



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK
METANA MENJADI HIDROGEN DAN KARBON NANOTUBE
DENGAN MENGGUNAKAN REAKTOR KATALIS
TERSTRUKTUR TIPE PELAT SEJAJAR**

SKRIPSI

**ESTU FITRI PRASASTIANI
040506027X**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2009**



UNIVERSITAS INDONESIA

**STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK
METANA MENJADI HIDROGEN DAN KARBON NANOTUBE
DENGAN MENGGUNAKAN REAKTOR KATALIS
TERSTRUKTUR TIPE PELAT SEJAJAR**

SKRIPSI


Diajukan sebagai salah satu syarat untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik

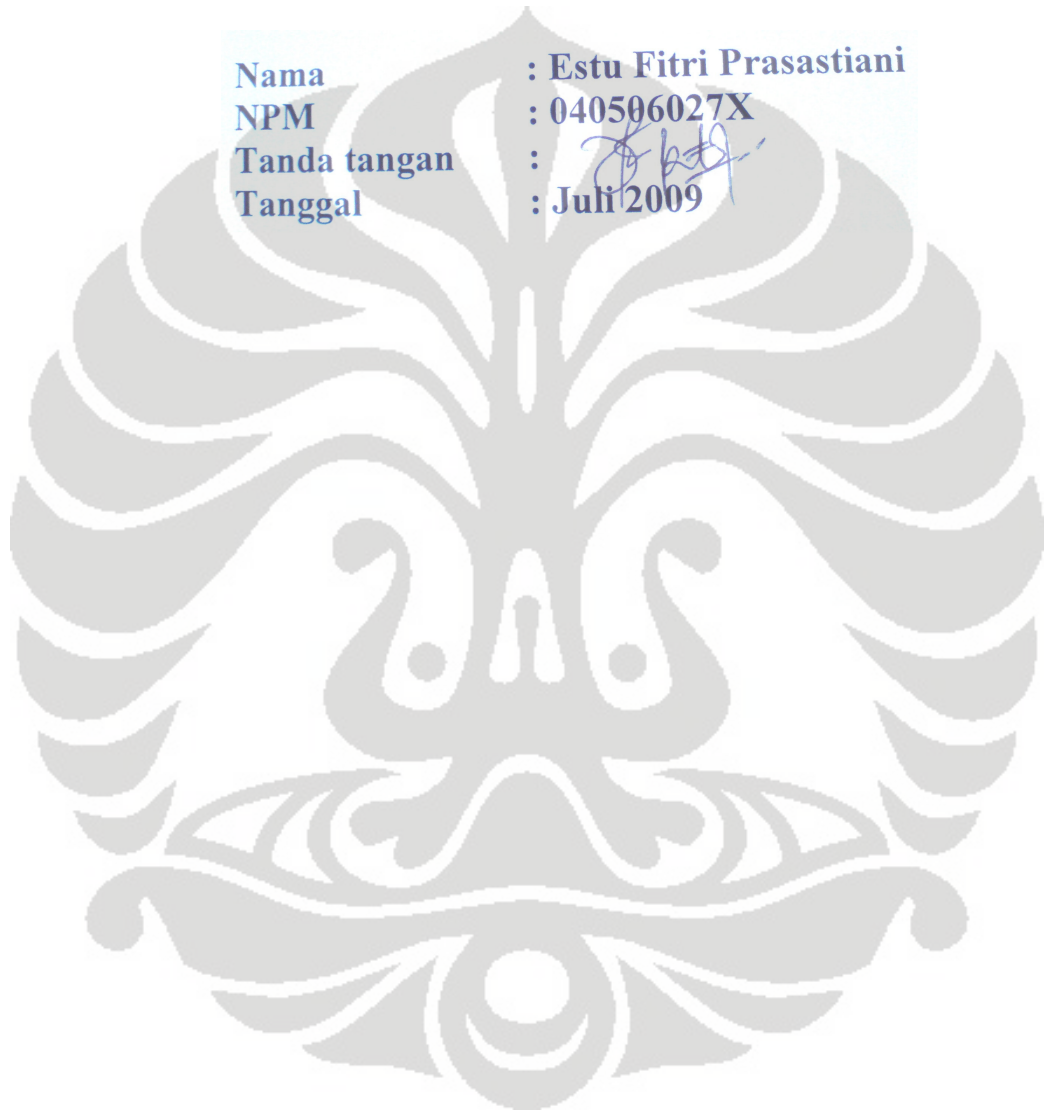
**ESTU FITRI PRASASTIANI
040506027X**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
KEKHUSUSAN TEKNIK KIMIA
DEPOK
JULI 2009**

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS

Skripsi ini adalah hasil karya saya sendiri, dan semua sumber baik yang dikutip maupun dirujuk telah saya nyatakan dengan benar.

Nama	: Estu Fitri Prasastiani
NPM	: 040506027X
Tanda tangan	: 
Tanggal	: Juli 2009



HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Estu Fitri Prasastiani
NPM : 040506027X
Program Studi : Teknik Kimia
Judul Skripsi : Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik
Metana Menjadi Hidrogen dan Karbon Nanotube
dengan Menggunakan Reaktor Katalis Terstruktur
Tipe Pelat Sejajar

Telah berhasil dipertahankan di hadapan Dewan Penguji dan diterima sebagai bagian persyaratan yang diperlukan untuk memperoleh gelar Sarjana Teknik pada Program Studi Teknik Kimia, Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

DEWAN PENGUJI

Pembimbing I : Ir. Praswasti PDK Wulan, MT.

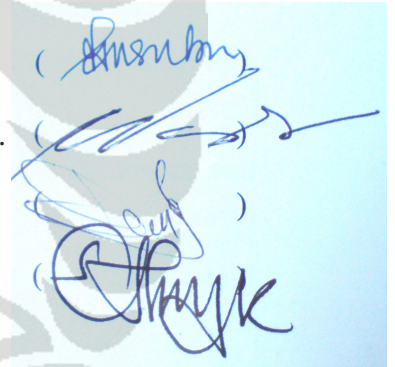
Pembimbing II : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA.

Penguji I : Ir. Dijan Supramono, MSc.

Penguji II : Dr. Ir. Asep Handaya Saputra, M.Eng.

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 13 Juli 2009



KATA PENGANTAR/UCAPAN TERIMA KASIH

Puji dan syukur kepada Allah SWT atas berkat dan rahmat-Nya skripsi ini dapat diselesaikan tepat pada waktunya. Skripsi ini disusun untuk memenuhi sebagian persyaratan akademis dalam meraih gelar Sarjana Teknik di Program Studi Teknik Kimia pada Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.

Dalam penyusunan skripsi ini, penulis mendapatkan banyak bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak. Oleh karena itu, penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Allah SWT
2. Bapak Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia FTUI dan selaku pembimbing skripsi.
3. Ibu Ir. Praswasti PDK Wulan, MT selaku pembimbing skripsi.
4. Bapak Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, MT selaku pembimbing skripsi.
5. Seluruh keluargaku atas segala perhatian dan dukungannya selama ini.
6. Teman-teman satu tim CNT (Rizka, Dwi, Shantya, Refani, Francy, Peter, Adit, Herry, dan Riyandi) atas kerja samanya selama ini.
7. Teman-teman Teknik Kimia UI angkatan 2005 atas masukan, dukungan, dan bantuannya selama ini.
8. Kang Jajat, Mang Ijal, Mas Eko, Mas Opik, Mas Sriyono, dan Pak Masturo atas segala masukan, dukungan, dan bantuannya.
9. Pihak-pihak lain yang tidak dapat disebutkan satu persatu yang telah membantu selama ini.

Penulis menyadari masih terdapat banyak kekurangan dalam penulisan skripsi ini. Untuk ini, saran dan kritik sangat diharapkan penulis untuk memperbaiki penulisan di masa mendatang. Semoga skripsi ini membawa manfaat bagi perkembangan ilmu.

Depok, 13 Juli 2009

Penulis

**HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI
TUGAS AKHIR UNTUK KEPENTINGAN AKADEMIS**

Sebagai sivitas akademik Universitas Indonesia, saya yang bertanda tangan di bawah ini:

Nama : Estu Fitri Prasastiani

NPM : 040506027X

Program Studi : Teknik Kimia

Departemen : Teknik Kimia

Fakultas : Teknik

Jenis Karya : Skripsi

demikian demi pengembangan ilmu pengetahuan, menyetujui untuk memberikan kepada Universitas Indonesia **Hak Bebas Royalti Noneksklusif (*Non-exclusive Royalty-Free Right*)** atas karya ilmiah saya yang berjudul:

STUDI KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA MENJADI HIDROGEN DAN KARBON NANOTUBE DENGAN MENGGUNAKAN REAKTOR KATALIS TERSTRUKTUR TIPE PELAT SEJAJAR.

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalihmedia/formatkan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan mempublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta.

Demikian pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok

Pada tanggal : 13 Juli 2009

Yang menyatakan



(Estu Fitri Prasastiani)

vi

ABSTRAK

Nama : Estu Fitri Prasastiani
Program Studi : Teknik Kimia
Judul : Studi Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana Menjadi Hidrogen dan Karbon Nanotube dengan Menggunakan Reaktor Katalis Terstruktur Tipe Pelat Sejajar

Dekomposisi katalitik metana adalah salah satu alternatif untuk memproduksi hidrogen dan nanokarbon bermutu dan bernilai ekonomi tinggi secara simultan. Persamaan kinetika yang akurat dalam merepresentasikan reaksi dekomposisi katalitik metana diperlukan dalam pemodelan kinetika, desain reaktor, dan *scale-up* reaktor, maka dilakukan penelitian kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan reaktor katalis Ni/Cu/Al₂O₃ terstruktur model *parallel flat plate*.

Penelitian diawali dengan memformulasikan beberapa model persamaan kinetika dengan pendekatan analisis kinetika mikro (adsorpsi isoteris). Masing-masing model persamaan kinetika kemudian diuji dengan data kinetika yang diperoleh secara eksperimental. Data kinetika eksperimental diambil dengan variasi temperature dari 650 °C sampai 750 °C pada tekanan atmosferik.

Hasil pengujian model persamaan kinetika dengan data kinetika menunjukkan bahwa model kinetika yang memiliki keakuratan tertinggi dalam merepresentasikan kondisi reaksi dekomposisi katalitik metana adalah model persamaan kinetika dengan adsorpsi sebagai tahap pembatas laju reaksi. Hasil penelitian menunjukkan bahwa untuk reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan katalis Ni/Cu/Al₂O₃, energi aktivasi yang diperoleh adalah sebesar 15 kJ/mol dan faktor frekuensi sebesar 115×10^6 . Hasil penelitian juga menunjukkan terjadinya deaktivasi katalis akibat deposit karbon pada permukaan katalis sehingga ditentukan pula model persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis dengan persamaan laju deaktivasi orde nol.

Kata kunci:
studi kinetika reaksi; dekomposisi metana; hidrogen; karbon nanotube; deaktivasi

ABSTRACT

Name : Estu Fitri Prasastiani
Study Program : Chemical Engineering
Title : Kinetic Study of Catalytic Decomposition of Methane to Hydrogen and Carbon Nanotube Using Parallel Plate Structured Catalyst Reactor

Methane Catalytic Decomposition is one of the alternatives to produce qualified and expensive hydrogen and nanocarbon simultaneously. An accurate kinetic equation in representing methane catalytic decomposition reaction is needed in kinetic modelling, reactor design, and reactor scale up. Thus, A research on methane catalytic decomposition reaction using structured Ni/Cu/Al₂O₃ catalytic reactor with parallel flat plate model is conducted.

The research was initiated by formulating several kinetics equation model using micro kinetic analysis approach (isothermic adsorption). Each model then tested using kinetic data acquired from the experiment. The kinetic experimental data was varied in temperature range from 650 °C to 750 °C on atmospheric pressure.

The result shows that kinetic model which has the highest accuracy in representing methane catalytic decomposition reaction condition is the kinetic equation model with adsorption as the rate limiting step. The results also shows that methane catalytic decomposition reaction using Ni/Cu/Al₂O₃ catalyst, the energy activation acquired is 15 kJ/mol and 115×10^6 frequency factor. The result also shows catalyst deactivation due to carbon deposit on the catalyst surface, therefore, catalyst deactivation is involved in kinetic equation model with zero order decay rate law.

Keywords:
kinetics study; methane decomposition; hydrogen; carbon nanotube; deactivation

DAFTAR ISI

HALAMAN JUDUL	i
HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS	iii
LEMBAR PENGESAHAN	iv
KATA PENGANTAR.....	v
LEMBAR PERSETUJUAN PUBLIKASI KARYA ILMIAH.....	vi
ABSTRAK	vii
DATAR ISI	ix
DAFTAR GAMBAR.....	xi
DAFTAR TABEL	xiii
DAFTAR NOTASI.....	xiv
DAFTAR LAMPIRAN	xvi
1. PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan masalah	4
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Batasan Masalah	5
1.5 Sistematika Penulisan	5
2. TINJAUAN PUSTAKA.....	7
2.1 Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	7
2.2 Produk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	8
2.2.1 Hidrogen	8
2.2.2 Nanokarbon	8
2.3 Katalis Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana	11
2.3.1 Preparasi Katalis dengan Metode <i>Sol-Gel</i>	13
2.3.2 Pelapisan Katalis dengan Metode <i>Dip-Coating</i>	16
2.4 Reaktor Untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	17
2.4.1 Pendekatan Jenis Reaktor Katalitik	21
2.4.2 Peristiwa di Dalam Reaktor Katalitik.....	21
2.4.3 Persamaan Desain Reaktor Katalitik	22
2.5 Mekanisme Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	26
2.6 Kinetika Reaksi Kimia Heterogen	30
2.6.1 Metode Analisa Kinetika Makro	30
2.6.2 Metode Analisa Kinetika Mikro.....	31
2.7 Pengumpulan Data Kinetika	32
2.8 Pengolahan Data Kinetika.....	33
2.9 Verifikasi Persamaan Kinetika Eksperimental	33
2.9.1 Limitasi Perpindahan Massa Eksternal	33
2.9.2 Limitasi Perpindahan Massa Internal	35
2.9.3 Limitasi Perpindahan Panas Eksternal	36
2.9.4 Limitasi Perpindahan Panas Internal	37
2.10 Kinetika Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana.....	38
3. METODE PENELITIAN	41

3.1	Diagram Alir Penelitian	41
3.2	Alat dan Bahan.....	42
3.2.1	Alat.....	42
3.2.2	Bahan.....	42
3.3	Prosedur Penelitian	42
3.3.1	Perancangan Reaktor Mikro.....	42
3.3.2	Preparasi Struktur Substrat Katalis (<i>Parallel flat plate</i>)	43
3.3.3	Preparasi Katalis dengan Metode <i>Sol-Gel</i>	44
3.3.4	Karakterisasi Katalis	44
3.3.5	Pelapisan Katalis dengan Metode <i>Dip-Coating</i>	44
3.3.6	Set-Up Rangkaian Peralatan	45
3.3.7	Kalibrasi Alat	45
3.3.8	Percobaan Pendahuluan Kinetika.....	46
3.3.9	Pengumpulan Data Kinetika Intrinsik.....	46
3.3.10	Pemodelan Kinetika	47
3.3.11	Penentuan Nilai Laju Reaksi Eksperimental.....	48
3.3.12	Prosedur Perhitungan Parameter-parameter Model Kinetika dan Penentuan Nilai Laju Reaksi Pemodelan	50
3.3.13	Pengujian Model Persamaan Kinetika	50
3.3.14	Verifikasi Persamaan Kinetika Intrinsik Eksperimental	51
3.3.15	Penentuan Model Persamaan Kinetika yang Melibatkan Deaktivasi Katalis	52
4.	HASIL DAN PEMBAHASAN	53
4.1	Hasil Perancangan Reaktor Mikro	53
4.2	Hasil Preparasi Struktur Substrat Katalis.....	54
4.3	Hasil Preparasi dan Karakterisasi Katalis	55
4.4	Hasil Pelapisan Katalis Dengan Metode <i>Dip-Coating</i>	56
4.5	Hasil Set-up Rangkaian Peralatan.....	60
4.6	Hasil Percobaan Pendahuluan.....	62
4.7	Data Kinetika	65
4.8	Hasil Pengujian Data Kinetika.....	68
4.9	Hasil Verifikasi Persamaan Kinetika Eksperimental.....	71
4.10	Model Persamaan Kinetika yang Melibatkan Deaktivasi Katalis.....	72
5.	KESIMPULAN DAN SARAN	75
5.1	Kesimpulan	75
5.2	Saran	75
	DAFTAR REFERENSI	76

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1	Bentuk susunan unsur karbon (Ken Teo, 2003).....	9
Gambar 2.2	Jenis <i>nanotube</i> karbon: (a) SWCNT (b) MWCNT.....	10
Gambar 2.3	Tahapan metode <i>sol-gel</i>	16
Gambar 2.4	Prosedur umum teknik <i>dip-coating</i>	17
Gambar 2.5	Substrat anyaman kawat (<i>gauze</i>) baja	18
Gambar 2.6	Katalis terstruktur sebelum reaksi	18
Gambar 2.7	Katalis terstruktur setelah reaksi	19
Gambar 2.8	Reaktor katalis terstruktur	19
Gambar 2.9	Hasil nanotube karbon.....	19
Gambar 2.10	Gambar <i>monolith reactor (parallel flat plate)</i>	20
Gambar 2.11	Reaktor <i>plug flow</i> (PFR).....	21
Gambar 2.12	Peristiwa di dalam reaktor katalitik.....	22
Gambar 2.13	Tahap reaksi katalitik	22
Gambar 2.14	Aktivitas katalis sebagai fungsi waktu	25
Gambar 2.15	Grafik a vs $\left(\frac{C_A(t)}{C_{Amax}}\right)$	25
Gambar 2.16	Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana	26
Gambar 2.17	Mekanisme pembentukan nukleus	28
Gambar 2.18	Skema pertumbuhan CNT	29
Gambar 2.19	Pengaruh tahanan perpindahan massa terhadap konversi	32
Gambar 2.20	Faktor efektivitas untuk difusi internal.....	36
Gambar 3.1	Diagram alir penelitian	41
Gambar 3.2	Rancangan reaktor mikro	43
Gambar 3.3	Struktur substrat katalis model <i>parallel flat plate</i>	43
Gambar 3.4	Rangkaian peralatan	45
Gambar 3.5	Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana	48
Gambar 4.1	Hasil rancangan reaktor mikro	53
Gambar 4.2	Struktur substrat katalis (<i>parallel flat plate</i>)	54
Gambar 4.3	Pelapisan katalis pada substrat katalis (<i>plate</i>) dengan metode <i>dip-coating</i>	57
Gambar 4.4	Pengangkatan katalis pada proses <i>dip-coating</i>	57
Gambar 4.5	Profil loading katalis terhadap variasi pencelupan.....	58
Gambar 4.6	Permukaan <i>plate</i> sebelum dilapisi katalis.....	60
Gambar 4.7	Permukaan <i>plate</i> setelah dilapisi katalis.....	60
Gambar 4.8	Rangkaian per.....	61
Gambar 4.9	Posisi termokopel untuk pengukuran temperature gas bulk dan temperature permukaan katalis.....	62
Gambar 4.10	Adam 4018 <i>hardware</i> yang telah diset-up ke PC.....	62
Gambar 4.11	Profil konversi CH ₄ terhadap fungsi waktu untuk beberapa variasi laju alir pada percobaan pendahuluan (T = 650 °C)	63
Gambar 4.12	Variasi laju alir umpan CH ₄ pada t menit ke-5 untuk beberapa T _{reaksi}	64
Gambar 4.13	Grafik konversi CH ₄ vs waktu pada pengambilan data kinetika..	66
Gambar 4.14	Pengaruh temperature reaksi terhadap konversi CH ₄ dan selektivitas H ₂	67

Gambar 4.15	Pengaruh temperature reaksi terhadap laju reaksi	68
Gambar 4.16	Hubungan $\ln k$ vs $(1/T)$	71
Gambar 4.17	Profil $a(t)$ terhadap waktu	73
Gambar 4.18	Profil $a(t)$ vs $(C_{CH_4}(t)/C_{CH_4,max})$	73
Gambar 4.19	Profil laju reaksi vs waktu (hasil penelitian, orde nol).....	74
Gambar 4.20	Profil laju reaksi vs waktu (Zavarukhin, 2004, orde dua)	74



DAFTAR TABEL

Tabel 2.1	Ilustrasi perbandingan luas permukaan <i>wire gauze</i> dan <i>parallel plate</i>	20
Tabel 2.2	Ringkasan kriteria limitasi perpindahan panas (eksternal dan internal) dan limitasi perpindahan massa (eksternal dan internal)...	37
Tabel 2.3	Beberapa persamaan laju pembentukan karbon filamen dan laju dekomposisi metana	39
Tabel 3.1	Daftar alat yang digunakan dalam penelitian	42
Tabel 3.2	Daftar bahan yang digunakan dalam penelitian	42
Tabel 3.3	Ringkasan model persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana	49
Tabel 4.1	Hasil karakterisasi XRD.....	56
Tabel 4.2	Variasi pencelupan substrat pada larutan katalis	58
Tabel 4.3	Loading katalis pada substrat	59
Tabel 4.4	Parameter kinetika dan statistika pada model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana	69
Tabel 4.5	Pengolahan data energi aktivasi untuk reaksi dekomposisi metana pada katalis Ni/Cu/Al ₂ O ₃	70
Tabel 4.6	Hasil verifikasi pengabaian limitasi perpindahan massa dan panas.....	72

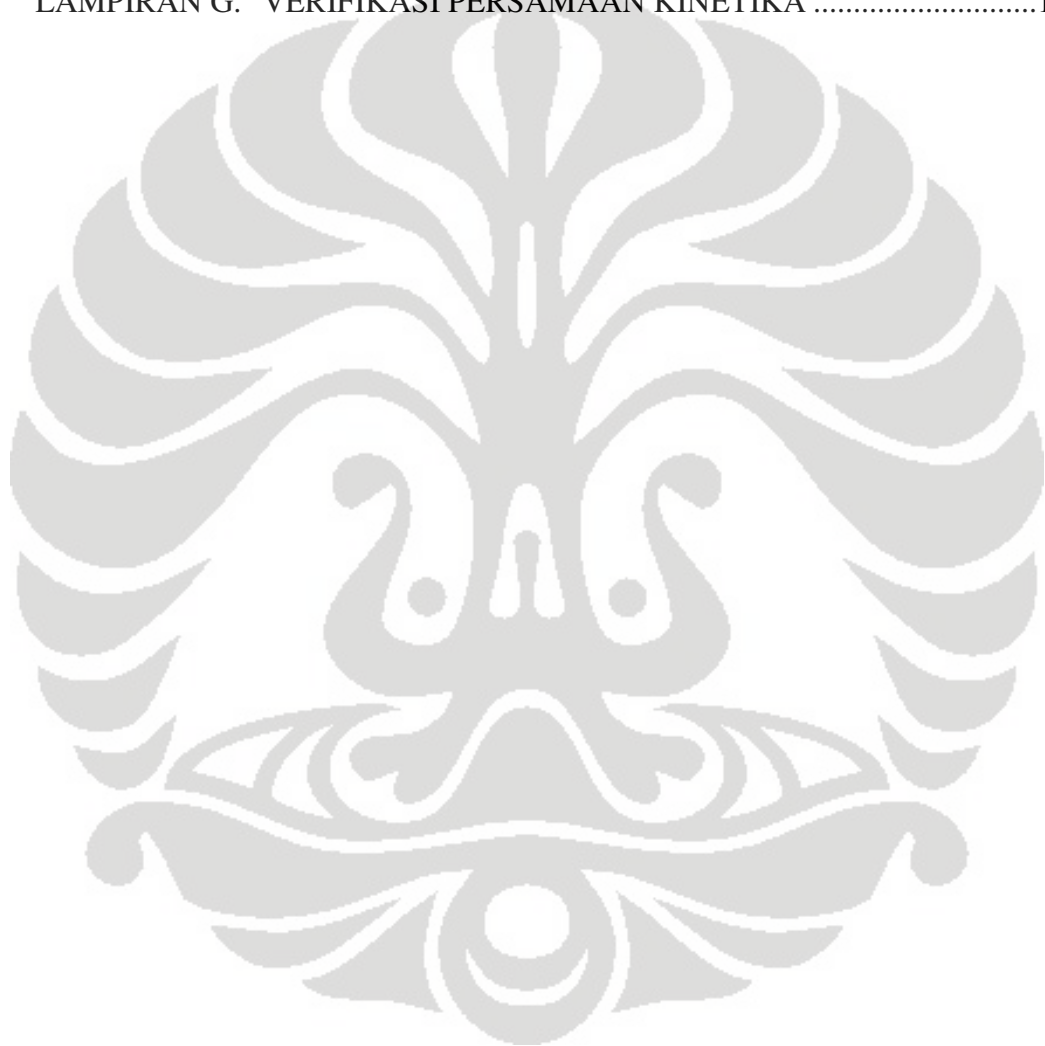
DAFTAR NOTASI

Notasi	Definisi	Dimensi
a	Faktor aktivitas katalis	
a'	Rasio luas permukaan substrat katalis terhadap volume substrat katalis	m ⁻¹
a _c	Rasio luas permukaan substrat katalis eksternal terhadap berat substrat katalis	m ² /kg
A _P	Luas permukaan substrat katalis	m ²
c _b	Konsentrasi umpan di bulk	mol/m ³
c _{CH₄}	Konsentrasi gas metana	mol/m ³
c _S	Konsentrasi fluida di permukaan katalis	mol/m ³
Ca	Bilangan Carberry	
d _h	Diameter hidrolis	m
d _p	Diameter substrat plate	m
d _t	Diameter tabung reaktor	m
D _{AB}	Koefisien difusivitas biner antara gas umpan (CH ₄) dan produk (H ₂)	m ² /detik
D _{eff}	Difusivitas efektif	m ² /detik
E _a	Energi aktivasi	kJ/mol
F	Laju alir molar	mol/menit
h	koefisien perpindahan panas konveksi	W/m ² .K
k	Konduktivitas termal fluida (metana)	W/m.K
k _f	Koefisien perpindahan massa	m/detik
l	Lebar substrat plate	m
L	Panjang karakteristik substrat katalis	m
n	Orde reaksi	
Nu	Bilangan Nusselt	
p	Panjang substrat plate	m
P	Tekanan	atm
Pr	Bilangan Prandtl	
Q	Laju alir volumetrik	ml/menit
r	Laju reaksi	mol/menit.gr atau mol/detik.m ³
R	Kontanta gas ideal	kJ/mol.K
Re	Bilangan Reynold	
S	Selektivitas	
Sc	Bilangan Schmidt	
Sh	Bilangan Sherwood	

t	Tinggi substrat plate dan waktu	m dan menit
T	Temperature	K
T_b	Temperature bulk	K
T_s	Temperature permukaan katalis	K
v_{CH_4}	Kecepatan superficial CH_4	m/detik
V_p	Volume substrat plate	m^3
W	Berat substrat plate	kg
X	Konversi	
y	Fraksi Mol	
β_e	Bilangan Prater	
β_i	Bilangan Prater	
ϵ_b	Fraksi kekosongan	
ρ_{CH_4}	Densitas CH_4	kg/m^3
η	Faktor koreksi efektivitas katalis	
μ_{CH_4}	Viskositas fluida CH_4	kg/m.detik
λ_e	Konduktivitas termal efektif pada partikel solid	W/m.K
$-\Delta H$	Entalpi reaksi	kJ/mol
Φ	Bilangan Weisz-Prater	

DAFTAR LAMPIRAN

LAMPIRAN A. PEMODELAN KINETIKA.....	80
LAMPIRAN B. HASIL KARAKTERISASI KATALIS.....	100
LAMPIRAN C. KALIBRASI ALAT	102
LAMPIRAN D. DATA HASIL PERCOBAAN PENDAHULUAN.....	106
LAMPIRAN E. DATA HASIL PERCOBAAN KINETIKA	111
LAMPIRAN F. DATA HASIL PENGUJIAN DATA KINETIKA	113
LAMPIRAN G. VERIFIKASI PERSAMAAN KINETIKA	117



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 LATAR BELAKANG

Indonesia merupakan salah satu negara yang kaya akan sumber daya alam, salah satunya adalah dalam bentuk cadangan gas alam yang cukup besar. Pemanfaatan potensi gas alam di Indonesia saat ini kurang optimal dan kurang bernilai ekonomi. Gas alam (metana) yang ada di Indonesia langsung digunakan untuk konsumsi bahan bakar atau diekspor dengan nilai jual yang lebih rendah daripada nilai jual di dalam negeri. Pengolahan gas metana lebih lanjut diharapkan mampu meningkatkan nilai ekonomi dari gas metana tersebut. Gas metana dapat diolah lebih lanjut menjadi produk yang bernilai ekonomi, seperti hidrogen dan karbon nanotube.

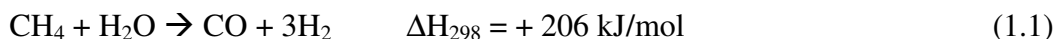
Hidrogen merupakan energi tanpa unsur karbon yang diharapkan mampu menjadi alternatif sumber energi masa depan yang ramah lingkungan karena apabila dibakar tidak menghasilkan karbon dioksida yang merupakan unsur penyebab pemanasan global. Hidrogen diaplikasikan sebagai sel bahan bakar (*fuel cell*), untuk kendaraan bermotor dengan mesin pembakaran langsung, dan untuk peralatan portabel sebagai pengganti baterai.

Karbon nanotube (CNT) merupakan material padat yang terdiri atas ikatan rantai karbon yang berbentuk seperti tabung dengan ukuran kecil dalam skala nanometer. CNT menjanjikan pemanfaatan yang luas karena karakteristiknya yang luar biasa. Beberapa karakteristik dari CNT adalah memiliki sifat konduktivitas listrik dan panas yang tinggi serta memiliki kemampuan yang sangat baik sebagai penghasil medan elektron dan penghantar energi. Aplikasi dari CNT diantaranya adalah sebagai penyimpan hidrogen, transistor skala nano, superkapasitor, sensor, dan sebagai alat penghasil emisi medan elektron.

Berbagai proses pengolahan gas alam (metana) sebagai bahan baku pun telah dikembangkan untuk menghasilkan kedua produk (hidrogen dan CNT) tersebut karena manfaat hidrogen dan CNT yang begitu besar tidak diiringi

dengan ketersediaan keduanya di alam bebas, sehingga diperlukan suatu proses/usaha untuk memproduksi keduanya.

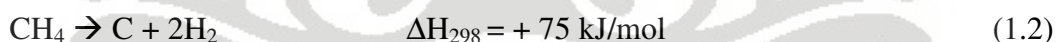
Proses produksi hidrogen yang paling murah dan paling banyak digunakan adalah reformasi metana/kukus yang dikenal dengan proses *steam reforming of methane* (Wyzynski, 1994):



Rute ini menghasilkan gas sintesis (campuran CO + H₂), sehingga diperlukan reaksi lanjut untuk mengkonversi CO yaitu reaksi *water gas shift* (CO + H₂O → CO₂ + H₂) dimana produk sampingnya adalah CO₂. Keberadaan CO dalam hidrogen tidak diinginkan terutama untuk sel bahan bakar bersuhu rendah karena walaupun dalam konsentrasi skala ppm akan meracuni katalisnya (Ermakova, 2002). Hidrogen murni dapat diperoleh dari proses elektrolisa air walaupun proses ini sangat mahal dikarenakan efisiensinya masih sangat rendah (Purwanto, 1997).

Proses produksi CNT secara komersial umumnya menggunakan proses *arc-discharge* penguapan graphite dan dekomposisi plasma yang menghasilkan karbon berbentuk amorph akan tetapi proses ini membutuhkan energi yang sangat besar dan memerlukan pemurnian produk sehingga biaya produksinya sangat mahal dan sulit di *scale-up* (Li, 2000).

Salah satu rute alternatif untuk memproduksi hidrogen dan karbon nanotube bermutu tinggi secara ekonomis dan simultan adalah melalui proses dekomposisi katalitik metana dengan reaksi sebagai berikut (Grujicic, 2002):



Kedepan proses ini merupakan suatu alternatif untuk memanfaatkan sumber daya gas alam skala kecil dimana komponen utamanya adalah metana menjadi produk dengan nilai tambah tinggi, seperti hidrogen sebagai energi masa depan dan material karbon nanotube yang memiliki banyak aplikasi, serta dapat menghindarkan terbentuknya gas rumah kaca penyebab pemanasan global.

Pengembangan reaktor merupakan hal penting untuk mencapai hasil reaksi yang diinginkan, termasuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Beberapa penelitian telah dilakukan dalam merancang reaktor untuk produksi skala besar diantaranya dengan menggunakan jenis reaktor *fixed bed*, *spouted bed* atau

fluidized bed. Namun, terdapat beberapa kendala dalam penggunaan jenis reaktor-reaktor tersebut, seperti kenaikan *pressure drop* pada penggunaan reaktor jenis *fixed bed* (Purwanto, 2005) serta konversi metana yang rendah untuk penggunaan reaktor *spouted bed* (Muradov, 2001) dan reaktor *fluidized bed* (Muradov, 2001; Wang, 2002; Weizhong, 2004; Morancais, 2007).

Dalam rangka mencari solusi permasalahan jenis reaktor tersebut, tahun 2007 lalu telah dimulai riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur skala kecil untuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Hasil penelitian menunjukkan bahwa pada reaktor katalis Ni-Cu-Al terstruktur (model *wire* berbentuk *gauze*) mampu mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam, ketinggian *wire mesh (gauze)* dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan, dan dapat meningkatkan konversi metana (Muharam dan Purwanto, 2007). Dengan hidrodinamika fluida yang tidak terlalu kompleks pada reaktor jenis ini, maka akan memudahkan dalam *scaling up* ke skala industri.

Selanjutnya dalam penelitian ini dilakukan modifikasi bentuk substrat katalis yaitu dari bentuk *wire gauze* menjadi bentuk *parallel flat plate* seperti dalam *monolith reactor*. Modifikasi bentuk substrat ini bertujuan untuk meningkatkan loading katalis dan luas permukaan kontak antara umpan metana dengan katalis yang terdapat di substrat. Dengan luas permukaan kontak yang semakin meningkat menyebabkan konversi yang diperoleh pun akan meningkat.

Unjuk kerja reaksi, yaitu konversi dan selektivitas sangat ditentukan oleh sifat termodinamika reaksi dan kinetika reaksi. Pengetahuan kedua sifat tersebut sangat diperlukan, terutama dalam kegiatan *scale-up*, perancangan reaktor, evaluasi unjuk kerja reaksi, dan pengendalian kondisi reaksi. Studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana yang bertujuan untuk mendapatkan persamaan laju reaksi kimia telah banyak dilakukan, namun jenis reaktor yang digunakan terbatas pada jenis reaktor *fluidized bed* (Zavarukhin, 2004; Muradov, 2005; Kuvshinov, 1998) dan reaktor *fixed bed* (Husein, 2007). Metode analisa kinetika yang sebagian besar digunakan adalah metode analisa kinetika mikro yang berdasarkan pada reaksi-reaksi kimia elementer yang terjadi pada permukaan katalitik dan

hubungannya satu sama lain dengan permukaan katalitik selama siklus katalitik terjadi (Sergei, 2004; Muradov, 2005; Kuvshinov, 1998; Trommer, 2004).

Dengan demikian, informasi mengenai studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana untuk jenis reaktor katalitik terstruktur masih sangat diperlukan untuk mendapatkan persamaan kinetika yang akurat dan berlaku pada rentang kondisi operasi yang lebar. Persamaan-persamaan kinetika yang akurat dan berlaku pada rentang kondisi operasi yang lebar akan digunakan untuk keperluan pemodelan kinetika, desain reaktor, dan *scale-up* sehingga diharapkan penelitian tentang reaksi dekomposisi katalitik metana menggunakan reaktor katalis Ni/Cu/Al terstruktur yang masih dalam skala laboratorium ini dapat ditingkatkan ke skala *pilot plant* atau bahkan skala komersial. Dalam penelitian ini akan dilakukan studi kinetika intrinsik reaksi dekomposisi katalitik metana untuk jenis reaktor katalitik terstruktur model *parallel flat plate* dengan metode analisa kinetika mikro dimana penentu laju reaksi bertumpu pada mekanisme reaksi sehingga diharapkan dapat berlaku pada kondisi operasi yang lebih lebar.

1.2 RUMUSAN MASALAH

Rumusan masalah penelitian ini berdasarkan latar belakang yang telah dipaparkan di atas adalah bagaimana persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana yang lebih mendekati dan merepresentasikan kondisi operasi di lapangan agar kegiatan *scale up*, perancangan, dan optimasi reaktor katalitik terstruktur dapat berjalan dengan baik dan akurat.

1.3 TUJUAN PENELITIAN

Tujuan dari penelitian ini adalah untuk melakukan studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana pada katalis Ni/Cu/Al dengan metode analisis kinetika mikro guna mendapatkan persamaan laju reaksi yang akan digunakan sebagai basis kegiatan *scale up*, perancangan, dan optimasi reaktor katalitik terstruktur model *parallel flat plate* untuk produksi hidrogen dan nanotube karbon secara simultan.

1.4 BATASAN MASALAH

Batasan masalah pada penelitian ini adalah:

- a. Katalis yang digunakan adalah nikel sebagai inti aktif dengan penambahan tembaga sebagai *structural promoter (second metal)* dan alumina sebagai *textural promoter* dengan komposisi 2 : 1 : 1 (Ni : Cu : Alumina).
- b. Preparasi katalis dilakukan dengan metode *sol-gel* dan pelapisan katalis pada substrat katalis *plate* dilakukan dengan metode *dip-coating*.
- c. Karakterisasi katalis yang dilakukan adalah XRD, dan SEM.
- d. Reaktor yang digunakan adalah reaktor katalitik terstruktur model *parallel flat plate* dengan pendekatan persamaan desain reaktor *plug flow*.
- e. Penentuan daerah kinetika dilakukan dengan estimasi secara teoritis dan eksperimental.
- f. Studi kinetika dilakukan dengan menggunakan metode analisa kinetika mikro.
- g. Penelitian dilakukan pada rentang temperature reaksi 650 °C sampai dengan 750 °C pada tekanan atmosferik (1 atm).
- h. Pemodelan persamaan kinetika berupa persamaan kinetika intrinsik dan persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis.

1.5 SISTEMATIKA PENULISAN

Sistematika pada penulisan skripsi ini adalah:

BAB I Pendahuluan

Berisi latar belakang, rumusan masalah, tujuan penulisan, batasan masalah, dan sistematika penulisan.

BAB II Tinjauan Pustaka

Berisi tinjauan literatur mengenai reaksi dan produk reaksi dekomposisi katalitik metana, beserta katalis, reaktor, mekanisme, dan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana.

BAB III Metode Penelitian

Berisi penjelasan mengenai prosedur penelitian secara umum, termasuk di dalamnya preparasi katalis, karakterisasi katalis, pelapisan katalis pada substrat katalis, percobaan pendahuluan untuk mendapatkan

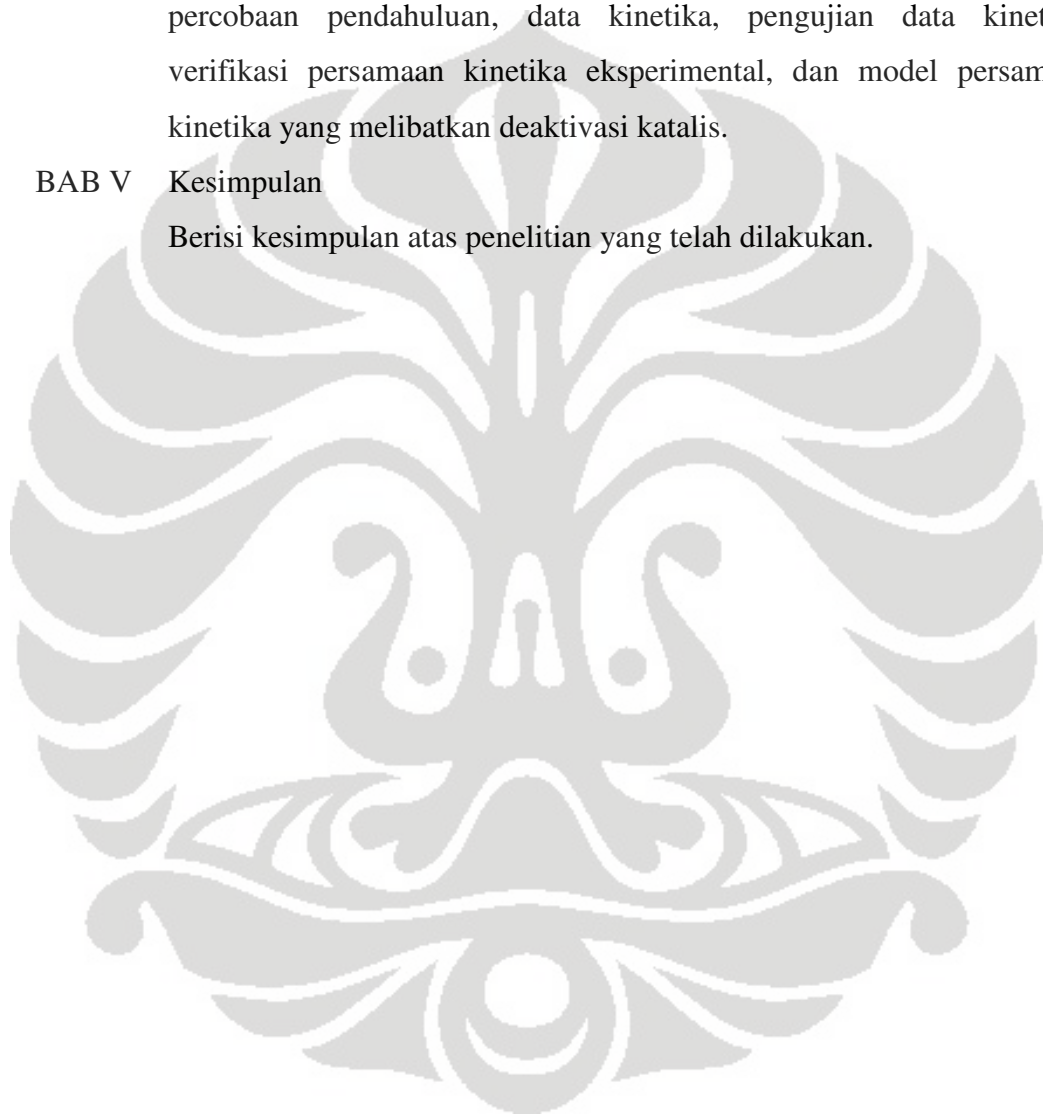
kondisi operasi yang memenuhi syarat dalam pengambilan data kinetika, pengumpulan data kinetika, dan pengujian data kinetika hingga diperoleh persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana.

BAB IV Hasil dan Pembahasan

Berisi uraian hasil dan analisa terhadap data karakterisasi katalis, data percobaan pendahuluan, data kinetika, pengujian data kinetika, verifikasi persamaan kinetika eksperimental, dan model persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis.

BAB V Kesimpulan

Berisi kesimpulan atas penelitian yang telah dilakukan.



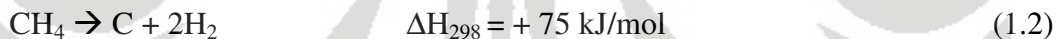
BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1 REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Dekomposisi didefinisikan sebagai salah satu dari reaksi kimia yang menguraikan atau memutuskan ikatan rantai suatu senyawa menjadi unsur-unsur atau senyawa yang lebih sederhana. Definisi ini memiliki arti yang sama dengan perengkahan (*cracking*). Salah satu contohnya adalah dekomposisi metana (hidrokarbon yang paling stabil) yang dapat diartikan sebagai pemutusan ikatan H-C dari metana menjadi komponen yang lebih sederhana yaitu hidrogen dan karbon. Pemilihan metana sebagai reaktan untuk produksi nanokarbon dan hidrogen adalah karena metana merupakan hidrokarbon dengan perbandingan hidrogen/karbon yang paling tinggi. Selain itu, metana bisa didapat langsung dari alam tanpa harus diolah terlebih dahulu, sehingga mengurangi biaya produksi.

Adapun reaksi dekomposisi metana atau *Methane Decomposition Reaction* (MDR) adalah sebagai berikut:



Reaksi perengkahan metana (*methane cracking*) dapat dibedakan menjadi dua, yaitu perengkahan metana secara langsung (*direct methane cracking*) dan perengkahan metana secara tidak langsung (*indirect methane cracking*). Reaksi dekomposisi metana tergolong dalam reaksi perengkahan metana secara langsung. Selain itu, perkembangan penelitian dekomposisi metana secara umum dapat digolongkan menjadi:

- Dekomposisi metana secara termal (*thermal cracking*) yang menghasilkan hidrogen dan karbon hitam, dan
- Dekomposisi katalitik metana dengan menggunakan katalis berdasar logam transisi (Fe, Co, dan Ni) yang menghasilkan hidrogen dan karbon berukuran nanometer yang biasa disebut sebagai nanokarbon.

2.2 PRODUK REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

2.2.1 Hidrogen

Hidrogen adalah bahan bakar alternatif yang sangat menjanjikan karena selama dibakar tidak menghasilkan polutan sama sekali sehingga mengurangi jumlah gas rumah kaca. Belakangan ini, hasil penelitian menunjukkan bahwa hidrogen bisa diaplikasikan baik secara teknologi maupun dari ekonomi (Ermakova, 2000). Oleh karena itu, hidrogen sangat diharapkan dapat menggantikan bahan bakar fosil di masa yang akan datang. Selain itu, hidrogen adalah bahan bakar yang paling menjanjikan untuk *fuel cell* atau sel bahan bakar. Keharusan akan kemurnian hidrogen sebagai bahan bakar sangat tergantung dari jenis sel bahan bakarnya. Sel bahan bakar yang bekerja pada temperatur tinggi bisa mentoleransi kehadiran CO_x (CO dan CO₂), tetapi sel bahan bakar yang bekerja pada temperatur rendah sulit untuk mentolerir kehadiran CO. Hal ini terjadi karena CO memiliki tendensi untuk teradsorb ke permukaan dari katalis elektrodanya, seperti Pt dan Ru, dan menutupi daerah dimana seharusnya tempat hidrogen bereaksi. Bahkan, CO menjadi racun yang kuat pada skala 10 ppm (Chen, 2004).

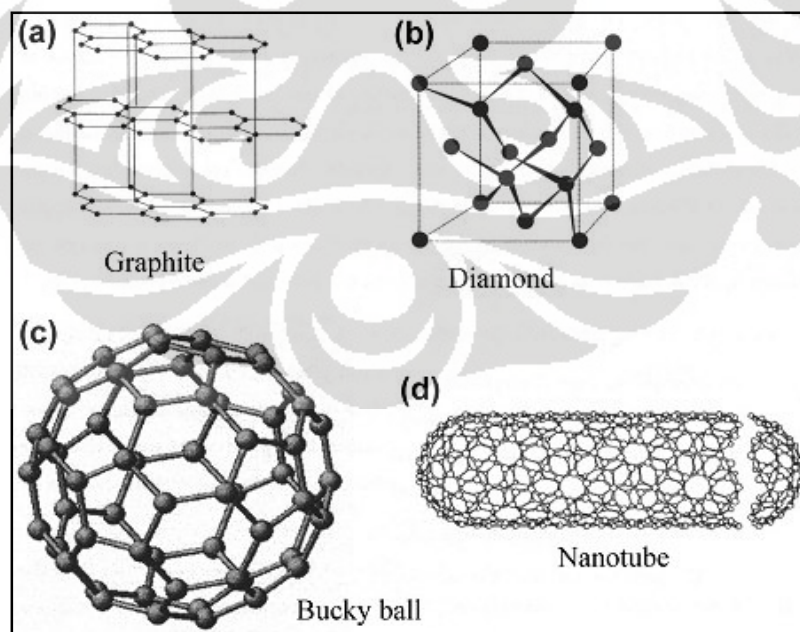
Akan tetapi, kebanyakan produksi hidrogen yang ada sekarang, seperti *steam reforming*, *auto-thermal reforming*, dan oksidasi parsial metana menghasilkan CO dalam jumlah yang besar sebagai produk samping. Pemurnian CO ini memerlukan metode yang kompleks dan mahal. Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana ($\text{CH}_4 \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$) menghasilkan hidrogen berkualitas tinggi dan mampu mengkonversi unsur karbon menjadi *advance* material karbon nanotube. Sehingga dalam menghasilkan hidrogen, reaksi ini tidak memerlukan pemurnian CO dan tidak menghasilkan CO₂ (Martin, 2006).

2.2.2 Nanokarbon

Nanokarbon didefinisikan sebagai material karbon yang bukan hanya ukuran partikelnya saja yang berukuran nanometer akan tetapi struktur dan teksturnya pun berukuran nanometer (Michio, 2004). Karbon *nanotube* ditemukan oleh Ijima dengan *transmission electron microscopy* (TEM) pada tahun 1991 (Ijima, 2002). Sejak itu banyak penelitian tentang nanokarbon dilakukan, seperti

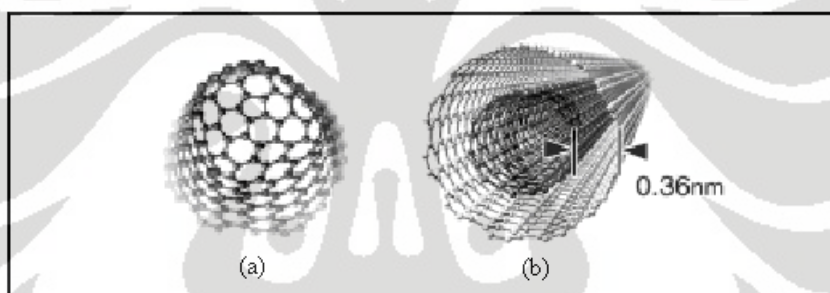
terhadap struktur, sifat, dan metode preparasinya. Karbon *nanotube* telah menarik perhatian para peneliti sebagai komponen yang penting untuk mewujudkan nanoteknologi di masa yang akan datang. Dua bentuk susunan unsur karbon yang paling dikenal adalah intan dan grafit. Pada intan, masing-masing atomnya tersusun secara rapat dan secara simetris terkoordinasi memenuhi ruang tiga dimensi, sedangkan grafit tersusun dari karbon heksagonal yang membentuk lembar atom dua dimensi, dimana diantara keduanya tersebut terdapat jarak yang cukup panjang. Selain kedua bentuk tersebut, ada beberapa bentuk susunan unsur karbon lainnya yaitu (Pettersen, 1999):

1. *Fullerenes* dan *nanotubes* adalah lembaran grafit yang terbungkus baik satu lapis maupun lebih yang membentuk bola yang stabil, disebut *fullerenes*, atau membentuk tabung molekul, disebut *nanotube*. *Nanoropes* adalah fiber yang sangat kuat yang tersusun dari ikatan *nanotubes*.
2. *Nanofibers* adalah susunan dari berlapis-lapis grafit yang membentuk fiber yang berdiameter kurang dari satu mikrometer.
3. Karbon aktif biasanya berarti granula atau partikel kecil grafit yang dimurnikan.
4. *Carbon fibers* yaitu polimer karbon berantai dengan kandungan karbon yang tinggi.



Gambar 2.1 Bentuk susunan unsur karbon (Ken Teo, 2003)

Umumnya dalam reaksi dekomposisi metana dihasilkan dua jenis nanokarbon yakni karbon *nanotube* (CNT) dan karbon nanofiber (CNF). CNT menunjukkan kapasitas elektrokimia empat kali lebih tinggi daripada CNF (Chen, 2004). Hal ini mengindikasikan potensial besar CNT sebagai *hydrogen storage* di masa yang akan datang. Selain itu, CNT yang lebih ringan dengan ketahanan terhadap panas yang lebih tinggi menjadikannya pilihan yang lebih menyakinkan daripada CNF. Kemampuan penyimpanan hidrogen oleh CNT adalah sekitar 280 g/l sedangkan CNF hanya sekitar 14-20 g/l (Grujicic, 2002). Karbon *nanotube* merupakan ikatan kontinu dari benzena yang terdiri atas 6 atom C sehingga membentuk spiral, dengan diameter 1 hingga 100 nanometer. Berdasarkan jumlah dinding penyusunnya, *carbon nanotube* terbagi atas dua, yaitu SWCNT (*Single-Walled Carbon Nanotubes*) yang tersusun hanya satu dinding dan MWCNT (*Multi-Walled Carbon Nanotubes*) yang tersusun lebih dari satu dinding. Untuk lebih jelasnya dapat dilihat pada Gambar 2.2 berikut ini:



Gambar 2.2 Jenis *nanotube* karbon: (a) SWCNT (b) MWCNT

Sifat *nanotube* yang lebih baik dalam kapasitas penyimpanan adalah *nanotube* dengan bentuk *single wall*, panjang, dan *uniform* (Ermakova, 1999). Karbon *nanotube* memiliki kombinasi sifat struktur yang sempurna, yakni ukuran yang kecil, densitas yang rendah, kekuatan yang tinggi (kekuatan tensil dari MWCNT sekitar 100 kali lebih kuat daripada aluminium), dan sifat elektronik yang bagus (Qian, 2002). Sampai saat ini karbon *nanotube* telah digunakan untuk beberapa aplikasi dan sedang dilakukan penelitian untuk perkembangan yang lebih lanjut, antara lain:

1. NASA menggunakan *nanotube* untuk peralatan luar angkasanya karena kekakuan dan kekuatannya dimana rasio kekuatan terhadap beratnya melebihi semua material yang tersedia saat ini (Qian, 2002).

2. *Nanotube* digunakan sebagai *field emission display* oleh beberapa perusahaan elektronik raksasa karena menghasilkan kualitas bagus dengan stabilitas yang tinggi.
3. *Single-Walled Carbon Nanotube* (SWCNT) memiliki sifat yang kuat dan sifat konduktansi listrik yang besar, bahkan menghantarkan panas yang lebih baik daripada intan sehingga sangat baik untuk komponen nanoelektrik.
4. SWCNT menunjukkan sifat memiliki daya simpan yang tinggi, sehingga sangat baik untuk ion alkali storage untuk sumber listrik maupun hidrogen storage untuk aplikasi *fuel cell*.
5. Kekuatan, ukuran yang kecil, dan ketahanan terhadap kondisi keasaman tubuh telah menjadikan nanokarbon menjadi penelitian yang menarik untuk diaplikasikan di bidang kedokteran.

2.3 KATALIS REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Masalah yang sering timbul pada reaksi dekomposisi katalitik metana adalah deaktivasi katalis yang terjadi akibat pembentukan karbon pada permukaan katalis (Muradov, 2001). Karbon yang dihasilkan dari perengkahan metana akan membentuk deposit karbon yang dapat menutupi inti aktif katalis sehingga terjadi deaktivasi katalis dan menurunnya *lifetime* katalis (He, Chunnian, 2007). Katalis yang digunakan saat ini sangat mudah terdeaktivasi pada suhu tinggi, untuk menjaga stabilitas katalis maka penelitian yang dilakukan dijaga pada konversi metana rendah atau pun reaksi dilakukan pada suhu rendah (≤ 873 K) (Ermakova, 2000; Chen, 2004)) dengan memperkaya aliran gas metana, CH_4 dan senantiasa mengeluarkan hidrogen dari produk sehingga konversi metana menjadi lebih tinggi dari konversi kesetimbangan. Hal ini menyebabkan reaksi dapat terjadi pada suhu yang lebih rendah (Chen, 2004).

Penggunaan katalis berbasis nikel (Ni) pada berbagai penelitian dekomposisi metana karena nikel merupakan katalis yang paling aktif untuk reaksi dekomposisi katalitik metana diantara logam-logam lainnya. Namun Ni mudah terdeaktivasi dan sintering sehingga menyebabkan diameter partikel Ni membesar, hal ini akan mempengaruhi kualitas karbon nanotube (He, Chunnian,

2007; Maria Jesus Lazaro, 2007; Muharam, 2007b). Beberapa penelitian katalis berbasis nikel selanjutnya diarahkan untuk mengatasi deaktivasi dan terjadinya sintering (Ermakova, 1999, 2000, 2002; Purwanto, 2005a,b dan Muharam, 2007a,b).

Penambahan promotor baik *structural promotor* maupun *textural promotor* dapat mencegah terjadinya sintering. *Structural promotor* yang biasa digunakan dalam penelitian adalah logam Cu (Chen, 2001; Chen, 2004; Li, J., 2004; Purwanto, 2005a,b); karena dapat menurunkan titik leleh katalis dan meningkatkan aktivitas katalis (Chen, 2004). Titik leleh katalis yang rendah diperlukan karena kondisi katalis dalam keadaan liquid diperlukan sebagai syarat terbentuknya karbon nanotubes (Chen, 2001, Kuznetzov, 2000). Cu mempunyai afinitas yang tinggi terhadap struktur grafit sehingga menghambat terbentuknya lapisan karbon pada grafit dan menghambat laju pertumbuhan deposit karbon pada permukaan Ni serta mencegah pembungkusan partikel katalis oleh lapisan karbon. Di samping itu Cu menambah mobilitas hidrogen dalam reaksi hidrogenasi katalitik sehingga meningkatkan yield hidrogen (Chen, 2004). Penambahan *textural promotor* yang banyak digunakan adalah senyawa *hard to reduce oxide*, seperti Al_2O_3 (Chen, 2004; Purwanto, 2005a,b), SiO_2 (Ermakova, 1999; Ermakova, 2001), MgO (Ermakova, 1999; Ermakova, 2001; Li, Yongdan., 2005), Nb_2O_5 (Li, J., 2004).

Dari hasil penelitian tersebut memperlihatkan bahwa katalis multimetall Ni-Cu-Al merupakan katalis yang paling baik ditinjau dari kualitas produk CNT maupun yield produk hidrogen serta *life time*. Promotor Cu mempunyai peran pencegah *sintering* karena partikel Cu akan menyisip diantara partikel Ni dan promotor tekstural alumina berperan sebagai *stronger-metal-interaction* (SMI) sehingga mencegah terjadinya sintering dan menjaga diameter partikel Ni tetap kecil.

Usulan penelitian ini akan menggunakan katalis Ni-Cu-Al sebagai katalis terstruktur. Katalis terstruktur adalah katalis yang dibentuk dengan struktur tertentu sebagai alternatif pengganti katalis bentuk konvensional yang masih mempunyai kekurangan dalam aplikasinya. Contoh katalis terstruktur yang umum dipakai adalah sarang tawon (*honeycomb*) yang biasa diaplikasikan pada

kendaraan bermotor. Penggunaan katalis terstruktur mempunyai keuntungan dibanding dengan katalis bentuk konvensional seperti bubuk, antara lain: aliran yang seragam, *pressure drop* yang rendah, distribusi katalis yang teratur, dan tidak sensitif terhadap *fouling* akibat debu.

Dussault, 2006, melakukan penelitian dengan memvariasikan komposisi katalis Ni-Cu-Mg-Al dan metode preparasi katalis untuk mensintesis nanofilamen dan CNT. Dan dari penelitian tersebut diperoleh bahwa ukuran partikel katalis dan pada akhirnya diameter nanofilamen lebih kecil, jika terdapat sedikit Cu. Dengan komposisi Cu yang tinggi ternyata tidak dihasilkan produk karbon sama sekali. Aktifitas katalis tinggi saat kandungan Cu rendah (< 0.2). Jadi terdapat batasan kandungan Cu dalam katalis. Penelitian menunjukkan bahwa komposisi terbaik untuk katalis Ni/Cu/Al₂O₃ adalah 2:1:1 baik dari jumlah karbon yang didapat maupun dari kualitas karbon yang dihasilkan (Li, Yongdan., 2000; Chen, 2001; Chen, 2004).

2.3.1 Preparasi Katalis dengan Metode *Sol-Gel*

Salah satu faktor penentu sifat dari katalis adalah metode preparasi yang digunakannya. Teknik preparasi katalis akan sangat menentukan transformasi yang dialami dari semula larutan prekursor sampai menjadi katalis. Metode *sol-gel* digunakan dalam penelitian ini sebagai teknik preparasi karena mempunyai keuntungan, antara lain stabilitas termal yang tinggi, Luas permukaan BET tinggi, tahanan pelarut tinggi, stabilitas mekanik tinggi dan memungkinkan untuk memodifikasi permukaan.

Sol merupakan partikel halus yang terdispersi dalam suatu fasa cair membentuk koloid, sedangkan *gel* adalah suatu padatan yang tersusun dari fasa cair dan padat dimana kedua fasa tersebut akan saling terdispersi dan memiliki jaringan internal. Proses *sol-gel* didefinisikan sebagai sintesis jaringan anorganik melalui reaksi kimia dalam larutan dengan suhu yang rendah. Dalam proses tersebut terjadi perubahan fasa dari suspensi koloidal (*sol*) membentuk fasa cair kontinyu (*gel*).

Aplikasi proses sol-gel ini telah digunakan secara luas. Sebagian besar produk *sol-gel* adalah bahan keramik dan gelas dalam berbagai bentuk seperti:

lapisan film tipis, serat keramik, membran anorganik berpori, keramik monolitik, dan aerogel. Tahapan dalam proses *sol-gel* terdiri dari tujuh tahap (Gambar 2.3) yang meliputi:

a. Pencampuran (*mixing*)

Proses pencampuran dilakukan antara prekursor dan dengan penambahan pelarut sehingga akan terbentuk sol. Pada proses ini terjadi reaksi polimerisasi pada kondisi yang harus dijaga jangan sampai terjadi presipitasi. Tahapan reaksi polimerisasi tersebut meliputi hidrolisis, kondensasi, dan poli kondensasi, dimana molekul akan bergabung membentuk rantai polimerisasi dan pada akhirnya akan terbentuk suatu jaringan dengan berat molekul yang besar dengan pelarut dan air tetap berada pada pori jaringan tersebut. Banyak faktor yang mempengaruhi kinetika dari proses hidrolisis dan kondensasi ini karena kedua proses tersebut berjalan secara simultan. Variabel yang paling penting dan harus diperhatikan adalah suhu, jenis dan konsentrasi elektrolit, jenis solven yang dipilih dan tipe dari prekursor yang digunakan. Tekanan juga akan berpengaruh terhadap proses gelasi selanjutnya.

b. *Casting*

Karena sol yang terbentuk masih berupa liquid dengan viskositas rendah maka harus diproses hingga menjadi sol yang viscous. Proses ini dapat dilakukan dengan pemanasan dan pengadukan larutan prekursor. Sol yang terbentuk dapat langsung diaplikasikan dengan cara coating pada substrat.

c. *Gelation*

Selama tahap pemanasan dan pengadukan, partikel koloid yang telah berkondensasi akan bergabung membentuk jaringan tiga dimensi. Karakteristik fisik jaringan gel ini adalah sangat tergantung pada ukuran partikel dan derajat *cross-link* pada proses *gelation*. Pada tahap ini viskositas akan meningkat dengan pesat dan menghasilkan solid objek dalam bentuk *mold*.

d. Pematangan (*aging*)

Proses ini melibatkan perubahan kontinu yang terjadi pada struktur dan properti gel, dan membentuk jaringan gel yang lebih kaku dan kuat serta

menyusut dalam larutannya. Proses ini berguna untuk menambah kekuatan gel sehingga tidak akan mengalami *cracking* pada saat pengeringan (*drying*).

e. Pengeringan (*drying*)

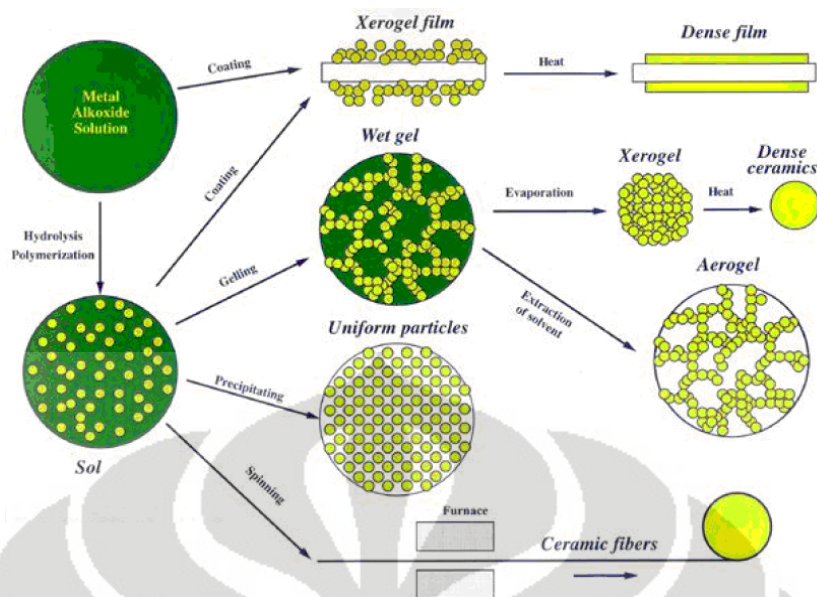
Untuk memproses gel lebih lanjut dan menghasilkan *dried gel*, dapat dilakukan dengan pengeringan pada kondisi superkritis maupun pada tekanan ambien. Pada kondisi superkritis akan terbentuk aerogel yang berpori (bersifat sebagai porous material) dan memiliki densitas rendah. Aerogel dapat memiliki volume pori sampai dengan 98% dan densitas hingga 80 kg/m^3 . Sedangkan pada pengeringan dengan tekanan ambien akan terbentuk xerogel. *Drying* pada proses pembuatan gel kering ini terjadi ketika solven yang terabsorb secara fisik pada material telah sepenuhnya menguap dan biasanya terjadi pada suhu $100\text{-}180^\circ \text{C}$.

f. *Chemical Stabilization*

Gel yang telah kering masih mengandung pelarut yang terchemisorpsi pada permukaan pori. Karena itu dibutuhkan perlakuan panas pada suhu berkisar $500\text{-}900^\circ \text{C}$ untuk mengeluarkan pelarut sekaligus menghilangkan pengotor sehingga menghasilkan gel yang lebih stabil.

g. *Densification*

Perlakuan panas yang dilakukan terhadap gel pada suhu tinggi secara substansial akan mengurangi jumlah pori dan pemutusan jaringan akibat terjadinya sintering. Ini disebut sebagai densifikasi karena akan mengakibatkan densitas dari material meningkat sementara fraksi volume dari porositas akan menurun selama sintering. Gel yang semula berpori akan bertranspormasi menjadi material densitas besar ketika semua porinya hilang. Densifikasi ini berlangsung pada suhu sekurangnya 1000°C dan suhu densifikasi akan menurun jika radius porinya menurun.



Gambar 2.3 Tahapan metode *sol-gel* (Stark, 2005/2006)

2.3.2 Pelapisan Katalis dengan Metode *Dip-Coating*

Ada beberapa teknik yang dapat digunakan untuk pelapisan katalis untuk membentuk lapisan tipis (*thin film*) yang disebut dengan teknik pelapisan (*coating*) antara lain: pencelupan (*dip-coating*), *spin coating*, dan *spraying*. *Coating* ini diterapkan pada material yang disebut sebagai substrat. Pada penelitian ini digunakan metode pelapisan dengan cara pencelupan atau *dip-coating*

Teknik *dip-coating* merupakan teknik pelapisan sol-gel yang paling sederhana. Teknik *dip-coating* adalah proses dimana substrat yang akan dilapisi dicelup ke dalam larutan sol dan diangkat dengan kecepatan tertentu pada suhu dan kondisi atmosfer yang terkontrol. Metode ini telah luas digunakan terutama untuk mendapatkan lapisan yang seragam dengan ketebalan kurang lebih 100 nm. Pelapisan katalis film pada membran dilakukan dengan metode ini karena katalis yang dihasilkan relatif tipis.

Katalis yang terdeposisi pada kawat diusahakan setipis mungkin agar *pressure drop* dalam reaktor dapat dihindari. Ketebalan lapisan yang dihasilkan dari metode *dip-coating* merupakan fungsi dari beberapa variabel, yaitu: viskositas, kecepatan pengangkatan, tegangan permukaan cairan-udara, dan gravitasi. Cara yang paling mudah untuk mendapatkan variasi ketebalan adalah dengan mengatur kecepatan pengangkatan. Korelasi antara variabel tersebut dapat

Universitas Indonesia

dilihat pada persamaan berikut:

$$h = 0,94 \times \frac{(\eta \times v)^{2/3}}{\gamma^{1/6}(\rho \times g)^{1/2}} \dots \dots \dots (2.1)$$

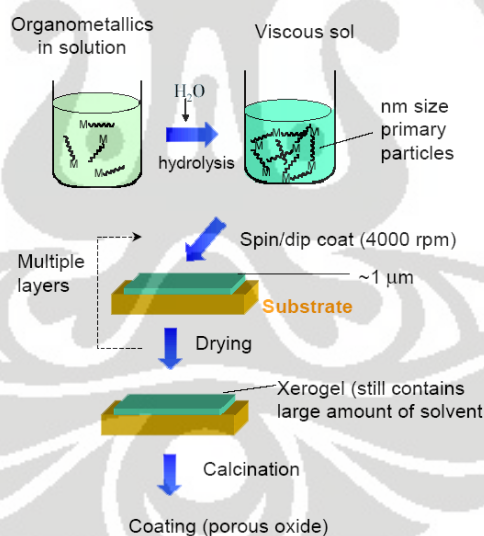
dimana:

h =	ketebalan lapisan	η =	viskositas
v =	kecepatan pengangkatan	γ =	tegangan permukaan
ρ =	densitas	g =	percepatan gravitasi

Prosedur *dip-coating* secara umum dibagi menjadi tiga tahap (Gambar 2.4), yaitu:

- Pencelupan material yang akan dilapisi ke dalam sol
- Pengangkatan material dari larutan sol
- Pengeringan sol, air, dan alkohol berlebih

Prosedur tersebut dapat diulang beberapa kali untuk mendapatkan ketebalan lapisan yang diinginkan.



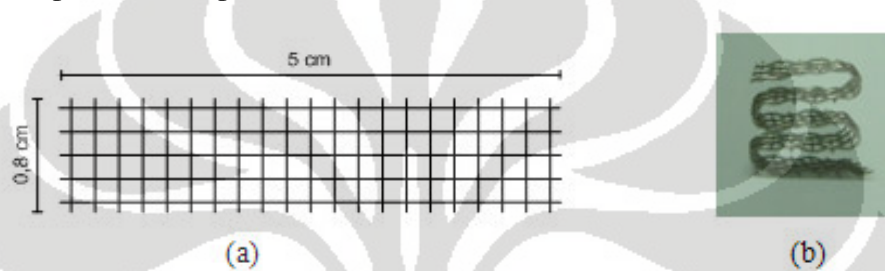
Gambar 2.4 Prosedur umum teknik *dip-coating* (Stark, 2005/2006)

2.4 REAKTOR UNTUK REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Perancangan reaktor adalah salah satu pendekatan untuk memperoleh hasil yang optimum dari reaksi dekomposisi katalitik metana selain pendekatan dari segi katalis yang digunakan. Berbagai jenis reaktor telah dikembangkan untuk reaksi dekomposisi katalitik metana diantaranya yaitu reaktor unggun diam

(Thoenes, 1994), *Spouted bed reactor* (Muradov, 2001), dan *fluidized bed* (Muradov, 2001; Wang, 2002; Mauron, 2003; Qian, 2004; Muradov, 2005; Dunker, 2006; Morancais, 2007; Pinilla, J.L., 2007). Namun, jenis reaktor-reakrot tersebut memiliki kelemahan yaitu *pressure drop* yang tinggi, konversi yang rendah, dan sulitnya di *scale-up*.

Dalam rangka mencari solusi permasalahan jenis reaktor diatas, Muharam dan Purwanto, 2007 telah menginisiasi riset menggunakan reaktor katalitik terstruktur (*wire mesh*) skala kecil (1 cm diameter) untuk reaksi dekomposisi metana, seperti terlihat pada Gambar 2.5 dan Gambar 2.6.



Gambar 2.5 Substrat anyaman kawat (*gauze*) baja (a) sebelum dibentuk dan (b) setelah dibentuk

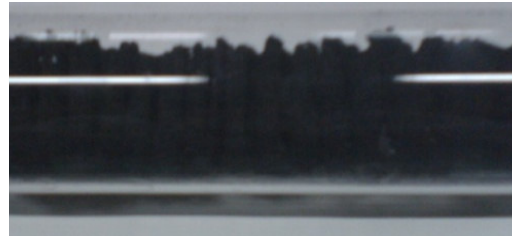


Gambar 2.6 Reaktor katalis terstruktur (c) sebelum reaksi dan (d, e) setelah reaksi

Selain itu dilakukan percobaan skala *bench* dengan diameter reaktor yang lebih besar yaitu 4,5 cm dan panjang 60 cm dengan kapasitas sekitar 0,15 kg per hari seperti pada Gambar 2.7 dan Gambar 2.8 berikut ini:

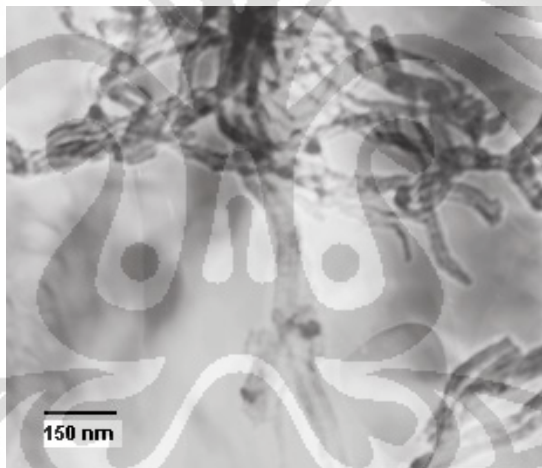


Gambar 2.7 Katalis terstruktur sebelum reaksi



Gambar 2.8 Katalis terstruktur setelah reaksi

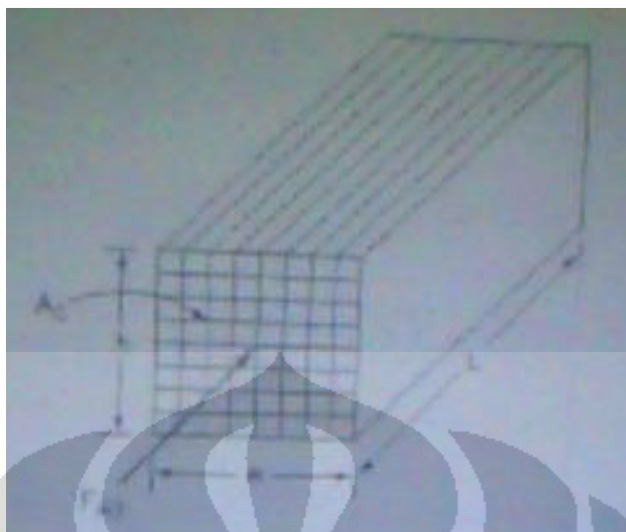
Hasil penelitian menunjukkan bahwa katalis Ni-Cu-Al mampu bertahan sampai 1400 menit (24 jam) untuk reaktor mikro dengan penurunan laju alir yang reaktif kecil sekitar 10% sehingga dapat disimpulkan reaktor katalis terstruktur dapat mengatasi permasalahan penyumbatan (*pressure drop*) pada reaktor unggun diam dan ketinggian *wire mesh (gauze)* dan laju alir umpan dapat diatur dengan mudah tanpa mempengaruhi hidrodinamika sehingga dapat menambah waktu tinggal reaktan yang pada akhirnya meningkatkan konversi.



Gambar 2.9 Hasil nanotube karbon

Disamping itu, kualitas CNT yang dihasilkan juga cukup baik dengan diameter 30-50 nm dan ketebalan dinding 10-20 nm (Gambar 2.9) dan kemurnian hidrogen mencapai lebih dari 99%. Untuk reaktor skala *bench* mampu beroperasi selama 33 jam dengan *yield* CNT sebesar 200 gr C/gr katalis dan kemurnian hidrogen 95%.

Selain jenis reaktor katalis terstruktur bentuk *wire gauze*, ada pula jenis lain dari reaktor terstruktur yaitu jenis reaktor *monolith* dengan bentuk substrat katalis *parallel flat plate (monolith)* seperti pada Gambar 2.10 (Fogler, 1999):



Gambar 2.10 Gambar monolith reactor (*parallel flat plate*)

Gas yang akan direaksikan mengalir diantara dua *plate* yang disusun secara parallel tersebut sehingga gas akan mengalami kontak dengan katalis pada permukaan substrat *plate* dan reaksi akan terjadi di permukaan *plate*. Modifikasi bentuk *wire gauze* menjadi bentuk *flat parallel plate* dimaksudkan untuk meningkatkan loading katalis dan luas permukaan kontak antara gas dengan katalis sehingga dapat meningkatkan nilai konversi. Ilustrasi perbandingan luas kontak dapat dilihat pada perhitungan berikut ini:

Tabel 2.1 Ilustrasi perbandingan luas permukaan *wire gauze* dan *parallel plate*

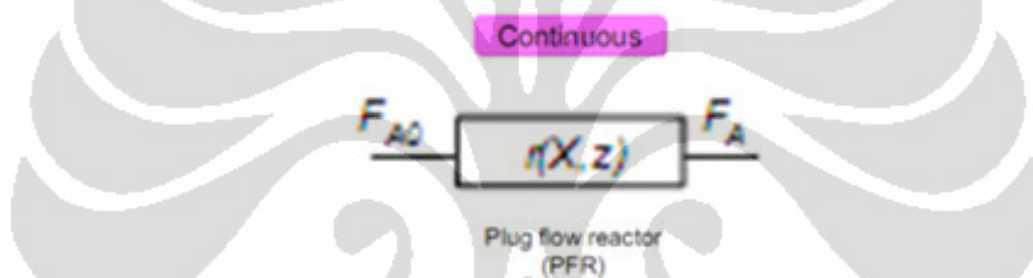
Parameter	<i>Wire Gauze</i>		<i>Parallel Plate</i>	
Diameter reaktor	16 mm		16 mm	
Tinggi reaktor	50 mm		50 mm	
Volume Reaktor	10057,14 mm		10057,14 mm	
Dimensi Substrat	Diameter silinder	0,3 mm	Panjang plate	12 mm
	Tinggi silinder	11 mm	Lebar plate	1 mm
	Jumlah silinder	154	Tinggi Plate	50 mm
			Jumlah plate	3
Luas Permukaan Substrat	1597,20 mm ²		3972,00 mm ²	
Perbandingan Luas Permukaan <i>Wire Gauze</i> dan <i>Parallel Plate</i>	1		2,5	

Berdasarkan ilustrasi tersebut dapat diketahui bahwa substrat katalis terstruktur dengan model *parallel flat plate* memiliki luas permukaan 2,5 kali lebih besar

dibandingkan substrat katalis terstruktur model *wire gauze* pada dimensi reaktor yang sama besar.

2.4.1 Pendekatan Jenis Reaktor Katalitik

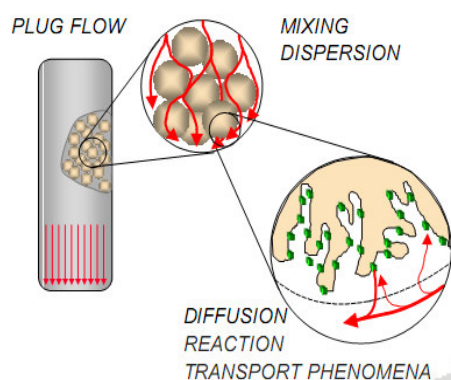
Pada penelitian studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana ini, aliran umpan berlangsung secara kontinu sehingga diasumsikan bahwa jenis reaktor yang digunakan adalah jenis reaktor ideal *plug flow*. Akumulasi produk karbon yang terjadi di dalam reaktor diasumsikan terjadi karena adanya proses reaksi permukaan yang terjadi dan bukan disebabkan oleh kondisi yang tidak *steady*. Dengan demikian, jenis reaktor yang digunakan untuk menentukan persamaan desain pada pengukuran laju reaksi eksperimen menggunakan pendekatan jenis reaktor *plug flow* dengan kondisi *steady*.



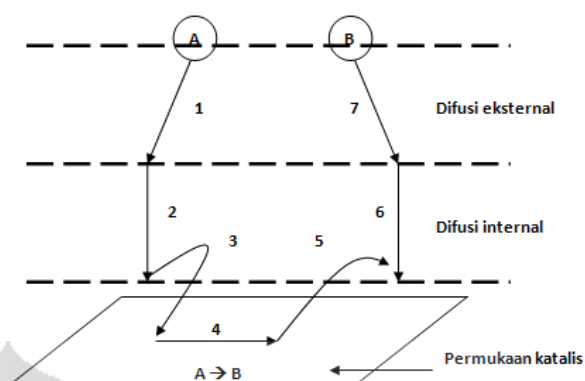
Gambar 2. 11 Reaktor *plug flow* (PFR)

2.4.2 Peristiwa di Dalam Reaktor Katalitik

Peristiwa-peristiwa yang terjadi di dalam reaktor katalitik antara dua fasa gas dan solid adalah peristiwa perpindahan panas, peristiwa perpindahan massa (difusi eksternal), difusi internal, adsorpsi, reaksi permukaan, dan desorpsi. Dalam penelitian studi kinetika ini, persamaan laju reaksinya eksperimen dicari pada daerah kinetika yang secara keseluruhan hanya dikendalikan oleh kejadian-kejadian kimia saja dan dapat mengabaikan pengaruh limitasi panas (peristiwa perpindahan panas) dan limitasi massa (difusi eksternal dan difusi internal).



Gambar 2.12 Peristiwa di dalam reaktor katalitik



Gambar 2.13 Tahap reaksi katalitik

Pada reaksi katalitik heterogen terdapat beberapa tahap terjadinya reaksi seperti pada Gambar 2.13 (Fogler, 1999), yaitu:

1. Perpindahan massa (difusi eksternal) reaktan dari fluida bulk ke permukaan eksternal katalis.
2. Difusi reaktan dari mulut pori melewati pori katalis ke permukaan katalis internal (difusi internal).
3. Adsorpsi reaktan di atas permukaan katalis.
4. Reaksi permukaan dari katalis.
5. Desorpsi produk dari permukaan katalis.
6. Difusi produk dari bagian dalam katalis ke mulut pori pada permukaan eksternal.
7. Perpindahan massa produk dari permukaan katalis eksternal ke fluida bulk.

Dalam penelitian ini, data kinetika intrinsik diambil pada kondisi operasi dimana laju reaksi hanya dipengaruhi oleh tahapan mekanisme reaksi yang terjadi di permukaan katalis, yaitu tahap reaksi 3-5 (adsorpsi, reaksi permukaan, dan desorpsi). Dengan demikian untuk mendapatkan data kinetika intrinsik, kondisi operasi harus memenuhi syarat bahwa laju reaksi tidak dipengaruhi oleh difusi eksternal (tahap reaksi 1 dan 7) dan difusi internal (tahap reaksi 2 dan 6).

2.4.3 Persamaan Desain Reaktor Katalitik

Persamaan desain reaktor katalitik dengan pendekatan jenis reaktor *plug flow, steady state* adalah:

$$r_{A,eff} = \eta \cdot r_{A,int} \cdot a \dots \dots \dots (2.2)$$

Nilai $r_{i,int}$ merupakan laju intrinsik komponen i yang diperoleh secara eksperimental. Laju intrinsik merupakan laju reaksi yang tidak dipengaruhi oleh besaran fisik seperti bentuk dan dimensi reaktor, bentuk, dimensi, dan sifat fisik katalis, kondisi aliran dan sifat fisik fluida, melainkan laju reaksi yang secara keseluruhan hanya dikendalikan oleh kejadian-kejadian kimia saja (tidak termasuk adsorpsi eksternal dan internal).

Untuk mendapatkan nilai laju intrinsik eksperimental digunakan pendekatan bentuk persamaan desain reaktor *plug flow, steady state* yang dikembangkan dari persamaan berikut ini:

$$F_{A0} dx_A = r_A dW \dots \dots \dots (2.3)$$

$$\frac{W}{F_{A0}} = \int_{x_{A0}}^{x_A} \frac{dx_A}{-r_A} \dots \dots \dots (2.4)$$

Pada konversi tertentu yakni x_A , diperoleh hasil integrasi persamaan desain *plug flow* tersebut, sebagai berikut:

$$\frac{W}{F_{A0}} = \frac{x_A}{-r_{A eks}} \dots \dots \dots (2.5)$$

Sehingga,

$$-r_{A eks} = \frac{F_{A0} \cdot x_A}{W} \left(\frac{\text{mol}}{\text{gr cat. menit}} \right) \dots \dots \dots (2.6)$$

Dimana,

Parameter	Definisi	Persamaan
F_{A0}	Laju alir umpan CH_4 (mol/menit)	$F_{A0} = \frac{y_{A0} Q_{A0} P}{RT}$ Dengan: y_{A0} = fraksi umpan $\text{CH}_4 = 1$ (karena umpan hanya CH_4 saja) Q_{A0} = laju alir umpan CH_4 aktual dalam ml/menit
X_A	Konversi CH_4	$x_A = \frac{F_{A0} - F_A}{F_{A0}}$ Dengan $F_A = \frac{y_A Q_{A0} P}{RT}$

		y_A = fraksi produk CH ₄ , diperoleh dari pengolahan data peak area yang dihasilkan oleh GC
W	Berat katalis (gr)	

Nilai η merupakan faktor koreksi efektivitas katalis terhadap laju reaksi intrinsik. Faktor koreksi disertakan dalam persamaan laju reaksi efektif jika laju reaksi efektif mungkin dikontrol oleh difusi eksternal atau difusi internal.

• Kontrol Kinetika	$r_{eks.A} = r_{int.A}$
• Kontrol Difusi Eksternal	$r_{eks.A} = \eta_i \cdot r_{int.A}$
• Kontrol Difusi Internal	$r_{eks.A} = \eta_e \cdot r_{int.A}$

Nilai a adalah fungsi deaktivasi katalis. Masalah yang sering timbul pada reaksi dekomposisi katalitik metana adalah deaktivasi katalis yang terjadi akibat pembentukan karbon pada permukaan katalis (Muradov, 2001). Karbon yang dihasilkan dari perengkahan metana akan membentuk deposit karbon yang dapat menutupi inti aktif katalis sehingga terjadi deaktivasi katalis. Dalam menganalisa reaksi dengan katalis yang terdeaktivasi dapat dibagi menjadi dua kategori yaitu kinetika yang dapat dipisahkan (*separable kinetic*) dan kinetika yang tidak dapat dipisahkan (*nonseparable kinetic*).

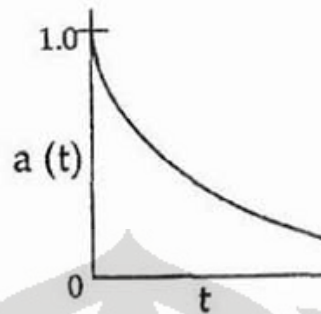
Dalam *separable kinetic* dipisahkan antara laju reaksi dan aktivitas katalis. Pada *separable kinetic*, persamaan kinetika efektif untuk kondisi katalis yang telah terdeaktivasi, yang ditunjukkan dengan mulai menurunnya konversi umpan pada waktu tertentu, adalah dengan mengoreksi persamaan kinetika intrinsik (pada saat katalis belum terdeaktivasi/*fresh catalyst*) dengan faktor aktivitas katalis (a), sebagai berikut (Fogler, 1999):

$$-r_A = -r_A(\text{fresh catalyst}) \times a \dots\dots\dots(2.7)$$

Aktivitas katalis didefinisikan sebagai fungsi waktu, $a(t)$, yaitu rasio dari laju reaksi pada katalis yang telah terdeaktivasi saat waktu t terhadap laju reaksi pada katalis yang belum terdeaktivasi (*fresh catalyst*).

$$a(t) = \frac{-r_A(t)}{-r_A(t=0)} \dots\dots\dots(2.8)$$

Aktivitas katalis menurun terhadap fungsi waktu karena adanya katalis yang mulai rusak (terdeaktivasi), seperti yang ditunjukkan pada gambar berikut ini:

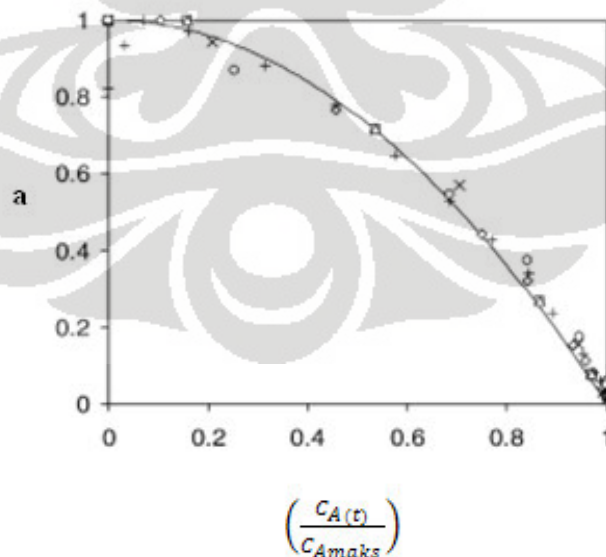


Gambar 2.14 Aktivitas katalis sebagai fungsi waktu

Waktu $t = 0$ diperoleh saat kondisi katalis belum terdeaktivasi terakhir kali (*fresh catalyst*). Dengan demikian, nilai $-r_A(t = 0) = -r_{A \text{ maks}}$. Sehingga, persamaan (2.7) sama halnya jika dinotasikan sebagai:

$$-r_A = -r_{A \text{ maks}} \cdot a(t) \dots\dots\dots(2.9)$$

Zavarukhin, 2004, menggambarkan ketergantungan aktivitas katalis relatif secara eksperimental terhadap kandungan komponen A disusun oleh parameter yang didasarkan pada fungsi $a(t)$ dan $\left(\frac{C_A(t)}{C_{A \text{ maks}}}\right)$. Parameter tersebut jika dibuat profil grafiknya menjadi sebagai berikut:



Gambar 2.15 Grafik a vs $\left(\frac{C_A(t)}{C_{A \text{ maks}}}\right)$

Profil pada gambar tersebut membentuk grafik hiperbolik dan dapat dirumuskan sesuai dengan persamaan berikut:

$$a(t) = 1 - \left(\frac{C_{A(t)}}{C_{A_{maks}}} \right)^2 \dots\dots\dots (2.10)$$

Persamaan (2.10) kemudian didiferensiasikan terhadap fungsi waktu, sebagai berikut:

$$\frac{da}{dt} = - \frac{2r_{A_{maks}}}{C_{A_{maks}}^2} C_{A(t)} \cdot a \dots\dots\dots (2.11)$$

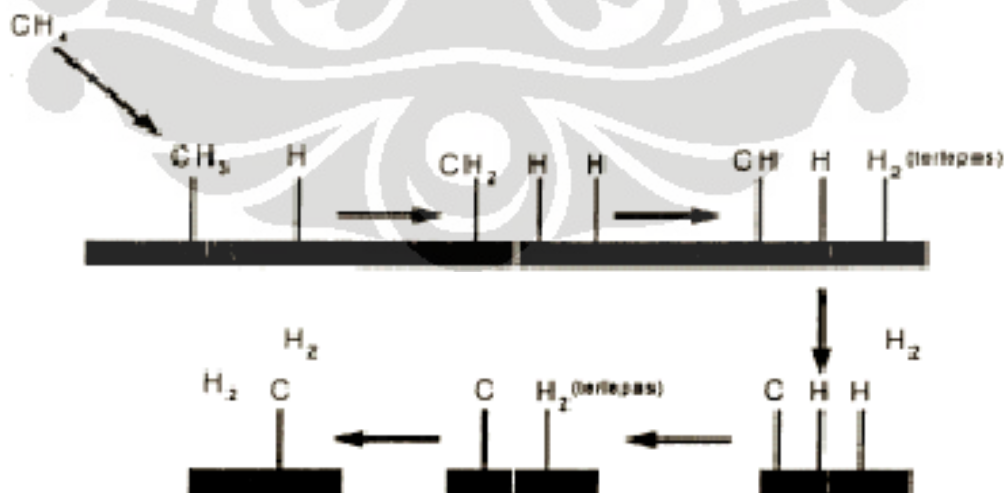
Dimana:

$$C_{A(t)} = C_{A_{maks}} th \left(\frac{r_{A_{maks}} t}{C_{A_{maks}}} \right) \dots\dots\dots (2.12)$$

$$a(t) = \frac{1}{ch^2 \left(\frac{r_{A_{maks}} t}{C_{A_{maks}}} \right)} \dots\dots\dots (2.13)$$

2.5 MEKANISME REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Pada reaksi dekomposisi katalitik metana, sebuah molekul metana direngkah (*cracking*) menjadi sebuah molekul karbon dan dua buah molekul hidrogen. Gambar 2.16 menunjukkan mekanisme reaksi dekomposisi katalitik metana yang terjadi di permukaan katalis. Atom hidrogen terputus satu persatu membentuk ion karbonium dan pada akhirnya didapatkan sebuah molekul atom karbon dan dua molekul hidrogen pada akhir reaksi.



Gambar 2.16 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana (Snoeck, 1997)

Salah satu teori mekanisme penumbuhan nanokarbon, menyebutkan bahwa mekanisme penumbuhan nanokarbon dipengaruhi oleh laju pembentukan lapisan karbon terhadap laju pergerakan metal. Dalam teori itu Safronov dan Kovaleski menyatakan bahwa mekanisme penumbuhan karbon diawali dengan pembentukan lapisan karbon yang membungkus partikel katalis yang meleleh, lalu diikuti dengan pecahnya lapisan karbon tersebut akibat tekanan uap logam katalis dan impuls mekanik yang diterima katalis. Selanjutnya mereka berpendapat bahwa jika kecepatan partikel logam lebih cepat dari pembentukan lapisan karbon maka nanokarbon yang diperoleh berbentuk *nanochains* atau *torn shells*, namun jika hal yang sebaliknya terjadi maka nanokarbon yang diperoleh adalah *bamboo-shaped carbon*. Karbon nanotube baru diperoleh bila laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam sama (Chen, 2004).

Teori mekanisme penumbuhan oleh (Chen, 2004) menyatakan bahwa laju pembentukan karbon dan laju pergerakan katalis dipengaruhi oleh keadaan katalis pada saat reaksi terjadi dan juga oleh komposisi umpan. Karbon *bamboo-shaped* baru terbentuk bila partikel logam berada dalam keadaan *quasi-liquid*, yaitu keadaan dimana logam setengah meleleh. Keadaan *quasi-liquid* itu memungkinkan logam untuk bergerak sepanjang struktur grafit, namun karena hanya sedikit meleleh, laju pergerakan logamnya tidak lebih cepat daripada laju pembentukan lapisan karbon.

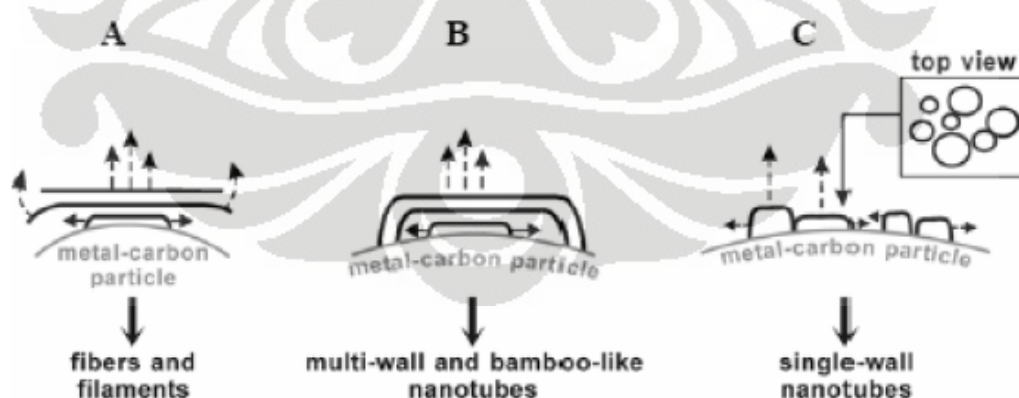
Berdasarkan kedua teori di atas, agar terbentuk karbon nanotube diperlukan laju pembentukan lapisan karbon dan laju pergerakan logam yang sama. Agar laju, pergerakan logam sama dengan laju pembentukan lapisan karbon, diperlukan keadaan partikel logam yang meleleh (*liquid*).

Menurut (Kuznetsov, 2000), faktor yang menentukan jenis karbon yang dihasilkan suatu proses dekomposisi metana adalah proses nukleasi karbon pada logam. Proses nukleasi ini merupakan proses presipitasi beberapa karbon pada permukaan partikel logam yang jenuh karbon (*carbon-saturated metal particles*). Partikel logam yang jenuh karbon ini dicapai pada saat logam berada dalam fasa *liquid* yaitu pada suhu sedikit di bawah suhu eutektik. Karbon-karbon tersebut selanjutnya bergabung membentuk ikatan heksagonal yang kemudian bertransformasi menjadi lembaran grafit.

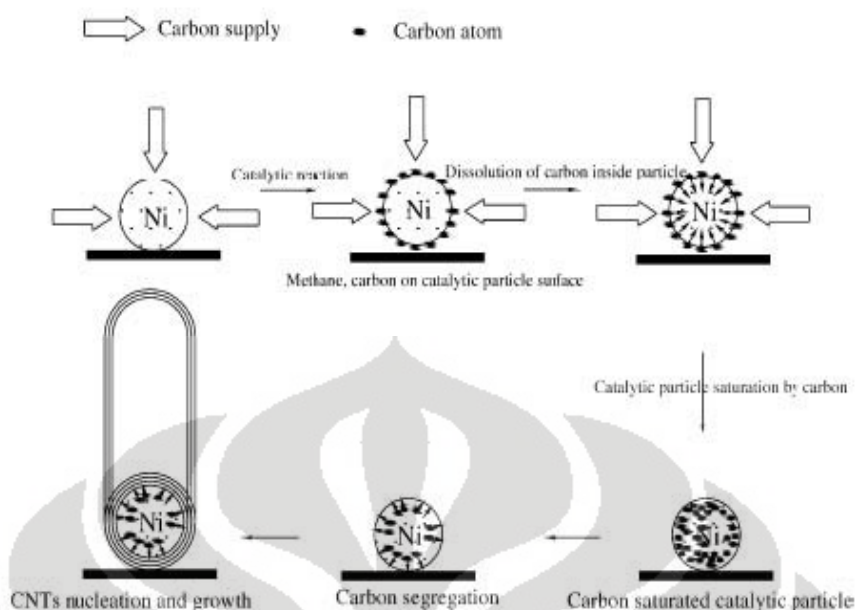
Apabila permukaan partikel logam kurang jenuh karbon, nukleus yang dihasilkan berukuran relatif besar dan tumbuh secara berkesinambungan menghasilkan pembentukan lembaran grafit yang menutupi sebagian besar permukaan partikel logam. Karena permukaan logam kurang jenuh karbon, nukleus berikutnya tumbuh di bawah nukleus yang pertama tanpa berikatan dengan partikel logam di permukaan. Hal ini berlangsung terus-menerus sehingga didapatkan tumpukan lembaran grafit menuju sudut tertentu atau sejajar arah aksial dan fiber (Gambar 2.17(a)). Bentuk nanokarbon yang dihasilkan ini dinamakan nanofilamen.

Proses pembentukan *Multi-Walled Nanotube* (MWNT) hampir sama dengan pembentukan nanofilamen. Hanya saja MWNT terbentuk pada permukaan partikel logam yang lebih jenuh karbon. Selain itu, ujung dari nukleus berikutnya akan selalu berikatan dengan permukaan partikel logam. Pada mekanisme penumbuhan MWNT, sebelum terbentuk nukleus yang baru, terjadi difusi atom karbon membentuk nanotube, begitu seterusnya sehingga didapatkan dinding nanotube yang berlapis-lapis (Gambar 2.17(b)).

Berbeda dengan proses penumbuhan nanofilamen dan MWNT, pada penumbuhan SWNT, beberapa nukleus mengendap pada permukaan partikel logam yang sama. Hal ini dapat terjadi jika karbon permukaan partikel logam sangat jenuh karbon (Gambar 2.17(c)).



Gambar 2.17 Mekanisme pembentukan nukleus pada pembentukan: (a) karbon nanofilamen; (b) MWNT; dan (c) SWNT (Kuznetsov, 2000)



Gambar 2.18 Skema pertumbuhan CNT (He, 2007)

He, 2007, menggambarkan mekanisme penumbuhan karbon nanotubes seperti pada Gambar 2.18. Setelah terjadi reaksi katalitik, terjadi penjumlahan karbon pada partikel nikel yang digunakan sebagai katalis. Pada suatu saat, partikel nikel akan jenuh dengan karbon dan pemisahan karbon terjadi. Dengan pemisahan karbon yang terjadi secara berkesinambungan, terjadi penumbuhan karbon nanotubes.

Zavarukhin, 2004 mengasumsikan mekanisme reaksi dekomposisi metana dalam membentuk nonofiber karbon dari campuran metana dan hidrogen pada katalis $\text{Ni-Al}_2\text{O}_3$ yang digunakan untuk memperoleh persamaan laju maksimum pembentukan karbon dan persamaan deaktivasi katalis. Tahapan mekanisme reaksi yang diajukan oleh Zavarukhin, 2004 adalah sebagai berikut:

- (I) $\text{CH}_4 + n\text{S} \leftrightarrow \text{CH}_4\text{S}_n$
- (II) $\text{CH}_4\text{S}_n \leftrightarrow \text{CH}_3\text{S}_{n-1} + \text{HS}$
- (III) $\text{CH}_3\text{S}_{n-1} \leftrightarrow \text{CH}_2\text{S}_{n-2} + \text{HS}$
- (IV) $\text{CH}_2\text{S}_{n-2} \leftrightarrow \text{CHS}_{n-3} + \text{HS}$
- (V) $\text{CHS}_{n-3} \leftrightarrow \text{CS}_{n-4} + \text{HS}$
- (VI) $\text{CS}_{n-4} \leftrightarrow \text{C} + (n-4)\text{S}$
- (VII) $\text{HS} \leftrightarrow 0,5\text{H}_2 + \text{S}$

Dimana:

- S adalah pusat aktif katalis,
- n = parameter (jumlah pusat aktif yang terlibat dalam adsorpsi 1 molekul metana, dan
- Tahap (I) diasumsikan sebagai tahap pembatas.

2.6 KINETIKA REAKSI KIMIA HETEROGEN

Di dalam studi kinetika dikenal adanya teknik penentuan kinetika keadaan tunak (*steady state kinetic*) dan kinetika keadaan dinamik (*transient kinetic*). Untuk mendapatkan persamaan laju reaksi katalitik dapat dilakukan dengan 2 metode, yaitu:

- Metode analisa kinetika makro
- Metode analisa kinetika mikro

2.6.1 Metode Analisa Kinetika Makro (Slamet, 1999)

Metode analisa kinetika makro merupakan metode penyusunan persamaan laju reaksi yang menggunakan prinsip ‘hukum pangkat’ yang kemudian dievaluasi dengan data percobaan. Metode ini terbagi menjadi dua, yaitu hukum pangkat sederhana (*simple power law/SPL*) dan hukum pangkat kompleks (*complex power law/CPL*). Pengolahan data kinetika dengan metode hukum pangkat atau pendekatan empiris dimaksudkan untuk mendapatkan persamaan laju reaksi atau menentukan harga konstanta laju reaksi dan orde reaksi terhadap konsentrasi reaktan atau tekanan parsial reaktan. Pada reaksi katalitik, orde reaksi biasanya berupa bilangan pecahan dan besarnya dipengaruhi oleh konsentrasi.

Persamaan yang diperoleh dari metode ini dalam perancangan reaktor hanya terbatas pada kondisi percobaan penentuan persamaan tersebut karena metode ini berdasarkan persamaan empiris. Oleh karena itu, pada perkembangan selanjutnya sering persamaan laju reaksi katalitik ditentukan berdasarkan mekanisme reaksinya. Persamaan kinetika mekanistik ini diharapkan dapat berlaku pada kondisi operasi yang lebih lebar dibandingkan dengan persamaan kinetika dari metode hukum pangkat.

2.6.2 Metode Analisa Kinetika Mikro (Chinchen, 1987; Slamet 1996)

Pada metode analisa kinetika mikro, penyusunan persamaan lajunya bertumpu pada mekanisme reaksi yang terjadi. Analisa kinetika mikro adalah pengujian reaksi-reaksi katalitik berdasarkan pada reaksi-reaksi kimia elementer yang terjadi pada permukaan katalitik dan hubungannya satu sama lain dengan permukaan katalitik selama siklus katalitik terjadi. Strategi yang dipakai pada metode analisa kinetika mikro adalah dengan cara memadukan antara data eksperimen yang ada dengan konsep-konsep teoritis dari sistem katalitik yang terkait.

Salah satu contoh analisis kinetika mikro yang sering digunakan adalah metode isoterm adsorpsi. Pada penurunan persamaan laju reaksi berkatalis heterogen berdasarkan isoterm adsorpsi, dibutuhkan hubungan kesetimbangan antara konsentrasi/tekanan parsial reaktan dan produk di fasa fluida dengan banyaknya reaktan dan produk yang teradsorpsi di permukaan katalis. Hubungan kesetimbangan pada temperatur konstan ini disebut isoterm adsorpsi.

Di dalam adsorpsi kimiawi, ada beberapa jenis isoterm adsorpsi, diantaranya adalah isoterm Langmuir, yang sering disebut juga dengan LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson). Isoterm Langmuir ini diturunkan berdasarkan asumsi bahwa keaktifan inti katalis seragam dan adsorpsi yang terjadi adalah reaksi reversible elementer antara adsorbat dengan inti aktif katalis. Tahap penentu laju reaksinya adalah reaksi permukaan antara reaktan-reaktan yang teradsorpsi yang berlangsung sangat lambat, sehingga mengendalikan laju reaksi. Mekanisme LHHW ini sering dipakai karena metode tersebut bentuknya sederhana dan hasilnya cukup memadai.

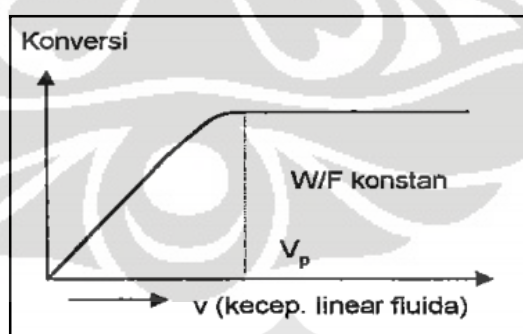
Jenis isoterm adsorpsi yang lain adalah yang disebut dengan Eley-Rideal. Mekanisme ini terjadi pada kondisi sangat vakum (*ultra high vacuum*), dengan asumsi yang dipakai adalah bahwa salah satu reaktan teradsorpsi secara kimiawi pada inti aktif katalis, sementara reaktan kedua berada pada fasa gas atau fasa teradsorpsi fisik lemah (Hinink, 1995; Slamet 1996).

2.7 PENGUMPULAN DATA KINETIKA

Untuk mendapatkan persamaan laju reaksi yang berlaku umum (yang tidak dipengaruhi oleh besaran fisik seperti bentuk dan dimensi reaktor, bentuk, dimensi, dan sifat fisik katalis, kondisi aliran dan sifat fisik fluida), maka harus diusahakan agar reaksi secara keseluruhan hanya dikendalikan oleh kejadian-kejadian kimia saja (tidak termasuk adsorpsi eksternal dan internal). Oleh karena itu, maka perlu dilakukan percobaan pendahuluan untuk mendapatkan batasan-batasan yang dapat mengabaikan kejadian-kejadian fisika (Subagjo, 1991; Slamet 1996).

Untuk mendapatkan data kinetika yang akurat diperlukan kondisi operasi yang dapat mengabaikan limitasi massa dan panas. Penentuan daerah kinetika yang dapat mengabaikan limitasi massa dan panas dapat dilakukan dengan estimasi secara eksperimental melalui percobaan pendahuluan sebelum dilakukan pengumpulan data kinetika.

Percobaan pendahuluan yang dapat dilakukan secara eksperimental untuk reaksi dekomposisi katalitik metana dengan reaktor katalitik terstruktur terbatas pada diagnosa pengaruh difusi eksternal (tahanan perpindahan massa) pada laju reaksi (Subagjo, 1991; Slamet 1996). Percobaan ini dilakukan dengan memvariasikan laju alir volumetrik umpan (v) pada rasio berat katalis per laju alir molar (W/F) yang konstan sampai diperoleh konversi yang konstan. Data hasil percobaan dapat diplot seperti pada gambar 2.19 berikut ini:



Gambar 2.19 Pengaruh tahanan perpindahan massa (difusi eksternal) terhadap konversi

Dari hasil percobaan pendahuluan ini, maka pengumpulan data kinetika reaksi berkatalis padat harus dilaksanakan pada kondisi dimana kecepatan linear fluida, $v > v_p$.

2.8 PENGOLAHAN DATA KINETIKA

Setelah melakukan serangkaian percobaan, data kinetika yang diperoleh tersebut kemudian diolah. Tujuan pengolahan data kinetika adalah untuk mendapatkan persamaan laju reaksi, baik konstanta laju reaksi maupun orde reaksi.

Secara umum untuk mendapatkan persamaan kinetika, harus terlebih dahulu ditentukan metode analisa studi kinetika yang akan digunakan, apakah akan dianalisa dengan metode analisa kinetika makro, mikro, atau keduanya. Bila akan dianalisa dengan metode analisa kinetika mikro, maka perlu dilakukan hipotesis terhadap mekanisme reaksinya. Dengan mekanisme reaksi dan asumsi tahapan mana yang menjadi tahap penentu laju reaksi, maka dapat diformulasikan persamaan kinetiknya. Selanjutnya dilakukan pengujian (simulasi) terhadap persamaan kinetika (model kinetika) tersebut dengan data percobaan kinetika yang relevan. Jika persamaan kinetika sesuai dengan data percobaan, maka persamaan kinetika dan mekanisme reaksi dinyatakan benar.

Jika persamaan kinetika yang diuji tidak sesuai dengan data percobaan, maka langkah perhitungan kembali ke pemilihan/hipotesa mekanisme reaksi yang baru, dan seterusnya hingga diperoleh persamaan (model) kinetika yang sesuai/konsisten dengan hasil percobaan.

2.9 VERIFIKASI PERSAMAAN KINETIKA EKSPERIMENTAL

Verifikasi persamaan kinetika intrinsik eksperimental perlu dilakukan untuk mengetahui besarnya pengaruh limitasi panas (eksternal dan internal) dan limitasi massa (eksternal dan internal) terhadap persamaan laju reaksi eksperimen. Jika reaksi dikontrol oleh perpindahan panas (eksternal atau internal) atau perpindahan massa (eksternal atau internal) maka persamaan kinetika efektifnya harus dikoreksi dengan bilangan faktor yang mengontrol tersebut. Verifikasi ini dilakukan dengan estimasi secara teoritis, sebagai berikut:

2.9.1 Limitasi Perpindahan Massa Eksternal

Standar deviasi yang digunakan pada estimasi secara teoritis ini adalah deviasi sebesar 5%.

$$\text{Kriteria: } \frac{r_{A, \text{eksp}}}{r_{A, \text{int}}} = 1 \pm 0,05 \quad \dots\dots\dots (2.14)$$

Limitasi perpindahan massa eksternal dapat diabaikan pada saat perbedaan konsentrasi antara ruang fasa gas dan permukaan luar katalis menghasilkan perbedaan laju reaksi lebih kecil dari 5% (Couwenberg, 1995). Untuk mengetahui apakah pengaruh laju difusi eksternal berpengaruh atau tidak terhadap persamaan laju reaksi eksperimen dapat digunakan kriteria Carberry (Ca) untuk difusi eksternal. Peristiwa perpindahan massa eksternal (difusi eksternal) dapat diabaikan pengaruhnya jika:

$$Ca = \frac{r_{A, \text{eksp}}}{a'k_f c_b} < \frac{0,05}{n} \quad \dots\dots\dots (2.15)$$

Nilai $r_{A, \text{eksp}}$ merupakan laju reaksi yang diperoleh secara eksperimental, mol/detik. Nilai a' merupakan sifat partikel dimana $a' =$ luas permukaan eksternal partikel per unit volume partikel $\left(\frac{A_p}{V_p}\right)$, m^{-1} . Nilai c_b merupakan konsentrasi umpan di bulk, mol/m^3 , dan n merupakan orde reaksi. Nilai k_f merupakan koefisien perpindahan massa, m/detik. Koefisien perpindahan massa dapat dihitung dengan korelasi Chilton-Colburn, sebagai berikut:

$$Sh = \frac{k_f d_p}{D_{AB}} = B + Re^{(1-C)} Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (2.16)$$

Sehingga,

$$k_f = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_p} \quad \dots\dots\dots (2.17)$$

Dengan,

$$Sh = B + Re^{(1-C)} Sc^{1/3} \quad \dots\dots\dots (2.18)$$

$$Re = \frac{\rho \cdot d_h \cdot v}{\mu} \quad \dots\dots\dots (2.19)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}} \quad \dots\dots\dots (2.20)$$

Dimana nilai B dan C didefinisikan oleh Ahlstrom-Silversand dan Odenbrand sebesar 0,78 dan 0,55, Sh merupakan bilangan Sherwood, Re merupakan bilangan Reynold, Sc merupakan bilangan Schimidt, ρ merupakan densitas fluida (kg/m^3), d_h merupakan diameter hidrolis yang didefinisikan sebagai $d_h = \frac{4V \varepsilon_b}{W a_c}$ (m), v merupakan kecepatan superficial fluida (m/detik), μ merupakan viskositas fluida

(kg/m.detik), dan D_{AB} ($m^2/detik$) merupakan koefisien difusivitas biner antara gas umpan (CH_4) dan produk (H_2).

2.9.2 Limitasi Perpindahan Massa Internal

Untuk mengetahui apakah pengaruh perpindahan massa internal (difusi internal) sangat berpengaruh terhadap gradient konsentrasi dalam partikel maka factor efektivitas harus dihitung dengan menggunakan kriteria Weisz-Prater ($\Phi = \eta_i \phi_G^2$) untuk difusi internal. Peristiwa perpindahan massa internal dapat diabaikan pengaruhnya jika:

$$\Phi = \eta_i \phi_G^2 = \frac{r_{A,eksp} \cdot L^2}{D_{eff} c_A} \left(\frac{n+1}{2} \right) < 0,15 \dots\dots\dots (2.21)$$

Nilai L dipengaruhi oleh geometri dari substrat katalis, sebagai berikut:

$$L = \left(\frac{V_p}{A_p} \right) = \frac{1}{a'} \dots\dots\dots (2.22)$$

Untuk geometri:

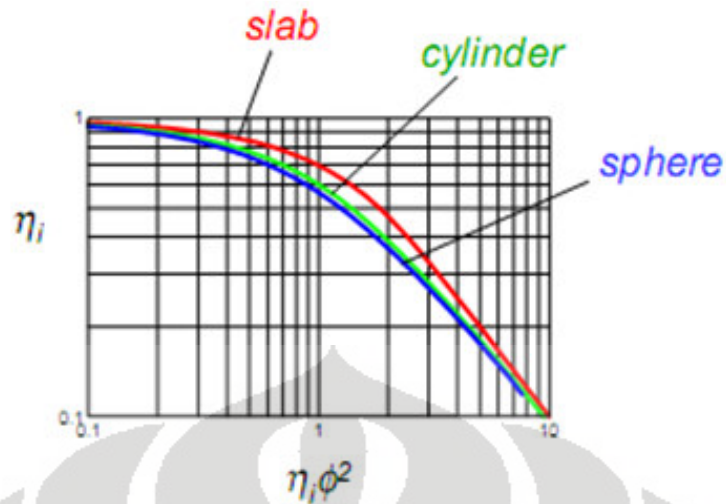
$$\text{Lempengan} : L = L \dots\dots\dots (2.23)$$

$$\text{Silinder} : L = \frac{R}{2} \dots\dots\dots (2.24)$$

$$\text{Bola} : L = \frac{R}{3} \dots\dots\dots (2.25)$$

Persamaan yang digunakan untuk menentukan nilai L pada substrat katalis yang berbentuk *plate* adalah persamaan untuk bentuk geometri lempengan. Nilai D_{eff} merupakan koefisien difusivitas efektif internal ($m^2/detik$), n merupakan orde reaksi dan c_A merupakan konsentrasi komponen A (mol/m^3).

Jika kriteria tersebut tidak terpenuhi berarti peristiwa perpindahan massa internal mengontrol reaksi yang terjadi sehingga selanjutnya perlu ditentukan faktor koreksi η_i (factor efektivitas) yang akan disertakan pada persamaan laju reaksi efektif. Nilai η_i diperoleh dengan menggunakan grafik berikut ini:



Gambar 2.20 Faktor efektivitas untuk difusi internal

2.9.3 Limitasi Perpindahan Panas Eksternal

Limitasi perpindahan panas eksternal dapat diabaikan jika kriteria berikut terpenuhi:

$$|\beta_e| \gamma_b Ca < 0,05 \dots\dots\dots (2.26)$$

Dimana β_e merupakan bilangan Prater yang dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\beta_e = \frac{(-\Delta H)k_f c_b}{hT_b} \dots\dots\dots (2.27)$$

ΔH merupakan entalpi reaksi (J/mol), k_f merupakan koefisien perpindahan massa (m/detik), c_b merupakan konsentrasi umpan di bulk (mol/m³), T_b merupakan temperature fluida di bulk, dan h merupakan koefisien perpindahan panas konveksi (W/m².K) yang dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$h = \frac{k}{d} Nu \dots\dots\dots (2.28)$$

Dimana k merupakan konduktivitas termal fluida (W/m.K) dan Nu merupakan konstanta perpindahan panas Nusselt. Ca merupakan bilangan Carberry dan γ_b merupakan parameter kapasitas panas di bulk yang dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\gamma_b = \frac{E_a}{RT_b} \dots\dots\dots (2.29)$$

2.9.4 Limitasi Perpindahan Panas Internal

Limitasi perpindahan panas internal dapat diabaikan jika kriteria berikut terpenuhi:

$$\frac{|\beta_e|\gamma_s(\eta_i\phi_G^2)}{2} < 0,05 \dots\dots\dots (2.30)$$

Dimana β_i yang merupakan bilangan Prater dan γ_s dapat dihitung dengan persamaan berikut ini:

$$\beta_i = \frac{D_{eff}(-\Delta H)c_s}{\lambda_e T_s} \dots\dots\dots (2.31)$$

$$\gamma_s = \frac{Ea}{RT_s} \dots\dots\dots (2.32)$$

Dengan D_{eff} merupakan difusivitas efektif ($m^2/detik$), ΔH merupakan entalpi reaksi (J/mol), c_s merupakan konsentrasi umpan di permukaan katalis, λ_e merupakan konduktivitas termal efektif pada partikel solid ($W/m.K$), dan T_s merupakan temperature fluida di permukaan katalis.

Berikut ini adalah ringkasan kriteria agar limitasi perpindahan panas (eksternal dan internal) dan limitasi perpindahan massa (eksternal dan internal) dapat diabaikan:

Tabel 2.2 Ringkasan kriteria limitasi perpindahan panas (eksternal dan internal) dan limitasi perpindahan massa (eksternal dan internal)

Kriteria Deviasi: $\eta = 1 \pm 0,05$		
Parameter	Kriteria	Keterangan
Limitasi Perpindahan Massa Eksternal	$Ca < \frac{0,05}{n}$	Bilangan Carberry: $Ca = \frac{r_{A,eksp}}{a'k_f c_b}$
Limitasi Perpindahan Massa Eksternal	$\eta_i\phi_G^2 < 0,15$	Bilangan Weisz-Prater: $\eta_i\phi_G^2 = \frac{r_{A,eksp} \cdot L^2}{D_{eff}c_A} \left(\frac{n+1}{2} \right)$
Limitasi Perpindahan Massa Eksternal	$ \beta_e \gamma_b Ca < 0,05$	Bilangan Prater: $\beta_e = \frac{(-\Delta H)k_f c_b}{hT_b}$
Limitasi Perpindahan Massa Eksternal	$\frac{ \beta_e \gamma_s(\eta_i\phi_G^2)}{2} < 0,05$	Bilangan Prater: $\beta_i = \frac{D_{eff}(-\Delta H)c_s}{\lambda_e T_s}$

2.10 KINETIKA REAKSI DEKOMPOSISI KATALITIK METANA

Pengembangan teknologi produksi SWCNT dan MWCNT melalui konversi katalitik hidrokarbon akan efisien dan efektif jika didasarkan pada pengetahuan mekanisme nukleasi dan penumbuhan nanotube. Sayangnya data kinetika dan mekanisme penumbuhan CNT tidak tersedia dengan lengkap sehingga model kinetika proses selalu didasarkan pada data kinetika eksperimen (Krestinin, 2008). Sebagian studi dilakukan untuk mempelajari kinetika dekomposisi metana untuk produksi hidrogen.

Secara umum studi kinetika yang telah dipelajari adalah kinetika dekomposisi metana dan sedikit kinetika penumbuhan karbon filamen pada katalis logam mengikuti penelitian Baker et.al, 1989; Baker et.al, 2002. Laju penumbuhan karbon filamen dengan model deaktivasi katalis, dilakukan pada keadaan atmosfer dan keadaan kondisi *steady* sebagai fungsi suhu yang dipresentasikan Arrhenius $k = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$. Parameter kinetika untuk reaksi global dari disosiasi metana diidentifikasi dengan model reaktor sederhana, model reaktor *plug-flow* dan berorde 1. Profil kecepatan fluida berbentuk *plug* (merata pada posisi radial) dan elemen fluida tercampur sempurna ke arah radial sehingga temperature fluida merata pada bidang normal terhadap bidang aliran (arah radial).

Kinetika reaksi dekomposisi metana yang melibatkan deaktivasi katalis memiliki orde reaksi 2 seperti yang dilaporkan oleh Zavarukhin, 2004. Tabel 2.3 memperlihatkan beberapa persamaan untuk laju pembentukan karbon filamen dan laju dekomposisi metana. Kinetika yang diperoleh sesuai dengan hasil eksperimen dan penggunaan kinetika untuk perhitungan pembentukan karbon selama deaktivasi katalis dalam reaktor dapat digunakan untuk permodelan dan simulasi matematika.

Tabel 2.3 Beberapa persamaan laju pembentukan karbon filamen dan laju dekomposisi metana

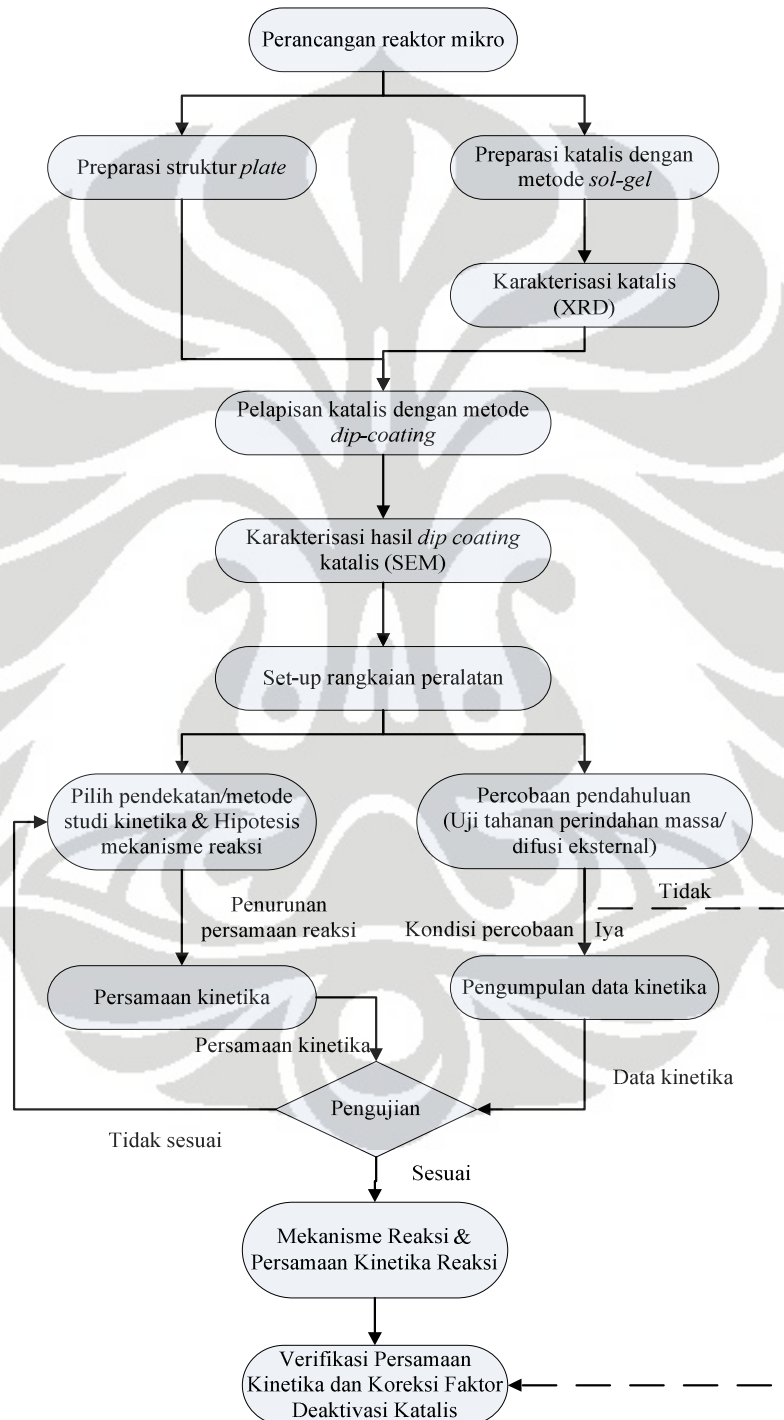
No.	Referensi (Peneliti/Jurnal)	Reaksi	Reaktor/ Katalis	Kondisi Operasi	Mekanisme Reaksi	Laju Pembatas	Metode Analisa	Persamaan Kinetika
1	Sergei: <i>The Kinetic Model of Formation of Nanofibers Carbon from CH₄ - H₂ Mixture Over a High-Loaded Nickel Catalyst with Consideration for The Catalyst Deactivation</i>	Reaksi katalitik campuran CH ₄ - H ₂ (Umpan: CH ₄ & H ₂ ; Produk: H ₂ & karbon naofiber)	Reaktor fluidized catalyst bed (Reaktor isothermal perfect mixing); Ni-Al ₂ O ₃ (90 w%)	Kandungan H ₂ = 0 - 40 vol%; T = 490-590 °C; P = atmospheric; Q = 120 l/h	(I) CH ₄ + nS ↔ CH ₄ S _n (II) CH ₄ S _n ↔ CH ₃ S _{n-1} + HS (III) CH ₃ S _{n-1} ↔ CH ₂ S _{n-2} + HS (IV) CH ₂ S _{n-2} ↔ CHS _{n-3} + HS (V) CHS _{n-3} ↔ CS _{n-4} + HS (VI) CS _{n-4} ↔ C + (n-4)S (VII) HS ↔ 0,5H ₂ + S	Adsorpsi (atom H ₂ yang pertama lepas dari molekul CH ₄ dan teradsorpsi pada permukaan katalis)	Adsorpsi isotermis	Laju maksimal pembentukan karbon: $r_{c,max} = k \frac{p_{CH_4} - p_{H_2}^2 / K_p}{(1 + k_H \sqrt{p_{H_2}})^n}$ n = parameter (jumlah pusat aktif yang terlibat dalam adsorpsi 1 molekul metana).
2	Sharif Husein: <i>Mechanism and Rate Limiting Step For The Catalytic Decomposition of Methane To Hydrogen and Carbon Nanotube</i>	Reaksi dekomposisi katalitik CH ₄ (Umpan: CH ₄ ; Produk: H ₂ dan karbon nanotube)	Reaktor fixed bed; Ni/Mn	T = 823-1173 K; P = atmospheric; Q = 100 – 450 ml/min	i. CH ₄ + S ⇌ CH ₄ S ii. CH ₄ S + S ⇌ CH ₃ S + HS iii. CH ₃ S + S ⇌ CH ₂ S + HS iv. CH ₂ S + S ⇌ CHS + HS v. CHS + S ⇌ CS + HS vi. CS ⇌ C + S vii. 2HS ⇌ H ₂ + 2S	Adsorpsi	Adsorpsi isotermis	Laju konsumsi metana: $r_{CH_4} = \frac{C_T K_1 P_{CH_4}}{1 + K_7^{1/2} P_{H_2}^{1/2}}$ C _T = total konsentrasi pusat aktif K ₁ , K ₇ = koefisien kesetimbangan

3	Sylvain Rodat: <i>Kinetic Modelling of Methane Decomposition in a Tubular Solar Reactor</i>	Solar methane cracking (Umpan: CH ₄ ; Produk: H ₂ & carbon black)	Tubular solar chemical reactor (Asumsi reaktor isothermal plug flow)	T = 1500 - 2300 °K; P = 101,325 kPa (1 atm)	Dehidrogenasi: 2CH ₄ → C ₂ H ₆ → C ₂ H ₄ → C ₂ H ₂ → C	Dsmoke software: fitting pengukuran eksperimen dengan model prediksi.	<i>laju disosiasi CH₄ overall =</i> $r_v = k_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \cdot C_{CH_4}^\alpha$ k ₀ =faktor frekuensi (s ⁻¹); E _a =energy aktivasi (J/mol); α = order reaksi, R = konstanta gas universal dan C _{CH₄} = konsentrasi molar CH ₄
4	Jaimee K. Dahl: <i>Intrinsic Kinetics for Rapid Decomposition of Methane in an Aerosol Flow Reactor</i>	Dekomposisi metana (Umpan: CH ₄ ; Produk: H ₂ & carbon black)	Fluid wall graphite aerosol flow reactor	T = 1533 - 2144 °K; Residence time = 0,9 - 1,5 s; F = 0,019 - 0,094 mol/s		One dimensional non-isothermal model	Laju disosiasi: $\frac{dX}{dt} = 6 \times 10^{11} \exp\left(\frac{-25000}{T}\right) (1-X)^{4,4} \text{ s}^{-1}$
5	D. Trommer: <i>Kinetic Investigation of Thermal Decomposition of CH₄ by Direct Irradiation of a Vortex-Flow Laden With Carbon Particle</i>	Thermal decomposition of Methane (Umpan: CH ₄ ; Produk: H ₂ & carbon black)	PFR; Katalis berbasis karbon	T = 900 °K	Meliputi 2 tahap: adsorpsi molekul CH ₄ di atas permukaan partikel karbon dan dekomposisi CH ₄ menjadi H ₂ dan Carbon black	Adsorpsi isothermis langmuir	$-r_{CH_4} = \frac{k_1 k_2 C_{CH_4}}{1 + k_1 C_{CH_4}}$

BAB 3 METODE PENELITIAN

3.1 Diagram Alir Penelitian

Diagram alir penelitian ini seperti pada Gambar 3.1 di bawah ini:



Gambar 3.1 Diagram alir penelitian

3.2 ALAT DAN BAHAN

3.2.1 Alat

Peralatan yang digunakan selama penelitian studi kinetika ini adalah sebagai berikut:

Tabel 3.1 Daftar alat yang digunakan dalam penelitian

No.	Alat	No.	Alat
1	<i>Main valve</i>	12	Cawan keramik
2	<i>Pressure regulator</i>	13	Timbangan
3	<i>Mass flow controller</i>	14	<i>Waterbath plus stirrer</i>
4	<i>Tube furnace</i>	15	<i>Magnetic stirrer</i>
5	Termokopel	16	<i>Stopwatch</i>
6	Tabung reaktor (kaca kuarsa)	17	<i>Digital atmospheric furnace</i>
7	Kromatografi gas (GC)	18	Alat XRD
8	<i>Beaker glass</i>	19	Alat SEM
9	Gelas ukur	20	Data akuisisi
10	Spatula	21	<i>Bubble soap</i>
11	Botol aquades		

3.2.2 Bahan

Bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian studi kinetika ini dapat dilihat pada Tabel 3.2 di bawah ini:

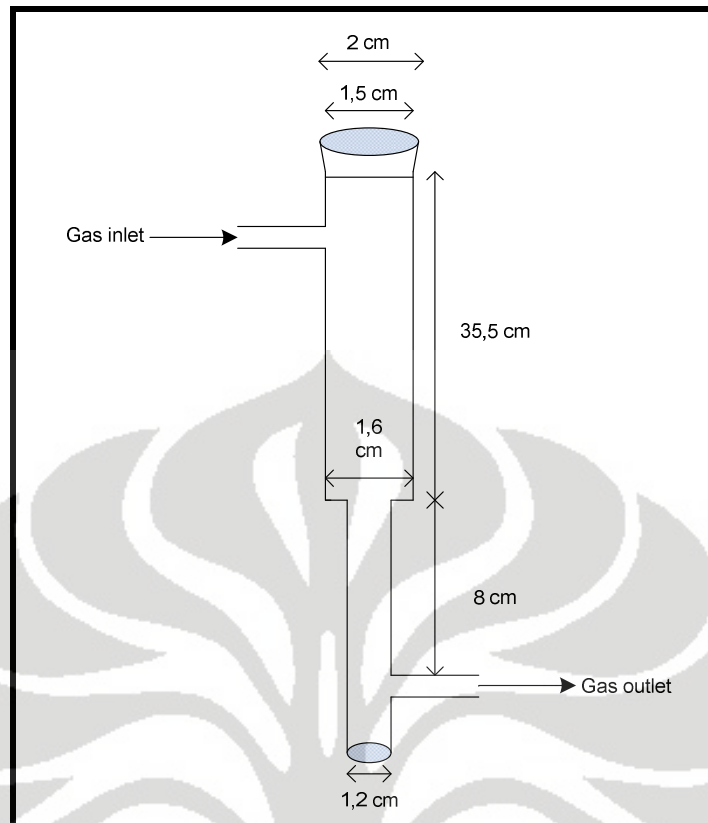
Tabel 3.2 Daftar bahan yang digunakan dalam penelitian

No.	Bahan	No.	Bahan
1	Nickel nitrate hexahydrate, Merck	6	Deionized water
2	Copper nitrate hexahydrate, Merck	7	Stainless steel (bentuk <i>plate</i>)
3	Aluminium nitrate nonahydrate, Merck	8	Gas metana
4	Citric Acid, Merck	9.	Gas argon
5	Aseton		

3.3 Prosedur Penelitian

3.3.1 Perancangan Reaktor Mikro

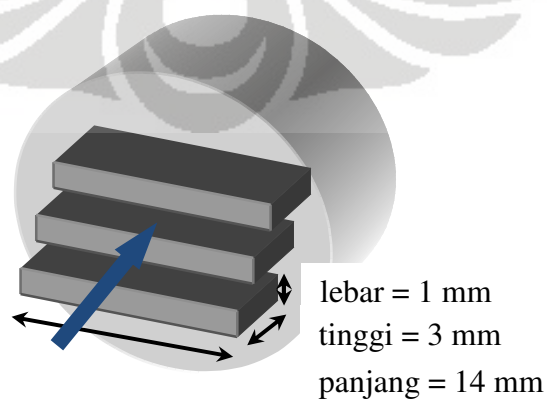
Tahap ini diawali dengan perancangan tabung reaktor mikro yang akan digunakan untuk penelitian studi kinetika. Tabung reaktor mikro terbuat dari kaca kuarsa dengan diameter 16 mm untuk bagian atas dan 12 mm untuk bagian bawah. Tabung reaktor terdiri dari dua bagian dengan dua diameter yang berbeda, hal ini dimaksudkan agar pada bagian ujung reaktor diameter 16 mm dapat menahan/meletakkan katalis terstruktur di dalam tabung reaktor mikro. Kemudian reaktor mikro difabrikasi sesuai dengan rancangan reaktor mikro sebagai berikut:



Gambar 3.2 Rancangan reaktor mikro

3.3.2 Preparasi Struktur Substrat Katalis (*Parallel flat plate*)

Pada penelitian studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana ini digunakan substrat katalis terstruktur. Struktur substrat katalis berbentuk *parallel plate*. *Plate* terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran 14 mm x 1 mm x 3 mm (gambar 3.3). Struktur substrat *plate* yang digunakan terbuat dari *stainless steel* karena *plate* akan digunakan untuk reaksi pada suhu $> 650\text{ }^{\circ}\text{C}$, sehingga bahan yang digunakan harus memiliki titik leleh di atas suhu reaksi tersebut.



Gambar 3.3 Struktur substrat katalis model *parallel flat plate*

3.3.3 Preparasi Katalis dengan Metode Sol-Gel

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni/Cu/Al₂O₃ yang dipreparasi dengan metode sol-gel sebagai berikut:

- a. Seluruh logam nitrat yang terdiri dari 26,173 gram Ni(NO₃)₂·6H₂O; 7,248 gram Cu(NO₃)₂·6H₂O; dan 11,254 gram Al(NO₃)₃·9H₂O dilarutkan ke dalam *deionized water* 50 mL.
- b. Asam sitrat sebanyak 31,521 gram ditambahkan ke dalam larutan tersebut.
- c. Larutan diaduk selama 2 jam pada temperatur 80 °C hingga membentuk larutan berbentuk sol yang sangat *viscous*.

3.3.4 Karakterisasi Katalis

Tahapan prosedur untuk karakterisasi katalis adalah sebagai berikut:

- a. Mengambil sampel katalis, mengeringkan, dan mengkalsinasi sampel tersebut.
- b. Melakukan analisa XRD untuk melihat komponen kristalinitas dan senyawa yang terbentuk. Analisa XRD dilakukan dengan menggunakan *diffractometer* di *Centre for Material Processing and Failure Analysis*, Departemen Metalurgi FTUI.
- c. Melakukan analisa SEM untuk melihat hasil *dip-coating* katalis pada permukaan substrat katalis yang berbentuk *plate*. Analisa SEM dilakukan di *Centre for Material Processing and Failure Analysis*, Departemen Metalurgi FTUI.

3.3.5 Pelapisan Katalis dengan Metode Dip-Coating

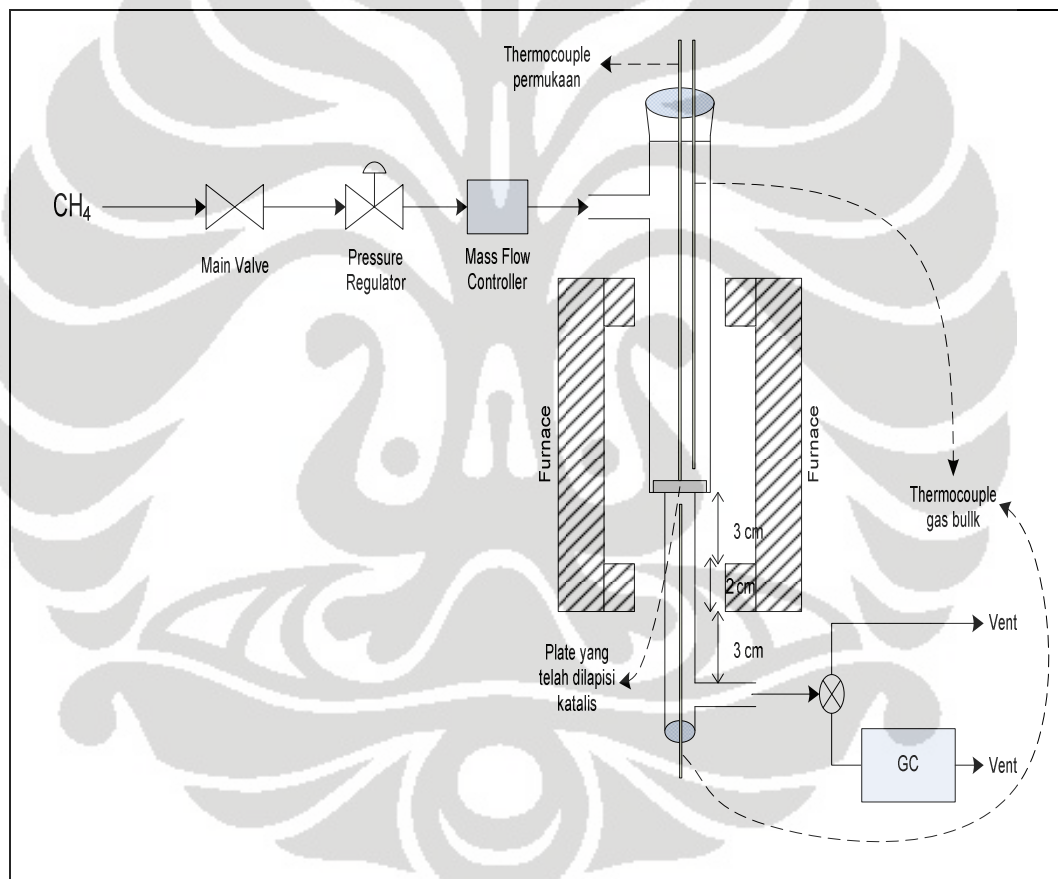
Setelah katalis terbentuk, maka prosedur selanjutnya adalah pelapisan katalis pada substrat *plate* dengan metode *dip-coating* sebagai berikut:

- a. *Plate* yang telah dibentuk direndam di dalam aseton untuk menghilangkan pengotornya, lalu dicuci dengan air untuk membilas aseton yang masih menempel di permukaan kawat.
- b. *Plate* dikeringkan dengan menggunakan kompresor dan direndam dalam larutan katalis selama 30 menit.

- c. *Plate* diangkat dengan kecepatan tertentu lalu dikeringkan di dalam *furnace* pada temperatur 130 °C selama 1 jam.
- d. *Plate* dikalsinasi menggunakan *furnace* pada temperatur 750 °C selama 1 jam.

3.3.6 Set-Up Rangkaian Peralatan

Setelah fabrikasi reaktor mikro telah selesai dan semua peralatan telah tersedia, maka selanjutnya akan dilakukan set-up rangkaian peralatan yang akan digunakan dalam penelitian studi kinetika ini. Rangkaian peralatan untuk studi kinetika dapat dilihat seperti pada Gambar 3.4, sebagai berikut:



Gambar 3.4 Rangkaian peralatan

3.3.7 Kalibrasi Alat

Sebelum dilakukan percobaan kinetika, dilakukan kalibrasi *flowmeter* dan kalibrasi kromatografi gas. Kalibrasi *flowmeter* dilakukan untuk mengetahui laju alir yang sebenarnya dari angka yang tertera di *flowmeter*. Kalibrasi ini dilakukan

dengan mengalirkan gas umpan, yaitu metana ke *bubble soap* sesuai dengan laju alir yang tertera pada *flowmeter*. Lamanya waktu yang dibutuhkan oleh gelembung udara melewati jarak tertentu dapat dikonversikan menjadi besaran laju alir.

Sedangkan kalibrasi kromatografi gas dilakukan untuk menentukan *retention time* dari masing-masing gas baik umpan maupun produk dan juga kuantitas gas yang dihasilkan. Kalibrasi kromatografi gas ini dilakukan dengan menginjeksikan gas secara langsung ke GC dengan menggunakan *syringe*, dan dengan melewatkan gas melalui reaktor kosong lalu ke GC.

3.3.8 Percobaan Pendahuluan Kinetika

Sebelum pengambilan data kinetika dilakukan, maka perlu diadakan percobaan pendahuluan untuk mendapatkan kondisi operasi yang memenuhi syarat untuk pengambilan data kinetika. Penentuan daerah kinetika dalam penelitian ini dilakukan dengan secara eksperimental. Estimasi secara eksperimental dilakukan untuk menentukan daerah kinetika yang dapat mengabaikan pengaruh limitasi panas dan limitasi massa (difusi eksternal). Penentuan daerah kinetika yang dapat mengabaikan pengaruh limitasi panas dan limitasi massa (difusi eksternal) dilakukan agar studi kinetika yang dilakukan adalah berupa studi kinetika intrinsik.

3.3.8.1 Uji Tahanan Perpindahan Panas

Untuk mengetahui pengaruh tahanan perpindahan panas terhadap laju reaksi, maka dilakukan uji tahanan panas (*heat resistance*) pada percobaan pendahuluan ini. Percobaan pendahuluan uji tahanan perpindahan panas ini dilakukan seiring dengan pelaksanaan percobaan pendahuluan uji tahanan perpindahan massa. Pada setiap pengambilan data pada uji tahanan perpindahan massa diambil pula data suhu permukaan katalis dan suhu gas bulk. Suhu gas bulk adalah suhu rata-rata antara suhu gas inlet sebelum sampai ke permukaan katalis dan suhu gas outlet setelah melewati permukaan katalis.

Suhu gas bulk dan suhu permukaan katalis diperoleh dengan meletakkan tiga buah termokopel, satu buah termokopel menyentuh bagian permukaan *plate*

dan dua buah termokopel lainnya berada pada jarak 0,3 cm diatas dan 0,3 cm dibawah permukaan *plate*. Ketiga termokopel tersebut dihubungkan dengan peralatan data akuisisi (Adam 4018 *hardware* yang telah di set-up ke PC) sehingga pembacaan data suhu dapat diambil dan tercatat setiap rentang waktu tertentu. Dari data yang diperoleh kemudian dilihat gradien suhu dari kedua jenis suhu tersebut. Jika tidak terdapat gradien suhu yang signifikan maka tahanan panas dapat diabaikan pengaruhnya terhadap penentuan persamaan laju reaksi.

3.3.8.2 Uji Tahanan Perpindahan Massa (Difusi Eksternal)

Untuk mengetahui pengaruh laju perpindahan massa pada laju reaksi, maka laju alir umpan divariasikan dengan rentang laju lair dari 25 sampai 45 ml/menit pada W/F konstan yaitu 0,0000667 gr.menit/ml, temperature 650 dan 700 °C, dan tekanan 1 atm sampai diperoleh konversi konstan. Nilai konversi metana yang konstan mengindikasikan bahwa laju reaksi tidak lagi dipengaruhi oleh laju perpindahan massa (difusi eksternal). Sehingga, pada penentuan persamaan laju reaksi dapat mengabaikan pengaruh difusi eksternal (tahanan perpindahan massa).

3.3.9 Pengumpulan Data Kinetika Intrinsik

Prosedur percobaan untuk pengumpulan data kinetika intrinsik adalah sebagai berikut:

- a. Reaktor diset pada tekanan 1 atm dan temperature tertentu, baru kemudian umpan dialirkan dengan laju alir yang diatur dengan menggunakan *flowmeter* dan *bubble soap* ke dalam reaktor.
- b. Produk gas yang keluar dari reaktor langsung diinjeksikan ke dalam kromatografi gas, sedangkan produk karbon yang berupa solid ditimbang.
- c. Data-data yang diperoleh berupa laju alir umpan, laju alir produk fasa gas, berat produk solid, serta luas area peak GC, kemudian diolah untuk mendapatkan data kinerja reaksi.

Data kinetika diambil pada kondisi operasi yang memenuhi syarat, yaitu laju reaksi yang tidak dipengaruhi oleh laju perpindahan panas, laju perpindahan massa (laju difusi eksternal), laju antar fasa, dan laju difusi internal. Di samping

itu, waktu tinggal (W/F) juga harus diatur dan dibuat konstan pada masing-masing temperatur agar konversi yang diperoleh cukup rendah ($< 15\%$), sehingga pengolahan datanya dapat didekati dengan teknik perhitungan reaktor diferensial dan efek reaksi balik dapat diabaikan.

Untuk memenuhi kondisi kinetika tersebut, berdasarkan percobaan pendahuluan maka dipilih laju alir umpan sesuai dengan percobaan uji tahanan perpindahan massa (difusi eksternal) dan tekanan 1 atm. Peubah yang divariasikan adalah temperatur reaksi (650, 675, 700, 725, 750 °C).

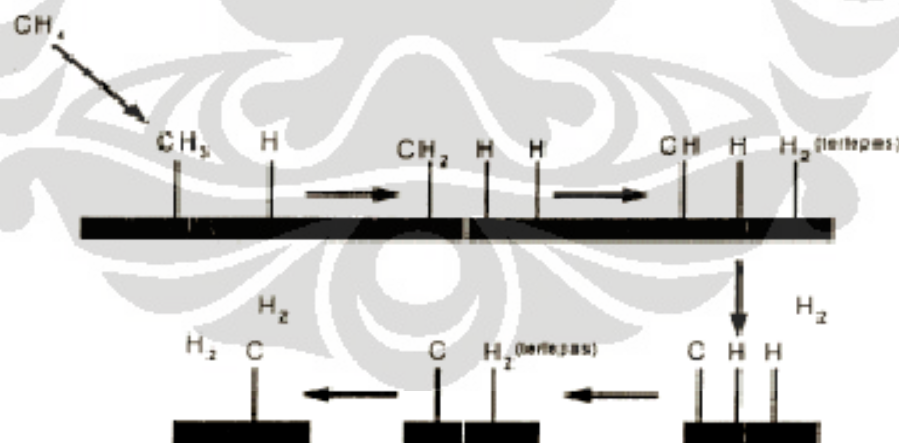
3.3.10 Pemodelan Kinetika

Pemodelan kinetika dimaksudkan untuk merumuskan beberapa model persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana menjadi hidrogen dan nanotube karbon. Penyusunan persamaan kinetika ini dilakukan berdasarkan metode analisa kinetika yang bertumpu pada metode analisa kinetika mikro yang dijabarkan menurut mekanisme reaksi katalitik yang mungkin terjadi.

- Reaksi dekomposisi katalitik metana keseluruhan:



- Mekanisme reaksi dekomposisi katalitik metana:



Gambar 3.5 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana (Snoeck, 1997)

- Tahapan reaksi dekomposisi katalitik metana berdasarkan mekanismenya:
 - Adsorpsi:
 1. $\text{CH}_4 + \text{S} \rightleftharpoons \text{CH}_4\text{S}$

- Reaksi Permukaan:
 2. $\text{CH}_4\text{S} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{S} + \text{HS}$
 3. $\text{CH}_3\text{S} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CH}_2\text{S} + \text{HS}$
 4. $\text{CH}_2\text{S} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CHS} + \text{HS}$
 5. $\text{CHS} + \text{S} \rightleftharpoons \text{CS} + \text{HS}$
- Desorpsi:
 6. $\text{CS} \rightleftharpoons \text{C} + \text{S}$
 7. $4\text{HS} \rightleftharpoons 2\text{H}_2 + 4\text{S}$
- Konsentrasi spesies pada fasa gas dapat digantikan oleh tekanan parsial masing-masing, sehingga:
 $[CH_4] = P_{CH_4}$ dan $[H_2] = P_{H_2}$

Penjabaran dari penurunan model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana untuk tiap laju pembatas dapat dilihat pada bagian lampiran A. Berikut ini adalah tabel ringkasan beberapa model persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana menjadi hidrogen dan nanotube karbon berdasarkan mekanisme reaksi:

Tabel 3.3 Ringkasan model persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana

Tahap Pembatas Laju Reaksi	Model Persamaan Laju Reaksi	Persamaan
Adsorpsi Metana	$r_A = k_A \frac{(P_{CH_4} K_P - P_{H_2}^2)}{(K_P + P_{H_2}^2 K_A)}$	(3.1)
Reaksi Permukaan CH_4S menjadi CH_3S dan HS	$r_{S2} = \frac{k_{S2} K_A}{K_P} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$	(3.2)
Reaksi Permukaan CH_3S menjadi CH_2S dan HS	$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}} (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$	(3.3)
Reaksi Permukaan CH_2S menjadi CHS dan HS	$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2} (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$	(3.4)
Reaksi Permukaan CHS menjadi CS dan HS	$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^{12} K_P P_{H_2}^{\frac{3}{2}} (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$	(3.5)

Desorpsi Karbon	$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{(K_{D6} P_{H_2}^2)(1 + K_A P_{CH_4})} \right)$	(3.6)
Desorpsi Hidrogen	$r_{D7} = k_{D7} \left(\frac{K_P K_{D7}^{17} P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7} (1 + K_A P_{CH_4})^4} \right)$	(3.7)

3.3.11 Penentuan Nilai Laju Reaksi Eksperimental

Penentuan nilai laju reaksi eksperimental diturunkan dari persamaan desain dengan asumsi menggunakan pendekatan reaktor *Plug Flow*. Persamaan yang digunakan untuk mendapatkan nilai laju reaksi eksperimental adalah persamaan (2.6)

3.3.12 Prosedur Perhitungan Parameter-parameter Model Kinetika dan Penentuan Nilai Laju Reaksi Pemodelan

- Menyusun persamaan model.
- Mengumpulkan data konsentrasi reaktan dan produk berupa tekanan parsial serta data laju reaksi eksperimental.
- Melakukan pengolahan data dengan menggunakan regresi non linear (dengan bantuan *solver excel*) untuk memperoleh nilai parameter-parameter kinetika yang dibutuhkan.
- Menghitung laju reaksi pemodelan dengan menggunakan nilai parameter kinetika yang diperoleh.

3.3.13 Pengujian Model Persamaan Kinetika

Model persamaan kinetika yang telah diturunkan kemudian diuji dengan cara membandingkan laju reaksi pemodelan dengan laju reaksi eksperimental. Pengujian dilakukan terhadap setiap model persamaan kinetika yang telah diturunkan. Laju reaksi pemodelan dianggap akurat bila mendekati nilai laju reaksi eksperimental. Model persamaan kinetika dengan laju reaksi pemodelan yang paling akurat merupakan hasil persamaan kinetika untuk reaksi dekomposisi katalitik metana. Keakuratan data dilihat dari nilai error yang terkecil. Error didefinisikan sebagai absolut dari $(r_{data} - r_{kalkulasi})/r_{data}$.

3.3.14 Verifikasi Persamaan Kinetika Intrinsik Eksperimental

Verifikasi persamaan kinetika intrinsik eksperimental dilakukan untuk mengetahui dan mengevaluasi besarnya pengaruh limitasi panas (eksternal dan internal) dan limitasi massa (eksternal dan internal) terhadap persamaan laju reaksi eksperimen. Jika reaksi dikontrol oleh perpindahan panas (eksternal atau internal) atau perpindahan massa (eksternal atau internal) maka persamaan kinetika efektifnya harus dikoreksi dengan bilangan faktor yang mengontrol tersebut. Verifikasi ini dilakukan dengan estimasi secara teoritis menggunakan kriteria-kriteria limitasi perpindahan massa (eksternal dan internal) dan limitasi perpindahan panas (eksternal dan internal), sebagai berikut:

a. Limitasi Perpindahan Massa Eksternal

Verifikasi limitasi perpindahan massa eksternal bertujuan untuk mengetahui apakah pengaruh laju difusi eksternal berpengaruh atau tidak terhadap persamaan laju reaksi eksperimental. Verifikasi ini dilakukan dengan menggunakan persamaan (2.16).

b. Limitasi Perpindahan Massa Internal

Verifikasi limitasi perpindahan massa internal bertujuan untuk mengetahui apakah pengaruh laju difusi internal berpengaruh atau tidak terhadap persamaan laju reaksi eksperimental. Verifikasi ini dilakukan dengan menggunakan persamaan (2.22).

c. Limitasi Perpindahan Panas Eksternal

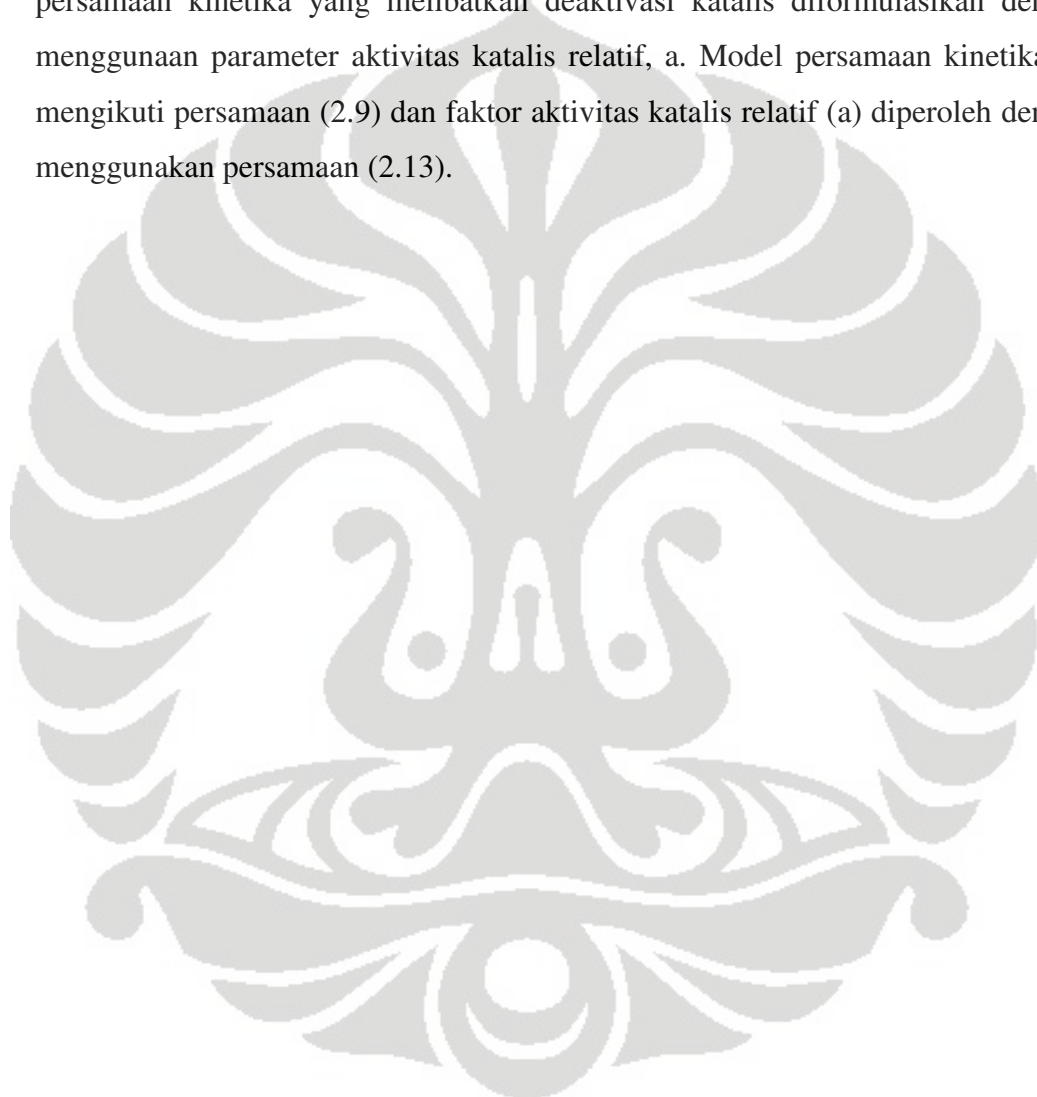
Verifikasi limitasi perpindahan panas eksternal berguna untuk mengetahui kondisi distribusi temperature di dalam reaktor. Verifikasi ini dilakukan dengan menggunakan persamaan (2.27).

d. Limitasi Perpindahan Panas Internal

Verifikasi limitasi perpindahan panas internal berguna untuk mengetahui kondisi distribusi temperature di dalam partikel katalis. Verifikasi ini dilakukan dengan menggunakan persamaan (2.31).

3.3.15 Penentuan Model Persamaan Kinetika yang Melibatkan Deaktivasi Katalis

Model persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis berguna untuk mewakili persamaan kinetika pada daerah kinetika dimana deaktivasi katalis terjadi didalamnya. Sedangkan persamaan kinetika intrinsik yang diperoleh hanya mewakili daerah kinetika sebelum terjadinya deaktivasi katalis. Model persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis diformulasikan dengan menggunakan parameter aktivitas katalis relatif, a . Model persamaan kinetikanya mengikuti persamaan (2.9) dan faktor aktivitas katalis relatif (a) diperoleh dengan menggunakan persamaan (2.13).



BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

4.1 HASIL PERANCANGAN REAKTOR MIKRO

Reaktor katalis terstruktur dalam penelitian ini dibuat dengan tujuan untuk melakukan studi kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana. Perancangan didasarkan pada kebutuhan dalam pengambilan data kinetika dan disesuaikan dengan kondisi peralatan penunjang lain yang telah tersedia di laboratorium Rekayasa Produk Kimia dan Bahan Alam (lab RPKA).

Hasil Perancangan reaktor mikro untuk studi kinetika dapat dilihat pada Gambar 4.1 berikut ini:



Gambar 4.1 Hasil rancangan reaktor mikro

Reaktor mikro difabrikasi di bengkel fabrikasi bahan gelas dan kuarsa yang berbasis di Bandung, dengan menyerahkan gambar desain teknik yang telah dibuat sebelumnya. Reaktor terbuat dari bahan kuarsa. Pemilihan bahan reaktor ini didasarkan pada temperature reaksi yang akan berlangsung selama reaksi. Penelitian studi kinetika ini akan berlangsung pada temperature 650 s.d. 750 °C sehingga bahan reaktor yang digunakan harus memiliki titik leleh yang lebih tinggi. Kuarsa memiliki titik leleh 1650 °C sehingga kuarsa sangat cocok digunakan sebagai bahan reaktor pada reaksi dekomposisi katalitik metana.

Diameter dan panjang reaktor disesuaikan dengan ukuran furnace yang akan digunakan selama penelitian.

Reaktor mikro memiliki dua ukuran diameter yang berbeda untuk bagian atas dan bagian bawah reaktor. Hal ini dimaksudkan agar pada bagian ujung reaktor bagian atas dapat menahan/meletakkan katalis terstruktur (*plate*) di dalam tabung reaktor mikro. Reaktor memiliki diameter 16 mm untuk bagian atas dan dan 12 mm untuk bagian bawah.

Pada bagian samping atas dan bawah reaktor dibuat 2 celah untuk masukan umpan dan keluaran produk. Pada bagian ujung atas reaktor tidak tertutup secara permanen melainkan dibuat celah dengan tujuan agar dapat digunakan sebagai tempat untuk memasukkan dan mengeluarkan substrat katalis. Penutup celah atas tersebut terbuat dari bahan silikon dengan ukuran yang telah disesuaikan dengan besarnya celah tersebut, sebab reaksi hanya berlangsung pada tekanan atmosferik sehingga silikon cukup aman digunakan sebagai penutup reaktor. Pada bagian atas reaktor akan dipasang dua buah termokopel untuk mengukur temperature permukaan katalis dan temperature bulk (bagian atas permukaan *plate*). Untuk keperluan tersebut silikon cocok digunakan sebab silikon dapat ditembus oleh termokopel tanpa menyebabkan terjadinya celah/lubang yang dapat menyebabkan kobocoran atau keluarnya gas dari dalam reaktor. Pada bagian ujung bawah reaktor juga dibuat celah yang dilengkapi dengan *reducer* yang berguna sebagai tempat memasang termokopel bulk (bagian bawah permukaan *plate*).

4.2 HASIL PREPARASI STRUKTUR SUBSTRAT KATALIS

Struktur substrat katalis terdiri dari tiga buah *plate* yang disusun secara parallel. Berikut ini adalah hasil dari preparasi struktur substrat katalis:



Gambar 4.2 Struktur substrat katalis (*parallel flat plate*)

Plate terbuat dari *stainless steel* dengan ukuran 14 mm x 1 mm x 3 mm. Ukuran tersebut disesuaikan dengan ukuran diameter reaktor. Struktur substrat *plate* yang digunakan terbuat dari *stainless steel* karena *plate* akan digunakan untuk reaksi pada suhu > 650 °C sehingga bahan yang digunakan harus memiliki titik leleh di atas suhu reaksi tersebut. *Stainless steel* memiliki titik leleh lebih besar dari 650 °C sehingga *stainless steel* cocok digunakan sebagai bahan dari *plate* (substrat katalis). Untuk mengikat ketiga buah *plate* digunakan kawat *stainless steel* sehingga ketiga *plate* tersebut dapat disusun secara paralel. Jarak antara tiap *plate* ± 4 mm. Aliran gas metana akan mengalir diantara celah kedua *plate* dan reaksi terjadi di permukaan katalis saat terjadi kontak antara gas metana dengan katalis.

Ketinggian *plate* di dalam reaktor hanya 3 mm yang dimaksudkan untuk memudahkan dalam melakukan pemodelan sehingga data kinetika yang diperoleh dapat pula digunakan untuk melakukan pemodelan. Selain itu, pada penelitian studi kinetika ini hanya dilakukan dengan menggunakan 1 lapis *plate* di bagian akhir reaktor (ketinggian substrat katalis tidak disepanjang reaktor) dengan tujuan agar dapat mengabaikan tahanan yang mungkin terjadi akibat perpindahan massa eksternal dan panas eksternal.

4.3 HASIL PREPARASI DAN KARAKTERISASI KATALIS

Katalis yang digunakan dalam penelitian ini adalah katalis Ni/Cu/Al₂O₃ dengan komposisi 2:1:1. Komposisi didasarkan pada studi literature dimana komposisi katalis terbaik untuk katalis Ni/Cu/Al₂O₃ adalah 2:1:1 baik dari jumlah karbon yang didapat maupun dari kualitas karbon yang dihasilkan (Li, Yongdan., 2000; Chen, 2001; Chen, 2004). Metode *sol-gel* digunakan dalam penelitian ini sebagai teknik preparasi katalis karena mempunyai keuntungan, antara lain stabilitas termal yang tinggi, tahanan pelarut yang tinggi, dan stabilitas mekanik yang tinggi.

Kemudian sebagian larutan yang telah dibuat, diambil sebagai sampel untuk karakterisasi katalis. Setelah dikalsinasi dan dihaluskan menjadi bentuk serbuk, dilakukan karakterisasi XRD (X-Ray Diffraction) untuk mengetahui komponen kristalinitas, jenis senyawa yang terbentuk serta intensitasnya.

Tabel 4.1 Hasil karakterisasi XRD

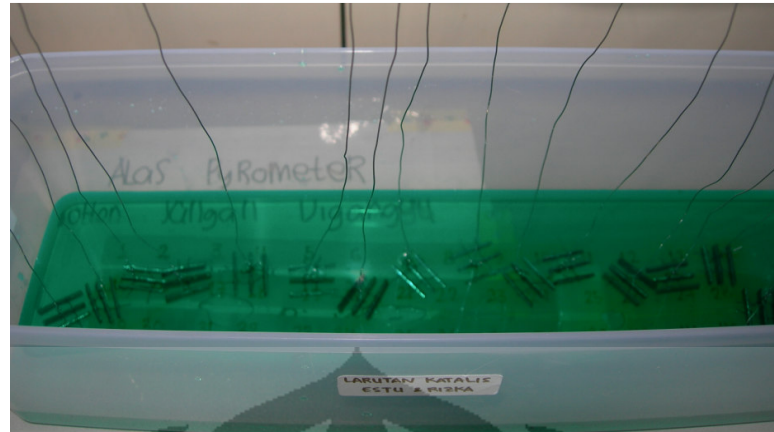
Sudut 2θ ($^{\circ}$)	Intensitas relatif (%)	Senyawa
35,765	17,4	CuO
37,315	90,3	NiO
38,835	17,2	CuO
43,310	100	NiO
63,055	39,4	NiO

Dari hasil karakterisasi, didapatkan bahwa senyawa-senyawa yang terdeteksi adalah NiO dan CuO. Untuk karakterisasi ini, spektra Al_2O_3 tidak muncul dalam karakterisasi karena senyawa tersebut memiliki struktur yang tidak beraturan (*amorf*) yang tidak dapat dideteksi dengan pola difraksi sinar-X. Keberadaan Al_2O_3 sekilas dapat diketahui dari bentuk *baseline* pola difraksi sinar-X yang tidak rata, seperti yang tampak pada Gambar B hasil karakterisasi pada bagian lampiran B. Dengan demikian dapat dibuktikan keberadaan NiO, CuO, dan Al_2O_3 dalam sampel katalis secara kualitatif.

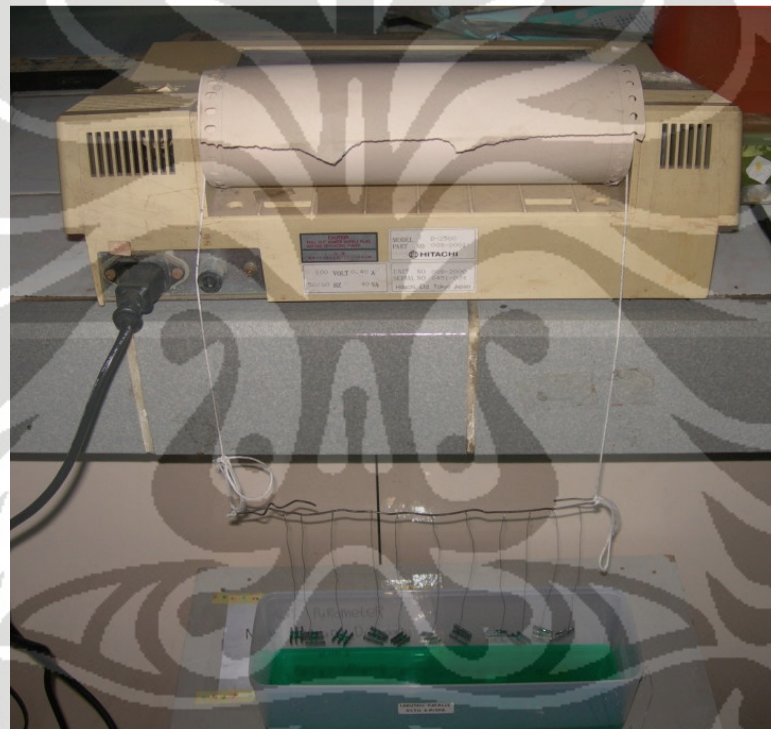
4.4 HASIL PELAPISAN KATALIS DENGAN METODE *DIP-COATING*

Pada penelitian ini, pelapisan katalis pada substrat katalis dilakukan dengan metode *dip-coating* (pencelupan). Metode *dip coating* ini dipilih karena dapat menghasilkan lapisan yang merata di seluruh permukaan kawat. Namun, katalis yang dapat dilapisi pada kawat cukup kecil. Loading katalis yang kecil terjadi akibat ketebalan lapisan yang sangat tipis.

Katalis yang telah dipreparasi ditimbang terlebih dahulu untuk mengetahui beratnya sebelum dilakukan proses pelapisan. Kemudian substrat katalis (*plate*) dicelupkan ke dalam larutan katalis sehingga katalis menempel dalam bentuk film tipis pada permukaan *plate* seperti pada Gambar 4.3. *Plate* dicelupkan seluruhnya pada larutan, lalu diangkat dengan kecepatan yang diusahakan konstan. Hal ini dilakukan agar larutan terlapis secara merata pada permukaan *plate*. Agar kecepatan pengangkatan *plate* dari dalam larutan katalis konstan maka digunakan integrator GC sebagai alat penunjang seperti yang tampak pada Gambar 4.4.



Gambar 4.3 Pelapisan katalis pada substrat katalis (*plate*) dengan metode *dip-coating*



Gambar 4.4 Pengangkatan katalis pada proses *dip-coating*

Kemudian, *plate* yang sudah terlapisi larutan katalis dikeringkan dalam *digital furnace* dengan suhu 130°C selama 1 jam, untuk menghilangkan sebagian kandungan air yang terdapat dalam larutan. Setelah dikeringkan, substrat ditimbang kembali beratnya. Sebelum ditentukan jumlah pencelupan *plate* pada larutan katalis, maka dilakukan variasi pencelupan katalis terlebih dahulu untuk mengetahui profil loading katalis terhadap variasi pencelupan *plate*.

Tabel 4.2 Variasi pencelupan substrat pada larutan katalis

No.	W ₀ , gr	W Substrat + Katalis				W Loading Katalis			
		W ₁ , gr	W ₂ , gr	W ₃ , gr	W _{kal} , gr	W ₁ , gr	W ₂ , gr	W ₃ , gr	W _{kal} , gr
1	1,2200	1,2300	1,2265	1,2239	1,2233	0,0100	0,0065	0,0039	0,0033
2	1,1640	1,1747	1,1717	1,1680	1,1655	0,0107	0,0077	0,0040	0,0015
3	1,2470	1,2577	1,2550	1,2488	1,2481	0,0107	0,0080	0,0018	0,0011
4	1,1717	1,1785	1,1783	1,1770	1,1745	0,0068	0,0066	0,0053	0,0028

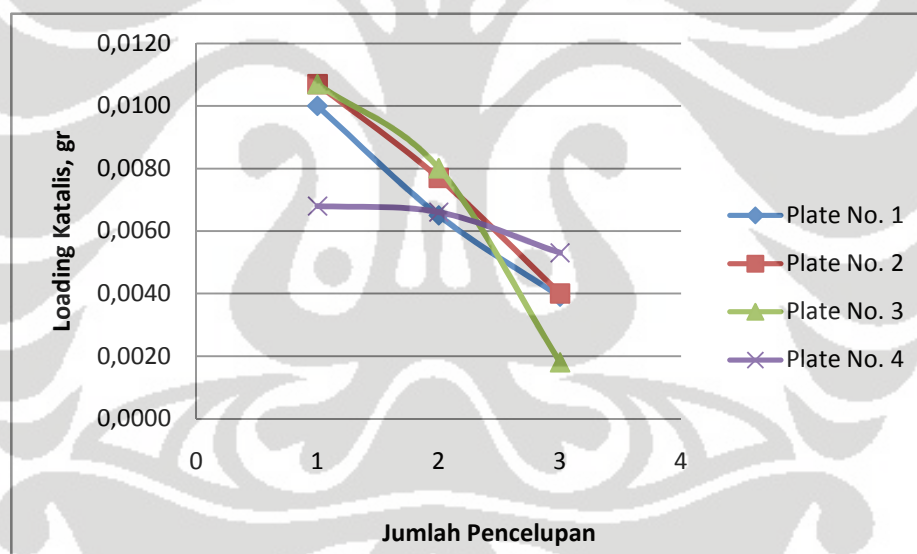
Keterangan: W₀ = W substrat sebelum *dip-coating*

W₁ = W untuk 1 kali pencelupan

W₂ = W untuk 2 kali pencelupan

W₃ = W untuk 3 kali pencelupan

W_{kal} = W setelah kalsinasi



Gambar 4.5 Profil loading katalis terhadap variasi pencelupan

Berdasarkan profil loading katalis terhadap variasi pencelupan di atas maka disimpulkan bahwa penambahan jumlah pencelupan tidak menyebabkan loading katalis semakin meningkat. Hal ini mungkin disebabkan oleh larutan katalis yang terlalu *viscous* sehingga penambahan katalis sudah berada pada daerah jenuh. Dengan demikian, jumlah pencelupan katalis yang digunakan dalam proses pelapisan katalis yang akan digunakan dalam penelitian adalah satu kali pencelupan.

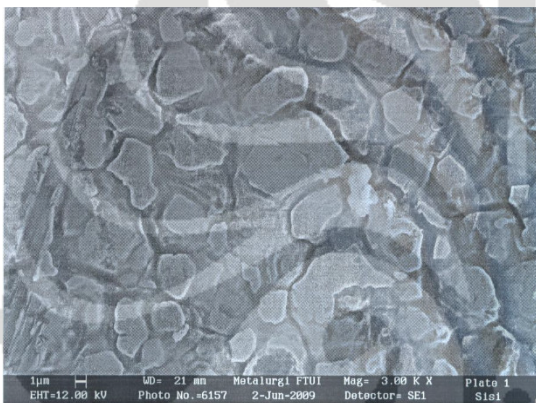
Setelah dikeringkan kemudian substrat dikalsinasi pada suhu diatas suhu operasi yang akan dilaksanakan. Mengingat operasi akan berlangsung dengan variasi temperature 650 – 750°C, maka suhu kalsinasi untuk tiap persiapan adalah 750°C. Setelah kalsinasi, substrat kemudian ditimbang kembali. Secara umum, berat substrat dan katalis setelah kalsinasi akan memiliki berat yang lebih ringan daripada berat substrat dan katalis sebelum kalsinasi, sebab seluruh sisa air menguap dan sebagian katalis rontok sehingga mengurangi berat substrat.

Tabel 4.3 Loading katalis pada substrat

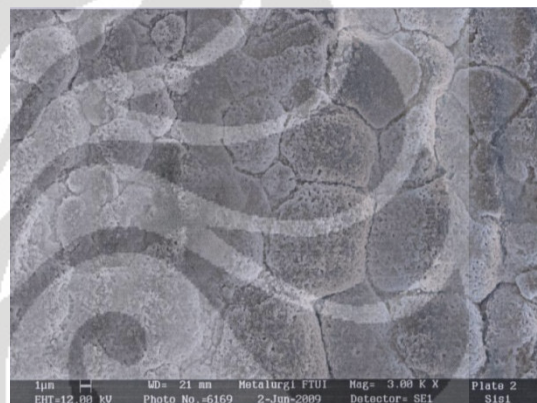
No.	W Substrat Sebelum Dip-Coating, gr	W Substrat + Katalis, gr	W Loading Katalis, gr
1	1,2200	1,2233	0,0033
2	1,2717	1,2737	0,0020
3	1,1640	1,1655	0,0015
4	1,2470	1,2481	0,0011
5	1,1717	1,1745	0,0028
6	1,2212	1,2232	0,0020
7	1,3118	1,3140	0,0022
8	1,2297	1,2325	0,0028
9	1,1558	1,1582	0,0024
10	1,2848	1,2877	0,0029
11	1,1948	1,1974	0,0026
12	1,1893	1,1910	0,0017
13	1,1567	1,1582	0,0015
14	1,1104	1,1122	0,0018
15	1,1022	1,1045	0,0023
16	1,0736	1,0755	0,0019
17	1,0939	1,0959	0,0020
18	1,1546	1,1570	0,0024
19	1,0195	1,0218	0,0023
20	1,0374	1,0392	0,0018
21	1,1858	1,1874	0,0016
22	1,1127	1,1151	0,0024
23	1,0895	1,0915	0,0020
24	1,1061	1,1079	0,0018
25	1,0824	1,0846	0,0022
26	1,1674	1,1705	0,0031
27	1,1396	1,1413	0,0017
28	1,1177	1,1206	0,0029

Berdasarkan data pada Tabel 4.3 diketahui bahwa jumlah loading katalis untuk tiap *plate* tidak seragam, yaitu 0,0011 – 0,0033 gram. Hal ini disebabkan luas permukaan substrat *plate* yang tidak seragam dan disebabkan oleh perlakuan-perlakuan yang diterima oleh substrat dapat menyebabkan rontoknya katalis. Ketidakteraturan jumlah loading katalis ini menyebabkan laju alir yang digunakan akan berbeda pada setiap penggunaan *plate* yang berbeda loading katalisnya agar diperoleh nilai W/F yang konstan.

Kemudian untuk mengetahui adanya lapisan katalis pada *plate* setelah proses *dip-coating* dilakukan karakterisasi SEM. Hasil karakterisasi SEM dapat dilihat pada gambar berikut ini:



Gambar 4.6 Permukaan *plate* sebelum dilapisi katalis



Gambar 4.7 Permukaan *plate* setelah dilapisi katalis

Hasil foto dengan menggunakan SEM menunjukkan adanya lapisan katalis pada *plate* setelah dilakukan *dip-coating*. Sebelum dilapisi katalis, permukaan *plate* rata dan halus. Sebaliknya, setelah dilapisi katalis permukaan *plate* menjadi kasar akibat adanya deposit katalis pada permukaan *plate*.

4.5 HASIL SET-UP RANGKAIAN PERALATAN

Setelah reaktor selesai difabrikasi, katalis pada substrat *plate* telah siap digunakan, maka sebelum dilakukan penelitian terlebih dahulu dilakukan set-up rangkaian peralatan. Rangkaian peralatan yang digunakan selama penelitian dapat dilihat pada Gambar 4.8, sebagai berikut:



Gambar 4.8 Rangkaian peralatan

Tabung gas metana terhubung dengan *valve* induk yang berfungsi untuk membuka dan menutup aliran gas metana ke dalam reaktor. Sebelum sampai di dalam reaktor gas umpan diatur terlebih dahulu tekanan dan laju alirnya menggunakan *pressure regulator* dan *mass flow controller*. Reaktor berada di dalam *furnace* yang berfungsi untuk mengatur temperature di dalam reaktor sehingga dapat diset sesuai dengan temperature reaksi yang diinginkan.

Untuk mengetahui temperature aktual di *bulk* dan di permukaan katalis maka digunakan tiga buah termokopel. Satu buah termokopel dipasang menyentuh bagian permukaan *plate* dan dua buah termokopel lainnya berada pada jarak 0,3 cm diatas dan 0,3 cm dibawah permukaan *plate*. Ketiga termokopel tersebut dihubungkan dengan peralatan data akuisisi (Adam 4018 *hardware* seperti pada Gambar 4.10 yang telah diset-up ke PC) sehingga pembacaan data temperature dapat diambil dan tercatat setiap rentang waktu tertentu.



Gambar 4.9 Posisi termokopel untuk pengukuran temperature gas bulk dan temperature permukaan katalis



Gambar 4.10 Adam 4018 hardware yang telah diset-up ke PC

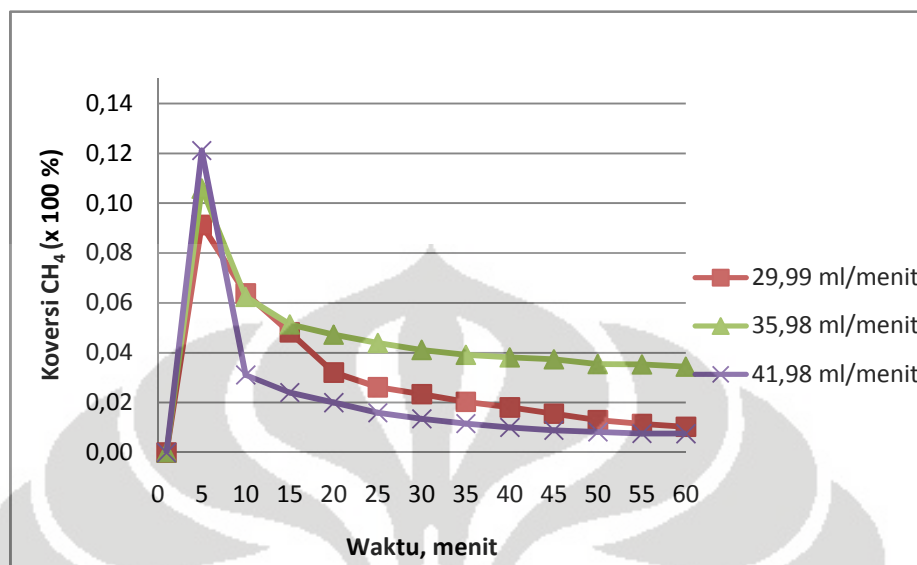
Aliran keluar dari reaktor disambungkan pada gas sampler yang dapat mengatur aliran keluar menuju vent (*discharge*) atau menuju kromatografi gas (*charge*). Bila menuju *vent*, maka gas produk dibuang ke luar laboratorium dengan aman. Sedangkan bila diteruskan ke GC, maka dapat diambil data *peak* yang terdeteksi serta *peak area* masing-masing komponen. Aliran yang menuju *vent* juga disambungkan dengan *soap bubbler*, sehingga aliran keluaran dapat diketahui laju alir aktualnya terlebih dahulu menggunakan *soap bubbler* sebelum aliran tersebut keluar melalui *vent*.

4.6 HASIL PERCOBAAN PENDAHULUAN

Percobaan pendahuluan dilakukan untuk menentukan kondisi operasi percobaan yang memenuhi syarat untuk pengambilan data kinetika. Percobaan pendahuluan ini meliputi variasi laju alir umpan (uji tahanan difusi eksternal).

Pada percobaan ini, laju alir divariasikan pada W/F konstan, yaitu 0,0000667 mgr.menit/ml. Untuk memperoleh W/F konstan, variasi laju alir disesuaikan dengan besarnya berat loading katalis pada substrat katalis di setiap percobaan yang dilakukan karena jumlah berat loading katalis yang tidak seragam

di setiap substrat yang digunakan. Profil konversi CH_4 terhadap waktu pada beberapa nilai laju alir dapat dilihat Gambar 4.11 di bawah ini:



Gambar 4.11 Profil konversi CH_4 terhadap fungsi waktu untuk beberapa variasi laju alir pada percobaan pendahuluan ($T = 650\text{ }^\circ\text{C}$)

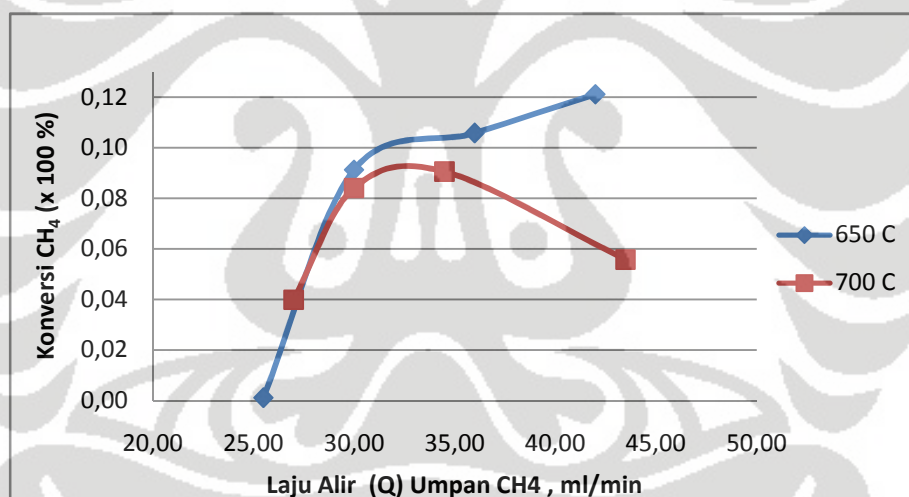
Berdasarkan hasil pada Gambar 4.11 dapat diketahui bahwa konversi CH_4 akan mengalami peningkatan maksimal pada waktu awal pengambilan data (menit ke-5) kemudian akan langsung mulai mengalami penurunan nilai konversi pada pengambilan data selanjutnya (menit ke-10). Pada awal reaksi, semua katalis telah mengalami kontak dengan metana sehingga terjadi konversi metana maksimal. Kemudian, katalis mulai mengalami deaktivasi yang ditunjukkan dengan mulai menurunnya konversi metana. Deaktivasi katalis yang terjadi pada penelitian ini adalah akibat tertutupnya permukaan katalis oleh deposit karbon, bukan akibat dari terjadinya *pressure drop* di dalam reaktor. Hal ini dapat diketahui dari konstannya laju alir keluaran reaktor untuk setiap waktu pengambilan data hingga akhir waktu pengambilan data.

Pada Gambar 4.11 juga terlihat bahwa tidak diperoleh hasil konversi CH_4 yang stabil pada rentang waktu tertentu, dimana secara teoritis untuk pendekatan reaktor *plug flow* ideal seharusnya diperoleh kondisi konversi yang stabil (konstan) pada rentang waktu tertentu. Tidak diperolehnya daerah kinetika dengan nilai konversi yang cenderung konstan disebabkan oleh loading katalis yang relatif kecil, yaitu $\pm 0,0017 - 0,0028$ gr, sehingga pada waktu awal reaksi semua

katalis telah mengalami kontak dan disebabkan oleh terjadinya akumulasi produk karbon yang dapat menyebabkan deaktivasi katalis.

Akumulasi produk karbon yang terjadi di dalam reaktor diasumsikan terjadi karena adanya proses reaksi permukaan yang terjadi dan bukan disebabkan oleh kondisi yang tidak *steady*. Dengan demikian, jenis reaktor yang digunakan untuk menentukan persamaan desain pada pengukuran laju reaksi eksperimen tetap menggunakan pendekatan jenis reaktor *plug flow* ideal dengan kondisi *steady*. Namun, untuk selanjutnya data kinetika esperimental ($r_{\text{eksperimental}} = r_{\text{maks}}$) diambil untuk mewakili daerah kinetika dimana katalis belum mengalami deaktivasi. Persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi untuk mewakili daerah kinetika dimana katalis telah mengalami deaktivasi akan dibahas pada sub-bab selanjutnya.

Berikut ini adalah grafik hasil konversi CH_4 terhadap variasi laju alir umpan pada percobaan pendahuluan:



Gambar 4.12 Variasi laju alir umpan CH_4 pada t menit ke-5 untuk beberapa T_{reaksi}

Pada Gambar 4.12 terlihat bahwa kenaikan laju alir umpan metana akan meningkatkan konversi CH_4 . Ini terjadi karena peningkatan laju alir umpan dapat meningkatkan laju difusi eksternal (difusi ruang), sehingga tumbukan antar molekul reaktan menjadi bertambah.

Data kinetika harus diambil pada daerah kinetika yang tidak dikontrol oleh difusi eksternal. Secara eksperimental, daerah kinetika yang telah tidak dikontrol oleh difusi eksternal melainkan dikontrol oleh reaksi kimia, ditandai dengan nilai

konversi yang telah mencapai konstan walaupun laju alir umpan ditingkatkan. Namun, pada Gambar 4.12 terlihat bahwa secara eksperimental tidak diperoleh daerah laju alir umpan yang memiliki nilai konversi konstan. Dengan demikian, penentuan daerah kinetika yang tidak dikontrol oleh difusi eksternal tidak dapat dilakukan secara eksperimental.

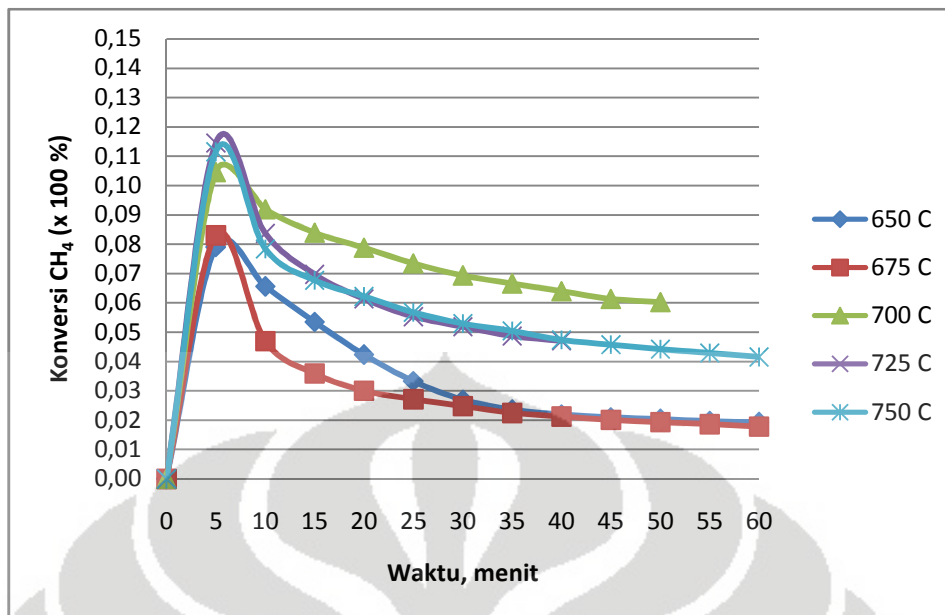
Solusi dari permasalahan tersebut adalah dengan melakukan verifikasi secara teoritis data kinetika eksperimental untuk mengetahui dan mengevaluasi pengaruh limitasi perpindahan massa (difusi eksternal dan internal) dan limitasi perpindahan panas (eksternal dan internal) pada reaksi yang terjadi. Jika hasil verifikasi memenuhi kriteria pengabaian limitasi perpindahan massa dan limitasi perpindahan panas, maka reaksi tidak dikontrol oleh limitasi tersebut. Jika reaksi dikontrol oleh salah satu limitasi tersebut (kriteria tidak terpenuhi) maka persamaan laju reaksi yang diperoleh harus dikoreksi dengan faktor limitasi tersebut. Verifikasi ini akan dibahas lebih lanjut pada sub-bab selanjutnya.

4.7 DATA KINETIKA

Data kinetika diambil pada kondisi waktu tinggal (W/F) yang diatur dan dibuat konstan pada masing-masing temperature agar konversi yang diperoleh cukup rendah ($< 15\%$), sehingga pengolahan datanya dapat didekati dengan teknik perhitungan reaktor diferensial dan efek reaksi balik dapat diabaikan. Data kinetika diambil pada kondisi percobaan sebagai berikut:

- W/F = 0,00003335 gr.menit/ml
- Berat katalis (W_{katalis}) = 0,0011 – 0,0029 gram
- Laju alir umpan (F_{CH_4}) = 32,98 – 86,96 ml/menit (laju alir disesuaikan dengan W_{katalis} untuk memperoleh W/F konstan)
- Tekanan reaksi (P) = 1 atm
- Temperature reaksi (T) = divariasikan dari 650 °C sampai 750 °C

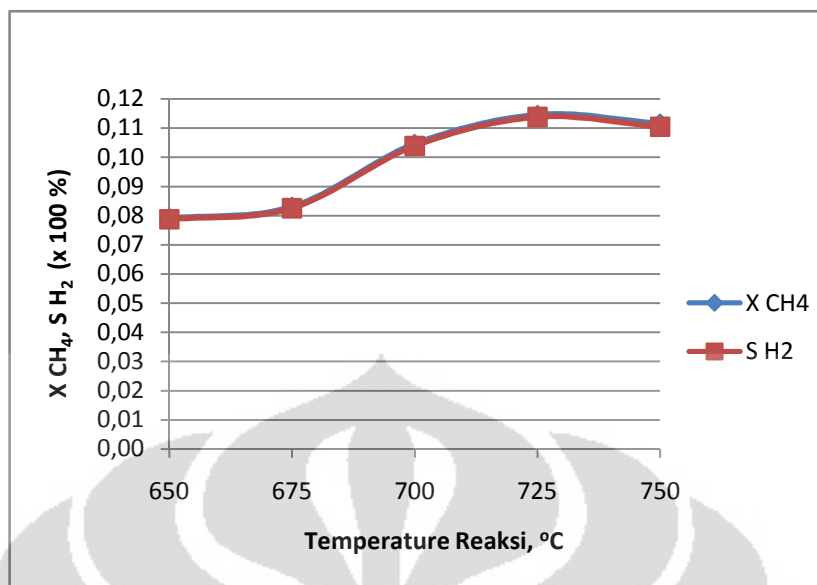
Sebagian hasil dari pengolahan data kinetika dapat dilihat pada Gambar 4.13 sampai Gambar 4.15, sedangkan data selengkapnya dapat dilihat pada lampiran E.



Gambar 4.13 Grafik konversi CH_4 vs waktu pada pengambilan data kinetika

Pada Gambar 4.11 diketahui bahwa konversi CH_4 akan mengalami peningkatan maksimal pada waktu awal pengambilan data kemudian akan langsung mulai mengalami penurunan nilai konversi pada pengambilan data selanjutnya hingga mencapai konversi konstan yang relatif sangat kecil (< 6%). Konversi CH_4 maksimal pada awal reaksi terjadi karena semua katalis telah mengalami kontak dengan metana. Kemudian, katalis mulai mengalami deaktivasi yang ditunjukkan dengan mulai menurunnya konversi metana. Deaktivasi katalis yang terjadi pada percobaan ini adalah akibat tertutupnya permukaan katalis oleh deposit karbon, bukan akibat dari terjadinya *pressure drop* di dalam reaktor. Hal ini dapat diketahui dari konstannya laju alir keluaran reaktor untuk setiap waktu pengambilan data hingga akhir waktu pengambilan data.

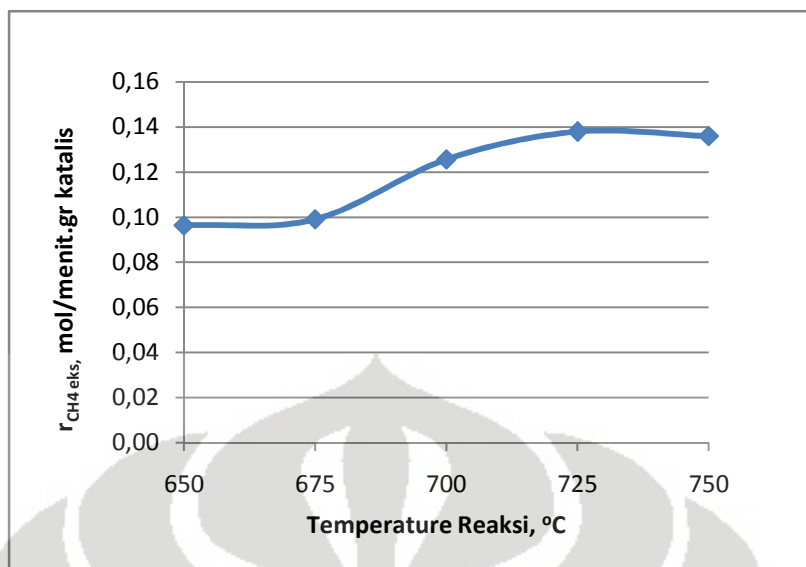
Data kinetika esperimental (r_{eks}) diambil pada waktu konversi CH_4 maksimal (t menit ke-5) sehingga $r_{\text{eks}} = r_{\text{maks}}$. Data kinetika esperimental mewakili daerah kinetika dimana katalis belum mengalami deaktivasi. Sedangkan untuk daerah kinetika yang telah melibatkan faktor deaktivasi akan dikoreksi dengan faktor aktivitas katalis yang akan dibahas pada bagian selanjutnya.



Gambar 4.14 Pengaruh temperature reaksi terhadap konversi CH₄ dan selektivitas H₂

Pada Gambar 4.14 di atas terlihat bahwa kenaikan temperature reaksi menyebabkan kenaikan nilai konversi umpan metana. Hal ini sesuai dengan sifat dari reaksi dekomposisi katalitik metana yang berlangsung secara endotermis dimana peningkatan temperature akan meningkatkan nilai konversi karena reaksi akan bergerak kearah pembentukan produk. Demikian pula pada nilai selektivitas hidrogen, karena reaksi bersifat endotermis maka peningkatan temperature akan menyebabkan reaksi bergerak kearah pembentukan produk sehingga selektivitas hidrogen juga meningkat seiring dengan peningkatan temperature.

Pada gambar 4.14 juga terlihat bahwa pada temperature setelah 725 °C, kenaikan temperature reaksi menyebabkan konversi CH₄ cenderung menurun kembali. Penurunan kembali konversi umpan CH₄ pada temperature 725 °C mungkin terjadi karena peningkatan temperature menyebabkan deaktivasi lebih cepat terjadi sehingga pada saat pengambilan data pada temperature 725 °C nilai konversi lebih rendah dibandingkan temperature yang lebih rendah akibat telah mengalami deaktivasi katalis.



Gambar 4.15 Pengaruh temperature reaksi terhadap laju reaksi

Pada Gambar 4.15 terlihat bahwa nilai laju reaksi berbanding lurus dengan temperature reaksi karena reaksi dekomposisi bersifat endotermis. Pada reaksi endotermis, semakin tinggi temperature maka reaksi akan berlangsung dengan semakin cepat karena semakin tinggi temperature reaksi maka energi aktivasi yang harus dilewati untuk terjadinya reaksi akan semakin kecil. Pada data eksperimental pun diketahui bahwa peningkatan konversi CH_4 diikuti dengan penurunan tekanan parsial keluaran CH_4 dan kenaikan tekanan parsial keluaran H_2 yang selanjutnya akan digunakan sebagai parameter pada model persamaan kinetika.

4.8 HASIL PENGUJIAN DATA KINETIKA

Model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana dilakukan dengan analisa kinetika mikro. Analisa kinetika mikro diawali dengan merumuskan terlebih dahulu mekanisme reaksi berdasarkan reaksi-reaksi elementer yang terjadi pada permukaan katalis. Dari mekanisme kinetika mikro tersebut, maka dengan asumsi-asumsi yang relevan dapat diformulasikan persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana. Untuk menentukan parameter-parameter kinetika yang ada, maka model persamaan kinetika tersebut kemudian diuji dengan data percobaan menggunakan metode regresi nonlinear.

Model-model persamaan kinetika yang digunakan dalam penelitian ini adalah model-model yang disusun berdasarkan mekanisme adsorpsi Langmuir, yaitu seperti pada persamaan (3.1) sampai persamaan (3.7). Model-model tersebut telah diuji/diregresi dengan data-data kinetika dan hasilnya dapat dilihat pada Tabel 4.4, sedangkan untuk data lengkapnya dapat dilihat pada lampiran F.

Tabel 4.4 Parameter kinetika dan statistika pada model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana

Model/ Parameter	Model 1 (Pers. (3.1))	Model 2 (Pers. (3.2))	Model 3 (Pers. (3.3))	Model 4 (Pers. (3.4))	Model 5 (Pers. (3.5))	Model 6 (Pers. (3.6))	Model 7 (Pers. (3.7))
KP	-0,0053	12,5075	0,6941	0,9908	1,0606	-0,0682	0,8043
kA	0,0513						
kS2		0,3976					
kS3			0,6283				
kS4				0,4308			
kS5					0,7179		
kD6						-0,0509	
kD7							0,5344
KA	-0,0949	1,2124	0,6135	0,9481	1,0827	1,5500	2,1115
KS2			0,0218	0,4308	0,7179		
KS3				0,4308	0,7179		
KS4					0,7179		
KS5							
KD6						2,1608	
KD7			0,5756	2,4140	1,3204		1,2008
Error	0,640%	15,825%	22,883%	28,017%	32,793%	35,097%	8,69%
R ²	0,997	0,988	0,993	0,990	0,987	0,984	0,997

Berdasarkan hasil pengujian pada Tabel 4.4 di atas, jika ditinjau dari segi statistika maka model 1, model 2, dan model 7 memiliki nilai R² yang relatif paling besar (≈ 1). Sebagai pembandingan lainnya maka dilihat persen error dari ketiga model tersebut dimana model 1 merupakan model yang memiliki persen error terendah. Dengan demikian, secara statistika model 1 adalah model yang paling representatif sebagai persamaan laju reaksi dekomposisi katalitik metana. Model 1 merupakan model persamaan kinetika dengan adsorpsi metana pada permukaan katalis sebagai tahap pembatas laju reaksi. Hal ini sesuai dengan hasil yang diperoleh pada beberapa literature untuk reaksi ini. Persamaan kinetika untuk reaksi dekomposisi katalitik metana dengan adsorpsi sebagai tahap pembatas laju reaksi adalah:

$$r_A = k_A \frac{(P_{CH_4} K_P - P_{H_2}^2)}{(K_P + P_{H_2}^2 K_A)} \dots\dots\dots(3.1)$$

$$-r_{CH_4} = 0,0513 \frac{(-0,0053P_{CH_4} - P_{H_2}^2)}{(-0,0053 - 0,0949P_{H_2}^2)} = 0,0513 \frac{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)}{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)} \dots\dots\dots(4.1)$$

Selain parameter kinetika berupa koefisien kecepatan reaksi dan koefisien kesetimbangan reaksi, maka perlu ditentukan pula nilai energi aktivasi dan faktor frekuensi untuk reaksi dekomposisi metana pada katalis Ni/Cu/Al₂O₃. Nilai koefisien laju reaksi (k_A) terlebih dahulu dihitung untuk setiap rentang temperature menggunakan persamaan berikut ini:

$$-r_{CH_4} = k_A \frac{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)}{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)} \dots\dots\dots(4.2)$$

$$k_A = -r_{CH_4} \frac{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)}{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)} \dots\dots\dots(4.3)$$

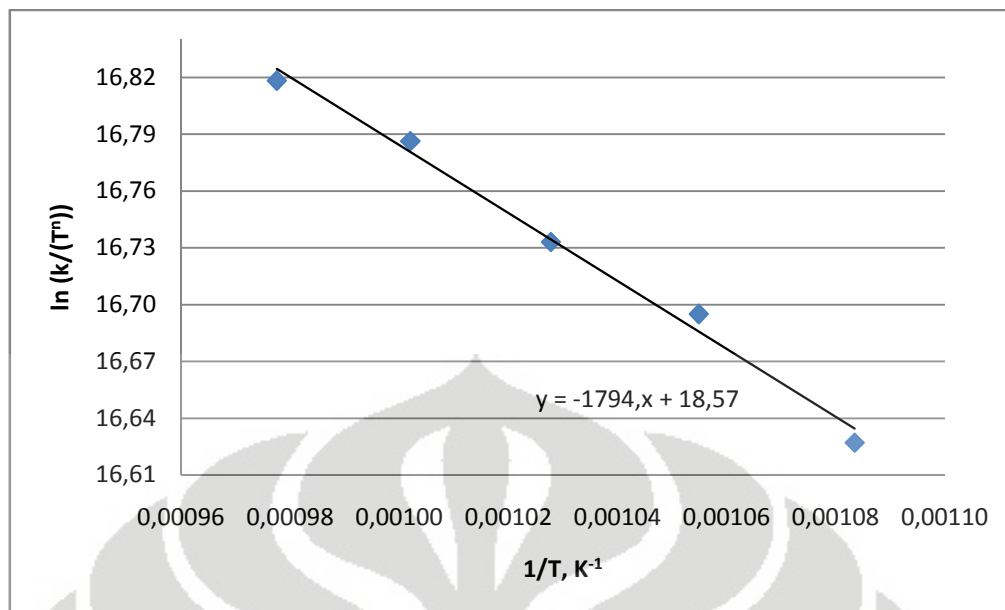
Kemudian penentuan nilai energi aktivasi dilakukan dengan menggunakan persamaan Arrhenius *modified* sebagai berikut:

$$\ln \left(\frac{k}{T^n} \right) = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \dots\dots\dots(4.4)$$

Nilai E_a merupakan nilai slope yang diperoleh dengan mem-plot grafik antara $\ln \left(\frac{k}{T^n} \right)$ vs $(1/T)$ seperti pada Gambar 4.16.

Tabel 4.5 Pengolahan data energi aktivasi untuk reaksi dekomposisi metana pada katalis Ni/Cu/Al₂O₃

T, °K	$r_{CH_4, eks}$	P_{CH_4}	P_{H_2}	k_{CH_4}	k/T^n	1/T	$\ln (k/(T^n))$
923	0,096403	0,920980	0,078761	0,051215	0,0000000601	0,00108342	16,626991
948	0,099069	0,916976	0,082524	0,050478	0,0000000562	0,00105485	16,694919
973	0,125716	0,895483	0,103846	0,051188	0,0000000541	0,00102775	16,733019
998	0,137952	0,885504	0,113782	0,051058	0,0000000513	0,00100200	16,786305
1023	0,136068	0,888490	0,110459	0,051964	0,0000000497	0,00097752	16,818199



Gambar 4.16 Hubungan $\ln (k/(T^n))$ vs $(1/T)$

Nilai energi aktivasi yang diperoleh dari slope pada grafik di atas adalah 14,915 kJ/mol dan faktor frekuensi sebesar $114,949 \times 10^6$. Nilai E_a yang diperoleh memiliki nilai yang lebih rendah daripada nilai energi aktivasi yang telah dilaporkan pada beberapa literature, yaitu dari 60 – 236 kJ/mol (Husein, 2004; Alstrup, 1993; Kushinov, 1998; Muradov, 2000). Semakin rendah nilai energi aktivasi maka reaksi akan semakin cepat terjadi karena energi aktivasi yang harus dilewati untuk terjadinya reaksi akan semakin kecil.

4.9 HASIL VERIFIKASI PERSAMAAN KINETIKA EKSPERIMENTAL

Verifikasi persamaan kinetika intrinsik eksperimental dilakukan untuk mengetahui dan mengevaluasi besarnya pengaruh limitasi panas (eksternal dan internal) dan limitasi massa (eksternal dan internal) terhadap persamaan laju reaksi eksperimen. Verifikasi ini dilakukan dengan estimasi secara teoritis menggunakan kriteria-kriteria limitasi perpindahan massa (eksternal dan internal) dan limitasi perpindahan panas (eksternal dan internal). Hasil estimasi kriteria pengabaian limitasi perpindahan massa dan limitasi perpindahan panas dapat dilihat pada Tabel 4.6:

Tabel 4.6 Hasil verifikasi pengabaian limitasi perpindahan massa dan panas

Kriteria	Hasil Perhitungan Kriteria	Evaluasi Kriteria
Limitasi Perpindahan Massa Eksternal	$Ca = 1,0428 \times 10^{-7} < 0,025$	Memenuhi
Limitasi Perpindahan Massa Internal	$\Phi = 3,2834 \times 10^{-10} < 0,15$	Memenuhi
Limitasi Perpindahan Panas Internal	$ \beta_e \gamma_b Ca = 3,1750 \times 10^{-4} < 0,05$	Memenuhi
Limitasi Perpindahan Panas Internal	$\frac{ \beta_e \gamma_s (\eta_i \phi_G^2)}{2} = 7,2077 \times 10^{-11} < 0,05$	Memenuhi

Berdasarkan hasil verifikasi di atas diketahui bahwa semua kriteria terpenuhi. Dengan demikian dapat disimpulkan bahwa dalam pengambilan data kinetika, reaksi tidak dikontrol oleh peristiwa perpindahan massa (eksternal dan internal) dan peristiwa perpindahan panas (eksternal dan internal). Pengabaian limitasi massa dan panas ini mengindikasikan bahwa persamaan kinetika yang diperoleh merupakan persamaan kinetika intrinsik.

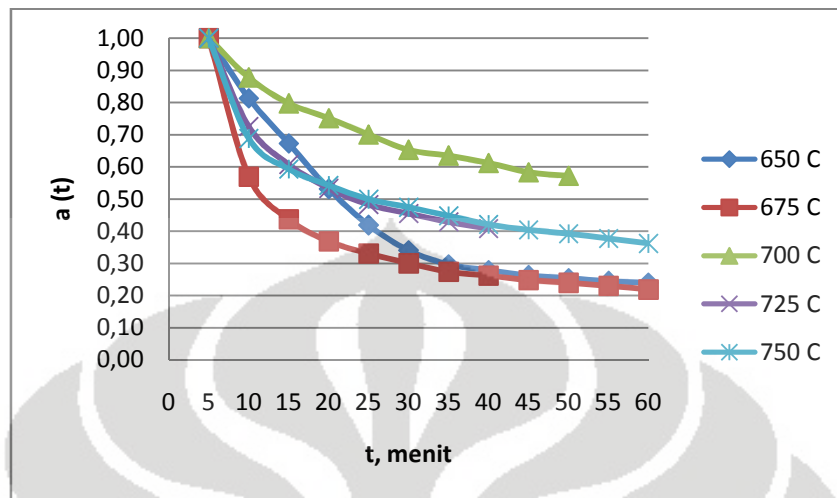
4.10 MODEL PERSAMAAN KINETIKA YANG MELIBATKAN DEAKTIVASI KATALIS

Model persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis berguna untuk mewakili persamaan kinetika pada daerah kinetika dimana deaktivasi katalis terjadi didalamnya. Sedangkan persamaan kinetika intrinsik yang diperoleh hanya mewakili daerah kinetika sebelum terjadinya deaktivasi katalis. Model persamaan kinetika yang melibatkan deaktivasi katalis diformulasikan dengan menggunakan parameter aktivitas katalis relatif, a . Model persamaan kinetikanya mengikuti persamaan (2.9), sebagai berikut:

$$-r_{A,deaktivasi} = -r_{A maks} \cdot a(t) \dots\dots\dots (2.9)$$

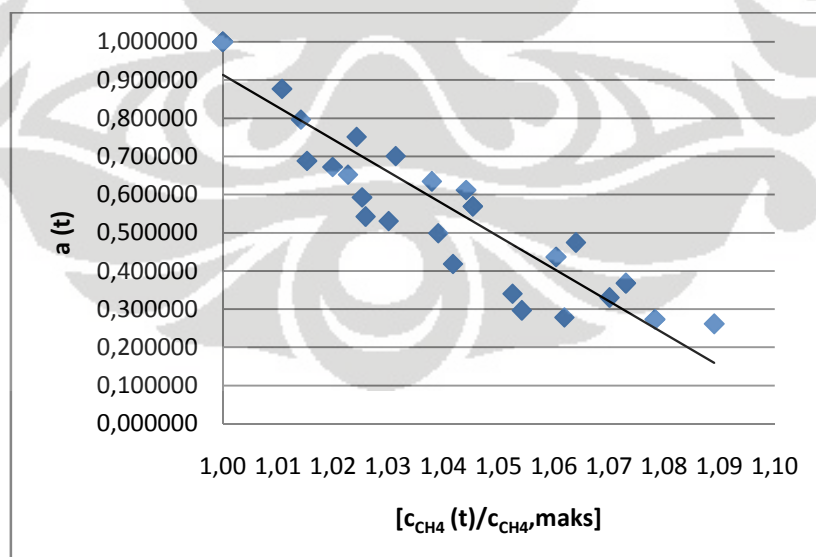
Aktivitas katalis yang didefinisikan sebagai fungsi waktu, $a(t)$, sesuai dengan persamaan (2.8), dapat dilihat pada Gambar 4.17.

$$a(t) = \frac{-r_A(t)}{-r_A(t=0)} \dots\dots\dots (2.8)$$



Gambar 4.17 Profil $a(t)$ terhadap waktu

Gambar 4.17 menunjukkan profil yang sesuai dengan Fogler, 1999 (Gambar 2.14) dimana aktivitas katalis menurun terhadap fungsi waktu karena adanya katalis yang mulai rusak (terdeaktivasi). Sesuai dengan yang dilakukan Zavarukhin, untuk mewakili daerah kinetika dimana terjadi deaktivasi katalis harus melibatkan faktor aktivitas katalis seperti pada persamaan (2.9).



Gambar 4.18 Profil $a(t)$ vs $(C_{CH_4}(t)/C_{CH_4,maks})$

Zavarukhin, 2004, menggambarkan data yang diperolehnya dalam plot grafik fungsi $a(t)$ vs $(C_{CH_4}(t)/C_{CH_4,max})$. Hasil grafik yang diperoleh oleh Zavarukhin berbentuk hiperbolik karena orde reaksi *decay* yang diperoleh adalah orde dua seperti pada Gambar 2.15. Profil grafik yang diperoleh pada Gambar 4.18 tidak cenderung mendekati bentuk hiperbolik untuk reaksi orde dua, melainkan menunjukkan kecenderungan linear yang merupakan orde nol. Semakin besar orde reaksi deaktivasi maka penurunan laju reaksi akibat deaktivasi katalis akan menunjukkan penurunan yang lebih signifikan/drastis seperti yang ditunjukkan pada Gambar 4.19 dan 4.20.

Kecenderungan data yang bersifat linear memungkinkan bahwa orde reaksi deaktivasi adalah reaksi orde nol dimana nilai $a(t)$ dapat diperoleh dengan menggunakan persamaan 4.6 berikut ini (Fogler, 1997):

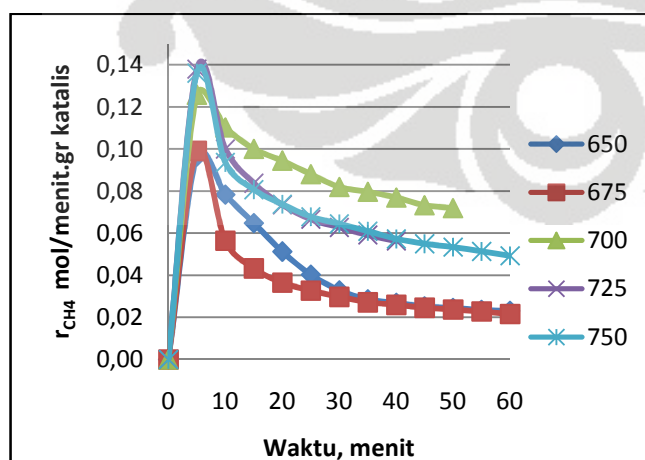
$$a = 1 - \beta_0 t \quad \dots\dots\dots(4.5)$$

Dengan β_0 merupakan orde reaksi. Sehingga model persamaan kinetika untuk reaksi dekomposisi katalitik metana yang melibatkan deaktivasi katalis adalah:

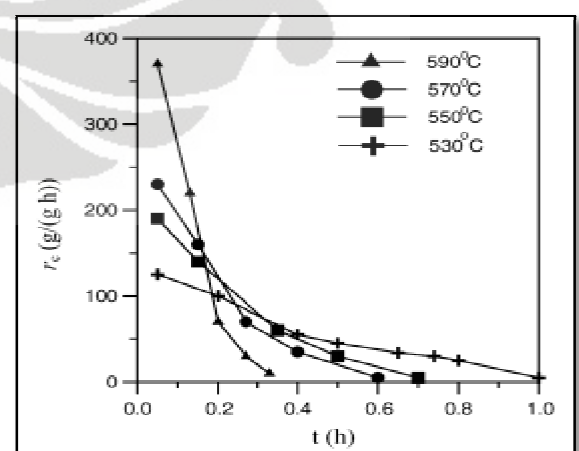
$$-r_{CH_4} = 0,0513 \frac{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)}{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)} (1 - \beta_0 t) \quad \dots\dots\dots(4.6)$$

Atau dapat pula dinyatakan dalam fungsi temperature, yaitu:

$$-r_{CH_4} = (115 \times 10^6 e^{-15/RT}) \frac{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)}{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)} (1 - \beta_0 t) \quad \dots\dots\dots(4.7)$$



Gambar 4.19 Profil laju reaksi vs waktu (hasil penelitian, orde nol)



Gambar 4.20 Profil laju reaksi vs waktu (Zavarukhin, 2004, orde dua)

BAB 5

KESIMPULAN DAN SARAN

5.1 KESIMPULAN

Kesimpulan yang dapat diambil dari penelitian ini adalah:

- a. Hasil percobaan pendahuluan menunjukkan bahwa penentuan daerah kinetika yang dapat mengabaikan difusi eksternal tidak dapat dilakukan secara eksperimental sehingga penentuan pengaruh limitasi massa dan panas terhadap reaksi dilakukan dengan verifikasi secara teoritis.
- b. Hasil verifikasi teoritis menunjukkan bahwa semua kriteria terpenuhi sehingga dapat disimpulkan bahwa dalam pengambilan data kinetika, reaksi tidak dikontrol oleh peristiwa perpindahan massa (eksternal dan internal) dan peristiwa perpindahan panas (eksternal dan internal).
- c. Secara statistika, model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana dengan adsorpsi sebagai tahap pembatas laju reaksi lebih baik (akurat) dibandingkan model persamaan dengan reaksi permukaan atau desorpsi sebagai tahap pembatas laju reaksi, dengan energi aktivasi sebesar 14,915 kJ/mol dan faktor frekuensi sebesar $114,949 \times 10^6$.
- d. Model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana yang mewakili daerah kinetika dimana deaktivasi belum terjadi adalah:

$$-r_{CH_4} = (115 \times 10^6 e^{-15/RT}) \frac{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)}{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)} \dots\dots\dots(5.1)$$

- e. Model persamaan kinetika reaksi dekomposisi katalitik metana yang melibatkan deaktivasi katalis adalah:

$$-r_{CH_4} = (115 \times 10^6 e^{-15/RT}) \frac{(0,0053P_{CH_4} + P_{H_2}^2)}{(0,0053 + 0,0949P_{H_2}^2)} (1 - \beta_0 t) \dots\dots\dots(5.2)$$

5.2 SARAN

Untuk penelitian selanjutnya, peneliti menyarankan untuk melakukan variasi komponen umpan agar nilai energi aktivasi yang diperoleh dapat lebih akurat jika dilakukan dengan pendekatan persamaan Arrhenius. Sebaiknya dilakukan pula analisis sensitivitas untuk melihat tingkat sensitivitas persamaan kinetika yang diperoleh terhadap perubahan data kinetika.

DAFTAR PUSTAKA

- Chen J., Li Y., Ma Y., Qin Y., Chang L. Formation of Bamboo-Shaped Carbon Filaments and Dependence of Their Morphology on Catalyst Composition and Reaction Conditions. *Carbon* 2001; 39:1467-1475.
- Chen, Jiuling, et al. Production of CO_x-free Hydrogen and Nanocarbon by Direct Decomposition of Undiluted Methane on Ni-Cu-Alumina Catalyst. *Applied Catalysis A: General* 2004; 269:179-186.
- Chinchen, G. C. et al. Mechanism of Methanol Synthesis from CO₂/CO/H₂ Mixture Over Copper/Zinc Oxide/Alumina Catalyst: Use of ¹⁴C-Labelled Reactants. *Applied Catalysis A: General* 1987; 30:333-338.
- Couwenberg, Pieter Maria. Gas Phase Chain Reaction Catalyzed by Solid: The Oxidative Coupling of Methane. Eindhoven, 1995.
- Dahl, Jaimee K. Intrinsic Kinetics for Rapid Decomposition of Methane in an Aerosol Flow Reactor. *International Journal of Hydrogen Energy* 2002; 27:377-386.
- Dunker, Alan M. dan Jerome P. Ortmann. Kinetic Modeling of Hydrogen Production by Thermal Decomposition of Methane. *International Journal of Hydrogen Energy* 2006; 31:1989-1998.
- Ermakova, M. A. et al. New Nickel Catalyst for The Formation of Filamentous Carbon in The Reaction of Methane Decomposition. *Journal of Catalysis* 1999; 187:77-84.
- Ermakova, M. A. Effective Catalysts for Direct of Methane to Produce Hydrogen and Filamentous Carbon. *Applied Catalysis A: General* 2000; 201:61-71.
- Ermakova, M. A. dan D. Yu. Ermakova. Ni/SiO₂ and Fe/SiO₂ Catalysts for Production of Hydrogen and Filamentous Carbon via Methane Decomposition. *Catalysis Today* 2002; 77:225-235
- Fogler, H. Scott. Elements of Chemical Reaction Engineering, 3rd edition. Upper Saddle River: Prentice-Hall, Inc. 1999; 581-668.
- Grujicic M., Cao G., Gersten B. An Atomic-Scale Analysis of Catalytically-Assisted Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes. *Materials Science and Engineering* 2002; B94:247-259.

- He C., Zhao N., Shi C., Xiwen D., Li J. Carbon Nanotubes and Onions from Methane Decomposition Using Ni/Al Catalysts. *Materials Chemistry and Physics* 2006; 97:109-115.
- Hinink, J. P. A Quantitatif of Transient Kinetic Experiment: Oxidation of CO by O₂/NO on Pt. PhD. Thesis, The Hague, The Netherlands, 1995.
- Ijima, S. Carbon Nanotubes: Past, Present and Future. *Physica B* 2002; 323:1-5.
- Kushinov. Kinetics of Carbon Formation from CH₄-H₂ Mixtures Over a Nickel Containing Catalyst. *Catalysis Today* 1998; 42:357-360.
- Li, Yongdan et al. Simultaneous Production of Hydrogen and Nanocarbon from Decomposition of Methane on a Nickel-Based Catalyst. *Energy & Fuels* 2000; 14:1188 – 1194.
- Martin-Gullon, Ignacio, et al. Differences Between Carbon Nanofibers Produced Using Fe and Ni Catalysts in a Floating Catalyst Reactor. *Carbon* 2006; 44:1572-1580.
- Michio, Inagaki, Katsumi Kaneko, Takashi Nishizawa. Nanocarbons: Recent Research in Japan. *Carbon* 2004; 42:1401-1417.
- Morançais A., Causat B., Kihn Y., Kalck P., Plee D., Gaillard P., Bernard D. et al. A Parametric Study of The Large Scale Production of Multi-Walled Carbon Nanotubes by a Fluidized Bed Catalytic Chemical Vapour Deposition. *Carbon* 2007; 45:624-635.
- Muharam Y., Purwanto W. W., Afianty A. Uji Kinerja Reaktor Katalitik Terstruktur untuk Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Laporan Riset Departemen Teknik Kimia UI 2007.
- Muharam Y., Purwanto W. W., Astika O. S. Pengaruh Tekstural Promoter Pada Kuantitas dan Kualitas Karbon Nanotube Pada Reaksi Dekomposisi Katalitik Metana. Laporan Riset-Osaka Gas 2007.
- Muradov, N. Catalysis of Methane Decomposition over Elemental Carbon. *Catalysis Communication* 2001; 2:89-94
- Muradov, N. Fossil Hydrogen with Reduced CO₂ Emissions: Modelling TCD of CH₄ in a Fluidized Bed of Carbon Particles. *International Journal of Hydrogen Energy* 2005; 30:1149-1158.

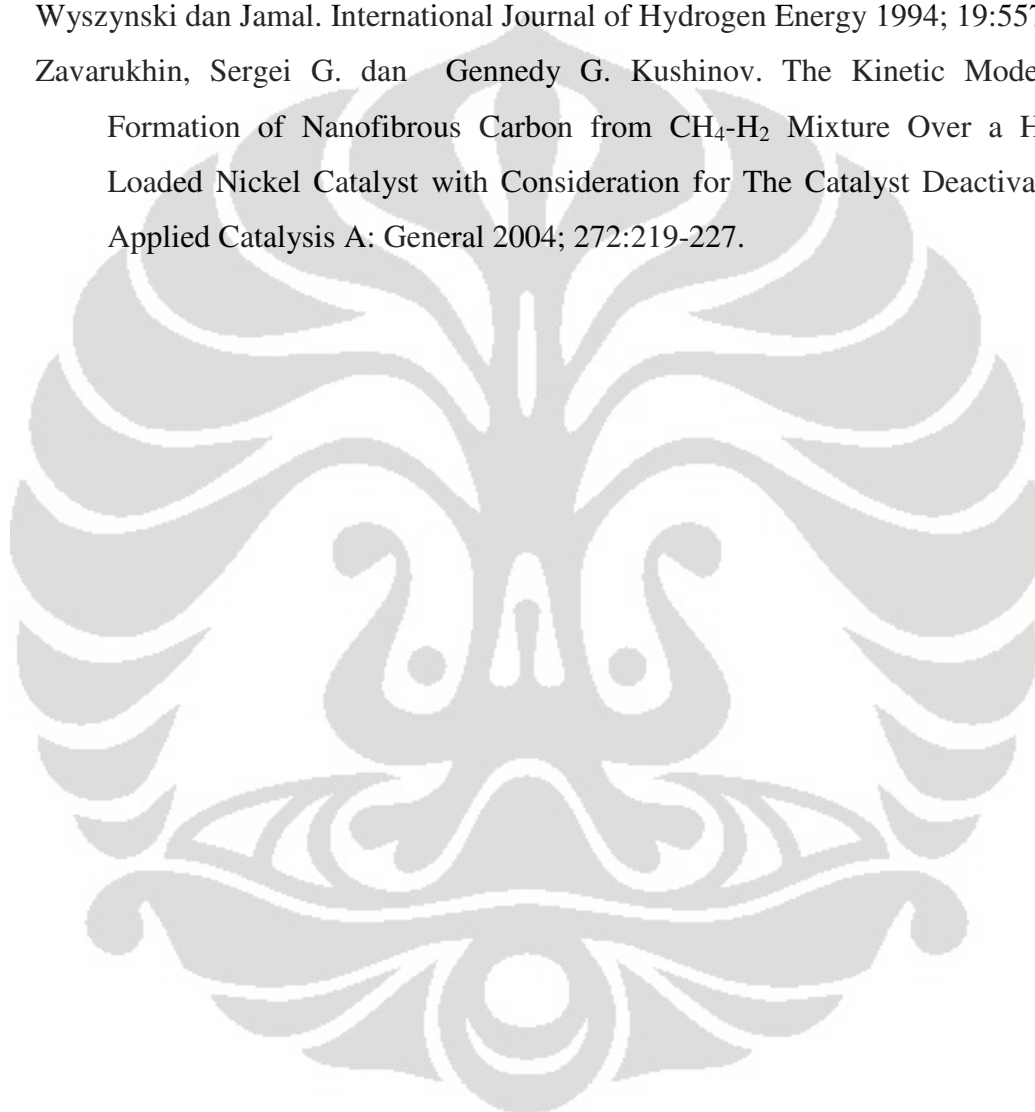
- Petterson, Joakim, Ove Hjortsberg. Hydrogen Storage Alternatives: A Technological and Economics Assessment. KFB Reports 1999; Vol 27.
- Purwanto, W. W., Yuswan M., Wong T. T. Simulasi Reaktor Uap Air/Metana. Prosiding Seminar Teknik Kimia Soehadi Reksowardoyo, ITB Bandung. 1997.
- Purwanto W. W. Catalysis Role in Solving Future Energy Problems. Clean combustion, Hydrogen, Synthetic Fuels and Fuel Cells, Berita Iptek LIPI Tahun ke 44 Nomor 1 - Teknologi Katalisis dalam Penyediaan Energi. 2005.
- Purwanto W.W., M. Nasikin, E. Saputra, L. Song. Decomposition of Methane to Produce Nanocarbon and Hydrogen with Ni-Cu-Al-Si as The Catalyst. Prosiding Seminar Nasional Rekayasa Kimia dan Proses, UNDIP Semarang. 2005.
- Purwanto W.W, E. Saputra, L. Song. Utilization of Very Small Field of Natural Gas by Methane Catalytic Decomposition: Effect of Nickel Catalyst Diameter and Acidity on Nanocarbon and Hydrogen Quality and Methane Activation. Proceeding the International Energy Conference, SCNCER, 7th Asean Science and Technology Weeks, Jakarta. 2005.
- Qian, Dong, et al. Mechanics of Carbon Nanotubes. Applied Mechanics Rev 2002; vol.55 no.6, 495-533.
- Rodat, Sylvain. Kinetic Modelling of Methane Decomposition in a Tubular Solar Reactor. Chemical Engineering Journal 2008.
- Slamet, Ir., Studi Kinetika Reaksi Reformasi Metana dengan Karbon Dioksida Menggunakan Katalis Ni/Al₂O₃. Tesis Magister UI 1996.
- Subagjo. Kinetika Katalisa dan Reaktor Kimia. Penataran Dosen PTS Bidang Studi Teknik Kimia 1991.
- Thoenes, Dirk. Chemical Reactor Development. London: Kluwer Academic Publisher 1994.
- Trommer D., D. Hirsch, A. Steinfeld. Kinetic Investigation of The Thermal Decomposition of CH₄ by Direct Irradiation of a Vortex Flow Laden with Carbon Particles. International Journal of Hydrogen Energy 2004; 29:627-633.

Wang Y., F. Wei, G. Luo, H. Yu, G. Gu. The Large Scale Production of Carbon Nanotubes in a Nano Agglomerate Fluidized Bed Reactor. *Chemical Physics Letters* 2002; 364:568-572.

Weizhong, Qian, et al. Production of Hydrogen and Carbon Nanotubes from Methane Decomposition in a Two-Stage Fluidized Bed Reactor. *Applied Catalysis A: General* 2004; 260:223-228.

Wyszynski dan Jamal. *International Journal of Hydrogen Energy* 1994; 19:557.

Zavarukhin, Sergei G. dan Gennedy G. Kushinov. The Kinetic Model of Formation of Nanofibrous Carbon from $\text{CH}_4\text{-H}_2$ Mixture Over a High-Loaded Nickel Catalyst with Consideration for The Catalyst Deactivation. *Applied Catalysis A: General* 2004; 272:219-227.



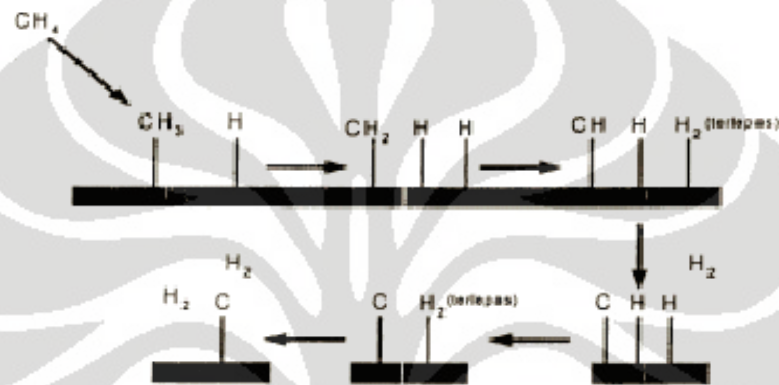
LAMPIRAN A

PEMODELAN KINETIKA

- Reaksi dekomposisi katalitik metana keseluruhan:



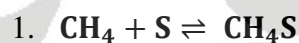
- Mekanisme reaksi dekomposisi katalitik metana:



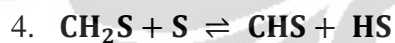
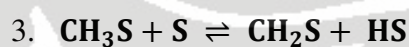
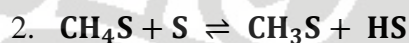
Gambar A.1 Mekanisme reaksi permukaan dekomposisi katalitik metana (Snoeck, 1997)

- Tahapan reaksi dekomposisi katalitik metana berdasarkan mekanismenya:

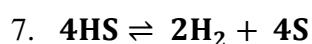
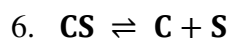
- Adsorpsi:



- Reaksi Permukaan:



- Desorpsi:



- Konsentrasi spesies pada fasa gas dapat digantikan oleh tekanan parsial masing-masing, sehingga:

$$[\text{CH}_4] = P_{\text{CH}_4} \text{ dan } [\text{H}_2] = P_{\text{H}_2}$$

- **Laju reaksi untuk adsorpsi:**

$$r_A = k_A P_{CH_4} [S] - k_{-A} [CH_4S] \quad \text{Jika: } K_A = \frac{k_A}{k_{-A}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4} [S] - \frac{[CH_4S]}{K_A} \right) \dots \dots \dots (2)$$

- **Laju reaksi untuk reaksi permukaan:**

$$r_{S2} = k_{S2} [CH_4S][S] - k_{-S2} [CH_3S][HS] \quad \text{Jika: } K_{S2} = \frac{k_{S2}}{k_{-S2}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_{S2} = k_{S2} \left([CH_4S][S] - \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S2}} \right) \dots \dots \dots (3)$$

$$r_{S3} = k_{S3} [CH_3S][S] - k_{-S3} [CH_2S][HS] \quad \text{Jika: } K_{S3} = \frac{k_{S3}}{k_{-S3}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_{S3} = k_{S3} \left([CH_3S][S] - \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}} \right) \dots \dots \dots (4)$$

$$r_{S4} = k_{S4} [CH_2S][S] - k_{-S4} [CHS][HS] \quad \text{Jika: } K_{S4} = \frac{k_{S4}}{k_{-S4}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_{S4} = k_{S4} \left([CH_2S][S] - \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}} \right) \dots \dots \dots (5)$$

$$r_{S5} = k_{S5} [CHS][S] - k_{-S5} [CS][HS] \quad \text{Jika: } K_{S5} = \frac{k_{S5}}{k_{-S5}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_{S5} = k_{S5} \left([CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} \right) \dots \dots \dots (6)$$

- **Laju reaksi untuk desorpsi:**

$$r_{D6} = k_{D6} [CS] - k_{-D6} [C][S] \quad \text{Jika: } K_{D6} = \frac{k_{D6}}{k_{-D6}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_{D6} = k_{D6} \left([CS] - \frac{[C][S]}{K_{D6}} \right) \dots \dots \dots (7)$$

$$r_{D7} = k_{D7} [HS]^4 - k_{-D7} P_{H_2}^2 [S]^4 \quad \text{Jika: } K_{D2} = \frac{k_{D7}}{k_{-D7}} \quad \text{Maka:}$$

$$r_{D7} = k_{D7} \left([HS]^4 - \frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}} \right) \dots \dots \dots (8)$$

1. Adsorpsi sebagai Tahap Pembatas Laju Reaksi

Maka nilai k_A sangat kecil, sedangkan nilai k_{S2} , k_{S3} , k_{S4} , k_{S5} , k_{D6} , dan k_{D7} besar, sehingga:

$$\frac{r_{S2}}{k_{S2}} \approx 0; \quad \frac{r_{S3}}{k_{S3}} \approx 0; \quad \frac{r_{S4}}{k_{S4}} \approx 0; \quad \frac{r_{S5}}{k_{S5}} \approx 0; \quad \frac{r_{D6}}{k_{D6}} \approx 0; \quad \frac{r_{D7}}{k_{D7}} \approx 0$$

Dengan demikian dapat diperoleh, persamaan untuk mengekspresikan nilai $[CH_4S]$, yaitu:

$$\begin{aligned} r_{S2} &= k_{S2} \left([CH_4S][S] - \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S2}} \right) \\ [CH_4S][S] - \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S2}} &= 0 \\ [CH_4S] &= \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S2}[S]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (9)$$

Untuk mendapatkan nilai $[CH_3S]$ dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$\begin{aligned} r_{S3} &= k_{S3} \left([CH_3S][S] - \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}} \right) \\ [CH_3S][S] - \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}} &= 0 \\ [CH_3S] &= \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}[S]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (10)$$

Untuk mendapatkan nilai $[CH_2S]$ dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$\begin{aligned} r_{S4} &= k_{S4} \left([CH_2S][S] - \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}} \right) \\ [CH_2S][S] - \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}} &= 0 \\ [CH_2S] &= \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}[S]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (11)$$

Untuk mendapatkan nilai $[CHS]$ dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$\begin{aligned} r_{S5} &= k_{S5} \left([CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} \right) \\ [CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} &= 0 \\ [CHS] &= \frac{[CS][HS]}{K_{S5}[S]} \end{aligned} \quad \dots\dots\dots (12)$$

Untuk mendapatkan nilai [CS] dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$r_{D6} = k_{D6} \left([CS] - \frac{[C][S]}{K_{D6}} \right)$$

$$[CS] - \frac{[C][S]}{K_{D6}} = 0$$

$$[CS] = \frac{[C][S]}{K_{D6}} \dots\dots\dots(13)$$

Untuk nilai [HS] dapat diekspresikan berdasarkan persamaan berikut:

$$r_{D7} = k_{D7} \left([HS]^4 - \frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}} \right)$$

$$[HS]^4 - \frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}} = 0$$

$$[HS]^4 = \frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}}$$

$$[HS] = \left(\frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}} \right)^{\frac{1}{4}}$$

$$[HS] = P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^{-\frac{1}{4}} \dots\dots\dots(14)$$

Substitusi nilai [CS] pada persamaan (13) dan [HS] pada persamaan (14) ke dalam persamaan (12) untuk mendapatkan nilai [CHS]:

$$[CHS] = \frac{[CS][HS]}{K_{S5}[S]}$$

$$[CHS] = \frac{\left(\frac{[C][S]}{K_{D6}} \right) \left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^{-\frac{1}{4}} \right)}{K_{S5}[S]}$$

$$[CHS] = \frac{[C][S] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^{-\frac{1}{4}}}{K_{S5} K_{D6}} \dots\dots\dots(15)$$

Kemudian substitusi nilai [CHS] pada persamaan (15) ke persamaan (11) untuk mendapatkan nilai [CH₂S]:

$$[CH_2S] = \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}[S]}$$

$$[CH_2S] = \frac{\left(\frac{[C][S] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^{-\frac{1}{4}}}{K_{S5} K_{D6}} \right) \left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^{-\frac{1}{4}} \right)}{K_{S4}[S]}$$

$$[CH_2S] = \frac{[C][S]P_{H_2}K_{D7}^8}{K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \dots\dots\dots(16)$$

Kemudian substitusi nilai $[CH_2S]$ pada persamaan (16) ke persamaan (10) untuk mendapatkan nilai $[CH_3S]$:

$$[CH_3S] = \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}[S]}$$

$$[CH_3S] = \frac{\left(\frac{[C][S]P_{H_2}K_{D7}^8}{K_{S4}K_{S5}K_{D6}}\right)\left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}}[S]K_{D7}^4\right)}{K_{S3}[S]}$$

$$[CH_3S] = \frac{[C][S]P_{H_2}^{\frac{3}{2}}K_{D7}^{12}}{K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \dots\dots\dots(17)$$

Kemudian substitusi nilai $[CH_3S]$ pada persamaan (17) ke persamaan (9) untuk mendapatkan nilai $[CH_4S]$:

$$[CH_4S] = \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S2}[S]}$$

$$[CH_4S] = \frac{\left(\frac{[C][S]P_{H_2}^{\frac{3}{2}}K_{D7}^{12}}{K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}}\right)\left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}}[S]K_{D7}^4\right)}{K_{S2}[S]}$$

$$[CH_4S] = \frac{[C][S]P_{H_2}^2K_{D7}^{16}}{K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \dots\dots\dots(18)$$

Kemudian substitusi nilai $[CH_4S]$ pada persamaan (18) ke persamaan laju reaksi untuk adsorpsi pada persamaan (2):

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4}[S] - \frac{[CH_4S]}{K_A} \right)$$

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4}[S] - \frac{\left\{ \frac{[C][S]P_{H_2}^2K_{D7}^{16}}{K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right\}}{K_A} \right)$$

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4}[S] - \left\{ \frac{[C][S]P_{H_2}^2K_{D7}^{16}}{K_A K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right\} \right)$$

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4} - \frac{[C]P_{H_2}^2K_{D7}^{16}}{K_A K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right) [S] \dots\dots\dots(20)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat [C] yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi, sebagai berikut:

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2 K_{D7}^{16}}{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6}} \right) [S] \dots \dots \dots (21)$$

Konstanta kesetimbangan $\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6}}{K_{D7}^{16}}$ dapat didefinisikan sebagai konstanta kesetimbangan parsial (K_P):

$$\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6}}{K_{D7}^{16}} = K_P$$

Sehingga,

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_P} \right) [S] \dots \dots \dots (22)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \dots \dots \dots (23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S]$$

$$[S]_{tot} = [S] + \frac{[C][S]P_{H_2}^2 K_{D7}^{16}}{K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6}}$$

$$[S]_{tot} = [S] \left(1 + \frac{[C]P_{H_2}^2 K_{D7}^{16}}{K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6}} \right)$$

$$[S]_{tot} = [S] \left(1 + \frac{P_{H_2}^2 K_A}{K_P} \right)$$

$$[S] = \frac{[S]_{tot}}{\left(1 + \frac{P_{H_2}^2 K_A}{K_P} \right)} \dots \dots \dots (24)$$

Substitusi [S] ke persamaan laju reaksi adsorpsi pada persamaan (22):

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_P} \right) \left\{ \frac{[S]_{tot}}{\left(1 + \frac{P_{H_2}^2 K_A}{K_P} \right)} \right\}$$

$$r_A = k_A \frac{\left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_P} \right)}{\left(1 + \frac{P_{H_2}^2 K_A}{K_P} \right)}$$

$$r_A = k_A \frac{\left(\frac{P_{CH_4} K_P - P_{H_2}^2}{K_P} \right)}{\left(\frac{K_P + P_{H_2}^2 K_A}{K_P} \right)}$$

$$r_A = k_A \frac{(P_{CH_4} K_P - P_{H_2}^2)}{(K_P + P_{H_2}^2 K_A)} \dots \dots \dots (25)$$

2. Reaksi Permukaan sebagai Tahap Pembatas Laju Reaksi

a. Persamaan reaksi permukaan (2)

Maka nilai k_{S2} sangat kecil, sedangkan nilai k_A , k_{S3} , k_{S4} , k_{S5} , k_{D6} , dan k_{D7} besar, sehingga:

$$\frac{r_A}{k_A} \approx 0; \quad \frac{r_{S3}}{k_{S3}} \approx 0; \quad \frac{r_{S4}}{k_{S4}} \approx 0; \quad \frac{r_{S5}}{k_{S5}} \approx 0; \quad \frac{r_{D6}}{k_{D6}} \approx 0; \quad \frac{r_{D7}}{k_{D7}} \approx 0$$

Dengan demikian dapat diperoleh, persamaan untuk mengekspresikan nilai $[CH_4S]$, yaitu:

$$r_A = k_A \left(P_{CH_4} [S] - \frac{[CH_4S]}{K_A} \right)$$

$$P_{CH_4} [S] - \frac{[CH_4S]}{K_A} = 0$$

$$[CH_4S] = K_A P_{CH_4} [S] \dots \dots \dots (26)$$

Sedangkan untuk nilai $[CS]$, $[HS]$, $[CHS]$, $[CH_2S]$, dan $[CH_3S]$ masing-masing sama dengan persamaan (13), (14), (15), (16), dan (17) sesuai dengan penurunan persamaan pada bagian adsorpsi sebagai tahap pembatas laju reaksi, sebagai berikut:

$$[CS] = \frac{[C][S]}{K_{D6}} \dots \dots \dots (13)$$

$$[HS] = P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4 \dots \dots \dots (14)$$

$$[CHS] = \frac{[C][S] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4}{K_{S5} K_{D6}} \dots \dots \dots (15)$$

$$[CH_2S] = \frac{[C][S]P_{H_2}K_{D7}^8}{K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \dots\dots\dots(16)$$

$$[CH_3S] = \frac{[C][S]P_{H_2}^{\frac{3}{2}}K_{D7}^{12}}{K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \dots\dots\dots(17)$$

Kemudian substitusi nilai $[HS]$, $[CH_3S]$, dan $[CH_4S]$ ke persamaan (3):

$$r_{S2} = k_{S2} \left([CH_4S][S] - \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S2}} \right)$$

$$r_{S2} = k_{S2} \left(K_A P_{CH_4} [S][S] - \frac{\left(\frac{[C][S]P_{H_2}^{\frac{3}{2}}K_{D7}^{12}}{K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right) \left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}}[S]K_{D7}^4 \right)}{K_{S2}} \right)$$

$$r_{S2} = k_{S2} \left(K_A P_{CH_4} [S]^2 - \frac{[C][S]^2 P_{H_2}^2 K_{D7}^{16}}{K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right)$$

$$r_{S2} = k_{S2} K_A \left(P_{CH_4} - \frac{[C]P_{H_2}^2 K_{D7}^{16}}{K_A K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(27)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat $[C]$ yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi:

$$r_{S2} = k_{S2} K_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2 K_{D7}^{16}}{K_A K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(28)$$

Konstanta kesetimbangan $\frac{K_A K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}}{K_{D7}^{16}}$ dapat didefinisikan sebagai konstanta kesetimbangan parsial (K_P):

$$\frac{K_A K_{S2}K_{S3}K_{S4}K_{S5}K_{D6}}{K_{D7}^{16}} = K_P$$

Sehingga,

$$r_{S2} = k_{S2} K_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_P} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(29)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \dots\dots\dots(23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + [CH_4S]$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + K_A P_{CH_4} [S]$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S](1 + K_A P_{CH_4})$$

$$[S] = \frac{[S]_{\text{tot}}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \dots \dots \dots (24)$$

Substitusi [S] pada persamaan (24) ke persamaan (29):

$$r_{S_2} = k_{S_2} K_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_P} \right) [S]^2$$

$$r_{S_2} = k_{S_2} K_A \left(P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_P} \right) \left(\frac{[S]_{\text{tot}}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \right)^2$$

$$r_{S_2} = k_{S_2} K_A \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_P} \right) \left(\frac{[S]_{\text{tot}}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$$

$$r_{S_2} = \frac{k_{S_2} K_A}{K_P} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^2} \right) \dots \dots \dots (30)$$

b. Persamaan reaksi permukaan (3)

Maka nilai k_{S_3} sangat kecil, sedangkan nilai k_A , k_{S_2} , k_{S_4} , k_{S_5} , k_{D_6} , dan k_{D_7} besar, sehingga:

$$\frac{r_A}{k_A} \approx 0; \quad \frac{r_{S_2}}{k_{S_2}} \approx 0; \quad \frac{r_{S_4}}{k_{S_4}} \approx 0; \quad \frac{r_{S_5}}{k_{S_5}} \approx 0; \quad \frac{r_{D_6}}{k_{D_6}} \approx 0; \quad \frac{r_{D_7}}{k_{D_7}} \approx 0$$

Nilai [CH₄S] sama dengan persamaan (26), yaitu:

$$[CH_4S] = K_A P_{CH_4} [S] \dots \dots \dots (26)$$

Dengan demikian dapat diperoleh, persamaan untuk mengekspresikan nilai [CH₃S], yaitu:

$$r_{S_2} = k_{S_2} \left([CH_4S][S] - \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S_2}} \right) \dots \dots \dots (3)$$

$$[CH_4S][S] - \frac{[CH_3S][HS]}{K_{S_2}} = 0$$

$$[CH_3S] = \frac{[CH_4S][S]K_{S_2}}{[HS]} \dots \dots \dots (31)$$

Nilai $[CH_4S]$ dan $[HS]$ sama dengan pada persamaan (26) dan (14). Kemudian substitusi nilai tersebut ke persamaan (31):

$$[CH_3S] = \frac{K_A P_{CH_4} [S][S] K_{S2}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4}$$

$$[CH_3S] = \frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \dots\dots\dots(32)$$

Kemudian substitusi nilai $[HS]$, $[CH_2S]$, dan $[CH_3S]$ pada persamaan (14), (16), dan (32) ke persamaan (4):

$$r_{S3} = k_{S3} \left([CH_3S][S] - \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}} \right) \dots\dots\dots(4)$$

$$r_{S3} = k_{S3} \left(\left(\frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \right) [S] - \frac{\left(\frac{[C][S] P_{H_2} K_{D7}^8}{K_{S4} K_{S5} K_{D6}} \right) \left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4 \right)}{K_{S3}} \right)$$

$$r_{S3} = k_{S3} \left(\left(\frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]^2}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \right) - \left(\frac{[C][S]^2 P_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_{D7}^{12}}{K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6}} \right) \right)$$

$$r_{S3} = k_{S3} \left(\left(\frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]^2}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \right) - \left(\frac{[C][S]^2 P_{H_2}^{\frac{3}{2}} K_A K_{S2}}{K_P K_{D7}^4} \right) \right)$$

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} [S]^2 - [C][S]^2 P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4 K_P} \right)$$

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - [C] P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(33)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat $[C]$ yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi:

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(34)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \dots\dots\dots(23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + [CH_4S]$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + K_A P_{CH_4} [S]$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S](1 + K_A P_{CH_4})$$

$$[S] = \frac{[S]_{\text{tot}}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \dots \dots \dots (24)$$

Substitusi [S] pada persamaan (24) ke persamaan (34):

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) [S]^2$$

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{[S]_{\text{tot}}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \right)^2$$

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}}} \right) \left(\frac{[S]_{\text{tot}}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$$

$$r_{S3} = K_A K_{S2} k_{S3} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^4 K_P P_{H_2}^{\frac{1}{2}} (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right) \dots \dots \dots (35)$$

c. Persamaan reaksi permukaan (4)

Maka nilai k_{S4} sangat kecil, sedangkan nilai k_A , k_{S2} , k_{S3} , k_{S5} , k_{D6} , dan k_{D7} besar, sehingga:

$$\frac{r_A}{k_A} \approx 0; \quad \frac{r_{S2}}{k_{S2}} \approx 0; \quad \frac{r_{S3}}{k_{S3}} \approx 0; \quad \frac{r_{S5}}{k_{S5}} \approx 0; \quad \frac{r_{D6}}{k_{D6}} \approx 0; \quad \frac{r_{D7}}{k_{D7}} \approx 0$$

Nilai [CH₄S] dan [CH₃S] sama dengan persamaan (26) dan (31), yaitu:

$$[CH_4S] = K_A P_{CH_4} [S] \dots \dots \dots (26)$$

$$[CH_3S] = \frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \dots \dots \dots (32)$$

Dengan demikian dapat diperoleh, persamaan untuk mengekspresikan nilai [CH₂S], yaitu:

$$r_{S3} = k_{S3} \left([CH_3S][S] - \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}} \right) \dots \dots \dots (4)$$

$$[CH_3S][S] - \frac{[CH_2S][HS]}{K_{S3}} = 0$$

$$[CH_2S] = \frac{[CH_3S][S]K_{S3}}{[HS]} \dots\dots\dots(36)$$

Nilai $[CH_3S]$ dan $[HS]$ pada persamaan (32) dan (14) disubstitusi ke persamaan (36):

$$[CH_2S] = \frac{\frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} [S] K_{S3}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4}$$

$$[CH_2S] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^8 P_{H_2}} \dots\dots\dots(37)$$

Sedangkan untuk nilai $[CS]$, $[HS]$, dan $[CHS]$ masing-masing sama dengan persamaan (13), (14), dan (15) sebagai berikut:

$$[CS] = \frac{[C][S]}{K_{D6}} \dots\dots\dots(13)$$

$$[HS] = P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4 \dots\dots\dots(14)$$

$$[CHS] = \frac{[C][S] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4}{K_{S5} K_{D6}} \dots\dots\dots(15)$$

Kemudian substitusi nilai $[HS]$, $[CHS]$, dan $[CH_2S]$ ke persamaan (5):

$$r_{S4} = k_{S4} \left([CH_2S][S] - \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}} \right) \dots\dots\dots(5)$$

$$r_{S4} = k_{S4} \left(\left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^8 P_{H_2}} \right) [S] - \frac{\left(\frac{[C][S] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4}{K_{S5} K_{D6}} \right) \left(P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4 \right)}{K_{S4}} \right)$$

$$r_{S4} = k_{S4} \left(\left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]^2}{K_{D7}^8 P_{H_2}} \right) - \left(\frac{[C][S]^2 P_{H_2} K_{D7}^8}{K_{S4} K_{S5} K_{D6}} \right) \right)$$

$$r_{S4} = k_{S4} \left(\left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]^2}{K_{D7}^8 P_{H_2}} \right) - \left(\frac{[C][S]^2 P_{H_2} K_A K_{S2} K_{S3}}{K_P K_{D7}^8} \right) \right)$$

$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - [C] P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(38)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat $[C]$ yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi:

$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(39)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \dots\dots\dots(23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$\begin{aligned} [S]_{tot} &= [S] + [CH_4S] \\ [S]_{tot} &= [S] + K_A P_{CH_4} [S] \\ [S]_{tot} &= [S] (1 + K_A P_{CH_4}) \\ [S] &= \frac{[S]_{tot}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \dots\dots\dots(24) \end{aligned}$$

Substitusi [S] pada persamaan (24) ke persamaan (38):

$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(39)$$

$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2}} \right) \left(\frac{[S]_{tot}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \right)^2$$

$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2}} \right) \left(\frac{[S]_{tot}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$$

$$r_{S4} = K_A K_{S2} K_{S3} k_{S4} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^8 K_P P_{H_2} (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right) \dots\dots\dots(40)$$

d. Persamaan reaksi permukaan (5)

Maka nilai k_{S5} sangat kecil, sedangkan nilai k_A , k_{S2} , k_{S3} , k_{S4} , k_{D6} , dan k_{D7} besar, sehingga:

$$\frac{r_A}{k_A} \approx 0; \quad \frac{r_{S2}}{k_{S2}} \approx 0; \quad \frac{r_{S3}}{k_{S3}} \approx 0; \quad \frac{r_{S4}}{k_{S4}} \approx 0; \quad \frac{r_{D6}}{k_{D6}} \approx 0; \quad \frac{r_{D7}}{k_{D7}} \approx 0$$

Nilai [CH₄S], [CH₃S], dan [CH₂S], sama dengan persamaan (26), (31), dan (37) yaitu:

$$[CH_4S] = K_A P_{CH_4} [S] \dots\dots\dots(26)$$

$$[CH_3S] = \frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \dots\dots\dots(32)$$

$$[CH_2S] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^8 P_{H_2}} \dots\dots\dots(37)$$

Dengan demikian dapat diperoleh, persamaan untuk mengekspresikan nilai $[CHS]$, yaitu:

$$r_{S4} = k_{S4} \left([CH_2S][S] - \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}} \right) \dots\dots\dots(5)$$

$$[CH_2S][S] - \frac{[CHS][HS]}{K_{S4}} = 0$$

$$[CHS] = \frac{[CH_2S][S]K_{S4}}{[HS]} \dots\dots\dots(41)$$

Nilai $[CH_2S]$ dan $[HS]$ pada persamaan (37) dan (14) disubstitusi ke persamaan (41):

$$[CHS] = \frac{\frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^8 P_{H_2}} [S] K_{S4}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4} \dots\dots\dots(42)$$

$$[CHS] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \dots\dots\dots(42)$$

Sedangkan untuk nilai $[CS]$, dan $[HS]$ masing-masing sama dengan persamaan (13), dan (14) sebagai berikut:

$$[CS] = \frac{[C][S]}{K_{D6}} \dots\dots\dots(13)$$

$$[HS] = P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4 \dots\dots\dots(14)$$

Kemudian substitusi nilai $[HS]$, $[CS]$, dan $[CHS]$ ke persamaan (6):

$$r_{S5} = k_{S5} \left([CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} \right) \dots\dots\dots(6)$$

$$r_{S5} = k_{S5} \left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} [S] - \frac{\frac{[C][S]}{K_{D6}} P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4}{K_{S5}} \right)$$

$$r_{S5} = k_{S5} \left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4}}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - \frac{[C] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4}{K_{S5} K_{D6}} \right) [S]^2$$

$$r_{S5} = k_{S5} \left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4}}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - \frac{[C] P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4}}{K_P K_{D7}^{12}} \right) [S]^2$$

$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{P_{CH_4}}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - \frac{[C] P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_P K_{D7}^{12}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(43)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat [C] yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi:

$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{P_{CH_4}}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_P K_{D7}^{12}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(44)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \quad (23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S]$$

$$[S]_{tot} = [S] + K_A P_{CH_4} [S]$$

$$[S]_{tot} = [S] (1 + K_A P_{CH_4})$$

$$[S] = \frac{[S]_{tot}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \dots\dots\dots(24)$$

Substitusi [S] pada persamaan (24) ke persamaan (44):

$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{P_{CH_4}}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_P K_{D7}^{12}} \right) [S]^2 \dots\dots\dots(44)$$

$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{P_{CH_4}}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} - \frac{P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{K_P K_{D7}^{12}} \right) \left(\frac{[S]_{tot}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \right)^2$$

$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^{12} K_P P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \right) \left(\frac{[S]_{tot}^2}{(1 + K_A P_{CH_4})^2} \right)$$

$$r_{S5} = K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} k_{S5} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}^{12} K_P P_{H_2}^{\frac{3}{2}} (1 + K_A P_{CH_4})^2} \right) \dots\dots\dots(45)$$

3. Desorpsi Sebagai Tahap Pembatas Laju Reaksi

a. Persamaan Desorpsi Karbon (6)

Maka nilai k_{D6} sangat kecil, sedangkan nilai k_A , k_{S2} , k_{S3} , k_{S4} , k_{S5} , dan k_{D7} besar, sehingga:

$$\frac{r_A}{k_A} \approx 0; \quad \frac{r_{S2}}{k_{S2}} \approx 0; \quad \frac{r_{S3}}{k_{S3}} \approx 0; \quad \frac{r_{S4}}{k_{S4}} \approx 0; \quad \frac{r_{S5}}{k_{S5}} \approx 0; \quad \frac{r_{D7}}{k_{D7}} \approx 0$$

Nilai $[CH_4S]$, $[CH_3S]$, $[CH_2S]$, $[CHS]$, dan $[HS]$ sama dengan persamaan (26), (31), (37), (42), dan (14) yaitu:

$$[CH_4S] = K_A P_{CH_4} [S] \dots\dots\dots(26)$$

$$[CH_3S] = \frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} K_{D7}^4} \dots\dots\dots(32)$$

$$[CH_2S] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^8 P_{H_2}} \dots\dots\dots(37)$$

$$[CHS] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} \dots\dots\dots(42)$$

$$[HS] = P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4 \dots\dots\dots(14)$$

Untuk mendapatkan nilai $[CS]$ dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$r_{S5} = k_{S5} \left([CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} \right) \dots\dots\dots(6)$$

$$[CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} = 0$$

$$[CS] = \frac{[CHS][S] K_{S5}}{[HS]} \dots\dots\dots(46)$$

Nilai $[CHS]$ dan $[HS]$ pada persamaan (42) dan (14) disubstitusi ke persamaan (46):

$$[CS] = \frac{\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^{12} P_{H_2}^{\frac{3}{2}}} [S] K_{S5}}{P_{H_2}^{\frac{1}{2}} [S] K_{D7}^4}$$

$$[CS] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^{16} P_{H_2}^2} \dots\dots\dots(47)$$

Kemudian substitusi nilai $[CS]$ pada persamaan (47) ke persamaan (7):

$$r_{D6} = k_{D6} \left([CS] - \frac{[C][S]}{K_{D6}} \right) \dots\dots\dots (7)$$

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} P_{CH_4} [S]}{K_{D7}^{16} P_{H_2}^2} - \frac{[C][S]}{K_{D6}} \right)$$

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4}}{K_{D6} P_{H_2}^2} - \frac{[C]}{K_{D6}} \right) [S]$$

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2 [C]}{K_{D6} P_{H_2}^2} \right) [S] \dots\dots\dots (48)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat [C] yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi:

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D6} P_{H_2}^2} \right) [S] \dots\dots\dots (49)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \quad (23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$[S]_{tot} = [S] + [CH_4S]$$

$$[S]_{tot} = [S] + K_A P_{CH_4} [S]$$

$$[S]_{tot} = [S] (1 + K_A P_{CH_4})$$

$$[S] = \frac{[S]_{tot}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \dots\dots\dots (24)$$

Substitusi [S] pada persamaan (24) ke persamaan (49):

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D6} P_{H_2}^2} \right) [S] \dots\dots\dots (49)$$

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D6} P_{H_2}^2} \right) \left(\frac{[S]_{tot}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \right)$$

$$r_{D6} = k_{D6} \left(\frac{K_P P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{(K_{D6} P_{H_2}^2)(1 + K_A P_{CH_4})} \right) \dots\dots\dots (50)$$

b. Persamaan Desorpsi H₂ (7)

Maka nilai k_{D7} sangat kecil, sedangkan nilai k_A , k_{S2} , k_{S3} , k_{S4} , k_{S5} , dan k_{D6} besar, sehingga:

$$\frac{r_A}{k_A} \approx 0; \quad \frac{r_{S2}}{k_{S2}} \approx 0; \quad \frac{r_{S3}}{k_{S3}} \approx 0; \quad \frac{r_{S4}}{k_{S4}} \approx 0; \quad \frac{r_{S5}}{k_{S5}} \approx 0; \quad \frac{r_{D6}}{k_{D6}} \approx 0$$

Nilai $[CH_4S]$ sama dengan persamaan (26) yaitu:

$$[CH_4S] = K_A P_{CH_4} [S] \dots \dots \dots (26)$$

Nilai $[CH_3S]$ diperoleh dari persamaan berikut:

$$[CH_3S] = \frac{[CH_4S][S]K_{S2}}{[HS]} \dots \dots \dots (31)$$

$$[CH_3S] = \frac{K_A P_{CH_4} [S][S]K_{S2}}{[HS]}$$

$$[CH_3S] = \frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]^2}{[HS]} \dots \dots \dots (51)$$

Nilai $[CH_2S]$ diperoleh dari persamaan berikut:

$$[CH_2S] = \frac{[CH_3S][S]K_{S3}}{[HS]} \dots \dots \dots (36)$$

$$[CH_2S] = \frac{\frac{K_A K_{S2} P_{CH_4} [S]^2}{[HS]} [S]K_{S3}}{[HS]}$$

$$[CH_2S] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]^3}{[HS]^2} \dots \dots \dots (52)$$

Nilai $[CHS]$ diperoleh dari persamaan berikut:

$$[CHS] = \frac{[CH_2S][S]K_{S4}}{[HS]} \dots \dots \dots (41)$$

$$[CHS] = \frac{\frac{K_A K_{S2} K_{S3} P_{CH_4} [S]^3}{[HS]^2} [S]K_{S4}}{[HS]}$$

$$[CHS] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4} [S]^4}{[HS]^3} \dots \dots \dots (53)$$

Untuk mendapatkan nilai $[HS]$ dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$r_{S5} = k_{S5} \left([CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} \right) \dots \dots \dots (6)$$

$$[CHS][S] - \frac{[CS][HS]}{K_{S5}} = 0$$

$$[HS] = \frac{[CHS][S]K_{S5}}{[CS]}$$

$$[HS] = \frac{\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} P_{CH_4} [S]^4}{[HS]^3} [S] K_{S5}}{[CS]}$$

$$[HS] = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} P_{CH_4} [S]^5}{[HS]^3 [CS]}$$

$$[HS]^4 = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} P_{CH_4} [S]^5}{[CS]} \dots \dots \dots (54)$$

Untuk mendapatkan nilai $[CS]$ dapat diperoleh dari persamaan berikut:

$$r_{D6} = k_{D6} \left([CS] - \frac{[C][S]}{K_{D6}} \right) \dots \dots \dots (7)$$

$$[CS] - \frac{[C][S]}{K_{D6}} = 0$$

$$[CS] = \frac{[C][S]}{K_{D6}} \dots \dots \dots (13)$$

Substitusi nilai $[CS]$ pada persamaan (13) ke persamaan (54):

$$[HS]^4 = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} P_{CH_4} [S]^5}{\frac{[C][S]}{K_{D6}}}$$

$$[HS]^4 = \frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6} P_{CH_4} [S]^4}{[C]} \dots \dots \dots (55)$$

Kemudian substitusi nilai $[HS]^4$ pada persamaan (55) ke persamaan (8):

$$r_{D7} = k_{D7} \left([HS]^4 - \frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}} \right) \dots \dots \dots (8)$$

$$r_{D7} = k_{D7} \left(\frac{K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6} P_{CH_4} [S]^4}{[C]} - \frac{P_{H_2}^2 [S]^4}{K_{D7}} \right) \dots \dots \dots (56)$$

Asumsi konsentrasi produk fasa padat $[C]$ yakni karbon nanotube tetap/tidak mengalami perubahan, sehingga tidak diperhitungkan dalam laju reaksi:

$$r_{D7} = k_{D7} \left(K_A K_{S2} K_{S3} K_{S4} K_{S5} K_{D6} P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_{D7}} \right) [S]^4$$

$$r_{D7} = k_{D7} \left(K_P K_{D7}^{16} P_{CH_4} - \frac{P_{H_2}^2}{K_{D7}} \right) [S]^4$$

$$r_{D7} = k_{D7} \left(\frac{K_P K_{D7}^{17} P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}} \right) [S]^4 \dots \dots \dots (57)$$

Neraca inti aktif katalis:

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + [CH_4S] + [CH_3S] + [CH_2S] + [CHS] + [CS] + [HS] \quad (23)$$

Asumsi, [S] dan [CH₄S] teradsorpsi sangat kuat sedangkan komponen yang lain teradsorpsi sangat lemah pada inti aktif katalis, sehingga neraca inti aktif katalis menjadi:

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + [CH_4S]$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S] + K_A P_{CH_4} [S]$$

$$[S]_{\text{tot}} = [S](1 + K_A P_{CH_4})$$

$$[S] = \frac{[S]_{\text{tot}}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \quad (24)$$

Substitusi [S] pada persamaan (24) ke persamaan (57):

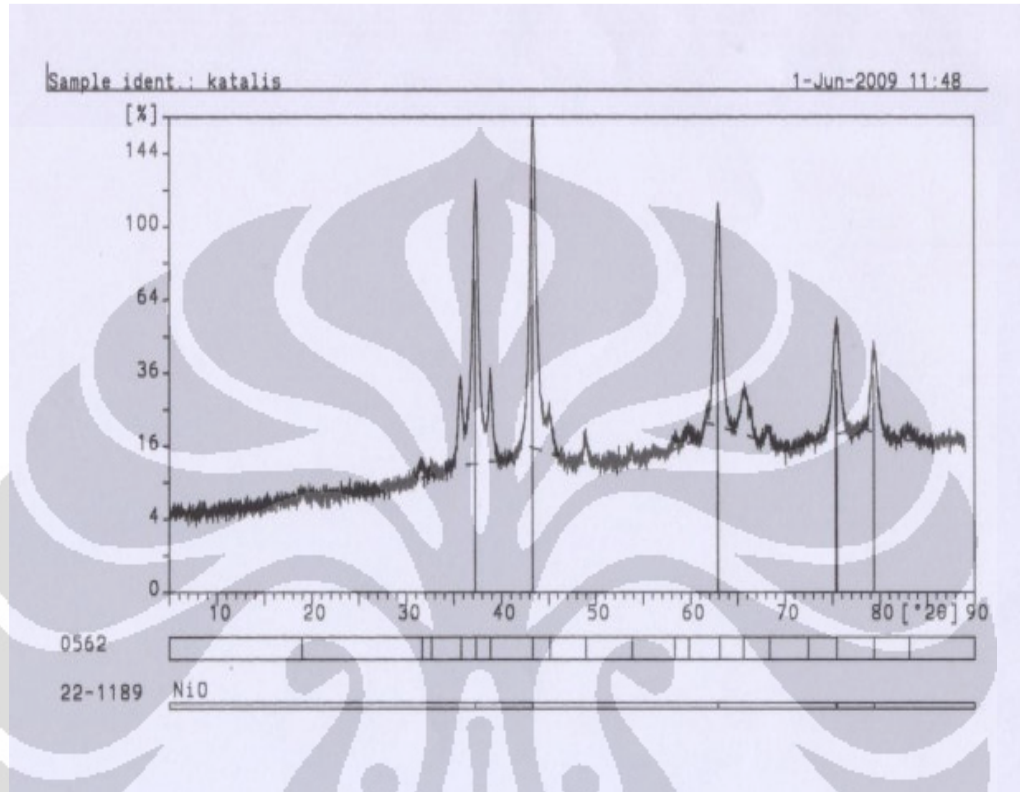
$$r_{D7} = k_{D7} \left(\frac{K_P K_{D7}^{17} P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}} \right) [S]^4 \quad (57)$$

$$r_{D7} = k_{D7} \left(\frac{K_P K_{D7}^{17} P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7}} \right) \left(\frac{[S]_{\text{tot}}}{(1 + K_A P_{CH_4})} \right)^4$$

$$r_{D7} = k_{D7} \left(\frac{K_P K_{D7}^{17} P_{CH_4} - P_{H_2}^2}{K_{D7} (1 + K_A P_{CH_4})^4} \right) \quad (58)$$

LAMPIRAN B

HASIL KARAKTERISASI KATALIS



Gambar B.1 Profil hasil karakterisasi XRD

```

: 0562.DI
-----
Philips Analytical X-Ray B.V.
-----
1-Jun-2009 11:00
Department of Metallurgy UI

Sample identification: katalis
Data measured at: 1-Jun-2009 9:49:00

Diffractometer type: PW1710 BASED
Tube anode: Cu
Generator tension [kV]: 40
Generator current [mA]: 30
Wavelength Alpha1 [Å]: 1.54056
Wavelength Alpha2 [Å]: 1.54439
Intensity ratio (alpha2/alpha1): 0.500
Divergence slit: AUTOMATIC
Irradiated length [mm]: 12
Receiving slit: 0.2
Monochromator used: YES

Start angle [°2θ]: 5.000
End angle [°2θ]: 89.000
Step-size [°2θ]: 0.020
Maximum intensity: 1797.760
Time per step [s]: 1.000
Type of scan: CONTINUOUS
Intensities converted to: FIXED

Minimum peak tip width: 0.00
Maximum peak tip width: 1.00
Peak base width: 2.00
Minimum significance: 0.75
Number of peaks: 19

Angle d-value d-value Peak width Peak int Back. int Rel. int Signif.
[°2θ] a1 [Å] a2 [Å] [°2θ] [counts] [counts] [%]
18.940 4.6817 4.6933 0.480 22 182 1.2 1.17
31.630 2.8264 2.8334 0.560 44 161 2.4 3.23
32.655 2.7400 2.7468 0.240 29 164 1.6 1.27
35.765 2.5085 2.5148 0.320 313 177 17.4 6.71
37.315 2.4078 2.4138 0.100 1624 174 90.3 1.81
38.835 2.3170 2.3227 0.360 310 172 17.2 10.16
43.310 2.0874 2.0926 0.240 1798 193 100.0 10.83
45.140 2.0069 2.0119 0.480 102 169 5.7 2.96
48.935 1.8598 1.8644 0.120 81 137 4.5 1.21
53.830 1.7016 1.7059 0.400 22 132 1.2 0.89
58.325 1.5808 1.5847 0.640 20 142 1.1 1.60
59.800 1.5452 1.5491 0.720 30 151 1.7 2.87
63.055 1.4731 1.4767 0.520 708 180 39.4 38.95
65.595 1.4220 1.4256 0.560 96 156 5.3 4.76
68.370 1.3709 1.3743 0.560 21 135 1.2 2.35
72.425 1.3038 1.3071 0.800 7 128 0.4 1.28
75.440 1.2590 1.2622 0.480 262 139 14.6 12.93
79.370 1.2063 1.2093 0.280 182 137 10.1 2.65
83.090 1.1614 1.1643 0.960 17 117 0.9 2.30

```

LAMPIRAN C

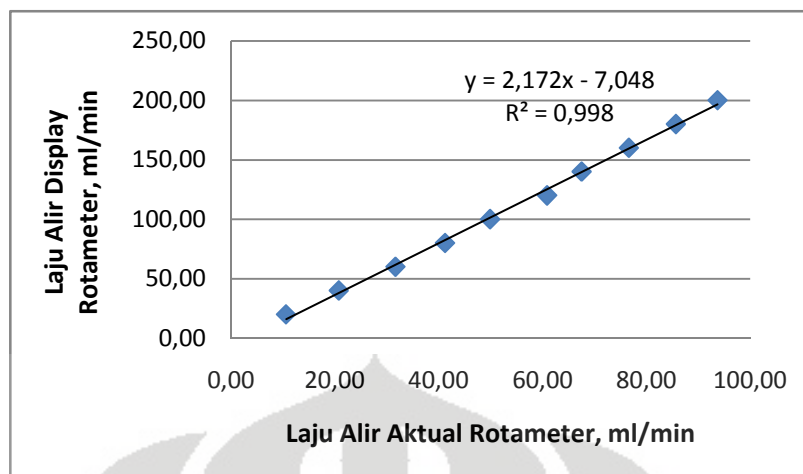
KALIBRASI ALAT

C.1 Kalibrasi Flowmeter

Data hasil kalibrasi flowmeter dapat dilihat pada Tabel C.1 dan Gambar C.1 di bawah ini:

Tabel C.1 Data hasil kalibrasi flowmeter

Flowmeter	Bubble Soap						
	V (ml)	t (s)	Laju Alir Aktual (ml/s)	Laju Alir Aktual (ml/min)	Laju Alir Aktual (l/h)	Laju Alir Aktual Rata-rata (ml/min)	Laju Alir Aktual Rata-rata (l/h)
20,0	5	28,20	0,18	10,64	0,64	10,66	0,64
	5	28,05	0,18	10,70	0,64		
	5	28,16	0,18	10,65	0,64		
40,0	5	14,40	0,35	20,83	1,25	20,82	1,25
	5	14,39	0,35	20,85	1,25		
	5	14,44	0,35	20,78	1,25		
60,0	5	9,55	0,52	31,41	1,88	31,73	1,90
	5	9,41	0,53	31,88	1,91		
	5	9,41	0,53	31,88	1,91		
80,0	5	7,34	0,68	40,87	2,45	41,27	2,48
	5	7,30	0,68	41,10	2,47		
	5	7,17	0,70	41,84	2,51		
100,0	5	5,95	0,84	50,42	3,03	49,95	3,00
	5	6,05	0,83	49,59	2,98		
	5	6,02	0,83	49,83	2,99		
120,0	10	9,89	1,01	60,67	3,64	60,92	3,66
	10	9,72	1,03	61,73	3,70		
	10	9,94	1,01	60,36	3,62		
140,0	10	8,88	1,13	67,57	4,05	67,57	4,05
	10	8,84	1,13	67,87	4,07		
	10	8,92	1,12	67,26	4,04		
160,0	10	7,79	1,28	77,02	4,62	76,66	4,60
	10	7,80	1,28	76,92	4,62		
	10	7,89	1,27	76,05	4,56		
180,0	15	10,44	1,44	86,21	5,17	85,72	5,14
	15	10,53	1,42	85,47	5,13		
	15	10,53	1,42	85,47	5,13		
200,0	15	9,66	1,55	93,17	5,59	93,72	5,62
	15	9,58	1,57	93,95	5,64		
	15	9,57	1,57	94,04	5,64		



Gambar C.1 Grafik data hasil kalibrasi flowmeter

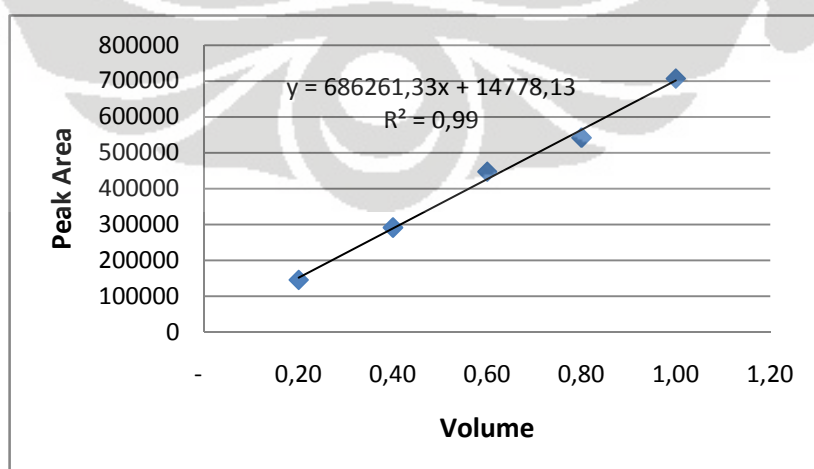
C.2 Kalibrasi Kromatografi Gas

Data hasil kalibrasi kromatografi gas dapat dilihat pada Tabel C.2 sampai Tabel C. 5 dan Gambar C.2 sampai Gambar C.5, sebagai berikut:

C.2.1 Kalibrasi CH₄

Tabel C.2 Data hasil kalibrasi GC komponen gas CH₄

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
0,20	152006	144897	140073	145658,6667
0,40	307282	270300	296320	291300,6667
0,60	451267	445865	444451	447194,3333
0,80	465562	564671	595471	541901,3333
1,00	703234	700318	716307	706619,6667

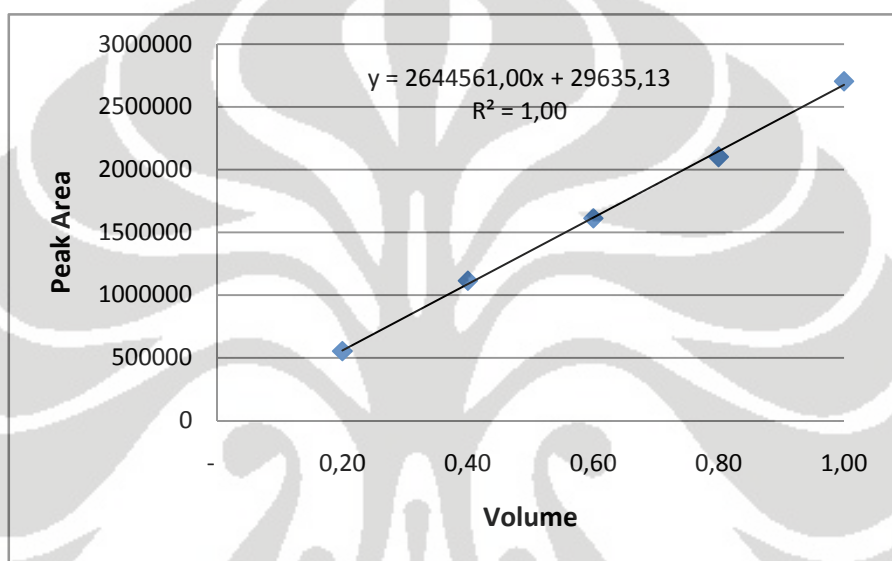


Gambar C.2 Grafik kalibrasi GC komponen gas CH₄

C.2.1 Kalibrasi H₂

Tabel C.3 Data hasil kalibrasi GC komponen gas H₂

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
0,20	550977	555255	551462	552564,6667
0,40	1116268	1091501	1133337	1113702,0000
0,60	1595651	1627342	1610982	1611325,0000
0,80	2158487	2072560	2070695	2100580,6667
1,00	2887456	2587275	2636328	2703686,3333

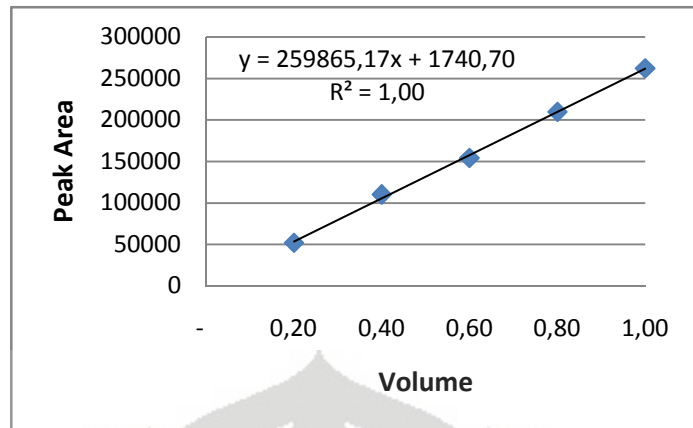


Gambar C.3 Grafik hasil kalibrasi GC komponen gas H₂

C.2.1 Kalibrasi CO

Tabel C.4 Data hasil kalibrasi GC komponen gas CO

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
0,20	51022	52429	52834	52095,0000
0,40	108848	116282	105116	110082,0000
0,60	153739	154742	154480	154320,3333
0,80	211747	210111	206945	209601,0000
1,00	262784	260019	263799	262200,6667

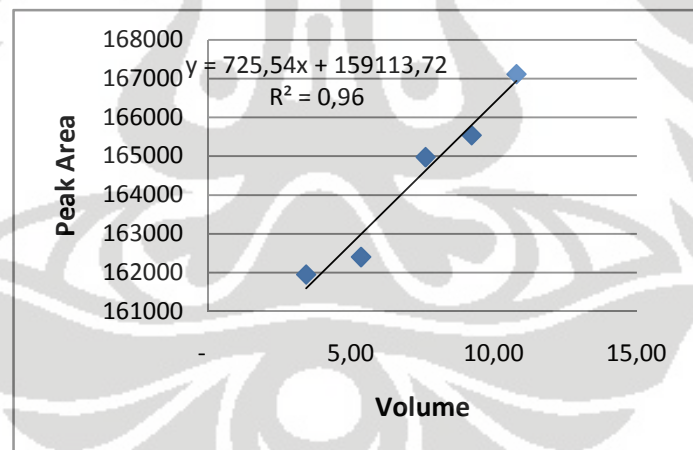


Gambar C.4 Grafik hasil kalibrasi GC komponen gas CO

C.2.1 Kalibrasi CO₂

Tabel C.5 Data hasil kalibrasi GC komponen gas CO₂

Volume	Peak Area			Rata-rata Peak Area
	PA1	PA2	PA3	
40,00	160815	162202	162823	161946,6667
60,00	161551	162271	163369	162397,0000
80,00		164896	165052	164974,0000
100,00	165389	165313	165908	165536,6667
120,00	167363	166413	167568	167114,6667

Gambar C.5 Grafik hasil kalibrasi GC komponen gas CO₂

C.2.1 Response Factor

Tabel C.6 Response factor

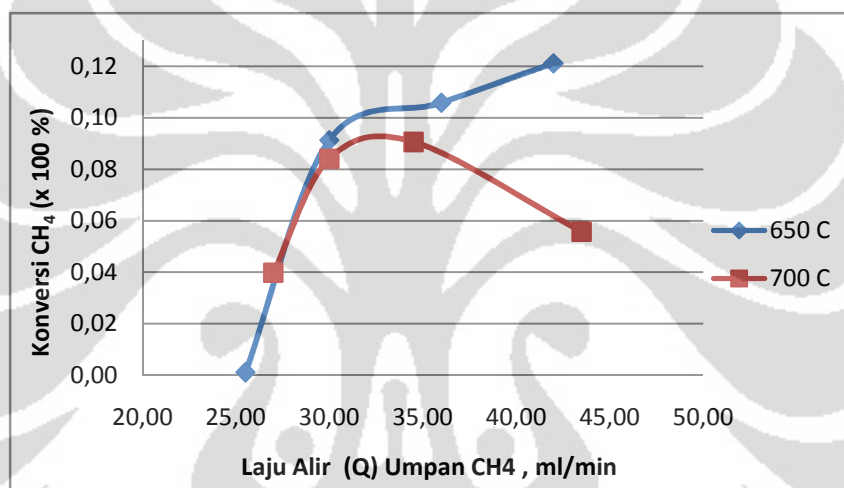
Gas	Response Factor	RRF
CH ₄	686261,33	1,00000000
H ₂	2644561,00	3,85357718
CO	259865,17	0,37866795
CO ₂	725,54	0,00105724

LAMPIRAN D

DATA HASIL PERCOBAAN PENDAHULUAN

Tabel D.1 Data hasil percobaan pendahuluan

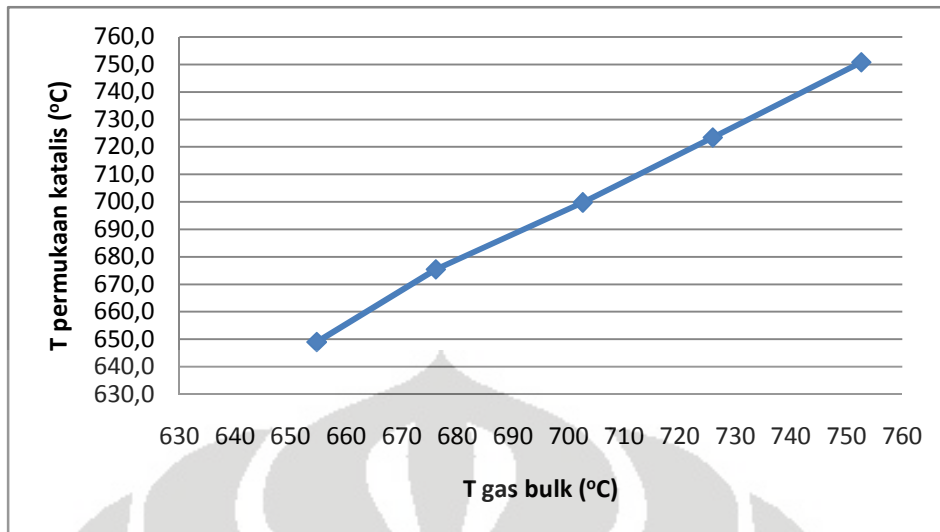
T = 650 °C		T = 700 °C	
Q CH ₄ , ml/menit	X CH ₄	Q CH ₄ , ml/menit	X CH ₄
25,4872564	0,11%	26,9865067	3,99%
29,9850075	9,13%	29,9850075	8,41%
35,982009	10,58%	34,4827586	9,06%
41,9790105	12,11%	43,4782609	5,58%



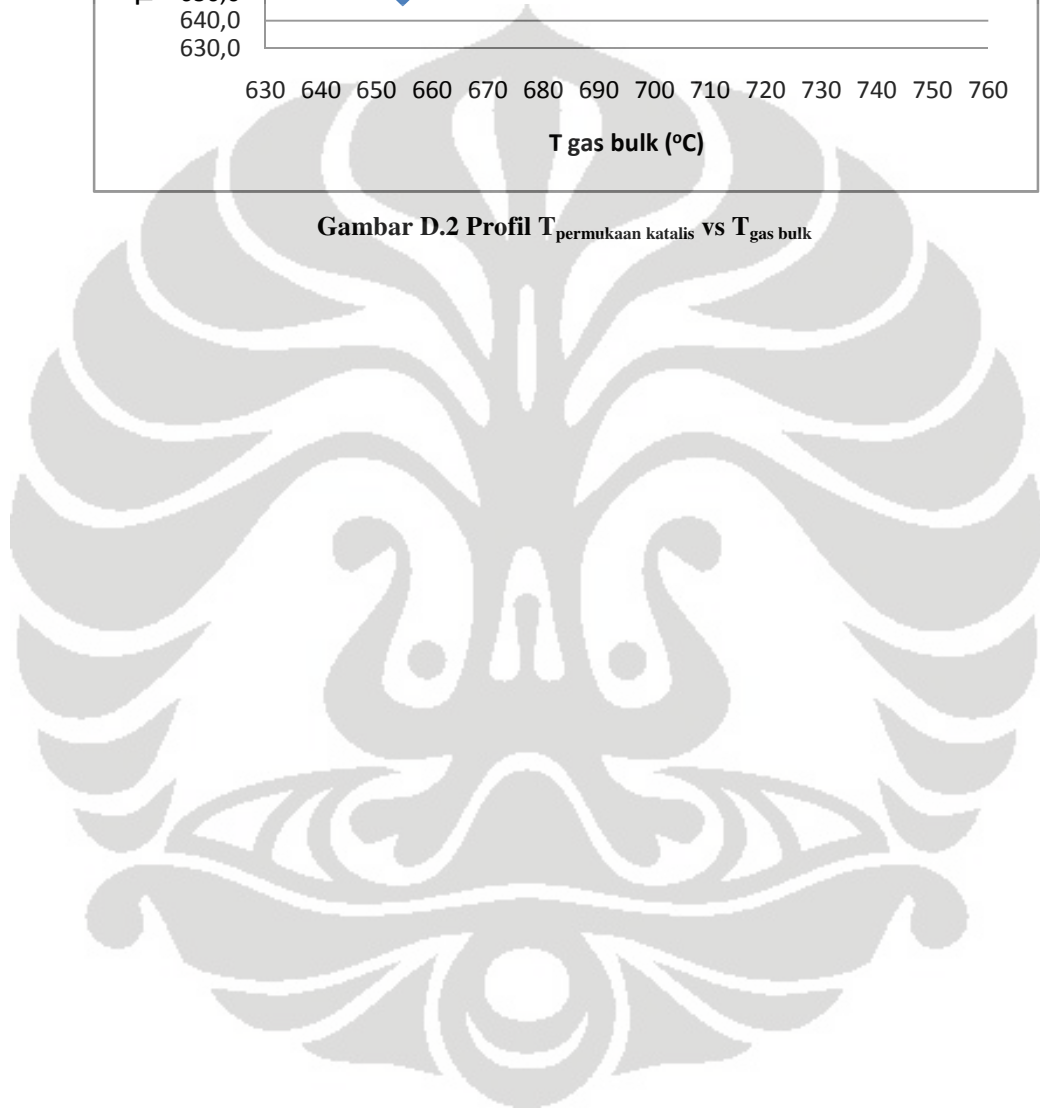
Gambar D.1 Variasi laju alir umpan terhadap konversi metana pada t menit ke-5 untuk beberapa T_{reaksi}

Tabel D.2 Data Gradien temperature di bulk dan permukaan katalis

No.	Set T _{reaksi} (°C)	T rata-rata		Gradien Temperature (°C)
		T _{gas bulk} (°C)	T _{permukaan katalis} (°C)	
1	650	654,7	649,0	5,7
2	675	676,1	675,4	0,7
3	700	702,50	699,70	2,8
4	725	725,9	723,4	2,5
5	750	752,6	750,8	1,8

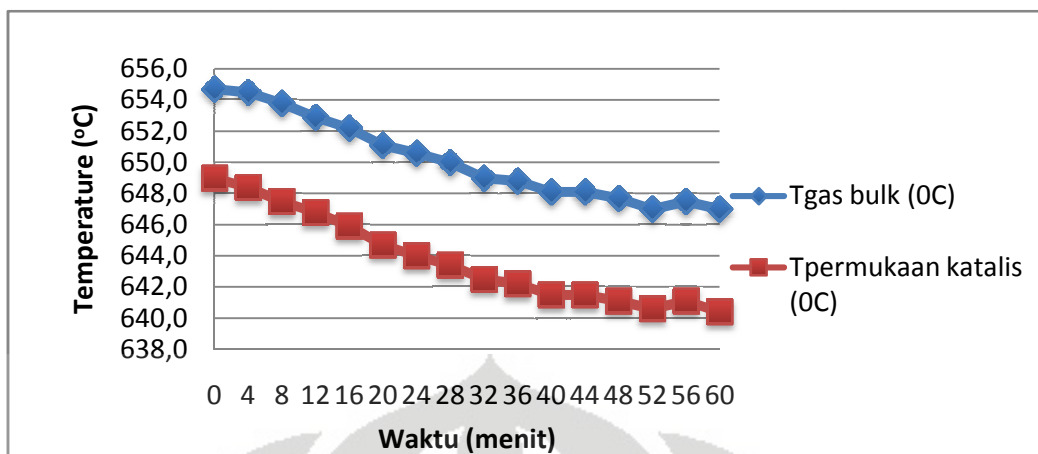


Gambar D.2 Profil $T_{\text{permukaan katalis}}$ vs $T_{\text{gas bulk}}$

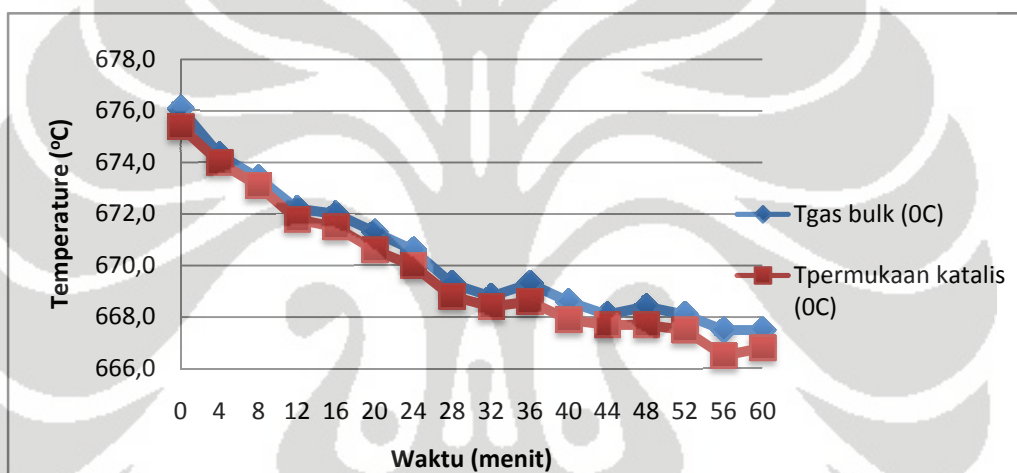


Tabel D.3 Data profil temperature sepanjang waktu reaksi

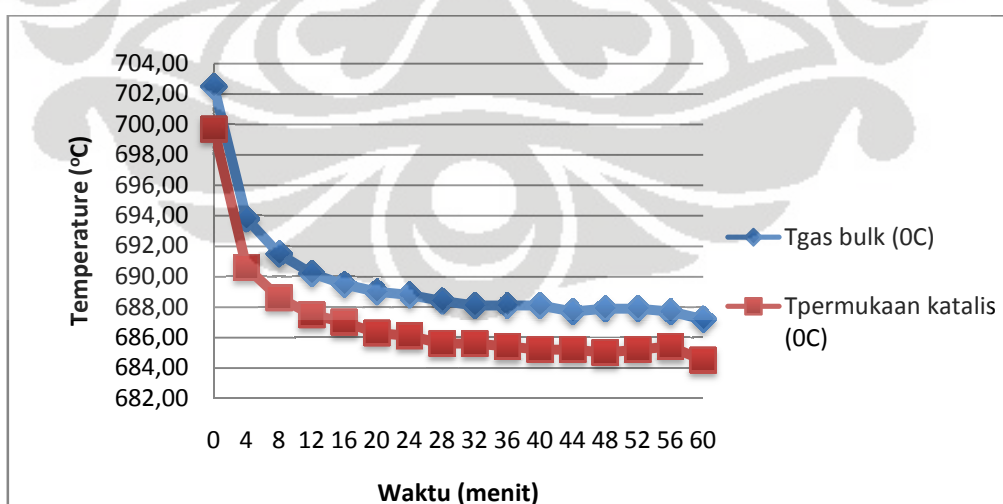
T _{reaksi} °C	650			675			700			725			750		
	Waktu, menit	T _{gas bulk} (°C)	T _{permukaan katalis} (°C)	Gradien Suhu (°C)	T _{gas bulk} (°C)	T _{permukaan katalis} (°C)	Gradien Suhu (°C)	T _{gas bulk} (°C)	T _{permukaan katalis} (°C)	Gradien Suhu (°C)	T _{gas bulk} (°C)	T _{permukaan katalis} (°C)	Gradien Suhu (°C)	T _{gas bulk} (°C)	T _{permukaan katalis} (°C)
0	654,7	649	5,7	676,1	675,4	0,7	702,50	699,70	2,8	725,9	723,4	2,5	752,6	750,8	1,8
4	654,5	648,4	6,1	674,3	674,0	0,3	693,80	690,60	3,2	723,2	721,1	2,1	750,8	748,2	2,6
8	653,8	647,5	6,3	673,4	673,1	0,3	691,50	688,60	2,9	721,6	719,5	2,1	749,6	747,1	2,5
12	652,9	646,8	6,1	672,2	671,8	0,4	690,20	687,50	2,7	721,1	719,0	2,1	748,9	746,4	2,5
16	652,2	645,9	6,3	672,0	671,5	0,5	689,50	687,00	2,5	720,4	718,1	2,3	748,2	745,7	2,5
20	651,1	644,7	6,4	671,3	670,6	0,7	689,00	686,30	2,7	719,7	717,4	2,3	747,8	745,2	2,6
24	650,6	644	6,6	670,6	670,0	0,6	688,80	686,10	2,7	719,0	716,7	2,3	747,5	745,2	2,3
28	650,0	643,4	6,6	669,3	668,8	0,5	688,40	685,60	2,8	718,3	716,0	2,3	746,8	744,5	2,3
32	649,0	642,5	6,5	668,8	668,4	0,4	688,10	685,60	2,5	718,1	715,6	2,5	746,8	744,5	2,3
36	648,8	642,2	6,6	669,3	668,6	0,7	688,10	685,40	2,7	717,7	715,1	2,6	746,4	744,1	2,3
40	648,1	641,5	6,6	668,6	667,9	0,7	688,10	685,20	2,9	717,4	715,1	2,3	746,2	743,9	2,3
44	648,1	641,5	6,6	668,1	667,7	0,4	687,70	685,20	2,5	717,2	714,9	2,3	746,4	744,1	2,3
48	647,7	641,1	6,6	668,4	667,7	0,7	687,90	685,00	2,9	717,0	714,4	2,6	746,2	743,9	2,3
52	647,0	640,6	6,4	668,1	667,5	0,6	687,90	685,20	2,7	716,5	714,0	2,5	745,7	743,6	2,1
56	647,5	641,1	6,4	667,5	666,5	1,0	687,70	685,40	2,3	716,3	713,7	2,6	745,5	743,2	2,3
60	647,0	640,4	6,6	667,5	666,8	0,6	687,20	684,50	2,7	716,7	714,2	2,5	745,2	742,9	2,3
Rata-rata	650,2	643,8	6,4	670,3	669,8	0,6	689,8	687,1	2,7	719,1	716,8	2,4	747,5	745,2	2,3



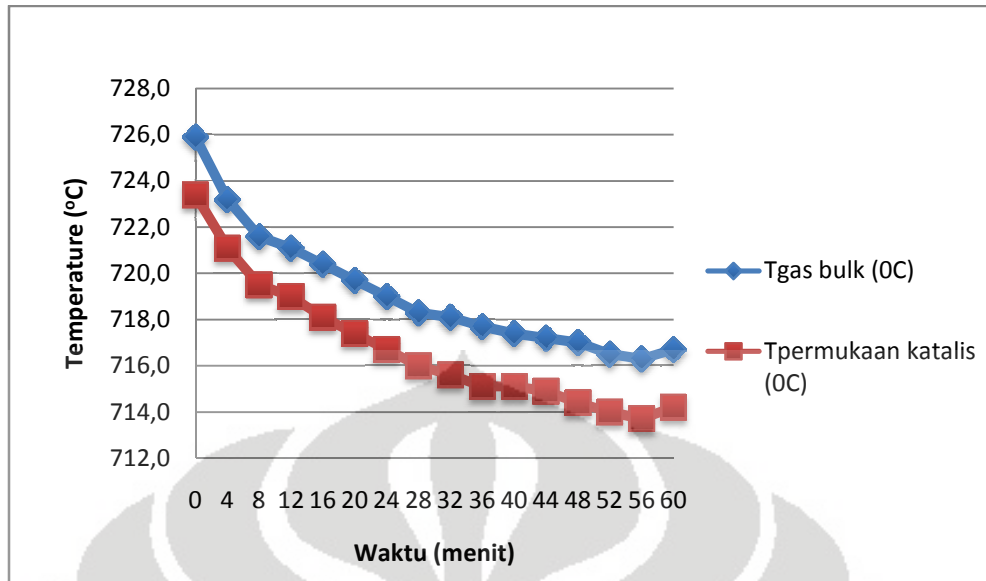
Gambar D.3 Profil temperature vs waktu pada T = 650 °C



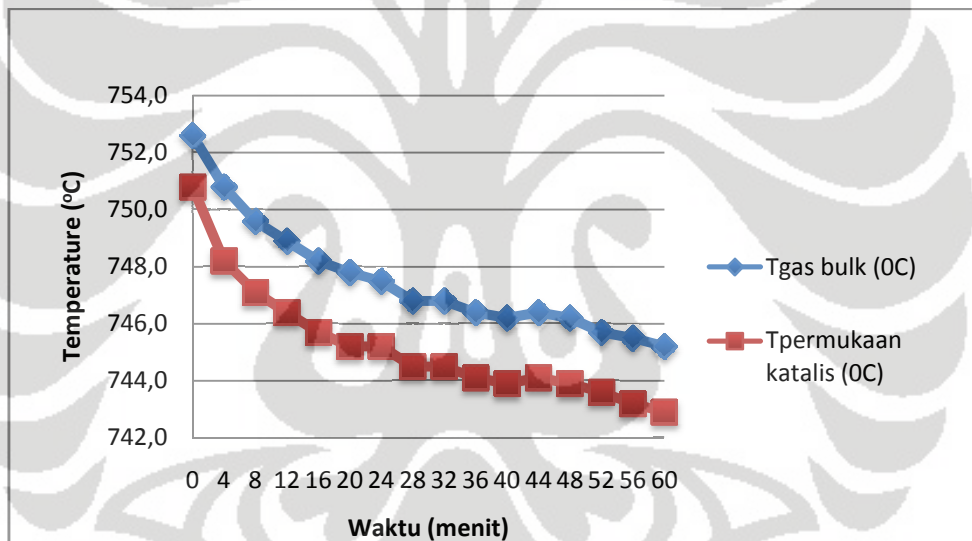
Gambar D.4 Profil Temperature vs Waktu Pada T = 675 °C



Gambar D.5 Profil Temperature vs Waktu Pada T = 700 °C



Gambar D.6 Profil Temperature vs Waktu Pada $T = 725\text{ }^{\circ}\text{C}$



Gambar D.7 Profil Temperature vs Waktu Pada $T = 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

LAMPIRAN E

DATA HASIL PERCOBAAN KINETIKA

Tabel E.1 Data hasil percobaan kinetika

T Reaksi, °C	t Pengambilan Data, menit ke-	Konversi, X_{CH_4}	-rCH ₄ , mol/gr kat.menit	a(t)	-rCH ₄ efektif, mol/gr kat.menit	Neraca Atom H		
						In	Out	% loss
650	0	0,00%	0,000000	0,000000	0,000000	0	0	0,00%
	5	7,90%	0,096403	1,000000	0,096403	5,58E+21	5,36E+21	3,96%
	10	6,56%	0,078348	0,812712	0,063674	5,47E+21	5,29E+21	3,29%
	15	5,35%	0,064801	0,672182	0,043558	5,54E+21	5,39E+21	2,69%
	20	4,23%	0,051144	0,530521	0,027133	5,53E+21	5,41E+21	2,14%
	25	3,33%	0,040321	0,418257	0,016865	5,54E+21	5,45E+21	1,69%
	30	2,70%	0,032808	0,340324	0,011165	5,56E+21	5,48E+21	1,37%
	35	2,36%	0,028588	0,296549	0,008478	5,55E+21	5,48E+21	1,20%
	40	2,20%	0,026854	0,278563	0,007481	5,58E+21	5,52E+21	1,12%
	45	2,10%	0,025257	0,261992	0,006617	5,51E+21	5,45E+21	1,07%
	50	2,04%	0,024435	0,253471	0,006194	5,48E+21	5,42E+21	1,04%
	55	1,97%	0,023526	0,244035	0,005741	5,48E+21	5,42E+21	1,00%
60	1,93%	0,023076	0,239375	0,005524	5,47E+21	5,41E+21	0,98%	
675	0	0,00%	0,000000	0,000000	0,000000	0	0	0,00%
	5	8,30%	0,099069	1,000000	0,099069	8,33E+21	7,98E+21	4,18%
	10	4,70%	0,056365	0,568949	0,032069	8,38E+21	8,18E+21	2,37%
	15	3,59%	0,043257	0,436632	0,018887	8,4E+21	8,25E+21	1,82%
	20	3,01%	0,036431	0,367733	0,013397	8,45E+21	8,32E+21	1,53%
	25	2,72%	0,032710	0,330174	0,010800	8,4E+21	8,29E+21	1,38%
	30	2,48%	0,029717	0,299965	0,008914	8,36E+21	8,25E+21	1,26%
	35	2,25%	0,027114	0,273692	0,007421	8,43E+21	8,33E+21	1,14%
	40	2,13%	0,025891	0,261345	0,006767	8,5E+21	8,41E+21	1,08%
	45	2,02%	0,024550	0,247808	0,006084	8,5E+21	8,42E+21	1,02%
	50	1,94%	0,023696	0,239188	0,005668	8,53E+21	8,44E+21	0,99%
	55	1,87%	0,022737	0,229507	0,005218	8,5E+21	8,42E+21	0,95%
60	1,78%	0,021607	0,218102	0,004713	8,45E+21	8,38E+21	0,91%	
700	0	0,00%	0,000000	0,000000	0,000000	0	0	0,00%
	5	10,45%	0,125716	1,000000	0,125716	3,19E+21	3,02E+21	5,26%
	10	9,19%	0,110233	0,876842	0,096657	3,18E+21	3,03E+21	4,67%
	15	8,40%	0,100115	0,796357	0,079727	3,16E+21	3,02E+21	4,27%
	20	7,88%	0,094384	0,750774	0,070861	3,17E+21	3,05E+21	3,97%
	25	7,35%	0,088070	0,700551	0,061698	3,18E+21	3,06E+21	3,74%
	30	6,93%	0,081981	0,652117	0,053461	3,13E+21	3,02E+21	3,52%
	35	6,66%	0,079716	0,634100	0,050548	3,17E+21	3,06E+21	3,39%
	40	6,40%	0,076897	0,611678	0,047036	3,18E+21	3,08E+21	3,26%
	45	6,14%	0,073271	0,582835	0,042705	3,16E+21	3,06E+21	3,12%
50	6,03%	0,071877	0,571742	0,041095	3,16E+21	3,06E+21	3,07%	

725	0	0,00%	0,000000	0,000000	0,000000	0	0	0,00%
	5	11,45%	0,137952	1,000000	0,137952	4,93E+21	4,65E+21	5,76%
	10	8,37%	0,099990	0,724822	0,072475	4,89E+21	4,68E+21	4,21%
	15	6,97%	0,083717	0,606858	0,050804	4,92E+21	4,74E+21	3,51%
	20	6,14%	0,073461	0,532511	0,039119	4,9E+21	4,75E+21	3,09%
	25	5,53%	0,066546	0,482386	0,032101	4,92E+21	4,79E+21	2,81%
	30	5,19%	0,062708	0,454567	0,028505	4,95E+21	4,82E+21	2,63%
	35	4,87%	0,059113	0,428502	0,025330	4,97E+21	4,84E+21	2,47%
	40	4,71%	0,056281	0,407977	0,022961	4,89E+21	4,77E+21	2,38%
	45	6,02%	0,072948	0,528791	0,038574	4,96E+21	4,81E+21	3,03%
	50	13,38%	0,161253	1,168912	0,188491	4,93E+21	4,6E+21	6,71%
	55	22,16%	0,267409	1,938426	0,518352	4,94E+21	4,39E+21	11,09%
	60	27,31%	0,331333	2,401810	0,795800	4,97E+21	4,29E+21	13,67%
750	0	0,00%	0,000000	0,000000	0,000000	0	0	0,00%
	5	11,15%	0,136068	1,000000	0,136068	5,29E+21	4,99E+21	5,63%
	10	7,84%	0,093604	0,687917	0,064392	5,18E+21	4,97E+21	3,95%
	15	6,77%	0,080672	0,592878	0,047829	5,17E+21	4,99E+21	3,41%
	20	6,22%	0,073739	0,541925	0,039961	5,14E+21	4,98E+21	3,14%
	25	5,68%	0,067861	0,498727	0,033844	5,18E+21	5,03E+21	2,87%
	30	5,30%	0,064496	0,473997	0,030571	5,28E+21	5,14E+21	2,67%
	35	5,04%	0,060897	0,447547	0,027254	5,23E+21	5,1E+21	2,54%
	40	4,74%	0,057242	0,420684	0,024081	5,23E+21	5,11E+21	2,39%
	45	4,58%	0,054934	0,403722	0,022178	5,2E+21	5,08E+21	2,31%
	50	4,43%	0,053344	0,392036	0,020913	5,22E+21	5,11E+21	2,25%
	55	4,30%	0,051318	0,377152	0,019355	5,18E+21	5,06E+21	2,18%
	60	4,16%	0,049203	0,361604	0,017792	5,13E+21	5,02E+21	2,11%

Tabel E.2 Data hasil percobaan kinetika (lanjutan)

T Reaksi, °C	Berat Substrat + Katalis, gr	Berat Substrat + Katalis + Produk C, gr	Waktu Pengukuran Produk C, menit	Berat Produk C, gr	Yield C, gr C/gr katalis	n Produk C, mol	Neraca Atom C		
							In	Out	% loss
650	1,0755	1,0842	60	0,0087	4,578947	0,000725	0,137619	0,133495	3,00%
675	1,1206	1,1215	60	0,0009	0,310345	0,000075	0,210232	0,203962	2,98%
700	1,0846	1,0854	60	0,0008	0,727273	0,000067	0,078932	0,073133	7,35%
725	1,1413	1,1414	60	0,0001	0,058824	0,000008	0,122847	0,110399	10,13%
750	1,1079	1,1146	60	0,0067	3,722222	0,000558	0,129627	0,122672	5,37%

Berikut ini adalah ringkasan data kinetika yang akan digunakan untuk pengujian model persamaan kinetika:

T Reaksi, °C	Konversi, X_{CH_4}	Selektivitas H_2	Yield C, gr C/gr katalis	-rCH ₄ , mol/gr cat.menit	Tekanan Parsial (Pi), atm	
					CH ₄	H ₂
650	7,90%	7,88%	4,57894737	0,096403	0,016350	0,016296
675	8,30%	8,25%	0,31034483	0,099069	0,144399	0,143530
700	10,45%	10,38%	0,72727273	0,125716	0,098475	0,097843
725	11,45%	11,38%	0,05882353	0,137952	0,269369	0,267688
750	11,15%	11,05%	3,72222222	0,136068	0,027329	0,027071

LAMPIRAN F

DATA HASIL PENGUJIAN DATA KINETIKA

Tabel F.1 Data hasil pengujian model persamaan kinetika terdapa data eksperimental

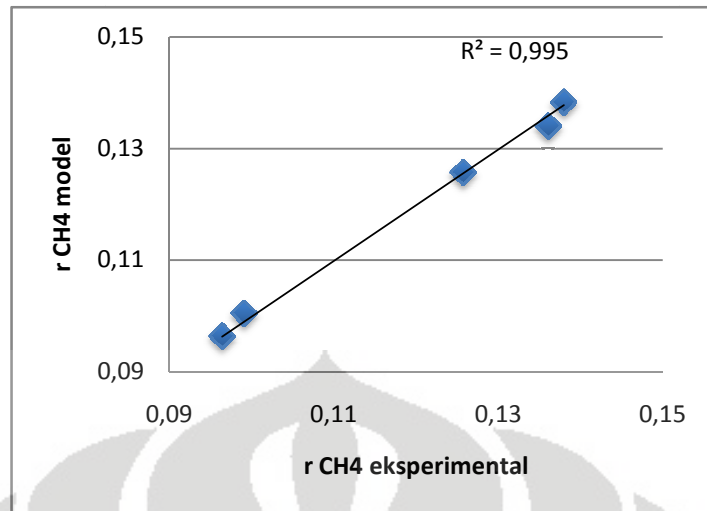
Model/ Parameter	Model 1	Model 2	Model 3	Model 4	Model 5	Model 6	Model 7
KP	-0,0053	12,5075	0,6941	0,9908	1,0606	-0,0682	0,8043
kA	0,0513						
kS2		0,3976					
kS3			0,6283				
kS4				0,4308			
kS5					0,7179		
kD6						-0,0509	
kD7							0,5344
KA	-0,0949	1,2124	0,6135	0,9481	1,0827	1,5500	2,1115
KS2			0,0218	0,4308	0,7179		
KS3				0,4308	0,7179		
KS4					0,7179		
KS5							
KD6						2,1608	
KD7			0,5756	2,4140	1,3204		1,2008
Error	0,640%	15,825%	22,883%	28,017%	32,793%	35,097%	8,69%
R²	0,997	0,988	0,993	0,990	0,987	0,984	0,997

Tabel F.2 Data laju reaksi eksperimental dan laju reaksi kalkulasi model

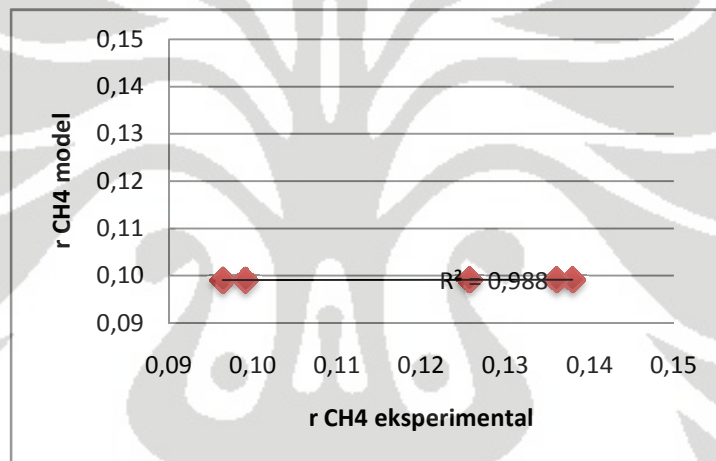
Temperature, °C	r CH ₄ eksperimental	PCH ₄	PH ₂	r CH ₄ Model 1	Error	r CH ₄ Model 2	Error	r CH ₄ Model 3	Error
650	0,096403	0,920980	0,078761	0,096376	0,03%	0,099051	2,75%	0,101634	5,43%
650	0,099069	0,916976	0,082524	0,100481	1,42%	0,099069	0,00%	0,099069	0,00%
650	0,125716	0,895483	0,103846	0,125716	0,00%	0,099143	21,14%	0,087130	30,69%
650	0,137952	0,885504	0,113782	0,138297	0,25%	0,099165	28,12%	0,082652	40,09%
650	0,136068	0,888490	0,110459	0,134032	1,50%	0,099160	27,12%	0,084079	38,21%
Rata-rata					0,64%		15,82%		22,88%

Tabel F.3 Data laju reaksi eksperimental dan laju reaksi kalkulasi model (lanjutan)

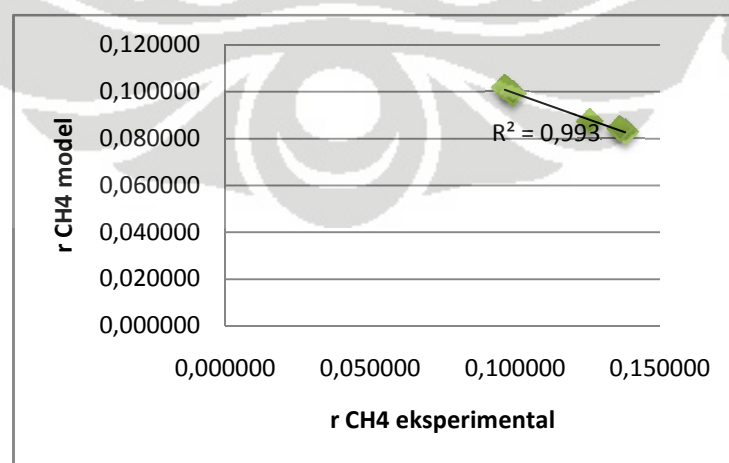
Temperature, °C	r CH ₄ Model 4	Error	r CH ₄ Model 5	Error	r CH ₄ Model 6	Error	ra teoritis Model 7	Error
650	0,103907	7,78%	0,106324	10,29%	0,107962	11,99%	0,098368	2,04%
650	0,099069	0,00%	0,099069	0,00%	0,099069	0,00%	0,099069	0,00%
650	0,078218	37,78%	0,069859	44,43%	0,065730	47,72%	0,102941	18,12%
650	0,071133	48,44%	0,060749	55,96%	0,056244	59,23%	0,104801	24,03%
650	0,073361	46,09%	0,063569	53,28%	0,059123	56,55%	0,104241	23,39%
Rata-rata		28,02%		32,79%		35,10%		8,69%



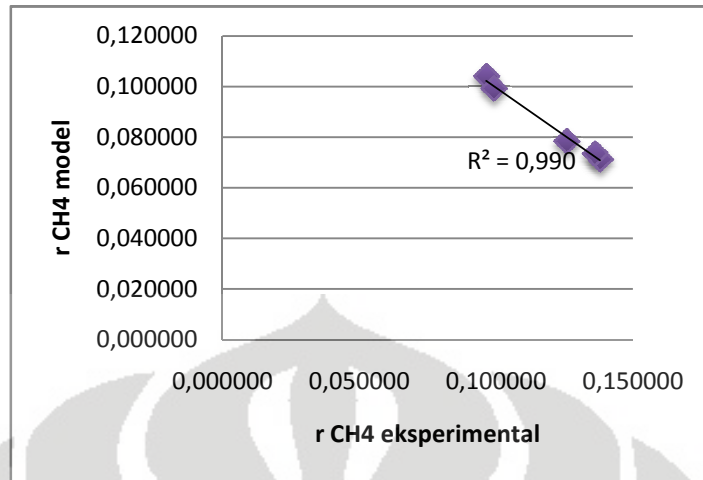
Gambar F.1 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 1



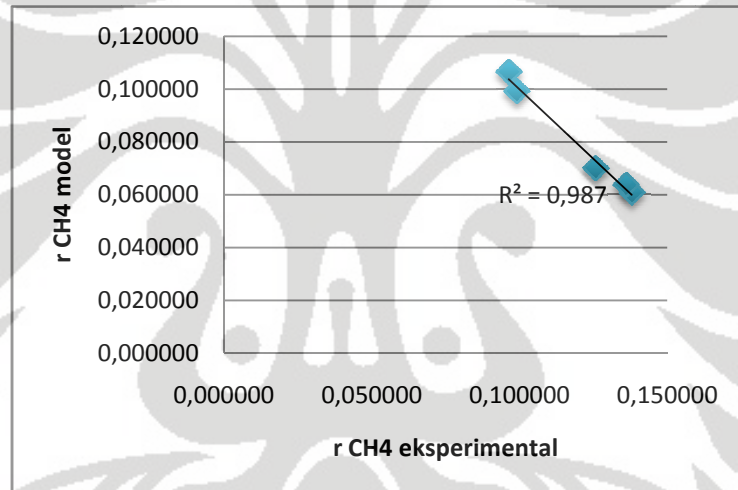
Gambar F.2 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 2



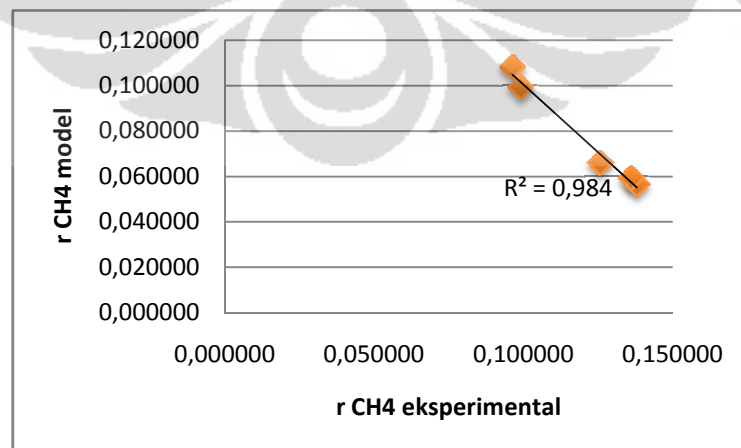
Gambar F. 3 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 3



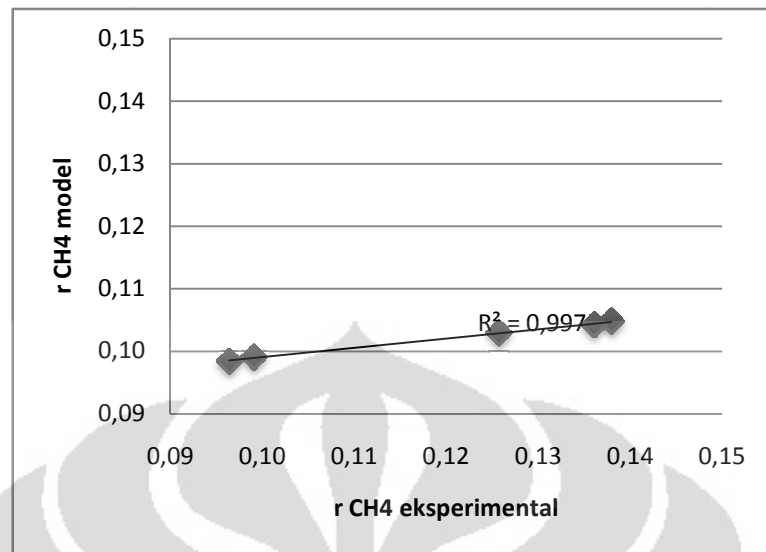
Gambar F.4 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 4



Gambar F.5 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 5



Gambar F.6 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 6



Gambar F.7 Hubungan antara $r_{CH_4,eksperimental}$ dengan $r_{CH_4,model}$ untuk model 7

LAMPIRAN G

VERIFIKASI PERSAMAAN KINETIKA

Tabel G.1 Data dan pengolahan data kriteria limitasi perpindahan massa eksternal

Limitasi Perpindahan Massa Eksternal				
Parameter	Definisi	Persamaan	Nilai	Dimensi
p	Panjang substrat katalis (<i>plate</i>)		0,014	m
l	Lebar substrat katalis (<i>plate</i>)		0,001	m
t	Tinggi substrat katalis (<i>plate</i>)		0,003	m
A _p	Luas permukaan substrat katalis	$A_p = 2((p.l) + (p.t) + (l.t)) \times \text{jumlah plate}$	0,000354	m ²
W	Berat substrat + katalis		0,0010755	kg
V _p	Volume substrat katalis	$V_p = p.l.t. \text{ jumlah plate}$	0,000000126	m ³
a'	Rasio luas permukaan substrat katalis terhadap volume substrat katalis	$a' = \left(\frac{A_p}{V_p}\right)$	2809,52381	m ⁻¹
μ _{CH₄}	Viskositas fluida CH ₄		2,64002E-05	kg/m.detik
ρ _{CH₄}	Densitas fluida CH ₄		0,211799084	kg/m ³
a _c	Rasio Luas permukaan substrat katalis eksternal terhadap berat substrat katalis	$a_c = \left(\frac{A_p}{W}\right)$	0,329149233	m ² /kg
ε _b	Fraksi kekosongan		0,785714286	
d _h	Diameter hidrolis	$d_h = \left(\frac{4V_p \epsilon_b}{W a_c}\right)$	0,001118644	m
v _{CH₄}	Kecepatan superficial CH ₄	$v = \frac{Q}{A}$	5,43E-05	m/detik
Re	Bilangan Reynold	$Re = \frac{\rho.d_h.v}{\mu}$	4,87E-04	
P	Tekanan reaksi		1	atm

T	Temperature reaksi		923	K
P_{CA} (CH ₄)			45,8	atm
P_{CB} (H ₂)			12,8	atm
T_{CA} (CH ₄)			190,7	K
T_{CB} (H ₂)			33,3	K
M_A (CH ₄)			16,04	gr/mol
M_B (H ₂)			2,016	gr/mol
a			0,0002745	
b			1,823	
D_{AB}	Koefisien difusivitas biner antara gas umpan (CH ₄) dan produk (H ₂)	$D_{AB} = \frac{a}{P} \left(\frac{T}{\sqrt{T_{CA}T_{CB}}} \right)^b (P_{CA}P_{CB})^{\frac{1}{3}} (T_{CA}T_{CB})^{\frac{5}{12}} \left(\frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{\frac{1}{2}}$	5,734697356	m ² /detik
Sc	Bilangan Schmidt	$Sc = \frac{\mu}{\rho \cdot D_{AB}}$	2,17356E-05	
B			0,78	
C			0,55	
Sh	Bilangan Sherwood	$Sh = B \cdot Re^{(1-C)} \cdot Sc^{1/3}$	0,00070371	
k_f	Koefisien perpindahan massa	$k_f = \frac{Sh \cdot D_{AB}}{d_h}$	3,607549214	m/detik
$r_{CH_4, \text{eksperimental}}$	Laju alir eksperimental		0,042791355	mol/detik.m ³
c_b	Konsentrasi umpan di bulk		40,48721177	mol/m ³
n	Orde reaksi		2	
Kriteria (Ca)	Bilangan Carberry	$Ca = \frac{r_{A, \text{eksp}}}{a' k_f c_b}$	1,04278E-07	

Hasil pada Tabel G.1 menunjukkan bahwa:

$$Ca = \frac{r_{A, \text{eksp}}}{a' k_f c_b} = 1,04278 \times 10^{-7} < 0,025 \rightarrow \text{Kriteria terpenuhi}$$

Tabel G.2 Data dan pengolahan data kriteria limitasi perpindahan massa internal

Limitasi Perpindahan Massa Internal				
Parameter	Definisi	Persamaan	Nilai	Dimensi
L	Panjang karakteristik substrat katalis	$L = \left(\frac{V_P}{A_P}\right) = \frac{1}{a}$	0,000355932	m
σ_c			0,8	-
ϕ_p			0,4	-
τ			3	-
D_{eff}	Difusivitas efektif	$D_{eff} = \frac{D_{AB}\phi_p\sigma_c}{\bar{\tau}}$	0,611701051	m ² /detik
c_A	Konsentrasi gas metana		40,48721177	mol/m ³
Kriteria (Φ)	Bilangan Weisz-Prater	$\Phi = \eta_i\phi_G^2 = \frac{r_{A,eksp}\cdot L^2}{D_{eff}c_A} \left(\frac{n+1}{2}\right)$	3,28341E-10	

Hasil pada Tabel G.2 menunjukkan bahwa:

$$\Phi = \eta_i\phi_G^2 = \frac{r_{A,eksp}\cdot L^2}{D_{eff}c_A} \left(\frac{n+1}{2}\right) = 3,28341 \times 10^{-10} < 0,15 \rightarrow \text{Kriteria terpenuhi}$$

Tabel G.3 Data dan pengolahan data kriteria limitasi perpindahan panas eksternal

Limitasi Perpindahan Panas Eskternal				
Parameter	Definisi	Persamaan	Nilai	Dimensi
$-\Delta H$	Entalpi reaksi		-75	kJ/mol
k	Konduktivitas termal fluida (metana)		0,184271	W/m.K
Pr	Bilangan Prandtl		0,73177	-
Nu	Bilangan Nusselt		4,54813E-05	-
h	Koefisien perpindahan panas konveksi	$h = \frac{k}{d} Nu$	0,007492009	W/m ² .K
T _b	Temperature bulk		927,7	K
β_e	Bilangan Prater	$\beta_e = \frac{(-\Delta H)k_f c_b}{hT_b}$	-1576,106426	-
E _a	Energi aktivasi		14,9	kJ/mol
R	Kontanta gas ideal		0,008314	kJ/mol.K
γ_b	Parameter kapasitas panas di bulk	$\gamma_b = \frac{E_a}{RT_b}$	1,931829046	-
Kriteria		$\beta_e \gamma_b Ca < 0,05$	3,17503E-04	

Hasil pada Tabel G.3 menunjukkan bahwa:

$$|\beta_e|\gamma_b Ca = 3,17503 \times 10^{-4} < 0,05 \rightarrow \text{Kriteria terpenuhi}$$

Tabel G.4 Data dan pengolahan data kriteria limitasi perpindahan panas internal

Limitasi Perpindahan Panas Internal				
Parameter	Definisi	Persamaan	Nilai	Dimensi
c_s	Konsentrasi fluida di permukaan katalis		40,48721177	mol/m ³
λ_e	Konduktivitas termal efektif pd partikel solid		8,9	W/m.K
T_s	Temperature permukaan katalis		923	K
β_i	Bilangan Prater	$\beta_i = \frac{D_{eff}(-\Delta H)c_s}{\lambda_e T_s}$	-0,226113583	-
γ_s	Parameter kapasitas panas di permukaan katalis	$\gamma_s = \frac{Ea}{RT_s}$	1,941666095	-
Kriteria		$\frac{ \beta_e \gamma_s(\eta_i\phi_G^2)}{2}$	7,20769E-11	

Hasil pada Tabel G.4 menunjukkan bahwa:

$$\frac{|\beta_e|\gamma_s(\eta_i\phi_G^2)}{2} = 7,20769 \times 10^{-11} < 0,05 \rightarrow \text{Kriteria terpenuhi}$$

