

PEMBUATAN KARBON AKTIF DARI BATUBARA DENGAN PROSES AKTIVASI CO₂

Oleh:
Eny Apriyanti, ST

Abstrak

Penelitian telah dilakukan untuk pembuatan karbon aktif dari batubara sub-bitumunus A. Pengaruh oksidasi pada proses karbonisasi dan aktivasi terhadap perolehan dan keaktifan menjadi bahasan utama. Oksidasi dilakukan selama 2-12 jam udara pada temperatur 250 °C, karbonisasi pada temperatur 650 °C selama 10-30 menit dengan menggunakan nitrogen dengan laju 500 mL/menit sedangkan proses aktivasi menggunakan CO₂ 500 mL/menit selama 30-60 menit dengan rentang temperatur 800-1000 °C. Oksidasi selama 6 jam akan mencegah terjadinya deformasi plastik selama proses karbonisasi. Makin lama waktu oksidasi, reaktivitas arang pada proses karbonisasi dan aktivasi semakin tinggi. Karbon yang dioksidasi akan meningkatkan oksigen dalam karbon dan akan meningkatkan reaktivitas gugus karbon yang berikatan dengan oksigen. Karbon aktif yang dihasilkan dengan oksidasi selama 12 jam, karbonisasi 30 menit, aktivasi 60 menit pada temperatur 1000 °C memiliki angka iodin 939 mg/gram.

Kata kunci: karbon aktif; keaktifan; oksidasi

Pendahuluan

Sejak lama, batubara telah digunakan sebagai bahan baku pembuatan karbon aktif (Hasler, 1951). Meskipun demikian, penelitian yang berkaitan dengan penggunaan batubara Indonesia sebagai bahan baku karbon aktif tetap perlu dilakukan terutama untuk memperoleh kondisi operasi yang memberikan perolehan dan kualitas yang maksimum. Pembuatan karbon aktif dari batubara Indonesia akan mendorong pemanfaatan batubara yang saat ini dirasakan masih terbatas.

Pembuatan karbon aktif dari batubara dapat dilakukan dengan menggunakan aktivasi fisik melalui tahap-tahap oksidasi, karbonisasi dan aktivasi. Pada proses oksidasi, batubara akan menyerap oksigen sehingga meningkatkan gugus oksigen dalam arang seperti karbonil, karboksil dan hidroksil (Alvarez dkk, 1994). Selanjutnya, peningkatan kandungan oksigen dalam batubara akan

meningkatkan reaktivitas arang pada proses karbonisasi (Alonso dkk, 2001). Gugus-gugus oksigen dalam arang yang dihasilkan dari oksidasi batubara akan cenderung untuk melepaskan gas CO dan atau CO₂ pada saat karbonisasi (de la Puente dkk, 1997).

Oksidasi akan meningkatkan volume dan luas permukaan pori-pori yang terbentuk setelah karbonisasi dan aktivasi (Parra dkk, 1996). Dengan demikian, oksidasi diharapkan akan meningkatkan perolehan dan kualitas karbon aktif. Penelitian ini bertujuan untuk mengamati pengaruh waktu oksidasi terhadap perolehan dan kualitas karbon aktif.

Rancangan Percobaan

Batubara yang digunakan dalam penelitian ini berperingkat sub-bituminus A. Tabel 1 menampilkan hasil analisis ultimat dan proksimat. Batubara digerus dan diayak menggunakan ayakan -40+60mesh. Penelitian dilakukan secara bertahap untuk menentukan kondisi operasi optimum. Oksidasi dilakukan selama 2-48 jam pada temperatur 250 °C di dalam sebuah tungku tabung. Setelah oksidasi, dilakukan proses karbonisasi selama 10-60 menit menggunakan gas N₂ 1000 mL/menit pada temperatur 650 °C. Arang hasil karbonisasi selanjutnya diaktivasi menggunakan CO₂ 500 mL/menit selama 30-60 menit pada temperatur 800-1000 °C. Analisa yang dilakukan dalam penelitian ini adalah analisa perolehan pada masing-masing tahap proses pembuatan karbon aktif dan keaktifan karbon aktif yang didapatkan.

Hasil dan Pembahasan

Dalam proses oksidasi, komponen-komponen rantai karbon rangkap terutama rantai aromatik yang terdapat dalam batubara teroksidasi, sehingga sebagian rantai karbon mengalami dekomposisi menjadi molekul-molekul dengan rantai karbon jenuh. Sebagian kecil molekul-molekul dalam batubara mengalami dekomposisi termal menjadi gas dan sebagian lagi berupa cairan pada temperatur oksidasi. Pada temperatur oksidasi, molekul-molekul kecil yang tidak terikat (terperangkap dalam batubara) seperti CO, CO₂, CH₄, air yang terkandung dalam

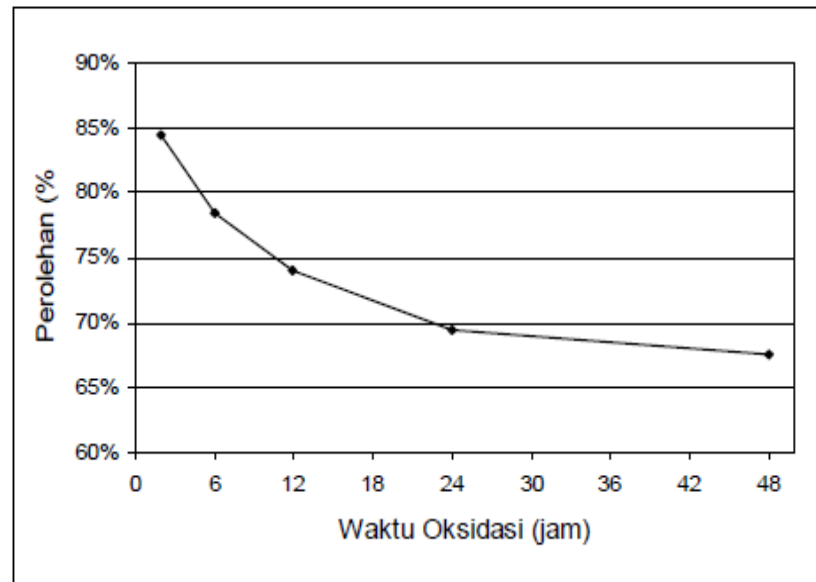
batubara akan menguap (Pis dkk, 1998). Gambar 1. memperlihatkan pengaruh proses oksidasi pada perolehan. Pada awal oksidasi terjadi penurunan yang tajam pada perolehan dan menjadi landai setelah dioksidasi selama 24 jam.

Tabel 1. Analisa proksimat, ultimat dan nilai kalor batubara Adaro, Kalimantan Selatan

Analisa Proksimat (%b-basah)	
Kelembaban	16,26
Abu	0,24
Zat Volatil	47,34
Karbon Terikat	36,16
Analisa Ultimat (%b-kering)	
Karbon	59,91
Hidrogen	6,34
Nitrogen	0,54
Belerang	0,24
Oksigen	32,73
Nilai Kalor (kal/g)	
Nilai Kalor	6073

Pada proses oksidasi, batubara akan menyerap oksigen sehingga rasio oksigen terhadap karbon akan meningkat. Penyerapan oksigen pada proses oksidasi pada temperatur 250 °C meningkat tajam pada 2 jam pertama dan akan cenderung konstan setelah 6 jam (Teng, dkk., 1997). Pengaruh oksidasi tampak signifikan untuk oksidasi selama 6 jam. Pada proses oksidasi yang dilakukan tersebut, dilakukan analisa rasio O/C pada hasil oksidasi. Penyerapan oksigen yang paling besar adalah dari rasio O/C 0,067 menjadi 1,3. Namun jika dilihat pada Gambar 1, bahan baku yang dioksidasi terus mengalami penurunan berat. Dilihat dari analisis proksimat pada batubara yang digunakan dalam percobaan pada Tabel 1, fenomena yang ditunjukkan dalam Gambar 1 adalah wajar. Penyerapan oksigen yang terjadi selama proses oksidasi lebih lambat dan sedikit jika dibandingkan dengan fraksi batubara yang menguap. Pada proses oksidasi selama 6 jam, kehilangan berat dalam proses oksidasi adalah 21,49%. Kalau dilihat dari kadar air dalam batubara sebesar 16,26%, maka kontribusi kehilangan berat yang paling besar dalam proses oksidasi ini adalah menguapnya air. Jika megacu dari hasil penelitian yang dilakukan oleh Teng, dkk. (1997), maka proses

oksidasi yang digunakan dalam proses aktivasi dilakukan selama 6 jam. Sebagai pembanding dilakukan juga oksidasi selama 12 jam

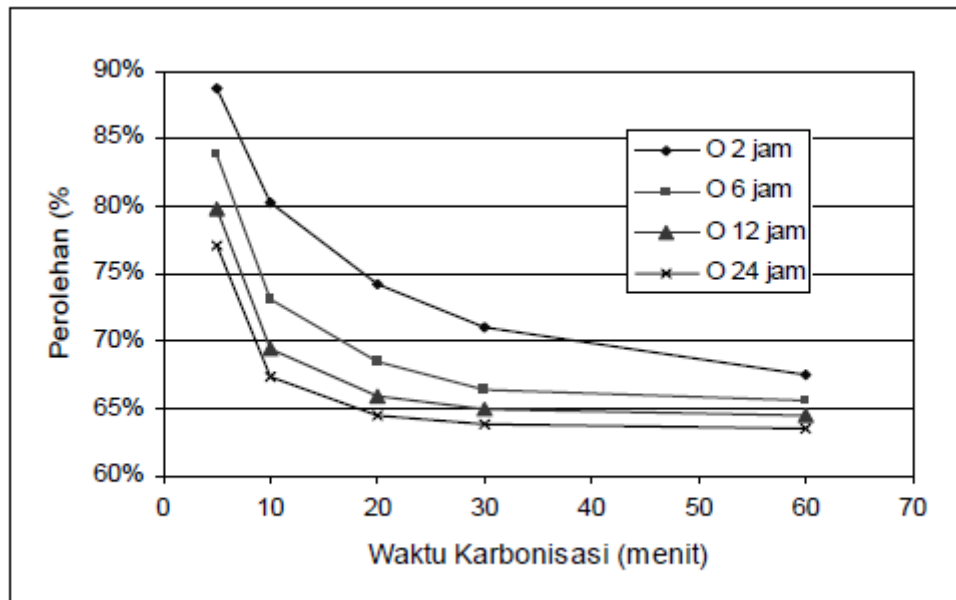


Gambar 1. Pengaruh waktu oksidasi pada perolehan

Proses karbonisasi adalah peristiwa yang harus dilalui dalam pembuatan karbon aktif. Bahan baku yang mengandung karbon didekomposisi termal untuk memisahkan bahan non karbon yang terkandung dalam bahan baku, sehingga sebagian besar yang tersisa dari bahan adalah karbon. Proses karbonisasi ini dilakukan pada temperatur 450-750 °C dalam kondisi inert untuk menguapkan sebagian besar bahan non karbon. Selain bahan non karbon, sebagian karbon akan ikut menguap karena bahan non karbon terikat dalam rantai karbon, yaitu berupa CO, CO₂, maupun hidrokarbon ringan yang berupa gas (Gavalas, 1982).

Hal-hal yang mempengaruhi hasil proses karbonisasi adalah kecepatan pemanasan, temperatur akhir karbonisasi, dan waktu karbonisasi. Kecepatan pemanasan memberikan pengaruh pada proses pembentukan pori-pori. Pada pemanasan lambat diameter pori-pori yang terbentuk akan kecil dengan sebaran diameter yang sempit, sedangkan pada proses pemanasan yang cepat akan menghasilkan pori-pori yang cenderung lebih besar dengan sebaran diameter yang lebih luas. Hal ini disebabkan pada proses pemanasan yang cepat, terjadi proses

pelunakan yang cepat dengan disertai dengan pembentukan gas dalam jumlah besar. Dengan terbentuknya gas yang besar ini, pori-pori akan terbentuk segera setelah gas meninggalkan bahan (Hasler, 1951).



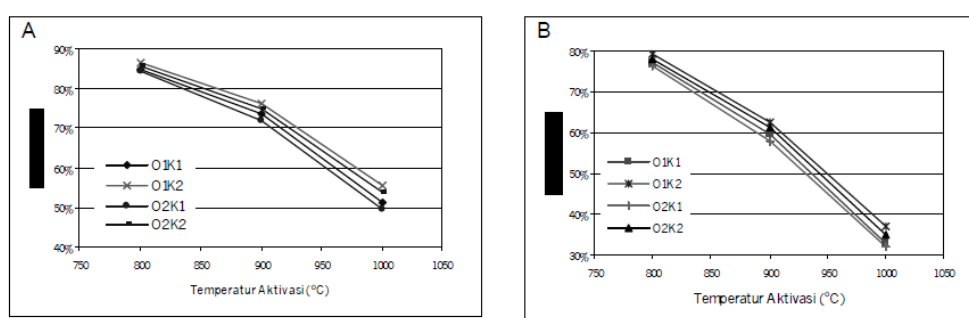
Gambar 2. Pengaruh waktu karbonisasi dan waktu oksidasi pada perolehan

Temperatur akhir karbonisasi sangat menentukan hasil pembentukan pori-pori, karena pada temperatur yang berbeda akan menghasilkan produk karbonisasi yang berbeda baik berupa gas atau tar sehingga pori-pori yang dihasilkan akan memiliki diameter pori-pori yang berbeda. Temperatur akhir karbonisasi sangat dipengaruhi oleh proses oksidasi. Pada proses oksidasi, bahan akan menyerap oksigen sehingga pada rantai karbon aromatik yang menyerap oksigen akan lebih reaktif dengan terdapatnya elektron bebas pada gugus karbon tersebut (Alvarez, dkk., 1994; de la Puente, 1997; Parra, dkk., 1986; Teng, dkk., 1986). Waktu karbonisasi akan mempengaruhi jumlah zat volatil yang menguap ketika dipanaskan selama proses, yang pada akhirnya akan mempengaruhi pembentukan pori-pori karena ditinggalkan oleh zat volatil yang menguap dan perolehan karbon.

Pengaruh waktu karbonisasi akan mempengaruhi perolehan. Gambar 2 menunjukkan bahwa makin lama waktu karbonisasi, perolehan akan semakin kecil. Pada waktu oksidasi 2 jam, volatilisasi berlangsung lambat. Untuk oksidasi

selama 2 jam, peyerapan oksigen pada batubara masih sedikit, sehingga arang hasil oksidasi selama 2 jam kurang reaktif. Hal ini diperkuat oleh hasil penelitian lain dimana pada pada proses karbonisasi yang tidak melalui oksidasi akan dominan terbentuk tar daripada gas (Teng, dkk., 1997). Untuk oksidasi 2 jam batubara mengalami proses volatilisasi yang lambat disebabkan pembentukan tar. Untuk oksidasi 6 jam atau lebih, proses karbonisasi berlangsung lebih cepat. Pada proses oksidasi, rantai aromatik akan menyerap oksigen dan teroksidasi membentuk gugus fungsional yang mengandung oksigen. Pada proses karbonisasi, atom C yang mengandung gugus O ini akan cenderung melepaskan CO dan CO₂ (Sun, dkk., 1997). Makin lama proses oksidasi, makin banyak rantai aromatik yang teroksidasi sehingga makin banyak CO₂ yang terlepas pada proses karbonisasi yang selanjutnya akan memperkecil perolehan.

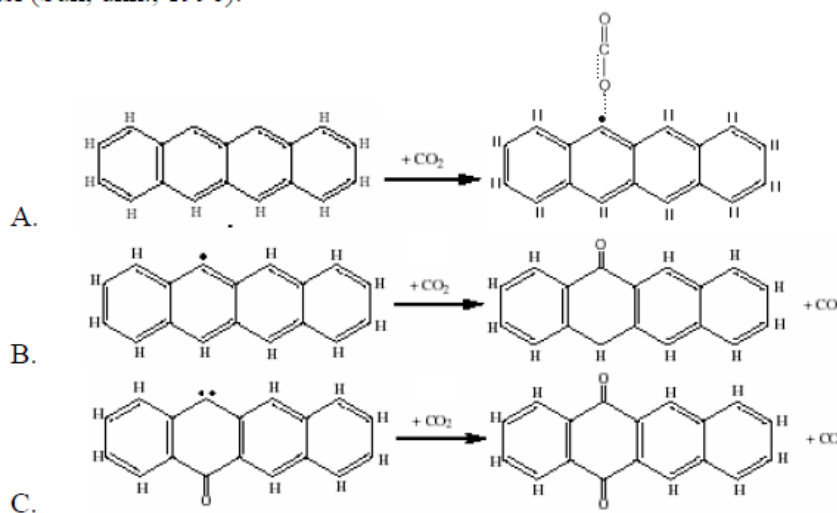
Gambar 3 memperlihatkan perubahan perolehan selama proses aktivasi. O1 dan O2 menunjukkan oksidasi selama 6 jam dan 12 jam, sedangkan K1 dan K2 menunjukkan karbonisasi selama 10 menit dan 30 menit. Semakin lama aktivasi, perolehan yang diperoleh makin kecil. Selama aktivasi, karbon mengalami reaksi dengan CO₂ membentuk CO. Pada waktu aktivasi 30 menit, perolehan yang dihasilkan sebesar 49,5-86,5%, sedangkan pada aktivasi 60 menit 31,9-79,0%.



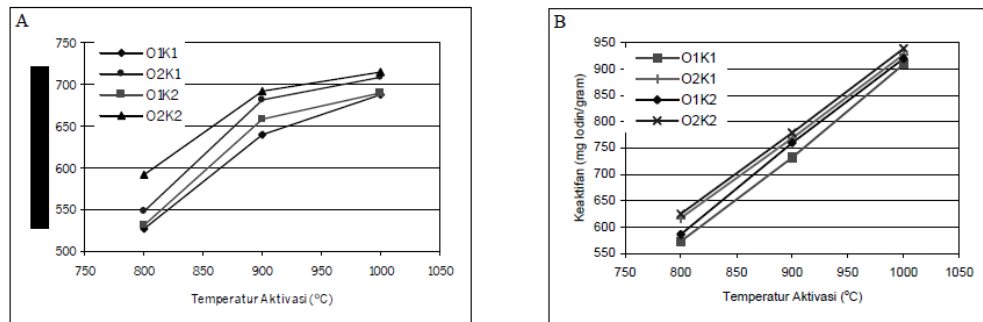
Gambar 3. Pengaruh waktu dan temperatur aktivasi terhadap perolehan untuk aktivasi 30 menit (A), 60 menit (B)

Pada proses aktivasi, CO₂ akan teradsorpsi secara kimia pada permukaan seperti yang digambarkan oleh Gambar 4A. Setelah CO₂ teradsorpsi, elektron akan tertarik ke arah atom O dari CO₂ sehingga permukaan karbon akan reaktif. Ketika ada CO₂ yang menyerang permukaan aktif tersebut maka akan bereaksi

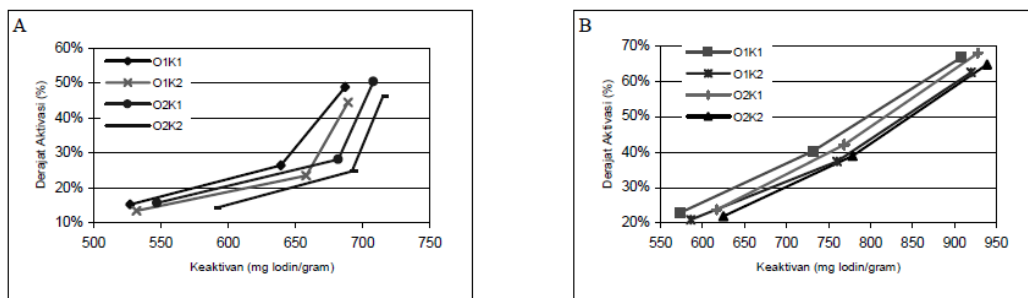
membentuk CO seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 4B. Setelah reaksi, akan ada elektron bebas pada permukaan karbon sisi lain, sehingga ketika ada CO₂ yang menyerang akan terjadi reaksi pada Gambar 4C. Tahap yang paling menentukan dalam reaksi aktivasi ini adalah reaksi penyerapan CO₂ pada permukaan karbon aktif. Setelah terjadi penyerapan, permukaan karbon akan aktif. Reaksi aktivasi ini disebut dengan reaksi auto-katalitik pada permukaan karbon. Reaksi pada awal reaksi akan lambat. Setelah CO₂ teradsorpsi secara kimia permukaan karbon akan menjadi aktif sehingga reaksi akan berjalan lebih cepat. Namun tidak semua permukaan aktif yang diperlihatkan pada Gambar 4B dapat langsung bereaksi dengan CO₂ dengan reaksi auto katalitik karena pada temperatur aktivasi gugus rantai yang mengandung atom oksigen akan cenderung ter volatilisasi pada temperatur aktivasi (Sun, dkk., 1996).



Gambar 4. Mekanisme reaksi pada proses aktivasi menggunakan CO₂ (Radovic, 2004)



Gambar 5. Pengaruh waktu dan temperatur aktivasi terhadap keaktifan karbon untuk aktivasi 30 menit (A), 60 menit (B)



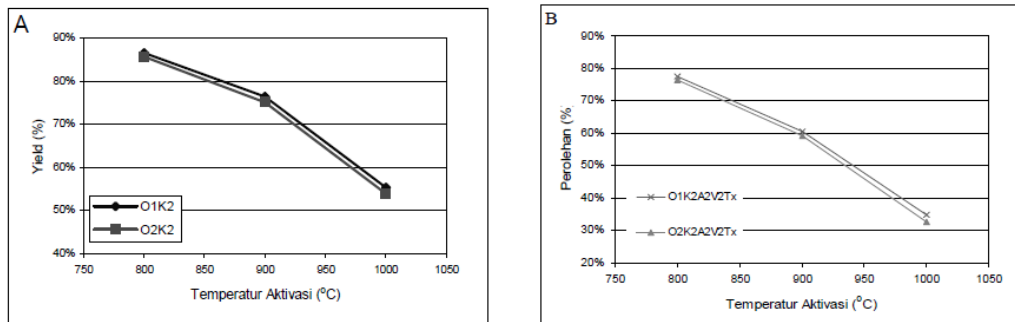
Gambar 6. Hubungan keaktifan karbon aktif terhadap derajat keaktifan untuk aktivasi 30 menit (A), aktivasi 60 menit (B)

Tujuan aktivasi adalah untuk memperluas permukaan aktif karbon dengan cara membakar permukaan karbon dengan gas pengaktif dan pembentukan pori-pori baru. Temperatur aktivasi dan lama aktivasi menjadi faktor penting dalam keaktifan karbon aktif. Gambar 5 memperlihatkan pengaruh waktu dan temperatur aktivasi pada keaktifan untuk berbagai kondisi perlakuan yang berbeda. Secara keseluruhan dapat dilihat bahwa makin lama waktu aktivasi, karbon aktif yang didapatkan akan makin tinggi. Keaktifan tertinggi didapatkan pada temperatur 1000 °C sebesar 939 gram dengan perlakuan oksidasi 12 jam, karbonisasi 30 menit, aktivasi 60 menit. Sedangkan keaktifan terendah pada temperatur 800 °C sebesar 527 gram dengan perlakuan oksidasi 6 jam, karbonisasi 10 menit, aktivasi 30 menit. Semakin lama aktivasi, makin banyak permukaan karbon yang teraktivasi, dan makin banyak zat volatil yang menguap untuk pembentukan pori-pori baru.

Keaktifan karbon aktif yang diaktivasi pada temperatur 800 °C sangat kecil. Hal ini terjadi akibat reaksi aktivasi yang lambat pada temperatur tersebut. dilihat dari perolehan yang diperoleh pada pada temperatur ini adalah wajar. Perolehan terkecil sebesar 76,2%, berarti kurang dari 25% karbon yang bereaksi dengan CO₂, sehingga proses aktivasi permukaan karbon masih sangat kurang. Hal ini juga terjadi untuk aktivasi selama 30 menit yang memiliki aktivasi yang rendah. Keaktifan karbon aktif dipengaruhi oleh besar luas dari permukaan aktif. Dengan kecilnya karbon pada permukaan pori yang bereaksi dengan CO₂ maka luas permukaan aktif kecil sehingga karbon yang dihasilkan kurang aktif.

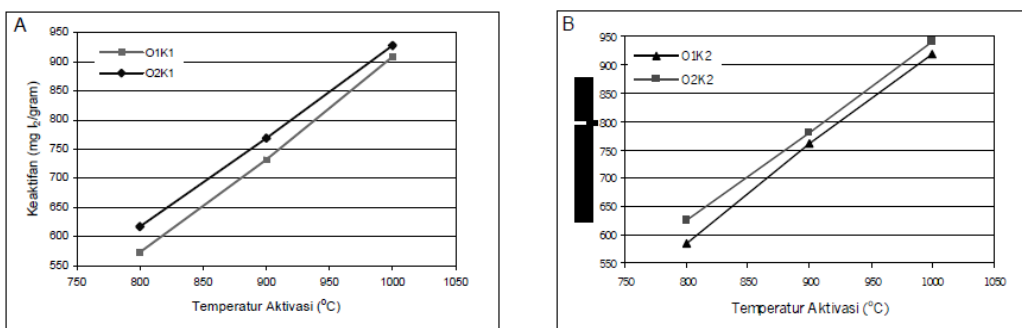
Derajat aktivasi adalah besarnya karbon yang bereaksi dengan gas pengaktif selama aktivasi. Untuk mengetahui perlakuan yang lebih baik sebelum aktivasi dalam menghasilkan karbon aktif dengan keaktifan yang tinggi, perlu diketahui pengaruh derajat aktivasi terhadap keaktifan karbon aktif. Gambar 6 memperlihatkan bahwa perlakuan dengan oksidasi 12 jam dan karbonisasi selama 30 menit memiliki keaktifan karbon yang lebih tinggi dibandingkan yang lain. Keaktifan terendah dimiliki oleh perlakuan oksidasi 6 jam dan karbonisasi 60 menit. Untuk aktivasi selama 30 menit derajat aktivasi masih kecil sehingga karbon yang dihasilkan memiliki keaktifan yang rendah. Sedangkan untuk aktivasi selama 60 menit dengan derajat aktivasi diatas 50% memiliki keaktifan yang tinggi diatas 800 mgram iodine/gram karbon.

Perbedaan perolehan aktivasi yang diperoleh untuk waktu oksidasi 6 jam dan 12 jam tidak signifikan. Untuk oksidasi selama 6 jam dengan kondisi karbonisasi dan aktivasi yang sama diperoleh perolehan yang lebih kecil jika dibandingkan dengan oksidasi selama 12 jam. Seperti yang diperlihatkan oleh Gambar 5, dengan karbonisasi selama 30 menit dan laju CO₂ 1000 mL/menit, perolehan untuk oksidasi 6 jam selalu lebih kecil daripada 12 jam dengan perbedaan yang sangat kecil. Hal ini memperlihatkan bahwa oksidasi lebih dari 6 jam penyerapan oksigen oleh bahan cenderung konstan (Gambar 7). Hipotesa yang dikemukakan pada uraian yang menyatakan bahwa pada oksidasi setelah 6 jam, penyerapan O₂ oleh bahan baku cenderung konstan adalah terbukti.



Gambar 7. Pengaruh oksidasi terhadap perolehan aktivasi untuk karbonisasi 30 menit dan aktivasi 30 menit (A), aktivasi 60 menit (B)

Reaktivitas karbon pada proses aktivasi dipengaruhi oleh proses oksidasi yang dilakukan. Makin lama oksidasi makin banyak O₂ yang terserap oleh karbon. Dari mekanisme reaksi, gugus oksigen pada permukaan karbon akan lebih reaktif jika dibandingkan dengan jika tidak ada gugus oksigen. Gugus oksigen yang terbentuk pada permukaan karbon dari hasil oksidasi selama 12 jam akan lebih banyak jika dibandingkan dengan oksidasi 6 jam walaupun sedikit. Pada saat karbonisasi gugus oksigen pada permukaan karbon akan ter volatilisasi dalam bentuk CO dan CO₂ (Sun, dkk., 1996) sehingga perbedaan jumlah oksigen pada oksidasi 6 jam dan 12 jam makin kecil. Hal itu yang membuat perbedaan perolehan yang diperoleh pada oksidasi 6 jam dan 12 jam makin kecil. Gambar 8 memperlihatkan pengaruh oksidasi pada keaktifan karbon. Telah dijelaskan sebelumnya bahwa waktu oksidasi mempengaruhi reaktivitas permukaan pori-pori karbon pada proses aktivasi. Dengan makin reaktifnya permukaan pori-pori karbon maka permukaan aktif karbon akan meningkat pada saat aktivasi.



Gambar 8. Pengaruh oksidasi pada keaktifan untuk aktivasi 60 menit dan laju CO₂ 100 ml/menit

Kesimpulan

Proses oksidasi pada pembuatan karbon aktif dari batubara dengan aktivasi fisik memiliki pengaruh pada reaktivitas karbon pada saat karbonisasi maupun aktivasi. Dalam proses oksidasi, batubara akan menyerap oksigen yang cenderung konstan setelah 6 jam. Reaktivitas karbon pada saat karbonisasi untuk oksidasi kurang dari 6 jam sangat signifikan yang ditandai dengan banyaknya fraksi yang ter volatilisasi. Makin lama waktu oksidasi, arang yang dihasilkan lebih reaktif. Namun pada oksidasi setelah 6 jam, pengaruhnya terhadap karbonisasi kecil. Pada proses aktivasi, pengaruh oksidasi lebih dari 6 jam terhadap perolehan dan keaktifan karbon kecil, dengan kecenderungan makin lama waktu oksidasi makin rendah perolehan dan makin tinggi keaktifan karbonnya.

Daftar Pustaka

- Alonso, M. J. G., Alvarez, D., Borego A. G., Menendez, R., dan Marban, G., (2001), "Systematic Effects of Coal Rank and Type on The Kinetics of Coal Pyrolysis", *Energy Fuels*, 15, hal. 413-428.
- Arenas, E., dan Chejne, F., (2004), "The Effect of Activating Agent and Temperature on The Porosity Development of Physically Activated Coal Chars", *Carbon*, 42, hal. 2451-2455.
- Alvarez, T., Fuertes, A.B., Pis, J.J., dan Ehrburger, P., (1995), "Influence of Coal Oksidation Upon Char Gasification Reactivity", *Fuel*, 75, hal. 729-735.
- Das, T. K., (2001), "Evolutin Characteristics of Gases During Pyrolysis of Maceral Concentrates of Rusian Coking Coals", *Fuel*, 80, hal. 489-500.
- de la Puente, G., Marban, G., Fuente, E., dan Piss, J.J., (1998), "Modeling of Volatile Product Evolution in Coal Pyrolysis. The Role of Aerial Oxidation", *J. Anal. Applied Pyrol.*, 44, hal. 205-218.

- Figueiredo, J.L., dan Moulijn, J.A., (1986), "*Carbon and Coal Gasification. Science and Tecnology*", Martinus Nijhoff Publishers, New York.
- Gavalas, G.R., (1982), "*Coal Pyrolysis*", Elsevier Scientivic Publishing Company, New York.
- Jasienko-Halat, M., dan Kedzior, K., (2005), "Comparison of Molecular Sieve Propeties in Micoporous Chars from Low-rank Bituminous Coal Activated by Steam and Carbon Dioxide", *Carbon*, 43, hal 944-953.
- Hasler, J.W., (1951), "*Active Carbon*", Chemical Publishing Co., Inc., Brooklyn.
- Kovacik, G., Wong, B., dan Furimsky, E., (1995), "Preparation of Activated Carbon from Western CanadianHigh Rank Coal", *Fuel Process. Technol.*, 41, hal. 89-99.
- Molina-Sabio, M., Gonzalez M. T., Rodriguez-Rienoso, F., dan Sepulveda-Escribano, A., (1996), "Effect of Steam and Carbon Dioxide Aftivation in Micropore Distribution Size Distribution of Activated Carbon", *Carbon*, 34, hal. 505-509.
- Ndaji, F. E., Butterfield, I. M., dan Thomas, K. M., (1997), "Change in The Macromolecular Structure of Coal with Pyrolysis Temperature", *Fuel*, 76, hal 169-177.
- Parra, J.B., Pis, J.J., de Sousa, J.C., Pajares, J.A., dan Bansal, R.C., (1995), "Effect of Coal Preoxidation on the Development of Microporosity in Activated Carbons", *Carbon*, 34, hal. 783-787.
- Piss, J.J., Mahmud, M., Pajares, J.A., Parra, J.B., dan Bansal, R.C., (1998), "Preparation of Activated Carbon From Coal Part III: Activation of Char", *Fuel Process. Technol.*, 57, hal. 149-161.
- Pokonova, Y.V., (1996), "Production of Carbon Adsorbent fron Brown Coal", *Carbon*, 34, hal.411-415.
- Radovic, L.R., (2005), "The Mechanism of CO₂ Chemisorption on Zigzag Carbon Active Site: A Computational Chemistry Study", *Carbon*, 43, hal. 907-915.

- Sun, J., Hippo, E.J., Mars, H., O'Brien, W.S., dan Crelling, J.C., (1997), "Activated Carbon Produced from an Illinois Basin Coal", *Carbon*, 35, hal. 341-352.
- Teng, H., Ho, J.A., dan Hsu, Y.F., (1997), "Preparation of Activated Carbons from Bituminous Coal with CO₂ Activation – Influence of Coal Oxidation", *Carbon*, 35, hal. 275-283.