



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMANFAATAN ARANG BATUBARA HASIL PERTUKARAN
ION Ca UNTUK OKSIDASI PARSIAL METANA**

SKRIPSI

**DENA HERLINA
0706200232**

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



UNIVERSITAS INDONESIA

**PEMANFAATAN ARANG BATUBARA HASIL PERTUKARAN
ION Ca UNTUK OKSIDASI PARSIAL METANA**

SKRIPSI

Diajukan sebagai salah satu syarat memperoleh gelar Sarjana Teknik

**DENA HERLINA
0706200232**

**FAKULTAS TEKNIK
PROGRAM STUDI TEKNIK KIMIA
DEPOK
DESEMBER 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 : Dena Herlina

NPM : 0706200232

Tanda Tangan :

Tanggal :

HALAMAN PENGESAHAN

HALAMAN PENGESAHAN

Skripsi ini diajukan oleh :
Nama : Dena Herlina
NPM : 0706200232
Program Studi : Ekstensi Teknik Kimia
Judul Skripsi : Pemanfaatan Arang Batubara hasil pertukaran ion
Ca untuk oksidasi parsial metana

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

DEWAN PENGUJI

Pembimbing : Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD

Ir. Dijan Supramono, MSc.

Penguji : Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA

Penguji : Dr. rer. nat. Ir. Yuswan Muharam, M.T.

Ditetapkan di : Depok

Tanggal : 28 Desember 2009

KATA PENGANTAR

Bismillahirrohmanirrohim,

Puji syukur saya panjatkan kepada Tuhan Yang Maha Esa, karena atas berkat dan rahmat-Nya, saya dapat menyelesaikan laporan skripsi ini. Penulisan laporan skripsi ini dilakukan dalam rangka memenuhi salah satu syarat untuk mencapai gelar Sarjana Teknik Jurusan Teknik Kimia pada Fakultas Teknik Universitas Indonesia. Saya menyadari bahwa, tanpa bantuan dan bimbingan dari berbagai pihak, dari masa perkuliahan sampai pada penyusunan laporan skripsi ini, sangatlah sulit bagi saya untuk menyelesaikan laporan skripsi ini, saya mengucapkan terima kasih kepada :

1. Ir. Dewi Tristantini, MT., PhD dan Ir. Dijan Supramono, MSc selaku dosen pembimbing yang telah menyediakan waktu, tenaga dan pikiran untuk mengarahkan saya dalam penyusunan skripsi ini.
2. Prof. Dr. Ir. Widodo Wahyu Purwanto, DEA selaku ketua Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik Universitas Indonesia.
3. Ir. Tania Surya Utami, MT sebagai pembimbing akademis penulis
4. Orang tua dan keluarga saya yang telah memberikan dukungan materil dan moral, dan
5. Sahabat yang telah banyak membantu saya dalam menyelesaikan skripsi ini.

Akhir kata saya berharap Tuhan yang maha Esa berkenan membalas segala kebaikan semua pihak yang telah membantu. Semoga lskripsi ini membawa manfaat bagi pengembangan ilmu.

Depok, Desember 2009

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

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

Nama : Dena Herlina
NPM : 0706200232
Program Studi : Ekstensi Teknik Kimia
Departemen : Teknik Kimia
Fakultas : Teknik
Jenis Karya : Skripsi

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 :

Pemanfaatan Arang Batubara hasil pertukaran ion Ca untuk oksidasi parsial metana

beserta perangkat yang ada (jika diperlukan). Dengan Hak Bebas Royalti Noneksklusif ini Universitas Indonesia berhak menyimpan, mengalih media/format-kan, mengelola dalam bentuk pangkalan data (*database*), merawat, dan memublikasikan tugas akhir saya selama tetap mencantumkan nama saya sebagai penulis/pencipta dan sebagai pemilik Hak Cipta. Demikina pernyataan ini saya buat dengan sebenarnya.

Dibuat di : Depok, Jawa Barat, Indonesia

Pada tanggal : 23 Desember 2009

Yang menyatakan

(Dena Herlina)

ABSTRAK

Nama : Dena Herlina
Program Studi : Ekstensi Teknik Kimia
Judul : Pemanfaatan Arang Batubara hasil pertukaran ion Ca untuk oksidasi parsial metana

Dalam rangka untuk menghasilkan minyak diesel sintetis dan bahan kimia lain melalui reaksi Fischer-Tropsch, maka perlu untuk dipersiapkan gas sintesis yang H₂/CO rasio mol-mendekati 2 sebagai umpan. Produksi gas sintesis ini dilakukan dengan melibatkan reaksi oksidasi parsial metana menggunakan oksigen murni dibuat dari pemurnian udara sehingga membuat reaksi ini cukup mahal. Reaksi alternatif yang diusulkan untuk mengurangi biaya penyediaan oksigen murni adalah dengan mengganti sumber oksigen yang disediakan oleh mineral CaO dalam arang batubara yang dipreparasi dengan pertukaran antara ion-ion Ca²⁺ dengan gugus fungsi karboksilat yang telah tersedia dalam batubara lignit dilanjutkan pirolisis batubara. Reaksi oksidasi parsial antara CaO dengan metana telah dilakukan dengan variasi suhu pirolisis suhu 700, 800 dan 900 °C dan suhu reaksi oksidasi 700, 800 dan 900°C. Produk ini mengandung gas yang didominasi H₂ dan CO. Pada sebagian besar produk, komposisi H₂ menurun dengan waktu reaksi sedangkan komposisi CO meningkat terhadap waktu reaksi hal ini disebabkan adanya reaksi perengkahan metana yang menyebabkan terjadinya deposisi karbon dan kemungkinan terjadinya reaksi *water gas shift* yang bergeser kearah pembentukan CO. Adapun kondisi optimum yang diperoleh dalam produksi gas sintesis dalam penelitian ini adalah pada suhu pirolisis 700 °C dan suhu reaksi 800 °C dengan rasio H₂/CO yang berada pada rentang 3,85 – 2,1.

Keywords: sintesis gas, parsial oksidasi, pertukaran ion, CaO, batubara char

ABSTRACT

Name : Dena Herlina
Study Program: Chemical Engineering Extension
Judul : Coal char utilization ion exchange of Ca for partial oxidation of methane

In order to produce synthetic diesel oil and most chemicals through Fischer-Tropsch reaction, it is required to prepare synthesis gas whose H_2/CO mole-ratio close to 2 as a feed stock for the reaction. Conventionally, the production of this synthesis gas uses partial oxidation reaction involving methane and pure oxygen prepared from purification of air which makes this reaction quite expensive.

An alternative reaction is proposed to reduce the cost in which oxygen instead is supplied by CaO mineral in the coal char prepared by ion-exchange between ions Ca^{2+} and carboxylic functional group already available in the lignite coal and pyrolysis of the coal. Partial oxidation reaction between CaO with methane has been done on variations of temperature pyrolysis 700, 800 and 900 °C and the reaction temperature oxidation (700, 800 and 900°C). This product contains predominantly gas H_2 and CO in most combinations H_2/CO ratio decreased with reaction time. The optimum condition obtained in production of synthesis gas is at a temperature pyrolysis of 700 °C and reaction temperature of 800 °C with H_2/CO ratio produced in these condition is in range 3,85 to 2,1.

Keywords: *synthesis gas, partial oxidation, ion exchange, CaO, coal char*

DAFTAR ISI

HALAMAN PERNYATAAN ORISINALITAS.....	ii
HALAMAN PENGESAHAN.....	iii
KATA PENGANTAR	Error! Bookmark not defined.
HALAMAN PERNYATAAN PERSETUJUAN PUBLIKASI.....	v
ABSTRAK	vi
ABSTRACT.....	vii
DAFTAR ISI.....	viii
DAFTAR GAMBAR	x
DAFTAR TABEL.....	x
DAFTAR LAMPIRAN.....	xi
BAB 1 PENDAHULUAN	1
1.1 Latar Belakang	1
1.2 Rumusan Masalah	3
1.3 Tujuan Penelitian	4
1.4 Ruang Lingkup Masalah	4
1.5 Sistematika Penulisan	4
BAB 2 TINJAUAN PUSTAKA.....	6
2.1 Batubara	6
2.1.1 Jenis-jenis batubara.....	7
2.1.2 Struktur batubara.....	8
2.1.2.1 Struktur molekul batubara.....	8
2.1.2.2 Unsur pembentuk batubara.....	9
2.1.2.3 Mineral dalam batubara.....	10
2.2 Reformasi metana	10
2.3 Efek kandungan mineral terhadap reaktivitas batubara lignit.....	12
2.4 Volatilisasi alkali dan alkali tanah pada proses pirolisis	14
2.5 Ca sebagai logam alkali tanah yang aktif sebagai katalis	17
2.6 Metode peningkatan kinerja katalis	18
2.6.1 <i>Acid leaching</i>	19
2.6.2 Pertukaran ion kalsium	21
2.6.3 Pirolisis batubara	25
2.6.3.1 Penghilangan <i>volatile matters</i>	26
2.6.3.2 Perubahan gugus karboksil.....	26
2.7 Reaksi oksidasi parsial menggunakan metode <i>Chemical looping reforming</i>	27
2.7.1 <i>Chemical looping combustion (CLC)</i>	27
2.7.2 <i>Chemical looping reforming (CLR)</i>	28
2.8 Analisa termodinamika untuk oksida logam dan logam.....	31
2.9 Gas kromatografi	32
2.9.1 Komponen-komponen gas kromatografi	33

BAB 3 METODOLOGI PENELITIAN	37
3.1 Tahapan penelitian	37
3.2 Prosedur penelitian.....	39
3.2.1 Persiapan alat dan bahan dasar.	39
3.2.2 Peralatan uji	39
3.2.3 Pembuatan katalis dengan pertukaran ion kalsium	41
3.3 Pengambilan data	43
3.3.1 Analisis proksimat arang batubara	43
3.3.2 Pengukuran luas permukaan	43
3.3.3 Pengukuran kinerja katalis, komposisi gas keluaran rasio H ₂ /CO.....	43
BAB 4 HASIL DAN PEMBAHASAN	45
4.1 Mekanisme <i>chemical looping reforming</i>	45
4.2 Analisis batubara.....	46
4.2.1 Analisis proximat batubara	46
4.2.2 Analisis X-ray Fluoresces (X-RF) arang batubara	47
4.2.3 Analisis BET	49
4.3 Reaksi oksidasi parsial metana	49
4.3.1 Reaksi yang mungkin terjadi.....	50
4.3.2 Pengujian sampel batubara dengan suhu pirolisa 700°C	52
4.3.3 Perbandingan profil komposisi produk gas sintesis pada suhu pirolisis 800 dan 900 °C terhadap suhu pirolisis 700°C	56
4.4 Profil rasio H ₂ /CO sebagai produk reaksi reformasi metana	59
4.5 Konversi CH ₄	60
4.6 Analisis termodinamika	62
BAB 5 KESIMPULAN DAN SARAN	65
DAFTAR REFERENSI	67
LAMPIRAN	70

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2. 1 Struktur molekul batubara	9
Gambar 2. 2 Grafik hubungan total mineral yang terkandung dalam batubara terhadap energi aktivasi.	13
Gambar 2. 3 Volatilisasi alkali dan alkali tanah dalam batubara selama proses pirolisis	15
Gambar 2. 4 Hubungan penambahan Ca terhadap reaktifitas dengan perlakuan batubara yang berbeda.	17
Gambar 2. 5 Grafik Hubungan antara Gas H ₂ S Keluaran terhadap Waktu pada Absorben yang Berbeda.....	24
Gambar 2. 6 Pirolisis batubara.....	25
Gambar 2. 7 Konsep dan reaksi sistematis pada proses <i>Chemical Looping Combustion</i>	27
Gambar 2. 8 Konsep <i>reformer</i> dan reaksi sistematis pada proses <i>Chemical Looping Reforming</i>	29
Gambar 2. 9 Skema gas kromatografi.....	33
Gambar 3. 1 Diagram alir penelitian.....	38
Gambar 3. 2 Rangkaian alat pembuatan gas sintesa	40
Gambar 3. 3 Kromatografi gas jenis TCD	41
Gambar 4. 1 Profil Komposisi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 700 °C dengan variasi suhu reaksi (a. Tr : 700 °C; b. Tr : 800 °C; Tr : 900 °C)	52
Gambar 4. 2 Profil komposisi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 800°C dengan variasi suhu reaksi (a. Tr = 700 °C ; b. Tr = 800°C; c. Tr = 900 °C)	56
Gambar 4. 3 Profil Komposisi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 900 °C dengan variasi suhu reaksi (a. Tr : 700 °C; b. Tr : 800 °C; Tr : 900 °C).	58
Gambar 4. 4 Profil rasio H ₂ /CO terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 800 °C dengan variasi suhu 700-900 °C	59
Gambar 4. 5 Profil perubahan jumlah rata-rata gas metana yang terkonversi menjadi produk gas sintesis	61
Gambar 4. 6 Pengaruh tekanan terhadap perolehan H ₂ sebagai fungsi temperatur pada rasio awal O ₂ /CH ₄ = 0,5	63

DAFTAR TABEL

Tabel 2. 1 Pengaruh kation terhadap luas permukaan	23
Tabel 2. 2 Jenis-jenis Detektor.....	35
Tabel 4. 1 Proximate analysis	47
Tabel 4. 2 Analisis X-RF arang batubara.....	48



DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1 Variasi Tekanan.....	84
Lampiran 2 Variasi Temperatur.....	85
Lampiran 3 Variasi Rasio Ekivalensi	86
Lampiran 4 Rumus Struktur Spesi Proses Pembakaran Sikloheksana	87
Lampiran 5 Data Koefisien Laju Reaksi.....	88



BAB 1

PENDAHULUAN

1.1 Latar belakang

Fenomena krisis energi yang dialami bangsa Indonesia merupakan suatu kenyataan bahwa konsumsi energi terutama sektor migas bangsa kita jauh lebih besar dibandingkan dengan produksinya. Sudah saatnya kita sebagai bangsa Indonesia memikirkan solusi terbaik untuk mendapatkan sumber energi alternatif lain yang dapat digunakan untuk kebutuhan energi kita dimasa depan. Salah satu caranya adalah dengan pembuatan gas sintesis untuk menghasilkan bahan bakar cair sintesis setara dengan minyak bumi melalui reaksi reformasi metana. Gas sintesis adalah campuran gas karbon monoksida dan hidrogen yang dapat dibuat dari metana, bio massa atau batubara.

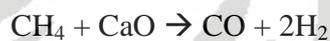
Terdapat tiga macam metode dasar reformasi metana yang bisa dilakukan yaitu *steam reforming*, CO_2 reforming dan oksidasi parsial metana. Masing-masing metode tersebut memiliki kelebihan dan kekurangan masing-masing. Masalah utama reaksi reformasi metana adalah hampir semua reaksi reformasi metana tersebut merupakan reaksi endotermis yang membutuhkan energi dan biaya yang sangat besar serta pembentukan karbon yang dapat mengganggu reaksi yang berlangsung.

Metode yang lebih efektif untuk menghasilkan gas sintesis dibandingkan dengan metode lainnya adalah metode *autothermal reforming* yang merupakan penggabungan antara reaksi oksidasi parsial metana dan *steam reforming*. Reaksi tersebut dapat dituliskan sebagai berikut :



Keuntungan dari reaksi oksidasi parsial metana ini adalah bahwa reaksi tersebut merupakan reaksi eksoterm dan menghasilkan rasio H_2/CO yang tepat yaitu sekitar 2 (Zhu dkk., 2001). Namun reaksi ini juga mempunyai kekurangan yaitu bahwa reaksi oksidasi parsial metana ini membutuhkan oksigen murni untuk digunakan sebagai reaktan dalam proses reaksi, selain itu Sebuah studi oleh Choudhary *et al.* (Choundhary, 1992) menunjukkan bahwa reaksi oksidasi metana menghasilkan perolehan H_2 dan CO yang rendah, sehingga untuk mengatasinya adalah dengan mengkombinasikan reaksi oksidasi parsial metana ini dengan reaksi *steam reforming*. Oksigen murni yang biasa digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana merupakan oksigen murni yang diperoleh dari pemisahan antara O_2 dan N_2 dari udara yang prosesnya membutuhkan biaya yang sangat besar. Namun hal ini dapat diatasi dengan melakukan modifikasi proses yaitu dengan menggunakan *Chemical Looping Reforming*.

Oksigen murni dalam *Chemical Looping Reforming* dapat digantikan oleh oksigen yang berasal dari oksida metal sebagai berikut :



Untuk itu dilakukan pembuatan oksida alkali atau alkali tanah yang dapat digunakan baik sebagai sumber oksigen maupun sebagai katalis dalam proses *Chemical looping reforming* yang selanjutnya dapat diregenerasi sehingga dapat menghemat energi sekaligus memperkecil biaya produksi. Bahan yang bisa dimanfaatkan untuk memenuhi kriteria tersebut diatas adalah CaO yang juga berfungsi sebagai inti aktif katalis dan terdapat pada arang batubara hasil dari pirolisis batubara dengan pertukaran ion kalsium.

Katalis yang dibuat dalam penelitian ini diperoleh dari hasil pertukaran ion kalsium (Ca) dan pirolisis batubara. karena Hongwell (Hongwell *et al.*, 1983) telah berhasil membuktikan bahwa logam Ca memiliki kereaktifan yang lebih

tinggi dibandingkan logam Mg. sehingga Penambahan alkali dan alkali tanah (kalsium) sebagai inti aktif katalis dalam arang batubara merupakan langkah yang efektif dalam menghasilkan oksida CaO sebagai sumber oksigen yang dapat digunakan dalam proses reaksi maupun sebagai inti aktif katalis dalam reaksi oksidasi parsial metana.

Hongwel dan Walker (Hongwell *et al*, 1983) dalam analisisnya menggunakan *X Ray Diffraction* (XRD) terhadap batubara yang telah mengalami proses pertukaran ion kalsium dan pirolisis menyatakan bahwa tidak ada lagi unsur Ca yang terkandung melainkan ditemukan adanya oksida CaO yang terbentuk dan terdispersi didalam batubara tersebut.(Hengel *et al.*, 1983). CaO dalam batubara inilah yang dapat digunakan baik sebagai sumber oksigen maupun sebagai katalis yang digunakan pada oksidasi parsial metana.

Batubara jenis lignit dan sub-bituminus mempunyai luas permukaan yang lebih besar setelah dipirolisis karena mengandung lebih banyak air (*moisture content*) dan zat-zat volatil (*volatile matters*) sehingga lebih aktif sebagai katalis. Luas permukaan yang besar ini merupakan potensi arang batubara sebagai katalis sehingga menjadikannya berpeluang besar dalam reformasi metana untuk menghasilkan gas sintesis.

1.2 Rumusan masalah

Berdasarkan latar belakang masalah tersebut, maka dapat dirumuskan masalah-masalah yang perlu diteliti yaitu :

- Bagaimana penggunaan CaO dalam arang batubara sebagai sumber oksigen dan katalis untuk reaksi oksidasi parsial metana.

1.3 Tujuan penelitian

Penelitian ini bertujuan untuk :

1. membuat CaO-arang batubara melalui pertukaran ion dan pirolisis
2. menguji kinerja CaO-arang batubara sebagai *oxygen carrier* dalam reaksi oksidasi parsial metana dengan cara memvariasikan suhu pirolisis dan suhu reaksi.

1.4 Ruang lingkup masalah

Dalam penelitian ini dilakukan beberapa pembatasan yang berupa pembatasan peralatan, komponen dan kondisi operasi seperti berikut :

1. Pirolisis dan proses reaksi dilakukan dalam reaktor unggun tetap yang sama
2. Batubara yang digunakan adalah batubara lignit dari Kalimantan dengan komposisi hasil analisa proximate sebagai berikut:
3. Kation yang digunakan dalam pertukaran ion adalah kalsium
4. Reaktan yang digunakan adalah campuran 10 % CH₄ dan N₂, rasio W/F sebesar 0,052 dan laju alir reaktan sebesar 38,46 ml/det
5. Kondisi pirolisis dan reaksi dibatasi pada tekanan atmosferis dan suhu 700-900 °C
6. Gas inert yang digunakan pada proses pirolisis adalah N₂

1.5 Sistematika penulisan

Sistematika penulisan laporan penelitian ini terdiri atas 5 bab utama yaitu :

- a. BAB 1 Pendahuluan

Dalam bab ini dijelaskan tentang semua hal yang mendasari dilakukannya penelitian ini, perumusan masalah, tujuan dilakukannya penelitian, batasan masalah serta sistematika penulisan laporan penelitian.

b. BAB 2 Tinjauan Pustaka

Dalam bab ini dijelaskan semua teori yang mendasari penelitian yang dilakukan, kemungkinan reaksi yang akan terjadi, metode-metode yang dapat dilakukan sebagai referensi dari penelitian-penelitian sebelumnya.

c. BAB 3 Metode Penelitian

Dalam bab ini dijelaskan tentang urutan langkah penelitian yang dilakukan di laboratorium, yaitu mengenai bahan yang dilakukan, alat yang digunakan, proses preparasi katalis, proses reaksi dan proses analisa produk yang dihasilkan.

d. BAB 4 Hasil dan Pembahasan

Dalam bab ini dijelaskan tentang hasil pengolahan data percobaan dan analisa mengenai fenomena yang terjadi selama percobaan berlangsung

e. BAB 5 Kesimpulan dan Saran

Dalam bab ini dijelaskan tentang kesimpulan yang dapat diambil berdasarkan data dan hasil analisa serta saran-saran yang dapat dilakukan penelitian selanjutnya berlangsung lebih baik.

BAB 2

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Batubara

Batubara adalah bahan baku fosil yang didapat dari dalam tanah dengan penambangan dasar bumi. Pembentukan batubara dimulai sejak *Carboniferous Period* (Periode pembentukan karbon atau batubara) yang dikenal sebagai zaman batubara pertama dimana berlangsung antara 360 juta sampai 290 juta tahun yang lalu. Mutu dari setiap endapan batubara ditentukan oleh suhu dan tekanan serta lama waktu pembentukannya yang disebut "*maturitas organik*". Proses awalnya gambut berubah menjadi *lignite* (batubara muda) atau *brown coal* (batubara coklat) yang merupakan batubara dengan jenis *maturitas organik* rendah. Dibandingkan dengan batubara jenis lainnya, batu bara muda tidak terlalu keras dan warnanya bervariasi dari hitam pekat sampai kecoklat-coklatan.

Batubara mengalami perubahan yang secara bertahap karena mendapat pengaruh suhu dan tekanan yang terus-menerus selama jutaan tahun sehingga menambah *maturitas organiknya* dan mengubah batubara muda menjadi batubara '*subbitumen*'. Perubahan kimiawi dan fisika terus berlangsung hingga batubara menjadi lebih keras dan warnanya lebih hitam dan membentuk '*bitumen*' atau '*antrasit*'. (Kumar, et.al, 2004)

Dalam kondisi yang tepat, peningkatan *maturitas organik* yang semakin tinggi terus berlangsung hingga membentuk antrasit. *Maceral* adalah komponen pada batubara yang paling mudah terbakar dan dapat berada dalam berbagai komposisi kimia pada satu *coal bed*. *Maceral* berasal dari bagian tanaman yang terurai yang kemudian mengalami perubahan selama proses pembentukan batubara. Komposisi kimia yang dominan dari *maceral* adalah campuran karbon, hidrogen, oksigen, nitrogen dan sulfur. (Arfan, 2006)

2.1.1 Jenis-jenis Batubara

Jenis-jenis batubara berdasarkan bentuk dan kandungan didalamnya dibagi menjadi empat jenis yaitu : (Kumar, *et.al*, 2004)

- *Lignite*
Merupakan batubara coklat (*Brown coal*), kurang keras dan batubara dengan jenis maturitas organik rendah dengan *heating value* < 5100 kal/g mengandung air 35-75% dari beratnya dan digunakan hampir seluruhnya untuk bahan bakar pada pembangkit tenaga listrik.
- *Sub-Bituminous coal*
Hasil dehidrogenasi dan metanogenesis dari *lignite*. Memiliki tingkat *maturitas organik* yang lebih tinggi, *heating value* antara 5100-6100 kal/g, lebih keras dan warnanya lebih gelap dari *lignite*. mengandung sedikit karbon dan banyak air oleh karenanya menjadi sumber panas yang kurang efisien dibandingkan dengan *bituminus*. *Range* sifat-sifatnya adalah antara *bituminous* dan *lignite*. Digunakan sebagai bahan bakar untuk pembangkit tenaga listrik, produksi semen dan penggunaan untuk industri.
- *Bituminous coal*
Reaksi lanjut dari dehidrogenasi pada pembentukan dan pemisahan gas metana beserta gas hidrokarbon lain seperti etana, propana dan lainnya akan membentuk batubara ini membentuk batubara padat, biasanya hitam tapi terkadang coklat tua, mengandung 68 - 86% unsur karbon (C) dan berkadar air 8-10% dari beratnya, serta mempunyai *heating value* antara 6100-7100 kal/g. Selain sebagai bahan bakar pada pembangkit tenaga listrik juga digunakan untuk aplikasi panas dan tenaga pada proses manufaktur dan untuk membuat *coke*, produksi semen, penggunaan untuk industri dan pembuatan besi dan baja.
- *Anthracite*
Tahap terakhir dimana proses pembentukan batubara sudah sempurna akan membentuk jenis ini . merupakan batubara dengan mutu tertinggi dengan

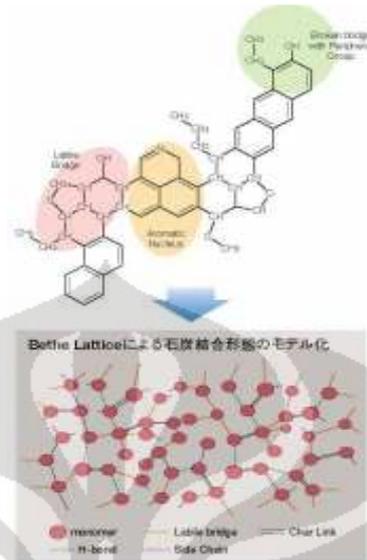
heating value > 7100 kal/g dan banyak digunakan untuk pemanasan ruangan dan pemukiman. Merupakan kelas batu bara tertinggi dengan warna hitam berkilauan (*luster*) metalik, mengandung antara 86% - 98% unsur karbon (C) dengan kadar air kurang dari 8%.

Batubara yang digunakan dalam penelitian ini adalah batubara lignit yang merupakan batubara coklat (*Brown coal*), dengan jenis maturitas organik (lamanya waktu pembentukan) yang rendah dan memiliki *heating value* < 5100 kal/g serta mengandung air 35-75% dari beratnya. Pemilihan batubara lignit ini dilakukan karena dengan adanya proses pirolisis batubara lignit ini akan menghasilkan pori yang besar sehingga dapat membuat inti aktif katalis terdispersi lebih banyak di dalam pori. Hal ini berarti bahwa luas permukaan kontak antara katalis dan gas reaktan akan semakin luas sehingga diharapkan proses reaksi akan berlangsung maksimal.

2.1.2 Struktur Batubara

2.1.2.1 Struktur Molekul Batubara

Material organik batubara terbentuk dari makromolekul yang memiliki berat molekul ratusan sampai ribuan atau lebih, yang tersusun dari unit dasar berupa cincin benzena (*benzene ring*) dan cincin aromatik polinukleus (*polynucleus aromatic ring*) yang gugus fungsionalnya (misalnya gugus metil atau gugus hidroksil) saling berikatan. Unit – unit dasar tersebut terhubung dengan ikatan metilen, ikatan ether, dan ikatan lain. Adapun makromolekul itu sendiri terhubung dengan ikatan nonkovalen seperti ikatan $\pi-\pi$ (ikatan *Van der Waals* bertipe *aromatic flat space*), ikatan hidrogen, ikatan ion, dan ikatan lainnya, membentuk struktur jaringan 3 dimensi yang kuat seperti pada gambar berikut :



Gambar 2.1: Struktur molekul batubara (Imam Budiraharjo, 2009)

Dari hasil penelitian, interaksi di antara molekul – molekul tersebut ternyata diketahui sebagai faktor yang mempengaruhi perubahan sifat material dan karakteristik reaksi termokimia pada batubara saat mendapat perlakuan panas. (Imam Budiraharjo, 2009)

2.1.2.2 Unsur Pembentuk Batubara

Meskipun komposisi unsur organik pembentuk batubara berbeda-beda sesuai dengan jenis batubaranya, tapi kurang lebih dapat dinyatakan sebagai $C_{100}H_{30-110}O_{3-40}N_{0.5-2}S_{0.1-3}$. Sedangkan untuk unsur inorganik, terdiri dari unsur inorganik utama dan unsur inorganik minor. (Imam Budiraharjo, 2009)

Unsur inorganik utama : Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na, Ti, K.

Unsur inorganik minor : Be, Se, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Ge, As, Hg, Pb,

Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, La, Ce, Nd, Sm, dll.

2.1.2.3 Mineral Dalam Batubara

Komposisi, model keberadaan, dan kondisi sebaran mineral dalam batubara merupakan karakteristik mendasar yang pokok untuk menjelaskan sifat serta mekanisme pembentukan abu batubara pada pembakaran suhu tinggi dan pada proses gasifikasi batubara. (Imam Budiraharjo, 2009)

Mineral utama:

- mineral lempung, misalnya *kaolinite* ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).
- karbonat, misalnya *calcite* (CaCO_3).
- sulfide, misalnya *pyrite* (FeS_2).
- oksida, misalnya *quartz* (SiO_2).
- Logam berikatan organik: *ion exchangeable* metal ($\text{R}-\text{COO}^-\text{Na}^+$, dll).

2.2 Reformasi metana

Pembuatan gas sintetis dapat dilakukan melalui proses reformasi metana dengan menggunakan katalis arang batubara. Reaksi-reaksi utama yang mungkin terjadi pada proses reformasi metana meliputi reaksi-reaksi berikut : (Rostrup-Nielsen, 2000)

1. *Steam reforming*



2. CO₂ reforming



3. CPO (*catalytic partial oxidation*)



4. ATR (*auto thermal reforming*) (*combination of steam reforming and CPO*)



5. Methane cracking:



6. Coal gasification reactions

Jika batubara diumpankan ke dalam reaktor bersama-sama dengan metana, maka reaksi-reaksi yang mungkin terjadi adalah sebagai berikut:



7. Combustion reactions



Pada penelitian ini pengamatan dari kinerja katalis akan dilakukan terhadap reaksi oksidasi parsial metana (*Catalytic Partial Oxidation*) selama reaksi

berlangsung. Oleh karena itu hanya satu reaksi yang diamati pada penelitian ini yaitu reaksi R4 sebagai berikut:



Pemilihan reaksi ini didasarkan pada alasan bahwa reaksi ini memiliki kelebihan :

- Membutuhkan energi yang lebih kecil dibandingkan reaksi reformasi metana lainnya
- Menghasilkan rasio H_2/CO yang sesuai dan dapat diterima

Kelemahan dari reaksi ini adalah oksigen yang biasa digunakan dalam proses reaksi ini berharga mahal karena diperoleh melalui proses pemisahan O_2 dan N_2 dari udara yang membutuhkan energi yang sangat besar. Namun hal ini dapat diatasi dengan melakukan modifikasi proses yaitu dengan menggunakan *Chemical Looping Reforming*.

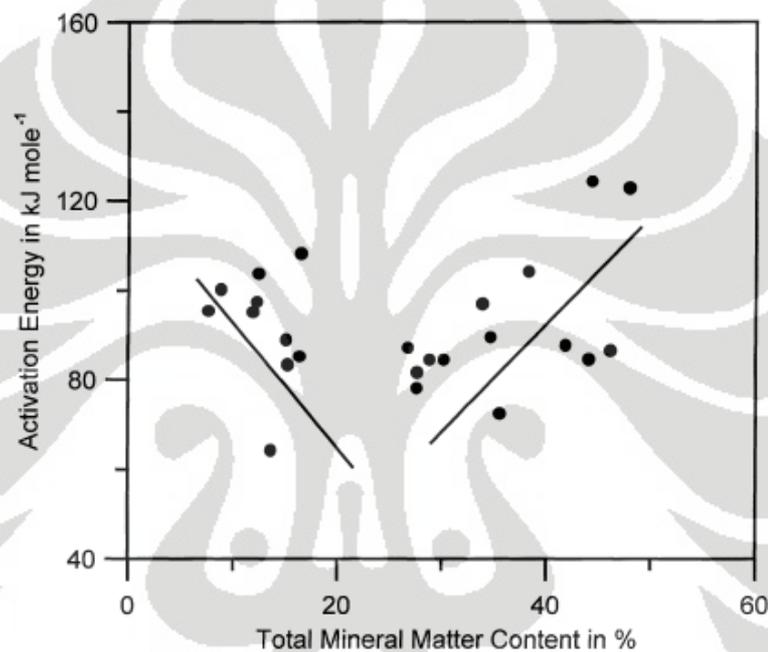
Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan oksida alkali atau alkali tanah yang dapat digunakan baik sebagai sumber oksigen maupun sebagai katalis dalam proses *Chemical looping reforming* yang selanjutnya dapat diregenerasi sehingga dapat menghemat energi sekaligus memperkecil biaya produksi. Bahan yang bisa dimanfaatkan untuk memenuhi kriteria tersebut diatas adalah oksida alkali atau alkali tanah yang juga berfungsi sebagai inti aktif katalis dan terdapat pada arang batubara hasil dari pirolisis batubara dan pertukaran ion kalsium.

2.3. Efek kandungan mineral terhadap reaktivitas batubara lignit

Batubara adalah bahan yang mengandung beberapa mineral yang dapat memberikan efek pada reaksi yang terjadi selama proses pembakaran. Secara umum mineral yang dimaksud merupakan total dari semua mineral anorganik dan elemen-elemen yang terkandung dalam batubara. (Vorres, 1986)

Metode yang dapat dilakukan untuk mengetahui reaktivitas batubara terhadap suatu reaksi adalah dengan menghitung energi aktivasinya. Menurut beberapa peneliti

(Haykiri *et al.*, 1999) selama batubara yang digunakan memiliki banyak material yang dikandung, maka energi aktivasinya akan mempunyai rentang yang lebar. Rentang atau variasi tersebut terjadi karena adanya perbedaan struktur organik, kandungan mineral dan struktur fisik dari batubara lignit tersebut. Untuk mengetahui hubungan antara *volatile matter* terhadap energi aktifasi, Haykiri dkk telah membuktikannya dalam grafik berikut ini :



Gambar 2.2 : Grafik Hubungan Total Mineral yang Terkandung Dalam Batubara Terhadap Energi Aktifasi (Haykiri dkk., 1999)

Grafik diatas menggambarkan korelasi antara kandungan mineral yang terkandung dalam sampel batubara lignit terhadap energi aktivasi yang dimilikinya. Pada grafik tersebut dapat disimpulkan bahwa energi aktivasi akan menurun pada kandungan mineral batubara yang rendah hingga konsentrasinya mencapai sekitar 20%, namun jika konsentrasi kandungan mineral dalam batubara tersebut diatas 20% maka energi aktifasi yang dimiliki akan semakin meningkat seiring dengan meningkatnya kandungan mineral dalam batubara.

Distribusi mineral dalam batubara merupakan hal yang cukup penting untuk diperhatikan karena Jenkins *et al* dalam penelitiannya menyatakan bahwa jika katalis terdistribusi dengan baik didalam batubara maka keaktifannya akan meningkat secara nyata. Begitupun sebaliknya, jika mineral yang berfungsi sebagai katalis tersebut hanya terdistribusi di salah satu bagian saja maka aktifitasnya tidak akan maksimal. Dalam penelitiannya Pohl mengindikasikan bahwa untuk membuat kinerja katalis menjadi lebih efektif dalam suatu proses reaksi, maka logam yang terkandung dalam batubara tersebut harus tersebar dalam bentuk molekul dan tersedia dalam jumlah yang cukup. (Jenkins dkk., 1973 ; Pohl, 1986) dan logam yang dapat berperan baik sebagai katalis dalam proses gasifikasi batubara adalah logam alkali dan alkali tanah. (Wood, 1984)

2.4. Volatilisasi alkali dan alkali tanah pada proses pirolisis

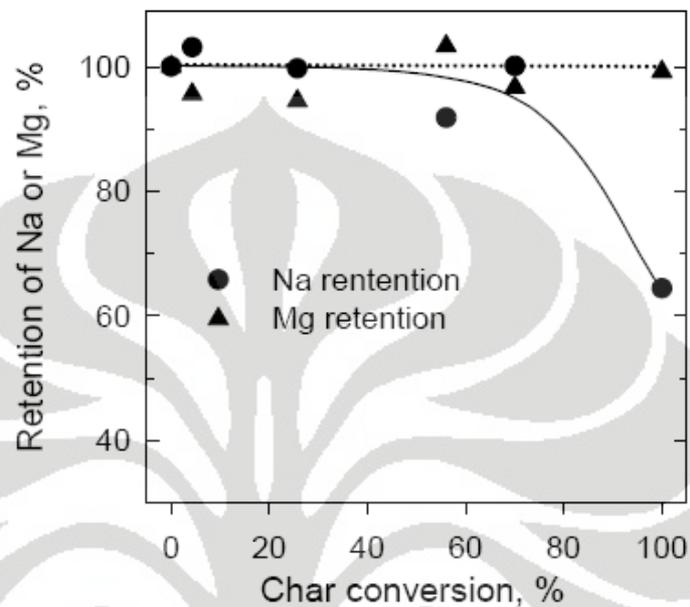
Logam alkali dan alkali tanah seperti Na, Mg dan Ca terkandung didalam batubara melalui 2 macam pembentukan yaitu : (Schafer, Brockway, 1991)

- Logam alkali dan alkali tanah terkandung dalam batubara berupa kation yang dapat dipertukarkan ionnya dengan gugus karboksil bahan organik yang ada didalam batubara yang di maksud
- Logam alkali dan alkali tanah tersebut terkandung dalam batubara berupa garam terlarut seperti NaCl yang bercampur dengan *moisture* yang ada dalam batubara tersebut

Wood dan Sancier (Wood & Sancier, 1984) menyimpulkan dalam penelitiannya bahwa logam alkali dan alkali tanah tersebut dapat berperan baik sebagai katalis dalam proses gasifikasi batubara dan reaksi pembakaran.

Volatilisasi alkali dan alkali tanah pada proses pirolisis diartikan sebagai proses terlepasnya logam alkali dan alkali tanah dari dalam batubara selama proses pirolisis berlangsung. Kemampuan logam tersebut menjadi hal yang penting dalam proses pirolisis karena semakin rendah volatilitasnya maka perannya sebagai katalis

akan semakin baik dan grafik perbandingan antara volatilitas alkali dan alkali tanah selama proses pirolisis ditunjukkan sebagai berikut :



Gambar 2.3: Volatilisasi Alkali dan Alkali Tanah dalam Batubara Selama Proses Pirolisis (Hongwel dkk.)

Pada grafik tersebut digambarkan perbandingan ketahanan (*retention*) Na sebagai bagian dari logam alkali dan Mg sebagai bagian dari alkali tanah. Dari hasil perbandingan tersebut diperoleh bahwa logam alkali lebih mudah untuk menguap, hal ini dapat terlihat dari nilai persen retention Na yang semakin menurun seiring dengan meningkatnya konversi arang. Berbeda dengan logam alkali tanah yang memiliki ketahanan yang kuat untuk tidak menguap, hal tersebut dapat terlihat dari nilai persen *retention* dari logam Mg yang selain lebih tinggi dari Na namun juga mempunyai nilai yang konstan terhadap konversi arang batubara, Sehingga dari grafik diatas dapat disimpulkan bahwa logam alkali tanah adalah logam yang lebih tahan atau dengan kata lain merupakan logam yang tidak mudah menguap dan hal tersebut menjadi salah satu alasan penggunaan logam alkali tanah dalam penelitian ini.

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi terlepasnya logam alkali dan alkali tanah adalah : (Hongwell dkk.)

a. Struktur kimia dan valensi logam alkali dan alkali tanah dalam gugus karboksilat.

- Unsur yang monovalen akan lebih mudah untuk terlepas atau menguap selama pirolisis dibandingkan dengan unsur yang bivalen
- Alkali dan alkali tanah dalam bentuk garam akan lebih mudah untuk terlepas dibandingkan dengan dalam bentuk gugus karboksilat.

b. Gas disekeliling partikel

- Pada lingkungan gas O_2 pembentukan *Surface Complex* pada batubara yang melibatkan logam alkali dan alkali tanah menjadi lebih tahan atau tidak mudah terlepas dari partikel batubara
- Pada lingkungan gas CO_2 , adsorpsi gas CO_2 dan reaksi katalitik yang melibatkan alkali dan alkali tanah membantu alkali dan alkali tanah tersebut untuk tetap tertahan didalam partikel batubara.

c. Faktor waktu dan temperatur pembentukan partikel

Volatilisasi alkali dan alkali tanah merupakan fungsi dari temperatur pembentukan dengan laju pemanasan yang dapat diabaikan

d. Interaksi antara zat *volatile* dan arang

Sebagian besar reaksi antara radikal bebas dan arang merupakan mekanisme yang menentukan volatilisasi dari alkali dan alkali tanah pada suhu yang tinggi. Interaksi arang semakin meningkatkan volatilisasi pada alkali (Na) disaat efek dari volatilisasi unsur bivalen bernilai minimal.

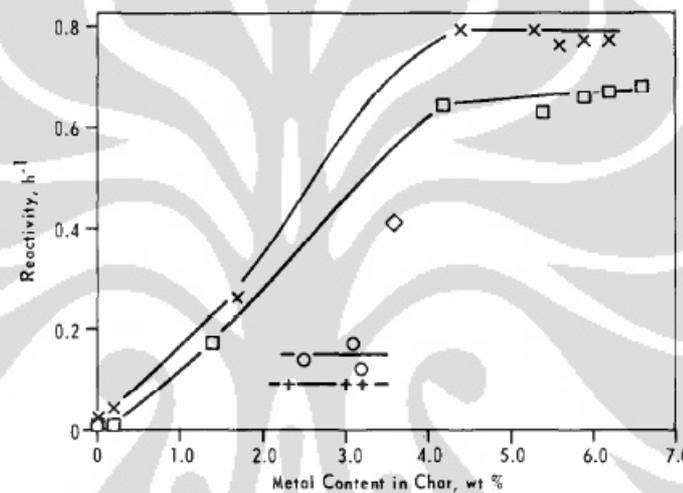
e. Umur batubara

Selama proses pirolisis batubara dengan penambahan logam Na pada suhu $900\text{ }^{\circ}C$, Na di dalam batubara muda hampir semua ter volatilisasi dibandingkan dengan batubara tua yang hanya 50 % ter volatilisasi

2.5. Ca sebagai logam alkali tanah yang aktif sebagai katalis

Dua unsur utama yang terkandung dalam batubara adalah Ca dan Mg (Morgan, 1981) dan Ca merupakan katalis yang sangat baik digunakan dalam proses gasifikasi batubara dibandingkan dengan Mg. (Hippo, 1979 ; Walker, 1979)

Dalam penelitiannya Hengel dan Walker membuktikan tentang efek Ca terhadap reaktivitas katalis batubara seperti berikut ini :



Gambar 2.4: Hubungan penambahan Ca terhadap reaktivitas dengan perlakuan batubara yang berbeda (x = Nac + Ca ; Δ = Dem + Ca ; O = Nac + Mg ; + = Dem + Mg) (Hengel & Walker, 1979)

Nac + Ca dan Dem + Ca merupakan dua perlakuan yang dilakukan terhadap batubara. Perlakuan Nac + Ca adalah perlakuan terhadap batubara yang dicuci dengan menggunakan ammonium asetat yang selanjutnya dimuati dengan logam Ca. Sedangkan batubara Dem + Ca merupakan batubara dengan perlakuan demineralisasi menggunakan HCl dan HF dan selanjutnya batubara dimuati dengan logam Ca.

Berdasarkan grafik diatas dapat disimpulkan bahwa reaktivitas batubara Nac + Ca semakin meningkat dengan semakin meningkatnya kandungan logam didalam batubara begitupun dengan batubara Dem + Ca, selain itu reaktivitas Nac + Ca terlihat

lebih tinggi daripada batubara dengan perlakuan $Dem + Ca$. Berdasarkan grafik diatas juga membuktikan bahwa logam Ca jauh lebih reaktif dibandingkan dengan logam Mg dan hal ini lah yang menjadi alasan dipilihnya logam Ca sebagai kation yang digunakan dalam penelitian ini.

Walaupun Mg bukan katalis yang baik digunakan dalam proses gasifikasi batubara, namun unsur ini memiliki dua peranan penting yang mendukung kineja logam Ca sebagai katalis yaitu : (Nankervis, 1980)

- a. Mg dapat mengurangi terjadinya *sintering* dari Ca
- b. Mg dapat mengurangi laju terjadinya interaksi antara Ca dengan mineral lainnya dalam batubara membentuk fasa yang tidak aktif sebagai katalis yaitu dengan cara membentuk magnesium alumina silikat

2.6. Metode peningkatan kinerja katalis

Beberapa peneliti (Sun *et al*, 2005a,b) sudah menemukan bahwa arang batubara yang mengandung alkali dan alkali tanah berperan penting sebagai sisi aktif katalis, baik dalam perengkahan metana, reformasi CO_2 atas metana serta gasifikasi dan pembakaran batubara. Katalis mereka dibuat hanya dengan pirolisis untuk meningkatkan luas area katalis dengan cara menguapkan cairan dan zat-zat volatil dari batubara.

Terdapat paling sedikit dua cara untuk meningkatkan kinerja katalis alkali-alkali tanah arang batubara untuk mengatasi penumpukan karbon, yaitu :

- a. Dengan meningkatkan luas permukaan dan luas pori dari arang batubara dan memuat alkali dan alkali tanah. Metoda ini memungkinkan lebih banyak sisi aktif tersebar diatas permukaan katalis arang yang lebih luas.
- b. Dengan menyebar arang batubara diatas kawat untuk meningkatkan luas permukaan arang batubara dalam menginbangi reaktan metana. Metoda ini memungkinkan metana berkontak lebih banyak dengan arang batubara.

Schafer (Schafer, 1970) menemukan bahwa pembuatan logam alkali dan alkali tanah dengan grup karboksil dalam arang di dalam larutan dengan pH sekitar 8. *Durie dan Schafer* (Durie dan Schafer, 1979) telah menyusun prosedur pertukaran ion yang memungkinkan terjadinya penambahan luas permukaan arang batubara sehingga pertukaran ion alkali dan alkali tanah akan lebih banyak di atas permukaan arang. Prosedur ini pada dasarnya adalah prosedur untuk membuat karbon aktif.

Dengan melihat hasil penelitian yang dilakukan sebelumnya, maka pada penelitian ini diperlukan adanya perbedaan agar kinerja katalis yang dihasilkan semakin meningkat. Peningkatan kinerja katalis batubara ditingkatkan dalam penelitian ini dengan cara :

2.6.1 Acid Leaching

Leaching adalah peristiwa perpindahan massa dimana terjadi pelarutan terarah satu atau lebih senyawaan dari campuran padatan dengan cara mengontakkan dengan pelarut cair. Pelarut melarutkan sebagian padatan sehingga bahan/unsur yang terdapat pada padatan tersebut dapat diperoleh. Biasanya proses *leaching* ini diperlakukan pada logam dengan pelarut asam. Prinsip dasar dari metode *leaching* ialah kelarutan dimana saat terjadi pelarutan zat yang ingin diambil terdifusi ke dalam larutan sehingga zat tersebut berhasil dipisahkan dari padatannya. Pada proses *leaching* biasanya digunakan asam kuat sebagai *leaching agent*, hal ini bertujuan untuk ion H^+ yang terbentuk merupakan hasil ionisasi sempurna sehingga dengan konsentrasi ion H^+ yang besar tersebut, ion H^+ berfungsi sebagai *driving force* untuk *ion exchange* dengan logam yang diinginkan. Selanjutnya terjadi pengikatan logam dengan kation dari spesi asam tersebut. (Treybal RE, 717-763)

Leaching batubara dengan asam pada penelitian ini bertujuan untuk melarutkan berbagai macam mineral yang terkandung dalam batubara seperti Si, Al, Ca, Fe, Mg, Na dan Ti menggunakan larutan HCl 2 N. Dengan

terlarutnya mineral-mineral tersebut bersama larutan asam maka akan membuat luas permukaan pori batubara lebih besar.

Adapun faktor-faktor yang mempengaruhi kondisi proses *leaching* untuk mencapai hasil optimum proses *leaching* ialah sebagai berikut : (treyball)

- **Ukuran Partikel**

Semakin kecil ukuran partikel yang akan dileaching maka semakin efektif proses *leaching*nya. Hal ini dikarenakan semakin kecil ukuran partikel maka semakin luas permukaan kontak antara partikel dan *leaching agent*. Ukuran partikel yang digunakan dalam penelitian ini adalah 0,315-0,5 mm (Al-mansi *et al.*,2002)

- **Efek konsentrasi dari leaching agent**

Biasanya *leaching agent* yang digunakan adalah H_2SO_4 . Semakin tinggi konsentrasi dari pelarut asam yang digunakan maka semakin banyak partikel yang berhasil dilarutkan. *Leaching agent* yang digunakan dalam penelitian ini adalah HCl 2 N. (Al-Mansi *et al.*,2002)

- **Efek temperatur reaksi**

Temperatur reaksi pada proses *leaching* biasanya dilakukan pada temperatur tinggi, karena pada temperatur tinggi tingkat kelarutan akan semakin baik dan konsentrasi produk yang dihasilkan juga semakin tinggi selain itu temperatur tinggi juga menyebabkan viskositas dari larutan semakin rendah dan proses difusi berjalan lebih baik. Namun untuk beberapa kasus pada bahan organik, temperatur yang sangat tinggi bisa menyebabkan kerusakan pada padatan yang akan dileaching (treyball)

- **Waktu kontak**

Semakin lama waktu kontak maka semakin efektif proses *leaching*nya. Hal ini dikarenakan semakin lama waktu kontak maka semakin banyak pula fase padatan yang terlarut dalam fase cair. (Krissetiana, 2004)

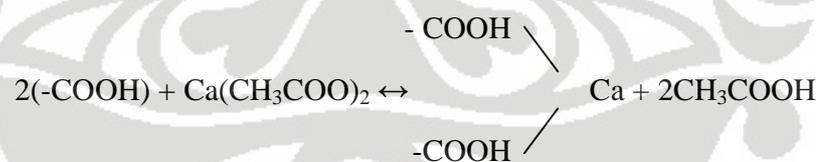
- **Kecepatan pengadukan**

Pada proses *leaching* kecepatan pengadukan berpengaruh besar karena proses pengadukan berfungsi untuk menghomogenisasi konsentrasi larutan. (Krissentiana, 2004)

2.6.2 Pertukaran ion Kalsium

Batubara muda seperti lignit dan *brown coal* mengandung sejumlah oksigen yang tinggi yaitu 20-30 wt% db, sebagian besar kandungannya merupakan grup karboksil dan *phenolic*. Karena memiliki sifat asam hasil *leaching*, beberapa grup karboksil terkonversi menjadi metal karboksilat melalui pertukaran ion dengan komponen metal yang ditambahkan. (Wormat, 1955)

Pertukaran ion pada kandungan batubara berperingkat rendah telah dipelajari dengan melihat kondisi optimum dari grup karboksil dan grup fenolic. pH, temperatur dan perubahan lingkungan memberikan pengaruh pada pertukaran ion tersebut. Struktur dari batubara berperingkat rendah kaya akan oksigen, yang disebut juga sebagai grup karboksil (Brooks, 1957). Pertukaran ion Ca dengan grup karboksil dapat dilihat sebagai berikut :



Schafer *et al* (Schafer, 1970) menemukan bahwa pembuatan logam alkali dan alkali tanah dengan grup karboksil dalam arang di dalam larutan dengan pH sekitar 8. Durie dan Schafer (Durie dan Schafer, 1979) telah menyusun prosedur pertukaran ion yang memungkinkan terjadinya penambahan luas permukaan arang batubara sehingga pertukaran ion alkali dan alkali tanah akan lebih banyak di atas permukaan arang. Prosedur ini pada dasarnya adalah prosedur untuk membuat karbon aktif. Pada grafik

dibawah ini dijelaskan mengenai kondisi optimum pH 8 pada proses pertukaran ion.

Dalam penelitian ini batubara mengalami pertukaran ion kalsium dengan tujuan:

- Mendapatkan inti aktif katalis yang seragam sekaligus dapat mengetahui efek dari satu jenis metal oksida yang dipilih
- Dengan adanya pertukaran ion kalsium berarti inti aktif katalis yang terkandung dalam batubara menjadi terdispersi lebih luas sehingga luas permukaan kontak antara reaktan dan katalis juga akan semakin luas.
- Dengan terdispersi lebih banyak dan seragam maka membuat metal pengganti relatif lebih aktif dibandingkan dengan tanpa adanya pertukaran ion.
- Hasil luas area arang batubara yang dibuat dengan pertukaran ion menggunakan alkali dan alkali tanah ditemukan bahwa arang batubara-kalsium sangat luas hingga tidak dapat terhitung, hal ini dapat dilihat pada tabel 2.1. Selain itu juga ion kalsium merupakan logam yang tidak mudah menguap pada proses pirolisis serta merupakan logam yang memiliki kereaktifan yang tinggi dibandingkan logam alkali. Hal tersebut menjadi alasan bahwa kalsium digunakan sebagai logam aktif katalis arang batubara pada penelitian ini.

Tabel 2.1 Pengaruh kation terhadap luas permukaan

Coal used for char preparation	Surface area of char (m ² /g)		Cation removed in acid extract (%)
	As found	After leaching with acid	
Raw brown coal	700	710	— ^a
Acid-form coal	870	860 ^b	—
Magnesium-form coal	570	210	11
Sodium-form coal	310	690	99
Potassium-form coal	20	1180	99
Acid-form coal tablets	n.d.	1220	—
Potassium-form coal tablets	n.d.	950 ^b	—
Calcium-form coal	n.d.	1270 ^c	—
Barium-form coal	n.d.	n.d.	50
			4

^a Ash yield reduced from 1.2% to 0.1% (dry basis) on acid extraction

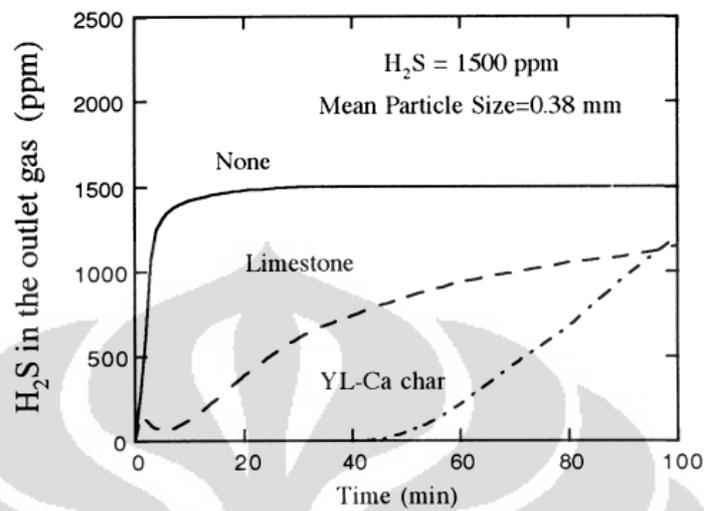
^b Value after acid extraction and drying — no cation present to be removed

^c Hot-water leach to remove cation

n.d. = not determined

Sumber : (Durie dan Schafer, 1979)

Penelitian lain membuktikan bahwa pertukaran logam Ca terhadap batubara lignit memiliki luas permukaan yang lebih luas dibandingkan dengan menggunakan Ca murni tanpa pertukaran ion pada batubara, hal tersebut ditunjukkan dalam grafik berikut :



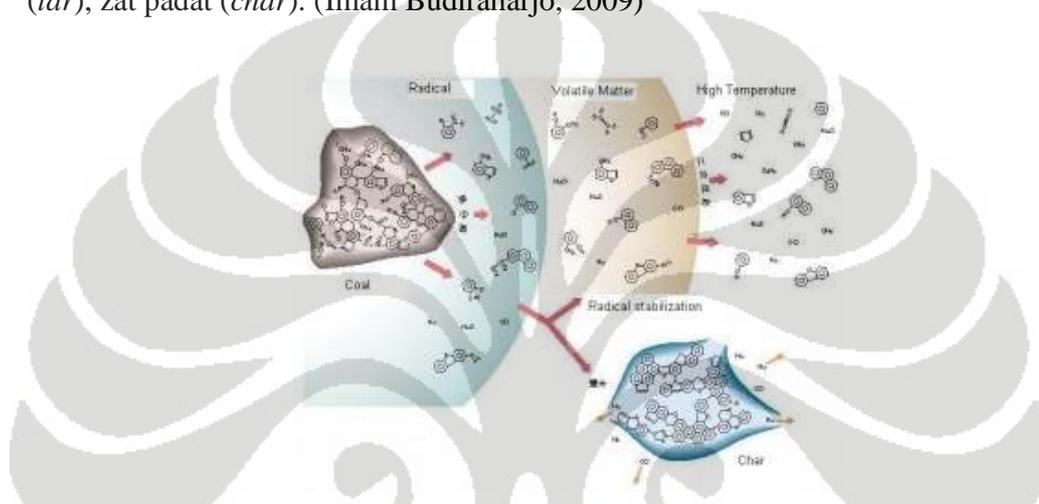
Gambar 2.5: Grafik Hubungan antara Gas H₂S Keluaran terhadap Waktu pada Absorben yang Berbeda (Garcia, 1998)

Berdasarkan grafik diatas dapat disimpulkan bahwa dengan menggunakan kalsium yang telah dipertukarkan ionnya pada batubara menghasilkan keluaran gas yang sedikit dibandingkan dengan kalsium yang diperoleh dari *limestone* tanpa pertukaran ion pada batubara. Hal ini berarti bahwa dengan menggunakan batubara yang telah mengalami pertukaran ion, H₂S akan teradsorb lebih banyak dalam batubara berkalsium karena batubara tersebut memiliki luas permukaan kontak yang lebih luas dibandingkan dengan kalsium yang diperoleh dari *limestone*.

Pertukaran ion metal ini juga mempengaruhi proses dekomposisi struktur organik pada batubara selama proses devolatilisasi yang secara nyata efeknya dapat terlihat dari *yield* yang diperoleh dari hasil pirolisis batubara. Dua efek yang paling signifikan dari pertukaran ion metal saat pirolisis adalah berkurangnya persen perolehan tar dan meningkatnya persen perolehan arang. (Wormat, 1995)

2.6.3 Pirolisis batubara

Bila batubara dipanaskan dalam lingkungan gas *inert* dalam suhu tinggi, ikatan – ikatan dalam batubara akan terlepas dan terurai membentuk radikal yang bermacam – macam, dimulai dari yang energi ikatannya paling lemah. Radikal – radikal tersebut akan segera bereaksi membentuk material stabil berupa gas, zat cair (*tar*), zat padat (*char*). (Imam Budiraharjo, 2009)



Gambar 2.6 : Pirolisis batubara (imambudiraharjo, 2009)

Istilah dekomposisi termal (*thermal decomposition*) atau pirolisa (*pyrolysis*), maupun karbonisasi (*carbonization*) sudah kerap kali digunakan. Pemahaman tentang kelakuan termal dari batubara seperti layaknya pemahaman tentang kelakuan kimiawi dari batubara. Saat batubara dipanaskan ke temperatur tinggi dalam suatu *inert atmosphere* (zat bebas oksigen), batubara akan terdekomposisi dengan evolusi air, tar, gas dan akan meninggalkan suatu sisa padatan yang komposisi dan sifat-sifatnya bervariasi bergantung pada temperatur perlakuan panas. Walaupun biasanya diasosiasikan dengan kisaran temperatur (350 – 500 °C), padamana proses devolatilasi berlangsung secara cepat, dekomposisi termal sebenarnya mulai terjadi pada temperatur yang lebih rendah.

Pada penelitian ini proses pirolisis batubara dilakukan dengan tujuan selain dapat memperluas pori batubara dengan penghilangan *volatile matters* yang

terkandung dalam batubara tapi juga bertujuan untuk mengubah gugus karboksil yang terkandung dalam batubara menjadi bentuk oksida CaO yang merupakan inti aktif katalis dalam batubara.

2.6.3.1 Penghilangan *Volatile matters*

Pada tingkat pertama, di bawah temperatur 200 °C, dekomposisi masih terjadi perlahan dan mulai melepaskan sejumlah kecil kombinasi kimia air, oksida dari karbon, dan hidrogen. Diatas 200 °C terjadi pemanasan awal (*preheating*) yang cenderung terjadinya perubahan berbentuk “*cake*”.

Tingkatan kedua, yang kadangkala disebut sebagai dekomposisi termal aktif (*active thermal decomposition*), dimulai pada suhu antara 350 °C dan 400 °C dan berakhir pada saat mendekati 550 °C. Pada temperatur awal 400 °C ini dikatakan sebagai temperatur awal untuk proses dekomposisi material. Dalam prakteknya, komposisi dan jumlah *volatile matter* berubah melepaskan diri pada temperatur 800 - 850 °C. (Nukman, 2008)

2.6.3.2 Perubahan gugus karboksil

Hengel dan Walker (Henger *et al.*, 1983) dalam analisisnya menggunakan *X Ray Diffraction* (XRD) terhadap batubara yang telah mengalami proses pertukaran ion kalsium dan pirolisis menyatakan bahwa tidak ada lagi unsur Ca yang terkandung setelah pirolisis melainkan ditemukan adanya oksida CaO yang terbentuk dan terdispersi didalam batubara tersebut.(Hengel *et al.*, 1983). Oksida CaO inilah yang dapat digunakan baik sebagai sumber oksigen maupun senagai katalis yang digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana

Dengan adanya proses *leaching*, pertukaran ion kalsium dan pirolisis maka oksida yang terbentuk lebih seragam dan luas permukaan inti aktif katalis akan semakin luas. Hal ini berarti dengan banyaknya CaO yang terbentuk akan membuat sumber oksigen sebagai reaktan dalam reaksi oksidasi parsial metana akan semakin banyak dan mendorong reaksi kearah pembentukan gas sintesis. Selain itu semakin

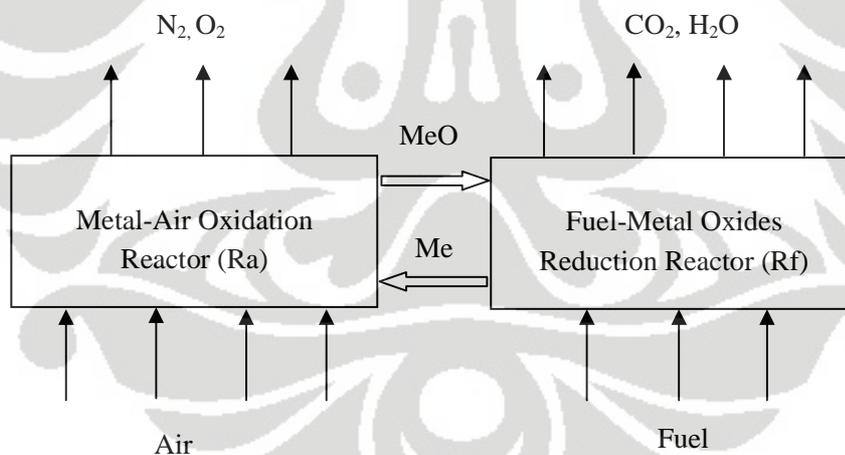
luas permukaan inti aktif katalis maka semakin semakin luas pula permukaan kontak antara reaktan dan katalis sehingga bisa membuat reaksi berjalan lebih cepat.

2.7 Reaksi oksidasi parsial menggunakan metode chemical looping reforming

Konsep oksidasi parsial dengan CLR berasal dari konsep *chemical looping combustion* dimana terjadi reaksi antara bahan bakar (*fuel*) dengan oksigen untuk menghasilkan CO_2 dan H_2O . oksida logam sebagai *oxygen carrier* (OC) yang dihasilkan dari reaksi antara udara dan logam. (zhu dkk, 2005)

2.7.1 Chemical Looping Combustion (CLC)

Chemical Looping Combustion (CLC) adalah suatu teknologi yang berpotensi mengurangi biaya dengan penggunaan CO_2 yang dihasilkan dari proses sehingga tidak ada energi yang hilang dan tidak ada biaya yang berhubungan dengan peralatan separasi gas dan operasi. *Chemical Looping Combustion (CLR)* menggunakan gas sintesis untuk menghasilkan CO_2 dan H_2O .



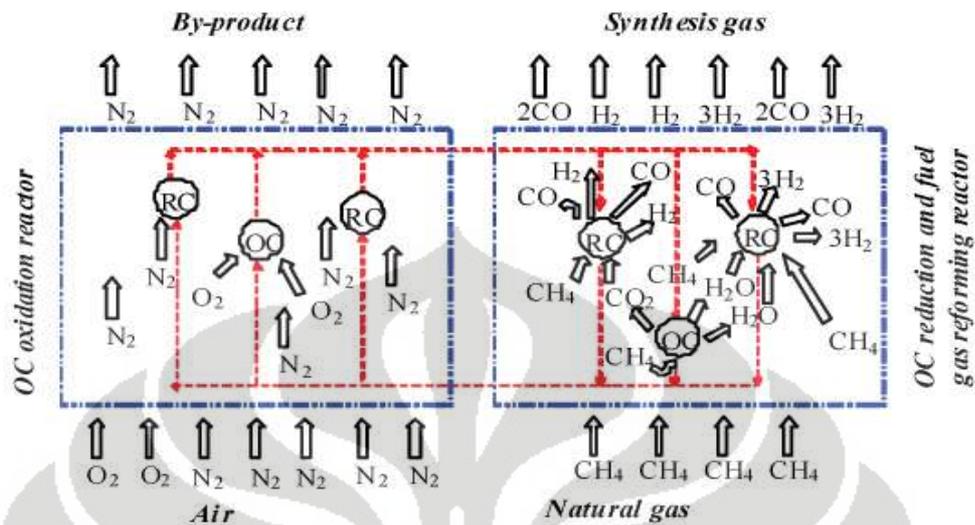
Gambar 2.7 Konsep dan reaksi sistematis pada proses *Chemical Looping Combustion* (zhu et al, 2005)

Pada CLC, oksigen ditransfer dari pembakaran udara ke bahan bakar gas dengan bantuan *oxygen carrier* padat yaitu suatu oksida logam. Sistem terdiri atas dua reaktor yang saling berhubungan yaitu reaktor bahan bakar (Rf) dan reaktor udara (Ra). Mekanisme *Chemical Looping Combustion* dapat dijelaskan sebagai berikut :

- a. Gas bahan bakar (gas alam atau gas sintesa) masuk ke reaktor bahan bakar (Rf) dan dioksidasi oleh *oxygen carrier* untuk menghasilkan CO₂ dan H₂O. Dalam reaktor ini, oksida logam di reduksi menjadi logam/intermediate logam
- b. Hasil reduksi ini kemudian menuju reaktor udara (Ra) dan bereaksi dengan oksigen dari udara menghasilkan N₂ dan O₂. Dalam reaktor ini, logam teroksidasi menjadi oksida logam sebagai *oxygen carrier*
- c. Lalu *oxygen carrier* ini kembali menuju reaktor bahan bakar (Rf) untuk bereaksi lagi dengan gas bakar (gas alam atau gas sintesa). Gas bahan bakar dan udara pembakaran tidak pernah bercampur serta produk dari reaktor bahan bakar (Rf) yaitu CO₂ dan H₂O terpisah dari produk reaktor udara (Ra). Produk H₂O dikondensasi sehingga dihasilkan produk CO₂ murni

2.7.2 *Chemical Looping Reforming (CLR)*

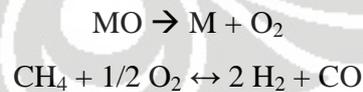
Berdasarkan konsep CLC inilah dikembangkan suatu metode melalui penggantian bahan bakar dengan gas alam (metana) untuk direaksikan dengan oksigen. Metode ini disebut *Chemical Looping Reforming (CLR)* yaitu pengolahan gas alam dengan cara *methane reforming* untuk menghasilkan gas sintesa menggunakan oksida logam sebagai *oxygen carrier*, misalnya CaO, Fe₂O₃, NiO, BaO, CuO, Al₂O₃ dan sebagainya. *Chemical Looping Reforming* menggunakan gas alam untuk menghasilkan gas sintesis. (zhu *et al*, 2005)



Gambar 2.8: Konsep reformer dan reaksi sistematis pada proses *Chemical Looping Reforming*, dimana garis putus-putus warna biru adalah batas dari reaktor dan garis panah warna merah adalah arah *oxygen carrier* (OC) dan pergerakan Reforming Catalyst (RC) (Zhu *et al.*, 2005)

Mekanisme *Chemical Looping Reforming* dapat dijelaskan sebagai berikut:

- Metana masuk melalui reaktor (Rg) yang mengandung oksida logam dari reaktor (Ra) dimana oksida logam akan tereduksi menjadi logam dan O₂
- kemudian metana akan bereaksi dengan oksigen membentuk gas sintesis sesuai reaksi :



- Lalu logam yang terbentuk sebagai *reforming catalyst* (RC) pada reaktor (Rg) akan menuju reaktor (Ra)
- Pada bagian lain udara (mengandung O₂ dan N₂) masuk kedalam reaktor oksida (Ra), dimana udara ini akan mengoksidasi logam yang berasal dari

reaktor (Rg) membentuk oksida logam dan N₂ dimana N₂ yang bersifat inert akan keluar dari reaktor (Ra)



- e. Oksida logam yang dihasilkan dan bertindak sebagai *oxygen carrier* (OC) akan kembali menuju reaktor (Rg) yang akan kembali bereaksi dengan metana membentuk gas sintesa.
- f. Proses ini berlangsung secara terus-menerus

Pada proses CLR dapat juga terbentuk CO₂ dan H₂O namun idealnya dalam kasus ini CO₂ dan H₂O akan bereaksi dengan kelebihan gas alam. Sehingga dalam hal ini, oksida logam juga bertindak sebagai *Reforming Catalyst* (RC) untuk membentuk gas sintesa melalui *CO₂ Reforming* (R2) dan *Steam Reforming* (R3).

Chemical Looping Reforming memiliki keuntungan sebagai berikut : (zhu dkk, 2005)

- Dapat mempertahankan reaksi eksotermik dari *partial oxidation reforming* sehingga diharapkan menghasilkan efisiensi energy yang tinggi.
- Penggunaan udara sebagai oksidator tanpa membutukna biaya yang mahal untuk mendirikan pabrik separasi udara
- Proses perpindahan panas secara langsung terjadi antara gas dan partikel OC/RC yaitu oksida logam sehingga perpindahan panas menjadi lebih efisien.
- Perbandingan H₂ : CO (gas sintesa) mendekati nilai yang ideal yaitu 2:1

Dalam penelitian ini dilakukan pembuatan oksida alkali atau alkali tanah yang dapat digunakan baik sebagai sumber oksigen maupun sebagai katalis dalam proses *Chemical looping reforming* yang selanjutnya dapat diregenerasi sehingga dapat menghemat energi sekaligus memperkecil biaya produksi. Bahan yang bisa dimanfaatkan untuk memenuhi kriteria tersebut diatas adalah oksida alkali atau alkali tanah yang juga berfungsi sebagai inti aktif katalis dan terdapat pada arang batubara hasil dari pirolisis batubara dan pertukaran ion kalsium.

2.8 Analisa Termodinamika untuk oksida logam dan logam

Dalam rangka menilai proses reforming yang baru ini dapat membantu identifikasi dari logam yang sesuai, suatu analisa termodinamika telah dilakukan yang dikhususkan untuk reaksi oksida logam sebagai *oxygen carrier* (OC) dan CH_4 dengan menggunakan data termodinamika Glenn dari NASA. Data termodinamika ini didasarkan pada Al_2O_3 , BaO , CaO , Fe_2O_3 , GeO_2 , MgO , MoO_3 , NbO , Pb_2O_3 yang telah diuji. Dimana semua hasil didasarkan pada satu mol CH_4 sebagai *feed* dan *oxidation potential ratio* (perbandingan potensial oksidasi) digunakan untuk menentukan reaksi stoikiometri secara kuantitatif. Dimana *oxidation potential ratio* (perbandingan potensial oksidasi) adalah perbandingan banyaknya mol *oxygen carrier* (OC) mula-mula dibagi banyaknya OC yang dibutuhkan untuk membentuk satu mol CH_4 . Jika *Oxidation potential ratio* (perbandingan potensial oksidasi) lebih besar dari 1 sehingga dihasilkan keadaan setimbang pada CH_4 , CO_2 , CO , H_2O , dan H_2 dan metal/metal oksida yang digunakan pada produksi gas sintesis. secara umum oksida logam dapat dibagi menjadi tiga kelas yaitu :

- a. Kelas 1 meliputi oksida logam yang hanya kontak dibagian permukaan dan tidak mampu bereaksi dengan CH_4 . Jenis oksida logam ini digunakan untuk proses pirolisis atau *cracking* CH_4 , misalnya Al_2O_3 , BaO , CaO , MgO dan NbO .
- b. Kelas 2 meliputi oksida logam yang bereaksi dengan gas alam dan dapat berfungsi sebagai *oxygen carrier* pada *partial oxidation reforming*, misalnya CuO dan Pb_2O_3 .
- c. Kelas 3 meliputi oksida logam yang berada diantara kelas 1 dan kelas 2. Tetapi jika suhu lebih besar dari 1000 K, oksida logam ini akan mempunyai sifat yang sama dengan kelas 2 yaitu sebagai *oxygen carrier* pada oksidasi parsial metana, misalnya Fe_2O_3 , GeO_2 dan MoO_3 .

Pembentukan karbon yang tinggi terjadi pada suhu rendah dengan potensial oksidasi lebih kecil dari 1. Tetapi jika suhu dinaikkan hingga 1200 K, pembentukan karbon dapat dikurangi kecuali untuk oksida logam kelas 1. Tetapi melalui *chemical looping reforming* sebagai proses reforming yang baru dikembangkan efek pembentukan karbon dapat dihilangkan dengan mengalirkan oksida logam sebagai OC/RC untuk membakar habis karbon yang terbentuk selama siklus udara melalui reaktor yang dikembangkan pada *chemical looping reforming*. (Zhu dkk, 2005)

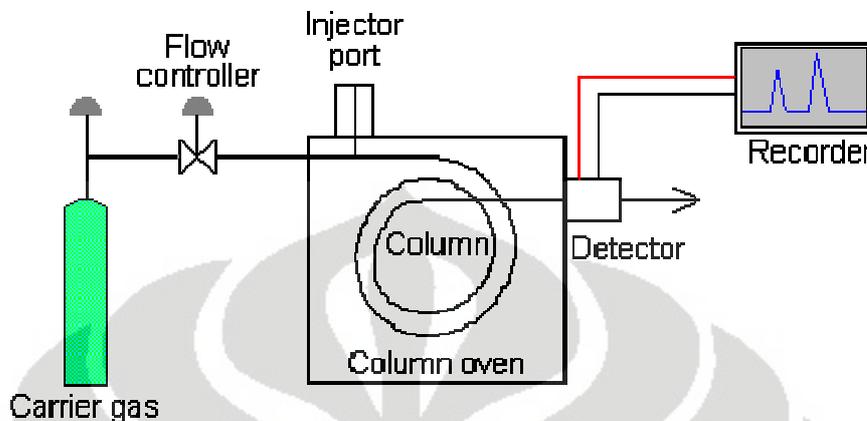
2.9. Gas kromatografi

Kromatografi adalah metode fisika untuk pemisahan, dalam mana komponen-komponen yang akan dipisahkan didistribusikan antara dua fase, salah satunya merupakan lapisan stasioner dengan permukaan yang luas, dan fase yang lain berupa zat alir (*fluid*).

Dalam kromatografi gas, fase Bergeraknya adalah gas dan zat terlarut terpisah sebagai uap. Pemisahan tercapai dengan partisi sampel antara fase gas bergerak dan fase diam berupa cairan dengan titik didih tinggi (tidak mudah menguap) yang terikat pada zat padat penunjangnya.

Cara Kerja Kromatografi Gas, sampel diinjeksikan melalui suatu sampel *injection port* yang temperaturnya dapat diatur, senyawa-senyawa dalam sampel akan menguap dan akan dibawa oleh gas pengemban menuju kolom. zat terlarut akan teradsorpsi pada bagian atas kolom oleh fase diam, kemudian akan merambat masing-masing komponen yang sesuai dengan K_d masing-masing komponen tersebut.

2.9.1 Komponen-komponen Gas Kromatografi



Gambar 2.9 Skema gas kromatografi

Suatu kromatografi yang baik terdiri dari komponen-komponen penting sebagai berikut :

1. Regulator tekanan

Tekanan diatur pada sekitar 1-4 atmosfer, sedangkan aliran diatur 1-1000 liter gas per menit. Katup pengaturan aliran diatur oleh pengatup berbentuk jarum terletak pada bagian bawah panunjuk alir. sebelum kolom, gas pengemban dialirkan dulu pada suatu selinder berisi molekuler sieve untuk menyaring adanya kontaminasi pengotor. Gas pembawa He, N₂, H₂, Ar, umumnya digunakan, tetapi untuk detektor konduktivitas termal, He lebih disukai karena konduktivitas termalnya yang tinggi.

2. Sistem injeksi sampel

Sampel diinjeksikan dengan suatu *macro syringe* melalui suatu septum karte silikon ke dalam kotak logam yang panas. Kotak logam tersebut dipanaskan dengan pemanas listrik. banyaknya sampel berkisar antara 0,5-10 μ l.

3. Kolom kromatografi

terbuat dari tabung yang dibuat berbentuk spiral terbuka. Baja tahan karat digunakan untuk tabung kolom kromatografi bila bekerja pada temperatur

tinggi. Diameter kolom bervariasi dari 1/16 sampai 3/16. Panjang umumnya adalah 2 meter.

4. Detektor

Peka terhadap komponen-komponen yang terpisahkan di dalam kolom serta mengubah kepekaannya menjadi sinyal listrik. Kuat lemahnya sinyal bergantung pada laju alir massa sampel dan bukan pada konsentrasi sampel gas penunjang. Range suatu detektor dinyatakan sebagai sinyal terbesar yang teramati dibagi sinyal terlemah yang masih terdeteksi dan masih memberikan respon yang linier. detektor harus terletak dekat kolom baik untuk menghindarkan kondensi cairan maupun dekomposisi sampel sebelum mencapai detektor. TCD, FID, ECD merupakan detektor-detektor yang umum digunakan, tetapi TCD-lah yang paling populer. Alat ini terdiri atas empat komponen termal sensing yang terbuat dari termistor atau kawat tahanan yang dapat dibuat tetap kencang selama pemanasan. Termistor adalah semikonduktor elektronik yang terbuat dari lelehan oksida suatu logam yang tahanan listriknya bervariasi terhadap temperatur. Detektor ini bermanfaat terutama pada volume sel yang kecil dan tidak ada kontak langsung dengan aliran gas. Perbedaan konduktivitas termal antara gas penunjang dan campuran sampel dengan gas penunjanglah biasanya diukur. Dengan TCD, maka konduktivitas gas pembawa harus cukup berbeda dengan konduktivitas termal komponen sampel.

Tabel 2.2 Jenis-jenis Detektor

Detektor	Tipe	Gas Pembawa	Selektifitas
<i>Flame ionization (FID)</i>	<i>Mass flow</i>	H ₂ dan udara	Semua komponen organik
<i>Thermal conductivity (TCD)</i>	konsentrasi	referensi	Universal
<i>Electron capture (ECD)</i>	konsentrasi	referensi	Halida, nitrat, nitril, peroksida, anhidrad, organologam
<i>Nitrogen-phosphorus</i>	<i>Mass flow</i>	H ₂ dan udara	Nitrogen, fosforus
<i>Flame photometric (FPD)</i>	<i>Mass flow</i>	H ₂ dan udara possibly oksigen	Sulfur, fosforus, tin, boron, arsenik, germanium, selenium, cromium
<i>Photo-ionization (PID)</i>	konsentrasi	Referensi	Alifatik, aromatik, keton, ester, aldehida, amina, heterosiklik, organosulfur, some organologam
<i>Hall electrolytic conductivity</i>	<i>Mass flow</i>	H ₂ , oksigen	Halida, nitrogen, nitrosamina, sulfur

5. Pencatat sinyal

Akurasi suatu kromatogram pada suatu daerah pembacaan ditentukan oleh pemilihan pencatatan sinyal. Kadangkala sinyal perlu diperkuat. Respon melalui sekala penuh haruslah 1 detik. Kepekaan perekaman adalah 10 mV dan berjangkauan dari 1-10 mV. Dalam operasional saluran langsung dua elektrometer dibangun menjadi satuan sinyal.



BAB 3

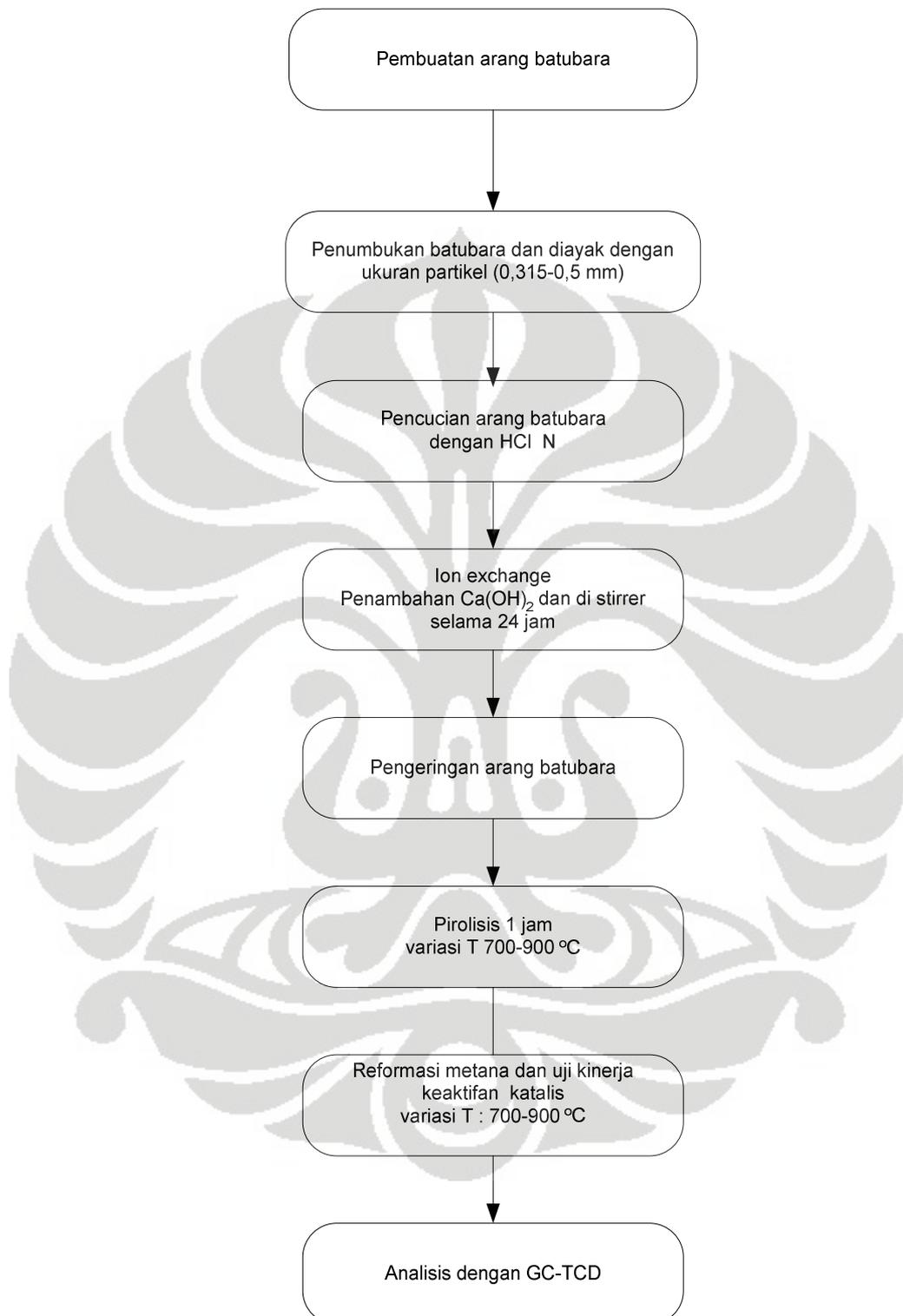
METODE PENELITIAN

Penelitian ini dilakukan mengikuti tahapan pembuatan CaO dalam batubara sebagai sumber oksigen dan katalis dalam produksi gas sintesis dengan berbahan dasar batubara berkalsium dan dilakukan uji kinerja CaO tersebut dalam reaktor unggun tetap dengan variasi suhu sebesar 700-900 °C.

Pada bab ini akan dibahas diagram alir proses, peralatan dan bahan yang digunakan, variabel penelitian dan prosedur penelitian. Penelitian dilakukan di laboratorium Rekayasa Reaksi Kimia dan Konversi Gas Alam, Departemen Teknik Kimia Fakultas Teknik, Universitas Indonesia.

3.1 Tahapan penelitian

Alur penelitian ini dilakukan dengan persiapan bahan dasar batubara terlebih dahulu yaitu dengan melakukan penumbukan dan *sizing* agar ukuran partikel yang diperoleh seragam, selanjutnya batu bara tersebut mengalami dengan pertukaran ion kalsium, pirolisis dan pengujian aktivasi katalis dapat dilihat pada gambar berikut :



Gambar 3.1 Diagram tahapan Penelitian

3.2. Prosedur penelitian

3.2.1 Persiapan alat dan bahan dasar

Adapun alat-alat yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

1. Tabung gas N₂
2. Tabung gas NH₄
3. *Fix Bed Reactor*
4. Seperangkat alat *furnace*
5. Termokopel
6. *Water Trap*
7. Timbangan
8. Pengontrol Temperatur
9. GC TCD

Bahan-bahan yang digunakan antara lain :

1. Batubara
2. HCl
3. Ca(OH)₂
4. *Aquadest*
5. Gas N₂
6. Gas NH₄

3.2.2 Peralatan Uji

a. Reaktor gas sintesis

Alat ini merupakan alat utama dalam pengujian. alat ini terdiri dari reaktor dan trap. selain itu juga dilengkapi dengan *flowmeter*, *flowcontroller* dan termokopel.



Gambar 3.2. Rangkaian alat pembuatan Gas Sintesis

b. Reaktor

Merupakan tempat berlangsungnya reaksi. disinilah reaksi antara metana dengan oksigen terjadi, yang akan menghasilkan CO dan H₂ yang disebut gas sintesis. reaktor ini terbuat dari kuarsa dengan panjang 29,5 cm dan diameter 0,8 cm untuk memberikan panas kedalam reaktor digunakan *furnace* sekaligus merupakan sumber energi yang akan digunakan reaktan untuk dapat bereaksi.

c. Trap

Tabung dalam sebuah kolom yang diisi dengan es, bertujuan untuk mengkondensasikan uap (*steam*) menjadi air. hal ini berguna agar uap air yang terbentuk ketika reaksi tidak masuk kedalam kromatografi gas. masuknya air kedalam kromatografi gas dapat mengakibatkan kerusakan.

d. Kromatografi gas

Berupa kolom absorbs yang berisi kolom karbon aktif yang dapat mendeteksi komponen-komponen gas yang dihasilkan dalam proses.

Karbon aktif digunakan untuk memisahkan oksigen, metana, hydrogen, karbonmonoksida, CO₂ dan air. kromatografi gas diatur pada suhu injeksi 130°C, suhu detector 100°C dan suhu kolom 100°C. untuk menampilkan apa yang telah direkam kedalam kromatografi gas, maka kromatografi gas dilengkapi dengan digital elektronik integrator yang berfungsi menampilkan peak keluaran dari masing-masing gas yang dihasilkan dalam reaksi. argon digunakan sebagai gas pembawa (*carrier gas*).



Gambar 3.3 Kromatografi gas jenis TCD

3.2.3 Pembuatan katalis dengan pertukaran ion kalsium

a. Pembuatan arang-CaO

Bongkahan batubara yang berasal dari pulau Kalimantan dihaluskan dan di ayak dengan tujuan agar diperoleh ukuran partikel batubara yang seragam yaitu antara 0,315 – 0,5 mm. Batu bara yang telah memiliki ukuran yang seragam selanjutnya di rendam di dalam HCl 2 N dengan tujuan untuk melarutkan mineral-mineral dan zat-zat *volatile* yang terkandung didalam batubara, selanjutnya batubara tersebut di saring dan dicuci dengan menggunakan air demin untuk menurunkan kandungan asam yang tersisa.

Batubara yang telah bebas dari mineral selanjutnya dipertukarkan ionnya dengan ion kalsium. Untuk membuat katalis arang batubara berkalsium, sebanyak 20 g batubara yang telah dicuci dengan asam klorida 2 N di aduk dengan menggunakan pengaduk selama 24 jam dengan 10 g kalsium hidroksida Ca(OH)_2 dalam 1000 ml *aquadest*. batubara yang telah bertukar ion tersebut selanjutnya disaring dengan menggunakan corong *Buchner* dan dikeringkan dalam oven dengan suhu 110 °C selama 3 jam.

Katalis arang batubara yang telah siap selanjutnya di pirolisis pada variasi suhu 700-900 °C selama 1 jam dalam reaktor dengan dialiri gas N_2 dan di uji kinerjanya pada proses reformasi metana menggunakan reaksi oksidasi parsial metana.

b. Uji Kinerja

Sebanyak 2 gram batubara yang telah dihaluskan dan diayak dimasukkan ke dalam reaktor unggun tetap yang terbuat dari bahan kuarsa. Posisi batubara dalam reaktor diatur pada posisi tertentu dengan bantuan tahanan dari *quartzwool* pada dasar reaktor. Termokopel dipasang didalam reaktor untuk memonitor suhu aktual yang berada didalam reaktor yang tertutup rapat dengan penutupnya yang terbuat dari silikon

Reaktor unggun tetap yang telah siap di pasang di dalam sebuah *furnace* yang dilengkapi pemanas dan bisa diatur hingga suhu 1000 °C. Penelitian ini dilakukan dengan kondisi operasi pada tekanan atmosfer dengan variasi temperatur reaksi mulai 700 sampai 900 °C.

Pengujian kinerja katalis arang batubara dilakukan dengan pengaliran umpan campuran metana dan nitrogen (10 % v/v) pada variasi temperatur yang telah ditentukan selama sekitar 4 jam. Tujuan dari pengujian ini adalah untuk mengetahui keaktifan arang batubara dalam reaksi oksidasi metana dengan mengamati komposisi dari gas H_2 , CO , CO_2 dan CH_4 . Analisa gas produk hasil reaksi dilakukan dengan

menggunakan gas kromatograph TCD dengan pengambilan sampel yang dilakukan setiap 15 menit.

3.3. Pengambilan Data

3.3.1. Analisis proksimat arang batubara

Karakterisasi bahan baku batubara dilakukan dengan analisis proksimat. Tujuan dilakukannya analisis ini adalah untuk mengetahui komposisi yang terkandung dalam batubara lignit yang akan digunakan dalam penelitian. Sehingga dapat memperkirakan berapa banyak kandungan yang akan terbuang pada saat preparasi pencucian menggunakan larutan HCl maupun pada saat proses pirolisis.

3.3.2. Pengukuran luas permukaan

Luas permukaan diukur dengan alat pengukur luas permukaan bermerk *Quadrasorb* terhadap arang-Ca dengan metode BET. Analisa BET dilakukan untuk mengetahui luas permukaan dari CaO yang berhasil terbentuk dalam arang batubara, semakin besar luas permukaan yang diperoleh diharapkan kontak antara reaktan dan CaO sebagai sumber oksigen juga akan baik sehingga reaksi akan menghasilkan produk yang sesuai dengan yang diharapkan.

3.3.3. Pengukuran kinerja katalis, komposisi gas keluaran dan rasio H₂/CO

Reaksi oksidasi parsial metana dalam penelitian ini berkaitan dengan 4 macam gas yaitu H₂, CO, CH₄ dan CO₂ seperti yang telah dijelaskan pada bab 2. Analisis terhadap gas keluaran reaktor dengan khromatograph dilakukan terhadap komposisi keempat gas tersebut. Pengukuran dilakukan setiap 15 menit sekali selama 180 menit. Dari data yang diperoleh dapat diketahui komposisi H₂, CO, CH₄ dan CO₂. Adapun variabel-variabel yang digunakan dalam penelitian ini adalah :

- Suhu Pirolisa

Suhu pirolisa yang digunakan dalam penelitian ini divariasikan menjadi tiga variasi suhu yaitu 700, 800 dan 900 °C, hal ini dilakukan untuk mengetahui pengaruh variable suhu terhadap CaO yang yang terbentuk.

- Suhu reaksi

Seperti halnya suhu pirolisis suhu reaksi yang digunakan dalam penelitian ini juga divariasikan menjadi tiga variasi suhu yaitu 700, 800 dan 900 °C untuk mengetahui pengaruh suhu tersebut terhadap produk gas sintesis yang diperoleh

- Laju alir masuk CH₂

Laju alir umpan metana yang masuk ke dalam reaktan adalah tetap untuk setiap percobaan yang dilakukan yaitu sekitar, 39,1134 mk/det

- *Retention time*

Data *retention time* atau waktu retensi diperoleh dari analisa GC yang direkam oleh *integrator*, data waktu retensi ini nilainya unik untuk setiap komponen gas yang dianalisa, sehingga besarnya waktu retensi ini digunakan untuk mengidentifikasi komponen gas apa saja yang dihasilkan dalam percobaan.

- *Peak area*

Peak area diperoleh selama percobaan melalui *integrator* yang dihubungkan terhadap GC, data ini lah yang berikutnya akan diolah untuk mendapatkan komposisi gas produk yang dihasilkan

BAB 4

HASIL DAN PEMBAHASAN

Pada bab ini akan dibahas tentang mekanisme terjadinya reaksi oksidasi parsial metana dalam proses *chemical looping reforming* dan hasil uji kinerja terhadap katalis batubara yang telah mengandung CaO sebagai sumber O₂ yang digunakan dalam reaksi tersebut untuk memperoleh gas sintesis dengan rasio H₂/CO sebesar 2. Pada penelitian ini dilakukan preparasi terhadap batubara lignit dengan melalui proses pertukaran ion Ca dan pirolisis pada 3 variasi suhu yaitu 700, 800 dan 900 °C dengan tujuan untuk mencapatakan *metal oxide* (CaO) sebagai sumber O₂. selanjutnya CaO yang telah terbentuk diuji kinerjanya melalui reaksi oksidasi parsial metana dengan variasi suhu reaksi yaitu 700, 800 dan 900 °C untuk menghasilkan gas sintesis.

4.1. Mekanisme *chemical looping reforming*

Mekanisme reaksi diawali dengan mengalirnya gas nitrogen ke dalam reaktor yang telah berisi batubara hasil pertukaran dengan ion kalsium. Reaktor yang telah berisi batubara berkalsium dan dialiri gas nitrogen kemudian dipanaskan dengan menggunakan *furnace* yang telah dirancang sedemikian rupa pada tiga variasi suhu yang dilakukan yaitu 700, 800 dan 900 °C. pada proses pirolisa ini diharapkan kandungan Ca yang terikat pada gugus karboksilat batubara terputus menjadi *metal okside* (CaO). Proses pirolisa ini dilakukan selama 1 jam dan selanjutnya aliran gas diganti dengan aliran gas umpan campuran 10% CH₄ dan N₂. Pada proses selanjutnya batubara yang telah mengandung oksida logam CaO direaksikan bersama gas metana selama 3 jam dengan 3 variasi suhu yaitu 700, 800 dan 900 °C, produk gas yang dihasilkan selanjutnya dianalisa menggunakan GC TCD setiap rentang waktu 15 menit. Pada tahap proses ini reaksi yang diharapkan terjadi adalah reaksi oksidasi parsial metana yaitu reaksi antara metana dan O₂ yang terkandung di dalam oksida logam CaO sebagai berikut :

CPO (*catalytic partial oxidation*)



Reaksi ini dapat diaplikasikan dalam proses *chemical looping reforming* untuk pembuatan gas sintesis. Dengan dilakukannya metode *chemical looping reforming* ini diharapkan :

- a. Dapat mempertahankan reaksi eksotermik dari *parsial oxidation reforming* sehingga diharapkan dapat menghasilkan efisiensi energi yang tinggi
- b. Penggunaan udara sebagai oksidator tanpa membutuhkan biaya mahal untuk mendirikan pabrik separasi udara
- c. Proses perpindahan panas secara langsung terjadi selama gas dan partikel OC/RC yaitu oksida logam sehingga perpindahan panas terjadi secara efisien
- d. Perbandingan $\text{H}_2:\text{CO}$ mendekati nilai ideal yaitu 2:1

4.2 Analisis Batubara

Pada prosesnya penelitian ini dilakukan analisa terhadap batubara baik sebelum dan sesudah melewati proses preparasi pembentukan oksida logam CaO, hal ini dilakukan dengan tujuan agar dapat mengetahui seberapa banyak oksida logam yang terbentuk selama proses preparasi.

4.2.1. Analisis proksimat batubara

Karakterisasi bahan baku batubara dilakukan dengan analisis proksimat. Analisis proksimat ini dilakukan di PT.Geoservices, Analisis proksimat dilakukan di PT.Geoservices, LTD. Dari analisis ini akan diperoleh data tentang persentase berat dari abu, cairan, zat-zat *volatile* dan karbon seperti tabel berikut :

Tabel 4.1 Proximate analysis

Parameter	Kandungan (%)
<i>Total Moisture</i>	31,57
<i>Inherent Moisture</i>	16,25
<i>Ash</i>	7,51
<i>Volatile matters</i>	36,73
<i>Fixed Carbon</i>	39,51
<i>Total sulphur</i>	1,03
<i>Gross caloric value</i>	5423 kcal/kg

Dilakukan di : Geoservice, LTD

Hasil analisis menunjukkan jumlah cairan dan zat-zat *volatile* yang akan teruapkan selama pirolisis. Dari data tersebut terlihat bahwa *fixed carbon* yang terkandung dalam batubara sebesar 39,51 %. Sehingga lebih banyak mengandung *Volatile matters*, *moisture*, sulfur, beberapa mineral dan ash sehingga kandungan tersebut adalah kandungan yang diharapkan akan terbuang pada proses pencucian batubara dengan menggunakan larutan HCl dan preparasi katalis. Dengan hilangnya sebagian besar kandungan dalam batubara dalam batubara berarti semakin besar pula pori-pori batubara yang akan terbuka sehingga besar kemungkinan untuk menambahkan kation kalsium kedalam batubara untuk dipirolisis menjadi CaO. Batubara yang terdapat di Indonesia sebenarnya sebagian besar merupakan batubara lignit dan *sub bituminous*, akan tetapi batubara yang dipilih pada penelitian ini adalah batubara lignit dengan alasan karena batubara lignit lebih banyak mengandung *volatile matters* dan mineral yang akan terlarut saat dilakukan pencucian dengan menggunakan HCl.

4.2.2. Analisis X Ray Fluorences (X-RF) arang batubara

Jumlah oksida logam CaO yang terbentuk pada proses pirolisa dapat diketahui melalui analisa X-RF yang dilakukan di Puslabfor Mabes Polri. Dari hasil analisis tersebut dapat diperoleh data tentang konsentrasi oksida logam CaO yang terbentuk selama proses pirolisa pada tiga variasi suhu yang dilakukan yaitu 700, 800 dan 900 °C sebagai berikut :

Tabel 4.2. Analisis X-RF arang batubara

Suhu Pirolisa (°C)	Sampel awal	Konsentrasi CaO
700	33,8 %	28,084 %
800	34,4 %	28,982 %
900	34,4 %	28,972 %

Dilakukan di: Puslabfor Mabes Polri

Dalam analisis ini, sampel yang digunakan untuk diuji menggunakan analisis XRF adalah sebanyak 0,5 gram pada setiap variasi suhu pirolisa. sebagian besar dari 0,5 gram sampel yang dianalisa merupakan pengotor, sehingga jumlah sampel awal yang digunakan untuk perhitungan konsentrasi CaO hanya sebagian dari jumlah sampel total untuk setiap variasi suhu pirolisis yaitu :

- sebanyak 33,8% untuk suhu pirolisis 700°C yaitu sekitar 0,169 gram sampel yang diperhitungkan untuk mengetahui komposisi CaO dalam sampel batubara. Pada sampel ini diperoleh jumlah CaO sebanyak 28,089% yaitu sekitar 0,047 gram CaO dalam 0,5 gram sampel. Hal ini berarti bahwa apabila sampel batubara yang digunakan dalam reaksi sebanyak 2 gram maka jumlah kalsium oksida yang terkandung didalamnya adalah sebanyak 0,188 gram
- pada temperatur pirolisis 800 °C sampel awal yang digunakan untuk memperhitungkan jumlah CaO adalah sebanyak 34,4%, yaitu sama dengan 0,172 gram sampel batubara. Dari hasil analisis yang dilakukan, diperoleh kalsium oksida sebanyak 28,982 % atau sebanyak 0,0498 gram CaO dalam 0,5 gram sampel. Maka dengan kata lain bahwa terkandung sebanyak 0,199 gram kalsium oksida dalam 2 gram sampel batubara yang digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana
- sedangkan pada suhu pirolisis 900 °C kalsium oksida yang terbentuk sebanyak 0,0498 gram dari 34,4 % sampel awal yang diperhitungkan dalam analisis.

Hal ini berarti jumlah kalsium oksida yang terbentuk dari 2 gram sampel batubara adalah sebanyak 0,1993 gram.

Kandungan CaO dalam batubara ini diperlukan untuk mengetahui seberapa banyak kandungan O₂ yang tersedia dalam katalis batubara untuk digunakan dalam reaksi parsial oksidasi metana. Dari hasil analisis menunjukkan tidak ada perbedaan yang signifikan dari pembentukan CaO dengan ketiga variasi suhu pirolisis yang dilakukan. Maka dapat disimpulkan perbedaan ketiga suhu tersebut tidak menghasilkan perbedaan yang signifikan pada CaO yang terbentuk dalam proses pirolisis.

4.2.3. Analisis BET

Luas permukaan diukur terhadap arang-CaO dengan metode BET. Analisis BET dilakukan di Lemigas dengan hasil luas permukaan CaO yang diperoleh adalah sebesar 22,04 m²/g . apabila sampel yang digunakan dalam percobaan ini sebanyak 2 gram, maka luas permukaan yang terkandung adalah sebesar 44, 08 m²/g

4.3. Reaksi oksidasi parsial metana

Parsial oksidasi metana adalah suatu proses eksotermik dan secara teoritis memproduksi gas sintesis dengan rasio H₂/CO = 2 seperti yang diinginkan pada proses *downstream* misalnya proses *fischer-tropsch*. Beberapa penelitian terhadap analisa ekonomi pada metana reforming dengan cara oksidasi parsial mengindikasikan bahwa energi yang diperlukan adalah 10-15% lebih sedikit dan modal investasi juga dapat dikurangi sampai 25-30 %.(Zhang *et al*, 2000)

Pada penelitian ini digunakan sebanyak 2 gram sampel batubara yang telah dipirolisis yang berarti telah mengandung CaO sebagai sumber oksigen yang digunakan pada reaksi oksidasi parsial metana. Sampel batubara diletakkan sedemikian rupa di dalam reaktor yang terbuat dari bahan kuarsa dan telah dirangkai di dalam sebuah *furnace* kemudian direaksikan dengan campuran gas metana 10 %

dengan laju alir konstan sebesar 39, 11 ml/menit pada suhu bervariasi mulai dari 700-900 °C.

4.3.1 Reaksi yang mungkin terjadi

a. *methane cracking*

reaksi *methane cracking* atau perengkahan metana mungkin terjadi dalam reaksi ini dengan reaksi :



Reaksi perengkahan metana ini mungkin terjadi pada kondisi suplai oksigen yang rendah yaitu di perkirakan pada proses reaksi yang menggunakan sampel arang batubara hasil pirolisis dengan suhu yang rendah, karena suhu pirolisis yang rendah tersebut tidak cukup membuka pori-pori batubara menjadi terbuka lebih lebar sehingga kontak CH_4 dan O_2 menjadi terhambat.

b. reaksi oksidasi parsial metana

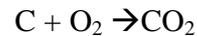
selain reaksi *methane cracking*, reaksi yang mungkin juga terjadi pada proses ini adalah reaksi oksidasi parsial metana sebagai berikut :



Reaksi ini membutuhkan suhu reaksi yang tinggi (>1400 K) untuk mencegah terbentuknya karbon deposisi yang dapat mengganggu reaksi (Rostrup, 1993). Hal ini berarti bahwa karbon deposisi mungkin dapat terjadi apabila suhu reaksi yang digunakan rendah.

c. reaksi pembentukan CO_2

reaksi selanjutnya yang mungkin terjadi adalah reaksi pembentukan CO_2 . Reaksi ini mungkin terjadi apabila terdapat deposisi karbon yang selanjutnya bereaksi dengan O_2 dari CaO seperti reaksi berikut :



Dengan adanya kandungan CO₂ yang terbentuk dan didukung dengan adanya faktor suhu reaksi maka kandungan CO₂ ini dapat mendorong bergesernya reaksi *water gas shift* ke arah pembentukan gas CO sebagai salah satu produk gas dalam penelitian ini.

d. reaksi pembentukan CO

selain kemungkinan terbentuknya CO₂, reaksi antara C dan O₂ juga memungkinkan terjadinya reaksi pembentukan gas CO sebagai berikut :



Dengan adanya reaksi pembentukan gas CO ini dapat menambah produksi gas CO dalam aliran produk dan mengurangi komposisi gas H₂ sebagai gas sintesis.

e. reaksi *water gas shift*

reaksi *water gas shift* ini dapat diidentifikasi dengan adanya produk gas CO₂ dan H₂O dalam aliran produk. Perkiraan mekanisme terjadinya reaksi ini adalah diawali dengan adanya pembentukan karbon (C) akibat adanya reaksi perengkahan atau oksidasi parsial metana pada suhu rendah, dengan adanya karbon yang terbentuk maka selanjutnya diperkirakan akan terjadi reaksi yaitu :



H₂ sebagai produk dari reaksi perengkahan metana dan CO₂ yang terbentuk dari reaksi diatas akan mendorong bergesernya reaksi *water gas shift* ke arah pembentukan CO sebagai berikut :

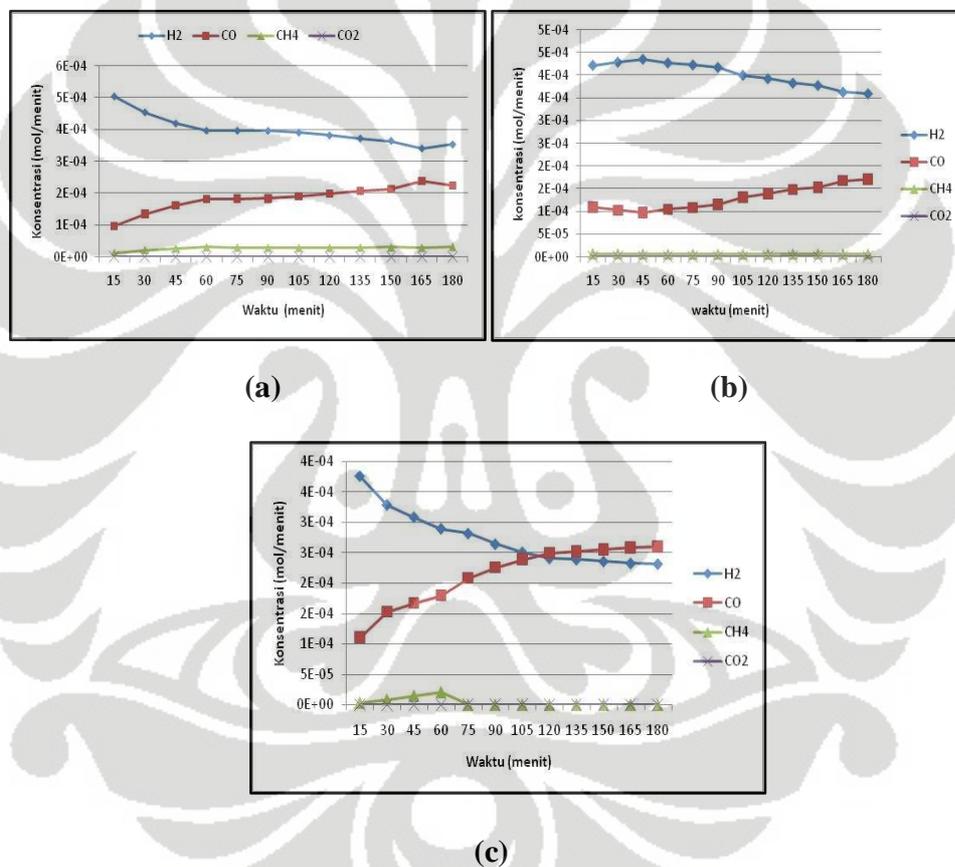


Sehingga peristiwa ini dapat membuat komposisi gas H_2 semakin bertambah dan komposisi H_2 semakin menurun.

Dari penelitian yang telah dilakukan proses reformasi metana terhadap batubara yang mengandung kalsium oksida (CaO) maka diperoleh hasil sebagai berikut :

4.3.2 Pengujian sampel batubara dengan suhu pirolisa 700 °C

Pada suhu pirolisa 700 °C diperoleh hasil komposisi gas produk sebagai berikut :



Gambar 4.1: Profil konsentrasi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 700 °C dengan variasi suhu reaksi (a. Tr : 700 °C; b. Tr : 800 °C; Tr : 900 °C)

a. Profil Komposisi untuk suhu reaksi 700 °C

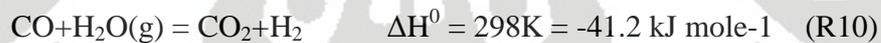
Pada grafik profil konsentrasi produk dengan suhu reaksi 700°C terlihat bahwa konsentrasi gas H_2 menurun terhadap waktu reaksi mulai dari $5,05 \times 10^{-4}$ mol/menit hingga mencapai $3,54 \times 10^{-4}$ mol/menit dan bertolak belakang dengan

komposisi gas CO yang semakin meningkat terhadap waktu reaksi mulai dari $9,65 \times 10^{-5}$ mol/menit hingga $2,237 \times 10^{-4}$ mol/menit. Adapun penurunan komposisi gas H₂ dan kenaikan komposisi gas CO ini disebabkan oleh :

- Kemungkinan terjadinya reaksi *methane cracking* yang menghasilkan karbon pada proses reformasi metana yang dilakukan. hal ini didasarkan pada pernyataan Sun dalam penelitiannya (Sun *et al*, 2005) bahwa reaksi *methane cracking* dengan menggunakan batubara sebagai katalis support dapat terjadi pada rentang suhu 700 - 1000 °C. seperti yang telah diketahui bahwa pembentukan karbon yang terjadi pada proses *methane cracking* adalah sebagai berikut:



Dengan adanya pembentukan karbon pada proses reformasi metana ini dapat memicu reaksi antara C dengan O₂ yang terdapat dalam CaO membentuk CO₂ yang selanjutnya H₂ yang dihasilkan dari *methane cracking* dan CO₂ yang terbentuk dapat memicu pula terjadinya reaksi *water gas shift* sebagai berikut:



karena berdasarkan penelitiannya Zhang (Zhang *et al*, 2005) menyatakan bahwa pergeseran kesetimbangan kearah pembentukan CO₂ pada *water gas shift reaction* baru akan terjadi pada suhu diatas 1200 °C sehingga dapat disimpulkan bahwa pada suhu reaksi di bawah 1200°C pergeseran reaksi *water gas shift* bergeser kearah pembentukan CO maka hal ini yang membuat profil konsentrasi pada suhu reaksi 700 °C menurun dengan bertambahnya waktu reaksi.

- Perhitungan termodinamika yang dilakukan oleh Zhang *et al* menunjukkan bahwa pengenceran reaktan oleh gas *inert* dapat meningkatkan hasil produk. Hal ini didukung oleh tingginya konversi CH₄ dan H₂, namun selektivitas CO

ditemukan di banyak studi laboratorium dan dalam literatur apabila reaktan yang digunakan diencerkan dengan menggunakan oleh gas *inert* (N_2 atau HE) (Zhang *et al*, 2005)

b. Profil Komposisi untuk suhu reaksi 800 °C

Pada profil konsentrasi produk gas sintesis dengan suhu reaksi yang dilakukan sebesar 800°C dapat terlihat adanya kemiripan tren, yaitu terjadinya penurunan profil konsentrasi gas H_2 terhadap waktu reaksi mulai dari $4,22 \times 10^{-4}$ mol/menit sampai $3,601 \times 10^{-4}$ mol/menit serta kenaikan profil gas CO terhadap waktu reaksi mulai dari $1,097 \times 10^{-4}$ mol/menit sampai dengan $1,708 \times 10^{-4}$ mol/menit sedangkan komposisi gas CO_2 dan CH_4 relatif konstan terhadap waktu reaksi. apabila grafik profil komposisi dengan suhu reaksi 800°C ini di bandingkan dengan hasil yang diperoleh pada 700°C, maka dapat di simpulkan bahwa pada suhu reaksi 800 °C penurunan komposisi gas H_2 dan kenaikan komposisi CO pada suhu 800 °C lebih sedikit dibandingkan dengan pada suhu 700°C. hal ini dapat dijelaskan karena pada suhu reaksi yang lebih tinggi (800°C) dapat membuka pori arang batubara menjadi lebih lebar sehingga kontak antara gas metana dan CaO berlangsung lebih baik.

Penurunan komposisi gas H_2 dan kenaikan gas CO dalam reaksi dengan suhu 800 °C ini diperkirakan karena terbentuknya karbon deposisi. karbon deposisi yang terbentuk pada reaksi *methane cracking*. Hal ini dijelaskan oleh zhu at al dalam penelitiannya yang mengindikasikan bahwa deposisi karbon dapat terjadi pada proses reformasi metana yaitu pada suhu diatas suhu 800 °C (Zhu *et al*, 2005) selanjutnya karbon yang terbentuk tersebut dapat bereaksi dengan O_2 yang terkandung dalam CaO membentuk CO_2 , dan seperti yang telah di jelaskan pada kondisi suhu reaksi 700 °C, bahwa CO_2 dan H_2 yang terbentuk terus menerus dapat mendorong kesetimbangan reaksi *water gas shift* ke arah pembentukkan gas CO dan hal ini yang membuat grafik komposisi H_2 pada suhu reaksi 800°C semakin menurun terhadap waktu reaksi. Selain itu, kenaikan komposisi gas CO dalam penelitian ini juga disebabkan oleh campuran gas nitrogen dalam reaktan yang dapat meningkatkan

selektivitas produksi gas CO sebagaimana yang telah dijelaskan pada pembahasan grafik profil komposisi pada suhu reaksi 700 °C

c. Profil Komposisi untuk Suhu Reaksi 900°C

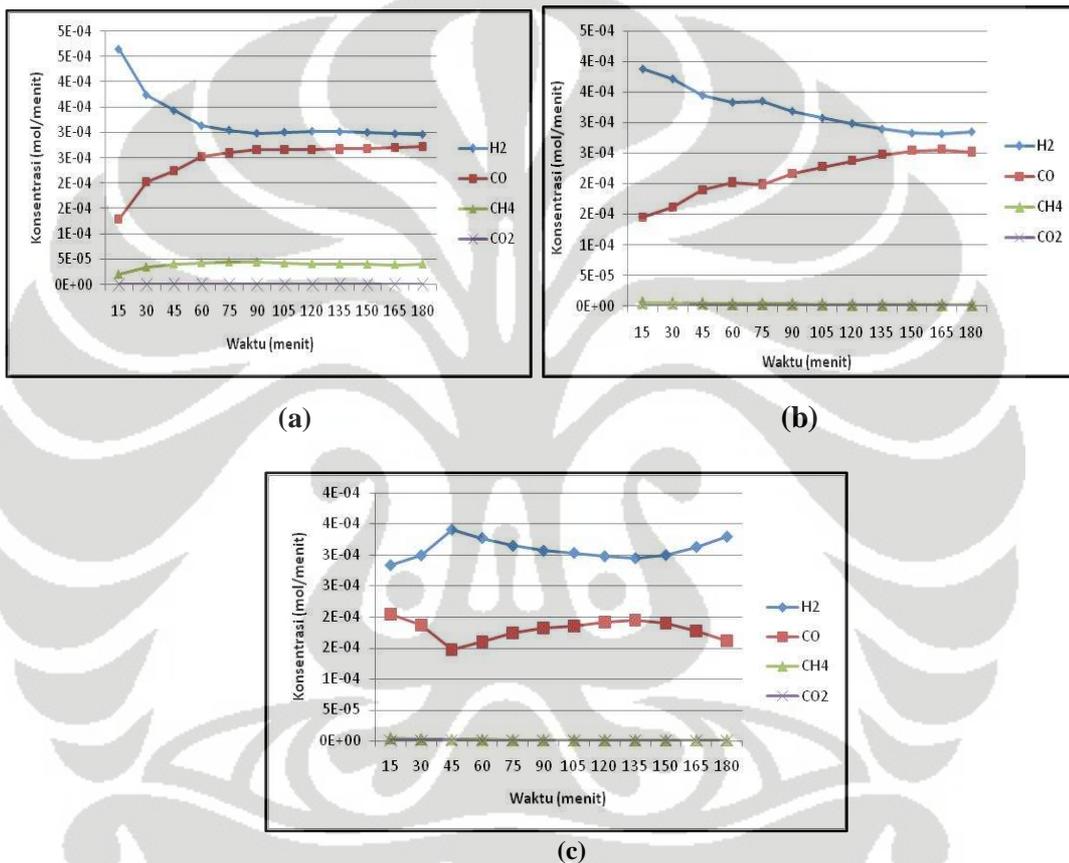
Pada grafik profil komposisi gas sintesis pada suhu reaksi 900 °C terlihat bahwa penurunan komposisi gas H₂ dan Kenaikan komposisi gas CO terjadi paling cepat dibandingkan suhu reaksi 700 dan 800 °C. Adapun perubahan komposisi H₂ mulai dari $3,76 \times 10^{-4}$ mol/menit sampai $2,31 \times 10^{-4}$ mol/menit sedangkan kenaikan gas CO terjadi pada rentang $1,103 \times 10^{-4}$ mol/menit sampai $2,608 \times 10^{-4}$ mol/menit serta profil gas CO₂ dan CH₄ memiliki tren yang sama dengan kedua grafik sebelumnya yaitu relatif konstan terhadap waktu reaksi. Berdasarkan grafik secara keseluruhan, pada suhu reaksi 900°C ini terlihat bahwa penurunan gas H₂ dan CO terjadi paling cepat dibandingkan dengan kedua grafik sebelumnya, namun komposisi gas yang dihasilkan lebih rendah dibandingkan komposisi gas yang diperoleh pada suhu 700 dan 800 °C. hal ini dapat terjadi karena:

- Terbentuknya deposisi karbon yang selanjutnya dapat memicu kenaikan komposisi gas CO seperti yang telah dijelaskan pada sub bab 4.3.1
- Campuran 10% *methane* dan nitrogen sebagai reaktan dalam penelitian ini dapat membuat selektivitas pembentukan gas CO menjadi tinggi seperti yang telah dijelaskan pada bahasan hasil penelitian pada suhu 700 dan 800 °C.

4.3.3. Perbandingan profil konsentrasi produk gas sintesis pada suhu pirolisis 800 dan 900°C terhadap suhu pirolisis 700 °C.

a. Profil komposisi produk gas sintesis pada suhu pirolisis 800 °C

Pada suhu reaksi 800 °C profil komposisi produk gas sintesis yang dihasilkan adalah sebagai berikut :

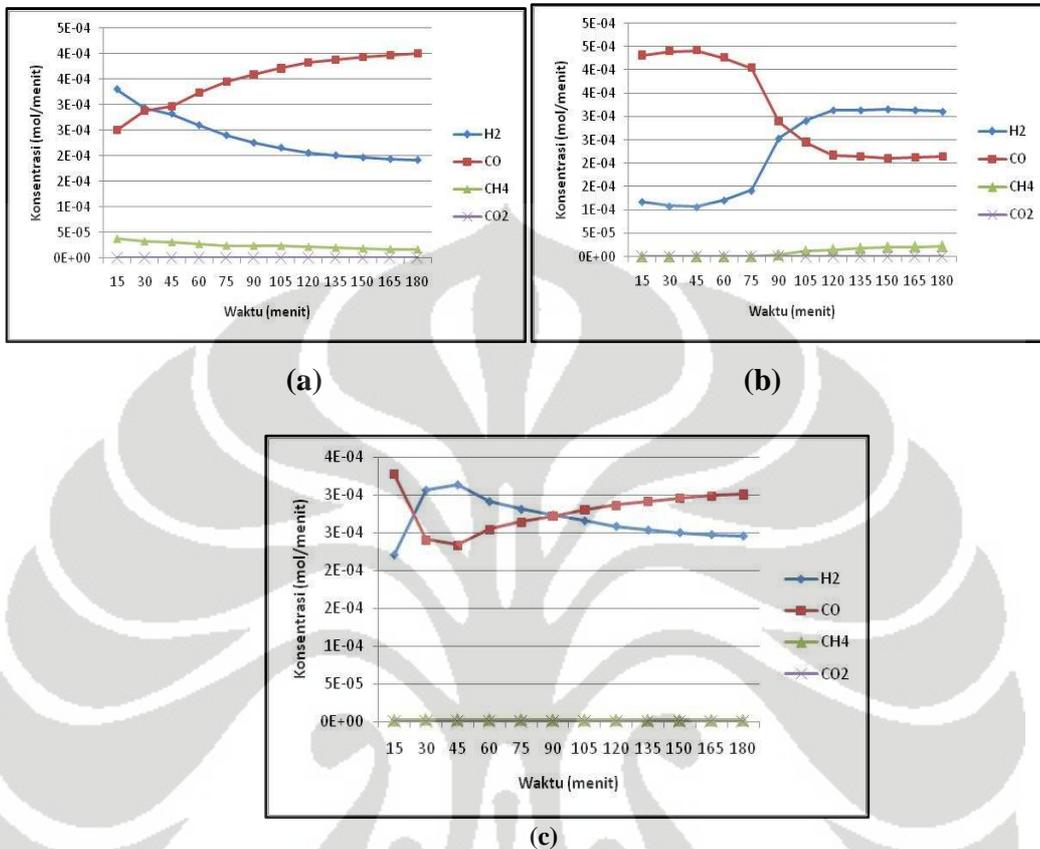


Gambar 4.2: Profil Konsentrasi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisis 800 °C dengan variasi suhu reaksi (a. Tr : 700 °C; b. Tr : 800 °C; Tr : 900 °C)

Gambar 3.4 tersebut menunjukkan tentang profil perubahan konsentrasi produk reformasi metana pada suhu pirolisis 800°C dan variasi suhu reaksi 700, 800 dan 900 °C. berdasarkan gambar tersebut secara keseluruhan terlihat bahwa pada semua variasi suhu reaksi memberikan tren grafik yang sama yaitu menurunnya konsentrasi gas H₂ terhadap waktu, meningkatnya konsentrasi gas CO terhadap waktu dan konsentrasi gas CO₂ serta H₂O yang relatif konstan. Apabila profil konsentrasi ini

dibandingkan dengan profil konsentrasi pada suhu pirolisis 700 °C maka terlihat bahwa pada kondisi suhu pirolisis 800°C di peroleh konsentrasi H₂ dan CO yang lebih rendah pada awal berlangsungnya reaksi yaitu sekitar $2-3 \times 10^{-4}$ mol/menit untuk konsentrasi H₂ dan sekitar $1,45 \times 10^{-4} - 2,5 \times 10^{-4}$ mol/menit untuk konsentrasi CO. pada profil konsentrasi produk dengan kondisi suhu pirolisis 800 °C ini menunjukkan penurunan konsentrasi H₂ dan kenaikan konsentrasi CO yang lebih besar dibandingkan dengan profil konsentrasi produk pada suhu pirolisis 700 °C. namun dari keseluruhan grafik yang dibandingkan antara suhu pirolisa 700 °C dan suhu pirolisa 800 °C maka dapat diambil kesimpulan bahwa dari keduanya memiliki kondisi optimum untuk suhu reaksi 800 °C hal ini terlihat dari grafik yang disajikan bahwa pada suhu reaksi 800 °C baik pada suhu pirolisis 700 °C maupun suhu pirolisis 800 °C memiliki konsentrasi H₂ yang paling besar serta penurunan dan kenaikan gas CO yang lebih sedikit dibandingkan dengan profil konsentrsi pada suhu reaksi 700 dan 900 °C.

b. Profil konsentrasi produk gas sintesis pada suhu pirolisis 900 °C



Gambar 4.3: Profil konsentrasi produk terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisis 900 °C dengan variasi suhu reaksi (a. Tr : 700 °C; b. Tr : 800 °C; Tr : 900 °C)

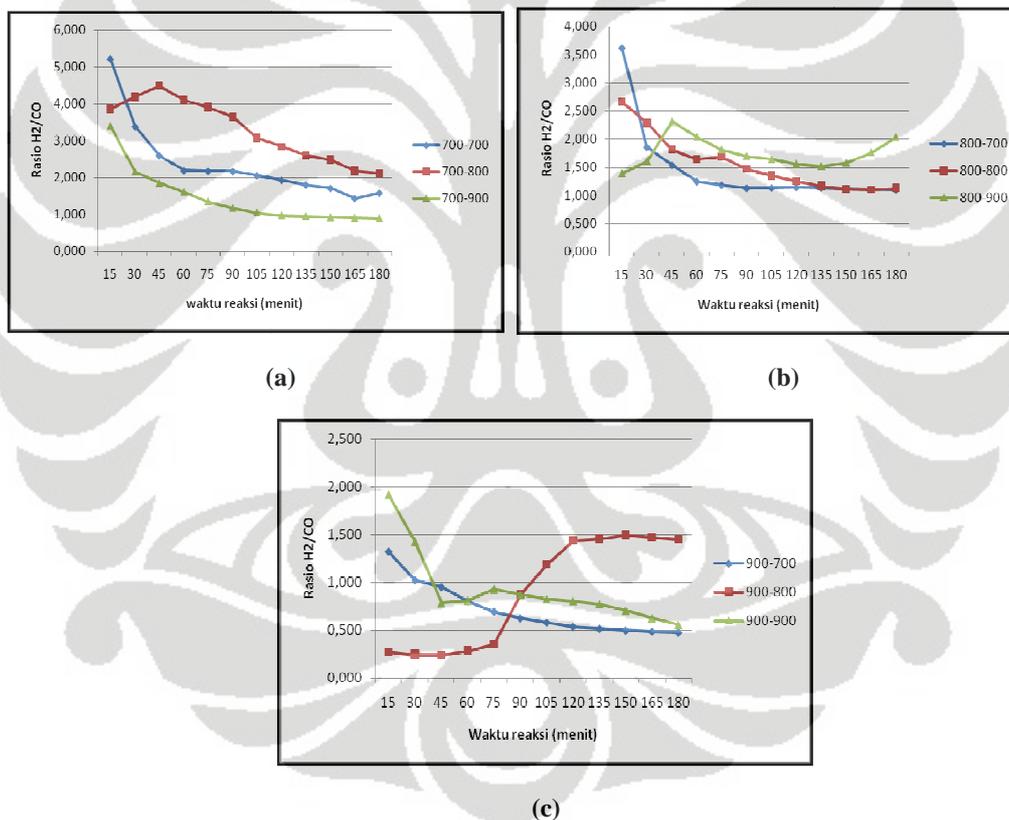
Pada suhu pirolisis 900 °C terlihat bahwa konsentrasi H₂ menurun dengan drastis terutama pada suhu reaksi 700 °C. terjadi tren yang tidak konsisten pada suhu pirolisis 900 °C ini hal ini terlihat dari grafik profil H₂ yang menurun drastis pada suhu reaksi 700 °C namun justru terjadi kenaikan komposisi H₂ pada suhu reaksi 800 °C dan kembali terjadi penurunan komposisi H₂ pada suhu reaksi 900°C namun penurunan yang terjadi pada suhu reaksi ini lebih konsentrasi sedikit dibandingkan dengan suhu reaksi 700°C. tren yang tidak konsisten pada percobaan ini terutama pada peristiwa naiknya konsentrasi H₂ terhadap waktu diperkirakan terjadi karena :

- Pada kondisi pirolisis 900°C pori-pori dari struktur batubara terbuka lebih lebar sehingga membuat kontak antara *methane* sebagai reaktan dan CaO sebagai sumber O₂ menjadi lebih mudah dan bereaksi lebih baik.

- pada percobaan dengan suhu reaksi 900 °C terjadi reaksi *methane cracking* (R1) yang menghasilkan senyawa karbon dan H₂, selain itu diperkirakan pada suhu ini mulai terjadi reaksi oksidasi parsial metana yang menghasilkan gas CO dan H₂ sehingga semakin menambah produksi H₂.

4.4. Profil Rasio H₂/CO sebagai produk reaksi reformasi metana

Rasio H₂/CO yang ditargetkan dalam produksi gas sintesis ini adalah 2:1. Pada penelitian ini, profil rasio H₂/CO digambarkan dalam 3 profil grafik yaitu untuk kondisi suhu pirolisa 800 dan variasi suhu reaksi 700, 800 dan 900°C



Gambar 4.4. Profil rasio H₂/CO terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisis 800 °C dengan variasi suhu 700-900 °C

Grafik diatas menunjukkan penurunan tren rasio H₂/CO pada gas sintesis terhadap waktu reaksi pada suhu pirolisa 700, 800 dan 900 °C sebagai hasil dari perolehan gas

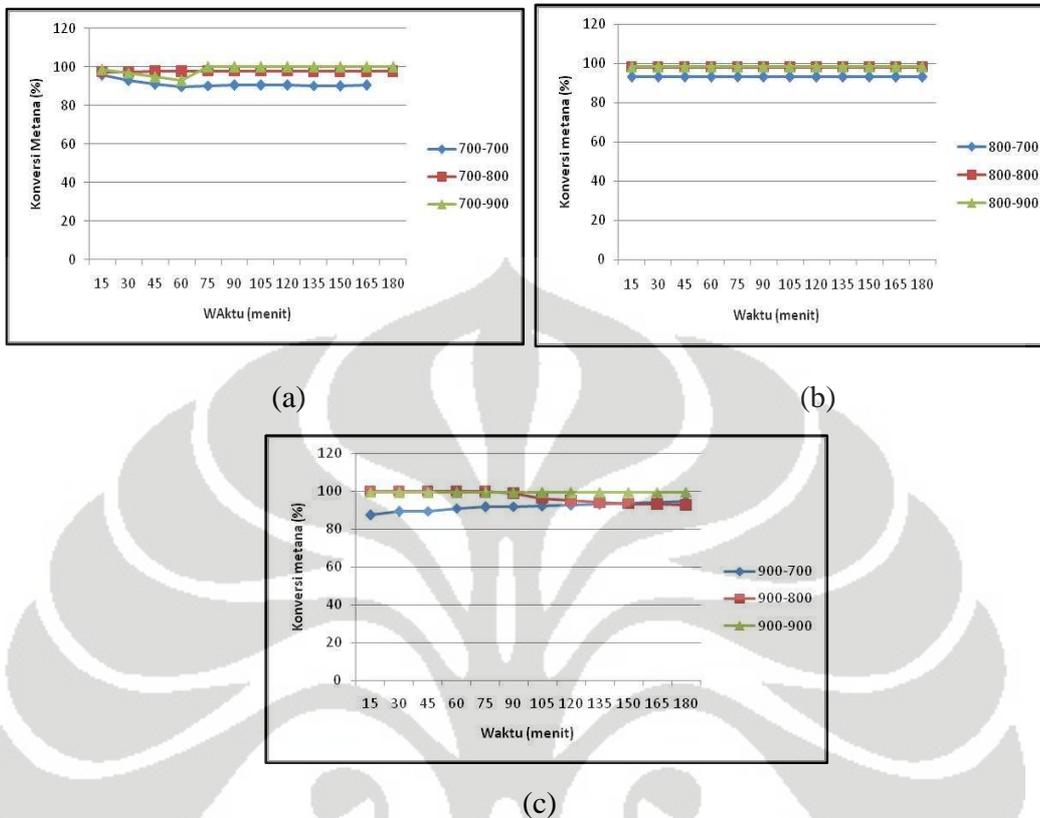
sintesis yang diperoleh. berdasarkan grafik tersebut secara keseluruhan rasio H_2/CO yang dihasilkan menurun terhadap waktu reaksi kecuali tren rasio pada suhu pirolisis $900\text{ }^\circ\text{C}$ dan suhu reaksi $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Pada suhu pirolisis $700\text{ }^\circ\text{C}$ terlihat bahwa terdapat kemiripan tren pada profil rasio dengan suhu reaksi 700 dan $900\text{ }^\circ\text{C}$ yaitu menurun terhadap waktu sedangkan pada suhu reaksi $800\text{ }^\circ\text{C}$ tren rasio terjadi kenaikan pada awal reaksi hingga pada waktu reaksi 45 menit rasio H_2/CO terus menurun terhadap waktu reaksi

Pada suhu pirolisis $800\text{ }^\circ\text{C}$ kemiripan tren terjadi pada suhu reaksi 700 dan $800\text{ }^\circ\text{C}$ yaitu menurun terhadap waktu reaksi, apabila dibandingkan dengan dengan profil rasio dengan suhu pirolisis $700\text{ }^\circ\text{C}$ maka, kedua kondisi tersebut memiliki kondisi optimal yang sama yaitu pada suhu reaksi $800\text{ }^\circ\text{C}$, Sehingga dapat disimpulkan bahwa kondisi optimum proses produksi gas sintesis melalui reaksi oksidasi parsial metana pada penelitian ini terjadi pada suhu pirolisis $700\text{ }^\circ\text{C}$ dan suhu reaksi $800\text{ }^\circ\text{C}$.

4.5. Konversi CH_4

Setelah diketahui seberapa besar komposisi gas H_2 dan CO yang terbebtuk serta rasio H_2/CO yang diperoleh, maka selanjutnya perlu diketahui seberapa banyak metana yang terkonversi menjadi produk gas sintesis. hal ini dilakukan untuk mengetahui kinerja reaksi yang terjadi pada penelitian. Adapun metana yang terkonversi menjadi produk gas sintesis pada setiap variasi suhu pirolisis dan suhu reaksi adalah sebagai berikut :



Gambar 4.5. Profil perubahan metana yang terkonversi menjadi produk gas sintesis.

Berdasarkan grafik diatas terlihat bahwa gas metana yang terkonversi menjadi hamper relative konstan terhadap waktu reaksi. Pada Gambar 4.5 juga ditunjukkan bahwa konversi metana yang paling besar terjadi pada suhu reaksi 900 °C. pada suhu reaksi ini metana terkonversi sebanyak > 97 %. Hal ini berarti bahwa kinerja reaksi reformasi metana pada penelitian ini sudah berlangsung sangat baik terbukti dengan sisa metana yang keluar reaktor yang jumlahnya hamper mendekati nol.

4.6. Analisis Termodinamika

Analisis termodinamik menunjukkan bahwa produk gas sintetis sangat tergantung pada rasio O_2/CH_4 awal dengan suhu yang berbeda-beda. Rasio optimal O_2/CH_4 akan berkurang dengan meningkatnya suhu dan mendekati 0,5 pada suhu lebih besar dari 800 °C. (Zhang *et al*,2000).

Berdasarkan penelitiannya Zhang *et al* menyatakan bahwa (Zhang *et al*,2000). Suhu memiliki efek yang signifikan terhadap hasil H_2 dan CO. pada suhu rendah, CH_4 mungkin tidak sepenuhnya dikonversi, meskipun rasio O_2/CH_4 mendekati 0,5, sehingga H_2 dan CO lebih rendah dihasilkan. Namun, pada temperatur tinggi, reaksi oksidasi parsial mendominasi, hingga hasil H_2 dan CO meningkat. Perhitungan menunjukkan bahwa oksidasi parsial metana dalam penerapannya memerlukan operasi temperatur lebih besar dari 1.073 K atau 800°C.

Reaksi CH_4 dengan O_2 pada temperatur tinggi dapat menghasilkan CO, CO_2 , H_2O dan H_2 . Komposisi produk gas yang dihasilkan tergantung pada temperatur, tekanan, komposisi gas masuk dan juga faktor kinetika. Beberapa reaksi penting yang terjadi pada oksidasi parsial adalah :

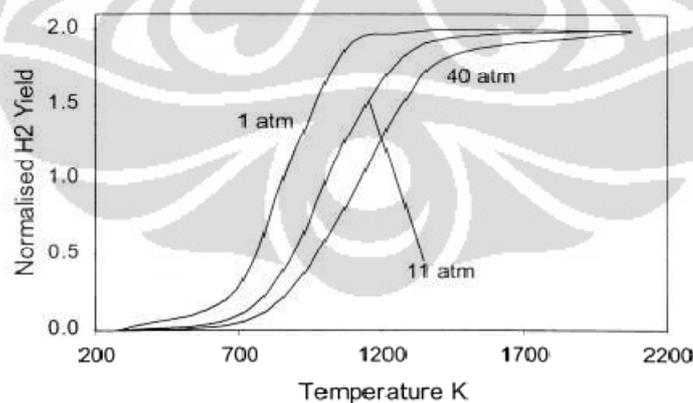
- $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow 2 H_2 + CO$
- $CH_4 + 2 O_2 \leftrightarrow CO_2 + 2 H_2O$
- $CH_4 + \frac{1}{2} O_2 \leftrightarrow 2 H_2 + CO$
- $CH_4 + O_2 \leftrightarrow 2 H_2 + CO_2$
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow 3 H_2 + CO$
- $CH_4 + CO_2 \leftrightarrow 2 H_2 + 2 CO$
- $CH_4 + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO_2$

Dari hasil percobaannya tsang dkk menemukan bahwa semakin meningkatnya temperatur akan menaikkan kesetimbangan produk gas sintesa dan menurunkan kesetimbangan reaktan oleh karena itu untuk menghasilkan konversi gas metana menjadi gas sintesa yang tinggi (>90%) dan selektivitas yang tinggi (>90%) dapat diperoleh pada temperatur diatas 1000 K.

Pada proses *chemical looping reforming* dapat terbentuk CO_2 dan H_2O namun idealnya dalam kasus ini CO_2 dan H_2O akan bereaksi dengan kelebihan gas alam. Sehingga dalam hal ini, oksida logam juga bertindak sebagai *reforming catalyst* (RC) untuk membentuk gas sintesa melalui CO_2 reforming (R2) dan steam reforming (R3) (Zhang *et al*,2000).

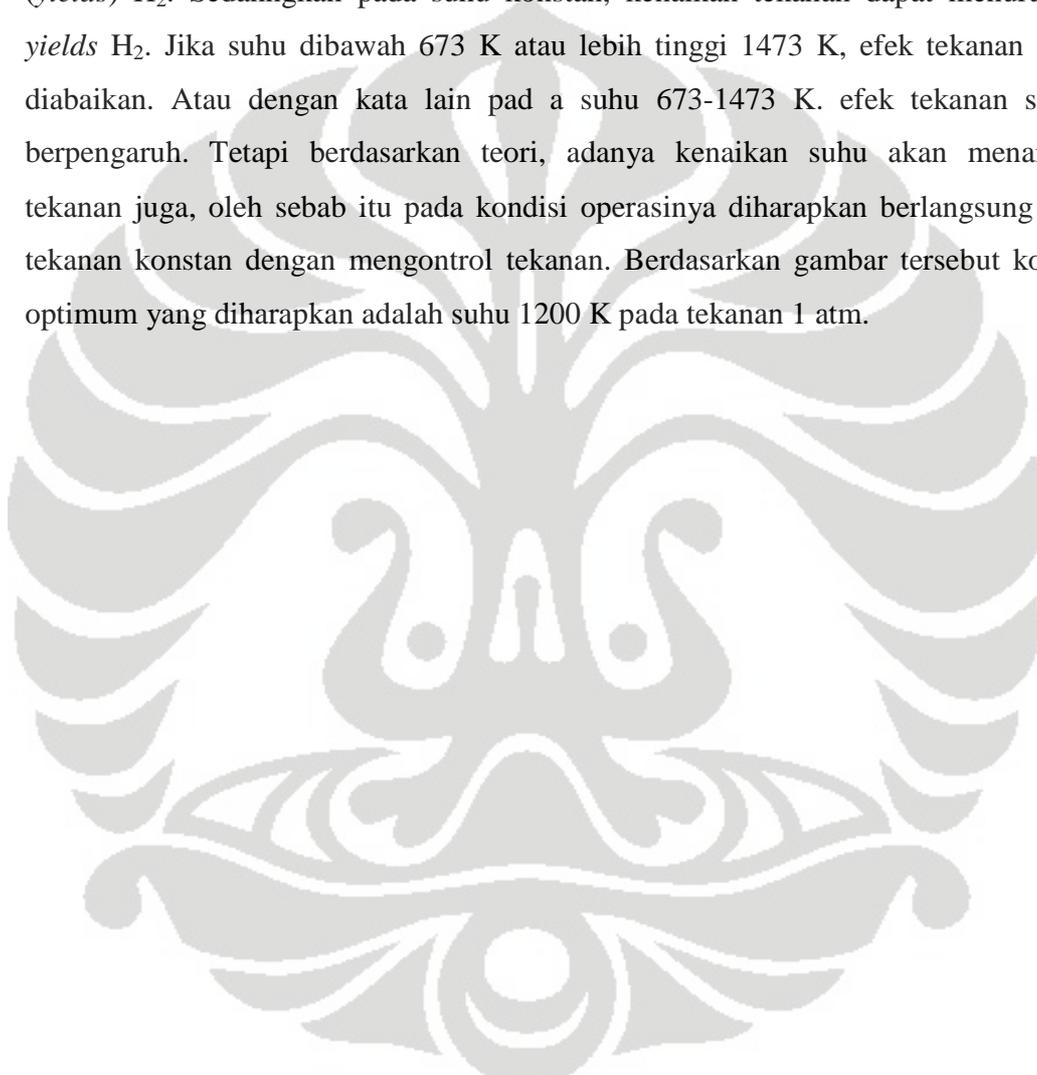
Sebagian besar peneliti percaya bahwa reformasi metana dengan metode reaksi oksidasi parsial metana terjadi melalui dua tahap. Pada tahap pertama CH_4 diubah menjadi CO_2 dan H_2O sampai O_2 adalah benar dikonsumsi. Pada tahap kedua gas sintesis dihasilkan melalui CO_2 dan reaksi *steam reforming*. Namun, saat ini perhitungan kinetik menunjukkan bahwa H_2 dan CO juga dengan cepat terbentuk pada tahap awal bersama-sama dengan pembakaran sempurna menghasilkan produk H_2O dan CO_2 . Hal ini di hitung dari rasio $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ yang selalu jauh lebih besar dari 2 pada stoikiometri, sehingga hal ini mendukung pernyataan bahwa baik reaksi pembakaran sempurna dan reaksi oksidasi parsial terjadi secara simultan (Zhang *et al*,2000).

Pengaruh tekanan pada komposisi kesetimbangan adalah tekanan tinggi tidak menyokong produksi gas sintesis karena total mol produk lebih besar dari komponen reaktan. (Zhang *et al*,2000)



Gambar 4.6. Pengaruh tekanan terhadap perolehan H_2 , sebagai fungsi suhu pada rasio awal $\text{O}_2/\text{CH}_4 = 0,5$ (Zhang *et al*,2000)

Gambar 4.6 Menunjukkan efek tekanan pada produk H_2 sebagai fungsi suhu berdasarkan hasil perhitungan kesetimbangan termodinamika. Gambar tersebut juga menunjukkan bahwa pada tekanan konstan, kenaikan suhu dapat menaikkan produk (*yields*) H_2 . Sedangkan pada suhu konstan, kenaikan tekanan dapat menurunkan *yields* H_2 . Jika suhu dibawah 673 K atau lebih tinggi 1473 K, efek tekanan dapat diabaikan. Atau dengan kata lain pada suhu 673-1473 K, efek tekanan sangat berpengaruh. Tetapi berdasarkan teori, adanya kenaikan suhu akan menaikkan tekanan juga, oleh sebab itu pada kondisi operasinya diharapkan berlangsung pada tekanan konstan dengan mengontrol tekanan. Berdasarkan gambar tersebut kondisi optimum yang diharapkan adalah suhu 1200 K pada tekanan 1 atm.



BAB 5

KESIMPULAN

Dari penelitian tentang reaksi antara metana dengan CaO hasil pertukaran ion Ca dan pirolisis batubara diperoleh kesimpulan sebagai berikut :

1. Pembuatan arang-CaO melalui proses pertukaran ion Ca untuk oksidasi parsial metana berhasil dilakukan dengan variasi suhu pirolisis 700,800 dan 900 °C serta variasi suhu reaksi 700, 800 dan 900 °C.
2. Pengaruh suhu pirolisis 700, 800 dan 900 °C serta suhu reaksi 700, 800 dan 900 °C terhadap konsentrasi H₂ secara umum menunjukkan profil yang semakin menurun terhadap waktu reaksi dan sebaliknya gas CO menunjukkan kenaikan konsentrasi terhadap waktu reaksi kecuali pada kondisi suhu pirolisis 900 dan suhu reaksi 800 °C diperoleh kenaikan H₂ dan penurunan CO terhadap waktu.
3. Kondisi suhu pirolisis 700°C dan suhu reaksi 800 °C merupakan kondisi yang optimum karena selain penurunan konsentrasi yang terjadi paling lambat juga menghasilkan konsentrasi yang paling besar dibandingkan kondisi yang lain.
4. Suhu pirolisis tidak mempengaruhi jumlah CaO yang terbentuk, hal ini dibuktikan dengan hasil analisa XR-F yang menunjukkan konsentrasi yang sama untuk setiap variasi suhu pirolisa yang dilakukan.
5. Kemungkinan reaksi yang terjadi pada arang-CaO yang dipersiapkan pada suhu 700 °C adalah reaksi *methane cracking* dan *water gas shift* sedangkan pada arang-CaO yang dipersiapkan pada suhu 900 °C adalah reaksi *methane cracking* dan reaksi oksidasi parsial metana. Sedangkan pada arang yang dipersiapkan pada suhu 800 °C reaksi yang terjadi kemungkinan merupakan transisi dari kedua kondisi suhu pirolisis lainnya.

6. Suhu reaksi mempengaruhi banyaknya metana yang terkonversi menjadi gas sintesis

SARAN

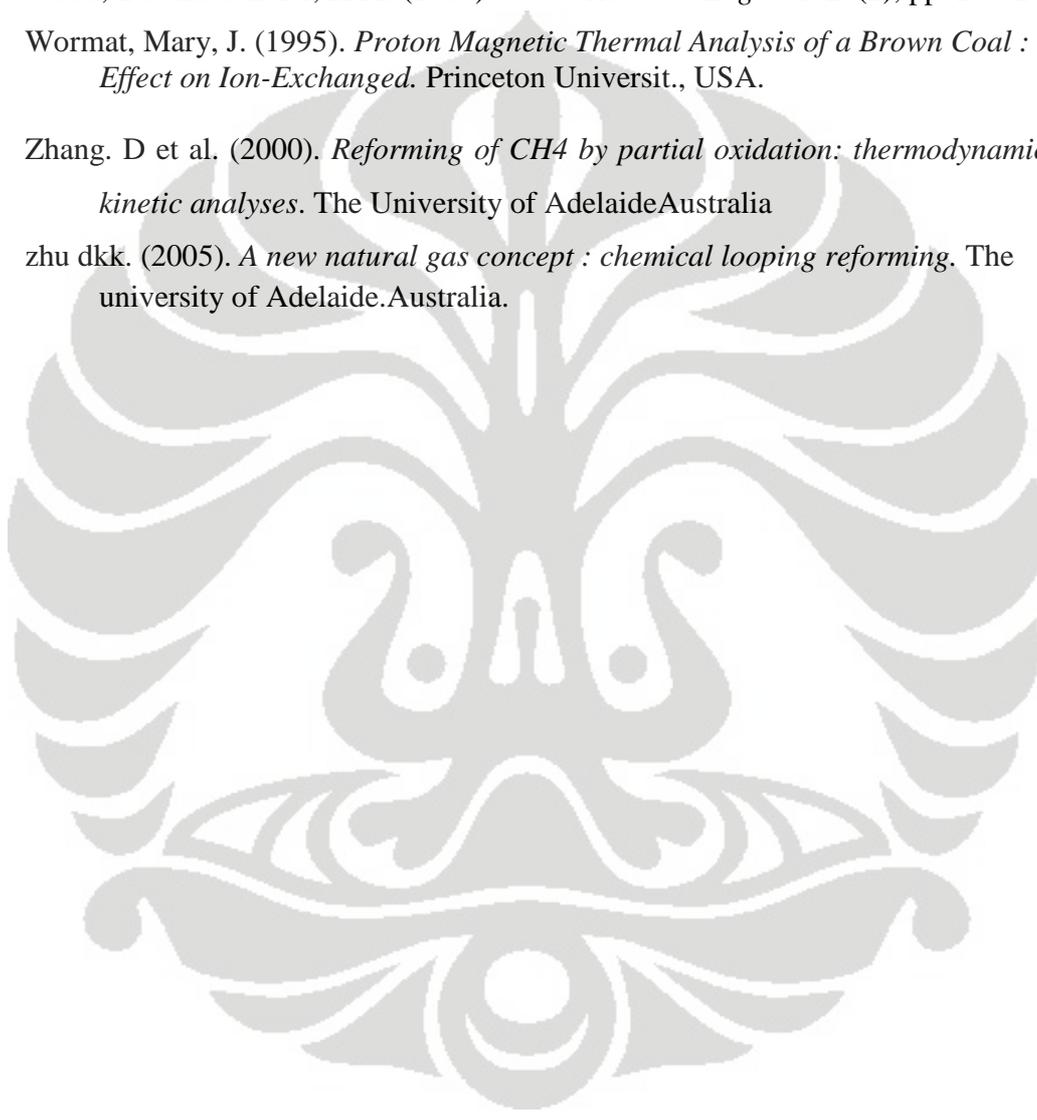
- Diperlukan penelitian lebih lanjut tentang karakterisasi kekuatan katalis untuk reaksi reformasi metana karena diperkirakan arang-CaO mempunyai sifat yang rapuh.
- Perlu dilakukan pirolisis pada suhu yang lebih tinggi dari suhu reaksinya karena suhu pirolisis yang lebih rendah dari suhu reaksi dapat menyebabkan perubahan struktur dalam batubara.
- Perlu dilakukannya analisa kristal CaO pada berbagai temperatur pirolisis dan analisis Ca setelah terjadinya reaksi reforming untuk melihat efek reaksi oksidasi parsial metana terhadap pengurangan oksigen pada kristal CaO.
- Perlu di verifikasi sumber oksigen lain yang digunakan dalam reaksi yang terjadi

DAFTAR REFERENSI

- Arfan, Yopi. (2006). *Pembuatan Karbon Aktif dari Batubara dengan Perlakuan Aktivasi Terkontrol*. Skripsi Sarjana. Universitas Indonesia.
- Brockway, D. J., Ottrey A.L dan Higgins, R.S, (1991). *The Science of Victorian Brown Coal*, R.A. Chapter 5. Butterworth-Heinemann.
- Durie, Robert A. and Schafer, Harry N. S. (1979). *The Production of Active Carbon from Brown Coal in High Yields*. Fuel. vol. 58. pp. 472 – 476
- Haykiri, Hanzade -Ac,ma, Yavuz, Reha, Ersoy, AyseguÈl - Meric, boyu, KuÈc, uÈk Bayrak, Sadriye. (1999). *Effect of Mineral Matter on the Ractivity of Lignite*. Istanbul Technical University. Turki.
- Hengel, T. D., Walker Jr. (1983). *Catalysis of lignite char gasification by exchangeable calcium and magnesium*. Pennsylvania. The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA
- Hippo, E. dan Walker, P.L., Jr. (1975). Fuel. Hal 54, 245.
- Hongwei Wu, Chun-Zhu Li*, Dimple M. Quyn and Chirag Sathe. *Understanding the Volatilisation of Alkali and Alkaline Earth Metallic Species during the Pyrolysis of Victorian Brown Coal*. Monash University, Victoria 3800, Australia.
- Imambudiraharjo. (2009). *Analisis Mikro batubara*, terjemahan bebas dari Coal Science Handbook”, Bab “Sekitan no tettei kenkyuu”, sub bab “Sekitan wo mikuro ni bunseki suru” dan “Sekitan wo mikuro kara makuro made kagaku suru”. Japan Coal Energy Center. available from URL : <http://imambudiraharjo.wordpress.com/2009/03/11/analisis-mikro-batubara/>, accessed : 3 june 2009.
- Jenkins, R.G., Nandi, S.P., Walker, P.L., (1973). *Fuel*. Pp 288.
- Kim, M. H.; Lee, E.K.; Jun, J. H.; Kong, S. J.; Han, G. Y.; Lee, T. J.; Yoon, K. (2004). **J. Hydrogen Energy**, vol. 24, pp. 187-193.

- Kumar, K. Vasanth., Subanandam,K., Ramamurthi,V., Sivanesan, S. (2004). *Solid Liquid Adsorption for Wastewater Treatment : Principle Design and Operation*. India : Departement of Chemical Engineering – A.C. College of Technology, Anna University.
- Muradov, N. 2000. *Catalysis Communication*, vol. 2, pp. 89-94.
- Morgan, M.E., Jenkins, R.G. dan Walker, P.L., Jr. (1981). *Fuel*. Hal 60,189.
- Nankervis, J.C. dan Furlog, R. B.(1980). *Fuel*.Hal 59,425.
- Nukman. 2008. *Dekomposisi Volatile Matter dari Batubara Tanjung Enim dengan Menggunakan Alat Thermogravimetry Analyzer (TGA)*. Fakultas Teknik Universitas Sriwijawa : Sumatera Selatan.
- Pohl, J. H., Vorres, K. S . (1986). *Mineral Matter and Ash in Coal*. American Chemical Society Series 301, pp 430.
- Supramono, D., Purwanto, W.W., Nugroho, Y.S., (2006.) *Indonesia energy outlook and statistics*. Centre for Energy Studies UI.
- Rostrup-Nielsen, Jens R. (2000). *New Aspects of Syngas Production and Use*. *Catalysis Today*. vol. 63. pp. 159–164
- Schafer, Harry N.S. (1970). *Carboxyl Groups and Ion Exchange in Low-Rank Coals*. *Fuel*. vol. 49. pp.197-213.
- Schafer HNS. (1971). *Funcional Groups and Ion Exchange Properties. In the science of Victorian Brown Coal : Structure, Properties and Consequences for Utilisation*. Butterworth-Heinemann Ltd. Pp 323.
- Sun, Zhiqiang; Wu, Jinhu; Wang, Yang and Zhang, Dong-ke.(2005a). *Methane Cracking over a Chinese Coal Char in a Fixed-Bed Reactor*. 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. The University of Adelaide. Australia.
- Sun, Zhiqiang; Wu, Jinhu; Wang, Yang and Zhang, Dong-ke. (2005b). *Methane and Carbon Dioxide Reactions over a Chinese Coal Char in a Fixed-Bed Reactor*. 5th Asia-Pacific Conference on Combustion. The University of Adelaide, Australia.
- Udovich, C.A.(1998). *Study on Surface Science and Catalysis*, vol. 119, p. 417.

- Vorres, K.S. (1986). *Mineral Matter and Ash in Coal*. American Chemical Society, Symposium Series 302. Washington
- V.R. Choudhary, A.M. Rajput and R-V, Rane, *Catal. Lett.*, 15 (1992) 363
- Wang, Shaobin and Lu, G. Q. (1996). *Max, Energy & Fuels*, vol. 10, pp. 896-904.
- Wood, B J and Sancier, K M. (1984). *Catal. Rev. Sci. Eng.* vol. 26(2), pp. 233-279.
- Wormat, Mary, J. (1995). *Proton Magnetic Thermal Analysis of a Brown Coal : Effect on Ion-Exchanged*. Princeton Universit., USA.
- Zhang, D et al. (2000). *Reforming of CH₄ by partial oxidation: thermodynamic and kinetic analyses*. The University of AdelaideAustralia
- zhu dkk. (2005). *A new natural gas concept : chemical looping reforming*. The university of Adelaide.Australia.



LAMPIRAN 1

PROSEDUR PENELITIAN

1. Prosedur Penggunaan GC

1.1. Preparasi Gas Chromatography

Memanaskan GC kurang lebih 1 hari untuk yang sudah lama tidak dipakai dan kurang lebih 15 menit untuk GC yang sering dipakai untuk menstabilkan dan memanaskan agar kotoran-kotorannya terbawa.

1.2. Prosedur mengalirkan Gas Argon

Prosedur mengalirkan gas argon sebagai carrier gas adalah sebagai berikut :

- Memastikan tekanan input dan output di regulator berada pada angka ϕ dan tidak ada kebocoran pada sambungan-sambungannya.
- Buka valve utama dari kencang menjadi kendur, hingga tekanan akan langsung naik
- Buka valve regulator dari kendur menjadi kencang sehingga tekanan akan naik perlahan-lahan

1.3. Prosedur membuka tabung gas

Untuk alasan keamanan maka untuk membuka tabung gas perlu dilakukan dengan mengikuti prosedur berikut :

- Pastikan tekanan input dan output di regulator, jarum *pressure gauge* menunjukkan ϕ dan valve dalam keadaan tertutup (posisi valve longgar)
- Buka *valve* induk di tabung dengan memutar kearah kiri (arah kebalikan jarum jam) dan lihat tekanan gas, yang menunjukkan tekanan dalam tabung.
- Buka *valve* regulator perlahan-lahan ke arah kanan (searah jarum jam), lalu atur tekanan gas yang diinginkan
- Pastikan instalasi gas baik dari tabung sampai perpipaan tidak bocor (cek kebocoran menggunakan pipa sabun)
- Untuk gas-gas yang beracun dan mudah terbakar (CO , H_2 , CH_4), langkah 4 harus dilakukan terlebih dahulu sebelum langkah 1 menggunakan gas inert N_2

1.4. Prosedur menutup gas

- Tutup valve induk di tabung dengan memutar ke arah kanan (searah jarum jam) tunggu hingga tekanan gas di pressure gauge menunjukkan nol
- Tutup valve di regulator pelan-pelan ke arah kiri (arah kebalikan jarum jam) sampai valve longgar dan tunggu tekanan gas di pressure gauge sampai menunjukkan angka nol.

1.5. Prosedur menyalakan GC

- Pastikan tekanan primary 600 kPa, *carrier gas* \pm 150-180 kPa
- Mengatur suhu menjadi 130 – 100 – 100 (°C)
- Menunggu hingga stabil (lampu berkedip-kedip)
- Menyalakan current 6 mA

1.6. Prosedur menyalakan chromatopac

- Menghubungkan chromatopac dengan GC, tekan : shift down bersama dengan I,N,I, lalu tekan enter, akan muncul *initialize*
- Mengatur tinta di sebelah kiri, tekan : shift down bersama dengan plot, lalu tekan enter, untuk mengatur gunakan “*coarse*” kemudian tekan kembali shift down bersama dengan plot, lalu tekan .
- Input Attenuasi, jika attenuasi kecil maka segala impurities akan terlihat “peak”nya, sehingga digunakan attenuasi yang agak besar, tekan : atn bersama dengan angka 7, lalu tekan enter.
- Mengatur kecepatan kertas, tekan : speed bersama dengan angka 10, lalu tekan enter
- Mengatur stop time, tekan : stop time bersama angka 5 lalu tekan enter
- Untuk melihat parameter-parameter yang ada, tekan : shift down bersama dengan print width, lalu tekan enter.
- Mengetahui apakah GC sudah stabil (garis lurus), tekan : shift bersama dengan plot, lalu tekan enter. Kestabilan juga dapat dilihat dari tekan : print bersama ctrl dan width secara bersamaan. Nilai yang keluar harus lebih besar dari 100, jika belum mencapai, maka coarse atau fine diputar untuk mendapatkan hasil yang diinginkan

1.7. Prosedur mematikan GC

- Mematikan current
- Menurunkan temperature menjadi 30-30-30 kemudian GC dibuka agar pendinginan terjadi lebih cepat
- Setelah suhu kolom menjadi 80 °C (pada indicator) kemudian GC baru dapat dimatikan

2. Prosedur pembuatan larutan HCl

- Siapkan sekitar 10-20 ml aquadest dalam gelas piala
- Ambil sebanyak -----ml HCl pekat 78% dengan menggunakan pipet volume dan masukan ke dalam gelas piala sedikit demi sedikit
- Tambahkan aquadest ke dalam gelas piala sedikit demi sedikit dan masukan larutan HCl ke dalam labu takar 250 ml secara perlahan dengan menggunakan corong
- Bilas gelas piala bekas larutan menggunakan aquades dan masukkan kedalam labu takar
- Tambahkan aquadest ke dalam labu ukur hingga mendekati garis batas
- Apabila volume larutan telah mendekati garis batas, standardisasi larutan dengan menambahkan aquades dengan menggunakan pipet tetes hingga permukaan larutan HCl tepat pada batas labu ukur
- Menutup labu takar dan mengguncangnya agar larutan didalamnya teraduk rata

3. Prosedur Pembuatan larutan Ca(OH)_2

- Menimbang Ca(OH)_2 sebanyak -----gram
- Melarutkan Ca(OH)_2 yang telah ditimbang dengan aquadest
- Memasukkan larutan Ca(OH)_2 tersebut ke dalam labu takar
- Menambahkan aquadest ke dalam labu takar 250 ml hingga volumenya mendekati batas takar
- Tambahkan aquadest sedikit demi sedikit dengan menggunakan pipet tetes hingga permukaan larutan Ca(OH)_2 tepat berhimpit dengan batas takar
- Menutup labu takar dan mengguncang agar larutan teraduk rata

4. Prosedur Preparasi katalis batubara

- Menumbuk bongkahan batubara hingga ukurannya menjadi kecil
- Mengayak batubara agar ukuran partikelnya menjadi seragam yaitu sekitar 0,325-0,5 mm
- Mencuci batubara dengan menggunakan larutan HCl untuk melarutkan volatile matter yang terkandung didalam batubara
- Menyaring campuran batubara dan HCl dengan menggunakan kertas saring
- Membilas batubara dengan menggunakan air demin untuk menghilangkan sisa asam yang terkandung
- Menyaring larutan dengan menggunakan corong Buchner

5. Prosedur Ion Exchange

- Menimbang sebanyak 20 gram partikel batubara yang telah dicuci
- Menyiapkan sebanyak 250 ml larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Mencampurkan 20 gram batubara dengan larutan $\text{Ca}(\text{OH})_2$
- Mengaduk campuran dengan menggunakan magnetic stirrer selama 24 jam pada suhu kamar
- Mengamati perubahan pH setiap 30 menit pada menit ke 0, 30, 60, 90 dan 120 menit
- Setelah 24 jam proses pertukaran ion Ca batubara disaring menggunakan corong Buchner dan dikeringkan dengan menggunakan oven.

6. Prosedur Pirolisa dan reaksi Oksidasi Parsial Metana

- Menimbang sebanyak 2 gram batubara berkalsium
- Memasukan batubara tersebut ke dalam reaktor yang terbuat dari kuarsa
- Merangkai reaktor yang telah berisi batubara ke dalam furnace
- Memanaskan batubara dengan menggunakan furnace dengan aliran N_2 murni pada variasi suhu 700, 800 dan 900°C selama sekitar 60 menit
- Setelah 60 menit, mengganti aliran umpan menjadi campuran 10% metana dan nitrogen dengan laju alir sebesar ---- ml/det

- Menganalisa aliran gas produk dengan menggunakan GC TCD setiap 15 menit selama 3 jam



LAMPIRAN 2

DATA PENELITIAN

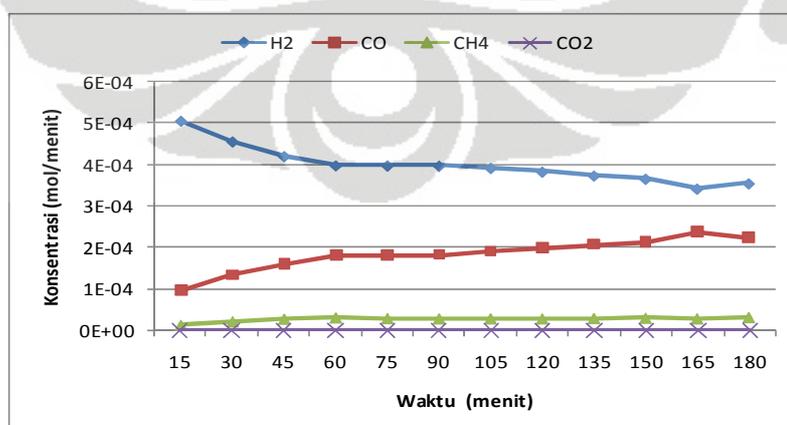
2.1 Data penelitian dengan variasi temperature pirolisa 700 °C

- Variasi suhu reaksi 700 °C

P reaktor 1 atm
 R 82,057 atm.mL/gmol.K
 Flow 39,11343 ml/min
 T pirolisa 700 C
 Treaksi 700 C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	770	680692	130543	16848	7116	5,045E-04	9,676E-05	1,25E-05	2,41E-07
30	776	531949	157273	25050	4192	4,548E-04	1,345E-04	2,14E-05	1,11E-07
45	780	454565	175061	29472	2632	4,198E-04	1,617E-04	2,72E-05	6,43E-08
60	780	409171	187294	31416	1532	3,973E-04	1,818E-04	3,05E-05	3,69E-08
75	781	410275	188845	30191	1123	3,972E-04	1,828E-04	2,92E-05	2,81E-08
90	782	411448	190003	29492	1024	3,968E-04	1,833E-04	2,84E-05	2,62E-08
105	780	397781	193856	28693	883	3,913E-04	1,907E-04	2,82E-05	2,36E-08
120	781	381136	197986	28322	746	3,825E-04	1,987E-04	2,84E-05	2,06E-08
135	781	362816	201709	28389	560	3,731E-04	2,074E-04	2,92E-05	1,58E-08
150	782	348799	203928	28662	439	3,654E-04	2,136E-04	3E-05	1,25E-08
165	783	335190	233786	28000	323	3,416E-04	2,383E-04	2,85E-05	9,21E-09
180	782	328744	207577	29013	301	3,543E-04	2,237E-04	3,13E-05	8,74E-09

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 700 °C

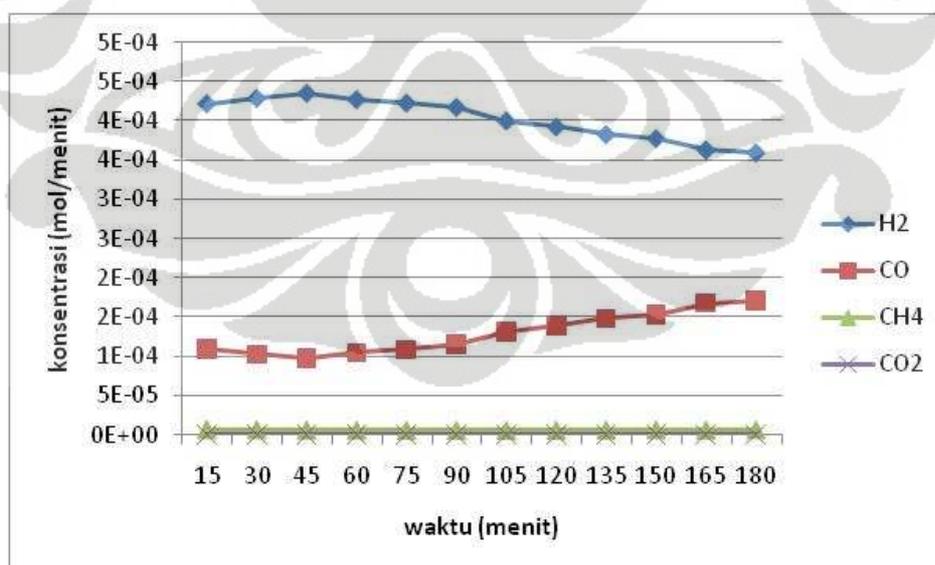


- Variasi suhu reaksi 800 °C

P reaktor	1	atm
R	82,057	atm.mL/gmol.K
Flow	39,11343	ml/min
T pirolisa	700	C
Treaksi	800	C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	881	597082	155020	10544	2241	4,223E-04	1,097E-04	7,458E-06	1,32E-07
30	883	651568	155388	11290	1363	4,291E-04	1,023E-04	7,436E-06	7,02E-08
45	883	684983	152720	10695	829	4,354E-04	9,708E-05	6,798E-06	4,35E-08
60	885	655501	159951	9962	516	4,275E-04	1,043E-04	6,496E-06	2,99E-08
75	886	640490	164006	9540	436	4,231E-04	1,083E-04	6,302E-06	2,67E-08
90	885	618160	169819	8801	366	4,177E-04	1,147E-04	5,946E-06	2,49E-08
105	887	561309	183096	8541	237	4,005E-04	1,306E-04	6,094E-06	1,76E-08
120	886	535029	189162	8560	0	3,928E-04	1,389E-04	6,285E-06	0
135	886	505326	195287	8893	0	3,832E-04	1,481E-04	6,743E-06	0
150	886	490608	198235	9147	0	3,781E-04	1,528E-04	7,050E-06	0
165	886	474465	218751	8847	0	3,636E-04	1,676E-04	6,779E-06	0
180	886	463047	219657	9088	0	3,601E-04	1,708E-04	7,068E-06	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 800 °C

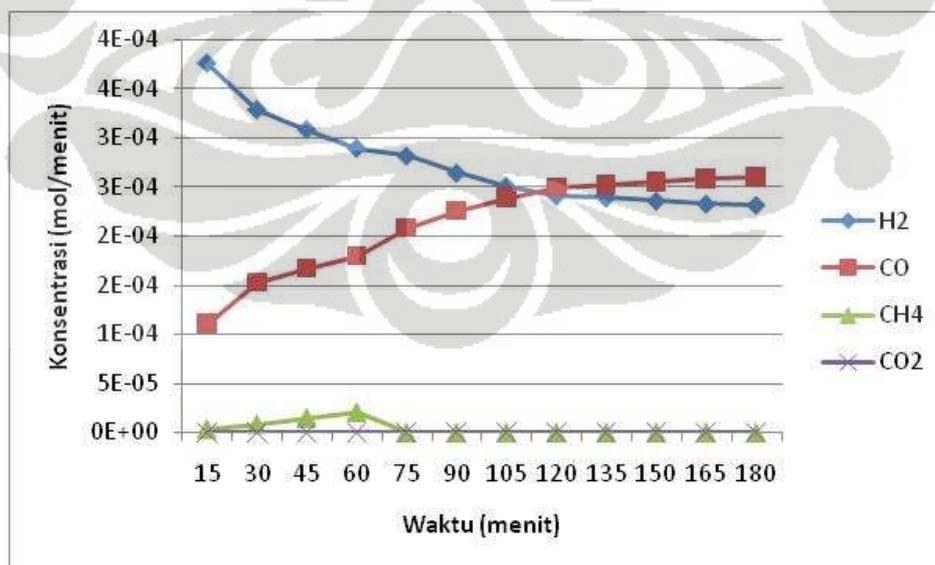


- Variasi suhu reaksi 900 °C

P reaktor	1	atm
R	82,057	atm.mL/gmol.K
Flow	39,11343	ml/min
T pirolisa	700	C
Treaksi	900	C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	966	696994	204506	6553	6553	3,760E-04	1,103E-04	3,535E-06	5,21E-07
30	973	468638	217733	12231	0	3,286E-04	1,527E-04	8,577E-06	0
45	973	406836	220327	19275	0	3,083E-04	1,670E-04	1,461E-05	0
60	974	357685	222339	25298	0	2,892E-04	1,798E-04	2,045E-05	0
75	973	307245	227850	0	0	2,813E-04	2,086E-04	0,000E+00	0
90	973	266902	228631	0	0	2,639E-04	2,260E-04	0,000E+00	0
105	973	240834	230036	0	0	2,506E-04	2,393E-04	0,000E+00	0
120	972	222598	231280	0	0	2,405E-04	2,499E-04	0,000E+00	0
135	971	219283	232174	0	0	2,384E-04	2,525E-04	0,000E+00	0
150	970	212694	231396	0	0	2,354E-04	2,560E-04	0,000E+00	0
165	970	208164	232252	0	0	2,323E-04	2,591E-04	0,000E+00	0
180	969	205380	231771	0	0	2,311E-04	2,608E-04	0,000E+00	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 900 °C



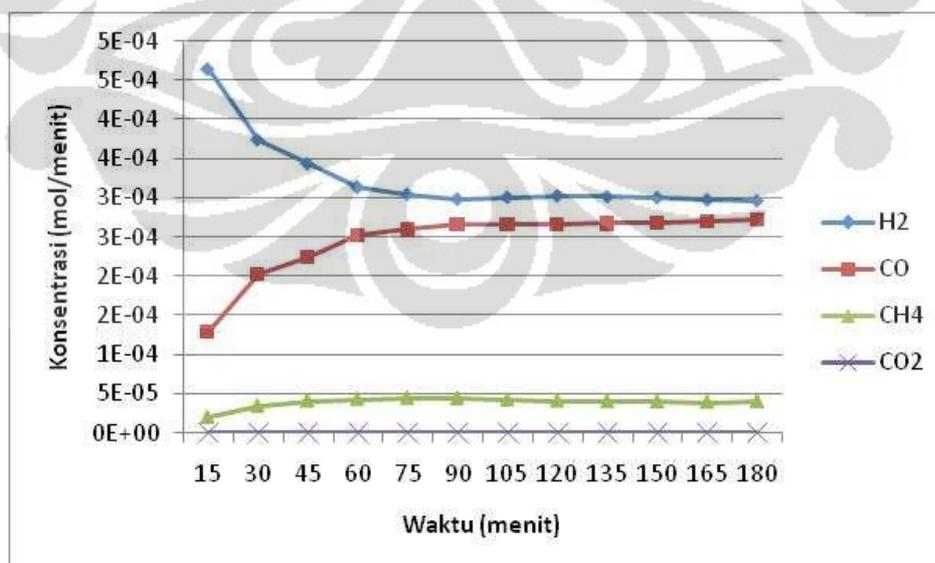
2.2 Data penelitian dengan variasi temperature pirolisa 800 °C

- Variasi suhu reaksi 700 °C

P reaktor 1 atm
 R 82,057 atm.mL/gmol.K
 Flow 39,11343 ml/min
 T pirolisa 800 C
 Treaksi 700 C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	770	570948	158120	25452	4928	4,654E-04	1,289E-04	2,075E-05	1,22E-07
30	776	363913	196570	33915	1844	3,749E-04	2,025E-04	3,494E-05	4,35E-08
45	780	312487	203702	37696	1261	3,440E-04	2,242E-04	4,150E-05	2,87E-08
60	780	281243	226494	38866	794	3,140E-04	2,529E-04	4,339E-05	1,78E-08
75	781	268883	228680	39603	526	3,052E-04	2,596E-04	4,495E-05	1,18E-08
90	782	258830	230088	38532	334	2,989E-04	2,657E-04	4,450E-05	7,83E-09
105	780	260813	230757	37132	219	3,013E-04	2,666E-04	4,290E-05	5,32E-09
120	781	260790	228861	35743	0	3,029E-04	2,659E-04	4,152E-05	0
135	781	261996	231983	35348	0	3,021E-04	2,675E-04	4,076E-05	0
150	782	260157	232270	34822	0	3,008E-04	2,685E-04	4,026E-05	0
165	783	258086	234906	34546	0	2,978E-04	2,711E-04	3,987E-05	0
180	782	256201	235034	35167	0	2,967E-04	2,722E-04	4,072E-05	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 700 °C

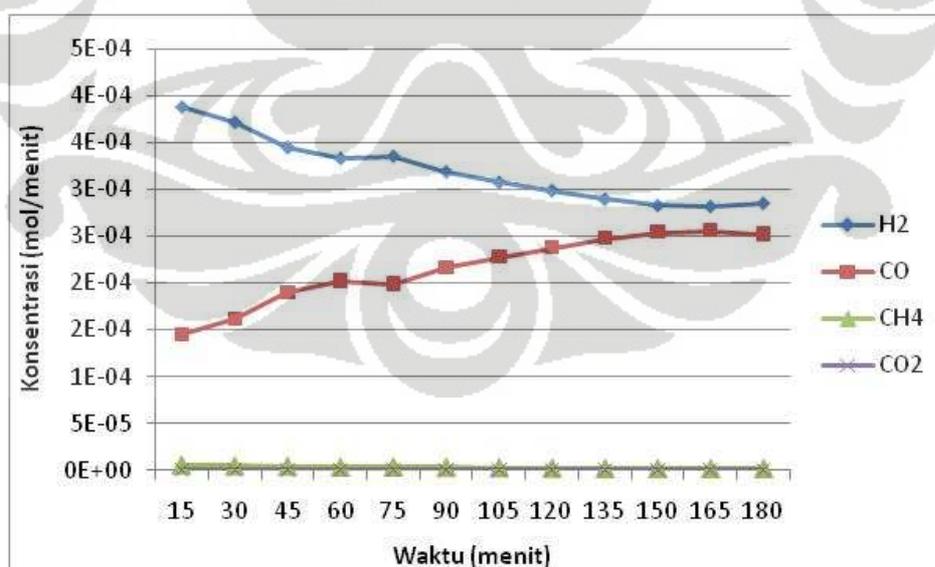


- Variasi suhu reaksi 800 °C

P reaktor	1	atm
R	82,057	atm.mL/gmol.K
Flow	39,11343	ml/min
T pirolisa	800	C
Treaksi	800	C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	881	471305	177115	6599	1868	3,882E-04	1,459E-04	5,435E-06	2,05E-07
30	883	421840	184234	5083	1309	3,718E-04	1,624E-04	4,480E-06	2E-07
45	883	358889	198297	4285	685	3,446E-04	1,904E-04	4,115E-06	1,36E-07
60	885	332641	201898	3206	248	3,330E-04	2,021E-04	3,210E-06	6,85E-08
75	886	337064	199796	3517	534	3,352E-04	1,987E-04	3,498E-06	1,34E-07
90	885	305572	207959	2869	364	3,185E-04	2,167E-04	2,990E-06	1,17E-07
105	887	287465	213282	2318	0	3,071E-04	2,278E-04	2,476E-06	0
120	886	272093	216931	1861	0	2,982E-04	2,377E-04	2,040E-06	0
135	886	258070	220960	1573	0	2,889E-04	2,473E-04	1,761E-06	0
150	886	247256	222820	1366	0	2,822E-04	2,543E-04	1,559E-06	0
165	886	248731	226073	1369	0	2,810E-04	2,554E-04	1,547E-06	0
180	886	251350	222626	1416	0	2,844E-04	2,519E-04	1,602E-06	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 800 °C

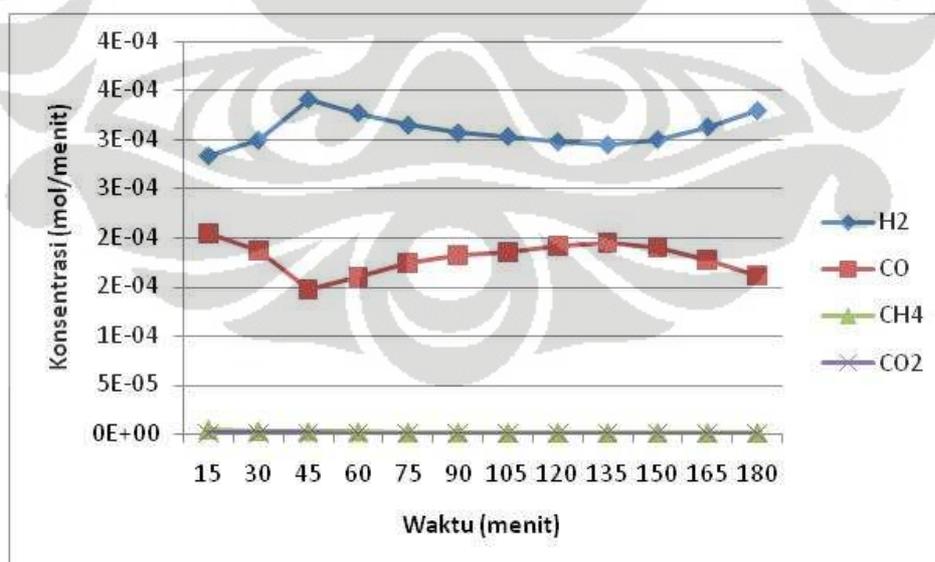


- Variasi suhu reaksi 900 °C

P reaktor	1	atm
R	82,057	atm.mL/gmol.K
Flow	39,11343	ml/min
T pirolisa	800	C
Treaksi	900	C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	966	295126	212512	4576	846	0,000284	2,044E-04	4,401E-06	1,72E-07
30	973	334671	209041	3066	674	0,000299	1,871E-04	2,744E-06	1,91E-07
45	973	451801	195347	2865	451	0,00034	1,471E-04	2,158E-06	1,15E-07
60	974	408446	200534	2302	215	0,000327	1,605E-04	1,842E-06	7,28E-08
75	973	376011	207663	1802	0	0,000315	1,738E-04	1,508E-06	0
90	973	357441	211736	1505	0	0,000307	1,818E-04	1,292E-06	0
105	973	347439	212320	1424	0	0,000303	1,853E-04	1,243E-06	0
120	972	333830	214268	1335	0	0,000298	1,912E-04	1,192E-06	0
135	971	326934	215815	1208	0	0,000295	1,948E-04	1,090E-06	0
150	970	338432	214910	1142	0	0,0003	1,905E-04	1,012E-06	0
165	970	372891	211970	1069	0	0,000313	1,778E-04	8,965E-07	0
180	969	429189	211019	1170	0	0,000329	1,618E-04	8,973E-07	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 900 °C



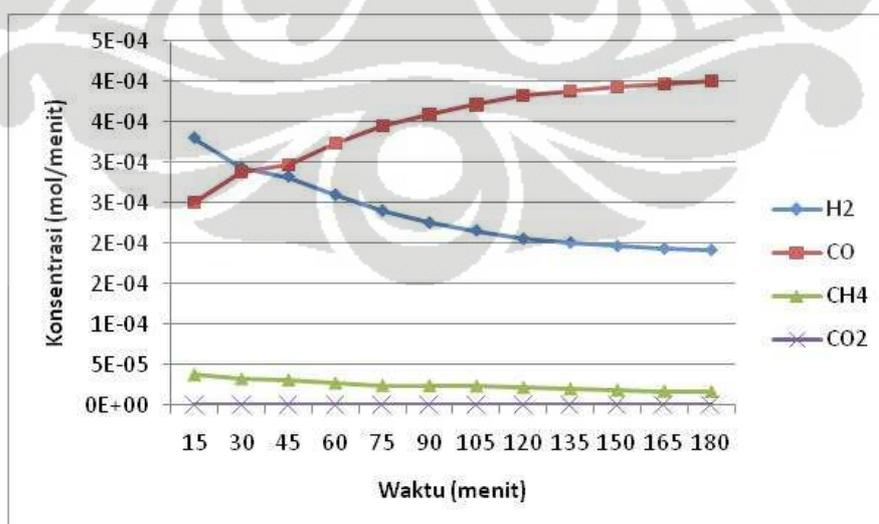
2.3 Data penelitian dengan variasi temperature pirolisa 900 °C

- Variasi suhu reaksi 700 °C

P reaktor	1	atm
R	82,057	atm.mL/gmol.K
Flow	39,11343	ml/min
T pirolisa	900	C
Treaksi	700	C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	770	275278	208671	31679	935	0,00033	2,501E-04	3,796E-05	2,72E-08
30	776	240517	235045	26792	600	0,000294	2,871E-04	3,272E-05	2,12E-08
45	780	212016	222955	23677	372	0,000282	2,968E-04	3,152E-05	1,63E-08
60	780	196441	244727	20936	269	0,00026	3,234E-04	2,767E-05	1,32E-08
75	781	172239	248082	17819	0	0,00024	3,456E-04	2,482E-05	0
90	782	157633	251848	17101	0	0,000225	3,599E-04	2,444E-05	0
105	780	146787	252852	16263	0	0,000216	3,715E-04	2,390E-05	0
120	781	137767	256882	14827	0	0,000205	3,829E-04	2,210E-05	0
135	781	132933	257892	13665	0	0,000201	3,891E-04	2,062E-05	0
150	782	129036	258985	12544	0	0,000196	3,941E-04	1,909E-05	0
165	783	126547	260061	11697	0	0,000193	3,975E-04	1,788E-05	0
180	782	122577	256605	10923	0	0,000192	4,009E-04	1,707E-05	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 700 °C

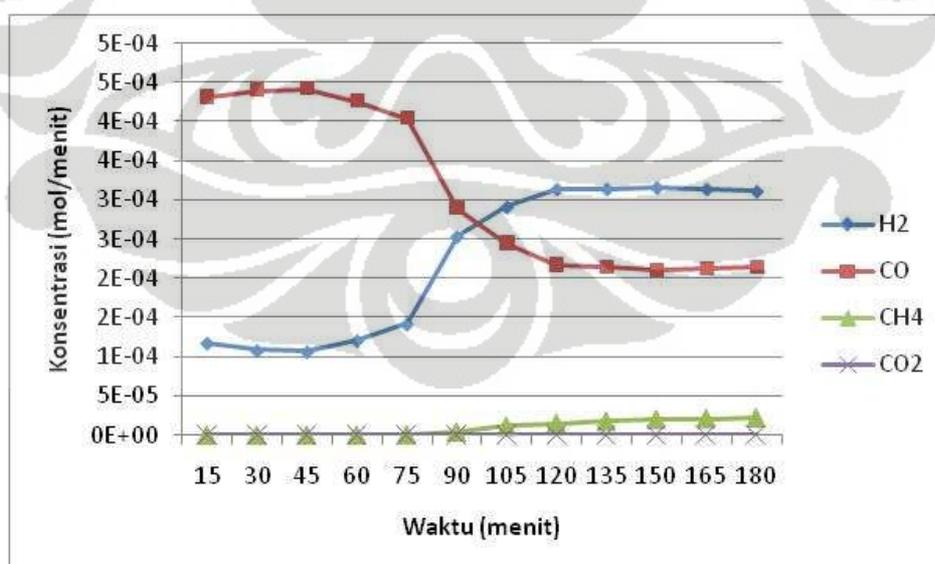


- Variasi suhu reaksi 800 °C

P reaktor	1	atm
R	82,057	atm.mL/gmol.K
Flow	39,11343	ml/min
T pirolisa	900	C
Treaksi	800	C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	868	135645	496985	0	0	0,000118	4,314E-04	0	0
30	869	123095	501096	0	0	0,000108	4,403E-04	0	0
45	869	121692	503045	0	0	0,000107	4,417E-04	0	0
60	871	142816	503657	178	0	0,000121	4,262E-04	1,506E-07	0
75	872	176446	502298	814	0	0,000142	4,040E-04	6,548E-07	0
90	872	257240	293683	4008	0	0,000253	2,893E-04	3,948E-06	0
105	871	542970	457295	20904	0	0,000291	2,451E-04	1,120E-05	0
120	873	640013	443261	30381	0	0,000314	2,173E-04	1,490E-05	0
135	873	644218	441516	35685	0	0,000314	2,150E-04	1,737E-05	0
150	872	632311	422636	39586	0	0,000316	2,111E-04	1,977E-05	0
165	871	623108	422870	41518	0	0,000314	2,128E-04	2,089E-05	0
180	871	613891	423510	43421	0	0,000311	2,144E-04	2,199E-05	0

- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 800 °C

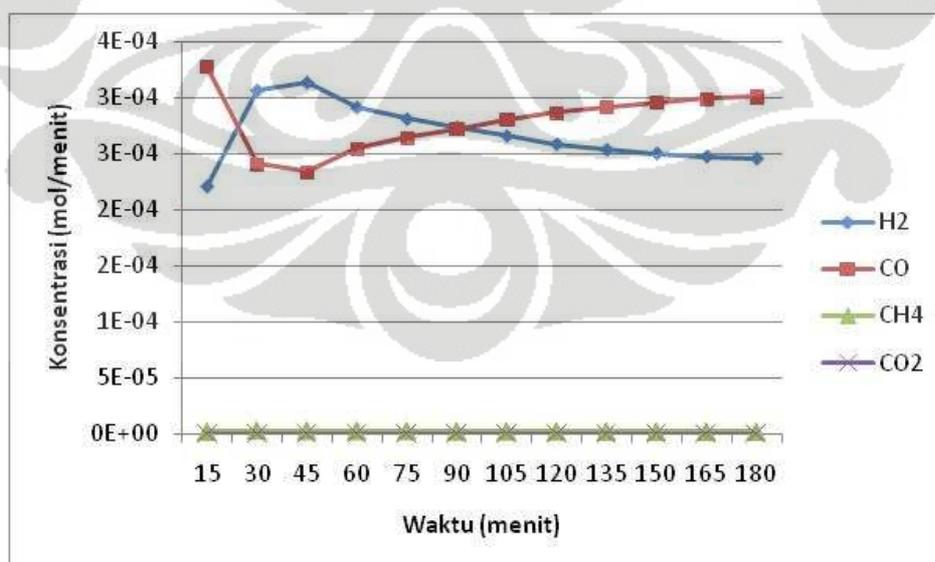


- Variasi suhu reaksi 900 °C

P reaktor 1 atm
 R 82,057 atm.mL/gmol.K
 Flow 39,11343 ml/min
 T pirolisa 900 C
 Treaksi 900 C

t (min)	T act (K)	Peak Area				Mol			
		H2	CO	CH4	CO2	H2	CO	CH4	CO2
15	868	230443	341399	1690	0	0,000221	3,269E-04	1,618E-06	0
30	869	580124	455643	5034	196	0,000306	2,401E-04	2,652E-06	0
45	869	638566	476667	5171	0	0,000313	2,334E-04	2,532E-06	0
60	871	489119	427510	4240	0	0,000291	2,541E-04	2,520E-06	0
75	872	434147	408516	3637	0	0,00028	2,639E-04	2,349E-06	0
90	872	365141	362900	2890	0	0,000273	2,714E-04	2,161E-06	0
105	871	396085	417402	2979	0	0,000265	2,798E-04	1,997E-06	0
120	873	376035	416737	2697	0	0,000258	2,860E-04	1,851E-06	0
135	873	353105	405835	2439	0	0,000253	2,910E-04	1,749E-06	0
150	872	337172	398138	2228	0	0,00025	2,951E-04	1,651E-06	0
165	871	339406	409839	2156	0	0,000247	2,985E-04	1,570E-06	0
180	871	331042	405353	2011	0	0,000245	3,004E-04	1,490E-06	0

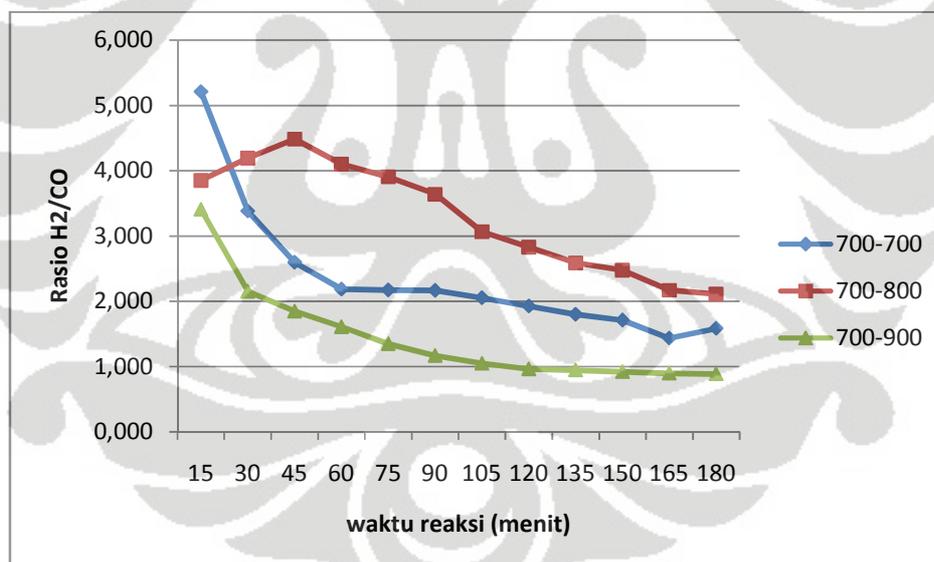
- Grafik profil komposisi produk gas sintesis pada suhu reaksi 900 °C



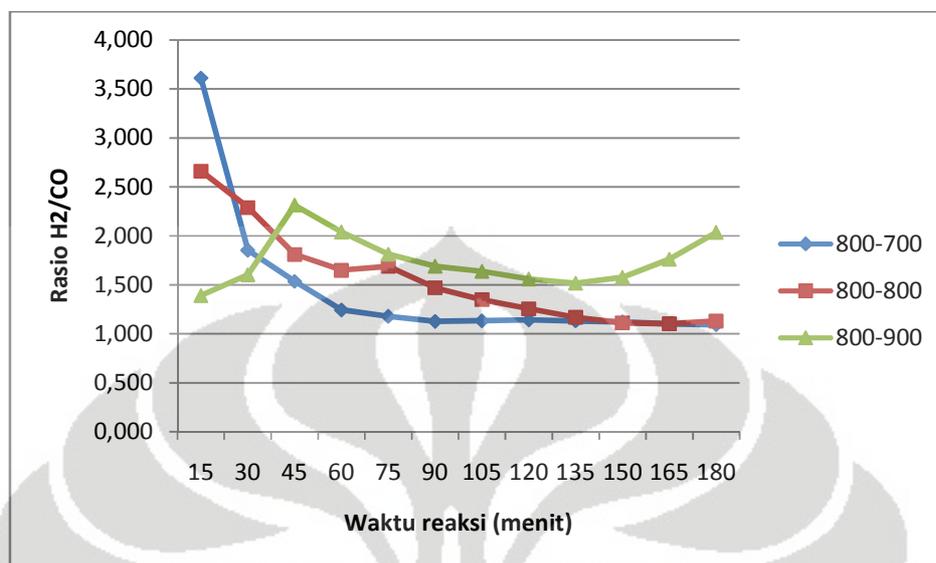
2.3 Profil rasio H₂/CO gas sintesis

t (min)	700			800			900		
	700	800	900	700	800	900	700	800	900
15	5,214	3,852	3,408	3,611	2,661	1,389	1,319	0,273	1,9161
30	3,382	4,193	2,152	1,851	2,290	1,601	1,023	0,246	1,4302
45	2,597	4,485	1,847	1,534	1,810	2,313	0,951	0,242	0,7825
60	2,185	4,098	1,609	1,242	1,648	2,037	0,803	0,284	0,8089
75	2,173	3,905	1,348	1,176	1,687	1,811	0,694	0,351	0,9317
90	2,165	3,640	1,167	1,125	1,469	1,688	0,626	0,876	0,8704
105	2,052	3,066	1,047	1,130	1,348	1,636	0,581	1,187	0,8237
120	1,925	2,828	0,962	1,140	1,254	1,558	0,536	1,444	0,8051
135	1,799	2,588	0,944	1,129	1,168	1,515	0,515	1,459	0,7710
150	1,710	2,475	0,919	1,120	1,110	1,575	0,498	1,496	0,7047
165	1,434	2,169	0,896	1,099	1,100	1,759	0,487	1,474	0,6254
180	1,584	2,108	0,886	1,090	1,129	2,034	0,478	1,450	0,5551

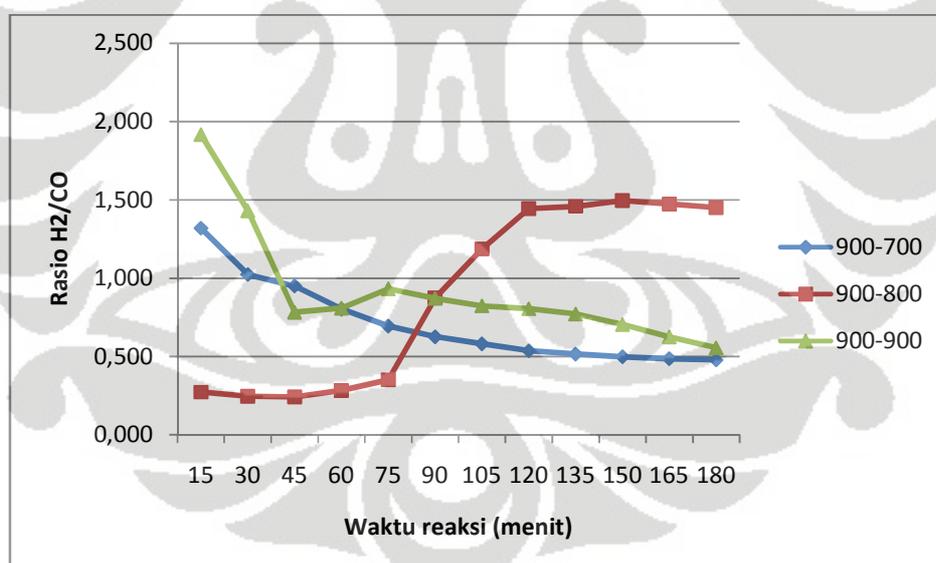
- Profil rasio H₂/CO pada variasi suhu pirolisa 700 °C



- Profil rasio H_2/CO pada variasi suhu pirolisa 800 °C



- Profil rasio H_2/CO pada variasi suhu pirolisa 900 °C



2.4. Konversi metana

Contoh perhitungan:

- $Q_{\text{umpan}} : 39,11343 \text{ ml/menit}$
- $Q_{\text{CH}_4(\text{masuk})} : 10 \% \times Q_{\text{umpan}} = 3,911343 \text{ ml/menit}$
- Laju Mol CH_4 umpan : $\frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(3,911343 \frac{\text{ml}}{\text{menit}})}{(82,057 \text{ atm} \cdot \frac{\text{ml}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(298\text{K})} = 0,000159 \text{ mol/menit}$
- $Q_{\text{produk}} : 28,0685 \text{ ml/menit}$

Data komposisi produk :

H_2	: 81,50 %
CO	: 15,63 %
CH_4	: 2,02 %
CO_2	: 0,85 %

Perhitungan untuk konversi metana:

$$Q_{\text{CH}_4 \text{ sisa}} : 2,02 \% \times 28,0685 \text{ ml/menit} = 0,56621 \text{ ml/menit}$$

$$\text{Laju mol } \text{CH}_4 = \frac{PV}{RT} = \frac{(1 \text{ atm})(0,56621 \text{ ml/menit})}{(82,057 \text{ atm} \cdot \frac{\text{ml}}{\text{mol} \cdot \text{K}})(1043\text{K})} = 6,616 \times 10^{-6} \text{ mol/menit}$$

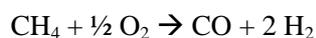
Metana yang terkonversi

$$\frac{\text{Mol } \text{CH}_4 \text{ awal} (\frac{\text{mol}}{\text{menit}}) - \text{Mol } \text{CH}_4 \text{ sisa} (\frac{\text{mol}}{\text{menit}})}{\text{Mol } \text{CH}_4 \text{ awal} (\frac{\text{mol}}{\text{menit}})} \times 100\% = \frac{0,000159 \frac{\text{mol}}{\text{menit}} - 6,616 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{menit}}}{0,000159 \frac{\text{mol}}{\text{menit}}} \times 100\% = 95,9 \%$$

Jumlah oksigen yang tersedia:

Jumlah sampel arang+CaO	: 2 gram
Jumlah CaO yang terkandung	: 0,188 gram (analisis XRF)
BM CaO	: 56 g/mol
Mol CaO	: $\frac{0,188 \text{ gram}}{56 \text{ g/mol}} = 2,107 \times 10^{-3} \text{ mol}$

Reaksi :

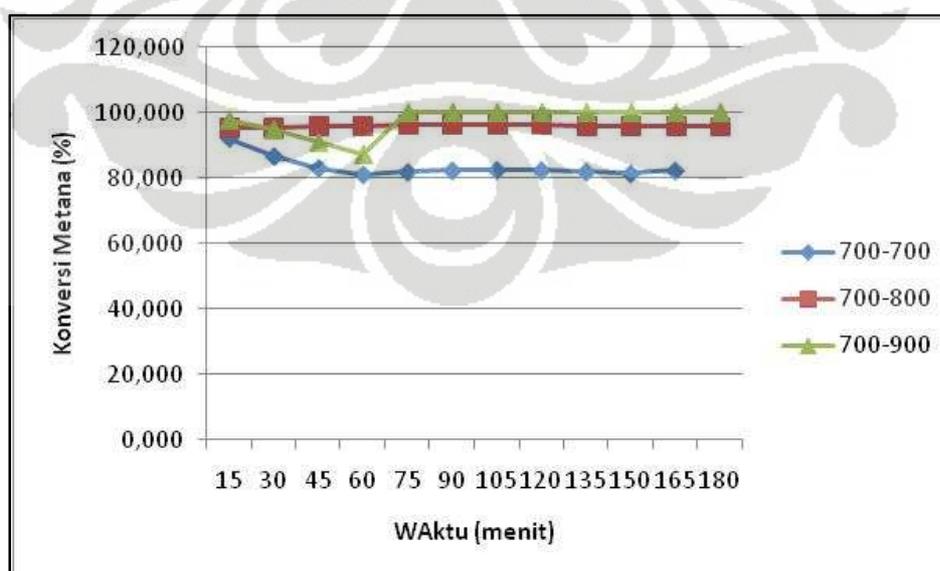


Berdasarkan stoikiometri untuk mereaksikan sebanyak 0,000159 mol/menit CH_4 dibutuhkan oksigen sebanyak $7,95 \times 10^{-5}$ mol/menit, maka :

$$\text{Waktu habis O}_2 = \frac{2,107 \times 10^{-3} \text{ mol}}{7,95 \times 10^{-5} \text{ mol/min}} = 26,5 \text{ menit}$$

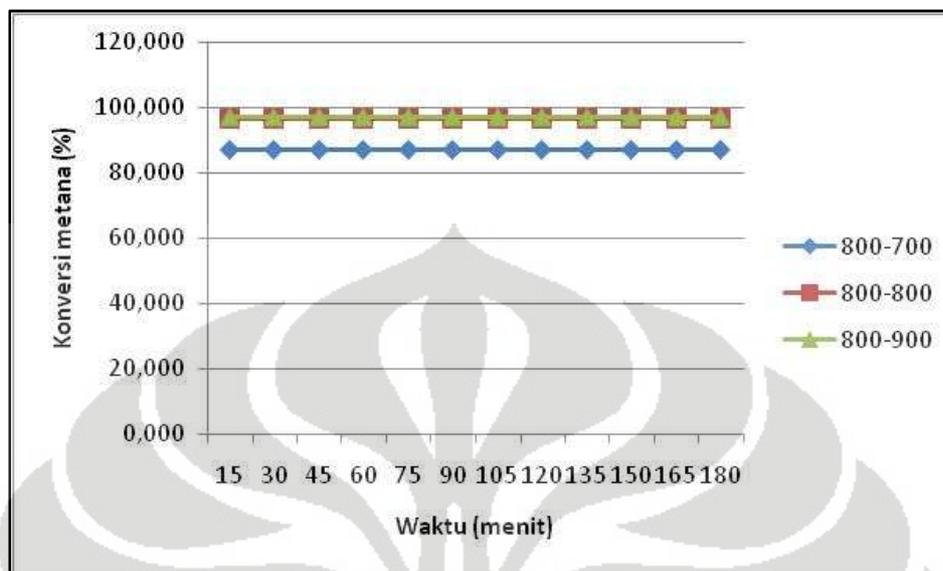
Waktu	Konversi CH4 (%)								
	700			800			900		
	700	800	900	700	800	900	700	800	900
15	95,864	97,445	98,763	93,129	98,138	98,461	87,426	100,000	99,448
30	92,892	97,452	96,995	93,129	98,138	98,461	89,140	100,000	99,094
45	90,955	97,670	94,882	93,129	98,138	98,461	89,524	100,000	99,136
60	89,863	97,773	92,833	93,129	98,138	98,461	90,804	99,949	99,139
75	90,284	97,839	100,000	93,129	98,138	98,461	91,748	99,776	99,197
90	90,541	97,961	100,000	93,129	98,138	98,461	91,874	98,651	99,262
105	90,620	97,909	100,000	93,129	98,138	98,461	92,059	96,173	99,318
120	90,552	97,845	100,000	93,129	98,138	98,461	92,653	94,909	99,367
135	90,295	97,687	100,000	93,129	98,138	98,461	93,146	94,062	99,402
150	90,015	97,582	100,000	93,129	98,138	98,461	93,652	93,245	99,436
165	90,507	97,675	100,000	93,129	98,138	98,461	94,053	92,863	99,464
180	89,603	97,576	100,000	93,129	98,138	98,461	94,324	92,490	99,491

- Profil konversi metana pada variasi suhu pirolisa 700 °C

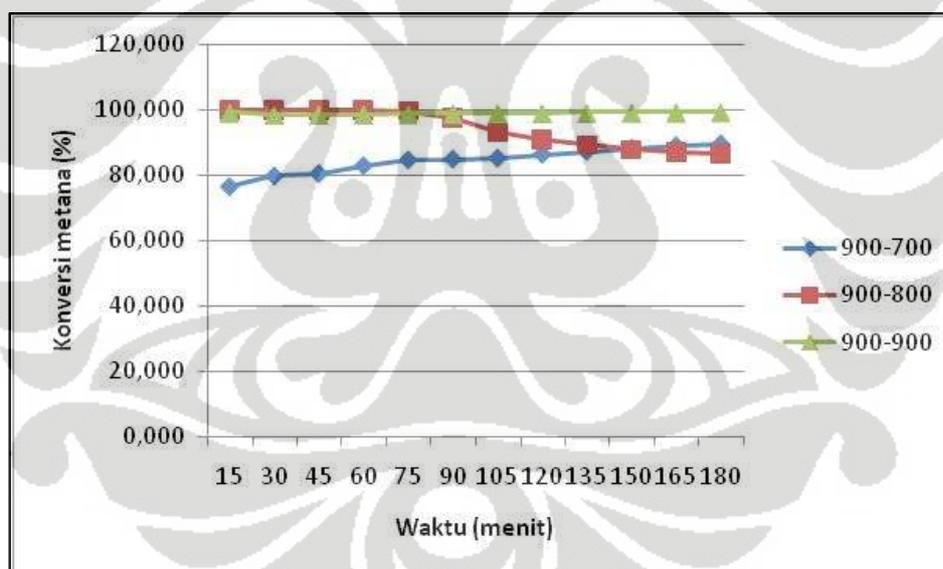


Universitas Indonesia

- Profil konversi metana pada variasi suhu pirolisa 800 °C



- Profil konversi metana pada variasi suhu pirolisa 900 °C



LAMPIRAN 3

HASIL ANALISA

3.1 Analisa proximate



PT. GEOSERVICES LTD. ORIGINAL

MARINE CARGO SURVEYING

Head Office : BANDUNG, Jl. Setiabudi No. 79-81, Ph. 022-2031316, Fx. 022-2038090, 2035438; Branch Office - BALIKPAPAN, Jl. M.T. Haryono No. 161, Ph. 0542-872156/872155, Fx. 0542-872151; SAMARINDA, Jl. Wijaya Kusumah No. 25A, Ph. 0541-203728, Fx. 0541-203727; BANJARBARU, Jl. Jend. A. Yani Barat No. 8, Ph. 0511-4772616 (Hunting), Fx. 0511-4772324; KOTABARU, Jl. Taman Melati No. 20 RT. 02/RW. 1; Ph. 0518-21529, Fx. 0518-21529 TANJUNG REDEB-BERAU, Jl. Raya Bulungan KM. 01, Gang Mutiara-Gunung Tabur, Ph. 0554-23138, Fx. 0554-23354; GUNUNG BAYAN, Manau Laboratory, Manau-Muara Pahau, Kutai Barat, Ph. 0542-593704, TANAH GROGOT, Jl. Cipra Mangunkusumo No. 52, Ph. 0543-23207; ASAM-ASAM, Jl. A. Yani RT. 12 RW. 03, Desa Asam-asam, Kec. Jorong, Ph. 0512-636075, Fx. 0512-636078, BATULICIN, Jl. Raya Batulicin No. 94 RT. 14, RW. 03, Ph./Fx. 0518-71972; RIAU, Jl. Subrantas No. 10 RT. 20/RW. 05, Seberida-Pengal 29371, Ph./Fx. 0769-323410; PADANG, Jl. By Pass Km. 25, Anak Air, Ph. 0751-484759, 484760, 484761; PALEMBANG, Jl. Alamsyah Patu Prawiranegara No.3274, Ph. 0711-445774, Fax. 0711-445782

CERTIFICATE OF SAMPLING AND ANALYSIS

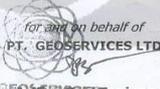
NAME OF VESSEL	:	TB. BLORO 1 / BG. PACIFIC 6
QUANTITY	:	4,620.698 MT
DESCRIPTION	:	INDONESIA STEAM COAL
SHIPPER	:	PT. GADING COAL INTERNATIONAL JL. JUANDA IV NO. 91, SAMARINDA (QQ.PT. MITRA ENERGY PERSADA.Tbk) QQ. FU & LEE COAL HOLDING Co., Ltd LEVEL 2, LOTEMAU CENTRE, VAEA STREET, APIA, SAMAO
CONSIGNEE	:	FU & LEE COAL HOLDING Co., Ltd LEVEL 2, LOTEMAU CENTRE, VAEA STREET, APIA, SAMAO
PORT OF LOADING	:	AJI BARATAMA / DONDANG JETTY, KUTAI KARTANEGARA, EAST KALIMANTAN
PORT OF DISCHARGE	:	MUARA JAWA OR MUARA BERAU, SAMARINDA, INDONESIA (MV. EVER GLORY)
ATTENDING DATE	:	SEPTEMBER 17 UP TO SEPTEMBER 23, 2008

THIS IS TO CERTIFY : that we have performed the inspection, sampling and analysed of the coal consignment nominated above. Sample were taken during loading using Method Agreement of ROM Coal Sampling with reference No. AG.08.10.093 SMD. Sample were prepared and analysed in accordance with ASTM Standards. Since no precision can be assigned for the above method of sampling, then PT. Geoservices, Ltd. will not held responsible for any discrepancies in the re-sampling and or analysis results obtained.

The following results were obtained :

		Test Results		Standard Designation No.
Total Moisture	(ARB)	31.57	%	ASTM D 3302-07
Inherent Moisture	(ADB)	16.25	%	ASTM D 3173-08
Ash	(ADB)	7.51	%	ASTM D 3174-04
Volatile Matter	(ADB)	36.73	%	ASTM D 3175-07
Fixed Carbon	(ADB)	39.51	%	ASTM D 3172-07
Total Sulphur	(ADB)	1.03	%	ASTM D 4239 -08
Gross Calorific Value	(ADB)	5423	Kcal/kg	ASTM D 5865-07
HGI		42	Index Point	ASTM D 409 -07
Size		ROM		ASTM D 4749 -07

for and on behalf of
PT. GEOSERVICES LTD.



Jurnan Sanjaniung
Laboratory Manager

Samarinda, October 21, 2008

Job No. : 06/D.3255

REF NO : **80668**

This Certificate is the true expression of our inspection findings and the relevant method of calculations following standards as generally accepted in trade. We are responsible only up to the limit as it is possible over a reasonable care and due diligence of exercise. However, this certificate is issued on the understanding that it may not relieve parties from their contractual obligations.