



ITS
Institut
Teknologi
Sepuluh Nopember

TUGAS AKHIR - TL 141584

**STUDI PENGARUH VARIASI PERBANDINGAN
RASIO MASSA NaOH DENGAN *CALCINATED
PETROLEUM COKE (CPC)* TERHADAP
DERAJAT DESULFURISASI CPC
MENGUNAKAN REAKTOR *ROTARY
AUTOCLAVE***

ORLANDO BANJARNAHOR
NRP. 2713 100 074

Dosen Pembimbing
Sungging Pintowantoro, Ph.D
Fakhreza Abdul, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya
2017



TUGAS AKHIR - TL141584

**STUDI PENGARUH VARIASI PERBANDINGAN
RASIO MASSA NaOH DENGAN *CALCINACED*
PETROLEUM COKE (CPC) TERHADAP
DERAJAT DESULFURISASI CPC
MENGUNAKAN REAKTOR *ROTARY*
*AUTOCLAVE***

Orlando Banjarnahor
NRP 2713 100 074

Dosen Pembimbing :
Sungging Pintowantoro, S.T., M.T., Ph.D.
Fakhreza Abdul, S.T., M.T.

DEPARTEMEN TEKNIK MATERIAL
Fakultas Teknologi Industri
Institut Teknologi Sepuluh Nopember
Surabaya 2017

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



FINAL PROJECT - TL141584

**STUDY ON EFFECT OF VARIOUS MASS RATIO
NaOH WITH *CALCINATED PETROLEUM COKE*
(CPC) ON DESULFURIZATION DEGREE USING
THE *ROTARY AUTOCLAVE* REACTOR**

Orlando Banjarnahor
NRP 2713 100 074

Advisor Lecturer :

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

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

MATERIALS ENGINEERING DEPARTEMENT
Faculty of Industrial Technology
Sepuluh Nopember Institute of Technology
Surabaya 2017

(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**STUDI PENGARUH VARIASI PERBANDINGAN
RASIO MASSA NaOH DENGAN *CALCINATED
PETROLEUM COKE (CPC)* TERHADAP DERAJAT
DESULFURISASI CPC MENGGUNAKAN REAKTOR
*ROTARY AUTOCLAVE***

TUGAS AKHIR

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

Oleh :
ORLANDO BANJARNAHOR
NRP. 2713 100 074

Disetujui oleh Tim Penguji Tugas Akhir :

Sungging Pintowantoro, Ph.D..... (Pembimbing I)

Fakhreza Abdul, S.T., M.T..... (Pembimbing II)



(Halaman ini sengaja dikosongkan)

**STUDI PENGARUH VARIASI PERBANDINGAN
RASIO MASSA NaOH DENGAN *CALCINATED
PETROLEUM COKE (CPC)* TERHADAP DERAJAT
DESULFURISASI CPC MENGGUNAKAN REAKTOR
*ROTARY AUTOCLAVE***

Nama Mahasiswa : Orlando Banjarnahor
NRP : 2713100074
Jurusan : Teknik Material dan
Metalurgi
Dosen Pembimbing : Sungging Pintowantoro,
S.T., M.T., Ph.D.
Fakhreza Abdul, S.T., M.T.

ABSTRAK

Industri pengolahan minyak bumi mentah dapat menghasilkan produk sampingan yang masih bias digunakan untuk keperluan industri lainnya. Salah satu produk sampingan itu adalah *petroleum coke* (kokas). Salah satu jenis *petroleum coke* adalah CPC (*Calcined Petroleum Coke*) yang biasa digunakan sebagai bahan dasar pembuatan anoda dalam industri pemurnian aluminium. Adapun masalah *calcined petroleum coke* hingga saat ini adalah keberadaan unsur sulfur (S) di dalamnya yang dapat membentuk senyawa SO_2/SO_3 yang berbahaya bagi lingkungan. Proses desulfurisasi *calcined petroleum coke* adalah salah satu proses yang diharapkan dapat menekan keberadaan sulfur serendah-rendahnya pada *calcined petroleum coke* agar dapat digunakan. Proses pengurangan kadar sulfur pada CPC dapat dilakukan dengan proses desulfurisasi termal dengan senyawa alkali NaOH padat menggunakan reaktor *rotary autoclave*. Dimana variasi rasio massa yang digunakan dalam penelitian ini, yaitu rasio massa CPC terhadap NaOH antara lain 1:0.5 ; 1:1 ; 1:1.5. Adapun tujuan dari penelitian ini adalah untuk menganalisa pengaruh variasi rasio

massa NaOH terhadap kadar sulfur dan karbon dalam CPC dan terhadap ikatan molekul dalam CPC. Dari proses penelitian diperoleh hasil bahwa penurunan derajat desulfurisasi pada CPC paling tinggi diperoleh saat perbandingan massa CPC dengan NaOH adalah 1;1.5, dimana derajat desulfurisasinya adalah 70.1%. Sedangkan derajat desulfurisasi yang paling rendah terdapat pada perbandingan 1:0.5 yaitu sebesar 61%. Dan pada perbandingan 1:1 derajat desulfurisasinya sebesar 62.3%.

Kata kunci : *calcined petroleum coke, desulfurisasi, rasio massa, NaOH solid, sulfur*

STUDY ON EFFECT OF VARIOUS MASS RATIO NaOH WITH *CALCINATED PETROLEUM COKE (CPC)* ON DESULFURIZATION DEGREE USING THE *ROTARY AUTOCLAVE REACTOR*

Name : Orlando Banjarnahor
NRP : 2713100074
Majors : Material and Metallurgical
Engineering
Advisor Lecturer : Sungging Pintowantoro,
S.T., M.T., Ph.D.
Fakhreza Abdul, S.T., M.T.

ABSTRACT

The crude petroleum processing industry can produce byproducts that can still be used for other industrial purposes. One of the byproducts is *petroleum coke (coke)*. One type of petroleum coke is the CPC (*Calcined Petroleum Coke*) commonly used as an anode manufacturing base in the aluminum refining industry. The problem of calcined petroleum coke to date is the presence of *sulfur (S)* elements in it that can form SO₂ / SO₃ compounds that are harmful to the environment. The calcined petroleum coke desulfurization process is one of the processes which is expected to suppress the presence of sulfur as low as possible in calcined petroleum coke to be used. The process of reducing sulfur content in CPC can be done by thermal desulfurization process with alkali solid NaOH compound using *rotary autoclave reactor*. Where variation of mass ratio used in this research, that is ratio of mass of CPC to NaOH among others 1:0.5 ; 1:1 ; 1:1.5. The purpose of this research is to analyze the effect of variation of NaOH mass ratio to sulfur and carbon content in CPC and to molecular bond in CPC. From the research process, it was found that the

desulfurization increase in the highest CPC was obtained when the ratio of CPC mass to NaOH was 1:1.5, where the desulfurization degree was 70.1%. While the lowest degrees of desulfurization is in the 1:0.5 ratio of 61.0%. And at a ratio of 1:1 degrees of desulfurisation of 62.3%.

Key word : *Calcinaced Petroleum Coke, desulfurization, mass ratio, solid NaOH, sulphur*

KATA PENGANTAR

Puji syukur kehadiran Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya sehingga penulis diberi kesempatan untuk dapat menyelesaikan Tugas Akhir. Tugas Akhir ditujukan untuk memenuhi mata kuliah wajib yang harus diambil oleh mahasiswa Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Fakultas Teknologi Industri Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS). Penulis telah menyelesaikan Laporan Tugas Akhir yang berjudul “**Studi Pengaruh Variasi Perbandingan Rasio Massa NaOH Dengan Calcined Petroleum Coke (CPC) Terhadap Derajat Desulfurisasi CPC Menggunakan Reaktor Rotary Autoclave**”. Pada kesempatan ini penulis ingin berterima kasih juga kepada semua pihak yang telah membantu dalam penyelesaian laporan tugas akhir ini:

1. Orangtua yang ada di rumah, yang selalu memberikan dukungan finansial maupun emosional. Juga kepada kakak dana bang saya yang juga selalu memberikan dukungan semangat dan doa.
2. Bapak Dr. Agung Purniawan, S.T, M.Eng., selaku Ketua Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS.
3. Bapak Sungging Pintowantoro dan pak Fakhreza Abdul selaku dosen pembimbing saya yang membantu dan mengajari serta memberikan saya banyak ilmu selama berada di Lab. Ekstraksi.
4. Ibu Amaliya Rasyida selaku dosen wali saya yang memberikan masukan dan bimbingan kepada saya selama perkuliahan.
5. Seluruh dosen dan karyawan di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi FTI-ITS yang membantu saya selama perkuliahan.
6. Teman-teman angkatan 2013 sebagai teman seperjuangan saya.

7. Sahabat-sahabat terbaik saya PKKTM 2013 yang selalu memberikan dukungan dan kesusahan selama masa perkuliahan saya.
8. *Partner* tugas akhir saya, saudara Anggiat Butar-butar yang menemani dan membantu saya dalam menyelesaikan TA saya ini.
9. Seluruh rekan-rekan Lab. Ekstraksi yang membantu dan mengajari saya.
10. Dan seluruh pihak yang telah memberikan partisipasi dalam Tugas Akhir ini yang belum bias saya sebutkan satu-persatu.

Penulis menyadari bahwa dalam pembuatan laporan ini masih terdapat kekurangan. Oleh karena itu, penulis mengharapkan kritik yang membangun dari pembaca demi perbaikan dan kemajuan bersama. Penulis berharap laporan tugas akhir ini dapat bermanfaat dan dimanfaatkan dengan sebaik-baiknya

Surabaya, Juli 2017

Penulis,
Orlando Banjarnahor

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN.....	v
ABSTRAK.....	vii
ABSTRACT	ix
KATA PENGANTAR.....	xi
DAFTAR ISI.....	xiii
DAFTAR GAMBAR.....	xvii
DAFTAR TABEL.....	xix
BAB I PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Perumusan Masalah.....	6
1.3 Batasan Masalah.....	6
1.4 Tujuan.....	7
BAB II TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Petroleum Coke.....	7
2.1.1 Komposisi Kimia Petroleum Coke.....	8
2.1.2 Unsur Pengotor pada Kokas dan Pengaruhnya.....	10
2.1.3 Kandungan Sulfur pada Fuel	12
2.1.4 Pengaruh Sulfur pada Reaktivitas Kokas dan mekanismenya	14

2.2 Desulfurisasi pada <i>Petroleum Coke</i>	15
2.2.1 Proses Desulfurisasi <i>Petcoke</i>	16
2.2.2 Desulfurisasi <i>Petroleum Coke</i> Menggunakan Kalsinasi Alkali	19
2.3 NaOH (<i>Sodium Hydroxide</i>)	22
2.4 Proses Desulfurisasi Dengan Menggunakan NaOH	23
2.5 Penelitian Sebelumnya	24

BAB III METODOLOGI PENELITIAN 31

3.1 Diagram Alir Penelitian.....	31
3.2 Bahan Penelitian	32
3.3 Peralatan Penelitian	33
3.4 Pelaksanaan Penelitian	39
3.4.1 Preparasi Sampel	39
3.4.2 Penimbangan Massa CPC.....	39
3.4.3 Penambahan NaOH Solid terhadap CPC	40
3.4.4 Proses Pemanasan.....	40
3.4.5 Pencucian.....	40
3.4.6 Pengeringan	40
3.4.7 Karakterisasi.....	40
3.5 Rancangan Penelitian	41

BAB IV ANALISIS DATA DAN PEMBAHASAN	43
4.1 Karakteristik <i>Calcinaced Petroleum Coke</i> (CPC).....	43
4.2 Pengaruh Variasi Perbandingan Massa NaOH dengan . CPC Terhadap Derajat Desulfurisasi	49
4.2.1 Proses Desulfurisasi	49
4.2.2 Hasil Pengujian <i>Energy Dispersive X-Ray (EDAX)</i> ...	51
4.2.3 Hasil Pengujian <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR)</i>	63
 BAB V KESIMPULAN DAN SARAN	 67
5.1 Kesimpulan.....	67
5.1 Saran.....	67
DAFTAR PUSTAKA	xxiv
LAMPIRAN.....	xxv
BIODATA PENULIS	xxxv

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1 Petroleum Coke	8
Gambar 2.2 Jenis kandungan sulfur pada fuel	13
Gambar 2.3 Sifat NaOH.....	23
Gambar 3.1 Diagram alir	31
Gambar 3.2 Petroleum Coke	32
Gambar 3.3 NaOH Solid.....	32
Gambar 3.4 Dmin Water.....	33
Gambar 3.5 Gas LPG.....	33
Gambar 3.6 Reaktor <i>Rotary Autoclave</i>	34
Gambar 3.7 <i>Screener</i>	34
Gambar 3.8 Termokopel	35
Gambar 3.9 Sarung tangan.....	35
Gambar 3.10 Tumbukan	36
Gambar 3.11 Baju <i>safety</i>	36
Gambar 3.12 Kacamata <i>safety</i>	36
Gambar 3.13 Masker.....	37
Gambar 3.14 <i>Glass wol</i>	37
Gambar 3.15 Mesin uji FTIR.....	38
Gambar 3.16 <i>Blower</i>	38
Gambar 3.17 Neraca digital	39
Gambar 4.1 Sampel CPC dengan ukuran 200 mesh	43
Gambar 4.2 Grafik hasil uji FTIR CPC <i>non-treatment</i>	46
Gambar 4.3 Struktur kimia Tiofena	47

Gambar 4.4 Grafik hubungan antara rasio massa CPC : NaOH terhadap persentasi sulfur di dalam <i>petroleum coke</i>	53
Gambar 4.5 Geometri CPC pada variabel perbandingan CPC dengan NaOH adalah (A) 1:1, (B) 1:0.5, (C) 1:1.5.....	56
Gambar 4.6 Endapan yang muncul pada tabung saat proses desulfurisasi	57
Gambar 4.7 Grafik hubungan antara rasio perbandingan massa CPC dengan NaOH terhadap persentase kadar karbon didalam CPC.....	61
Gambar 4.8 Hasil pengujian FTIR CPC dari ketiga variabel rasio massa antara CPC dengan NaOH.....	64

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1 Komposisi unsur-unsur pada <i>petcoke</i>	19
Tabel 2.2 Pengaruh unsur pengotor <i>petcoke</i> pada proses elektrolisis	12
Tabel 2.3 Variasi kadar sulfur pada beberapa fuel	14
Tabel 2.4 Desulfurisasi maksimum <i>petcoke</i> dengan menggunakan beberapa jenis pelarut	18
Tabel 2.5 Keefektifan beberapa proses desulfurisasi	19
Tabel 3.1 Rasio perbandingan massa	40
Tabel 3.2 Rancangan penelitian	41
Tabel 4.1 Hasil uji CPC <i>non-treatment</i>	43
Tabel 4.2 Senyawa kimia yang terdeteksi terdapat pada CPC <i>non-treatment</i>	48
Tabel 4.3 Hasil pengujian EDAX pada CPC	51
Tabel 4.4 Persentase derajat desulfurisasi CPC	59
Tabel 4.5 Persentase kadar karbon (C) di dalam CPC	60
Tabel 4.6 Analisa persentase yield	62
Tabel 4.7 Analisis senyawa kimia yang muncul pada peak pengujian FTIR CPC pada ketiga variabel	65

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

BAB I
PENDAHULUAN

I.1 Latar Belakang

Minyak bumi, gas bumi, mineral alam dan batu-bara adalah sumberdaya alam yang menjadi kekuatan utama perekonomian dan sumber pemasukan terbesar di Indonesia. Perusahaan-perusahaan milik negara seperti PT.Pertamina, PT.Semen Indonesia, PT.INALUM, PT.ANTAM dan lainnya adalah beberapa dari sekian banyak perusahaan yang bergerak di bidang pengolahan sumber daya mineral, minyak dan gas bumi dan yang saat ini menjadi perusahaan “*Power House*” bagi Indonesia karena mampu memberikan pengaruh perekonomian yang besar bagi negara.

Beberapa hasil alam Indonesia ini dapat dimanfaatkan/ dijadikan sebagai bahan baku utama untuk pembangkit listrik, seperti solar (dari olahan minyak bumi) dan batubara. Ada juga sisa dari hasil pengolahan crude oil yaitu Petroleum Coke yang juga dapat dijadikan sebagai pengganti batu-bara untuk bahan bakar pembangkit listrik. Petroleum coke atau juga biasa disebut sebagai kokas yang merupakan hasil akhir penyulingan crude oil memiliki nilai kalori yang lebih tinggi dari batubara. Nilai kalori kokas ini berkisar antara 7,500-8,500kkl/kg. sedangkan nilai kalori untuk batubara berkisar antara 5,00-6,00kkl/kg. Namun kenyataannya harga kokas lebih murah jika dibandingkan dengan harga batubara. (Morten Solvie dkk,2007). Ada beberapa proses produksi petroleum coke yang dapat dilakukan, yaitu delayed coking, coking in a fluidized, dan coking in a fluidized bed with gasification (Salvador, 2003). Proses



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

untuk memproduksi proses petroleum coke tersebut akan berpengaruh terhadap komposisi *petcoke* yang dihasilkan.

Yang menarik perhatian bagi para pengguna petroleum coke adalah kadar pengotor di dalamnya dan struktur fisika dari kokas tersebut. Pengotor tersebut dapat terbentuk dari elemen-elemen yang terikat secara kimia dalam membentuk kokas. Molekul-molekul seperti sulfur, vanadium, dan nikel. Kotoran (impurities) tersebut juga dapat terbentuk dari elemen-elemen yang memang ada di dalam kokas tersebut seperti silikon, besi, natrium, dan kalsium. Salah satu kegunaan petroleum coke yang paling menguntungkan adalah menjadikan *petcoke* sebagai bahan baku utama pembuatan anoda dalam proses elektrolisis aluminium.

Sulfur adalah elemen yang paling umum dijumpai di dalam minyak mentah. Jumlah sulfur dalam petroleum coke sangat diperhatikan bagi para pengguna. Konsentrasi yang tinggi di dalam kokas yang membentuk anoda dapat menyebabkan masalah lingkungan pada produksi anoda karena semua sulfur tersebut dilepaskan dalam bentuk SO_2/SO_3 ke atmosfer.

Proses desulfurisasi yang dilakukan untuk meningkatkan kemurnian kokas yang dihasilkan dan mengurangi kadar sulfur dalam kokas hingga mencapai kurang dari 1%. Ada beberapa penelitian yang telah dilakukan dalam skala lab. Diantaranya adalah penelitian yang dilakukan pada tahun 2015 oleh

M.Asnawi yang 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



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

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. Pada tahun 2016, Mardhyanto melakukan penelitian desulfurisasi petroleum coke menggunakan reaktor rotary autoclave dengan variabel temperatur. Dari penelitian tersebut di dapatkan bahwa semakin meningkatnya temperature kerja yang di gunakan dalam proses desulfurisasi, kadar sulfur pada petroleum coke semakin kecil. Variabel temperatur pada penelitian ini adalah 700°C, 800°C, dan 900°C dimana temperatur optimum dengan derajat desulfurisasi tertinggi adalah 900°C yakni sebesar 58,1%. Pada tahun 2016, Ruth Yuliana Palupi melakukan penelitian desulfurisasi petroleum coke menggunakan reaktro rotary autoclave dengan variabel molaritas NaOH. Dari penelitian ini



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

didapatkan bahwa semakin tinggi molaritas NaOH dalam perendaman Calcined Petroleum Coke pada proses desulfurisasi, kemampuan untuk desulfurisasi semakin meningkat. Variabel molaritas yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2,5 M ; 3 M ; 3,5 M dimana derajat desulfurisasi tertinggi menggunakan NaOH 3,5 M. Pada tahun 2016, Ramadhan Putra Narindra juga melakukan penelitian dengan variasi mol Ca terhadap S pada kadar sulfur dalam kokas. Dimana rasio mol Ca terhadap S antara lain 1:0.5 ; 1:1 ; 1:1.5. Pemanasan yang dilakukan pada temperature 900⁰C dan selama 6 jam. Dari penelitian yang dihasilkan didapatkan kesimpulan bahwa semakin tinggi kadar CaCO₃ yang diberikan maka derajat desulfurisasi dan kadar karbon pada kokas akan semakin rendah. Berdasarkan hasil dari penelitian-penelitian sebelumnya tersebut, maka perlu dilakukan penelitian lebih lanjut untuk memaksimalkan derajat desulfurisasi pada kokas dengan mengubah beberapa variable yang diujikan. Salah satunya adalah pada penelitian. Penelitian ini menggunakan NaOH solid sebagai katalis agen dimana *mixing process* dilakukan secara manual dan variasinya berada pada rasio perbandingan massa NaOH yang diberikan (antara lain CPC berbanding NaOH adalah 1:0.5 ; 1:1 ; 1:1.5) dengan temperatur pemanasan adala 550⁰C. Diharapkan nantinya melalui proses ini akan dihasilkan CPC dengan kadar sulfur yang paling rendah (<1%).

I.2 Perumusan Masalah

Rumusan masalah yang dibahas dalam penelitian tugas akhir ini, sebagaimana yang telah di jelaskan pada latar belakang di atas antara lain:



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

1. Bagaimana pengaruh variasi rasio massa NaOH terhadap kadar sulfur dan kadar karbon dalam *Calcinaced Petroleum Coke (CPC)*?
2. Bagaimana pengaruh variasi rasio massa NaOH terhadap ikatan molekul dalam *Calcinaced Petroleum Coke*?

I.3 Batasan Masalah

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

1. Ukuran *Calcinaced Petroleum Coke (CPC)* dianggap homogeny untuk semua proses.
2. Tabung reactor dianggap vakum saat *running process*.
3. Kadar sulfur (S) dalam CPC dianggap homogen.
4. Kadar karbon (C) dalam CPC dianggap homogen.
5. Lingkungan dianggap tidak berpengaruh saat *running process*.
6. Pengaruh kelembaban dalam blast burner diabaikan.
7. Hilangnya massa petroleum coke saat proses preparasi sampel (pencucian, penyaringan, dan pengambilan) dari dalam tabung reaktor diabaikan.
8. Kinerja serta kondisi alat dianggap sama untuk semua proses.

I.4 Tujuan

Adapun tujuan yang dilaksanakan pada penelitian ini antara lain:

1. Menganalisa pengaruh variasi rasio massa NaOH terhadap kadar sulfur (S) dan kadar karbon (C) dalam *Calcinaced Petroleum Coke (CPC)*.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

2. Menganalisa pengaruh variasi rasio massa NaOH terhadap ikatan molekul dalam *Calcinaced Petroleum Coke*.

I.5 Manfaat Penelitian

Adapun manfaat yang didapatkan dari penelitian ini adalah memberikan gambaran perbandingan rasio massa yang tepat antara NaOH sebagai katalis dalam proses desulfurisasi *Calcinaced Petroleum Coke (CPC)* untuk menghasilkan CPC dengan kadar sulfur yang paling sedikit tanpa menghilangkan aspek keekonomisan dan efisiensi proses.



BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 Petroleum Coke

Petroleum coke (Petcoke) adalah produk sampingan dari penyulingan minyak. Petcoke dikenal juga dengan sebutan kokas yang awalnya adalah karbon residu padat terkonsentrasi yang tertinggal setelah proses pemurnian dan telah dikonversi sebagian besar menjadi minyak dan bahan bakar cair berharga lainnya seperti bensin dan solar.

Petcoke adalah bahan bakar kotor. Selain memiliki kandungan karbon yang sangat tinggi (lebih dari 90 persen) banyak kotoran di pasir asphalt yang terkonsentrasi di dalam petcoke yang dihasilkan dari proses pemurnian minyak tersebut. Banyak dari sulfur non-volatile dalam minyak mentah yang tetap terdapat di petcoke sebagai komponen anorganik non-volatile dan logam berat lainnya, seperti nikel dan vanadium. Produk-produk sampingan ini dapat berdampak bagi kerusakan lingkungan.

Petcoke hasil diproduksi dari proses pemurnian minyak disebut sebagai Green Coke. Green coke ini dapat digunakan secara langsung sebagai bahan bakar tambahan dan umumnya dicampur dengan batubara sebagai bahan bakar pembangkit listrik dan boiler industri lainnya seperti pada pabrik semen, pabrik kaca dan pabrik kertas. Green Coke ini dapat diproses lebih lanjut untuk Calcined Petroleum Coke (CPC). Pemanasan green coke di dalam rotary kiln pada temperatur yang sangat tinggi sekitar 2200-2500°F (1200-1350°C) akan menghilangkan kelembaban, mengurangi *volatile matter*, dan meningkatkan densitas coke. Produk yang dihasilkan



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

(CPC) yang memiliki kadar karbon murni akan memiliki konduktivitas listrik yang sangat tinggi juga. Hal ini menjadi dasar produk coke yang terkalsinasi ini digunakan sebagai bahan untuk anoda dalam industri peleburan aluminium. Sekitar 75 persen dari petcoke diproduksi saat ini digunakan sebagai bahan bakar sedangkan sisanya umumnya baik yang terkalsinasi digunakan dalam industri aluminium atau digunakan sebagai kokas metalurgi dalam pembuatan baja. (Stockman, dkk, 2013)



Gambar 2.1 *Petroleum coke* (<http://indiamar.com>)

2.1.1 Komposisi Kimia Petroleum Coke

Unsur utama pada petcoke adalah karbon (C). secara lebih rinci, komposisi unsur-unsur penyusun petcoke tergantung pada komposisi dari petroleum yang diolah dan digunakan di fasilitas pemurnian. Pengotor pada petcoke (unsur *non-elemental carboneous*) termasuk beberapa residu hidrokarbon yang tersisa dari proses pemurnian minyak bumi, seperti elemen-elemen nitrogen (N), sulfur (S), nikel (Ni), vanadium (V) dan unsur logam berat lainnya. Tabel 2.1 menunjukkan persentase massa



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

beberapa unsur pengotor yang terdapat pada green coke dan calcinaced coke.

Tabel 2.1 Komposisi unsur-unsur pada petcoke (Andrews, dkk, 2013)

Composition	Green (%)	Calcinaced (%)
Carbon	89.58-91.80	98.40
Hydrogen	3.71-5.04	0.14
Oxygen	1.30-2.14	0.02
Nitrogen	0.95-1.20	0.22
Sulfur	1.29-3.42	1.20
Ash (icluding heavy mrtals such as nickel and vanadium)	0.19-0.35	0.35
Carbon-Hydrogen Ratio	18:1-24:1	910:1

Klasifikasi Petcoke

“Green coke,” akan diberikan perlakuan termal untuk menghilangkan pengotor-pengotor yang terdapat pada senyawa hidrokarbon (*volatile matter*) untuk meningkatkan persentasi elemen karbon pada petcoke. Proses termal tersebut akan menurunkan potensi hadirnya pengotor pada percoke. Berdasarkan temperatur operasi proses termal, lama waktu proses termal, dan kualitas minyak mentah sebagai bahan baku, akan ada beberapa klasifikasi petcoke yang terbentuk, antara lain:

- *Sponge coke*, adalah jenis yang paling umum dijumpai pada petcoke yang sering digunakan sebagai bahan bakar solid.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

- *Needle coke*, coke premium-grade dibuat dari bahan baku minyak bumi khusus, digunakan dalam pembuatan elektroda grafit berkualitas tinggi untuk industri baja.
- *Shot coke*, dihasilkan dari bahan baku *heavy petroleum*, digunakan sebagai bahan bakar, namun kurang diinginkan dibandingkan dengan sponge coke.
- *Purge coke*, diproduksi dari flexi-coking dan digunakan sebagai bahan bakar pada boiler.
- *Catalys coke*, karbon diendapkan pada katalis, yang digunakan dalam berbagai proses pemurnian dan digunakan sebagai bahan bakar dalam proses pemurnian.

(Andrews, dkk, 2013)

2.1.2 Unsur Pengotor Pada Kokas dan Pengaruhnya

Kualitas dan bahan-bahan dari green coke sangat erat hubungannya dengan sumber bahan mentah dan proses pemasakan kokas. Yang menarik perhatian bagi para pengguna petroleum coke adalah kadar pengotor di dalamnya dan struktur fisika dari kokas tersebut. Pengotor tersebut dapat terbentuk dari elemen-elemen yang terikat secara kimia dalam membentuk kokas. Molekul-molekul seperti sulfur, vanadium, dan nikel. Pengotor (*impurities*) tersebut juga dapat terbentuk dari elemen-elemen yang memang ada di dalam kokas tersebut seperti silikon, besi, natrium, dan kalsium.

1. **Sulfur** : adalah elemen yang paling umum dijumpai di dalam minyak mentah. Jumlah sulfur dalam petroleum coke sangat diperhatikan bagi para pengguna. Konsentrasi yang tinggi di dalam kokas yang membentuk anoda dapat menyebabkan masalah lingkungan pada



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

produksi anoda karena semua sulfur tersebut dilepaskan dalam bentuk SO_2/SO_3 ke atmosfer.

2. **Vanadium** : terkandung didalam minyak mentah dan residunya hampir secara kuantitatif ditemukan sebagai senyawa kompleks purin di dalam kokas. Jumlah vanadium yang ada sangat diperhatikan dalam pembuatan anoda karena konsentrasi yang tinggi meningkatkan reaktivitas udara pada anoda. Dalam produksi aluminium (proses peleburan) vanadium dikurangi dan ditemukan sebagai pengotor pada logam tersebut.
3. **Nikel** : terkandung di dalam minyak mentah dan seperti vanadium hampir secara kuantitatif dapat ditemukan di dalam kokas. Layaknya vanadium, nikel akan berakhir di dalam aluminium.
4. **Natrium** : terjadi sebagai kontaminan dalam produksi minyak mentah. Jika ini tidak dihilangkan maka natrium akan berakhir di dalam kokas. Sodium (natrium) memiliki dampak terhadap reaktifitas karboksi dari anoda.
5. **Besi** : terjadi sebagai kontaminan yang masuk kedalamnya dan seperti vanadium dan nikel yang akan berakhir sebagai pengotor dalam aluminium.
6. **Kalsium** : muncul sebagai senyawa organik maupun anorganik. Senyawa anorganik ada dalam bentuk CaCl_2 , CaCO_3 dan CaSO_4 , sementara senyawa organik Ca terikat kepada asam naftenik dan asam fenolik. Ca memiliki dampak negatif terhadap reaktifitas CO_2 dari kokas.

Unsur-unsur di dalam petcoke pada penggunaannya sebagai anoda pada proses elektrolisis aluminium, dapat mempengaruhi kinerja anoda dalam proses tersebut. Pengaruhnya dapat dilihat pada Tabel 2.2 berikut :

(Baruah, 2007)



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Tabel 2.2 Pengaruh unsur pengotor petcoke pada proses elektrolisis (Andrews, dkk, 2013)

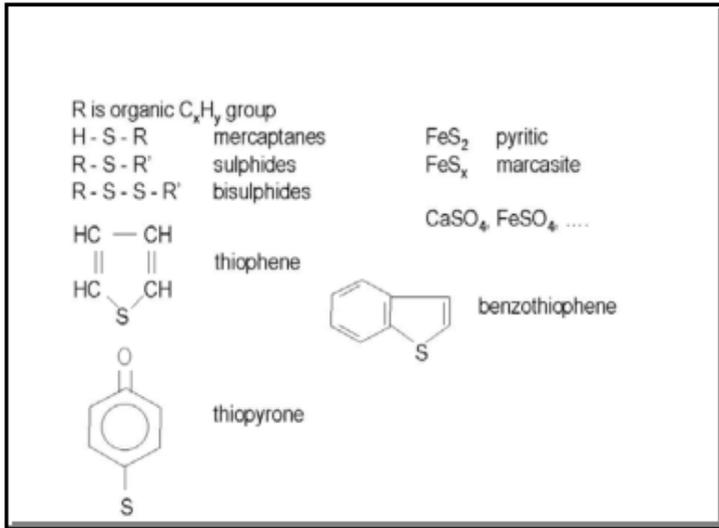
Element	Typ. Values	Metal Quality	Anodes Consumption /Energy Consumption	Current Efficiency	Pollution
S %	0.5-3.5				o
H %	0.05-0.10				o
Si ppm	50-250	o			
Fe ppm	50-400	o			
Ti ppm	5-10	o			
Pb ppm	1-10	o			o
Ni ppm	50-220	o	o		
V ppm	30-350	o	o	o	
Na ppm	30-120		o		
K ppm	5-10		o		
Ca ppm	20-100		o		
P ppm	1-10			o	

2.1.3 Kandungan Sulfur pada Fuel

Dalam bahan bakar fosil padat, seperti batubara peringkat dari bara coklat dan lignites hingga antrasit, gambut, serpih minyak dll, sulfur hadir dalam dua bentuk anorganik, yaitu pirit sulfur (FeS_2), dan sulfat (Na_2SO_4 , CaSO_4 , FeSO) dan belerang organik. Sulfur organik terikat dalam bahan bakar ini sebagai sulfida, mercaptanes, bisulphides, thiophenes, thiopyrones dll. Sulfida ini juga ditemukan di dalam minyak dan bahan bakar berat yang dimurnikan. Gas alam dalam bahan bakar gas baku dari proses gasifikasi sulfur umumnya hadir sebagai hidrogen sulfida (HS) dan karbonil sulfida (COS).



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS



Gambar 2.2 Jenis kandungan sulfur pada fuel (Kipinen, dkk, 2004)

Biomassa bahan bakar seperti limbah kayu, jerami, ampas tebu (residual dari pengolahan) dan *crops energy* (Salix, miskantus, dll) mengandung jumlah sulfur yang sangat kecil. Nilai-nilai khas untuk kandungan sulfur dari berbagai bahan bakar diberikan dalam Gambar 2.3.

(Kilpinen, dkk, 2004)



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Tabel 2.3 Variasi kadar sulfur pada beberapa fuel.

Fossil Fuels		Biomasses & waste derived fuels	
Coal	0.2-5	Wood	<0.1
		Bark	<2
Oil	1-4	Straw	~0.2
Natural Gas	0-10		
Light fuel oil	<0.5	Sewage sludge	~0.2
Heavy fuel oil	<5	Car tyre scrap	~2
		Municipal solid waste	0.1-1
		Revuse derived fuel	0.1-1
Peat	<1	Packaging derived fuel	~0.2
		Auto shredder residu	~0.3
Petroleum Coke "petcoke"	~5	Leather waste	1-2
Estonian oil shale	~2		
Orimulsion™	~4	Black liquoror solids	~5

2.1.4 Pengaruh Sulfur pada Reaktifitas Kokas dan Mekanismenya

Beberapa penelitian telah dilakukan untuk mengetahui pengaruh kadar sulfur pada kereaktifan kokas (coke). Salah satunya adalah penelitian yang dilakukan oleh Xiao dkk pada tahun 2014. Pengaruh kadar sulfur pada reaktifitas petroleum coke diselidiki dengan cara mensimulasikan petroleum coke dengan *low-impurities pitch coke* dan pendopongan pengotor. Dan mekanismenya dapat



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

diketahui dengan metode pengujian X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) dan Energy Dispersive Spectrometer (EDS). Dari hasil penelitian yang dilakukan, diperoleh hasil bahwa sulfur menjadi katalisis yang kuat pada udara dan CO₂ yang ada di dalam coke pada situasi tidak ada pengotor yang lain yang terdapat di dalam coke. Sulfur juga memiliki efek yang kecil pada perubahan struktur kristalin coke. Hal ini dapat dispekulasikan bahwa efek katalisasi sulfur pada reaktivitas udara dan CO₂ di dalam coke dapat direalisasikan berdasarkan mekanisme.

(Xiao, dkk, 2014)

2.2 Desulfurisasi pada Petroleum Coke

Proses desulfurisasi adalah suatu proses penghilangan/pengurangan unsur sulfur (S) dalam suatu senyawa. Proses desulfurisasi pada petcoke/kokas mencakup desorpsi kehadiran unsur sulfur yang terdapat pada pori-pori kokas atau pada area permukaan kokas, dan partisi dan penghilangan unsur belerang yang melekat pada rangka karbon aromatik. Untuk menghilangkan unsur sulfur dalam kategori pertama, pemurnian dengan perlakuan termal pada temperatur kurang dari 1100 K umumnya dapat dilakukan. Perlakuan lain yang dapat dilakukan adalah dengan penggunaan bahan kimia untuk menghilangkan belerang yang menempel pada rangka karbon, terutama dalam kasus belerang thiophenic yang jauh lebih stabil daripada senyawa sulfur organik lainnya dan karena lebih sulit untuk dihilangkan. Hal ini memperjelas mengapa desulfurisasi efektif petcoke, melibatkan seperti halnya pecahnya *thiophenes*, tidak sesederhana proses sebagaimana yang diinginkan. *Thiophenes* hadir dalam jumlah yang besar pada



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

petcoke. Namun di sisi lain, *thiophenes* jauh lebih stabil secara kimia daripada unsur isologs aromatik, dan akan selalu mungkin untuk menemukan senyawa yang bereaksi lebih mudah dengan *thiophenes* daripada dengan senyawa aromatik lainnya pada struktur kokas dan hal ini penting untuk diketahui dalam proses desulfurisasi kokas.

2.2.1 Proses Desulfurisasi Petcoke

Telah banyak penelitian yang dilakukan dalam hal proses desulfurisasi petroleum coke, namun industri komersial proses desulfurisasi petcoke belum ada. Hal ini terjadi diduga karena secara teoritis, termodinamika dan kinetik, studi ini tidak mungkin karena kurangnya data penting pada sifat obligasi S-C, perubahan energi bebas (AG) daripada proses ini, cara serta kecepatan dari *sulfur replacement*. Selain itu, beberapa faktor penting seperti struktur coke dan porositas mengalami perubahan signifikan selama proses desulfurisasi, sebuah fakta yang juga memperumit proses ini. Berikut adalah beberapa proses yang bisa dilakukan pada desulfurisasi petcoke.

Solvent Extraction. Proses ini memberikan pendekatan secara sederhana dari proses desulfurisasi petcoke jika hal itu mungkin untuk secara selektif melarutkan senyawa sulfur organik yang ada dalam coke. Sebagai bahan struktur kimia yang sama lebih mungkin untuk saling larut dalam satu sama lain, senyawa aromatik dan setara dapat digunakan sebagai pelarut. Pengalaman dengan batubara menunjukkan bahwa asam organik lemah seperti fenol dan nitrobenzene lebih efektif daripada pelarut organik lainnya. Ini dapat digunakan untuk melarutkan sulfida dan disulfida dan mungkin beberapa *thiophenes* juga. Proses desulfurisasi dengan



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

menggunakan pelarut ini dilakukan dengan menggunakan alat *soxhlet extractor*. Ukuran butir petcoke yang akan didesulfurisasi akan sangat berpengaruh pada proses ini, dimana semakin kecil ukuran butir, maka proses desulfurisasi yang terjadi akan semakin baik.

Thermal Desulphurization. Dengan desulfurisasi termal berarti proses di mana petcoke dalam keadaan statis dipanaskan di bawah tekanan atmosfer dalam suasana inert untuk temperatur tertentu dan kemudian di *holding* pada temperatur tertentu dan waktu tertentu. Proses ini adalah proses yang saat ini yang paling maksimal untuk dilakukan.

Oxidative Desulphurization. Penggunaan gas pengoksidasi selama proses desulfurisasi secara thermal dapat mengurangi keberadaan unsur sulfur. Hal ini juga dapat berdampak pada penurunan massa pada petcoke dan akan meningkatkan porositas. Pemanasan yang disertai keberadaan gas CO_2 akan menghambat proses desulfurisasi. Dari penelitian yang dilakukan, semakin tinggi temperatur pada proses ini, maka derajat desulfurisasi akan meningkat, tetapi *yield strength* dari petcoke akan menurun.

Perlakuan dengan Gas Hidrokarbon. Kebanyakan penelitian dalam skala laboratorium menunjukkan bahwa penghilangan unsur belerang dapat diinduksi pada temperatur tinggi dengan pencairan terlebih dahulu petcoke panas dengan gas hidrokarbon dengan berat molekular rendah. Gas ini digunakan untuk membebaskan hidrogen, yang nantinya akan membantu terjadinya proses desulfurisasi, sedangkan karbon yang tersimpan dalam pori-pori arang meningkat sehingga kepadatan kokas juga meningkat.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Perlakuan dengan Senyawa Logam Alkali. Coke dapat didesulfurisasi oleh perlakuan dengan senyawa logam alkali. Lebih dari 98% sulfur dapat direduksi menggunakan NaOH. Senyawa lain dapat juga digunakan dengan berbagai tingkat keberhasilan. Teknik yang berbeda yang diusulkan dalam rangka meningkatkan efisiensi desulfurisasi termasuk preactivating kokas dengan fluidisasi dengan udara atau uap atau mengekspos sampel coke dengan radiasi microwave. Kelemahan utama dari proses ini adalah konsumsi dalam jumlah besar senyawa alkali. Kehadiran senyawa logam alkali di kokas yang telah didesulfurisasi juga masih dapat ditemukan.

(Kumar, dkk, 1996)



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Tabel 2.4 Desulfurisasi maksimum petcoke dengan menggunakan beberapa jenis pelarut. (Badie, dkk, 1997)

Solvent	Max. Desulf, %
o-chlorophenol	20
Pyridine	19
Aqua regia	14
Phenol	14
Furfural	14
Chlorex	13
Naphthalene	13
p-cresol	9
Xylene	9
Benzene	7
Nitrobenzene	7
Ethanolamine	6
Toluene	5
Acetone	2
CCl ₄	1



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Tabel 2.5 Keefektifan beberapa proses desulfurisasi (Badie, dkk, 1997)

Process	Temp. K	Desulf. %
Heating in sulphur-bearing gas	1810	84
Heating with effluent gas recirculation	1770	90
Heating in steam	1770	87
Thermal treatment	1670-1770	89-96
Simple HDS	1570	92
Treatment with unsaturated hydrocarbon gases	1370-1470	92-94
Preoxidation + treatment with methane	1200	90
Treatment with Na ₂ CO ₃ or K ₂ CO ₃	1170	93
HDS at high pressure	1070	87
Treatment with NaOH	870-1030	98
HDS of coke preoxidized at ~610 K	1030	87
HDS with NaOH impregnation	1020	86
Treatment with KOH	920	97
HDS in a fluidized bed	870	88

2.2.2 Desulfurisasi Petroleum Coke Menggunakan Kalsinasi Alkali

Pada tahun 2014, Wang dkk melakukan penelitian tentang desulfurisasi petroleum coke via alkali kalsinasi. Dimana sampel petcoke yang digunakan berasal dari Jinan



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Petroleum Coke Company, China. Sampel ini kemudian dikeringkan di dalam oven, dan reduksi ukurannya menggunakan *ball-mill* dan diayak. Lima gram sampel yang dipilih dalam setiap percobaan. Sampel yang terpilih dicampur dengan NaOH padat, kemudian dimasukkan ke dalam *Muffle stove* kemudian dipanaskan pada temperatur yang telah ditentukan selama waktu tertentu. Campuran petcoke dan NaOH yang telah dikalsinasi direndam dalam air deioned, dilarutkan, disaring dan dibilas. Sampel kemudian disaring dan di uji untuk mengetahui kandungan sulfur setelah dikeringkan. Sulfur konstituen diukur dengan alat *ZDL8 ZDL8 automatic sulfur measurement instrument*.

Dari penelitian yang dilakukan ada beberapa hal yang menjadi fokus utama, hasil dan diskusi, antara lain :

1. Pengaruh waktu reaksi terhadap laju desulfurisasi
Rasio desulfurisasi meningkat dengan waktu reaksi. Tampak reaksi dari kokas minyak bumi dan pendekatan alkali ekuilibrium hampir 120 menit. Oleh karena itu, rasio yang lebih tinggi dari alkali untuk kokas minyak bumi diperlukan jika rasio desulfurisasi akan ditingkatkan. Desulfurisasi sampai ke 98,2% di 2 jam di bawah kondisi bahwa rasio massa alkali untuk kokas adalah 2: 1 dan kandungan sulfur pada residu menjadi 0,02%. Kokas minyak bumi setelah perlakuan memiliki kualitas yang baik dan kandungan sulfurnya rendah (<0,5%).
2. Pengaruh rasio massa alkali kepada petcoke terhadap rasio desulfurisasi
Rasio desulfurisasi meningkat seiring dengan peningkatan rasio massa alkali / kokas dari 49,4% menjadi 98,4% di atmosfer udara (kurva 1). Kurva 2



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

pada gambar juga menunjukkan kecenderungan coincident dengan kurva 1 bahkan dalam suasana inert, yang menunjukkan mekanisme dimana penghilangan sulfur sebagian besar terjadi pada reaksi alkali dengan konstituen sulfur daripada oksidasi sulfur oleh udara meskipun tampak bahwa oksidasi sulfur juga dapat meningkatkan rasio desulfurisasi yang cukup signifikan dalam kasus yang sama.

3. Pengaruh temperatur proses pada rasio desulfurisasi
Rasio desulfurisasi naik hingga 98,1% lebih cepat pada 500°C daripada saat temperatur 100°C yaitu 25,3% dengan waktu proses selama 2 jam pada masing-masing temperatur. Temperatur didih NaOH adalah 318°C. Bila temperatur lebih tinggi dari 318 °C, laju reaksi menjadi lebih cepat. Oleh karena itu, tidak mengherankan bahwa ada peningkatan tajam dari rasio desulfurisasi antara 300°C dan 400°C. Petroleum Coke dengan kurang dari 0,1% sulfur adalah petcoke dengan kualitas kelas pertama. 500°C adalah temperatur yang tepat digunakan untuk menghasilkan petcoke dengan kandungan sulfur setelah kalsinasi menggunakan alkali yang hanya 0,016%, dan tidak terjadi sintering selama proses tersebut karena temperatur juga dalam kategori tidak terlalu tinggi.
(Wang, dkk, 2014)

2.3 NaOH (Sodium Hydroxide)

Natrium hidroksida berasal dari natrium karbonat, yang sebelumnya bernama "soda kaustik". Di Mesir Kuno, natrium karbonat sudah dicampur dengan larutan kapur untuk synthesize alkali: ion hidroksida OH^- dengan ion natrium Na^+ .



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Saat ini, beberapa proses dikembangkan untuk proses synthesizing itu, yang salah satunya adalah proses Solvay pada tahun 1861. Hari ini, natrium hidroksida sebagian besar diproduksi dengan cara elektrolisis dari larutan natrium klorida. Natrium hidroksida murni berbentuk padatan putih. NaOH ini transparan (translucent) dan sangat higroskopik (memiliki kemampuan untuk menarik/menyerap dan menahan molekul air). Mudah bereaksi dengan air dari udara atau dari permukaan basah (fenomena dari deliquescence). Melarutkan soda kaustik dalam air bisa disertai dengan pelepasan panas. Natrium hidroksida kebanyakan dipasarkan dalam bentuk chip, serpihan, butiran dan balok dan juga dalam bentuk larutan. Berikut adalah data sifat dari NaOH.

Tabel 2.6 Sifat NaOH (Prevor, 2011)

Molar mass	40g.mol ⁻¹
Boiling point	1390°C
Melting point	318°C
Vapour pressure	0,13 kPa at 739°C 2,67 kPa at 953°C 13,3 kPa at 1111°C 53,3 kPa at 1286°C
Specific gravity	2,13
Solubility in Water (20°C)	109 g/100mL
VME⁽³⁾	2 mg/m ³⁽⁴⁾
PEL (TWA)⁽⁵⁾	2 mg/m ³
STEL (TWA)⁽⁶⁾	-

Natrium hidroksida adalah alkali (basa kuat) karena terdisosiasi sepenuhnya dalam lingkungan yang berair dan akan melepaskan ion OH⁻.



2.4 Proses Desulfurisasi dengan Menggunakan NaOH

NaOH merupakan aspek penting dalam proses desulfurisasi dalam hal ini NaOH berperan sebagai katalis. Pengaruh Na dalam proses desulfurisasi juga membantu untuk mengikat sulfur yang ada disaat H₂S berikatan dalam fase gas. Na₂S akan berikatan dalam fase padatan yang terbentuk dari hasil endapan. Endapan Na₂S terbentuk oleh hasil dari proses hidrodessulfurisasi. Ikatan Na – S ini kemungkinan akan menghasilkan pengotor pada kokas. Hidrogen pada NaOH dapat menyebar dan bereaksi dengan sulfur membentuk H₂S.



Karena pori-pori kokas tertutup, H₂S sulit untuk berdifusi keluar. 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 H₂S. 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 : (dilihat dari persamaan reaksi diatas). Berdasarkan gugus di atas



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

memungkinkan bahwa NaOH yang dihasilkan secara in-situ bisa membantu dalam meningkatkan proses desulfurisasi.

(Linda, dkk, 1982)

2.5 Penelitian Sebelumnya

Untuk mendasari variabel apa yang perlu di ubah untuk mendapatkan *Calcinaced Petroleum Coke (CPC)* yang memiliki kadar sulfur (S) yang paling kecil, maka diperlukan evaluasi dari penelitian-penelitian yang terlebih dahulu sudah dilakukan.

Beberapa penelitian yang telah dilakukan untuk memaksimalkan proses desulfurisasi antara lain dengan memfariasikan ukuran butir pada CPC. Wang, dkk pada tahun 2014 melakukan penelitian terhadap derajat desulfurisasi petroleum coke. Desulfurisasi yang dilakukan dengan menggunakan NaOH padat sebagai alkali. Dengan perbandingan rasio massa *petcoke* terhadap NaOH adalah 2:1. dimana temperatur pemanasan yang digunakan sebesar 500°C dan waktu pemanasan selama 2 jam. Pengujian dilakukan dengan menggunakan alat 2DL8 automatic Sulfur Measurement. Kesimpulan yang dihasilkan dari pengujian yang dilakukan Wang, dkk adalah waktu reaksi yang dilakukan selama proses pemanasan yang semakin meningkat, akan meningkatkan derajat desulfurisasi. peningkatan rasio massa alkali juga berpengaruh dimana semakin banyak alkali yang digunakan, maka derajat desulfurisasi semakin meningkat. dari penelitian yang dilakukan didapatkan derajat desulfurisasi yang dihasilkan sebesar 98.1% dan kadar sulfur 0.02%.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Peningkatan temperatur juga meningkatkan derajat desulfurisasi dan Wang mengatakan akan mungkin mendapatkan hasil pengujian yang sama saat rasio alkali dikurangi. Lee, dkk juga melakukan penelitian terhadap derajat desulfurisasi kokas. Petroleum coke yang digunakan berukuran 4x12 mesh dimana sampel dikeringkan di dalam oven selama 12 jam. Sedangkan alkali yang digunakan adalah KOH dan NaOH dalam fasa cair dengan perbandingan massa antara alkali dengan petcoke adalah 1 : 4. dengan temperatur pemanasan sebesar 400-600°C selama 1-2 jam di dalam furnace dengan kecepatan putar 50 rpm. dari pengujian akan didapatkan produk berupa solid coke dan alkali. pengujian menggunakan alat LECO (SC-432-DR) dan FTIR. kadar sulfur awal (sampel) adalah 6.35%. dari hasil analisa pengujian didapatkan hasil pada temperatur 500-550°C adalah temperatur removal rate sulfur yang paling maksimal. Dimana derajat desulfurisasi yang diperoleh mencapai 99.5% dan persentase sulfur dalam coke adalah 0.031%. Sedangkan untuk alkali NaOH adalah alkali yang paling maksimal dalam hal removal unsur sulfur dan KOH lebih efektif digunakan untuk meningkatkan surface area. dan ikatan kimia yang paling banyak ditemui adalah C-O-C dan -OH.

Xiao, dkk juga melakukan penelitian yang sama. Pada pengujian yang dilakukan, ukuran petroleum coke yang digunakan adalah sebesar 0.1 mm dengan massa 3 gram setiap sampel. Pengujian dilakukan dengan mengalirkan gas amonia dengan kecepatan 50 liter/jam dengan heating rate sebesar 7°C/min didalam vakum furnace. temperatur pengujian yang digunakan adalah 700,800,900, dan 1000°C. hasil yang diperoleh adalah pada temperatur

BAB II TINJAUAN PUSTAKA



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

800°C dalam temperatur dengan derajat desulfurisasi yang paling maksimal. yaitu sebesar 86%. hal ini membuktikan bahwa pada proses desulfurisasi dengan menggunakan amonia sebagai katalis reduksi unsur sulfur dalam petcoke, temperatur yang tinggi tidak menghasilkan derajat desulfurisasi yang maksimal. derajat desulfurisasi yang paling maksimal ditemukan pada temperatur tertentu, yaitu 800°C.

Dari hasil penelitian oleh Arif pada tahun 2015 maka diperoleh kesimpulan bahwa semakin kecil ukuran butir *calcinace petroleum coke* yang digunakan dalam proses desulfurisasi, maka penurunan kadar sulfur akan semakin meningkat. Asnawi pada tahun 2015 juga melakukan penelitian dengan menggunakan reaktor kecil. Dari hasil penelitian didapatkan kesimpulan bahwa semakin meningkat temperatur kerja yang digunakan dalam proses desulfurisasi, maka kadar sulfur pada CPC akan semakin berkurang. Mardhyanto pada tahun 2016 juga melakukan penelitian dengan variasi pada temperatur pemanasan. Hasil dari penelitian ini juga dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi temperatur pemanasan CPC pada proses desulfurisasi, maka kemampuan desulfurisasi pada CPC tersebut semakin meningkat.

Ditahun yang sama juga Ruth melakukan penelitian dengan variasi molaritas NaOH sebagai katalis pada proses desulfurisasi. Dari hasil penelitiannya didapati kesimpulan bahwa semakin tinggi molaritas NaOH pada perendaman calcined petroleum coke pada proses desulfurisasi, kemampuan desulfurisasi pada calcined petroleum coke semakin meningkat. Berdasarkan penelitian, persentase sulfur dan derajat desulfurisasi



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

tertinggi adalah perendaman NaOH 3,5M pada calcined petroleum coke.

Peneliti refrensi yang terakhir adalah Wira yang pada tahun 2015 melakukan penelitian dengan variabel waktu holding pada temperatur 1300⁰ C dan didapatkan kesimpulan bahwa semakin lama waktu holding, maka penurunan kadar sulfur terhadap CPC akan semakin meningkat.

Berdasarkan dari penelitian-penelitian sebelumnya, variasi terhadap perbandingan rasio massa antara katalis (NaOH) dengan CPC belum pernah dilakukan. Mungkin saja dari penelitian dengan variasi ini dapat dihasilkan kadar sulfur pada CPC yang lebih kecil lagi.

Pada tahun 2014 oleh Asnawi yang 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



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

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.

Pada tahun 2016, Mardhyanto melakukan penelitian desulfurisasi petroleum coke menggunakan reaktor rotary autoclave dengan variabel temperatur. Dari penelitian tersebut di dapatkan bahwa semakin meningkatnya temperature kerja yang di gunakan dalam proses desulfurisasi, kadar sulfur pada petroleum coke semakin kecil. Variabel temperatur pada penelitian ini adalah 700°C , 800°C , dan 900°C dimana temperatur optimum dengan derajat desulfurisasi tertinggi adalah 900°C yakni sebesar 58,1%.

Pada tahun 2016, Ruth melakukan penelitian desulfurisasi petroleum coke menggunakan reaktro rotary autoclave dengan variabel molaritas NaOH. Dari penelitian ini didapatkan bahwa semakin tinggi molaritas NaOH dalam perendaman Calcined Petroleum Coke pada proses desulfurisasi, kemampuan untuk desulfurisasi semakin meningkat. Variabel molaritas yang digunakan dalam penelitian ini adalah 2,5 M ; 3 M ; 3,5 M dimana derajat desulfurisasi tertinggi menggunakan NaOH 3,5 M. Pada tahun 2016, Ramadhan Putra Narindra juga melakukan penelitian dengan variasi mol Ca terhadap S pada kadar sulfur dalam kokas. Dimana rasio mol Ca terhadap S antara lain 1:0.5 ; 1:1 ; 1:1.5. Pemanasan yang dilakukan pada temperature 900°C dan selama 6 jam. Dari penelitian yang dihasilkan didapatkan kesimpulan bahwa



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

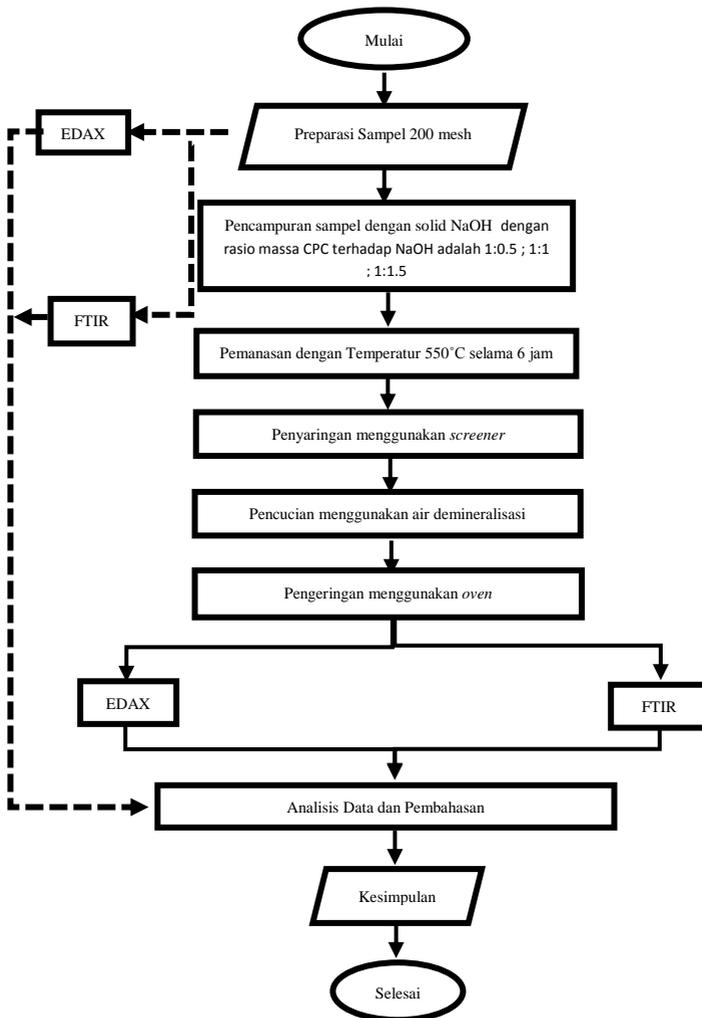
semakin tinggi kadar CaCO_3 yang diberikan maka derajat desulfurisasi dan kadar karbon pada kokas akan semakin rendah.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

BAB III
METODOLOGI PENELITIAN

III.1 Diagram Alir Penelitian



Gambar 3.1 Diagram Alir



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

III.2 Bahan Penelitian

Bahan yang digunakan dalam penelitian ini antara lain:

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 1.54%. Adapun ukuran butir CPC yang digunakan adalah 200 mesh.



Gambar 3.2 Petroleum Coke

2. Natrium Hidroksida (NaOH) padat

Natrium hidroksida padat yang digunakan adalah NaOH dengan molaritas 3,5 M.



Gambar 3.3 NaOH Solid



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

3. Dmin Water

Dmin Water digunakan dalam proses pencucian *Calcined Petroleum Coke* setelah proses pemanasan dan penyaringan.



Gambar 3.4 Dmin water

III.3 Peralatan Penelitian

Peralatan yang digunakan pada penelitian ini adalah sebagai berikut:

1. Reaktor Rotary Autoclave

Peralatan utama dalam penelitian ini, dimana pemanasan dengan temperatur 600°C.



Gambar 3.5 Reaktor *Rotary Autoclave*



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

2. Screener

Digunakan untuk menghomogenkan ukuran sampel, yakni ukuran 200 mesh untuk *CPC*.



Gambar 3.6 Screener

3. Termokopel

Digunakan untuk mengukur temperature kerja di dalam reactor.



Gambar 3.7 Termokopel

4. Sarung Tangan

Digunakan sebagai salah satu perlengkapan K3 pada saat *running process*.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

PUMPUP



Gambar 3.8 Sarung tangan

5. Tumbukan

Digunakan untuk mereduksi ukuran CPC dan NaOH.



Gambar 3.9 Tumbukan

6. Baju Safety

Digunakan untuk melindungi bagian tubuh dari radiasi panas saat *running process*.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS



Gambar 3.10 Baju Safety

7. Kacamata Safety

Digunakan sebagai alat K3 untuk melindungi mata.



Gambar 3.11 Kacamata safety

8. Masker

Digunakan sebagai alat K3 untuk mencegah masuknya komponen yang tidak diinginkan ke dalam saluran pernapasan.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS



Gambar 3.12 Masker

9. Glass Wol

Digunakan untuk mengurangi panas yang keluar dari reactor autoclave ke lingkungan.



Gambar 3.13 Glass wol

10. Mesin FT-IR

Mesin uji yang digunakan untuk pengujian ikatan kimia 34 dan gugus fungsi dalam petroleum coke saat pengujian Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR).



Gambar 3.14 Mesin uji FTIR



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

11. Mesin EDAX

Mesin EDAX digunakan untuk mengetahui kandungan unsur-unsur di dalam CPC.

12. Blower

Digunakan sebagai alat untuk meningkatkan intensitas udara dan tekanan yang masuk kedalam reactor pada saat proses pembakaran.



Gambar 3.15 *Blower*

13. Neraca Digital

Digunakan sebagai alat pengukur massa CPC dan NaOH saat perhitungan perbandingan massa.



Gambar 3.16 Neraca digital



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

14. Gas LPG

Bahan ini digunakan sebagai agen pembakaran dalam reaktor *rotary autoclave* saat proses desulfurisasi.



Gambar 3.17 Gas LPG

3.4 Pelaksanaan Penelitian

3.4.1 Preparasi Sampel

Calcinced Petroleum Coke (CPC) sebanyak 30 gram di crushing untuk ereduksi ukurannya dan diayak dengan menggunakan screener dengan ukuran 200 mesh. Begitu juga dengan NaOH solid, direduksi ukurannya hingga 200 mesh. Setelah itu, CPC di uji EDX dan FT-IR untuk mengetahui kandungan awal unsur-unsur pada CPC, seperti sulfur, volatile matter, moisture, ash dan mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi pada CPC.

3.4.2 Penimbangan massa CPC-NaOH

Massa CPC dan NaOH ditimbang dan diukur sesuai dengan rasio perbandingan massa yang telah ditentukan. Setiap masing-masing variabel, massa CPC yang digunakan adalah 30 gram. Perbandingan rasio massa antara CPC dengan NaOH adalah sebagai berikut :

Tabel 3.1 Rasio Perbandingan Massa



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Calcinced Petroleum Coke	NaOH
1	0.5
1	1.0
1	1.5

3.4.3 Penambahan NaOH Solid terhadap CPC

Pada proses ini, setelah perhitungan massa antara NaOH dan CPC, kedua bahan ini dicampur. Hal ini bertujuan untuk menghilangkan sulfur organik pada CPC. Adanya reaksi antara NaOH dan CPC mengakibatkan putusya ikatan antara unsur C dengan S.

3.4.4 Proses Pemanasan

CPC yang telah dimixing/ditambahkan katalis NaOH dimasukkan kedalam reactor autoclave dan dipanaskan pada temperature 600°C selama 6 jam yang bertujuan untuk menghilangkan sulfur anorganik maupun organik.

3.4.5 Pencucian

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

3.4.6 Pengeringan

Proses pengeringan ini bertujuan agar calcined petroleum coke yang telah terdesulfurisasi siap digunakan. Pengeringan dilakukan pada oven selama 3 jam pada temperature 250°C.

3.4.7 Karakterisasi

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

BAB III METODOLOGI PENELITIAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

XRF

EDAX merupakan pengujian yang bertujuan untuk mengetahui jumlah unsur terutama unsur sulfur dan karbon yang terdapat pada sampel. Prinsip dasar XRF adalah mendifraksi cahaya yang melalui celah kristal. Difraksi cahaya oleh kisi-kisi atau kristal ini dapat terjadi apabila difraksi tersebut berasal dari radius yang memiliki panjang gelombang yang setara dengan jarak antar atom, yaitu sekitar 1 Amstrong.

Uji Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR)

Fourier Transform Infrared memiliki tujuan untuk mengetahui ikatan kimia dan gugus fungsi yang terkandung pada sampel (dalam hal ini petcoke) sebelum dan sesudah proses desulfurisasi dilakukan. Prinsip kerja FTIR adalah mengukur transmittansi atau absorptansi suatu sampel sebagai fungsi panjang gelombang.

3.5 Rancangan Penelitian

Rancangan penelitian tertera seperti pada Table 3.2 berikut:

Tabel 3.2 Rancangan Penelitian

Variasi rasio massa CPC terhadap NaOH	Kadar Sulfur (%)	Kadar karbon (%)	FTIR	EDAX
1:0.5				
1:1.0				
1:1.5				



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

(Halaman ini sengaja dikosongkan)



BAB IV
ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

4.1 Karakteristik *Calcinaced Petroleum Coke (CPC)*

Calcinaced Petroleum Coke (CPC) yang digunakan pada penelitian ini adalah CPC yang berasal dari daerah Dumai, Riau. Pada saat preparasi sampel, terlihat bahwa geometri dari CPC yang digunakan yaitu berbentuk butiran dengan ukuran makro (dengan diameter sekitar 1-2 mm) namun setiap butir CPC ukurannya tidak homogen.



Gambar 4.1 Sampel CPC dengan ukuran 200 mesh

Pereduksian ukuran CPC menjadi 200 mesh dilakukan secara manual dengan menggunakan penumbuk yang terbuat dari logam. Terlihat pada Gambar 4.1 bahwa CPC yang telah berukuran homogen memiliki warna hitam. Namun secara spesifik untuk mengetahui unsur-unsur apa yang terdapat di dalam CPC harus dilakukan uji komposisi dengan menggunakan alat uji EDAX (*Energy Dispersive X-Ray*). Pada saat proses mereduksi CPC juga ditemukan banyaknya kandungan debu (*dust*) pada CPC. Hal ini



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

membuktikan bahwa pengotor pada CPC juga memiliki intensitas yang tinggi.

Sebelum pengujian EDAX CPC *non-treatment* hal awal yang dilakukan adalah dengan mereduksi ukuran CPC menjadi 200 mesh yang nantinya saat *sampling* dan pengujian akan mewakili dari keseluruhan komposisi *petroleum coke* yang digunakan. Beberapa unsur penting yang ingin diketahui keberadaannya didalam CPC antara lain unsur karbon (C) dan unsur sulfur (S). penting untuk mengetahui intensitas jumlah dari unsur sulfur dan karbon pada CPC karena terkait dengan proses yang akan dilakukan yaitu mereduksi jumlah sulfur di dalam CPC dan meningkatkan intensitas unsur karbon di dalamnya. Standart yang digunakan dalam preparasi sampel ini menggunakan ASTM E 877-03. Dari hasil pengujian komposisi dengan menggunakan alat uji SEM-EDAX dengan tipe SDD APOLLO-X didapatkan hasil sebagai berikut.

Tabel 4.1 Hasil uji komposisi CPC *non-treatment*

Element	Wt%	At%
C K	98.46	99.42
S K	01.54	00.58

Dapat dilihat pada Tabel 4.1 bahwa unsur karbon (C) memiliki intensitas sebesar 98.46% dari CPC. Sedangkan persentase besaran unsur sulfur didalam CPC adalah sebesar 1.54%.

Calcinaced Petroleum Coke (CPC) pada dasarnya tersusun dari senyawa hidrokarbon, mengingat asal dari CPC ini adalah sebagai hasil dari pengolahan minyak bumi yang dikalsinasi. Untuk mengetahui senyawa-senyawa yang ada di dalam CPC maka dilakukan pengujian FT-IR (*Fourier Transform Infrared*). Sulfur

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

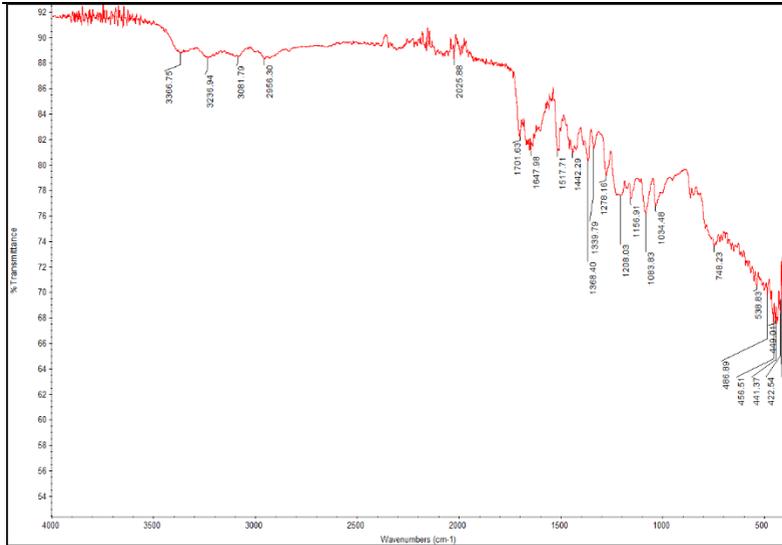
yang terdapat di dalam CPC berikatan dengan senyawa aromatik atau afiatik. Oleh karena itu, untuk melakukan suatu proses desulfurisasi, harus diketahui gugus fungsi dan senyawa unsur sulfur yang berada didalam CPC, karena akan sangat berkaitan dengan proses selanjutnya yang akan dilakukan.

Sebelum melakukan pengujian FT-IR, preparasi sampel perlu dilakukan. Yaitu dengan mereduksi ukuran CPC menjadi 200 mesh yang kemudian dikeringkan didalam *oven* selama 2 jam dengan temperatur 150°C. Pengujian dilakukan dengan menggunakan mesin FT-IR dengan *type* Nicolet iS10. Teknik sampling dan preparasi sampel menggunakan standar ASTM E 877-03. Diharapkan sampel yang diuji akan mewakili keseluruhan dari CPC yang digunakan dalam penelitian ini. Diharapkan juga dari hasil pengujian akan didapatkan peak-peak tertentu yang memperlihatkan gugus fungsi dan ikatan kimia yang terdapat didalam CPC, terutama senyawa aromatik atau afiatik dimana unsur sulfur berada.

Dari hasil pengujian FT-IR yang dilakukan, didapatkan hasil sebagai berikut:

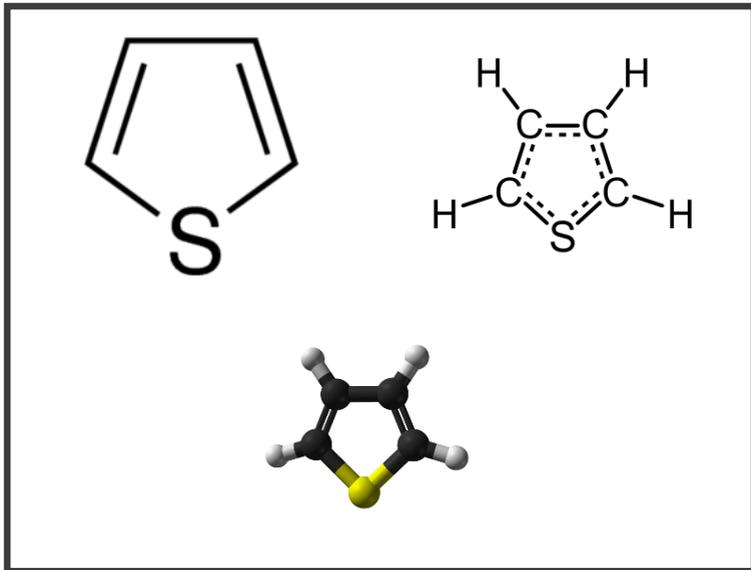


Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS



Gambar 4.2 Grafik hasil uji FT-IR CPC *non-treatment*.

Berdasarkan Gambar 4.2 diatas terlihat bahwa pada grafik hasil uji FT-IR CPC *non-treatment* terdapat beberapa peak yang terdeteksi yang menunjukkan keberadaan dari beberapa senyawa yang terdapat di dalam CPC. Analisa peak yang muncul pada grafik diatas dapat dilakukan dengan menggunakan Tabel *IR Spectroscopic Handbook* yang terdapat pada *A Handbook of Spectroscopic Data* secara manual. Senyawa penyusun CPC sebagian besar disusun oleh senyawa hidroksil dan keberadaan sulfur dapat dideteksi dari kemunculan senyawa *tiofena*. Berikut adalah struktur kimia senyawa *tiofena*.



Gambar 4.3 Struktur Kimia Tiofena. (Sumber : wikipedia pictures of thiophene)

Senyawa *tiofena* ini merupakan senyawa aromatik dan merupakan suatu gugus fungsi sulfur organik.

Berikut adalah tabel dari data pencocokan peak yang muncul pada grafik hasil uji FT-IR CPC *non-treatment*:



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Tabel 4.2 Senyawa kimia yang terdeteksi terdapat pada CPC
non-treatment.

Peak From FTIR (cm ⁻¹)	Bond Type	Name	Transmittance
3366.75	O-H str	Hidroksil	88.75
3236.94			88.5
3081.79	R-OH str	Hidroksil	88.5
2956.30			88.5
2025.88			88.25
1701.63			82.5
1647.98	C = C	Alkena	81
1517.71			81.1
1442.29	-CH ₃ (bend)	Alkana	81
1368.40	C ₄ H ₄ -S	Aromatic (Tiofena)	80.4
1339.79			81.3
1278.16	C - O	Alcohols	79.2
1208.03			77.7
1156.91			77.4
1083.83			76.3
1034.48			76.9
748.23	C ₄ H ₄ S-R- C ₄ H ₄ S-R	Aromatic (2-alkyl tiofena)	73.1

Dari tabel di atas terlihat bahwa ada beberapa senyawa yang terdapat di dalam CPC. Antara lain senyawa hidroksil dengan rumus gugus fungsi (O-H) yang berada pada peak tertinggi yaitu 3366.75 cm⁻¹ dan 3236.94 cm⁻¹ dan dengan besaran transmittance sebesar 88.75% dan 88.5%. Gugus fungsi hidroksil (R-OH) juga ditemukan pada CPC. Gugus ini muncul pada peak 3081.79 cm⁻¹, 2956.3cm⁻¹, 2025.88 cm⁻¹ dan 1701.63 cm⁻¹. Sedangkan persentase transmittance nya adalah 88.5%, 88,5%, 88.25%, dan 88.2%. Senyawa alkena (C = C) ditemukan dengan memiliki peak 1647.98 cm⁻¹, dan 1517.71 cm⁻¹. Dengan persentase transmittance sebesar

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

81% dan 81.1%. Senyawa alkana ($-\text{CH}_3$) ditemukan pada nilai peak 1442.29 cm^{-1} dengan persentasi sebesar 81%. Sedangkan untuk senyawa aromatik tiofena ($\text{C}_4\text{H}_4\text{-S}$) terdetekse dengan besaran peak senilai 1368.40 cm^{-1} dan 1339.79 cm^{-1} . Persentase transmittance-nya yaitu 80.4% dan 81.3%. Sedangkan senyawa alkohol (C-O) muncul pada peak sebesar 1278.16 cm^{-1} , 1208.03 cm^{-1} , 1156.91 cm^{-1} , 1083.83 cm^{-1} , dan 1034.48 cm^{-1} . Sedangkan presentase transmittance-nya yaitu 79.2%, 77.7%, 77.4%, 76.3% dan 76.9%. Dan senyawa terakhir yang berhasil dideteksi dalam pengujian FT-IR ini adalah senyawa Aromatic 2-alkyl tiofena ($\text{C}_4\text{H}_4\text{S-R}$). Dengan peak yang berada pada nilai 748.23 cm^{-1} dan transmittance 73.1%.

Dari hasil pengujian di atas, senyawa sulfur hanya terdapat di 2 senyawa, yaitu senyawa aromatic tiofena dan senyawa aromatic 2-alkyl tiofena. Dan persentase sulfur pada kedua senyawa di dalam CPC yang telah diuji menggunakan pengujian EDAX (sebagaimana telah dipaparkan sebelumnya) senilai 1.54%. Dan untuk itu proses desulfurisasi yang dilakukan adalah untuk melepaskan atau mereduksi unsur sulfur yang terdapat pada ikatan senyawa aromatik tiofena dan aromatik 2-alkyl tiofena.

4.2 Pengaruh Variasi Perbandingan Massa NaOH dengan CPC Terhadap Derajat Desulfurisasi

4.2.1 Proses Desulfurisasi CPC

Proses penelitian dilakukan dengan menggunakan 3 variabel perbandingan massa antara *Calcined Petroleum Coke* (CPC) dengan NaOH solid yang berbeda. Antara lain pada perbandingan 1 : 0.5 ; 1 : 1 ; 1 : 1.5. Penelitian dilakukan dengan menggunakan tahapan-tahapan yang tertera pada diagram alir penelitian.



Laporan Tugas Akhir **Departemen Teknik Material FTI-ITS**

Pada penelitian proses desulfurisasi ini, temperatur yang digunakan adalah sebesar 550°C dengan waktu tahan selama 6 jam. Berdasarkan penelitian yang dilakukan Wang, dkk pada tahun 2014 dengan menggunakan katalis alkali solid (yaitu solid NaOH) proses pemanasan yang dilakukan yaitu pada temperatur 500°C . namun waktu tahan yang digunakan dalam penelitian Wang adalah selama 2 jam dengan menggunakan furnace. Perbedaan antara penelitian yang dilakukan Wang, dkk dan yang dilakukan pada penelitian ini adalah terdapat pada besaran temperatur, waktu tahan dan alat yang digunakan.

Tahapan awal dalam penelitian adalah dengan melakukan preparasi sampel yaitu mereduksi ukuran CPC menjadi 200 mesh dan melakukan pemanasan terhadap CPC untuk menghilangkan uap air yang mungkin ada pada CPC selama proses penyimpanan didalam lab. Setelah proses pengeringan, maka CPC diuji komposisi dan ikatan kimia yang terdapat di dalamnya dengan menggunakan alat uji SEM-EDAX dan FTIR. Dari hasil pengujian komposisi yang dilakukan terhadap CPC *non-treatment* seperti yang sudah dipaparkan diatas, bahwa kandungan unsur sulfur yang terdapat di dalam senyawa aromatik tiofena pada CPC yaitu sebesar 1.54%. Pengujian awal dilakukan adalah untuk membantu menghitung besaran intensitas sulfur yang terdapat pada CPC dan untuk menghitung derajat desulfurisasi setelah dilakukannya proses desulfurisasi.

Proses desulfurisasi menggunakan alkali solid NaOH dengan konsentrasi sebesar 98%. Dan alat yang digunakan adalah reaktor *Rotary Autoclave* yang memungkinkan udara luar tidak mengganggu proses yang terjadi di dalam tabung reaksi karena tekanan udara pada tabung akan lebih besar daripada tekana udara yang ada di luar tabung. Dan system pembakaran yang digunakan adalah dengan menggunakan pembakaran gas alam *Liquified Petroleum Gas (LPG)* dengan penambahan *blower* pada alat. Alat

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

ini mampu menghasilkan panas hingga 1100°C. Setelah proses pemanasan/desulfurisasi dilakukan, maka proses selanjutnya adalah proses pengujian komposisi SEM-EDAX dan pengujian FTIR untuk mengetahui apakah proses desulfurisasi yang dilakukan efektif.

4.2.2 Hasil Pengujian *Energy Dispersive X-Ray (EDAX)*

Adapun dari ketiga proses desulfurisasi yang dilakukan dengan menggunakan tiga variabel yang berbeda dapat dilihat pada tabel berikut:

Tabel 4.3 Hasil pengujian EDAX pada CPC

CPC : NaOH	Kadar Sulfur (%)
non-treatment	1.54
1 : 0.5	0.60
1 : 1.0	0.58
1 : 1.5	0.45

Dapat dilihat dari dari tabel diatas bahwa kadar sulfur dalam CPC *non-treatment* adalah sebesar 1.54%. Pada proses desulfurisasi dengan perbandingan antara CPC:NaOH yaitu 1 : 0.5, kadar sulfur yang didapatkan adalah sebesar 0.6%. Persentase kadar sulfur yang berkurang pada variabel pertama ini adalah 0.94%. untuk variabel kedua dengan perbandingan antara CPC : NaOH yaitu 1:1, kadar sulfur yang didapatkan adalah 0.58%. Persentase ini lebih kecil dari persentase sulfur yang didapat pada variabel pertama namun perbedaannya tidak terlalu besar. Sulfur yang direduksi pada



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

variabel ini adalah sebesar 0.96%. Pada variabel ketiga dengan perbandingan antara CPC:NaOH yaitu 1:1.5, kadar sulfur yang didapat adalah 0.45%. Pengurangan sulfur yang terjadi adalah sebesar 1.09%. Pengurangan sulfur yang terjadi pada variabel yang ketiga ini adalah yang paling besar diantara kedua variabel yang lainnya. Perbedaan intensitas NaOH pada proses desulfurisasi adalah hal yang dapat menjadi perhatian yang mempengaruhi proses yang terjadi. Didalam beberapa jurnal telah dikatakan bahwa semakin banyak alkali (NaOH) yang diberikan saat proses desulfurisasi, maka derajat desulfurisasi atau sulfur yang tereduksi akan semakin besar.

Lee, dkk pada jurnalnya mengemukakan bahwa penggunaan logam alkali NaOH sebagai agen pereduksi unsur sulfur (S) didalam CPC dapat dilakukan. Intensitas logam alkali juga mempengaruhi seberapa besar unsur sulfur yang dapat dihilangkan. Sedangkan Wang, dkk pada jurnalnya menyimpulkan bahwa rasio desulfurisasi akan meningkat dengan meningkatnya rasio perbandingan antara alkali NaOH terhadap CPC. Pada penelitian yang dilakukan, perbandingan antara CPC dengan NaOH adalah 1:2. Derajat desulfurisasi yang didapat mencapai angka 98%. Mereka juga menyimpulkan bahwa intensitas alkali NaOH dapat dikurangi tanpa mengurangi derajat desulfurisasi secara signifikan dengan menggunakan temperatur 500°C , dan waktu tahan selama 2 jam. Dan pengurangan alkali yang dilakukan dengan juga menaikkan waktu tahan pada proses desulfurisasi yang dilakukan.

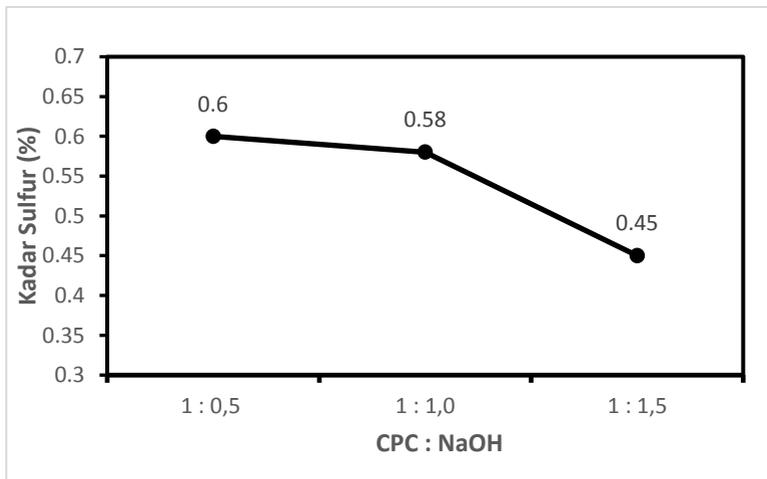
Dalam beberapa penelitian yang dilakukan di Laboratorium Pengolahan Mineral dan Material Institut Teknologi Sepuluh Nopember, yaitu yang dilakukan oleh beberapa mahasiswa dalam penelitian yang mereka lakukan yang berkaitan dengan proses desulfurisasi *petroleum coke*, diantaranya yang dilakukan oleh Mardianto dan Ruth Y.P pada tahun 2016, Doni P, dan R.P.Narindra pada tahun yang sama dan lainnya, penggunaan

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

temperatur yang tinggi sangat mempengaruhi hasil dari proses desulfurisasi yang dilakukan. Bahkan Mardianto dalam penelitiannya menggunakan variabel temperatur untuk mengetahui apakah temperatur berpengaruh terhadap hasil desulfurisasi yang dilakukan. Dengan menggunakan temperatur variasi yaitu 700°C , 800°C dan 900°C , diperoleh kesimpulan bahwa semakin tinggi temperatur proses yang diberikan/digunakan, maka semakin besar derajat desulfurisasi yang didapat. Namun pada penelitian ini, temperatur yang digunakan adalah yang terendah dari keseluruhan penelitian yang pernah dilakukan, yaitu menggunakan temperatur 550°C .



Gambar 4.4 Grafik hubungan antara rasio massa CPC : NaOH terhadap persentase sulfur di dalam *petroleum coke*.

Dari penelitian dan pengujian yang dilakukan, didapatkan hasil pengurangan kadar sulfur yang dapat dilihat dari grafik pada Gambar 4.4 diatas. Terlihat bahwa pada rasio perbandingan antara CPC dengan NaOH (1:0,5) kadar sulfur akhir yang didapat adalah sebesar 0,60%S. Untuk rasio perbandingan antara CPC dengan

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

NaOH (1:1,0) kadar akhir sulfur didalam CPC adalah 0,58%S. Penurunan kadar sulfur dari variabel pertama dan kedua tidak terlalu signifikan. Terlihat dari grafik, penurunan tidak terlalu drastic dngan waktu tahan dan temperature yang sama. Sedangkan pada variabel yang ketiga antara CPC dengan NaOH (1:1,5), penurunan kadar sulfur di dalam CPC adalah yang paling rendah. Terlihat pada grafik bahwa penurunan yang terjadi dari variabel kedua dengan ketiga lebih tinggi dibandingkan penurunan kadar sulfur dari variabel pertama dan kedua. Nilai akhir sulfur didalam CPC pada variabel ketiga adalah 0,45%S.

Dari grafik diatas, dapat disimpulkan bahwa penurunan kadar sulfur yang paling besar terjadi pada variabel perbandingan antara CPC dengan NaOH sebesar 1:1.5, dimana kadar sulfur yang didapat adalah sebesar 0.45%S.

Pengurangan unsur sulfur yang terdapat di dalam CPC disebabkan oleh adanya reaksi antara senyawa alkali (dalam penelitian ini adalah alkali NaOH) dengan CPC dengan penambahan *heat* dan dalam keadaan *vacum*. Beberapa senyawa yang dapat digunakan untuk mereduksi kandungan sulfur yang terdapat di dalam CPC adalah dengan menggunakan alkali KOH, senyawa *metallic sulfide*, dan lainnya. Namun sampai saat ini, senyawa alkali NaOH adalah senyawa yang paling efektif digunakan untuk mereduksi unsur sulfur di dalam CPC dari penelitian-penelitian yang pernah dilakukan. Seperti yang telah dilakukan oleh Si Hyun Lee dan Cheong Song Choi, yang membahas tentang reduksi unsur sulfur di dalam CPC menggunakan senyawa alkali, dimana NaOH lebih baik digunakan daripada senyawa KOH.

Adapun hal-hal lain yang dapat mempengaruhi besar-kecilnya derajat desulfurisasi yang didapatkan dari suatu proses desulfurisasi CPC diantaranya adalah ukuran butir dari CPC. Dimana semakin kecil ukuran butir CPC yang digunakan, maka

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

semakin besar derajat desulfurisasi yang didapat. Hal ini berkaitan dengan luas kontak permukaan saat terjadi proses desulfurisasi. Karena semakin kecil ukuran butir, maka luas permukaan total CPC akan semakin besar, dimana akan lebih memungkinkan untuk terjadinya kontak antar permukaan CPC dengan NaOH lebih besar. Laju reaksi akibat kontak permukaan yang semakin besar juga akan meningkat. Penelitian tentang pengaruh ukuran butir ini pernah diteliti oleh Muhammad Arif Setiawan pada tahun 2015. Hal lain yang berpengaruh adalah temperatur proses desulfurisasi. Seperti pada penelitian yang dilakukan oleh Mardiyanto pada tahun 2016, dari hasil penelitian yang dilakukan disimpulkan bahwa semakin tinggi temperatur proses desulfurisasi yang digunakan, maka semakin besar derajat desulfurisasi yang didapatkan. Dan temperatur maksimal proses desulfurisasi yang pernah diteliti adalah pada temperatur proses 1427°C . Penelitian ini dilakukan oleh Ibrahim, Hassan dkk pada tahun 2004. Nilai molaritas NaOH juga berpengaruh pada proses desulfurisasi. Dimana semakin tinggi molaritas NaOH yang digunakan, maka semakin besar derajat desulfurisasi yang didapat. Adapun hal lain yang berpengaruh adalah waktu tahan yang diteliti oleh Wira pada tahun 2015. Dimana semakin lama waktu holding pada proses desulfurisasi yang dilakukan, maka semakin besar derajat desulfurisasi yang didapat. Waktu tahan yang paling lama digunakan adalah selama 6 jam.

Jika ditinjau dari reaksi antara senyawa aromatik tiofena ($\text{C}_4\text{H}_4\text{-S}$)(s) dengan NaOH(s) yang menghasilkan senyawa Na_2S (s) dan $2\text{H}_2\text{O}$ (g) dengan senyawa maka C_4H_2 (s), pada proses desulfurisasi CPC menggunakan NaOH, produk sampingan yang didapat adalah gas H_2S dan uap air (H_2O). untuk mengetahui keberadaan senyawa ini, perlu dilakukan pengujian lebih lanjut terhadap CPC yang telah di desulfurisasi. Sedangkan geometri CPC sesaat setelah dikeluarkan dari dalam tabung reaksi adalah

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

maka NaOH tersebut akan kembali berfasa solid. Sedangkan terbentuknya ruang kosong pada aglomerasi CPC adalah akibat dari adanya hasil reaksi yang menghasilkan gas, dan terperangkap di dalam CPC yang teraglomerasi tersebut.. Jika dilihat dari gambar, maka rasio perbandingan yang memiliki intensitas NaOH yang lebih sedikit (gambar B dengan perbandingan 1:05) memiliki bentuk berbutir. Berbeda dengan gambar A dan C yang intensitas NaOH nya lebih besar dimana CPC telah teraglomerasi. Sulfur yang terlepas dari ikatan senyawa aromatik tiofena bisa juga berbentk endapan Na_2S . Dalam proses pemanasan yang dilakukan, pada batas antara *body* tabung dan penutupnya, terdapat endapan yang berwarna putih kekuningan. Bisa jadi ini adalah indikasi adanya endapan yang memiliki kadar sulfur di dalamnya yaitu sulfur yang berikatan dengan unsur natrium (Na) yang berasal dari NaOH solid. Unsur itu yaitu Na_2S . Perlu diadakan pengujian terhadap endapan ini untuk membuktikan bahwa endapan itu memang benar adalah senyawa Na_2S . Endapan ini dapat dilihat pada Gambar 4.7 berikut.



Gambar 4.6 Endapan yang muncul pada tabung saat proses desulfursasi.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Banyaknya NaOH yang digunakan dalam proses desulfurisasi, memungkinkan untuk sisa dari NaOH yang tidak bereaksi dengan senyawa aromatik tiofena keluar dari dalam tabung reaksi. Karena, pada saat proses berlangsung dengan temperatur 550°C, NaOH dengan titik lebur 319°C akan berubah wujud menjadi liquid. Ketika proses berlangsung, liquid NaOH akan keluar dari dalam tabung melalui sela-sela batas antara tabung dengan penutup yang dikarenakan oleh tekanan di dalam tabung lebih besar dari tekanan udara yang ada di luar tabung. Sedangkan gas H₂S yang terbentuk sebagai akibat dari pengikatan unsur sulfur dengan gas hidrogen yang terletak di permukaan CPC akan membentuk porositas pada CPC dan terperangkap didalam tabung. Gas H₂S ini sulit berdifusi keluar dikarenakan oleh pori-pori kokas yang tertutup rapat.

Dari hasil pengujian komposisi SEM-EDAX yang dilakukan, perhitungan derajat desulfurisasi juga dapat dihitung. Intensitas sulfur awal yang terdapat didalam CPC akan dikurangi dengan jumlah sulfur pada akhir reaksi dan dibagi dengan jumlah sulfur awal. Rumus perhitungan derajat desulfurisasi dapat dilihat dibawah ini.

$$\% De - S = \frac{\text{sulfur awal} - \text{sulfur akhir}}{\text{sulfur awal}} \times 100\% \dots\dots\dots(4.1)$$

Dengan menggunakan rumus diatas, maka akan didapatkan data nilai derajat desulfurisasi dari ketiga variabel prosesn penelitian yang dilakukan, yang tertera pada tabel berikut.

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Tabel 4.4 Persentase derajat desulfurisasi CPC

CPC : NaOH	%S	% Derajat Desulfurisasi
1 : 0,5	0,60	61,00
1 : 1,0	0,58	62,34
1 : 1,5	0,45	70,10

Dari tabel diatas maka didapatkan data bahwa derajat desulfurisasi pada rasio perbandingan antara CPC dengan NaOH yaitu pada variabel pertama dengan perbandingan 1:0,5 dan kadar sulfur tesisa adalah 0,6% S, adalah 61%. Pada variabel kedua dengan perbandingan 1:1 derajat desulfurisasi yang didapatkan adalah 62,34% dengan sisa kandungan sulfur pada CPC sebesar 0,58% S. Sedangkan pada variabel ketiga dengan perbandingan 1:1,5 derajat desulfurisasi yang didapatkan adalah 70,10% dengan sisa kandungan sulfur pada CPC sebesar 0,45% S.

Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa semakin tinggi rasio perbandingan antara CPC dengan NaOH solid yang digunakan, atau semakin tinggi intensitas NaOH yang digunakan dalam proses desulfurisasi, maka semakin besar derajat desulfurisasi yang didapatkan diakhir proses dan intensitas sulfur yang terdapat didalam CPC akan semakin rendah.

Perhitungan *Light Element* juga dapat ditemukan dari pengujian SEM-EDAX. *Light element* yang dimaksud dapat diasumsikan sebagai intensitas kadar karbon yang terdapat didalam



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

CPC. Dari hasil pengujian terhadap CPC yang telah didesulfurisasi, didapatkan data berikut ini:

Tabel 4.5 Persentase kadar karbon (C) didalam CPC

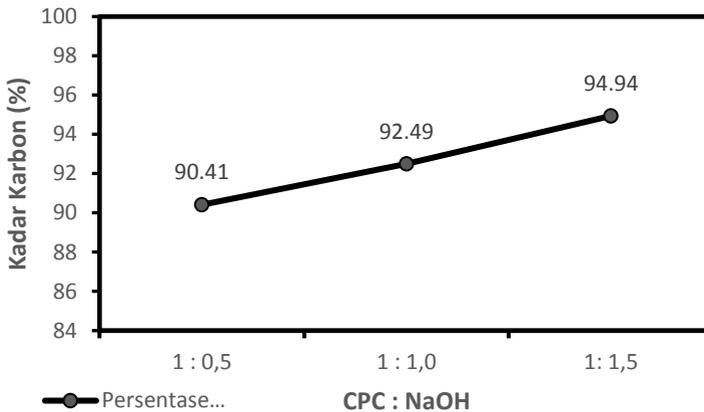
CPC : NaOH	%C
1 : 0,5	90,41
1 : 1,0	92,49
1 : 1,5	94,94

Dari Tabel 4.4 diatas, pada variabel pertama dengan perbandingan antara CPC dengan NaOH adalah 1:0,5 didapatkan persentase karbon sebesar 90,41%C. Pada variabel kedua dengan rasio perbandingan yaitu 1:1 didapatkan persentase karbon sebesar 92,49%C. Sedangkan pada variabel ketiga, dengan rasio perbandingan 1:1,5 didapatkan persentase unsur karbon didalam CPC adalah sebesar 94,94%C. Dari data diatas, peningkatan intensitas unsur karbon pada CPC berbanding lurus dengan peningkatan rasio massa NaOH yang digunakan dalam proses desulfurisasi. Maka dapat disimpulkan bahwa semakin besar rasio massa antara CPC dengan NaOH, maka semakin besar pula *light Element (LE)* atau persentase karbon yang terdapat didalam CPC.

Dari grafik pada Gambar 4.7 juga dapat dilihat bahwa peningkatan unsur karbon didalam CPC semakin meningkat seiring dengan peningkatan rasio perbandingan massa antara CPC dengan NaOH.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS



Gambar 4.7 Grafik hubungan antara rasio perbandingan massa CPC dengan NaOH terhadap persentase kadar karbon didalam CPC.

Pada saat proses pemanasan *petroleum coke* didalam reaksi desulfurisasi, massa CPC yang direaksikan dengan NaOH akan mengalami penurunan. Penurunan massa ini dapat disebabkan oleh ikut terbakarnya CPC pada saat proses pemanasan dan terbuangnya CPC pada saat pencucian, pengambilan dari dalam tabung dan pengeringan maupun *human error*. Penurunan persen massa CPC ini dapat dianalisis dengan menggunakan perhitungan *yield*. Perhitungan ini adalah perhitungan antara massa akhir CPC yang dibagikan dengan massa awal CPC. Dapat dilihat dengan rumus berikut:



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

$$\text{Yield} = \frac{\text{massa akhir}}{\text{massa awal}} \times 100\% \dots\dots\dots(4.2)$$

Tabel 4.6 Analisa persentase yield

Variabel (CPC:NaOH)	Massa awal (gr)	Massa akhir (gr)	Yield (%)
1 : 0,5	30	27	90
1 : 1,0	30	27	90
1 : 1,5	30	25	83,4
Rata-rata			87,8

Dari tabel dapat dilihat bahwa nilai *yield* rata-rata adalah pada angka 87,8%. Pada data variabel ketiga, nilai *yield* adalah yang paling rendah. Ini dikarenakan sebagai akibat dari intensitas pencucian CPC setelah proses pemanasan, dimana untuk menghilangkan sisa dari senyawa alkali NaOH perlu dilakukan pencucian yang berulang hingga pH CPC menjadi netral. Semakin banyak NaOH yang digunakan, maka semakin banyak intensitas pencucian yang diperlukan. Akibatnya banyak CPC yang terbuang saat proses pencucian dan pengeringan. Kemungkinan lainnya adalah pada saat proses pemanasan, CPC ikut bereaksi dan terbakar. Untuk itu efisiensi dari penggunaan alat reaktor *rotary autoclave* masih belum maksimal.

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN

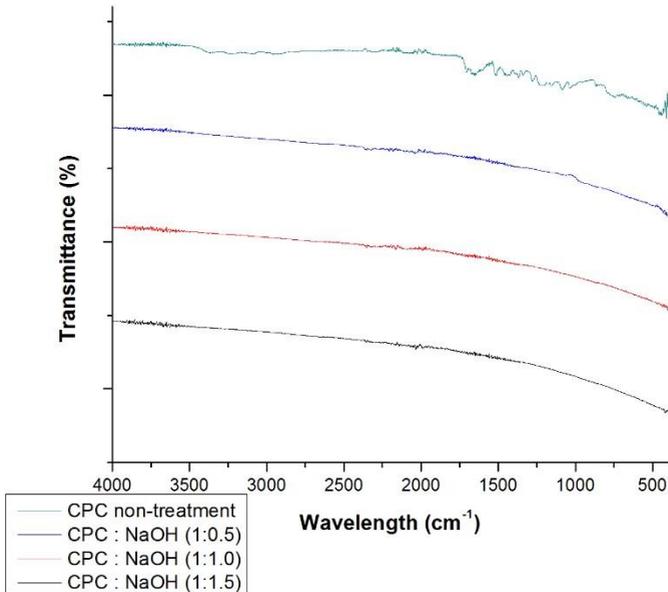


4.2.3 Hasil Pengujian *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (FTIR)

Untuk mengetahui struktur kimia dan gugus fungsi yang terdapat didalam CPC, maka perlu dilakukan pengujian FTIR untuk memastikan senyawa dan gugus fungsi apa saja yang terdapat didalam CPC. Adapun fungsi lainnya adalah untuk mengetahui apakah reaksi dari proses desulfurisasi yang dilakukan dapat memutus ikatan rantai kimia unsur sulfur yang berada didalam senyawa aromatik tiofen. Analisa dan identifikasi puncak daerah serapan dilakukan untuk mengetahui apakah proses desulfurisasi yang dilakukan dengan menggunakan senyawa alkali NaOH telah berhasil memutus ikatan kimia sulfur. Dari ketiga variabel tersebut, dilakukan uji FTIR terhadap CPC. Berikut adalah data hasil uji FTIR pada CPC:



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS



Gambar 4.8 Hasil pengujian FTIR CPC dari ketiga variabel rasio massa antara CPC dengan NaOH.

Pada grafik CPC non-treatment pada gambar, terlihat bahwa banyak peak-peak yang menunjukkan adanya beberapa senyawa dan ikatan kimia yang berada didalam CPC. Salah satunya adalah ikatan kimia senyawa aromatik tiofena pada *range* wavelength 1368.40 cm⁻¹ hingga 1339.79 cm⁻¹. Namun jika dilihat pada grafik dari ketiga variabel tadi, tidak lagi ditemukan peak yang menunjukkan adanya senyawa aromatik tiofena, atau peak-peak yang menunjukkan senyawa tiofena tidak terlalu kelihatan pada wavelength yang tertera saat pengujian CPC *non-treatment*. Hal ini dapat dijadikan acuan bahwa reaksi yang terjadi pada proses desulfurisasi dapat memutus ikatan kimia unsur sulfur pada senyawa aromatik tiofena. Berikut adalah beberapa peak yang muncul dari

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

ketiga variabel rasio perbandingan massa antara CPC dengan NaOH:

Tabel 4.7 Analisis senyawa kimia yang muncul pada peak pengujian FTIR CPC pada ketiga variabel.

CPC : NaOH	Daerah Serapan (cm ⁻¹)	Frequency	Ikatan Kimia	Gugus Fungsi	Transmittance (%)
1:0,5	2041.43	3200-1700	R-OH	Hidroksil	61.636
1:1,0	1991.42	3200-1700	R-OH	Hidroksil	62.696
	2164.21	3200-1700	R-OH	Hidroksil	62.959
1:1,5	-	-	-	-	-

Pada hasil FTIR variabel pertama yaitu dengan rasio perbandingan massa antara CPC dengan NaOH adalah 1:0,5 didapatkan hanya satu peak, yaitu pada daerah serapan 2041.43 cm⁻¹. Dimana dapat diidentifikasi sebagai gugus fungsi hidroksil (R-OH). Sedangkan untuk peak yang mengindikasikan unsur lainnya seperti tiofena tidak ditemukan pada pengujian FTIR variabel pertama. Pada pengujian FTIR variabel kedua dengan perbandingan rasio massa 1:1, ditemukan ada dua *peak* yang muncul. Yaitu pada daerah serapan 1991.42 cm⁻¹ dan 2164.21 cm⁻¹. Sama halnya dengan variabel pertama, peak ini diidentifikasi sebagai gugus fungsi hidroksil. Namun tidak ditemukan peak yang menunjukkan bahwa senyawa aromatik tiofena muncul. Sedangkan pada pengujian FTIR variabel ketiga sama sekali tidak ditemukan peak yang menunjukkan gugus fungsi senyawa manapun.

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

Dari ketiga pengujian FTIR yang dilakukan, masing-masing pengujian tidak menunjukkan adanya senyawa aromatik tiofena. Jika diartikan secara sederhana, maka proses desulfurisasi telah memutus ikatan kimia senyawa aromatik tiofena. Namun jika ditinjau dari hasil pengujian SEM-EDAX dimana masih ada persentase sulfur yang berada didalam CPC, maka kemungkinan besar senyawa aromatik tiofena masih ada di dalam CPC. Namun intensitasnya yang berkurang membuat peak yang mengindikasikan keberadaannya tidak muncul. Dapat disimpulkan bahwa dengan proses desulfurisasi yang dilakukan, maka ikatan kimia senyawa tiofena yang mengandung unsur sulfur dapat terputus. Namun tidak keseluruhan dari unsur sulfur yang dapat dihilangkan.

Jika ditinjau dari jurnal penelitian yang dilakukan oleh les Charles dkk pada tahun 2007, dimana kesimpulan yang didapat bahwa kokas yang mengandung senyawa aromatik tiofena, pereduksian atau pemutusan unsur sulfur pada senyawa ini terjadi sangat kecil pada temperatur kerja 850^oC-1300^oC. Sedangkan dalam penelitian kali ini, dengan temperatur kerja yang hanya 550^oC, sebagian besar ikatan sulfur organik itu dapat terputus. Itu berarti jika temperatur ditingkatkan lebih tinggi, maka derajat desulfurisasi akan lebih tinggi dan ikatan kimia senyawa aromatik tiofena akan lebih banyak yang terputus pada saat proses pemanasan. Dimana pada penelitian ini, derajat desulfurisasi yang paling tinggi didapatkan adalah 70.1% yang menurut data dari penelitian-penelitian sebelumnya di laboratorium yang sama adalah derajat desulfurisasi yang tergolong tinggi. Untuk waktu tahan dan konsentrasi NaOH sudah dirasa cukup untuk memutus rantai kimia tiofena. Kemungkinan lainnya adalah dengan proses yang sama, dengan meningkatkan temperatur proses dan menurunkan waktu tahan, maka besaran derajat desulfurisasi yang dihasilkan bisa jadi lebih baik.

BAB IV ANALISA DATA DAN PEMBAHASAN



BAB V KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 Kesimpulan

Berdasarkan percobaan dan pengujian yang dilakukan terhadap *Calcinaced Petroleum Coke* (CPC), maka dapat disimpulkan bahwa :

1. Semakin besar rasio massa NaOH solid yang digunakan pada proses desulfurisasi CPC, maka semakin besar derajat desulfurisasi yang dihasilkan. Berdasarkan hasil uji, derajat desulfurisasi yang tertinggi adalah pada saat massa CPC berbanding NaOH adalah 1:1.5 yaitu sebesar 70.1% dengan sisa kadar sulfur di dalam CPC sebesar 0.45%S.
2. Semakin besar rasio massa NaOH solid yang digunakan pada proses desulfurisasi CPC, maka semakin besar kadar karbon yang diperoleh pada akhir proses. Berdasarkan hasil uji, kadar karbon di dalam CPC yang tertinggi adalah pada saat massa CPC berbanding NaOH adalah 1:1.5 yaitu sebesar 94.94% C.
3. Seluruh perbandingan rasio massa antara CPC terhadap NaOH solid (dengan konsentrasi 98%) sudah cukup untuk memutus ikatan kimia sulfur organik didalam *Calcinaced Petroleum Coke*.

5.2 Saran

Beberapa saran yang diajukan penulis untuk perbaikan pada penelitian selanjutnya karena terdapat kekurangan dalam tugas akhir ini yaitu

- a. Perlunya mendesain ulang alat proses yang digunakan yaitu reactor *rotary autoclave* agar dalam penggunaannya lebih simple saat membuka dan menutup tabung. Kerapatan penutup tabung juga semakin berkurang.



Laporan Tugas Akhir
Departemen Teknik Material FTI-ITS

- b. Perlu dilakukan pengujian kualitatif dan kuantitatif terhadap endapan yang terbentuk pada batas penutup tabung reaktor untuk mengetahui senyawa-senyawa apa yang terdapat didalamnya.
- c. Untuk penelitian lanjutan, temperature proses yang digunakan dapat ditingkatkan disertai dengan penurunan rasio massa NaOH yang digunakan.
- d. Pencucian CPC setelah proses harus lebih diperhatikan agar CPC tidak banyak terbuang.

DAFTAR PUSTAKA

- A. Radenovic, M. Legin-Kolar, Strojarsstvo. (2002). 44, p. 131
136, American Petroleum Institute: Washington.
(2007). *Petroleum Coke Category Analysis and Hazard
Characterization*.
- American Petroleum Institute: Washington, D.C., USA.
Andrews, Anthony ; Lattanzio, Richard K. (2013).
Petroleum Coke: Industry and Environmental
Issues. *Petroleum Coke: Industry and
Environmental Issues* , 2-4.
- Anthony Andrews dan Richard K. Lattanzio. (2013). Petroleum
Coke: Industry and Environmental Issues.
Congressional Research Service.
- Baruah, B, P. (2007). *Desulfurization of Oxidized Indian Coals
with Solvent Extraction and Alkali Treatment*.
Regional Research Laboratory (CSIR), India: Energy &
Fuels, 21, 2156-2164.
- Borgwardt, R.H., Rocahe, N.F. (1984). *Reaction of H₂S and
Sulfur with limestone particles*. Industrial Engineering
Chemistry and Process Design Development 23, 742
748.
- Dickie, R. Calcining growth and expansion. 8^o Carbon Conference
– Greats Lakes Carbon, Houston, 2006.
- Edwards, Les Charles ; Neyrey, Keith J ; Lossius, Lorentz Petter.
(2007). A Review of Coke and Anode
Desulfurization. *A Review of Coke and Anode
Desulfurization*.

- Ellis, P.J. and C.A. Paul. (2000). *Tutorial: Petroleum coke calcining and uses of calcined petroleum coke*. Presented at the March 5-9, 2000, AIChE 2000 Spring National Meeting, Atlanta, GA.
- George, Zacheria M ; Schneider, Linda G. (1982). Sodium Hydroxide-assisted Desulphurization of Petroleum Fluid Coke. *Sodium Hydroxide-assisted Desulphurization of Petroleum Fluid Coke* , 1264.
- 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.
- Lee, Si Hyun ; Cheong, Song Choi. (2000). *Chemical Activation of High Sulfur Petroleum Cokes by Alkali Metal Compounds*. Korea Institute of Energy Research, Yusong, South Korea: Fuel Processing Technolog, 64, pp 141 153.
- Li, Ya-Feng ; Chuan Shi Xiao ; Ru-Tai, Hui. (2009). *Calcium sulfide (CaS), a donor of hydrogen sulfide(H₂S): A new antihypertensive drug?*. Department of Cardiology, The Second Hospital of Shanxi Medical University, China: Medical Hypothesis 73, 445 447.
- Onder, H. and E.A. Bagdoyan. (1993). *Everything You Wanted to Know About Petroleum Coke, A Handbook*. Allis Mineral Systems, Kennedy Van Saun. 131 pp.

- Radenovic, A. (2009). Sulphur Separation by Heat Treatment of Petroleum Coke. *Sulphur Separation by Heat Treatment of Petroleum Coke* , 171.
- Stockman, Lorne ; Turnbull, David ; Kretzmann, Stephen. (2013). *Petroleum Coke: The Coal Hiding in The Tar Sands*. Washington DC, USA: Oil Change International.
- Wang, Minghua ; dkk. (2014). *Desulfurization of Petroleum Coke Via Alkali Calcination*. College of Materials and Metallurgy, Northeastern University, Shenyang, China: Advanced Materials Research Vol. 997, 526-529.
- XIAO, Jin, dkk. (2014). *Effect of Sulfur Impurity on Coke Reactivity and Its Mechanism*. School of Metallurgy and Environment, Central South University, China: Trans. Nonferrous Met. Soc. 24, 3702-3709.

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)

LAMPIRAN

1. Neraca Massa

CPC : NaOH	%C	%S
Non Treatment	80,27%	1,54%
1 : 0.5	90,41%	0,60%
1 : 1.0	92,49%	0,58%
1 : 1.5	94,94%	0,45%

Data Umum

Unsur	Ar
S	32
C	12
H	1
O	16
Na	23

Kadar sulfur bahan dasar : 1,54% S
 Massa *calcined petroleum coke* : 30 gram
 Mr C₄H₄S : 84
 Mr NaOH : 40

Massa CPC = 30 gram

• Mol C₄H₄S

massa S = % S x massa *calcined petroleum coke*
 = % S / 100% x massa *calcined petroleum coke*
 = 1,54% / 100% x 30 gram

massa S = 0,46 gam

massa C₄H₄S

massa S = ArS / Mr C₄H₄S x massa C₄H₄S
 0,46 gram = 32 / 84 x massa C₄H₄S

massa C₄H₄S = 1,21 gram

mol C₄H₄S = massa C₄H₄S : Mr C₄H₄S
 = 1,21 gram : 84

$$\text{mol C}_4\text{H}_4\text{S} = 0,014 \text{ mol}$$

• Mass Balance

	$\text{C}_4\text{H}_4\text{S}_{(s)} + 2 \text{NaOH}_{(l)} \rightarrow \text{Na}_2\text{S}_{(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(g)} + \text{C}_4\text{H}_2_{(s)}$				
M :	0,014	0,028	-	-	-
B :	0,014	0,028	0,014	0,028	0,014
S :	0	0	0,014	0,028	0,014

$$n \text{ NaOH} = 0,028 \text{ mol} \quad \text{Mr NaOH} = 40$$

Massa NaOH yang dibutuhkan :

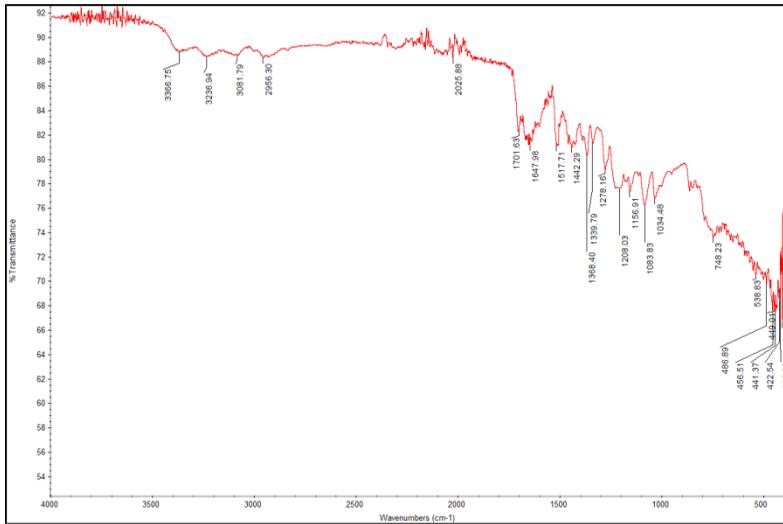
$$m = n \text{ NaOH} \times \text{Mr NaOH}$$

$$= 0,028 \times 40$$

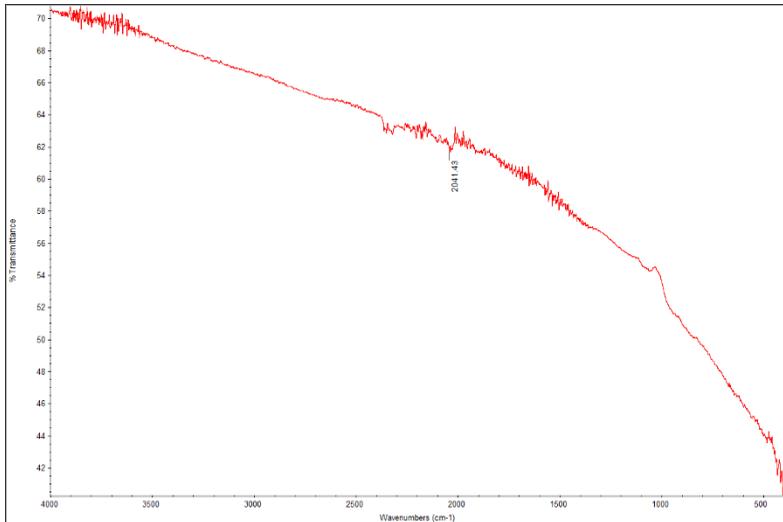
$$= \boxed{1,12 \text{ gram}}$$

Lampiran 2. Hasil Pengujian FTIR

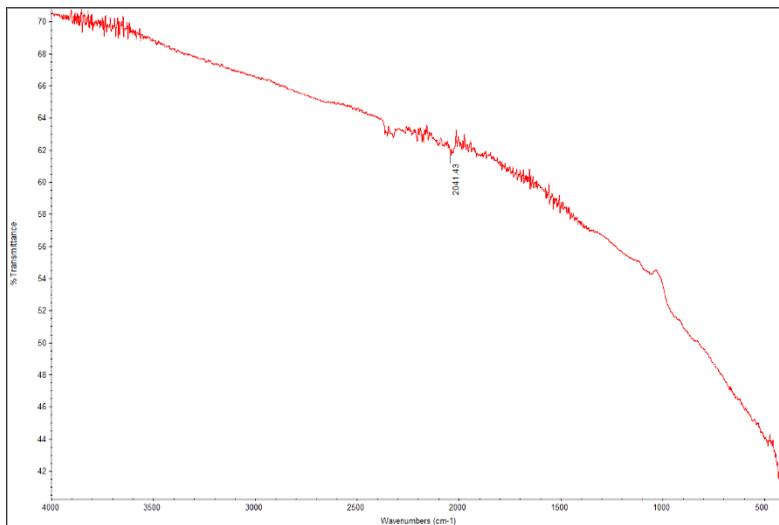
1. Non Treatment



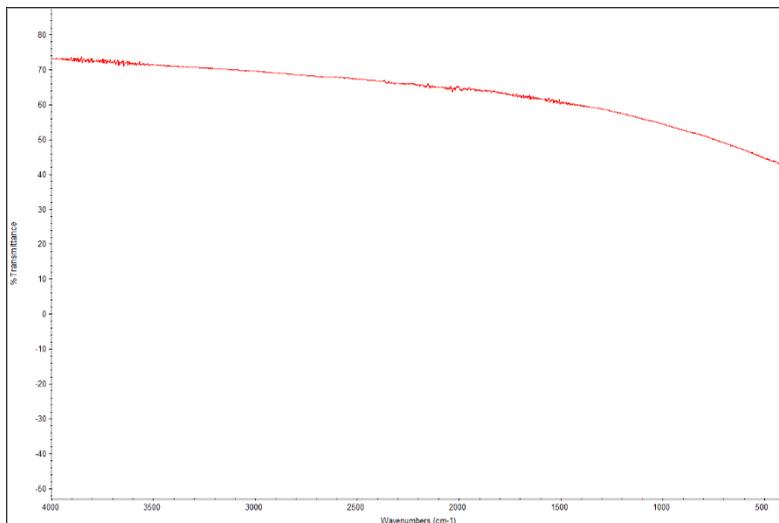
2. CPC : NaOH = 1 : 0,5



3. CPC : NaOH = 1 : 1

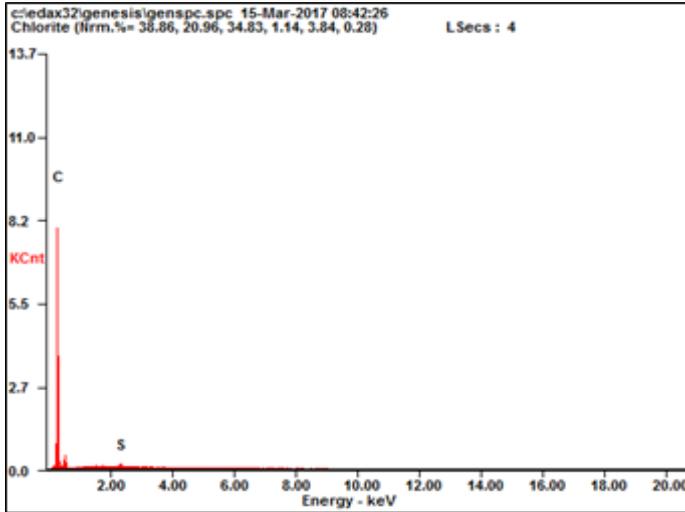


4. CPC : NaOH = 1 : 1.5

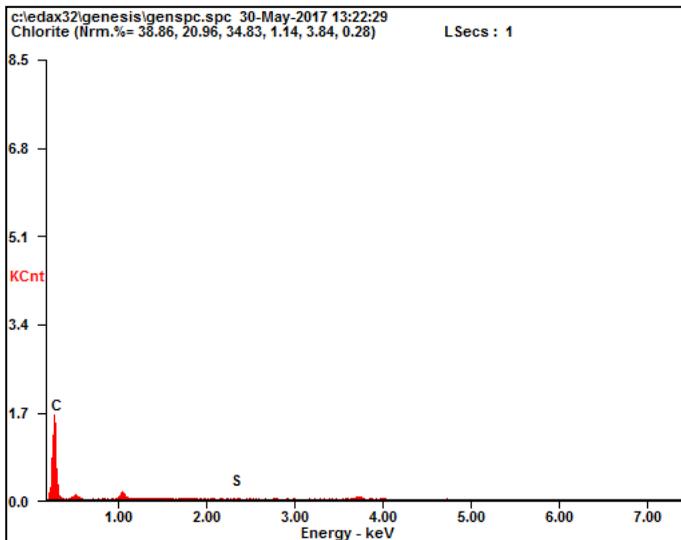


Lampiran .3 Hasil Pengujian EDAX

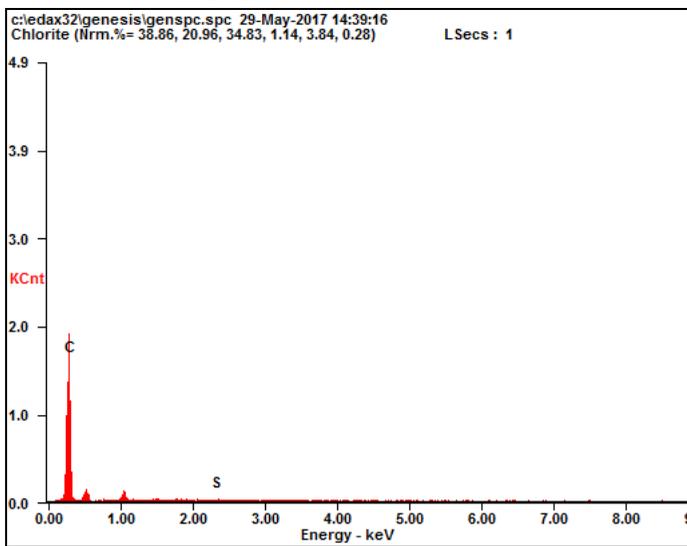
1. Non Treatment



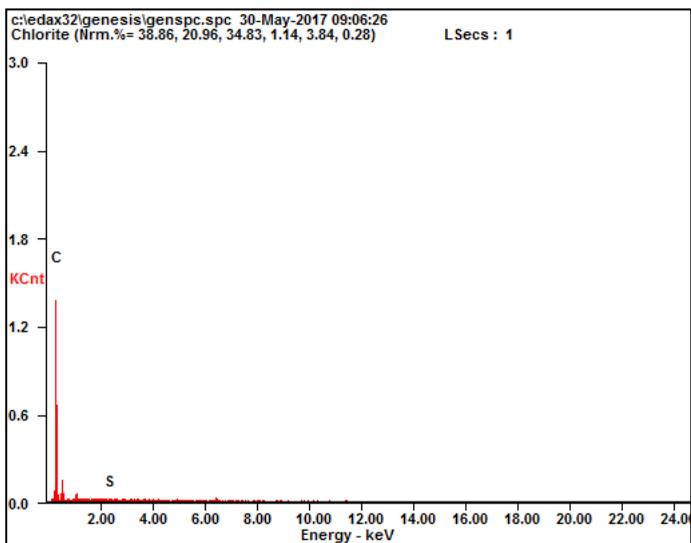
2. CPC : NaOH = 1 : 0,5



3. CPC : NaOH = 1 : 1



4. CPC : NaOH = 1 : 1,5



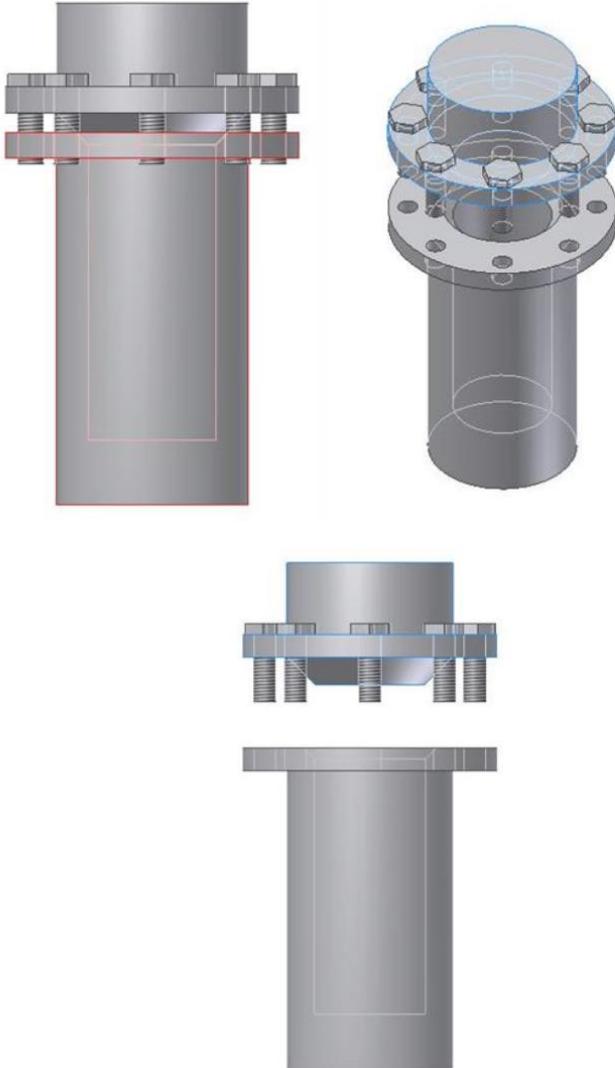
Lampiran 4. Dokumentasi Kegiatan`







Lampiran 5 Desain Reaktor



BIODATA PENULIS



Penulis yang bernama lengkap Orlando Banjarnahor dilahirkan di Perdagangan, 18 April 1995, merupakan anak ketiga dari 3 bersaudara. Penulis telah menempuh pendidikan formal di TK Santa Lucia Perdagangan, SD RK Abdi Sejati Perdagangan, SMP Negeri 1 Bandar dan SMA Negeri 1 Pematang Raya. Setelah lulus dari SMA penulis melanjutkan studinya melalui jalur SNMPTN di Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember pada tahun 2013 terdaftar dengan NRP 2713100074. Di Teknik Material dan Metalurgi penulis memilih bidang Ekstraksi dan Pengolahan Mineral. Penulis sejak kuliah aktif mengikuti organisasi di BSO Minat-Bakat HMMT. Selesai tugas akhir ini mengantarkan penulis memperoleh gelar Sarjana Teknik (ST) pada Jurusan Teknik Material dan Metalurgi Institut Teknologi Sepuluh Nopember Surabaya.

Email: orlansmarba@gmail.com

No.Hp: +6285373670240

(Halaman Ini Sengaja Dikosongkan)