH. Peningkatan cukup pesat dan mencapai tingkat konstan pada rasio 0,040 dengan hasil desulfurisasi mencapai $\approx 85\%$. Pada rasio 0 desulfurisasi sebesar 32 % mengacu pada desulfurisasi langsung.

Laju aliran. Penghilangan sulfur meningkat sebanding dengan waktu dan mencapai tingkat konstan desulfurisasi 85% dalam waktu 2 jam. Tekanan parsial hidrogen. Desulfurisasi diamati pada perbedaan tekanan parsial dari hidrogen dengan temperatur 700°C dan menjaga laju aliran tetap konstan serta menipiskan helium dan hidrogen. Desulfurisasi memiliki ketergantungan yang kuat dengan tekanan parsial hidrogen. 29% desulfurisasi pada 0 tekanan parsial hidrogen mengacu pada desulfurisasi dengan helium dibawah kondisi percobaan yang sama.

Efek dari Na^+ , K^+ , dan Li^+ pada proses desulfurisasi adalah sama. Sedikit percobaan menunjukkan bahwa efektifitas reagen pada proses desulfurisasi menurun dengan urutan $\text{NaOH} > \text{LiOH} > \text{KOH}$. Dengan rasio molar logam/sulfur 0,50, hasil desulfurisasinya masing – masing adalah 88%



(NaOH), 61% (LiOH), 53% (KOH). (George, Zacheria M ; Schneider, Linda G, 1982)

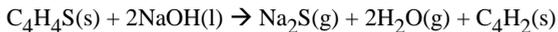
Ukuran Butir. Efisiensi dari proses desulfurisasi kimia tergantung pada ukuran besar butir. Dengan penurunan ukuran butir, desulfurisasi dan demineralisasi meningkat. (Baruah, B.P dkk,2007)

2.6 Kajian Mengenai Penelitian Desulfurisasi *Petroleum*

Coke

Pada tahun 2015, M.Asnawi melakukan penelitian desulfurisasi petroleum coke menggunakan reactor kecil. Dari penelitian tersebut di dapatkan bahwa semakin meningkatnya temperature kerja yang di gunakan dalam proses desulfurisasi, kadar sulfur pada *petroleum coke* semakin kecil. Kadar sulfur paling kecil terdapat pada *petroleum coke* dengan perlakuan temperatur 1300°C yaitu 0,325% S. dan juga Semakin meningkatnya temperatur kerja yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada *petroleum coke* semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada *petroleum coke* dengan perlakuan temperatur 1300°C yaitu 94% C. Pada Temperatur kerja yang digunakan pada proses desulfurisasi tersebut belum cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik pada *petroleum coke*.

Pada tahun 2015, Wira melakukan penelitian tentang disulfurisasi petroleum coke dengan variable holding time pada temperature 1300 C didapatkan Semakin lama waktu holding pada proses desulfurisasi penurunan kadar sulfur pada sampel semakin banyak. Waktu pembakaran efektif pada proses desulfurisasi petroleum coke terdapat pada waktu holding 6 jam dan Semakin lama waktu holding yang diberikan, maka ikatan sulfur pada petroleum coke semakin banyak terurai dan berikatan dengan senyawa alkali NaOH. Reaksi kimia yang terjadi pada proses desulfurisasi termal dengan alkali reagent sebagai berikut :



Sulfur organik tiofena pada *calcined petroleum coke* akan bereaksi dengan senyawa alkali reagent (NaOH) sehingga sulfur yang terdapat pada tiofena akan diikat oleh Na^{2+} menghasilkan Na_2S dengan fasa gas , uap air dan diacetylene (C_4H_2) dalam fasa padat.

Pada tahun 2004, Hasan Al Haj dkk melakukan penelitian tentang efek meningkatnya waktu tahan pada proses desulfurisasi termal pada Syrian petroleum coke di dapatkan bahwa desulfurisasi efektif pada *petroleum coke* dapat dicapai dengan cara perlakuan termal dengan suhu 1700 K dengan meningkatkan waktu tahan untuk 180 menit, sekaligus dalam waktu yang sama menghindari efek buruk dari perlakuan panas pada temperature yang lebih tinggi untuk keefektifan proses desulfurisasi.

Pada tahun 2007, Les Charles E dkk melakukan penelitian tentang kalsinasi dan desulfurisasi anoda pada industry aluminium di dapatkan bahwa salah satu konsekuensi paling merusak dari desulfurisasi selama kalsinasi adalah peningkatan terjadinya anoda baking. Peristiwa tersebut di yakini penyebab gangguan pada ikatan karbon- belerang selama kalsinasi dan penyebab tidak stabilnya struktur. untuk meminimalkan efek negative dari desulfurisasi, coke calciners harus menghindari tingkat kalsinasi kokas yang tinggi .Tingkat kalsinasi biasanya di tetapkan oleh spesifikasi *real density, specific electrical resistivity and Lc* .Selain itu calciners harus memahami perilaku kokas yang akan didesfurisasi untuk menghindari "over-kalsinasi.

Pada tahun 1996, M Kumar dkk melakukan desulfurisasi coking coke dengan NaOH *leaching*, dari penelitian tersebut di dapatkan bahwa *Carbonization* dari



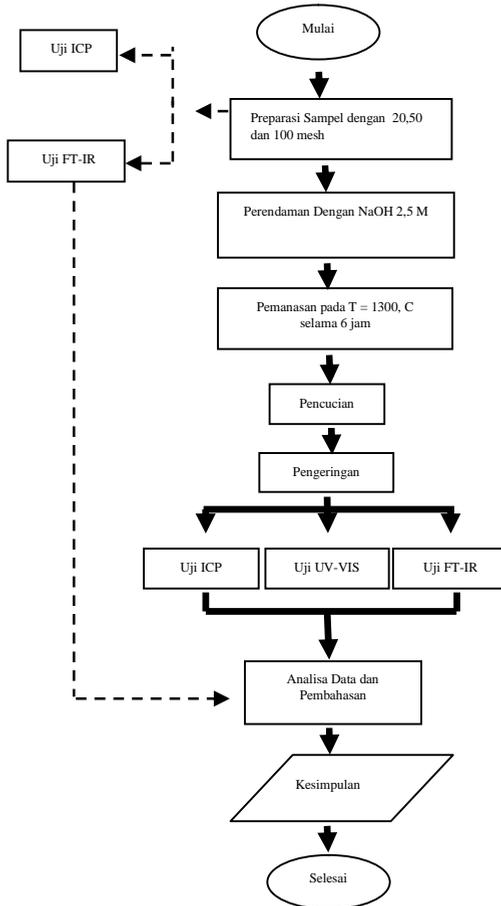
Laporan Tugas Akhir Jurusan Teknik Material dan Metalurgi

coking coal pada temperature 1300 C dapat mengurangi kandungan sulfur lebih dari 50% . Kandungan total sulfur dari coking coal dan coke semakin jauh berkurang dengan meningkatnya temperature dan lama waktu *leaching* dan Kokas lebih resistant terhadap pengurangan kadar sulfur di bandingkan dengan batubara.

BAB III METODOLOGI PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Untuk mencapai tujuan penelitian dengan baik, maka perlu dibuat perencanaan alur penelitian. Alur penelitian ditunjukkan dengan diagram alir penelitian berikut ini :



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian



3.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

1. ***Calcined Petroleum coke***

Petroleum coke yang digunakan dalam penelitian ini adalah *petroleum coke* yang sudah terkalsinasi berasal dari Dumai, Riau dengan kandungan sulfur sebesar 0.653%.

2. **Natrium Hidroksida (NaOH)**

Larutan Natrium Hidroksida yang digunakan adalah NaOH 2,5 M

3. **Dmin Water**

Digunakan dalam proses pencucian *Calcined petroleum coke* setelah proses perendaman dalam larutan NaOH.

3.3 Peralatan Penelitian

Adapun peralatan yang digunakan dalam penelitian ini adalah sebagai berikut :

1. **Reaktor mini**

Peralatan utama dalam penelitian ini, dimana pemanasan dengan temperatur tinggi dilakukan.

2. **Termokopel**

Digunakan untuk mengukur temperatur kerja di dalam reaktor.

3. **Sarung tangan**

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 pada penelitian sehingga terhindar dari panas tungku dan bahan kimia berbahaya.

4. **Helm safety**

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk melindungi kepala dan wajah.

5. **Baju safety**

Baju safety digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 saat dilakukan proses desulfurisasi.



6. Kacamata Safety

Kacamata Safety digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 untuk melindungi mata.

7. Mesin ICP

Mesin uji yang digunakan untuk pengujian kadar sulfur dan karbon pada pengujian *Inductively Coupled Plasma Atomic-Optical Emission Spectrometry (ICP)*.

8. Mesin FTIR

Mesin uji yang digunakan untuk pengujian ikatan kimia dan gugus fungsi dalam *petroleum coke* saat pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)*.

9. Mesin Spektroskopi UV- VIS

Mesin uji yang digunakan untuk menguji kadar konsentrasi unsur pada sampel tertentu.

10. Bak

Sebagai wadah dari larutan NaOH yang digunakan.

11. Blower

Alat yang menghembuskan udara untuk menaikkan tekanan pada *burner reactor*

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Preparasi sampel

Calcined Petroleum coke di crushing dan di mesh dengan ukuran butir 20,50 dan 100 mesh lalu diuji ICP dan FTIR untuk mengetahui kandungan unsur awal seperti kandungan Sulfur, Karbon, Volatile Matter, Moisture, Ash, dan mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi pada *calcined petroleum coke*.

3.4.2 Perendaman NaOH

Calcined Petroleum coke dari proses pemanasan direndam pada larutan NaOH. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan sulfur organik pada *calcined petroleum coke*.



Adanya reaksi antara *calcined petroleum coke* dan NaOH mengakibatkan putusnya rantai ikatan antara unsur C dengan S.

3.4.3 Proses Pemanasan

Calcined Petroleum coke dipanaskan pada temperatur 1300°C selama 6 jam yang bertujuan untuk menghilangkan sulfur anorganik dan organik.

3.4.4 Pencucian

Setelah proses pemanasan, dilakukan proses pencucian. Bertujuan untuk menghilangkan sisa – sisa sulfur pada proses pemanasan.

3.4.5 Pengeringan

Proses pengeringan ini bertujuan agar *calcined petroleum coke* yang telah terdesulfurisasi siap digunakan.

3.4.6 Karakterisasi

Pengujian karakterisasi yang dilakukan terhadap *calcined petroleum coke* adalah sebagai berikut :

1. *Inductively Coupled Plasma Atomic-Optical Emission Spectrometry (ICP - OES)*
Inductively Coupled Plasma Atomic-Optical Emission Spectrometry (ICP) digunakan untuk analisis unsur-unsur kimia secara simultan. Plasma (ICP) memecah senyawa kimia menjadi unsur-unsur penyusunnya yang selanjutnya dieksitasi oleh plasma berenergi tinggi sehingga memancarkan sinar. Spektrometer memisahkan panjang gelombang spesifik dari sinar yang dipancarkan oleh tiap-tiap unsur. Sinar yang dipancarkan selanjutnya diubah menjadi sinyal listrik yang kemudian dikonversi menjadi konsentrasi berdasarkan intensitas sinar yang dipancarkan.
2. Uji *Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)*



Fourier Transform Infrared adalah alat untuk mengukur transmitan atau absorban suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang. Sedangkan pengukuran menggunakan spektrofotometer ini, metoda yang digunakan sering disebut dengan spektrofotometri. Tujuan dilakukannya pengujian ini adalah untuk mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi apa saja yang terkandung dalam Petcoke setelah proses desulfurisasi dilakukan.

3. Uji Spektroskopi *UV-VIS*

Adapun prinsip kerja alat spektrofotometer uv-vis yaitu sumber radiasi untuk spektroskopi UV-Vis adalah lampu tungsten. Cahaya yang dipancarkan sumber radiasi adalah cahaya polikromatik. Cahaya polikromatik UV akan melewati monokromator yaitu suatu alat yang paling umum dipakai untuk menghasilkan berkas radiasi dengan satu panjang gelombang (monokromator). Monokromator radiasi UV, sinar tampak dan infra merah adalah serupa yaitu mempunyai celah (slit), lensa, cermin dan perisai atau grating. Wadah sampel umumnya disebut sel/kuvet. Kuvet yang terbuat dari kuarsa baik untuk spektroskopi UV dan juga untuk spektroskopi sinar tampak. Kuvet plastik dapat digunakan untuk spektroskopi sinar tampak. Berkas-berkas cahaya dengan panjang tertentu kemudian akan dilewatkan pada sampel yang mengandung suatu zat dalam konsentrasi tertentu. Oleh karena itu, terdapat cahaya yang diserap (diabsorpsi) dan ada pula yang dilewatkan. Radiasi yang melewati sampel akan ditangkap oleh detektor yang berguna untuk mendeteksi cahaya yang melewati sampel tersebut. Cahaya yang melewati detektor diubah menjadi arus listrik yang dapat dibaca melalui recorder dalam bentuk transmitansi absorbansi atau konsentrasi.



3.5 Rancangan Penelitian

Rancangan penelitian tertera seperti pada Tabel 3.1

Tabel 3.1 Rancangan Penelitian

Variasi Ukuran Butir (mesh)	Setelah perendaman NaOH			
	Kadar Sulfur (%)	Sulfur	Kadar Karbon (%)	Karbon
20				
50				
100				

3.6 Jadwal Penelitian

Jadwal penelitian ini disusun agar penelitian dapat dilakukan dengan tepat waktu dan terencana. Selain itu, jadwal kegiatan berfungsi agar peneliti dapat melakukan evaluasi mengenai *timeline* penelitian yang telah dilakukannya

Tabel 3.2 Jadwal Penelitian

Kegiatan	September			Oktober				November				Desember		
	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3
Preparasi alat dan sampel	■	■	■											
Pengujian bahan			■	■										
Proses desulfurisasi petcoke					■	■	■	■	■	■				
Pengujian hasil reduksi									■	■	■	■		
Analisa dan pembahasan											■	■	■	■

BAB IV

ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik *Calcined Petroleum Coke*

Pada penelitian ini digunakan *calcined petroleum coke* yang berasal dari Dumai, Riau. Informasi awal mengenai *calcined petroleum coke* didapatkan melalui pengamatan karakteristik visual pada material tersebut. Adapun karakteristik visual mengenai *calcined petroleum coke* dapat ditunjukkan pada gambar di bawah ini :



Gambar 4.1 *Calcined petroleum coke*

Dari Gambar 4.1 diatas, tampak bahwa *Calcined petroleum coke* berwarna hitam yang mayoritas mengandung unsur karbon di dalamnya. Karakter visual dari *calcined petroleum coke* menghasilkan prediksi unsur yang terkandung di dalamnya, namun belum menginformasikan persentase dari unsur – unsur yang terkandung dan rumus kimia dari *calcined petroleum coke* tersebut. Sehingga perlu dilakukan analisa ICP untuk mengidentifikasi unsur karbon dan sulfur yang terkandung dalam *calcined petroleum coke*. Sebelum dilakukan analisa ICP terlebih dahulu dilakukan sampling



pada *calcined petroleum coke* yang terdapat pada *stock yard*. Hal tersebut dilakukan agar mendapatkan sampel *calcined petroleum coke* yang homogen dan dapat mewakili keseluruhan dari *calcined petroleum coke* yang tersedia. Teknik sampling dan preparasi sampel menggunakan standar ASTM E 877-03.

Setelah didapatkan sampling *calcined petroleum coke*, dilakukan pengujian ICP menggunakan mesin carbon sulfur Analyzer LECO CS-744. Dari pengujian ICP, dihasilkan persentase kandungan unsur karbon dan sulfur yang terdapat dalam *calcined petroleum coke*. Persentase sulfur dalam *calcined petroleum coke* sebanyak 0,653%. Sedangkan kandungan unsur karbon dalam *calcined petroleum coke* lebih banyak yaitu sebanyak 90,0%.

Tabel 4.1 Persentase Unsur dalam *Calcined Petroleum Coke*

Unsur	Persentase (%)
Sulfur	0,653
Karbon	90,0

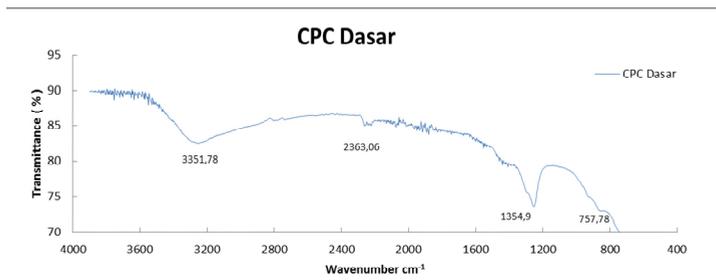
Pada sampel awal petcoke yang di ujikan memiliki kadar sulfur yang relatif rendah. Hal ini cukup berbeda dengan data penelitian sebelumnya yang mengatakan bahwa kadar Sulfur pada *calcined petroleum coke* tergolong tinggi yaitu sebesar 3-5 %. Persentase kadar Sulfur yang tidak terlalu tinggi ini diperoleh dikarenakan sampel petcoke tersebut adalah *calcined petroleum coke* (CPC).

Selain daripada kadar sulfur, kadar karbon yang terdapat di dalam *calcined petroleum coke* cukup tinggi. Nilai karbon yang dimiliki oleh CPC adalah 90,0 %. Sesuai dengan penelitian sebelumnya yang menyatakan bahwa kandungan karbon yang dimiliki oleh *calcined petroleum coke* berkisaran 89,58 – 91,80 %.



Dari hasil analisa pada *calcined petroleum coke* dengan menggunakan ICP hanya bisa memberikan informasi persentase kandungan unsur karbon dan sulfur yang terdapat di dalamnya. Sedangkan *calcined petroleum coke* sendiri merupakan material yang terbentuk dari senyawa – senyawa hidrokarbon. Gugus fungsi yang terdapat pada *calcined petroleum coke* biasanya berupa gugus aromatik atau gugus alifatik. Untuk mengetahui struktur atau ikatan kimia dan gugus fungsi yang terdapat pada *calcined petroleum coke*, digunakan analisa pengujian FT-IR. Mesin FT-IR yang digunakan adalah Nicolet iS10.

Pengujian struktur atau ikatan kimia dan gugus fungsi *calcined petroleum coke* dilakukan terhadap *calcined petroleum coke* hasil sampling yang sama seperti pada pengujian ICP. Sehingga didapatkan hasil gambar pengujian seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.2.



Gambar 4.2 Hasil pengujian FT-IR pada *Calcined petroleum coke* bahan dasar

Dari hasil pengujian FTIR tersebut di peroleh beberapa puncak (peak) yang menonjol. Pada peak yang menonjol tidak terlalu kebawah terlihat sebesar $3351,78 \text{ cm}^{-1}$ dan $2363,06 \text{ cm}^{-1}$. Selain itu ada juga peak yang menonjol kebawah yang terdeteksi oleh mesin FTIR seperti pada peak $1354,91 \text{ cm}^{-1}$ dan $757,78 \text{ cm}^{-1}$. Data wavenumber tersebut selanjutnya di cocokan dengan daftar gugus fungsi untuk mengetahui gugus apa saja yang terkandung di dalam sampel.



Sebelum mengidentifikasi daerah serapan puncak – puncak pada kurva hasil pengujian FTIR, terlebih dahulu mengidentifikasi struktur kimia dan gugus fungsi pada sampel uji, kemudian dapat diprediksi ikatan apa saja dan struktur kimia pada *calcined petroleum coke* dan selanjutnya dicocokkan dengan Tabel *IR Spectroscopy* yang terdapat pada *A Handbook of Spectroscopic Data*. Senyawa penyusun *calcined petroleum coke* terdiri dari senyawa – senyawa *thiophene*. Setelah mengidentifikasi daerah serapan puncak, data-data hasil FT-IR diolah menggunakan *software Ms excel*. Untuk mengetahui persen transmittance dimana persen transmittance menunjukkan besar intensitas ikatan energy pada daerah serapan puncak tersebut.

Pada Gambar 4.2 grafik tersebut menunjukkan empat daerah serapan pada $3351,78\text{ cm}^{-1}$, $2363,06\text{ cm}^{-1}$, $1354,91\text{ cm}^{-1}$ dan $757,78\text{ cm}^{-1}$. Ikatan yang di serap pada titik menunjukan getaran berikut : O – H str ($3400 - 3230\text{ cm}^{-1}$), R – OH str ($3200 - 1700\text{ cm}^{-1}$), $\text{C}_4\text{H}_4 - \text{S}$ (tiofena) ($1375 - 1340\text{ cm}^{-1}$) dan 2- alkyl thiophenes ($770 - 735\text{ cm}^{-1}$). Hasil dari pencocokan peak FTIR dengan table gugus fungsi FTIR mengalami kecocokan.

Adapun hasil dari pencocokan data hasil pengujian FTIR dengan daftar gugus dapat dilihat pada table berikut ini :

Tabel 4.2 Analisa Daerah Serapan dan Ikatan Kimia untuk Puncak *Calcined Petroleum Coke*

Daerah Serapan (cm^{-1})	Jenis Senyawa (Ikatan Kimia)	Gugus Fungsi	Transmittance (%)
3351,78	O – H	Hidroksil	84
2363,06	R – OH	Hidroksil	86
1354,91	$\text{C}_4\text{H}_4 - \text{S}$	Aromatic (Tiofena)	79
757,78	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R-}$ $\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R}$	Aromatic (2-alkyl tiofena)	70



Puncak paling tinggi pada *calcined petroleum coke* memiliki daerah serapan sebanyak $3351,78 \text{ cm}^{-1}$ yang menunjukkan ikatan kimia O - H stretch . Selain itu juga terdapat ikatan kimia R - OH yang berada pada puncak $2363,06 \text{ cm}^{-1}$. Pada puncak $1354,91 \text{ cm}^{-1}$ dan $757,78 \text{ cm}^{-1}$ pada *calcined petroleum coke* mengindikasikan adanya intensitas daerah serapan ikatan kimia Tiofena stretch dan 2-alkyl tiofena sebesar 79 % dan 70 % dengan gugus fungsi aromatik.

4.2 Pengaruh Ukuran Besar Butir Terhadap Kadar Karbon Dan Sulfur Pada *Calcined petroleum coke*

4.2.1 Hasil Pengujian *Inductively Coupled Plasma Atomic-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES)*

Secara umum pengujian ICP dilakukan untuk mengetahui perubahan kadar karbon dan sulfur sebelum dan sesudah proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*. Pengujian ini dilakukan di Batan, Serpong. Pengujian ini diawali dengan pengujian *calcined petroleum coke* bahan dasar. Setelah *calcined petroleum coke* diberi perlakuan yang bervariasi, *calcined petroleum coke* tersebut diuji ICP lagi. Dari hasil pengujian ini dapat diketahui kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke* sebelum proses desulfurisasi adalah sebanyak 0,653%. Kemudian dilakukan pengujian setelah proses desulfurisasi dengan perlakuan pemanasan dengan variasi ukuran butir 20 mesh, 50 mesh, dan 100 mesh. Hasil pengujian ICP pada *calcined petroleum coke* setelah proses desulfurisasi dapat dilihat pada Tabel 4.3.

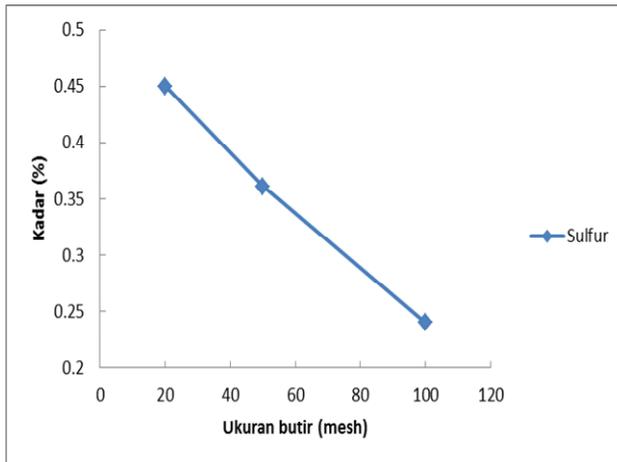


Tabel 4.3 Hasil Pengujian ICP untuk berbagai Variable
Ukuran Butir CPC

Ukuran Butir(mesh)	Kadar (%)	
	Karbon	Sulfur
Awal (+/- 2mm)	90,0	0,653
20	95,6	0,450
50	97,6	0,361
100	97,8	0,240

Dari Tabel 4.3 diatas, dapat diketahui bahwa pada proses desulfurisasi menggunakan ukuran butir 20 mesh menghasilkan kadar sulfur sebanyak 0,450%. Pada proses desulfurisasi menggunakan ukuran butir 50 mesh menghasilkan kadar sulfur sebanyak 0,36%. Kemudian pada proses desulfurisasi menggunakan ukuran butir 100 mesh menghasilkan kadar sulfur sebanyak 0,24%. Penurunan kadar sulfur berbanding lurus dengan kecilnya besar ukuran butir.

Pada Tabel 4.3 juga menunjukkan bahwa *calcined petroleum coke* yang diberi perlakuan ukuran butir 20 mesh memiliki kadar karbon sebanyak 95,6%. Untuk *calcined petroleum coke* yang diberi perlakuan ukuran butir 50 mesh memiliki kadar karbon sebanyak 97,6%. Selanjutnya untuk *calcined petroleum coke* yang diberi perlakuan ukuran butir 100 mesh memiliki kadar karbon paling tinggi yaitu sebanyak 97,8 %.



Gambar 4.3 Grafik hubungan antara Ukuran butir dengan persentase sulfur pada *petroleum coke*

Selain itu, pada Gambar 4.3 menunjukkan bahwa *calcined petroleum coke* dengan ukuran butir 100 mesh memiliki kadar karbon yang paling banyak dan memiliki kadar sulfur paling sedikit, terlihat dari kadar karbon yang dihasilkan adalah sebanyak 97,8 % dan kadar sulfur yang dihasilkan adalah sebanyak 0,24 %. Hal ini dikarenakan proses desulfurisasi dari *calcined petroleum coke* dengan ukuran butir 100 mesh memiliki luas permukaan yang paling besar, sehingga saat diuji kadar unsur karbon dan sulfur dengan menggunakan ICP, hasilnya adalah yang paling baik dibandingkan dengan yang lain. Dengan demikian nilai hasil pengujian ICP apabila di buat grafik, akan menunjukkan tren penurunan kadar sulfur yang positif. Penurunan kadar sulfur diikuti oleh peningkatan kadar karbon pada *calcined petroleum coke*. Hal tersebut dapat dilihat dengan hasil pengujian ICP, dimana pada variable 1 kadar karbon



meningkat sebanyak 5,6%, variable 2 kadar karbon meningkat sebanyak 7,6% dan variable 3 kadar karbon meningkat sebanyak 7,8%

Menurut Baruah, B.P dkk (2007) Efisiensi dari proses desulfurisasi kimia tergantung pada ukuran besar butir. Dengan penurunan ukuran butir, desulfurisasi dan demineralisasi meningkat. Semakin kecil ukuran butir maka semakin besar luas permukaan sehingga semakin cepat reaksi yang terjadi, karena peningkatan luas permukaan akan mengakibatkan jumlah bidang sentuh antar partikel menjadi semakin besar, sehingga tumbukan efektif juga semakin sering terjadi. Pada penelitian ini (table 4.3) menandakan hal yang sama yaitu pengurangan kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke* sudah cukup besar, dimana kadar sulfur awal dari *calcined petroleum coke* ini adalah sebesar 0,653% dan untuk kadar sulfur yang paling rendah adalah sebesar 0,24% pada *calcined petroleum coke* yang dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh.

Presentase pengurangan sulfur dari penelitian ini $\pm 63\%$, hal ini cukup bagus mengingat temperature yang di gunakan selama proses desulfurisasi tidak terlalu tinggi. Hal ini terjadi di karenakan temperature yang di butuhkan selama proses desulfurisasi sudah cukup untuk memutus ikatan sulfur organik pada *calcined petroleum coke*. Hal ini seperti penelitian yang dilakukan oleh Edwards, Les Charles dkk (2007), untuk kokas yang terbuat atau tersusun dari gugus aromatik berlebih, proses penghilangan sulfur yang terjadi sangat kecil pada temperatur 850°C sampai mendekati temperatur 1300°C. Pada temperatur 1300°C, proses desulfurisasi dapat meningkat drastis. Temperatur ini cukup tinggi untuk mengurangi komposisi senyawa sulfur – hidrokarbon atau sulfur organik seperti Tiofena. Tetapi untuk peningkatan temperatur lebih lanjut diatas 1500°C tidak pasti menyebabkan proses desulfurisasi terjadi lebih besar karena hal ini juga bergantung pada sifat alami kokas



tersebut. Sehingga pada temperatur 1300 C sudah cukup efektif dalam memutus ikatan sulfur organik. Selain itu penambahan NaOH dilakukan di awal sebelum proses termal kalsinasi dilakukan dan dibiarkan selama 2 jam, hal ini bertujuan agar ion – ion Na^+ dapat meresap kedalam pori – pori *calcined petroleum coke* dan bereaksi mengikat sulfur. NaOH akan bereaksi mengikat sulfur pada temperature kamar (Abdul, 2015).

Adapun sulfur yang dapat diikat oleh senyawa alkali NaOH pada temperature kamar hanya sulfur aromatic saja. Selain mengikat pada temperature kamar, NaOH juga dapat bereaksi dengan sulfur organik pada temperature tinggi. Bahkan pada penelitian sebelumnya, desulfurisasi dengan reagent senyawa alkali NaOH dapat mencapai keberhasilan sebanyak 90 % pada temperature 700 C dengan waktu reaksi selama 1 jam (Ridley, 1969). Selain itu ukuran butir *calcined petroleum coke* yang semakin kecil membuat luas permukaan kontak saat bereaksi dengan NaOH semakin besar dan mempercepat laju reaksi.

Tetapi hasil ini masih kurang optimum karena saat *calcined petroleum coke* dipanaskan pada temperature tinggi dan kemudian di rendam dalam larutan NaOH, memungkinkan unsur logam alkali dalam NaOH yang seharusnya mengikat sulfur pada *calcined petroleum coke* ikut menguap bersama uap NaOH, sehingga proses pengikatan sulfur dengan NaOH menjadi kurang maksimal. Selain daripada itu, waktu tahan pada temperature maksimum saat proses desulfurisasi juga berpengaruh. Waktu tahan yang di gunakan pada proses desulfurisasi ini adalah 6 jam. Dilihat dari pengurangan kadar sulfur akhir setelah proses, ternyata waktu tahan selama 6 jam sudah cukup untuk mereduksi sulfur organik dalam *calcined petroleum coke*. Ini seperti penelitian sebelumnya yang di lakukan oleh Atmaja, Wira (2015) bahwa semakin lama waktu holding yang di berikan, maka ikatan sulfur pada *calcined petroleum coke*



semakin banyak terurai dan berikatan dengan senyawa alkali NaOH dan waktu pembakaran efektif pada proses desulfurisasi calcined petroleum coke terdapat pada waktu holding 6 jam. Ridle(1969) bahwa penambahan waktu holding pada proses desulfurisasi seharusnya meningkatkan daya serap sulfur selama proses terjadi. Berdasarkan hasil yang di peroleh, dapat di simpulkan bahwa ukuran butir yang efektif dalam proses desulfurisasi pada percobaan ini adalah ukuran butir 100 mesh (variable 3). Hasil ini di dukung dengan penurunan kadar sulfur yang paling tinggi dari variabel – variable lainnya. Sehingga dapat di simpulkan hubungan yang terjadi yaitu semakin kecil ukuran butir pada desulfurisasi *calcined petroleum coke* menyebabkan penurunan kadar sulfur pada *calcined petroleum coke*.

Selain itu, dari hasil pengujian ICP juga bisa didapatkan persentase pengurangan kadar sulfur dalam *calcined petroleum coke*. Perhitungan persentase pengurangan kadar sulfur dapat dihitung dengan :

$$\% = \frac{\textit{sulfur awal} - \textit{sulfur akhir}}{\textit{sulfur awal}} \times 100\%$$

Dengan menggunakan rumus diatas, didapatkan persentase pengurangan kadar sulfur untuk setiap ukuran butir yang digunakan, seperti pada Tabel 4.4.

Tabel 4.4 Persentase Pengurangan Kadar Sulfur

Ukuran Butir (mesh)	Sulfur awal (%)	Sulfur akhir (%)	Derajat Desulfurisasi (%)
20	0,653	0,450	31,08 %
50	0,653	0,361	44,71 %
100	0,653	0,240	63,24 %



Dari table 4.4, diperoleh persentase pengurangan kadar sulfur pada calcined petroleum coke. Dari table tersebut diketahui terjadi penurunan yang signifikan pada kadar sulfur di dalam *calcined petroleum coke* yang terdesulfurisasi dengan variasi ukuran butir. Ukuran butir 20 mesh (variable 1) menunjukkan persentase pengurangan kadar sulfur yang paling sedikit yaitu 31,08 % dengan kandungan sulfur yang terambil sekitar 0,203% terhadap kandungan sulfur pada sampel awal. Kemudian pada ukuran butir 50 mesh (variable 2) terjadi peningkatan persentase penurunan sulfur menjadi 44,71% dengan kandungan sulfur yang terambil sekitar 0,292% terhadap kandungan sulfur pada sampel awal. Selanjutnya ukuran butir 100 mesh (variable 3) merupakan variable dengan presentase penurunan kandungan sulfur yang paling banyak, yaitu 63,24 % dengan kandungan sulfur yang terambil sekitar 0,413 % terhadap kandungan sulfur pada sampel awal.

Adapun kondisi setelah dilakukan proses desulfurisasi pada mini reactor tentunya akan sedikit mengalami penurunan massa pada *calcined petroleum coke*. Penurunan ini dapat diakibatkan karena *calcined petroleum coke* yang terbakar, terbuang, maupun kesalahan manusia. Penurunan kadar massa *calcined petroleum coke* dapat dicari dengan menggunakan analisa *yield* pada *calcined petroleum coke*. *Yield* disini lebih kepada presentase dari berat akhir di bagi dengan berat awal dan dikalikan 100 % atau dapat dituliskan sebagai berikut :

$$yield = \frac{massa\ akhir}{massa\ awal} \times 100\%$$

Dengan menggunakan rumus diatas, persentase pengurangan massa (*yield*) dapat dilihat pada Tabel 4.5.



Tabel 4.5 Analisa Persentase Pengurangan Massa (*Yield*)

Ukuran Butir (mesh)	Massa awal (kg)	Massa akhir (kg)	Yield (%)
20	9,595	7,729	80,55
50	8,347	5,525	66,19
100	5,000	4,367	87,34

Tabel 4.5 menunjukkan presentase *yield* setelah proses desulfurisasi *calcined petroleum coke*. Pada ketiga variable di dapatkan rata – rata sebesar 78,02 %. Ini menandakan bahwa proses pada reactor masih kurang efektif. Variabel 100 mesh merupakan proses yang paling efektif dengan *yield* sebesar 87,34 % . Sedangkan variable 50 mesh menjadi proses yang paling rendah presentasenya dengan *yield* sebesar 66,19 % . Pencapaian data *yield* tersebut di pengaruhi oleh kesalahan - kesalahan yang dilakukan saat proses pembakaran pada reactor sehingga terjadi kebocoran dan pada saat pemindahan bahan sample sehingga membuat bahan sample tercecer. Hasil daripada *yield* ini dapat juga di gunakan untuk melihat efektifitas mini reactor.

4.2.2 Hasil Pengujian Spektrofotometer UV- VIS

Pada pengujian UV – VIS kali ini memiliki tujuan mengetahui secara kualitatif senyawa sulfur yang terdapat pada air sisa proses pencucian *calcined petroleum coke*. Pengujian UV – VIS ini menggunakan mesin spektrofotometer UV – 1601 PC Shimadzu yang terdapat di Batan, Serpong. Spektrofotometer UV – VIS merupakan alat dengan teknik spektrofotometer pada daerah ultra violet dan sinar tampak . Alat ini digunakan guna mengukur serapan sinar ultraviolet atau sinar tampak oleh suatu materi dalam bentuk larutan. Konsentrasi larutan yang dianalisis sebanding dengan jumlah sinar yang diserap oleh zat yang terdapat dalam larutan tersebut. Alasan menggunakan metode analisis spektrofotometri UV – VIS adalah karena senyawa sulfur



tiofena memiliki gugus aromatic yaitu gugus dalam senyawa organic mampu menyerap sinar ultraviolet dan sinar tampak seperti gugus karboksil. Pada pengujian UV – VIS kualitatif dapat dilihat pada table 4.6.

Tabel 4.6 Analisa Hasil Uji UV - VIS

No	Nama Sample	Hasil Uji Kadar Sulfur
1	CPC 20 mesh	Negatif (-)
2	CPC 50 mesh	Negatif (-)
3	CPC 100 mesh	Negatif (-)

Tabel 4.6 menunjukkan hasil pengujian dari spektrofotometer UV – VIS bahwa pada sample CPC 20 mesh, 50 mesh dan 100 mesh di dapatkan hasil yang sama yaitu Negatif (-). Dari data tersebut menunjukkan tidak ada sulfur yang terlarut pada proses pencucian setelah proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* . Pencapaian data hasil uji UV – VIS ini dipengaruhi oleh kesalahan – kesalahan pada proses pencucian karena belum di temukan metode pencucian yang efektif. Dari hasil uji UV – VIS dapat disimpulkan bahwa metode proses pencucian pada proses desulfurisasi masih kurang efektif dalam menghilangkan sulfur setelah proses desulfurisasi. Namun ,pencapaian data hasil uji UV – VIS ini berbeda dengan hasil pengujian yang dilakukan dengan menambahkan larutan $BaCl_2$ pada air hasil pencucian *calcined petroleum coke* setelah proses desulfurisasi dengan perlakuan ukuran butir 20 mesh, 50 mesh dan 100 mesh. Didapatkan mulai terlihat air keruh dan endapan putih pada semua sample air hasil pencucian yang menunjukkan terdapat sulfur pada air hasil pencucian. Seperti yang terlihat pada gambar 4.5



Gambar 4.4 Hasil pengujian penambahan larutan pada air hasil pencucian CPC pada ukuran besar butir 20 mesh, 50 mesh dan 100 mesh.

Pada Gambar 4.4, kekeruhan tersebut terjadi karena sulfat yang ada dalam sampel bereaksi dengan BaCl_2 sehingga membentuk koloid tersuspensi. Penambahan ini bertujuan agar ion sulfat dalam sample air hasil pencucian berikatan dengan ion Ba^{2+} sehingga terbentuk garam BaSO_4 . Kelarutan garam ini sangat kecil di air sehingga akan mengendap dalam bentuk endapan koloid putih. Semakin tinggi konsentrasi sulfat dalam sampel maka akan semakin keruh pula larutan yang terbentuk. Data hasil pengujian dengan penambahan larutan BaCl_2 pada air sisa pencucian calcined petroleum coke dapat dilihat pada tabel 4.7.

Tabel 4.7 Analisa Hasil Pengujian dengan Penambahan Larutan BaCl_2 pada Air Sisa Pencucian *Calcined Petroleum Coke*.

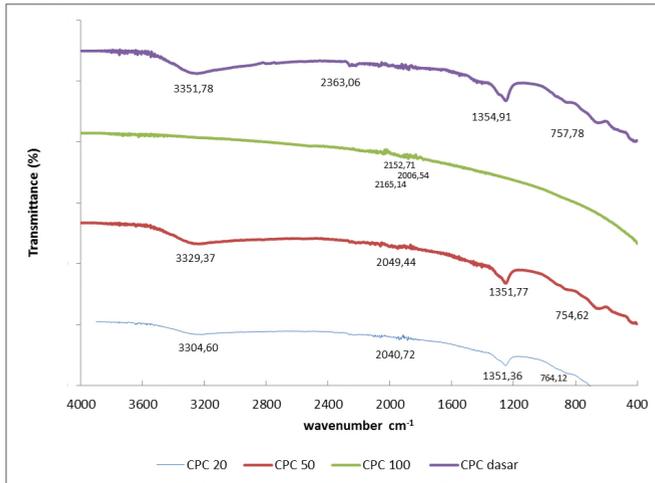
No	Nama Sample	Warna Setelah Penambahan BaCl_2	Hasil Uji kadar sulfur
1	CPC 20 mesh	Keruh, endapan putih.	Positif (+)
2	CPC 50 mesh	Keruh, endapan putih	Positif (+)
3	CPC 100 mesh	Keruh, endapan putih	Positif (+)



Perbedaan hasil dari pengujian spektrofotometer UV–VIS kualitatif dengan pengujian kualitatif penambahan BaCl_2 dikarenakan pada Spektrofotometer UV–VIS memiliki keterbatasan. Batas minimum kadar sulfur yang terlarut yang dapat terdeteksi adalah 0.01 ppm. Dimungkinkan konsentrasi sulfur yang terlarut pada air sisa pencucian *calcined petroleum coke* hasil pengujian BaCl_2 di bawah 0,01 ppm sehingga pada spektrofotometer tidak terdeteksi dan juga pengukuran spektrofotometri tidak dapat mendeteksi sulfat dalam bentuk endapan.

4.2.3 Hasil Pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FT-IR)

Pada pengujian FT-IR kali ini memiliki tujuan selain mengetahui struktur kimia dan gugus fungsi *calcined petroleum coke*, akan tetapi juga untuk mengetahui apakah proses desulfurisasi berhasil atau tidak, maka perlu adanya identifikasi dan analisa pada puncak daerah serapan yang mengindikasikan bahwa proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* yang diperoleh dengan cara pemanasan pada temperatur tinggi dan direndam dengan larutan NaOH telah berhasil mengurangi jumlah sulfur dalam *calcined petroleum coke*. Hal tersebut dapat diketahui dengan mengidentifikasi puncak – puncak yang dimiliki *calcined petroleum coke*, seperti puncak yang memiliki gugus fungsi aromatik. Kemudian membandingkan adanya puncak – puncak pada *calcined petroleum coke* yang diperoleh dari perlakuan variasi ukuran butir 20 mesh, 50 mesh, dan 100 mesh. Hasil pengujian FT-IR pada *calcined petroleum coke* yang diberikan perlakuan variasi ukuran butir 20 mesh, 50 mesh, dan 100 mesh dapat dilihat pada Gambar 4.6.



Gambar 4.5 Hasil pengujian FT-IR CPC pada ukuran besar butir 20 mesh, 50 mesh dan 100 mesh

Gambar 4.5 diketahui beberapa puncak dari hasil uji FT-IR untuk masing – masing *Calcined petroleum coke* yang di beri variasi perlakuan ukuran butir. Secara langsung dapat diketahui bahwa jika dilihat dari struktur kimia, semua *CPC* baik yang diberi perlakuan ukuran butir 20 mesh, ukuran butir 50 mesh, dan ukuran butir 100 mesh memiliki struktur kimia yang sama. Hal tersebut dikarenakan puncak – puncak yang dimiliki oleh *calcined Calcined petroleum coke* berada pada daerah serapan yang masih termasuk dalam range ikatan kimia yang sama.



Tabel 4.8 Analisa Daerah Serapan dan Ikatan Kimia untuk masing – masing *Calcined Petroleum Coke*

Ukuran Butir (mesh)	Daerah Serapan (cm^{-1})	Frequency	Ikatan Kimia	Gugus Fungsi	Transmittance (%)
20	3304,60	(3400 – 3230)	O – H str	Hidroksil	87
	2040,72	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	86
	1351,36	(1375 – 1340)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{-S}$	Aromatic (tiofena)	80
	764,12	(770 – 735)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S-}$ R- $\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R}$	Aromatic (2- alkyl thiophenes)	72
50	3329,37	(3400 – 3230)	O – H str	Hidroksil	77
	2049,44	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	77
	1351,77	(1375 – 1340)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{-S}$	Aromatic (Tiofena)	69
	754,62	(770 – 735)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S-}$ R- $\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R}$	Aromatic (2- alkyl thiophenes)	59
100	2006,58	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	81
	2152,72	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	82
	2165,14	(3200 - 1700)	R – OH	Hidroksil	82

Puncak *calcined petroleum coke* hasil uji FT-IR memiliki daerah serapan sebesar $3304,06 \text{ cm}^{-1}$ dan $2040,72 \text{ cm}^{-1}$ untuk perlakuan variasi ukuran butir 20 mesh, dimana pada puncak daerah serapan ini menunjukkan ikatan kimia O - H stretch dan R- OH . Selain itu juga terdapat puncak pada



daerah serapan sebesar $1351,36 \text{ cm}^{-1}$, $764,12 \text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas sebesar 80 % dan 72 % yang mana menunjukkan adanya ikatan kimia tiofena stretch dan 2 – alkyl tiofena berupa ikatan antara karbon dan sulfur (C-S) dengan gugus fungsi aromatic . Intensitas terdapatnya senyawa tiofena pada temperatur ini naik sebesar 1% dari intensitas awal yang terkandung dalam *calcined petroleum coke* bahan dasar yaitu sebesar 79% . Hal ini menunjukan kenaikan sedikit energy ikatan pada tiofena dimana tidak terlalu berpengaruh karena kecil sekali.

Untuk *calcined petroleum coke* yang diberi perlakuan variasi ukuran butir 50 mesh memiliki puncak pada daerah serapan sebesar $3329,37 \text{ cm}^{-1}$ dan $2049,44 \text{ cm}^{-1}$, dimana pada puncak daerah serapan ini menunjukkan ikatan kimia O – H stretch dan R – OH juga. Pada *calcined petroleum coke* yang diberi perlakuan ukuran butir 50 mesh terdapat juga puncak daerah serapan sebesar $1351,77 \text{ cm}^{-1}$ dan $754,62 \text{ cm}^{-1}$ dengan intensitas sebesar 69 % dan 59 % yang menunjukkan ikatan kimia tiofena(C-S) dengan gugus fungsinya berupa gugus fungsi aromatik. Besar intensitas terdapatnya senyawa tiofena berupa ikatan karbon dan sulfur turun sebesar 10 % dari intensitas awal bahan yang tidak dipengaruhi temperatur. Hal ini menandakan semakin melemahnya ikatan C-S pada tiofena di tandai dengan penurunan intensitas sebesar 10 %.

Pada *calcined petroleum coke* dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh memiliki puncak daerah serapan sebesar $2006,58 \text{ cm}^{-1}$, $2152,71 \text{ cm}^{-1}$ dan $2165,14 \text{ cm}^{-1}$ yang mana puncak daerah serapan ini menunjukkan adanya ikatan kimia R – OH dengan intensitas daerah serapan $\pm 82\%$. Berbeda dari sampel – sampel sebelumnya, pada *calcined petroleum coke* ini tidak terdeteksi adanya puncak daerah serapan yang menunjukkan ikatan kimia tiofena (C-S) dengan gugus fungsi aromatik. Hal ini menunjukan bahwa pada proses desulfurisasi dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh sudah tidak ada lagi ikatan kimia tiofena (C-S) . Juga dapat



dilihat dari grafik hasil uji FT-IR dan dibandingkan dengan grafik – grafik hasil uji FT-IR untuk ukuran butir 20 mesh dan 50 mesh, pada *calcined petroleum coke* dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh sudah tidak ada lagi puncak daerah serapan yang menunjukkan adanya ikatan kimia senyawa tiofena (C-S).

Pada penelitian kali ini sulfur organik yang terkandung dalam *calcined petroleum coke* termasuk gugus aromatik dengan ikatan kimia tiofena (C-S). Untuk menghilangkan sulfur organik seperti gugus aromatic pada tiofena membutuhkan ukuran butir yang kecil dalam proses desulfurisasinya. Proses desulfurisasi termal dengan ukuran butir 100 mesh sudah cukup untuk memutus atau menghilangkan sulfur organik tiofena tersebut. Hal itu bisa di tunjukan sudah tidak di temukanya puncak daerah serapan yang merupakan indikasi adanya sulfur organik pada sampel dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh. Hal ini berbeda dengan perlakuan ukuran butir 20 mesh dan 50 mesh dimana masih terdapat puncak daerah serapan sulfur organik pada kisaran $1375\text{ cm}^{-1} - 1340\text{ cm}^{-1}$ dan $770\text{ cm}^{-1} - 735\text{ cm}^{-1}$. Namun, pada pengujian ICP masih menunjukan sisa kadar sulfur pada *calcined petroleum coke* sebesar 0,24%, hal ini dikarenakan masih terdapat metallic sulphides dan sulphates yang tidak terdeteksi pada pengujian FT-IR .Spektrofotometer FT-IR mempunyai keterbatasan hanya dapat mendeteksi ikatan pada senyawa-senyawa organic.Seperti pada penelitian sebelumnya semakin tinggi massa yang hilang karena tingginya temperature setelah perlakuan panas sampai 2400 C,sulfur anorganik sebagian besar tetap pada metal sulphides (Radenovic.2009).



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

BAB V

KESIMPULAN DAN SARAN

V.1 Kesimpulan

Dari penelitian desulfurisasi *calcined petroleum coke* dan pengujian yang dilakukan ini ,dapat disimpulkan bahwa :

1. Semakin kecil ukuran butir *calcined petroleum coke* yang digunakan dalam proses desulfurisasi, Desulfurisasi pada *calcined petroleum coke* semakin meningkat. Ukuran butir yang efektif pada proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* terdapat pada ukuran butir 100 mesh dengan presentase penurunan kadar sulfur sebesar 63,24 %
2. Semakin kecil ukuran butir *calcined petroleum coke* yang digunakan dalam proses desulfurisasi, kadar karbon pada *calcined petroleum coke* semakin besar. Kadar karbon paling besar terdapat pada *calcined petroleum coke* dengan perlakuan ukuran butir 100 mesh yaitu 97,8 % C
3. Ukuran butir 100 mesh pada proses desulfurisasi ini sudah cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik tiofena pada *calcined petroleum coke*.Namun,belum bisa memutus ikatan kimia sulfur yang lain seperti metal sulphides.

V.2 Saran

1. Dilakukan pengujian kuantitatif untuk mengetahui kandungan konsentrasi sulfur yang terlarut pada air sisa pencucian *calcined petroleum coke*.
2. Dilakukan pencucian setelah proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* lebih dari 2 kali untuk mendapatkan hasil yang optimal.



3. Perlunya perbaikan yang lebih baik lagi pada desain dan dimensi mini reactor, sehingga memadai untuk mencapai temperature tinggi.
4. Dilakukan analisa lebih terhadap reaksi yang mungkin terjadi pada reactor. Mempertimbangkan kesetimbangan reaksi yang terjadi sehingga di peroleh laju reaksi yang efektif dan prodak reaksi yg maksimal.

DAFTAR PUSTAKA

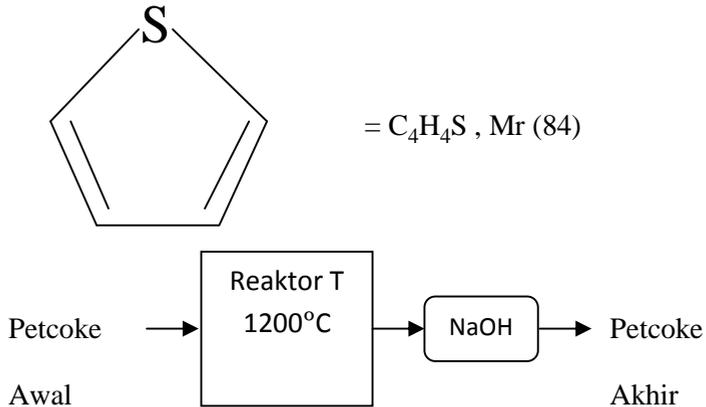
- Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K. (2013). Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues. *Petroleum Coke: Industry and Environmental Issues* , 2-4.
- Edwards, Les Charles ; Neyrey, Keith J ; Lossius, Lorentz Petter. (2007). A Review of Coke and Anode Desulfurization. *A Review of Coke and Anode Desulfurization* .
- George, Zacheria M ; Schneider, Linda G. (1982). Sodium Hydroxide-assisted Desulphurization of Petroleum Fluid Coke. *Sodium Hydroxide-assisted Desulphurization of Petroleum Fluid Coke* , 1264.
- Group, A. P. (2007). Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization. *Petroleum Coke Category Analysis and Hazard Characterization* , 2.
- Ibrahim, Hassan ; Monla, Mohammad. (2004). The Effect Of Increased Residence Time On The Thermal Desulphurization Of Syrian Petroleum Coke.
- Kumar, M ; Singh, A K ; Singh, T N. (1996). Desulphurization Study of Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching. *Desulphurization Study of Assam Coking Coal by Sodium Hydroxide Leaching* , 171.
- Radenovic, A. (2009). Sulphur Separation by Heat Treatment of Petroleum Coke. *Sulphur Separation by Heat Treatment of Petroleum Coke* , 171.

- Rohani, Aliasghar ; Sharifi, Khashayar ; Golpasha, Rahmatollah. (2014). Calcinations of Petroleum Coke. *Calcinations of Petroleum Coke* , 100.
- Anonim. (2011). *NaOH Sodium Hydroxide*. Toxicology Laboratory & Chemical Risk Management.
- Stockman, Lorne ; Turnbull, David ; Kretzmann, Stephen. (2013). *Petroleum Coke: The Coal Hiding in The Tar Sands*. Washington DC, USA: Oil Change International.
- XIAO, Jin ; DENG, Song-yun ; ZHONG, Qi-fan ; YE, Shao-long. (2014). Effect of Sulfur Impurity on Coke Reactivity and Its Mechanism. *Effect of Sulfur Impurity on Coke Reactivity and Its Mechanism* , 3702.

Lampiran 1

Neraca Massa

Asumsi Petroleum Coke :



*O₂ diluar proses tidak bereaksi

Dari hasil pengujian ICP diperoleh :

$$\% \text{ unsur S} = 0,653 \%$$

$$\% \text{ unsur C} = 90 \%$$

$$\% \text{ unsur lain}^2 = 9,564 \%$$

petcoke

$$\text{Massa awal} = 9,2 \text{ kg}$$

$$\text{Mol} = \frac{9,2}{84} \times 1000$$

$$= 109,5 \text{ mol}$$

NaOH , Mr (40)

$$\text{Molaritas} = 2,5 \text{ M}$$

$$\text{Volume} = 40 \text{ liter}$$

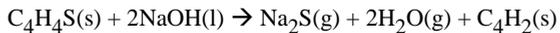
$$\text{Molaritas} = \frac{\text{mol}}{\text{volume}}$$

$$\begin{aligned} \text{Mol} &= M \times V \\ &= 2,5 \times 40 \\ &= 100 \text{ mol} \end{aligned}$$

NaOH yang digunakan :

$$\text{Mol} = \frac{\text{gr}}{\text{Mr}}$$

$$\begin{aligned} \text{gr} &= \text{mol} \times \text{Mr} \\ &= 100 \times 40 \\ &= 4000 \text{ gram} \\ &= 4 \text{ kg} \end{aligned}$$



Mula2	: 109,5	100	-	-	-
Reaksi	: 50	100	50	100	50
Sisa	: 59,5	0	50	22,5	50

Massa petcoke sisa :

$$\begin{aligned} \text{gr} &= \text{mol} \times \text{Mr} (\text{C}_4\text{H}_4\text{S}) \\ &= 59,5 \times 84 \\ &= 4998 \text{ gram} \\ &= 4,998 \text{ kg} \end{aligned}$$

Massa petcoke produk :

$$\begin{aligned} \text{gr} &= \text{mol} \times \text{Mr} (\text{C}_4\text{H}_2) \\ &= 50 \times 50 \\ &= 2500 \text{ gram} \\ &= 2,5 \text{ kg} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Massa akhir petcoke} &= \text{massa petcoke sisa} + \text{massa} \\ \text{petcoke produk} & \\ &= 4,998 \text{ kg} + 2,5 \text{ kg} \\ &= 7,498 \text{ kg} \end{aligned}$$

Lampiran 2

Neraca Panas

Reaksi Eksoterm = Reaksi Endoterm

Energi panas Burner x waktu = Energi panas petcoke (hasil DSC) + heat loss

Energi Burner :



$$\begin{aligned} \text{Mol C}_3\text{H}_8 &= \frac{g}{M_r} \\ &= \frac{1200}{44} \end{aligned}$$

$$= 272,727 \text{ mol}$$

$$\text{Energi (H)} = 272,727 \text{ mol} \times (-1610 \text{ kJ})$$

$$= 439090,47 \text{ kJ}$$

Energi Petcoke (hasil uji DSC) :

$$\Delta H = 84980,9 \text{ J/gr}$$

$$\text{Energi (H)} = 84980,9 \text{ J/gr} \times 9200 \text{ gr}$$

$$= 781824280 \text{ Joule}$$

$$= 781824,28 \text{ kJ}$$

$$\text{Heat Loss} = H_1 + H_2$$

$$H_1 : \Delta H \text{ CO}_2 = \int_{25}^{1200} \text{CO}_2 dT + \Delta H \text{ H}_2\text{O} = \int_{25}^{1200} \text{H}_2\text{O} dT$$

$$H_2 \text{ (dari dinding)} : 25 \% \times H_1$$

$$\text{Cp CO}_2 =$$

$$\int_{25}^{1200} [24,99735 + 55,18696 T + (-33,69137 T^2) + 7,948387 T^3 + (-0,136638 T^{-2})]$$

$$= 3,97809 \times 10^9 \text{ Joule}$$

$$= 4.10088 \times 10^6 \text{ kJ}$$

$$\text{Cp H}_2\text{O} =$$

$$\int_{25}^{1200} [30,092 + 6,832514 T + 6,793435 T^2 - 2,53448 T^3 + 0,082139 T^{-2}]$$

$$= -1,27064 \times 10^9 \text{ Joule}$$

$$= -1.30996 \times 10^6 \text{ kJ}$$

$$H_1 = \Delta H \text{ CO}_2 + \Delta H \text{ H}_2\text{O}$$

$$= 3,97809 \times 10^6 - 1,27064 \times 10^6$$

$$= 2.79092 \times 10^6 \text{ kJ}$$

$$H_2 = 25\% \times H_1$$

$$= 0,25 \times 2,70745 \times 10^6$$

$$= 6,9773 \times 10^5 \text{ kJ}$$

$$\text{Total Heat Loss} = H_1 + H_2$$

$$= 2.79092 \times 10^6 + 6,9773 \times 10^5$$

$$= 3,48865 \times 10^6 \text{ kJ}$$

$$\text{Energi panas burner} \times \text{waktu} = \text{Energi panas petcoke (hasil DSC)} + \text{heat loss}$$

$$439090,47 \times \text{waktu} = 781824,28 + 3488650$$

$$\text{Waktu (t)} = \frac{781824,28 + 3488650}{439090,47}$$

$$= 9.7 \text{ jam}$$

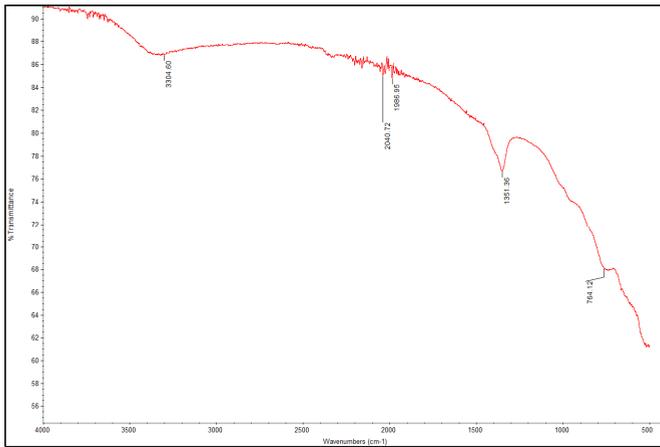
$$\pm 10 \text{ jam}$$

Lampiran 3

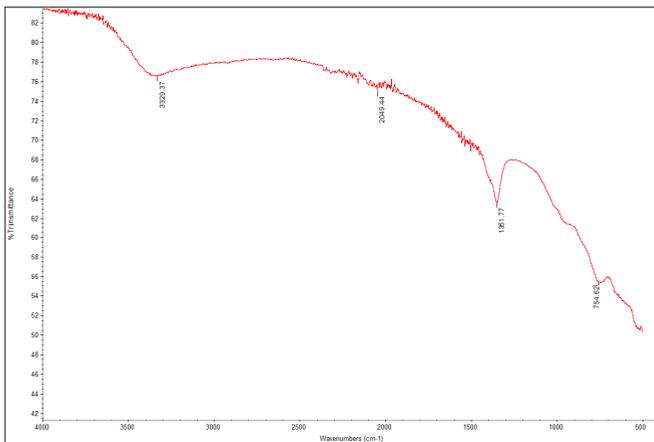
Hasil Pengujian

Hasil Uji FT - IR Calcined Petroleum Coke

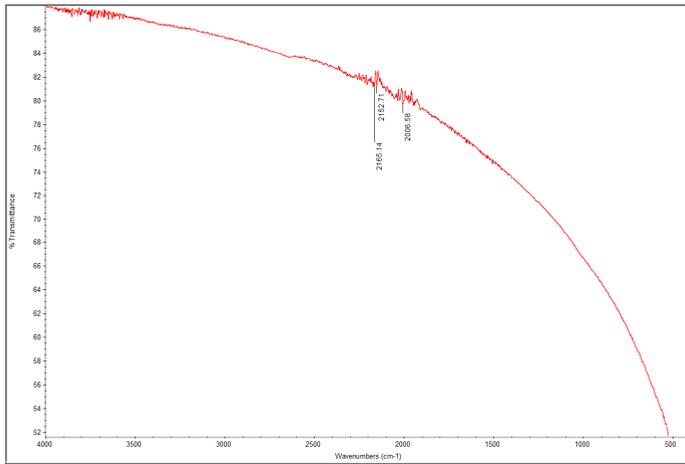
1. Ukuran Butir 20 mesh



2. Ukuran Butir 50 mesh



3. Ukuran butir 100 mesh



BIODATA PENULIS



Muhammad Arif S, pria kelahiran Karanganyar, 03 April 1995, merupakan anak kedua dari pasangan Drs Akhmad djunaedi WSS. dan Dra Dewi Arifah, M.Pd. Penulis memiliki hobi mendaki gunung, camp di pantai dan berkelahi.

Memulai pendidikan formal di TK Negeri 1 Pembina Karanganyar. Pendidikan selanjutnya di MI Muhammadiyah Karanganyar, SMPN 01 Karanganyar, SMAN 01 Karanganyar, dan kemudian melanjutkan studinya di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS) Surabaya. Penulis aktif dalam beberapa kegiatan organisasi kampus sebagai staff BSO Material Techno Club Himpunan Mahasiswa Teknik Material dan Metalurgi (HMMT FTI-ITS) periode 2013/2014 dan Kepala Divisi Event BSO Material Techno Club HMMT FTI-ITS periode 2014/2015. Dalam memulai keprofesiannya, penulis melaksanakan kerja praktek di PT. Holcim Indonesia Tbk dengan studi “Analisis Kegagalan pada komponen Chute 531L-5B1L pada Proses Finish Mill”. Berkat rahmat Allah SWT dan dukungan dari Tim Laboratorium Pengolahan Mineral dan Material ITS penulis dapat menyelesaikan tugas akhir pada bidang Metalurgi Ekstraksi dengan judul “Studi Variasi Ukuran Butir pada Proses Desulfurisasi Kokas Petroleum yang Terkalsinasi”.

E-mail : aggmaterial11@gmail.com

(Halaman ini sengaja dikosongkan)